

«ΑΡΧΙΜΗΔΗΣ: ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΩΝ ΟΜΑΔΩΝ ΣΤΑ ΤΕΙ (ΕΕΟΤ)»

ΙΔΡΥΜΑ (Φορέας Υλοποίησης) : ΤΕΙ Σερρών

ΤΜΗΜΑ: Μηχανολογίας

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΣ ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ: Γεώργιος Μήλτσιος

ΘΕΜΑ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ: Διερεύνηση της επίπτωσης της σύστασης των λιπαντικών στα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των εκπομπών σωματιδίων κινητήρων diesel

Πακέτα Εργασίας 4 & 5

Δημιουργία αναλυτικού πρωτοκόλλου μέτρησης - Τελικές μετρήσεις
βάσει του αναλυτικού πρωτοκόλλου.

Ηλίας Βουίτσης, Παναγιώτης Πιστικόπουλος, Ζήσης Σαμαράς, Ελένη Τερζή, Κωνσταντίνη
Σαμαρά, Γεώργιος Μήλτσιος

Δεκέμβριος 2005

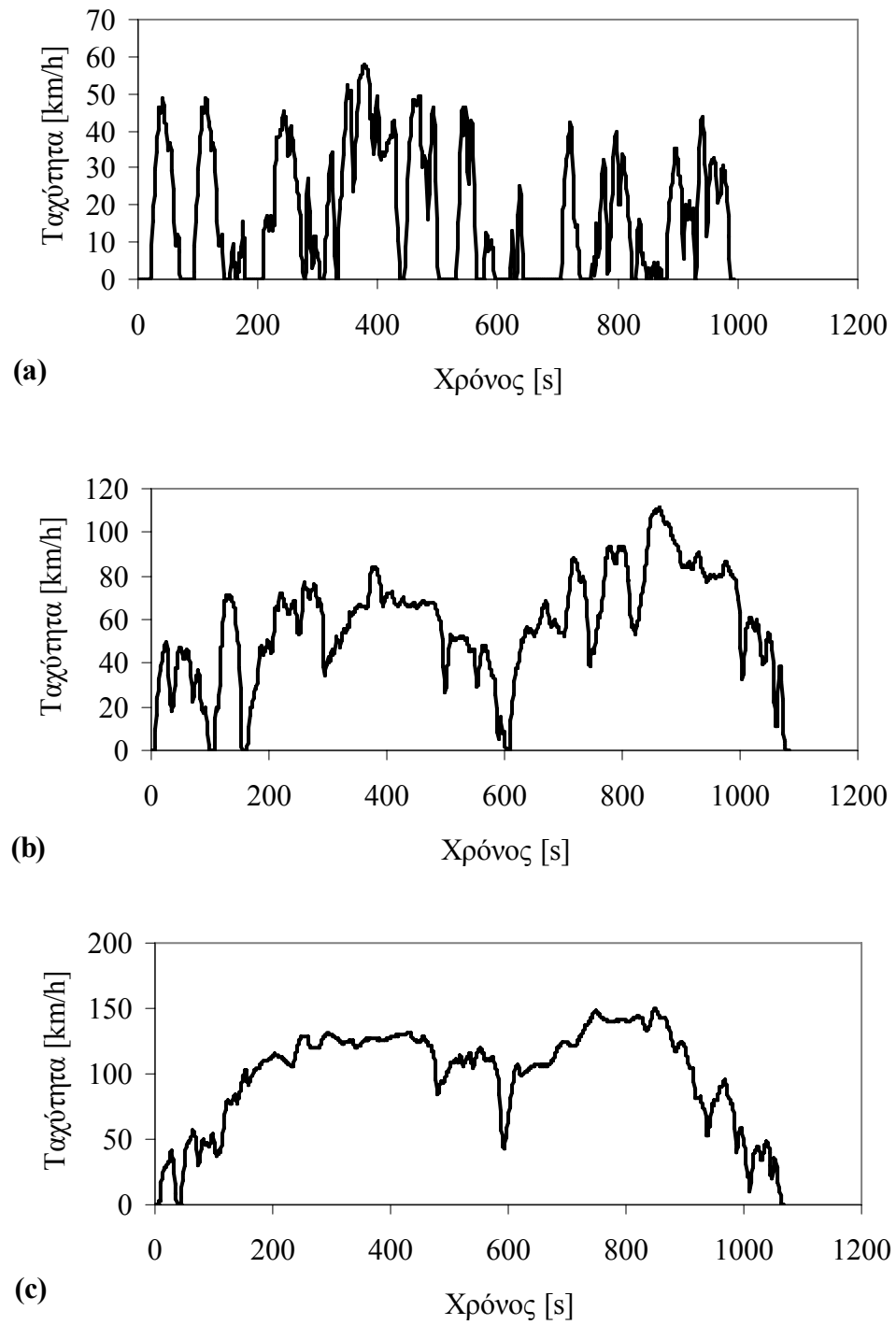
1. Εισαγωγή

Στα Πακέτα Εργασίας (Π.Ε.) 4 & 5 του υποέργου «*Διερεύνηση της επίπτωσης της σύστασης των λιπαντικών στα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των εκπομπών σωματιδίων κινητήρων diesel*» περιλαμβάνονται η δημιουργία αναλυτικού πρωτοκόλλου μέτρησης (Π.Ε.4) και οι τελικές μετρήσεις που προδιαγράφονται στο Π.Ε.5. Στο παρόν κείμενο γίνεται περιγραφή της διαδικασίας μέτρησης και παρουσίαση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων των αερίων ρύπων και των φυσικών χαρακτηριστικών των εκπεμπόμενων σωματιδίων. Η έκθεση θα επεκταθεί στη χημική σύσταση του λιπαντικού και των σωματιδίων όταν τα αποτελέσματα των σχετικών αναλύσεων είναι διαθέσιμα. Αυτά θα συμπεριληφθούν στο Π.Ε.6, όπου θα ολοκληρωθεί η ανάλυση των αποτελεσμάτων και θα επιχειρηθεί η εξαγωγή συμπερασμάτων. Σημειώνεται ότι, όσον αφορά τη χημική ανάλυση, αποφασίστηκε, πέρα από τη διερεύνηση για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες που προδιαγράφεται στο τεχνικό δελτίο του υποέργου, η επέκταση των αναλύσεων προς διερεύνηση ιοντικών ενώσεων, μετάλλων και οργανικού/στοιχειακού άνθρακα.

2. Αναλυτικό Πρωτόκολλο Μέτρησης

2.1. Κύκλοι Οδήγησης

Για την υπέρβαση των δυσκολιών και των αβεβαιοτήτων που εισάγει η μη ύπαρξη προδιαγεγραμμένης διαδικασίας μέτρησης της κατά μέγεθος κατανομής των εκπεμπόμενων σωματιδίων και της χημικής τους σύστασης, σχεδιάστηκε και εξετάστηκε πειραματικά ως προς την επαναληψιμότητά του, συγκεκριμένο πρωτόκολλο που περιελάμβανε κύκλους οδήγησης και σταθερά σημεία λειτουργίας σε δυναμομετρική εξέδρα. Οι κύκλοι που εφαρμόστηκαν ήταν, κατά σειρά: ο Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης που προβλέπει η νομοθεσία (New European Driving Cycle, NEDC) και στη συνέχεια οι τρεις πειραματικοί κύκλοι του Ευρωπαϊκού προγράμματος ARTEMIS – ο αστικός κύκλος (ARTEMIS Urban), ο περιαστικός κύκλος (ARTEMIS Road) και ο υπεραστικός κύκλος (ARTEMIS Motorway). Τα προφίλ ταχύτητας των τριών κύκλων ARTEMIS φαίνονται στην Εικόνα 1. Τα σταθερά σημεία λειτουργίας που εφαρμόστηκαν ήταν στα 50 και 120 km/h.



Εικόνα 1. Προφίλ ταχύτητας κύκλων ARTEMIS: (a) Urban (b) Road (c) Motorway

2.2. In situ Χαρακτηρισμός της Σωματιδιακής Ύλης

Ο in situ χαρακτηρισμός της εκπεμπόμενης σωματιδιακής ύλης έγινε με τα παρακάτω όργανα:

- ♦ **Απαριθμητής Σωματιδίων Συμπύκνωσης 3010 της TSI (Condensation Particle Counter, CPC).** Ο Απαριθμητής Σωματιδίων Συμπύκνωσης χρησιμοποιήθηκε για την καταγραφή της συνολικής αριθμητικής συγκέντρωσης σε πραγματικό χρόνο κατά τη διάρκεια των κύκλων οδήγησης, λειτουργώντας με μια διαφορά θερμοκρασιών εξατμιστή – συμπυκνωτή 17 °C (50% cutpoint ~ 10 nm).
- ♦ **Κατανεμητής Κινητικότητας Σωματιδίων 3936 L της TSI (Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS).** Ο Κατανεμητής Κινητικότητας Σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις σταθερών σημείων για την καταγραφή των κατανομών αριθμού – μεγέθους (διάμετρος κινητικότητας) της εκπεμπόμενης σωματιδιακής ύλης. Η ροή του αέρα (sheath air) ρυθμίστηκε στα 6 lpm και η ροή του συστήματος απλής διασποράς στα 0.6 lpm.
- ♦ **Ηλεκτρικός Προσκρουστήρας Χαμηλής Πίεσης της Dekati (Electrical Low Pressure Impactor, ELPI).** Ο Ηλεκτρικός Προσκρουστήρας Χαμηλής Πίεσης χρησιμοποιήθηκε για την καταγραφή των κατανομών αριθμού – μεγέθους (αεροδυναμική διάμετρος) της εκπεμπόμενης σωματιδιακής ύλης σε πραγματικό χρόνο. Το cutpoint του οργάνου ρυθμίστηκε στα 7 nm.
- ♦ **Προσροφητήρας Πτητικών Ουσιών της Dekati (Thermodenuder).** Ο Προσροφητήρας Πτητικών Ουσιών χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση των πτητικών ουσιών του δείγματος.

2.3. Ex situ Χαρακτηρισμός της Σωματιδιακής Ύλης

Για τη συλλογή δειγμάτων ικανής ποσότητας σωματιδιακής ύλης για περαιτέρω χημική ανάλυση εφαρμόστηκε η μέθοδος δειγματοληψίας μεγάλου όγκου δείγματος (High Volume Sampler). Χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα διαφορετικών μεγεθών και υλικών. Αυτά ήταν:

- ♦ **Φίλτρα Teflon 47 mm (TX40H120-WW).** Τα φίλτρα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της εκπεμπόμενης σωματιδιακής ύλης με τη σταθμική μέθοδο (σύμφωνα με τη νομοθεσία). Η συλλεχθείσα στα φίλτρα αυτά σωματιδιακή ύλη αναλύθηκε για υδατοδιαλυτές ιοντικές ενώσεις.

- ♦ **Φίλτρα Quartz 47 mm (2500QAT-UP)**. Η συλλεχθείσα στα φίλτρα αυτά σωματιδιακή ύλη αναλύθηκε για στοιχειακό και οργανικό άνθρακα.
- ♦ **Φίλτρα Cellulose 8,5"x10"**. Η συλλεχθείσα στα φίλτρα αυτά σωματιδιακή ύλη αναλύθηκε για μέταλλα και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Τα φίλτρα, μετά το τέλος των μετρήσεων, παραλαμβάνονταν από το Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος για τη χημική ανάλυση.

2.4. Μετρήσεις Αερίων Ρύπων

Σε όλα τα σημεία λειτουργίας του οχήματος που εξετάστηκαν μετρήθηκαν οι ακόλουθοι αέριοι ρύποι:

- ♦ Μονοξείδιο του άνθρακα (CO) – με αναλυτή μη διασπειρόμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας (NDIR)
- ♦ Άκαυστοι υδρογονάνθρακες (HC) – με αναλυτή ιονισμού φλόγας (FID)
- ♦ Οξείδια του Αζώτου (NO_x) – με αναλυτή χημειοφωταύγειας (CLD)

Επίσης, σε κάθε σημείο λειτουργίας μετρήθηκαν οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) με NDIR και με βάση το αποτέλεσμα αυτό υπολογίστηκε η κατανάλωση καυσίμου.

3. Όχημα – Σύστημα Μετεπεξεργασίας Καυσαερίου – Καύσιμο - Λιπαντικά

Το όχημα που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις ήταν ένα σύγχρονο όχημα επιπέδου εκπομπών Euro-IV (Honda Accord 2.2 i-CTDi). Το σύστημα επεξεργασίας καυσαερίου του οχήματος αποτελείται από προκαταλύτη για την κατάλυση της οξειδωσης του εγχυόμενου καυσίμου και την συνεπαγόμενη αύξηση της θερμοκρασίας του καυσαερίου και τον κυρίως καταλύτη στον οποίο λαμβάνουν χώρα οι οξειδωτικές αντιδράσεις (των αερίων υδρογονανθράκων (HC), του CO και του οργανικού διαλυτού κλάσματος (SOF)). Η μέτρηση που αντιστοιχεί στη διαμόρφωση αυτή θεωρείται ως μέτρηση αναφοράς. Το όχημα μετρήθηκε σε ακόμη δύο διαμορφώσεις συστήματος επεξεργασίας καυσαερίου:

- α) με εγκαταστημένο μόνο τον προκαταλύτη και
- β) με τον προκαταλύτη και φίλτρο σωματιδίων στην θέση του κυρίως οξειδωτικού καταλύτη.

Το καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις μετρήσεις ήταν χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (10 ppm) ώστε να είναι διακριτή η πιθανή επίδραση των λιπαντικών.

