

**Česká aerosolová společnost
Czech Aerosol Society**

SBORNÍK KONFERENCE

20. listopadu 2003, Praha

Vydala Česká aerosolová společnost

ISBN 80-86186-09-1

OBSAH

J. Smolík: Úvod	5
J. Fišák, V. Weignerová, J. Mattanen: Porovnání vypočtených a naměřených hodnot LWC	7
M. Tesař: Vodní aerosol z větrem hnané nízké oblačnosti a mlhy jako významný zdroj vody a znečištění v horských oblastech České republiky	11
J. Schwarz: Vliv relativní vlhkosti vzduchu na velikostní distribuci atmosférických aerosolů	13
J. Čech: Monitoring pevných částic v ovzduší na stanici GAW a EMEP Košetice	15
P. Mikuška, Z. Večeřa, A. Broškovičová, W. Maenhaut, X. Chi: Aplikace difúzního denudéru pro odstranění artefaktů při vzorkování uhlíkatých aerosolů	17
V. Havránek, V. Voseček: Srovnání různých typů odběrových zařízení a médií při analýze aerosolů, pohled z hlediska analýz na iontových svazcích	19
M. Braniš: Personal monitoring of PM ₁₀ mass concentration during commuting in the Prague underground	21
L. Džumbová, J. Smolík, J. Schwarz, J. Leitner, I. Sýkorová, V. Havránek, J. Kučera: Chování stopových prvků během fluidního spalování hnědého uhlí	25
P. Moravec, J. Smolík, V.V. Levdansky, H. Keskinen: Příprava ultrajemných částic pyrolýzou, oxidací a hydrolyzou zirkonium terc-butoxidu	27
J. Hrubý: A new thermodynamic model of supercooled water for atmospheric aerosol computations	29
P. Demo, A. M. Sveshnikov, Z. Kožíšek: Freezing of hot water	33
Z. Kožíšek: Decrease of supersaturation during formation of droplets from supersaturated vapor in close system	37
D. Brus, V. Ždímal: Experimentální studium kinetiky homogenní nukleace n-propanolu v přesycené páře	41

Vážené kolegyně, vážení kolegové,

Letos se setkáváme již po páté od založení České aerosolové společnosti (ČAS). Dovolte mi proto, abych stručně zrekapituloval ona uplynulá léta.

Společnost vznikla z bývalé Pracovní skupiny pro výzkum aerosolů České společnosti chemického inženýrství. Členové této Pracovní skupiny utvořili přípravný výbor a vypracovali návrh Stanov ČAS. Finální verze Stanov byla zaregistrována MV ČR dne 22. 4. 1999. Toto datum můžeme tedy považovat za počátek činnosti ČAS.

V témže roce byla ČAS přijata do Rady vědeckých společností České republiky a účastnila se pořádání Evropské aerosolové konference EAC'99 v Praze. Od svého založení uspořádala ČAS celkem 4 výroční konference, z toho 3 s odborným programem. Za zmínku stojí 3. konference s dvěma plenárními přednáškami, prezentovanými významnými zahraničními hosty (prof. Dr. P. E. Wagner z Ústavu experimentální fyziky Vídeňské university a Dr. G. Kiss z Ústavu chemie atmosféry University ve Veszprému) a 4. konference pořádaná Českou aerosolovou společností a Finskou společností pro výzkum aerosolů (FAAR) jako 1. Česko-finské symposium o aerosolech. Této konferenci se účastnilo 52 účastníků (27 z Finska) s 42 příspěvky. Kromě uvedených konferencí uspořádala ČAS 4 přednášky významných zahraničních vědců, připravila česko-anglický výkladový slovníček aerosolové terminologie a spolupořádá kurz Aerosolového inženýrství na ČVUT. Významnou událostí v roce 2002 bylo i přijetí ČAS za člena European Aerosol Assembly (EAA). Pro členy to znamená výrazné snížení konferenčních poplatků na konferencích pořádaných EAA. Všechny aktivity ČAS a další informace o společnosti je možné sledovat na internetových stránkách ČAS <http://cas.icpf.cas.cz/>, které jsou pravidelně aktualizovány.

Na setkání zástupců jednotlivých společností s předsedkyní AV ČR paní doc. Helenou Illnerovou, DrSc., které se konalo koncem října tohoto roku, byla Česká aerosolová společnost označena jako nejmenší z celkem 70 společností sdružených v Radě vědeckých společností. Ohlédneme-li se na uplynulá léta dovolím si zaparafrazovat „malá ale šikovná“.

Abychom letošní jubileum alespoň trochu oslavili, připravili jsme pro Vás k letošní odborné konferenci sborníček, který máte právě v rukách.

Praha 27. 11. 2003

Jiří Smolík
předseda ČAS

POROVNÁNÍ VYPOČTENÝCH A NAMĚŘENÝCH HODNOT LWC

J. FIŠÁK¹, V. WEIGNEROVÁ¹, J. MATTANEN²

¹Dept. of Meteorology, Institute of Atmospheric Physics ASCR, Prague, Czech Republic

²Arctic Research Centre of the Finnish Meteorological Institute, Sodankylä, Finland

Comparison of computed and measured LWC values. The field measurement was used to verify a relationship between liquid water content (LWC) and visibility (VIS) in fog. We tested an applicability of this relationship in the simple fog model, and an applicability for the calculation of pollutants deposition from fog.

Klíčová slova: Vodní obsah mlhy, dohlednost

ÚVOD

V modelech mlh a při odhadu mokré depozice z nich jsou využívány hodnoty vodního obsahu mlhy (LWC). Jedná se o veličinu, která není běžně měřena, ale odhadována, nejčastěji z dohlednosti (VIS). Byl stanoven cíl ověřit platnost některých publikovaných rovnic pro výpočet LWC. Naměřené hodnoty LWC byly porovnány s hodnotami vypočtenými z VIS v mlze podle vybraných vztahů. Zároveň byla stanovena vlastní regresní rovnice pro vztah mezi LWC a VIS.

POPIS STANOVIŠTĚ A PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ

Meteorologická observatoř Sodankylä (179 m n.m., 67°22'N/26°37'E) leží za severním polárním kruhem ve finském Laponsku, na břehu řeky Kitinen. Je umístěna v řídkém smíšeném lese, kde převládají borovice a břízy. Jedná se zde o zalesněnou krajinu s velkým množstvím vodních ploch (řeky a jezera) a mokřin. V okolí se nenachází žádné velké průmyslové ani zemědělské podniky, které by mohly ovlivňovat čistotu ovzduší v daném území. Rovněž lze vyloučit ovlivnění čistoty ovzduší vlivem lokálního vytápění, neboť zde chybí větší městské aglomerace. Hustota osídlení ve Finsku je 15 obyvatel na km².

Při experimentu jsme měli k dispozici následující přístrojové vybavení:

- Přístroj pro měření LWC v mlze PVM-100 (*Gerber et al., 1998*).
- Využita byla data měření dohlednosti přístrojem FD12P z automatické meteorologické stanice firmy VAISALA, kterou je observatoř vybavena.

VÝCHODISKA

Vlastní terénní měření proběhlo na observatoři Sodankylä v období od 25.8. do 14.9.2003. Během terénního experimentu byl zaznamenán jeden den se silným kouřmem (9.9.2003) a dva dny s mlhou (10. a 13.9.2003). Dne 10.9. se jednalo o mlhu radiační, ale mlha 13.9. byla advekčního původu. Podrobnější charakteristika a popis synoptické situace je uveden dále.

V průběhu experimentu bylo získáno celkem 58 hodnot LWC a VIS. Pro naměřené hodnoty VIS byly vypočteny hodnoty LWC podle převzatých vztahů:

$$LWC = (-\ln \epsilon / 99 \text{ VIS})^{1/0,92} \quad (1)$$

$$LWC = (-\ln \epsilon / 162 \text{ VIS})^{1/0,84} \quad (2)$$

$$LWC = (-\ln \epsilon / 144.7 \text{ VIS})^{1/0,88} \quad (3)$$

Kde: LWC je v [g/m³], VIS je v [km] a $\epsilon = 0,02$.

Vztah (1) platí pro čisté prostředí. Hodnoty LWC vypočtené podle tohoto vztahu by měly odpovídat naměřeným hodnotám na observatoři Sodankylä. Ostatní vztahy platí pro prostředí znečištěné. Vztahy (1) až (3) byly převzaty z *Kunkel, 1984*. Dohlednost (VIS) a naměřené a vypočtené hodnoty LWC jsou uvedeny v tab. 1.

poř. číslo	VIS [km]	LWC [g/m ³]	LWCc1 [g/m ³]	LWCc2 [g/m ³]	LWCc3 [g/m ³]	poř. číslo	VIS [km]	LWC [g/m ³]	LWCc1 [g/m ³]	LWCc2 [g/m ³]	LWCc3 [g/m ³]
1	0,150	0,279	0,235	0,114	0,143	30	0,900	0,016	0,033	0,013	0,019
2	0,160	0,062	0,219	0,105	0,133	31	1,050	0,013	0,028	0,011	0,016
3	0,160	0,114	0,219	0,105	0,133	32	1,180	0,020	0,025	0,010	0,014
4	0,180	0,150	0,192	0,092	0,116	33	1,220	0,012	0,024	0,009	0,013
5	0,180	0,266	0,192	0,092	0,116	34	1,230	0,010	0,024	0,009	0,013
6	0,190	0,055	0,181	0,086	0,109	35	1,280	0,010	0,023	0,009	0,012
7	0,200	0,168	0,172	0,081	0,103	36	1,320	0,018	0,022	0,009	0,012
8	0,210	0,206	0,163	0,076	0,097	37	1,360	0,010	0,021	0,008	0,012
9	0,240	0,127	0,141	0,065	0,084	38	1,360	0,019	0,021	0,008	0,012
10	0,240	0,225	0,141	0,065	0,084	39	1,550	0,009	0,019	0,007	0,010
11	0,240	0,087	0,141	0,065	0,084	40	1,560	0,015	0,018	0,007	0,010
12	0,240	0,225	0,141	0,065	0,084	41	1,570	0,024	0,018	0,007	0,010
13	0,260	0,194	0,129	0,059	0,076	42	1,690	0,025	0,017	0,006	0,009
14	0,310	0,153	0,107	0,048	0,063	43	1,880	0,015	0,015	0,006	0,008
15	0,340	0,057	0,096	0,043	0,056	44	2,500	0,016	0,011	0,004	0,006
16	0,390	0,031	0,083	0,036	0,048	45	2,680	0,010	0,010	0,004	0,005
17	0,400	0,239	0,081	0,035	0,047	46	2,770	0,015	0,010	0,004	0,005
18	0,420	0,070	0,077	0,033	0,044	47	2,890	0,013	0,009	0,003	0,005
19	0,430	0,086	0,075	0,032	0,043	48	3,190	0,015	0,008	0,003	0,004
20	0,460	0,075	0,069	0,030	0,040	49	3,220	0,011	0,008	0,003	0,004
21	0,500	0,277	0,063	0,027	0,036	50	3,310	0,010	0,008	0,003	0,004
22	0,510	0,040	0,062	0,026	0,036	51	3,450	0,005	0,008	0,003	0,004
23	0,550	0,085	0,057	0,024	0,033	52	3,510	0,006	0,008	0,003	0,004
24	0,550	0,057	0,057	0,024	0,033	53	4,790	0,006	0,005	0,002	0,003
25	0,570	0,125	0,055	0,023	0,031	54	8,380	0,006	0,003	0,001	0,001
26	0,580	0,058	0,054	0,023	0,031	55	8,600	0,006	0,003	0,001	0,001
27	0,580	0,149	0,054	0,023	0,031	56	9,830	0,006	0,002	0,001	0,001
28	0,590	0,153	0,053	0,022	0,030	57	18,640	0,007	0,001	0,000	0,001
29	0,860	0,030	0,035	0,014	0,020	58	26,100	0,004	0,001	0,000	0,000

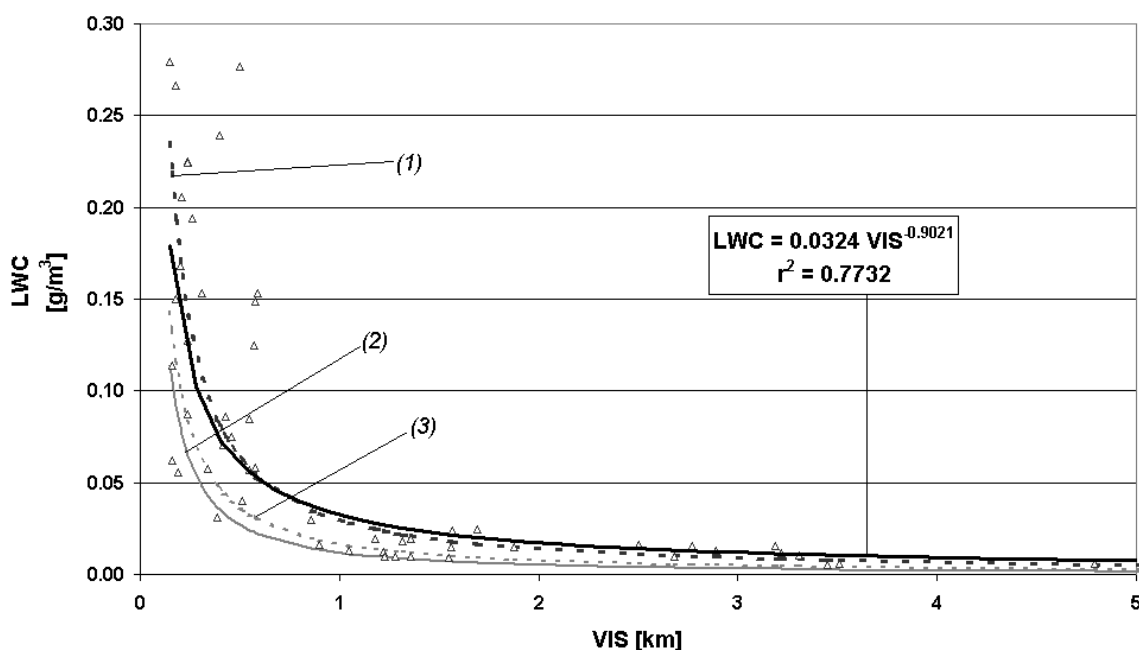
Tab. 1 Dohlednost (VIS) a naměřené a vypočtené hodnoty vodního obsahu v mlze (LWC) [LWC – naměřené hodnoty, LWCcX – vypočtené hodnoty, X = číslo vztahu]

SYNOPTICKÁ SITUACE

V období uskutečněných měření postupoval střed tlakové výše z Finska k jihovýchodu a 13. září byl již nad moskevskou oblastí. Frontální systémy se do 12. září udržovaly nad Norským mořem. Během 12. září začaly postupovat k východu a 13. září v 00 UTC se nacházejí již nad Švédskem. V brázdě před hlavní frontou postupovala nevýrazná čára instability, která ovlivnila podmínky i na území observatoře Sodankylä.

