

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ
ΧΗΜΕΙΑΣ**



**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
“ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ”**

Μετρήσεις αμινών στην ατμόσφαιρα

ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΠΟΥΛΟΥ ΓΕΩΡΓΙΑ

Υπεύθυνη Καθηγήτρια: ΚΑΝΑΚΙΔΟΥ ΜΑΡΙΑ

Ηράκλειο 2018

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε από τον Οκτώβριο του 2016 ως τον Ιούλιο του 2018 στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης σε συνεργασία με το εργαστήριο Ποιοτικού Ελέγχου της ατμόσφαιρας του Ινστιτούτου Μετεωρολογίας της Φινλανδίας (Finnish Meteorological Institute) στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Καθηγήτριά μου κα. Κανακίδου Μαρία για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την εργασία μου στο εργαστήριό της και για την αμέριστη συμπαράστασή της.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω την συνεργάτη μας Καθηγήτρια Hakola Hannele από το Ινστιτούτο Μετεωρολογίας της Φινλανδίας καθώς και τα μέλη του εργαστηρίου Ποιοτικού Ελέγχου της ατμόσφαιρας για την πραγματοποίηση της πρακτικής μου στα πλαίσια του Erasmus⁺ και για τη συμμετοχή μου στις μετρήσεις αμινών στο Μετεωρολογικό Σταθμό SMEAR II της Φινλανδίας.

Ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής, Δρ. Περγαντή Σπυρίδων και Δρ. Μιχαλόπουλο Νικόλαο Καθηγητές του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης που δέχτηκαν να συμμετέχουν στην κρίση της Μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Επίσης οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών για το ευχάριστο κλίμα που επικρατούσε όλα αυτά τα χρόνια, ενώ ευχαριστώ ιδιαίτερα την υποψήφια Διδάκτορα Τζιτζικαλάκη Ευαγγελία αλλά και τους ερευνητές Κουβαράκη Α. και Κουβαράκη Γ. για τη βοήθεια και τη συμπαράσταση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Ακόμα θα ήθελα να εκφράσω τη βαθιά μου ευγνωμοσύνη στην οικογένειά μου και στους φίλους μου για την δύναμη που μου δίνουν καθημερινά και για τη παρότρυνση να συνεχίσω ώστε να πετύχω τους στόχους μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|--|----|
| Περίληψη | 3 |
| Abstract | 4 |
| 1. Εισαγωγή | 5 |
| 1.1 Κατηγοριοποίηση σωματιδίων | 7 |
| 1.2 Σχηματισμός σωματιδίων στην ατμόσφαιρα | 9 |
| 1.3 Οργανικά αερολύματα | 11 |
| 1.4 Πειραματικές προσεγγίσεις για το προσδιορισμό συγκεντρώσεων αμινών στηνατμόσφαιρα | 14 |
| 1.5 Αντιδράσεις αμινών στην αέρια φάση | 16 |
| 1.6 Σκοπός της μελέτης | 22 |
| 2. Βελτιστοποίηση της μεθόδου | 23 |
| 2.1 Χρωματογραφία | |
| 2.1.α Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης | 24 |
| 2.1.β Φασματομετρία μάζας | 25 |
| 2.2 Πειραματικό μέρος | 27 |
| 2.3 Πρότυπα διαλύματα | |
| 2.3.α Πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν για τις πρότυπες καμπύλες | 28 |
| 2.3.β Πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν για εκχυλίσες από φίλτρα | 30 |
| 2.4 Πρότυπες καμπύλες | 31 |
| 2.5 Επαναληψιμότητα | 33 |
| 2.6 Λευκό (blank) | 36 |
| 2.7 Βελτιστοποίηση της μεθόδου | 37 |
| 3. Συμπεράσματα τεχνικής δειγματοληψίας και ανάλυσης αμινών με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης συζευγμένη με φασματομετρία μάζας | |
| 3.1 Περιγραφή της βέλτιστης τεχνικής | 50 |
| 3.2 Μέτρηση δείγματος από Φινοκαλιά | 50 |
| 4. Μετρήσεις αμινών στο Μετεωρολογικό Σταθμό SMEAR II της Φινλανδίας | |
| 4.1 Οργανολογία και πειραματική διαδικασία | 53 |
| 4.2 Αποτελέσματα | 55 |
| 4.3 Σύγκριση των δύο μεθόδων | 62 |
| 5. Προτάσεις για το μέλλον σχετικά με τη τεχνική δειγματοληψίας και ανάλυσης αμινών με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης συζευγμένη με φασματομετρία μάζας | 64 |
| 6. Παράρτημα αποτελεσμάτων | 65 |
| 7. Βιβλιογραφία | 83 |

Περίληψη

Οι αμίνες απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Λόγου χάρη αλειφατικές και αρωματικές αμίνες παράγονται από την κτηνοτροφία και από τη βιομηχανία αντίστοιχα. Φαίνεται πως διαδραματίζουν ένα σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό νέων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (New Particle Formation) επειδή μπορούν να σταθεροποιήσουν μοριακά cluster που περιέχουν θειικό οξύ και νερό.

Στη παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα υαλοβάμβακα εμβαπτισμένα με φωσφορικό οξύ για τη παγίδευση των αμινών της αέριας φάσης ως αμινικά άλατα στηριζόμενη στην αντίδραση εξουδετέρωσής τους. Για την ανίχνευση και τη ποσοτικοποίηση των ενώσεων που βρίσκονταν στα δείγματα χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της υγρής χρωματογραφίας συζευγμένη με φασματομετρία μάζας. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στον Μετεωρολογικό σταθμό του Πανεπιστημίου Κρήτης στη Φινοκαλιά Λασιθίου (35°20'N, 25°40'E, 250m).

Οι αλκυλαμίνες που αναλύθηκαν είναι η Αιθυλαμίνη (EA), η Διμεθυλαμίνη (DEA), η Τριμεθυλαμίνη (TMA), η Προπυλαμίνη (PA), η Διαιθυλαμίνη (DEA) και η Τριαιθυλαμίνη (TEA). Προκαταρκτικά πειράματα δείχνουν πως η Διαιθυλαμίνη και η Τριαιθυλαμίνη βρίσκονται σε αφθονία στα δείγματα.

Μετρήσεις αμινών στην αέρια και σωματιδιακή φάση πραγματοποιήθηκαν επίσης με το όργανο MARGA-MS (Measuring AeRosols and Gases in Ambient Air) συζευγμένο με φασματόμετρο μάζας (Mass Spectrometer) στο περιβαλλοντικό σταθμό του Πανεπιστημίου του Ελσίνκι στη Hygatiälä, νότια της Φινλανδίας (61° 510 B, 24° 170 A, 180 m) στα πλαίσια του προγράμματος Erasmus⁺. Οι αλκυλαμίνες που αναλύθηκαν είναι η Μεθυλαμίνη (MA), η Διμεθυλαμίνη (DMA), η Τριμεθυλαμίνη (TMA), η Τριαιθυλαμίνη (TEA), η Αιθυλαμίνη (EA), η Διαιθυλαμίνη (DEA), και η Προπυλαμίνη (PA).

Abstract

Amines are emitted in the atmosphere by a wide range of natural and anthropogenic sources. For instance, aliphatic and aromatic amines produced by animal husbandry and industrial operations respectively. They play a key role in new particle formation (NPF) because they can form stable molecular clusters involving sulfuric acid and water.

In the present work, gas – phase amines were trapped as salts in glass wool filters impregnated with phosphoric acid. The samples were analyzed by Liquid Chromatography - Mass Spectrometry (LC-MS) for the detection and quantification of low molecular weight alkylamines. The sampling took place at environmental research station of University of Crete at Finokalia (35°20'N, 25°40'E, 250m).

The alkylamines of interest are Ethylamine (EA), Dimethylamine (DMA), Trimethylamine (TMA), Propylamine (PA), Diethylamine (DEA) and Triethylamine (TEA). Primary experiments indicate the presence of Diethylamine (DEA) and Triethylamine (TEA) as the most abundant.

Alkylamines were measured in a boreal forest air in Finland (Hyytiälä 61° 51'0" B, 24° 17'0" A, 180 m) using an online ion chromatograph (instrument for measuring AeRosols and Gases in Ambient Air – MARGA) connected to mass spectrometer (MS). The MARGA – MS method was able to detect and separate seven different amines both in gas and particle phases such as Methylamine (MA), Dimethylamine (DMA), Trimethylamine (TMA), Ethylamine (EA), Diethylamine (DEA), and Propylamine (PA). This study was held in an internship with Erasmus+ student exchange programme.

1. Εισαγωγή

Τα περιβαλλοντικά προβλήματα έχουν απασχολήσει συχνά, και σε μεγάλο βαθμό ιδιαίτερα κατά τα τελευταία χρόνια, τις κυβερνήσεις των κρατών, τους αρμόδιους επιστήμονες αλλά και την κοινή γνώμη, καθιστώντας απαραίτητη μια αλλαγή στον τρόπο θεώρησης της εφαρμοζόμενης περιβαλλοντολογικής πολιτικής. Στόχος είναι η προστασία του περιβάλλοντος αλλά και της ανθρώπινης υγείας.

Η ατμόσφαιρα της Γης εκτείνεται σε ύψος περίπου 500 χιλιομέτρων από την επιφάνειά της. Διαχωρίζεται σε ατμοσφαιρικά στρώματα τη τροπόσφαιρα, τη στρατόσφαιρα, τη μεσόσφαιρα και την ιονόσφαιρα (εικόνα 1).



Εικόνα 1. Η ατμόσφαιρα της γης (πηγή:

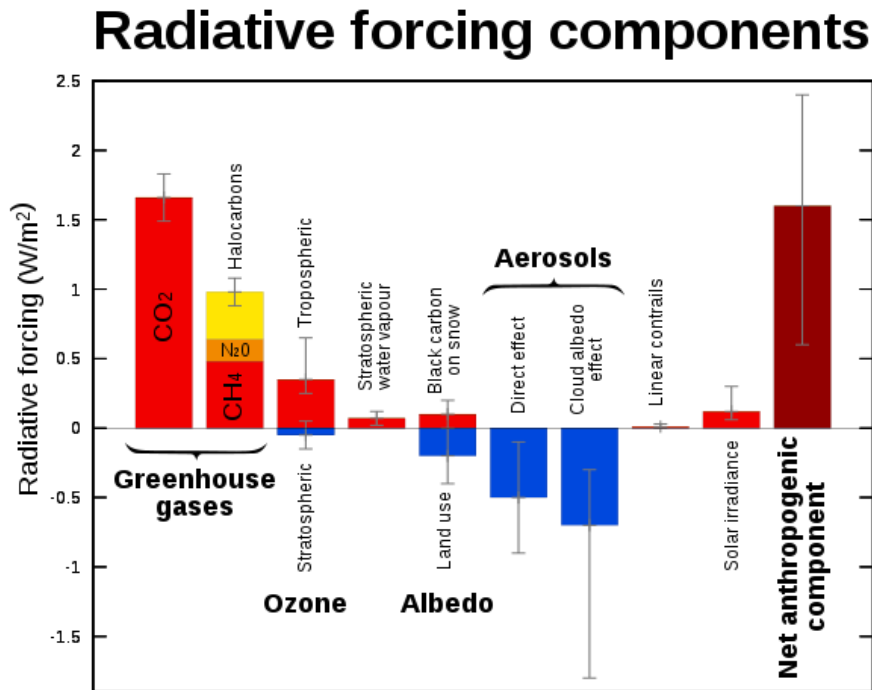
http://forecastweather.gr/site_data/articles/2016030515262079.jpg).

Ο ατμοσφαιρικός αέρας αποτελεί μίγμα πολλών αερίων, με κύρια το άζωτο (N_2) και το οξυγόνο (O_2).¹⁰ Εκτός αυτών υπάρχουν και υδρατμοί από την εξάτμιση των επιφανειακών υδάτων και την αναπνοή των φυτών αλλά και κάποια άλλα αέρια σε ιχνοποσότητες (trace gases) όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το όζον (O_3), το μεθάνιο (CH_4), το αργό (Ar), τα οξείδια του αζώτου (NO_x) και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Αυτά βρίσκονται σε φυσική αφθονία στην ατμόσφαιρα αλλά έχει παρατηρηθεί αύξηση της συγκέντρωσής τους λόγω των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.

Οι ρύποι που απελευθερώνονται από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες επηρεάζουν το κλίμα του πλανήτη μας. Ορισμένα αέρια έχουν θετικό αποτέλεσμα θερμαίνοντας τον πλανήτη μας ενώ τα αερολύματα συνολικά επιδρούν αρνητικά ψύχοντας τον πλανήτη μας.

Ως αερόλυμα χαρακτηρίζεται ένα εναιώρημα λεπτόκοκκων στερεών σωματιδίων ή υγρών σταγονιδίων στην ατμόσφαιρα της γης. Τα αιωρούμενα σωματίδια απορροφούν ή σκεδάζουν την ηλιακή ακτινοβολία και ανάλογα με τις ιδιότητές τους προκαλούν ψύξη ή θέρμανση της ατμόσφαιρας. Για παράδειγμα ο μαύρος άνθρακας έχει την ικανότητα να απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία και ως εκ τούτου να προκαλεί θέρμανση της ατμόσφαιρας. Συνηθέστερα σωματίδια που αποτελούνται από θειικά και οργανικά συστατικά προκαλούν ψύξη της ατμόσφαιρας (άμεση επίδραση) καθώς σκεδάζουν την

ηλιακή ακτινοβολία πίσω στο διάστημα ενώ ταυτόχρονα δρουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων (έμμεση επίδραση).^{2,3}



Εικόνα 2. Στη παραπάνω εικόνα παρατηρούμε την ενεργειακή διαταραχή για την περίοδο 1750 μέχρι σήμερα στο πάνω μέρος της ατμόσφαιρας από τα ατμοσφαιρικά συστατικά που απορροφούν ή σκεδάζουν ακτινοβολία. Τα θερμοκηπικά αέρια διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, αλογονάνθρακες, υποξείδιο του αζώτου, τροποσφαιρικό όζον και υδρατμοί στη στρατόσφαιρα προκαλούν θέρμανση της ατμόσφαιρας ενώ τα αερολύματα προκαλούν ψύξη εκτός από τον μαύρο άνθρακα που προκαλεί θέρμανση.³

Τα σωματίδια δρουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων (cloud condensation nuclei, CCN) στην επιφάνεια των οποίων μπορεί να συμπυκνωθεί νερό και να ακολουθήσει ο σχηματισμός σταγόνων σύννεφων (cloud droplets). Φυσικής προέλευσης αερολύματα θειικά, θαλάσσια σωματίδια (sea salt) και άλατα αμμωνίου δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων. Ο μολυσμένος αέρας περιέχει μεγάλες συγκεντρώσεις υδατοδιαλυτών σωματιδίων. Τα σταγονίδια (droplets) σύννεφων και κάνουν τα σύννεφα πολύ πιο λαμπερά και τους προσδίδουν μεγαλύτερη ανακλαστικότητα. Το φαινόμενο αυτό το οποίο καλείται “cloud albedo effect” έχει ως αποτέλεσμα η ηλιακή ακτινοβολία λόγω της ανακλαστικότητας των σύννεφων να μην φθάνει όλη 3στην επιφάνεια της γης με αποτέλεσμα ο πλανήτης γη να ψύχεται.²⁻⁴

Παράλληλα τα σωματίδια επιδρούν αρνητικά στην ανθρώπινη υγεία. Τα μικρά σωματίδια PM_{2.5} δεν απομακρύνονται από το αναπνευστικό σύστημα με αποτέλεσμα να εισέρχονται μέσω της αναπνευστικής οδού στον ανθρώπινο οργανισμό, στους πνεύμονες και στη κυκλοφορία του αίματος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το “smog event”

που συνέβη στο Λονδίνο το 1952 και το οποίο ήταν υπεύθυνο για το θάνατο χιλιάδων ανθρώπων.⁵ Σύμφωνα με τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας, η έκθεση του ανθρώπου σε υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων μπορεί να επιφέρει δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Σε παγκόσμιο επίπεδο το 3% των καρδιοαναπνευστικών και το 5% του καρκίνου του πνεύμονα οφείλονται στην έκθεση σε σωματίδια ενώ περίπου 4 στους 5 πρόωρους θανάτους ετησίως οφείλονται στην έκθεση σε υψηλά επίπεδα σωματιδίων.⁶ Πολλά από τα συστατικά των σωματιδίων είναι ήδη γνωστό ότι είναι τοξικά όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες που είναι καρκινογόνοι και τα μέταλλα. Επίσης τα αυξημένα ποσοστά θνησιμότητας έχουν συσχετιστεί με τις υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων στην ατμόσφαιρα ήδη από το 1993.⁷

1.1 Κατηγοριοποίηση σωματιδίων

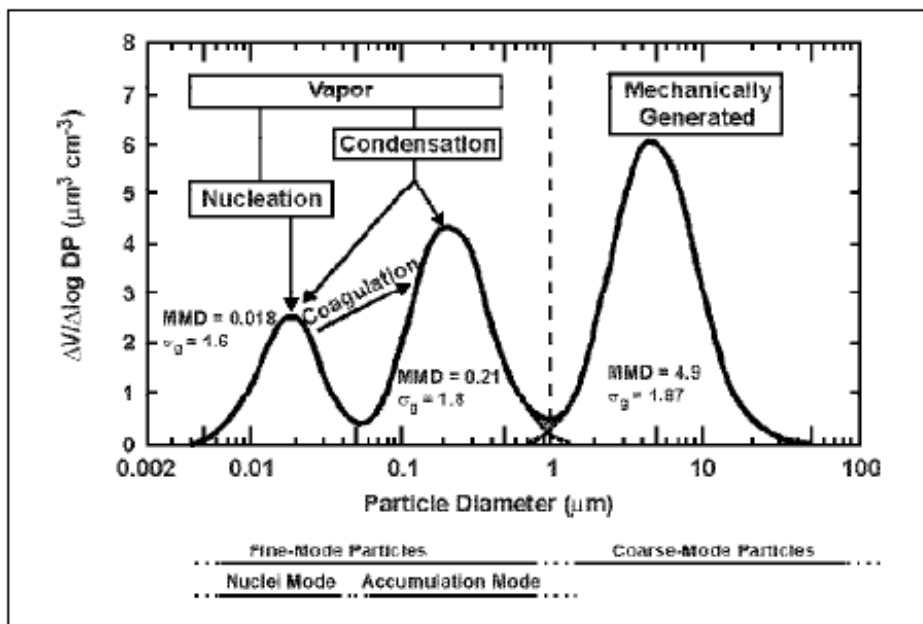
Τα σωματίδια ανάλογα με τη πηγή προέλευσής τους μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο ευρύτερες ομάδες, στα πρωτογενή και δευτερογενή σωματίδια. Τα πρωτογενή είναι αυτά που εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα (π.χ. από καύσεις) ενώ τα δευτερογενή σωματίδια δημιουργούνται από φυσικές ή χημικές διεργασίες στην ατμόσφαιρα (π.χ. προσκόλληση σε κάποιον ρυπαντή όπως το SO₂).²

Τα σωματίδια γενικά με βάση τη διάμετρό τους κατηγοριοποιούνται σε δύο κύριες κατηγορίες τα λεπτά fine σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 2,5μm και τα αδρά coarse σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 2,5μm. Οι δύο κατηγορίες έχουν διαφορετικές φυσικές, χημικές και οπτικές ιδιότητες ενώ ταυτόχρονα η προέλευσή τους είναι διαφορετική.^{3,4} Υπάρχουν όμως και οι πυρήνες συμπύκνωσης Aitken με διάμετρο μικρότερη από 0,1μm. Τα σωματίδια απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα με ξηρή ή υγρή εναπόθεση. Παράλληλα όσο αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων τόσο αυξάνεται και η πιθανότητα να κατακρημνιστούν προς το έδαφος λόγω βαρύτητας.²

Τα αδρά σωματίδια σχηματίζονται από φυσικές διεργασίες όπως θραύση μεγαλύτερων σωματιδίων σε μικρότερα. Όσο τα σωματίδια γίνονται μικρότερα απαιτείται ολοένα και μεγαλύτερη ενέργεια για να πραγματοποιηθεί η περαιτέρω θραύση τους. Οι πηγές των αδρών σωματιδίων είναι η σκόνη από το έδαφος, η σκόνη από μη ασφαλοστρωμένους δρόμους που σηκώνεται και μεταφέρεται με τον αέρα, η σκόνη από κατεδάφιση κτιρίων και δημιουργία θαλάσσιων σωματιδίων μέσω αποκόλλησης σταγονιδίων νερού από τα επιφανειακά νερά. Παράλληλα γύρη, μούχλα, έντομα που συμπαρασύρονται με τον αέρα βρίσκονται ακόμα στα χονδρόκοκκα σωματίδια. Ο χρόνος ζωής τους είναι από μερικά λεπτά έως αρκετές ώρες και μπορούν να ταξιδεύουν αποστάσεις μεγαλύτερες από 1 – 10Km. Τα περισσότερα αδρά coarse σωματίδια δεν είναι διαλυτά ούτε υγροσκοπικά (π.χ. εκτός από τα θαλάσσια σωματίδια που είναι διαλυτά, αδρά και υγροσκοπικά).⁴ Επίσης υπάρχουν και τα supercoarse σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 10μm.

Από την άλλη πλευρά τα λεπτά fine σωματίδια σχηματίζονται είτε από αέρια είτε από άμεσες εκπομπές ανθρωπογενούς προέλευσης όπως οι καύσεις ορυκτών καυσίμων και βιομάζας. Ενώσεις οι οποίες έχουν χαμηλή τάση ατμών βρίσκονται στην αέρια φάση στην

ατμόσφαιρα είτε επειδή εξατμίζονται εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών είτε επειδή παράγονται μέσω αντιδράσεων που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα. Στη παρακάτω εικόνα 3 φαίνεται η διαδικασία της πυρηνοποίησης και της ανάπτυξης των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Κατά τη διαδικασία της πυρηνοποίησης σχηματίζονται πολύ μικρά σωματίδια από αέρια χαμηλής πιητικότητας. Στη συνέχεια ακολουθεί η ανάπτυξη των σωματιδίων (growth) η οποία γίνεται είτε με συσσωμάτωση (coagulation) δύο μικρότερων σωματιδίων προς σχηματισμό ενός μεγαλύτερου σωματιδίου είτε με συμπύκνωση επάνω στην επιφάνεια ήδη υπάρχοντων σωματιδίων. Η συσσωμάτωση εξαρτάται από τον αριθμό και τη ταχύτητα των σωματιδίων ενώ η συμπύκνωση εξαρτάται από την επιφάνεια των σωματιδίων. Αυτοί οι παράμετροι θέτουν ένα περιορισμό ως προς το μέγεθος των λεπτών σωματιδίων το οποίο τελικά δε ξεπερνά το $1\mu\text{m}$ (0,1-1 μm accumulation mode).⁴



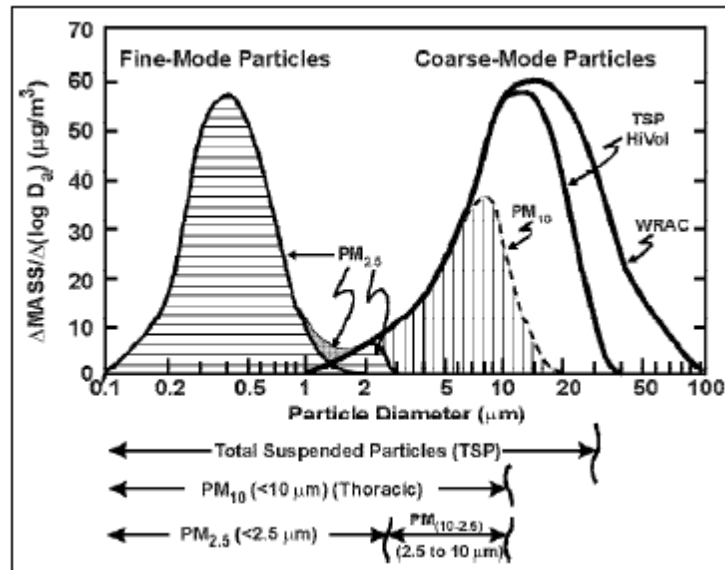
Εικόνα 3. Μία τυπική κατανομή μεγέθους των σωματιδίων στην οποία φαίνονται οι μηχανισμοί πυρηνοποίησης, συμπύκνωσης και συσσωμάτωσης.⁴

Δευτερογενή λεπτά σωματίδια μπορούν να σχηματιστούν από τη μετατροπή αέριων σε σωματίδια (gas to particle conversion). Παράδειγμα αποτελεί η οξείδωση του διοξειδίου του θείου σε θειικό οξύ το οποίο σχηματίζει υπέρλεπτα σωματίδια μετά από συσσωμάτωση καθώς και με συμπύκνωση μορίων H_2SO_4 πάνω σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια. Επίσης η χημική μετατροπή αερίων σε αέρια προϊόντα μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ενώσεων χαμηλότερης τάσης ατμών που να κατανομηθούν μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Παράδειγμα αυτής της κατηγορίας αποτελεί η οξείδωση NO_2 σε HNO_3 το οποίο αντιδρά με την αμμωνία και σχηματίζει νιτρικό αμμώνιο (NH_4NO_3). Στην ατμόσφαιρα μπορούν να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις εξουδετέρωσης μεταξύ όξινων αερίων ρύπανσης (HNO_3 , SO_2) και βάσεων (CaCO_3) από φυσικές πηγές (π.χ. το έδαφος) και να οδηγήσουν στο σχηματισμό αλάτων πάνω σε αδρά σωματίδια.⁴

Οι πηγές από τις οποίες προέρχονται τα λεπτά σωματίδια μπορεί να είναι είτε φυσικής (π.χ. ισοπρένιο και τερπένια που παράγονται από τα φυτά) είτε ανθρωπογενούς προέλευσης. Επίσης τα συστατικά από τα οποία αποτελούνται τα λεπτά σωματίδια μπορεί

να είναι είτε πρωτογενούς είτε δευτερογενούς προέλευσης. Πηγές προέλευσης λεπτών σωματιδίων αποτελούν οι καύσεις ορυκτών καυσίμων (βενζίνης, πετρελαίου, λιγνίτη, κάρβουνου, ξύλου). Ο χρόνος ζωής τους είναι από μέρες έως εβδομάδες και επομένως μπορούν να ταξιδέψουν σε μεγάλες αποστάσεις της τάξης των 100 – 1000Km. Είναι διαλυτά σε μεγάλο βαθμό και υγροσκοπικά.⁴

Παράλληλα ο διαχωρισμός των σωματιδίων με βάση τη διάμετρό τους σε PM_{10} , $PM_{2.5}$ και PM_{10} αφορά σωματίδια με ξηρή διάμετρο μικρότερη των 1, 2,5 και 10 μm αντίστοιχα.



Εικόνα 4. Κατανομή μάζας μεγέθους (mass size distribution $\mu g/m^3$) προς τη διάμετρο των (μm) λεπτών και αδρών σωματιδίων.⁴

Τα αερολύματα στην τροπόσφαιρα περιέχουν νιτρικά, χλωρικά, θειικά ιόντα, ίχνη μετάλλων, νερό και ένα κλάσμα από οργανικό, μαύρο ή στοιχειακό άνθρακα. Το νερό βρίσκεται σε αφθονία στην ατμόσφαιρα καθώς σε πολλές περιοχές η σχετική υγρασία είναι υψηλότερη από 80% ενώ παράλληλα αποτελεί το κύριο στοιχείο των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα καθώς συνεισφέρει στο σχηματισμό των σταγόνων και των συννέφων.

1.2 Σχηματισμός σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

Η διαδικασία της πυρηνοποίησης είναι υπεύθυνη για το σχηματισμό των πυρήνων των μικρότερων σωματιδίων (<1nm) από τη μετατροπή αερίων σε σωματίδια (gas-particle conversion). Κατά τη διαδικασία της πυρηνοποίησης το σύστημα βρίσκεται σε μία θερμοδυναμικά ασταθή κατάσταση. Ο σχηματισμός των νέων πυρήνων είναι μη αναστρέψιμος κατά την πυρηνοποίηση. Φυσικά ο κύριος παράγοντας που επιδρά στη συμπύκνωση των ατμών είναι κυρίως η θερμοκρασία, η οποία επηρεάζει τη τάση ατμών των ουσιών. Υπάρχουν διάφορες προσεγγίσεις οι οποίες προσπαθούν να παραμετροποιήσουν

την πολυπλοκότητα των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη πυρηνοποίηση και στηρίζονται στα αποτελέσματα διάφορων ερευνών. Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν ορισμένες από αυτές τις διαδικασίες.

- **Θερμοδυναμικά ελεγχόμενη πυρηνοποίηση**

Σύμφωνα με τη στατιστική φυσική, το σύστημα μετά το πέρας αρκετής ώρας και αφού βρίσκεται σε εξέλιξη η πυρηνοποίηση, έρχεται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Το κρίσιμο σημείο όπου η συμπύκνωση πραγματοποιείται κάτω από θερμοδυναμικά ελεγχόμενες συνθήκες δίνεται από τη κατανομή Gibbs:

$$W \propto \exp\left[-\frac{H(p, q)}{kT}\right]$$

Όπου p, q είναι συντεταγμένες της χαμιλτονιανής H , η χαμιλτονιανή είναι σε Joules, k η σταθερά Boltzman σε J/K και T η θερμοκρασία σε K. Η χαμιλτονιανή είναι αμετάβλητη πράγμα που σημαίνει ότι όλες οι σχετικές συναρτήσεις εξαρτώνται από τις διαφορές των αντίστοιχων χωρικών μεταβλητών.

Στη θερμοδυναμική ισορροπία τα μόρια που βρίσκονται στην αέρια φάση πρέπει να αλληλεπιδράσουν μεταξύ τους, με δυνάμεις ισχυρές και ικανές να τα κρατήσουν συνδεδεμένα στον πυρήνα (cluster) που έχει σχηματιστεί από την πυρηνοποίηση. Για να συμβεί αυτό το σενάριο είναι απαραίτητο να βρεθεί η ελεύθερη ενέργεια που θα κρατήσει τα μόρια συνδεδεμένα στο πυρήνα. Εύκολα μπορούμε να υποθέσουμε ότι αυτή η ενέργεια ισοδυναμεί με την ενέργεια που απελευθερώνεται κατά τη διαδικασία της συμπύκνωσης (gas-particle condensation) του πυρήνα. Αυτή η υπόθεση είναι λογική στη περίπτωση των μεγάλων σε μέγεθος αερολυμάτων. Εύκολα όμως αμφισβητείται για μικρού μεγέθους πυρήνες όπου η ενέργεια που απελευθερώνεται δεν είναι επαρκής για το σχηματισμό ενός πυρήνα.

Ο ρυθμός πυρηνοποίησης δηλαδή ο ρυθμός με τον οποίο οι ατμοί συμπυκνώνονται για να σχηματίσουν το πυρήνα μπορεί να περιγραφεί με τη παρακάτω κινητική:

$$J = Z_c * \exp\left(-\frac{G}{kT}\right)$$

Όπου Z_c είναι η ροή των ατμών (flux of vapors) σε cm^2/sec , G η ενέργεια σχηματισμού σε Joules, T η θερμοκρασία σε K και k η σταθερά Boltzman σε J/K.

Υπάρχουν πολλά μοντέλα που προσπαθούν να περιγράψουν τη θερμοδυναμικά ελεγχόμενη πυρηνοποίηση στηριζόμενα στις μακροσκοπικές ιδιότητες του συστήματος όμως δεν είναι όλες οι διεργασίες πυρηνοποίησης θερμοδυναμικά ελεγχόμενες.¹

- **Κινητικά ελεγχόμενη πυρηνοποίηση**

Τα κενά που αφήνει η θεωρία της θερμοδυναμικά ελεγχόμενης πυρηνοποίησης έρχεται να καλύψει άλλο ένα φαινόμενο αυτό η κινητικά ελεγχόμενη πυρηνοποίηση. Ουσιαστικά για να αναπτυχθεί ο πυρήνας κατά τη διαδικασία της πυρηνοποίησης, σύμφωνα με τη κινητικά ελεγχόμενη πυρηνοποίηση χρειάζεται αρχικά να γίνει σύγκρουση δύο μορίων που βρίσκονται στην αέρια φάση και να προκύψει ένα διμερές μόριο (κρίσιμος πυρήνας). Αυτό το μόριο μπορεί να αναπτυχθεί περαιτέρω και να σχηματίσει ένα τριμερές κτλ μόριο εφόσον το προηγούμενο του (διμερές κλπ) είναι σταθερό. Ο σχηματισμός του διμερούς απαιτεί τη παρουσία ενός τρίτου σώματος το οποίο θα αφαιρεί τη περίσσεια ενέργειας που προκύπτει από το σχηματισμό του πυρήνα και θα σταθεροποιεί το σύστημα.

Η κινητική προσέγγιση επιτρέπει το σχηματισμό μικτών πυρήνων δηλαδή πυρήνων που να προέρχονται τόσο από ατμούς από την προς συμπύκνωση ουσία όσο και από ατμούς από το φέρον αέριο. Όμως σε αυτού του είδους τους πυρήνες όταν το κρίσιμο διμερές σχηματιστεί και αναπτυχθεί αρκετά ώστε να φτάσει σε ένα θερμοδυναμικά ελεγχόμενο μέγεθος, τότε οι ατμοί της προς συμπύκνωσης ουσίας αλλά και το φέρον αέριο τείνουν να βρίσκονται σε μια ισορροπία με τη σωματιδιακή φάση. Τα δευτερογενή ατμοσφαιρικά αερολύματα σχηματίζονται στις περισσότερες περιπτώσεις με τη κινητικά ελεγχόμενη πυρηνοποίηση.¹

- **Πυρηνοποίηση επαγόμενη από ιόντα**

Ο ρόλος των ιόντων στο σχηματισμό αερολυμάτων είναι πολύ σημαντικός. Είναι ευρέως γνωστό ότι η κοσμική ακτινοβολία παράγει ιόντα τα οποία μπορούν να αποτελέσουν πυρήνες για το σχηματισμό και την ανάπτυξη σωματιδίων. Κατά τη διεργασία αύξησης μεγέθους (growing process) οι φορτισμένοι αυτοί πυρήνες εξελίσσονται σχηματίζοντας ουδέτερα αλλά και φορτισμένα σωματίδια. Ο ρυθμός πυρηνοποίησης με τον οποίο σχηματίζονται σωματίδια επαγόμενα από ιόντα που παράγονται από την κοσμική ακτινοβολία είναι αρκετός για να εξηγήσει το ρυθμό με τον οποίο παράγονται σωματίδια σε αγροτικές περιοχές.¹

1.3 Οργανικά αερολύματα

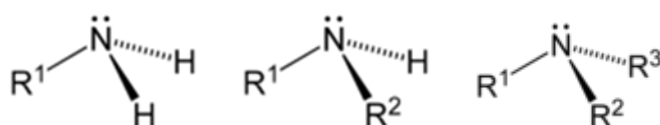
Οι οργανικές ενώσεις βρίσκονται σε αφθονία στη κατώτερη τροπόσφαιρα, αποτελούν ένα σημαντικό κλάσμα των αερολυμάτων και το 20-90% της συνολικής τους μάζας.^{3,8} Τα οργανικά αερολύματα είτε εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα στη σωματιδιακή φάση ως πρωτογενή οργανικά αερολύματα (primary organic aerosols POA) είτε σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα δευτερογενή οργανικά σωματίδια μέσω της μετατροπής "gas particle conversion". Σύμφωνα με τη τελευταία διαδικασία, που αποτελεί και το κύριο μηχανισμό σχηματισμού δευτερογενών σωματιδίων, οργανικοί ατμοί αντιδρούν παρουσία των οξειδωτικών της ατμόσφαιρας (O_3 , NO_3 , OH) και σχηματίζουν λιγότερο πτητικές οργανικές ενώσεις που βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ σωματιδιακής και αέριας φάσης.⁹

Οι κύριες πηγές για την εκπομπή λεπτών πρωτογενών οργανικών αερολυμάτων είναι οι καύσεις πετρελαίου λιγνίτη και βενζίνης, καύσεις βιομάζας, καύσεις ξύλων αλλά και

φυσικού αερίου. Οργανικά αερολύματα φυσικής προέλευσης εκπέμπονται επίσης από τα οικοσυστήματα (υπολείμματα φυτών, κήροι, βακτήρια, μικρόβια, γύρη κλπ). Αυτά όμως είναι συνήθως μεγαλύτερου μεγέθους (αδρά σωματίδια).⁴⁰

Οι αμίνες ως οργανικά αερολύματα

Οι αμίνες είναι δραστικές πτητικές οργανικές ενώσεις που υπάρχουν σε μικρές ποσότητες (μέρη στο τρισεκατομμύριο) στην ατμόσφαιρα. Παρόλα αυτά φαίνεται ότι διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό νέων σωματιδίων.^{12,13} Είναι αζωτούχες οργανικές ενώσεις με μία τουλάχιστον αμινομάδα και με μια έως τρεις αλυσίδες ατόμων άνθρακα δεσμευμένες σε ένα άτομο αζώτου. Ο μοριακός τύπος των ενώσεων αυτών είναι RNH_2 , R_2NH , R_3N ανάλογα με το αν είναι πρωτοταγής, δευτεροταγής ή τριτοταγής αντίστοιχα.

