

# SBORNÍK KONFERENCE

18.-19. listopadu 2010, Praha



Vydala Česká aerosolová společnost

ISBN: 978-80-86186-25-2

## OBSAH

<b>J.Smolík:</b> Úvod	7
<b>P. Vodička, J. Schwarz:</b> Porovnání organického a elementárního uhlíku v aerosolech: město vs. pozadová stanice	9
<b>J. Hemerka, L. Forejt, P. Vybíral:</b> 2D a 3D model šíření znečišťujících látek v čistém prostoru	13
<b>L. Mašková, J. Smolík, L. Ondráčková, J. Ondráček, M. Součková, J. Stankiewicz, S. López-Aparicio, T. Grontoft:</b> Aerosolové částice ve vnitřním prostředí Národní knihovny v Praze	19
<b>K. Křůmal, P. Mikuška, M. Vojtěšek, Z. Večeřa:</b> Polyaromatické uhlovodíky, hopany a sterany v PM1 v Brně A Šlapanicích	23
<b>M. Vojtěšek, P. Mikuška, R. Ličbinský, V. Adamec, K. Křůmal:</b> Sezónní variace koncentrací kovů v atmosférickém aerosolu a v pouličním prachu v Brně a Ostravě	25
<b>Mikuška, M. Vojtěšek, Z. Večeřa, K. Křůmal:</b> Analýza ve vodě rozpustné frakce kovů v atmosférickém aerosolu použitím semi-kontinuálního systému	27
<b>N. Zíková, Z. Wagner, J. Schwarz, J. Smolík V. Ždímal:</b> Rozdělení velikosti aerosolových částic na stanici Košetice – základní statistika roční řady měření spektrometrem SMPS	29
<b>V. Ždímal, M. Rupová, E. Kovářová, N. Zíková:</b> Měření filtrační účinnosti materiálu filtrační polomasky v závislosti na velikosti částic	31
<b>M.Vojtišek:</b> O provozu vznětových motorů a aerosolech jimi produkovaných v městských aglomeracích	35
<b>L. Škrabalová, V. Ždímal:</b> Kalibrace řediče aerosolu	39
<b>J. Spielvogel, X. Guo, M. Pesch, L. Keck:</b> Měření částic ve vzduchu pomocí spektrometru s širokým rozsahem	41
<b>Z. Kožíšek, P. Demo, A. Svehnikov:</b> Volumic dependence of nucleation barrier at critical supersaturation	45
<b>V. V. Levdansky, J. Smolík, V. Ždímal, P. Moravec:</b> Influence of foreign gas on trapping of vapor molecules by nanoscale particles (clusters)	59
<b>V. Havránek:</b> Stanovení koncentrací matricových a stopových prvků metodami IBA v aerosolech odebraných na teflonové filtry	51
<b>A. Sveshnikov, P. Demo, Z. Kožíšek:</b> Equilibrium shape of a liquid nucleus on a highly curved surface of a nanofiber	53

<b>V. V. Levdansky, J. Smolík, V. Ždímal , P. Moravec:</b> Impurity concentration in aerosol particles growing by vapor condensation	57
<b>P. Moravec, J. Smolík, V.V. Levdansky, S. Bakardjieva:</b> Preparation of nanoparticles by pyrolysis and oxidation of cobalt acetyl acetonate	59
<b>P. Vodička, J. Ondráček, J. Schwarz:</b> Aerosolový hmotnostní spektrometr: první zkušenosti z měření a srovnání s ECOC analyzátozem	63

 **ECM ECO Monitoring**





Vážené kolegyně, vážení kolegové,

protože se dvoudenní pořádání naší loňské konference docela osvědčilo, bylo více času na diskuse během odborného programu i na jejich podvečerní pokračování, rozhodli jsme se v tom letos pokračovat. A abychom nezůstali jen u jedné inovace, připravili jsme i novou obálku sborníku konference a nové logo společnosti. Snad se Vám budou líbit.

Možná si vzpomenete, že jsme loni u sklenky vína diskutovali o pořádání Evropské aerosolové konference, o kterou jsme formálně požádali již na Evropské aerosolové konferenci v Soluni. Na letošním zasedání výboru EAA (European Aerosol Assembly) se nám tuto žádost podařilo prosadit. Zapište si proto do Vašich kalendářů, diářů a počítačů: EAC2013, Praha, 1. až 6. září, 2013. Na zasedání výboru EAA přešlo rovněž předsednictví EAA na další dva roky na Českou aerosolovou společnost. A to je další dobrá zpráva.

Letošní Mezinárodní aerosolové konference (IAC2010) pořádané v Helsinkách ve Finsku se účastnilo celkem 28 kolegů a kolegyň z České republiky. Při pořizování tradiční skupinové fotografie jsme zjistili, že je pro nás schodiště Helsinské katedrály přece jen příliš prostorné. Požádali jsme proto dalších 1372 účastníků, aby se s námi také vyfotografovali. Budete nás ale muset trochu hledat.

Závěrem bych rád poděkoval našim sponzorům, kterými jsou ECM ECO Monitoring spol. s r.o. a ENVItech Bohemia spol. s r.o.

Praha, 1. 11. 2010

Jiří Smolík  
předseda ČAS







# POROVNÁNÍ ORGANICKÉHO A ELEMENTÁRNÍHO UHLÍKU V AEROSOLECH: MĚSTO VS. POZAŘOVÁ STANICE

P. VODIČKA, J. SCHWARZ

Oddělení aerosolových a laserových studií, Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha

Klíčová slova: Atmosférické aerosoly, ECOC, PM<sub>2.5</sub>, stanice Košetice, elementární a organický uhlík

## ÚVOD

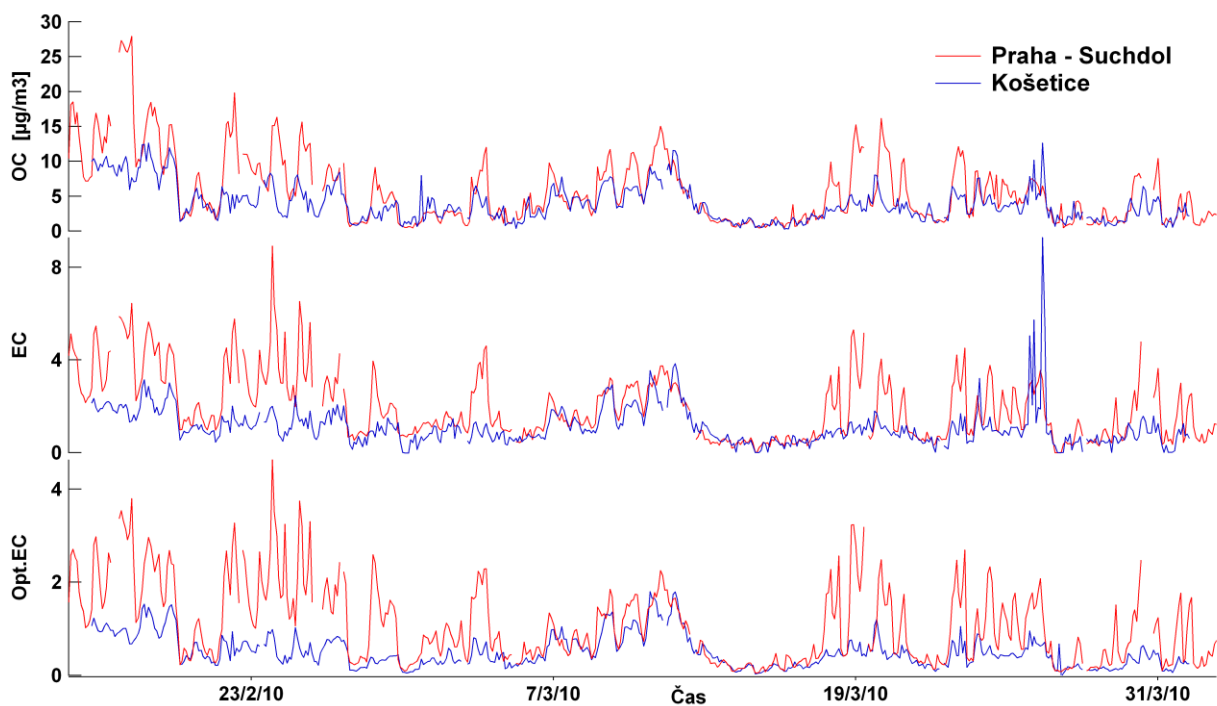
Práce se zabývá srovnáním elementárního a organického uhlíku v atmosferických aerosolech s cílem zjistit rozdíl mezi venkovským a městským pozadím. Jelikož aerosoly obsahují složité směsi organických sloučenin, zjednodušuje se jejich analýza na skupiny látek. Pro srovnávací měření v této studii byly použity semi-online přístroje od firmy Sunset Laboratory založené na termo-optické analýze. Během analýzy se rozlišují dvě složky aerosolů, a to elementární uhlík (EC) a organický uhlík (OC). Na základě teploty během analýzy jsme dále rozlišovali 4 skupiny OC, a to na základě jejich těkavosti (OC1-nejvíce těkavé, OC4-nejméně těkavé). Vedle toho byl rozlišován tzv. pyrolitický uhlík (PC). Abychom mohli charakterizovat aerosoly typické pro městské prostředí byla prováděna dvě paralelní měření – jedno v městské zástavbě a druhé na pozadřové stanici. Porovnáním měření z těchto dvou lokalit jsme zjistili, které frakce organického uhlíku jsou typické pro městské prostředí a dále o kolik se zde koncentrace liší.

## MĚŘENÍ

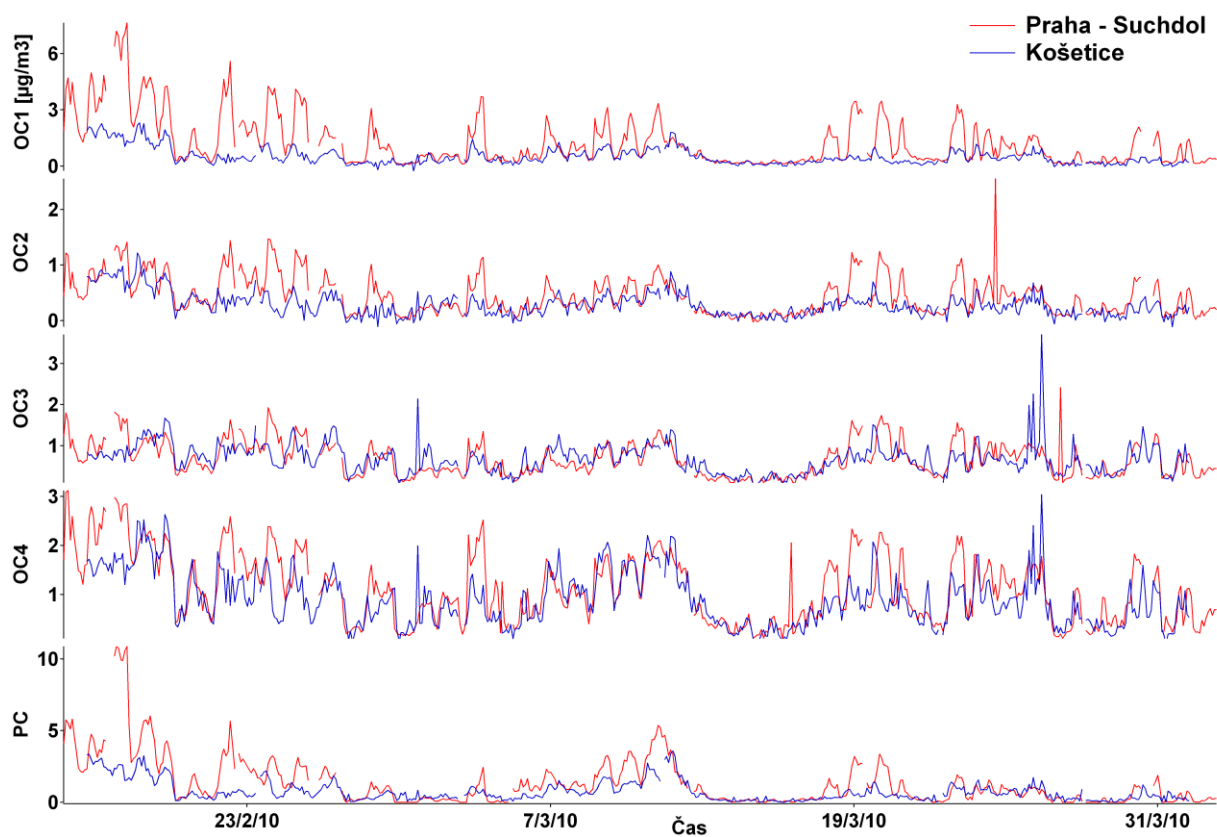
Měření reprezentující městské aerosoly bylo uskutečněno v Praze-Suchdole v areálu ÚCHP. Toto měřicí stanoviště je vzdáleno cca 200 m od silnice s provozem cca 10000 aut denně a cca 30m od zástavby domů, u kterých je předpoklad vytápění plynem. Celkově lze toto stanoviště považovat za typickou městskou obytnou zónu. Druhý měřicí přístroj byl umístěn na observatoři Košetice, což je pozadřová stanice ČHMÚ pro Českou republiku. Tato stanice je lokalizována na Vysočině v zemědělské krajině mimo souvislé osídlení a mimo dosah přímých zdrojů znečištění ovzduší. Měření byla prováděna v dvouhodinových intervalech, což umožňuje dobře sledovat změny během dne za pomoci modifikovaného programu EUSAAR 2 (Cavalli a kol., 2010), jehož průběh je znázorněn v Tab.1. První kampaň byla prováděna od 15. února do 1. dubna 2010, čímž bylo reprezentována topná sezóna. Druhá kampaň pak probíhala v letním netopném období od 27. května do 30. července 2010. Celkem bylo za dané období na každém přístroji provedeno dohromady přes 1200 analýz. U obou stanovišť jsou zároveň prováděna meteorologická měření, jejichž data jsou nám také k dispozici.