Τα λιπαντικά που εξετάστηκαν ήταν δύο:

1. Το λιπαντικό που ήταν τοποθετημένο στο όχημα από την εταιρία κατασκευής. Το λιπαντικό αυτό είναι ειδικά σχεδιασμένο για το “ροντάρισμα” του κινητήρα στα πρώτα 20.000 km λειτουργίας του και περιέχει διάφορα αντιτριβικά πρόσθετα (μεταξύ των οποίων και μολυβδένιο). Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις του κατασκευαστή το περιεχόμενο θείου είναι περί τα 7000 ppm.
2. Λιπαντικό χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο. Το λιπαντικό αυτό παρασκευάστηκε από την εταιρία Castrol. Οι ιδιότητές του φαίνονται στον Πίνακα 1.

Δείγματα των παραπάνω λιπαντικών έχουν σταλεί στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του ΕΜΠ για χημική ανάλυση της σύστασής τους, με έμφαση στα χαρακτηριστικά που μπορεί να επιδρούν στο δυναμικό δημιουργίας νανοσωματιδίων, όπως ιξώδες, πτητικότητα, συγκέντρωση κορεσμένων κλπ. Καθώς και στοιχεία, όπως S, Ca, Zn, P, Cl κλπ.

Οι μετρήσεις για κάθε λιπαντικό έγιναν σε δύο διαφορετικές περιόδους: Την πρώτη περίοδο χρησιμοποιήθηκε το λιπαντικό που ήταν τοποθετημένο από την εταιρία κατασκευής. Στη συνέχεια, το λιπαντικό αλλάχτηκε στην αντιπροσωπεία του κατασκευαστή και το όχημα λειτούργησε με το νέο λιπαντικό περί τα 2500 km για την προσαρμογή του συστήματος (conditioning). Μετά το πέρας της διαδικασίας αυτής ακολούθησε εφαρμογή του πρωτοκόλλου με το νέο λιπαντικό. Στις ακόλουθες παραγράφους τα δύο λιπαντικά θα αναφέρονται ως Λιπαντικό Υψηλού Θείου (ΛΥΘ) και Λιπαντικό Χαμηλού Θείου (ΛΧΘ).

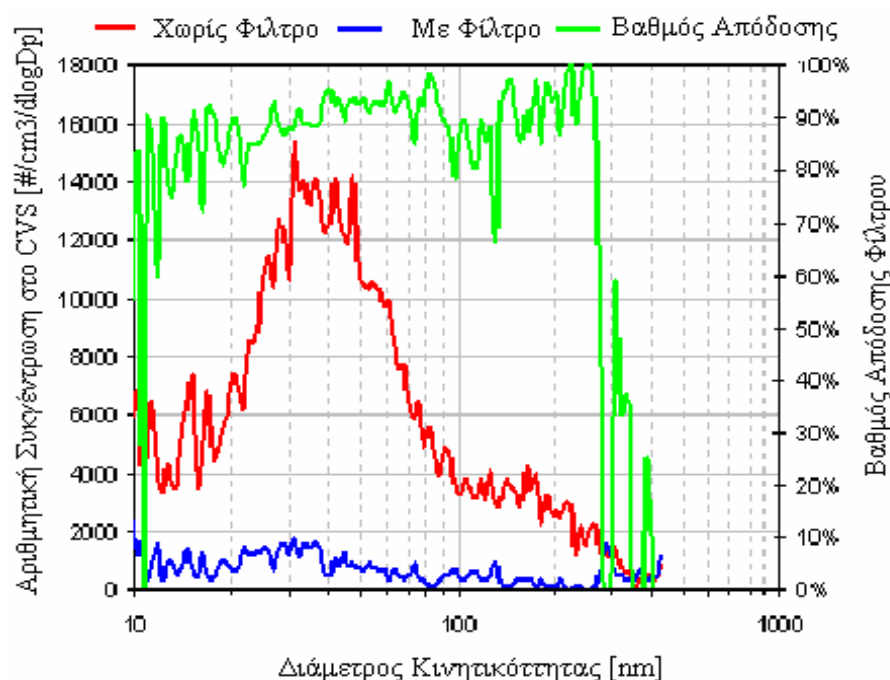
Πίνακας 1 . Φυσικές και χημικές ιδιότητες λιπαντικού της Castrol

Σημείο Ανάφλεξης	> 200 °C
Χρώμα	Καφέ
Οσμή	Ελαιώδης
Φυσική Κατάσταση	Υγρό
Πυκνότητα	840 kg/m ³ (20 °C)
LogKow	Διαλυτό σε οκτανόλη, λογ(οκταν/νερό)>3
Περιεχόμενο σε Θείο	<2000 ppm

4. Διάταξη Μέτρησης και Διαδικασία

4.1 Αγωγή δειγματοληψίας σταθερού όγκου (CVS tunnel)

Για την πρωτογενή αραίωση και σταθεροποίηση του καυσαερίου εφαρμόστηκε η μέθοδος δειγματοληψίας σταθερού όγκου: το σύνολο του καυσαερίου μεταφερόταν μέσω μονωμένου μεταλλικού αγωγού από τον αγωγό καυσαερίου του οχήματος στον αγωγό αραίωσης, όπου λάμβανε χώρα ταχεία πρωτογενής αραίωση υπό συνθήκες τυρβώδους πίδακα (turbulent jet). Η ροή του αραιωμένου καυσαερίου ελεγχόταν με αντλία θετικής εκτοπίσεως. Η ροή που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις ήταν $500 \text{ m}^3/\text{h}$ σε κανονικές συνθήκες ($0 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 bar). Η ακριβής ροή εντός του αγωγού πλήρους αραίωσης ρυθμιζόταν με ένα διάφραγμα. Ωστόσο, αφού το διάφραγμα είναι τοποθετημένο στην έξοδο της περιστροφικής αντλίας και των ακροσωληνίων δειγματοληψίας (sampling probe), το δείγμα που λαμβάνεται για χαρακτηρισμό σωματιδίων επιστρέφει πίσω στον αγωγό στην είσοδο του διαφράγματος. Στις μετρήσεις της εργασίας αυτής, η διαδικασία αυτή δεν ακολουθήθηκε για τη δειγματοληψία μεγάλου όγκου. Η ροή δείγματος μέσω του δειγματολήπτη μεγάλου όγκου μετρήθηκε πριν και μετά από κάθε μέτρηση και βρέθηκε ίση προς $380 \text{ dm}^3/\text{min}$ περίπου. Στους υπολογισμούς, η τιμή αυτή προστέθηκε στη μετρημένη τιμή που αντιστοιχούσε στον αγωγό πλήρους αραίωσης.



Εικόνα 2. Σύγκριση των κατανομών αριθμού – μεγέθους στον αγωγό πλήρους αραίωσης καυσαερίου με και χωρίς φίλτρο.

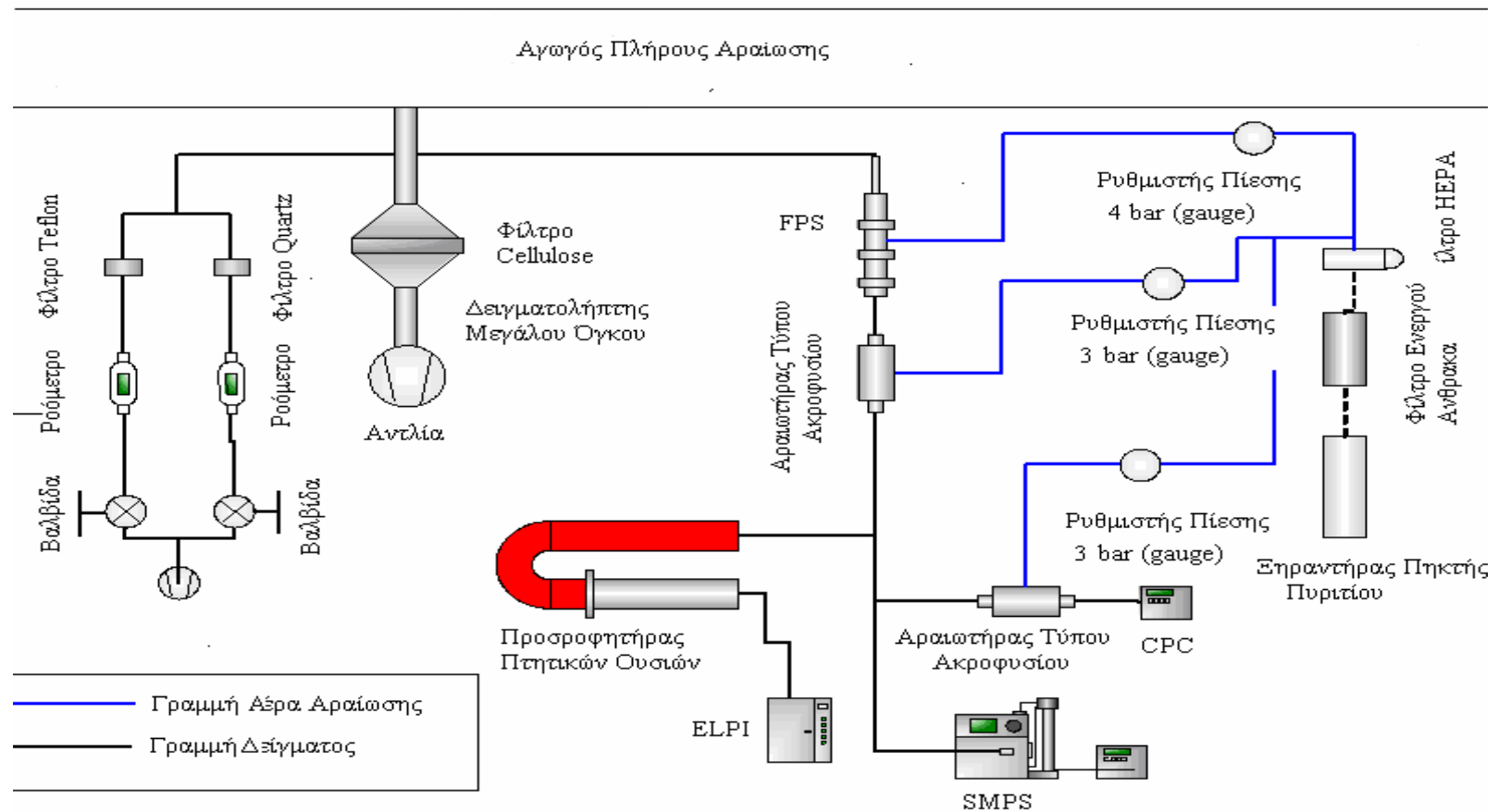
Ο αέρας αραίωσης φιλτράρεται με φίλτρο τύπου **HEPA (class H13/EN1822)**, του οποίου ο βαθμός απόδοσης μετρήθηκε ίσος προς 90% (μέτρηση με Κατανεμητή

Κινητικότητας Σωματιδίων - Εικόνα 2). Κατά τη διάρκεια του προγράμματος μέτρησης, η συγκέντρωση υποβάθρου κυμαινόταν μεταξύ 800 και 3500 #/cm³, ανάλογα με τα επίπεδα του περιβάλλοντος.

4.2 Μέτρηση Σωματιδιακής Ύλης

Το πρωτόκολλο και τα όργανα μέτρησης της σωματιδιακής ύλης περιγράφηκαν στην **Ενότητα 2**. Για την απαιτούμενη περαιτέρω αραίωση του δείγματος, μετά την αραίωσή του στον αγωγό πλήρους αραίωσης, χρησιμοποιήθηκε το σύστημα μερικής αραίωσης **Fine Particle Sampler** (FPS) της Dekati. Σ' αυτό, η αραίωση γίνεται με φιλτραρισμένο και απαλλαγμένο από υγρασία αέρα. Στη συνέχεια, το δείγμα αραιώνεται περαιτέρω με τη χρήση ενός αραιωτήρα τύπου ακροφυσίου (ejector dilutor) ώστε το δείγμα να αποκτήσει συγκέντρωση που είναι εντός των προδιαγραφών των οργάνων μέτρησης. Ο λόγος αραίωσης στο FPS ρυθμίζεται καθημερινά με μετρήσεις σε σταθερό σημείο λειτουργίας του οχήματος χρησιμοποιώντας το CO₂ ως αέριο ρύθμισης – ανίχνευσης. Ο λόγος αραίωσης στους αραιωτήρες τύπου ακροφυσίου προσδιορίζεται ογκομετρικά με ξεχωριστές μετρήσεις.

Στις μετρήσεις μεταβατικών σημείων λειτουργίας (κύκλοι οδήγησης), ο προσροφητήρας πτητικών ουσιών τοποθετείται στην είσοδο του Ηλεκτρικού Προσκρουστήρα Χαμηλής Πίεσης και, έτσι, το όργανο καταγράφει μόνο το στερεό μέρος της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης. Τα υπόλοιπα όργανα καταγράφουν το σύνολο (στερεό και πτητικό) της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης. Στην Εικόνα 3 δίνεται μια σχηματική παράσταση του συστήματος αραίωσης – δειγματοληψίας – μέτρησης της σωματιδιακής ύλης.



