

ESTUDI I CARACTERITZACIÓ DELS COMPONENTS INORGÀNICS  
DE L'AEROSOL EN ZONES URBANES: ANÀLISI DE L'AEROSOL  
DE SANT ADRIÀ DE BESÒS

Memòria presentada per a optar  
al grau de Doctor en Ciències,  
Secció de Química, per

Núria Ferrer i Felis

Barcelona juny 1987

**CAPITOL IV**

**TRACTAMENT DE DADES DE  
SANT ADRIA DE BESOS**

## 1.- INTRODUCCIO

### 1.1.- MODELS DE RECEPTOR

La caracterització de les fonts d'emissió mitjançant l'anàlisi de les dades obtingudes als punts de presa de mostres, es realitza a través dels models de receptor, que es van desenvolupar a partir de la publicació de Miller, Friedlander i Hidy<sup>1</sup>.

Els models de receptor es basen fonamentalment en suposar que la quantitat d'un element obtingut en una mostra, és combinació lineal de les contribucions de diferents fonts emissores. Cada una de les contribucions es podia expressar com a producte del tant per cent de l'element determinat en el conjunt de partícules emeses per cada font, i del percentatge d'emissions produïda per cada font respecte del total de les emissions.

Si es consideren "p" focus emissors, la quantitat d'element "i" a la mostra "j" serà:

$$x_{ij} = a_{ik} f_{kj}$$

on  $a_{ik}$  és la concentració de l'element "i" al focus "k", i  $f_{kj}$  és el percentatge del focus "k" a la mostra "j".

En forma matricial quedaria expressat de la següent forma:

$$(X) = (A) (F)$$

Dos dels models de receptor més utilitzats fins ara, han

estat el model de balanç químic d'elements i l'anàlisi factorial.

Recentment Puxbaum i Wopenka<sup>2</sup>, Venkatram i Karamchandari<sup>3</sup> i Pace<sup>4</sup> han publicat un article de revisió d'aquest models de receptor, i Howery<sup>5</sup> i McGrill and Kowalski<sup>6</sup> ho fan sobre l'anàlisi factorial.

El model de balanç químic d'elements proposat per Kowalczyk, Choquette i Gordon<sup>7</sup> i Kowalczyk, Gordon i Rheingrover<sup>8</sup>, és un model de receptor que es pot utilitzar quan el nombre de fonts emissores i els seus inventaris són coneguts.

L'anàlisi factorial no necessita un coneixement a priori de les fonts, i té com a objectius la determinació del nombre de fonts contaminants independents, la identificació de les fonts i la determinació del percentatge d'una font determinada respecte del total.

Les dificultats que es troben al treballar amb el balanç químic d'elements, tals com ho són la poca fiabilitat dels inventaris d'emissió, i les emissions fugitives, fan que l'anàlisi factorial sigui un dels models de receptor més utilitzats.

## 1.2.- ANALISI FACTORIAL

L'anàlisi factorial consisteix en establir correlacions entre els diferents elements de les mostres, la qual cosa es realitza mitjançant rotacions de l'espai multidimensional que té una dimensió que és inicialment igual al nombre d'elements analitzats a les mostres. Per a determinar exactament la dimensió d'aquest espai es procedeix a la diagonalització de la matriu de correlació, que al ser simètrica permet sempre una representació diagonal. L'esquema del procediment de càlcul que correspon a l'anàlisi factorial és el que es mostra a la figura 1.2.1 que ha estat obtingut del llibre de Malinowski i Howery<sup>2</sup>. Mitjançant l'anàlisi factorial es determinen una sèrie de valors propis. Aquests valors propis representen els factors i ens donen idea de la dimensió total del problema. Els valors propis mesuren la importància relativa del vector propi associat. Així, un valor propi gran indica un factor gran, mentre que un valor propi petit indica un factor insignificant.

L'anàlisi factorial utilitza un seguit de variables estadístiques en el tractament de resultats que exposarem seguidament.

Les dades de partida corresponen a una matriu de dades de "m" elements en "n" mostres. Molts elements són emesos per la mateixa font, i, per tant, les seves concentracions estan relacionades. L'anàlisi factorial permet la

determinació de les relacions entre els elements, i amb això és possible determinar la contribució de les partícules d'una font al total de les partícules observades. Per a calcular el grau d'interacció entre els components, s'utilitzen els coeficients de correlació entre dues variables  $x_i$  i  $x_j$  en el total de les "n" mostres.

$$c_{ij} = (1/n) \sum_{j=1}^n z_{ij} z_{kj}$$

on la variable estandarditzada és:

$$z_{ij} = d_{ij} / s_j$$

essent la mitjana de  $z_{ij}$  0 i la desviació estàndard 1.

$$d_{ij} = x_{ij} - x_j$$

$$s_j^2 = (1/(n-1)) \sum_{j=1}^n (x_{ij} - x_j)^2$$

$$x_j = (1/n) \sum_{j=1}^n x_{ij}$$

Hi ha diferents maneres d'obtenir les matrius de partida per a procedir a l'anàlisi factorial:

- matriu de correlació respecte a la mitjana

$$c_{ik} = (1/n) \sum_{j=1}^n z_{ij} z_{kj}$$

$$(C_m) = (Z) (Z)^t$$

- matriu de correlació respecte a l'origen

$$c_{ik} = \left( \sum_{j=1}^n x_{ij} x_{kj} \right) / \left( \sum_{j=1}^n x_{ij}^2 \sum_{j=1}^n x_{kj}^2 \right)$$

$$(C) = (Z_o) (Z_o)^t$$

- matriu de covariances respecte a la mitjana

$$c_{oik} = (1/n) \sum_{j=1}^n d_{ij} d_{kj}$$

$$(C_o) = (D) (D)^t$$

- matriu de covariances respecte a l'origen

$$c_{oik} = (1/n) \sum_{j=1}^n x_{ij} x_{kj}$$

$$(C_o) = (X) (X)^t$$

Les matrius multiplicades en aquest sentit serien de dimensió  $(m,m)$  que ens dóna idea de la relació entre els elements. Això és el que anomenem "Modus R" de l'anàlisi factorial.

Si per contra es premultiplica per la matriu trasposada, la dimensió de la matriu seria  $(n,n)$  i ens donaria la relació entre les mostres. Això és el que s'anomena "Modus Q" de l'anàlisi factorial.

Hwang, Severin i Hopke<sup>10</sup> han comparat els modus Q i R aplicats a l'anàlisi ambiental deduint que el model R és lleugerament millor que el Q, sempre i quan el nombre de mostres sigui major que el nombre d'elements.

Un cop obtinguda la matriu de correlació, cal diagonalitzar-la. Això dóna un nombre determinat de valors propis que contenen la informació. El nombre de factors que cal escollir ve determinat pel nombre que es requereix per tal de reproduir les dades inicials. Quan s'utilitza el nombre de factors correcte, la matriu reproduïda ha de ser igual a la matriu de dades dins d'un error experimental.

Després d'obtenir la matriu factorial, que és el primer pas de la factorització, cal rotar els factors obtinguts per tal de trobar-ne de nous que tinguin millor interpretabilitat.

Els criteris de rotació vénen regits per l'elecció del nombre mínim de factors comuns compatibles amb les variables, i d'entre les diferents classes de factors, escullen els que tenen una estructura més simple<sup>11</sup>.

El criteri de rotació més utilitzat és el Varimax<sup>12</sup>.

La rotació no afecta el resultat, ja que encara que la matriu de factors canvia, no ho fan així la comunalitat i el percentatge de la variància total.

La matriu factorial rotada és la que ens dona la informació de les fonts i els percentatges.

Aquesta anàlisi factorial, que segueix uns criteris d'estructura simple i que agafa com a informació principal la matriu de correlació sense utilitzar cap altre tipus d'informació, és el que s'anomena: anàlisi factorial exploratòria.

Però no sempre s'obtenen factors interpretables amb aquesta anàlisi. Quan l'anàlisi factorial es realitza amb un coneixement previ de les característiques dels factors, confirmant d'aquesta manera uns factors coneguts, s'anomena anàlisi factorial confirmatòria<sup>13</sup>.

D'aquesta manera l'anàlisi factorial queda dividida en dos tipus segons la metodologia de transformació dels factors o components principals, per tal d'obtenir paràmetres que es puguin reconèixer:

- Anàlisi factorial abstracta, que inclou l'anàlisi de factors principals i la rotació.

- Anàlisi factorial d'objectiu.

La tècnica habitual a l'anàlisi confirmatòria és l'anàlisi factorial d'objectiu en el que per tal de conèixer millor la naturalesa dels factors -focus emissors en aquest cas- aquests són proposats com a dades d'entrada, essent



millorats o rebutjats en el procés de càlcul. Existeixen dos programes que s'han desenvolupat per aquests tipus de càlculs: FANTASIA desenvolupat pel grup de Hopke<sup>14</sup> i FACTANAL desenvolupat per grup de Malinowski<sup>15</sup>. Com a argumentació en favor d'aquests programes se sol dir, que mentre que l'anàlisi factorial abstracta transforma les matrius abstractes de components principals en altres matrius abstractes, l'anàlisi factorial d'objectiu és el pont matemàtic entre les solucions abstractes i les reals<sup>16, 17</sup>.

Als treballs publicats que utilitzen algun model de receptor, hi ha diferències d'assignació de fonts bastant grans segons els components analitzats.

Així, Dzubay i Stevens<sup>10</sup> han assignat les fonts de: combustió per al Br, Pb, S, Zn, Mn i K, i fundicions per al Zn, Mn, K i Si entre d'altres components.

Stevens, Dzubay, Lewis i Shaw<sup>19</sup> han assignat els components Fe, Ca, Si i K per a la font del sòl, i Pb, Zn i Br a la combustió de gasolina.

Henry<sup>20</sup> ha relacionat el clorur amb l'aerosol marí, el Br i Pb amb els gasos d'escapament dels automòbils, al V i Ni amb les combustions amb fuel, al Fe i Al amb la pols continental i urbana, al Mn amb la producció de ferro-manganès, al Zn amb la producció de ferro-manganès, combustió de fuel i gasos d'escapament d'automòbils, i Ca amb la pols urbana principalment.

Heidam<sup>21</sup> ha assignat a la font de components d'origen natural el Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe i Sr; a l'aerosol marí el clorur i part de S, K, Ca, Sr i Br, a la combustió el S i Br i combinacions de Cr, Cu, Zn i Pb, i finalment a la d'origen metàl·lic el Cr, Ni, Cu i Zn.

Kowalczyk, Gordon i Rheingrover<sup>22</sup> han mostrat que el Al i Fe provenen bàsicament del sòl i del carbó, el Ca dels llims, V i Ni del fuel, Mn del sòl, Zn de les incineradores, i Br i Pb dels vehicles a motor.

Hopke, Serverin i Chang<sup>23</sup> han mostrat que el Al prové del sòl i del carbó, el Cl de les plantes incineradores, el

V del fuel i carbó, el Ni de la pols i acerries, el Pb i Br de les carreteres, el Zn de les incineradores, el Fe de les acerries i del sòl, el Mn de les acerries i el Ca de diverses fonts.

Johnson<sup>24</sup> assigna entre d'altres elements, el Ca a les cimenteres, el Fe i Al-Si a les fundicions, el Ca, Na, Cl, Al-Si a plantes químiques, el Fe, Cr i Mn a les acerries, el Pb i Zn a les incineradores, el Pb, Br, Al i Fe als automòbils, etc.

Stevens i Pace<sup>25</sup> han exposat un seguit d'elements traçadors amb les seves fonts corresponents. Així el Na i Cl vénen del mar; Al, Si, K, Ca, Mn i Fe de la pols, ciments, llims; C, Br i Pb de vehicles, Mn i Fe de producció de ferros i acers, sulfat de la conversió de  $SO_2$ , i nitrat de reaccions fotoquímiques.

## 2.- ANALISI FACTORIAL DE LES DADES DE SANT ADRIA

### INTRODUCCIO

Com ja hem comentat al abans, els models de receptor constitueixen una eina quimiomètrica que permet conèixer les fonts emissores analitzant els resultats de les immissions.

En aquest treball hem optat per analitzar exclusivament els resultats d'immissió en un sol punt. Això ens permet conèixer fonamentalment el nombre de fonts contaminants que contribueixen a la contaminació total en aquest punt, així com la seva possible caracterització. Malgrat això, si hagués estat possible d'efectuar un estudi de la immissió en diferents punts, podríem haver estat capaços de localitzar els focus contaminants en una regió de l'espai, o, combinant els resultats de les anàlisis químiques amb les dades meteorològiques, veure la influència dels diversos agents i com a conseqüència argumentar sobre el transport o origen de diferents espècies contaminants.

El mètode de receptor que està donant més fruits per la seva utilització és potser l'anàlisi factorial, que ha estat el que hem utilitzat en aquest treball. En particular hem utilitzat l'anàlisi factorial exploratòria que no requereix un coneixement a priori dels inventaris d'emissió per a la seva utilització. Treballant amb aquesta tècnica, a vegades resulta difícil l'assignació de focus emissors reals, per la qual cosa, de vegades ha estat utilitzada com

a primera aproximació, utilitzant posteriorment una anàlisi factorial confirmatòria. Com veurem a continuació, en el nostre cas l'anàlisi factorial convencional ha estat suficient per als nostres propòsits.

Per a fer aquest estudi hem utilitzat el paquet de programes SPSSX (Statistical Package for the Social Sciences), que són subrutines d'utilitat pública i assequibles a la majoria dels Centres de Càlcul. El programa i càlculs han estat realitzats a l'IBM 3083 del Centre de Càlcul de la Universitat de Barcelona.

El procediment seguit ha estat obtenir una matriu de correlació respecte a la mitjana, que normalitza i centra les mesures, per a cada taula de resultats. El mètode d'extracció utilitzat ha estat el de les components principals. El procediment consisteix a extreure els factors -vectors propis- imposant la condició que expliquin successivament la major variància possible del sistema, després d'haver estat diagonalitzada la matriu de correlació.

Per aquest procediment es poden determinar el nombre de factors que descriuen el sistema, bé per la magnitud dels valors propis, o per la variància de cada vector o per la comunalitat explicada.

Un cop conegut el nombre de factors, hem intentat de reconèixer-los físicament utilitzant el criteri de rotació VARIMAX, que correspon a una rotació ortogonal, i té com a criteri minimitzar el nombre de variables amb pes alt en

cadascun dels factors.

L'estudi realitzat correspon al modus R de l'anàlisi factorial, segons el qual la matriu de correlació correspon a una matriu quadrada generada per "producte intern" dels dies de la setmana per a aquest cas.

Si en comptes d'haver obtingut la matriu de correlació d'aquesta manera ho haguèssim fet prenent com a producte intern els elements de l'anàlisi factorial, correspondria al modus Q i podria obtenir-se correlacions respecte als diferents dies de la setmana.

En aquest estudi hem intentat extreure les fonts emissores per a cada grup de mesures corresponents a cada un dels mesos, per tal de determinar la importància relativa de cada font en funció del mes en que s'efectuava la mesura.

## RESULTATS I DISCUSSIONS

A les taules I a VIII hi ha les matrius de correlació corresponents a cada un dels mesos. Els resultats que indiquen el nombre de factors en cada cas, després d'aplicar el criteri de rotació VARIMAX, són a les taules IX a XVI.

### Grup de mostres I - Juny 1986

En aquest cas, i seguint tant el criteri de rebutjar valors propis més petits de 0.5 com el de factors que no contribueixen amb més de l'1% al valor de la variància,

tenim només quatre factors.

Però després d'aplicar el criteri VARIMAX de rotació, aquests factors no són clars, sinó que apareixen com a combinacions lineals de diversos factors. Així, el factor 1 podria interpretar-se com a una combinació lineal d'elements procedents del sòl (Fe, Ca, Al i Mn), de motors de combustió (Br i Pb), així com del Zn d'una aceria, incineradora o motor de combustió. El factor 2 pot ésser interpretat com a una combinació de residus de combustió diesel (V i Ni) junt amb el Zn. El factor 3 seria una combinació lineal del clorur de l'aerosol marí amb nitrats. Per últim el factor 4 correspondria únicament a una font de sulfats.

#### Grup de mostres II - Juliol 1986

En aquest cas, i seguint el criteri de la magnitud del valor propi, prendriem quatre factors, però amb el criteri de la variància serien cinc.

Novament després d'aplicar el criteri VARIMAX els factors apareixen com a combinacions lineals de focus d'emissió.

El factor 1 correspon a una combinació lineal del sòl o acerries (Mn i Fe) junt amb gasos de combustió d'automòbils (Pb) i aerosol marí (Cl). El factor 2 correspon a una combinació lineal de gasos de combustió de gas-oil (V i Ni) i de sulfats. El factor 3 correspon a una combinació lineal del sòl (Ca i Al) i de nitrats. El factor 4 únicament ve

dels gasos de combustió de motors de gasolina (Br), i no existeix un cinquè factor, ja que els pesos de cada un dels elements són negligibles.

#### Grup de mostres III - Setembre/Octubre 1986

En aquest cas hi torna a haver dicotomia entre si són quatre o cinc els factors que expliquen el contingut de l'aerosol. Però l'anàlisi dels factors després de la rotació VARIMAX permet precisar que es tracta de quatre factors que corresponen a una combinació lineal de fonts d'emissió. El factor 1 correpon a una combinació lineal del sòl (Fe i Ca), residus de gas-oil (V i Ni), de mostres de gasolina (Br i Pb) i de sulfats. El factor 2 correspon a una combinació lineal de nitrats, clorurs de l'aerosol marí i sòl (Al). El factor 3 només conté el Zn i finalment el factor 4 possiblement del sòl (Mn).

#### Grup de mostres IV - Novembre 1986

Durant aquesta setmana, s'observa la presència de cinc factors segons el percentatge de la variància i després de la rotació. El primer factor vindria representat pels elements del sòl (Ca, Al i Fe) i l'aerosol marí (Cl). Els elements V i Ni tenen un pes específic repartit igualment als factors 1 i 2. A més a més el factor 2 té el seu origen en la gasolina (Pb i Br). El factor 3 és una combinació



lineal de nitrats i sulfats. El factor 4 conté bàsicament Zn i el factor 5 Mn.

#### Grup de mostres V - Desembre 1986

Els resultats obtinguts als valors propis i a les variàncies mostren tres i quatre vectors respectivament. Després de la rotació es veuen quatre factors combinació lineal de diferents fonts. El factor 1 presenta elements que provenen del sòl (Al, Fe, Ca i part de Mn) i el Zn com a component majoritari. El factor 2 és combinació lineal de productes del gas-oil (V i Ni) a més de Mn i sulfat. El factor 3 està format per gasos de combustió d'automòbils (Pb, Br i nitrat). I finalment el factor 4 té com a única contribució la de l'aerosol marí (Cl).

#### Grup de mostres VI - Gener 1987

En aquest cas, com al cas d'abans, apareixen tres o quatre vectors segons el criteri dels valors propis i de la variància. Però a la matriu factorial rotada són quatre els factors que cal considerar. El factor 1 té una clara influència de gasos de combustió d'automòbils (Br i Pb) junt amb el Zn i clorur. El factor 2 té el seu origen al gas-oil (Ni i V) i Mn, però també s'observa una quantitat relativament gran de Br i Pb. El factor 3 es pot interpretar

com a combinació lineal del sòl (Al i Ca) i sulfat i nitrat. El factor 4 només presenta una contribució de Fe, però aquest element també es troba en certa proporció als factors 2 i 3.

#### Grup de mostres VII - Març 1987

En aquest cas, mentre que el criteri del valor propi presenta quatre factors, i el de la variància cinc, la matriu rotada només permet identificar 4 fonts. La primera d'elles és combinació lineal dels elements del sòl (Ca i Al) a més a més de sulfat i nitrat. El factor 2 presenta per una part contaminants d'origen antropogènic procedents dels cotxes (Pb i Br) i una certa contribució de Ni i V, encara que aquests també es troben en certa proporció al factor 1. El factor 3 presenta els elements Mn, Fe i Zn, que es podrien atribuir a l'aceria, i finalment el factor 4 és la contribució del clorur de l'aerosol marí.

#### Grup de mostres VIII - Abril 1987

Aquí el nombre de factors trobats després de la rotació és només de tres, igual que seguint el criteri dels valors propis, però la variància dona un nombre de quatre factors. El primer factor es una combinació lineal de molts elements. Entre ells els que provenen dels cotxes (Br i Pb), del gas-oil (V i Ni), del sòl (Al i Fe), i el clorur. El segon

factor té bàsicament elements del sòl (Mn, Ca, Al i Fe) encara que els dos darrers també eren al primer factor, i Zn. Finalment el factor 3 conté nitrats i sulfats.

A l'anàlisi dels resultats per a cadascun dels mesos, s'ha observat que no és possible l'assignació clara a diferents factors físics. Creiem que això és únicament produït per la manca de significació estadística de les dades de partida. Es a dir, el nombre de mostres no resulta suficient perquè els resultats estadístics tinguin un significat del tot coherent.