Krok	Teplota [°C]	Frakce
He1	200	OC1
He2	300	OC2
He3	450	OC3
He4	650	OC4
He/Ox.1	500	PC
He/Ox.2	550	PC, EC*
He/Ox.3	700	PC, EC*
He/Ox.4	850	EC

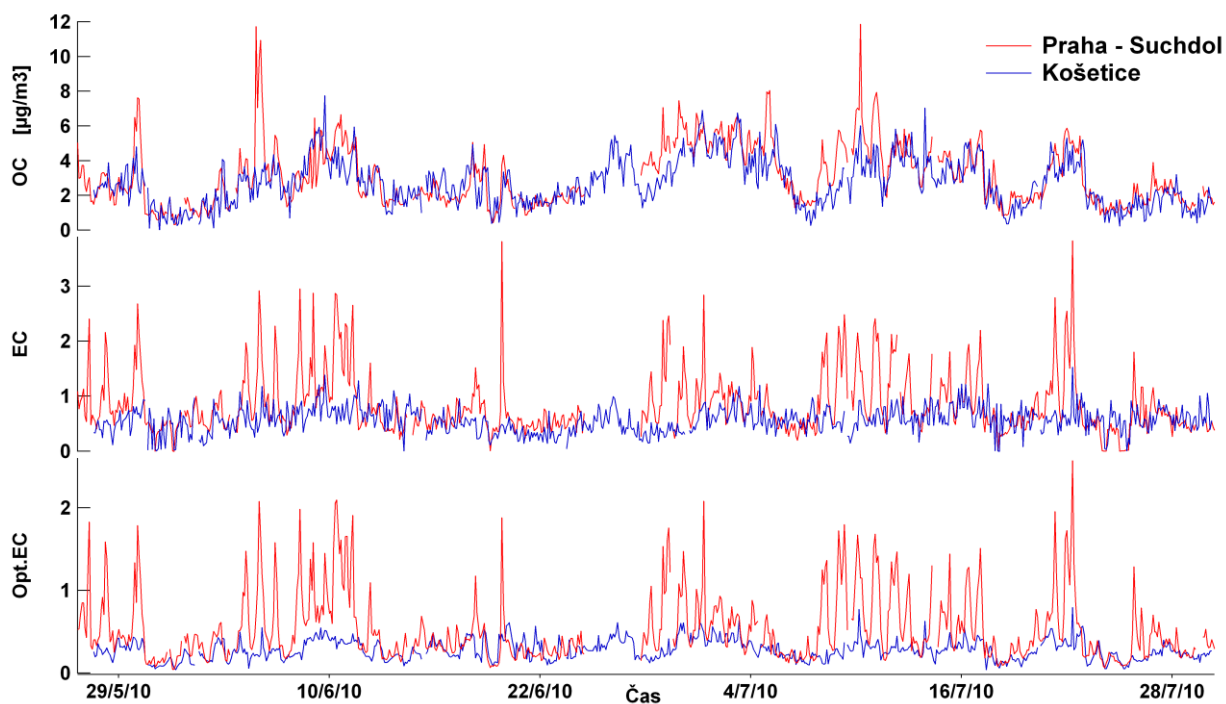
Tab. 1: Modifikovaný program EUSAAR 2 používaný k analýze. \* - hranice mezi PC a EC není pevná, protože je určena na základě transmitance laseru a určuje se pro každé měření zvlášť.



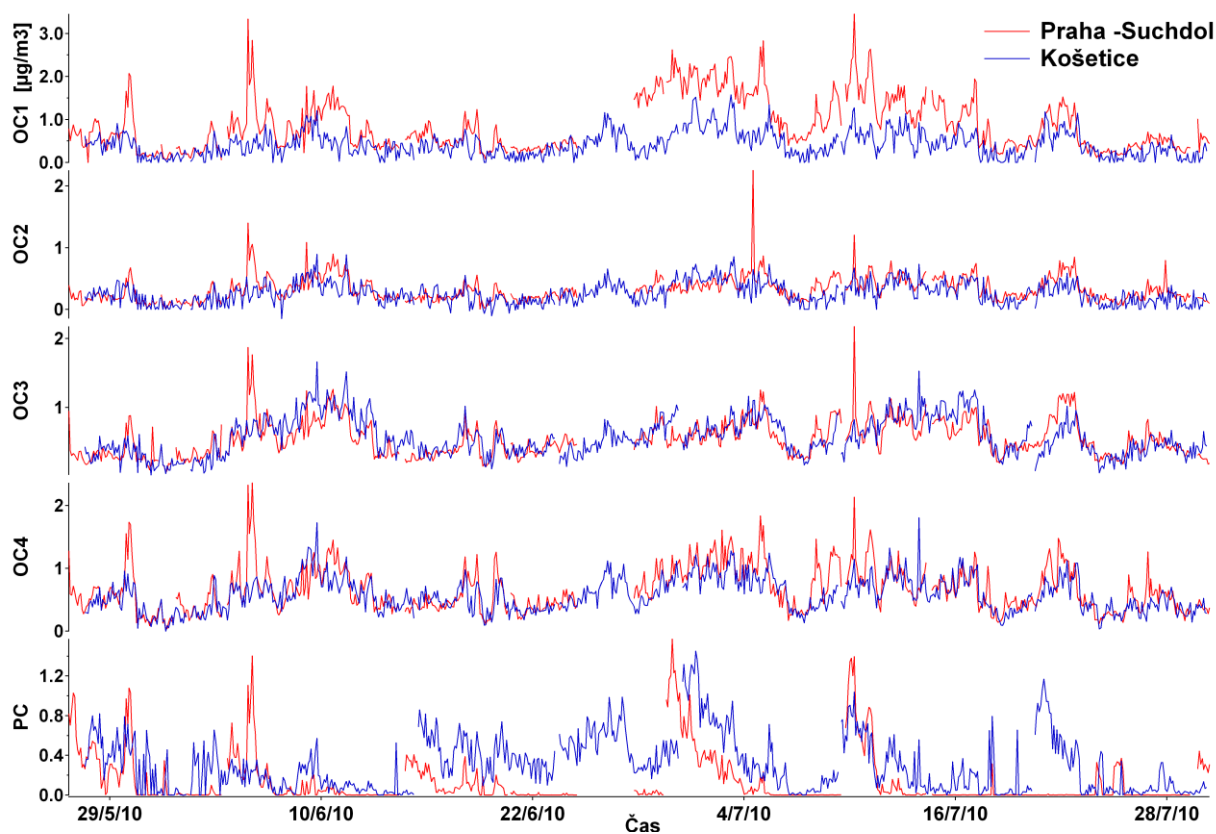
Obr. 1: Koncentrace OC a EC během první kampaně 15.2.-1.4.2010 (topná sezóna).



Obr. 2: Koncentrace OC podle jejich těkavosti (OC1-nejvíce těkavé, OC4-nejméně těkavé) během první kampaně 15.2.-1.4.2010 (topná sezóna).



Obr. 3: Koncentrace OC a EC během druhé kampaně 27.5.-30.7.2010 (netopná sezóna).



Obr. 4: Koncentrace OC podle jejich těkavosti (OC1-nejvíce těkávé, OC4-nejméně těkávé) během druhé kampaně 27.5.-30.7.2010 (netopná sezóna).

## VÝSLEDKY

Na Obr. 1 a 2 jsou znázorněny časové řady naměřených koncentrací EC, OC a složek OC podle těkavosti během první měřicí kampaně uskutečněné od 15.2. do 1.4.2010. Je to období spadající do topné sezóny. Na první pohled je zřejmé, že koncentrace v Praze –Suchole jsou v určitých periodách vyšší oproti pozadové stanici Košetice. Z Obr.2 je pak zřejmé, že vyšší koncentrace OC tvoří zejména níže těkavé frakce OC1 a OC2 a dále PC. Koncentrace nejméně těkavých frakcí OC3 a OC4 jsou pak na obou stanovištích vyrovnané. Na Obr. 3 a 4 jsou pak koncentrační časové řady pro druhou měřicí kampaň, která probíhala během netopné sezóny v období od 27.5. do 30.7.2010. Podíly OC jsou na obou stanovištích vyrovnané, přičemž po detailnějším rozboru je vidět, že ve městě je mírně zvýšený podíl nejtěkavější složky OC1 a také nejméně těkavé složky OC4. Během netopné sezóny naopak zůstává větší rozdíl v koncentracích EC, které mají zřejmou souvislost s dopravními emisemi. Protože měření EC může být vzhledem k jeho nižším koncentracím vystaveno možnosti snadného vzniku chyb (Chow a kol.), byla koncentrace elementárního uhlíku měřena také opticky, a to měřením absorpce záření laseru na filtru. (viz Opt.EC na Obr. 1 a 3). Koncentrace Opt.EC jsou ve svém trendu prakticky totožné koncentracím EC měřenými klasickou termo-optickou analýzou a lze tak předpokládat jejich správnost. Porovnáme-li koncentrace EC a OC z obou kampaní, pak je zřejmé, že během topné sezóny jsou koncentrace téměř dvakrát vyšší, a to u obou složek. Z těchto údajů lze tedy pak nepřímou odvozovat vliv ročního období na znečištění ovzduší jak ve městě tak během dálkového přenosu na pozadové stanici.

## ZÁVĚRY

Po základním vyhodnocení bylo zjištěno, že městské prostředí je v daném období zdrojem převážně těkavějších složek organického uhlíku (OC1) a elementárního uhlíku (EC). Úroveň málo těkavých organických látek (OC4) již byla na obou stanovištích téměř stejná. Z toho lze usuzovat, že těkavé méně oxidované organické látky vznikající ve městě jsou postupně více oxidovány na méně těkavé složky aerosolů, které mohou být transportovány na větší vzdálenosti. Výše koncentrací EC a OC jsou závislé na ročním období – v topné sezóně jsou téměř dvakrát vyšší než v létě. Během netopné sezóny jsou koncentrace OC na obou stanovištích bez výrazných rozdílů. Ohledně koncentrací EC lze pak konstatovat, že na jejich množství má nezanedbatelný vliv i doprava, což lze nepřímou odvodit ze skutečnosti, že jejich množství jsou ve městě vyšší i během netopné sezóny.

## PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují za podporu grantu GA ČR 205/09/2055 “Porovnání složení, regionálních profilů a typů zdrojů aerosolu měřených v letech 1994 a 2009 na pozadové stanici ve střední Evropě”

## LITERATURA

- Cavalli F., Viana M., Yttri K. E., Genberg J., Putaud J.-P., Toward a standardized thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: The EUSAAR protocol, *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 79-89, (2010).
- Chow, J.C., Watson, J.G., Lowenthal, D.H., Chen, L.-W.A., 2009. Climate change - characterization of black carbon and organic carbon air pollution emissions and evaluation of measurement methods. Prepared by Desert Research Institute, Reno, NV, for the California Air Resources Board, Sacramento, CA. [http://www.arb.ca.gov/research/apr/past/04-307\\_v2.pdf](http://www.arb.ca.gov/research/apr/past/04-307_v2.pdf).

## 2D A 3D MODEL ŠÍŘENÍ ZNEČIŠŤUJÍCÍCH LÁTEK V ČISTÉM PROSTORU

J. HEMERKA, L. FOREJT, P. VYBÍRAL

Ústav techniky prostředí, Fakulta strojní ČVUT v Praze

Klíčová slova: čistý prostor, CFD, 3D model, šíření znečišťujících látek

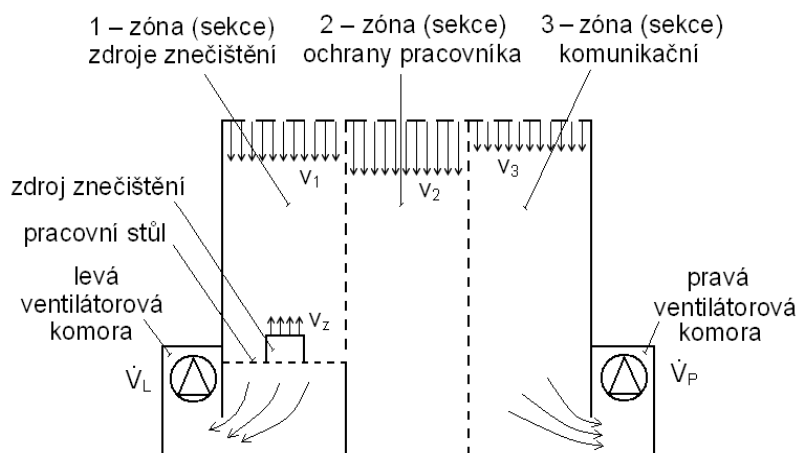
### ÚVOD

Jedno z témat řešení Výzkumného záměru Technika životního prostředí je zaměřeno na oblast šíření znečišťujících látek v čistém prostoru. Problematika je zúžena na prostory s nejednosměrným prouděním se zónou ochrany pracovníka, tj. prostory s vývinem znečišťujících látek, jako např. ve farmaceutickém průmyslu. Cílem řešení je návrh takového uspořádání přívodu a odvodu vzduchu, kde lze s respektováním šíření znečišťujících látek dosáhnout snížení násobku výměny vzduchu a tím i snížení provozních nákladů.

Řešení je teoreticko-experimentální a spočívá ve vypracování experimentálně ověřeného zjednodušeného 2D modelu proudění a šíření jemných tuhých příměsí v čistém prostoru bez přítomnosti pracovníka a následně vypracování 3D modelu s přítomností pracovníka.

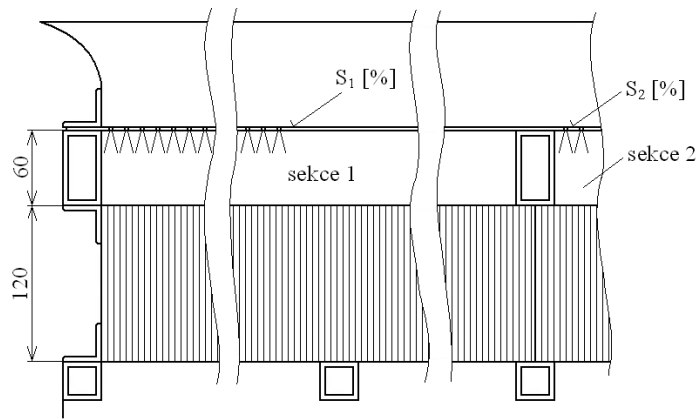
### 2D MODEL ČISTÉHO PROSTORU

Základní schéma 2D experimentálního modelu čistého prostoru je znázorněno na obr. 1. Prostor se skládá ze 3 zón: zdroje znečištění, ochrany pracovníka a komunikační zóny. Jmenovité rozměry komory přibližně odpovídají reálným rozměrům daného typu čistého prostoru, tj. výška 2,8 m, šířka 2,7 m (tj. tři zóny po 0,9 m). Hloubka komory jakožto 2D model byla zvolena 1,2 m s tím, že měření rychlostí a koncentrací se provádí ve vertikální rovině procházející v polovině hloubky komory.