Ve dnech 9. a 10. září se jednoznačně prosazoval vliv tlakové výše a dohlednost byla snížena kondenzací vodní páry vlivem radiačního ochlazení ovzduší. Dne 9. 9. bylo zaznamenáno silné kouřmo, které zaniklo kolem 7:30 UTC. V noci z 9. na 10. 9. již byly podmínky pro vznik mlhy příhodné, ta vznikla kolem 23 UTC dne 9. září a udržela se cca do 5:40 UTC 10. září. V následujících dnech (11. a 12. září) podmínky pro vznik radiační mlhy skončily.

Vlivem přísunu chladnějšího vzduchu za čarou instability, která postupovala v nevýrazné tlakové brázdě před hlavní frontou, se ráno 13. září vytvořily podmínky pro vznik advektivní mlhy. Ta vznikla 13. září kolem 2:30 UTC a udržela se cca do 7:30 UTC.



Obr. 1 Závislost vodního obsahu v mlze (LWC) na dohlednosti (VIS) pro observatoř Sodankylä. (Číslo u křivky označuje vztah podle kterého byl výpočet proveden. Regresní rovnice je přiřazena křivce z naměřených hodnot.)

VÝSLEDKY A DISKUSE

Z naměřených a vypočtených hodnot byl vytvořen graf závislosti LWC na VIS viz obr. 1. V grafu jsou kromě regresní křivky zakresleny křivky vyjadřující vztahy (1) až (3). Z uskutečněného měření je zřejmá těsná závislost LWC na VIS. Regresní rovnice pro čisté prostředí byla stanovena ve tvaru:

$$LWC = 0,0324 VIS^{-0,9021} \quad (4)$$

Kde: LWC je v [g/m³], VIS je v [km]

Velmi těsnou závislost ukazuje korelační koeficient, jehož hodnota je $r = 0,879$. Pro všechny vztahy byla vypočtena průměrná odchylka od skutečně naměřených hodnot. Ta činí pro (1) -20 mg/m^3 a pro (4) -3 mg/m^3 . Záporné znaménko ukazuje, že vypočtené hodnoty jsou v průměru o uvedenou hodnotu vyšší než hodnoty naměřené. Vztahy (2) a (3) v čistém prostředí naopak LWC podhodnocují u vztahu (2) v průměru o 43 a v případě vztahu (3) o 34 mg/m^3 .

ZÁVĚR

I přes nevelký datový soubor, který se podařilo shromáždit, lze konstatovat, že rovnice (1) pro využití při modelování vzniku a vývoje mlhy v čisté oblasti vcelku vyhovuje. Je zřejmé, že pro každé místo, pro které bude model využíván, musí být zadán konkrétní vztah mezi VIS a LWC odpovídající danému prostředí. Pro výpočet mokré depozice z usazených srážek je nezbytně nutné využívat vztah stanovený pro konkrétní stanoviště. Pro observatoř Sodankylä byl stanoven vztah (4). Použití nevhodného vztahu vede buď k nadhodnocení nebo podhodnocení LWC a následně k podhodnocení nebo nadhodnocení vlastní depozice, neboť obsah polutantů je nepřímo úměrný na LWC viz *Elbert et al., 2002* nebo *Fišák et al., 2003*.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za podpory projektu LAPBIAT a Grantové Agentury AV ČR (Grant číslo IAA3042301).

LITERATURA

- Elbert, W., Hoffmann, M.R., Krämer, M., Schmitt, G. and Andreae, M.O. (2000). Control of solute concentrations in cloud and fog water by liquid water content. *Atmospheric Environment*, **34**, 1109-1122.
- Fišák, J., Řezáčová, D. and Weignerová, V. (2003). LWC and pollutant Concentrations in fog/cloud water. *Studia geophysica et geodaetica*. (In print)
- Gerber, H. (1998). Standards for measuring fog liquid water content Proc. of the 1st Int. Conf. on Fog and Fog Collection, Vancouver, Canada, 149-152.
- Kunkel, B.A. (1984). Parametrization of Droplet Terminal Velocity and Extinction Coefficient in Fog Models. *Journal of climate and applied meteorology*, **23**, 34-41.
- LAPBIAT. Internetové stránky projektu (www.sgo.fi/lapbiat/).

VODNÍ AEROSOL Z VĚTREM HNANÉ NÍZKÉ OBLAČNOSTI A MLHY JAKO VÝZNAMNÝ ZDROJ VODY A ZNEČIŠTĚNÍ V HORSKÝCH OBLASTECH ČESKÉ REPUBLIKY

M. TESAŘ

Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, Pod Patankou 5, 166 12 Praha 6 - Dejvice

Klíčová slova: mlžná depozice, chemismus, Šumava, Jizerské hory, Krkonoše

Horizontální srážky (usazené, skryté srážky) z větrem hnané nízké oblačnosti a mlhy tvořené depozicí vodního aerosolu na vegetační porost nebo jinou pevnou překážku představují nezanedbatelný vstup do krajinného segmentu jak z hlediska hydrologického (navýšení srážkového úhrnu), tak i z hlediska ekologického (depozice mnohdy až násobně vyšších množství znečišťujících látek ve srovnání se srážkami vertikálními). V literatuře bývá velký význam horizontálních srážek přiznáván nejen horským (Lovett *et al.*, 1982) a pobřežním (Weathers *et al.*, 1988) oblastem, ale také urbanizovaným regionům s častým výskytem teplotních inverzních situací (Brewer *et al.*, 1983).

Odhad výšky ročního úhrnu usazených srážek je značně komplikovaný vzhledem k časové a prostorové nehomogenitě jejich výskytu i k obtížně matematicky popsatelným fyzikálním procesům depozice oblačné a mlžné vody formou sedimentace, kondenzace a nárazu na povrch vegetačního porostu při současně probíhající evaporaci. V literatuře je možné najít několik metod odhadu množství usazených srážek (Lovett, 1988).

Předložený příspěvek se zabývá sledováním, vyhodnocováním a modelováním popisovaného jevu ve vodohospodářsky a ekologicky významných pramenných oblastech České republiky v malých reprezentativních povodích, která jsou již dlouhodobě sledovaná z hlediska hydrologického (jednotlivé komponenty vodní bilance) i ekologického (hlavní složky látkových toků). Byla vybrána experimentální povodí v Národním parku Šumava (Liz, 0,99 km², 828 – 1024 m n.m.), v Krkonošském národním parku (Modrý potok, 2,62 km², 1010 – 1554 m n.m.) a v Chráněné krajinné oblasti Jizerské hory (Uhlířská, 1,87 km², 780 – 870 m n.m.).

Množství usazených srážek bylo odhadováno metodou bilance rostlinného patra (Lovett, 1988) a pomocí mikrometeorologického matematického odporového modelu, který představuje účinný nástroj pro studium fyzikální podstaty hodnoceného jevu (Lovett, 1984). Vzorky mlžné a oblačné vody pro potřeby odhadu obsahu kapalné vody v oblaku a pro získání dostatečného množství vody pro chemické rozborů byly odebírány pomocí speciálně navržených pasivních a aktivních odběrových zařízení (kolektorů) vyrobených z chemicky inertního materiálu (Daube *et al.*, 1987).

Na základě dnes již dlouhodobého monitoringu sledovaného procesu a jeho vyhodnocování a modelování lze konstatovat, že v horské a podhorské oblasti Šumavy a Jizerských hor celková oblačná a mlžná depozice představuje asi 5 až 10 % srážkového úhrnu vertikálních srážek, zatímco v oblasti Krkonoš může být až 15 %. Získané výsledky chemických analýz jsou obecně v souladu s publikovanými údaji (Fuzzi a Orsi, 1985). Mlžná a oblačná depozice představuje významný vstup do krajinného ekosystému z hlediska hydrologického i ekologického a to jak v silně znečištěných oblastech tzv. Černého trojúhelníku, tak i v

relativně čisté oblasti Šumavy. Koncentrace sledovaných iontů v mlžné a oblačné vodě byla ve sledovaných oblastech zjištěna až řádově vyšší ve srovnání se srážkovou vodou (Tesař, 1993; Tesař *et al.*, 1995; Tesař *et al.*, 1998). V oblasti Šumavy tzv. faktor obohacení dosahuje pro období 2000 – 2002 hodnot 1 - 11, v Jizerských horách dokonce 0 - 28 a v Krkonoších 1 - 14 pro stejné období tří sledovaných let.

PODĚKOVÁNÍ

Výzkum je podporován MŠMT České republiky v rámci projektu COST (COST 715.40) a GA AV ČR (A3042301).

LITERATURA

- Brewer, R.L., Gordon, R.J., Shepard, L.S.: Chemistry of mist and fog from the Los Angeles urban area. *Atmospheric Environment*, **17** (11), 1983, 2267 - 2270.
- Daube, B., Kimball, K.D., Lamar, P.A., Weathers, K.C.: Two new ground-level cloud water sampler designs which reduce rain contamination. *Atmospheric environment*, **4**, 1987, 893 - 900.
- Fuzzi, S., Orsi, G.: Wet deposition due to fog in the Po valley, Italy. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **3**, 1985, 289 - 296.
- Lovett, G.M., Reiners, W.A., Olson, R.K.: Cloud droplet deposition in subalpine balsam fir forest: Hydrological and chemical inputs. *Science*, **218**, 1982, 1303 - 1304.
- Lovett, G.M.: Rates and mechanisms of cloud water deposition to a subalpine balsam fir forest. *Atmospheric Environment*, **18** (2), 1984, 361 - 371.
- Lovett, G.M.: A comparison of methods for estimating cloud water deposition to a New Hampshire (U.S.A.) subalpine forest. M.H. Unsworth and D. Fowler (eds.), *Acid Deposition at High Elevation Sites*, 1988, 309 - 320.
- Tesař, M.: Cloud and fog water deposition in the Šumava Mts. (Czech Republic). A model estimate of water flux and deposition of chemical compounds to mountainous spruce stand. *Acta Universitatis Carolinae Geologica* **37**, 1993, 57 – 72
- Tesař, M., Eliáš, V., Šír, M.: Preliminary results of characterization of cloud and fog water in the mountains of Southern and Northern Bohemia. *J. Hydrol. hydromech.*, **43** (6), 1995, 412 – 426.
- Tesař, M., Šír, M., Fottová, D.: Cloud and fog water deposition: Long-term monitoring in the Šumava Mts. (Southern Bohemia, Czech Republic). In: *Proceedings Conference on Catchment Hydrological and Biochemical Processes in Changing Environment*, Liblice September 22 - 24, 1998, Czech Republic, Eds.: Bucek, J., Šír, M., Tesař, M., 1998, 169 - 172.
- Weathers, K.C., Likens, G.E., Bormann, F.H., Bicknell, S.H., Bormann, B.T., Daube, B.C., Eaton, J.S., Galloway, J.N., Keene, W.C., Kimball, K.D., McDowell, W.H., Siccoma, T.G., Smiley, D., Tarrant R.A.: Cloud water chemistry from ten sites in North America. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 1988, 1018 - 1026.

VLIV VLHKOSTI VZDUCHU NA VELIKOSTNÍ DISTRIBUCI ATMOSFÉRICKÝCH AEROSOLŮ

J. SCHWARZ

Ústav chemických procesů, AV ČR, Rozvojová 135, 16502 Praha 6- Suchdol

ÚVOD

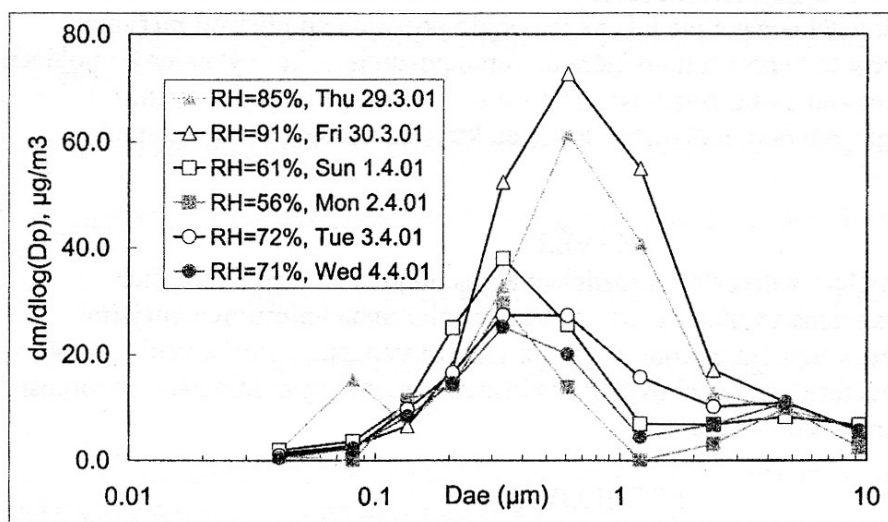
Měření koncentrace atmosférických aerosolů je v současné době předmětem zvýšeného zájmu jak ve venkovním tak i ve vnitřním ovzduší. Důvodem jsou jak zdravotní důsledky spojené se zvýšenou koncentrací aerosolů, tak vliv aerosolů na tvorbu mraků a zároveň i jejich přímý i nepřímý vliv na tepelnou bilanci Země. Pro kvantifikaci všech účinků je potřebné znát i jejich velikostní rozdělení. Je dobře známo, že atmosférické aerosolové částice jsou většinou hygroskopické a tudíž, že se mění obsah vody v nich a tedy i jejich velikost v závislosti na okolní vlhkosti. Tato skutečnost bude ilustrována pomocí našich výsledků, které jsme v posledních letech získali při různých měřeních Bernerovým nízkotlakým kaskádním impaktorem.

POPIS EXPERIMENTU

Bernerův kaskádní impaktor dělí částice do deseti velikostních frakcí v rozmezí od 25 nm do 10 μm . Během odběru je impaktor na vstupu opatřen odběrovou hlavou, která zajišťuje mezní velikost částic vstupujících do impaktoru asi 15 μm . Doba odběru je obvykle 24 hodin, průtok impaktorem je 25 l/min. Kvůli omezení možné resuspenze již deponovaných částic jsou depoziční podložky pokryty vrstvičkou tuku, v našem případě Apiesonu L. Při všech dále uvedených experimentech byly zároveň měřeny běžné meteorologické parametry, jako jsou teplota, tlak, vlhkost vzduchu a rychlost a směr větru.