Per això hem procedit a fer l'anàlisi amb els resultats de les mitjanes corresponents a totes les anàlisis realitzades, amb la qual cosa augmenta la significació estadística amb l'inconvenient de perdre la informació corresponent a cada mes.

La matriu de correlació és presentada a la taula XVII. Els valors propis i els factors després del procés de rotació VARIMAX és presentat a la taula XVIII.

Els resultats permeten ara una clara assignació dels diferents factors. En primer lloc es troben sis factors i no quatre com s'havia trobat sistemàticament. Per altre part l'anàlisi dels vectors propis després de la rotació permet assignar el factor 1 com el corresponent al sòl (Ca, Al, Mn i Fe), el factor 2 corresponent a la circulació (Pb, Br i V), el factor 3 corresponent a l'aerosol constituït pel procés de transformació dels gasos  $SO_2$  i  $NO_x$  a partícules,

el factor 4 causat per la combustió de gas-oil (Ni i una certa contribució de V), el factor 5 clarament d'origen marí (Cl), i finalment el factor 6 produït possiblement per les emissions d'aceries o incineradores (Zn) amb una certa contribució de Pb.

El fet que el V i Ni no es trobi totalment correlacionat amb el V, pot ser causat per les emissions addicionals de Ni possiblement durant la manipulació dels acers especials i durant les emissions produïdes a les incineradores.

A la figura 2.1 hi ha representat un diagrama amb el percentatge de contribució de cada una de les fonts respecte del total.

Segons el que ja hem comentat al considerar la zona d'estudi, els factors trobats després de fer l'anàlisi factorial es poden assignar a fonts emissores que es troben a Sant Adrià de Besòs.

Així, el factor 1 que té el seu origen en les emissions del sòl, vindria recolzat per l'existència d'una zona on es manipulen àrids a més de les emissions naturals.

El factor 2 corresponent a la circulació té una importància gran causada pel fet de que el lloc de presa de mostres es troba al costat de la Nacional-II, amb una densitat de tràfic molt gran.

El factor 3 que inclou sulfats i nitrats i que pot ser produït pels gasos  $SO_2$  i  $NO_x$  està ben correlacionat amb les altes emissions d'aquests gasos que es troben normalment a

les atmosferes urbanes. Aquesta seria una component d'origen secundari.

El factor 4 que té assignada la font de gas-oil i que presenta valors màxims a l'hivern, podria ser causada per les emissions produïdes per les centrals tèrmiques.

El fet de trobar-nos en una zona prop del mar, permet assignar al C1 una única font que és el mar.

I finalment, el factor 6 que podria explicar per les emissions de l'aceria prop del punt de presa de mostres, o de la planta incineradora.

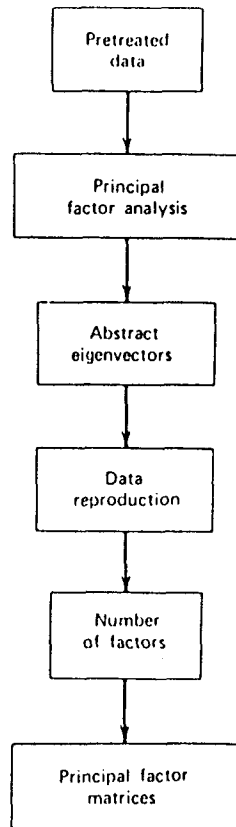


Figura 1.2.1

Diagrama de blocs de l'anàlisi de components principals

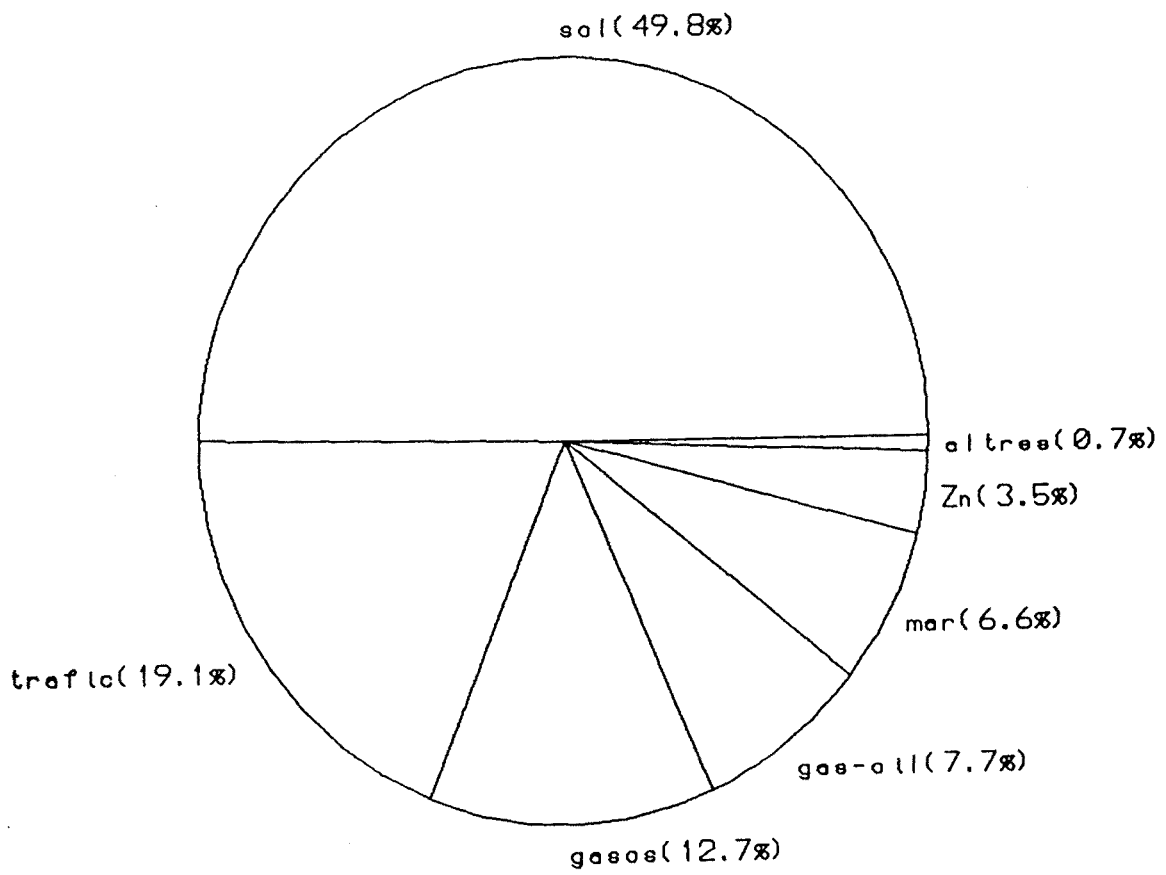


Figura 2.1

Percentatge de contribució de cada font respecte del total

03 JUN 87 ANALISIS DE RECEPTOR DE MUESTRAS DE S. ADRIAN (I)  
 20:48:11 Centre D'Informatica de U. B. I B N 3083-XE VI/SP CMS 4

FACTOR ANALYSIS

ANALYSIS NUMBER 1 MATRIX INPUT

CORRELATION MATRIX:

	ZN	PB	NI	NN	FE	V	CA	AL	CL	BR	NO	SO
ZN	1.00000											
PB	.97800	1.00000										
NI	.84200	.81100	1.00000									
MN	.72300	.75700	.53600	1.00000								
FE	.72300	.78600	.60400	.37700	1.00000							
V	.81900	.72500	.91800	.35000	.36100	1.00000						
CA	.80900	.83700	.63200	.97100	.95900	.48500	1.00000					
AL	.83100	.86600	.71800	.95700	.97100	.54100	.98900	1.00000				
CL	.73900	.68100	.71100	.38300	.37800	.82700	.58200	.58700	1.00000			
BR	.82400	.83800	.68900	.87200	.86900	.59700	.96200	.95400	.76700	1.00000		
NO	.54300	.50200	.11000	.36300	.25000	.31600	.48300	.38500	.64300	.56700	1.00000	
SO	-.26400	-.29300	.28000	-.31900	-.21400	.21900	-.26000	-.16400	.11200	-.13400	-.62000	1.00000

FINAL STATISTICS:

VARIABLE	COMMUNALITY	FACTOR	EIGENVALUE	PCT OF VAR	CUM PCT
ZN	1.00001	1	8.08766	67.4	67.4
PB	1.00001	2	1.91596	16.0	83.4
NI	1.00011	3	1.36639	11.4	94.8
MN	1.00009	4	.54952	4.6	99.3
FE	1.00023	5	.07860	.7	100.0
V	1.00006	6	.00139	.0	100.0
CA	1.00007	7	.00075	.0	100.0
AL	1.00039	8	.00054	.0	100.0
CL	1.00006	9	.00027	.0	100.0
BR	1.00006	10	.00006	.0	100.0
NO	1.00002	11	.00000	.0	100.0
SC	1.00003	12	.00000	.0	100.0

Taula I

Juny 1986

Matriu de correlació

Valors propis

Percentatge de la variància



----- F A C T O R   A N A L Y S I S -----

ANALYSIS NUMBER 1 MATRIX INPUT

CORRELATION MATRIX:

	ZN	PB	NI	MN	FE	V	CA	AL	CL	BR	NO	SO
ZN	1.00000											
PB	.64800	1.00000										
NI	.55800	.10500	1.00000									
MN	.92300	.86900	.29800	1.00000								
FE	.62700	.89900	.09100	.82800	1.00000							
V	.51800	.04700	.95200	.24000	-.00600	1.00000						
CA	-.48000	.07600	-.47800	-.23700	.33800	-.55200	1.00000					
AL	-.11500	.38800	-.25500	.14700	.63600	-.36500	.87700	1.00000				
CL	-.42800	-.77700	-.17900	-.63100	-.91300	-.06800	-.49500	-.81200	1.00000			
BR	-.23900	.28300	.11200	-.06500	.12000	.09200	.24600	.41000	-.42300	1.00000		
NO	-.76800	-.13300	-.62800	-.51900	-.01200	-.66200	.91400	.69500	-.20800	.37500	1.00000	
SO	.60700	.14600	.97300	.37100	.19900	.93900	-.38700	-.09800	-.31100	.12400	-.58800	1.00000

FINAL STATISTICS:

VARIABLE	COMMUNALITY	* FACTOR	EIGENVALUE	PCT OF VAR	CUM PCT
ZN	1.00014	* 1	5.10138	42.5	42.5
PB	1.00042	* 2	4.25212	35.4	77.9
NI	1.00027	* 3	1.77548	14.8	92.7
MN	1.00029	* 4	.74051	6.2	98.9
FE	1.00022	* 5	.13179	1.1	100.0
V	1.00010	* 6	.00069	.0	100.0
CA	1.00036	* 7	.00060	.0	100.0
AL	1.00022	* 8	.00029	.0	100.0
CL	1.00013	* 9	.00000	.0	100.0
BR	1.00011	* 10	.00000	.0	100.0
NO	1.00025	* 11	.00000	.0	100.0
SC	1.00034	* 12	.00000	.0	100.0

Taula II

Juliol 1986

Matriu de correlació

Valors propis

Percentatge de la variància

FACTOR ANALYSIS

ANALYSIS NUMBER 1 MATRIX INPUT

CORRELATION MATRIX:

	ZN	PB	NI	MN	FE	V	CA	AL	CL	BR	NO	SO
N	1.00000											
B	.31900	1.00000										
I	.67900	.83700	1.00000									
N	.70600	.52800	.72200	1.00000								
E	.72600	.82100	.92900	.83600	1.00000							
A	.69700	.84900	.98800	.66700	.90300	1.00000						
L	.72600	.84000	.94400	.83300	.97400	.94400	1.00000					
L	.39400	.67500	.41900	.44500	.63700	.46700	.64700	1.00000				
R	-.05900	-.61500	-.31300	-.50000	-.57800	-.27000	-.49000	-.79200	1.00000			
O	.38300	.93500	.77400	.60600	.76100	.81200	.84600	.70500	-.55400	1.00000		
O	.27000	.59800	.36100	.52400	.65000	.34000	.57000	.89700	-.95700	.54500	1.00000	
O	.22400	.97300	.73100	.42000	.76700	.74400	.75700	.75300	-.71500	.86800	.70600	1.00000

FINAL STATISTICS:

VARIABLE	COMMUNALITY	FACTOR	EIGENVALUE	PCT OF VAR	CUM PCT
ZN	1.00182	1	8.37356	69.8	69.8
PB	1.00027	2	1.94913	16.2	86.0
NI	1.00083	3	1.02314	8.5	94.5
MN	1.00524	4	.41073	3.4	98.0
FE	1.00335	5	.23420	2.0	99.9
V	1.00059	6	.07087	.6	100.0
CA	1.02487	7	-.00089	.0	100.0
AL	1.00205	8	-.00069	.0	100.0
CL	1.01843	9	-.00034	.0	100.0
BR	1.00009	10	-.00000	.0	100.0
NO	1.00560	11	-.00000	.0	100.0
SO	1.00042	12	-.00000	.0	100.0

Taula III

Setembre/Octubre 1986

Matriu de correlació

Valors propis

Percentatge de la variància

F A C T O R A N A L Y S I S

ANALYSIS NUMBER 1 MATRIX INPUT

CORRELATION MATRIX:

	ZN	PB	NI	MN	FE	V	CA	AL	CL	BR	NO
ZN	1.00000										
PB	-.24700	1.00000									
NI	.33500	.72900	1.00000								
MN	-.09400	.71700	.76200	1.00000							
FE	.35800	.40600	.87200	.76900	1.00000						
V	.01100	.76600	.86800	.64000	.73800	1.00000					
CA	-.04400	.46000	.78100	.67700	.90000	.86700	1.00000				
AL	.13500	.58600	.90200	.76100	.94100	.90100	.97200	1.00000			
CL	.11800	.21400	.65700	.50400	.85600	.70500	.94500	.89600	1.00000		
BR	-.42600	.96100	.67300	.72800	.43000	.81200	.58000	.35200	.66400	1.00000	
NO	-.09600	.55200	.76600	.83400	.86000	.78600	.84600	.85100	.60300	.60300	1.00000
SO	.36600	.50900	.78200	.57900	.76400	.81900	.74200	.76600	.55400	.49400	.89100

FINAL STATISTICS:

VARIABLE	COMMUNALITY	FACTOR	EIGENVALUE	PCT OF VAR	CUM PCT
ZN	1.00015	1	8.28546	69.0	69.0
PB	1.00024	2	1.89533	15.8	84.8
NI	1.00022	3	.91983	7.7	92.5
MN	1.00003	4	.49348	4.1	96.6
FE	1.00009	5	.40609	3.4	100.0
V	1.00011	6	.00109	.0	100.0
CA	1.00021	7	.00042	.0	100.0
AL	1.00031	8	.00030	.0	100.0
CL	1.00009	9	.00000	.0	100.0
BR	1.00024	10	.00000	.0	100.0
NO	1.00015	11	.00000	.0	100.0
SO	1.00017	12	.00000	.0	100.0

Taula IV

Novembre 1986

Matriu de correlació

Valors propis

Percentatge de la variància

----- FACTOR ANALYSIS -----

ANALYSIS NUMBER 1 MATRIX INPUT

CORRELATION MATRIX:

	ZN	PB	NI	MN	FE	V	CA	AL	CL	BR	NO
ZN	1.00000										
PB	.65800	1.00000									
NI	.68100	.81800	1.00000								
MN	.79600	.85200	.98400	1.00000							
FE	.93500	.80300	.88600	.95200	1.00000						
V	.56400	.81900	.98300	.94300	.79900	1.00000					
CA	.84800	.87800	.86900	.93100	.95400	.79300	1.00000				
AL	.90300	.83500	.81700	.89700	.96800	.71900	.98500	1.00000			
CL	.43700	.78400	.79700	.78600	.66200	.79700	.81800	.71200	1.00000		
BR	.20200	.86400	.61200	.58300	.42100	.69500	.57700	.47500	.75300	1.00000	
NO	.25300	.77900	.31400	.35100	.33800	.35000	.47900	.46200	.41700	.82000	1.00000
SO	.62400	.65700	.92700	.89400	.79000	.92800	.67200	.63900	.54200	.44300	.14000

253

Taula V

Desembre 1986

Matriu de correlació

Valors propis

Percentatge de la variància

FINAL STATISTICS:

VARIABLE	COMMUNALITY	* FACTOR	EIGENVALUE	PCT OF VAR	CUM PCT
ZN	1.00003	* 1	8.96278	74.7	74.7
PB	1.00021	* 2	1.60661	13.4	88.1
NI	1.00045	* 3	.94126	7.8	95.9
MN	1.00031	* 4	.43488	3.6	99.5
FE	1.00020	* 5	.05332	.4	100.0
V	1.00015	* 6	.00118	.0	100.0
CA	1.00021	* 7	.00087	.0	100.0
AL	1.00012	* 8	.00054	.0	100.0
CL	1.00004	* 9	.00044	.0	100.0
BR	1.00001	* 10	.00013	.0	100.0
NO	1.00007	* 11	.00000	.0	100.0
SO	1.00022	* 12	.00000	.0	100.0

F A C T O R A N A L Y S I S

ANALYSIS NUMBER 1 MATRIX INPUT

CORRELATION MATRIX:

	ZN	PB	NI	MN	FE	V	CA	AL	CL	BR	NO	SO
N	1.00000											
B	.86700	1.00000										
I	.54200	.78900	1.00000									
IN	.67100	.92600	.92800	1.00000								
E	.59500	.53100	.75600	.62700	1.00000							
A	.68600	.85300	.97900	.92300	.79200	1.00000						
L	.87200	.76400	.74900	.70100	.88400	.85500	1.00000					
L	.82300	.66900	.69300	.60800	.90200	.80300	.99100	1.00000				
R	.97400	.87500	.45600	.66200	.44800	.59100	.74800	.67900	1.00000			
IO	.87300	.93400	.65900	.76700	.38800	.76600	.73800	.65700	.86100	1.00000		
O	.67400	.37900	.36400	.21900	.65700	.51600	.82700	.87700	.50300	.52800	1.00000	
O	.38500	.32200	.60200	.34500	.69600	.68000	.73000	.77600	.17400	.42700	.83000	1.00000

FINAL STATISTICS:

VARIABLE	COMMUNALITY	* FACTOR	EIGENVALUE	PCT OF VAR	CUM PCT
ZN	1.00051	* 1	8.64173	72.0	72.0
PB	1.00017	* 2	1.71603	14.3	86.3
NI	1.00189	* 3	1.18747	9.9	96.2
IN	1.00034	* 4	.44989	3.7	100.0
E	1.00021	* 5	.01275	.1	100.0
A	1.00177	* 6	.00083	.0	100.0
L	1.00035	* 7	.00052	.0	100.0
L	1.00046	* 8	.00032	.0	100.0
R	1.00142	* 9	.00000	.0	100.0
IO	1.00052	* 10	.00000	.0	100.0
O	1.00058	* 11	.00000	.0	100.0
O	1.00131	* 12	.00000	.0	100.0

Taula VI

Gener 1987

Matriu de correlació

Valors propis

Percentatge de la variància

22 MAY 87 ANALISIS DE FRECUENC DE MUESTRAS DE S. ADRIAN(VII)  
 19:32:26 CENTRE D'INFORMATICA DE U. B. I B M 3083-XE VM/SP CMS 4

FACTOR ANALYSIS

ANALYSIS NUMBER 1 MATRIX INPUT

CORRELATION MATRIX:

	ZN	PB	NI	MN	FE	V	CA	AL	CL	BR	ND
ZN	1.00000										
PB	.49000	1.00000									
NI	.11000	.62200	1.00000								
MN	.22400	-.02100	-.30100	1.00000							
FE	-.55200	-.37200	-.30900	-.77100	1.00000						
V	.03800	.62700	.97900	-.28100	-.34400	1.00000					
CA	.07100	.30600	.70400	-.04500	-.49400	.63400	1.00000				
AL	-.32900	.36100	.81200	-.36800	-.27100	.81200	.84500	1.00000			
CL	-.18400	-.16900	-.02100	.39500	-.62200	.10700	.32700	.32900	1.00000		
BR	.66500	.94000	.67500	.29400	-.59600	.69100	.26800	.20900	-.01400	1.00000	
ND	-.25700	.52200	.84200	-.64600	.01600	.86400	.61700	.86600	.12500	.29800	1.00000
SD	-.43900	.20200	.65300	-.45600	-.15500	.67800	.77600	.91200	.46800	.05900	.38400

- 255 -

Taula VII

Marc 1987

Matriu de correlació

Valors propis

Percentatge de la variància

FINAL STATISTICS:

VARIABLE	COMMUNALITY	#	FACTOR	EIGENVALUE	PCT CF VAR	CUM PCT
ZN	1.00006	*	1	5.89115	49.1	49.1
PB	1.00015	*	2	3.31064	27.6	76.7
NI	1.00028	*	3	2.06708	17.2	93.9
MN	1.00008	*	4	.56054	4.7	98.6
FE	1.00010	*	5	.16962	1.4	100.0
V	1.00013	*	6	.00116	.0	100.0
CA	1.00004	*	7	.00074	.0	100.0
AL	1.00011	*	8	.00025	.0	100.0
CL	1.00005	*	9	.00015	.0	100.0
BR	1.00004	*	10	.00000	.0	100.0
ND	1.00015	*	11	.00000	.0	100.0
SD	1.00010	*	12	.00000	.0	100.0

F A C T O R   A N A L Y S I S

ANALYSIS NUMBER 1 MATRIX INPUT

CORRELATION MATRIX:

	ZN	PB	NI	MN	FE	V	CA	AL	CL	BR	NO	SO
ZN	1.00000											
PB	.54470	1.00000										
NI	.46590	.95430	1.00000									
MN	.92940	.66350	.59760	1.00000								
FE	.80000	.91760	.90300	.85273	1.00000							
V	.13470	.89490	.91200	.27860	.69000	1.00000						
CA	.81390	.88410	.88720	.83810	.99470	.65740	1.00000					
AL	.78860	.91730	.90490	.81820	.99670	.70420	.99620	1.00000				
CL	.49930	.92500	.95440	.53580	.89760	.88670	.90050	.91950	1.00000			
BR	.47770	.96760	.93470	.52550	.87380	.91900	.85630	.89410	.96570	1.00000		
NO	.57030	.55520	.60110	.81520	.67080	.32260	.64010	.61140	.41840	.35550	1.00000	
SO	.49370	.83030	.90860	.71440	.84630	.72640	.82270	.81700	.78470	.71950	.86830	1.00000

FINAL STATISTICS:

VARIABLE	COMMUNALITY	* FACTOR	EIGENVALUE	PCT OF VAR	CUM PCT
ZN	1.00003	1	9.41941	76.5	78.5
PB	1.00004	2	1.68748	14.1	92.6
NI	1.00151	3	.76246	6.4	98.9
MN	1.00038	4	.12664	1.1	100.0
FE	1.00024	5	.00917	.1	100.0
V	1.00020	6	.00007	.0	100.0
CA	1.00061	7	.00004	.0	100.0
AL	1.00038	8	.00000	.0	100.0
CL	1.00121	9	.00000	.0	100.0
BR	1.00013	10	.00000	.0	100.0
NO	1.00003	11	.00000	.0	100.0
SO	1.00050	12	.00000	.0	100.0

Taula VIII

Abril 1987

Matriu de correlació

Valors propis

Percentatge de la variància

FACTOR ANALYSIS

VARIMAX ROTATION 1 FOR EXTRACTION 1 IN ANALYSIS 1 - KAISER NORMALIZATION.