Obr. 1 Schéma 2D experimentálního modelu čistého prostoru

Celá komora je v mírném podtlaku cca 70 Pa. Různé rychlosti ve stropě na vstupu do jednotlivých sekcí jsou vytvářeny speciální konstrukcí stropu (předmětem patentové ochrany), skládající se z perforovaného plechu s různou světlostí děr a usměrňovače proudů. Jak je zřejmé z obr. 2, zasahují do stropu příčné nosníky rozměrů  $3 \times 3$  cm, které podpírají usměrňovač a svým způsobem ovlivňují proudové pole pod stropem. Podtlak v komoře se vytváří dvěma regulovatelnými ventilátory, umístěnými v levé a pravé ventilátorové komoře. V závislosti na řadě vyrobených perforovaných plechů a nastaveného podtlaku tak lze na vstupu do komory vytvořit určité kombinace rychlostí  $v_1$ ,  $v_2$  a  $v_3$  v rozmezí cca 0,2 až 0,45 m/s. Regulací ventilátorů lze nastavit nejenom podtlak, ale i požadovaný poměr odsávaných množství  $V_L/V_P$ .



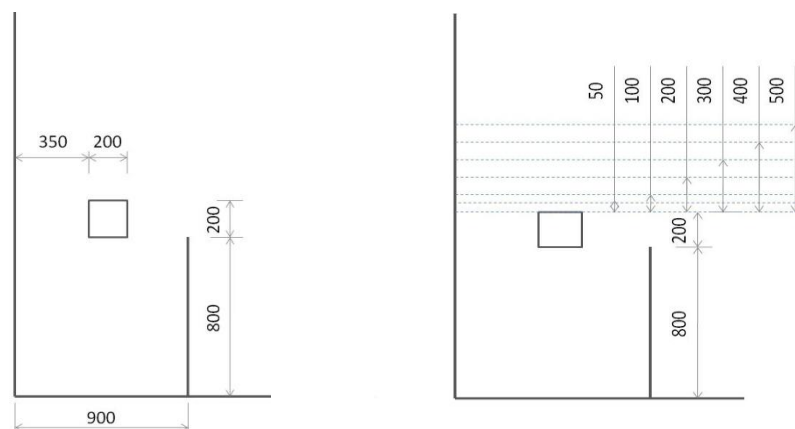
Obr. 2 Řez detailu přívodu vzduchu stropem

Odvod vzduchu je vlevo realizován pracovním stolem z perforovaného plechu a štěrbinou 0,4 m navazující na levou ventilátorovou komoru, a vpravo přímo štěrbinou výšky 0,4 m navazující na pravou ventilátorovou komoru. Výška pracovního stolu je 0,8 m a zdroj znečišťující látky (ZL) je představován komorou čtvercového profilu 0,2 × 0,2 m (obr. 3) s výtokem ZL horní stěnou zvolenou rychlostí  $v_z$ . Znečišťující látka byla simulována značkovacím plynem SF<sub>6</sub>.

Numerický model proudění v CFD prošel cca dvouletým vývojem a jeho finální verze vykazuje dobrou shodu s experimentem. Geometrie modelu byla vytvořena v před-procesoru Gambit a zasíťována pravidelnými čtvercovými plochami v pravidelnou síť o rozteči 5 mm. Výpočty a vyhodnocení výsledků byly zpracovány programem Fluent. Přívod vzduchu, tj. rychlosti na vstupu v jednotlivých sekcích, se zadávají formou „velocity inlet“, intenzita turbulence je 3 %, hydraulický průměr s ohledem na reálné provedení usměrňovače je zadán 3 mm. Odvod vzduchu se řeší přetlakově (nastavení „outflow“) v poměru 40:60 (levá:pravá strana). U přívodu škodliviny se zadává výstupní rychlost  $v_z$  jako „velocity inlet“, intenzita turbulence 10 % a hydraulický průměr 0,33 m. Model je stacionární, bez zdrojů tepla, s generováním škodliviny. Byl použit model turbulence k-ε realizable.

Model šíření škodliviny vychází z předpokladu, že u plyných a jemných tuhých příměsí je v turbulentním proudu součinitel turbulentní difuzivity  $D_t$  roven součiniteli turbulentní viskozity  $\nu_t$  (Schmidtovo číslo,  $Sc = 1$ ). S ohledem na experimentální ověření modelu šíření znečišťující látky je koncentrace SF<sub>6</sub> na výstupu ze zdroje nastavena na maximální měřitelnou koncentraci SF<sub>6</sub>, která je 83 ppm. Vzorky plynu byly vyhodnocovány analyzátozem INNOVA. Program Fluent pracuje s jednotkami koncentrace příměsí vyjádřenými formou molární koncentrace. V těchto jednotkách je maximální měřitelná koncentrace rovna hodnotě  $3,35 \cdot 10^{-6}$  kmol SF<sub>6</sub>/m<sup>3</sup> směsi.

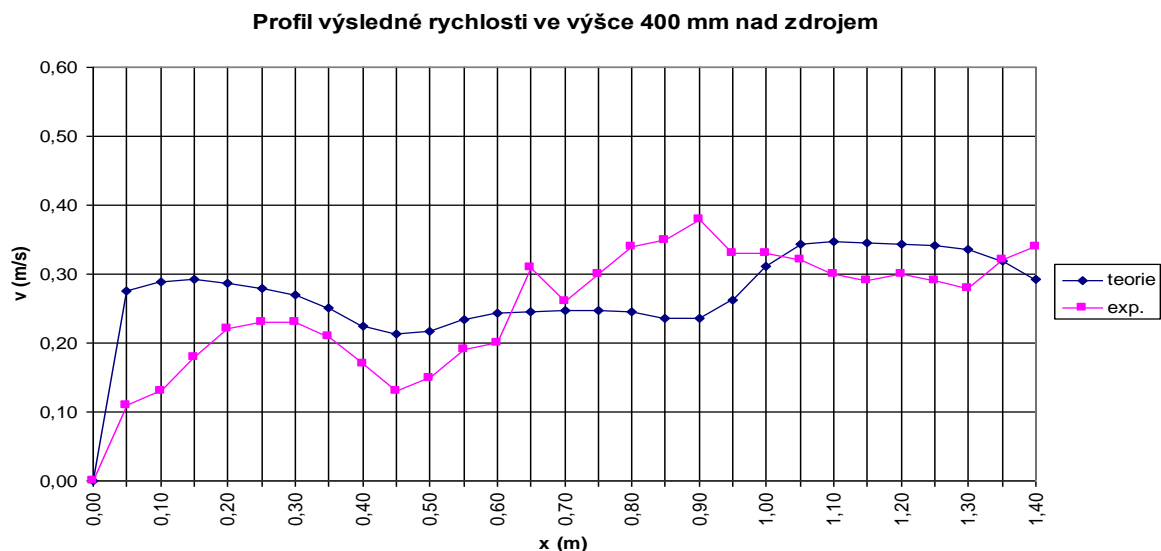
Rychlostní profily z numerického modelu a experimentu byly detailně porovnány v oblasti nad pracovním stolem, v okolí zdroje znečišťující látky a v prostoru předpokládaného pobytu obsluhujícího personálu v rovinách dle obr. 3.



Obr. 3 Prostor a roviny, kde byly porovnány profily výsledných rychlostí

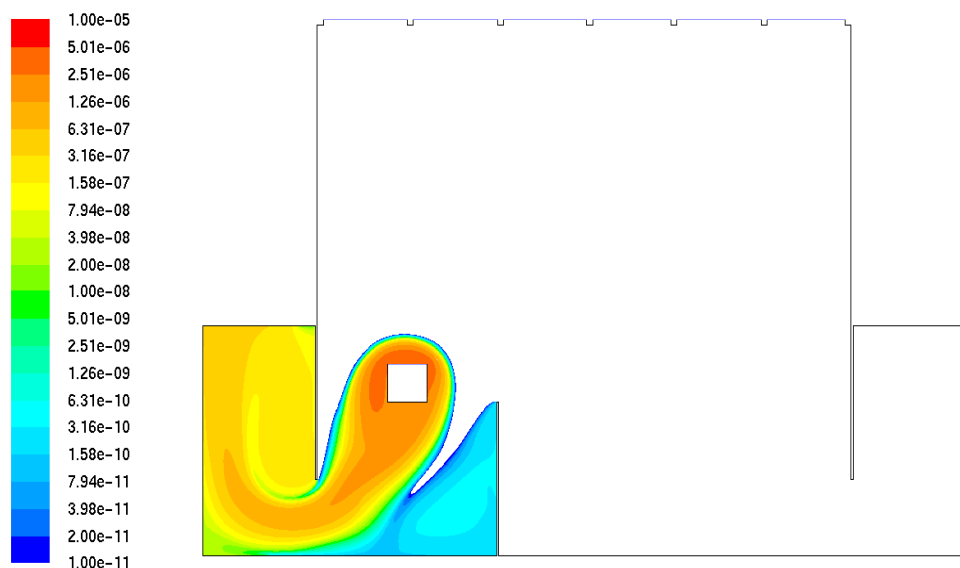
## VÝSLEDKY

Pro příklad uspokojivého souladu modelu s experimentem je na obr. 4 zobrazeno srovnání rychlostního profilu z numerického modelu (teorie) a experimentu ve výšce 400 mm nad zdrojem při nastavení rychlostí  $v_1 = 0,28$  m/s,  $v_2 = 0,38$  m/s,  $v_3 = 0,22$  m/s,  $v_z = 0,20$  m/s a nastavení poměru odsávaných množství  $V_L:V_P = 40:60$ .



Obr. 3 Ukázka porovnání profilů výsledných rychlostí u teoretického modelu a experimentu

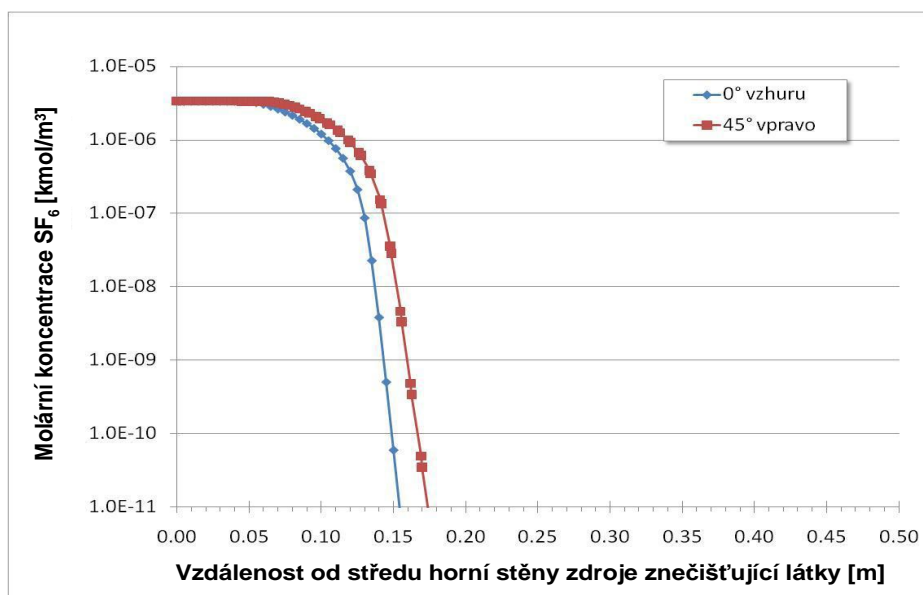
Na obr. 4 a obr. 5 je ukázka výsledků řešení šíření  $SF_6$  v blízkosti zdroje při stejných okrajových podmínkách jako u proudového pole. Na obr. 4 je znázorněno pole molární koncentrace  $SF_6$  a na obr. 5 jsou vyneseny molární koncentrace ve vertikální ose ( $0^\circ$ ) a ose  $45^\circ$  vycházející ze středu výstupního průřezu zdroje znečišťující látky. Na obr. 4 až 6 je dosah koncentrace definován molární koncentrací  $1.10^{-11}$  kmol/m<sup>3</sup> směsi, která je přibližně  $300\,000 \times$  nižší než koncentrace výstupní a je i pod hranicí detekčního limitu přístroje INNOVA ( $2,42.10^{-10}$  kmol/m<sup>3</sup>).



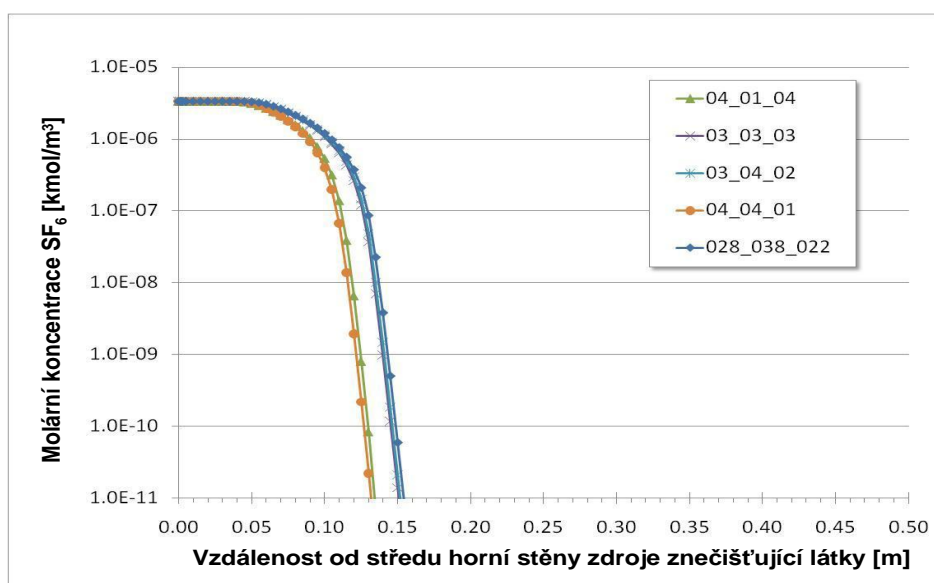
Obr. 4 Pole molární koncentrace  $SF_6$  u případu okrajových podmínek  $v_1 = 0,28$  m/s,  $v_2 = 0,38$  m/s,  $v_3 = 0,22$  m/s,  $v_z = 0,20$  m/s,  $V_L:V_P = 40:60$ ,  $C_z = 3,35.10^{-6}$  kmol  $SF_6$ /m<sup>3</sup> směsi

Na obr. 6 jsou pro porovnání vyneseny průběhy koncentrace  $SF_6$  ve vvislé ose i pro další 4 řešené případy, kde se mění profil rychlostí na vstupu do prostoru. Tyto případy jsou definovány hodnotami vstupních rychlostí  $v_1$ ,  $v_2$  a  $v_3$  uvedenými v legendě k obrázku. Ve všech případech byly ostatní okrajové

podmínky stejné jako v základním případě, tj.  $v_z = 0,20$  m/s,  $V_L:V_P = 40:60$ ,  $C_z = 3,35 \cdot 10^{-6}$  kmol SF<sub>6</sub>/m<sup>3</sup> směsi.