Εικόνα 3. Σχηματική παράσταση του συστήματος μέτρησης

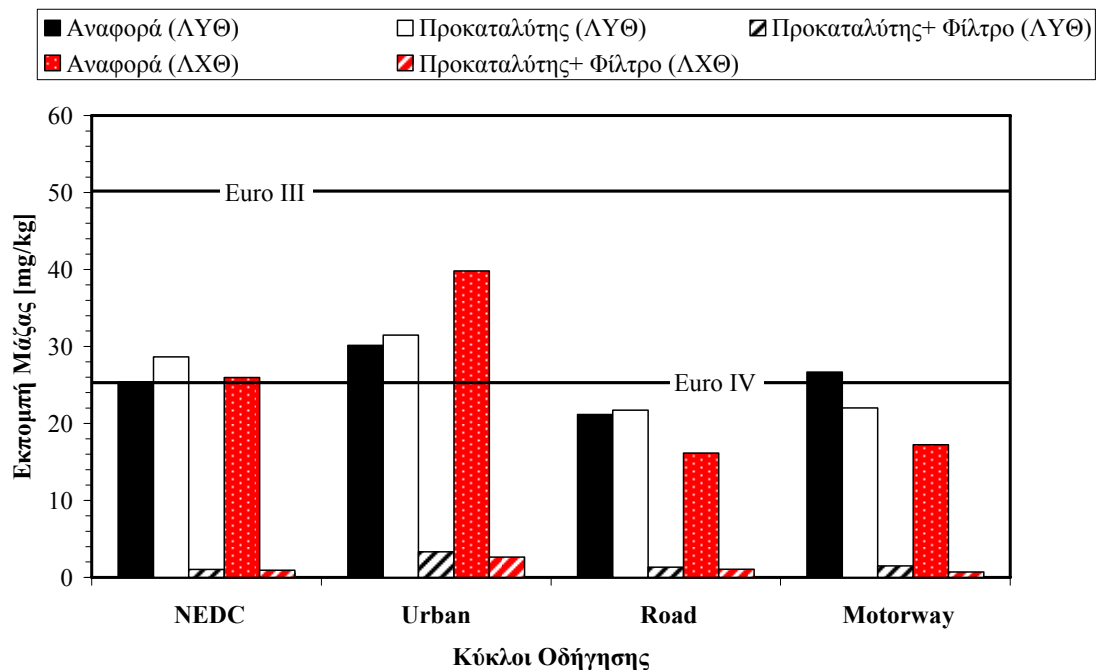
5. Αποτελέσματα Μετρήσεων

5.1. Υπολογισμοί

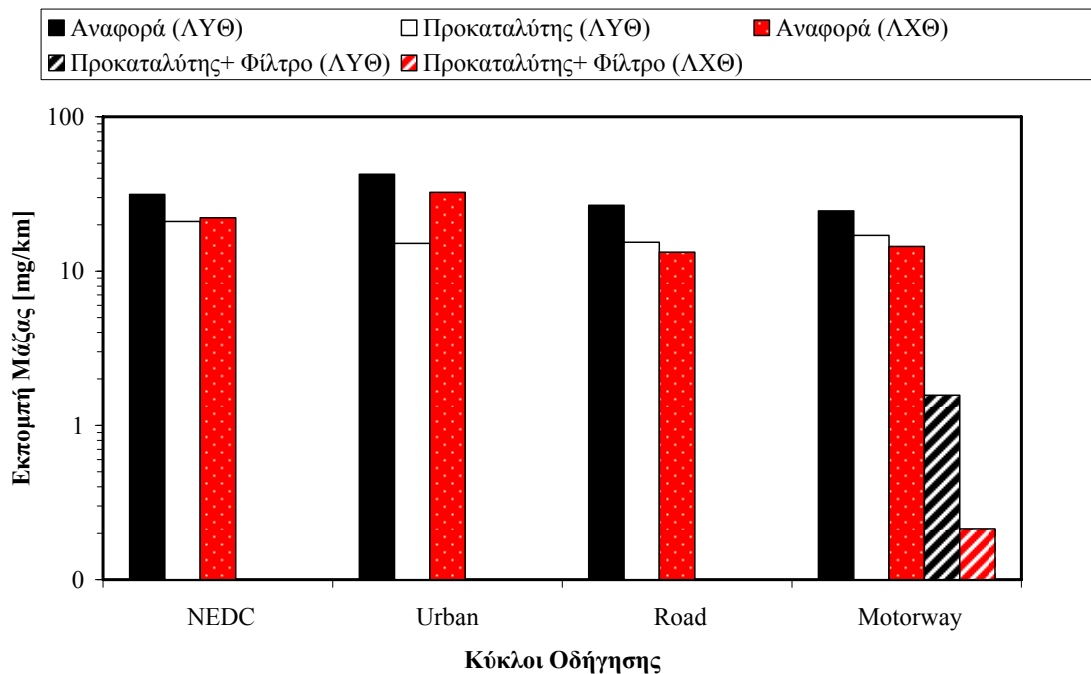
Οι καταγραφές σε πραγματικό χρόνο συγχρονίστηκαν με τις καταγραφές ταχύτητας οχήματος και ροής στον αγωγό πλήρους αραίωσης. Έτσι, ο συνολικός αριθμός εκπομπής στη διάρκεια του κύκλου πολλαπλασιαζόταν με τη συνολική ροή στον αγωγό πλήρους αραίωσης (σε κανονικές συνθήκες) και διαιρούνταν με την αντίστοιχη διανυόμενη απόσταση. Τα αποτελέσματα του Απαριθμητή Σωματιδίων Συμπύκνωσης διορθώθηκαν ως προς την πιθανότητα επαναμέτρησης της αριθμητικής συγκέντρωσης (coincidence effects). Η διόρθωση ήταν γενικά μικρή (< 8%), αφού η αριθμητική συγκέντρωση του δείγματος διατηρούνταν σημαντικά χαμηλή (κάτω από 10000 #/cm³). Οι συγκεντρώσεις στον Ηλεκτρικό Προσκραστήρα Χαμηλής Πίεσης προσδιορίστηκαν λαμβάνοντας υπόψη τα επτά πρώτα επίπεδα του οργάνου. Για την εξαγωγή των τελικών αποτελεσμάτων έγινε η υπόθεση της μοναδιαίας πυκνότητας σωματιδίων. Οι απώλειες των στερεών σωματιδίων στον Προσροφητήρα Πτητικών Ουσιών υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή [1]. Για τη ροή που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις (~ 10 lpm), οι απώλειες ήταν σχεδόν σταθερές και ίσες προς το 23% για σωματίδια μεγαλύτερα από 60 nm ενώ αυξάνονταν στο 34% για τα μικρότερα σωματίδια (10 nm).

5.2. Εκπομπές Μάζας Σωματιδίων

Οι εκπομπές σωματιδιακής μάζας εξήχθησαν με ζύγιση των φίλτρων Teflon 47 mm (νομοθετημένη μέθοδος). Στην Εικόνα 4 φαίνονται οι εκπομπές (σε mg/km) για τους τέσσερις κύκλους οδήγησης που εφαρμόστηκαν και για λόγους σύγκρισης τα νομοθετημένα όρια Euro III και Euro IV. Όπως φαίνεται, υπάρχει αυξημένη εκπομπή μάζας από 3 - 13% με τη διαμόρφωση προκαταλύτης συγκριτικά με τη διαμόρφωση αναφοράς στην περίπτωση του λιπαντικού υψηλού θείου (ΛΥΘ) για τους τρεις από τους τέσσερις κύκλους οδήγησης που εφαρμόστηκαν (NEDC, Urban και Road), ενώ για τον κύκλο που υπολείπεται (Motorway)



Εικόνα 4. Σωματιδιακή εκπομπή μάζας μετρημένη με τη νομοθετημένη μέθοδο (Φίλτρα Teflon). ΛΥΘ= Λιπαντικό Υψηλού Θείου, ΛΧΘ= Λιπαντικό Χαμηλού Θείου.



Εικόνα 5. Σωματιδιακή εκπομπή μάζας μετρημένη με τη νομοθετημένη μέθοδο (Φίλτρα Quartz). ΛΥΘ= Λιπαντικό Υψηλού Θείου, ΛΧΘ= Λιπαντικό Χαμηλού Θείου.

το αποτέλεσμα είναι προς την αντίθετη κατεύθυνση με τη διαμόρφωση προκαταλύτης να εμφανίζει μια μείωση της τάξης του 10 %. Η διαμόρφωση προκαταλύτης + φίλτρο σωματιδίων στη περίπτωση ΛΥΘ εμφανίζει, όπως αναμενόταν άλλωστε λόγω του φίλτρου, σημαντική μείωση συγκριτικά με τη διαμόρφωση αναφοράς για όλους τους κύκλους οδήγησης που εξετάστηκαν. Η μείωση αυτή είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του νομοθετημένου κύκλου NEDC (περί το 95%) και μικρότερη στην περίπτωση του αστικού κύκλου ARTEMIS (Urban). Η διαμόρφωση αναφοράς με λιπαντικό χαμηλού θείου (ΛΧΘ) έδωσε παρόμοια εκπομπή με την αντίστοιχη διαμόρφωση ΛΥΘ στην περίπτωση του νομοθετημένου κύκλου NEDC, αυξημένη στην περίπτωση του ARTEMIS Urban (περί το 30%) και χαμηλότερη στην περίπτωση των υπόλοιπων κύκλων ARTEMIS (Road ~ 25% και Motorway ~ 35%). Η διαμόρφωση προκαταλύτης + φίλτρο σωματιδίων στη περίπτωση ΛΧΘ οδήγησε επίσης σε σημαντικά μειωμένη εκπομπή, αντίστοιχα με την περίπτωση ΛΥΘ. Σύγκριση της διαμόρφωσης προκαταλύτης + φίλτρο σωματιδίων ΛΥΘ και ΛΧΘ δείχνει ελαφρά μειωμένη εκπομπή στην περίπτωση ΛΧΘ. Να σημειωθεί ότι το νομοθετημένο όριο Euro IV (25 mg/km) ικανοποιείται ξεκάθαρα μόνο με τη διαμόρφωση προκαταλύτης + φίλτρο σωματιδίων. Στην περίπτωση του νομοθετημένου κύκλου, το όριο αυτό ικανοποιείται από το όχημα οριακά στη διαμόρφωση αναφοράς.

Στην Εικόνα 5 φαίνονται οι εκπομπές μάζας σωματιδίων έτσι όπως υπολογίζονται με τις ζυγίσεις των φίλτρων Quartz. Στην περίπτωση αυτή υπάρχει μια σαφής μείωση στην εκπεμπόμενη μάζα με τη διαμόρφωση προκαταλύτης συγκριτικά με τη διαμόρφωση αναφοράς. Αυτή μπορεί να οφείλεται στο χαμηλότερο δυναμικό οξειδωσης προς συμπυκνώσιμα ανόργανα συστατικά (θεικές και νιτρικές ενώσεις). Απάντηση πιθανόν να δοθεί όταν είναι διαθέσιμη η χημική ανάλυση της σωματιδιακής ύλης σε ιοντικές ενώσεις. Στην περίπτωση των φίλτρων αυτών, το ΛΧΘ δίνει σταθερά χαμηλότερες εκπομπές ανεξάρτητα από τον κύκλο οδήγησης (30% για NEDC, 23% για Urban, 50% για Road και 40% για Motorway). Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν περαιτέρω τον πιθανό ρόλο του θείου στο σχηματισμό σωματιδιακής ύλης με συμπύκνωση διαφόρων ενώσεων του. Να σημειωθεί ότι στις μετρήσεις που έγιναν με τη διαμόρφωση προκαταλύτης + φίλτρο σωματιδίων η ποσότητα της συλλεγόμενης μάζας μετά από κάθε κύκλο δεν ήταν επαρκής για αξιόπιστη ζύγιση και αποφασίστηκε η συλλογή μάζας με τη συνεχόμενη εφαρμογή των κύκλων οδήγησης χωρίς αλλαγή φίλτρου. Τα αποτελέσματα στην Εικόνα 5 αντιστοιχούν στον κύκλο οδήγησης Motorway που ήταν ο τελευταίος κύκλος της ακολουθίας που

εφαρμόστηκε. Η επίδραση του φίλτρου είναι εμφανής: μείωση συγκριτικά με τη διαμόρφωση αναφοράς περί το 90% στην περίπτωση του ΛΥΘ και 95% στην περίπτωση του ΛΧΘ.

Στα πλαίσια της έκθεσης αυτής δεν παρατίθενται δεδομένα εκπομπής μάζας σε km διανυόμενη απόσταση με βάση τα φίλτρα Cellulose, καθώς χρήζει ιδιαίτερης προσοχής η συγκρισιμότητα των δεδομένων αυτών με τα φίλτρα Teflon.