VARIMAX CONVERGED IN 7 ITERATIONS.

ROTATED FACTOR MATRIX:

	FACTOR 1	FACTOR 2	FACTOR 3	FACTOR 4	FACTOR 5	FACTOR 6	FACTOR 7	FACTOR 8
FE	.96715	.22815	.00111	.08365	.07407	.00353	.01620	.00684
MN	.95667	.19115	.07524	.18330	-.09270	-.00639	-.02061	-.00412
CA	.91167	.29205	.25968	.12659	-.00459	.00115	.00525	-.00704
AL	.90791	.37146	.18109	.04691	.05423	.00065	-.00041	-.00867
BR	.80785	.36049	.46216	.00486	.05584	.01235	.00434	.02400
V	.17529	.92720	.27727	-.14333	-.10923	-.01121	-.01131	-.00149
NI	.43673	.86273	.04947	-.24197	.06195	-.00058	.01474	.00123
ZN	.54030	.75964	.23485	.26728	.05924	.02980	.00235	.00546
PE	.61022	.68135	.18420	.27590	.23097	.00099	.00044	.00057
NO	.17707	.14991	.79871	.55391	-.03517	-.00230	-.00115	.00105
CL	.25367	.60979	.73483	-.14053	.06123	.00303	.00052	-.00500
SO	-.17041	.14493	-.09346	-.97010	-.01253	-.00101	.00006	.00009

257

Taula IX  
Juni 1986

Matriu factorial rotada

	FACTOR 9	FACTOR 10	FACTOR 11	FACTOR 12
FE	.00026	.00170	.00000	.00000
MN	-.00017	.00251	.00000	.00000
CA	-.00570	-.00677	.00000	.00000
AL	.00927	.00181	.00000	.00000
BR	-.00281	.00027	.00000	.00000
V	-.00352	-.00359	.00000	.00000
NI	-.00006	.00460	.00000	.00000
ZN	.00124	-.00010	.00000	.00000
PE	.00095	.00011	.00000	.00000
NO	-.01357	-.00047	.00000	.00000
CL	.01894	.00027	.00000	.00000
SO	-.00140	.00001	.00000	.00000



FACTOR ANALYSIS

VARIMAX ROTATION 1 FOR EXTRACTION 1 IN ANALYSIS 1 - KAMSER NORMALIZATION.

VARIMAX CONVERGED IN 6 ITERATIONS.

ROTATED FACTOR MATRIX:

	FACTOR 1	FACTOR 2	FACTOR 3	FACTOR 4	FACTOR 5	FACTOR 6	FACTOR 7	FACTOR
MN	.96039	.17114	-.15449	-.09074	-.12773	-.00841	-.01253	-.00060
PB	.95889	-.01259	.06440	.23419	.14758	.00354	.00065	.00065
FE	.91515	.05906	.39807	-.02177	.00952	.01443	.00263	.00014
ZN	.78830	.43848	-.31245	-.25307	-.15631	-.00438	.01855	-.00011
CL	-.72873	-.20018	-.60449	-.23508	.08869	.02177	-.00243	-.00083
NI	.11677	.97444	-.18245	.05064	.03402	-.00325	-.00089	.00882
SO	.18556	.96771	-.06467	.03227	-.15547	.00116	-.00531	-.00498
V	.05258	.95388	-.27644	.05775	.08732	-.00049	.00727	-.00409
CA	-.01887	-.31863	.93998	.05829	.10682	.00416	-.00153	-.00950
AL	.31875	-.13622	.89988	.20423	-.16884	-.00004	-.00346	.00790
NO	-.28482	-.48571	.76817	.26404	.15272	.00105	.00725	.00623
BR	.04398	.10402	.23765	.96481	-.00480	-.00013	-.00002	.00016

Taula X

Juliol 1986

Matriu factorial rotada

	FACTOR 9	FACTOR 10	FACTOR 11	FACTOR 12
MN	.00000	.00000	.00000	.00000
PB	.00000	.00000	.00000	.00000
FE	.00000	.00000	.00000	.00000
ZN	.00000	.00000	.00000	.00000
CL	.00000	.00000	.00000	.00000
NI	.00000	.00000	.00000	.00000
SO	.00000	.00000	.00000	.00000
V	.00000	.00000	.00000	.00000
CA	.00000	.00000	.00000	.00000
AL	.00000	.00000	.00000	.00000
NO	.00000	.00000	.00000	.00000
BR	.00000	.00000	.00000	.00000

F A C T O R   A N A L Y S I S

VARIMAX ROTATION 1 FOR EXTRACTION 1 IN ANALYSIS 1 - KAISER NORMALIZATION.

VARIMAX CONVERGED IN 11 ITERATIONS.

ROTATED FACTOR MATRIX:

	FACTOR 1	FACTOR 2	FACTOR 3	FACTOR 4	FACTOR 5	FACTOR 6	FACTOR 7	FACTOR 8
PB	.90073	.40833	.09934	.09509	.05536	-.01036	-.00798	.00679
V	.84041	.06921	.51947	.13919	-.01119	.00182	.01066	.00040
SO	.82540	.56289	.02923	-.02665	-.00915	.01636	-.01732	-.00765
NI	.82055	.08082	.49598	.24149	-.12716	-.00521	.02132	-.00625
BR	.81354	.35807	.15153	.20962	.37780	-.01828	-.00176	.00083
CA	.71170	.27694	.54436	.30251	.06517	.22263	.00009	.00227
FE	.64689	.39867	.55355	.30942	-.14699	.03947	-.00152	.02485
NO	.20370	.95254	.16128	.14275	-.03682	.09436	-.00215	-.00089
CL	-.24272	-.92923	.06859	-.25195	.05995	.15569	-.00167	-.00564
AL	.32916	.84000	.28295	-.08088	.29922	.10781	.00245	-.00194
ZN	.20444	.05398	.96676	.13881	.05668	.00151	-.00144	-.00199
MN	.31857	.28829	.53741	.72878	.02663	.00124	.00043	-.00023

Taula XI

Setembre/Octubre 1986

Matriu factorial rotada

	FACTOR 9	FACTOR 10	FACTOR 11	FACTOR 12
PB	-.00525	-.00105	.00000	.00000
V	.00605	.00098	.00000	.00000
SO	-.00401	.00040	.00000	.00000
NI	.00001	.00017	.00000	.00000
BR	-.00760	-.00003	.00000	.00000
CA	-.00064	.00003	.00000	.00000
FE	-.00081	-.00001	.00000	.00000
NO	-.01116	-.00007	.00000	.00000
CL	-.00006	-.00003	.00000	.00000
AL	.01822	-.00003	.00000	.00000
ZN	.00013	-.00008	.00000	.00000
MN	-.00048	.00000	.00000	.00000

F A C T O R   A N A L Y S I S

VARI MAX ROTATION 1 FOR EXTRACTION 1 IN ANALYSIS 1 - KAISER NORMALIZATION.

VARI MAX CONVERGED IN 7 ITERATIONS.

ROTATED FACTOR MATRIX:

	FACTOR 1	FACTOR 2	FACTOR 3	FACTOR 4	FACTOR 5	FACTOR 6	FACTOR 7	FACTOR
CL	.98282	.07189	.12353	.03396	.11133	-.00722	-.01129	.00176
CA	.87755	.28086	.33423	-.01715	.19710	.01288	.01460	-.00030
AL	.81252	.42127	.25968	.12245	.27384	.00208	.00638	-.01008
FE	.75910	.21468	.26812	.31562	.45396	-.00951	-.00162	.00987
PB	.10444	.94759	.15965	-.09059	.24013	-.00316	.00471	.00130
BR	.25775	.87187	.18858	-.30846	.20710	-.00465	-.00468	-.00405
V	.61413	.67244	.41005	.03949	.01193	.03065	.00099	-.00019
NI	.54785	.63586	.20575	.40212	.30258	.00173	.00121	.01322
SO	.41354	.35421	.76182	.31522	.15468	.00183	-.00484	.00069
NO	.51747	.29819	.63599	.03615	.48736	-.00730	.00952	-.00031
ZN	.08640	-.19597	.12593	.96866	-.01092	.00007	-.00002	-.00033
MN	.36704	.48322	.20079	-.04946	.76749	.00256	-.00112	-.00117

Taula XII

Novembre 1986

Matriu factorial rotada

	FACTOR 9	FACTOR 10	FACTOR 11	FACTOR 12
CL	.00000	.00000	.00000	.00000
CA	.00000	.00000	.00000	.00000
AL	.00000	.00000	.00000	.00000
FE	.00000	.00000	.00000	.00000
PB	.00000	.00000	.00000	.00000
BR	.00000	.00000	.00000	.00000
V	.00000	.00000	.00000	.00000
NI	.00000	.00000	.00000	.00000
SO	.00000	.00000	.00000	.00000
NO	.00000	.00000	.00000	.00000
ZN	.00000	.00000	.00000	.00000
MN	.00000	.00000	.00000	.00000

F A C T O R   A N A L Y S I S

VARI MAX   R O T A T I O N   1   F O R   E X T R A C T I O N   1   I N   A N A L Y S I S   1   -   K A I S E R   N O R M A L I Z A T I O N .

V A R I M A X   C O N V E R G E D   I N   6   I T E R A T I O N S .

R O T A T E D   F A C T O R   M A T R I X :

	FACTOR 1	FACTOR 2	FACTOR 3	FACTOR 4	FACTOR 5	FACTOR 6	FACTOR 7	FACTOR
ZN	.94900	.28141	.07167	.01007	-.12214	-.00411	.00238	-.00183
AL	.85268	.30864	.27804	.28918	.12983	-.00359	-.00172	.00027
FE	.82848	.49467	.16772	.19844	.03652	-.00711	.00061	.00081
CA	.76830	.36420	.31222	.41474	.08261	.03116	-.00024	-.00151
SO	.37245	.92099	.07480	.07501	-.04191	-.01251	.00717	.00453
V	.32665	.82348	.28371	.36635	.01303	.01288	.00355	-.00378
NI	.47824	.76969	.21060	.36073	.06695	.00954	-.01556	-.00323
MN	.62063	.67565	.22294	.32909	.01824	.01055	.00150	.00730
NO	.20429	-.00936	.97566	.03612	.06952	.00388	-.00633	-.01218
BR	.02689	.36517	.82922	.41341	-.08304	-.00321	-.00106	.02275
PB	.50691	.42661	.68824	.29240	-.03709	.00121	.02675	-.00070
CL	.31853	.36709	.33400	.80761	.00538	-.00154	.00099	-.00068

Taula XIII

Desembre 1986

Matriu factorial rotada

	FACTOR 9	FACTOR 10	FACTOR 11	FACTOR 12
ZN	-.00531	-.00366	.00000	.00000
AL	-.00191	-.00179	.00000	.00000
FE	.01370	.00666	.00000	.00000
CA	.00042	.00053	.00000	.00000
SO	-.00765	.00001	.00000	.00000
V	.01538	-.00418	.00000	.00000
NI	-.00399	.00030	.00000	.00000
MN	-.00121	.01122	.00000	.00000
NO	.00132	-.00007	.00000	.00000
BR	-.00095	.00106	.00000	.00000
PB	.00010	.00017	.00000	.00000
CL	.00033	.00038	.00000	.00000

ROTATED FACTOR MATRIX:

	FACTOR 1	FACTOR 2	FACTOR 3	FACTOR 4	FACTOR 5	FACTOR 6	FACTOR 7	FACTOR 8
CL	.95242	.21712	.12874	.17459	.00643	-.00648	-.00002	-.00568
ZN	.88192	.24829	.34177	.20948	.01109	-.00353	-.01096	.01154
BR	.79555	.48341	.28769	-.22538	.00353	.01839	.00217	-.00420
PB	.74773	.65305	.11115	.03757	-.01951	.00344	.02107	.00148
NI	.20169	.91720	.30674	.15204	.05118	.01102	.00365	.00275
MN	.46196	.87172	.04546	.15139	-.04102	-.01839	-.00447	.00183
V	.34882	.82706	.41919	.13973	-.02737	.00616	-.00489	-.00240
SC	-.02077	.35641	.93231	-.01120	-.06718	.00318	.00020	-.00309
NO	.38354	-.01915	.91161	.13279	.06650	-.00126	-.00325	-.00101
AL	.46546	.34774	.71568	.38729	.02320	.00493	.00837	.00789
CA	.53785	.42576	.63760	.35013	.01846	-.00545	.00334	.01700
FE	.16396	.49191	.56944	.63803	-.00234	-.00111	-.00185	-.00212

Taula XIV  
Gener 1987  
Matriu factorial rotada

	FACTOR 9	FACTOR 10	FACTOR 11	FACTOR 12
CL	.00000	.00000	.00000	.00000
ZN	.00000	.00000	.00000	.00000
BR	.00000	.00000	.00000	.00000
PB	.00000	.00000	.00000	.00000
NI	.00000	.00000	.00000	.00000
MN	.00000	.00000	.00000	.00000
V	.00000	.00000	.00000	.00000
SC	.00000	.00000	.00000	.00000
NO	.00000	.00000	.00000	.00000
AL	.00000	.00000	.00000	.00000
CA	.00000	.00000	.00000	.00000
FE	.00000	.00000	.00000	.00000

FACTOR ANALYSIS

VARI MAX ROTATION 1 FOR EXTRACTION 1 IN ANALYSIS 1 - KAISER NORMALIZATION.

VARI MAX CONVERGED IN 18 ITERATIONS.

ROTATED FACTOR MATRIX:

	FACTOR 1	FACTOR 2	FACTOR 3	FACTOR 4	FACTOR 5	FACTOR 6	FACTOR 7	FACTOR
CA	.96068	.11171	.23394	.05679	.08005	-.00477	-.00612	.01506
AL	.90235	.25446	.18294	.19050	.22599	.00063	.00231	-.01678
SD	.84497	.13231	.33755	.38393	.08512	.00345	.00457	-.00668
NO	.69879	.48119	-.50780	.14444	.03265	-.00397	.02203	-.00251
PO	.18234	.96853	.11081	-.12104	.03444	-.01288	.01184	-.00449
BR	.07169	.91643	.38501	.00043	.08132	.00064	-.01010	.00402
V	.60606	.76936	.12158	.08942	.13262	.02318	.00215	-.00244
NI	.67852	.72105	-.07136	-.08500	-.08594	.01542	-.00454	-.00214
MN	-.27788	-.04016	.92207	.26065	.05408	-.00472	-.00326	.01029
FE	-.26535	-.29995	.80080	-.43801	.07983	-.00411	-.00434	.00972
ZN	-.17520	.40204	.78429	-.28175	.33649	-.00078	.00090	-.00351
CL	.24588	-.13037	.23203	.93178	.02350	-.00007	.00008	.00058

Taula XV

Març 1987

Matriu factorial rotada

	FACTOR 9	FACTOR 10	FACTOR 11	FACTOR 12
CA	.00032	.00000	.00000	.00000
AL	.00164	.00000	.00000	.00000
SD	.00422	.00000	.00000	.00000
NO	-.00057	.00000	.00000	.00000
PO	.00107	.00000	.00000	.00000
BR	.00526	.00000	.00000	.00000
V	.00046	.00000	.00000	.00000
NI	-.00310	.00000	.00000	.00000
MN	.00488	.00000	.00000	.00000
FE	.00857	.00000	.00000	.00000
ZN	.00037	.00000	.00000	.00000
CL	.00049	.00000	.00000	.00000

ROTATED FACTOR MATRIX:

	FACTOR 1	FACTOR 2	FACTOR 3	FACTOR 4	FACTOR 5	FACTOR 6	FACTOR 7	FACTOR 8
V	.97827	-.04337	.19721	-.04737	-.01291	-.00126	-.00266	.00028
BR	.93715	.33872	.07864	-.33018	-.00761	-.00034	.00189	-.00034
CL	.89982	.34319	.15865	.22043	-.00084	.00105	.00080	-.00010
NI	.86953	.27056	.39422	.08174	.10063	-.00037	.00027	-.00006
PB	.86563	.38062	.29092	-.13854	-.04498	.00250	.00269	.00079
AL	.69935	.65181	.27327	.10219	.03591	.00586	.00015	-.00008
FE	.66945	.65549	.34172	.07064	.02489	.00365	-.00102	-.00067
ZN	.14394	.97060	.19004	.03036	.00906	-.00192	-.00008	-.00098
MN	.21463	.83057	.50362	-.09809	-.03484	.00270	.00191	.00157
CA	.64930	.67699	.30456	.15785	.05497	-.00181	-.00112	.00060
NO	.16275	.38645	.90758	-.02041	-.00900	.00007	-.00214	-.00007
SO	.61245	.27018	.73452	.10707	.03746	.00037	.00473	.00005

	FACTOR 9	FACTOR 10	FACTOR 11	FACTOR 12
V	.00000	.00000	.00000	.00000
BR	.00000	.00000	.00000	.00000
CL	.00000	.00000	.00000	.00000
NI	.00000	.00000	.00000	.00000
PB	.00000	.00000	.00000	.00000
AL	.00000	.00000	.00000	.00000
FE	.00000	.00000	.00000	.00000
ZN	.00000	.00000	.00000	.00000
MN	.00000	.00000	.00000	.00000
CA	.00000	.00000	.00000	.00000
NO	.00000	.00000	.00000	.00000
SO	.00000	.00000	.00000	.00000

+ 264 -

Taula XVI

Abril 1987

Matriu factorial rotada

FACTOR ANALYSIS

ANALYSIS NUMBER : MATRIX INPUT

CORRELATION MATRIX:

	ZN	PB	NI	MN	FE	V	CA	AL	CL	BF	NO
ZN	1.00000										
PB	.69200	1.00000									
NI	.23500	.42200	1.00000								
MN	.53700	.75000	.47900	1.00000							
FE	.42900	.81000	.35500	.83300	1.00000						
V	.20800	.61500	.82700	.33800	.38400	1.00000					
CA	.40000	.67200	.22100	.93600	.74300	.15200	1.00000				
AL	.33400	.69700	.28200	.87200	.94400	.29300	.84700	1.00000			
CL	.15500	.19000	.21000	.10300	.42600	-.26100	.07000	.45900	1.00000		
BR	.46700	.84100	.49000	.35100	.60200	.80600	.20500	.38500	.19000	1.00000	
NC	.37000	.33100	.05700	.62800	.44000	-.02300	.59500	.40000	-.05900	.01600	1.00000
SC	.29500	.20700	.35500	.60300	.48800	.08100	.44600	.47300	.19700	-.00900	.82000

FINAL STATISTICS:

VARIABLE	COMMUNALITY	* FACTOR	EIGENVALUE	PCT OF VAR	CUM PCT
ZN	1.00000	* 1	5.97232	49.8	49.8
PB	1.00016	* 2	2.29013	19.1	68.9
NI	1.00000	* 3	1.51861	12.7	81.5
MN	1.00020	* 4	.91971	7.7	89.2
FE	1.00004	* 5	.78705	6.6	95.7
V	1.00002	* 6	.62452	3.5	99.3
CA	1.00005	* 7	.08006	.7	100.0
AL	1.00002	* 8	.00125	.0	100.0
CL	1.00002	* 9	.00058	.0	100.0
BF	1.00004	* 10	.00042	.0	100.0
NO	1.00007	* 11	.00000	.0	100.0

Taula XVII  
 Mitjana anual  
 Matriu de correlació  
 Valors propis  
 Percentatge de la variància



VARIABLE COMMUNALITY \* FACTOR EIGENVALUE PCT CF VAS CUM PCT  
 SO 1.00000 \* 12 .00000 .0 100.0

VARIMAX ROTATION 1 FOR EXTRACTION 1 IN ANALYSIS 1 - KAISER NORMALIZATION.