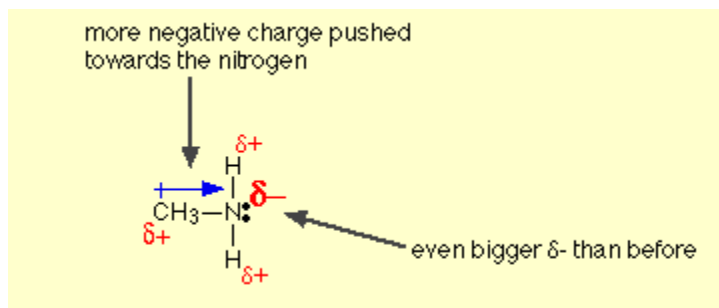


Οι μικρού μοριακού βάρους αμίνες έχουν υψηλή τάση ατμών.¹¹ Οι αμίνες είναι βασικές ενώσεις παράγωγα της αμμωνίας και εξαιτίας του βασικού τους χαρακτήρα έχουν την ικανότητα να εξουδετερώνουν οξέα.¹¹ Οι αλειφατικές αμίνες που βρίσκονται στην αέρια φάση είναι ισχυρές βάσεις και αντιδρούν ταχύτατα με τα οξέα (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα προς αντιδράσεις εξουδετέρωσης που οδηγούν στο σχηματισμό σωματιδίων.¹¹ Στον ακόλουθο πίνακα 1 παρουσιάζονται οι τιμές της pK_b των αμινών και οι τιμές της τάσης ατμών στους 298K σε σύγκριση με την αμμωνία.^{11,16}

Πίνακας 1.: Τιμές της τάσης ατμών και των pK_b των αμινών συγκριτικά με την αμμωνία.^{11,16}

| Ονομασία | Συντομογραφία | Μοριακός τύπος | pK_b | Τάση ατμών 298K |
|----------------|---------------|--------------------|--------|-----------------|
| Ammonia | NH_3 | NH_3 | 4,74 | 1003kPa |
| Trimethylamine | TMA | $(CH_3)_3NH$ | 4,19 | 215kPa |
| Methylamine | MA | CH_3NH_2 | 3,36 | 190,1kPa |
| Propylamine | PA | $CH_3CH_2CH_2NH_2$ | 3,29 | 33,01kPa |
| Dimethylamine | DMA | $(CH_3)_2NH$ | 3,27 | 203kPa |
| Triethylamine | TEA | $(CH_3CH_2)_3N$ | 3,25 | 8,942kPa |
| Ethylamine | EA | $CH_3CH_2NH_2$ | 3,20 | 145,6kPa |
| Diethylamine | DEA | $(CH_3CH_2)_2NH$ | 2,91 | 25,86 |

Διαφαίνεται από τον πίνακα 1 ότι οι αμίνες είναι ισχυρότερες βάσεις από την αμμωνία. Αυτό εξηγείται καθώς οι αλκυλομάδες με τις οποίες είναι συνδεδεμένο το άζωτο στο μόριο της αμίνης, προσφέρουν την ηλεκτρονιακή τους πυκνότητα στο άζωτο, έχουν τη τάση δηλαδή να οδηγούν σε μία συσσώρευση του ηλεκτρονιακού νέφους στο άτομο του αζώτου προσδίδοντάς του ένα φορτίο δ^- .¹⁴



Εικόνα 5. Συσσώρευση ηλεκτρονιακού νέφους στο άτομο του αζώτου.¹⁴

Παρά το πρόσφατο επιστημονικό ενδιαφέρον για τις αμίνες, λίγα είναι γνωστά για τη φυσική τους αφθονία αλλά και τις φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές τους.¹⁵ Όσον αφορά τις ανθρωπογενείς πηγές μεγάλες ποσότητες οργανικών πτητικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα έχουν παρατηρηθεί να εκπέμπονται από την κτηνοτροφία.¹¹ Αποκαρβοξυλιώσεις οργανικής ύλης από βακτήρια που βρίσκονται στο γαστρεντερικό σωλήνα των ζώων οδηγούν στη παραγωγή αμινών. Αμίνες εκπέμπονται επίσης από απόβλητα των ζώων.^{11,16} Άλλη μία σημαντική πηγή απελευθέρωσης αμινών στην ατμόσφαιρα είναι η βιομηχανία. Επίσης έχει παρατηρηθεί εκπομπή αμινών από επεξεργασία και παραγωγή τροφίμων, από τα ψάρια και από τα αναψυκτικά.

Αρωματικές αμίνες παράγονται από την επεξεργασία δέρματος ενώ αλειφατικές αμίνες όπως η DEA, MA, DMA μπορούν να παραχθούν από τη διαδικασία παραγωγής μπίρας, κρασιού, καφέ. Παράλληλα αμίνες όπως νιτροζαμίνες εκπέμπονται από τα καύσιμα τα οποία περιέχουν πολύ-ισοβούτυλο αμίνες και πολύ-αιθερικές αμίνες. Μικρές συγκεντρώσεις αμινών απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα από τα αυτοκίνητα.¹¹ Ακόμα τα οικιακά απόβλητα, συμπεριλαμβανομένων των ανθρώπινων απόβλητων όπως η ουρία, και η διαδικασία επεξεργασίας των τροφίμων, όπως το μαγείρεμα, εκπέμπουν στην ατμόσφαιρα αμίνες όπως την TMA, MA, DMA, και PA.^{11,16}

Δεύτερη μεγάλη πηγή εκτός από την κτηνοτροφία αποτελούν οι ωκεανοί και οι θάλασσες που καλύπτουν το 71% του πλανήτη γη.¹¹ Τα θαλάσσια φυτά και τα βακτήρια που βρίσκονται στους ωκεανούς είναι υπεύθυνα για τη παραγωγή πληθώρας αμινών όπως MA, DMA, TMA. Παράλληλα σημαντική πηγή αποτελεί η αποικοδόμηση της οργανικής ύλης όπως των αμινοξέων και των πρωτεϊνών της νεκρής οργανικής ύλης.¹¹ Ακόμα πηγή εκπομπής αμινών στην ατμόσφαιρα αποτελεί η βλάστηση. Αμίνες παράγονται τόσο κατά τη διαδικασία της άνθησης του φυτού προκειμένου το φυτό να προσελκύσει έντομα, όσο και κατά την αποικοδόμησή του. Τέλος η καύση της βιομάζας των δασών απελευθερώνει στην ατμόσφαιρα αμίνες C₁ και C₅ ανθράκων και αμίδια μακράς αλυσίδας.^{11,16}

Πίνακας 2.: Ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές προέλευσης.¹¹

| Αμίνες | Πηγές |
|----------------------|---|
| Dimethylamine (DMA) | Βοοειδή, κτηνοτροφία, βιομηχανία, επεξεργασία ψαριού, αυτοκίνητα, απόβλητα καπνός, βλάστηση |
| Ethylamine (EA) | Κτηνοτροφία, βιομηχανία, επεξεργασία ψαριού, αυτοκίνητα, απόβλητα καπνός, βλάστηση, οσμή τροφίμων, επιμόλυνση βακτηρίων |
| Trimethylamine (TMA) | Καύσεις βιομάζας, βιομηχανία καλαμποκιού, τρόφιμα, ωκεανός, απόβλητα ζώων |
| Diethylamine (DEA) | Κτηνοτροφία, βιομηχανία, γαλακτοκομικά |
| Triethylamine (TEA) | Κτηνοτροφία, απόβλητα ζώων |
| Propylamine (PA) | Επεξεργασία ψαριού, κτηνοτροφία |
| Methylamine (MA) | Κτηνοτροφία, φρούτα, λαχανικά, έδαφος, χρωστικές |

1.4 Πειραματικές προσεγγίσεις για το προσδιορισμό συγκεντρώσεων αμινών στην ατμόσφαιρα.

Για τη ποσοτικοποίηση αλλά και τη ταυτοποίηση των αμινών στην ατμόσφαιρα έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες προσεγγίσεις είτε πειραματικές με την ανάπτυξη αναλυτικών τεχνικών είτε θεωρητικές με τη χρήση μοντέλων προσομοίωσης. Οι αμίνες της αέριας φάσης έχουν συλλεχθεί πειραματικά με διαφορετικές μεθόδους όπως

1) από τους Kieloaho et al. (2013) όπου αμίνες της αέριας φάσης συλλέχθηκαν σε φίλτρα υαλοβάμβακα εμποτισμένα με φωσφορικό οξύ και αναλύθηκαν με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης συζευγμένη με φασματομετρία μάζας¹⁷

2) συλλογή αμινών σε στερεάς κατάστασης micro extraction fiber από τους Parshintsev et al. (2015) και ανάλυση των δειγμάτων με ιοντική χρωματογραφία ¹⁸

3) συλλογή αμινών μέσα από διείσδυση σε ισχυρά όξινο διάλυμα και ανάλυση των δειγμάτων με αέρια χρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μάζας από τους Akyüz et al. (2007).¹⁹ Οι παραπάνω τεχνικές παρουσίασαν πολλές δυσκολίες καθώς η συλλογή δειγμάτων σε φίλτρα είναι αρκετά χρονοβόρα δειγματοληψία, η συλλογή σε ίνες είναι

προβληματική ενώ η διείδυση σε όξινο διάλυμα απαιτεί πολύ καλή προεπεξεργασία του δείγματος.

Αμίνες στη σωματιδιακή φάση έχουν συλλεχθεί σε φίλτρα και έχουν αναλυθεί στο εργαστήριο με ποικίλες τεχνικές όπως με αέρια χρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μάζας²⁰ καθώς και με ιοντική χρωματογραφία από τους Huang et al. (2014)^{17,18}. Όμως οι τεχνικές αυτές αποδείχτηκαν πολύ χρονοβόρες και υπήρχαν πολλά προβλήματα που έθεσαν προς αμφισβήτηση τις μεθόδους εξαιτίας των τρόπων μεταφοράς και επεξεργασίας του δείγματος.

Μετρήσεις έχουν πραγματοποιηθεί και σε δείγματα που έχουν ληφθεί σε παράκτιες περιοχές. Το 1987 μεθυλαμίνες αέριας φάσης μετρήθηκαν για πρώτη φορά στην παραθαλάσσια περιοχή της Hawaii. Στην περιοχή αυτή οι αμίνες που ανιχνεύτηκαν ήταν μονομεθυλαμίνη σε $0,33 \pm 0,15 \text{ ng/m}^3$, διμεθυλαμίνη σε $4,19 \pm 2,29 \text{ ng/m}^3$ και τριμεθυλαμίνη σε $1,77 \pm 1,12 \text{ ng/m}^3$.²³ Οι Facchine et al. (2008) ανακάλυψαν ότι σημαντική πηγή σχηματισμού δευτερογενών αερολυμάτων σε παράκτιες περιοχές αποτελούν οι βιογενείς αμίνες.²⁴ Σε δείγματα αερολυμάτων που συλλέχθηκαν από τη περιοχή του βόρειου Ατλαντικού ωκεανού παρατηρήθηκε ότι σε περιόδους υψηλής βιολογικής δραστηριότητας τα σωματίδια έχουν υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων διμεθυλαμίνης και διαιθυλαμίνης της τάξης των 26 ng/m^3 .²⁴ Το 2015 συλλογή δειγμάτων αερολύματος πραγματοποιήθηκε από τις ακτές της Καλιφόρνια.²⁵ Εκεί παρατηρήθηκε η παρουσία της διμεθυλαμίνης σε μεγαλύτερη ποσότητα σε σχέση με άλλες αλκυλαμίνες στα σωματίδια της παράκτιας περιοχής.

Παράλληλα για τη ταυτοποίηση αλλά και ποσοτικοποίηση των αμινών της αέριας φάσης έχουν αναπτυχθεί αρκετές in situ μέθοδοι όπως ο χημικός ιοντισμός συζευγμένος με φασματόμετρο μάζας (CIMS) από τους Sellegri et. al (2005).³⁵ Οι Kulmala et. al (2013) ανέπτυξαν μία μέθοδο για ανάλυση αμινών με χημικό ιοντισμό υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης συζευγμένη με φασματόμετρο χρόνου πτήσεως (CI-API-TOF).³⁶ Οι τεχνικές αυτές είναι αρκετά ευαίσθητες και έχουν μικρούς χρόνους δειγματοληψίας και ανάλυσης του δείγματος. Επιπλέον έχουν χαμηλά όρια ανίχνευσης. Το μειονέκτημα των μεθόδων αυτών είναι το γεγονός ότι δε μπορούν να διαχωρίσουν αμίνες με την ίδια μάζα όπως τη διμεθυλαμίνη (DMA) από την αιθυλαμίνη (EA).

Για την εκτίμηση της επίδρασης των αμινών στο περιβάλλον και συγκεκριμένα στο σχηματισμό νέων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (New Particle Formation), οι πηγές εκπομπής τους αλλά και οι αντιδράσεις τους έχουν ενσωματωθεί σε τρία παγκόσμια μοντέλα προσομοίωσης που μελετούν το σχηματισμό ατμοσφαιρικών αερολυμάτων. Αυτά τα μοντέλα έχουν μεγάλη αβεβαιότητα γιατί βασίζονται μόνο σε σταθερούς ρυθμούς εκπομπής αμμωνίας όπως οι Myriokefalitakis et al. (2010)²¹ ενώ λείπουν δεδομένα μετρήσεων της συγκέντρωσης αμινών στην ατμόσφαιρα και γίνεται μία εκτίμηση της συγκέντρωσής τους στην ατμόσφαιρα όπως από τους Bergman et al. (2015).^{12,22}

Οι Schade and Crutzen (1995) υπολόγισαν παγκόσμιες εκπομπές αμινών και αμμωνίας παγκοσμίως σε $0,285 \pm 0,078 \text{ TgN/yr}$ και $23,3 \text{ TgN/yr}$ αντίστοιχα.²⁶ Οι Cornel et al. (2003) έκαναν μία εκτίμηση της εκπομπής των αμινών στην ατμόσφαιρα παγκοσμίως σε $0,2 \text{ TgN/yr}$ ενώ της αμμωνίας σε 55 TgN/yr ενώ οι Yu and Luo (2014) βασιζόμενοι σε επισκόπηση ατμοσφαιρικών παρατηρήσεων υπολόγισαν τις εκπομπές αμινών μικρού μοριακού βάρους

όπως η Μεθυλαμίνη (MA), η Διμεθυλαμίνη (DMA) και η Τριμεθυλαμίνη (TMA) σε $0,331 \pm 0,026$ TgN/yr και αμμωνίας σε 58 TgN/yr.²² Στη Φινλανδία οι Makkonen et al. (2014) υπολόγισαν τις αστικές συγκεντρώσεις της αμμωνίας με μοντέλο προσομοίωσης σε 450-3000 ppt_v ενώ από δάση σε 20-830 ppt_v.²⁸ Παρά τις χαμηλές συγκεντρώσεις των αμινών στην ατμόσφαιρα, οι Almeida et al. (2013) επισήμαναν πως ο σχηματισμός νέων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (New Particle Formation) μπορεί να αυξηθεί κατά 1000 φορές από 5 ppt_v συγκέντρωση διμεθυλαμίνης σε σύγκριση με 250 ppt_v αμμωνίας.¹³

1.5 Αντιδράσεις αμινών στην αέρια φάση

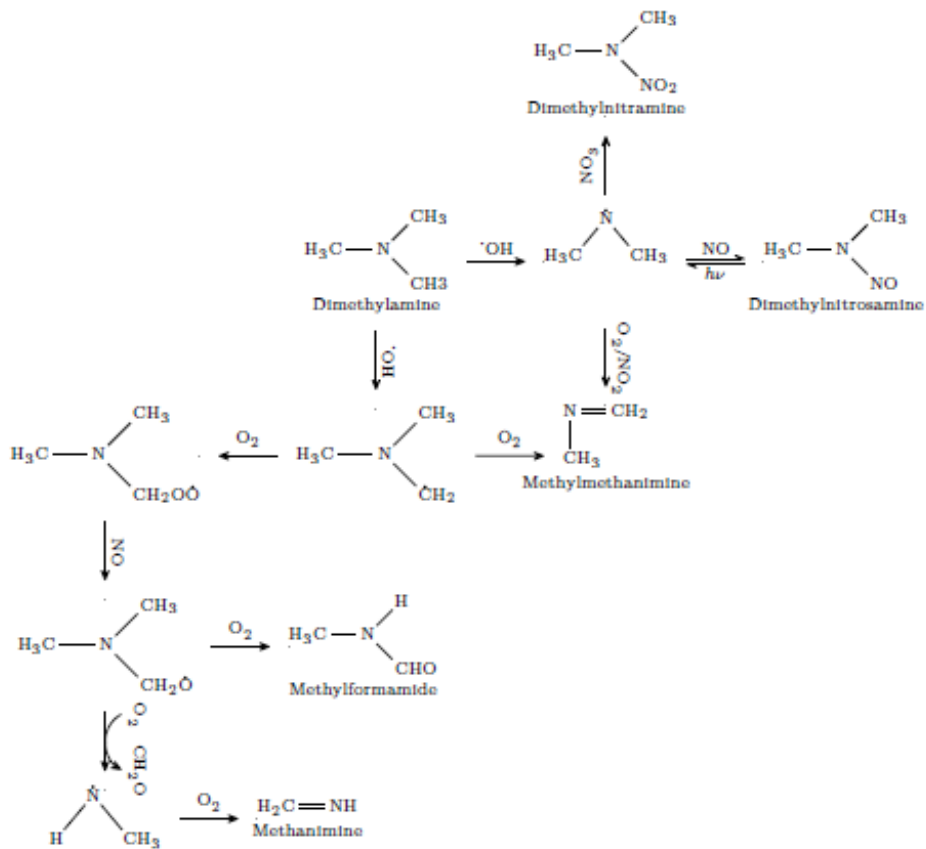
Η απομάκρυνση των αμινών από την ατμόσφαιρα μπορεί να γίνει με αντιδράσεις στην αέρια φάση, με υγρή και ξηρή εναπόθεση και μέσω ετερογενών αντιδράσεων που οδηγούν στο σχηματισμό σωματιδίων.^{1,7} Οι αμίνες στην αέρια φάση αντιδρούν με τα βασικά οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, όπως το όζον (O₃), τη ρίζα υδροξυλίου (·OH), τα οξείδια του αζώτου (NO_x), σχηματίζοντας προϊόντα που συμμετέχουν στον δευτερογενή σχηματισμό οργανικών σωματιδίων (Secondary Organic Aerosol, SOA) ενώ παράλληλα αντιδρούν και με τα οξέα της ατμόσφαιρας σχηματίζοντας σωματίδια από άλατα στη σωματιδιακή φάση.⁷

Η πλειοψηφία των αμινών οδηγεί στο σχηματισμό αερολύματος έπειτα από φωτοξείδωση παρουσία NO_x. Οι περισσότερες από τις αμίνες δίνουν ως προϊόν νιτρικά άλατα αμίνης R₃NH⁺ τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης και καθώς η αρχική αμίνη καταναλώνεται επιστρέφουν στην αέρια φάση. Από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε θαλάμους προσομοίωσης και έπειτα από θεωρητικούς υπολογισμούς αξιολογήθηκε ο σχηματισμός αερολύματος από την οξείδωση των αμινών παρουσία οξειδωτικών όπως O₃, OH·, NO₃. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί οδήγησαν στη προσέγγιση των σταθερών των αντιδράσεων (πίνακας 3) ενώ παράλληλα απέδειξαν ότι τα οργανικά αερολύματα που προκύπτουν από την οξείδωση αμινών με O₃, OH· είναι πιο σταθερά από τα νιτρικά άλατα.³²

Πίνακας 3.: Χρόνος ζωής και ταχύτητες αντίδρασης αμινών με το όζον, την υδροξυλική και τη νιτρική ρίζα.²⁹

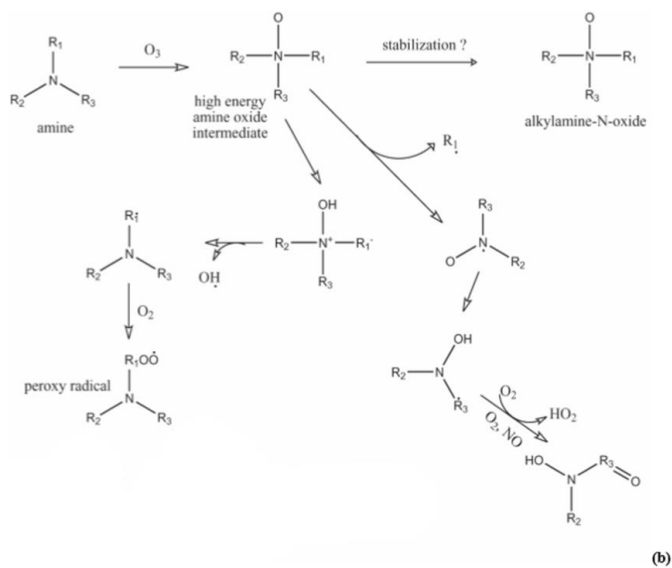
| | DMA | TMA | EA | DEA | TEA |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|
| k_{OH} (cm ³ / molecule / sec) | 6,62E-11 | 6,11E-11 | 2,77E-11 | 8,07E-11 | 9,26E-11 |
| k_{O_3} (cm ³ / molecule / sec) | 1,66E-18 | 7,84E-18 | | 1,33E-17 | 8,20E-17 |
| K_{NO_3} (cm ³ / molecule / sec) | | 4,4E-16 | | | |
| τ_{OH} ώρες για [OH] = 1,32 10 ⁶ rad/cm ⁻³ | 3,2 | 3,4 | 7,6 | 2,6 | 2,3 |
| τ_{O_3} ώρες για [O ₃] = 30 ppb | 226 | 48 | | 28 | 4,6 |
| τ_{NO_3} ώρες για [NO ₃] <100 ppt | | >257 | | | |

Οι αμίνες της αέριας φάσης οξειδώνονται πολύ πιο γρήγορα από τη ρίζα υδροξυλίου από ότι από το όζον και τη νιτρική ρίζα για την οποία οι χρόνοι ζωής είναι πολύ μεγάλοι. Οι αντιδράσεις με τη νιτρική ρίζα είναι πολύ αργές για να εξηγήσουν τις χαμηλές συγκεντρώσεις των αμινών με βάση τις εκτιμήσεις εκπομπών τους, που προαναφέραμε, και επομένως η επίδρασή της στη φωτοδιάσπαση δεν είναι σημαντική.²⁹ Κατά τη φωτοξείδωση των αμινών στην ατμόσφαιρα σχηματίζονται αμίδια (R₁C(O)NR₂), αλδεΐδες (RCHO), ιμίνες (R₁N=CR₂R₃), νιτροζαμίνες (R₁(R₂)NN=O) και νιτραμίνες (R₁(R₂)NNO₂) (εικόνα 6).³⁰ Τα προϊόντα φωτοξείδωσης των αμινών είναι γνωστά ως καρκινογενή.³⁰



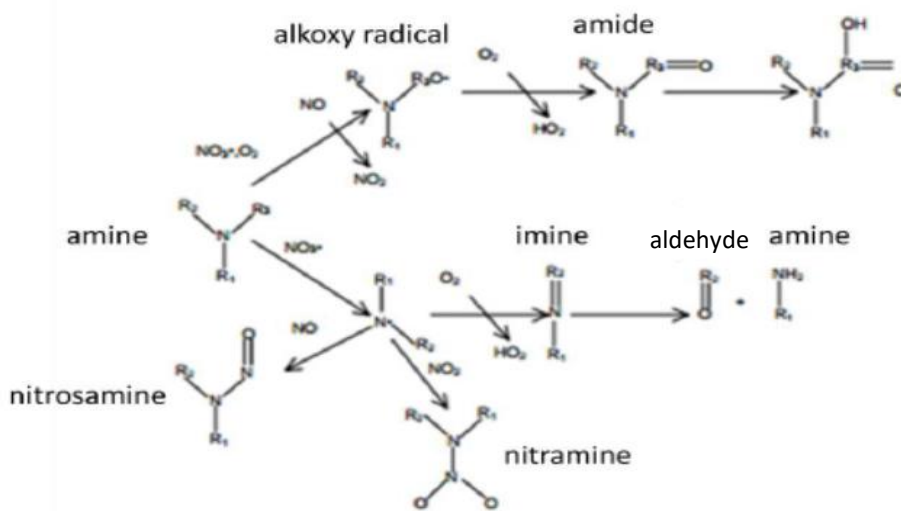
Εικόνα 6. Οι κύριες αντιδράσεις φωτοξείδωσης της διμεθυλαμίνης ως ένα παράδειγμα αντιδράσεων φωτοξείδωσης αμινών στην ατμόσφαιρα.³¹

Το όζον όπως φαίνεται στην εικόνα 7 αντιδρά με τις αμίνες προσθέτοντας ένα άτομο οξυγόνου στο άζωτο της αμίνης, οδηγώντας τελικά στο σχηματισμό μιας μίνης.



Εικόνα 7. Μηχανισμός οξείδωσης αμινών από το O₃.³⁷

Οι αμίνες αντιδρούν με τη νιτρική ρίζα και παράγονται νιτροζαμίνες, αμίδια είτε αποσπάται ένα άτομο υδρογόνου από το δεσμό άνθρακα - υδρογόνου και από το δεσμό αζώτου - υδρογόνου παράγοντας νιτρικό οξύ όπως φαίνεται στην εικόνα 8.³⁴



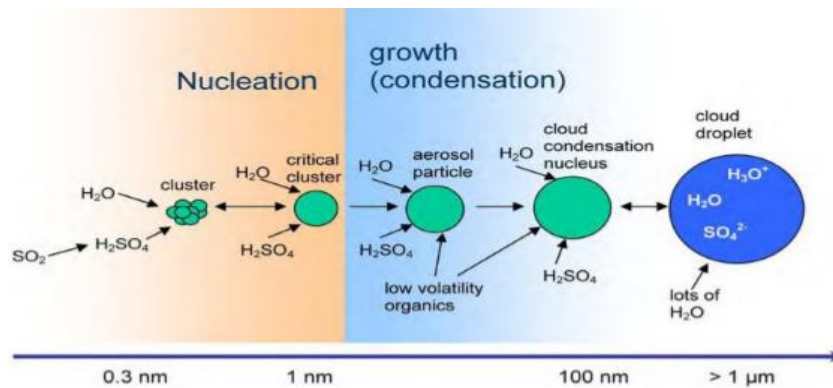
Εικόνα 8. Οξειδωση αμινών από τη νιτρική ρίζα.³⁴

Οι αλκυλαμίνες ως βάσεις όπως και η αμμωνία αντιδρούν με τα οργανικά αλλά και τα ανόργανα οξέα της ατμόσφαιρας (HCl, HNO₃, H₂SO₄, οξαλικό οξύ).³² Από τις αντιδράσεις αυτές παράγονται σωματίδια αλάτων. Έρευνες δείχνουν πως οι συγκεντρώσεις αμμωνίας στην ατμόσφαιρα είναι συνήθως μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις των αμινών εκτός από περιοχές όπου εκπέμπονται αμίνες στην ατμόσφαιρα.¹³ Ο σχηματισμός αμινικών αλάτων λοιπόν εξαρτάται και από τις συγκεντρώσεις της αμμωνίας η οποία ανταγωνίζεται τις αμίνες για να αντιδράσει με τα οξέα.³²

Η ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης του θειικού οξέος της ατμόσφαιρας είναι της τάξης 0,04 – 1,2 ppt,¹³ και η τάση ατμών του θειικού οξέος είναι ιδιαίτερα χαμηλή της τάξης 3,29 10⁻⁹ atm. Η θερμοκρασία στην υψηλή τροπόσφαιρα και χαμηλή στρατόσφαιρα συνεισφέρει στο σχηματισμό διμερών H₂SO₄-H₂O.¹³ Οι αμίνες της αέριας φάσης αντιδρώντας με το θειικό οξύ της ατμόσφαιρας σχηματίζουν θειικά άλατα αμινών. Οι πυρήνες των θειικών αλάτων αμινών είναι πιο σταθεροί από τους πυρήνες θειικών αλάτων αμμωνίου που σχηματίζονται από την αντίδραση του θειικού οξέος με την αμμωνία.^{13,33} Επειδή οι αμίνες σταθεροποιούν τους νεοσυντιθέμενους πυρήνες περισσότερο από ότι η αμμωνία, διαδραματίζουν ένα σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό νέων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα αλλά και στην αύξηση του μεγέθους ήδη υπάρχοντων σωματιδίων μέσω συμπύκνωσης.³³

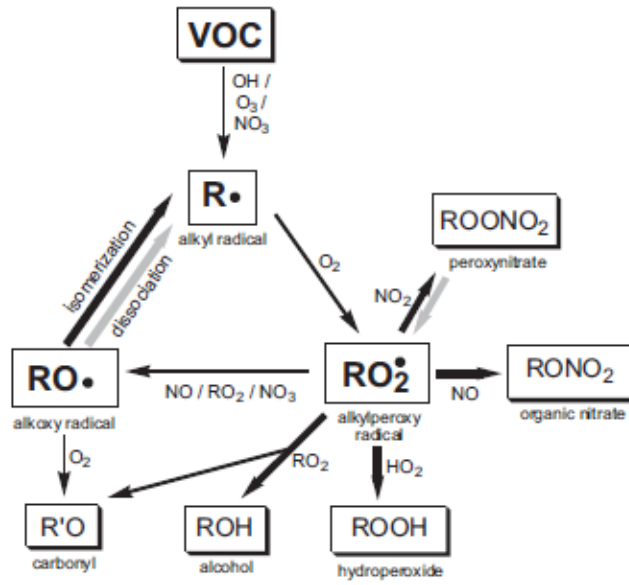
Ωστόσο εξαιτίας των χαμηλών συγκεντρώσεων των αμινών στην ατμόσφαιρα, ο σχηματισμός διμερών H₂SO₄-H₂O δεν είναι αρκετός για να εξηγήσει τον συνεχώς αυξανόμενο σχηματισμό νέων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Στην εικόνα 9 παρουσιάζεται ένας από τους προτεινόμενους μηχανισμούς σχηματισμού νέων σωματιδίων. Όπως φαίνεται στην εικόνα ουδέτερα μόρια δημιουργούν πυρήνα με διάμετρο (1,1 - 1,3) nm ενώνονται μεταξύ

τους προς σχηματισμό μεγαλύτερων συστάδων. Η ένωση των επιμέρους πυρήνων συνεχίζεται μέχρι ένα κρίσιμο μέγεθος πέρα από το οποίο παρεμποδίζεται η περαιτέρω ανάπτυξή τους εξαιτίας εξάτμισης. Στο κρίσιμο αυτό μέγεθος για τον πυρήνα η συμπύκνωση ατμών αμμωνίας και αμινών στην επιφάνειά του σταθεροποιεί τον πυρήνα με διάμετρο της τάξης των 2nm μέσω συνδυασμού ενός μορίου θειικού οξέος και μίας (βάσης) αμμωνίας ή αμίνης και μέσω δεσμών υδρογόνου. Εξαιτίας της σταθεροποίησης που προσδίδει στον πυρήνα η παρουσία αμμωνίας και αμινών ο πυρήνας αυξάνει περαιτέρω σε μέγεθος μεγαλύτερο από 1,9 nm.¹³



Εικόνα 9. Στάδια ενός προτεινόμενου μηχανισμού δημιουργίας πυρήνων και μεγένθυσής τους μέχρι να γίνουν σταγόνες σύννεφων.¹³

Τα προϊόντα οξείδωσης των αμινών γενικότερα των οργανικών πτητικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds) μπορεί να είναι ακόμα πιο πτητικά από τις ενώσεις από τις οποίες προήλθαν (parent volatile organic vapours). Η τάση ατμών ενός μορίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη πολικότητά του και το μέγεθός του. Η πτητικότητα μίας ένωσης καθορίζεται επίσης από τις πολικές ομάδες που προστίθενται στο μόριο και από τις ανθρακικές αλυσίδες που διασπώνται προκειμένου να εισαχθούν οι πολικές ομάδες. Λόγου χάρη με τη προσθήκη υδροξυ (OH) ή περόξυ (RO₂) ομάδων η τάση ατμών του μορίου μειώνεται κατά δύο με τρεις τάξεις μεγέθους.⁷



Εικόνα 10. Γενικός μηχανισμός οξείδωσης οργανικών πτητικών ενώσεων. Οι λεπτές μαύρες γραμμές δείχνουν αντιδράσεις οι οποίες οδηγούν σε μείωση της πτητικότητας ενώ οι γκρι οδηγούν σε αύξηση της πτητικότητας.⁷

1.6 Σκοπός της μελέτης

Με στόχο να μελετηθούν τα επίπεδα καταρχάς των αμινών στην ατμόσφαιρα η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε:

1) στη βελτιστοποίηση ενός πρωτόκολλου δειγματοληψίας και ανάλυσης αμινών με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης συζευγμένη με φασματόμετρο μάζας στηριζόμενο στην δημοσίευση των Rampfl et al. (2008)⁹ για την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση οργανικών ενώσεων αμινών στον Φινοκαλιά

2) στη μέτρηση των αμινών στην αέρια και σωματιδιακή φάση με χρήση αυτοματοποιημένης μεθόδου ιοντικής χρωματογραφίας συζευγμένης με φασματόμετρο μάζας (MARGA-MS) στον σταθμό SMEAR II στην Φινλανδία.



Εικόνα 11.: Γεωγραφική απεικόνιση του περιβαλλοντικού σταθμού του Φινοκαλιά Λασιθίου (κόκκινος κύκλος) στην Ανατολική Μεσόγειο και του σταθμού της Hygtiälä νότια της Φινλανδίας (κίτρινος κύκλος).

2. Βελτιστοποίηση μεθόδου

Κατ'αρχάς πραγματοποιήθηκε η βελτιστοποίηση ενός πρωτόκολλου δειγματοληψίας και ανάλυσης αμινών στηριζόμενο στην δημοσίευση των Rampfl et al. (2008)⁹ για την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση οργανικών ενώσεων αμινών στον Φινοκαλιά. Οι αμίνες ταυτοποιήθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν με τη χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης συζευγμένης με φασματομετρία μάζας (LC-MS). Οι αλκυλαμίνες οι οποίες αναλύθηκαν είναι οι Αιθυλαμίνη (EA), Διμεθυλαμίνη (DMA), Τριμεθυλαμίνη (TMA), Προπυλαμίνη (PA), Διαιθυλαμίνη (DEA) and Τριαιθυλαμίνη (TEA). Συγκεκριμένα, οι DMA και EA θεωρήθηκαν ως ζεύγος, καθώς ήταν αδύνατος ο διαχωρισμός μεταξύ τους. Ως εσωτερικό πρότυπο για τη ποσοτικοποίηση χρησιμοποιήθηκε η δευτεριωμένη d-10 διαιθυλαμίνη.

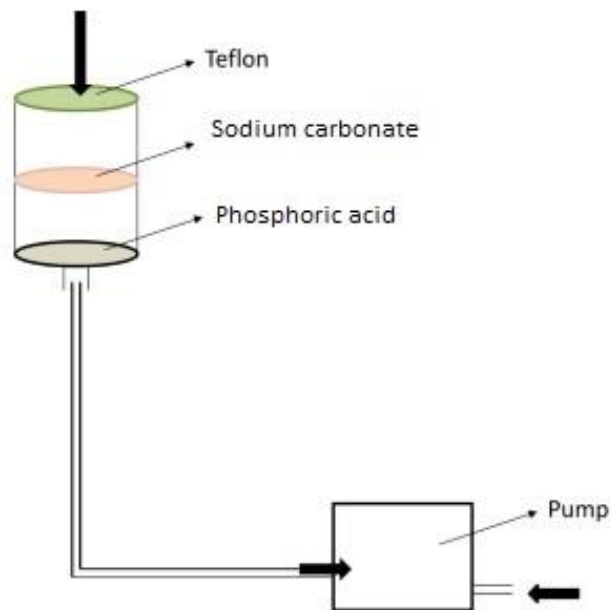
Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στη περιοχή Φινοκαλιάς Λασιθίου στον Περιβαλλοντικό σταθμό μετρήσεων του Πανεπιστημίου Κρήτης (35°20'N, 25°40'E, 250m). Ο σταθμός βρίσκεται στη βόρεια ακτή της Κρήτης σε υψόμετρο 250m βλέποντας τη θάλασσα σε γωνίες 270° έως 90° και αποτελεί ιδανικό σημείο για μετρήσεις υποβάθρου της Ανατολικής Μεσογείου και όχι της τοπικής ρύπανσης. Οι ρυπασμένες αέριες μάζες μπορεί να ξεκινάνε από διάφορα σημεία, όπως τα Βαλκάνια ή την κεντρική Ευρώπη και φτάνοντας στο σταθμό οι ρύποι έχουν υποστεί χημική μετατροπή.

Η διαδικασία συλλογής δειγμάτων απαιτεί την προετοιμασία φίλτρων υαλοβάμβακα (glass fiber filter GFF) εμβαπτισμένων σε φωσφορικό οξύ. Τα Φίλτρα υαλοβάμβακα παρασκευάζονται αφού εμβαπτιστούν με διάλυμα 5% H₃PO₄ σε μεθανόλη και μετέπειτα ξήρανση στο φούρνο στους 60°C. Στηριζόμενοι στην ιδιότητα των αμινών να αντιδρούν με τα οξέα εξαιτίας του βασικού τους χαρακτήρα παγιδεύουμε τις αμίνες της αέριας φάσης στην επιφάνεια του φίλτρου με τη μορφή τριτοταγών αμινικών αλάτων R₃NH⁺ H₂PO₄⁻ ως προϊόν της οξεοβασικής αντίδρασης. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η δυνατότητα ανάλυσης τριτοταγών αμινών που ήταν αδύνατη με παλαιότερες μεθόδους που στηρίζονταν στη παραγοντοποίηση.¹⁹

Για τη συλλογή των δειγμάτων αντλείται αέρας μέσω των φίλτρων με τη χρήση αντλίας (pump) όπως φαίνεται στην εικόνα 11. Χρησιμοποιούνται τρία φίλτρα στη σειρά. Το φίλτρο Teflon κρατά τα σωματίδια, το φίλτρο με sodium carbonate αντιδρά με τα οξέα της ατμόσφαιρας και τα συγκρατεί και το τελευταίο φίλτρο εμβαπτισμένο με φωσφορικό οξύ κατακρατά τις αμίνες της αέριας φάσης. Έπειτα ακολουθεί η εκχύλιση των αμινικών αλάτων και η ανάλυση των δειγμάτων με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης συζευγμένη με φασματομετρία μάζας (HPLC-MS). Ως διάλυμα για την εκχύλιση επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ρυθμιστικό διάλυμα αμμωνίας/ χλωριούχου αμμωνίου (ενότητα 2.2) το οποίο διατηρεί το pH μεταξύ 7-8 και επομένως η αμίνη βρισκόταν ελεύθερη και μπορούσε να ανιχνευθεί. Η τεχνική ανάλυσης των δειγμάτων που ακολουθήθηκε, περιλαμβάνει τον διαχωρισμό των ενώσεων μέσω υγρής χρωματογραφίας και στήλης αντίστροφης φάσης, ενώ η ανίχνευση τους έγινε με τριπλό τετράπολο ανιχνευτή μαζών (TSQ Quantum, Thermo Finnigan).

Για τη δειγματοληψία επιλέχθηκε η συλλογή διήμερων αλλά και εβδομαδιαίων φίλτρων δηλαδή άντλησης αέρα για 48 και 144 ώρες αντίστοιχα. Ο μέσος όγκος αέρα που περνούσε

από τα φίλτρα στο διάστημα αυτό ήταν 28,26 και 169,6 m³ αντίστοιχα. Μετά τη συλλογή των δειγμάτων ακολούθησε η αποθήκευση των φίλτρων στην κατάψυξη.



Εικόνα 12. Στην εικόνα φαίνονται τα μέρη του φίλτρου και η αντλία.

2.1 Χρωματογραφία

α) Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης

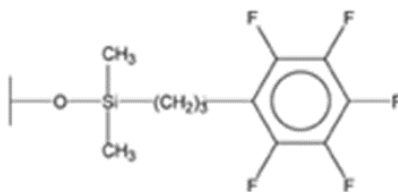
Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός των συστατικών ενός μίγματος και η επιλογή κατάλληλης μεθόδου για το διαχωρισμό αποτελεί συχνά ένα πρόβλημα στην αναλυτική χημεία. Σήμερα η χρωματογραφία στην ενόργανη μορφή της αποτελεί την πλέον διαδεδομένη τεχνική για τον διαχωρισμό μιγμάτων και την ταυτοποίηση των συστατικών τους σε αναλυτικό και παρασκευαστικό επίπεδο. Το μίγμα εισάγεται εντός στήλης πληρωμένης με μία στατική φάση στερεή ή υγρή (stationary phase) και κινείται κατά μήκος της διαλυμένο σε κατάλληλη υγρή ή αέρια φάση, η οποία ονομάζεται κινητή φάση (mobile phase).