Obr. 5 Průběh molární koncentrace SF<sub>6</sub> u případu dle obr. 4 v závislosti na vzdálenosti od zdroje – vzhůru ve vertikální ose a v ose 45 ° vpravo



Obr. 6 Průběh molární koncentrace SF<sub>6</sub> ve vertikální ose u ostatních řešených případů kombinace vstupních rychlostí  $v_1$ ,  $v_2$  a  $v_3$  uvedenými v legendě.

Z uvedených výsledků jednoznačně vyplývá, že i přes extrémně vydatný zdroj znečišťující látky, daný šířkou a rychlostí výstupu 0,2 m a 0,20 m/s, je dosah koncentrace velmi malý, v závislosti na sledovaném směru v rozsahu 150 až 175 mm. Změny v nastavení okrajových podmínek, zde definovaných různými kombinacemi vstupních rychlostí  $v_1$ ,  $v_2$  a  $v_3$  při zachování poměru odsávaných množství  $V_L:V_P = 40:60$ , se na změně koncentračního pole v okolí zdroje projevují jen minimálně.

Příčinu tohoto chování lze vysvětlit tím, že při šíření znečišťující látky se dominantním způsobem projevuje konvektivní přenos, daný součinem koncentrace příměsi  $C$  a vektoru rychlosti  $\vec{v}$ . Difúzní přenos je definován součinem součinitele turbulentní difuzivity  $D_t$  a záporně vyjádřeného gradientu koncentrace  $grad C$  a působí ve směru od zdroje. Ne příliš výrazné změny hodnot  $D_t$  v mezní vrstvě na rozhraní proudů neovlivní výrazným způsobem difúzní přenos a dominantním přenosem tak zůstává konvektivní přenos.



2D model je možno považovat za 1. stupeň teoretického řešení proudového pole a šíření znečišťujících látek v čistém prostoru, kde byl experimentálně ověřen model turbulence proudu a způsob zadávání okrajových podmínek a ověřen modul šíření příměsí v proudu vzduchu.

### 3D MODEL ČISTÉHO PROSTORU

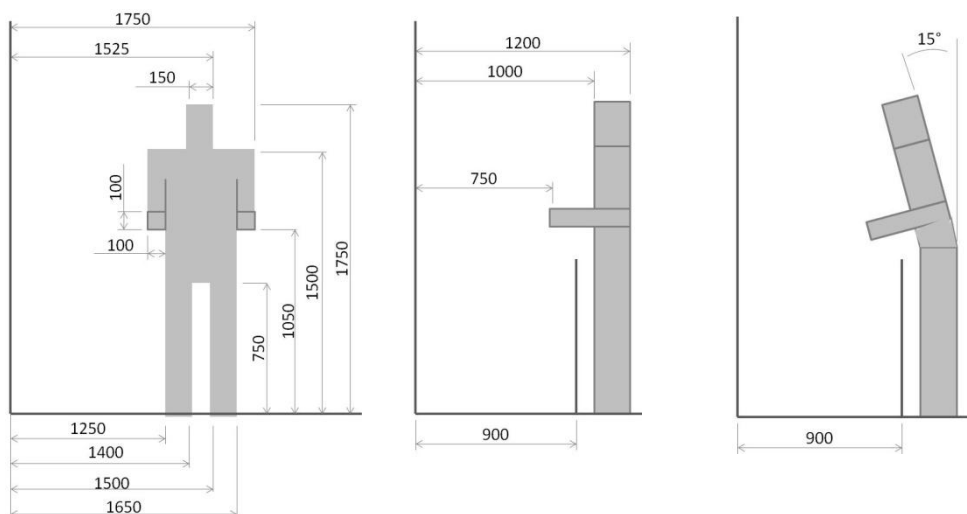
Z hlediska proudového pole a šíření koncentrací v prostoru v zóně zdroje znečištění a pracovní zóně je 2D model nedokonalý a nereálný, neboť není zahrnut významný vliv přítomnosti obsluhujícího personálu jak na proudové pole, tak šíření znečišťující látky. Posoudit vliv přítomnosti personálu na proudové pole a koncentrační pole šířící se znečišťující látky je možno provést pouze v 3D modelu, kde je figurínou vhodného tvaru zahrnut reálný vliv personálu v daném čistém prostoru na sledované veličiny. Pro tyto účely byl vytvořen 3D prostor, jehož rozměry ve vertikálním řezu odpovídají výše uvedenému 2D modelu a jako reálný 3. rozměr byla zvolena hloubka 3,0 m.

Model byl vytvořen ve třech variantách:

- bez přítomnosti figuríny (Model A),
- s figurínou stojící vzpřímeně (Model B),
- s figurínou nakloněnou k pracovnímu stolu pod úhlem 15° (Model C).

Výpočtová síť byla vytvořena v programu Gambit. Plochy a stěny byly zasítovány čtyřstěnnými buňkami o hraně přibližně 10 mm. Objem prostoru byl zasítován v případě Modelu A šestistěnnými buňkami, jejichž celkový počet byl 1 057 800 a nejmenší buňka měla velikost přepočtenou na hranu krychle 18 mm a největší 31 mm. Modelu B a C byl zasítován čtyřstěnnými buňkami, jejichž celkový počet byl 1 251 825 (Model B) a 2 633 897 (Model C). Nejmenší buňka měla velikost přepočtenou na hranu krychle 12 mm a největší 40 mm (Model B) a 1,5 mm a největší 36 mm (Model C).

Model figuríny byl odvozen z několika předchozích prací, kde byla uvažována přítomnost stojící osoby [1, 2, 3]. Zvolena byla varianta s rozměry zobrazenými na Obr. 7.



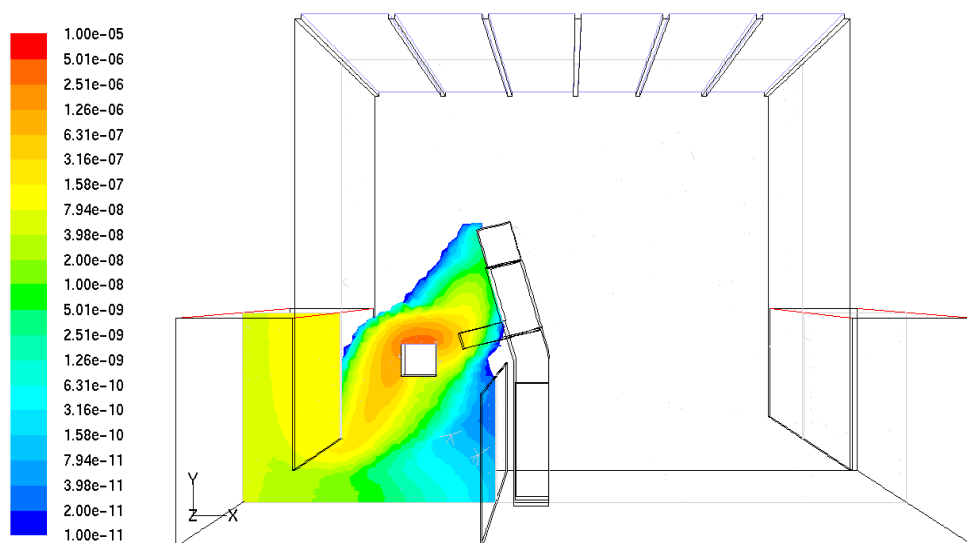
Obr. 7 Model osoby (pracovníka) se vzdálenostmi od nejbližších stěn (uvedeno v milimetrech). Model B (vlevo a uprostřed), Model C (vpravo)

### VÝSLEDKY

Jako ukázka výsledků řešení je na obr. 8 znázorněno pole molární koncentrace SF<sub>6</sub> ve vertikální rovině procházející rovinou symetrie šikmo stojící figuríny a při obdobných okrajových podmínkách, jako u 2D modelu na obr. 4 ( $v_1 = 0,28$  m/s,  $v_2 = 0,38$  m/s,  $v_3 = 0,22$  m/s,  $v_z = 0,20$  m/s,  $V_L:V_P = 40:60$ ,  $C_z = 3,35 \cdot 10^{-6}$  kmol SF<sub>6</sub>/m<sup>3</sup> směsi).

Z ukázky koncentračního profilu SF<sub>6</sub> a porovnání s koncentračním polem u 2D modelu bez přítomnosti personálu je zřejmý obrovský vliv přítomnosti personálu na šíření znečišťující látky. Kromě narušení koncentračního pole, šikmo stojící figurína výrazně narušuje i proudové pole nad pracovním

stolem. Intenzita turbulence zde dosahuje až 8 %. V případě figuríny stojící vzpřímeně (Model B) není narušení proudového pole a pole koncentrací tak výrazné.



Obr. 8 Ukázka řešení 3D modelu proudění a šíření znečišťující látky – šíření SF<sub>6</sub> s figurínou nakloněnou k pracovnímu stolu pod úhlem 15° (Model C)

## ZÁVĚRY

Z výsledků teoretického a experimentálního vyšetřování proudění a šíření znečišťující látky v čistém prostoru se zónou ochrany pracovníka vyplývá významný vliv přítomnosti pracovníka na rychlost proudění a šíření znečišťující látky. Poznatky z řešení 2D teoretického modelu byly využity při tvorbě 3D modelu. Veškeré návrhy, vedoucí k optimalizaci okrajových podmínek a snížení provozních nákladů u čistých prostorů je nutno učinit teprve na základě analýzy různých uspořádání okrajových podmínek 3D modelu.

## PODĚKOVÁNÍ

Příspěvek vzniknul jako součást řešení výzkumného záměru Technika životního prostředí č. MSM6840770011.

## LITERATURA

- [1] Memarzadeh F, 2009. Effect of reducing ventilation rate on indoor air quality and energy cost in laboratories. *Journal of Chemical Health & Safety*, September/October 2009, pp. 20-26.
- [2] Mui KW, Wong LT, Wu CL, Lai Alvin CK, 2009. Numerical modeling of exhaled droplet nuclei dispersion and mixing in indoor environments. *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009), pp. 736–744.
- [3] Rim D, Novoselac A, 2009. Transport of particulate and gaseous pollutants in the vicinity of a human body. *Building and Environment* 44 (2009), pp. 1840–1849.

# AEROSOLOVÉ ČÁSTICE VE VNITŘNÍM PROSTŘEDÍ NÁRODNÍ KNIHOVNY V PRAZE

L. MAŠKOVÁ<sup>1,2</sup>, J. SMOLÍK<sup>1</sup>, L. ONDRÁČKOVÁ<sup>1</sup>, J. ONDRÁČEK<sup>1</sup>, M. SOUČKOVÁ<sup>3</sup>, J. STANKIEWICZ<sup>3</sup>, S. LÓPEZ-APARICIO<sup>4</sup>, T. GRONTOFT<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha, Česká republika

<sup>2</sup>Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Praha, Česká republika

<sup>3</sup>Národní knihovna České republiky, Praha, Česká republika

<sup>4</sup>Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norsko

Klíčová slova: vnitřní prostředí, hmotnostní/početní velikostní distribuce, chemické složení

## ÚVOD

Aerosolové částice jsou jedním z polutantů ve vnějším (atmosféra) i vnitřním (např. pracoviště, byty, společenské místnosti, dopravní prostředky apod.) prostředí. Vedle účinků na lidské zdraví, působí aerosolové částice negativně i na ekosystémy a na kulturní památky. Ve vnějším prostředí to je zejména depozice částic na povrchu budov a soch, ve vnitřním prostředí jde o depozici na uměleckých předmětech v muzeích a výstavních sálích a na povrchu knih a dokumentů v knihovnách a archivech. Deponované částice primárně znečišťují povrchy uměleckých předmětů, ale hrubší částice bývají abrasivní a při další manipulaci mohou napomáhat mikroskopickým mechanickým poškozením. Jemné částice, které mohou být acidické i alkalické povahy, mohou vzhledem ke své velikosti pronikat až do vnitřku knih, kde vedle chemické degradace mohou způsobovat také navlhání při změnách relativní vlhkosti (Bioletti a Goodhue, 2008, Hallet a kol., 2008, Hatchfield, 2002, Nazaroff a kol., 1990).

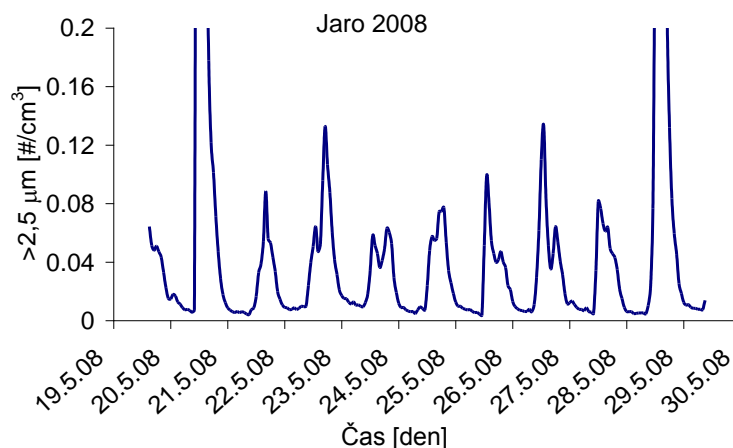
## METODIKA

V Barokním sále Národní knihovny v Praze proběhly 4 intenzivní měřicí kampaně v různých ročních obdobích (jaro 2008 a jaro, léto a zima 2009). Historický komplex budov Klementina se nachází v údolí řeky Vltavy a rozkládá se na více než 20 000 m<sup>2</sup>. Barokní knihovní sál byl dokončen v roce 1726 a nachází se v centru Klementina. Je zde umístěno okolo 20 tisíc historických svazků datovaných od 16. století, které jsou uloženy v původních dřevěných policích. V sále není žádný topný ani ventilační systém, takže zde k ventilaci dochází pouze otvory v plášti budovy, oknech a dveřích. Sál se rozkládá na ploše cca 430 m<sup>2</sup> a jeho objem je cca 4000 m<sup>3</sup>. Návštěvníci vstupují do sálu ve skupinách o max. počtu 25 lidí s průvodcem. Návštěvní hodiny začínají vždy v 10:00 a končí různě podle měsíce v roce (XI., XII. v 16:00; I., II., III., X. v 17:00; IV., IX. v 18:00; V. v 19:00; VI., VII., VIII. ve 20:00). Od pondělí do čtvrtka začíná prohlídka vždy každou celou hodinu, od pátku do neděle každou půlhodinu.

