



Εργαστήριο Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος ΙΠΤΑ – ΕΚΕΦΕ 'Δ'

Στοιχειακή ανάλυση ατμοσφαιρικού αερολύματος

Καταμερισμός των πηγών εκπομπής

Δρ. Αγγελική Καρανάσιου



Εργαστήριο Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος ΙΠΤΑ – ΕΚΕΦΕ 'Δ'

- Επιβάρυνση της Ατμόσφαιρας – Αυξημένες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων (Α.Σ.)
- Υπερβάσεις των θεσπισμένων ορίων ποιότητας ατμοσφαιρικού αέρα
PM₁₀, Pb (1999/30/EC)
As, Ni, Cd, Hg, [BaP] (2004/107/EC)
- Συστατικά του ατμοσφαιρικού αερολύματος αποτελούν ιχνηθέτες των πηγών εκπομπής

Καταμερισμό του παρατηρούμενου φορτίου ρύπανσης Α.Σ. σε κατηγορίες πηγών έκλυσης

Στοιχειακή Ανάλυση

1. Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA)
2. Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS)
3. Inductively Coupled Plasma with atomic emission spectroscopy (ICP-AES)
Mass Spectroscopy (ICP-MS)
4. Photon-induced x-ray fluorescence (XRF)
5. Proton induced x-ray emission (PIXE)



Εργαστήριο Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος ΙΠΤΑ - ΕΚΕΦΕ 'Δ'

Detection Limits of Air Filter Samples for Different Analytical Methods

Species	Minimum Detection Limit in ng/m ³ *									
	INAA ^{b,c}	XRF ^b	PIXE ^{b,d}	Graphite		ICP ^{e,g}	ICP/MS ^{h,h}	AC ^e	IC ^e	TOR
				Flame ^{e,f} AAS	Furnace ^{e,f} AAS					
Ag	0.14	7	NA ⁱ	5	0.006	1	0.00432	NA	NA	NA
Al	29	6	14	36	0.01	24	0.04679	NA	NA	NA
As	0.2	1.0	1	120	0.2	60	0.03599	NA	NA	NA
Au	NA	2	NA	23	0.1	23	0.00468	NA	NA	NA
Ba	7	30	NA	10 ^f	0.05	0.06	0.00216	NA	NA	NA
Be	NA	NA	NA	2 ^f	0.06	0	0.00792	NA	NA	NA
Br	0.5	0.6	1	NA	NA	NA	0.16557	NA	NA	NA
C	113	2	5	1 ^f	0.06	0.05	0.03599	NA	NA	NA
Cd	5	7	NA	1	0.004	0.5	0.00396	NA	NA	NA
Ce	0.07	NA	NA	NA	NA	0.2	0.00108	NA	NA	NA
Cl	6	6	10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Co	0.02	0.5	NA	7 ^f	0.02	1	0.00900	NA	NA	NA
Cr	0.2	1	2	2	0.01	2	0.09718	NA	NA	NA
Cs	0.04	NA	NA	NA	NA	NA	0.00180	NA	NA	NA
Cu	36	0.6	1	5	0.02	0.4	0.01080	NA	NA	NA
Eu	0.007	NA	NA	25	NA	0.10	0.00144	NA	NA	NA
Fe	5	0.8	2	5	0.02	0.6	0.01080	NA	NA	NA
Ga	0.6	1.1	1	62	NA	50	0.07558	NA	NA	NA
Hf	0.01	NA	NA	2,400	NA	19	NA	NA	NA	NA
Hg	NA	1	NA	600	25	31	0.12238	NA	NA	NA
I	1	NA	NA	NA	NA	NA	0.01908	NA	NA	NA
In	0.007	7	NA	37	NA	76	0.00504	NA	NA	NA
K	29	4	6	2 ^f	0.02	NA	0.01800	NA	NA	NA
La	0.06	36	NA	2,400	NA	12	0.00108	NA	NA	NA
Mg	360	NA	24	0.4	0.005	0.02	0.00360	NA	NA	NA
Mn	0.14	1.0	2	1	0.01	0.1	0.02843	NA	NA	NA
Mo	NA	1	6	37	0.02	6	0.01080	NA	NA	NA
Na	2	NA	72	0.2	< 0.06	NA	0.05399	NA	NA	NA
Ni	NA	0.5	1	6	0.1	2	0.08278	NA	NA	NA
P	NA	4	10	119,976	48	60	0.02160	NA	NA	NA
Pb	NA	1	4	12	0.06	12	0.02627	NA	NA	NA
Pd	NA	6	NA	12	NA	50	0.00576	NA	NA	NA
Rb	7	0.6	2	NA	NA	NA	0.00720	NA	NA	NA
S	7,199	2	10	NA	NA	12	0.05759	NA	NA	NA
Sb	0.07	11	NA	37	0	37	0.00612	NA	NA	NA