Οι δύο φάσεις, κινητή και στατική, επιλέγονται έτσι ώστε τα συστατικά του μίγματος που πρόκειται να αναλυθεί να έχουν διαφορετική συνάφεια (διαλυτότητα, τάση προσρόφησης) με κάθε μία από αυτές. Ένα συστατικό που είναι ευδιάλυτο ή προσροφάται ευκολότερα στη στατική φάση θα χρειαστεί περισσότερο χρόνο να την διανύσει συγκριτικά με άλλο συστατικό με περιορισμένη διαλυτότητα ή τάση προσρόφησης. Η διαφορετική κινητικότητα των συστατικών οδηγεί στον διαχωρισμό τους και την δημιουργία ξεχωριστών ζωνών στη στατική φάση της στήλης. Ο διαχωρισμός δηλαδή επιτυγχάνεται στην βάση της διαφορετικής κατανομής των συστατικών ανάμεσα στις δύο αυτές φάσεις. Τα συστατικά που παραμένουν στην κινητή φάση περισσότερο διαπερνούν τη χρωματογραφική στήλη και

εξέρχονται γρηγορότερα από εκείνα που παραμένουν προσροφημένα ή διαλυμένα περισσότερο χρόνο στη στατική φάση.

Η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC) χρησιμοποιεί υψηλή πίεση για να αναγκάσει τον διαλύτη να μετακινηθεί μέσω κλειστών στηλών που περιέχουν πολύ μικρά σωματίδια, τα οποία επιτυγχάνουν διαχωρισμούς υψηλής διαχωριστικής ικανότητας. Η αποδοτικότητα μιας πληρωμένης στήλης αυξάνεται όσο μειώνεται το μέγεθος σωματιδίων της στατικής φάσης (σωματίδια μικρής διαμέτρου) και όσο πυκνότερο είναι το υλικό πλήρωσης. Τα χαρακτηριστικά αυτά προσδίδουν μεγάλη αντίσταση στη μεταφορά των ενώσεων μέσα στη στήλη. Το σύνηθες μέγεθος (διάμετρος) σωματιδίων στην HPLC είναι μεταξύ 3-5 μm . Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων της στήλης τόσο επιτυγχάνεται καλύτερος διαχωρισμός. Η βέλτιστη ταχύτητα ροής για τα μικρότερα σωματίδια είναι μεγαλύτερη απ' ό,τι για τα μεγαλύτερα, επειδή οι ουσίες διαχέονται σε μικρότερες αποστάσεις.

Στη χρωματογραφία αντίστροφης φάσης όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση, η στατική φάση, η οποία είναι λιγότερο πολική της κινητής, αποτελείται από οξείδιο του πυριτίου συζευγμένο με διάφορες ομάδες όπως αλκύλια (ακετύλιο, δεκαοκτύλιο), φαινύλιο, διόλες, αμινομάδες, κυανομάδες κ.ά., ενώ η κινητή φάση αποτελείται από μείγματα οργανικών διαλυτών (μεθανόλη, ακετονιτρίλιο, κ.ά.) με υδατικά ρυθμιστικά διαλύματα και νερό.



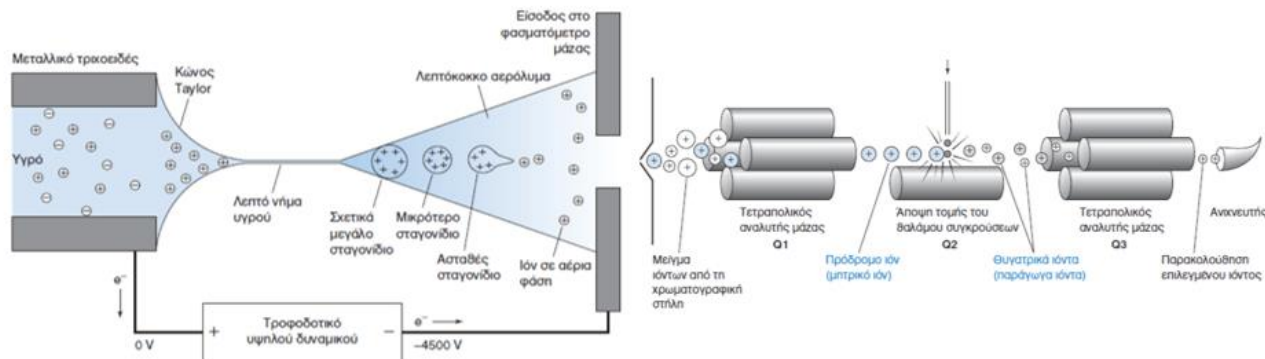
Εικόνα 13. Υλικό πλήρωσης πενταφθοροφαίνυλο στατικής φάσης που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των αμινών.

β) Φασματομετρία μάζας

Το φάσμα μαζών είναι το γράφημα της σχετικής έντασης ως προς το λόγο μάζας προς φορτίο (m/z). Η κορυφή του φάσματος με τη μεγαλύτερη ένταση καλείται κύρια κορυφή. Συνήθως σε ένα φάσμα μάζας η κύρια κορυφή βρίσκεται στο 100 και οι εντάσεις και τα ύψη των υπόλοιπων κορυφών είναι σε σχέση με τη κύρια κορυφή. Μία άλλη σημαντική κορυφή στο φάσμα μάζας είναι αυτή που ανήκει στη σχετική μοριακή μάζα της προσδιοριζόμενης ένωσης. Άλλες κορυφές που είναι εξίσου σημαντικές είναι εκείνες που ανήκουν σε ισότοπα όπως στη περίπτωση του χλωρίου $\text{Cl}^{35}, \text{Cl}^{37}$ που βρίσκονται στη φύση σε σχετική αφθονία 75% και 25% αντίστοιχα.

Στη παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης συζευγμένης με φασματομετρία μάζας. Ως πηγή ιοντισμού χρησιμοποιήθηκε ο ιοντισμός με ηλεκτροψεκασμό. Υγρό από τη χρωματογραφική στήλη εισέρχεται στον αστάλινο τριχοειδή εκνεφωτή μαζί με ροή αερίου N_2 . Για τη φασματομετρία μάζας θετικών ιόντων, όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση, ισχύει πως ο εκνεφωτής βρίσκεται σε 0 V και ο θάλαμος εκνέφωσης σε -3500V. Έτσι, το ισχυρό ηλεκτρικό δυναμικό

στην έξοδο του εκνεφωτή, μαζί με την ομοαξονική ροή του N₂, παράγει ένα λεπτόκοκκο αερόλυμα φορτισμένων σωματιδίων. Τα θετικά ιόντα από το αερόλυμα έλκονται προς το γυάλινο τριχοειδές, καθοδηγούμενα στο φασματόμετρο μάζας από ένα ακόμα αρνητικότερο δυναμικό -4500 V.



Εικόνα 14. Εισαγωγή υγρού δείγματος μέσω ηλεκτροψεκασμού στο φασματόμετρο μάζας. Στη δική μας περίπτωση το δυναμικό (στο τροφοδοτικό υψηλού δυναμικού) στο θάλαμο εκνέφωσης είναι αντίθετο από αυτό της εικόνας.

Αέριο που ρέει σε ατμοσφαιρική πίεση μέσα στο θάλαμο εκνέφωσης μεταφέρει ιόντα μέσω του τριχοειδούς στην έξοδο δεξιά, όπου η πίεση έχει μειωθεί περίπου στα 3 mbar μέσω μιας αντλίας κενού. Το δυναμικό που εφαρμόζεται μεταξύ του αστάλινου τριχοειδούς εκνεφωτή και της εισόδου στο φασματόμετρο μάζας παράγει περίσσεια φορτίου στο υγρό μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Ηλεκτρόνια από την οξείδωση ρέουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και τελικά εξουδετερώνουν τα αέρια θετικά ιόντα στην είσοδο του φασματομέτρου μάζας.

Τα θραύσματα τα οποία παρακολουθούνται για κάθε μια αμίνη παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.: Επιλεγμένα ιόντα για παρακολούθηση θραυσμάτων.

| | Mr | Ιόν | Μοριακός τύπος ιόντος | Θραύσμα | Collision Energy |
|----------|--------|-------|---|---------|------------------|
| EA | 45,09 | 46,1 | [CH ₃ CH ₂ NH ₃] ⁺ | 31,2 | 13 |
| DMA | 45,09 | 46,1 | [(CH ₃) ₂ NH ₂] ⁺ | 31,2 | 13 |
| PA | 59,11 | 60,1 | [CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₃] ⁺ | 43,1 | 11 |
| TMA | 59,11 | 60,1 | [(CH ₃) ₃ NH] ⁺ | 44,2 | 13 |
| DEA | 73,14 | 74,2 | [(CH ₃ CH ₂) ₂ NH ₂] ⁺ | 46,2 | 11 |
| d-10 DEA | 83,2 | 84 | [CD ₃ CD ₂ NH ₂ CD ₂ CD ₃] ⁺ | 34,2 | 20 |
| TEA | 101,19 | 102,1 | [(CH ₃ CH ₂) ₃ NH] ⁺ | 58,1/74 | 21/16 |

2.2 Πειραματικό μέρος

Για την ανάπτυξη της μεθόδου βασιστήκαμε σε δύο προηγούμενες μελέτες των Rampfl et al. (2008) και των Kieloaho et al. (2013). Για την ανάλυση των δειγμάτων, κάθε φίλτρο τοποθετείται σε vial μεγέθους 4ml, με 2ml ρυθμιστικού διαλύματος αμμωνίας/χλωριούχου αμμωνίου καθώς και με 200ppb εσωτερικού προτύπου deuterated diethyl-d-10-amine που τοποθετούνται πάνω στο φίλτρο πριν την εκχύλιση. Τα vials τοποθετούνται σε υπερήχους για μία ώρα για να πραγματοποιηθεί η εκχύλιση των αμινικών αλάτων. Έπειτα το δείγμα συλλέγεται από το vial με τη χρήση σύριγγας, φιλτράρεται με ειδικά φίλτρα (μέγεθος πόρου 0,2μm) και τοποθετείται στην HPLC-MS για ανάλυση.

Το ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ παρασκευάζεται έτσι ώστε σε 1L νερό να περιέχονται 570ml NH_4OH και 67,5g NH_4Cl Ph διαλύματος 10,78 και γίνεται χρήση του ρυθμιστικού αφού κατεβάσουμε το Ph με πυκνό διάλυμα HCl στο 8,85.

Στην υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης για την ανάλυση των αμινών χρησιμοποιήθηκε στήλη με pentafluorophenylpropyl παραγοντοποιημένη silica gel (Discovery HSF5 10cm x 2,1mm) μεγέθους σωματιδίων 3μm καθώς και προσθήκη pentafluorophenylpropyl παραγοντοποιημένη silica gel (Discovery HSF5 2cm x 2,1mm) και διαμέτρου σωματιδίων 3μm. Το εύρος Ph στο οποίο λειτουργεί η στήλη είναι 2-8. Η ροή του διαλύτη της κινητής φάσης είναι 200 ml/min. Η έκλουση είναι βαθμιδωτή όπως φαίνεται στον πίνακα 5 και η κινητή φάση είναι νερό με 0,02% μυρμηκικό οξύ και ακετονιτρίλιο με 0,02% μυρμηκικό οξύ.

Πίνακας 5.: Σύσταση των διαλυτών κινητής φάσης κατά τη βαθμιδωτή έκλουση.¹⁷

| Χρόνος (min) | A% (ACN,formic acid) | B% (H_2O , formic acid) |
|--------------|----------------------|--|
| 0-5' | 5 | 95 |
| 5-12' | 25 | 75 |
| 12-25' | 50 | 50 |
| 25-30' | 5 | 95 |

Οι αμίνες εκλούνται από τη πολικότερη στη πιο άπολη ως εξής DMA, EA < TMA < PA < DEA < d-10 DEA < TEA. Η διμεθυλαμίνη με την αιθυλαμίνη δε διαχωρίζονται επομένως για τη συγκέντρωσή τους υπολογίζεται ένας μέσος όρος και των δύο.

2.3 Πρότυπα διαλύματα

2.3.α Πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν για τις πρότυπες καμπύλες

Δημιουργήθηκαν πρότυπα διαλύματα για την ταυτοποίηση των ενώσεων, την Παρασκευή πρότυπων καμπυλών για την ποσοτικοποίηση των ενώσεων και τον έλεγχο της επαναληψιμότητας της μεθόδου. Οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων των αμινών και οι συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων φαίνονται στους πίνακες 6-8. Για τη παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό.

Για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων αρχικά χλωριούχα άλατα των αμινών ζυγίστηκαν στις ποσότητες που φαίνονται στον πίνακα 6 και διαλύθηκαν σε 1lt νερό. Έτσι παρασκευάστηκε το stock διάλυμα (πίνακας 6). Στη συνέχεια λαμβάνοντας 10ml από το stock διάλυμα τα οποία προστίθενται σε ογκομετρική φιάλη ακριβείας με τελικό όγκο 100ml (συμπληρώνουμε με υπερκάθαρο νερό ως τη χαραγή) παρασκευάζεται το working διάλυμα (πίνακα 6).

Πίνακας 6.: Χαρακτηριστικά αμινών που χρησιμοποιήθηκαν για τα πρότυπα διαλύματα.

| Αμίνη σε στερεή μορφή (άλας) | Μοριακός Τύπος | Καθαρότητα | Μοριακό Βάρος | Μάζα (gr) | C _{stock} (ppm) | C _{working} (ppb) |
|------------------------------|--|------------|---------------|-----------|--------------------------|----------------------------|
| TEA hydrochloride | (CH ₃ CH ₂) ₃ N*HCl | ≥99% | 137,65 | 0,41 | 300 | 30000 |
| DEA hydrochloride | (CH ₃ CH ₂) ₂ NH*HCl | 99% | 109,60 | 0,16 | 110 | 11000 |
| TMA hydrochloride | (CH ₃) ₃ N*HCl | 98% | 95,57 | 3,98 | 2500 | 250000 |
| PA hydrochloride | CH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂ *HCl | ≥99% | 95,57 | 3,91 | 2500 | 250000 |
| DMA hydrochloride | (CH ₃) ₂ NH*HCl | 99% | 81,54 | 2,04 | 1150 | 115000 |
| EA hydrochloride | CH ₃ CH ₂ N ₂ *HCl | 98% | 81,54 | 2,02 | 1150 | 115000 |

Η παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων του πίνακα 8 προκύπτει από το νόμο της αραιώσης με αρχικό διάλυμα το working συγκέντρωσης 11000ppb DEA και τελικό διάλυμα τη συγκέντρωση της DEA σε καθένα από τα επιμέρους πρότυπα διαλύματα (πίνακες 7,8).

Παράθεση παραδείγματος για παρασκευή πρότυπου διαλύματος 1ppb ως προς DEA σε ογκομετρική φιάλη ακριβείας 100ml:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \rightarrow 11000\text{ppb DEA} * V_1 = 1\text{ppb} * 100\text{ml} \rightarrow V_1 = 9,1\mu\text{l}$$

Δηλαδή 9,1μl από το working προστίθενται σε ογκομετρική φιάλη ακριβείας των 100ml και δίνουν συγκέντρωση 1ppb ως προς τη DEA. Στο πίνακα 7 παρατίθενται οι ποσότητες που λαμβάνονται από το working για τη παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων.

Πίνακας 7.: Ποσότητα (μl) που λαμβάνεται από το working για τη παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων όγκου 100ml και συγκέντρωσης ως προς DEA.

| Συγκέντρωση DEA | Ποσότητα (μl) |
|-----------------|---------------|
| 1 | 9,1 |
| 2,5 | 22,7 |
| 5 | 45,4 |
| 10 | 90,9 |
| 25 | 227,3 |
| 50 | 454,5 |
| 75 | 681,8 |
| 120 | 1090,9 |
| 150 | 1363,6 |
| 200 | 1818,2 |

Πίνακας 8.: Συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων αμινών σε rrb που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία πρότυπων καμπυλών.

| DEA | TEA | DMA | EA | TMA | PA |
|-----|--------|---------|---------|---------|---------|
| 1 | 2,73 | 10,45 | 10,45 | 22,73 | 22,73 |
| 2,5 | 6,82 | 26,14 | 26,14 | 56,82 | 56,82 |
| 5 | 13,64 | 52,27 | 52,27 | 113,64 | 113,64 |
| 10 | 27,27 | 104,55 | 104,55 | 227,27 | 227,27 |
| 25 | 68,18 | 261,36 | 261,36 | 568,18 | 568,18 |
| 50 | 136,36 | 522,73 | 522,73 | 1136,36 | 1136,36 |
| 75 | 204,54 | 784,09 | 784,09 | 1704,55 | 1704,55 |
| 120 | 327,27 | 1254,55 | 1254,55 | 2727,27 | 2727,27 |
| 150 | 409,09 | 1568,18 | 1568,18 | 3409,09 | 3409,09 |
| 200 | 545,45 | 2090,9 | 2090,9 | 4545,45 | 4545,45 |

Επίσης για την ταυτοποίηση των ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η δευτεριωμένη d-10 DEA σε υγρή μορφή ως εσωτερικό πρότυπο (πίνακας 9). Αρχικά γίνεται η παρασκευή ενός πυκνού (stock) διαλύματος d-10 DEA. Το διάλυμα παρασκευάζεται λαμβάνοντας ποσότητα 10μl από το αντιδραστήριο και προστίθεται σε ογκομετρική φιάλη των 10ml φτιάχνοντας ένα διάλυμα συγκέντρωσης 710rrm. Από το stock λαμβάνεται ποσότητα 500μl και προστίθεται σε ογκομετρική φιάλη των 5ml φτιάχνοντας ένα διάλυμα συγκέντρωσης 71rrm (working solution). Για τη παρασκευή 100ml πρότυπου διαλύματος (πίνακας 7) προστίθενται 282μl d-10 DEA από το working solution ώστε στα 100ml πρότυπου διαλύματος μίγματος αμινών να περιέχονται 200rrb d-10 DEA.

Πίνακας 9.: Χαρακτηριστικά εσωτερικού προτύπου d-10 διεθυλαμίνης.

| Αμίνη σε υγρή μορφή | Μοριακός Τύπος | Καθαρότητα | Μοριακό Βάρος | Πυκνότητα |
|--|--|------------|---------------|-----------|
| Diethyl-d ₁₀ -amine (d ₁₀ - DEA) | (CD ₃ CD ₂) ₂ NH | 99,3% | 83,20 | 0,71g/ml |

2.3.β Πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν για εκχυλίσσεις από φίλτρα

Προκειμένου να γίνουν δοκιμές με εκχύλιση πρότυπων διαλυμάτων αμινών από φίλτρα, χρησιμοποιήθηκαν υδάτινα διαλύματα αμινών συγκέντρωσης 75ppb και 1ppm στη μη χλωριωμένη τους μορφή. Αρχικά έγινε η παρασκευή ενός πρότυπου διαλύματος αμινών (stock) σε ογκομετρική φιάλη ακριβείας των 25ml στο οποίο όλες οι αμίνες είχαν την ίδια συγκέντρωση 500ppm. Από αυτό το διάλυμα κάναμε αραιώσεις ώστε να έχουμε την επιθυμητή συγκέντρωση στις δοκιμές μας. Στον πίνακα 10 παρατίθενται αναλυτικά οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του πρότυπου αμινών συγκέντρωσης 500ppm.

Πίνακας 10.: Παρασκευή πρότυπου διαλύματος 25ml συγκέντρωσης 500ppm.

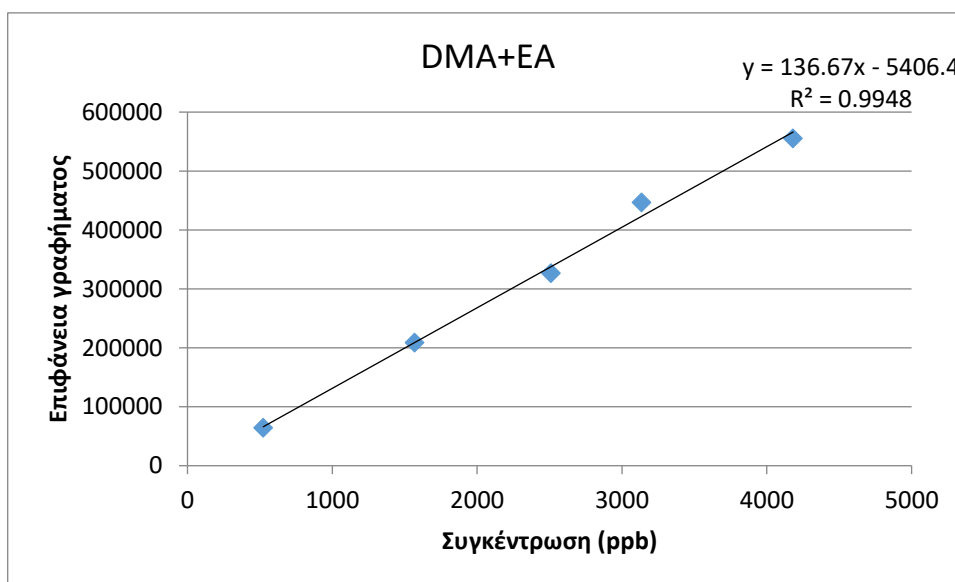
| Αμίνη | καθαρότητα | Πυκνότητα d (g/ml) | Ποσότητα σε ml που προστίθενται στα 25ml |
|-------|---------------|--------------------|--|
| DEA | 98% | 0,704 | 17,7 |
| TEA | 99% | 0,726 | 17,2 |
| DMA | 40%wt σε νερό | 0,89 | 35,1 |
| EA | 69% | 0,81 | 22,4 |
| TMA | 25%wt σε νερό | 0,63 | 53,64 |
| PA | 98% | 0,719 | 17,4 |

Από το πυκνό διάλυμα συγκέντρωσης 500ppm ως προς όλες τις αμίνες λαμβάνεται ποσότητα 1ml και τοποθετείται σε ογκομετρική φιάλη των 50ml δημιουργώντας ένα διάλυμα τελικής συγκέντρωσης 10ppm. Στη συνέχεια ποσότητα 5ml λαμβάνεται από το διάλυμα συγκέντρωσης 10ppm και τοποθετείται σε ογκομετρική φιάλη των 50ml δημιουργώντας ένα διάλυμα τελικής συγκέντρωσης 1ppm ως προς όλες τις αμίνες το οποίο και χρησιμοποιήθηκε σε αρκετές δοκιμές κατά τη βελτιστοποίηση της μεθόδου. Για τη παρασκευή του διαλύματος των 75ppb το οποίο χρησιμοποιήθηκε εξίσου σε αρκετές δοκιμές λαμβάνεται ποσότητα 750μl από το διάλυμα συγκέντρωσης 10ppm και τοποθετείται σε ογκομετρική φιάλη των 100ml.

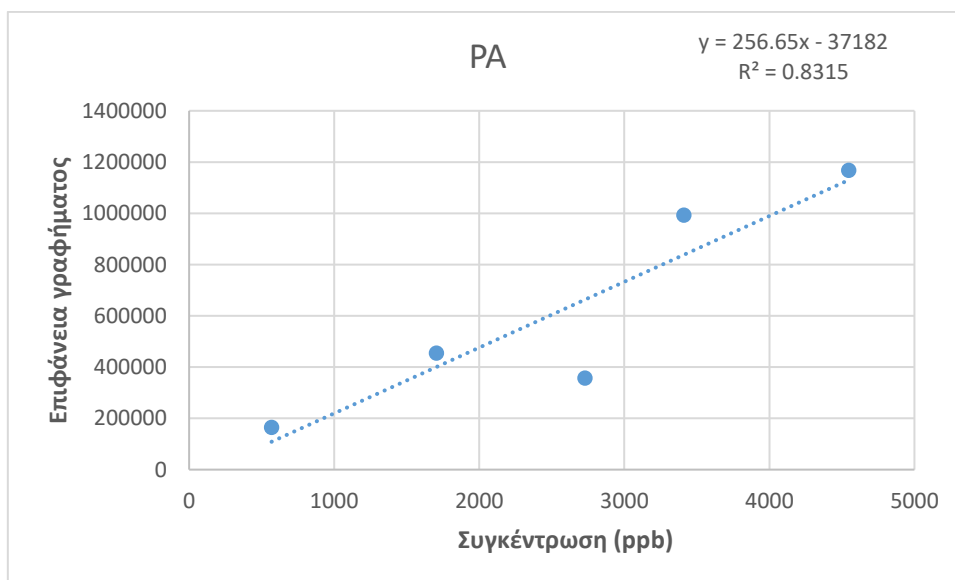
Επίσης δοκιμές πραγματοποιήθηκαν και με πρότυπα διαλύματα TMA συγκέντρωσης 2 και 2,5ppm. Αρχικά παρασκευάστηκε ένα πυκνό πρότυπο διάλυμα TMA συγκέντρωσης 500ppm προσθέτοντας 53,64μl TMA σε ογκομετρική φιάλη των 25ml. Ποσότητα 500μl από το πυκνό διάλυμα των 500ppm και τοποθετείται σε ογκομετρική φιάλη των 100ml δημιουργώντας ένα πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης 2,5ppm TMA. Ποσότητα 400μl και από το πυκνό διάλυμα των 500ppm τοποθετείται σε ογκομετρική φιάλη των 100ml δημιουργώντας ένα πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης 2ppm TMA.

2.4 Πρότυπες καμπύλες

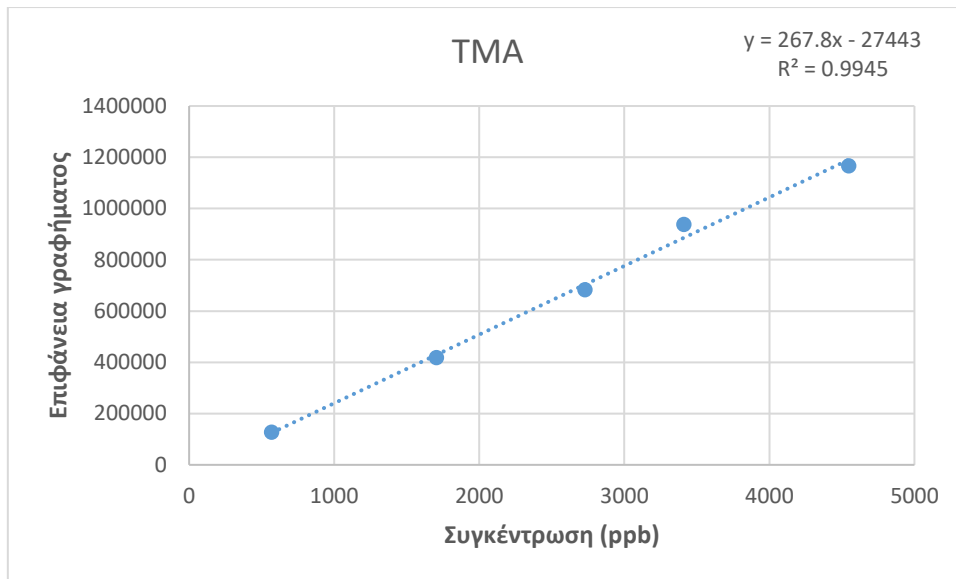
Παρακάτω παρουσιάζουμε τις πρότυπες καμπύλες που παρασκευάστηκαν στις 19/10/2017 με τη χρήση των πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης (πίνακας 9).



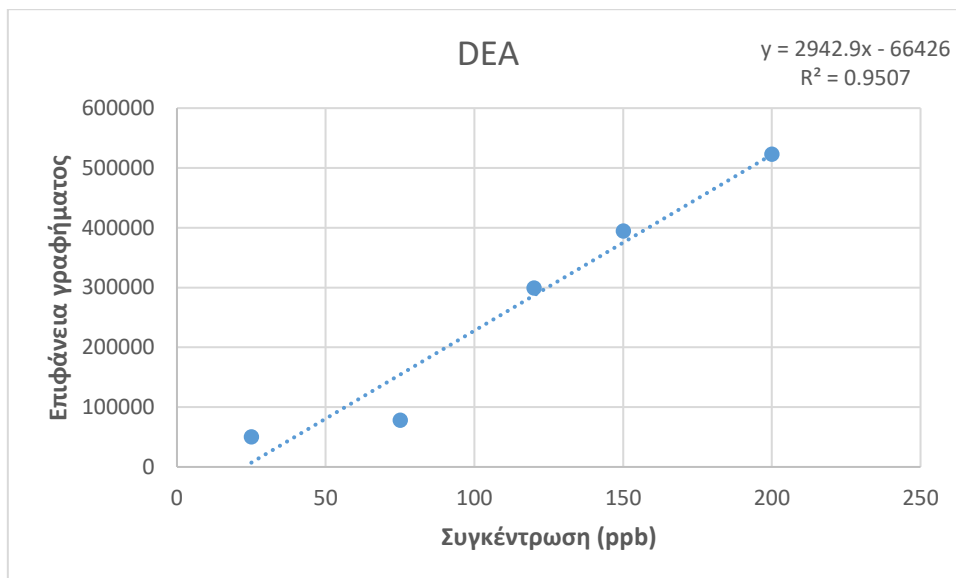
Διάγραμμα 1.: Πρότυπη καμπύλη διμεθυλαμίνης και αιθυλαμίνης σύμφωνα με το πίνακα S_1 στο παράρτημα.



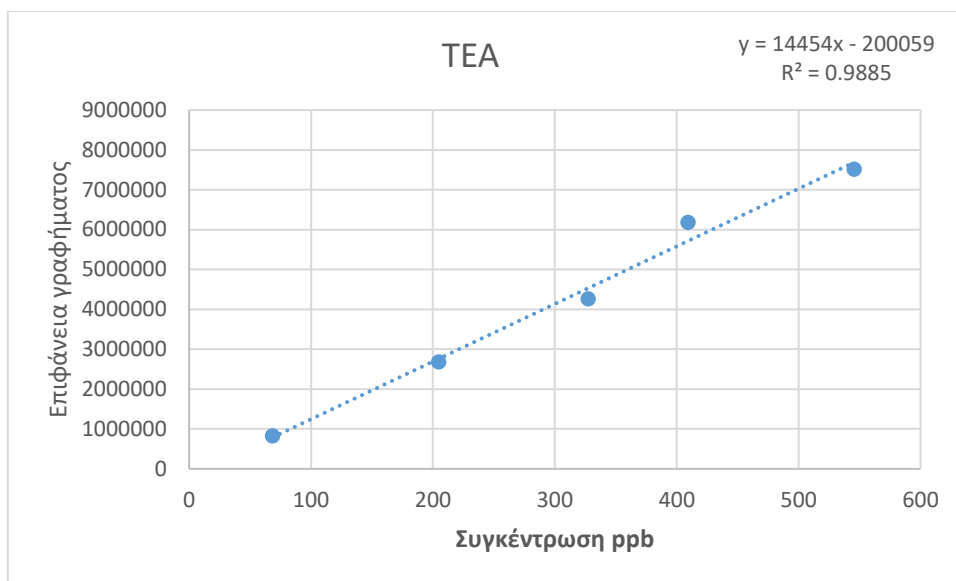
Διάγραμμα 2.: Πρότυπη καμπύλη προπυλαμίνης σύμφωνα με το πίνακα S_2 στο παράρτημα.



Διάγραμμα 3.: Πρότυπη καμπύλη τριμεθυλαμίνης σύμφωνα με τις τιμές του πίνακα S₃ στο παράρτημα.



Διάγραμμα 4.: Πρότυπη καμπύλη διαιθυλαμίνης σύμφωνα με το πίνακα S₄ στο παράρτημα.



Διάγραμμα 5.: Πρότυπη καμπύλη τριαιθυλαμίνης σύμφωνα με το πίνακα S₅ στο παράρτημα.

2.5 Επαναληψιμότητα

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για να ελέγξουμε την επαναληψιμότητα του οργάνου τόσο με χειροκίνητη είσοδο του δείγματος (manually) καθώς και με τη χρήση αυτόματου δειγματολήπτη (autosampler).

Για την επαναληψιμότητα στη περίπτωση της χειροκίνητης ένεσης (manually) χρησιμοποιήθηκε πρότυπο διάλυμα μίγματος αμινών συγκέντρωσης 75ρrb ως προς DEA (πίνακας 8). Στον πίνακα παρουσιάζονται οι ολοκληρώσεις των κορυφών καθώς και ο μέσος όρος, η τυπική απόκλιση τους και ο συντελεστής διακύμανσης από τον οποίο φαίνεται ότι υπήρχε καλή επαναληψιμότητα κατά τις χειροκίνητες ενέσεις.

Όσον αφορά την επαναληψιμότητα στη περίπτωση της χειροκίνητης ένεσης παρατηρούμε ότι στο πρότυπο διάλυμα των 75ρrb η κορυφή της TEA δεν είναι ευκρινής. Επομένως δεν κατέστη δυνατός ο υπολογισμός της επαναληψιμότητας της TEA με χειροκίνητη ένεση. Όπως φαίνεται στον πίνακα 11 σύμφωνα με το ποσοστό επι τις 100 του λόγου STDEV/MO η ένωση που παρουσιάζει την καλύτερη επαναληψιμότητα είναι η TMA ενώ τη χειρότερη η DEA.

Πίνακας 11: Αποτελέσματα από τον έλεγχο για την επαναληψιμότητα με χειροκίνητη ένεση.

| | DMA+EA | PA | TMA | DEA | d-10 DEA |
|----------------------|---------------|------------|------------|------------|-----------------|
| | 870500 | 6713943 | 6661326 | 321017 | 6307527 |
| | 817785 | 7174067 | 6541357 | 338126 | 6250906 |
| | 908693 | 7268523 | 6597078 | 300517 | 6891649 |
| | 905089 | 6835408 | 6883569 | 300107 | 6750150 |
| MO | 875516,75 | 6997985,25 | 6670832,5 | 314941,75 | 6550058 |
| STDEV | 42163,5872 | 265397,072 | 150056,459 | 18280,7852 | 318870,101 |
| | 6 | 9 | 8 | 7 | 5 |
| STDEV/MO * 100 | 4,8% | 3,7% | 2,2% | 5,8% | 4,8% |

Για την επαναληψιμότητα των μετρήσεων με τη χρήση autosampler επιλέχθηκε συγκέντρωση πρότυπου διαλύματος 25ppb και τα αποτελέσματα παρατίθενται στο πίνακα 12. Όσον αφορά την επαναληψιμότητα στη περίπτωση του αυτόματου δειγματολήπτη παρατηρούμε από τον πίνακα 12 ότι καλύτερη επαναληψιμότητα παρουσιάζει η TMA ενώ χειρότερη η DMA+EA. Παράλληλα στη περίπτωση του autosampler με τη χρήση πρότυπου διαλύματος συγκέντρωσης 25ppb η κορυφή της προπυλαμίνης δεν είναι ευκρινής οπότε ήταν αδύνατο να υπολογίσουμε την επαναληψιμότητά της.

Πίνακας 12: Αποτελέσματα από τον έλεγχο για την επαναληψιμότητα του autosampler.

| | DMA+EA | TMA | DEA | d-10 DEA | TEA |
|--------------------|---------------|-------------|-------------|-----------------|-------------|
| | 61674 | 138939 | 36690 | 1382097 | 802935 |
| | 64058 | 122728 | 40485 | 1237788 | 816279 |
| | 55731 | 99899 | 36023 | 1197722 | 824763 |
| | 61468 | 125448 | 33869 | 1264561 | 797792 |
| | 61450 | 116561 | 72119 | 1242651 | 839208 |
| | 56604 | 126258 | 55047 | 1275086 | 813066 |
| | 71103 | 136799 | 65378 | 1348643 | 766687 |
| | 67242 | 130664 | 51185 | 1339726 | 849255 |
| | 66569 | 128788 | 63050 | 1369975 | 862782 |
| | 78121 | 144968 | 46966 | 1463514 | 923623 |
| MO | 64402 | 127105,2 | 50081,2 | 1312176,3 | 829639 |
| STDEV | 6722,713374 | 4263,146784 | 13561,82639 | 81874,95892 | 42914,67317 |
| (STDEV/MO) *100 | 10,4% | 3,3% | 27% | 6,2% | 5,2% |

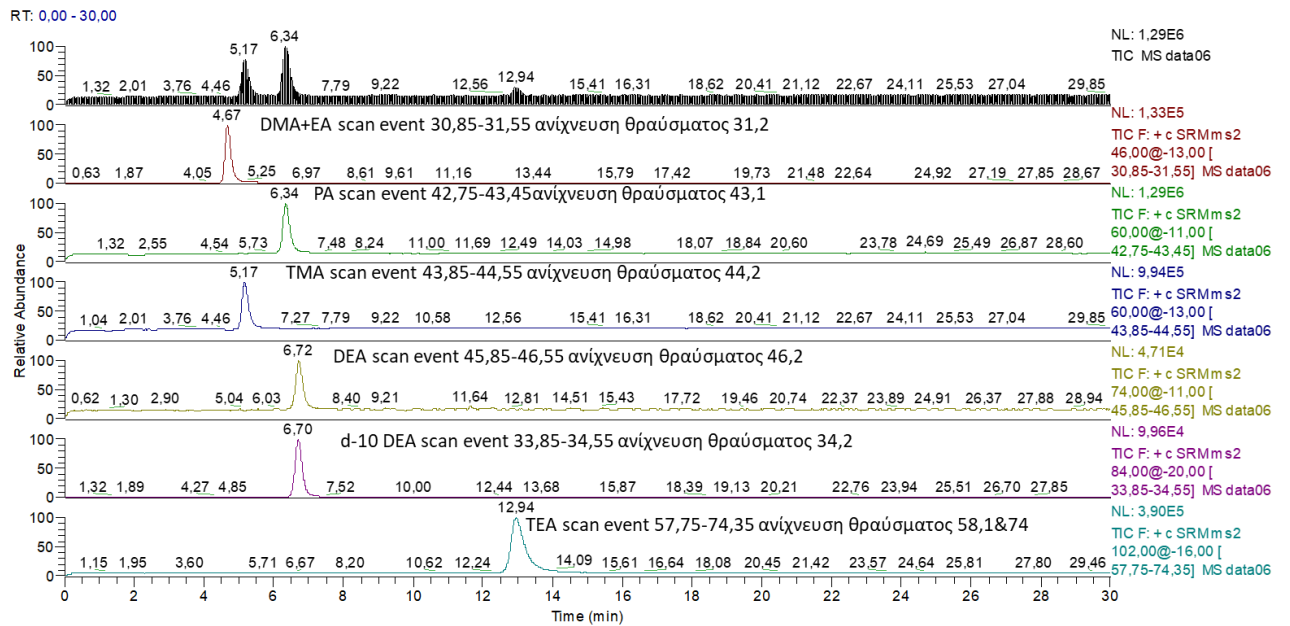
Παρουσιάζουμε ενδεικτικά ένα χρωματογράφημα 1 πρότυπου δείγματος μίγματος αμινών με συγκέντρωση 25ppb ως προς την DEA (πίνακας 8). Στη πρώτη σειρά από πάνω βλέπουμε το συνολικό δείγμα των αμινών. Από τη δεύτερη σειρά από πάνω ως την έβδομη παρατηρούμε μία κορυφή σε κάθε σειρά για κάθε μία αμίνη με εξαίρεση την DMA+EA που έχουν μία κορυφή στη δεύτερη σειρά λόγω του ότι δε διαχωρίζονται. Χαρακτηριστικές

κορυφές παρατηρούμε στα 4,67min για DMA+EA, 6,34min για τη PA, 5,17min για την TMA, 6,72min για την DEA, 6,7min για την d-10 DEA και 12,94min για την TEA.