VARIMAX CONVERGED IN 2 ITERATIONS.

ROTATED FACTOR MATRIX:

	FACTOR 1	FACTOR 2	FACTOR 3	FACTOR 4	FACTOR 5	FACTOR 6	FACTOR 7	FACTOR
CA	.93729	.05898	.25034	.00116	-.06249	.15258	-.15835	-.00973
AL	.89232	.17763	.16939	.10434	.33888	.03777	.12605	.00806
MN	.84689	.14393	.35518	.25609	-.00928	.26399	-.02166	.00505
FE	.75454	.42920	.24839	.10241	.30985	.05930	.26161	-.00170
OR	.16761	.92418	.08322	.19722	.15101	.21753	.04183	.01151
V	.09563	.76648	-.01432	.59402	-.22125	-.03999	-.01891	-.02996
P3	.58530	.68737	.07114	.08690	.06825	.40560	-.05555	.01300
SO	.26145	.07295	.89762	.28417	.19630	.01026	.03136	-.00183
NG	.34763	.01253	.89229	-.14505	-.15706	.19107	-.01848	.00211
NI	.16619	.31626	.10755	.91704	-.12053	.07127	.01347	.00683
CL	.14746	.03750	.01152	-.14650	.97557	.05859	.01019	.00071
ZN	.22895	.23558	.14335	.05300	.06559	.92975	.00556	-.00020

Taula XVIII  
 Mitjana anual  
 Matriu factorial rotada

	FACTOR 5	FACTOR 10	FACTOR 11	FACTOR 12
CA	.00827	.00755	.00000	.00000
AL	.00255	-.02028	.00000	.00000
MN	.01045	.01234	.00000	.00000
FE	.00086	.00178	.00000	.00000
OR	.00171	.00261	.00000	.00000
V	.00052	.00241	.00000	.00000
P3	.00037	.00355	.00000	.00000
SO	.01739	.00142	.00000	.00000
NG	.01790	.00142	.00000	.00000
NI	.00060	.00062	.00000	.00000
CL	.00062	.00014	.00000	.00000
ZN	.00000	.00003	.00000	.00000

**CAPITOL V**

**CAPTACIO DE PARTICULES AMB  
SEPARACIO PREVIA DE GASOS**

## 1.- INTRODUCCIO

Com ja hem comentat abans, un dels problemes més importants que tenen lloc en la captació de partícules per filtració és el canvi de composició d'aquestes partícules en la superfície del filtre, i que provoquen la formació d'artefactes.

Un dels mètodes de captació més idoni per a la separació dels gasos i les partícules és la combinació d'una separació per difusió seguida d'una filtració.

Aquest sistema de presa de mostres consisteix a fer passar aire a través d'uns tubs de vidre (o denuders), recoberts amb un agent capaç de captar gasos. Les molècules de gas sofreixen un procés de difusió cap a les parets dels denuders i queden captades per l'absorbent. Les partícules passen a través del tub i són captades pel filtre que hi ha després dels denuders. Així doncs la separació entre gasos i partícules s'aconsegueix per difusió i filtració procedent d'un flux laminar d'aerosol.

Niessner i Klockow<sup>1</sup> han utilitzat una combinació de denuder fred i denuder calent o termodenuder, per aconseguir la separació dels àcids forts HCl, HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El HCl i HNO<sub>3</sub> són absorbits quantitativament en un denuder fred recobert amb NaF, mentre que el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ho fa en un denuder que es troba a 140°C recobert també amb NaF.

Així mateix han estudiat una altra aplicació d'aquest tipus de presa de mostres per a la determinació del contingut total de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  utilitzant un termodenuder<sup>2</sup>.

En un treball posterior, Slanina, Lamoen-Doornenbal, Lingerak, Meilof, Klockow i Niessner<sup>3</sup> han determinat el contingut de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  i  $\text{NH}_3$  a l'aire utilitzant una sèrie de denuders a diferents temperatures. El  $\text{HNO}_3$  i  $\text{NH}_3$  són captats a temperatura ambient en denuders recoberts amb NaF i  $\text{H}_3\text{PO}_4$  respectivament. El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{HNO}_3$  procedent de la dissociació del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  es recollien en un denuder recobert amb NaF i a 390-410K. El  $\text{NH}_3$  procedent del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  es disposa en un denuder recobert amb  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . La descomposició dels sulfats amònics s'assoleix a 490-510K que donen  $\text{NH}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i que són captats amb denuders recoberts de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i NaF respectivament.

Més recentment, Slanina, Schoonebeek, Klockow i Niessner<sup>4</sup> han captat l'àcid sulfúric i sulfats amònics de l'aire utilitzant denuders recoberts amb  $\text{CuO}$  a temperatura de 120 i 240°C respectivament. Els sulfats es mesuren en forma de  $\text{SO}_2$  després d'escalfar el denuder a 800°C. Les interferències d'espècies inorgàniques i orgàniques de sofre s'eliminen utilitzant denuders recoberts amb  $\text{PbO}_2$  i carbó activat.

Per altre part, Ferek, Lazrus, Haagenson i Winchester<sup>9</sup> han utilitzat denuders per tal de separar  $\text{NH}_3$  i estudiar l'acidesa dels aerosols. Els pHs trobats són prop de -0.8 a 1.2.

## 2.- DETERMINACIO D'ANIONS INORGANICS SEPARANT GASOS I PARTICULES

### INTRODUCCIO

L'estudi dels anions inorgànics procedents de gasos i partícules de l'atmosfera es va dur a terme a la Universitat de Dortmund durant els mesos de gener i febrer de 1987.

Al Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Dortmund hi ha una gran experiència en la separació de gasos i partícules procedents de l'aerosol atmosfèric, i va ser allà on es va desenvolupar l'equip anomenat Ströhlein System, actualment comercialitzat a Europa.

Posats en contacte amb el Professor Dr. D. Klockow, es va decidir, de comú acord, de comparar la presa de mostres de partícules a l'atmosfera amb i sense prèvia separació dels gasos HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i SO<sub>2</sub>, cosa que no s'havia fet fins aleshores a Dortmund, i que ens permetria conèixer la formació d'artefactes durant la captació de partícules convencional.

Es van realitzar preses de mostres durant el període del 7 de gener al 4 de febrer de 1987.

## METODOLOGIA

### Preses de mostres

La presa de mostres es va dur a terme al camp de mesures del campus universitari de la Universitat de Dortmund. Es van prendre mostres paral·lelament en un suport amb un filtre, sense prèvia separació dels gasos, on tenia lloc la recollida de partícules per filtració; i en un Ströhlein System (figura 2.1), on el mostreig consistia en una separació de gasos i partícules per difusió i filtració respectivament.

Ambdós sistemes de captació van ser col·locats en paral·lel. El Ströhlein System era situat verticalment a mig metre del sòl i penjat en un pal metàl·lic. El suport amb filtre també era col·locat amb l'orifici d'entrada cap al sòl.

#### Ströhlein System

Aquest element de mostreig consisteix en tres tubs de vidre de 90, 35 i 90 cm de llargària respectivament, i 5 mm de diàmetre intern, col·locats en sèrie i units entre ells per connexions de tefló. Ambdós tubs de 90 cm són recoberts interiorment amb fluorur sòdic, i el de 35 cm, amb tetracloromercuriat (TCM).

Les molècules de  $\text{HNO}_3$  i  $\text{HCl}$  que entren a l'equip es mouen perpendicularment a la direcció del flux, i van a

parar irreversiblement a les parets del primer denuder, recobert amb NaF i que es troba a temperatura ambient. Seguidament, l'aerosol entra al tub de 35 cm recobert amb TCM on queden retinguts els gasos  $SO_2$  i  $H_2S$ . Finalment, ho fa a través del tercer denuder recobert amb NaF i escalfat a  $140^{\circ}C$ . En aquest denuder les partícules de  $NH_4NO_3$  i  $NH_4Cl$ , i les gotes de  $H_2SO_4$  són evaporades i s'absorbeixen irreversiblement al NaF. Per tant, les partícules que no es descomponen a aquesta temperatura de  $140^{\circ}C$  ( $NH_4HSO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$  i  $NaNO_3$ ) van a parar al filtre i eviten d'aquesta manera la formació d'artefactes.

Per tal de captar només partícules menors de  $2.5 \mu m$  de diàmetre, s'utilitza un impactador virtual a l'entrada del sistema. El cabal d'aire captat a través dels denuders, per a mostrejar les partícules menors de  $2.5 \mu m$  és de 120 l/h, mentre que la mateixa bomba aspira amb un cabal de 18 l/h les partícules més grans de  $2.5 \mu m$ , les quals són obligades a anar cap un altre filtre (figura 2.2). Aquests dos cabals d'aspiració s'aconsegueixen mitjançant dos orificis crítics pertinents entre la bomba i els filtres.

Aquest dos cabals d'aspiració eren comprovats cada dia abans i després del canvi de filtres i denuders.

#### Suport amb filtre

Aquest suport contenia un orifici crític per tal d'aconseguir un cabal de 200 l/h, que es controlava diàriament abans i després del canvi del filtre.



### Reactius i filtres

El NaF utilitzat en el recobriment dels denuders es feia barrejant 200mg de NaF en 100ml d'una mescla metanol-aigua (1:1).

El TCM es preparava dissolent 1.6g de NaOH i 4.64g d'àcid maleic en 100ml d'aigua. A 50ml d'aquesta dissolució s'ha adicionaven 18ml de NaOH 1N i es portava a 100ml amb aigua. A 25 ml de la última dissolució s'afegien 1.358g de  $Hg_2Cl_2$  i 0.746g de KCl enrasat a 50 ml amb metanol.

Tota l'aigua utilitzada era procedent d'un sistema Milli-Q.

Els filtres utilitzats van ser de membrana Nucleopore de 37mm de diàmetre i 0.4 $\mu$ m de diàmetre de porus.

### Preparació dels denuders

Un cop nets amb aigua bidestil·lada i metanol, i eixuts, s'introduïa 1ml de la dissolució de NaF als denuders llargs, i 0.5ml de TCM al denuder curt. S'anava fent rodar lentament per tal que el tub s'impregnés lentament i totalment amb la dissolució. Un cop impregnat, continuava rodant al mateix temps que es feia passar un corrent de nitrogen per tal d'eixugar-lo. Un cop sec es tapaven els extrems amb parafilm, i ja era a punt per a ser col·locat al Ströhlein

System.

### Extracció

Per a l'extracció dels denuders es procedia a obrir un dels extrems del tub, s'introduïa 2ml d'aigua i es tornava a tapar. Es deixava impregnar tot el tub amb l'aigua, girant-lo diverses vegades i s'introduïa la dissolució resultant a un eppendorf. La mostra ja era a punt per a l'anàlisi per cromatografia líquida.

Els filtres també eren col·locats a un eppendorf. S'addicionaven 1.5ml d'aigua i es deixaven 15 min al bany ultrasònic. Se centrifugava i la mostra ja era a punt per a la injecció al cromatògraf.

### Anàlisi

El mètode d'anàlisi, eluents i patrons, eren els que s'utilitzaven normalment a la Universitat de Dortmund. Per tant el mètode de treball va ser el que ja estava optimitzat.

Malgrat que no es va fer cap estudi de la precisió del mètode durant l'estada a Dortmund, els errors considerats eren aproximadament d'un 10% pel nitrat i sulfat, i un 20 i un 10% pel clorur determinat amb i sense presència de fluorur respectivament.

- Equip:

Cromatògraf Iònic Dionex 10

Detector conductimètric Sykam 3110

Columnes: Dionex Ion Pac TM

HPIC TM AS-1

Volum d'injecció: 100 µl

- Condicions:

Eluent: 0.0030 M NaHCO<sub>3</sub>/0.0024 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Flux: 1.6 ml/min

Sensibilitat: 3 µS

Per a cada 1000µl de patró i mostra analitzada, s'addicionaven 100µl de tampó NaHCO<sub>3</sub> i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> per tal de no produir una davallada de la línia base a l'entrar la mostra al cromatògraf.

Anàlisi d'anions procedents dels denuders

Com que les mostres contenen una concentració relativament elevada de fluorur, calia que els patrons també fossin preparats amb fluorur:

	P-1	P-2	P-3
fluorur (ppm)	475	475	475
clorur (ppm)	0.18	0.36	0.53
nitrat (ppm)	0.62	1.24	1.86
sulfat (ppm)	0.96	1.92	2.88

Els temps de retenció dels anions són:

fluorur: 2.3 min

clorur: 5.4 min

nitrat: 20.8 min

sulfat: 30.0 min

A causa de la gran quantitat de fluorur a les mostres, el pic de l'anió clorur sortia a l'esquena del primer esmentat (figura 2.3). El temps d'anàlisi era llarg per tal de separar clorur i fluorur, i això feia que els pics de nitrat i sulfat sortissin molt tard i fossin molt amples.

A causa de la llarga durada de l'anàlisi, i que cada sis o vuit hores calia regenerar la columna supressora, només es podia injectar un cop, cada patró, al començament, i el nombre de mostres analitzades per dia era molt petit.

Anàlisi d'anions procedents dels filtres

Els patrons eren els mateixos que en el cas d'abans, però sense fluorur.

L'anàlisi era més ràpida, ja que no calia separar fluorur i clorur (figura 2.4).

Els temps de retenció dels anions són:

clorur: 3.0 min

nitrat: 9.8 min

sulfat: 12.6 min

## RESULTATS I DISCUSSIO

Les espècies analitzades diàriament van ser clorur, nitrat i sulfat, a les quatre mostres procedents de:

- denuder fred recobert amb NaF
- denuder calent recobert amb NaF
- filtre, després del denuder
- filtre sense denuder

Així, al primer denuder, hom analitzava els clorur i nitrats procedents del HCl i HNO<sub>3</sub>, i el sulfat procedent d'una part del SO<sub>2</sub> retingut.

Al segon denuder, la concentració de clorur i nitrat era la procedent del NH<sub>4</sub>Cl i NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, i la de sulfat, del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Al filtre després del denuder, les quantitats de clorur, nitrat i sulfat eren les procedents de les partícules com a tals.

Al filtre sense denuder, hom analitzava els anions clorur, nitrat i sulfat totals després de la seva pèrdua o guany de concentració a causa de l'evaporació o formació d'artefactes.

Malgrat que al filtre sense denuder es recollien les partícules totals, i al filtre amb denuder només les partícules menors de 2.5 µm, els anions inorgànics es troben

preferentment a la fracció fina de l'aerosol, per tant l'error degut a la diferent grandària de partícules captades per ambdós sistemes no serà gaire important.

A les taules I i II hom mostra les condicions meteorològiques (temperatura, humitat relativa i pressió atmosfèrica) i les condicions de presa de mostres (temps de mostreig i volum d'aire captat) respectivament.

Val a dir que la presa de mostres durava 24 hores excepte els caps de setmana durant els quals la captació era de 72 hores.

Durant el període de presa de mostres es va viure un episodi d'smog, que va durar des del 14 al 21 de gener de 1987.

A les taules III a VI hom presenta els valors obtinguts en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pels anions inorgànics estudiats. Cada valor ha estat obtingut restant el blanc corresponent.

A la taula VII es presenten els valors de  $\text{SO}_2$  obtinguts durant el període d'smog mitjançant un analitzador automàtic.

A les taules III i VI, hi ha alguns valors corresponents als ions sulfit i nitrit. En algunes de les mostres procedents del denuder fred i del filtre sense denuder hom va observar la presència de dos pics extrems. Un d'ells corresponia al temps de retenció de l'ió nitrit (7.2 min), i l'altre al del sulfit (17.6 min). Primer es va sospitar la presència de bromur perquè, aquest, presenta un temps de

retenció molt proper al sulfit, i perquè l'amplada dels pics en aquest tipus de cromatografia fa que es confonguin. Però l'augment d'aquest pic, fins arribar a concentracions bastant altes, ens va fer rebutjar la idea que fossin només bromurs.

Un tractament de la mostra amb  $\text{Ag}_2\text{O}$ , comparant amb el blanc corresponent, va mostrar la desaparició total dels pics del clorur i sulfit, i un augment del pic del sulfat.

Per tal d'esbrinar si tot el pic corresponia al sulfit, així com la seva quantitat, es va procedir a l'addició de  $\text{H}_2\text{O}_2$  per oxidar el sulfit.

Prèviament, es va fer un estudi de la concentració de  $\text{H}_2\text{O}_2$  i temps necessaris per a oxidar totalment el sulfit amb i sense presència de catalasa, mitjançant la tècnica de la polarografia.

Es va comprovar que una concentració de  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.001 M sense catalasa era capaç d'oxidar totalment una concentració de 8 ppm de sulfit en un minut, i deixar el bromur inalterat.

Això mateix es va comprovar mitjançant la cromatografia iònica amb patrons de sulfit (acabat de valorar amb iode) i bromur (taula VIII).

Hom presenta dues anàlisis independents, l'una per sulfit i l'altra per bromur, que mostren la diferència d'alçàries dels pics amb i sense tractament amb  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

El pic corresponent al sulfit desapareix totalment, i augmenta el del sulfat, mentre que el bromur roman igual.

Això es va aplicar a les mostres on hi havia presència de sulfit. La diferència entre el pic corresponent a l'anàlisi sense  $H_2O_2$  i amb  $H_2O_2$  era la quantitat de sulfit a la mostra.

En algunes mostres encara quedava un petit pic després del tractament amb  $H_2O_2$ , que podria ser bromur, però no va ser avaluat per raó de la poca sensibilitat del mètode.

### Clorurs i nitrats

Les concentracions de clorur i nitrat, procedents dels àcids  $HCl$  i  $HNO_3$  respectivament, mantingueren el mateix grau durant tot l'estudi, excepte durant els últims dies en què van augmentar molt.

Aquestes concentracions tenien uns valors màxim i mínim de 1.6 i 0.2  $\mu g/m^3$  pel clorur, i 1.6 i 0.1  $\mu g/m^3$  pel nitrat.

Les concentracions de clorur i nitrat procedents del  $NH_4Cl$  i  $NH_4NO_3$  presentaven valors màxims i mínims de 5.3 i 0.4  $\mu g/m^3$  pel clorur, i 13.5 i 2.1  $\mu g/m^3$  pel nitrat.

Aquests anions clorur i nitrat, analitzats a ambdós denuders, no presentaren correlacions significatives entre ells, ni entre els denuders fred i calent.

Pel que fa als clorurs i nitrats captats als filtres amb i sense denuder, val a dir que hi ha valors màxims de clorur de 4.9  $\mu g/m^3$  i mínims de 0.2  $\mu g/m^3$ , i valors màxims de nitrat de 10.6  $\mu g/m^3$  i mínims de menys de 0.1  $\mu g/m^3$  al



filtre amb denuder. Al filtre sense denuder els valors màxim i mínim del clorur foren 12.0 i 0.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  i els del nitrat 30.5 i 1.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Val a dir que durant els dies 2, 3 i 4 de febrer es presentaren els valors màxims de clorur i nitrat a ambdós tipus de filtres, i amb molta diferència respecte a la resta de dies.

- Comparació del clorur total procedent de les partícules a ambdós mètodes de captació.

La relació entre la concentració total de clorur a les partícules a cada un dels dos mètodes, és a dir, clorur del  $\text{NH}_4\text{Cl}$  al denuder calent més el clorur del filtre amb denuder d'una banda, i clorur total al filtre sense denuder de l'altra, presenta algunes diferències que comentarem seguidament.