5.3. Εκπομπές Αριθμού Σωματιδίων

5.3.1 Μεταβατικοί Κύκλοι Οδήγησης – Αποτελέσματα Ανηγμένα στη Διάρκεια του Κύκλου

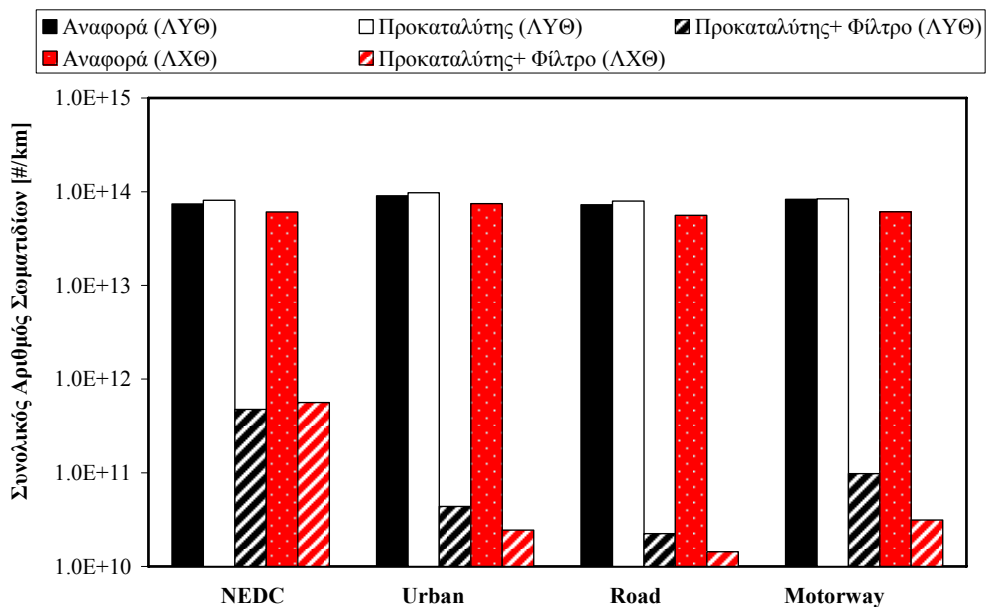
Οι εκπομπές συνολικού αριθμού σωματιδίων στους κύκλους οδήγησης που εξετάστηκαν, όπως μετρήθηκαν με τον Απαριθμητή Σωματιδίων Συμπύκνωσης, δίνονται στην Εικόνα 6, ενώ οι εκπομπές αριθμού στερεών σωματιδίων, όπως μετρήθηκαν από τον Ηλεκτρικό Προσκραυστήρα Χαμηλής Πίεσης με τη χρήση του Προσροφητήρα Πτητικών Ουσιών, δίνονται στην Εικόνα 7.

Στην περίπτωση του ΛΥΘ, η συνολική εκπομπή αριθμού με τη διαμόρφωση προκαταλύτης είναι ελαφρά αυξημένη σε σχέση με την διαμόρφωση αναφοράς για τους κύκλους NEDC, ARTEMIS Urban και ARTEMIS Road (περί το 10%), ενώ είναι στα ίδια επίπεδα για τον κύκλο ARTEMIS Motorway. Η επίδραση του φίλτρου είναι και σε αυτήν την περίπτωση σημαντική αφού οδηγεί σε μείωση περίπου δύο τάξεων μεγέθους. Η επίδραση του λιπαντικού είναι πιο ξεκάθαρη εδώ, αφού για όλους τους κύκλους στη διαμόρφωση αναφοράς η εκπομπή αριθμού είναι μειωμένη στην περίπτωση του ΛΧΘ (από 18% στους NEDC και ARTEMIS Urban έως περίπου 25% στους κύκλους ARTEMIS Road και ARTEMIS Motorway). Επίσης, η επίδραση του λιπαντικού φαίνεται και από τη σύγκριση των διαμορφώσεων προκαταλύτης + φίλτρο ΛΥΘ και προκαταλύτης + φίλτρο ΛΧΘ αφού, όπως φαίνεται από τις τιμές που καταγράφηκαν για τους κύκλους ARTEMIS, η εκπομπή αριθμού είναι μειωμένη κατά 45% περίπου στον Urban, 35% στον Road και 68% στον Motorway. Παρόλα αυτά, στην περίπτωση του NEDC, η εκπομπή συνολικού αριθμού για ΛΧΘ είναι αυξημένη κατά 20% περίπου σε σχέση με το ΛΥΘ.

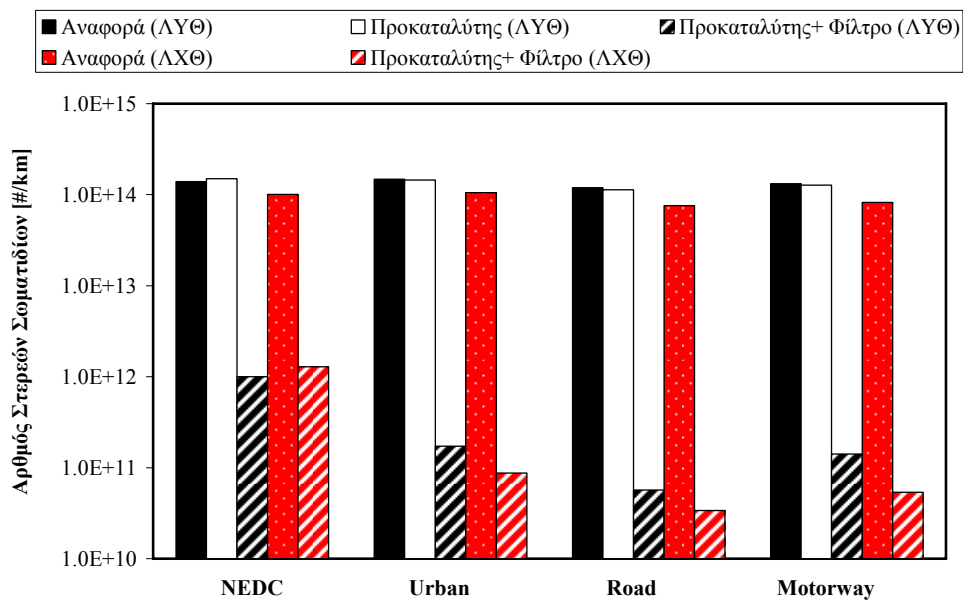
Η εκπομπή αριθμού στερεών σωματιδίων εμφανίζει την ίδια γενικά εικόνα με την συνολική εκπομπή, αν και με τη διαμόρφωση προκαταλύτης και ΛΥΘ οι εκπομπές είναι μειωμένες στους κύκλους ARTEMIS συγκριτικά με τη διαμόρφωση αναφοράς.

Να σημειωθεί η αντιφατική εικόνα που εμφανίζεται από τη σύγκριση συνολικής εκπομπής – εκπομπής στερεών σωματιδίων: η τελευταία καταγράφεται υψηλότερη από την

πρώτη κατά ένα συντελεστή που κυμαίνεται από 1.5 έως 2. Αυτό πιθανόν να οφείλεται σε μια σειρά από λόγους όπως οι υποθέσεις που γίνονται στους υπολογισμούς του Ηλεκτρικού Προσροστήρα Χαμηλής Πίεσης, σε υπερεκτίμηση των απωλειών στον Προσροφητήρα Πτητικών Ουσιών, σε υποεκτίμηση των απωλειών στη γραμμή του Απαριθμητή Σωματιδίων Συμπύκνωσης (π.χ., αραιωτήρας τύπου ακροφυσίου πριν το όργανο), σε σχηματισμό σωματιδίων στο τμήμα ψύξης του Προσροφητήρα Πτητικών ουσιών ή και σε συνδυασμό όλων των παραπάνω.



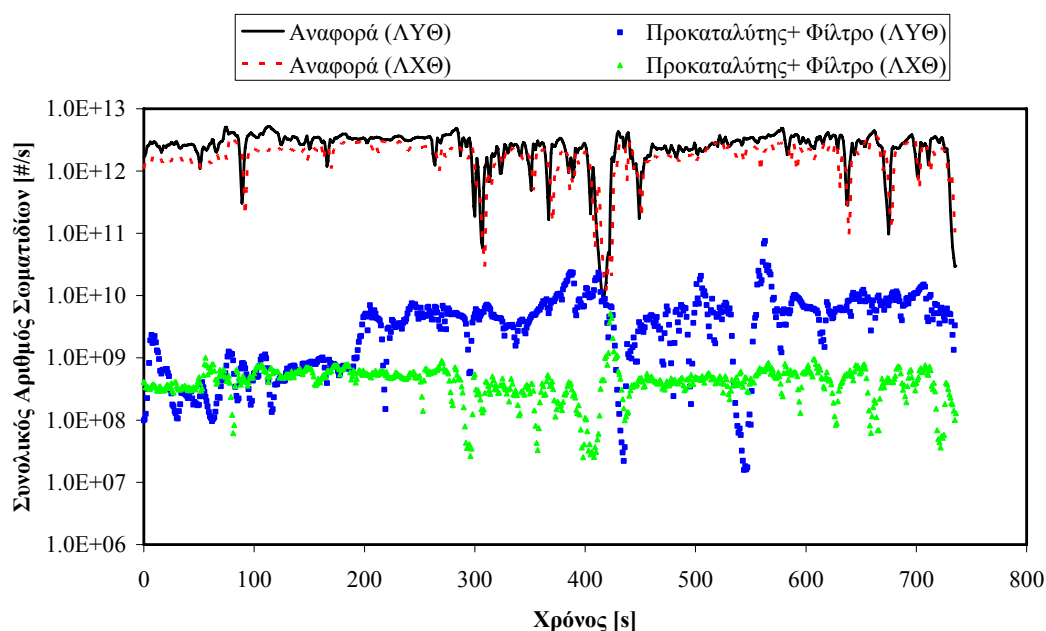
Εικόνα 6. Εκπομπή συνολικού αριθμού σωματιδίων. Μέτρηση με Απαριθμητή Σωματιδίων Συμπύκνωσης. ΛΥΘ= Λιπαντικό Υψηλού Θείου, ΛΧΘ= Λιπαντικό Χαμηλού Θείου.



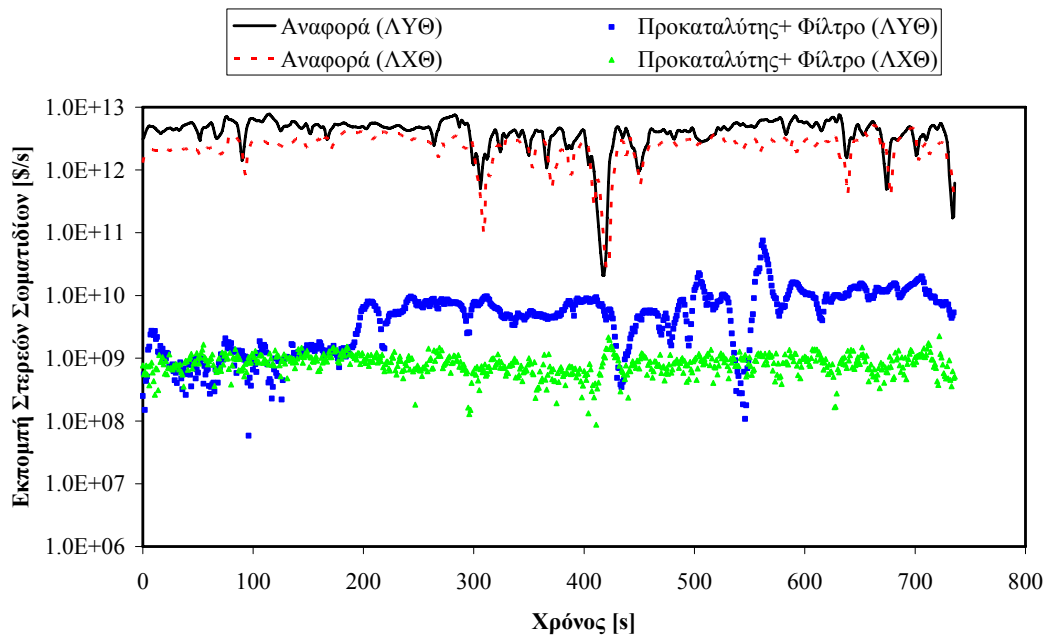
Εικόνα 7. Εκπομπή αριθμού στερεών σωματιδίων. Μέτρηση με Ηλεκτρικό Προσκραστήρα Χαμηλής Πίεσης. ΛΥΘ= Λιπαντικό Υψηλού Θείου, ΛΧΘ= Λιπαντικό Χαμηλού Θείου.

5.3.2 Μεταβατικοί Κύκλοι Οδήγησης – Αποτελέσματα σε Πραγματικό Χρόνο

Στις Εικόνες 8 και 9 φαίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα καταγραφών σε πραγματικό χρόνο που ελήφθησαν με τον Απαριθμητή Σωματιδίων Συμπύκνωσης (συνολικός αριθμός σωματιδίων) και τον Ηλεκτρικό Προσκραστήρα Χαμηλής Πίεσης (αριθμός στερεών σωματιδίων), αντίστοιχα. Τα δεδομένα που εικονίζονται αντιστοιχούν στον κύκλο ARTEMIS Motorway. Η μορφή της εκπομπής ακολουθεί το προφίλ της ταχύτητας του οχήματος και είναι ξεκάθαρη η επίδραση του φίλτρου σωματιδίων και στις δύο καταγραφές. Επίσης, με το φίλτρο σωματιδίων εγκαταστημένο και για τον κύκλο αυτό φαίνεται μια σημαντική επίδραση του ΛΧΘ (και στις δύο καταγραφές). Στους άλλους κύκλους η διαφοροποίηση αυτή δεν παρατηρήθηκε και είναι πιθανόν να σχετίζεται με τις αυξημένες θερμοκρασίες – αυξημένο φορτίο του συγκεκριμένου κύκλου, την συνεπαγόμενη μεγαλύτερη κατανάλωση λιπαντικού και κατά συνέπεια θείου, την επίσης συνεπαγόμενη (λόγω θερμοκρασίας) ισχυρότερη οξείδωση του θείου σε συμπυκνώσιμες ενώσεις του, τη μείωση της στερεής διαθέσιμης επιφάνειας λόγω του φίλτρου και το, κατά τελική συνέπεια, αυξημένο δυναμικό πυρηνογένεσης και περαιτέρω συμπύκνωσης. Οι κατανομές για τους υπόλοιπους κύκλους δίνονται στο Παράτημα Α.