Εργαστήριο Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος ΙΠΤΑ – ΕΚΕΦΕ 'Δ'

Διασφάλιση ποιότητας στοιχειακής ανάλυσης

Πίνακας 1. Ορια ανίχνευσης στοιχείων ατμοσφαιρικού αερολύματος σε $\mu\text{g m}^{-3}$

Στοιχείο	Οριο ανίχνευσης στον αέρα για φίλτρο κυτταρίνης	Οριο ανίχνευσης στον αέρα για φίλτρο teflon
Cd	0,003	0,005
Pb	0,15	0,30
V	0,02	0,04
Ni	0,03	0,03
Mn	0,13	0,03
Cr	0,16	0,40
Cu	0,14	0,30
Fe	12	5
Al	30	10
Ca	18	10
Mg	14	5
K	12	5
Na	15	15

Πίνακας 2. Σύγκριση αποτελεσμάτων στοιχειακών συγκεντρώσεων ($\mu\text{g g}^{-1}$) προτύπου υλικού αναφοράς Particulate matter 1648, NIST

Στοιχείο	Πιστοποιημένη τιμή ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Πειραματική τιμή* ($\mu\text{g g}^{-1}$) φίλτρα κυτταρίνης	S_R , % φίλτρα κυτταρίνης	Πειραματική τιμή* ($\mu\text{g g}^{-1}$) φίλτρα teflon	S_R , % φίλτρα teflon
Cd	75 ± 7	72 ± 6	8,3	70 ± 4	5,7
Pb (%m/m)	0,655 ± 0,008	0,598 ± 0,010	1,7	0,623 ± 0,015	2,4
V	127 ± 7	121 ± 7	5,8	117 ± 5	4,2
Ni	82 ± 3	89 ± 4	4,5	80 ± 6	7,5
Mn	786 ± 17	875 ± 19	2,2	825 ± 18	2,2
Cr	403 ± 12	389 ± 10	2,6	395 ± 8	2,0
Cu	609 ± 27	583 ± 14	2,4	589 ± 10	1,7
Fe, (%m/m)	3,91 ± 0,10	3,68 ± 0,32	8,7	3,78 ± 0,40	10,6
Al, (%m/m)	3,42 ± 0,11	3,80 ± 0,50	13,2	3,68 ± 0,36	9,8
Ca	N.D.	N.C.		N.C.	
Mg ⁺ , (%m/m)	0,92 ± 0,03	0,94 ± 0,10	10,6	0,91 ± 0,08	7,9
K	1,05 ± 0,01	1,10 ± 0,08	7,2	1,01 ± 0,05	5,0
Na	0,425 ± 0,002	0,450 ± 0,080	17,7	0,400 ± 0,040	10,0

*Karanasiou A.A, Thomaidis N.S, Eleftheriadis K., Siskos P.A., Comparative study of pretreatment methods for the determination of metals in atmospheric aerosol by electrothermal atomic absorption spectrometry, Talanta, 2005, 65(15), 1196-1202.