E:\DATATRAVELER\...120170606\data06

6/6/2017 1:12:29 μμ

25ppb



Χρωματογράφημα 1.: Πρότυπο διάλυμα αμινών συγκέντρωσης 25 ppb ως προς τη DEA (πίνακας 8). (DMA+EA στα 4,67min με επιφάνεια 1647054, PA στα 6,34min με επιφάνεια 16694509, TMA στα 5,17min με επιφάνεια 11180987, DEA στα 6,72min με επιφάνεια 581730, d-10 DEA στα 6,7min με επιφάνεια 1427487 και TEA στα 12,94min με επιφάνεια 10664659).

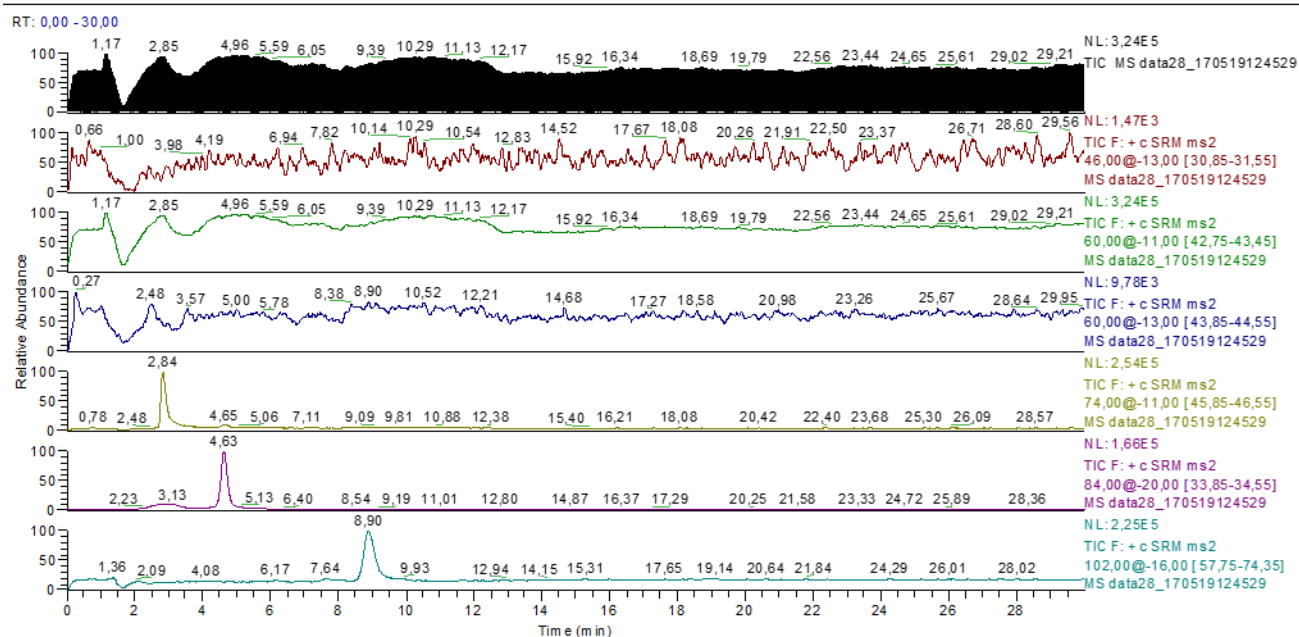
2.6 Λευκό (blank)

Στη συνέχεια ακολούθησαν οι μετρήσεις κάποιων blank filters για να μετρηθούν οι αμίνες που πιθανόν έχουν απορροφηθεί από το φίλτρο στο χώρο του εργαστηρίου. Το blank filter που παρατίθεται χρωματογράφημα 2 είναι λευκό δείγμα από το χώρο του εργαστηρίου. Το φίλτρο αφού εμβαπτίστηκε με φωσφορικό οξύ παρέμεινε στο εργαστήριο. Για τη ποσοτικοποίηση της επιμόλυνσης θεωρούμε ότι πέρασε από το φίλτρο ένας μέσος όγκος αέρα 150 m³ ίσος δηλαδή περίπου με τον όγκο που περνά από ένα εξαήμερο φίλτρο κατά τη δειγματοληψία. Από τη ποσοτικοποίηση του blank φίλτρου βρέθηκε ότι από το χώρο του εργαστηρίου επάνω στο φίλτρο παγιδεύτηκαν οι αμίνες DEA και TEA με συγκέντρωση 2,39 και 0,65 ppt_v αντίστοιχα.

E:\DATA\TRAVELE R\...data28_170519124529

19/5/2017 12:45:29 μμ

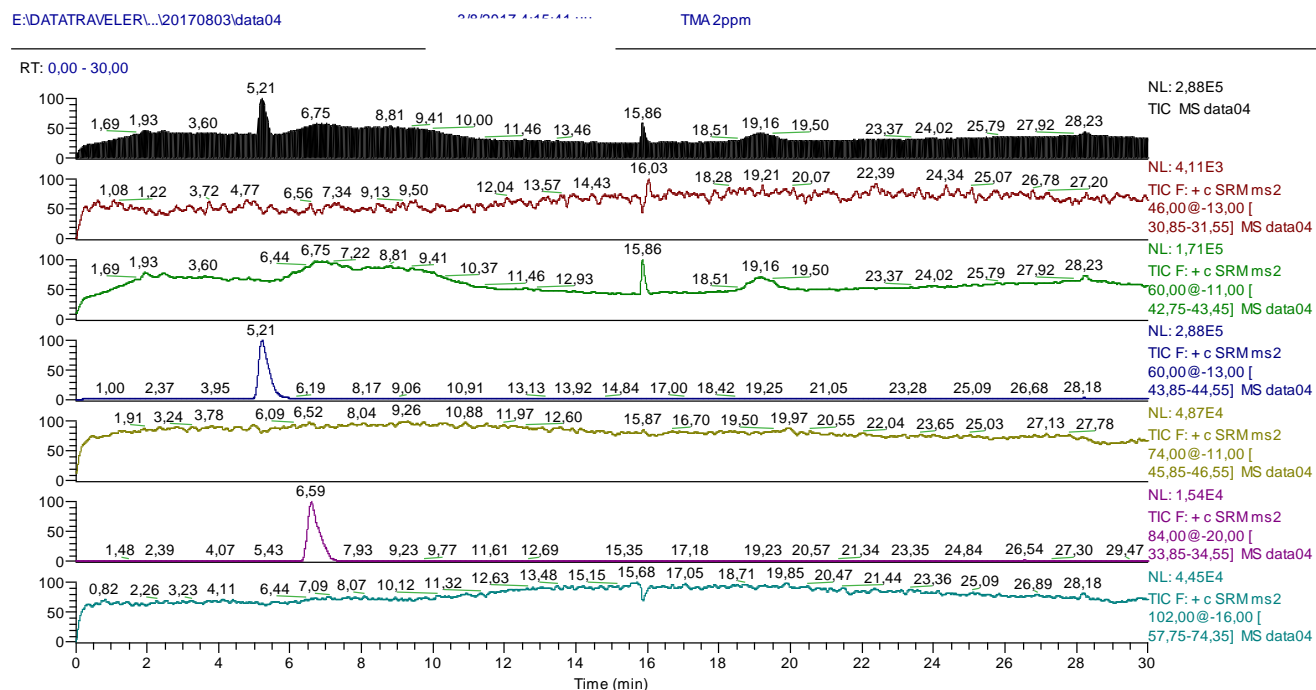
blankfilter1



Χρωματογράφημα 2.: Blank filter από το χώρο του εργαστηρίου. Παρατηρούμε επιμολύνσεις από διαιθυλαμίνη και τριαιθυλαμίνη 5^η και 7^η σειρά αντίστοιχα. (DEA στα 2,84min με επιφάνεια κορυφής 1655846, d-10 DEA στα 4,63min με επιφάνεια κορυφής 934501 και TEA στα 8,9min με επιφάνεια κορυφής 2748628).

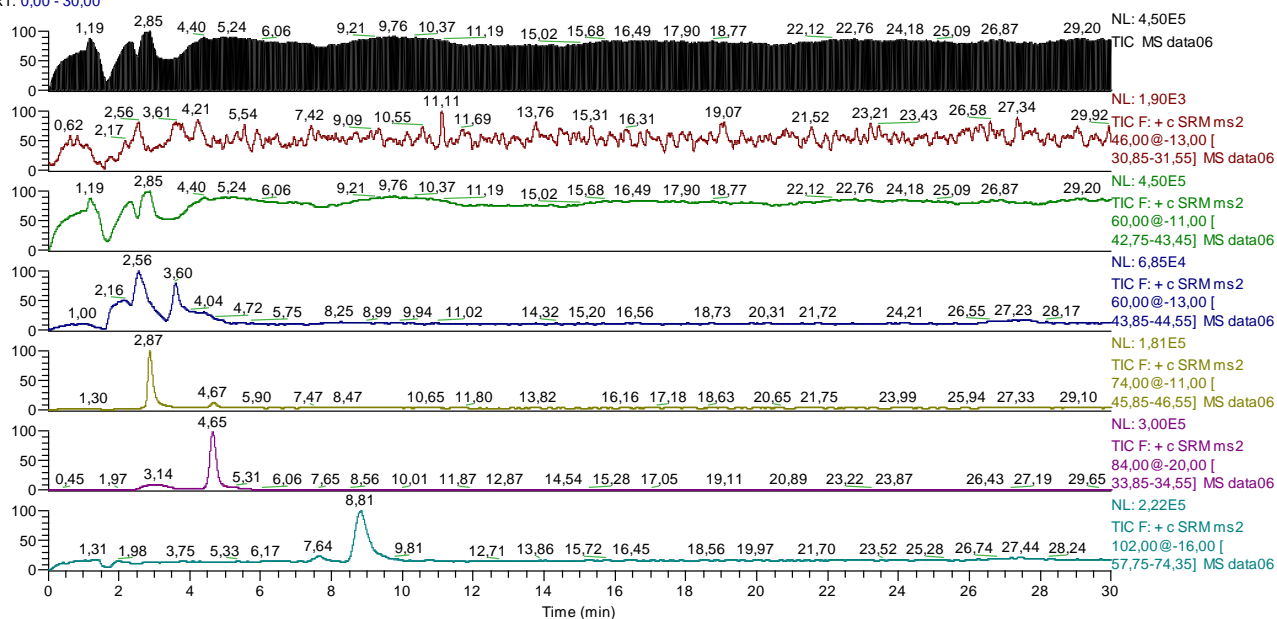
2.7 Βελτιστοποίηση της μεθόδου

Στο χρωματογράφημα 3 φαίνεται η κορυφή του πρότυπου διαλύματος της ΤΜΑ συγκέντρωσης 2ppm. Παρατηρήσαμε κατά τη διαδικασία ανάπτυξης της μεθόδου ότι η ευκρίνεια της κορυφής του προτύπου της τριμεθυλαμίνης δεν ήταν καλή έπειτα από την εκχύλιση του πρότυπου διαλύματος από το φίλτρο (χρωματογράφημα 4).



Χρωματογράφημα 3.: Πρότυπο Τριμεθυλαμίνης 2ppm (ενότητα 2.4) 4^η σειρά και εσωτερικού προτύπου d-10 διαιθυλαμίνης 200ppb 6^η σειρά (ΤΜΑ στα 5,21min με επιφάνεια 3994855 και d-10 DEA στα 6,59min με επιφάνεια 336797).

RT: 0,00 - 30,00

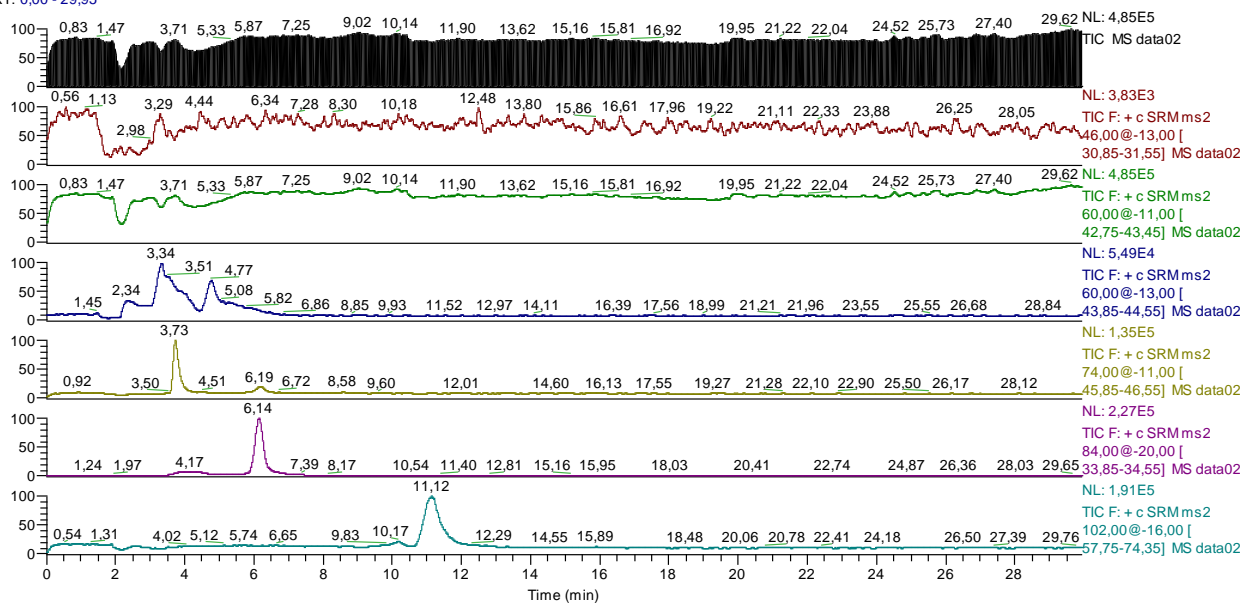


Χρωματογράφημα 4.: Πρότυπο τριμεθυλαμίνης συγκέντρωσης 2ppm (ενότητα 2.4) 4^η

σειρά έπειτα από εκχύλιση από φίλτρο και εσωτερικού προτύπου d-10 διαιθυλαμίνης 200ppb 6^η σειρά (d-10 DEA στα 4,65min με επιφάνεια 3491003). Στις σειρές 5 και 7 παρατηρούμε επιμολύνσεις από DEA και TEA αντίστοιχα από το χώρο του εργαστηρίου όπως υπολογίστηκαν στην ενότητα 2.7).

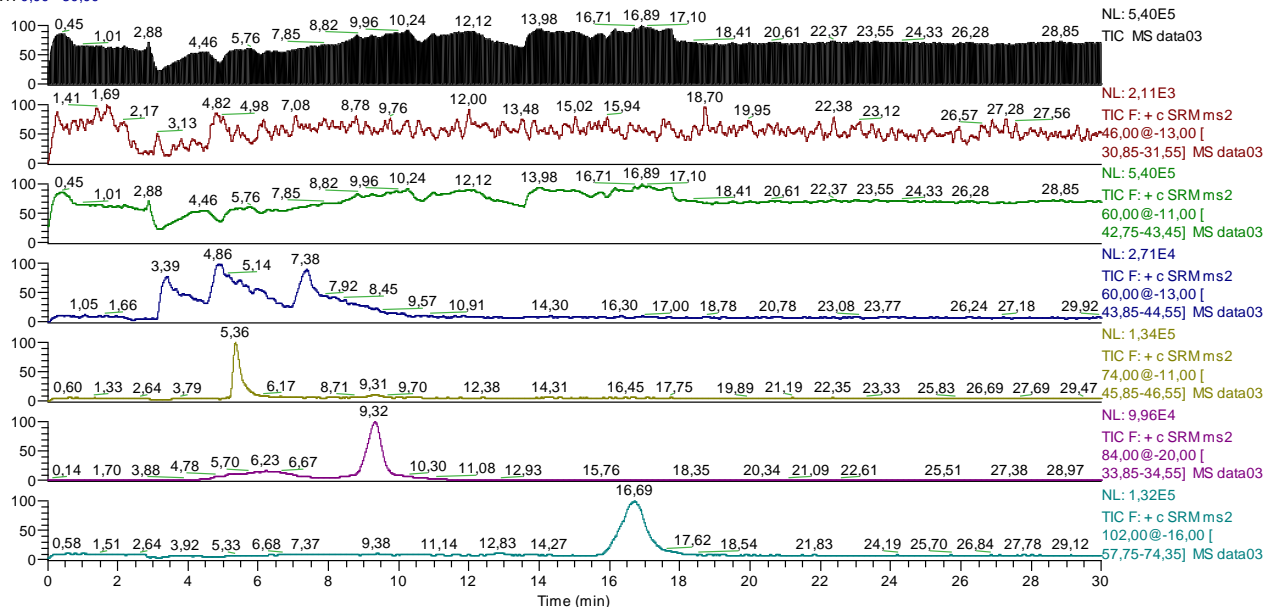
Για να βελτιωθεί η εικόνα των γραφημάτων έγιναν κάποιες δοκιμές αλλάζοντας τη ροή του διαλύτη της κινητής φάσης. Συγκεκριμένα βάση πρωτοκόλλου η ροή της κινητής φάσης είναι 200μl/min και στο χρωματογράφημα 5 και 6 φαίνεται η μείωση της ροής στα 150 και 100μl/min αντίστοιχα. Στόχος ήταν να παραμείνουν οι ενώσεις περισσότερο χρόνο στη στήλη ώστε να βελτιωθεί ο χρόνος κατακράτησής τους από τη στήλη ο οποίος διαφέρει μεταξύ πρότυπου διαλύματος και εκχύλισης πρότυπου διαλύματος από το φίλτρο. Ωστόσο η ευκρίνεια των κορυφών δε βελτιώθηκε.

RT: 0,00 - 29,95



Χρωματογράφημα 5.: Εκχύλιση TMA 2ppm (ενότητα 2.4) και 200ppb d-10 DEA με αλλαγή της ροής του διαλύτη της κινητής φάσης στα 150 µL/min.

RT: 0,00 - 30,00

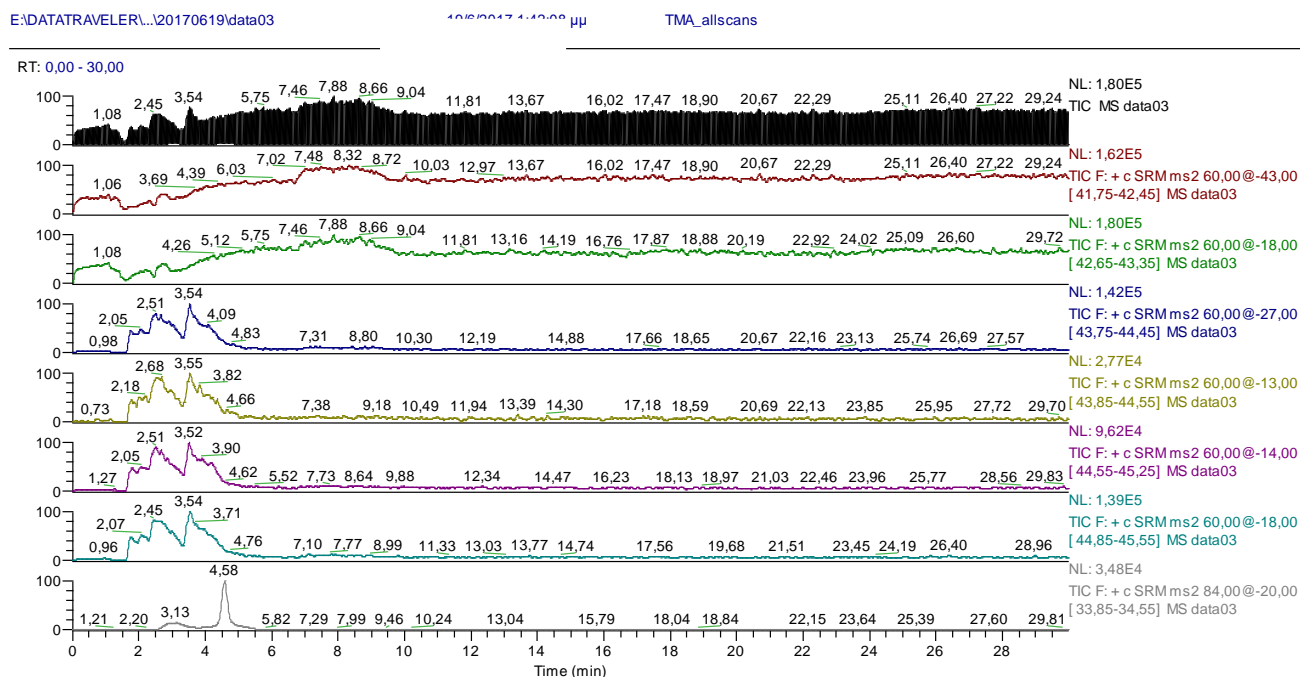


Χρωματογράφημα 6.: Εκχύλιση TMA 2ppm (ενότητα 2.4) και 200ppb d-10 DEA με αλλαγή της ροής του διαλύτη της κινητής φάσης στα 100 µL/min.

Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το φασματόμετρο μάζας προσθέσαμε πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης 2ppm τριμεθυλαμίνης (απευθείας έγχυση του προτύπου στο φασματόμετρο μάζας) και παρακολουθήσαμε όλα τα πιθανά θραύσματα της τριμεθυλαμίνης σε ένα συγκεντρωτικό χρωματογράφημα 7. Στη μέθοδό μας παρακολουθούμε το θραύσμα 44,2 για την TMA. Στόχος της δοκιμής αυτής ήταν να δούμε ποια από τα θραύσματα της TMA βρίσκονται σε σχετική αφθονία μήπως χρειαστεί να εισάγουμε κάποιο άλλο θραύσμα στη μέθοδό μας.

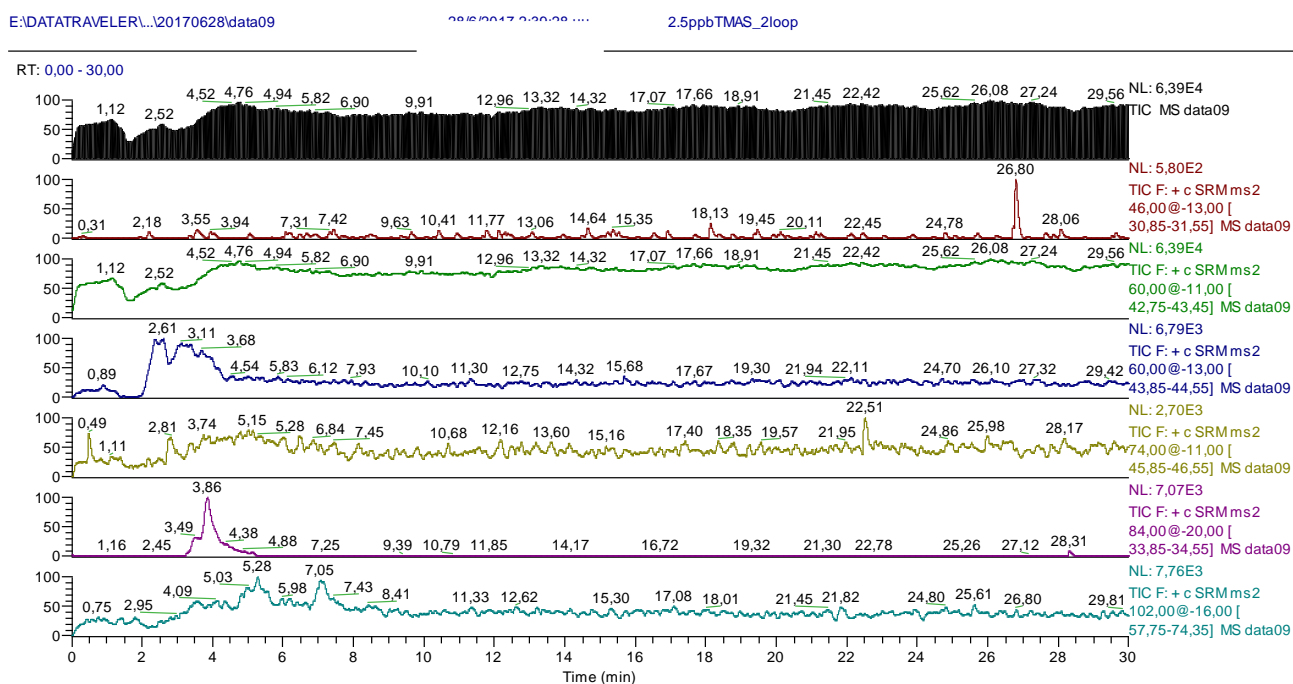
Πίνακας 13.: Θραύσματα και ενέργειες θραυσματοποίησης χρωματογραφήματος 7.

| Θραύσμα TMA | Collision energy |
|-------------|------------------|
| 45,2 | 18 |
| 43 | 18 |
| 42,1 | 43 |
| 44,9 | 14 |
| 44,1 | 27 |
| 44,2 | 13 |



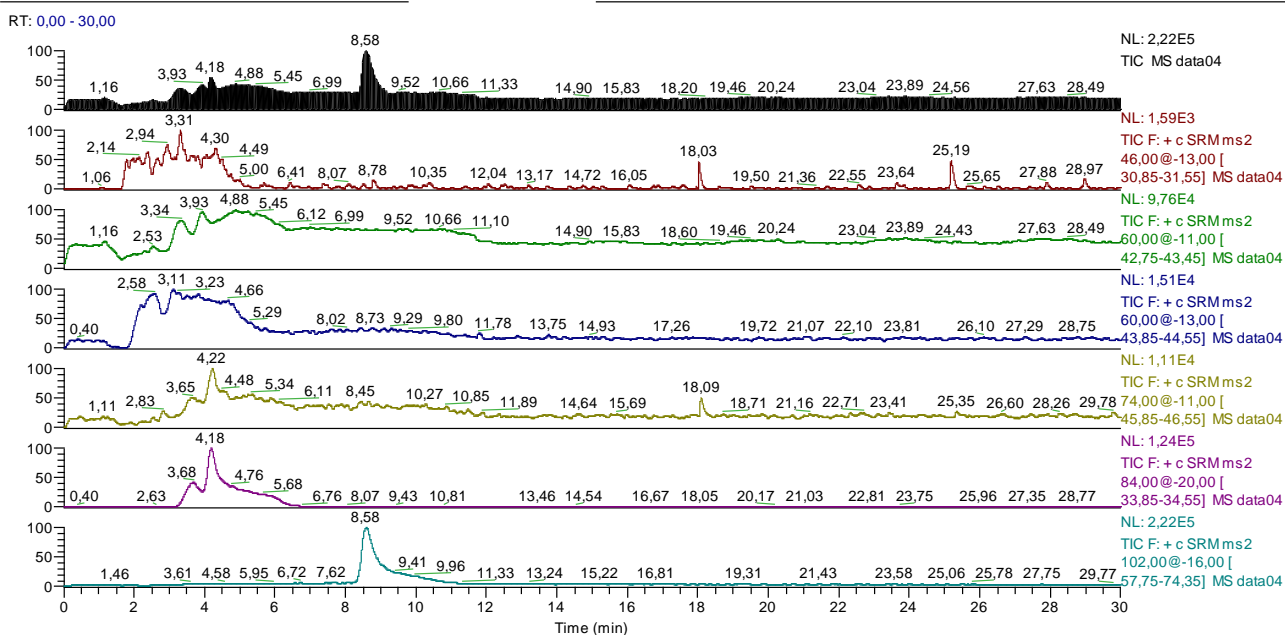
Χρωματογράφημα 7.: Πιθανά θραύσματα που θα μπορούσαμε να παρακολουθήσουμε επιπρόσθετα για τη τριμεθυλαμίνη από εκχύλιση πρότυπου διαλύματος συγκέντρωσης 2ppm (ενότητα 2.4). Ωστόσο σε σχετική αφθονία σε σχέση με τα υπόλοιπα βρίσκεται το θραύσμα με μάζα 44,2 το οποίο και παρακολουθούμε.

Πραγματοποιήθηκαν κάποιες δοκιμές για τον έλεγχο της ευαισθησίας με αλλαγή της loop στην υγρή χρωματογραφία. Κατά κανόνα επιλέγουμε μία loop η οποία να είναι 2,5 φορές μεγαλύτερη από τη ποσότητα που θέλουμε να εισαχθεί στη στήλη. Επίσης αν το προς ανάλυση δείγμα είναι πολύτιμο μικραίνουμε το μέγεθος της loop για να μην σπαταλάμε ποσότητα. Επειδή το όριο ποσοτικοποίησης (limit of quantification – LOQ) της μεθόδου έχει προσδιοριστεί στο $1\mu\text{l}^9$ στη δοκιμή που ακολούθησε χρησιμοποιήσαμε loop 2 μl . Όμως η εικόνα του χρωματογραφήματος και πάλι δεν βελτιώθηκε. Τελικά καθιερώθηκε να χρησιμοποιούμε loop 10 μl με τον autosampler γιατί προτείνεται από το κατασκευαστή και παρουσίασε καλή επαναληψιμότητα στα αποτελέσματα (πίνακας 12).



Χρωματογράφημα 8.: Συγκέντρωση πρότυπου διαλύματος TMA 2,5ppm (ενότητα 2.4) 4^η σειρά και 200ppb d-10 DEA 6^η σειρά σε loop 2 μl (εκχύλισμα).

Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ένα πρότυπο υδάτινων αμινών συγκέντρωσης 75ppb (πίνακας 10) ως προς όλες τις αμίνες το οποίο εκχυλίστηκε από φίλτρο και αναλύθηκε με υγρή χρωματογραφία.



Χρωματογράφημα 9.: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 75ppb ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4).

Σε αυτό το σημείο αντιμετωπίσαμε σοβαρά προβλήματα στη ταυτοποίηση των ενώσεων διότι, όπως φαίνεται στο χρωματογράφημα 1 (πρότυπο διάλυμα) σε σύγκριση με το χρωματογράφημα 9 (πρότυπο διάλυμα μετά την εκχύλιση από το φίλτρο), οι χρόνοι κατακράτησης αλλά και η ευκρίνεια των κορυφών διαφέρουν μετά την εκχύλιση. Συγκεκριμένα οι χρόνοι κατακράτησης είναι κατά δύο λεπτά μικρότεροι μετά την εκχύλιση, γεγονός που δε μας επιτρέπει τη ταυτοποίηση των ενώσεων. Έτσι λαμβάνοντας υπόψιν τις σταθερές pK_a των αμινών ακολούθησαν δοκιμές με αλλαγές στο pH των δειγμάτων μετά την εκχύλιση με τη χρήση αμμωνίας και τη χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων. Το εύρος pH της χρωματογραφικής στήλης είναι 2-8 ενώ οι αμίνες όπως φαίνεται στον πίνακα 14 είναι πρωτονιωμένες ως το pH 9.

Πίνακας 14.: Αντιδράσεις και σταθερές pK_a .

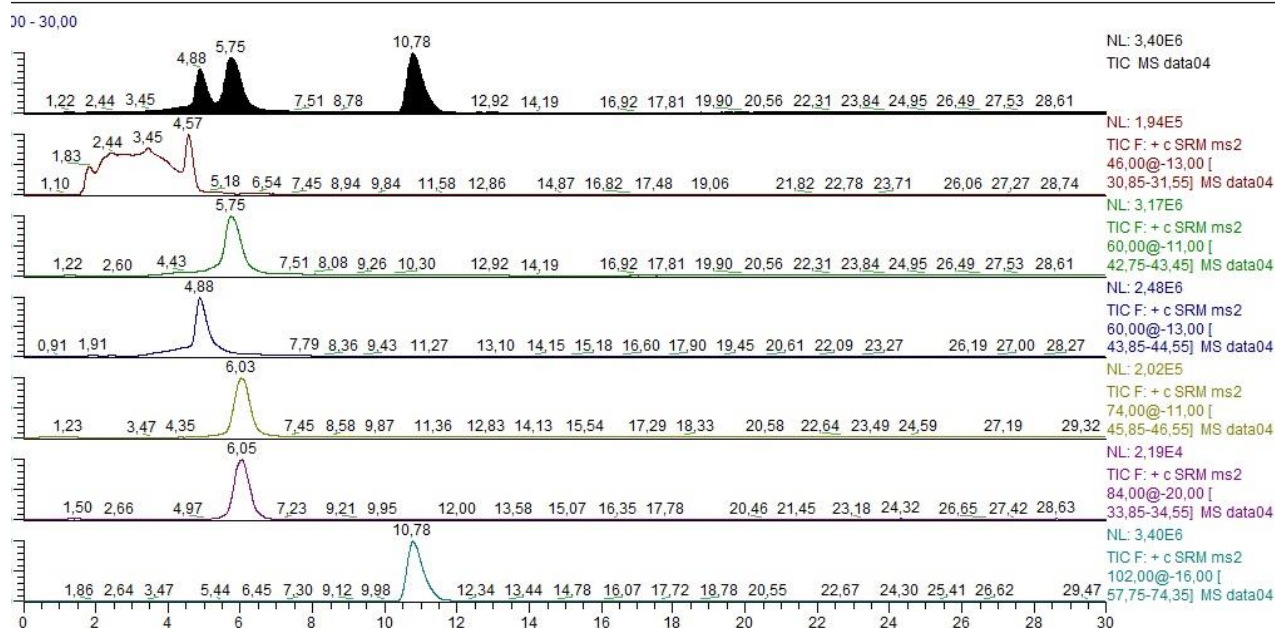
| Αντιδράσεις Αμινών | pK_a |
|---|--------|
| $CH_3CH_2NH_3^+ + H_2O \rightarrow CH_3CH_2NH_2 + H_3O^+$ | 10,70 |
| $(CH_3)_2NH_2^+ + H_2O \rightarrow (CH_3)_2NH + H_3O^+$ | 10,68 |
| $CH_3CH_2CH_2NH_3^+ + H_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_2NH_2 + H_3O^+$ | 10,71 |
| $(CH_3)_3NH^+ + H_2O \rightarrow (CH_3)_3N + H_3O^+$ | 9,81 |
| $(CH_3CH_2)_2NH_2^+ + H_2O \rightarrow (CH_3CH_2)_2NH + H_3O^+$ | 11,09 |
| $(CH_3CH_2)_3NH^+ + H_2O \rightarrow (CH_3CH_2)_3N + H_3O^+$ | 11,01 |

Αρχικά έγιναν δοκιμές ανεβάζοντας το pH των δειγμάτων με τη χρήση πυκνού διαλύματος NH_3 ($\text{pH}=12$). Σε κάθε περίπτωση το pH μετρήθηκε με ένα μικροηλεκτρόδιο (Thermo Scientific™ Orion™ 9810BN Micro pH Electrode). Στο pH 7,5 περίπου παρατηρείται η βέλτιστη ποιότητα στην ανάλυση κρίνοντας με βάση την ολοκλήρωση του εσωτερικού προτύπου και την ευκρίνεια των κορυφών. Έτσι αφού με τη χρήση αμμωνίας προσδιορίσαμε το βέλτιστο pH προχωρήσαμε σε δοκιμές με ρυθμιστικά διαλύματα ώστε το pH του εκχυλίσματος να διατηρείται σταθερό στη περιοχή μεταξύ 7-8. Συγκεντρωτικά όλες οι δοκιμές φαίνονται στον πίνακα 15.

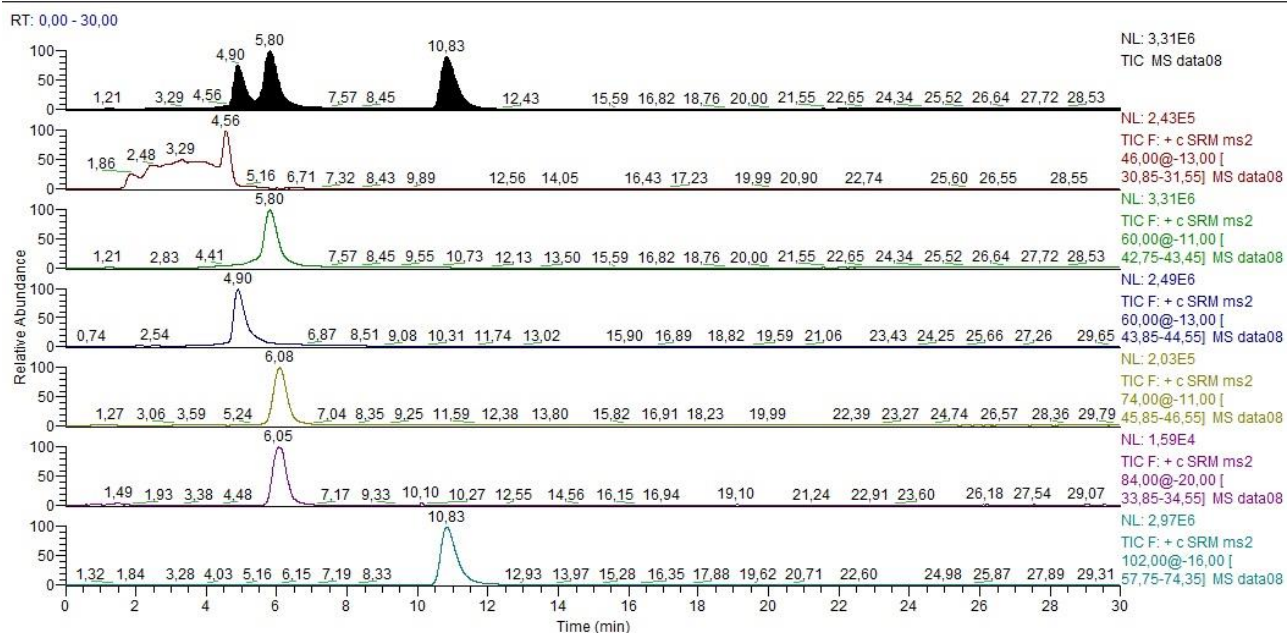
Για τη παρασκευή των ρυθμιστικών διαλυμάτων των φωσφορικών $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ αρχικά παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα συγκέντρωσης 1M το καθένα ένα για το μονόξινο και ένα για το δισόξινο φωσφορικό κάλιο και με ανάμειξη των δύο σε κατάλληλες ποσότητες προέκυψε το τελικό ρυθμιστικό διάλυμα (πίνακας 15).