VÝSLEDKY

Srovnány zde jsou zejména výsledky ze dvou měřicích kampaní. První měření probíhalo na

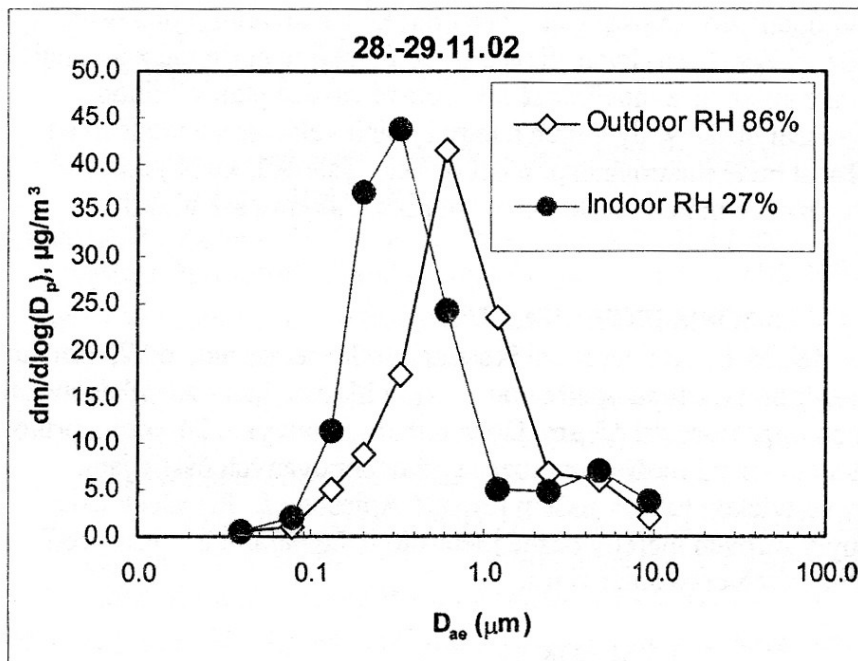


jaře 2001 na meteorologické stanici v Libuši. Na obr. 1 jsou ukázány naměřené hmotnostní velikostní distribuce pro některé dny. Je zde vidět nápadná závislost polohy akumulčního módu na průměrné relativní vlhkosti pro dobu měření. Zatímco pro relativní vlhkosti okolo 60% je poloha maxima

Obr. 1: Hmotnostní distribuce velikosti aerosolů Libuš, 2001

akumulačního módu kolem 0,3-0,4 μm , pro vlhkosti okolo 70% u 0,5 μm u vlhkostí blízko 90% je maximum posunuto až asi 0,7 μm . Při takto vysokých vlhkostech se zdá, že akumulční mód může zasahovat až nad 2,5 μm a ovlivňovat tak i množství takzvané hrubé frakce v rozmezí od 2,5 do 10 μm .

Druhé měření, na kterém budeme ilustrovat vliv vlhkosti probíhalo na podzim 2002 v Praze Suchdole v aerálu ÚChP. Jeho primárním účelem bylo měření vztahu mezi venkovním a vnitřním aerosolem kvůli kvantifikace celkové expozice lidí ve vztahu k aerosolům v rámci projektu 5. rámcového programu „URBAN AEROSOL“. Zde bylo našimi impaktory provedeno 7 paralelních odběrů dvěma impaktory. Jeden odebíral aerosol uvnitř při teplotě a vlhkosti v místnosti, druhý vzorkoval venkovní aerosol při okolní teplotě a vlhkosti. Obecně byly impaktory naměřeny o něco nižší koncentrace uvnitř, pokud tam nebyl nějaký významný zdroj. Podíváme-li se na typické výsledky na obr. 2, vidíme ale posun ve pozici akumulčního módu. Ačkoliv nelze zcela vyloučit vliv depozice větších částic při transportu do a pobytu v



místnosti jsme přesvědčeni, že hlavním faktorem je změna vlhkosti mezi venkovním prostředím a vnitřkem místnosti. Pro ukázaný experiment byla vlhkost uvnitř 27% a venku 86%. Posun ve velikosti (v uvedeném příkladu z 0,7 na 0,3 μm) byl zcela systematický ve všech experimentech. Pro vliv vlhkosti navíc mluví většinou malý rozdíl v Obr. 2: Velikostní distribuce ve vnějším a vnitřní prostředí.

celkově naměřené hmotnostní koncentraci. Pro stejnou hmotnost by při zmenšení částic na poloviční průměr byl potřeba jejich 8 krát větší počet a nic takového nebylo pozorováno přístroji měřícími početní koncentraci aerosolů během tohoto měření. Tento posun je velmi významný z pohledu modelování chování aerosolů uvnitř místností, protože menší částice mají jiné rychlosti depozice oproti částicím s původní velikostní distribucí, která se nachází ve venkovním prostředí.

ZÁVĚR

Vlhkost vzduchu je při měření velikostního rozdělení aerosolů jeden z nejdůležitějších parametrů. Její vliv je zejména významný pro studium vztahů mezi vnitřními a vnějšími aerosoly, kdy se zejména v topném období velmi liší vlhkost vzduchu uvnitř a venku. Vliv vlhkosti při měření atmosférických venkovních i vnitřních aerosolů vyžaduje další pozornost a měl by být předmětem dalšího studia.

PODĚKOVÁNÍ

Děkujeme za podporu grantů GA ČR č. 205/03/1560 a EVK4-CT-2000-00018 URBAN AEROSOL, které umožnily tuto studii.

MONITORING PEVNÝCH ČÁSTIC V OVZDUŠÍ NA STANICI GAW A EMEP KOŠETICE

J. ČECH

Observatoř Košetice

Observatoř Košetice byla založena jako stanice specializovaná na zabezpečení účasti České republiky v mezinárodních programech monitoringu kvality přírodního prostředí. V současné době jsou na observatoři realizována měření pro potřebu následujících mezinárodních programů :

- EMEP-EHK (Kooperativní program monitorování a vyhodnocování dálkového přenosu znečištění ovzduší v Evropě)
- GAW-SMO/OSN (Globální sledování atmosféry)
- ICP-IM- EHK (Integrovaný monitoring)

Observatoř je součástí monitorovacích sítí ČHMÚ jak v úseku ochrany ovzduší (automatický imisní monitoring, manuální síť měření kvality ovzduší a srážek), tak meteorologie (profesionální synoptická, klimatologická, radiační) a je rovněž zapojena v národních programech vícesložkového monitoringu (GEOMON, TOCOEN). V rámci integrovaného monitoringu jsou prováděna měření chemismu povrchové vody a biologických objektů.

Observatoř je charakterizována následujícími geografickými souřadnicemi:

- 49°35' severní šířky
- 15°05' východní délky
- nadmořská výška 534 m

Monitoring pevných částic v ovzduší je v současné době na stanici Košetice prováděn takto:

- automatický imisní monitoring - odběr PM10 kontinuální, přístroj Thermo ESM
- manuální síť – paralelní odběr PM10, 24 hodin, každý 2. den, 2 přístroje FH 95 SEQ
 - odběr PM2,5, 24 hodin, každý 2. den, přístroj Leckel SEQ 47/50
 - odběr PAH, 24 hodin, každý 3. den, přístroj FH 95 KF

Do minulého roku byl monitoring pevných částic v manuální síti realizován přístrojem MARA pro odběr složky prашného aerosolu.

V rámci odběru PM10 v manuální síti byla v nedávné době na stanici Košetice uskutečněna roční EMEP kampaň EC/OC.

Odběry PM_{2,5} a PAH jsou v zahajovacím režimu s počátkem od letošního léta.

Odběr PM₁₀ v manuální síti využívá střídavě dva typy odběrových filtrů.

Prezentovaná data jsou výstupy automatického i manuálního monitoringu složky PM₁₀ a předběžných částečných výsledků z EMEP kampaně EC/OC na pozad'ové stanici Košetice.

APLIKACE DIFÚZNÍHO DENUDERU PRO ODSTRANĚNÍ ARTEFAKTŮ PŘI VZORKOVÁNÍ UHLÍKATÝCH AEROSOLŮ

P. MIKUŠKA¹, Z. VEČEŘA¹, A. BROŠKOVIČOVÁ¹, W. MAENHAUT², X. CHI²

¹ Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky, Veveří 97, 61142 Brno

² Department of Analytical Chemistry, Institute for Nuclear Sciences, Ghent University, Proeftuinstraat 86, Gent, B-9000, Belgium

ÚVOD

Atmosférické aerosoly hrají důležitou roli při různých environmentálních problémech¹ a byla potvrzena korelace mezi zvýšenou úmrtností obyvatelstva a koncentrací aerosolů².

V posledním období je věnována zvýšená pozornost především uhlíkatým aerosolům (carbonaceous aerosols), které obsahují organicky vázaný uhlík (OC), elementární uhlík (EC), ale také uhlíčitanu, které však v dalším textu neuvažujeme. Přestože uhlíkatý aerosol tvoří 30-60 % celkové hmoty jemné frakce atmosférického aerosolu, jeho složení a mechanismy vzniku nejsou doposud dobře vysvětleny. Jedním z hlavních důvodů je skutečnost, že při vzorkování uhlíkatých aerosolů (dnes převážně na filtry) se může měnit rovnovážný poměr sloučenin vyskytujících se současně jak v plynné, tak v aerosolové fázi. Změny rovnovážného poměru se navenek projevují jako kladné a záporné artefakty vzorkování^{1,3}. Pozitivní artefakty jsou důsledkem adsorpce plynných organických sloučenin na filtračním materiálu nebo na již zachycených aerosolech, zatímco záporné artefakty jsou způsobeny odpařováním organických sloučenin z aerosolů již zachycených na filtru. Složení zachycených organických sloučenin může být navíc ovlivněno chemickými reakcemi s oxidanty (O₃, NO₂, PAN, radikály atd) vyskytujícími se ve vzduchu, který je prosáván přes odběrové zařízení během vzorkování.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Anulární difúzní denuder se skládá z vnější ocelové trubky (430 mm délka × 48 mm I.D. × 51 mm O.D), ve které jsou umístěny 2 sousední trubky (s průměrem 42 mm a 36 mm) z měděné sítky tvořící mezikruží s šířkou šterbiny 3 mm. Prostor uvnitř vnitřní měděné trubky a prostor mezi vnější měděnou trubkou a ocelovou trubkou je vyplněn vrstvou sorbentu. Průtoková rychlost vzduchu přes denuder je 16,6 l/min.

Účinnost denuderu při odstranění oxidantů a plynných organických sloučenin byla testována prostřednictvím řady modelových sloučenin: ozón, NO₂, monoterpeny, alkány, BTX a aceton. Průchod částic přes denuder byl vyhodnocován pomocí aerosolového spektrometru Welas 2000 (Palas, Německo) nebo Elektrického aerosolového analyzátoru (TSI, model 3030). Jako zdroj standardního aerosolu sloužil laboratorní generátor nebo monodispersní aerosolový generátor MAG-2010 (Palas, Německo). Obsah OC/EC na filtrech byl analyzován pomocí termo-optické metody⁴.

VÝSLEDKY

Vliv oxidantů a pozitivní artefakty při odběru uhlíkatých aerosolů lze odstranit použitím difúzního denuderu, který je předřazen filtru, na kterém jsou aerosoly vzorkovány. Denuder odstraní z analyzovaného vzduchu všechny oxidanty a organické sloučeniny nacházející se v plynné fázi, zatímco aerosolové částice projdou denuderem beze změny a jsou zachyceny na filtru, který je umístěn v sérii za denuderem.

V rámci projektu bylo studováno několik odlišných typů difúzních denuderů v kombinaci s různými aktivními vrstvami, tj. adsorbenty, absorpčními kapalinami a sorbenty pokrytými různými reagenty nebo chromatografickými stacionárními fázemi, podrobnější výsledky budou presentovány. Pro další experimenty byl zvolen anulární denuder, pro dosažení dostatečné účinnosti jsou používány 2 denudery v sérii. Při odstranění atmosférických oxidantů jsou nejvhodnější Na_2SO_3 nebo KI na molekulovém sítu, aktivní uhlí je optimální pro záchyt plynných organických sloučenin (viz Tabulka).

Tabulka: Srovnání účinnosti záchytu modelových sloučenin pro vybrané aktivní vrstvy

Modelová sloučenina	účinnost záchytu (%)		
	KI	Na_2SO_3	aktivní uhlí
NO_2	99.7	99.8	99.5
O_3	99.5	99.5	98.9
Monoterpeny	--	--	> 99
Alkány ($\text{C}_8\text{-C}_{10}$)	--	--	> 99
BTX	--	--	> 95
Aceton	--	--	> 90

Laboratorní studií bylo ověřeno, že kapacita aktivní vrstvy pro sloučeniny uvedené v tabulce je dostatečná pro záchyt koncentrací desítek ppm (v/v) s uvedenou účinností po dobu minimálně 2 týdnů. Kromě záchytu plynných sloučenin byly v anulárním denuderu sledovány i ztráty aerosolových částic při jejich průchodu přes denuder, výsledky budou presentovány.

Účinnost anulárního denuderu při eliminaci artefaktů byla testována během vzorkování různých typů aerosolů. Koncentrace organického uhlíku na filtrech vzorkovaných bez denuderu byla o 12-33% vyšší než koncentrace OC na filtrech umístěných v sérii za denudery, podrobnější výsledky budou presentovány.

ZÁVĚR

Aplikace anulárního difúzního denuderu je vhodná pro odstranění pozitivních artefaktů a interference oxidantů při vzorkování organických aerosolů na filtr umístěný v sérii za denuderem. Vyvinutá metoda je kompatibilní s odběrem aerosolů na křemenném filtru o průměru 47-mm při průtokové rychlosti 16,6 l/min.

Tato práce byla podporována grantem č. 526/03/1182 z GA ČR, Grantovou agenturou Akademie věd ČR v rámci projektu IAA4031105 a grantem č. EV/02/11A a BL/02/CR01 od Belgického federálního úřadu pro vědecké, technické a kulturní záležitosti (OSTS).

LITERATURA

1. Jacobson M. C., Hansson H. C., Noone K. J., Charlson R. J. (2000). *Rev. Geophys.* **38**, 267-294.
2. Dockery D. W., Pope C. A. III, Xu X., Spengler J. D., Ware J. H., Fay M. E., Ferris B. G., Jr., Speizer F. E. (1993). *N. Engl. J. Med.* **329**, 1753-1759.
3. Turpin B. J., Saxena P., Andrews E. (2000). *Atmos. Environ.* **34**, 2983-3013.
4. Birch, M.E. and R.A. Cary (1996). *Aerosol Sci. Technol.* **25**, 221-241.

SROVNÁNÍ RŮZNÝCH TYPŮ ODBĚROVÝCH ZAŘÍZENÍ A MEDIÍ PŘI ANALÝZE AEROSOLŮ, POHLED Z HLEDISKA ANALÝZ NA INTOVÝCH SVAZCÍCH

V.HAVRÁNEK, V.VOSEČEK

Ústav jaderné fyziky AVČR, 250 68 Řež u Prahy

Klíčová slova: Analýzy PIXE, PIGE, RBS, PESA, aerosoly-analýza, aerosoly-odběr

Volba vhodného typu odběrového zařízení a odběrového média hraje důležitou roli při plánování odběrových experimentů. V následujícím příspěvku se budeme věnovat výhodám a nevýhodám některých odběrových zařízení a zvoleným membránovým filtrům nebo pevným podložkám při odběru atmosférických aerosolů z hlediska následné analýzy pomocí urychlených iontů. Zvolení vhodného média i odběrového zařízení většinou přímo ovlivní množství analyzovatelných prvků ve zkoumaném vzorku aerosolu, použitelnost jednotlivých metod, nejistotu stanovených koncentrací i velikostního rozložení aerosolových částic.