Καταμερισμός πηγών αιωρούμενων σωματιδίων

Μοντέλα αποδέκτη

✓ Γνωστή η χημική σύσταση των πηγών

- Chemical Mass Balance

✓ Άγνωστη η χημική σύσταση των πηγών

- Principal Component Analysis
- Unmix
- Positive Matrix Factorization

PMF

$$\begin{matrix} \boxed{Y} \\ n \times m \end{matrix} = \begin{matrix} \boxed{F} \\ m \times p \end{matrix} \begin{matrix} \boxed{G} \\ n \times p \end{matrix}$$

• Δεδομένα εισόδου

Συγκεντρώσεις συστατικών ατμοσφαιρικού αερολύματος (Στοιχεία, Ιόντα, EC, OC)
Αβεβαιότητα ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων συστατικών (QA/QC)

• Δεδομένα εξόδου

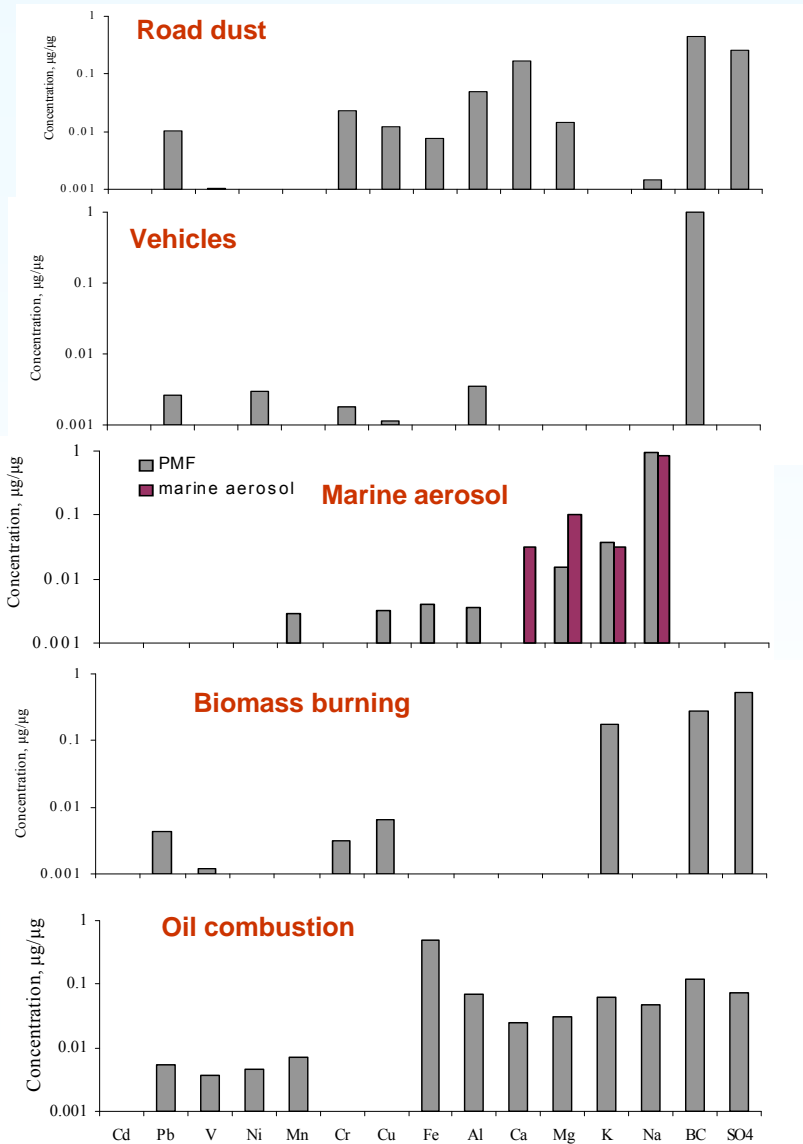
Σύσταση πηγών (F-factor)

Συνεισφορά πηγών (G-factor)