V průběhu měřicích kampaní byly sledovány početní koncentrace a velikostní distribuce aerosolových částic v rozsahu velikostí 14 nm – 20 μm a odebrány velikostně rozlišené vzorky částic z ovzduší pro následnou analýzu. Koncentrace a distribuce částic byly měřeny on-line přístroji Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS 3936, TSI, USA, rozsah velikostí 14 – 730 nm) a Aerodynamic Particle Sizer (APS 3321, TSI, USA, rozsah velikostí 0,5 – 20 μm). Oba přístroje vzorkovaly následně z vnitřního a vnějšího ovzduší pomocí dvou trojcestných ventilů, elektricky ovládaných programovatelnou jednotkou. Odběry probíhaly s periodou 5 min s dvěma odběry z vnitřního ovzduší, následovanými jedním odběrem z ovzduší vnějšího. Velikostně rozlišené vzorky pro analýzu byly odebírány paralelně ve vnitřním a vnějším ovzduší dvěma nízkotlakými kaskádními impaktory, separujícími aerosolové částice do deseti velikostních frakcí v rozsahu velikostí 25 nm – 10 μm. Celkem byly odebrány v průběhu každé kampaně 3 vzorky z vnitřního a 3 z vnějšího ovzduší, ve všech případech se jednalo o integrální 24 hodinové odběry. Odebrané vzorky byly následně analyzovány gravimetricky, iontovou chromatografií (vodorozpustné ionty) a metodou PIXE (prvky). Ve vnitřním prostředí byly dále pomocí přístroje PS32 (Sensotron, Polsko) kontinuálně měřeny teplota, relativní vlhkost a koncentrace oxidu uhličitého. Venkovní meteorologické parametry byly získány z nejbližší stanice imisního monitoringu AIM na Náměstí Republiky.

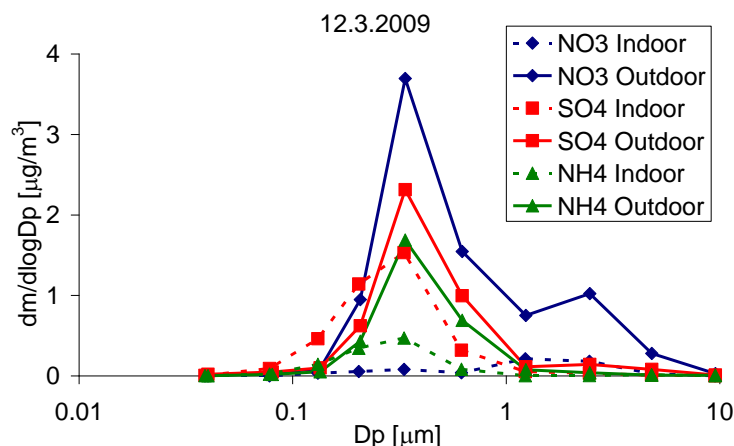
## VÝSLEDKY

Ze srovnání časových průběhů koncentrací jemných částic ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ) ve vnitřním a vnějším ovzduší bylo zjištěno, že tyto částice pocházejí převážně z venkovního ovzduší a jejich zdrojem je s největší pravděpodobností doprava. V průběhu turistických sezón vnitřní koncentrace hrubých částic vykazovaly periodický růst začínající na počátku návštěvních hodin, s maximem na konci návštěvní doby a následným poklesem v průběhu noci k počátečním hodnotám (obr. 1). Z průběhu koncentrací je zřejmé, že zdrojem těchto částic byli návštěvníci. Toto zjištění je podpořeno faktem, že se stejnou periodicitou docházelo i k nárůstu a poklesu koncentrací oxidu uhličitého, vydechaného návštěvníky.



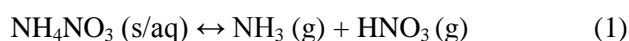
Obr. 1. Časový průběh koncentrací částic  $>2,5 \mu\text{m}$

Z výsledků iontové chromatografie bylo zjištěno, že hlavními vodorozpustnými anorganickými složkami submikronové frakce částic byly síran, dusičnan a amonný iont, v poměru odpovídajícím síranu a dusičnanu amonnému. Tyto složky představovaly zhruba 30% venkovní a 20% vnitřní hmotnosti jemných částic. Příklad hmotnostních distribucí síranu, dusičnanu a amonného iontu je uveden na obrázku 2.

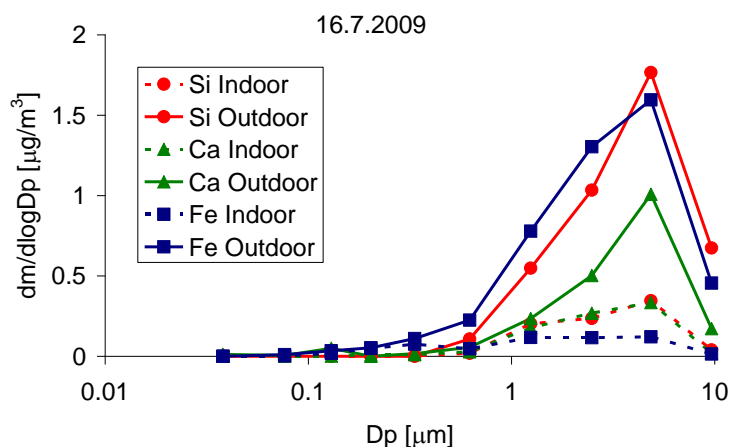


Obr. 2: Příklad hmotnostní velikostní distribuce síranu, dusičnanu a amonného iontu ve vnitřním a vnějším prostředí

Jak je z obrázku 2 patrné, vnitřní koncentrace dusičnanu amonného se v submikronové frakci prakticky blíží nulovým hodnotám. To je zřejmě způsobeno rozkladem dusičnanu amonného na čpavek a kyselinu dusičnou, která se následně deponuje na vnitřních površích (1) (Lunden a kol., 2003).

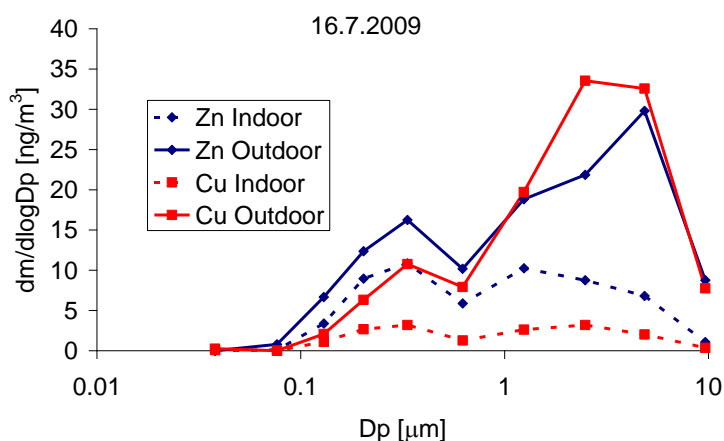


Příklad hmotnostních distribucí křemíku, vápníku a železa je uveden na obrázku 3. Křemík je typickým prvkem zemské kůry a reprezentuje tak resuspendovaný prach. Z obrázku je zřejmé, že se tento prvek vyskytuje v hrubé frakci aerosolu. To je právě typické pro resuspendovaný prach. Vnitřní koncentrace křemíku byly opět výrazně nižší než vnější s maximem okolo 2 – 5  $\mu\text{m}$ . Vápník je také typickým prvkem zemské kůry. Vyšší koncentrace jsou také pozorovány jako důsledek stavebních úprav, proto se vápník vyskytuje zejména v hrubých částicích. Železo je opět prvkem zemské kůry, ale v městském prostředí bývá jeho významným zdrojem automobilová doprava, zejména otěr brzd. Proto bývá železo zastoupeno především v hrubých frakcích aerosolových částic. Z obrázků je patrné, že koncentrace železa a křemíku ve venkovním aerosolu jsou ve všech případech srovnatelné, zatímco zastoupení železa ve srovnání s křemíkem je v zemské kůře v průměru pětikrát nižší. To ukazuje na automobilovou dopravu jako na významný zdroj železa.



Obr. 3: Příklad hmotnostní velikostní distribuce křemíku, vápníku a železa ve vnitřním a vnějším prostředí

Na obrázku 4 je uveden příklad hmotnostních distribucí zinku a mědi. Zinek je typický prvek emitovaný dopravou. V hrubých částicích reprezentuje otěr pneumatik (sloučeniny zinku se používají jako vulkanizační prostředek), v jemných částicích bývá jeho zdroj z aditiv mazacích olejů. Měď je také typický prvek emisí z dopravy. Jeho zdrojem v hrubých částicích je především otěr brzd.



Obr. 4: Příklad hmotnostní velikostní distribuce zinku a mědi ve vnitřním a vnějším prostředí

## SOUHRN

V Barokním sále Národní knihovny proběhly 4 intenzivní měřicí kampaně v různých ročních obdobích. Výsledky měření časové variability počtu částic spolu s aktivitami v Barokním knihovním sále ukázaly, že hlavním vnitřním zdrojem hrubých částic byli návštěvníci. K znečištění vnitřního ovzduší pak

významnou měrou přispívalo vnější ovzduší a to zejména automobilová doprava. Z výsledků iontové chromatografie je zřejmé, že hlavními vodorozpustnými anorganickými složkami v ovzduší byly síran a dusičnan amonný, přičemž vnitřní koncentrace dusičnanu klesaly k nulovým hodnotám. To bylo způsobeno vypařováním dusičnanu amonného po průniku z vnějšího do vnitřního prostředí a následnou depozicí kyseliny dusičné na vnitřních površích. Z výsledků PIXE dále vyplývá, že prvky zemské kůry (Si, Ca a Fe) byly obsaženy především v hrubých částicích. Složení částic bylo také značně ovlivněno emisemi z dopravy. Cu a Fe z otěru brzd byly přítomny také převážně v hrubých částicích. Zn byl přítomen jak v jemném (aditiva mazacích olejů), tak v hrubém modu (otěr pneumatik) částic.

#### PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována grantem Norských fondů A/CZ0046/2/0001 a grantem Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy OC09049.

#### LITERATURA

- Bioletti, R. a Goodhue, R. (2008). Study of Old Library Dust, Trinity College Dublin. *Proc. 8th Indoor Air Quality 2008 Meeting, 17th-19th April 2008, Vienna, Austria.*
- Hallet, K., Brimblecombe, P., Lloyd, H. a Thickett, D. (2008). A New Particulate Deposition Monitor: Investigating the Synergetic Effects of RH and Dust. *Proc. 8th Indoor Air Quality 2008 Meeting, 17th-19th April 2008, Vienna, Austria.*
- Hatchfield, P.B. (2002). Pollutants in the Museum Environment, Practical Strategies for Problem Solving in Designm Exhibition and Storage. *Archetype Publications, London.*
- Lunden, M.M., Revzan, K.L., Fischer, M.L., Thatcher, T.L., Littlejohn, D., Hering, S.V. a Brown, N.J. (2003). The transformation of outdoor ammonium nitrate aerosols in the indoor environment, *Atmos. Environ.*, **37**, 5633–5644.
- Nazaroff, W.W., Salmon, L. G. a Cass, G. R. (1990). Concentration and Fate of Airborne Particles in Museums. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 66-77.

# POLYAROMATICKÉ UHLOVODÍKY, HOPANY A STERANY V PM1 V BRNĚ A ŠLAPANICÍCH

K. KŘŮMAL<sup>1,2</sup>, P. MIKUŠKA<sup>1</sup>, M. VOJTĚŠEK<sup>1,3</sup>, Z. VEČEŘA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ústav analytické chemie AV ČR, v. v. i., Veveří 97, 602 00 Brno

<sup>2</sup> Fakulta Chemická, Vysoké Učení Technické, Purkyňova 118, 612 00 Brno

<sup>3</sup> Přírodovědecká fakulta, Masarykova Univerzita, Kotlářská 2, 602 00 Brno

Klíčová slova: polyaromatické uhlovodíky, hopany, markery, PM1

## ÚVOD

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) představují skupinu organických látek, které jsou považovány za karcinogenní a mutagenní. Benzo[a]pyren je prokázáný karcinogen a je používán jako marker pro hodnocení karcinogenity PAU ve studiích životního prostředí. PAU vznikají během nedokonalého spalování organického materiálu při vysokých teplotách. Významnými zdroji PAU jsou průmyslová výroba, automobilová doprava, spalování odpadu a emise z domácího topení (Alves, 2008, Barro a kol., 2009). Hopany a sterany jsou přítomné v motorových olejích užívaných vozidly poháněnými benzínovými i naftovými motory (Phuleria a kol., 2007), zatímco přímo v benzínu a naftě přítomny nejsou (Alves, 2008), protože jsou pravděpodobně odstraněny během rafinace (Riddle a kol., 2007). Hopany slouží také jako markery spalování uhlí, s jejichž pomocí lze určit i typ spalovaného uhlí (Oros a kol., 2000).