Analýzy PIXE (Particle Induced X-ray emission), PIGE (Particle Induced gamma-ray emission), RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) a PESA (Proton Elastic Scattering analysis) jsou založeny na interakci urychlených iontů s materiálem vzorku a umožňují stanovit prvkové složení vzorku, tloušťku deponované vrstvy a metodou RBS v některých případech také hloubkové profily prvků. Metoda PIXE bývá v analýzách aerosolů primární a s její pomocí lze kvantitativně stanovit prvky z atomovým číslem 11-13 a více (od Na-Al), pokud se ve vzorku nacházejí s koncentrací převyšující mez stanovitelnosti. Metoda PIGE je vodná pro stanovení lehkých prvků převážně Li, B, F, Na, Al, (s nižší citlivostí také Mg, P,). Metodou RBS lze stanovit především matricové majoritní prvky jako jsou C, N, O a dále je tato metoda v některých případech vhodná pro stanovení tloušťky deponované vrstvy nebo ke stanovení koncentračních profilů prvků v depozitu. Metodou PESA lze stanovit celkový obsah vodíku ve vzorku pokud je aerosol odebrán na tenkou podložku neobsahující vodík (například membránové teflonové filtry - stretched teflon) [1] (v této práci 3 μ m), nebo na velmi tenkou a homogenní mylarovou podložku [2] (zde 480 μ g/cm²).

Obecně tloušťka podložky a její složení jsou velmi důležité pro dosažení nízkých detekčních limitů. Samotná tloušťka ovlivňuje výšku spektrálního pozadí od brzdného záření sekundárních elektronů v metodě PIXE (hlavní složka pozadí v nízko-energetické části spektra) [3]. V případě použití teflonového filtru se ze zvyšující se energií protonového svazku velmi nepříjemně zvyšuje pozadí ve vysoko-energetické části spektra PIXE způsobené rozptylem vysoko-energetických fotonů z jaderných reakcí na fluoru. Při použití teflonového filtru je proto třeba dbát aby byl co nejtenčí. Výhodou teflonového filtru je možnost jednoduše stanovit obsah celkového vodíku (metodou PESA) a kyslíku (metodou RBS) v odebraném vzorku aerosolu. Další důležitou charakteristikou použitých membránových filtrů nebo podložek je jejich čistota (nízká hodnota slepého pokusu). Například některé membránové filtry Nuclepore obsahují zvýšený obsah Cr a Br, což často komplikuje, nebo i zcela znemožňuje stanovit tyto prvky v deponovaném aerosolu.

Dalším důležitým parametrem je celkové množství odebraného aerosolu a jeho rozložení na odběrové podložce. V běžné praxi se používá iontový svazek o průřezu od jednotek milimetrů do jednoho centimetru. Menší svazek je potřebný především pro malé vzorky jako jsou jednotlivé skvrny depozitu z Bernerova nízkotlakého impaktoru (BLPI) [4]. Výhodou malého svazku jsou (při stejné dávce protonů a bodovém vzorku) lepší absolutní meze detekce, nevýhodou naopak vyšší tepelné a radiační namáhání vzorku. Větší svazek naopak méně

zatěžuje vzorek a pro větší plochy depozitu snižuje nejistotu stanovení jednotlivých prvků danou případnou nehomogenitou aerosolového depozitu. Podstatným parametrem při odběru vzorků je také celkové množství odebraného aerosolu a s ním související celková tloušťka aerosolového depozitu. Ta závisí na objemové koncentraci aerosolu v odběrovém místě, množství vzduchu prosávaného odběrovým zařízením, délce odběru a ploše depozitu. Při větším množství odebraného aerosolu může dojít k zahlcení a ucpání membránového filtru nebo k opadávání již deponovaného aerosolu. Obojí má nepříznivý vliv na výsledné změřené koncentrace nebo stanovené velikostní distribuce a měli bychom se těmito situacím snažit předejít vhodným odběrovým plánem. Malé množství odebraného aerosolu může naopak způsobit nemožnost stanovení méně zastoupených prvků. Pokud je skutečná nebo zdánlivá tloušťka depozitu (případě prolínání depozitu do filtru - např. nitrocelulosové filtry, nebo v případě efektů velikosti aerosolových částic) větší než asi 0.5mg/cm² musíme hlavně v metodě PIXE ale i v PIGE uvažovat vliv tloušťky depozitu na změřené koncentrace. Pro korekce na efektivní tloušťku depozitu v metodě PIXE používáme v naší laboratoři model ekvivalentní tloušťky vrstvy ELT [5].

Významný vliv může mít také geometrie depozitu. Především některé impaktory jako např. Small Deposit Impactor (SDI) [6] jsou speciálně konstruované pro následné analýzy na svazcích urychlených iontů, tak že celý aerosolový depozit je soustředěn na dostatečně malé ploše, aby jej bylo možno celý pokrýt omezenými rozměry iontového svazku. Ve srovnání s impaktorem BLPI, kde je většinou možné analyzovat pouze jednu z mnoha skvrn depozitu, to přináší značné zlepšení detekčních limitů a tím i rozšíření počtu analyzovatelných prvků.

Omezený rozsah příspěvku nemožňuje podrobnější rozbor dané problematiky, ale i z těchto několika poznámek je zřejmé jak důležitou roli v každém experimentu hraje vhodně zvolený způsob odběru aerosolových vzorků s přihlédnutím na možnosti odběrových zařízení, frekvence vzorkování, použitého odběrového média a následné analýzy.

[1] D.D.Cohen, J.T.Noorman, D.B.Garton, E.Stelcer, G.M.Bailey and E.P.Johnson, Chemical analysis of fine aerosol particles within 200 Km of Sydney: introduction to the ASP study, Clean Air / February 1993, Vol 27/1, 15-21

[2] G.Bench, P.G.Grant, D.Ueda, S.S.Cliff, K.D.Perry and T.A.Cahill, The Use of STIM and PESA to Respectively Measure Profiles of Aerosol Mass and Hydrogen Content Across Mylar Rotating Drug Impactor Samples, Aerosol Science and Technology Vol 36/5, May 2002

[3] S.A.E.Johansson and J.L.Campbell, PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis, John Willey & Sons, 1988

[4] A.Berner, C.Lürzer, Mass Size Distribution of Traffic Aerosol at Vienna, J.Phys. Chem. 84, 2079-2083, 1980

[5] V.Havránek, J.Kučera, J.Horáková, V.Voseček, J.Smolík, J.Schwarz and I.Sýkorová, Matrix Effects in PIXE Analysis of Aerosols and Ashes, Biological Trace Element Research 71-72, 431-442, 1999

[6] W.Maenhaut,R.E.Hillamo, T.Makela, A new cascade impactor for aerosol sampling with subsequent PIXE analysis. Nucl Instr. and Meth. B109/110, 482-487, 1996

PERSONAL MONITORING OF PM₁₀ MASS CONCENTRATION DURING COMMUTING IN THE PRAGUE UNDERGROUND

M. BRANIŠ

Institute for Environmental Studies, Faculty of Science Charles University in Prague

Keywords: Personal exposure, PM₁₀, underground transport, urban air

INTRODUCTION

Several studies have pointed out that traffic is an important and spreading source of air pollution (Mayer, 1999; Fenger, 1999; Colville et al., 2001; Hitchins et al., 2000; Fischer et al., 2000; Roorda-Knape et al., 1998; and others). Health effects of exposure to traffic-related air pollution have also been widely demonstrated (e.g. HMSO, 1995). There are, however, means of transport, which are perceived as „clean“ and low polluting sources, such as trams and underground systems. Their direct (technology based) emissions are close to zero and commuters consider the inside spaces as clear. Nevertheless, indoor air in various microenvironments of transportation systems (cars, busses, metro trains, trams etc.) can be influenced by a variety of pollution sources. The aim of this study was to ascertain aerosol concentrations (PM₁₀ fraction) inside underground trains and compare this type of environment with other ones to which a commuter may be exposed during his/her everyday way from home to work and vice versa.

METHODS

A simple real-time laser photometric device - Dusttrak (TSI) portable aerosol monitor - was used to measure the PM₁₀ concentration (the outcome of the instrument is given in aerosol mass concentration).

All samples were collected at respiratory level at about 160 cm above ground. The monitor was placed in a back-pack and carried by the commuting person. The integration time of measurements was 1 minute.

Samples were taken during a journey to work and back. All samples were taken on the same fixed route: in the apartment before leaving for work – during outdoor journey to the underground station – in the ground-level and underground spaces of the underground station – inside the underground coach (line A) – in the underground spaces of the intersection of two underground lines – inside the underground coach (line B) – underground spaces and ground level spaces of the underground station – during outdoor journey to the office – in the office after entering the building and vice versa. The whole route lasted about 40 minutes, similarly for both directions. Sampling was only undertaken on weekdays.

The instrument was switched on indoors at least 5 minutes before leaving. At the same time recording of a simple diary started. Data points corresponding to handling with the back-pack were not included in the final data analysis.

The data obtained were divided for statistical analysis into four types of micro-environments: (i) indoor environment (flat and office), (ii) outdoor environment, (iii) metro station spaces (vestibules, platforms and escalators of both lines A and B), and (iv) inside the metro trains (both lines A and B). So far, altogether 63 journeys were performed of which 19 are presented in this study.

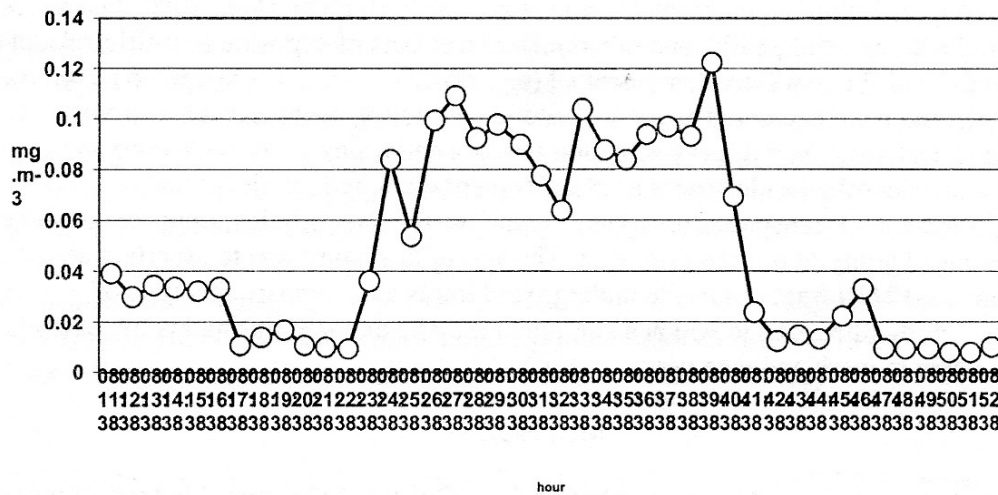
RESULTS

Average time spent on the route was 40.6 minutes, including the five minutes before leaving the indoor environment (home or office). From the 19 routes involved (a sum of 764

measuring minutes) 24.5% was spent in indoor environment, 31% outdoors, 16.7% inside the underground train and 27.7% in the underground space of the metro (escalators, corridors, platforms). Whole-route PM10 average, median, maximum and minimum respectively reached $68.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $66.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $213 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $4\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

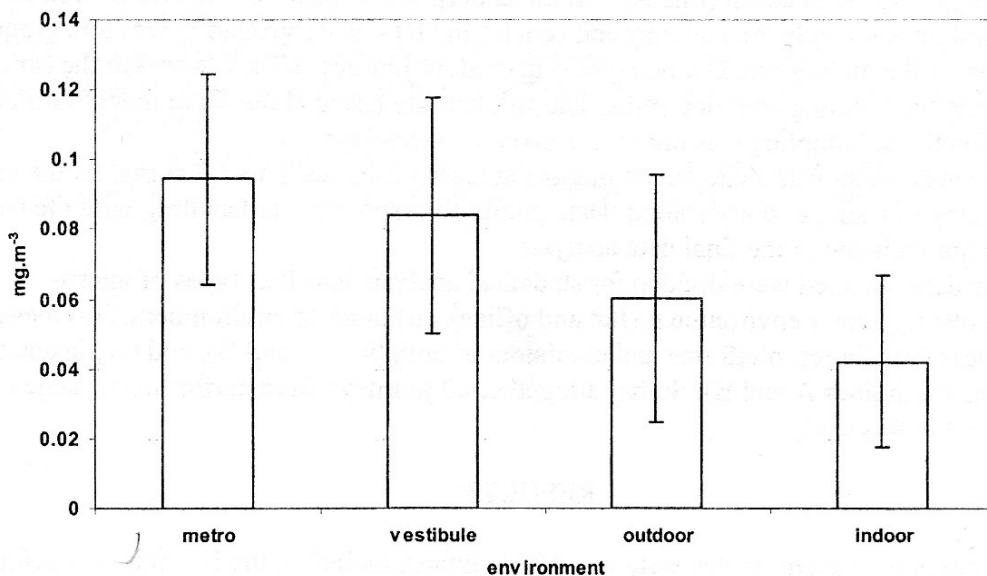
A typical concentration profile of one journey is given on Fig. 1. Lowest concentrations (shown on the both ends of the curve) are characteristic for indoor office or household environment. The two peaks in the middle of the curve represent two parts of the journey passed inside the metro trains (line A and line B) separated by lower concentration during transfer in the intersection station.

Fig. 1: Journey on 7 October 2003 (morning)



Comparison of the four different types of microenvironments revealed that the highest PM10 mass concentration was recorded inside the metro trains, the second highest in the underground spaces of stations followed by outdoor environment. The lowest concentrations were obtained for the indoor environment (see fig 2).

Fig. 2: Average PM₁₀ concentration in the Prague underground



DISCUSSION AND CONCLUSIONS

As was shown in previous studies, transport microenvironments are spaces with seemingly elevated concentrations of aerosol (Leutwyler et al., 2002; Chan et al, 1999; Mukherjee et al., 2003; Pfeifer et al., 1999; Chan et al., 2002; Gee and Raper, 1999). Detailed works of Johansson and Johansson (2002) and Adams et al. (2001) revealed that on underground platforms and inside metro trains the concentrations of particles (PM₁₀ and PM_{2.5}) are considerably higher than in other environments on the route to/from the transport mean. Similarly in our preliminary research the PM₁₀ concentrations were on average higher inside the trains and also in the underground spaces (platforms, corridors, escalators). Further research into detailed specification and characteristic of the transport microenvironment particulate pollution is needed because as was suggested by Sitzmann et al., 1999, emission of different fractions of aerosol may be related to different sources of the underground transport system (e.g. resuspension due to fast moving trains, movement of people, sparks from break use, maintenance etc.).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports grant at the Faculty of Science, Charles University in Prague, No. MSM 131007.