Πίνακας 15.: Συγκεντρωτικά φαίνονται τα ρυθμιστικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν, οι συγκεντρώσεις και το pH τους μετά την εκχύλιση.

| Ρυθμιστικό διάλυμα | Συγκέντρωση ρυθμιστικού | pH εκχυλίσματος | Συγκέντρωση πρότυπου διαλ/τος αμινών |
|---|--|-----------------|--------------------------------------|
| K_2HPO_4 | 1M | 6,0 | 1ppm |
| K_2HPO_4 | 1,2M | 6,5 | 1ppm |
| K_2HPO_4 | 1,5M | 6,8 | 1ppm |
| K_2HPO_4 | 2M | 7,5 | 1ppm |
| $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ (1) | 71,7% 1M K_2HPO_4 /28,3% 1M KH_2PO_4 | 6,0 | 1ppm |
| $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ (2) | 80,2% 1M K_2HPO_4 /19,8% 1M KH_2PO_4 | 6,5 | 1ppm |
| $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ (3) | 94% 1M K_2HPO_4 /6% 1M KH_2PO_4 | 7,3 | 1ppm |
| $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ | 8,43M NH_3 /1,26M NH_4Cl | 8,0 | 1ppm |



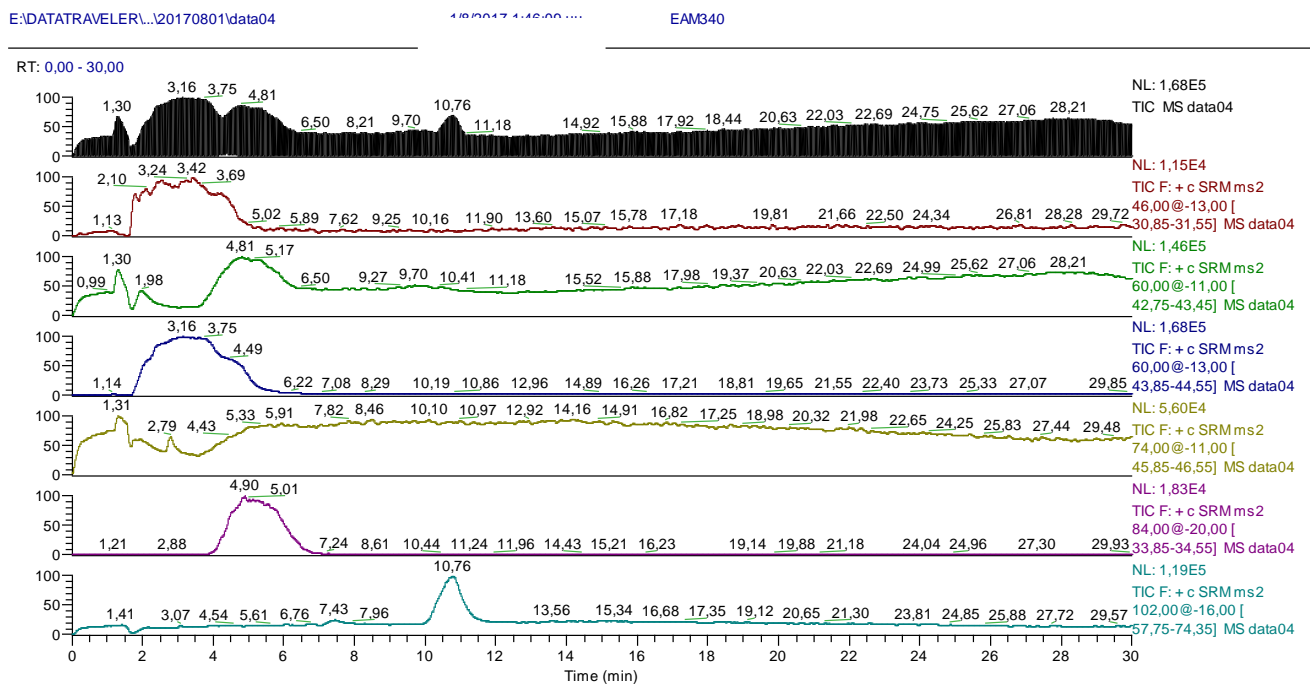
Χρωματογράφημα 10.: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 75ppb ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4). Με χρήση αμμωνίας το pH ανέβηκε στο 5,75 (d-10 DEA στα 6,05min με επιφάνεια 654320).



Χρωματογράφημα 11.: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 75ppb ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4). Με χρήση αμμωνίας το pH ανέβηκε στο 7,5 (d-10 DEA 6,05min με επιφάνεια 432922).

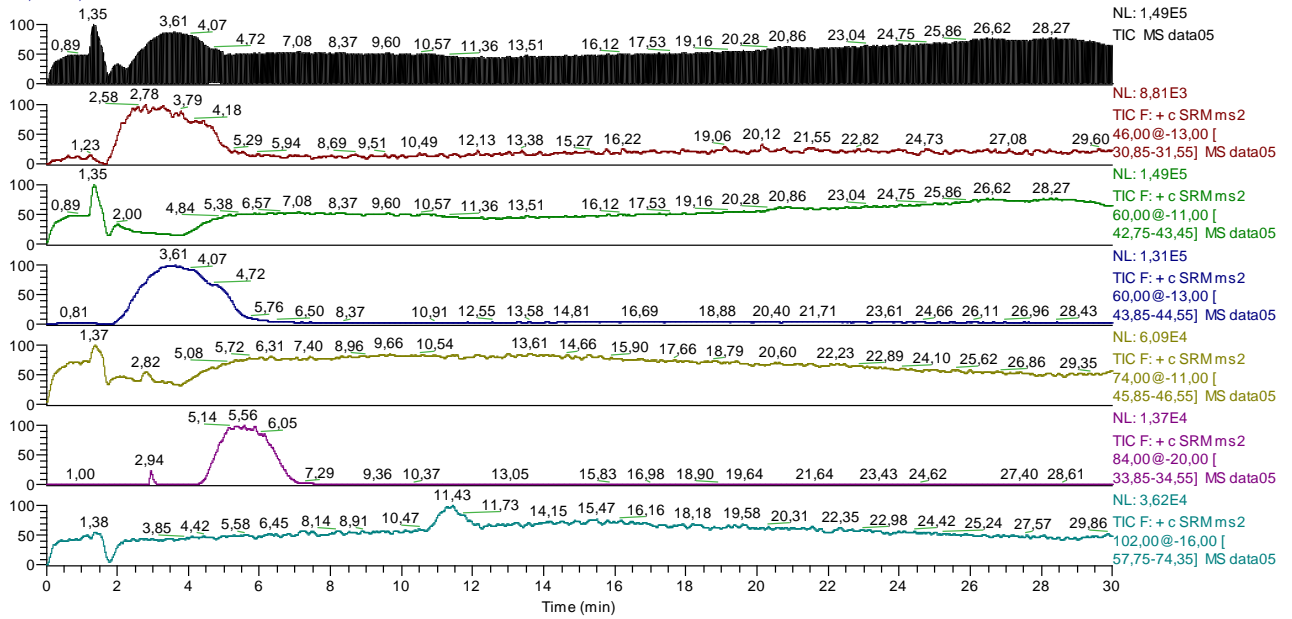
Ακολούθησαν επαναληπτικές δοκιμές για να ελέγξουμε το εύρος της περιοχής του pH γύρω από το 7 όπου διαπιστώσαμε ότι έχουμε τη καλύτερη ολοκλήρωση διότι όπως φαίνεται από την ολοκλήρωση του εσωτερικού πρότυπου των χρωματογραφήματων όσο το pH ανεβαίνει πάνω από το 7,5 η επιφάνεια της κορυφής μειώνεται (Χρωματογράφημα S8-S9 στο παράρτημα). Από τις επαναληπτικές κορυφές καταλήξαμε στο ότι το βέλτιστο pH βρίσκεται στη περιοχή 7-8 και δίνει ευκρίνεια στις κορυφές.

Δοκιμές για την επίδραση του pH έγιναν σε δύο ατμοσφαιρικά δείγματα τα EAM 340 και EAM 344. Τα δείγματα αρχικά είχαν pH 1,62 και 1,68 αντίστοιχα (χρωματογραφήματα 12, 13). Με τη χρήση αμμωνίας το pH ανέβηκε στο 6,5. Παρατηρούμε μετά την αλλαγή στο pH η εικόνα του δείγματος EAM 344 βελτιώθηκε αρκετά.



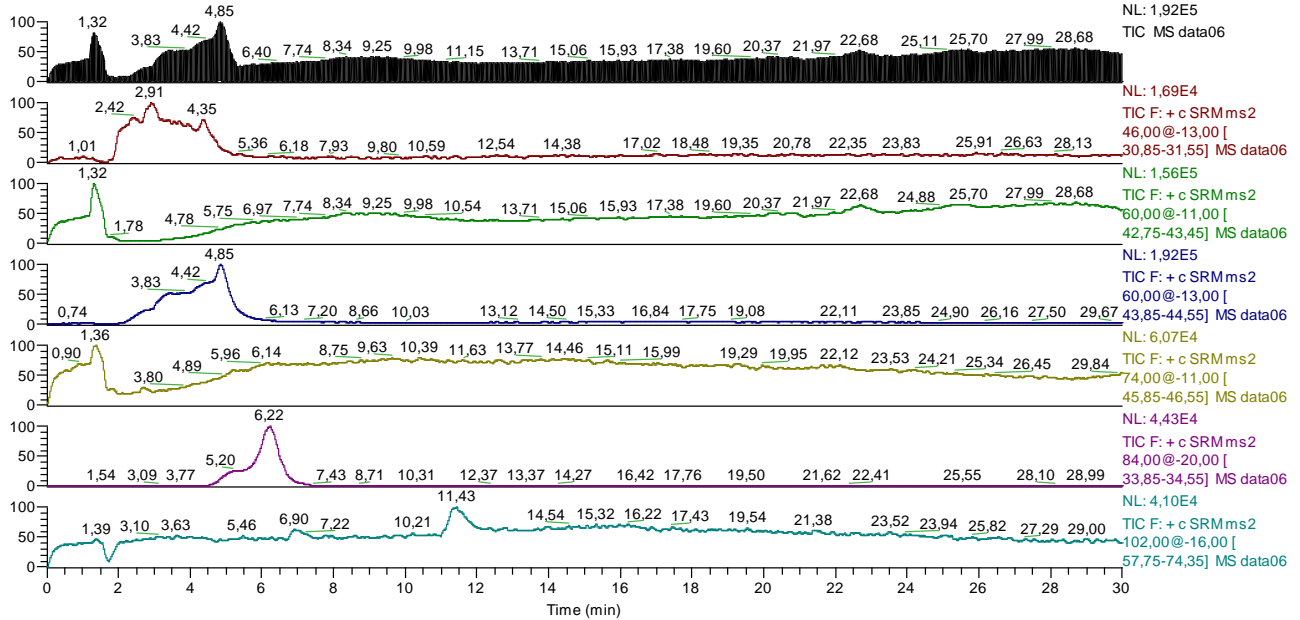
Χρωματογράφημα 12.: Εκχύλιση δείγματος EAM 340 με προσθήκη 200ppb εσωτερικού προτύπου d-10 διαιθυλαμίνης. Το pH του εκχυλίσματος ήταν ίσο με 1,62.

RT: 0,00 - 30,00



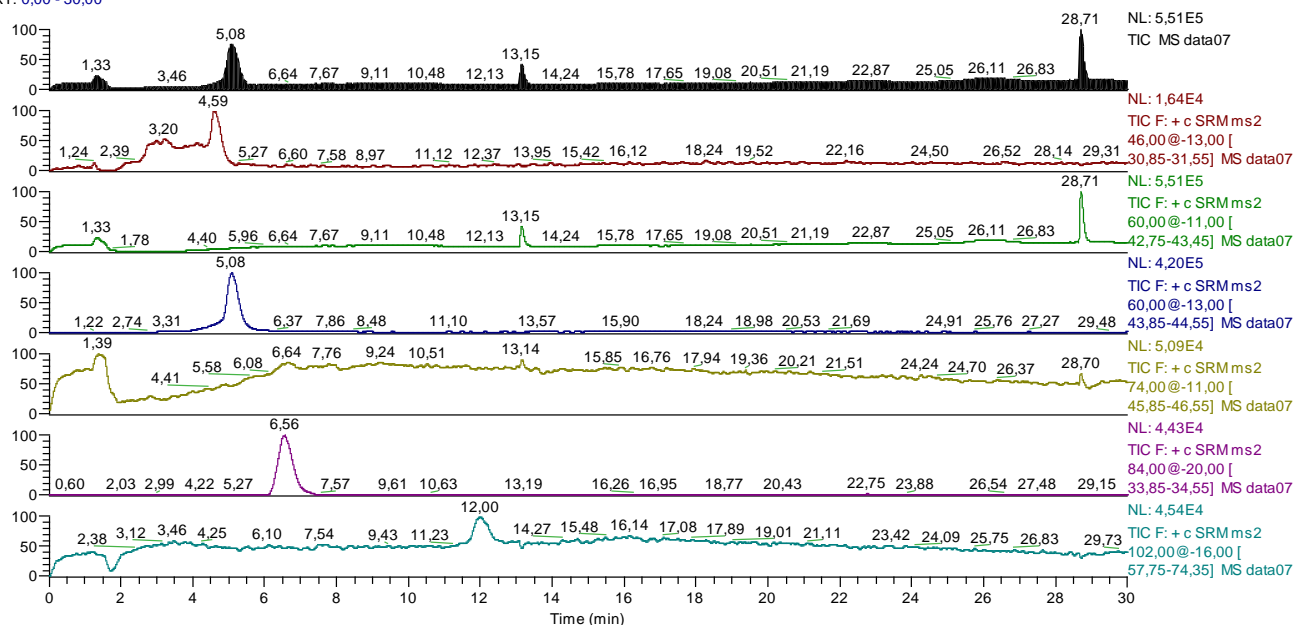
Χρωματογράφημα 13.: Εκχύλιση δείγματος EAM 344 με προσθήκη 200ppb εσωτερικού προτύπου d-10 διαιθυλαμίνης. Το pH του εκχυλίσματος ήταν ίσο με 1,68.

RT: 0,00 - 30,00



Χρωματογράφημα 14.: EAM 340 όπως χρωματογράφημα 12 αλλά με τη προσθήκη αμμωνίας το pH ανέβηκε στο 6,5.

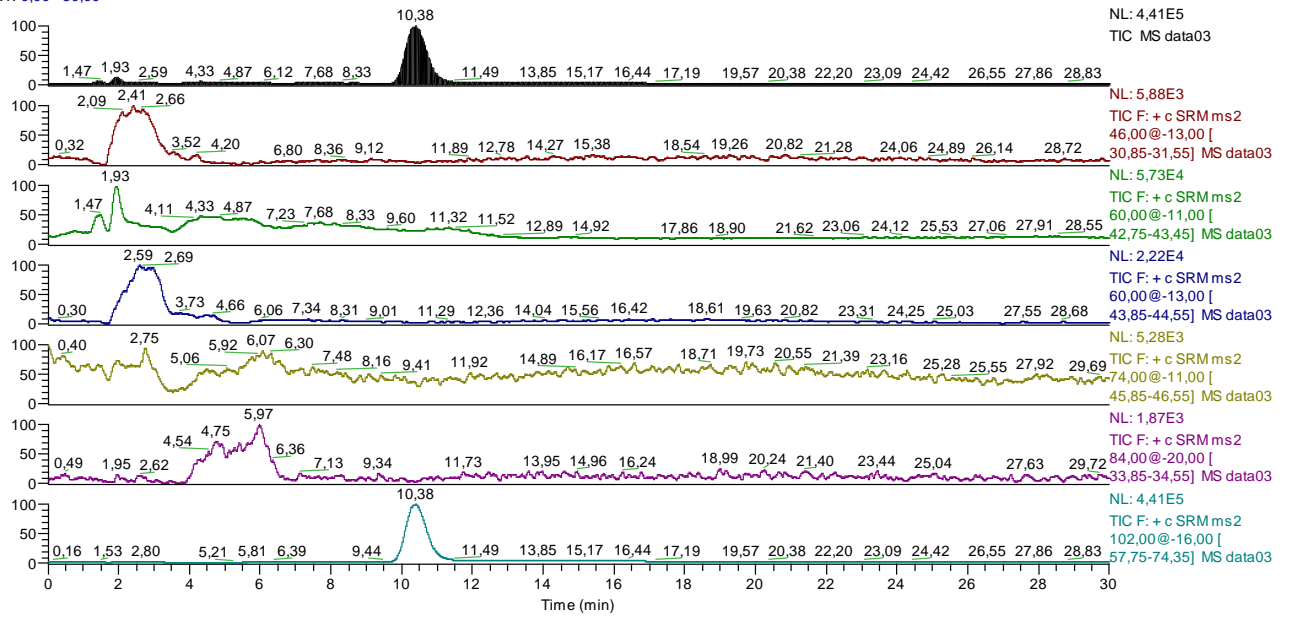
RT: 0,00 - 30,00



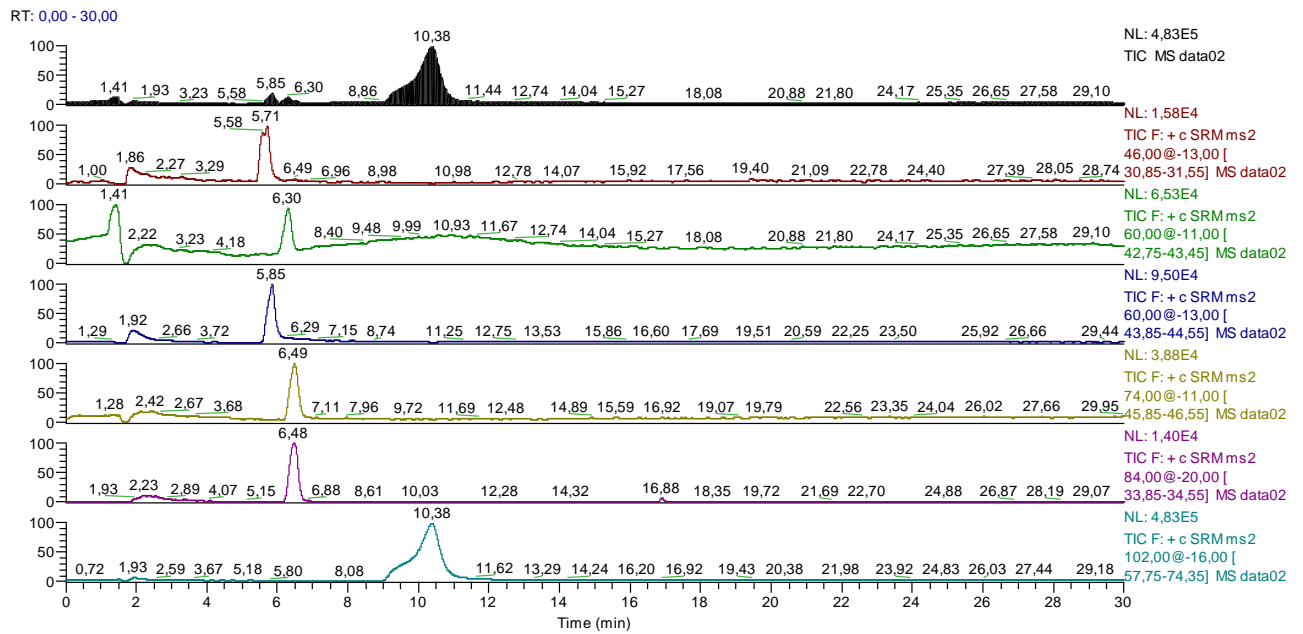
Χρωματογράφημα 15.: EAM 344 όπως χρωματογράφημα 13 αλλά με τη προσθήκη αμμωνίας το pH ανέβηκε στο 6,5 (d-10 DEA στα 6,56min με επιφάνεια 1250658).

Στη συνέχεια ακολούθησαν δοκιμές με ρυθμιστικά διαλύματα ώστε η εκχύλιση να γίνεται σε 2ml ρυθμιστικού διαλύματος και όχι σε νερό και χάρην της ρυθμιστικής ικανότητας του διαλύματος το pH να διατηρείται στα επίπεδα που θέλουμε δηλαδή μεταξύ 7-8 (στο παράρτημα χρωματογραφήματα S14-S22 φαίνονται αναλυτικά όλες οι δοκιμές που έγιναν). Στο χρωματογράφημα 16 φαίνεται η εκχύλιση ενός πρότυπου διαλύματος σε 2ml νερό όπως προτάθηκε από τους Rampfl et al. (2008).⁹ Το pH του εκχυλίσματος από την εκχύλιση σε νερό είναι 1,68 για αυτό στη παρούσα εργασία προτάθηκε αλλαγή στο διαλύτη εκχύλισης με στόχο τη βελτιστοποίηση του pH. Την καλύτερη ευκρίνεια στις κορυφές μετά από εκχύλιση και τη διατήρηση του pH σταθερού στη περιοχή 7-8 την έδωσε το ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (χρωματογράφημα 17).

RT: 0,00 - 30,00



Χρωματογράφημα 16.: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 1ppm ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4) σε νερό. Το pH του εκχυλίσματος είναι ίσο με 1,68.



Χρωματογράφημα 17.: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 1ppm ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4) από φίλτρο σε ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (1mol/L) pH 8,83 αρχικά και 200ppb d-10 διαιθυλαμίνης εσωτερικού προτύπου. Μετά την εκχύλιση το pH κατέβηκε στο 8. Παρατηρούμε στο γράφημα ότι τόσο οι κορυφές όσο και οι χρόνοι κατακράτησης βελτιώθηκαν (DMA+EA στα 5,71min με επιφάνεια 283793, PA στα 6,3min με επιφάνεια 737959, TMA στα 5,85min με επιφάνεια 1379813, DEA στα 6,49min με επιφάνεια 592936, d-10 DEA στα 6,48min με επιφάνεια 236433).

3. Συμπεράσματα τεχνικής δειγματοληψίας και ανάλυσης αμινών με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης συζευγμένη με φασματομετρία μάζας.

3.1 Περιγραφή της βέλτιστης τεχνικής.

Με τη βελτιστοποίηση του πρωτόκολλου εργασίας που προτάθηκε από τους Rampfl et al. (2008)⁹ καταφέραμε να αναλυσουμε χρησιμοποιώντας υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης συζευγμένη με φασματόμετρο μάζας (LC-MS/MS) τις αλκυλαμίνες Αιθυλαμίνη (EA), Διμεθυλαμίνη (DMA), Τριμεθυλαμίνη (TMA), Προπυλαμίνη (PA), Διαιθυλαμίνη (DEA) και Τριαιθυλαμίνη (TEA). Συγκεκριμένα οι DMA και EA θεωρήθηκαν ως ζεύγος, καθώς ήταν αδύνατος ο διαχωρισμός μεταξύ τους. Ως εσωτερικό πρότυπο για τη ποσοτικοποίηση χρησιμοποιήθηκε η δευτεριωμένη d-10 διαιθυλαμίνη.

Πιο συγκεκριμένα οι αμίνες κατά το στάδιο της δειγματοληψίας παγιδεύονται σε φίλτρα εμβαπτισμένα με φωσφορικό οξύ σαν τριτοταγή άλατα αμινών (ενότητα 2). Έπειτα ακολουθεί η εκχύλιση των αμινικών αλάτων και η ανάλυση των δειγμάτων με υγρή χρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μάζας (HPLC-MS). Ως διάλυμα για την εκχύλιση επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ρυθμιστικό διάλυμα αμμωνίας/ χλωριούχου αμμωνίου (ενότητα 2.2) το οποίο διατηρούσε το pH μεταξύ 7-8. Η εκχύλιση γίνεται σε 2ml ρυθμιστικού διαλύματος.

3.2 Μέτρηση δείγματος από φινokaλιά

Στον πίνακα 16 φαίνονται οι συγκεντρώσεις των αμινών της αέριας φάσης του δείγματος EAM 72 που συλλέχθηκαν τη χρονική περίοδο 26/6 – 1/7 του 2013. Η ανάκτηση των αμινών από το EAM 72 ήταν ίση με 36,7% (υπολογισμός ανάκτησης από τον λόγο 1 παρακάτω).

Πίνακας 16.: Συγκεντρώσεις αμινών της αέριας φάσης δείγματος EAM 72 σε ppt_v.

| Εβδομαδιαίο δείγμα 26/6 - 1/7 2013 | EA / DMA ppt _v | TMA ppt _v | TEA ppt _v | DEA ppt _v | PA ppt _v | TEA ppt _v |
|---|------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| EAM 72 | 6,1 | 18,79 | 2,32 | | | |

*Μέσος όρος EA+DMA, ppt_v = c (ng /m³) : (0,0409× (MW)) Finlayson-Pitts and Pitts (2000).³⁸

Τα όρια ανίχνευσης του οργάνου υπολογίστηκαν με τη χρήση πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης (πίνακας 8) με το προσδιορισμό του λόγου του σήματος προς το θόρυβο να είναι ίσος με 3 (S/N = 3) (πίνακας 17). Ο υπολογισμός ορίου ανίχνευσης για τη προπυλαμίνη κατέστη αδύνατος διότι η ευκρίνεια των κορυφών δεν ήταν καλή για χαμηλές συγκεντρώσεις. Η μετατροπή σε μέρη στο τρισεκατομμύριο ανά όγκο αέρα έγινε

χρησιμοποιώντας τη σχέση $rpt_v = c \text{ (ng/m}^3\text{)} : (0,0409 \times (MW))$ που προτάθηκε από τους Finlayson-Pitts and Pitts (2000).³⁸

Για τον υπολογισμό του ορίου ανίχνευσης, λόγου χάρη για την TEA, από τα πρότυπα διαλύματα σύμφωνα με το λόγο του σήματος προς το θόρυβο υπολογίστηκε ότι το όριο ανίχνευσής της είναι στα 75 ppb. Επειδή η ποσότητα αυτή υπολογίζεται από τα 10ml που λαμβάνει ο αυτόματος δειγματολήπτης προς ανάλυση και μπορεί να υπάρχουν απώλειες κατά την προσρόφηση του δείγματος από τον δειγματολήπτη αλλά και κατά το στάδιο της εκνέφωσης στη πηγή ιοντισμού, απαιτείται διόρθωση της συγκέντρωσης με το εσωτερικό πρότυπο της d-10 DEA του συγκεκριμένου πρότυπου που χρησιμοποιήθηκε για το προσδιορισμό του ορίου ανίχνευσης σε σχέση με το μέσο όρο των εσωτερικών προτύπων της d-10 DEA (από τα πρότυπα της πρότυπης καμπύλης). Έχουμε λοιπόν:

$$R = \frac{\text{επιφάνεια d-10 DEA προτύπου (ή δείγματος)}}{\text{MO d-10 DEA απο πρότυπα της πρότυπης καμπύλης}} \quad (1)$$

Με αυτό τον λόγο (1) υπολογίζουμε σύμφωνα με το εσωτερικό πρότυπο του δείγματος και την ανάκτηση των αμινών από το φίλτρο.

Αναλυτικότερα το όριο ανίχνευσης για την TEA βρέθηκε στα 75 ppb. Έτσι για να γίνει η διόρθωση με το εσωτερικό πρότυπο έχουμε διαίρεση της συγκέντρωσης των 75 ppb με το λόγο (1). Το αποτέλεσμα πολλαπλασιάζεται επί 2ml που είναι ο όγκος της εκχύλισης ώστε να υπολογιστεί η ποσότητα (ng) σε 2ml όγκο δείγματος. Έτσι:

$$\frac{C_{\text{προτύπου ή δείγματος}}}{\text{λόγο (1)}} = C_{\text{διορθωμένη}}$$

Η συγκέντρωση με τη διόρθωση $C_{\text{διορθωμένη}}$ (ppb ή ng/ml) πολλαπλασιάζεται επί 2ml που είναι ο συνολικός όγκος του δείγματος: $C_{\text{διορθωμένη}} \text{ ng/ml} * 2\text{ml} = \text{ποσότητα (ng)}$.

Αφού έχουμε τη ποσότητα σε ng σύμφωνα με το τύπο των Finlayson-Pitts and Pitts (2000)³⁸ μετατρέπουμε τα ng σε rpt_v . Για την μετατροπή των συγκεντρώσεων σε μέρη στο τρισεκατομμύριο ανά μονάδα όγκου αέρα (rpt_v) θεωρήσαμε ως μέσο όγκο αέρα τα 150m^3 για ένα εξαήμερο φίλτρο.

Πίνακας 17.: Υπολογισμός ορίων ανίχνευσης οργάνου σε ppt_v.

| Όρια ανίχνευσης οργάνου | EA / DMA | TMA | DEA | PA | TEA |
|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------|-----------------------|
| Πρότυπα διαλύματα (S/N=3) | 60 ppb | 60 ppb | 60 ppb | | 75 ppb |
| Μέσος όγκος αέρα 150m ³ | 0,95 ppt _v | 0,93 ppt _v | 0,64 ppt _v | | 0,71 ppt _v |

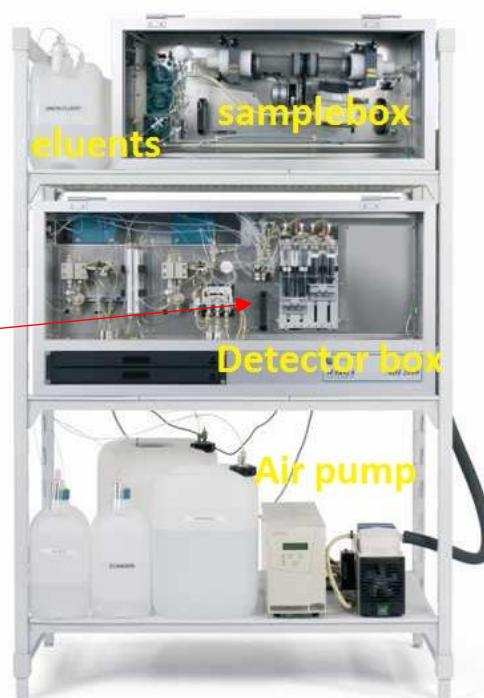
4. Μετρήσεις αμινών στο Μετεωρολογικό Σταθμό SMEAR II της Φινλανδίας

Με στόχο την ανίχνευση αλλά και η ποσοτικοποίηση των αμινών στην αέρια και στη σωματιδιακή φάση πραγματοποιήθηκε μία καμπάνια συλλογής δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο σταθμό περιβαλλοντικών μετρήσεων του Πανεπιστημίου του Ελσίνκι στη τοποθεσία Hygitiälä, νότια της Φινλανδίας (61° 510 B, 24° 170 A, 180 m) σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Μετεωρολογίας της Φινλανδίας (Finnish Meteorological Institute). Για τη συλλογή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε μία μέθοδος που μετρά σε πραγματικό χρόνο (in situ online) ιοντικής χρωματογραφίας συζευγμένης με φασματοόμετρο μάζας, ion chromatograph instrument for Measuring AeRosols and Gases in Ambient air coupled with Mass Spectrometer (MARGA-MS).

4.1 Οργανολογία και πειραματική διαδικασία

Το MARGA-MS χρησιμοποιείται αρκετά χρόνια στο πεδίο για περιβαλλοντικές μετρήσεις για την in situ ανάλυση ιόντων αλλά και αερολυμάτων (αέρια όπως NH_3 , HNO_2 , HNO_3 , HCl , SO_2 και συστατικά αερολυμάτων όπως NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}).³⁹ Εάν το όργανο διαθέτει ένα sample box για δειγματοληψία PM_{10} (σωματίδια διαμέτρου μικρότερης από 10 μm) ή $\text{PM}_{2,5}$ (σωματίδια διαμέτρου μικρότερης από 2,5 μm) τότε δίνει δύο μετρήσεις ανά ώρα (μία για την αέρια φάση και μία για τη σωματιδιακή για PM_{10} ή $\text{PM}_{2,5}$) ενώ αν διαθέτει δύο sample boxes (PM_{10} και $\text{PM}_{2,5}$) τότε δίνει τέσσερα αποτελέσματα ανά μία ώρα (ένα για την αέρια και σωματιδιακή φάση από το PM_{10} sample box και ένα για την αέρια και σωματιδιακή φάση από το $\text{PM}_{2,5}$ sample box).

Σύριγγες συλλογής αέριας και σωματιδιακής φάσης αμινών



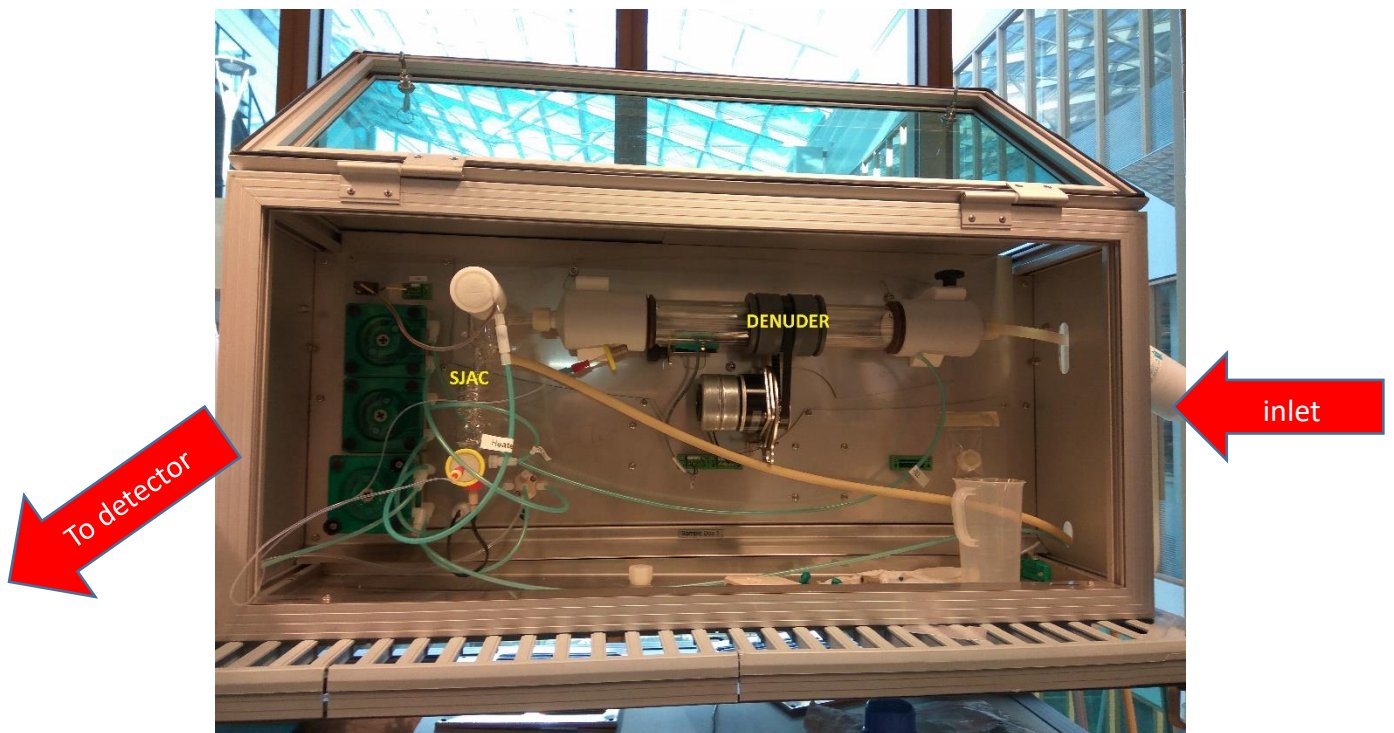
Εικόνα 15. Απεικόνιση οργάνου MARGA.

Στη προκειμένη περίπτωση για την ανίχνευση των αμινών ως ανιχνευτής χρησιμοποιείται ένα φασματόμετρο μάζας LC-MS 2020. Το LC-MS 2020 είναι ένα φασματόμετρο μάζας με ένα τετράπολο (single quadrupole) με εύρος μαζών που μπορεί να αναλύσει από 10 – 2000 m/z. Ως πηγή ιοντισμού είναι ο ιοντισμός με ηλεκτροψεκασμό (εικόνα 2.1.β και εικόνα 14). Στον πίνακα 18 βλέπουμε τις αμίνες ενδιαφέροντος και τα ιόντα που ανιχνεύονται από τον τετράπολο ανιχνευτή. Με αυτό το φασματόμετρο μάζας δεν επέρχεται θραυσματοποίηση αλλά παρακολουθούμε την μοριακή μάζα των ενώσεων στην πρωτονιομένη της μορφή.

Πίνακας 18.: Παρακολούθηση ιόντων.

| Συντομογραφία | Μοριακό βάρος | Ιόν | Μοριακός τύπος ιόντος |
|---------------|---------------|-------|---|
| EA | 45,09 | 46,1 | $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3]^+$ |
| DMA | 45,09 | 46,1 | $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ |
| PA | 59,11 | 60,1 | $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]^+$ |
| TMA | 59,11 | 60,1 | $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+$ |
| DEA | 73,14 | 74,2 | $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]^+$ |
| d-10 DEA | 83,2 | 84 | $[\text{CD}_3\text{CD}_2\text{NH}_2\text{CD}_2\text{CD}_3]^+$ |
| TEA | 101,19 | 102,1 | $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}]^+$ |
| MA | 31,05 | 32 | $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ |

Δείγμα από την είσοδο (inlet) του οργάνου οδηγείται κάθε μία ώρα (1 hour time resolution) στο εσωτερικό του οργάνου προς ανάλυση. Το σωλήνας της εισόδου είναι κατασκευασμένος από πολυαιθυλένιο και έχει διάμετρο 0,5 εκ. και μήκους 3m και λαμβάνει δείγματα με ταχύτητα ροής $16,7 \text{ L/min}^1$ (ενώ ανά μία ώρα περνά 1m^3 αέρα). Το δείγμα αφού περάσει από την είσοδο (inlet), οδηγείται σε έναν περιστρεφόμενο κυλινδρικό denuder (εικόνα 16) όπου αναμειγνύεται με διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου συγκέντρωσης 10 ppm. Οι αμίνες της αέριας φάσης διαλυτοποιούνται στο διάλυμα του υπεροξειδίου του υδρογόνου ενώ τα σωματίδια παίρνουν από τον denuder και άθικτα οδηγούνται στον Steam Jet Aerosol Collector (SJAC) (εικόνα 16) όπου έρχονται αντιμέτωπα με θερμό ατμό. Στην επιφάνειά των σωματιδίων πραγματοποιείται συμπύκνωση των ατμών και τελικά σχηματίζονται σταγονές (droplets). Τα σταγονίδια συλλέγονται σε περιβάλλον κορεσμένο περιβάλλον σε υπεροξείδιο του υδρογόνου συγκέντρωσης 10 ppm και διοχετεύονται στον ανιχνευτή προς ανάλυση.



Εικόνα 16. Απεικόνιση του sample box του MARGA.

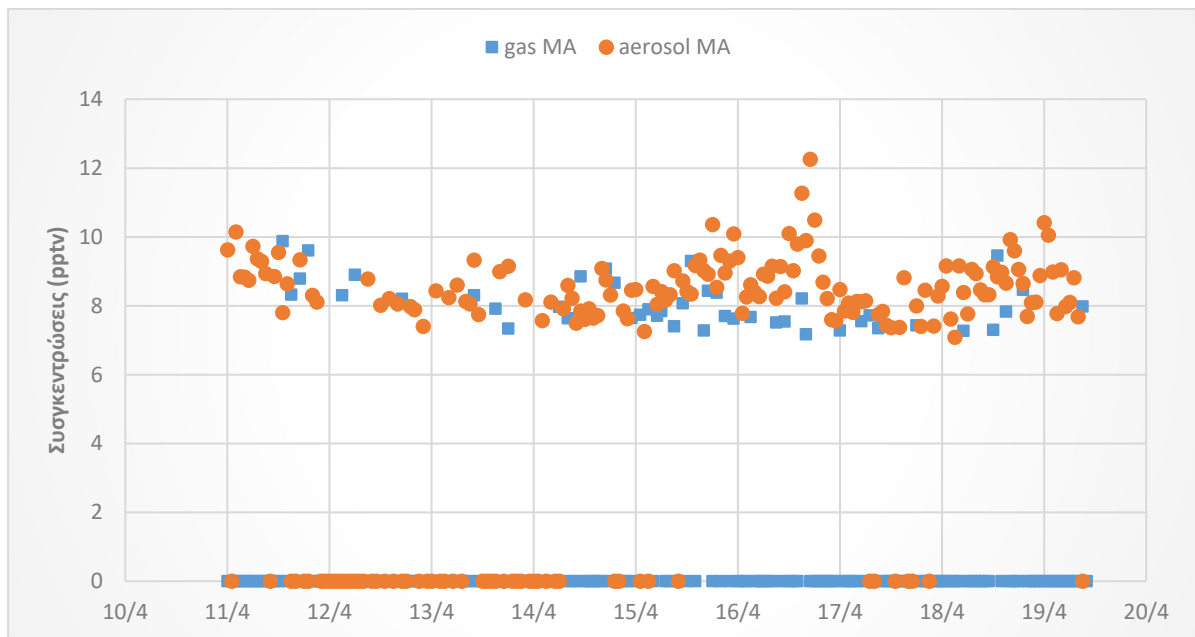
Κατά τη διάρκεια μίας ώρας δείγματα από τον Denuder και από τον SJAC συλλέγονται σε σύριγγες των 25ml όπου αναμειγνύονται με εσωτερικό πρότυπο δευτεριωμένης διαιθυλαμίνης (d-10 DEA) και οδηγούνται στην κατιονική στήλη προς ανάλυση. Ως διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιείται οξαλικό οξύ συγκέντρωσης 3,2 mmol/L¹ και η έκλουση είναι ισοκρατική. Η ροή του διαλύτη είναι 0,7 ml/min¹. Για χαμηλότερα όρια ανίχνευσης χρησιμοποιείται στήλη προσυγκέντρωσης (Metrosep C PCC 1 VHC/4,0) πριν από τη στήλη διαχωρισμού (Metrosep C4-100/4,0 , 100 mm × 4,0 mm ID, 5μm μέγεθος πόρων, υλικό πλήρωσης silica gel παραγοντοποιημένη με καρβοξυλομάδες). Μετά από το διαχωρισμό στη κατιονική στήλη οι ενώσεις κατευθύνονται στο φασματοόμετρο μάζας προς ανίχνευση.