## EXPERIMENTY

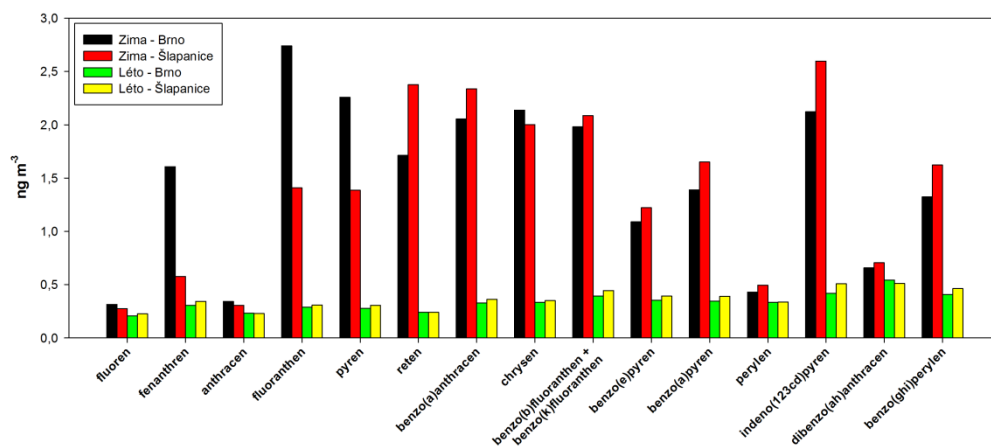
Aerosolové částice ve frakci PM1 byly vzorkovány po dobu 24 hodin pomocí velkoobjemového vzorkovače (DHA-80, Digitel, 30 m<sup>3</sup>/h) na křemenné filtry. Vzorkování probíhalo během 1-týdenních kampaní v zimě (únor) a létě (srpen) 2009 v Brně a Šlapanicích. Křemenné filtry byly extrahovány směsí hexan-dichlormethan (1:1 v/v) v ultrazvukové lázni, frakcionovány na koloně se silikagelem (odebrána hexanová frakce a hexan-dichlormethanová frakce) a po zakoncentrování na cca 0,5 ml byly vzorky analyzovány na GC-MS. V hexanové frakci byly kvantifikovány 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -hopan, 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -norhopan, 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -RS-homohopan a *aaa*-20R-cholestan a v hexan-dichlormethanové frakci byly kvantifikovány polyaromatické uhlovodíky.

## VÝSLEDKY A DISKUSE

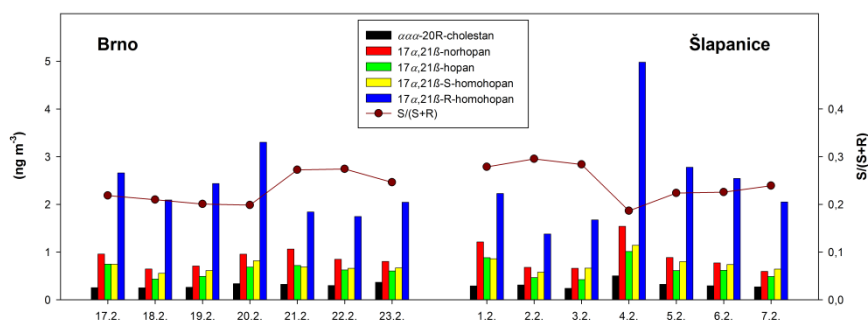
Průměrné koncentrace PAU v zimě byly 22,16 ng/m<sup>3</sup> v Brně a 21,04 ng/m<sup>3</sup> ve Šlapanicích. Letní koncentrace PAU byly cca 4krát nižší; 5,01 ng/m<sup>3</sup> v Brně a 5,41 ng/m<sup>3</sup> ve Šlapanicích. Dominantními PAU byly fluoranthen, pyren, benzo[a]anthracen, chrysen a indeno[123-cd]pyren v zimě v Brně, zatímco mezi dominantní PAU v zimě ve Šlapanicích patřily reten, benzo[a]anthracen, chrysen a indeno[123-cd]pyren. Koncentrace v létě byly velmi podobné na obou lokalitách (viz Obr. 1).

Průměrné koncentrace *aaa*-20R-cholestanu (marker dopravy) byly 0,31 ng/m<sup>3</sup> v zimě a 0,25 ng/m<sup>3</sup> v létě. Koncentrace hopanů byly v zimě vyšší, průměrné koncentrace sumy hopanů byly 4,95 ng/m<sup>3</sup> v zimě a 1,92 ng/m<sup>3</sup> v létě. Rozdílné koncentrace *R*- a *S*-isomeru homohopanu indikují různé zdroje aerosolů (spalování uhlí, doprava). Vyšší koncentrace *R*-isomeru oproti *S*- indikují spalování uhlí (zima) jako hlavní zdroj hopanů, zatímco podobné koncentrace obou isomerů indikují emise z dopravy (léto) jako hlavní zdroj hopanů (viz Obr. 2).

Homohopanový index [*S*/(*S*+*R*)] je vhodný pro určení emisí spalování různých typů uhlí a roste se stářím uhlí. Průměrné hodnoty indexu byly v létě (0,46) vyšší než v zimě (0,24), ale také vyšší než hodnoty pro emise ze spalování černého uhlí (0,35; Oros a kol., 2000). Tento fakt potvrzuje emise z dopravy jako hlavní zdroj hopanů v létě.



Obr. 1: Koncentrace polyaromatických uhlovodíků ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) v Brně a Šlapanicích v zimě a létě 2009.



Obr. 2: Koncentrace hopanů a cholestanu ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) v Brně a Šlapanicích v zimě 2009.

## ZÁVĚR

Z dosažených výsledků je patrné, že koncentrace polyaromatických uhlovodíků a hopanů jsou v zimě mnohem vyšší než v létě. Koncentrace *S*- a *R*-isomeru homohopanu identifikuje spalování uhlí jako jeden z významných zdrojů aerosolů v zimním období. Hlavním zdrojem hopanů v zimě jsou emise ze spalování uhlí, zatímco v létě jsou hopany emitovány především z dopravy.

## PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována grantem Ministerstva životního prostředí SP/1a3/148/08 a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., AV0Z40310501.

## LITERATURA

- Alves C. A. (2008). Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview, *An. Acad. Bras. Cienc.* **80**, 21.
- Barro R., Regueiro J., Llompert M., Garcia-Jares C. (2009). Analysis of industrial contaminants in indoor air: Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls, *J. Chromatogr. A* **1216**, 540.
- Oros D.R. and Simoneit B.R.T. (2000). Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter, *Fuel* **79**, 515.
- Phuleria H.C., Sheesley R.J., Schauer J.J., Fine P.M. and Sioutas C. (2007). Roadside measurements of size-segregated particulate organic compounds near gasoline and diesel-dominated freeways in Los Angeles, CA, *Atmos. Environ.* **41**, 4653.
- Riddle S. G., Robert M. A., Jakober Ch. A., Hannigan M. P., Kleeman M. J. (2007). Size Distribution of Trace Organic Species Emitted from Light-Duty Gasoline Vehicles, *Environ. Sci. Technol.* **41**, 7464.



# SEZÓNŇNÍ VARIACE KONCENTRACÍ KOVŮ V ATMOSFÉRICKÉM AEROSOLU A V POULIČNÍM PRACHU V BRNĚ A OSTRAVĚ

M. VOJTĚŠEK<sup>1,2</sup>, P. MIKUŠKA<sup>1</sup>, R. LIČBINSKÝ<sup>3</sup>, V. ADAMEC<sup>3</sup>, K. KRŮMAL<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Ústav analytické chemie AV ČR, v. v. i., Veverí 97, 602 00 Brno

<sup>2</sup> Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

<sup>3</sup> Centrum dopravního výzkumu, v. v. i., Líšeňská 33a, 636 00 Brno

<sup>4</sup> Fakulta chemická, VUT Brno, Purkyňova 464/118, 612 00, Brno,

Klíčová slova: PM, pouliční prach, kovy, zdroje

## ÚVOD

Kovy vázané na částicích atmosférického aerosolu se dostávají do ovzduší z antropogenních nebo přírodních zdrojů. Po depozici aerosolů v dýchacím traktu se mohou kovy uvolňovat a následně způsobovat zdravotní rizika. Nedávné toxikologické studie prokazují souvislost mezi přítomností kovů v ovzduší a pulmonální toxicitou (Dye et al., 2001; Kodavanti et al., 1998).

Analýza kovů v atmosférickém aerosolu umožňuje identifikovat zdroje aerosolů, které jsou buď přírodní např. půdní eroze, mořská sůl, geologické procesy (sopečná činnost), minerály a horniny anebo antropogenní, tj. např. spalovací procesy (doprava, spalovny, domácí topeniště, elektrárny), průmyslovou činnost (metalurgické provozy, vysoké pece) a resuspenze prachu z povrchů vozovek. Uvádí se, že resuspenze přispívá až 60% k aerosolové frakci PM<sub>10</sub> (Caplain et al., 2006; Colvile et al., 2001).

Příspěvek srovnává výsledky měření obsahů kovů v aerosolových frakcích PM<sub>10</sub> a PM<sub>2.5</sub> a v pouličním prachu v letním a zimním období ze dvou měst (Brno a Ostrava) s rozdílnými potencionálními zdroji.

## METODY

Odběry vzorků atmosférického aerosolu (frakce PM<sub>10</sub> a PM<sub>2.5</sub>) a pouličního prachu byly provedeny v zimě (leden) a v létě (červen) roku 2009 a 2010 v průběhu jednoho týdne na lokalitách v Brně a v Ostravě. První lokalita (Brno, ulice Kotlářská) je ovlivněna zejména dopravou, zatímco druhou lokalitu (Ostrava, Bartovice) ovlivňuje nedaleká průmyslová oblast. Vzorky PM<sub>10</sub> a PM<sub>2.5</sub> byly zachytávány na nitrátcelulózové filtry (1,2 μm; 47 mm; Millipore) středně-objemovým vzorkovačem Leckel-MVS6 (2,3 m<sup>3</sup>/h; Sven Leckel Ingenierburo) vybaveným odběrovou hlavicí pro frakci PM<sub>10</sub> nebo PM<sub>2.5</sub>. Filtry byly rozloženy v kyselině dusičné využitím přístroje UniClever (Plazmatronika, Polsko) pro mikrovlnné rozklady.

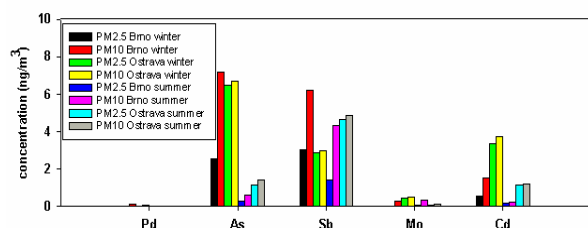
Vzorky pouličního prachu odebírané na stejném místě jako aerosolové částice (frakce PM<sub>10</sub> a PM<sub>2.5</sub>) byly smeteny metlou a povysávány vysavačem. Poté byl pouliční prach frakcionován do tří velikostí (≤ 50 μm (F50), 50-100 μm (F100) a 100-400 μm (F400)) a rozložen ve směsi kyselin dusičné a sírové v mikrovlnném zařízení UniClever.

Sloučené 7-denní vzorky PM a pouličního prachu byly podrobeny ICP-MS analýze na obsah 15 kovů.

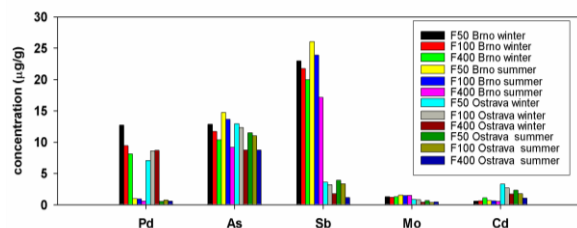
## VÝSLEDKY

Koncentrace kovů v studovaných aerosolových frakcích (PM<sub>10</sub> a PM<sub>2.5</sub>) a v pouličním prachu závisí na ročním období a odběrové lokalitě. Koncentrace kovů v atmosférickém aerosolu byly v roce 2009 obecně vyšší v Ostravě než v Brně. V zimě byly nalezeny vyšší koncentrace kovů než v létě jak v atmosférickém aerosolu, tak v pouličním prachu pro obě lokality. Vysoké koncentrace Fe, Al, Ca, Zn, Cu, Mg, Pb a Mn v atmosférickém aerosolu byly pozorovány na obou lokalitách, zatímco Fe, Al, Ca, Mg a Mn jsou hlavními složkami pouličního prachu. Mg, Fe, Al a Ca byly převážně nalezeny ve frakci PM<sub>10</sub>, na druhou stranu Pb, Zn, Mn a Cd se nacházely převážně ve frakci PM<sub>2.5</sub>.

Vysoký obsah Fe v PM10 v zimě 2009 v Ostravě indikuje průmyslový zdroj. V létě 2009 byl nalezen zvýšený obsah Fe v pouličním prachu. Zvýšené obsahy Cr, Mn a Cd v atmosférickém aerosolu a v pouličním prachu pro obě sezóny v Ostravě dokazuje jejich průmyslový zdroj (obr. 1, 2). Vyšší obsah Pd, Sb, Zn a Cu v pouličním prachu v Brně dokazuje dopravní zdroj na ulici Kotlářská. Vedle výsledků pro rok 2009 budou prezentovány i výsledky koncentrací kovů zjištěné v roce 2010.



Obrázek 1: Koncentrace vybraných kovů v PM10 a PM2.5 v Brně a Ostravě v roce 2009



Obrázek 2: Koncentrace vybraných kovů v pouličním prachu ve frakcích F50, F100 a F400 v Brně a Ostravě v roce 2009

## ZÁVĚR

Byly porovnány koncentrace kovů v atmosférickém aerosolu frakce PM10 a PM2.5 a v pouličním prachu na dvou lokalitách s odlišnými zdroji aerosolů v průběhu zimní a letní kampaně roku 2009 a 2010. Koncentrace kovů v jednotlivých frakcích atmosférického aerosolu byly pro jednotlivé lokality a pro jednotlivá období značně různorodé. Obecně jsou koncentrace kovů v hrubé (PM10) a jemné (PM2.5) frakci v Ostravě vyšší než v Brně. Koncentrace kovů v pouličním prachu vykazují značnou variabilitu v rámci lokalit.

## PODĚKOVÁNÍ

Práce byla financována z grantu MŽP ČR č. SP/1a3/55/08 a z Výzkumného záměru Ústavu analytické chemie AVČR č. AV0 Z40310501.