Durant els dies 7 al 13 de gener, les concentracions de clorur procedents de les partícules són semblants:

	clorur (Ströhlein)	clorur (suport)
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
7-1-87	3.0	2.5
8-1-87	2.1	1.8
9-1-87	1.6	1.5
12-1-87	2.0	1.6
13-1-87	2.6	2.6

Dels dies 14 al 23 de gener, hi ha una pèrdua de clorur registrada al filtre sense denuder:

	clorur (Ströhlein)	clorur (suport)
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
14-1-87	0.7	0.2
16-1-87	1.7	0.2
19-1-87	6.1	1.6
20-1-87	3.9	0.1
21-1-87	6.2	1.3
22-1-87	4.1	1.3
23-1-87	2.6	0.9

Una possible explicació seria deguda al fet que aquest període coincideix amb el període d'smog. Els filtres sense denuder quedaven molt bruts, i fora possible una disminució de l'eficàcia de la captació de les partícules.

Malgrat que durant els dies 21, 22 i 23 es van canviar els filtres dues vegades per dia, un dels períodes correspon a unes 18 hores de mostreig, seguides, i possiblement aquest temps era massa llarg.

Un altre possible factor que podria influir en aquest fenomen, fóra la pèrdua de clorurs per volatilització.

Durant els dies 26 de gener al 4 de febrer, hi va haver un augment de clorur al filtre sense denuder, sobretot els dies 30, 2 i 3.

	clorur (Ströhlein)	clorur (suport)
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
26-1-87	2.7	5.2
28-1-87	5.3	8.8
30-1-87	1.7	6.7
2-2-87	2.6	11.2
3-2-87	2.4	12.0
4-2-87	5.5	6.3

Aquest augment del clorur podria ser degut en part a la formació d'artefactes. També cal tenir en compte la possibilitat de trobar sobretot clorurs a la fracció gruixuda de l'aerosol, la qual és captada pel filtre sense denuder.

- Comparació del nitrat total procedent de les partícules per ambdós mètodes de captació.

Igual que per al cas dels clorurs, es va comparar el nitrat procedent de les partícules trobades al Ströhlein System, és a dir, nitrat del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  al denuder calent i el nitrat de les partícules al filtre, i el nitrat procedent de

les partícules del filtre sense denuder.

Es pot apreciar que durant el primer període hi ha un petit augment de nitrat al filtre sense denuder (excepte els dies 7 i 12), però els valors són del mateix ordre.

	nitrat (Ströhlein)	nitrat (suport)
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
7-1-87	3.8	2.3
8-1-87	6.5	8.6
9-1-87	4.1	5.8
12-1-87	4.9	4.5
13-1-87	6.0	8.0

Durant els dies 14 al 23, hi ha una pèrdua de nitrat al filtre sense denuder:

	nitrat (Ströhlein)	nitrat (suport)
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
14-1-87	6.0	3.8
16-1-87	9.5	2.6
19-1-87	14.8	10.1
20-1-87	6.1	2.3
21-1-87	7.5	3.9
22-1-87	5.8	3.4
23-1-87	2.5	1.9

De la mateixa manera que es va comentar pels clorurs, aquestes diferències podrien ser degudes a la disminució de l'eficàcia de captació durant el període d'smog, o a la pèrdua de nitrat al filtre per volatilització.

Malgrat això, les diferències no eren tan acusades com per als clorurs.

Durant els dies 26 de gener al 4 de febrer, es va produir un augment de nitrat al filtre sense denuder, sobretot els dies 28, 30, 2 i 3:

	nitrat (Ströhlein)	nitrat (suport)
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
26-1-87	2.4	3.3
28-1-87	3.2	6.2
30-1-87	4.8	9.2
2-1-87	5.9	13.3
3-1-87	12.0	30.5
4-1-87	10.6	12.8

Aquestes diferències tampoc no eren tan acusades com en el cas del clorur i potser eren degudes a la formació d'artefactes o a la captació de nitrats procedents de la fracció gruixuda de l'aerosol.

## Sulfats

Les anàlisis de sulfats procedents d'una part del  $\text{SO}_2$  de l'atmosfera, i captat al denuder fred, presentaven una variació molt gran des de 3.4 fins a 375  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Aquests resultats van assolir uns valors màxims els dies 19, 20, 21 i 22 de Gener, període en el qual es va produir l'smog (taula III).

Aquests valors de sulfats procedents del  $\text{SO}_2$  no són significatius, ja que el NaF no l'absorbeix quantitativament. (Sí que ho fa el TCM, però no va ser analitzat).

Els resultats obtinguts pel  $\text{SO}_2$ , mitjançant un mesurador automàtic, presenten valors màxims els dies 13 a 22 de gener.

Les anàlisis de sulfat procedents del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al denuder calent mostraren valors entre 0.2 i 6.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . El màxim registrat va ser entre el 13 i 20 de gener.

El dia 4 de febrer s'enregistra un valor alt tant pel  $\text{SO}_2$  mesurat mitjançant el mesurador continu, com pel  $\text{SO}_2$  al denuder fred, com pel  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

En general, hi ha una bona correlació entre el  $\text{SO}_2$  i el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  presents a l'atmosfera.

- Comparació del sulfat procedent de les partícules per ambdós mètodes de captació.

Es va procedir a la comparació entre el sulfat trobat als filtres amb i sense denuder, ja que eren els dos llocs possibles on podien trobar-se les partícules de sulfat.

Es va comprovar que, en general, els resultats obtinguts a ambdós mètodes eren bastant semblants (taules V i VI). Les diferències més grans es troben els dies 28, 29 i 2. Malgrat que les concentracions de  $SO_2$  van ser molt altes durant el període d'smog, això no queda reflectit als resultats obtinguts pel sulfat al filtre sense denuder.

### Sulfit

L'ió sulfit només era detectat al denuder fred i al filtre sense denuder, i presentava valors màxims durant el període d'smog, del 16 al 21 de gener.

L'aparició de sulfit al filtre sense denuder era un clar exemple de la formació d'artefactes durant la presa de mostres, ja que aquest, en trobar-se al denuder fred, només podia venir d'una espècie en forma de gas, i el fet d'aparèixer a les partícules era degut possiblement a la interacció del gas amb les partícules.

Aquest ió ja havia estat detectat a Dortmund durant altres períodes d'smog. També havia estat detectat a la pluja àcida i a la neu recollida del sòl.

Fortulne i Bellinger<sup>e</sup> estudien la captació de sulfit

procedent del  $SO_2$  com a espècie intermèdia en l'oxidació d'aquest últim en fase líquida. Observen que, malgrat que la formació d'artefactes és més gran en humitats relatives altes, no hi havia una correlació definida entre la humitat relativa i el percentatge de conversió de  $SO_2$  a artefacte de sulfit. Aquesta quantitat d'artefacte tampoc estava correlacionada amb la quantitat de partícules al filtre.

### Nitrit

Val a dir que l'anió nitrit només va ser detectat al denuder fred, i durant els dies en què la humitat relativa era del 100%. El nitrit com el sulfit, també es trobava a la pluja àcida i a la neu.

Concloent, podem dir que, en general, els dos tipus de captació de partícules, amb prèvia separació de gasos, i directament sobre el filtre, presenten resultats que varien molt segons l'anió i el període de mostreig.

Les concentracions de sulfat són, en general, bastant semblants entre elles, mentre que les de clorur i nitrat varien segons els dies de mostreig, i són, les de nitrat, més semblants que les de clorur.

Així, podem distingir tres períodes: abans de l'smog, durant l'smog i després de l'smog.



Abans de l'smog (del 7 al 13 de gener), les concentracions de clorur i nitrat procedents de les partícules són del mateix ordre en general, als dos sistemes de captació.

Durant l'smog (del 14 al 23 de gener) hi ha una pèrdua important de clorur i nitrat a les partícules del filtre sense denuder.

Després de l'smog (24 de gener al 4 de febrer) hi ha un petit augment de clorur i nitrat al filtre sense denuder.

La gran variació de concentracions de clorur i nitrat durant el smog podria ser deguda a la gran quantitat de gasos i partícules existents a l'atmosfera durant la inversió tèrmica, que provocaria reaccions a la superfície del filtre, i, a més, que la retenció de partícules podria no ser bona a causa de la gran quantitat d'aquestes en una superfície de filtre relativament petita.

Cal tenir en compte també la possibilitat de trobar una certa quantitat d'anions a la fracció gruixuda de l'aerosol, i la formació d'artefactes, que podria explicar el guany d'anions al filtre sense denuder.

Pel que fa al sulfit, val a dir que és un clar exemple de la formació d'artefactes al filtre a causa de la seva presència a l'atmosfera, en forma de gas.

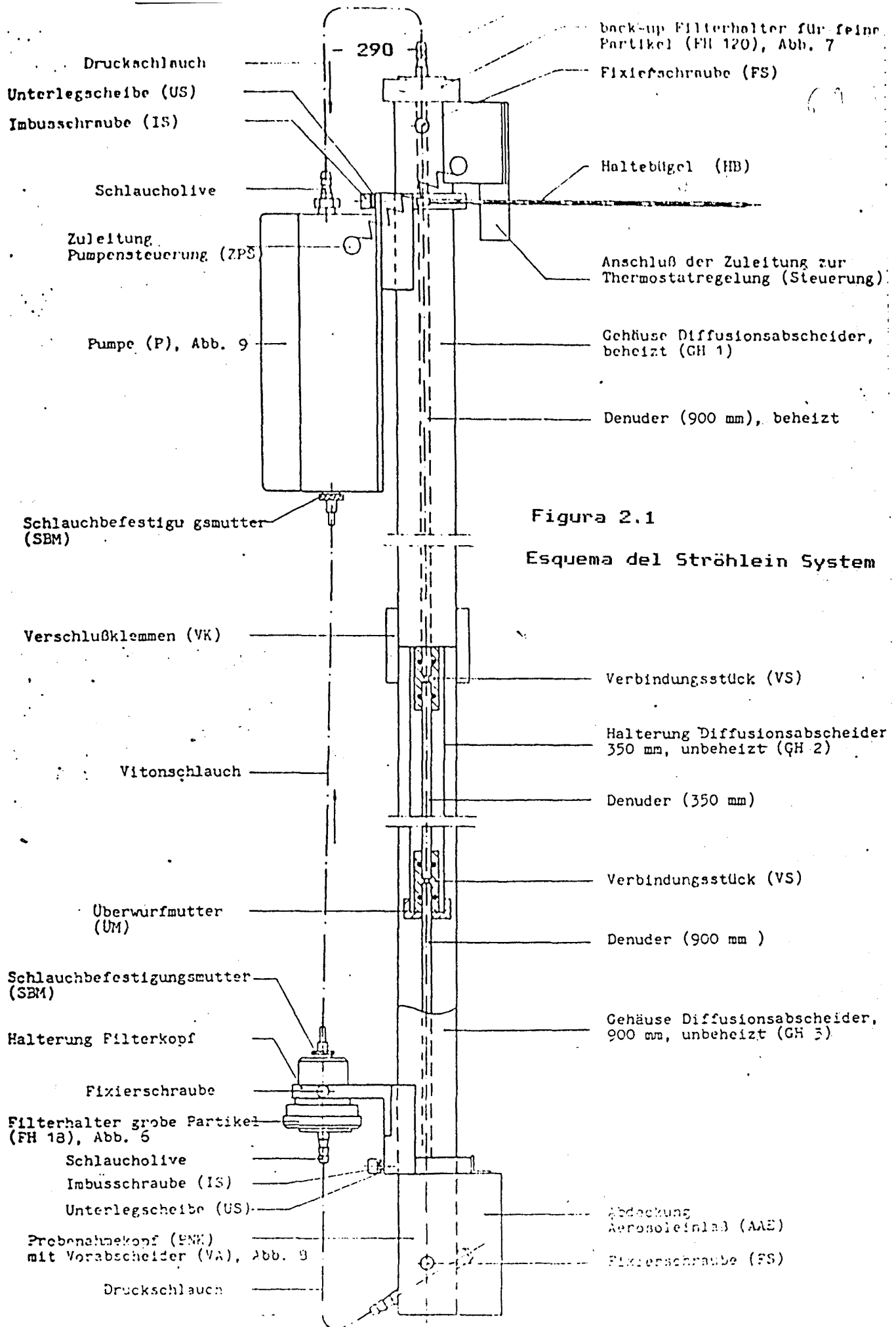
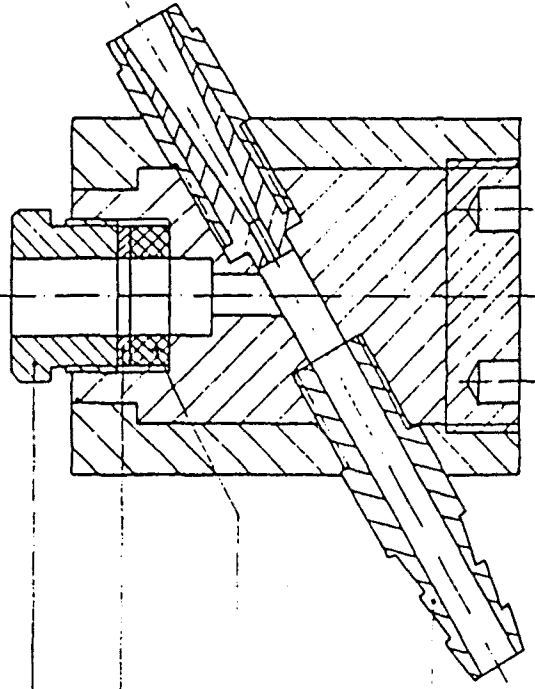


Figura 2.1

Esquema del Ströhlein System

Diffusionsabscheider

feine Partikel  $Q = 120 \text{ l/h}$



Demontierbefestigungsmutter (DMB)

Hinterlagerscheibe

Dichtung

Schlaucholive

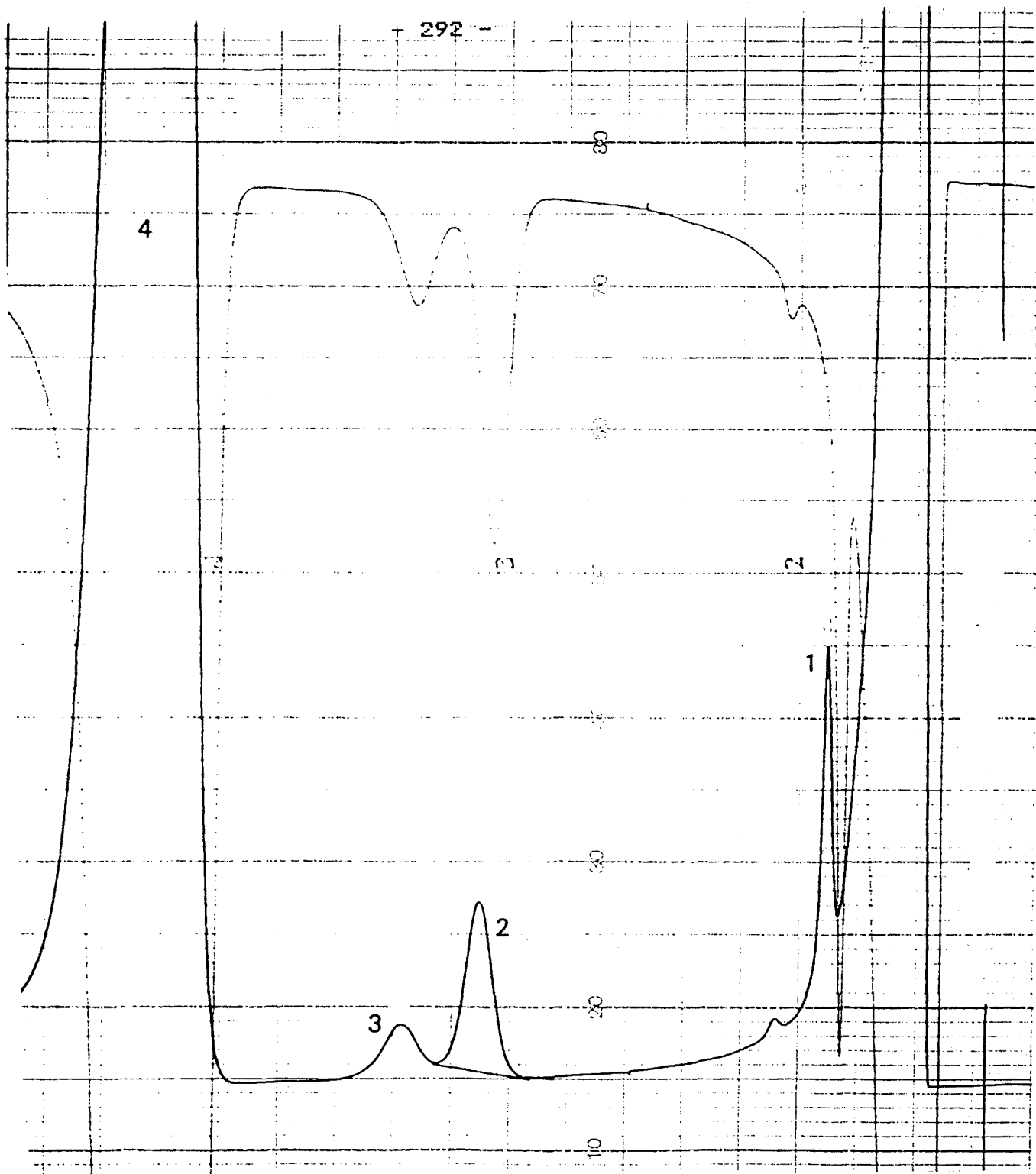
Aerosoleinlaß  $Q_1 = 18 \text{ l/h}$

Grobe Partikel  $Q_2 = 18 \text{ l/h}$

Figura 2.2

Esquema de l'impactador virtual a l'entrada del Ströhlein System

Filterhalter (FH 18)



**Figura 2.3**

Columna AS-1; eluent: bicarbonat sòdic 0.003M i carbonat sòdic 0.0024M; flux: 1.6ml/min; sensib.: 3 $\mu$ S

1) clorur 1.1ppm, 2) sulfit 5ppm, 3) nitrat 2.1ppm, 4) sulfat 292ppm

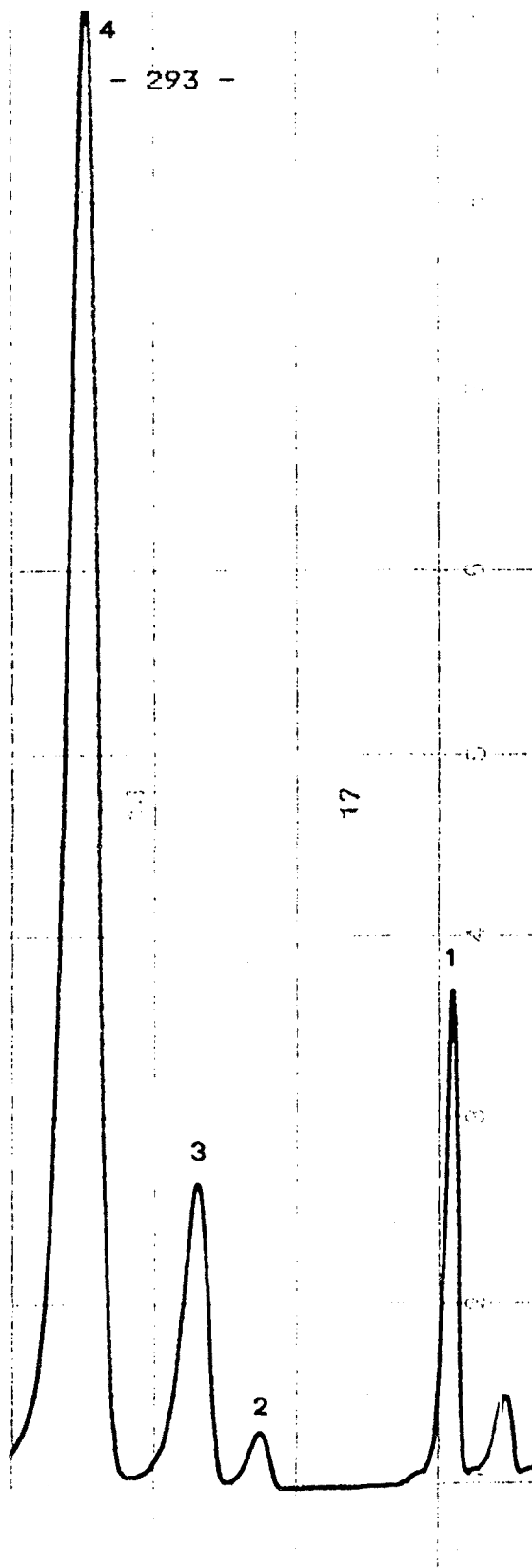


Figura 2.4

Columna AS-1; eluent: bicarbonat sòdic 0.003M i carbonat sòdic 0.0024M; flux: 1.6 ml/min; sensib.: 3 $\mu$ S