4.2 Αποτελέσματα

Η συλλογή δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μέσα σε θάλαμο (chamber) τοποθετημένο στο πεδίο πάνω από το έδαφος καλυμμένο με χιόνι. Η δειγματοληψία ξεκίνησε από τις 4/04/2018 και συνεχίζεται για όλη τη θερινή περίοδο. Τα διαγράμματα που παρατίθενται παρακάτω αφορούν τη περίοδο από 10/04/2018 – 20/04/2018. Οι μετρήσεις στο θάλαμο (chamber) είχαν ξεκινήσει από τον Απρίλιο όπου στο σταθμό, η στάθμη του χιονιού ήταν πολύ υψηλή και στόχος ήταν να διαπιστωθεί αν υπάρχει εκπομπή αμινών από το χιόνι. Οι μετρήσεις συνεχίστηκαν και αφότου έλιωσε το χιόνι ώστε να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων και να διαπιστωθεί αν οι εκπομπές αμινών μέσα στο θάλαμο ήταν μόνο από το χιόνι ή από το έδαφος. Υπολογίζεται ότι το χιόνι έλιωσε τελείως μεταξύ 14/04 – 16/04. Στο παράρτημα αποτελεσμάτων (πίνακας S23) φαίνονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις

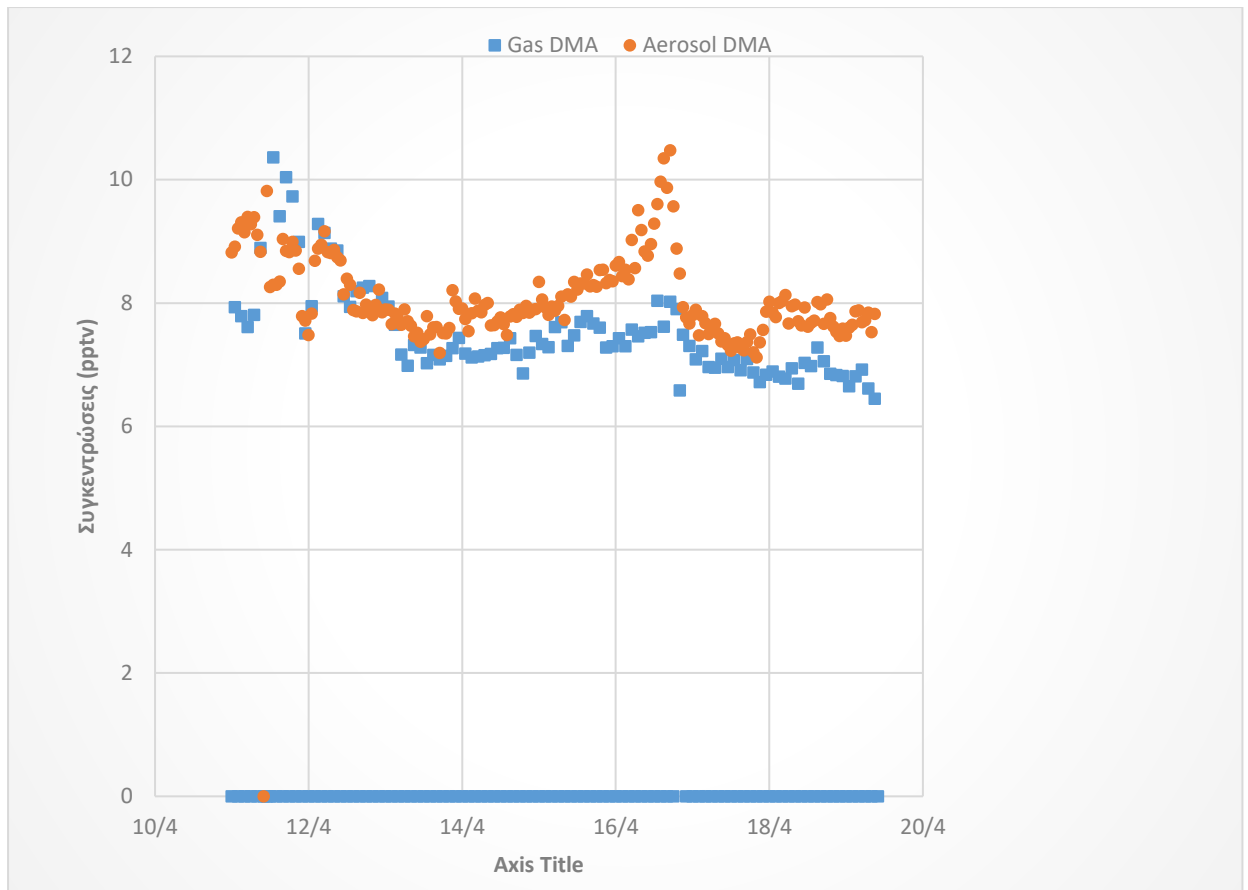
καθώς και τα μέγιστα και τα ελάχιστα για κάθε μία αμίνη ξεχωριστά για το χρονικό διάστημα 10/04/2018 – 20/04/2018.

Παρακάτω παρουσιάζουμε απεικονίσεις των χρονικών μεταβολών επιμέρους αμινών τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση κατά τη περίοδο της μελέτης. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6 η Μεθυλαμίνη στη χρονική περίοδο που μελετάμε βρίσκεται περισσότερο στη σωματιδιακή από ότι στην αέρια φάση και η συγκέντρωσή της στην σωματιδιακή φάση κυμαίνεται από $7,088\text{pprt}_v$ – $12,256\text{pprt}_v$ ενώ στην αέρια φάση κυμαίνεται από $7,166\text{pprt}_v$ – $9,873\text{pprt}_v$.



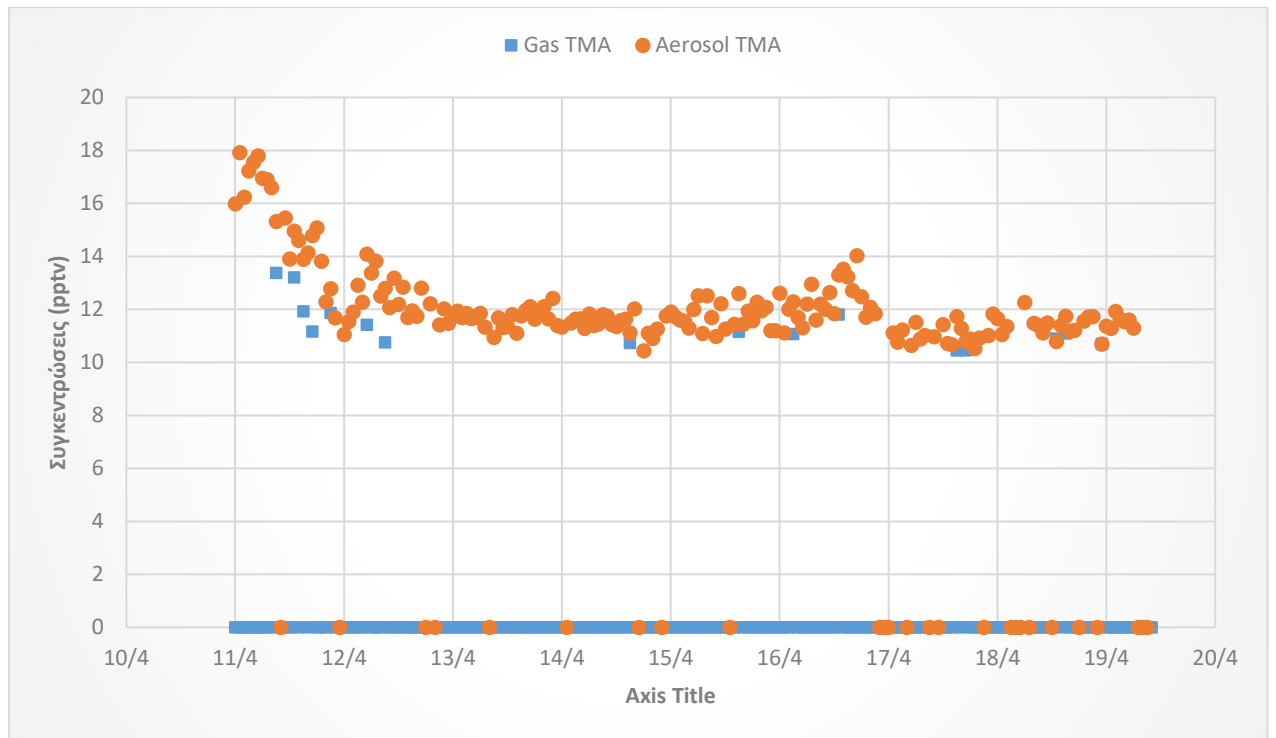
Διάγραμμα 6.: Χρονική μεταβολή της αέριας και σωματιδιακής φάσης της MA κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 7 η Διμεθυλαμίνη σε αυτό το χρονικό διάστημα βρίσκεται σε εξίσου στην αέρια και στη σωματιδιακή φάση. Οι συγκεντρώσεις της διμεθυλαμίνης στην αέρια φάση κυμαίνονται από $6,713\text{pprt}_v$ – $10,362\text{pprt}_v$ ενώ στη σωματιδιακή φάση από $7,712\text{pprt}_v$ – $10,472\text{pprt}_v$.



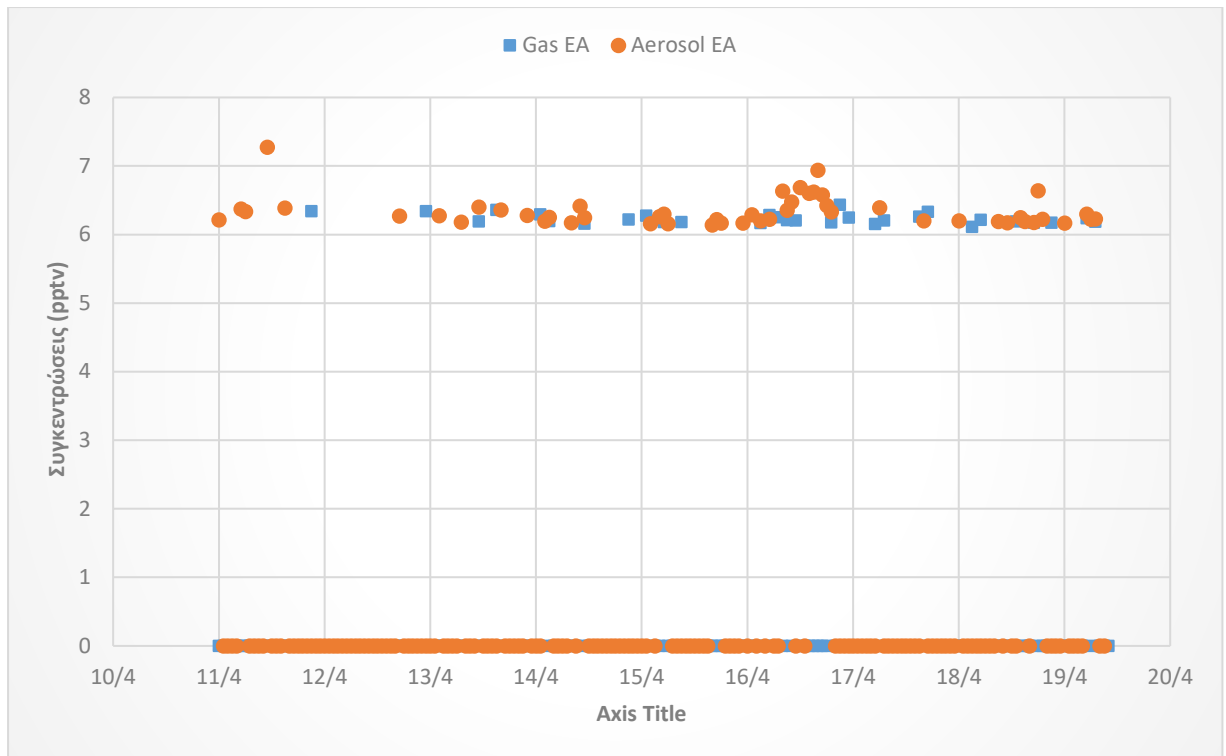
Διάγραμμα 7.: Χρονική μεταβολή της αέριας και σωματιδιακής φάσης μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης της DMA κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Όσον αφορά την Τριμεθυλαμίνη όπως φαίνεται στο διάγραμμα 8 βρίσκεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην σωματιδιακή φάση από ότι στην αέρια και μάλιστα σε συγκεντρώσεις από $10,433\text{ppt}_v$ – $17,914\text{ppt}_v$ και από $10,445\text{ppt}_v$ – $13,371\text{ppt}_v$ αντίστοιχα.



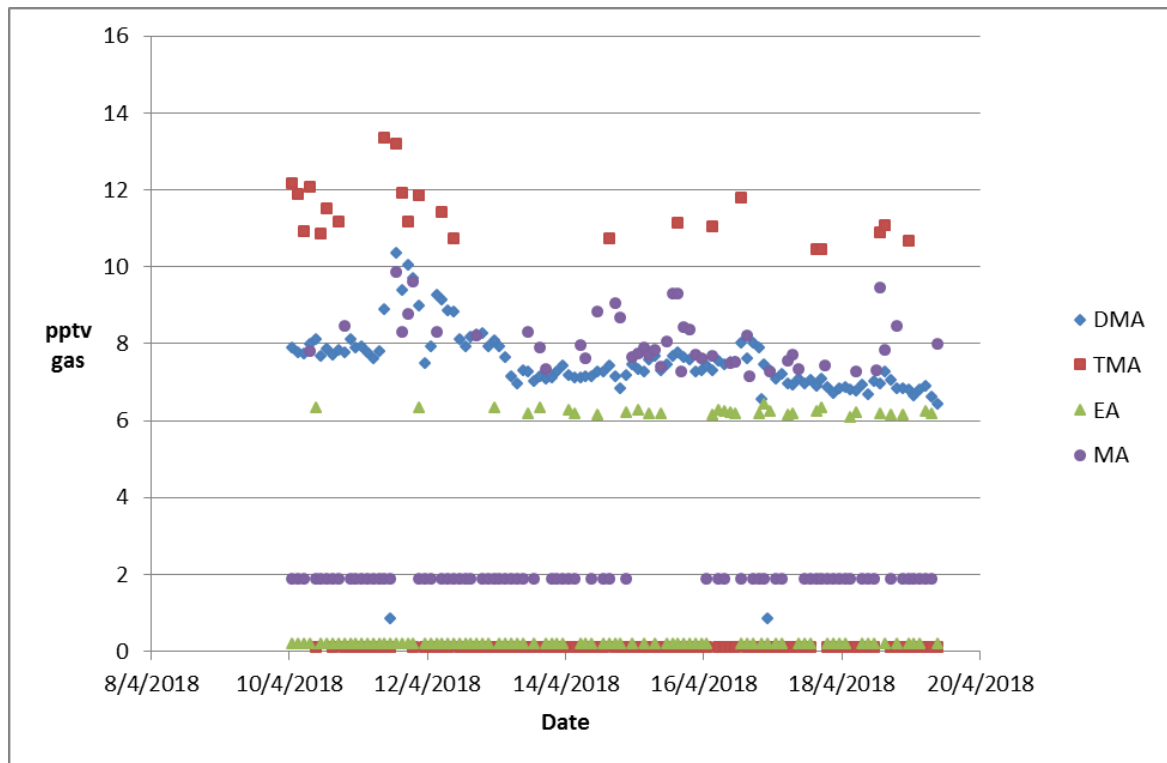
Διάγραμμα 8.: Χρονική μεταβολή της αέριας και σωματιδιακής φάσης της TMA κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Όσον αφορά την Αιθυλαμίνη (διάγραμμα 9) για το χρονικό διάστημα το οποίο μελετάμε φαίνεται ότι βρίσκεται περισσότερο στην σωματιδιακή φάση από ότι στην αέρια και μάλιστα με συγκεντρώσεις από $6,201\text{ppt}_v$ – $7,275\text{ppt}_v$ και από $6,168\text{ppt}_v$ – $6,356\text{ppt}_v$ αντίστοιχα.



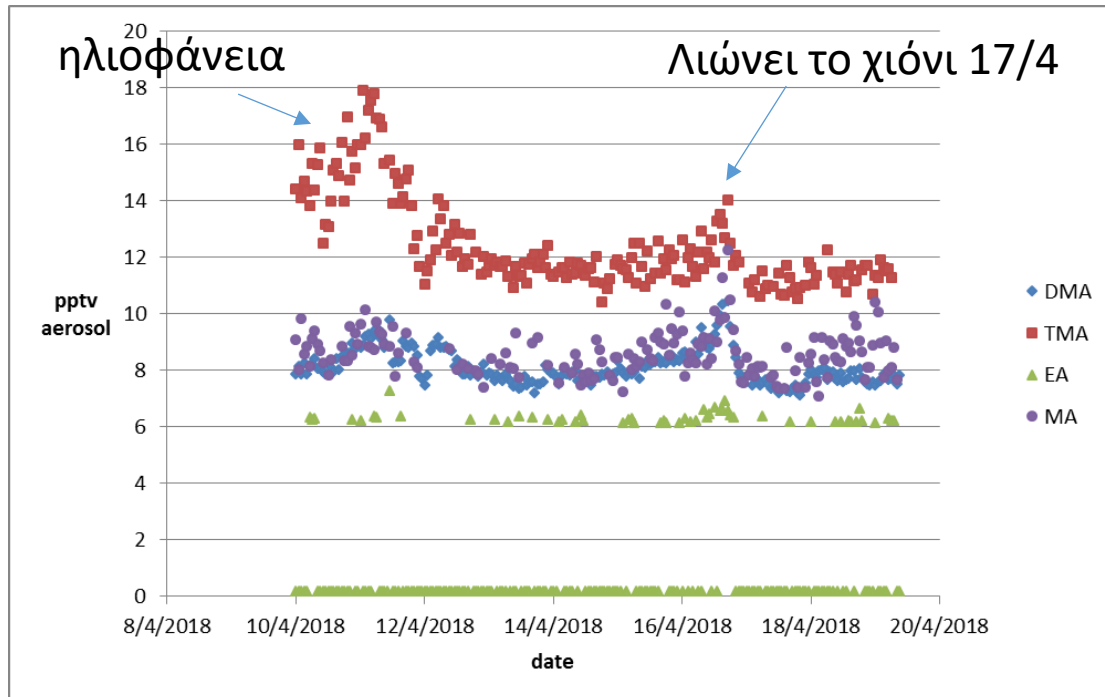
Διάγραμμα 9.: Χρονική μεταβολή της αέριας και σωματιδιακής φάσης της EA κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Συγκριτικά παρατηρούμε ότι σε αυτό το χρονικό διάστημα τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στην αέρια φάση την έχει η Τριμεθυλαμίνη (TMA) με μέγιστη τιμή 13,371 ppt_v, ακολουθεί η Διμεθυλαμίνη (DMA) με 10,362ppt_v, η Μεθυλαμίνη (MA) 9,873ppt_v, η Αιθυλαμίνη (EA) 6,356ppt_v και τέλος η Διαιθυλαμίνη με 4,226ppt_v (Διάγραμμα 10).



Διάγραμμα 10.: Συγκεντρώσεις αμινών στην αέρια φάση στο σταθμό SMEAR II στη Φινλανδία.

Όσον αφορά τη σωματιδιακή φάση στο διάγραμμα 11 φαίνεται πως τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στη σωματιδιακή φάση την έχει η Τριμεθυλαμίνη (TMA) με μέγιστη τιμή 17,914pptv, ακολουθεί η Μεθυλαμίνη (MA) με μέγιστη τιμή 12,256pptv, η Διμεθυλαμίνη (DMA) με 10,472pptv, η Αιθυλαμίνη (EA) με 7,275pptv και τέλος η Διαιθυλαμίνη με μέγιστη τιμή 4,791pptv. Παράλληλα παρατηρούμε δύο κορυφές αρκετά υψηλές. Η πρώτη οφείλεται σε ηλιοφάνεια η οποία προκάλεσε το λιώσιμο του χιονιού ενώ η δεύτερη οφείλεται σε αύξηση της θερμοκρασίας η οποία οδήγησε σε λιώσιμο του χιονιού στις 17/4. Καθώς το χιόνι λιώνει παρατηρούμε την απελευθέρωση σωματιδίων που βρίσκονταν στο χιόνι (κατακρήμνιση κατά τη χιονόπτωση) ή τη παραγωγή σωματιδίων από τις αμίνες της αέριας φάσης που απελευθερώθηκαν με το λιώσιμο του χιονιού.



Διάγραμμα 11.: Συγκεντρώσεις αμινών στη σωματιδιακή φάση στο σταθμό SMEAR II στη Φινλανδία.

Στον πίνακα 19 παρατίθεται η συσχέτιση μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης για τις αμίνες που ανιχνεύθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος. Παρατηρούμε ότι σε μεγαλύτερο ποσοστό στην αέρια φάση βρέθηκε η EA ενώ σε μικρότερο ποσοστό στην αέρια φάση βρέθηκε η TMA. Στον πίνακα 20 παρατίθενται τα όρια ανίχνευσης όπως υπολογίστηκαν από το λευκό δείγμα. Στην εργασία αυτή στόχος ήταν να διερευνηθεί αν υπάρχει εκπομπή αμινών από το χιόνι. Έτσι ως λευκό δείγμα ορίστηκε το δείγμα που λαμβάνονταν κατά τη διάρκεια της νύχτας επειδή εξαιτίας της απουσίας του ήλιου και των χαμηλών θερμοκρασιών το χιόνι δεν έλιωνε.

Πίνακας 19.: Συσχέτιση αέριας και σωματιδιακής φάσης στο σταθμό SMEAR II στη Φινλανδία.

| | EA | DMA | MA | TMA |
|------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| $\frac{gas}{gas+aerosol} \%$ | 51,92 % | 47,79 % | 33,46 % | 16,14 % |

Πίνακας 20.: Όρια ανίχνευσης της μεθόδου.

| | EA | DMA | MA | TMA |
|-------------------------------------|------|-----|-----|-----|
| Όρια ανίχνευσης (ppt _v) | 0,19 | 1,7 | 1,9 | 0,1 |

4.3 Σύγκριση των δύο μεθόδων

Η μία μεθοδολογία η οποία αναπτύχθηκε στο Πανεπιστήμιο Κρήτης στο εργαστήριο περιβαλλοντικών διεργασιών αφορά την βελτιστοποίηση ενός πρωτόκολλου εργασίας του Rampfl et. al (2008)⁹ για τη μέτρηση αμινών στην αέρια φάση με τη χρήση υγρής χρωματογραφίας συζευγμένης με φασματομετρία μάζας. Η συλλογή των δειγμάτων επετεύχθη στο μετεωρολογικό σταθμό του Πανεπιστημίου Κρήτης στη Φινοκαλιά Λασιθίου (35°20'N, 25°40'E, 250m). Οι αμίνες της αέριας φάσης παγιδεύτηκαν επάνω σε φίλτρα που ήταν εμβαπτισμένα με φωσφορικό οξύ και συλλέχθηκαν φίλτρα ανά πέντε ημέρες και ανά δύο ημέρες. Στη συνέχεια τα φίλτρα φυλάσσονταν στη κατάψυξη προς φύλαξη. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε για το διαχωρισμό των ενώσεων είναι αντίστροφης φάσης πενταφθοροφαίνυλο στατικής φάσης ενώ η έκλουση είναι βαθμιδωτή.

Ως διαλύτης κινητής φάσης χρησιμοποιήθηκε ακετονιτρίλιο και νερό με προσθήκη 0,02% φορμικού οξέως σε καθένα αντίστοιχα. Στον αναλυτή μαζών, στο φασματόμετρο μάζας επιλέχθηκε η παρακολούθηση συγκεκριμένων ιόντων με τη βοήθεια του τριπλού τετράπολου ανιχνευτή μαζών του συστήματός μας. Οι αμίνες που ανιχνεύθηκαν στην περιοχή της Φινοκαλιάς είναι η προπυλαμίνη, η τριμεθυλαμίνη, η τριαιθυλαμίνη, η διαιθυλαμίνη και η διμεθυλαμίνη με την αιθυλαμίνη (στις δύο τελευταίες δεν επιτεύχθηκε διαχωρισμός).

Από την άλλη πλευρά οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στη Φινλανδία στο Μετεωρολογικό σταθμό SMEAR II στη τοποθεσία Hygatiälä, νότια της Φινλανδίας (61° 510 B, 24° 170 A, 180 m) στηρίχθηκαν σε ένα διαφορετικό πρωτόκολλο εργασίας ιοντικής χρωματογραφίας αυτή τη φορά συζευγμένης με φασματομετρία μάζας. Δείγματα συλλέγονταν *in situ* χρησιμοποιώντας online μέθοδο ανά μία ώρα, οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν δηλαδή σε πραγματικό χρόνο.

Οι αμίνες οι οποίες ανιχνεύτηκαν στο σταθμό SMEAR II είναι η μεθυλαμίνη, η διμεθυλαμίνη, η τριμεθυλαμίνη, αιθυλαμίνη, διαιθυλαμίνη. Επίσης δεν ήταν δυνατός ο διαχωρισμός της διμεθυλαμίνης από την αιθυλαμίνη. Η στήλη η οποία χρησιμοποιήθηκε για το διαχωρισμό των ενώσεων ήταν silica gel παραγοντοποιημένη με καρβοξυλικές ομάδες. Ο ανιχνευτής μαζών είναι ένα απλό τετράπολο στο οποίο ουσιαστικά ανιχνεύεται το parent ion στη πρωτονιωμένη του μορφή. Η έκλουση κατά τη χρωματογραφία στήλης είναι ισοκρατική χρησιμοποιώντας ως διαλύτη έκλουσης κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 3,2mmol/L. Στη μεθοδολογία αυτή για να γίνει καλύτερη ανίχνευση των αμινών οι οποίες βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα χρησιμοποιήθηκε αντί για 100p στήλη προσυγκέντρωσης. Η χρήση στήλης προσυγκέντρωσης παρέχει χαμηλότερα όρια ανίχνευσης για τη μέθοδο.

Πίνακας 21.: Σύγκριση μεθόδων.

| | Σε φίλτρα | In situ |
|------------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| Δειγματοληψία | offline | online |
| Συλλογή δειγμάτων | 48h / 144h | 1h |
| Αμίνες | Αέριας φάσης | Αέριας και σωματιδιακής φάσης |
| Χρωματογραφία | LC / MS-MS | IC / MS |
| Έκλυση | Βαθμιδωτή | Ισοκρατική |
| Χρήση Loop | x | |
| Χρήση στήλης προσυγκέντρωσης | | x |
| Υπό μελέτη ενώσεις | DMA, EA, PA, TMA, TEA, DEA | DMA, EA, PA, TMA, TEA, DEA, MA |

5. Προτάσεις για το μέλλον σχετικά με τη τεχνική δειγματοληψίας και ανάλυσης αμινών με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης συζευγμένη με φασματομετρία μάζας

Όσον αφορά τη βελτιστοποίηση του πρωτόκολλου εργασίας που αναπτύχθηκε στο Πανεπιστήμιο Κρήτης στο εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών προτείνονται κάποιες βελτιώσεις για το μέλλον. Κατά την προετοιμασία των φίλτρων θα ήταν σκόπιμο να αντικατασταθεί το φωσφορικό οξύ με κάποιο πιο πτητικό οξύ και ήπιο (λιγότερο όξινο) για το φασματόμετρο μάζας όπως το υδροχλωρικό οξύ. Μέσα από τα πειράματα φαίνεται ότι το φωσφορικό οξύ προκαλεί προβλήματα όπως άλατα στο φασματόμετρο μάζας και θόρυβο στο χρωματογράφημα. Ακόμα θα ήταν σκόπιμο να δοκιμαστεί στήλη μεγαλύτερου μήκους για την επίτευξη του διαχωρισμού των αμινών Διμεθυλαμίνης και Αιθυλαμίνης που στο συγκεκριμένο πρωτόκολλο κατέστη αδύνατος.

6. Παράρτημα αποτελεσμάτων

Πίνακας S₁ : Συγκέντρωση διμεθυλαμίνης και αιθυλαμίνης οι οποίες δε διαχωρίζονται ως προς το εμβαδόν ολοκλήρωσης.

| DMA + EA (ppb) | AREA |
|-----------------------|-------------|
| 522,73 | 64402 |
| 1568,18 | 208981 |
| 2509,09 | 326428 |
| 3136,36 | 446565 |
| 4181,82 | 555484 |

Πίνακας S₂ : Συγκέντρωση προπυλαμίνης ως προς το εμβαδόν ολοκλήρωσης.

| PA (ppb) | AREA |
|-----------------|-------------|
| 568,18 | 164849 |
| 1704,55 | 454739,5 |
| 2727,27 | 357293,5 |
| 3409,09 | 993727,5 |
| 4545,45 | 1168310 |

Πίνακας S₃ : Συγκέντρωση τριμεθυλαμίνης ως προς το εμβαδόν ολοκλήρωσης.

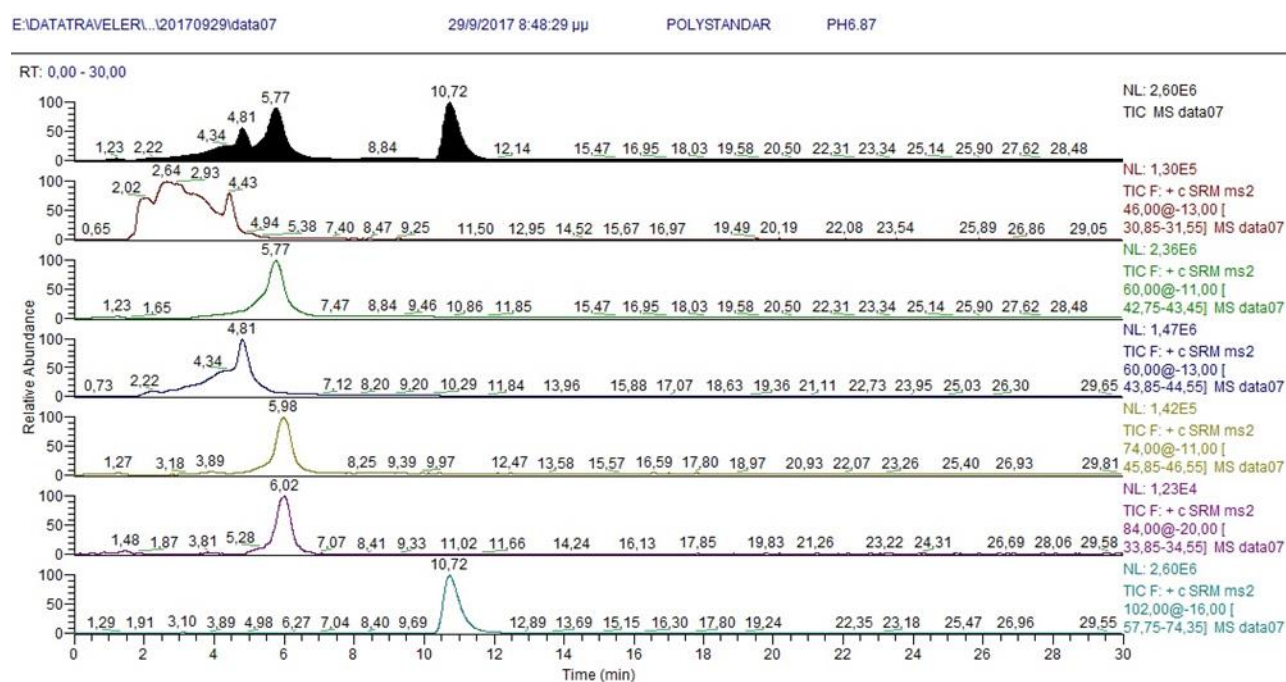
| TMA (ppb) | AREA |
|------------------|-------------|
| 568,18 | 127105,2 |
| 1704,55 | 417865,5 |
| 2727,27 | 682708,5 |
| 3409,09 | 937376 |
| 4545,45 | 1166925 |

Πίνακας S₄ : Συγκέντρωση διαίθυλαμίνης ως προς το εμβαδόν ολοκλήρωσης.

| DEA (ppb) | AREA |
|------------------|-------------|
| 25 | 50081,2 |
| 75 | 78329 |
| 120 | 299166,5 |
| 150 | 394750 |
| 200 | 523012,5 |

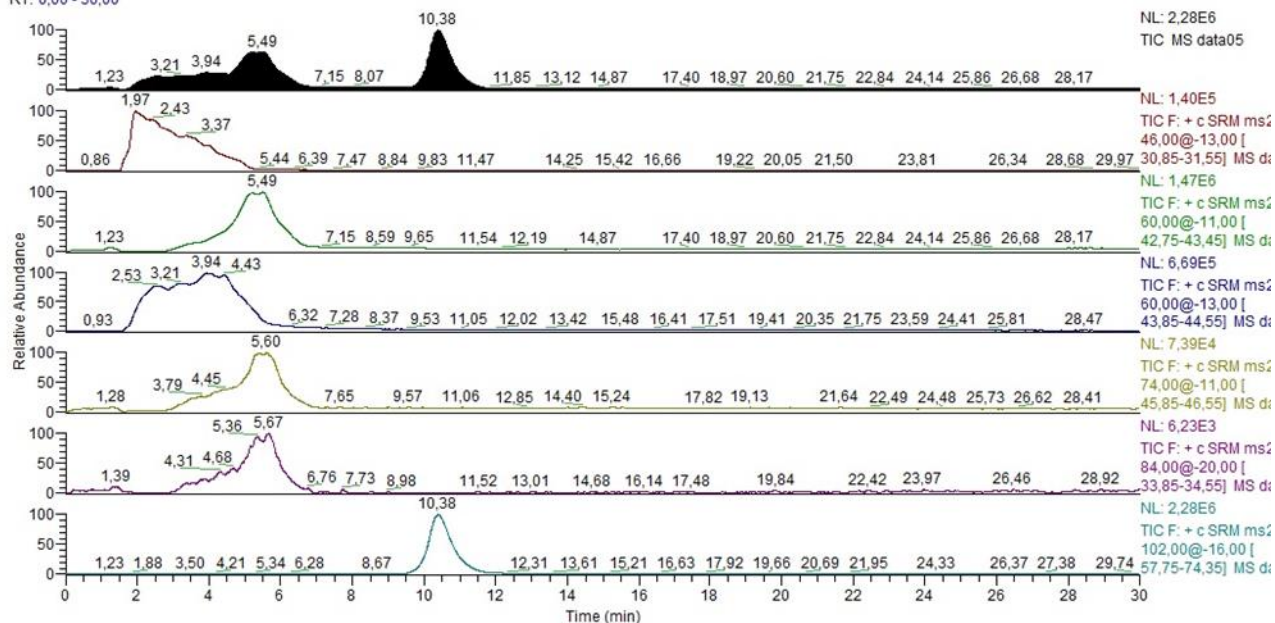
Πίνακας S5 : Συγκέντρωση διαιθυλαμίνης ως προς το εμβαδόν ολοκλήρωσης.

| TEA (ppb) | AREA |
|-----------|---------|
| 68,18 | 829639 |
| 204,55 | 2679862 |
| 327,27 | 4261110 |
| 409,09 | 6181229 |
| 545,45 | 7517984 |



Χρωματογράφημα S6.: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 75ppb ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4). Με χρήση αμμωνίας το pH ανέβηκε στο 6,87 (d-10 DEA στα 6,02min με επιφάνεια 412381).

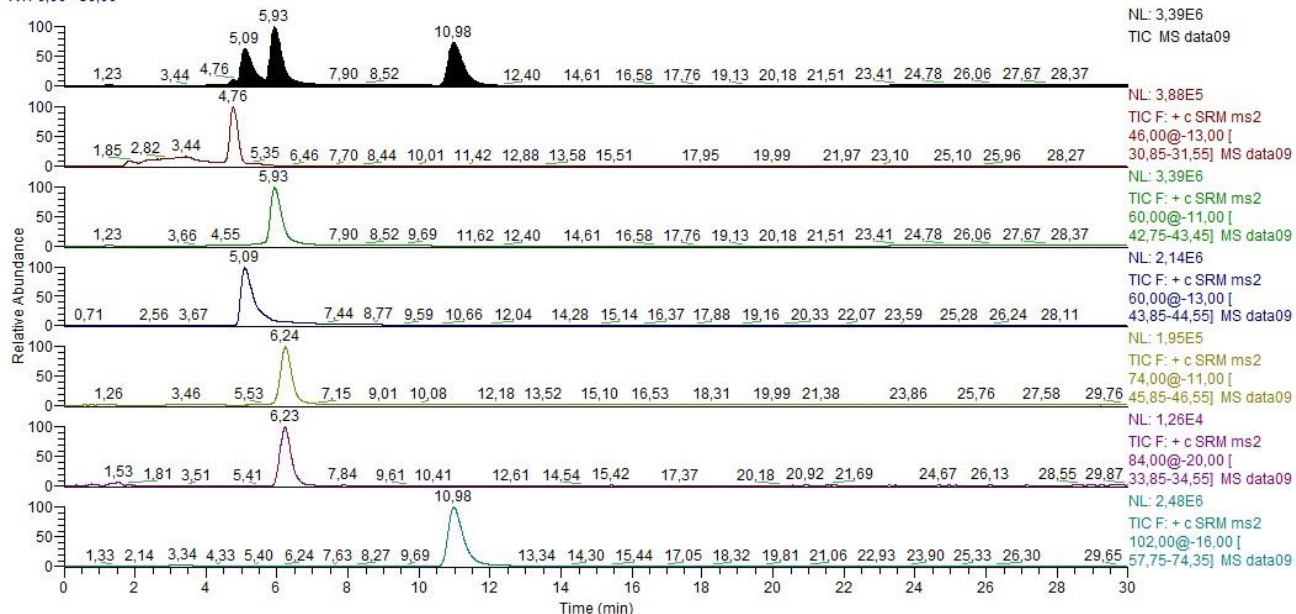
RT: 0,00 - 30,00



Χρωματογράφημα S7.: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 75ppb (πίνακας 10).