REFERENCES

- Adams, H.S., Nieuwenhuijsen, M.J. Colvile, R.N., McMullen, M.A.S., Khandelwal, P. (2001) Fine particle (PM_{2.5}) personal exposure levels in transport microenvironments, London UK. *Sci Tot. Environ.* 279: 29-44
- Colvile, R.N., Hutchinson, E.J., Mindel, J.S., Warren, J.S. (2001) The transport sector as a source of air pollution. *Atmos. Environ.* 35: 1537-1565.
- Chan, L.Y., Chan, C.Y., Quin, Y. (1999) The effect of commuting microenvironment on commuter exposures to vehicular emission in Hong Kong. *Atmos. Environ.* 33: 1777-1787
- Chan, L.Y., Lau, W.L., Zou, S.C., Cao, Z.X., Lai, S.C. (2002) Exposure level of carbon monoxide and respirable suspended particulate in public transportation modes while commuting in urban area of Guangzhou, China. *Atmos. Environ.* 36: 5831-5840.
- Fenger, J. (1999) Urban air quality. *Atmos Environ.* 33: 4877-4900
- Fischer, P.H., Hoek, G., Van Reeuwijk, H., Briggs, D.J., Lebret, E., Wijnen, J.H., Kingham, S., Elliot, P.E. (2000) Traffic-related differences in outdoor and indoor concentrations of particles and volatile organic compounds in Amsterdam. *Atmos. Environ.* 34: 3713-3722.
- Gee, I.L., Raper, D.W. (1999) Commuter exposure to respirable particles inside buses and bicycle. *Sci. Tot. Environ.* 235: 403-405
- Hitchins, J., Morawska, L., Wolf, R., Gilbert, D. (2000) Concentrations of submicrometer particles from vehicle emissions near major road. *Atmos. Environ.* 34: 51-59
- HMSO (1995) Committee on medical effects of air pollutants, Asthma and outdoor air pollution. London, HMSO, 1995.
- Johansson, CH., Johansson, P.-A. (2003) Particulate matter in the underground of Stockholm. *Atmos. Environ.* 37: 3-9
- Leutwyler, M., Siegmann, K., Monn, CH. (2002) Suspended particulate matter in railway coaches. *Atmos. Environ.* 36: 1-7
- Mayer, H. (1999) Air pollution in cities. *Atmos Environ.* 33: 4029-4037
- Mukherjee A.K. Bhattacharya, S.K., Ahmed, S., Roy, S.K., Roychowdhury, A., Sen., S. (2003) Exposure of drivers and conductors to noise, heat, dust and volatile organic compounds in the state transport special busses of Kolkata city. *Transportation Res. Part D* 8:11-19

- Pfeifer, G.D., Harrison, R.M., Lynam, D.R., (1999) Personal exposure to airborne metals in London taxi drivers and office workers in 1995 and 1996. *Sci. Tot. Environ.* 235: 253-260
- Roodrda-Knape, M.C. Janssen, N.A.H., De Hartog, J.J., Van Vliet, P.H.N., Harssema, H., Brunekreef, B. (1998) Air pollution from traffic city districts near major motorways. *Atmos. Environ.* 32(11) 1921-1930
- Sitzmann, B., Kendal, M., Williams, I. (1999) Characterization of airborne particles in London by computer-controlled scanning electron microscopy. *Sci. Tot. Environ.* 241: 63-73

CHOVÁNÍ STOPOVÝCH PRVKŮ BĚHEM FLUIDNÍHO SPALOVÁNÍ HNĚDÉHO UHLÍ

L. DŽUMBOVÁ¹, J. SMOLÍK¹, J. SCHWARZ¹, J. LIETNER², I. SÝKOROVÁ³,
V. HAVRÁNEK⁴, J. KUČERA⁴

¹Ústav chemických procesů AV ČR, Praha, Česká republika

²Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, Česká republika

³Ústav struktury a mechaniky hornin, Praha, Česká republika

⁴Ústav jaderné fyziky AV ČR, Řež u Prahy, Česká republika

Klíčová slova: fluidní spalování, rovnovážná analýza, distribuce stopových prvků

ÚVOD

Při spalování fosilních paliv jsou vedle plynných polutantů uvolňovány do ovzduší také částice aerosolu, jenž mohou být obohaceny řadou toxických stopových prvků. Cílem této práce bylo objasnit chování As, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Sb, Ti, V a Zn a to jak pomocí experimentů, tak na základě teoretických předpovědí, založených na rovnovážné analýze spalovacího systému. Pro rovnovážnou analýzu jsme použily dva modely: model reaktoru a model hořící částice. Ze srovnání modelů a experimentů vyplynulo, že model hořící částice odpovídá lépe experimentálně získaným datům.

EXPERIMENTY

Jako palivo jsme použili hnědé uhlí z povrchového dolu Bílina ze Severočeské hnědouhelné pánve. Proximativní, ultimativní a silikátová analýza spalovaného uhlí jsou uvedeny v tabulkách 1-3, koncentrace sledovaných stopových prvků v uhlí jsou zapsány v tabulce 4.

Tab. 1: Proximativní analýza uhlí Bílina

W ^a (%)	A ^d (%)	S _t ^d (%)	Q _s ^{daf} (MJ/kg)	V ^{daf} (%)
16,84	15,38	0,90	29,72	50,24

Tab. 2: Ultimativní analýza uhlí Bílina

C ^{daf} (%)	H ^{daf} (%)	N ^{daf} (%)	S _o ^{daf} (%)	O ^{daf} (%)
70,66	5,37	0,90	0,61	22,46

Tab. 3: Silikátová analýza uhlí Bílina (%)

Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
36,22	2,49	4,17	0,81	1,11	0,02	1,23	0,18	49,60	2,98

Tab. 4: Koncentrace stopových prvků v uhlí

As	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Sb	V	Zn
2,3	9,4	49,1	5,7	0,07	38,1	0,2	132,7	19,4

Experimenty byly prováděny v poloprovodním atmosférickém fluidním reaktoru s tepelnou kapacitou 100 kW, kde jako materiál fluidního lože sloužil sklářský písek. Za reaktorem následoval horký cyklon, ekonomizér a studený cyklon, který separoval částice větší než 5 μm. Menší částice byly separovány za studeným cyklonem pomocí nízkotlakého impaktoru BLPI 25/0,018/2. Rychlost dávkování uhlí byla 10,9 kg/h, vzduch byl přiváděn rychlostí 98,5 Nm³/h. Střední teplota ve fluidním loži byla 900 °C, v uklidňující zóně 750 °C, v horkém cyklonu 650 °C, studeném cyklonu 300 °C a

jemný úletový popílek byl vzorkován při teplotě 140 °C. Koncentrace stopových prvků v popelu z kotle, hrubém úletovém popílku zachyceném pomocí studeného cyklonu a v jemných frakcích separovaných impaktorem byla zjišťována pomocí metod INAA a PIXE. Množství rtuti bylo ve vzorcích popela z kotle a hrubém úletovém popílku stanovováno pomocí AAS.

ROVNOVÁŽNÁ ANALÝZA

K odhadu rozdělení prvků mezi jednotlivé emisní proudy byla použita celková rovnovážná analýza, založená na minimalizaci Gibbsovy energie systému na množině bodů, které odpovídají rovnicím látkové bilance. Jednalo se tedy o výpočet chemické rovnováhy uzavřeného systému, při konstantní teplotě a tlaku a při daném počátečním složení systému. V systému bylo zahrnuto 261 plyných složek a 441 pevných a kapalných sloučenin tvořených hlavními prvky (C, H, N, O, S), popelotvornými prvky (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, Ti) a stopovými prvky (As, Cl, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Sb, V, Zn). Ve výpočtech byly uvažovány interakce stopových prvků s hlavními a popelotvornými prvky, stejně tak jako interakce mezi stopovými prvky navzájem. Pro model reaktoru byly výpočty prováděny v rozmezí teplot 400-1000 °C a tlak 1 atm. Vstupní složení odpovídalo experimentu. U modelu hořící částice byla rovnováha počítána v rozmezí teplot 900-1200 °C a tlaku 1 atm. Vstupní složení odpovídalo redukčnímu prostředí, které bylo charakterizováno procenty O₂ v rovnovážných spalných plynech (0; 0,2; 1 a 5 % O₂).

VÝSLEDKY

Arzén byl ochuzen v popelu z kotle a obohacen v hrubé i jemné frakci úletového popílku. Větší obohacení bylo zjištěno pro submikronové částice. Podle obou teoretických modelů by měl arzen zcela přejít do plynné fáze a to od teploty 900 °C. Při nižších teplotách by měl tvořit společně s hliníkem tuhý AlAsO₄, což by mohlo vysvětlovat jeho přítomnost v popelu z kotle. Pouze u modelu hořící částice při nejsilnějším redukčním prostředí (0 % O₂ ve spalínách) byl arzen v plynné fázi pro celý teplotní rozsah.

Kobalt byl ochuzen v popelu z kotle a částečně obohacen v úletových popílcích. Na základě obou modelů se kobalt nevypařuje, ale tvoří různé tuhé fáze s oxidy hliníku, chrómu a železa.

Chrom byl rovnoměrně rozdělen mezi všechny frakce popela. Podle předpovědi by se ani tento prvek neměl vypařovat. Měl by tvořit tuhé fáze s oxidy kobaltu, zinku a železa.

Měď byla ochuzena v popelu z kotle a obohacena v úletových popílcích. O něco větší obohacení bylo sledováno na submikronových částicích úletového popílku. Podle modelu reaktoru by se měď měla při teplotě 1000 °C lehce vypařovat ve formě chloridu. Model hořící částice (0,1; 2 ; 5 % O₂) předpověděl vypaření mědi téměř v celém teplotním rozsahu, také ve formě CuCl.

Rtuť byla podstatně ochuzena v popelu z kotle a hrubém úletovém popílku zachyceném pomocí studeného cyklonu. Velké obohacení bylo zjištěno na submikronových částicích úletového popílku. Na základě předpovědi obou modelů by měla rtuť opustit spalovací systém převážně v plynné fázi, ve formě elementární rtuti.

Nikl byl také rovnoměrně rozdělen mezi všechny frakce popela. Podle výpočtů by měl tvořit tuhé fáze převážně s oxidem železa.

Antimon byl ochuzen v popelu z kotle a značně obohacen v obou frakcích z impaktoru. Podle obou modelů by měl být antimon zcela přejít do plynné fáze a pak by mohl kondenzovat v chladnějších částech spalovací jednotky. To by vysvětlovalo jeho obohacení na submikronových částicích úletového popílku.

Vanad byl ochuzen v popelu z kotle a obohacen na částicích hrubého i jemného úletového popílku. Na základě výpočtů by se vanad neměl vypařovat, ale v závislosti na teplotě by měl tvořit tuhé fáze s oxidy železa a sodíku.

Zinek byl stejně jako chrom a nikl rovnoměrně rozdělen mezi všechny frakce popela. Podle teoretické předpovědi by zinek mohl za podmínek modelu hořící částice kompletně přejít v elementární formě do plynné fáze a následně pak kondenzovat v chladnějších místech systému.

PŘÍPRAVA ULTRAJEMNÝCH ČÁSTIC PYROLÝZOU, OXIDACÍ A HYDROLÝZOU ZIRKONIUM TERC-BUTOXIDU

P. MORAVEC¹, J. SMOLÍK¹, V.V. LEVDANSKY², H. KESKINEN³

¹Ústav chemických procesů AV ČR, 16502 Praha 6-Suchdol, Česká republika

²Heat and Mass Transfer Institute NASB, Minsk, 220072, Belarus

³Institute of Physics, Tampere University of Technology, Tampere, FIN-33101, Finland

Klíčová slova: nanočástice, chemická depozice par, ZrO₂

ÚVOD

Práškový ZrO₂ je keramický materiál s vysokou mechanickou a chemickou odolností (tvrzená keramika) a mimoto má také široké možnosti využití v optice a v přípravě tenkých vrstev. Lze jej připravit metodou sol-gel, rozprašováním vhodného prekurzoru do proudu horkého nosného plynu anebo chemickou depozicí par. V této práci je prezentována příprava ZrO₂ pyrolýzou, hydrolýzou a oxidací zirkonium terc-butoxidu (ZTBO).

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Částice byly připravovány ve skleněném trubkovém reaktoru o vnitřním průměru 27 mm a délce 55 cm. Proud čistého a vysušeného dusíku byl sycen parami ZTBO v elektricky vyhřívaném sytiči a po naředění dalším proudem dusíku byl veden do středu reaktoru přes vstupní trysku o vnitřním průměru 18 mm a délce 25 cm. V případě hydrolýzy byl proud ředícího dusíku sycen vodními parami při teplotě laboratoře, zatímco při oxidaci byl ředícím proudem suchý vzduch. Koaxiálně s tryskou byl přiváděn ke stěně reaktoru ještě jeden proud ředícího dusíku. Aerosol vygenerovaný v reaktoru byl na výstupu z reaktoru ochlazen smícháním s dalším proudem dusíku. Koncentrace a distribuce velikosti částic byla monitorována s použitím Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, *TSI model 3936*). Vzorke pro charakterizaci částic metodami Scanning/Transmission Electron Microscopy (SEM/TEM, *JEOL 2000 nebo JEOL 2010*), Selected Area Electron Diffraction (SAED) a Energy Dispersive Spectroscopy (EDS, *Noran Vantage*) byly deponovány na Cu mřížky pro transmisní elektronovou mikroskopii v elektrostatickém precipitátoru. Produkce částic a jejich vlastnosti byly zkoumány v závislosti na teplotě reaktoru (T_R), průtoku reaktorem (Q_R) a vstupní tryskou (Q_{CF} , podíl na celkovém průtoku reaktorem), koncentraci prekurzoru (c_{ZTBO}) a na způsobu rozkladu prekurzoru.

VÝSLEDKY A DISKUSE

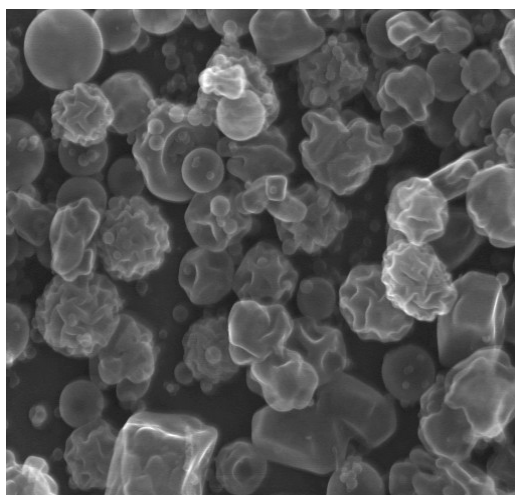
Při pyrolýze produkce částic i jejich velikost rostla podle očekávání s koncentrací prekurzoru. Závislost na průtoku reaktorem měla maximum mezi 500 a 600 cm³/min a rostoucí průtok vstupní tryskou v rozmezí 50-80% celkového průtoku měl za následek vzrůst koncentrace částic aniž by se měnila podstatně jejich velikost. Vliv teploty reaktoru v rozmezí 400-500°C měl poněkud překvapivě opačný efekt než koncentrace prekurzoru, čili s rostoucí teplotou vznikalo menší množství částic. Při oxidaci se množství ani velikost vyprodukovaných částic nijak výrazně nelišilo oproti těm, vygenerovaným při pyrolýze. Zato při hydrolýze byl počet vytvořených částic asi o řád nižší než v případě pyrolýzy nebo oxidace při jinak shodných experimentálních podmínkách.