1) clorur 0.7ppm, 2) sulfit 0.7ppm, 3) nitrat 21ppm, 4) sulfat 85ppm

TAULA I

Condicions meteorològiques de temperatura, humitat relativa i pressió atmosfèrica.

data	temperatura °C	humitat %	pressió mbar
07-1-87	-3.0	73	1022
08-1-87	-2.0	87	1021
09-1-87	-6.6	90	1009
10-1-87	-6.7	82	1009
11-1-87	-11.4	79	1020
12-1-87	-10.2	88	1016
13-1-87	-11.4	81	1009
14-1-87	-12.7	67	1008
15-1-87	-11.0	70	1009
16-1-87	-8.7	77	1021
17-1-87	-5.7	90	1031
18-1-87	-7.0	87	1030
19-1-87	-5.0	88	1028
20-1-87	-3.2	97	1032
21-1-87	-1.6	100	1033
22-1-87	+1.6	100	1032
23-1-87	+3.6	100	1028
24-1-87	+2.5	98	1030
25-1-87	+1.4	100	1028
26-1-87	+1.6	95	1011
27-1-87	-1.1	95	1007

28-1-87	+1.0	96	1003
29-1-87	-3.7	65	1013
30-1-87	-6.6	55	1019
31-1-87	-3.3	49	1019
01-2-87	+0.3	42	1019
02-2-87	+4.0	33	1013
03-2-87	+3.9	66	1015
04-2-87	+3.5	100	1022

TAULA II

Condicions de presa de mostres.

data	Ströhlein System		Suport amb filtre	
	temps (h)	volum (l)	temps (h)	volum (l)
07-1-87	19.08	2146	19.92	3586
08-1-87	26.50	3114	27.25	4496
09-1-87	68.22	7675	68.92	11372
12-1-87	22.75	1991	25.00	4750
13-1-87	20.67	2119	21.55	3879
14-1-87	49.42	5066	51.83	9459
16-1-87	73.38	6237	73.92	13306
19-1-87	22.80	1938	23.80	3748
20-1-87	18.25	2135	18.35	3532
21-1-87	22.83	2625	5.75 <sup>a</sup>	1164 <sup>a</sup>
			18.83 <sup>b</sup>	3342 <sup>b</sup>
22-1-87	22.17	2549	4.75 <sup>a</sup>	962 <sup>a</sup>
			18.00 <sup>b</sup>	3330 <sup>b</sup>
23-1-87	73.50	8269	6.22 <sup>a</sup>	1275 <sup>a</sup>
			* <sup>b</sup>	* <sup>b</sup>
26-1-87	20.33	2326	21.50	3655
27-1-87	24.33	2798	**	**
28-1-87	24.17	2659	24.58	4363
29-1-87	23.83	2621	24.30	4192
30-1-87	***	***	73.42	8260



02-2-87	23.42	1991	23.92	3349
03-2-87	24.00	2400	26.00	3835
04-2-87	17.92	1971	18.83	3201

\* filtre trencat

\*\* orifici crític embossat

\*\*\* avaria del Ströhlein System

TAULA III

Concentracions en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  dels anions clorur, nitrat, sulfat, sulfit i nitrit trobades al denuder fred.

data	clorur	nitrat	sulfat	sulfit	nitrit
07-1-87	0.5	0.2	63.4	3.7	*
08-1-87	1.6	0.3	10.5	3.5	*
09-1-87	0.5	0.3	14.5	2.3	*
12-1-87	1.5	0.5	15.1	2.2	*
13-1-87	0.4	0.5	6.5	4.5	*
14-1-87	0.9	0.8	10.7	4.7	*
16-1-87	0.6	1.1	54.9	7.7	*
19-1-87	0.9	0.7	208.9	7.6	*
20-1-87	0.6	0.8	375.4	7.9	*
21-1-87	0.9	1.6	222.9	7.2	0.8
22-1-87	0.4	1.0	211.2	2.3	0.6
23-1-87	0.4	0.3	49.1	1.5	0.1
26-1-87	0.5	0.3	49.2	1.4	2.0
27-1-87	0.4	0.4	89.8	3.0	0.9
28-1-87	0.6	0.1	39.6	0.3	*
29-1-87	0.8	0.2	13.4	0.8	*
30-1-87 <sup>a</sup>					

02-2-87	1.1	0.4	3.4	1.3	*
03-2-87	0.5	0.4	60.0	1.5	0.8
04-2-87	0.2	0.4	146.0	0.5	*

\* no detectat

• avaria del Strölhein System

TAULA IV

Concentració en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  dels anions clorur, nitrat i sulfat trobades al denuder calent.

data	clorur	nitrat	sulfat
07-1-87	2.6	3.6	1.2
08-1-87	1.8	5.9	0.9
09-1-87	1.4	3.8	1.5
12-1-87	1.6	4.3	1.4
13-1-87	1.7	4.5	3.3
14-1-87	0.5	5.2	4.1
16-1-87	1.3	8.4	6.2
19-1-87	4.8	13.5	2.2
20-1-87	3.2	5.9	1.3
21-1-87	5.3	7.4	1.3
22-1-87	3.2	4.3	0.4
23-1-87	2.4	2.5	0.2
26-1-87	2.3	2.1	0.5
27-1-87	3.0	3.4	0.5
28-1-87	4.6	2.9	0.5
29-1-87	1.4	4.7	0.5
30-1-87 <sup>a</sup>			

02-2-87	0.4	5.0	0.4
03-2-87	1.9	11.6	0.4
04-2-87	0.5	*	1.6

\* no detectat

• avaria del Strölhein System



TAULA V

Concentració en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  dels anions clorur, nitrat i sulfat trobades als filtres amb denuder.

data	clorur	nitrat	sulfat
07-1-87	0.5	0.2	8.1
08-1-87	0.3	0.6	9.9
09-1-87	0.2	0.3	8.5
12-1-87	0.4	0.6	7.1
13-1-87	0.9	1.6	30.9
14-1-87	0.2	0.8	20.7
16-1-87	0.4	1.1	42.7
19-1-87	1.3	1.3	55.7
20-1-87	0.7	0.2	16.1
21-1-87	0.9	*	32.4
22-1-87	0.9	1.5	25.5
23-1-87	0.2	0.0	10.4
26-1-87	1.4	0.2	4.5
27-1-87	0.6	0.4	14.7
28-1-87	0.7	0.3	2.4
29-1-87	0.3	0.1	1.1
30-1-87			

02-2-87	2.2	0.9	10.8
03-2-87	0.5	0.3	40.7
04-2-87	4.9	10.6	40.2

\* no detectat

• avaria del Ströhlein System

TAULA VI

Concentració en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  dels anions clorur, nitrat, sulfat i sulfat trobades als filtres sense denuder.

data	clorur	nitrat	sulfat	sulfat
07-1-87	2.5	2.3	4.8	0.1
08-1-87	1.8	8.6	12.3	0.1
09-1-87	1.5	5.8	10.5	0.1
12-1-87	1.6	4.5	5.7	*
13-1-87	2.6	8.0	32.9	1.0
14-1-87	0.2	3.8	20.3	0.4
16-1-87	0.2	2.6	40.1	0.7
19-1-87	1.6	10.1	62.8	1.9
20-1-87	0.1	2.3	28.1	0.8
21-1-87	1.3	3.9	30.3	0.5
22-1-87	1.3	3.4	24.1	0.7
23-1-87	0.9	1.9	18.5	1.1
26-1-87	5.2	3.3	6.5	0.4
27-1-87				
28-1-87	8.8	6.2	12.1	0.1
29-1-87	6.7	9.2	5.5	*
30-1-87	10.4	6.7	8.3	*



02-2-87	11.2	13.3	23.9	*
03-2-87	12.0	30.4	46.9	*
04-2-87	6.3	12.8	52.5	1.1

• orifici crític embossat

\* no detectat

Taula VII

Concentració de SO<sub>2</sub> en µg/m<sup>3</sup>

12-1-87	64
13-1-87	173
14-1-87	305
15-1-87	131
16-1-87	174
17-1-87	320
18-1-87	336
19-1-87	329
20-1-87	353
21-1-87	221
22-1-87	175
23-1-87	36
24-1-87	29
25-1-87	41
26-1-87	53
27-1-87	83
28-1-87	45
29-1-87	34
30-1-87	64
31-1-87	76
01-2-87	75
02-2-87	45
03-2-87	75
04-2-87	118

TAULA VIII

Alçada dels pics sulfit, bromur i sulfat abans i després de l'addició de  $H_2O_2$ .

	sulfit (8 ppm)	sulfat
	cm	cm
sense $H_2O_2$	1.8	1.4
amb $H_2O_2$	-	4.4

	bromur (8 ppm)
	cm
sense $H_2O_2$	4.9
amb $H_2O_2$	4.9

## **CAPITOL VI**

### **CAPTACIO DE PARTICULES SEGONS LA SEVA GRANDARIA**

## 1.- INTRODUCCIO

Per a conèixer els efectes de les partícules sobre la salut, el seu creixement i evolució, així com la seva possible eliminació, cal diferenciar-les segons la seva grandària.

La tècnica més utilitzada per a aconseguir-ho és la impactació en cascada sobre diferents plats.

Aquesta tècnica consisteix a fer passar un flux d'aire a través d'una escletxa estreta i fent canviar la seva direcció bruscament. Les partícules, a causa de la seva inèrcia, tenen tendència a continuar en la direcció del flux original. Quan la velocitat de l'aire i la distància al plat són les adients, les partícules amb una grandària determinada tenen prou inèrcia per impactar en el plat, mentre que les partícules més petites segueixen el nou curs del flux d'aire. Fent que cada cop sigui més estreta l'escletxa i més petita la distància al plat, hom aconsegueix separar les partícules en diverses fraccions, segons la seva grandària, de major a menor (figura 1.1)<sup>1</sup>.

Aquest tipus d'impactació presenta alguns inconvenients, tals com: l'adherència d'algunes partícules a les parets en comptes de restar al filtre, el fet que algunes d'elles rebotin al moment d'arribar al seu plat d'impactació corresponent, tornin a entrar al flux d'aire i segueixin el curs de les partícules més fines, o que, un cop impactades, siguin extretes de nou a causa d'un augment de la densitat

en la deposició. D'altres tipus d'inconvenients poden ser deguts també a la formació d'artefactes i a la volatilització d'alguns compostos<sup>2</sup>.

El nombre de plats utilitzats normalment per a la separació de l'aerosol segons el seu diàmetre pot ser des de 2 (dicotòmic) fins a prop de 10.

Els captadors dicotòmics separen les partícules majors de  $2.5\mu\text{m}$  i menors de  $2.5\mu\text{m}$ . Aquestes últimes són les que s'anomenen generalment inhalables o fines.

En aquests tipus de captadors dicotòmics s'utilitzen moltes vegades els impactadors virtuals (figura 1.2). La fracció gruixuda de les partícules, o fracció no inhalable, impacta en una superfície "virtual" o "no existent". Això s'aconsegueix trencant el flux en dues parts, de manera que una d'elles és la continuació del flux original, i l'altra presenta un canvi de direcció abrupte. Les partícules fines són capaces de seguir aquesta nova direcció, on el flux és molt més gran que el que segueix la direcció inicial, mentre que les partícules gruixudes continuen la seva direcció original. Ambdues fraccions són col·lectades en filtres diferents. D'aquesta manera es pot evitar l'efecte esmentat abans, a causa del qual les partícules més grans poden rebotar o ser arrencades del seu plat corresponent i anar a plats més petits.

Aquests captadors han estat utilitzats per a poder caracteritzar d'una manera més eficaç l'aerosol. Així,

Milford i Davidson<sup>3</sup> discuteixen en un article de repàs, la grandària de les partícules de sulfat i nitrat a l'atmosfera. Mostren un total de 58 distribucions pel sulfat, i 16 pel nitrat, totes elles obtingudes amb impactadors en cascada.

Les mitjanes de diàmetre de partícula trobades pel sulfat, segons la seva procedència, són:

- aerosol marí:  $2.3\mu\text{m}$
- aerosol continental:  $0.52\mu\text{m}$
- aerosol combinat:  $0.77\mu\text{m}$

Les mitjanes de velocitat de deposició pel sulfat són:

- aerosol marí: 0.54 a 0.63 cm/s
- aerosol continental: 0.11 a 0.24 cm/s

Els nitrats presenten molts problemes a causa de les interferències del mostreig, com ara pèrdua per evaporació i captura d'àcid nítric.

Harrison i Pio<sup>4</sup> han analitzat la fracció soluble en aigua dels aerosols captats en un impactador d'alt volum. Han associat les quantitats de sulfat i nitrat trobades a l'aerosol amb les de ió amoni, amb distribucions de  $1\mu\text{m}$ . En atmosferes marítimes no contaminades, els clorurs apareixien com a sals de sodi o magnesi en partícules de  $5\mu\text{m}$ , mentre que en atmosferes continentals s'observà clorur en forma de clorur amònic en fraccions de submicres. En atmosferes combinades, els nitrats i sulfats sòdics presentaven grandàries de  $3.5\mu\text{m}$ . Les fraccions d'aquestes partícules

indicaven absorció d'àcid sulfúric i àcid nítric a la superfície de les partícules de clorur sòdic de procedència marina.

Countess, Cadle, Groblicki i Wolff<sup>5</sup> han analitzat la grandària de les partícules a l'atmosfera de Denver. Han utilitzat impactadors en cascada de 10 plats, i defineixen les partícules fines com a menors de 2µm. Entre d'altres analitzaren bromurs, nitrats i sulfats. La distribució dels anions esmentats a la fracció fina fou de 80-84% pel bromur, 82-88% pel sulfat i 93-95% pel nitrat.

Dzubay i Stevens<sup>6</sup> han determinat alguns elements metàl·lics i ions inorgànics en un àrea forestal a Geòrgia. Han utilitzat captadors dicotòmics per tal de separar la fracció fina de la gruixuda. Les espècies de bromur, sofre i plom es troben principalment a la fracció fina (menys de 2.5µm).

Stevens, Dzubay, Lewis i Shaw<sup>7</sup> han estudiat la distribució de l'aerosol en dues fraccions: fina (de 0 a 2.5µm) i gruixuda (de 2.5 a 15µm). En general, el bromur i els compostos de sofre es troben a la fracció fina, mentre que el clorur varia molt segons la zona de presa de mostres.

Bogard, Tohnson, Kumar i Cunningham<sup>8</sup> han analitzat l'ió nitrat procedent de l'aerosol. Aquest ió es troba bàsicament



a la fracció entre 0.3 a 3 $\mu$ m.

Tanner, Cederwall, Garber, Leahy, Madow, Meyers, Phillips i Newman<sup>7</sup> han trobat que la fracció de sulfat a les partícules fines és d'un 90%, i hi ha un 80% de sulfat amònic. El 50% de les partícules de sulfat tenen una grandària per sota de les 0.3 $\mu$ m.

Vossler i Macias<sup>10</sup> han estudiat la contribució de partícules fines de sulfat a la visibilitat. La major part de les espècies de sulfur es troben entre 0.5 i 1 $\mu$ m.

Iwatsuki, Tillekeratne, Fukasawa i Fukasawa<sup>11</sup> han estudiat la composició de l'aerosol segons la seva grandària. Els compostos de sofre i clorur es troben principalment entre 0.5 i 1 $\mu$ m.

Lewis, Baumgardner i Stevens<sup>12</sup> han analitzat filtres de tefló en un captador dicotòmic i troben que els nitrats, sulfats i bromurs són principalment a la fracció fina.

Hasan i Dzubay<sup>13</sup> han estudiat la distribució d'algunes espècies a les partícules fines utilitzant un impactador amb microorificis. El bromur es troba en un 80% a la fracció fina de l'aerosol.

## 2.- DETERMINACIÓ D'ANIONS INORGANICS EN DIFERENTS FRACCIONS DE LES PARTICULES

### INTRODUCCIÓ

La finalitat d'aquest treball va ser conèixer la composició de l'aerosol -segons la seva grandària- captat al campus universitari de Dortmund. Això ens permetria de saber quines espècies eren les predominants dins de cada fracció i quina fracció era la predominant per a cada espècie.

Es van determinar els anions inorgànics: clorur, bromur, nitrat i sulfat.

Malgrat que la presa de mostres es va realitzar a Dortmund, l'extracció i l'anàlisi van ser dutes a terme a Barcelona, per raó de la major sensibilitat del mètode analític per a l'anàlisi del bromur, i, en general, de la resta dels anions.

Malauradament, les males condicions meteorològiques només ens van permetre de realitzar preses de mostres durant dos dies.

### METODOLOGIA

#### Presa de mostres

La presa de mostres es va realitzar en un impactador en cascada proveït de sis plats d'impactació.

Les condicions experimentals van ser les següents:

- cabal d'aspiració: 20 l/min
- filtres: Nucleopore de membrana, de 47 mm de diàmetre de filtre i 2  $\mu\text{m}$  de diàmetre de porus. Els filtres eren tallats pel centre per tal d'adaptar-los a l'impactador.

- distribució de les partícules segons el plat d'impactació:

plat 1 - 0.06  $\mu\text{m}$

plat 2 - 0.18  $\mu\text{m}$

plat 3 - 0.54  $\mu\text{m}$

plat 4 - 1.60  $\mu\text{m}$

plat 5 - 4.90  $\mu\text{m}$

plat 6 - 14.6  $\mu\text{m}$

Els temps de presa de mostres i volums d'aire captats van ser els següents:

data	temps(hores)	volum (Nm <sup>3</sup> )
10-3-87	25	30
11-3-87	23.7	28.4

Un cop acabada la presa de mostres, es va col·locar cada un dels sis filtres corresponents a un dia de presa de mostres, en sis "ependorfs" diferents per tal de procedir a la seva extracció i posterior anàlisi.

### Extracció

L'extracció dels anions inorgànics clorur, bromur, nitrat i sulfat es va fer addicionant 1.5 ml d'aigua bidestil.lada a cada un dels "ependorfs", de tal manera que els filtres quedessin totalment coberts, i es van deixar durant 15 minuts al bany ultrasònic.

Després d'això, les mostres eren a punt per a la seva anàlisi.

### Anàlisi

Les condicions experimentals per a l'anàlisi dels anions clorur, bromur i nitrat foren les següents:

- columna: Vydac 302-IC (25 cm)
- eluent: àcid metasulfònic  $0.008 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
pH=4.2 amb hidròxid sòdic
- detector: ultraviolat
- longitud d'ona: 190 nm
- flux: 2 ml/min
- volum d'injecció: 100  $\mu\text{l}$

i per al sulfat:

- columna: Vydac 302-IC (25 cm)
- eluent: biftalat potàssic  $0.003 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
pH=5.0 amb hidròxid sòdic
- detector: ultraviolat
- longitud d'ona: 280 nm
- flux: 2 ml/min
- volum d'injecció: 100  $\mu\text{l}$

### RESULTATS I DISCUSSIONS

A la taula I es mostren els resultats obtinguts durant els dos dies de presa de mostres.

A les figures 2.1 i 2.2, es representen dos cromatogrames corresponents a l'anàlisi de dues de les mostres. Mitjançant la fotometria directa per a determinar clorur, bromur i nitrat, i la fotometria indirecta per a determinar sulfat.

A les figures 2.3, 2.4, 2.5 i 2.6, es representen els diagrames corresponents a les concentracions dels anions en cada un dels plats de l'impactador en cascada.

Hom pot apreciar que tots els anions presenten un màxim de concentració al plat 3. El clorur i nitrat estan distribuïts en els sis plats, mentre que el bromur i sulfat només es detecten als plats 1, 2, 3 i 4.

La distribució, però, no és igual per a tots els anions. El clorur presenta una distribució de la concentració

bastant homogènia al voltant dels plats 3 i 4. El nitrat i sulfat la presenten al voltant del plat 3, i és molt petita als plats dels extrems. Pel cas del bromur, no hi ha una diferència tan gran entre el plat 3 i la resta; hi ha partícules de bromur en concentracions apreciables als plats 1, 2, 3 i 4. El bromur no té, doncs, una grandària de partícula tan clara com és el cas dels altres anions.

Una de les conclusions que hom pot extreure és que els anions, en general, es troben a la fracció fina de l'aerosol. Si considerem els tres primers plats com a captadors de la fracció fina, i els tres darrers com a captadors de la fracció gruixuda, hom pot apreciar que els anions bromur, nitrat i sulfat es troben majoritàriament a la fracció fina.

A la taula II es presenten els percentatges de fracció fina per a cada anió durant els dos dies de presa de mostres.

Els percentatges són clarament més grans per a la fracció fina, excepte pel clorur del primer dia de mostreig, que presenta una distribució més homogènia a les dues fraccions.

Aquests resultats concorden amb els de la bibliografia, on es parla d'un percentatge de clorur a la fracció fina segons la seva procedència, ja sigui del clorur sòdic del mar o dels vehicles, i d'un percentatge més gran de bromur, nitrat i sulfat a la fracció fina.