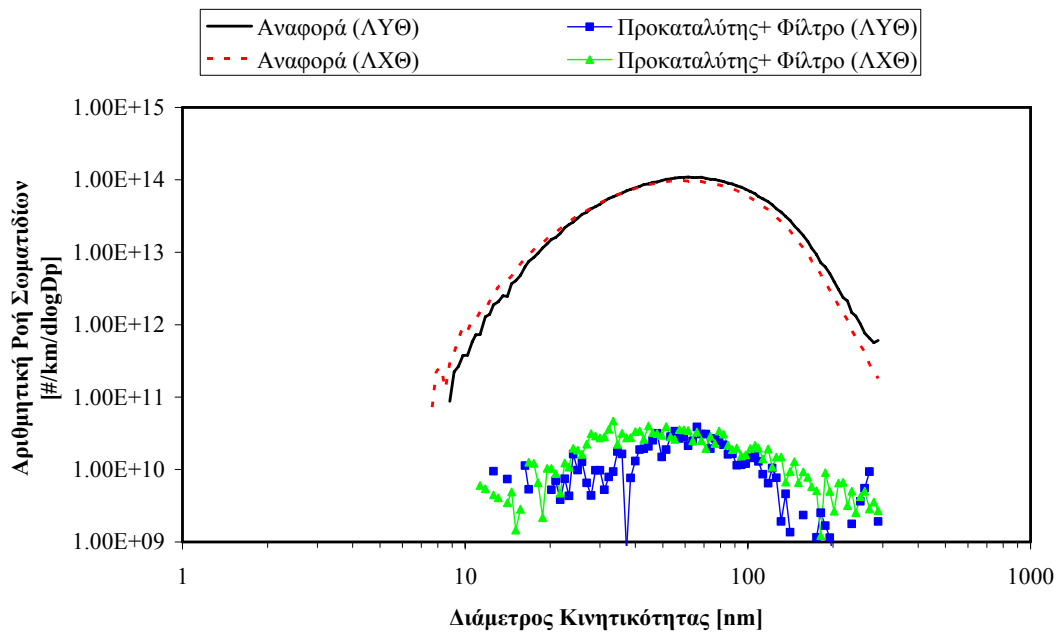
Εικόνα 8. Εκπομπή συνολικού αριθμού σωματιδίων σε πραγματικό χρόνο. Μέτρηση με Απαριθμητή Σωματιδίων Συμπύκνωσης. ΛΥΘ= Λιπαντικό Υψηλού Θείου, ΛΧΘ= Λιπαντικό Χαμηλού Θείου.



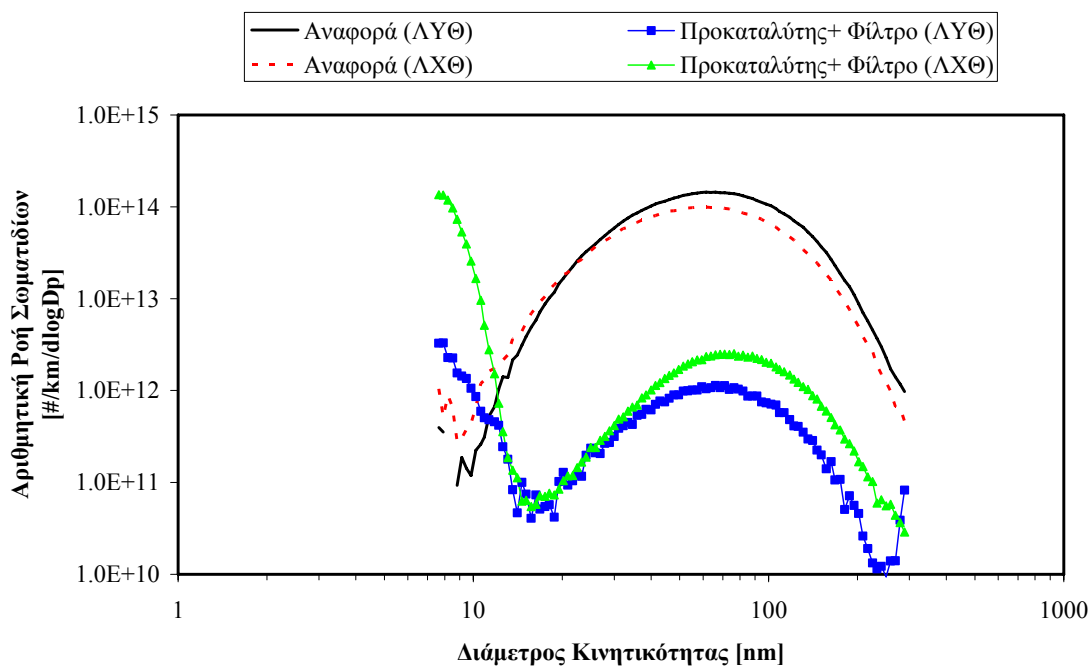
Εικόνα 9. Εκπομπή συνολικού αριθμού σωματιδίων σε πραγματικό χρόνο. Μέτρηση με Ηλεκτρικό Προσκρουστήρα Χαμηλής Πίεσης. ΛΥΘ= Λιπαντικό Υψηλού Θείου, ΛΧΘ= Λιπαντικό Χαμηλού Θείου.

5.3.3 Σταθερά Σημεία Λειτουργίας

Οι κατανομές αριθμού - μεγέθους στα 50 και 120 km/h όπως καταγράφηκαν από τον Κατανομητή Κινητικότητα Σωματιδίων φαίνονται στις Εικόνες 10 και 11, αντίστοιχα. Στα 50 km/h καταγράφονται κατανομές με μέση γεωμετρική διάμετρο ~70 nm για την περίπτωση ΛΥΘ και ~60 nm για την περίπτωση ΛΧΘ. Το φίλτρο μειώνει τον αριθμό στα επίπεδα του περιβάλλοντος και δεν παρατηρείται σχηματισμός νέων (πτητικών) σωματιδίων. Αντίθετα, στα 120 km/h, όπου χωρίς φίλτρο καταγράφονται παρόμοιες με τα 50 km/h κατανομές, όταν εγκαθίσταται φίλτρο στο όχημα το στερεό μέρος μειώνεται αλλά η κατάσταση του καυσαερίου είναι τέτοια που σε συνδυασμό με τη μείωση του στερεού μέρους οδηγεί σε πυρηνογένεση και περαιτέρω ανάπτυξη των πυρήνων με συμπύκνωση των υπάρχοντων ατμών (πιθανόν υδρογονανθράκων – αλκανίων από το λιπαντικό). Με αυτήν την υπόθεση [2] εξηγούνται οι κατανομές που καταγράφονται όταν το όχημα εξοπλίζεται με φίλτρο σωματιδίων, κατανομές οι οποίες εμφανίζουν διπλή κορυφή (bimodal) με υψηλές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων (<20 nm). Στην περίπτωση του ΛΧΘ η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων δείχνει να είναι μεγαλύτερη και αυτό ίσως να είναι αποτέλεσμα της διαφορετικής σύστασης του λιπαντικού (οργανική σύσταση, μεταλλικά πρόσθετα), με δεδομένη τη μικρότερη περιεκτικότητά του σε θείο.



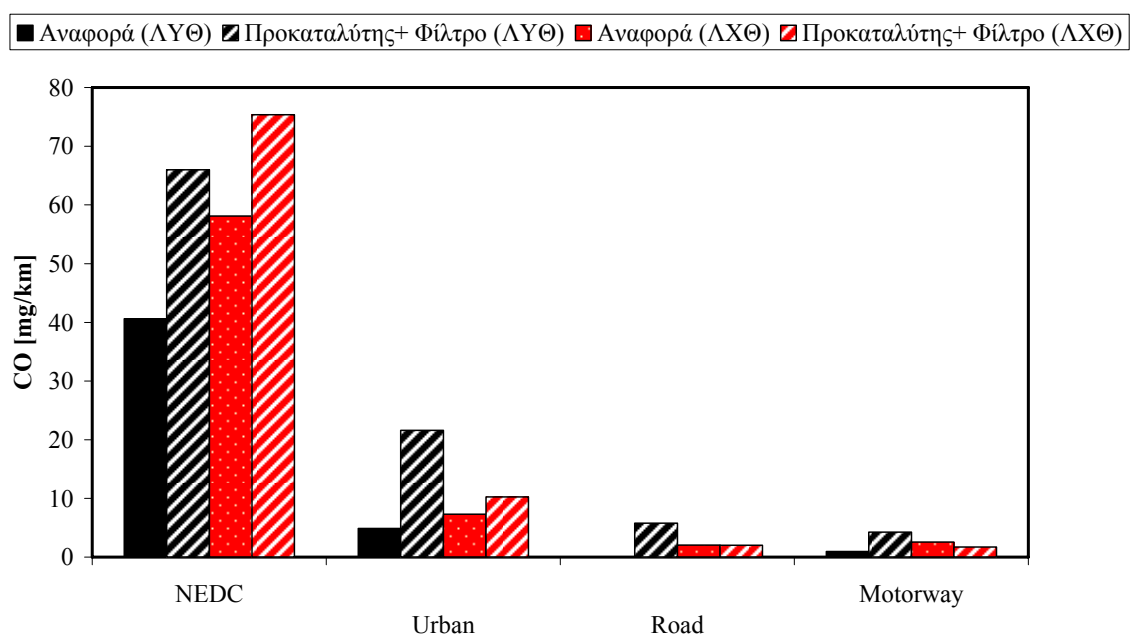
Εικόνα 10. Κατανομές μεγέθους - αριθμού στα 50 km/h για τα δύο λιπαντικά. LYΘ= Λιπαντικό Υψηλού Θείου, LXΘ= Λιπαντικό Χαμηλού Θείου.



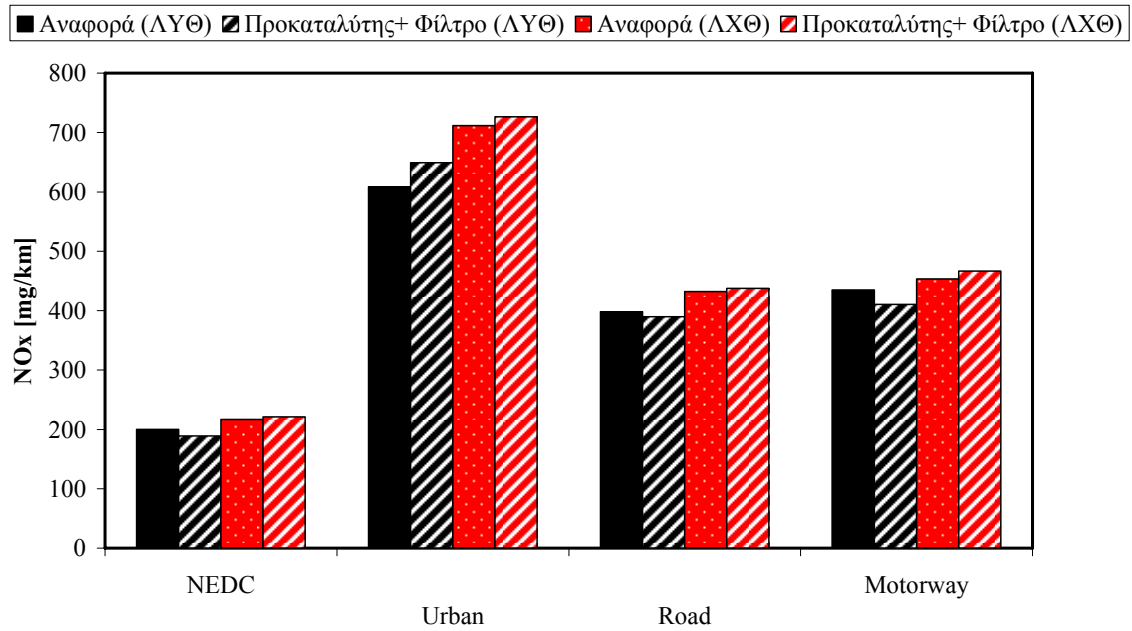
Εικόνα 11. Κατανομές μεγέθους - αριθμού στα 120 km/h για τα δύο λιπαντικά. LYΘ= Λιπαντικό Υψηλού Θείου, LXΘ= Λιπαντικό Χαμηλού Θείου.