Obrázky z rastrovacího i transmisního elektronového mikroskopu ukázaly, že morfologie částic je velmi rozmanitá. Především se ukázalo, že částice jsou polydisperzní, a to při všech třech chemických způsobech přípravy. Vzorke připravené pyrolýzou nebo oxidací obsahují kromě velkého množství nanočástic o průměru 10-30 nm i nezanebatelné množství velkých částic v submikronové oblasti velikostí. Zatímco malé částice jsou kulového tvaru nebo shluky kulových částic, velké částice mají

velmi rozmanitou morfologií, viz obr. 1. Kromě kulových částic s hladkým povrchem jsou tam také kulové částice se zvrásněným povrchem, dále částice nepravidelných hranatých tvarů. Porovnáním velikostí částic z mikroskopie a z měření SMPS zjistíme, že SMPS měřil v případě pyrolýzy nebo oxidace shluky několika primárních částic, zatímco v případě hydrolyzy převážně individuální částice. Analýza vzorků transmisní mikroskopii (tmavá pole) a elektronovou difrakcí ukázala, že částice připravené při teplotě 500°C mají do značné míry vyvinutou krystalickou strukturu. Jedná se o kubické ZrO₂. S klesající teplotou reaktoru množství krystalické fáze ve vzorcích klesá. Nicméně, ve vzorku částic připravených při teplotě 400°C byla vedle převládající fáze kubického ZrO₂ nalezena v jedné submikronové částici také fáze kubického ZrO. Částice připravené hydrolyzou obsahovaly méně krystalické fáze než ty, které byly připraveny pyrolýzou nebo oxidací.

Analýzy složení částic metodou EDS potvrdily výsledky krystalografie získané metodou SAED. Poměr atomů Zr/O byl u naprosté většiny částic blízký 1/2. Pouze u částice, která vykazovala krystalickou strukturu kubického ZrO byl tento poměr 1/1.

Tvorba částic submikronových velikostí a následná bimodalita distribuce velikosti částic je pravděpodobně způsobená katalytickým efektem skleněného povrchu reaktoru na rozklad prekurzoru (Bradley, 1989). Na tvorbě částic se tak zřejmě kromě homogenní reakce v objemu reaktoru (nanočástice) podílí také heterogenní reakce na povrchu reaktoru (submikronové částice).



Obrázek 1. SEM foto částic připravených hydrolyzou při $T_R=400^\circ\text{C}$, $c_{ZrO_2}=4.4 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $Q_R=600$ cm³/min, $Q_{CF}=60\%$, rozměr obrázku je 3.7x3.7 μm.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla provedena s podporou grantu č. 104/02/1079 GA ČR, dále s podporou TEKES (The National Technology Agency), Project. No. 1148/401/99, a s podporou Finské akademie věd. EDS analýzy a část TEM a SAED analýz provedla Doc. Minnamari Vippola, Institute of Material Science, Tampere University of Technology. SEM a část TEM a SAED analýz provedl Doc. Bohumil Smola, Fyzikální ústav MFF, Univerzita Karlova.

LITERATURA

Bradley, D. C. (1989). Metal alkoxides as precursors for electronic and chemical ceramic materials, *Chem. Rev.* **89**, 1317-1322.

A NEW THERMODYNAMIC MODEL OF SUPERCOOLED WATER FOR ATMOSPHERIC AEROSOL COMPUTATIONS

JAN HRUBÝ

Institute of Thermomechanics AS CR, Dolejškova 5, CZ-182 00 Prague 8

SUMMARY

A thermodynamic model of supercooled water was developed, giving a consistent explanation of the anomalous behavior of density, specific heat and surface tension of supercooled water. Water in its liquid and amorphous phases is approximated as a mixture of low density structure (LDS) and high density structure (HDS). Specific volume of LDS was approximated with volume of ice Ih. The most probable fraction of the HDS is obtained by minimizing the Gibbs free energy of the mixture. HDS has a higher enthalpy than LDS and mixed states are energetically unfavorable (large positive excess enthalpy). Five unknown parameters were obtained by fitting densities of supercooled, stable, and superheated water at atmospheric pressure in the range 240–500 K. Densities amorphous ices (LDA and HDA) are predicted with good accuracy. The Macleod-Sudgen correlation for surface tension of mixtures is applied to the mixture of LDS and HDS with structural fraction and specific volume obtained from the density fit. The resulting equation reproduces the experimental surface tension within the experimental accuracy. The interpretation of the almost abrupt change of slope of the surface tension vs. temperature plot at 267 K is that the surface tensions of the pure components LDS and HDS differ and the composition changes steeply. Surface tensions and saturated vapor pressures were obtained also for the high density liquid phase (HDL). The model predicts existence of a metastable LDL/HDL critical point. The model allows a more reliable prediction of properties of supercooled water at low temperatures where they are needed for modeling of nucleation and other aerosol processes.

INTRODUCTION

In the atmosphere, liquid water is frequently significantly supercooled prior to freezing. In the supercooled liquid, the anomalous features of water become even stronger. The properties of supercooled water are measurable down to 236 K. When cooling even deeper, water crystallizes rapidly. Some researchers assumed that specific volume of liquid water diverges (density goes to zero) near 228 K. This hypothesis was considered in the classical literature on atmospheric microphysics¹. Accurate (in equilibrium region) equations of state of water² describe the anomaly as liquid/gas spinodal re-entering the region of positive pressures. Recently another hypothesis seems to explain the observed facts consistently³: Liquid water is considered as the same thermodynamic phase as the low density liquid (LDL) obtained by heating the low density amorphous ice (LDA) above its glass temperature $T_g \approx 130$ K. LDL is observed up to about 150 K, where it transforms rapidly into cubic ice Ic, which, in turn, transforms into the ordinary hexagonal ice Ih, being the equilibrium form of water at low pressures below the triple point of water. Recent measurements of nucleation rates of water indicate that at least down to 200 K the critical clusters are liquid-like, which can be deduced from the fact that the nucleation rate is a smooth function of temperature in the measured range. This fact supports the hypothesis of continuity of LDL and normal water. The high density amorphous ice (HDA) can be obtained by compressing LDL. Relieving the pressure at

low temperatures (typically liquid nitrogen temperature 77 K), HDA can be observed at atmospheric pressure. It is hypothesized that by heating HDA above its glass temperature, another liquid phase, the high density liquid (HDL), is obtained. This has not been observed yet, because HDA when heated crystallizes at lower temperatures than LDA. Further, it is assumed that LDL and HDL can have a critical point at elevated pressures. This critical point, as well as LDA/LDL and HDA/HDL, are metastable with respect to ice Ih (or ice II at higher pressures). The anomalous features of water are explained by vicinity of the LDL/HDL spinodal.

Water as a mixture of two structures. At 77 K and atmospheric pressure, the density of LDA is 0.94 g cm^{-3} and HDA is 1.17 g cm^{-3} . The crystalline phases Ih and Ic have almost the same density of 0.93 g cm^{-3} . At high pressures, a number of crystalline ices can exist. Above about 200 MPa, ice II is stable, with density of 1.17 g cm^{-3} . The similarity between densities of ices Ih/Ic and LDA, and between densities of ices II and HDA leads to an hypothesis that LDA is a structurally similar to ices Ih/c and HDA to ice II. The main distinction is lacking long-range order. At higher temperatures, the structure of the amorphous/liquid phases can be assumed a mixture of two structures. *At any instant of time, a molecule is member of just one structure: the low density structure (LDS) or the high density structure (HDS).* Quantitatively, the structure can be given by *structural fraction*, defined as

$$x = \frac{N_{\text{HDS}}}{N_{\text{LDS}} + N_{\text{HDS}}} = \frac{\text{number of HDS members}}{\text{total number of molecules}}$$

We assume the most simple model for the specific volume as a molar average of the “components” (volumetrically ideal mixture):

$$v = (1 - x)v_{\text{LDS}} + xv_{\text{HDS}}.$$

The specific volume of the low density structure is approximated as volume of ice Ih:

$$v_{\text{LDS}}(T) \approx v_{\text{Ih}}(T).$$

For this reason, a new equation was developed for the volume of ice Ih based on the lattice constants by Rötger *et al.*⁴ The volume of the high density structure was left as a function in the form

$$v_{\text{HDS}} = b_1 + b_2 T^{b_3},$$

where b_1 , b_2 , b_3 are unknown parameters. The structural fraction x is not an independent variable. For a given phase and given temperature and pressure (here $p_b = 101325 \text{ Pa}$), certain most probable value of x will be found by the system itself. If the Gibbs free energy is known as function of x , its value for a given phase can be found as a local minimum of this function. We suppose a simple form

$$g_b(T, x) = g_{b0}(T) + R \{ h_1 x + h_2 x^2 + T [(1 - x) \ln(1 - x) + x \ln x] \}.$$

The term in the square brackets corresponds to the entropy of mixing. The unknown parameters h_1 and h_2 express the difference of enthalpies of the pure components and the excess enthalpy. The excess enthalpy is significant and positive, leading to a phase separation

at low temperatures, where the entropic term is small. The large positive excess enthalpy is explained by the fact that the mixed states are energetically unfavorable because optimum geometries and full saturation of the hydrogen bonds cannot be achieved. The condition for a local minimum is

$$\left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_{\Phi} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right|_{\Phi} \{ 0 \} \quad x_{\Phi}(T), \quad \Phi = \text{LDA/LDL} \quad \text{or} \quad \text{HDA/HDL}.$$

This condition is applied to equation .

The five unknown parameters, b_1 , b_2 , b_3 , h_1 , and h_2 were obtained by fitting densities computed from the IAPWS-95 equation of state by Wager and PrůšChyba: zdroj odkazu nenalezen in the range 240 to 500 K. The fit is within 0.05% except at 240 K where the volume is by 0.1% lower than IAPWS-95.

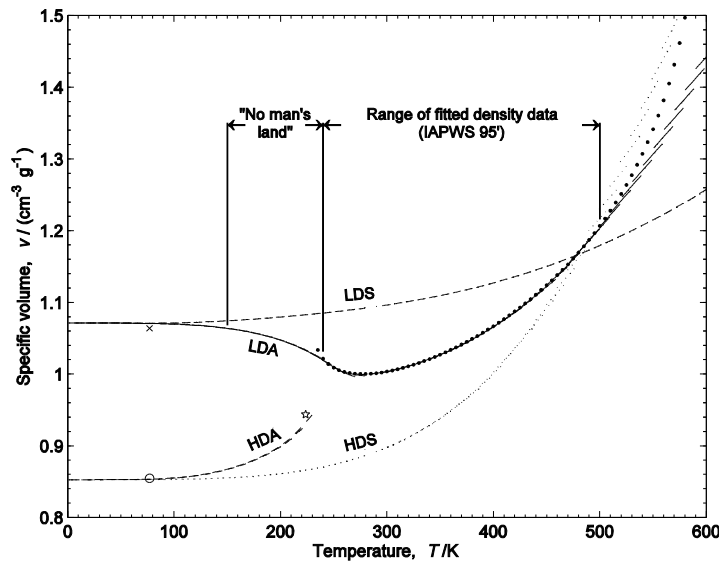


Figure 1: Specific volume of LDA/LDL and HDA/HDL as computed from the model. Dots: data computed from IAPWS-95 formulation. x...experimental volume of LDA, o...experimental volume of HDA, both at 77 K and atmospheric pressure.

measurements of surface tension (σ) of supercooled water. He found a seemingly abrupt increase of slope of the σ - T plot when temperature was lowered below about 267 K. His measurements are probably the most reliable data for supercooled water. Despite of that, they are unknown to most researchers.

Considering water be a mixture of two structures, “components” LDS and HDS, the surface tension can be described with the Macleod-Sugden relation⁶. Because the density of saturated vapor is much smaller than the density of liquid in the temperature range considered, this relation can be written in the form:

$$\sigma(T, x) = \left[\frac{c}{v(T, x)} P(x) \right]^n.$$

Here, x and v are computed for given temperature based on relations and . P (often denoted as $[P]$) is a parameter called *parachor*, which for simple mixtures can be assumed in the form

$$P(x) = (1-x)P_{\text{LDS}} + xP_{\text{HDS}}.$$

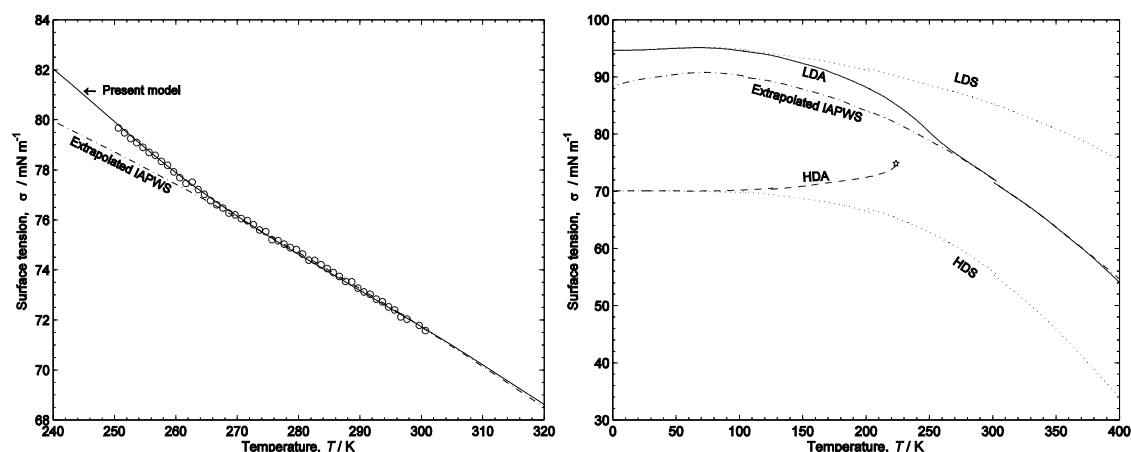


Figure 3: o...surface tension data by HackerChyba: zdroj odkazu nenalezen. Solid line: present model. Dash-dotted line: IAPWS equation (valid for $T > 273$ K).

We fitted the three parameters n , P_{LDS} , and P_{HDS} to data by Hacker (251 to 273K) and IAPWS (273K to 373K). It is remarkable that just three parameters fit the relatively complex curve well within the experimental accuracy of this dataset, reproducing the seemingly abrupt change of slope. The interpretation of this “kink” is that the hypothetical pure HDS ($x=1$) has a significantly lower surface tension than the hypothetical pure LDS ($x=0$). When the liquid is supercooled below about 267 K, its composition rapidly changes in favor of LDS, thus leading to a more rapid increase of surface tension.

CONCLUSIONS

The new model provides an explanation and quantitative prediction of thermodynamic properties of supercooled water at temperatures where the properties cannot be measured because of rapid freezing. All quantities needed for application of the classical nucleation and growth theories can be computed.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by grants GA AS CR IAA2076203 and GA CR 101/03/Z031. Some calculations and literature search were performed by Vincent Holten of Technische Universiteit Eindhoven, The Netherlands.

Pruppacher, H. R. & Klett, J. D. *Microphysics of clouds and precipitation*. (Kluwer, Dordrecht 2000)

² Wagner, W. & Prüss. The IAPWS formulation 1995 for thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31**, 387-535 (2002)

³ Mishima, O. & Stanley, H. E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water. *Nature* **396**, 329-335 (1998)

⁴ Röttger, K., Endriss, A., Ihringer, J., Doyle, S., & Kuhs W. F. Lattice constants and thermal expansion of H₂O and D₂O ice Ih between 10 and 265 K. *Acta Cryst.* **B50**, 644-648 (1994)

⁵ Hacker, P. T. *Experimental values of the surface tension of supercooled water*. NACA Technical Note 2510 (Washington 1951)

⁶ Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O’Conel, J. P. *The properties of gases and liquids*. (McGraw-Hill, New York 2000)

FREEZING OF HOT WATER

P. DEMO^{1,2}, A. M. SVESHNIKOV¹, Z. KOŽÍŠEK¹

¹Institute of Physics AS CR, Prague, Czech Republic

²Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University in Prague, Czech Rep.