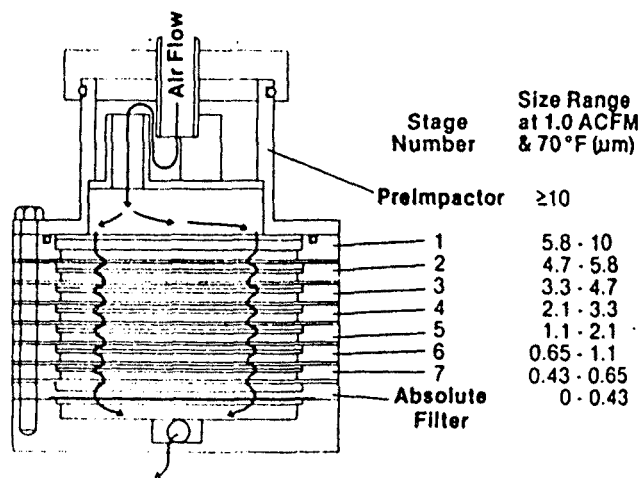


Figura 1.1

Esquema d'un impactador en cascada

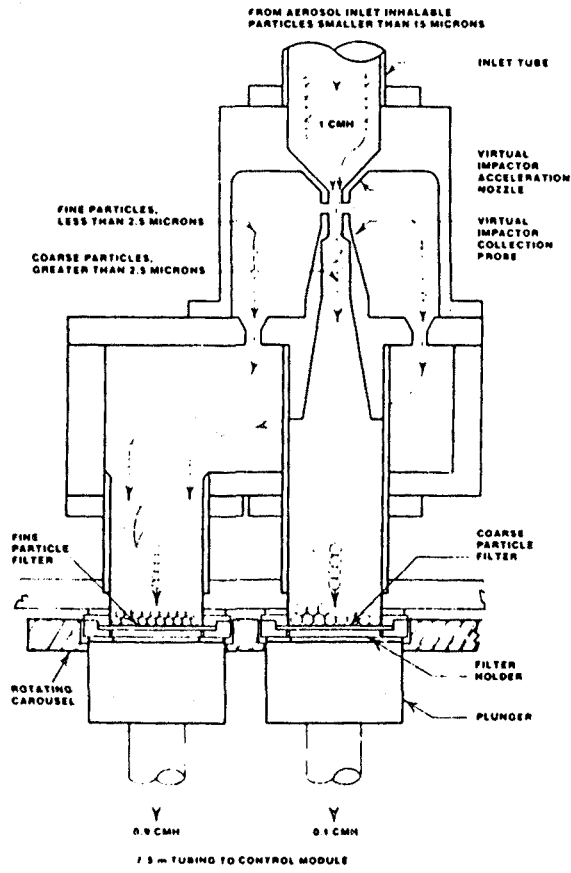


Figura 1.2

Esquema d'un impactador virtual



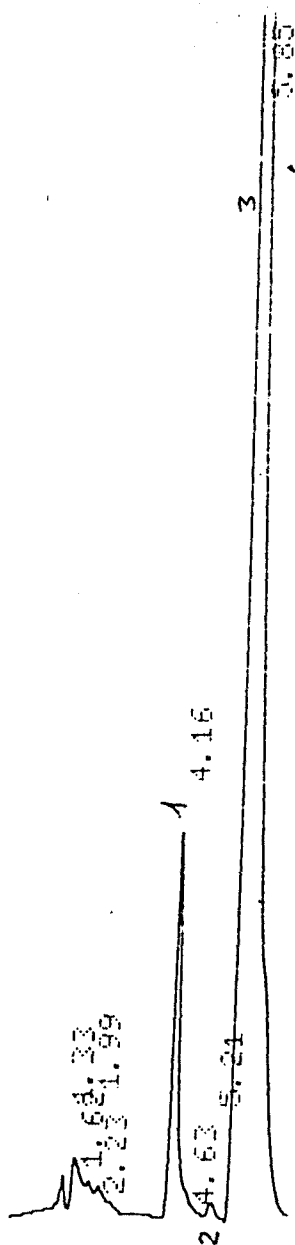


Figura 2.1

Cromatograma corresponent als anions trobats a un dels filtres procedents de l'impactador en cascada.

Columna: Vydac; eluent: àcid metà-sulfònic 0.008M; pH=4.5;

long.ona: 190nm; flux:2ml/min; sensib.: 0.16u.a.; att.: 16

1)clorur 12.8ppm, 2)bromur 0.10ppm, 3) nitrat 23.6ppm

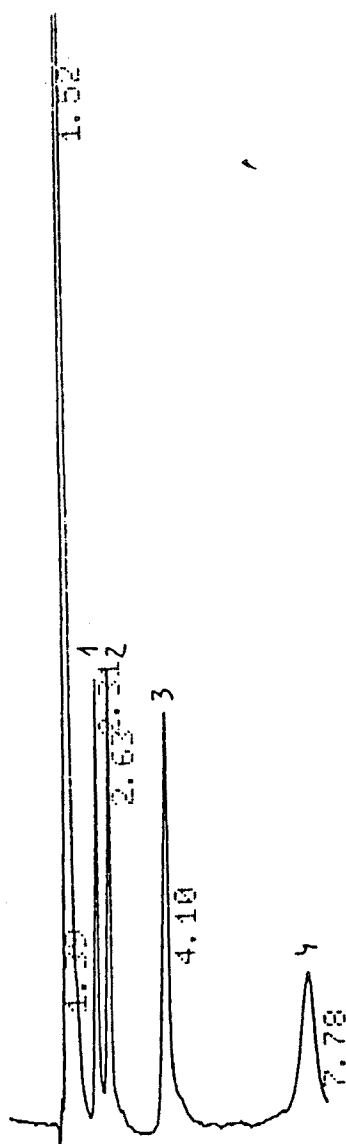


Figura 2.2

Cromatograma corresponent als anions trobats a un dels filtres procedents de l'impactador en cascada.

Columna: Vydac; eluent: biftalat potàssic 0.003M; pH=5.0;

long.ona: 283nm; flux: 2 ml/min; sensib.: 0.16u.a.; att.: 16;

1)clorur 12.1ppm, 2)nitrat 23.0ppm, 3)sulfat 28.1ppm

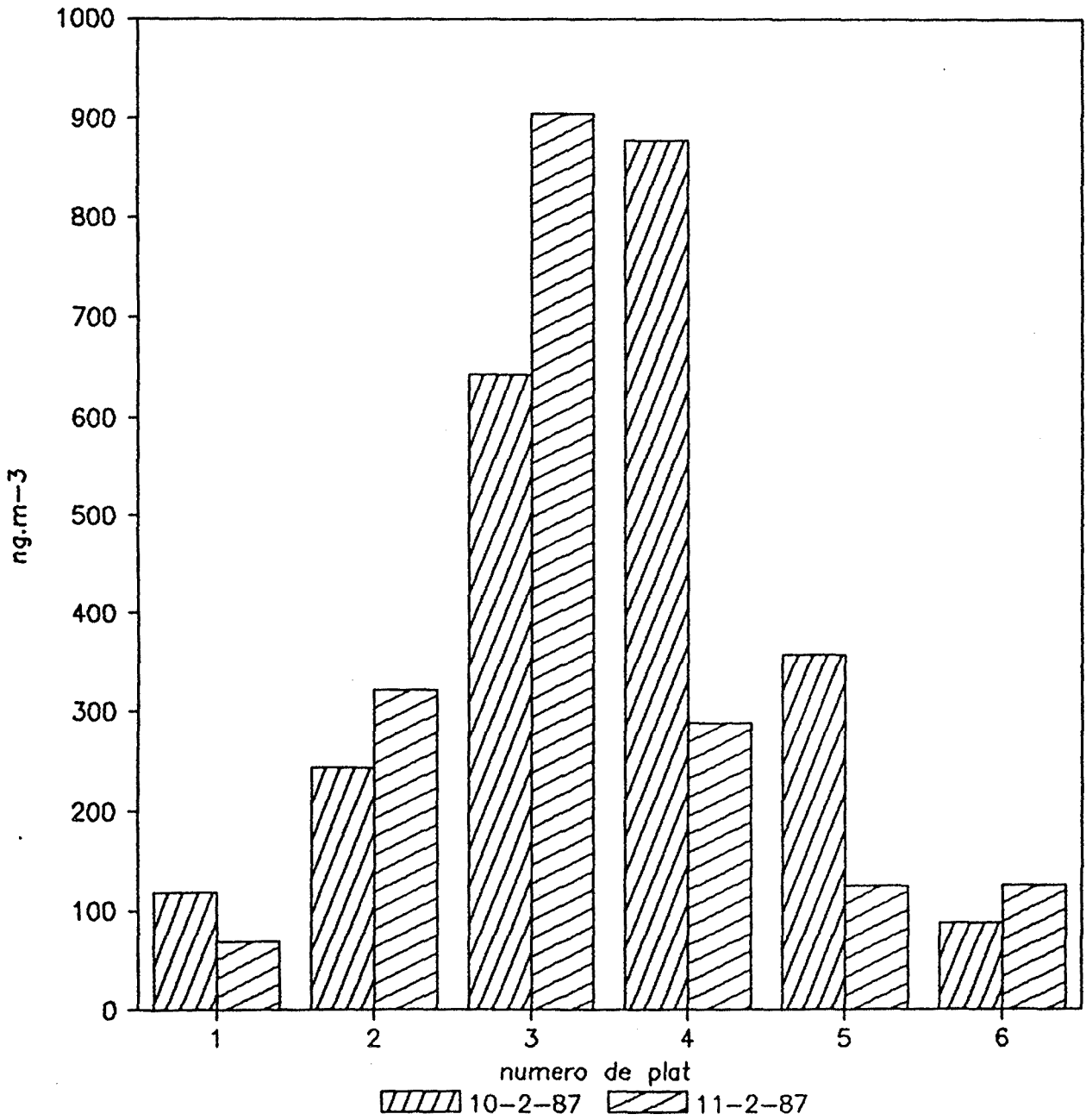


Figura 2.3  
Distribució de la concentració de l'anió clorur als plats  
d'impactació.

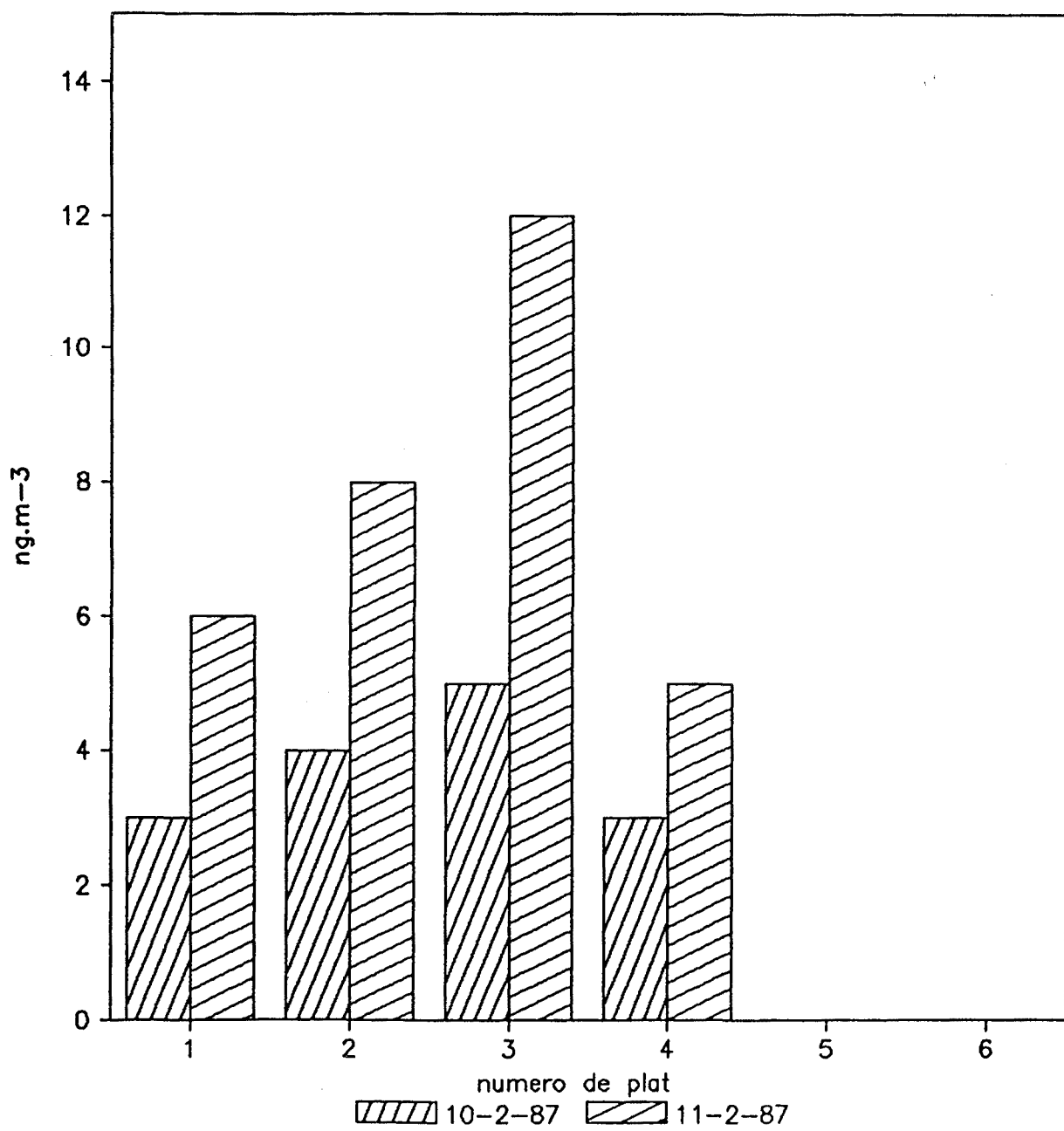


Figura 2.4

Distribució de la concentració de l'anió bromur als plats d'impactació.

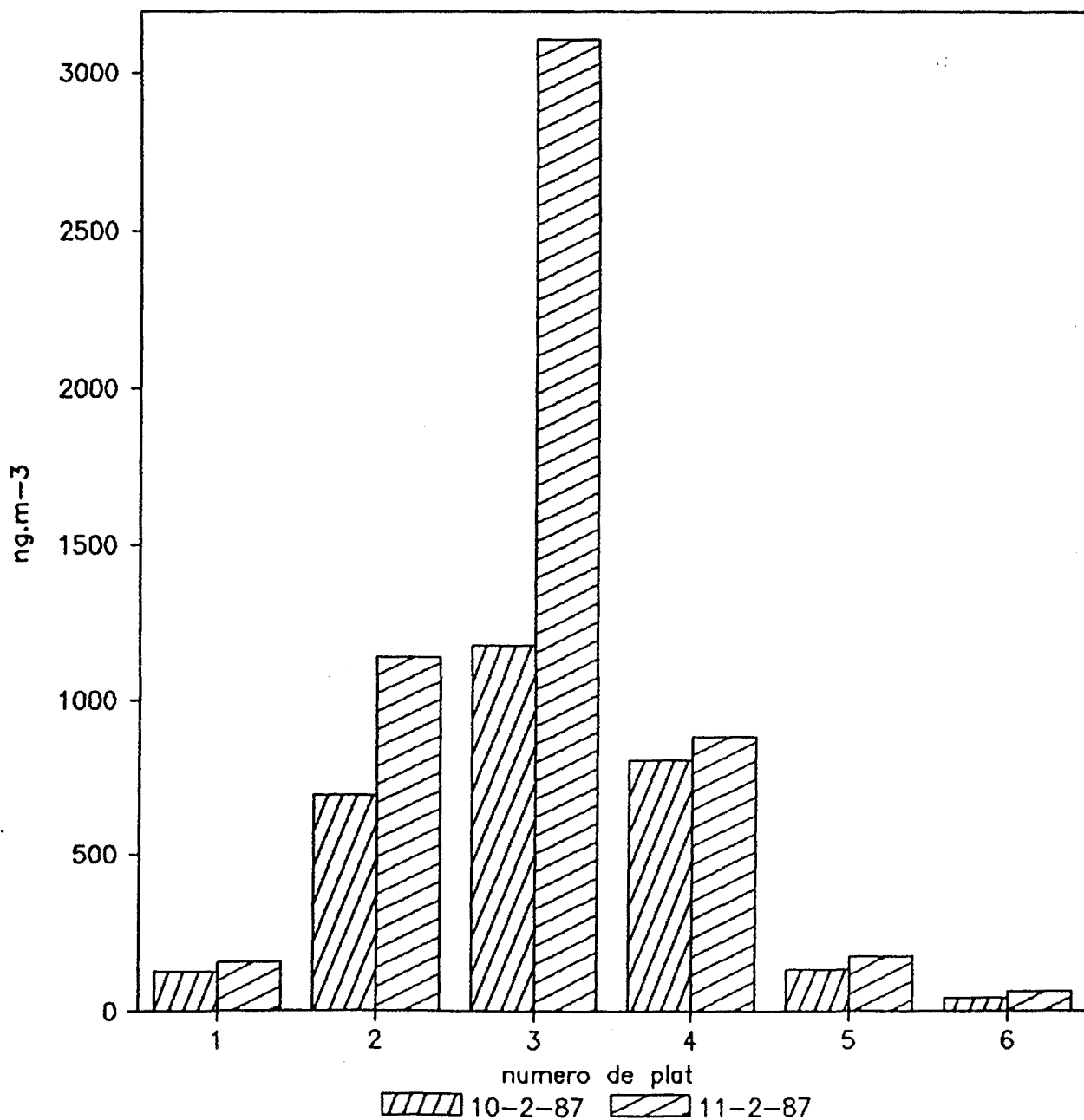


Figura 2.5

Distribució de la concentració de l'anió nitrat als plats d'impactació.

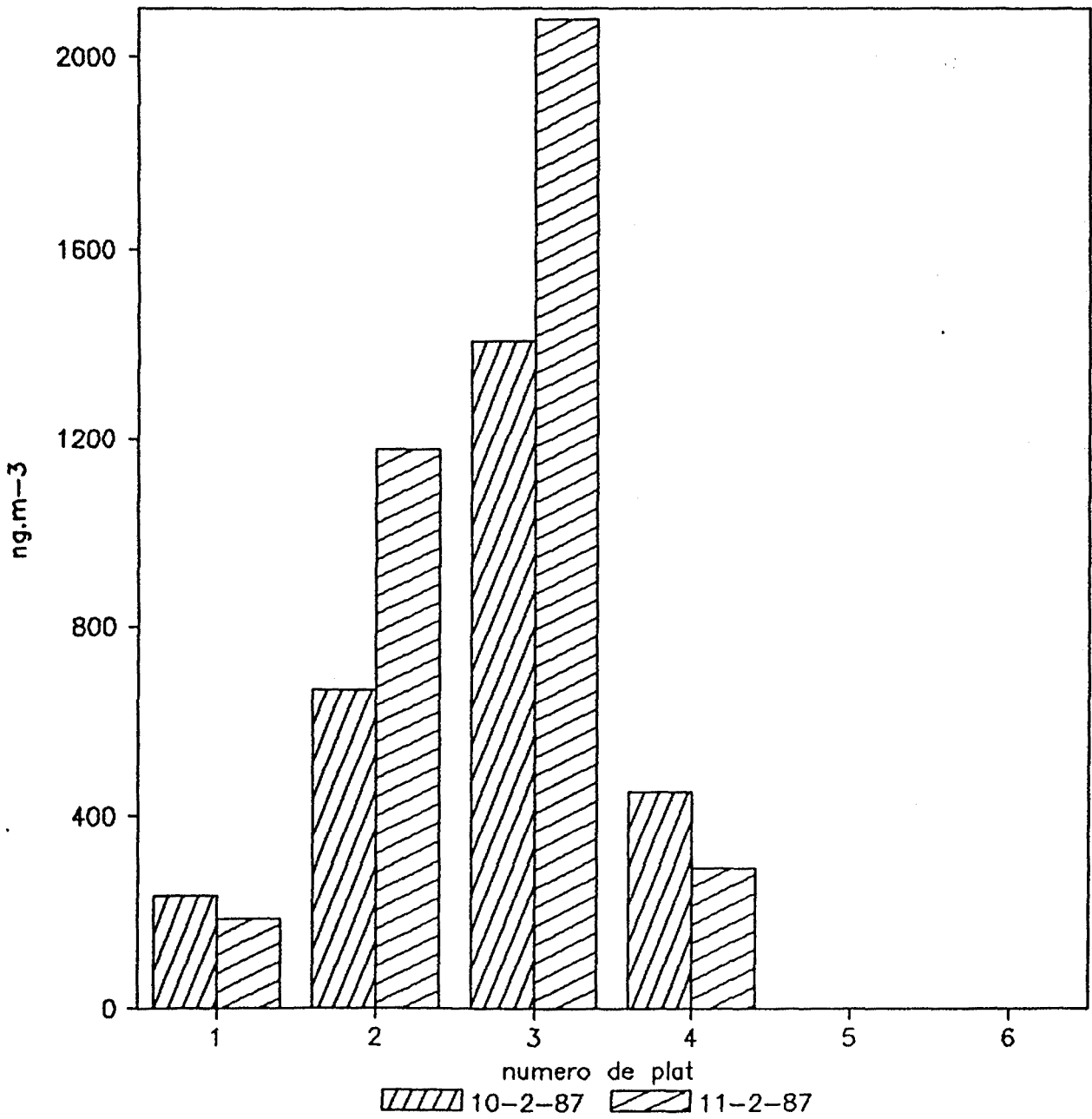


Figura 2.6

Distribució de la concentració de l'anió sulfat als plats d'impactació.