5.4. Εκπομπές Αερίων Ρύπων

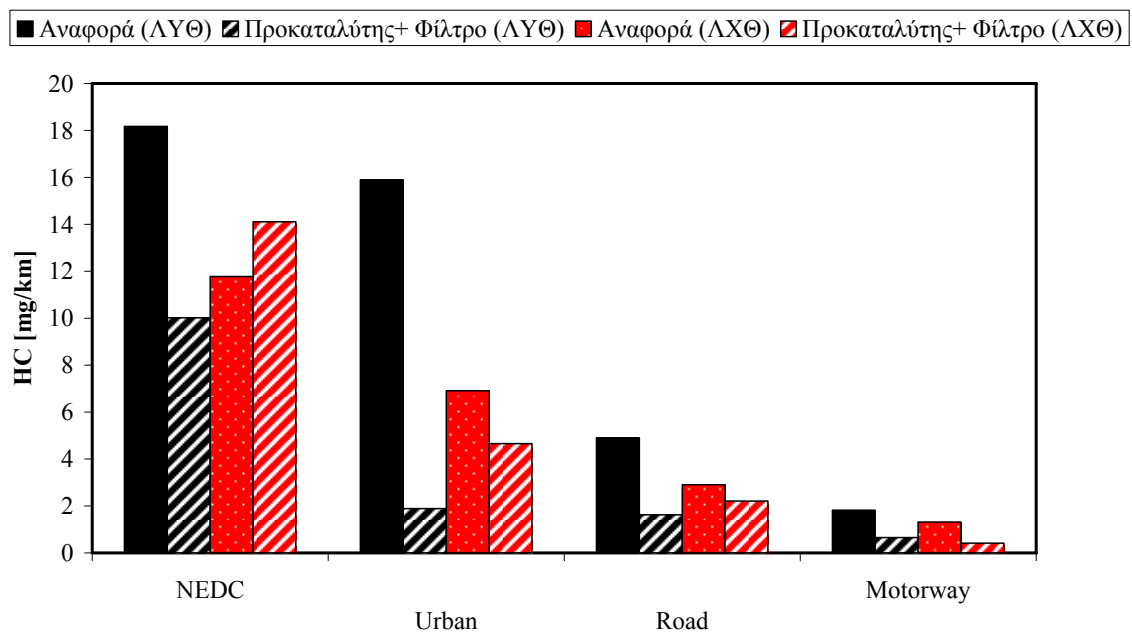
Στις Εικόνες 12, 13 και 14 φαίνονται οι εκπομπές CO, NO_x και HC αντίστοιχα στους κύκλους οδήγησης που εφαρμόστηκαν, ενώ στην Εικόνα 15 φαίνεται η υπολογισμένη (με βάση τις εκπομπές CO₂) κατανάλωση του οχήματος. Δε φαίνεται να υπάρχει κάποια διαφοροποίηση μεταξύ των λιπαντικών για κάποιον αέριο ρύπο και οι όποιες διαφοροποιήσεις είναι εντός της διασποράς της μέτρησης. Στη διαμόρφωση προκαταλύτης + φίλτρο σωματιδίων οι εκπομπές CO και NO_x είναι σχετικά αυξημένες κατά περίπτωση και για τα δύο λιπαντικά ενώ οι εκπομπές HC σχετικά μειωμένες.



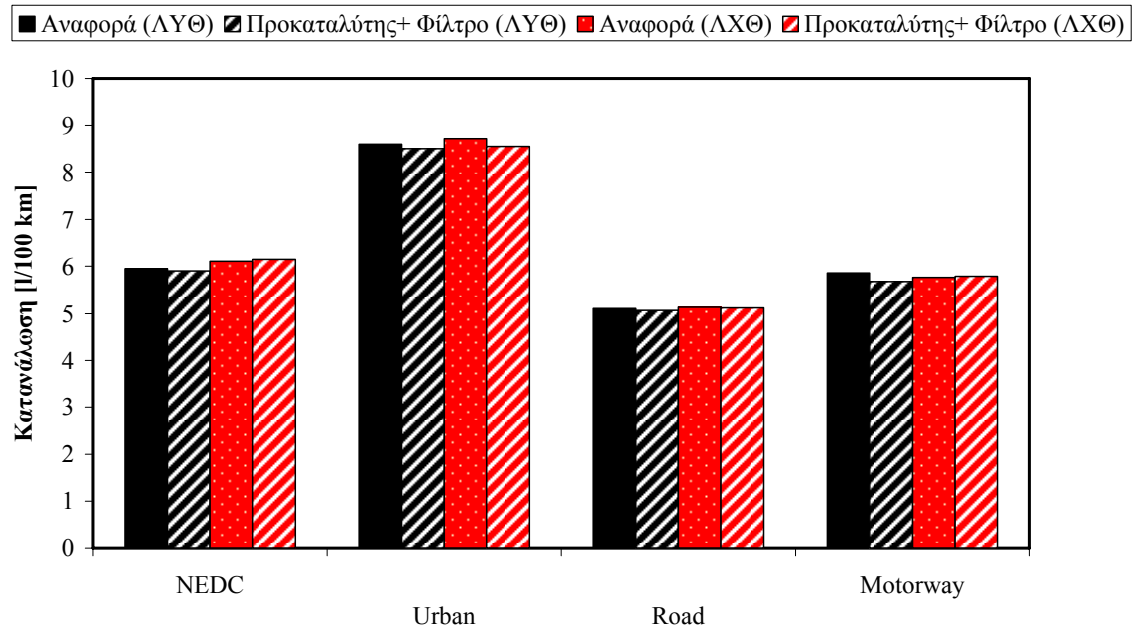
Εικόνα 12. Εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα. ΛΥΘ= Λιπαντικό Υψηλού Θείου, ΛΧΘ= Λιπαντικό Χαμηλού Θείου



Εικόνα 13. Εκπομπές οξειδίων του αζώτου. ΛΥΘ= Λιπαντικό Υψηλού Θείου, ΛΧΘ= Λιπαντικό Χαμηλού Θείου



Εικόνα 14. Εκπομπές υδρογονανθράκων. ΛΥΘ= Λιπαντικό Υψηλού Θείου, ΛΧΘ= Λιπαντικό Χαμηλού Θείου



Εικόνα 15. Κατανάλωση καυσίμου. AYΘ= Λιπαντικό Υψηλού Θείου, AXΘ= Λιπαντικό Χαμηλού Θείου

6. Σύνοψη

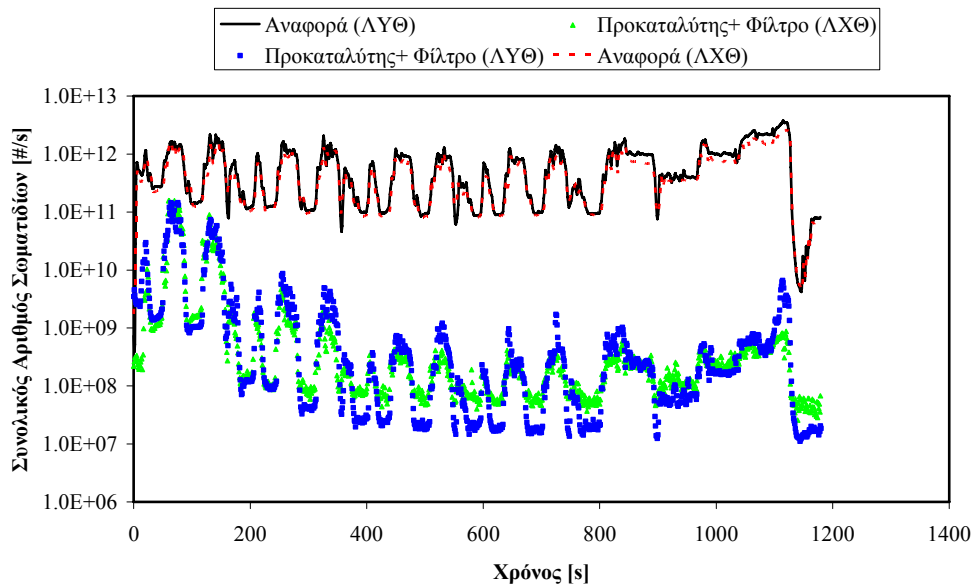
Κατά τη διεκπεραίωση των Π.Ε. 4 & 5 του υποέργου, αναπτύχθηκε αναλυτικό πρωτόκολλο μέτρησης σωματιδιακών εκπομπών με στόχο το χαρακτηρισμό της σωματιδιακής ύλης που εκπέμπεται από ένα Euro IV πετρελαιοκίνητο όχημα και την επίπτωση που επιφέρει το χρησιμοποιούμενο λιπαντικό. Παράλληλα, αναπτύχθηκε πρωτόκολλο συλλογής σωματιδιακής ύλης για περαιτέρω χημική ανάλυση. Το όχημα μετρήθηκε με διαφορετικές διαμορφώσεις συστημάτων επεξεργασίας καυσαερίου, καύσιμο περιεκτικότητας σε θείο 10 ppm και δύο διαφορετικά λιπαντικά (ΛΥΘ και ΛΧΘ). Μετρήθηκαν η εκπεμπόμενη σωματιδιακή μάζα με βάση τη νομοθεσία και με εναλλακτικούς τρόπους συλλογής της (διαφορετικό φίλτρο) και η εκπομπή αριθμού (συνολικών σωματιδίων, στερεών σωματιδίων και κατανομές αριθμού - μεγέθους). Παράλληλα, για τον έλεγχο της λειτουργίας του οχήματος, μετρούνταν και οι αέριοι ρύποι. Η ανάλυση των φυσικών χαρακτηριστικών των σωματιδίων έδειξε μείωση εκπομπής σωματιδίων (μάζα και αριθμός) με μείωση του θείου του λιπαντικού, τόσο στη διαμόρφωση αναφοράς του οχήματος όσο και στην περίπτωση τοποθέτησης φίλτρου σωματιδίων.

Πρέπει να σημειωθεί ότι κάποιες ιδιομορφίες των πειραματικών δεδομένων πρέπει να εξεταστούν ιδιαίτερα:

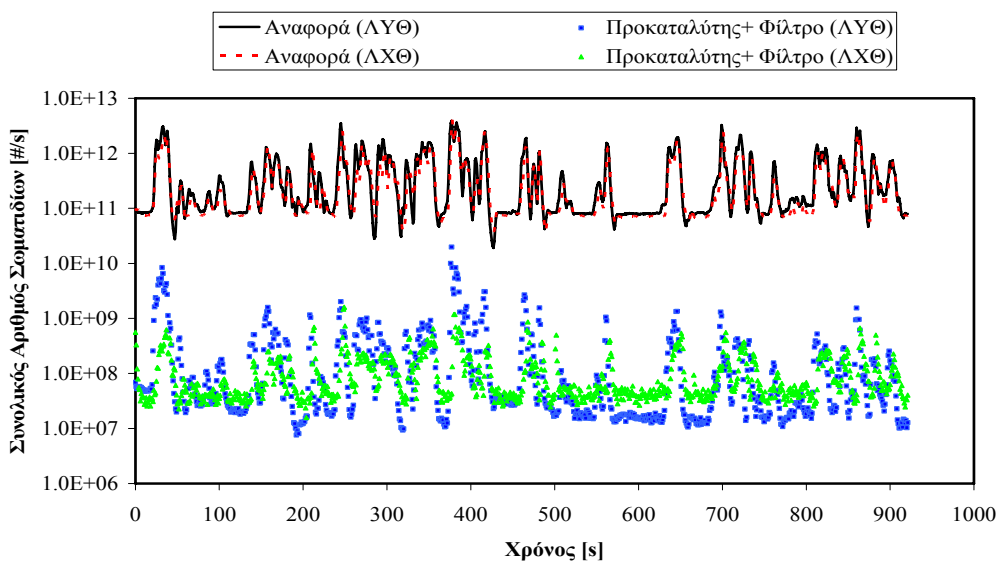
- Η επίπτωση του φίλτρου σωματιδίων στις συγκεντρώσεις πτητικών νανοσωματιδίων, παρόλη τη σημαντική μείωση (>90%) των στερεών σωματιδίων. Τα αποτελέσματα αναμένεται να εμπλουτιστούν με περισσότερες ποσοτικές πληροφορίες με το πέρας της χημικής ανάλυσης.
- Η επίπτωση του υλικού του φίλτρου δειγματοληψίας και συλλογής (π.χ. μέτρηση με φίλτρο Quartz σε σύγκριση με το φίλτρο Teflon) στη μετρούμενη σωματιδιακή μάζα (φαινόμενα προσρόφησης – εκρόφησης με διαφορετικό ρυθμό και ένταση).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α –Αριθμός σωματιδίων σε πραγματικό χρόνο

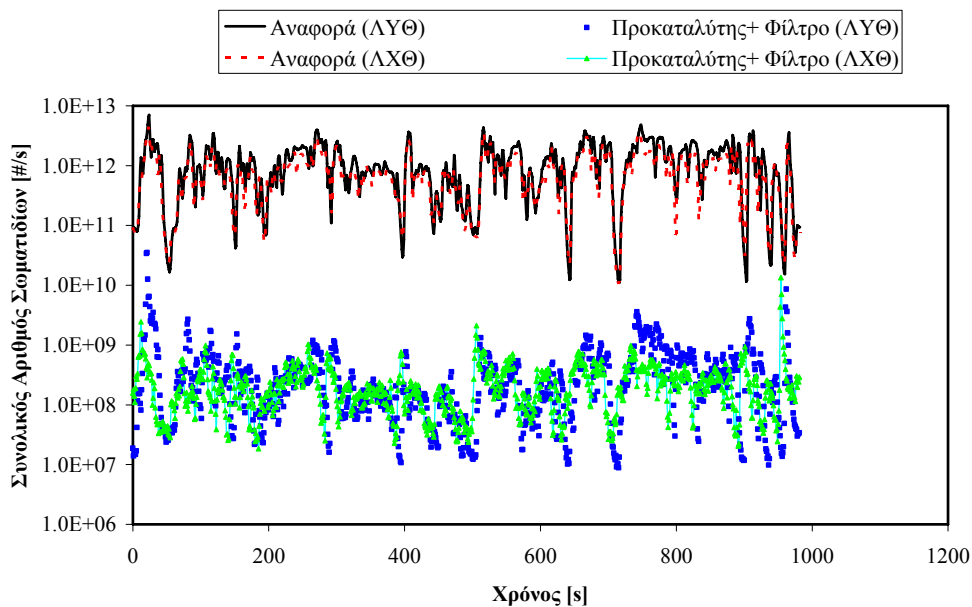
Α1. Συνολικός αριθμός σωματιδίων – Μέτρηση με Απαριθμητή Σωματιδίων Συμπύκνωσης



Εικόνα 16. Συνολικός αριθμός σωματιδίων κατά τον κύκλο NEDC. ΛΥΘ= Λιπαντικό Υψηλού Θείου, ΛΧΘ= Λιπαντικό Χαμηλού Θείου