Με χρήση αμμωνίας το pH ανέβηκε στο 6,04.

RT: 0,00 - 30,00

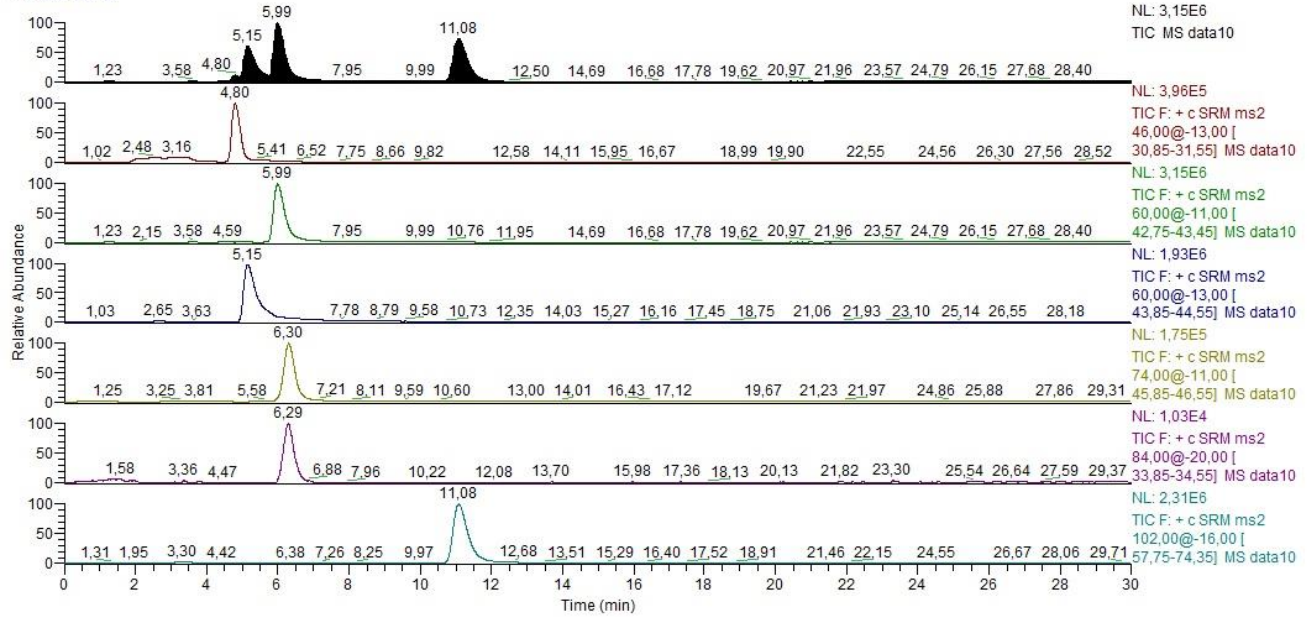


Χρωματογράφημα S8.: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 75ppb ως προς όλες

τις αμίνες (ενότητα 2.4). Με χρήση αμμωνίας το pH ανέβηκε στο 8,61 (d-10 DEA στα 6,23min με

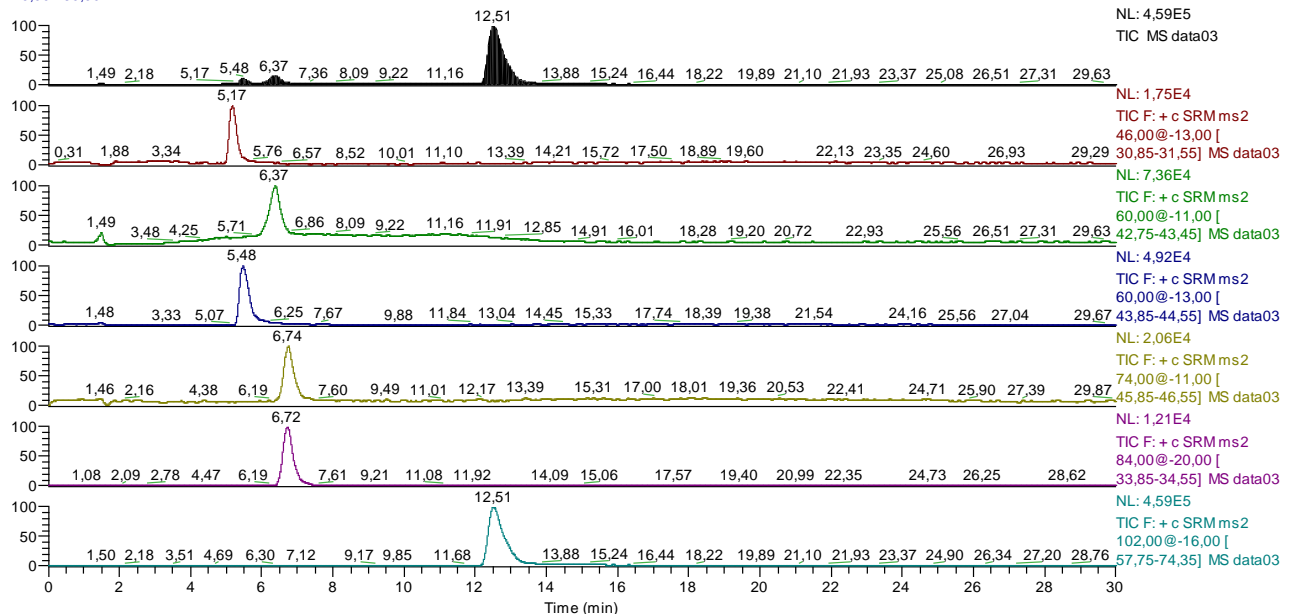
επιφάνεια 272291).

RT: 0,00 - 30,00



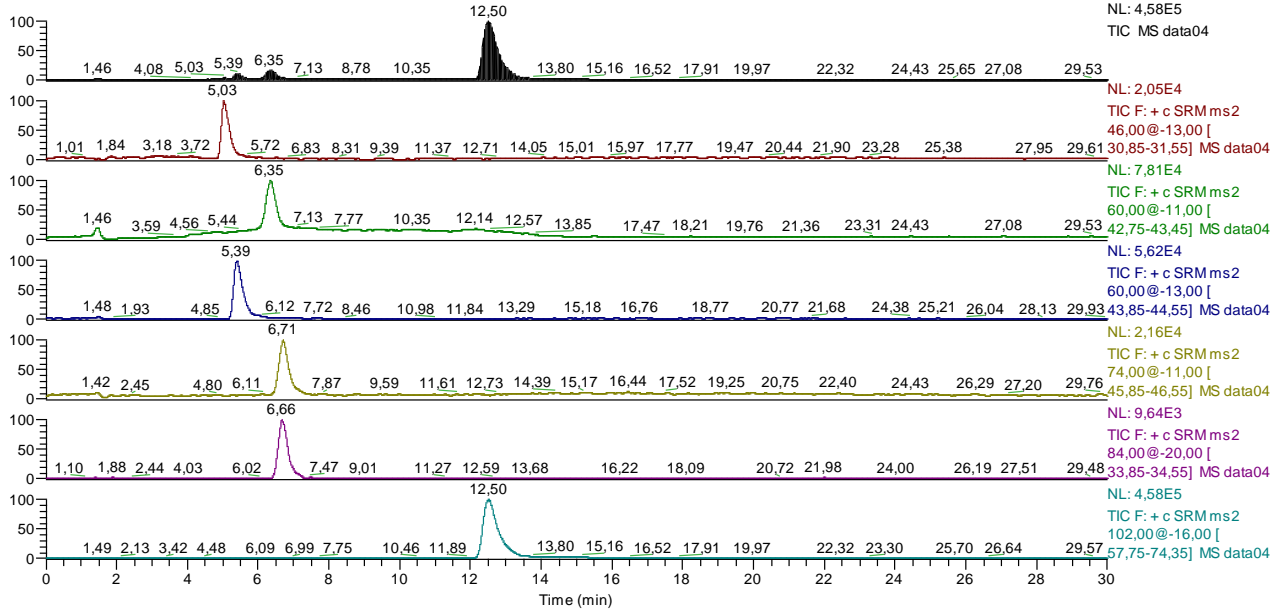
Χρωματογράφημα S9.: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 75ppb ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4). Με χρήση αμμωνίας το pH ανέβηκε στο 9,1 (d-10 DEA στα 6,29min με επιφάνεια 211351).

RT: 0,00 - 30,00



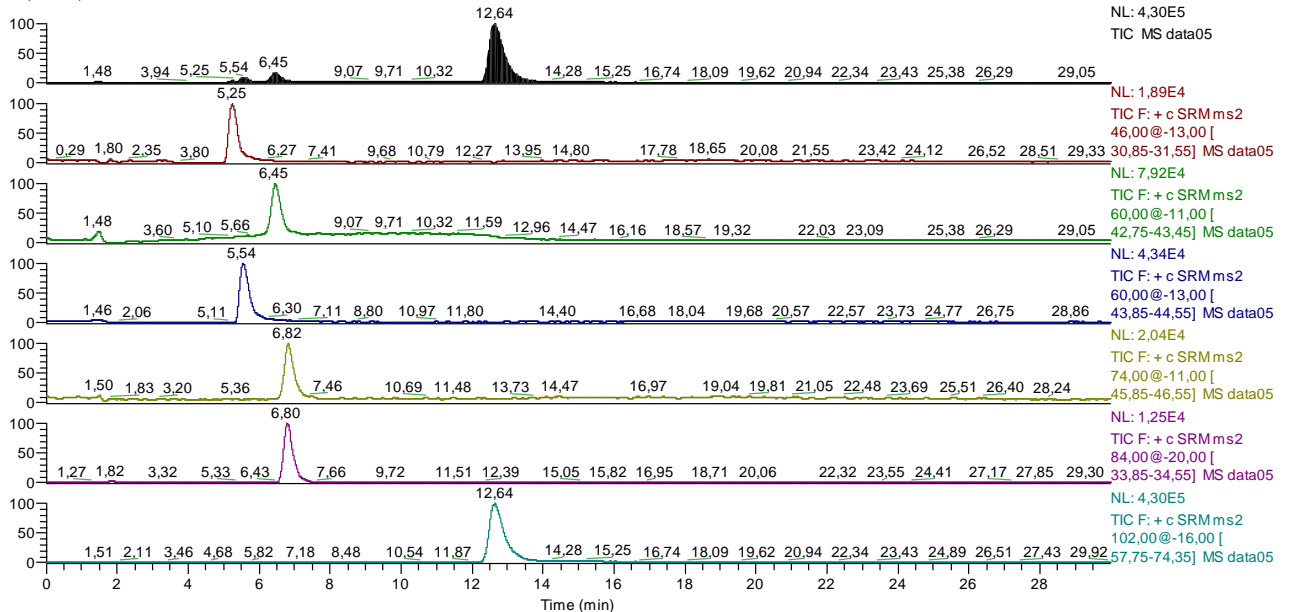
Χρωματογράφημα S10.: Εκχύλιση Πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 1ppm ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4). Με χρήση αμμωνίας το pH ανέβηκε στο 6,8 (EA+DMA στα 5,17min με επιφάνεια 256609, PA στα 6,37min με επιφάνεια 1394330, TMA στα 5,48min με επιφάνεια 919781, DEA στα 6,74min με επιφάνεια 382265, d-10 DEA στα 6,72min με επιφάνεια 247195, TEA στα 12,51min με επιφάνεια 13574571).

RT: 0,00 - 30,00



Χρωματογράφημα S11: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 1ppm ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4). Με χρήση αμμωνίας το pH ανέβηκε στο 7,2 (EA+DMA στα 5,03min με επιφάνεια 297023, PA στα 6,35min με επιφάνεια 1228790, TMA στα 5,39min με επιφάνεια 964985, DEA στα 6,71min με επιφάνεια 400972, d-10 DEA στα 6,66min με επιφάνεια 178969, TEA στα 12,5min με επιφάνεια 12715804).

RT: 0,00 - 30,00



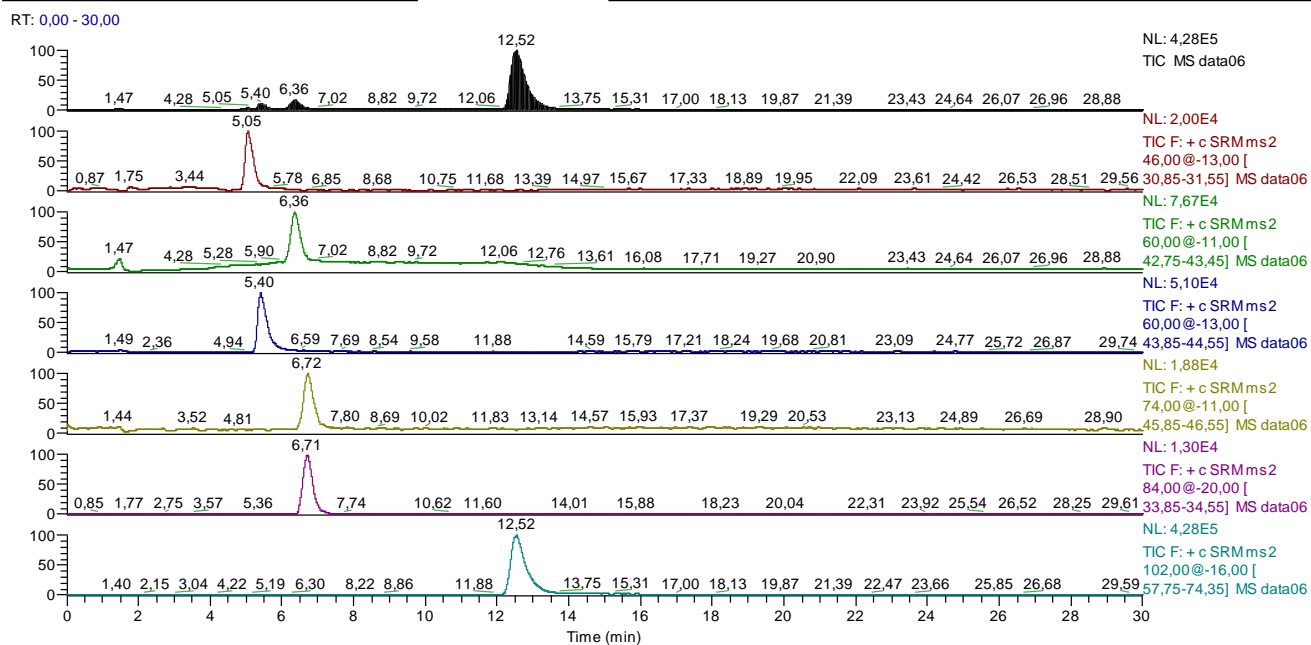
Χρωματογράφημα S12: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 1ppm ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4). Με χρήση αμμωνίας το pH ανέβηκε στο 7,3 (EA+DMA στα 5,25min με επιφάνεια 297023, PA στα 6,45min με επιφάνεια 1228790, TMA στα 5,54min με επιφάνεια 964985, DEA στα 6,82min με επιφάνεια 400972, d-10 DEA στα 6,80min με επιφάνεια 178969, TEA στα 12,64min με επιφάνεια 12715804).

επιφάνεια 297748, PA στα 6,45min με επιφάνεια 1227762, TMA στα 5,54min με επιφάνεια 806357, DEA στα 6,82min με επιφάνεια 358564, d-10 DEA στα 6,8min με επιφάνεια 222692, TEA στα 12,64min με επιφάνεια 12242969).

C:\Users\...\AMINES DATA\20171026\data06

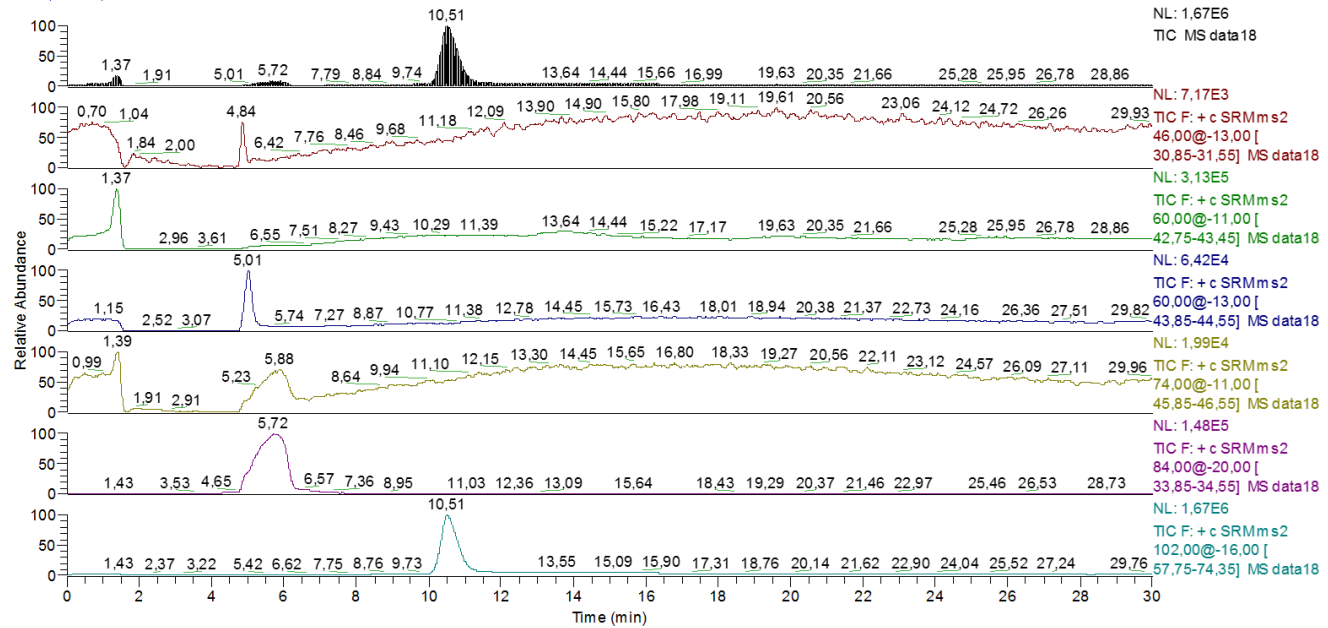
26/10/2017 8:45:04

1ppm_polyst_pH7.6



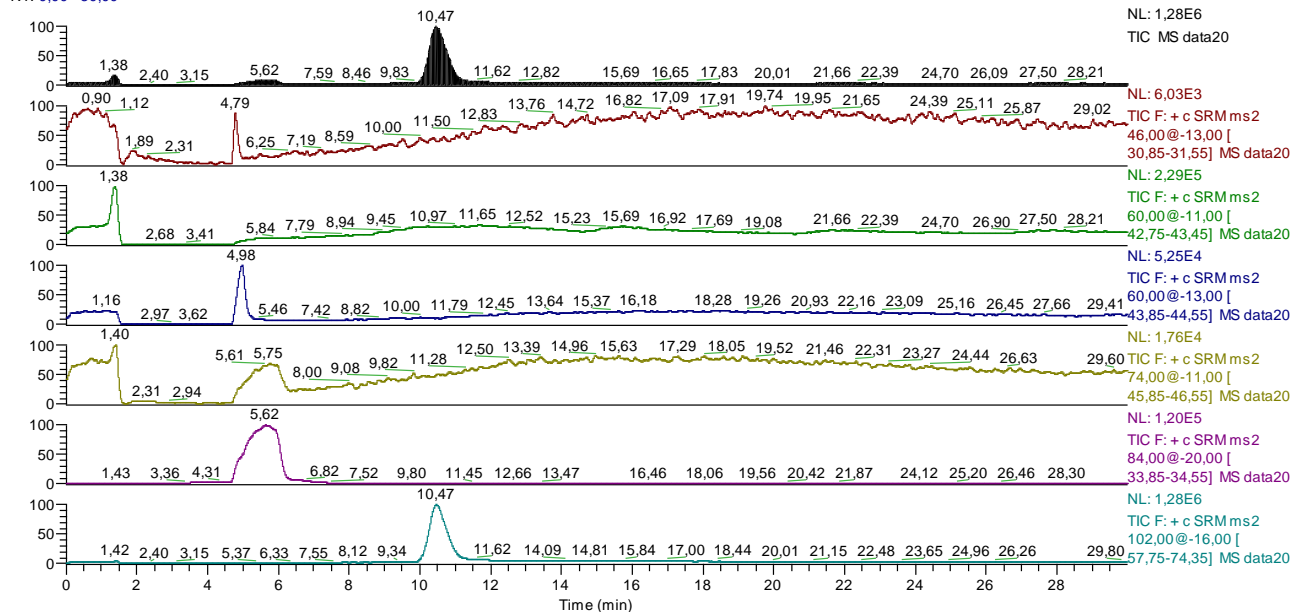
Χρωματογράφημα S13: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 1ppm ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4). Με χρήση αμμωνίας το pH ανέβηκε στο 7,6 (EA+DMA στα 5,05min με επιφάνεια 310129, PA στα 6,36min με επιφάνεια 1203074, TMA στα 5,4min με επιφάνεια 867362, DEA στα 6,72min με επιφάνεια 326768, d-10 DEA στα 6,71min με επιφάνεια 233873, TEA στα 12,52min με επιφάνεια 11715754).

RT: 0,00 - 30,00

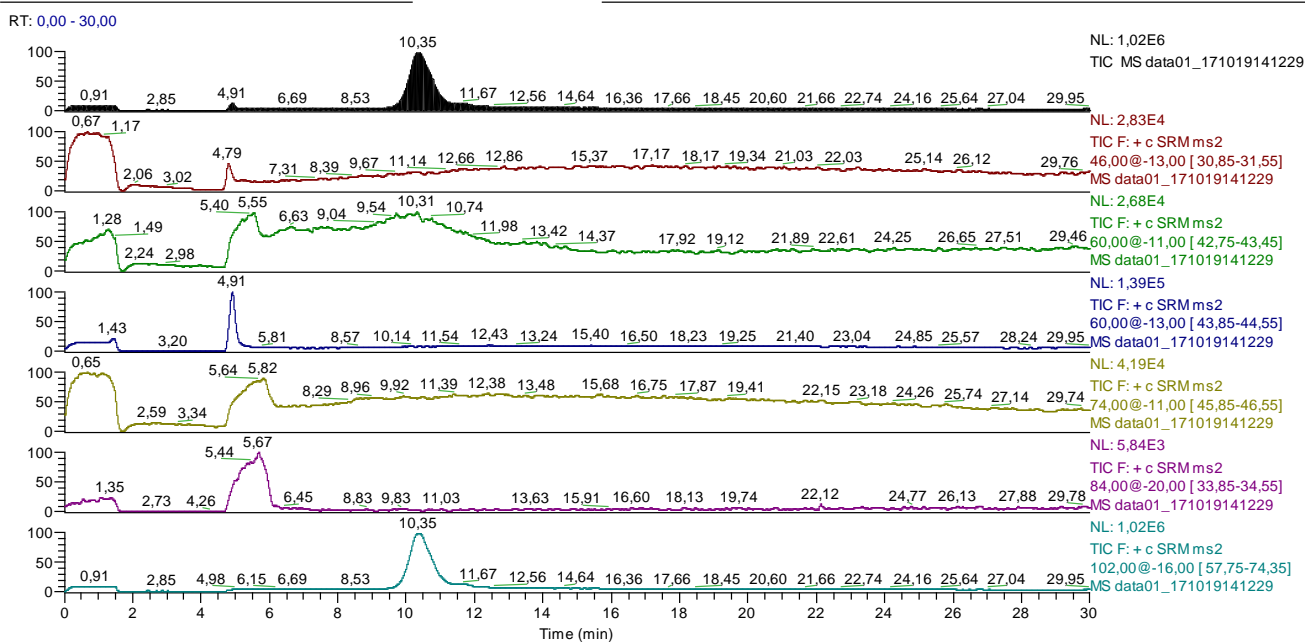


Χρωματογράφημα S14.: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών 1ppm ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4) σε ρυθμιστικό διάλυμα K_2PO_4 1M. Το pH του εκχυλίσματος είναι ίσο με 6 (d-10 DEA στα 5,72min με επιφάνεια 8296145).

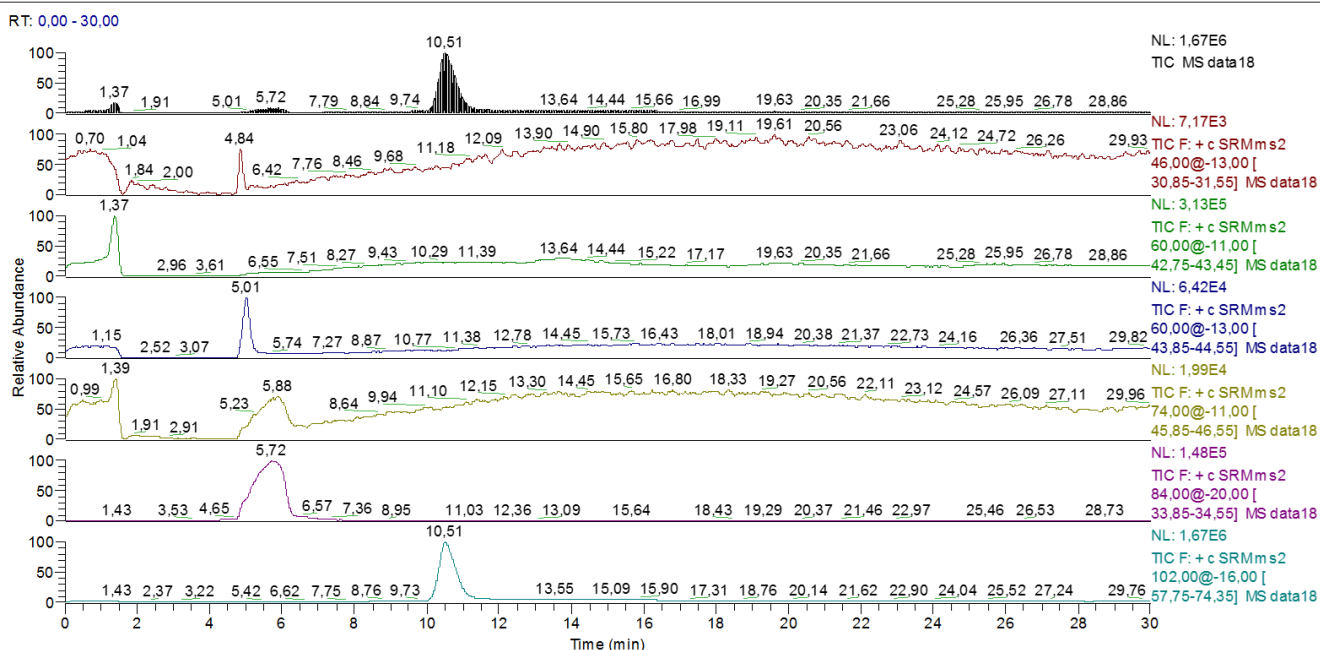
RT: 0,00 - 30,00



Χρωματογράφημα S15.: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 1ppm ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4) σε ρυθμιστικό διάλυμα K_2PO_4 1,2M. Το pH του εκχυλίσματος είναι ίσο με 6,5 (d-10 DEA στα 5,62min με επιφάνεια 7169704).

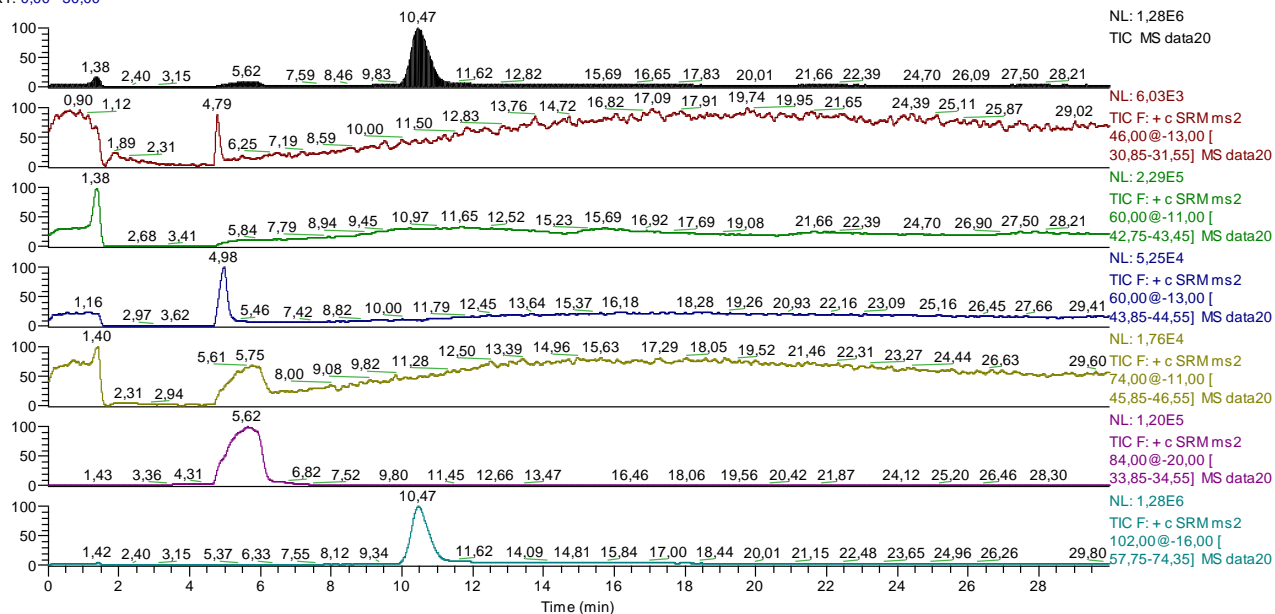


Χρωματογράφημα S16: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 1ppm ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4) σε ρυθμιστικό διάλυμα K_2PO_4 1,5M. Το pH του εκχυλίσματος είναι ίσο με 6,8 (d-10 DEA στα 5,67min με επιφάνεια 297522).



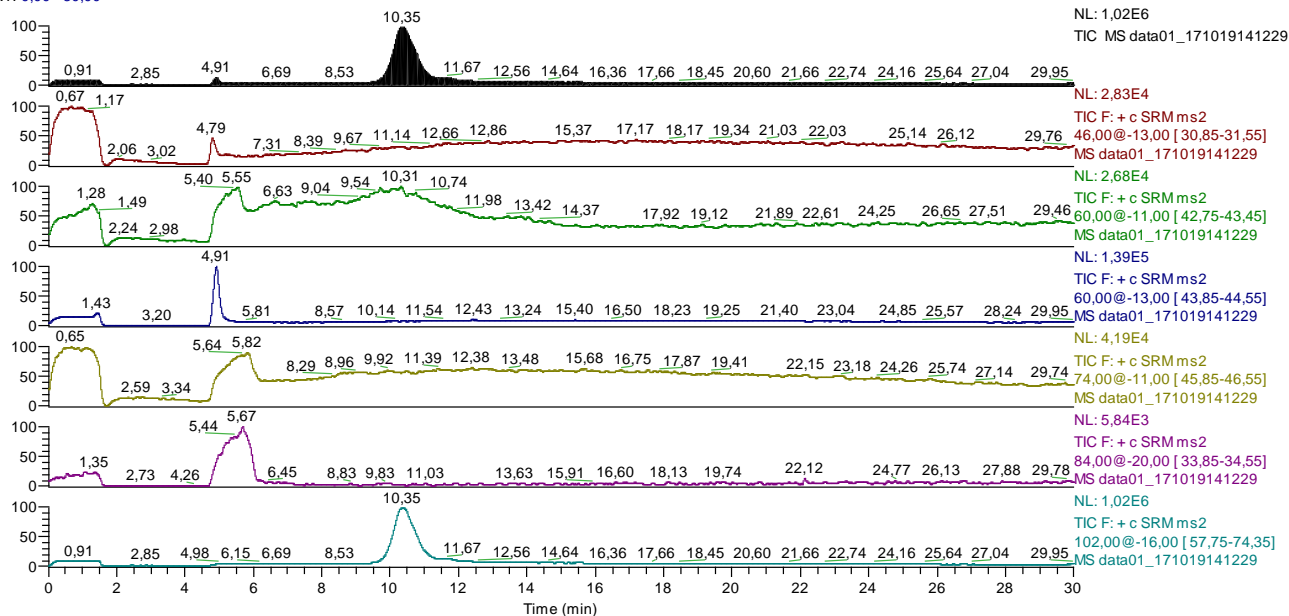
Χρωματογράφημα P12: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 1ppm ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4) σε ρυθμιστικό διάλυμα K_2PO_4 1M. Το pH του εκχυλίσματος είναι ίσο με 6 (d-10 DEA στα 5,72min με επιφάνεια 8296145).

RT: 0,00 - 30,00



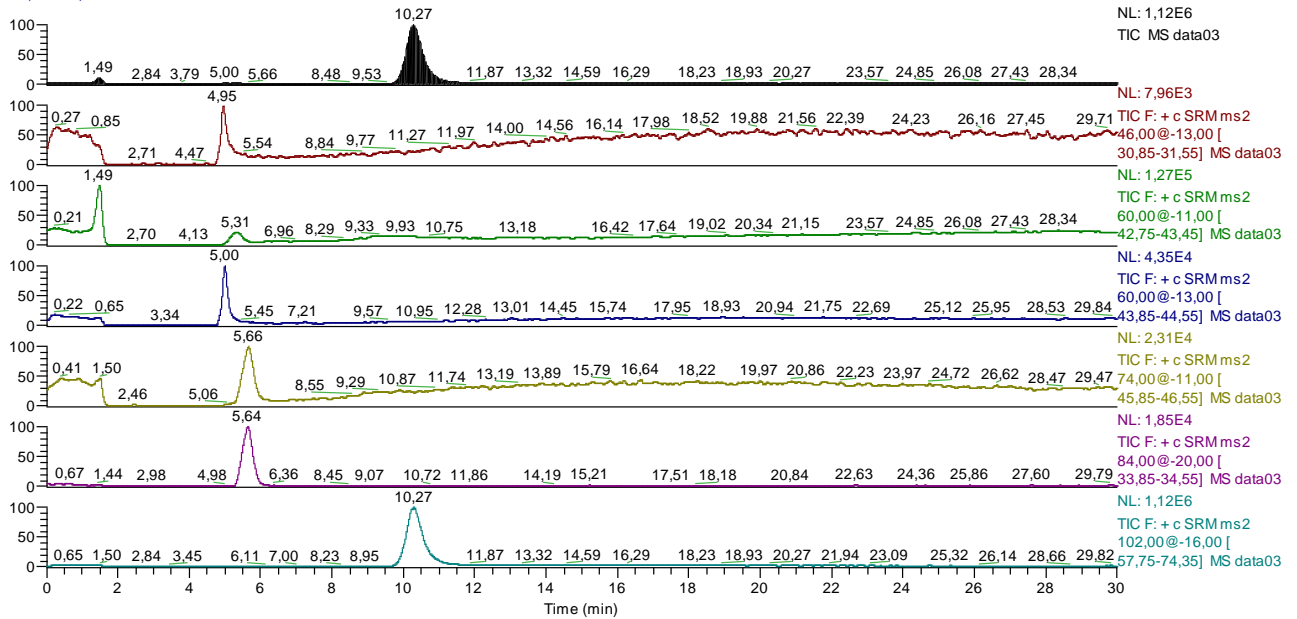
Χρωματογράφημα S17: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 1ppm ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4) σε ρυθμιστικό διάλυμα K_2PO_4 1,2M. Το pH του εκχυλίσματος είναι ίσο με 6,5 (d-10 DEA στα 5,62min με επιφάνεια 7169704).

RT: 0,00 - 30,00



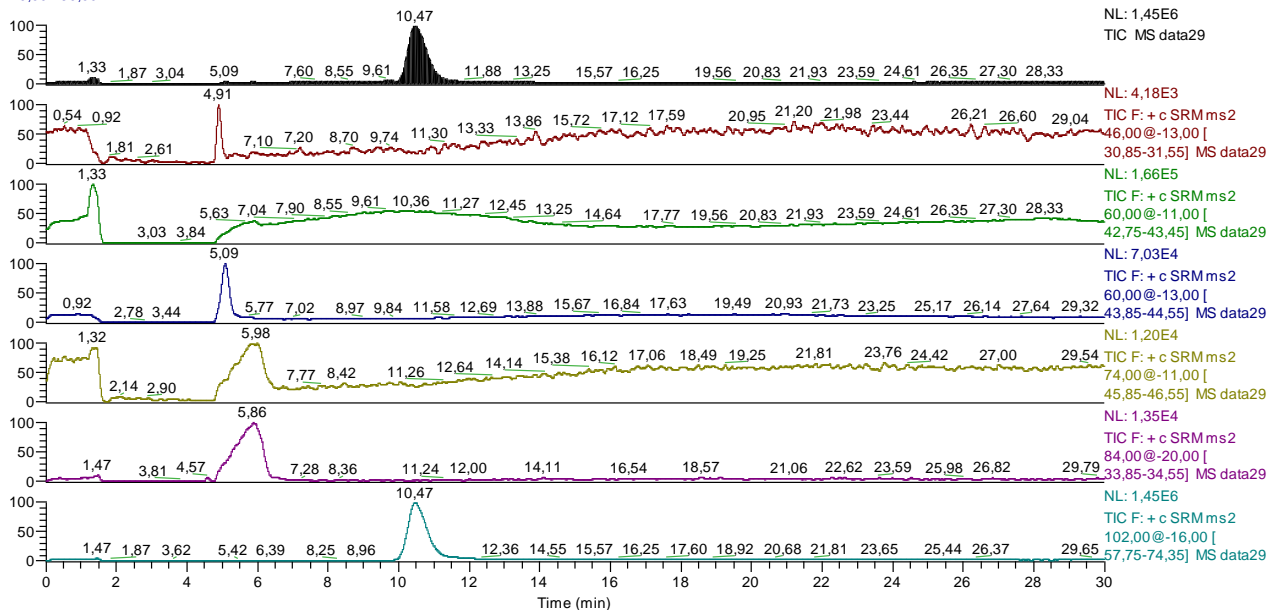
Χρωματογράφημα S18: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 1ppm ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4) σε ρυθμιστικό διάλυμα K_2PO_4 1,5M. Το pH του εκχυλίσματος είναι ίσο με 6,8 (d-10 DEA στα 5,67min με επιφάνεια 297522).