Keywords: water freezing, supercooling

INTRODUCTION

Water plays an important role for the formation of aerosols. In spite of its simple composition water exhibits many unusual properties, for example, the solid phase has less density than the liquid one. Our paper is devoted to freezing of hot water (so-called Mpemba effect).

Apparently the first mention about this effect can be found in book *Meteorology* by Aristotle (350BC). There an interesting ritual of inhabitants of ancient Pont (the part of nowadays Turkey) is described. During the winter fishing they spilled large amount of hot water around the holes made in the ice and in rapidly growing ice wall fixed their hooks. The fact, that the hot water freezes faster than the cold one, seemed natural to Aristotle.

More than 18 centuries later, in winter of 1461, Giovanni Marliani studied the same problem. He took 4 ounces of boiling and cold water and put them outside. In his experiment the hot water froze faster. This phenomenon is also mentioned by Rene Descartes and Sir Francis Bacon. After that, however, the effect had been forgotten until 60th years of the 20th century. Then schoolboy Erasto Mpemba from Tanzania discovered during the preparation of an ice-cream, that the hot mixture of milk and other ingredients freezes faster than the same mixture, which was cooled down to a room temperature beforehand. Impatience and an inquiring mind of Mpemba paid him off, because the effect of faster freezing of hot water is named after him. Scientists studying this effect may be divided into "pessimists" and "optimists". "Pessimists" deny the existence of the effect and provide the following speculation to justify their point of view. It is clear, that before the hot water can be frozen, it should be cooled down to the temperature which initially had the cold water. This process takes some non-zero time and after that the problem of freezing of hot water is reduced to freezing of a cold one. Consequently, hot water should always freeze later than the cold one.

"Optimists" try to explain the existence of the phenomenon by taking into account different effects. For example, evaporation of the hot water runs more intensively and, consequently, we have to freeze smaller amount of water, which can be done faster. However, one can eliminate evaporation by putting water in a closed vessels and still observe Mpemba effect (Wojciechowski, 1988). Furthermore, it has been proposed that the faster convection of hot water leads to higher rate of its cooling, but in some experiments without convection the phenomenon is still observed. The hot water may strongly disturb its environment, changing the conditions of its contact with a thermostat. However, Mpemba effect can occur even in situations, where the influence of water upon its environment is minimal. It seems that if Mpemba effect is real, it is caused by some intrinsic properties, which distinguish hot water from the cold one.

MODEL DEVELOPMENT

Some experiments of X-ray scattering on water show, that even in the liquid phase the molecules are organized in some structures — icosahedrons complexes (Müller, Bögge,

Diemann, 2003). These complexes are also indirectly responsible for high value of surface tension of water in comparison with “normal” liquids. The existence of this inner structure leads to non-trivial dependence of solidification temperature of water on its initial temperature. It is well known that five-fold rotational symmetry is not compatible with a translational symmetry of a crystal lattice. If the initial temperature of water is low, it contains a large number of icosahedrons complexes described above, which complicate the formation of ice. Thus, water should be substantially supercooled before the process of freezing can be started. (Supercooling is a difference between an average temperature of water and the equilibrium freezing temperature 0C). For higher values of initial temperature the concentration of complexes is lower because of their thermal decomposition, which enables freezing at temperatures closer to 0C. In Fig. 1 the dependence of achieved supercooling on initial water temperature is schematically shown.

Consider two identical vessels of water. Without loss of generality we can suppose that the temperature T_1 of water in the first vessel is higher than the temperature T_2 of water in the second vessel, $T_1 > T_2$. Both vessels are placed in a thermostat with temperature T_0 , which is much lower than the equilibrium freezing temperature,

$T_0 \ll 0^{\circ}C$. The process of freezing of water in each vessel consists of two steps. At the beginning the water must be cooled down to some temperature, at which freezing is started. We denote the time needed for this step and the temperature, at which water begins to freeze, as τ_1, T_f^1 for the first and τ_2, T_f^2 for the second vessel, respectively. After that water freezes at fixed value of supercooling. The duration of this step is θ_1 and θ_2 . Mpemba effect takes place if

$$\tau_1 + \theta_1 < \tau_2 + \theta_2. \quad (1)$$

The process of cooling of water is described by Newton law: the heat flow is proportional to the difference between the current temperature of water and the temperature of thermostat. Consequently,

$$\frac{dT_i(t)}{dt} = -k(T_i(t) - T_0), \quad i = 1, 2. \quad (2)$$

where k is a proportionality coefficient, depending on material constants. The solution of the last equation is

$$T_i(t) = T_0 + (T_i - T_0)\exp(-kt). \quad (3)$$

One can determine time τ_i from the following condition: $T_i(t) = T_f^i$. Then,

$$\tau_i = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{T_i - T_0}{T_f^i - T_0} \right). \quad (4)$$

Duration of the solidification process at fixed temperature T_f^i is

$$\theta_i = \frac{\lambda}{ck(T_f^i - T_0)}, \quad (5)$$

where λ is latent heat of the phase transition and c stands for the heat capacity of water. Substitution of (4) and (5) in (1) gives the condition under which Mpemba effect is observed:

$$\ln\left(\frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}\right) + \ln\left(\frac{T_f^2 - T_0}{T_f^1 - T_0}\right) + \frac{\lambda}{c}\left(\frac{1}{T_f^1 - T_0} - \frac{1}{T_f^2 - T_0}\right) < 0. \quad (6)$$

RESULTS

Inequality (6) allows to determine such pairs of initial temperatures of water T_1 and T_2 that $T_1 > T_2$, but water in the first vessel freezes faster. Knowledge of dependence of achievable supercooling of water T_f^i ($i=1, 2$) on its initial temperature T_i is crucial. Using a model dependence, shown in Fig. 1, one obtains the following result (see Fig. 2). The shaded area on the figure shows possible values of initial temperatures of both vessels for which Mpemba effect takes place. For example, if initial temperature of water in the first vessel is T_1^1 and the initial temperature of water in the second vessel is T_2^1 , then Mpemba effect emerges and for initial temperatures T_1^2 and T_2^2 not.

CONCLUSIONS

We propose a simple model for the description of an interesting effect, when originally more hot water freezes first — the effect that may occur in atmosphere aerosols. This model shows that Mpemba effect takes place only under certain condition, namely if the initial temperature of hot and cold water lie in the shaded area on Fig. 2. In other words, this paper proposes a “realistic” view of the process in contrast to “optimistic” and “pessimistic” theories, which predict existence/non-existence of the effect unconditionally.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work is supported by the Grant No. 101/03/Z031 of the Grant Agency of the Czech Republic. P.D. also acknowledges support from the MEYS of the Czech Republic via project J04/PS:210000004.

REFERENCES

- Wojciechowski, B. (1988). *Cryst. Res. Technol.* **23**, 843.
 Müller, A., Bögge, H., Diemann, E. (2003). *Inorg. Chem. Commun.* **6**, 52.

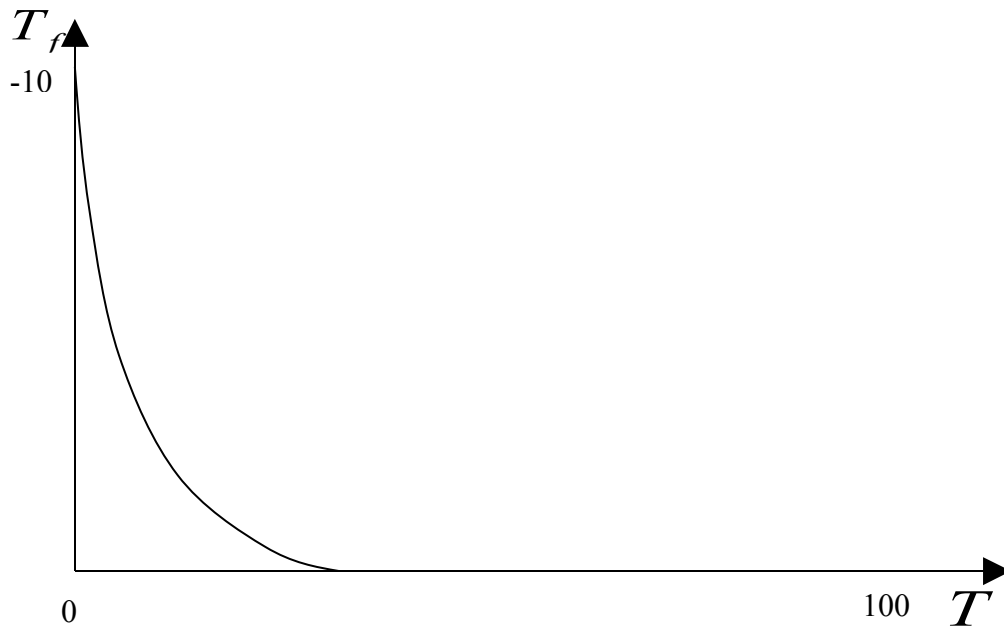


Fig. 1. Achievable supercooling of water T_f decreases fast with the growth of its initial temperature T .

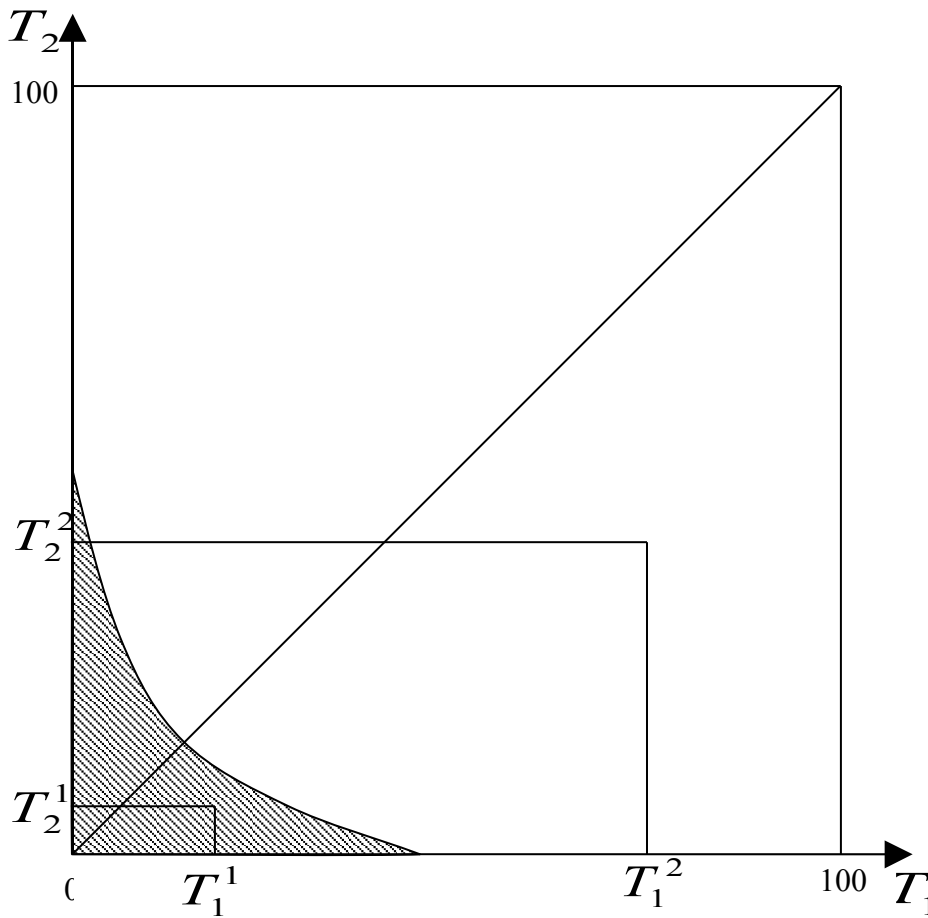


Fig. 2. If temperature of water in both vessels are in the shaded region then Mpemba effect takes place ($T_0 = -20^\circ\text{C}$).

DECREASE OF SUPERSATURATION DURING FORMATION OF DROPLETS FROM SUPERSATURATED VAPOR IN CLOSE SYSTEMS

Z. KOŽÍŠEK, P. DEMO, A. M. SVESHNIKOV

Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Cukrovarnická 10,
162 53 Praha 6, Czech Republic

Keywords: nucleation, close system

INTRODUCTION

Formation of droplets from supersaturated vapor occurs by homogeneous or heterogeneous nucleation process. In most cases some impurities are present in the vapor, which serve as active centers for nucleation. In that case the work of formation of nuclei is lower in comparison with homogeneous nucleation. In our previous work (Kožíšek and Demo, 2003) nucleation process on active centers including depletion of active centers were studied. The aim of this work is to model process of homogeneous nucleation in close system, where the total number of molecules remains constant. In many cases measurements of the droplet formation kinetics are considered under these conditions. Kinetics of formation of a new phase from supersaturated mother phase in close system has not been studied up to this time. Most theoretical models are devoted to open systems, when the number of molecules of the mother phase remains constant, or to thermodynamical aspects of the considered close systems (see Mutaftschiev B., 2001, Vogelsberger W., 1988, Kashchiev D., 2003, Kashchiev D., 2000). Nevertheless the work of formation of nuclei from supersaturated vapor depends on supersaturation, which decreases due to transformation of molecules from vapor to newly forming liquid phase. Our model takes into account depletion of molecules of the mother phase during formation of droplets from vapor.

MODEL

Our model is based on standard kinetic equations describing nucleation kinetics. Assuming that coalescence is excluded, one can write the master equation as:

$$\frac{dF_n}{dt} = J_{n-1}(t) - J_n(t), \quad (1)$$

where the cluster flux density (nucleation rate for n^*) is given by

$$J_n(t) = k_n^+ F_n - k_{n+1}^- F_{n+1} \quad (2)$$

and $F_n(t)$ is the number of nuclei of size n in unit volume of supersaturated vapor at time t .

$$k_n^+ = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} A_n \quad (3)$$

is the attachment frequency of molecules, P denotes the vapor pressure, m is the molecular mass, k_B is the Boltzmann constant, T denotes the temperature, $A_n = \gamma n^{2/3}$ is the surface

area of nucleus formed by n molecules and γ is the form factor. Detachment frequency k_n^- is determined from the condition of the local equilibrium, which gives

$$k_n^+ F_n^0 = k_{n+1}^0 F_{n+1}^0, \quad (4)$$

where F_n^0 is the equilibrium number density of nuclei given by:

$$F_n^0 = B \exp\left(-\frac{W_n}{k_B T}\right), \quad (5)$$

where the work of formation of nuclei is given by:

$$W_n = -n\Delta\mu + \sigma A_n. \quad (6)$$

Various approaches to preexponential factor B exist. In the standard nucleation theory $B = N_1$, but in that case it is necessary to take $W_1 = 0$ due to physical reasons. In this work the self consistent classical model (see Wilemski and Wyslouzil, 1995) was used, which gives

$$B = N_1 \exp\left(\frac{-\Delta\mu + \gamma\sigma}{k_B T}\right). \quad (7)$$

Above N_1 is the number of molecules in the mother phase, $\Delta\mu = k_B T \ln S$ is the difference of the chemical potentials of both phases, σ denotes the interfacial energy,

$$S = \frac{N_1}{N_1^0} = \frac{P}{P^0} \quad (8)$$

is the supersaturation. P^0 denotes the saturation pressure and N_1^0 is the number of molecules in saturated vapor.