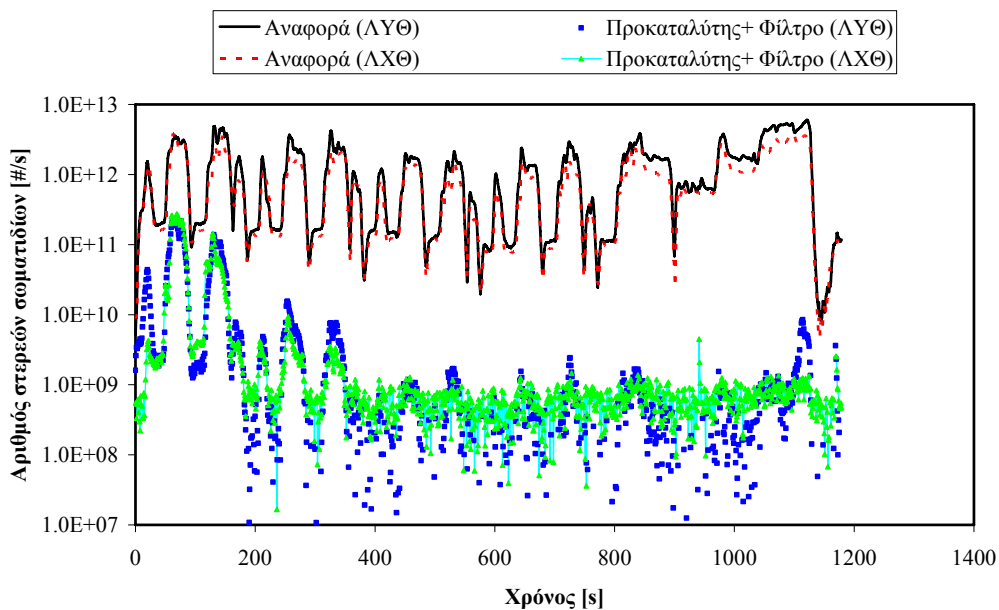


Εικόνα 17. Συνολικός αριθμός σωματιδίων κατά τον κύκλο ARTEMIS Urban. ΛΥΘ= Λιπαντικό Υψηλού Θείου, ΛΧΘ= Λιπαντικό Χαμηλού Θείου

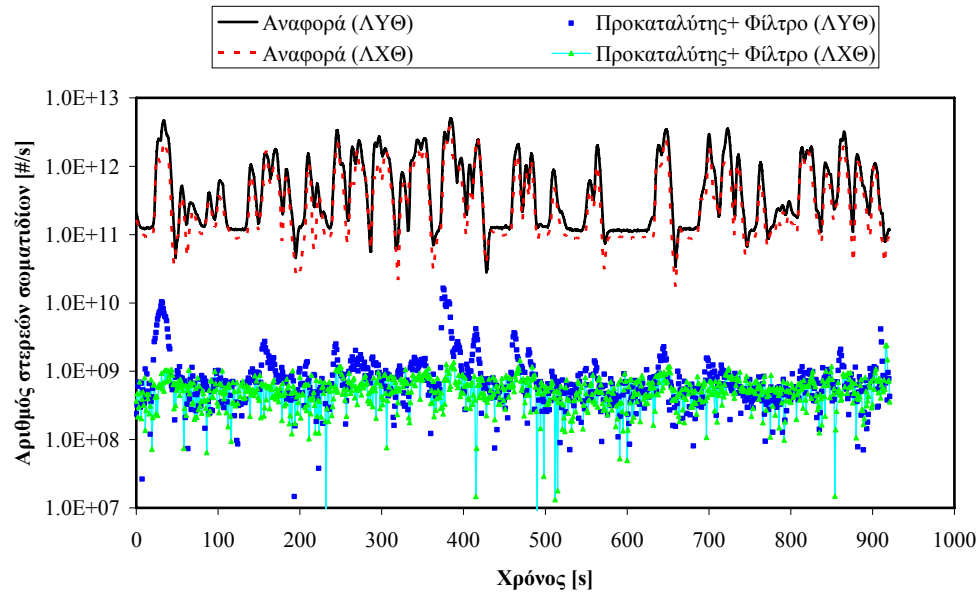


Εικόνα 18. Συνολικός αριθμός σωματιδίων κατά τον κύκλο ARTEMIS Road. ΛΥΘ= Λιπαντικό Υψηλού Θείου, ΛΧΘ= Λιπαντικό Χαμηλού Θείου

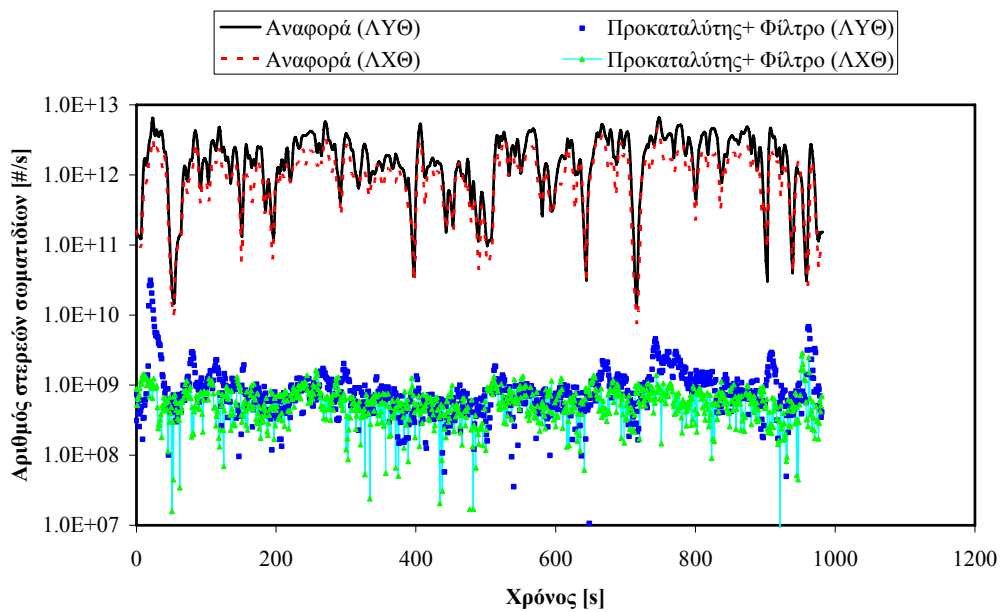
A2. Συνολικός αριθμός σωματιδίων – Μέτρηση με Ηλεκτρικό Προσκραυστήρα Χαμηλής Πίεσης



Εικόνα 19. Αριθμός στερεών σωματιδίων κατά τον κύκλο NEDC. ΛΥΘ= Λιπαντικό Υψηλού Θείου, ΛΧΘ= Λιπαντικό Χαμηλού Θείου



Εικόνα 20. Αριθμός στερεών σωματιδίων κατά τον κύκλο ARTEMIS Urban. ΛΥΘ= Λιπαντικό Υψηλού Θείου, ΛΧΘ= Λιπαντικό Χαμηλού Θείου



Εικόνα 21. Αριθμός στερεών σωματιδίων κατά τον κύκλο ARTEMIS Road. ΛΥΘ= Λιπαντικό Υψηλού Θείου, ΛΧΘ= Λιπαντικό Χαμηλού Θείου

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β – Μεθοδολογία χημικής ανάλυσης

B1. Προσδιορισμός ανόργανων ιόντων με την ιοντική χρωματογραφία

Ο προσδιορισμός των κυριότερων ιοντικών συστατικών που περιέχονται στη σωματιδιακή ύλη πραγματοποιείται με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας (Ion Chromatography). Η μέθοδος είναι απλή και θεωρείται η πλέον αξιόπιστη για τα ιοντικά συστατικά. Εφαρμόζεται παγκοσμίως σε ευρεία κλίμακα με μικρές παραλλαγές οι οποίες αφορούν κατά κύριο λόγο την προκατεργασία του δείγματος, τα τεχνικά χαρακτηριστικά του ιοντικού χρωματογράφου καθώς και τη διάταξη ανίχνευσης. Η μέθοδος έχει μικρό κόστος και πολύ καλά αποτελέσματα.

Πρότυπα διαλύματα

Τα πρότυπα διαλύματα που παρασκευάζονται στο εργαστήριο χρησιμεύουν στη δημιουργία της πρότυπης καμπύλης αναφοράς, με βάση την οποία πραγματοποιείται ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ιόντων στα δείγματα. Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονται με την προσθήκη αλάτων υψηλής καθαρότητας (> 99%) σε υπερκάθαρο νερό. Όλα τα πρότυπα διαλύματα διατηρούνται στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4°C. Η κατασκευή των καμπυλών αναφοράς γίνεται με τη χρήση του λογισμικού Clarity Chromatography Station for Windows στον Η/Υ, όπου γίνεται η αποθήκευσή τους, όπως και η αποθήκευση των χρωματογραφικών κορυφών. Το εκλουστικό διάλυμα που χρησιμοποιείται για την ανάλυση των ανιόντων είναι μίγμα φθαλικού οξέος και υδροξειδίου του λιθίου (LiOH•H₂O) συγκέντρωσης 4 mM, σε pH 4,2. Το αντίστοιχο εκλουστικό για τα κατιόντα είναι διάλυμα Methane sulfonic acid 3 mM. Αρχικά παρασκευάζονται συμπυκνωμένα διαλύματα εκλουστικού (40 mM μίγματος φθαλικού οξέος με υδροξείδιο του λιθίου σε pH 4,2 και 30 mM Methane sulfonic acid). Το εκλουστικό που χρησιμοποιείται κάθε φορά παρασκευάζεται από το συμπυκνωμένο διάλυμα με 1/10 αραίωσή του με υπερκάθαρο νερό. Πριν τη χρήση του διηθείται με συσκευή διήθησης κενού (Millipore) μέσω φίλτρων 0,45 μm. Ακολουθεί διαλυτοποίηση του εκλουστικού σε λουτρό υπερήχων για περίπου 10 min. Κατόπιν το δοχείο με το εκλουστικό απαερώνεται για περίπου 10 min με τη διαβίβαση αερίου ηλίου (He).

Ανάλυση

Η ιοντική χρωματογραφία είναι ένας τύπος υγρής χρωματογραφίας όπου χρησιμοποιείται διαφορετικός μηχανισμός διαχωρισμού των συστατικών. Ο κυριότερος μηχανισμός που χρησιμοποιεί η ιοντική χρωματογραφία περιλαμβάνει ιονανταλλακτικές ρητίνες ώστε να επιτευχθεί ο διαχωρισμός των ιόντων με βάση την αλληλεπίδρασή τους με

τις ρητίνες. Στην ιοντική χρωματογραφία το δείγμα εγχύεται στη ροή ενός εκλουστικού (κινητή φάση) και διέρχεται από ιονανταλλακτική στήλη, σε συνθήκες υψηλής πίεσης. Τα διαφορετικά ιόντα του διαλύματος διαχωρίζονται με βάση τη σχετική συγγένειά τους με τη στήλη. Ως πληρωτικό υλικό χρησιμοποιούνται ιονανταλλακτικές ρητίνες οι οποίες είναι συνδεδεμένες με αδρανή σωματίδια πολυμερών υλικών. Τα συνθετικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται είναι σταθερά σε μεγάλο εύρος pH, αλλά είναι ακριβά. Η κατακράτηση και ο διαχωρισμός των ιόντων στηρίζεται στην αλληλεπίδρασή τους με την κινητή και τη στατική φάση. Τα ιόντα συγκρατούνται λόγω ιονανταλλαγής πάνω στις αντίθετα φορτισμένες ομάδες της στατικής φάσης. Ιόντα περιέχει και η κινητή φάση, ο ρόλος των οποίων είναι η απελευθέρωση των ιόντων του δείγματος από τη στατική φάση όταν αυτά συζευχθούν. Η ρητίνη που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ανιόντων είναι ανταλλάκτης ανιόντων. Συνήθως χρησιμοποιούνται πολυμερή πολυστυρολίου / διβινυλοβενζολίου τα οποία καλύπτονται εξωτερικά από στρώμα σουλφονικού οξέος.

Χρωματογραφικές συνθήκες προσδιορισμού ανιόντων

Στον πίνακα B1 δίνονται οι χρωματογραφικές συνθήκες που επικρατούν κατά τον προσδιορισμό των ανιόντων (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) και των κατιόντων (NH_4^+ , Na^+ , κτλ.).