Taula I

Concentracions en ppm i ng/m<sup>3</sup> dels anions estudiats.

10 de febrer de 1987

plat	Cl <sup>-</sup>		Br <sup>-</sup>		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
	ppm	ng/m <sup>3</sup>	ppm	ng/m <sup>3</sup>	ppm	ng/m <sup>3</sup>	ppm	ng/m <sup>3</sup>
1	2.36	118	0.06	3	2.49	124	4.70	235
2	4.89	244	0.09	4	13.85	692	13.33	666
3	12.85	642	0.10	5	23.59	1179	28.11	1405
4	17.54	877	0.06	3	16.11	805	8.99	449
5	7.14	357	-	-	2.65	132	-	-
6	1.75	88	-	-	0.84	42	-	-

11 de febrer de 1987

plat	Cl <sup>-</sup>		Br <sup>-</sup>		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
	ppm	ng/m <sup>3</sup>	ppm	ng/m <sup>3</sup>	ppm	ng/m <sup>3</sup>	ppm	ng/m <sup>3</sup>
1	1.30	69	0.12	6	2.92	154	3.58	189
2	6.09	322	0.16	8	21.60	1141	22.29	1177
3	17.13	905	0.23	12	58.87	3109	39.33	2077
4	5.44	287	0.09	5	16.71	882	5.53	292
5	2.37	125	-	-	3.26	172	-	-
6	2.39	126	-	-	1.18	62	-	-

Taula II

Percentatges dels anions a la fracció fina de l'aerosol

10 de febrer de 1987

	fracció gruixuda	fracció fina	fracció fina
	ng/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>	%
Cl <sup>-</sup>	1322	1004	43
Br <sup>-</sup>	3	12	80
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	979	1995	67
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	449	2306	84

11 de febrer de 1987

	fracció gruixuda	fracció fina	fracció fina
	ng/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>	%
Cl <sup>-</sup>	538	1296	71
Br <sup>-</sup>	5	26	84
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1116	4404	80
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	292	3443	92



**CAPITOL VII**

**CONCLUSIONS**

## CONCLUSIONS

- 1.- Hom ha posat a punt una tècnica analítica de cromatografia líquida de bescanvi iònic amb una sola columna i detecció ultraviolada, que permet determinar simultàniament els anions clorur, bromur, nitrit i nitrat per fotometria directa, i clorur, nitrat i sulfat per fotometria indirecta, i arribar a límits de detecció entre 1 i 5 ppb, excepte per al sulfat que té un límit de detecció de 100 ppb.
  
- 2.- Hom ha verificat que s'obtenen resultats similars quan s'utilitzen columnes d'alta i de baixa capacitat amb fotometria directa, tenint en compte les particularitats de cadascuna d'elles. Però amb fotometria indirecta la sensibilitat és molt millor amb les columnes de baixa capacitat.
  
- 3.- Hom ha comparat la detecció fotomètrica directa i indirecta utilitzant diferents tipus d'eluent. La fotometria directa permet arribar a límits de detecció més baixos. Però la determinació simultània dels anions esmentats necessita una tècnica de detecció mixta que dona resultats perfectament compatibles.

4.- Hom ha constatat que la tècnica d'espectroscòpia d'emissió per plasma induït permet un estudi simultani i sense interferències dels metalls Zn, Pb, Ni, Mn, Fe, V, Ca i Al a les concentracions que es troben a l'atmosfera, i que són elements traçadors de fonts emissores contaminants. El mètode permet arribar a límits de detecció entre 1 i 10 ppb, la qual cosa fa que sigui una tècnica adequada per a aquest tipus d'estudi.

5.- Hom ha comparat els captadors d'alt volum MCV i Sierra-Misco amb filtres de fibra de vidre, cel.lulosa i membrana. Malgrat que els filtres de fibra de vidre són idonis per a mesurar partícules totals en suspensió, no ho són per a l'anàlisi dels elements proposats a aquest estudi, a causa del contingut que en presenten els blancs. Hom ha constatat que la millor presa de mostres es realitza amb captadors Sierra-Misco i filtres de membrana.

6.- Hom ha trobat que un procediment adequat per a l'extracció de metalls de les partícules dels filtres resulta ser la digestió àcida amb àcid clorhídric i nítric durant dues hores.

7.- Hom ha trobat que un procediment adequat per a l'extracció d'anions de les partícules dels filtres resulta ser amb aigua a ebullició durant mitja hora.

8.- Hom ha verificat que la distribució d'anions i metalls als filtres de membrana és homogènia. Aquest fet no ha pogut ser provat pels filtres de fibra de vidre amb els captadors MCV.

9.- Hom ha utilitzat l'anàlisi factorial exploratòria com a model de receptor per a l'anàlisi quimiomètrica dels resultats de les mostres de Sant Adrià de Besòs durant el període de juny de 1986 a abril de 1987, i s'ha trobat sis fonts contaminants emissores: sòl, tràfic, nitrat i sulfat, gas-oil, aerosol marí i emissions d'aceries o incineradores.

10.- Hom ha constatat diferències en els valors obtinguts durant la captació de clorurs i nitrats causats per la formació d'artefactes, pèrdues per volatilitat o col.lapsament del filtre. S'ha comprovat que la tècnica dels separadors de gasos o "denuders" permet assegurar valors fiables per al contingut d'aquests dos anions a les partícules. El contingut de sulfats no presentava diferències amb el mètode de captació sense denuders amb filtres Nucleopore. S'ha verificat la formació d'artefactes de sulfit.

11.- Hom ha fet una aplicació del mètode analític posat a punt a l'anàlisi de l'aerosol recollit a cada un dels plats d'un impactador en cascada. S'ha verificat que la tècnica és suficientment precisa i sensible per a aquest tipus

d'anàlisi.

12.- Hom ha verificat que els anions bromur, nitrat i sulfat es troben principalment a la fracció més fina de l'aerosol (menys de  $0.5\mu\text{m}$ ), mentre que el clorur presenta diferències.

**CAPITOL VIII**

**REFERENCIES**

REFERENCIES AL CAPITOL I

1. J.J.Pérez

Afinidad, 406 (1986) 477

2. W.P.Linak and T.W.Peterson

Atmospheric Environment, 17 (1983) 1811

3. G.Gartrell and S.K.Friedlander

Atmospheric Environment, 9 (1975) 279

4. E.R.Malinowski and D.G.Howery. "Factor Analysis in Chemistry". John Willey and Sons. New York. 1980.

REFERENCIES AL CAPITOL II

1. H.Small  
Analytical Chemistry, 47(1975)1801
  
2. D.T.Gjerde  
Journal Chromatography, 186(1979)509
  
3. R.E.Majors  
Analytical Chemistry, 56(1984)300R
  
4. P.R.Haddad and A.L.Heckenberg  
Journal Chromatography, 300(1984)357
  
5. O.Heisz  
GIT Fachz. Lab. 27(1983)596
  
6. R.A.Cochrane and D.E.Hillman  
Journal Chromatography, 241(1982)392
  
7. J.A. Hern, G.K.Rutherford and G.W.Van Loon  
Talanta, 30(1983)677
  
8. T.Okada and T.Kuwamoto  
Journal Chromatography, 350(1985)317



9. S.Matsushita

Journal Chromatography, 312(1984)327

10. G.L.Schitt and D.J.Pietrzyk

Analytical Chemistry, 57(1985)2247

11. D.R.Jenke, P.K.Mitchell and G.K.Pagenkopf

Analytica Chimica Acta, 155(1983)279

12. B.Rössner and G.Schwedt

Fresenius Z. Anal.Chem., 320(1985)566

13. G.Schwedt

Fresenius Z.Anal.Chem., 320(1985)423

14. B.Luckas

Fresenius Z.Anal.Chem., 320(1985)519

15. H.Small and T.E.Miller

Analytical Chemistry, 549(1982)462

16. A.L.Heckenberg and P.R.Haddad

Journal Chromatography,

17. D.P.Lee

Journal Chromatographic Science, 22(1984)327

18. P.J.Naish  
Analyst, 109(1984)809
19. D.J.Jenke  
Analytical Chemistry, 56(1984)2468
20. Z.Iskandarani and T.E.Miller  
Analytical Chemistry, 57(1985)1591
21. R.G.Gerritse  
Journal Chromatography, 171(1979)527
22. J.P.Ivey  
Journal Chromatography, 267(1983)218
23. G.P.Ayers and R.W.Gillet  
Journal Chromatography, 284(1984)510
24. P.E.Jackson, P.R.Haddad and S.Dilli  
Journal Chromatography, 295(1984)471
25. P.R.Haddad and L.Heckenberg  
Journal Chromatography, 318(1985)279
26. R.G.Gerritse and J.Adeney  
Journal Chromatography, 347(1985)419

27. N.J.Eggers and D.L.Cattle  
Journal Chromatography, 354(1986)490
28. T.Okada and T.Kuwamoto  
Journal Chromatography, 325(1985)327
29. G.Domazetis  
Chromatographia, 18(1984)383
30. J.N.Story  
Journal Chromatography Science, 21(1983)272
31. T.Imanari, S.Tanabe, T.Toida and T.Kawanishi  
Journal Chromatography, 250(1982)55
32. T.Okada and T.Kuwamoto  
Analytical Chemistry, 56(1984)2073
33. P.E.Jackson and P.R.Haddad  
Journal Chromatography, 346(1985)125
34. P.R.Haddad and C.E.Cowie  
Journal Chromatography, 303(1984)321

35. R.Pauls, R.W.McCoy, E.R.Ziegel, T.Wolf,  
G.T.Fritz and D.M.Marmion  
Journal Chromatography Science, 24(1986)273
36. U.Baltensperguer and J.Herz  
Journal Chromatography, 324(1985)183
37. T.Kamiura and M.Tanaka  
Analytica Chimica Acta, 110(1979)117
38. T.Kamiura, Y.Mori and M.Tanaka  
Analytica Chimica Acta, 154(1983)319
39. J.Sneddon  
Talanta, 30(1983)631
40. T.C.Rains, R.L.Watters and M.S.Epstein  
Environment International, 10(1984)163
41. W.Michaelis  
Fresenius Z.Anal.Chem., 324(1986)662
42. F.Schiekmann and F.Umland  
Fresenius Z.Anal.Chem., 318(1984)495
43. D.Marquardt, P.Lüderitz, S.Leppin and J.Grosser  
Z.Chem. 25(1985)11

Altra bibliografia utilitzada:

J.D.Mullik and E.Sawicki. "Ion Chromatography Analysis of Environmental Pollutants". Vol 2. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, New York, 1979

E.Sawiki, J.D.Mullik and E.Wittgenstein. "Ion Chromatography Analysis of Environmental Pollutants". Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, New York, 1979

L.R. Snyder and J.J.Kirkland. "Introduction to Modern Liquid Chromatography". John Willey and Sons, New York, 1979

M.Ximenez. "Espectroscopia de Absorció Atómica". Publicaciones Analíticas. Madrid. 1980

REFERENCIES AL CAPITOL III

1. P.Solomon, M.Derrick, J.Moyers and P.Hyde  
JAPCA, 32 (1982)373
2. A.van der Meulen, P.Hofschreuder, J.F.van de Vate  
and F.Oeseburg  
JAPCA, 31 (1984) 144
3. F.Adams  
Pure and Applied Chemistry, 55 (1983) 1925
4. J.Sneddon  
Talanta, 30 (1983) 631
5. P.Beaulieu, G.Perrault and C.Roy  
Analusis, 14 (1986) 74
6. D.R.Jenke  
JAPCA, 33 (1983) 765
7. R.E.Byrne  
Analytica Chimica Acta, 151 (1983) 187

8. C.R.Fortune and B.Dellinger  
Environ. Sci.Technol., 16 (1982) 62
  
9. E.Peake, M.A.MacLean and H.S.Sandhu  
JAPCA, 35 (1985) 250
  
10. W.R.Pierson, R.H.Hammerle and W.W.Brachaczek  
Analytical Chemistry, 48 (1976) 1808
  
11. R.W.Coutant  
Environ. Sci. Technol., 11 (1977) 873
  
12. R.L.Tanner, R.Cederwall, R.Garber, D.Leahy,  
W.Marlow, R.Meyers, M.Phillips and L.Newman  
Atmospheric Environment, 11 (1977) 955
  
13. R.K.Stevens, T.G.Dzubay, R.W.Shaw, W.A.McClenny,  
C.W.Lewis and W.E.Wilson  
Environ. Sci. Technol, 14 (1980) 1491
  
14. S.Witz  
Environ. Sci. Technol, 15 (1981) 79

15. B.R.Appel and T.Tokiwa  
Atmospheric Environment, 15 (1981) 1087
  
16. K.Yoshizumi and T.Okita  
JAPCA, 33 (1983) 224
  
17. K.Yoshizumi and A.Hoshi  
Environ. Sci. Technol, 19 (1985) 258
  
18. B.R.Appel, Y.Tokiwa, M.Haik and E.L.Kothny  
Atmospheric Environment, 18 (1984) 409
  
19. S.Witz  
Environ. Sci. Technol, 19 (1985) 831
  
20. L.A.Barrie  
Journal of Atmospheric Chemistry, 3 (1985) 139
  
21. U.Baltensperger and J.Hertz  
Journal of Chromatography, 324 (1985) 153
  
22. T.Kamiura, Y.Mori and M.Tanaka  
Analytica Chimica Acta, 154 (1983) 319



23. Fed.Registr. 43 (1978) 46258
  
24. Method no. P-CAM 173  
General Procedure for Metals. Vol 1. NIOSH
  
25. S.L.Harper, J.F.Walling, D.M.Holland and L.J.Pranger  
Analytical Chemistry, 55 (1983) 1553
  
26. K.Jones  
Working Paper 333
  
27. T.C.Rains, R.L.Watters and M.S.Epstein  
Environmental International, 10 (1984) 163
  
28. D.Marquardt, P.Lüderitz, S.Leppin and J.Grosser  
Z.Chem, 25 (1985) 11
  
29. F.Schlieckmann and F.Umland  
Fresenius Z.Anal.Chem, 318 (1984) 495

Altra bibliografia:

A.C.Stern. "Air Pollution". Academic Press. New York. 1976

"Air Sampling Instruments". P.J.Lioy and M.J.Y.Lioy.  
American Conference. Cincinnati.Ohio. 1983

REFERENCIES AL CAPITOL IV

1. M.S.Miller, S.K.Friedlander and G.M.Hidy  
J.Colloid Interface Science, 39(1972)165
2. H.Puxbaum and B. Wopenka  
Fresenius Z.Anal.Chem.317(1984)278
3. A.Venkatram and P.Karamchandari  
Environmental Science Technology, 20(1986)1084
4. T.G.Face  
JAPCA, 35(1985)1149
5. D.G.Howery  
International Laboratory, 11(1976)
6. J.R.McGrill and B.R.Kowalski  
Analytical Chemistry, 49 (1977) 596
7. G.S.Kowalczyk, C.E.Choquette and G.E.Gordon  
Atmospheric Environment 12(1978)1143

8. G.S.Kowalczyk, G.E.Gordon and S.W.Rheingrover  
Environmental Science Technology 16(1982)79
  
9. E.R.Malinowski and D.G.Howery  
"Factor Analysis in Chemistry".  
John Wiley and Sons, New York, 1980, pp 13
  
10. C.S.Hwang, K.G.Severin and P.K.Hopke  
Atmospheric Environment 18(1984)345
  
11. C.M.Cuadras  
Métodos de Análisis Multivariante  
Eunibar, Barcelona, 1981, pp 163
  
12. "SP55(x) Advanced Statistics Guide". User's Guide. New  
York. 1983. pp 140
  
13. C.M.Cuadras  
op.cit. pp 163
  
14. D.Albert, B. Roscoe and P.Hopke. FANTASIA. Computers and  
Chemistry. 1983. pp149

15. E.R.Malinowski, D.G.Howery, P.H.Weiner, J.M.Soroka, P.T.Funke, R.B.Selzer and A.R.Levinstone. "FACTANAL - Target Transformation Factor Analysis".QCPE n.320.Indiana University. Bloomington 1976

16. E.R.Malinowski and D.G.Howery  
op.cit. pp 15-17

17. P.K.Hopke

"The application of Factor Analysis to Urban Aerosol Source Resolution". Proceedings "Atmospheric Aerosol". ACS Symposium Series. M.Joan Comstock. Las Vegas. Nevada. 1980

18. T.G.Dzubay and R.K.Stevens

Environmental Science Technology, 18 (1984) 873

19. R.K.Stevens, T.G.Dzubay, C.W.Lewis and R.W.Shaw

Atmospheric Environment, 18 (1984) 261

20. R.C.Henry."Stability analysis of receptor models that use least squares fitting". Proceedings "Receptor models applied to contemporary pollution problems".The Air Pollution Control Association.Danvers. Massachusetts. 1982.  
pp141

21. N.Z.Heidam

Atmospheric Environment, 18 (1984) 329

22. G.S.Kowalczyk, G.E.Gordon and S.W.Rheingrover

Environmental Science Technology, 16 (1982) 79

23. P.K.Hopke, K.G.Severin and S.Chang. "Application and verification studies of target transformation factor analysis as an aerosol receptor model". Proceedings "Receptor models applied to contemporary pollution". op.cit. pp110

24. D.L.Johnson. "A particle class balance receptro model for aerosol apportionment in Syracuse.N.Y.". Proceedings "Receptor models..." op.cit. pp238

25. R.K.Stevens and T.Pace."Status of source apportionment methods". Proceedings "Receptor models..." op.cit. pp46

Altra bibliografia consultada:

"Receptors Methods for Source Apportionment". T.G.Pace. Williamsburg, Virginia. 1985.

REFERENCIES AL CAPITOL V

1. R.Niessner and D.Klockow  
Journal of Aerosol Science, 13 (1982) 175
2. R.Niessner and D.Klockow  
International Journal Environmental Analytical  
Chemistry, 8 (1980) 163
3. J.Slanina, L.V.Lamoen-Doornenbal, W.A.Lingerak, W.Meilof,  
D.Klockow and R.Niessner  
International Journal Environmental Analytical  
Chemistry, 9 (1981) 59
4. J.Slanina, C.Schoonebak, D.Klockow and R.Niessner  
Analytical Chemistry, 57 (1985) 1955
5. R.J.Ferek, A.L.Lazrus, P.L.Haagenson and J.W.Winchester  
Environmental Science and Technology, 17 (1983) 315
6. C.R.Fortune and B.Dellinger  
Environmental Science and Technology, 16 (1982) 62

REFERENCIES AL CAPITOL VI

1. Paul J. Lioy and Mary Jean Y.Lioy  
"Air Sampling Instruments",
  
2. Atmospheric Strong Acids: their Origin, Fate and  
Detection.  
D.Klockow  
VDI-Berichte Nr.429 (1982)
  
3. J.B.Milford and C.I.Davidson  
JAPCA, 37 (1987) 125
  
4. R.M.Harrison and C.A.Pio  
Atmospheric Environment, 17 (1983) 1733
  
5. R.J. Countess, S.H. Cadle, P.J. Groblicki and G.T. Wolff  
JAPCA, 31 (1981) 247
  
6. T.G. Dzubay and R.K. Stevens  
Environmental Science and Technology, 18 (1984) 873



7. R.K. Stevens, T.G. Dzubay, C.W. Lewis and R.W. Shaw  
Atmospheric Environment, 18 (1984) 261
8. J.S. Bogard, S.A. Johnson, R. Kumar and P.T. Cunningham  
Environmental Science and Technology, 16 (1986) 136
9. R.L. Tanner, R. Cederwall, R. Garber, D. Leahy, W. Marlow  
R. Meyers, M. Phillips and L. Newman  
Atmospheric Environment, 11 (1977) 955
10. T.L. Vossler and E.S. Macias  
Environmental Science and Technology, 20 (1986) 1235
11. M. Iwatsuki, S.P. Tillekeratne, T. Fukasawa and T. Fukasawa  
Environmental Science and Technology, 18 (1984) 818
12. C.W. Lewis, R.E. Baumgardner and R.K. Stevens  
Environmental Science and Technology, 20 (1986) 1126
13. H. Hasan and T.G. Dzubay  
Aerosol Science Technology, 6 (1987) 29