Initial and boundary conditions were taken by the following way:

$$F_M(t) = 0, \quad (9)$$

$$F_n(t=0) = 0 \quad \text{for } n > 1, \quad (10)$$

$$F_1(t) = N_1 - \sum_{n>1} nF_n(t), \quad (11)$$

where M is the maximal nucleus size used in numerical computation. All analytical approaches of nucleation rate are based on the assumption that the number of molecules within the system is constant, i. e. $F_1(t) = N_1 = \text{const}$. In that case the nucleation rate reaches at sufficiently long time its stationary limit

$$J^S = zF_n^0 k_n^+, \quad (12)$$

where

$$n^* = \left(\frac{2\gamma\sigma}{3\Delta\mu}\right)^3 \quad (13)$$

denotes the critical size of nucleus and

$$z = \sqrt{\frac{1}{2\pi k_B T} \left(-\frac{\partial^2 W_n}{\partial n^2}\right)_{n^*}} \quad (14)$$

is the so-called Zeldovich factor.

In this work Eq. (11), expressing the condition of close system, is used and in that case supersaturation decreases with time, which has consequences also on thermodynamics aspects of the process itself.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Supersaturated ethanol vapor was chosen as the model system for which $P^0 = 598.35$ Pa and $\sigma = 0.025$ Jm⁻². Moreover, it was chosen $T = 260$ K and computation was performed for three different initial values of the supersaturation: $S = 3, 5$ and 7 . Critical size of nucleus and the work of formation changes during process of formation of droplets because of decrease of molecules in the mother phase.

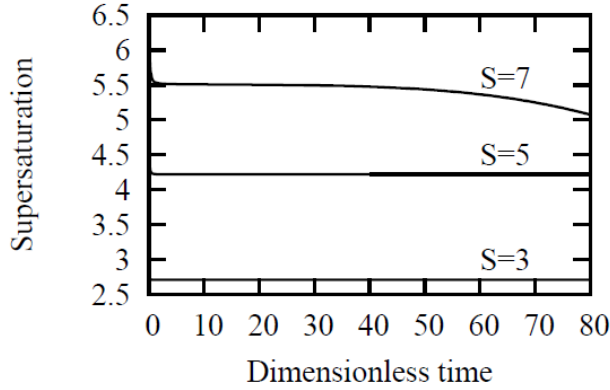


Fig. 1. Supersaturation as a function of dimensionless time for initial values of supersaturation $S = 3, 5$ and 7 .

In Fig. 1 the temporal dependence of supersaturation from initial values $S = 3, 5$ and 7 is presented. Time was normalized by k_1^+ . It is seen that at very short time the supersaturation decreases to some quasistationary level. For higher initial value of supersaturation ($S = 7$) decrease of supersaturation continues due to formation of a new liquid phase, but for lower supersaturations ($S = 3$ and 5) quasistationary limit of supersaturation practically does not change during our computation. In that case even nucleation rate reaches after some transient time its stationary value corresponding to the actual supersaturation.

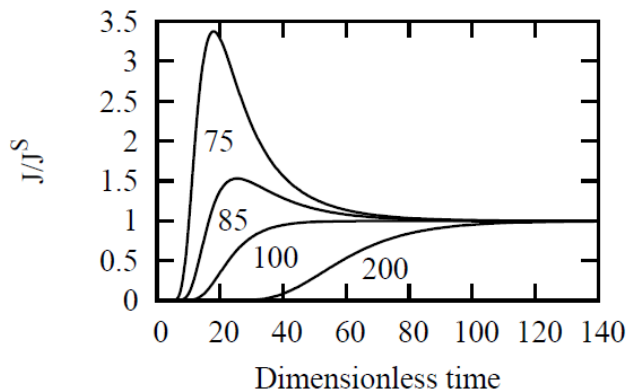


Fig. 2. Dimensionless cluster fluxes for $n = 75, 85, 100$ and 200 molecules as a function of dimensionless time at the supersaturation $S = 3$.

In Fig. 2 the normalized cluster fluxes for $n = 75, 85, 100$ and 200 at the supersaturation $S = 3$ goes to the corresponding stationary nucleation rate J^S . It seems that it is very similar behavior

to the case of open system, than condition $F_1(t) = N_1$ is used instead of Eq. (11). In close system supersaturation decreases with time, critical size increases and the work of formation of nuclei increases too. Nevertheless quasistationary regime at lower supersaturations has very similar time dependence of nucleation rate as it is well known from open systems due to relatively long time unchanged quasistationary limit of supersaturation. It must be pointed out that the critical size of nuclei at the initial value of supersaturation $S = 3$ gives $n^* = 75$. With decreasing supersaturation critical value increases and size $n = 75$ becomes undercritical, which leads to extremal value in time dependence of cluster flux.

At higher supersaturations ($S = 7$) the cluster fluxes reaches some extremal values and afterward decrease with time due to decrease of supersaturation (see Fig. 1). The formation of droplets under such conditions is fully nonstationary process.

CONCLUSIONS

Kinetics of droplets formation from supersaturated vapor at various conditions is studied. It is shown that process is nonstationary and the decrease of supersaturation starts very quickly. Nevertheless for lower supersaturations ($S = 3$ and 5) some quasistationary regime occurs. In that case cluster fluxes reach for various cluster sizes corresponding stationary limit.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Project no. A1010311 of the Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic and partially by Grant No. ME518, Project KONTAKT of the Ministry of Education of the Czech Republic.

REFERENCES

- Kožíšek Z. and Demo P. (2003). Formation of droplets on active centers in supersaturated vapors, *J. Chem. Phys.* **118**, 6411.
- Mutaftschiev B. (2001). The atomistic nature of crystal growth, Springer Verlag.
- Vogelsberger W. (1988). Thermodynamic and kinetic model for condensation in finite systems, and its application to experimental results, *Atmospheric aerosols and nucleation* Wagner P. E. and Vali G. (Eds.), Springer-Verlag.
- Kashchiev D. (2003). Thermodynamically consistent description of the work to form a nucleus of any size. *J. Chem. Phys.* **118**, 1837.
- Kashchiev D. (2000). Nucleation, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Wilemski G. and Wyslouzil B. E. (1995). Binary nucleation kinetics. I. Self-consistent size distribution, *J. Chem. Phys.* **103**, 1127.

EXPERIMENTÁLNÍ STUDIUM KINETIKY HOMOGENNÍ NUKLEACE N-PROPANOLU V PŘESYCENÉ PÁŘE

D. BRUS¹, V. ŽDÍMAL¹

¹Aerosolová laboratoř, Ústav chemických procesů Akademie věd České Republiky,
Rozvojová 135, 16502 Praha 6

ÚVOD

Od doby, kdy Wilson (1897) provedl své průkopnické experimenty v expanzní komoře, byla vypracována celá řada metod studia nukleace z přesycených par. Některé z těchto metod umožňují kvantitativně určovat rychlost homogenní nukleace jako funkci teploty a přesycení. Patří k nim i metoda statické difúzní komory (Katz a Ostermier, 1967), která je vhodná zejména ke studiu kinetiky homogenní nukleace v systémech s jednou kondenzující složkou (Heist a He, 1994).

Tato práce se zabývala experimentálním studiem kinetiky homogenní nukleace n-propanolu metodou statické difúzní komory. Rychlost nukleace byla určována pomocí digitální fotografie s následným vyhodnocením snímků pomocí analýzy obrazu (Ždímal a spol., 2000).

URČENÍ RYCHLOSTI NUKLEACE

Princip činnosti statické difúzní komory byl popsán už dříve (Katz a Ostermier, 1967). Určení rychlosti nukleace vychází z postupu, který vyvinuli Smolík a Ždímal (1994). Komora je při něm z boku osvětlena svazkem He-Ne laseru, roztaženým válcovou optikou tak, aby osvětloval komoru po celé výšce. Na kapkách vzniklých uvnitř svazku dochází k rozptylu světla a proto moho být jejich dráhy zaznamenány fotoaparátem, jehož osa je kolmá k rovině svazku. Na trajektorii každé kapky lze určit vertikální polohu místa, kde vznikla. Když vyhodnotíme dostatečně velký soubor těchto poloh, získáme rozdělení rychlosti nukleace po výšce komory. Každé lokální hodnotě rychlosti nukleace pak lze přiřadit lokální hodnoty teploty a přesycení, vypočtené řešením modelu přenosu tepla a hmoty v difúzní komoře.

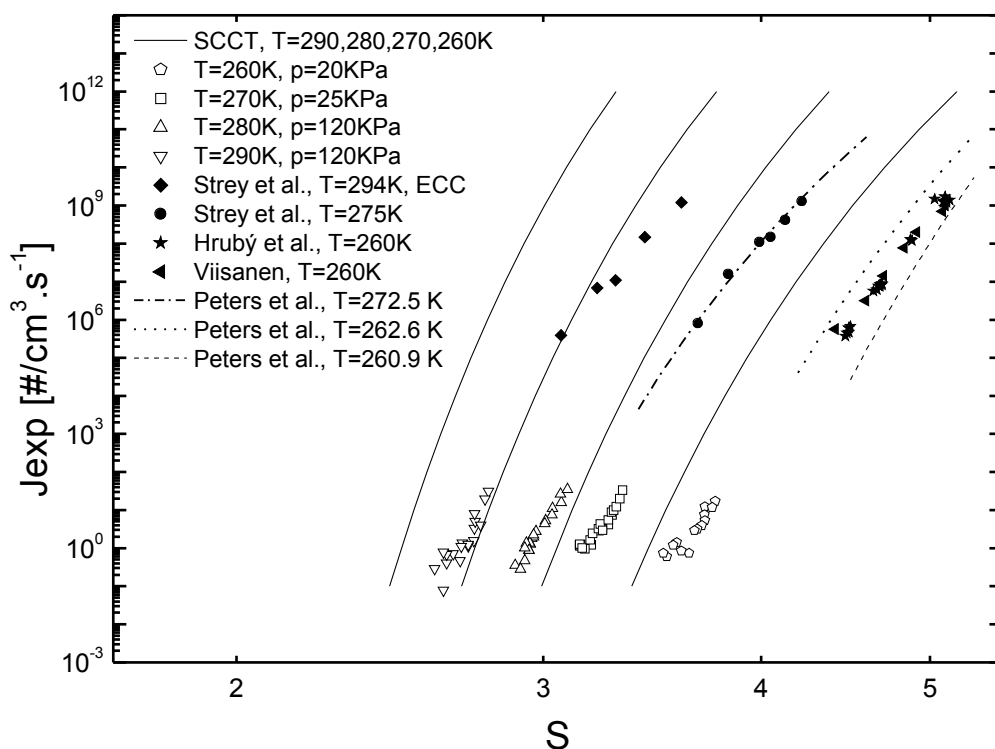
Metoda byla nejprve ověřena měřením v parách dioktylfthalátu a později i dalších látek (Ždímal a Smolík, 1998). Hlavní předností je její nezávislost na nukleační teorii a také možnost vizuálně kontrolovat kvalitu provedeného experimentu na trajektoriích kapek. Nevýhodou metody je její pracnost, mnoho času zabere zpracování filmů a "manuální" vyhodnocování jednotlivých snímků ve čtecím přístroji. Ve snaze zachovat hlavní výhody metody a minimalizovat její pracnost byl klasický fotoaparát nahrazen digitální 16-bitovou CCD kamerou. Kvalita snímků zaznamenávaných automaticky touto kamerou je srovnatelná s kvalitou původních fotografií. Celé série digitálních snímků jsou vyhodnocovány poloautomaticky postupy analýzy obrazu, takže celý proces je mnohem efektivnější a jeho výsledek není ovlivněn subjektivním vlivem pozorovatele.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Byly provedeny série experimentů s n-propanolem na třech izotermách: 270, 280 a 290 K. K potlačení nukleace na iontech jsme na horní desku komory připojili elektrické napětí a spodní desku jsme uzemnili, pole o gradientu $E=30 \text{ V}_{\text{dc}}/\text{cm}$ byly dostatečné pro všechny měřené izotermy. Abychom minimalizovali vliv topené stěny na průběh transportních procesů v pozorované střední části komory, provedli jsme též parametrickou studii závislosti měřené rychlosti nukleace na příkonu přivedeném do topných drátů. Ukázalo se, že stěna je optimálně topená tehdy, když radiální tok hmoty u stěny je roven nule (tzv. bod kondenzace na stěně).

Změřené izotermní závislosti rychlosti homogenní nukleace na přesycení jsou na obrázku 1 společně s křivkami předpovězenými tzv. vnitřně konzistentní klasickou teorií (SCCT). Do stejného obrázku jsou vyneseny i výsledky dalších podobných studií: Streya a spol. (1986), Viisanena (1991) a Hrubého a

spol. (2003) z expanzní komory, a též Grassmanna a Peterse (2002) z PEX trubice. Jak je v oboru nukleace obvyklé, teoretické předpovědi jsou asi o dva až tři řády nad experimentálními výsledky. Potěšitelné je, že výsledky získané třemi nezávislými metodami, se zdají být kvalitativně konzistentní.



Obrázek 1. Srovnání experimentálních rychlostí nukleace s teoretickou předpovědí.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla provedena s podporou grantu č. IAA2076203, uděleného Grantovou agenturou Akademie věd České Republiky v roce 2002. Autoři by také rádi poděkovali vedoucímu Aerosolové laboratoře a kolegovi Jiřímu Smolíkovi za jeho dlouholetou podporu výzkumu nukleace v laboratoři.

LITERATURA

- Grassmann A., and Peters F. (2002) *J. Chem. Phys.* **116**, 7617.
 Heist, R.H., He, H. (1994) *J. Phys. Chem. Ref. Data* **23**, 781.
 Hrubý J., Strey R., Wagner P.E. (2003) unpublished results.
 Katz, J.L., Ostermier, B.J. (1967) *J. Chem. Phys.* **47**, 478.
 Smolík J., Ždímal V. (1994) *Aerosol Sci. Technol.* **20**, 127.
 Strey R., Wagner P.E., Schmelting T. (1986) *J. Chem. Phys.* **84**, 2325.
 Viisanen Y. (1991) *PhD Thesis*. Helsinki, Finland.
 Wilson, C.R.T. (1897) *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1897**, 189, 265.
 Ždímal V., Smolík J. (1998) *Atmos. Res.* **46**, 391.
 Ždímal V., Smolík J., Hopke P.K., Matas J. (2000) in Proc. 15th Int. Conf. on Nucleation and Atmospheric Aerosols, Rolla, MO (AIP, CP 534), pp. 311-314.