RT: 0,00 - 30,00



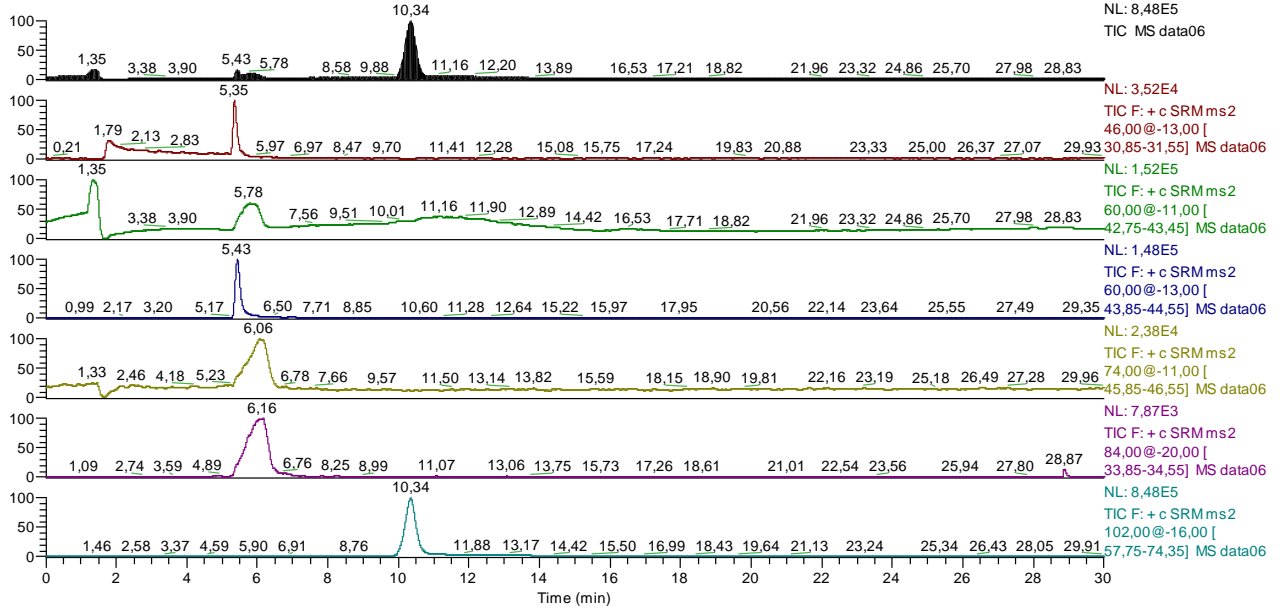
Χρωματογράφημα S19.: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 1ppm ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4) σε ρυθμιστικό διάλυμα K_2PO_4 2M. Το pH του εκχυλίσματος είναι ίσο με 7,5 (d-10 DEA στα 5,64min με επιφάνεια 379454).

RT: 0,00 - 30,00



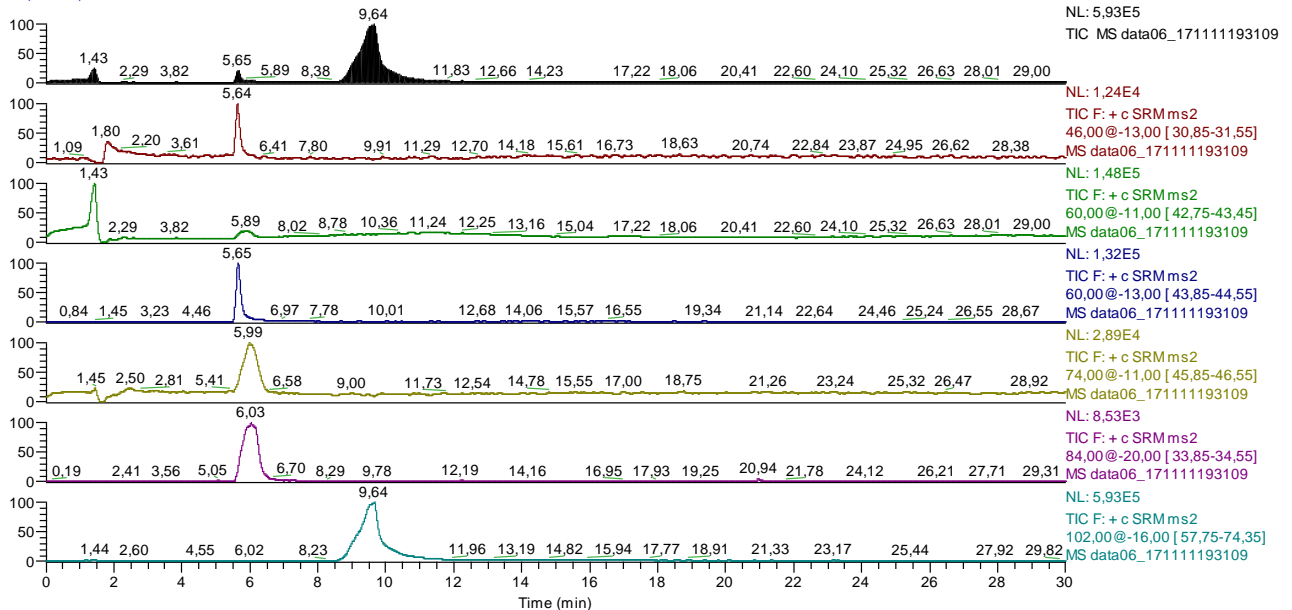
Χρωματογράφημα S20.: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 1ppm ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4) σε ρυθμιστικό διάλυμα K_2HPO_4 1M / KH_2PO_4 1M με 200ppb d-10 διαιθυλαμίνης με αρχικό pH=7 ενώ μετά την εκχύλιση το pH κατέβηκε στο 6,0 (d-10 DEA στα 5,86min 703836).

RT: 0,00 - 30,00



Χρωματογράφημα S21.: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 1ppm ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4) σε ρυθμιστικό διάλυμα K_2HPO_4 1M / KH_2PO_4 1M με 200ppb d-10 διαιθυλαμίνης με αρχικό pH=7,5 ενώ μετά την εκχύλιση το pH κατέβηκε στο 6,5 (d-10 DEA στα 6,16min 314758).

RT: 0,00 - 30,00



Χρωματογράφημα S22.: Εκχύλιση πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 1ppm ως προς όλες τις αμίνες (ενότητα 2.4) σε ρυθμιστικό διάλυμα K_2HPO_4 / KH_2PO_4 1M με 200ppb d-10 διαιθυλαμίνης με αρχικό pH=8 ενώ μετά την εκχύλιση το pH κατέβηκε στο 7,3 (d-10 DEA 269268).

Πίνακας S23.: Συγκεντρώσεις των αμινών (pptv) που μετρήθηκαν στο σταθμό SMEAR II κατά τη διάρκεια του πειράματος τόσο στην αέρια (gas) όσο και στη σωματιδιακή (AER) φάση.

| | DEA GAS | DMA GAS | TMA GAS | EA GAS | MA GAS | DEA AER | DMA AER | TMA AER | EA AER | MA AER |
|-----------------|---------|---------|---------|--------|--------|---------|---------|---------|--------|--------|
| 11/4/2018 0:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,816 | 15,979 | 6,215 | 9,625 |
| 11/4/2018 1:02 | ---- | 7,931 | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,913 | 17,914 | ---- | ---- |
| 11/4/2018 2:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 9,208 | 16,232 | ---- | 10,146 |
| 11/4/2018 3:02 | ---- | 7,785 | ---- | ---- | ---- | ---- | 9,305 | 17,22 | ---- | 8,844 |
| 11/4/2018 4:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 9,144 | 17,545 | ---- | 8,834 |
| 11/4/2018 5:02 | ---- | 7,61 | ---- | ---- | ---- | ---- | 9,392 | 17,793 | 6,371 | 8,738 |
| 11/4/2018 6:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 9,275 | 16,948 | 6,333 | 9,731 |
| 11/4/2018 7:02 | ---- | 7,805 | ---- | ---- | ---- | ---- | 9,389 | 16,902 | ---- | 9,367 |
| 11/4/2018 8:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 9,105 | 16,601 | ---- | 9,289 |
| 11/4/2018 9:02 | ---- | 8,888 | 13,371 | ---- | ---- | ---- | 8,83 | 15,313 | ---- | 8,94 |
| 11/4/2018 10:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- |
| 11/4/2018 11:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 9,814 | 15,454 | 7,275 | 8,855 |
| 11/4/2018 12:02 | 3,91 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,257 | 13,9 | ---- | 9,55 |
| 11/4/2018 13:02 | ---- | 10,362 | 13,205 | ---- | 9,873 | ---- | 8,292 | 14,952 | ---- | 7,805 |
| 11/4/2018 14:02 | 4,226 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,292 | 14,607 | ---- | 8,637 |
| 11/4/2018 15:02 | 3,965 | 9,404 | 11,926 | ---- | 8,322 | ---- | 8,345 | 13,894 | 6,384 | ---- |
| 11/4/2018 16:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 9,038 | 14,13 | ---- | ---- |
| 11/4/2018 17:02 | ---- | 10,04 | 11,165 | ---- | 8,787 | 3,915 | 8,846 | 14,78 | ---- | 9,333 |
| 11/4/2018 18:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,824 | 15,071 | ---- | ---- |
| 11/4/2018 19:02 | ---- | 9,727 | ---- | ---- | 9,606 | ---- | 8,987 | 13,815 | ---- | ---- |
| 11/4/2018 20:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 4,097 | 8,851 | 12,289 | ---- | 8,301 |
| 11/4/2018 21:02 | ---- | 8,989 | 11,863 | 6,337 | ---- | ---- | 8,553 | 12,779 | ---- | 8,107 |
| 11/4/2018 22:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,785 | 11,683 | ---- | ---- |
| 11/4/2018 23:02 | ---- | 7,506 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,712 | ---- | ---- | ---- |
| 12/4/2018 0:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,477 | 11,051 | ---- | ---- |
| 12/4/2018 1:02 | ---- | 7,946 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,827 | 11,54 | ---- | ---- |
| 12/4/2018 2:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,684 | 11,902 | ---- | ---- |
| 12/4/2018 3:02 | ---- | 9,282 | ---- | ---- | 8,305 | ---- | 8,881 | 12,916 | ---- | ---- |
| 12/4/2018 4:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,94 | 12,272 | ---- | ---- |
| 12/4/2018 5:02 | ---- | 9,136 | 11,412 | ---- | ---- | 3,915 | 9,161 | 14,083 | ---- | ---- |
| 12/4/2018 6:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,903 | ---- | 8,821 | 13,366 | ---- | ---- |

| | | | | | | | | | | |
|-----------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 12/4/2018 7:02 | ---- | 8,882 | ---- | ---- | ---- | 3,832 | 8,808 | 13,82 | ---- | ---- |
| 12/4/2018 8:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,859 | 12,502 | ---- | ---- |
| 12/4/2018 9:02 | ---- | 8,847 | 10,743 | ---- | ---- | ---- | 8,739 | 12,796 | ---- | 8,775 |
| 12/4/2018 10:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 3,833 | 8,687 | 12,068 | ---- | ---- |
| 12/4/2018 11:02 | ---- | 8,107 | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,137 | 13,178 | ---- | ---- |
| 12/4/2018 12:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 4,791 | 8,391 | 12,191 | ---- | 8,014 |
| 12/4/2018 13:02 | ---- | 7,937 | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,295 | 12,841 | ---- | ---- |
| 12/4/2018 14:02 | 3,803 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,884 | 11,687 | ---- | 8,21 |
| 12/4/2018 15:02 | 3,784 | 8,192 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,865 | 11,941 | ---- | ---- |
| 12/4/2018 16:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,163 | 11,745 | ---- | 8,057 |
| 12/4/2018 17:02 | 3,796 | 8,249 | ---- | ---- | 8,202 | 3,939 | 7,835 | 12,799 | 6,268 | ---- |
| 12/4/2018 18:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,974 | ---- | ---- | ---- |
| 12/4/2018 19:02 | ---- | 8,27 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,864 | 12,206 | ---- | 7,982 |
| 12/4/2018 20:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,799 | ---- | ---- | 7,886 |
| 12/4/2018 21:02 | ---- | 7,936 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,965 | 11,416 | ---- | ---- |
| 12/4/2018 22:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,213 | 12,014 | ---- | 7,399 |
| 12/4/2018 23:02 | ---- | 8,083 | ---- | 6,341 | ---- | ---- | 7,848 | 11,477 | ---- | ---- |
| 13/4/2018 0:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,895 | 11,727 | ---- | ---- |
| 13/4/2018 1:02 | ---- | 7,939 | ---- | ---- | ---- | 3,862 | 7,886 | 11,935 | ---- | 8,433 |
| 13/4/2018 2:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,657 | 11,697 | 6,275 | ---- |
| 13/4/2018 3:02 | ---- | 7,645 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,828 | 11,847 | ---- | ---- |
| 13/4/2018 4:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,737 | 11,66 | ---- | 8,237 |
| 13/4/2018 5:02 | ---- | 7,16 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,645 | 11,692 | ---- | ---- |
| 13/4/2018 6:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,892 | 11,854 | ---- | 8,604 |
| 13/4/2018 7:02 | ---- | 6,98 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,704 | 11,324 | 6,18 | ---- |
| 13/4/2018 8:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,631 | ---- | ---- | 8,127 |
| 13/4/2018 9:02 | ---- | 7,319 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,456 | 10,948 | ---- | 8,053 |
| 13/4/2018 10:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,305 | ---- | 7,515 | 11,673 | ---- | 9,329 |
| 13/4/2018 11:02 | ---- | 7,277 | ---- | 6,188 | ---- | ---- | 7,368 | 11,312 | 6,401 | 7,746 |
| 13/4/2018 12:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,413 | 11,351 | ---- | ---- |
| 13/4/2018 13:02 | ---- | 7,024 | ---- | ---- | ---- | 3,831 | 7,787 | 11,797 | ---- | ---- |
| 13/4/2018 14:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 3,895 | 7,49 | 11,103 | ---- | ---- |
| 13/4/2018 15:02 | ---- | 7,154 | ---- | 6,356 | 7,917 | ---- | 7,601 | 11,747 | ---- | ---- |
| 13/4/2018 16:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,608 | 11,959 | 6,358 | 8,989 |

| | | | | | | | | | | |
|-----------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 13/4/2018 17:02 | ---- | 7,082 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,189 | 12,099 | ---- | ---- |
| 13/4/2018 18:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,341 | ---- | 7,509 | 11,631 | ---- | 9,154 |
| 13/4/2018 19:02 | ---- | 7,14 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,503 | 11,822 | ---- | ---- |
| 13/4/2018 20:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,59 | 12,106 | ---- | ---- |
| 13/4/2018 21:02 | ---- | 7,266 | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,207 | 11,639 | ---- | ---- |
| 13/4/2018 22:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,025 | 12,421 | 6,279 | 8,178 |
| 13/4/2018 23:02 | ---- | 7,43 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,903 | 11,394 | ---- | ---- |
| 14/4/2018 0:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,907 | 11,327 | ---- | ---- |
| 14/4/2018 1:02 | ---- | 7,175 | ---- | 6,293 | ---- | ---- | 7,739 | ---- | ---- | ---- |
| 14/4/2018 2:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,541 | 11,488 | 6,193 | 7,57 |
| 14/4/2018 3:02 | ---- | 7,114 | ---- | 6,194 | ---- | ---- | 7,829 | 11,628 | 6,249 | ---- |
| 14/4/2018 4:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 3,864 | 8,072 | 11,643 | ---- | 8,108 |
| 14/4/2018 5:02 | ---- | 7,128 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,872 | 11,285 | ---- | ---- |
| 14/4/2018 6:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,968 | ---- | 7,849 | 11,823 | ---- | ---- |
| 14/4/2018 7:02 | ---- | 7,151 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,965 | 11,393 | ---- | 7,909 |
| 14/4/2018 8:02 | 3,892 | ---- | ---- | ---- | 7,631 | ---- | 7,996 | 11,455 | 6,173 | 8,595 |
| 14/4/2018 9:02 | ---- | 7,17 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,634 | 11,8 | ---- | 8,223 |
| 14/4/2018 10:02 | 3,833 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,638 | 11,735 | 6,413 | 7,499 |
| 14/4/2018 11:02 | ---- | 7,268 | ---- | 6,156 | 8,852 | ---- | 7,696 | 11,428 | 6,244 | 7,852 |
| 14/4/2018 12:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,766 | 11,351 | ---- | 7,609 |
| 14/4/2018 13:02 | 3,936 | 7,27 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,656 | 11,58 | ---- | 7,916 |
| 14/4/2018 14:02 | 3,806 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,476 | 11,628 | ---- | 7,645 |
| 14/4/2018 15:02 | 4,109 | 7,424 | 10,727 | ---- | ---- | 4,018 | 7,778 | 11,112 | ---- | 7,716 |
| 14/4/2018 16:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,815 | 12,017 | ---- | 9,086 |
| 14/4/2018 17:02 | ---- | 7,155 | ---- | ---- | 9,072 | ---- | 7,774 | ---- | ---- | 8,751 |
| 14/4/2018 18:02 | 4,207 | ---- | ---- | ---- | ---- | 3,899 | 7,889 | 10,433 | ---- | 8,316 |
| 14/4/2018 19:02 | ---- | 6,857 | ---- | ---- | 8,67 | ---- | 7,836 | 11,097 | ---- | ---- |
| 14/4/2018 20:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,95 | 10,91 | ---- | ---- |
| 14/4/2018 21:02 | ---- | 7,192 | ---- | 6,216 | ---- | 3,903 | 7,844 | 11,261 | ---- | 7,849 |
| 14/4/2018 22:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 3,787 | 7,886 | ---- | ---- | 7,626 |
| 14/4/2018 23:02 | ---- | 7,465 | ---- | ---- | 7,641 | ---- | 7,898 | 11,749 | ---- | 8,455 |
| 15/4/2018 0:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,339 | 11,897 | ---- | 8,467 |
| 15/4/2018 1:02 | ---- | 7,334 | ---- | 6,272 | 7,74 | ---- | 8,053 | 11,713 | ---- | ---- |
| 15/4/2018 2:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,924 | 11,589 | 6,157 | 7,251 |

| | | | | | | | | | | |
|-----------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| 15/4/2018 3:02 | 3,815 | 7,283 | ---- | ---- | 7,892 | ---- | 7,803 | 11,558 | ---- | ---- |
| 15/4/2018 4:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,94 | 11,292 | 6,259 | 8,565 |
| 15/4/2018 5:02 | ---- | 7,607 | ---- | 6,178 | 7,71 | 3,827 | 7,872 | 11,99 | 6,296 | 8,041 |
| 15/4/2018 6:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,844 | ---- | 7,953 | 12,516 | 6,158 | 8,419 |
| 15/4/2018 7:02 | ---- | 7,687 | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,103 | 11,087 | ---- | 8,163 |
| 15/4/2018 8:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,72 | 12,508 | ---- | 8,322 |
| 15/4/2018 9:02 | ---- | 7,301 | ---- | 6,182 | 7,399 | ---- | 8,136 | 11,694 | ---- | 9,019 |
| 15/4/2018 10:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,101 | 10,982 | ---- | ---- |
| 15/4/2018 11:02 | ---- | 7,475 | ---- | ---- | 8,068 | ---- | 8,34 | 12,208 | ---- | 8,722 |
| 15/4/2018 12:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 3,795 | 8,213 | 11,257 | ---- | 8,412 |
| 15/4/2018 13:02 | ---- | 7,69 | ---- | ---- | 9,3 | ---- | 8,316 | ---- | ---- | 8,345 |
| 15/4/2018 14:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,313 | 11,441 | ---- | 9,172 |
| 15/4/2018 15:02 | ---- | 7,786 | 11,146 | ---- | 9,309 | ---- | 8,457 | 12,597 | ---- | 9,323 |
| 15/4/2018 16:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,285 | ---- | 8,269 | 11,434 | 6,139 | 9,016 |
| 15/4/2018 17:02 | ---- | 7,667 | ---- | ---- | 8,43 | ---- | 8,289 | 11,935 | 6,218 | 8,919 |
| 15/4/2018 18:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,264 | 11,567 | 6,168 | 10,356 |
| 15/4/2018 19:02 | ---- | 7,596 | ---- | ---- | 8,38 | ---- | 8,534 | 12,269 | ---- | 8,541 |
| 15/4/2018 20:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,539 | 11,941 | ---- | 9,467 |
| 15/4/2018 21:02 | ---- | 7,277 | ---- | ---- | 7,703 | ---- | 8,32 | 12,076 | ---- | 8,958 |
| 15/4/2018 22:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,371 | 11,201 | ---- | 9,299 |
| 15/4/2018 23:02 | ---- | 7,298 | ---- | ---- | 7,626 | ---- | 8,351 | 11,195 | 6,166 | 10,088 |
| 16/4/2018 0:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,604 | 12,604 | ---- | 9,401 |
| 16/4/2018 1:02 | ---- | 7,427 | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,662 | 11,114 | 6,288 | 7,78 |
| 16/4/2018 2:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,431 | 12,002 | ---- | 8,256 |
| 16/4/2018 3:02 | ---- | 7,297 | 11,061 | 6,168 | 7,675 | 3,791 | 8,538 | 12,285 | 6,201 | 8,614 |
| 16/4/2018 4:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 3,893 | 8,384 | 11,696 | ---- | 8,385 |
| 16/4/2018 5:02 | ---- | 7,567 | ---- | 6,285 | ---- | 4,157 | 9,018 | 11,307 | 6,221 | 8,265 |
| 16/4/2018 6:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,565 | 12,198 | ---- | 8,914 |
| 16/4/2018 7:02 | 3,831 | 7,456 | ---- | 6,252 | ---- | ---- | 9,504 | 12,947 | ---- | 8,859 |
| 16/4/2018 8:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 9,179 | 11,598 | 6,634 | 9,152 |
| 16/4/2018 9:02 | ---- | 7,515 | ---- | 6,209 | 7,514 | ---- | 8,834 | 12,199 | 6,355 | 8,216 |
| 16/4/2018 10:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,764 | 12,002 | 6,473 | 9,139 |
| 16/4/2018 11:02 | 3,974 | 7,525 | ---- | 6,202 | 7,542 | ---- | 8,952 | 12,636 | ---- | 8,41 |
| 16/4/2018 12:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 9,285 | 11,842 | 6,685 | 10,097 |

| | | | | | | | | | | |
|-----------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|
| 16/4/2018 13:02 | ---- | 8,032 | 11,794 | ---- | ---- | ---- | 9,599 | 13,303 | ---- | 9,019 |
| 16/4/2018 14:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 9,964 | 13,515 | 6,6 | 9,79 |
| 16/4/2018 15:02 | ---- | 7,611 | ---- | ---- | 8,208 | ---- | 10,344 | 13,222 | 6,619 | 11,268 |
| 16/4/2018 16:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,166 | ---- | 9,866 | 12,711 | 6,936 | 9,893 |
| 16/4/2018 17:02 | ---- | 8,017 | ---- | ---- | ---- | ---- | 10,472 | 14,023 | 6,577 | 12,256 |
| 16/4/2018 18:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 9,565 | 12,482 | 6,423 | 10,486 |
| 16/4/2018 19:02 | ---- | 7,898 | ---- | 6,176 | ---- | ---- | 8,88 | 11,699 | 6,332 | 9,448 |
| 16/4/2018 20:02 | ---- | 6,579 | ---- | ---- | ---- | 4,033 | 8,475 | 12,08 | ---- | 8,686 |
| 16/4/2018 21:02 | ---- | 7,482 | ---- | 6,431 | ---- | 3,863 | 7,932 | 11,833 | ---- | 8,213 |
| 16/4/2018 22:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,764 | ---- | ---- | 7,593 |
| 16/4/2018 23:02 | ---- | 7,301 | ---- | 6,246 | ---- | ---- | 7,666 | ---- | ---- | 7,557 |
| 17/4/2018 0:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,283 | 3,827 | 7,801 | ---- | ---- | 8,475 |
| 17/4/2018 1:02 | 4,116 | 7,082 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,886 | 11,106 | ---- | 7,849 |
| 17/4/2018 2:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 3,746 | 7,471 | 10,762 | ---- | 8,081 |
| 17/4/2018 3:02 | ---- | 7,22 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,784 | 11,222 | ---- | 7,813 |
| 17/4/2018 4:02 | 3,832 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,67 | ---- | ---- | 8,13 |
| 17/4/2018 5:02 | ---- | 6,958 | ---- | 6,152 | 7,547 | ---- | 7,492 | 10,636 | ---- | 8,117 |
| 17/4/2018 6:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,565 | 11,509 | 6,392 | 8,147 |
| 17/4/2018 7:02 | ---- | 6,947 | ---- | 6,203 | 7,72 | ---- | 7,661 | 10,876 | ---- | ---- |
| 17/4/2018 8:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,505 | 11,01 | ---- | ---- |
| 17/4/2018 9:02 | ---- | 7,096 | ---- | ---- | 7,349 | ---- | 7,373 | ---- | ---- | 7,744 |
| 17/4/2018 10:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,427 | 10,969 | ---- | 7,838 |
| 17/4/2018 11:02 | ---- | 6,96 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,319 | ---- | ---- | 7,434 |
| 17/4/2018 12:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,223 | 11,428 | ---- | 7,362 |
| 17/4/2018 13:02 | ---- | 7,071 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,345 | 10,712 | ---- | ---- |
| 17/4/2018 14:02 | 3,848 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,357 | 10,667 | ---- | 7,373 |
| 17/4/2018 15:02 | ---- | 6,908 | 10,445 | 6,259 | ---- | ---- | 7,269 | 11,723 | ---- | 8,812 |
| 17/4/2018 16:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 3,818 | 7,23 | 11,275 | 6,201 | ---- |
| 17/4/2018 17:02 | ---- | 7,087 | 10,45 | 6,33 | ---- | ---- | 7,365 | 10,781 | ---- | ---- |
| 17/4/2018 18:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,427 | ---- | 7,49 | 10,877 | ---- | 8,001 |
| 17/4/2018 19:02 | ---- | 6,873 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,199 | 10,525 | ---- | 7,399 |
| 17/4/2018 20:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,114 | 10,914 | ---- | 8,451 |
| 17/4/2018 21:02 | ---- | 6,713 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,358 | ---- | ---- | ---- |
| 17/4/2018 22:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,562 | 11,01 | ---- | 7,41 |

| | | | | | | | | | | |
|-----------------|------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| 17/4/2018 23:02 | ---- | 6,835 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,859 | 11,825 | ---- | 8,283 |
| 18/4/2018 0:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,017 | 11,659 | 6,199 | 8,569 |
| 18/4/2018 1:02 | ---- | 6,889 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,842 | 11,055 | ---- | 9,164 |
| 18/4/2018 2:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,771 | 11,356 | ---- | 7,613 |
| 18/4/2018 3:02 | ---- | 6,805 | ---- | 6,108 | ---- | ---- | 7,996 | ---- | ---- | 7,088 |
| 18/4/2018 4:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,028 | ---- | ---- | 9,163 |
| 18/4/2018 5:02 | ---- | 6,771 | ---- | 6,211 | 7,268 | ---- | 8,126 | ---- | ---- | 8,384 |
| 18/4/2018 6:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,665 | 12,262 | ---- | 7,768 |
| 18/4/2018 7:02 | ---- | 6,938 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,943 | ---- | ---- | 9,053 |
| 18/4/2018 8:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,972 | 11,479 | ---- | 8,937 |
| 18/4/2018 9:02 | ---- | 6,689 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,7 | 11,385 | 6,189 | 8,465 |
| 18/4/2018 10:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,636 | 11,106 | ---- | 8,326 |
| 18/4/2018 11:02 | ---- | 7,028 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,923 | 11,484 | 6,173 | 8,322 |
| 18/4/2018 12:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,298 | ---- | 7,614 | ---- | ---- | 9,135 |
| 18/4/2018 13:02 | ---- | 6,974 | 10,896 | 6,19 | 9,454 | ---- | 7,675 | 10,781 | ---- | 8,844 |
| 18/4/2018 14:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,713 | 11,391 | 6,247 | 8,976 |
| 18/4/2018 15:02 | ---- | 7,277 | 11,081 | ---- | 7,83 | ---- | 8,011 | 11,734 | 6,189 | 8,656 |
| 18/4/2018 16:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,975 | 11,176 | ---- | 9,925 |
| 18/4/2018 17:02 | ---- | 7,054 | ---- | 6,173 | ---- | ---- | 7,66 | 11,213 | 6,175 | 9,593 |
| 18/4/2018 18:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 3,879 | 8,055 | ---- | 6,64 | 9,054 |
| 18/4/2018 19:02 | ---- | 6,851 | ---- | ---- | 8,464 | ---- | 7,752 | 11,558 | 6,224 | 8,651 |
| 18/4/2018 20:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 3,829 | 7,611 | 11,712 | ---- | 7,694 |
| 18/4/2018 21:02 | ---- | 6,83 | ---- | 6,173 | ---- | ---- | 7,531 | 11,726 | ---- | 8,093 |
| 18/4/2018 22:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,464 | ---- | ---- | 8,106 |
| 18/4/2018 23:02 | ---- | 6,812 | 10,691 | ---- | ---- | ---- | 7,581 | 10,693 | ---- | 8,885 |
| 19/4/2018 0:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,467 | 11,361 | 6,164 | 10,418 |
| 19/4/2018 1:02 | ---- | 6,65 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,6 | 11,286 | ---- | 10,055 |
| 19/4/2018 2:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,645 | 11,923 | ---- | 8,983 |
| 19/4/2018 3:02 | ---- | 6,808 | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,86 | 11,632 | ---- | 7,771 |
| 19/4/2018 4:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,879 | 11,537 | ---- | 9,05 |
| 19/4/2018 5:02 | ---- | 6,918 | ---- | 6,237 | ---- | ---- | 7,688 | 11,6 | 6,299 | 7,98 |
| 19/4/2018 6:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,715 | 11,296 | 6,222 | 8,1 |
| 19/4/2018 7:02 | ---- | 6,613 | ---- | 6,187 | ---- | ---- | 7,84 | ---- | 6,225 | 8,816 |
| 19/4/2018 8:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 7,524 | ---- | ---- | 7,681 |

| | | | | | | | | | | |
|-----------------|------|-------|------|------|-------|------|-------|--------|------|------|
| 19/4/2018 9:02 | ---- | 6,444 | ---- | ---- | 7,982 | ---- | 7,823 | ---- | ---- | ---- |
| 19/4/2018 10:02 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 8,816 | 15,979 | | |

7. Βιβλιογραφία

- (1) Lushnikov, A. A.; Zagaynov, V. A.; Lyubovtseva, Y. S. The Atmosphere and Ionosphere. **2010**, 69–96.
- (2) Psichoudaki, M.; Pandis, S. N. Atmospheric Aerosol Water-Soluble Organic Carbon Measurement: A Theoretical Analysis. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47* (17), 9791–9798.
- (3) Wilson, W. E.; Suh, H. H. Fine Particles and Coarse Particles: Concentration Relationships Relevant to Epidemiologic Studies. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **1997**, *47* (12), 1238–1249.
- (4) Brimblecombe, P. *The Big Smoke*; 1987.
- (5) WHO. *World Health Statistics 2013.*; 2013.
- (6) Dockery, D. W.; Pope, C. A.; Xu, X.; Spengler, J. D.; Ware, J. H.; Fay, M. E.; Ferris Jr, B. G.; Speizer, F. E. An Association between Air Pollution and Mortality in Six US Cities. *N. Engl. J. Med.* **1993**, *329* (24), 1753–1759.
- (7) Kroll, J. H.; Seinfeld, J. H. Chemistry of Secondary Organic Aerosol: Formation and nevolution of Low-Volatility Organics in the Atmosphere. *Atmos* **2008**, *42*, 3593–3624.
- (8) Kanakidou, M.; Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.; Barnes, I.; Dentener, F. J.; Facchini, M. C.; Van Dingenen, R.; Ervens, B.; Nenes, A.; Nielsen, C. J.; et al. Organic Aerosol and Global Climate Modelling: A Review. *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5* (4), 1053–1123.
- (9) Rampfl, M.; Mair, S.; Mayer, F.; Sedlbauer, K.; Breuer, K.; Niessner, R. Determination of Primary, Secondary, and Tertiary Amines in Air by Direct or Diffusion Sampling Followed by Determination with Liquid Chromatography and Tandem Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (14), 5217–5222.
- (10) Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*; 2006.

- (11) Ge, X.; Wexler, A. S.; Clegg, S. L. Atmospheric Amines - Part I. A Review. *Atmospheric Environment*. **2011**, 524–546.
- (12) Bergman, T.; Laaksonen, A.; Korhonen, H.; Malila, J.; Dunne, E. M.; Mielonen, T.; Lehtinen, K. E. J.; Kühn, T.; Arola, A.; Kokkola, H. Geographical and Diurnal Features of Amine-Enhanced Boundary Layer Nucleation. *J. Geophys. Res.* **2015**, 120 (18), 9606–9624.
- (13) Almeida, J.; Schobesberger, S.; Kürten, A.; Ortega, I. K.; Kupiainen-Määttä, O.; Praplan, A. P.; Adamov, A.; Amorim, A.; Bianchi, F.; Breitenlechner, M.; et al. Molecular Understanding of Sulphuric Acid-Amine Particle Nucleation in the Atmosphere. *Nature* **2013**, 502 (7471), 359–363.
- (14) Jack Calvert, Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates, Oxford University Press, USA, 2011.
- (15) Kanakidou, M.; Myriokefalitakis, S.; Daskalakis, N.; Fanourgakis, G.; Nenes, A.; Baker, A. R.; Tsigaridis, K.; Mihalopoulos, N. Past, Present, and Future Atmospheric Nitrogen Deposition. *J. Atmos. Sci.* **2016**, 73 (5), 2039–2047.
- (16) Ge, X.; Wexler, A. S.; Clegg, S. L. Atmospheric Amines - Part II. Thermodynamic Properties and Gas/particle Partitioning. *Atmos. Environ.* **2011**, 45 (3), 561–577.
- (17) Kieloaho, A. J.; Hellén, H.; Hakola, H.; Manninen, H. E.; Nieminen, T.; Kulmala, M.; Pihlatie, M. Gas-Phase Alkylamines in a Boreal Scots Pine Forest Air. *Atmos. Environ.* **2013**, 80, 369–377.
- (18) Dawson, M. L.; Perraud, V.; Gomez, A.; Arquero, K. D.; Ezell, M. J.; Finlayson-Pitts, B. J. Measurement of Gas-Phase Ammonia and Amines in Air by Collection onto an Ion Exchange Resin and Analysis by Ion Chromatography. *Atmos. Meas. Tech.* **2014**, 7 (8), 2733–2744.
- (19) Akyüz, M. Simultaneous Determination of Aliphatic and Aromatic Amines in Indoor and Outdoor Air Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Talanta* **2007**, 71 (1), 486–492.
- (20) Huang, R. J.; Li, W. B.; Wang, Y. R.; Wang, Q. Y.; Jia, W. T.; Ho, K. F.; Cao, J. J.; Wang, G. H.; Chen, X.; Ei Haddad, I.; et al. Determination of Alkylamines in Atmospheric Aerosol Particles: A Comparison of Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Ion Chromatography Approaches. *Atmos. Meas. Tech.* **2014**, 7 (7), 2027–2035.

- (21) Myriokefalitakis, S., E. Vignati, K. Tsigaridis, C. Papadimas, J. Sciare, N. Mihalopoulos, M.C. Facchini, M. Rinaldi, F.J. Dentener, D. Ceburnis, N. Hatzianastasiou, C.D. O'Dowd, M. van Weele, and M. Kanakidou, 2010: Global modeling of the oceanic source of organic aerosols. *Adv. Meteorol.*, **2010**, 939171.
- (22) Yu, F.; Luo, G. Modeling of Gaseous Methylamines in the Global Atmosphere: Impacts of Oxidation and Aerosol Uptake. *Atmos. Chem. Phys.* **2014**, *14* (22), 12455–12464.
- (23) Van Neste, A.; Duce, R. A.; Lee, C. Methylamines in the Marine Atmosphere. *Geophys. Res. Lett.* **1987**, *14* (7), 711–714.
- (24) Facchini, M. C.; Decesari, S.; Rinaldi, M.; Carbone, C.; Finessi, E.; Mircea, M.; Fuzzi, S.; Moretti, F.; Tagliavini, E.; Ceburnis, D.; et al. Important Source of Marine Secondary Organic Aerosol from Biogenic Amines. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (24), 9116–9121.
- (25) Youn, J. S.; Crosbie, E.; Maudlin, L. C.; Wang, Z.; Sorooshian, A. Dimethylamine as a Major Alkyl Amine Species in Particles and Cloud Water: Observations in Semi-Arid and Coastal Regions. *Atmos. Environ.* **2015**, *122*.
- (26) Schade, G. W.; Crutzen, P. J. Emission of Aliphatic Amines from Animal Husbandry and Their Reactions: Potential Source of N₂O and HCN. *J. Atmos. Chem.* **1995**, *22* (3), 319–346.
- (27) Cornell, S. E.; Jickells, T. D.; Cape, J. N.; Rowland, A. P.; Duce, R. A. Organic Nitrogen Deposition on Land and Coastal Environments: A Review of Methods and Data. *Atmos. Environ.* **2003**, *37* (16), 2173–2191.
- (28) Makkonen, R.; Asmi, A.; Kerminen, V. M.; Boy, M.; Arneth, A.; Hari, P.; Kulmala, M. Air Pollution Control and Decreasing New Particle Formation Lead to Strong Climate Warming. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **2012**, 1515–1524.
- (29) Hellén, H.; Kieloaho, A. J.; Hakola, H. Gas-Phase Alkyl Amines in Urban Air; Comparison with a Boreal Forest Site and Importance for Local Atmospheric Chemistry. *Atmos. Environ.* **2014**, *94*, 192–197.
- (30) Lee, D. Y.; Wexler, A. S. Atmospheric Amines - Part III: Photochemistry and Toxicity. *Atmospheric Environment*. **2013**, 95–103.
- (31) Nielsen, C. J.; Herrmann, H.; Weller, C. Atmospheric Chemistry and Environmental Impact of the Use of Amines in Carbon Capture and Storage (CCS). *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (19), 6684.

- (32) Murphy, S. M.; Sorooshian, A.; Kroll, J. H.; Ng, N. L.; Chhabra, P.; Tong, C.; Surratt, J. D.; Knipping, E.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. Secondary Aerosol Formation from Atmospheric Reactions of Aliphatic Amines. *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, *7* (9), 2313–2337.
- (33) Kürten, A.; Jokinen, T.; Simon, M.; Sipilä, M.; Sarnela, N.; Junninen, H.; Adamov, A.; Almeida, J.; Amorim, A.; Bianchi, F.; et al. Neutral Molecular Cluster Formation of Sulfuric Acid–dimethylamine Observed in Real Time under Atmospheric Conditions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2014**, *111* (42), 15019–15024.
- (34) Erupe, M. E., Secondary organic aerosol formation from primary aliphatic amines with NO₃ radical. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9*, 2051–2060.
- (35) Sellegri, K.; Hanke, M.; Umann, B.; Arnold, F.; Kulmala, M. Measurements of Organic Gases during Aerosol Formation Events in the Boreal Forest Atmosphere during QUEST. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2004**, *4* (4), 4641–4664.
- (36) Kulmala, M.; Kontkanen, J.; Junninen, H.; Lehtipalo, K.; Manninen, H. E.; Nieminen, T.; Petäjä, T.; Sipilä, M.; Schobesberger, S.; Rantala, P.; et al. Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation. *Science* **2013**, *339* (6122), 943–946.
- (37) Nielsen, C. J., Herrmann, H., & Weller, C. Theoretical Evaluation of the fate of harmful compounds post emission, H&E TQP Amine CCM project frame, Report 2210040-3 September 2010
- (38) James N. Pitts, Jr., Barbara J. Finlayson-Pitts. “Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere.” *Egyptian Journal of Medical Human Genetics*, Elsevier, 2000.
- (39) Stieger, B., Spindler, G., Fahlbusch, B., Müller, K., Grüner, A., Poulain, L., Herrmann, H. Measurements of PM₁₀ions and trace gases with the online system MARGA at the research station Melpitz in Germany – A five-year study. *Journal of Atmospheric Chemistry.* **2018**, 8131- 8145.
- (40) Myriokefalitakis, S., Fanourgakis, G., Kanakidou, M. *The Contribution of Bioaerosols to the Organic Carbon Budget of the Atmosphere.* **2018.**