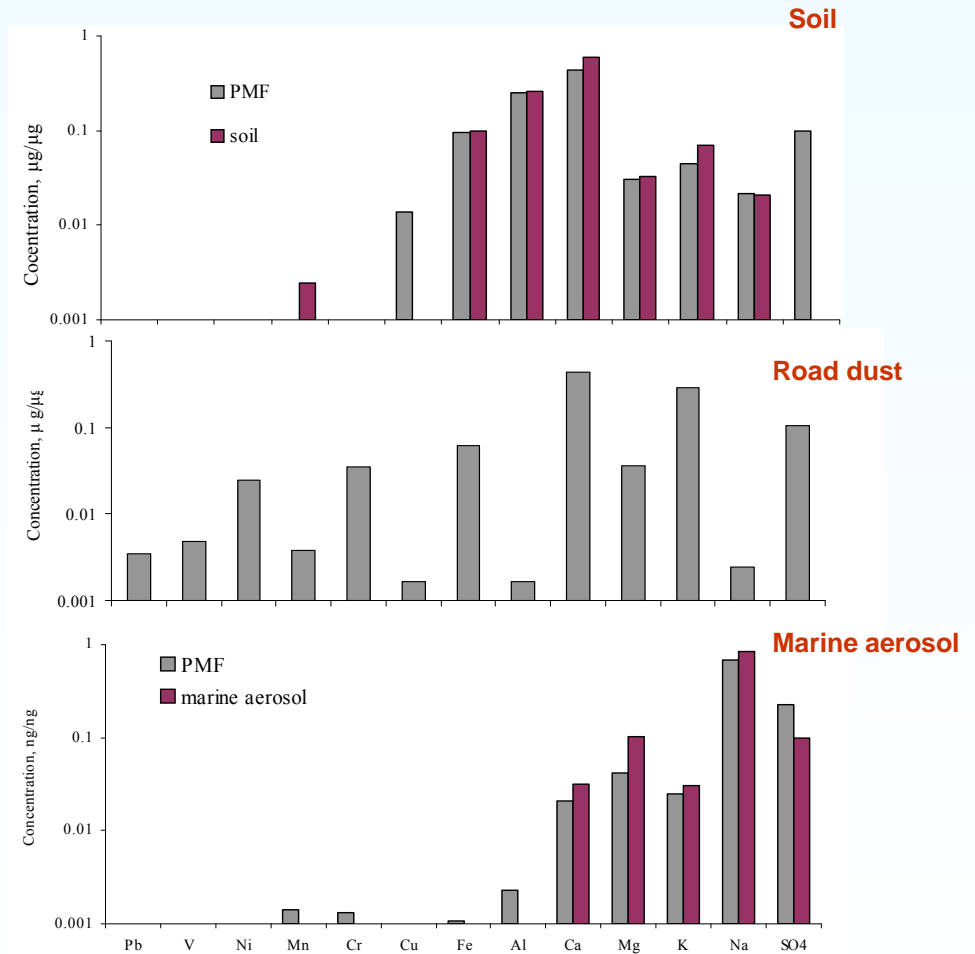


Εργαστήριο Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος ΙΠΤΑ - ΕΚΕΦΕ 'Δ'