Πίνακας B1: Χρωματογραφικές συνθήκες κατά τον προσδιορισμό των ιόντων

Κινητή φάση	Φθαλικό οξύ και υδροξείδιο του λιθίου (4 mM)	Methane sulfonic acid (3 mM)
pH κινητής φάσης	4,2	
Ροή εκλουστικού	1 mL/min	1 mL/min
Θερμοκρασία φούρνου	35°C	35°C
Πίεση	770-800 psi	450-550 psi
Ευαισθησία ανιχνευτή	0,1 μS/cm	0,1 μS/cm

Πλεονεκτήματα ιοντικής χρωματογραφίας

Γενικά, δεν υπάρχουν διαθέσιμες μέθοδοι ταχείας ανάλυσης ανιόντων. Μέθοδοι όπως η θολερομετρία και η φωτομετρία απαιτούν χρόνο και είναι ιδιαίτερα επιρρεπείς σε σφάλματα. Επίσης, οι υπάρχουσες μέθοδοι ανάλυσης των κατιόντων (AAS, AES, ICP), παρά το γεγονός ότι είναι ιδιαίτερα αποδοτικές, παρουσιάζουν άλλα μειονεκτήματα. Η ιοντική χρωματογραφία ξεπερνά τα προβλήματα αυτά και προσφέρει τη δυνατότητα ανάλυσης των ιόντων με τα εξής πλεονεκτήματα:

- Μικρό χρόνο ανάλυσης
- Υψηλή ευαισθησία
- Μεγάλη εκλεκτικότητα

- Δυνατότητα ταυτόχρονης ανάλυσης
- Εύκολη προετοιμασία δείγματος

Ο χρόνος που απαιτείται για τη λήψη ενός φάσματος όλων των ανιόντων δε ξεπερνά τα 25 min, ενώ για τα κατιόντα τα 15 min. Η ευαισθησία της μεθόδου είναι αρκετά υψηλή καθώς παρέχει τη δυνατότητα ταυτοποίησης ιόντων της τάξης των ppb χωρίς προηγούμενη προσυγκέντρωση των δειγμάτων. Το όριο ανίχνευσης ενός δείγματος με απευθείας έγχυση μπορεί να φτάσει και τα 10 ppb. Η εκλεκτικότητα εξασφαλίζεται με την επιλογή του κατάλληλου συστήματος διαχωρισμού και ανίχνευσης, ανάλογα με το είδος του δείγματος. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της ιοντικής χρωματογραφίας είναι η δυνατότητα ταυτόχρονου προσδιορισμού διαφορετικών συστατικών ενός δείγματος.

B2. Προσδιορισμός στοιχειακού και οργανικού άνθρακα

Ο ταυτόχρονος προσδιορισμός στοιχειακού και οργανικού άνθρακα (Elemental and Organic Carbon) στη σωματιδιακή ύλη των καυσαερίων Diesel επιτυγχάνεται με μία αναλυτική μέθοδο που αναπτύχθηκε στην Αυστραλία το 1995 [Y. Chan et al., 1995]. Η μέθοδος αυτή αποτελεί παραλλαγή της μεθόδου Walkley-Black για τον προσδιορισμό οργανικού άνθρακα σε χωμάτινα δείγματα [A. Page et al., 1982] και είναι αρκετά σύντομη και αποτελεσματική.

Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος βασίζεται στην ικανότητα του μίγματος διχρωμικού καλίου-θεικού οξέος να οξειδώνει τον οργανικό και στοιχειακό άνθρακα που περιέχονται σε ένα φίλτρο, κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες. Σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) περίσσεια του μίγματος διχρωμικού καλίου-θεικού οξέος οξειδώνει τον οργανικό άνθρακα του φίλτρου σχεδόν ποσοτικά. Στους 25°C, παράλληλα με τον οργανικό άνθρακα, οξειδώνεται και το 30% του στοιχειακού άνθρακα. Τελικά, σε θερμοκρασία δωματίου ισχύει:

$$\text{Μάζα άνθρακα που οξειδώνεται, 25°C} = \text{OC} + 0,3 \text{ EC} \quad (1)$$

Με θέρμανση σε θερμοκρασία 145°C περίσσεια του μίγματος διχρωμικού καλίου-θεικού οξέος οξειδώνει τον οργανικό άνθρακα του φίλτρου ποσοτικά. Παράλληλα με τον οργανικό άνθρακα, στους 145°C οξειδώνεται ποσοτικά και ο στοιχειακός άνθρακας. Τελικά, στους 145°C ισχύει:

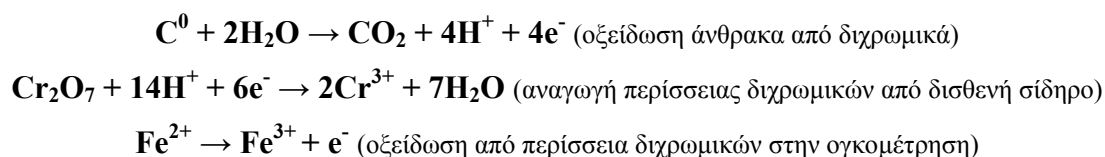
$$\text{Μάζα άνθρακα που οξειδώνεται, 145°C} = \text{OC} + \text{EC} \quad (2)$$

Για να προσδιοριστούν ο στοιχειακός και ο οργανικός άνθρακας από τις εξισώσεις (1) και (2) είναι απαραίτητο να βρεθεί η μάζα του άνθρακα που οξειδώνεται, τόσο στους 25°C όσο και στους 145°C. Για να βρεθεί η μάζα του άνθρακα αρκεί σε κάθε περίπτωση να βρεθεί η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώθηκε για να οξειδώσει τον άνθρακα. Έτσι, πραγματοποιείται ογκομέτρηση της ποσότητας του διχρωμικού καλίου που **δεν** αντέδρασε με διάλυμα δισθενούς θεικού σιδήρου 0,05 M και δείκτη φαινανθρολίνη (phenanthroline). Παράλληλα πραγματοποιείται ογκομέτρηση σε λευκό διάλυμα διχρωμικού καλίου-θεικού οξέος (διάλυμα που δεν περιέχει δείγμα άρα και άνθρακα προς οξείδωση). Υπολογίζοντας τη διαφορά των mmol του θεικού σιδήρου που καταναλώνονται στο λευκό διάλυμα διχρωμικού καλίου-θεικού οξέος με τα αντίστοιχα mmol στο κανονικό διάλυμα, προσδιορίζεται μέσω των εξισώσεων (3) και (4) η μάζα του άνθρακα που οξειδώνεται.

[Μάζα άνθρακα που οξειδώνεται στους 25°C σε mg] = (mmol FeSO₄ που καταναλώνονται στο λευκό διάλυμα, 25°C – mmol FeSO₄ που καταναλώνονται στο δείγμα, 25°C) x 12 / 4 (3)

[Μάζα άνθρακα που οξειδώνεται στους 145°C σε mg] = (mmol FeSO₄ που καταναλώνονται στο λευκό διάλυμα, 145°C – mmol FeSO₄ που καταναλώνονται στο δείγμα, 145°C) x 12 / 4 (4)

Τελικά από τις εξισώσεις (1), (2), (3) και (4) υπολογίζονται ο οργανικός και στοιχειακός άνθρακας λαμβάνοντας υπόψη τους συντελεστές που προκύπτουν από τις αντίστοιχες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που εμπλέκονται συνοψίζονται στις:



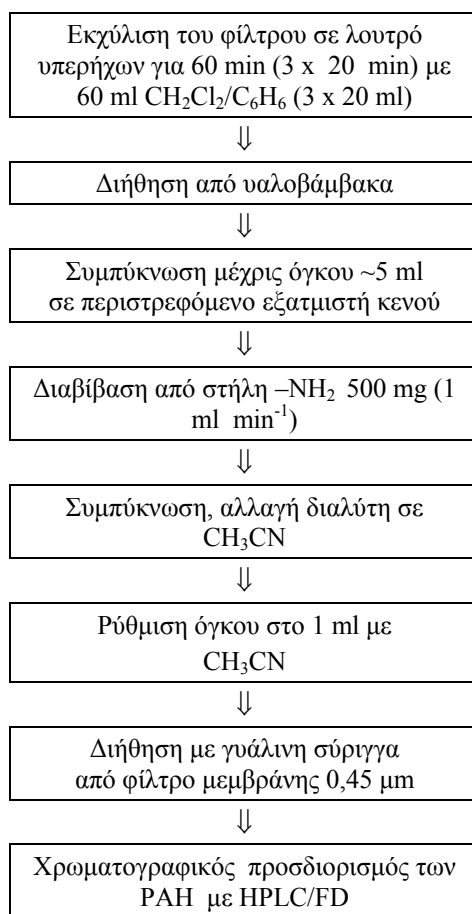
Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου

Η μέθοδος που αναπτύχθηκε δίνει τη δυνατότητα του ταχύτατου και αποτελεσματικού προσδιορισμού του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στη σωματιδιακή ύλη περιβαλλοντικών δειγμάτων. Οι αναλύσεις είναι απλές και πραγματοποιούνται χωρίς ιδιαίτερες απαιτήσεις σε εργαστηριακό εξοπλισμό. Υπάρχει η δυνατότητα ανάλυσης περίπου 25 δειγμάτων ημερησίως, ενώ τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι σχετικά

χαμηλού κόστους. Η ποιότητα των αποτελεσμάτων είναι συγκρίσιμη με αυτή των οργάνων ανάλυσης άνθρακα. Η ανάδευση κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης εξασφαλίζει την επαναληψιμότητα των τιμών. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου είναι $0,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $0,54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για τον οργανικό και τον στοιχειακό άνθρακα, αντίστοιχα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος είναι κατάλληλη για δείγματα που λαμβάνονται σε φίλτρα από υαλονήματα. Δείγματα με υψηλά επίπεδα χλωριούχων οδηγούν σε υπερεκτίμηση της ανθρακικής ύλης. Επίσης, η συντήρηση των φίλτρων στη ψύξη μπορεί να οδηγήσει σε σφάλματα κατά τον προσδιορισμό. Η ακρίβεια της μεθόδου είναι $\pm 7\%$ για τον οργανικό άνθρακα και $\pm 21\%$ για τον στοιχειακό. Η ακρίβεια των αποτελεσμάτων μπορεί να αυξηθεί με αύξηση της επιφάνειας του φίλτρου που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό.

B3. Μέθοδος προσδιορισμού PAH

Για τον προσδιορισμό των PAH σε σωματίδια από εκπομπές κινητήρων αρχικά είναι απαραίτητη η ανάκτηση των ενώσεων από το μέσο συλλογής (Teflon coated fiber glass filters), η οποία επιτυγχάνεται με εκχύλιση των φίλτρων με οργανικούς διαλύτες σε λουτρό υπερήχων. Η ακριβής πειραματική διαδικασία δίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Σχήμα 1. Μέθοδος επεξεργασίας φίλτρων για εκχύλιση και προσδιορισμό PAH

Στη συνέχεια οι PAH προσδιορίζονται στα εκχυλίσματα με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης με προγραμματιζόμενη φθορισμομετρική ανίχνευση (HPLC/FD). Οι ενώσεις που προσδιορίζονται είναι οι εξής: Ναφθαλίνιο (Np), Ακεναφθένιο (Ac), Φλουορένιο (F), Φαινανθρένιο (Pg), Ανθρακένιο (An), Φλουορανθένιο (Fl), Πυρένιο (Py), Τριφαινυλένιο (Tph), Βενζο[α]ανθρακένιο (B[a]An), Χρυσένιο (Chry), Βενζο[e]πυρένιο (B[e]Py), Βενζο[b]φλουορανθένιο (B[b]Fl), Βενζο[k]φλουορανθένιο (B[k]Fl), Βενζο[α]πυρένιο (B[a]Py), Διβενζο[α, h]ανθρακένιο (dB[a,h]An), Βενζο[ghi]περυλένιο (B[ghi]Pe), Ίνδενοπυρένιο (IPy) και Κορονένιο (Cor). Πρέπει να σημειωθεί ότι από τους 16 PAH, που χαρακτηρίζονται από την US EPA ως ρύποι άμεσης προτεραιότητας, το Ακεναφθυλένιο παρουσιάζει πολύ χαμηλό φυσικό φθορισμό σε σχέση με τους υπόλοιπους PAH. Για το λόγο αυτό εξαιρέθηκε από τον προσδιορισμό. Οι ενώσεις B[e]Py, Tph και Cor, αν και δεν συγκαταλέγονται στους ρύπους άμεσης προτεραιότητας, προστέθηκαν στις ενώσεις-στόχους γιατί χρησιμοποιούνται πολύ συχνά ως ενώσεις αναφοράς.

Οι χρωματογραφικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω:

Στήλη:	Hypersil Green PAH (100 x 4,6 mm), μέγεθος σωματιδίων 5 μm , μέγεθος πόρων 120 Å				
Κινητή φάση:	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$				
Πρόγραμμα παροχής διαλυτών:	Χρόνος (min)	0	5	25	35
	% CH_3CN (v/v)	50	50	100	100
Χρόνος ισορροπίας:	10 min				
Θερμοκρασία:	30° C				
Εγχυόμενος όγκος:	20 μl				
Ταχύτητα ροής:	1,5 ml min^{-1}				
Πρόγραμμα φθορισμομετρικού ανιχνευτή					
Χρόνος (min):	0	10,5	12,8	18,2	24,7
Μήκος κύματος διέγερσης (nm):	250	240	265	290	300
Μήκος κύματος εκπομπής (nm):	345	425	380	430	500

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ – Όχημα και μετρητική εγκατάσταση



Εικόνα 22. Άποψη οχήματος και γραμμής ολικής δειγματοληψίας



Εικόνα 23. Διαμόρφωση Προκαταλύτης+Φίλτρο σωματιδίων



Εικόνα 24. Εγκατάσταση δειγματολήπτη μεγάλου όγκου



Εικόνα 25. Ακροσωλήνια δειγματοληψίας για φίλτρα 47 mm

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] DEKATI Ltd. (2001). Sampling automotive exhaust with a thermodenuder. Dekati Ltd. Technical Note.
- [2] Vouitsis, E., Ntziachristos, L., & Samaras, Z. (2005). Modelling of diesel exhaust aerosol during laboratory sampling. *Atmospheric Environment* **39**, pp. 1335-1345.

Ο Επιστημονικός Υπεύθυνος του Υποέργου

Γεώργιος Μήλτσιος
Δρ. Μηχανολόγος Μηχανικός
Καθηγητής