Λεπτόκοκκα σωματίδια

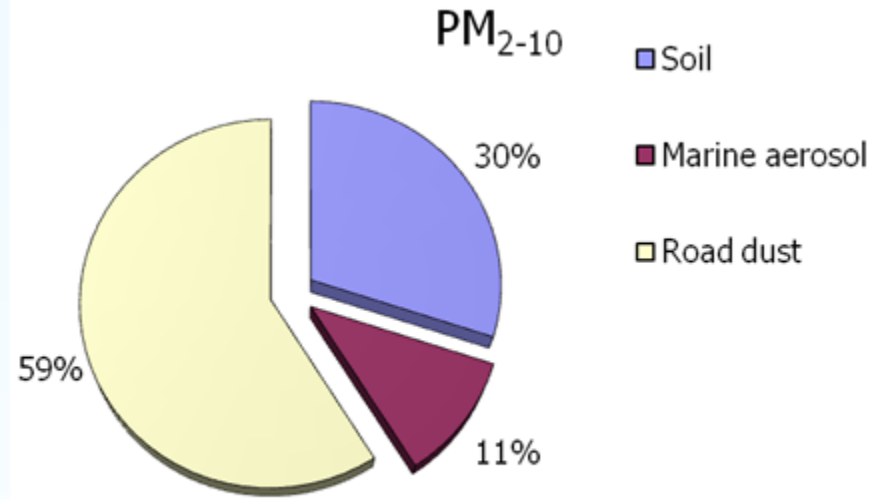
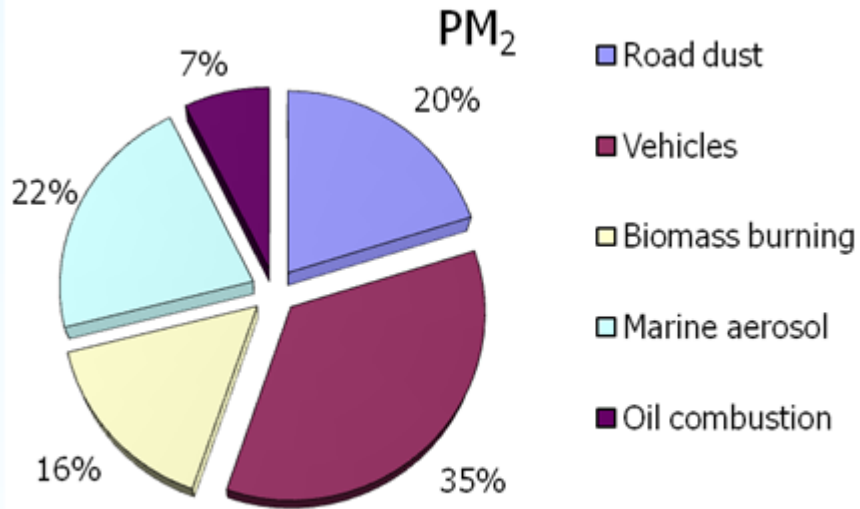


Χονδρόκοκκα σωματίδια





Εργαστήριο Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος ΙΠΤΑ - ΕΚΕΦΕ 'Δ'

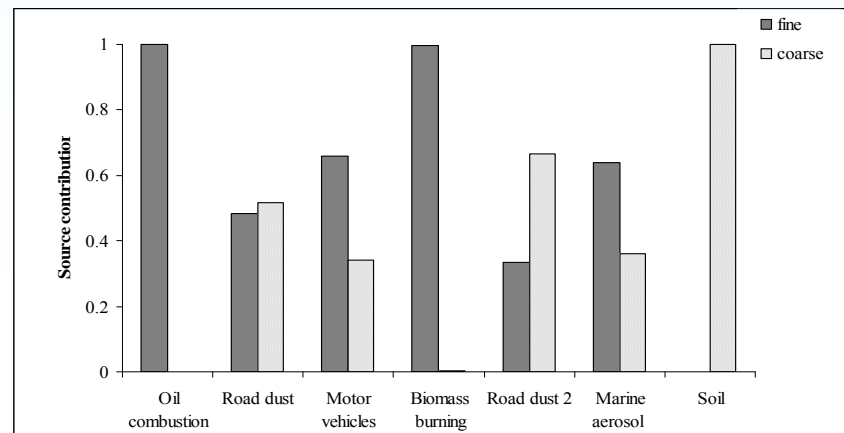


Σχετική συνεισφορά πηγών στα λεπτόκοκκα και χονδρόκοκκα σωματίδια

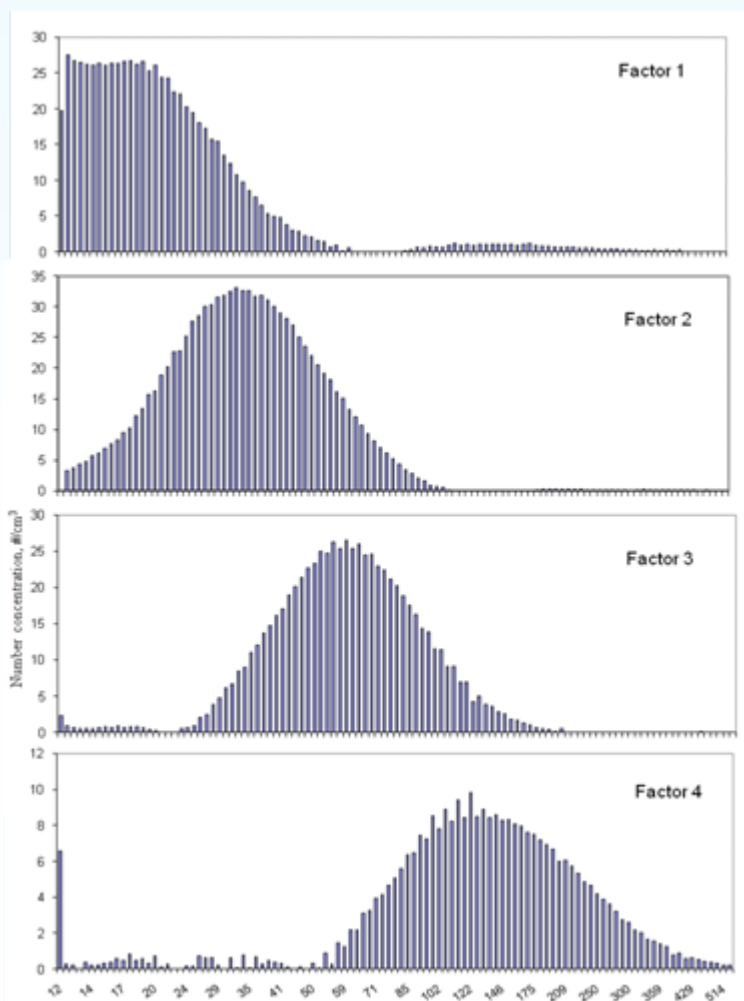
PMF3

$$\begin{matrix} X \\ n \times m \times h \end{matrix} = \begin{matrix} A \\ n \times p \end{matrix} \begin{matrix} B \\ m \times p \end{matrix} \begin{matrix} C \\ h \times p \end{matrix}$$

Karanasiou A.A., Siskos P.A, Eleftheriadis K., Assessment of source apportionment by Positive Matrix Factorization analysis on fine and coarse urban aerosol size fraction, *Atmospheric Environment*, under review



Κατανομή μεγέθους αριθμού σωματιδίων πηγών εκπομπής σε εσωτερικούς χώρους



- Εσωτερικές πηγές (μαγειρέμα)

- Εκπομπές από χρήση ορυκτων καυσίμων από το εξωτερικό περιβάλλον

- Δευτερογενές αερόλυμα

Συσχέτιση χημικής σύστασης με την κατανομή μεγέθους πηγών σωματιδίων

Karanasiou A.A., Vratolis S., Eleftheriadis K., Analysis of indoor aerosol sources from measurements of size distribution and chemical composition by means of Positive Matrix Factorization, EAC, Karlsruhe, Germany, 2009



Εργαστήριο Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος ΙΠΤΑ - ΕΚΕΦΕ 'Δ'

Μελλοντικοί στόχοι

- Χρήση και ανάπτυξη νέων μεθόδων καταμερισμού των πηγών σωματιδίων
Multilinear Engine ME-2
- Εισαγωγή νέων παραμέτρων
EC, OC, οργανικές ενώσεις (ΠΑΥ), μετεωρολογικά δεδομένα, κατανομή μεγέθους
αριθμού σωματιδίων
- Αξιολόγηση και σύγκριση των μεθόδων παραγοντικής ανάλυσης (PMF3, ME-2) με
μοντέλα πρόγνωσης ατμοσφαιρικής ρύπανσης
PMCAMx, Τμήμα Φυσικής ΕΚΠΑ
- Μελέτη της διαχρονικής μεταβολής της σύστασης και συνεισφοράς των πηγών
αιωρούμενων σωματιδίων
Δίκτυο ΕΡΠ