## LITERATURA

- Caplain, I., Cazier, F., Nouali, H., Mercier, A., Déchaux, J.C., Nollet, V., Joumard, R., André, J.M. and Vidon, R. (2006). Emissions of unregulated pollutants from European gasoline and diesel passenger cars, *Atmos. Environ.* **40**, 5954.
- Colville, R.N., Hutchinson, E.J., Mindell, J.S. and Warren, R.F. (2001). The transport sector as a source of air pollution, *Atmos. Environ.* **35**, 1537.
- Dye, J.A., Lehmann, J.R., McGee, J.K., Winsett, D.W., Ledbetter, A.D., Everitt, J.I., Ghio, A.J. and Costa, D.L. (2001). Acute pulmonary toxicity of particulate matter filter extracts in rats: coherence with epidemiologic studies in Utah Valley residents, *Environ. Health Perspect.* **109**, 395.
- Kodavanti, U.P., Hauser, R., Christiani, D.C., Meng, Z.H., McGee, J., Ledbetter, A., Richards, J., Costa, D.L. (1998). Pulmonary responses to oil fly ash particles in the rat differ by virtue of their specific soluble metals, *Toxicol. Sci.* **43**, 204.

# ANALÝZA VE VODĚ ROZPUSNÉ FRAKCE KOVŮ V ATMOSFÉRICKÉM AEROSOLU POUŽITÍM SEMI-KONTINUÁLNÍHO SYSTÉMU

P. MIKUŠKA, M. VOJTĚŠEK, Z. VEČEŘA, K. KRŮMAL

Ústav analytické chemie AV ČR, v.v.i., Veveří 97, 602 00 Brno

Klíčová slova: atmosférický aerosol, kovy rozpustné ve vodě, zdroje aerosolů

## ÚVOD

Kovy vázané na částice atmosférického aerosolu mají často škodlivý vliv na lidské zdraví (Dye a kol., 2001; Kodavanti a kol., 1998).

Pro stanovení obsahu kovů v aerosolech se dnes většinou používá několikahodinový záchyt aerosolů na filtrech či v impaktorech s následnou off-line analýzou kovů pomocí AAS nebo ICP. Pro zjištění chemického složení aerosolů s vysokým časovým rozlišením jsou používány metody, které umožňují analyzovat složení částic s velkým časovým rozlišením, např. různé MS metody (Wood a Prather, 1998) nebo kontinuální aerosolové kolektory, které pracují na principu kondenzace vodní páry (Khlystov a kol. 1995; Poruthoor a Dasgupta, 1998) nebo Venturiho skrubru (Belostotsky a kol. 2001).

Příspěvek popisuje nový systém pro semi-kontinuální stanovení obsahu ve vodě rozpustné frakce kovů v aerosolech.

## METODA

Aerosolové částice jsou kontinuálně zachycovány v tzv. "Aerosol Counterflow Two-Jets Unit" (ACTJU; Mikuška a Večeřa, 2005) ze vzduchu (průtoková rychlost 5 L/min) do proudu deionizované vody (průtoková rychlost 1 mL/min) a ACTJU koncentrát je následně on-line analyzován na obsah ve vodě rozpustných kovů v zachycených aerosolech. Analýza kovů zahrnuje prekoncentraci, HPLC separaci a chemiluminiscenční detekci reakcí s luminolem (Fletcher a kol. 2001) v kontinuálním průtokovém systému.

## VÝSLEDKY

$\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  byly zvoleny jako modelové kovy pro prezentaci potenciálu metody pro analýzu ve vodě rozpustné frakce kovů v atmosférickém aerosolu s vysokou citlivostí a vysokým časovým rozlišením. Limit detekce  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S/N=3$ ) v aerosolu je  $0,3 \text{ ng/m}^3$ ,  $37 \text{ ng m}^{-3}$  a  $65 \text{ ng/m}^3$ . Systém umožňuje stanovení kovů v ACTJU koncentráte v reálném čase s časovým rozlišením 30 min. Celý systém je dostatečně robustní pro terénní aplikace. Metoda byla použita pro stanovení obsahu kovů v městském aerosolu v Brně.

## ZÁVĚR

Presentovaná metoda nabízí jednoduchou a levnou alternativu pro měření obsahu ve vodě rozpustných kovů v atmosférických aerosolech v reálném čase.

## PODĚKOVÁNÍ

Práce byla podporována Výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AVČR č. AV0 Z40310501 a granty MŽP ČR č. SP/1b7/189/07, SP/1a3/148/08 a SP/1a3/55/08.

## LITERATURA

- Belostotsky, I., Gridin, V.V., Schechter, I., Yarnitzky, N.C. (2001). Venturi-scrubber pre-concentration technique for electrochemical detection of airborne lead traces, *Anal. Chim. Acta* **429**, 215.
- Dye, J.A., Lehmann, J.R., McGee, J.K., Winsett, D.W., Ledbetter, A.D., Everitt, J.I., Ghio, A.J., Costa, D.L. (2001). Acute pulmonary toxicity of particulate matter filter extracts in rats: coherence with epidemiologic studies in Utah Valley residents, *Environ. Health Perspect.* **109**, 395.
- Fletcher, P., Andrew, K.N., Calokerinos, A.C., Forbes, S., Worsfold, P.J. (2001). Analytical applications of flow injection with chemiluminescence detection - a review, *Luminescence* **16**, 1.
- Khlystov, A., Wyers, G.P., Slanina J. (1995). The steam-jet aerosol collector, *Atmos. Environ.* **29**, 2229.
- Kodavanti, U.P., Hauser, R., Christiani, D.C., Meng, Z.H., McGee, J., Ledbetter, A., Richards, J., Costa, D.L. (1998). Pulmonary responses to oil fly ash particles in the rat differ by virtue of their specific soluble metals, *Toxicol. Sci.* **43**, 204.
- Mikuška, P., Večeřa, Z. (2005). Aerosol counterflow two-jets unit for continuous measurement of the soluble fraction of atmospheric aerosols, *Anal. Chem.* **77**, 5534.
- Poruthoor, K.S., Dasgupta, K.P. (1998). Automated particle collection and analysis. Near-real time measurement of aerosol cerium (III), *Anal. Chim. Acta* **361**, 151.
- Wood, S.H., Prather, K.A. (1998). Time-of-flight mass spectrometry methods for real time analysis of individual aerosol particles, *TRAC-Trends in analytical chemistry* **17**, 346.

# ROZDĚLENÍ VELIKOSTI AEROSOLOVÝCH ČÁSTIC NA STANICI KOŠETICE - ZÁKLADNÍ STATISTIKA ROČNÍ ŘADY MĚŘENÍ SPEKTROMETREM SMPS

N. ZÍKOVÁ<sup>1,3</sup>, Z. WAGNER<sup>2</sup>, J. SCHWARZ<sup>1</sup>, J. SMOLÍK<sup>1</sup>, V. ŽDÍMAL<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Oddělení aerosolových a laserových studií a <sup>2</sup> Termodynamická laboratoř E. Hály,  
Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 135, 165 02, Praha, Česká republika

<sup>3</sup> Katedra meteorologie a ochrany prostředí, Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity,  
V Holešovičkách 2, 180 00, Praha, Česká republika

Klíčová slova: Atmosférický aerosol, Rozdělení velikosti částic, Plynné polutanty, Pozad'ová měření

## ÚVOD

Poté co se ukázalo, že aerosoly mají podstatný vliv na globální změny klimatu, optické vlastnosti atmosféry i lidské zdraví, je v poslední době kladen důraz na detailní výzkum rozdělení velikosti částic atmosférického aerosolu. Byla provedena celá řada měření v různých prostředích (čisté atmosféře, pobřežních oblastech, nad mořskou hladinou, ve městech apod.) a v různých ročních obdobích (Kulmala at al., 2004). Zvláštní význam mají dlouhodobá měření v čistém prostředí, na takzvaných pozad'ových stanicích, na kterých je potlačen vliv antropogenního znečištění z průmyslu, dopravy i větších měst, a proto výsledky získané z těchto měření mohou pomoci lépe pochopit základní principy fyziky a chemie aerosolů (Mäkelä et al., 2000).

Jednou ze stanic vhodných k monitorování pozad'ových hodnot koncentrací atmosférického aerosolu na území České republiky je Observatoř Košetice, ležící v Českomoravské vrchovině mimo hlavní zdroje znečištění (49°35'S, 15°05'V, 534 m n.m.). Jde o stanici zapojenou v síti ČHMÚ, která se specializuje na monitorování kvality ovzduší a sbírání jak základních meteorologických dat, tak údajů o radiaci a chemii atmosféry a srážek. Stanice se nedávno stala součástí sítě EUSAAR a byla vybavena skenovacím tříděčem pohyblivosti částic (SMPS) provozovaným Oddělením aerosolových a laserových studií AV ČR.

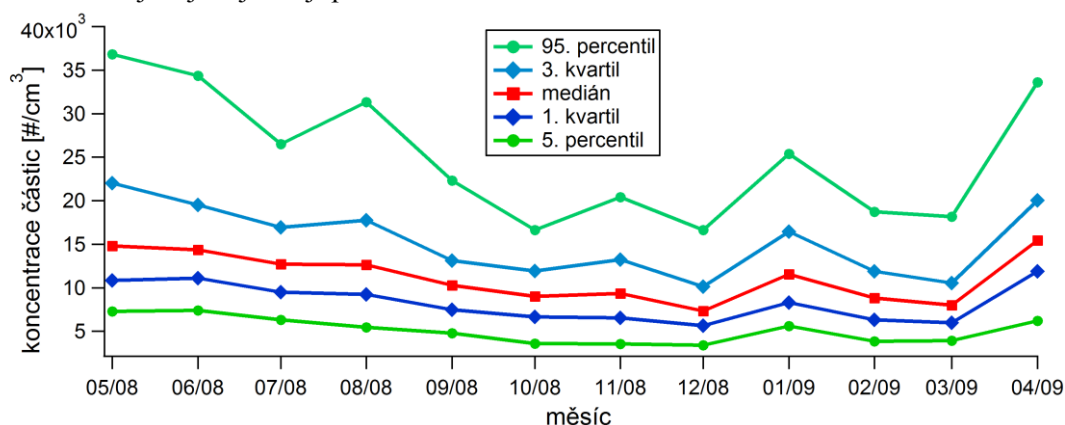
## METODY

Tato práce popisuje výsledky měření početních rozdělení velikosti částic získaných spektrometrem SMPS (model Ift-SMPS, Lipsko) za první rok měření, tj. od 1.5.2008 do 30.4.2009. Spektrometr analyzuje vzorky v pětiminutovém časovém rozlišení, částice v rozsahu velikostí od 9 do 900 nanometrů postupně třídí do 70 velikostních tříd, a zároveň určuje početní koncentraci částic v každé velikostní třídě. Získaná data byla nejprve filtrována sérií klouzavých Čebyševových polynomů druhého druhu a následně byla z takto zhlazených dat odstraněna chybná nebo poškozená data (Wagner a kol., 2009). Poté byly vypočteny kumulativní koncentrace ve třech velikostních třídách – do 30, 100 a 300 nm a celková početní koncentrace částic. Tyto hodnoty byly porovnávány s naměřenými koncentracemi hlavních plynných polutantů (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO) a celkovými hmotnostními koncentracemi aerosolových částic frakce PM<sub>10</sub>, které jsou na stanici kontinuálně měřeny v hodinovém kroku, a meteorologickými veličinami zaznamenanými ve stejném časovém kroku. Pro účely porovnání byla do stejného časového kroku převzorkována i data z SMPS metodou klouzavého průměru.

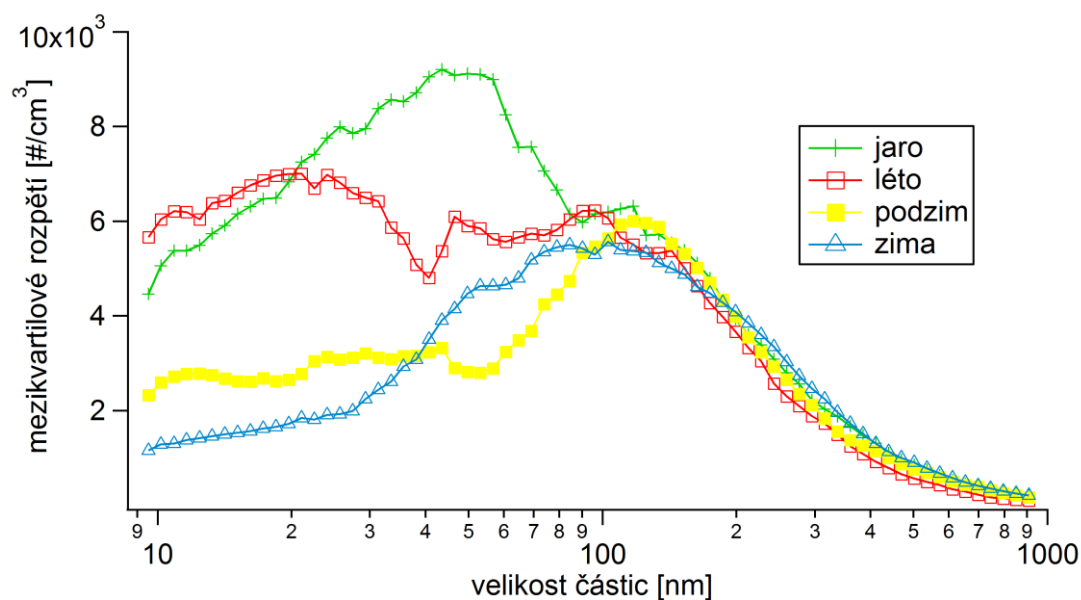
## VÝSLEDKY

Medián celkové početní koncentrace submikronových aerosolových částic je poměrně vysoký - 11.5x10<sup>3</sup> částic/cm<sup>3</sup>. Měsíční hodnoty mediánu, 1. a 3. kvartilu a 5. a 95. percentilu celkové koncentrace jsou vyneseny v grafu na Obr. 1. Nejnížší koncentrace byly naměřeny v zimě, naopak nejvyšší se objevily na jaře. V tomto ročním období bylo zaznamenáno také nejširší mezikvartilové rozpětí (viz Obr. 2). Např. pro částice o velikostech kolem 50 nm to bylo až 9x10<sup>3</sup> částic/cm<sup>3</sup>. Zvýšené

hodnoty koncentrací i jejich mezikvartilového rozpětí souvisí s epizodami vzniku nových částic, které se v atmosféře objevují nejčastěji právě v tomto ročním období.



Obr 1. Měsíční hodnoty mediánu, kvartilů a percentilů celkové početní koncentrace částic (IfT-SMPS, Observatoř Košetice).



Obr 2. Závislost mezikvartilového rozpětí na velikosti částic pro jednotlivá roční období (IfT-SMPS, Observatoř Košetice).

## PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují EU projektu EUSAAR (FP6-026140) a grantu SVV-2010-261308 za finanční podporu a RNDr. Milanu Váňovi, PhD. z ČHMÚ za poskytnutí meteorologických dat a dat o kvalitě ovzduší.

## LITERATURA

- Mäkelä J.M., Dal Maso M., Pirjola L., Keronen P., Laakso L., Kulmala M., Laaksonen A., Boreal Environment Research, 5, 299-313, 2000.
- Kulmala M., Vehkamäki H., Petäjä T., Dal Maso M., Lauri A., Kerminen V. M., Birmili W., McHurry P. H., Journal of Aerosol Science, 35, 143-176, 2004.
- Wagner Z., Schwarz J., Ždímal V., Eleftheriadis K., Lazaridis M., Smolík J., 18th Int. Conf. Nucleation and Atmospheric Aerosols, 116-119, 2009.

# MĚŘENÍ FILTRAČNÍ ÚČINNOSTI MATERIÁLU FILTRAČNÍ POLOMASKY V ZÁVISLOSTI NA VELIKOSTI ČÁSTIC

V. ŽDÍMAL<sup>1</sup>, M. RUPOVÁ<sup>2</sup>, E. KOVÁŘOVÁ<sup>1</sup>, N. ZÍKOVÁ<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Oddělení aerosolových a laserových studií, Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.,  
Rozvojová 135, 165 02, Praha, Česká Republika

<sup>2</sup> Výzkumný ústav bezpečnosti práce, v.v.i., Jeruzalémská 9, 116 52 Praha, Česká republika

<sup>3</sup> Katedra meteorologie a ochrany prostředí, Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova  
v Praze, V Holešovičkách 2, 180 00 Praha, Česká republika

Klíčová slova: filtrace aerosolů, filtrační polomaska, penetrace, monodisperzní aerosol

## ÚVOD

V současnosti je dostupné velké množství osobních ochranných pracovních prostředků určených k ochraně dýchacích orgánů, avšak podle zákona č. 22/1997 Sb., o technických požadavcích na výrobky a o změně a doplnění některých zákonů, v platném znění, musejí všechny splňovat požadavky příslušných technických norem. V případě filtračních polomasek se jedná o normu ČSN EN 149+A1.

Cílem testování, jehož výsledky shrnuje tento článek, bylo prověření filtrační účinnosti materiálu vybrané filtrační polomasky, s jejímž použitím se v praxi můžeme často setkávat. V rámci našeho experimentu jsme se pokusili o alternativní způsob určení filtrační účinnosti materiálu dané polomasky, a to v závislosti na velikosti částic. Práce byla motivována snahou prověřit účinnost respirátoru, bude – li vystaven aerosolovým částicím o rozměrech v řádu desítek nanometrů, tedy zda by mělo smysl daný ochranný prostředek použít i na pracovištích zabývajících se produkcí takzvaných nanočástic ve formě aerosolu.

## METODA MĚŘENÍ

Laboratorní zkouška filtrační účinnosti materiálu filtrační polomasky (respirátoru) podle normy ČSN EN 149+A1 se provádí aerosolem o velikostech částic 0,02 až 2  $\mu\text{m}$  (se střední hodnotou 0,6  $\mu\text{m}$ ) vzniklým rozprašováním 1% roztoku NaCl. Rychlost proudění aerosolu přes respirátor je 95 l/min. Na základě výsledků zkoušky jsou respirátory zařazeny do jedné ze tří tříd (podle míry ochrany uživatele), a to FFP1, FFP2 nebo FFP3. Kritériem tohoto rozdělení je hodnota maximální penetrace, neboli průniku částic materiálem respirátoru (v tomto případě 20 %, 6 % a 1 % z celkového množství částic).

Výše uvedená zkouška však zcela opomíjí fakt, že různě velké částice se na materiálu filtru zachycují s různou účinností. Právě na tuto vlastnost, specifickou pro filtraci aerosolů, jsme se v této práci zaměřili. V našem experimentu jsme použili částice o velikostech od 20 do 450 nm, které snadno pronikají do dýchacího ústrojí člověka a navíc bývají významně obohaceny o toxické látky, takže jejich vliv na lidské zdraví může být klíčový (Brunekreef et Holgate, 2002).

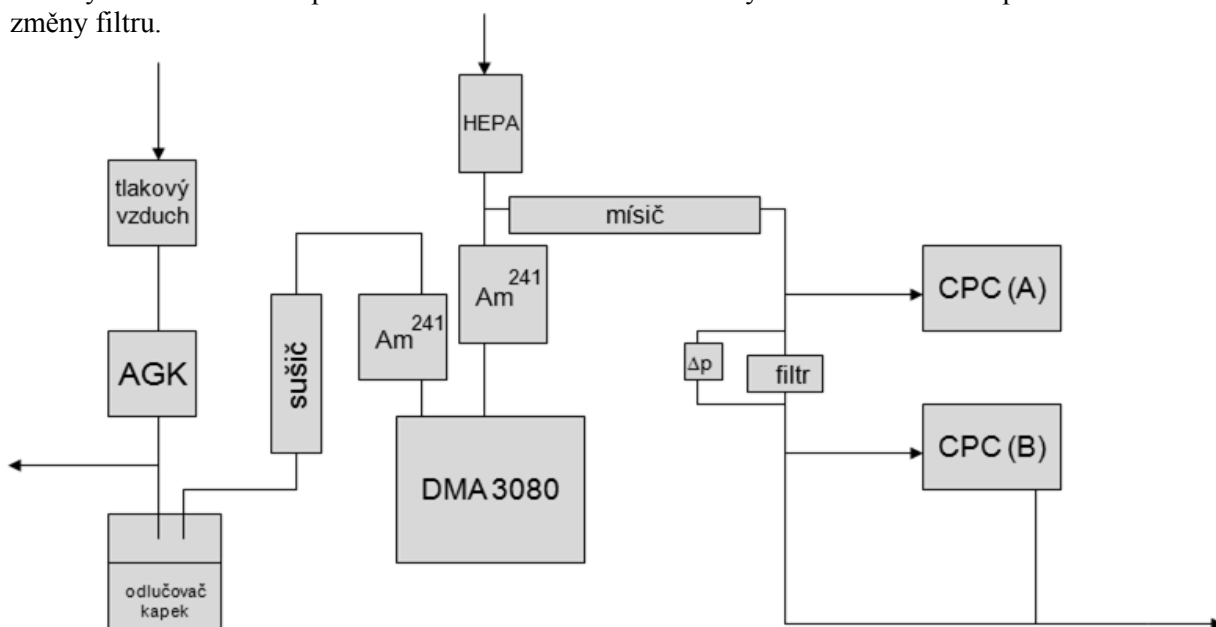
Předmětem měření bylo prověření účinnosti filtrační polomasky 3M, model 9310 třídy ochrany FFP1, tedy respirátoru, který při zkoušce nesmí propustit více než 20 % částic. Respirátor je složen ze dvou bočních trojvrstevných částí a jedné přední čtyřvrstevné části. (viz obr. 1). Pro úplnost byla proměřena jak přední, tak boční část. Byla navržena aparatura (viz obr. 2), která umožňovala proměřit filtrační účinnost testovaného materiálu v závislosti na velikosti procházejících částic. Pro každý test byl použit malý vzorek materiálu tvořícího respirátor (cca 3% celkové plochy respirátoru), který byl umístěn do držáku filtru. Průtok aerosolu vzorkem filtru byl zajištěn prostřednictvím vakuové pumpy opatřené kritickou tryskou s objemovým průtokem 14.7 l/min. Připočteme-li k němu průtok aerosolovým čítačem 0,3 l/min, protékalo materiálem respirátoru celkově 15 l/min, což přibližně

odpovídá podmínkám, za jakých vstupuje do masky vzduch při běžném používání (tzv. minutová plicní ventilace v klidových podmínkách u dospělé osoby) (Šimek, 1985).

Obr. 1: Proměřovaná filtrační polomaska 3M, model 9310 před testem a po něm.



Obr. 2: Schéma měřící aparatury. Tlakový vzduch vstupuje do generátoru částic AGK s roztokem soli. Takto vzniklé aerosolové částice putují přes odlučovač kapek, sušič a neutralizátor  $^{241}\text{Am}$  do třídiče částic DMA, kde jsou vybrány částice požadované velikosti. Po další neutralizaci náboje a naředění aerosolu byly koncentrace částic měřeny pomocí jednoho CPC umístěného před a druhého za filtrem tvořeným materiálem respirátoru. Monitorování tlakové ztráty na filtru umožnilo průběžně sledovat změny filtru.



Aerosol byl generován dispergací roztoku soli nebulizérem (AGK-2000, Palas), vysušen v difúzním sušiči se silikagelem, předneutralizován  $^{241}\text{Am}$  a veden do elektrostatičké klasifikátoru (EC Goliath, Vývojové dílny ÚCHP), skládajícího se z neutralizátoru  $^{85}\text{Kr}$  a diferenciálního třídiče pohyblivosti částic (DMA, typ Vienna, model Univerzita Stockholm). Monodisperzní frakce aerosolu, vybírané v klasifikátoru volbou napětí na vnitřní elektrodě, byly opět zneutralizovány a poté v mísiči naředěny tak, aby bylo dosaženo požadovaného průtoku přes testovaný materiál respirátoru. Vždy byly souběžně odebírány dva vzorky aerosolu, jeden před a jeden za filtrem. Koncentrace aerosolových částic ve vzorcích byla stanovována kondenzačními čítači částic (CPC). Případné změny kvality filtru během měření byly sledovány měřením tlakové ztráty na filtru.

V rámci experimentu proběhly celkem tři série měření. V první sérii byl použit roztok  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  o koncentraci 1 g/l a aerosol byl veden přes materiál tvořící přední, čtyřvrstvou část respirátoru. Jako detektory částic byly použity dva čítače stejného typu (UCPC 3025A, TSI, USA). Roztok byl v AGK rozprašován tlakovým vzduchem o tlaku 2 bary, což vedlo k produkci polydisperzního aerosolu o početním rozdělení velikostí částic s módem u 65 nm. Druhá série měření proběhla se stejným roztokem a jiným vzorkem přední části respirátoru, ale namísto jednoho z čítačů



3025A byl použit novější typ (CPC 3775, TSI, USA). Ve třetí sérii byla jako filtr použita boční část respirátoru, která oproti přední části obsahovala o jednu vrstvu filtračního materiálu méně. V této sérii byl místo roztoku  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  použit 1% roztok NaCl (jako u zkoušky podle normy ČSN EN 149+A1), jehož mód početního rozdělení velikostí částic se nacházel u hodnoty 100 nm. Pro první dvě série byl použit roztok  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , protože tvar z něj vzniklých částic se lépe blíží kulovému, kdy u kulových částic platí přepočty z elektrické pohyblivosti na velikost částic bez dalších korekcí. Generovaný aerosol síranu má navíc početní mód u menších velikostí částic, na které bylo prováděné měření zacíleno.

Na začátku každé série testování byl nejprve proveden test nulové koncentrace CPC nasáváním vzduchu přes HEPA filtr. Při následujícím porovnání dvou CPC laboratorním vzduchem se ukázalo, že se koncentrace měřené čítači vzájemně neliší o více než 7 %. Abychom přesto maximálně kompenzovali rozdíly v detekční účinnosti čítačů, střídali jsme pozice čítačů před a za filtrem. Pro každou zvolenou velikost částic monodisperzního aerosolu tak byly změřeny tři vzorky v zapojení 1, které se shoduje s nákresem na obr. 2, a další tři vzorky v zapojení 2, ve kterém byly prohozeny CPC (A) a CPC (B).

## VÝSLEDKY

Hodnoty koncentrací částic před a po průchodu materiálem respirátoru byly měřené v obou zapojeních (1 a 2). Pro každou měřenou velikostní třídu a zapojení byla provedena tři pětiminutová měření a pro každé z nich byla určena průměrná koncentrace částic a její směrodatná odchylka. Z nich byla pomocí váženého průměru s převrácenými hodnotami směrodatných odchylek koncentrací jako váhami vypočtena výsledná koncentrace částic před a za respirátorem a určena maximální standardní odchylka (uvvažována byla vždy největší hodnota směrodatné odchylky ze všech tří měření). Hodnoty koncentrací byly následně přepočteny na penetraci (doplnek k účinnosti) materiálem respirátoru pomocí vzorce:

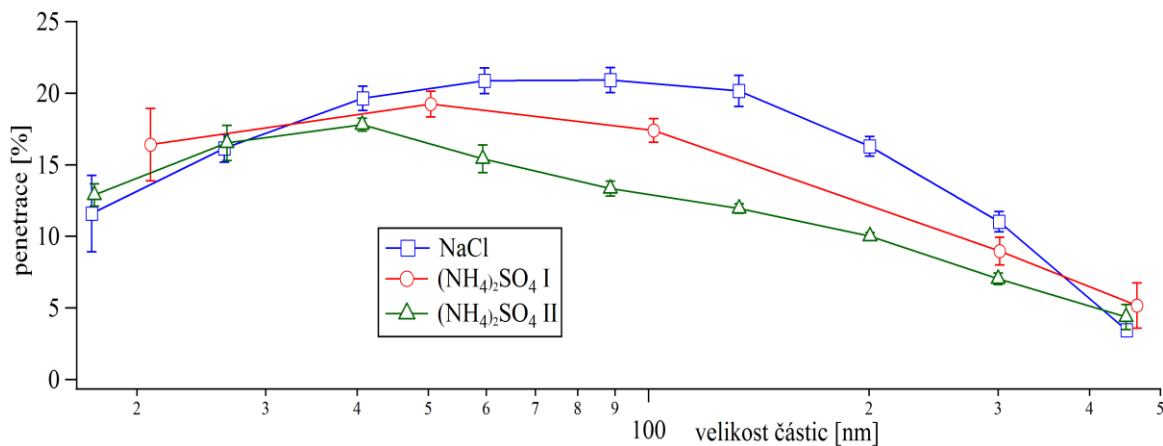
$$P = \sqrt{\frac{c_{2B} \cdot c_{2A}}{c_{1A} \cdot c_{1B}}}, \quad (1)$$

kde označení 1 odpovídá zapojení daného CPC (A nebo B) nad vzorkem materiálu respirátoru a označení 2 zapojení pod vzorkem. Byla vypočtena i chyba měření penetrace na základě vzorce:

$$\sigma_P = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{c_{2B} \cdot c_{2A}}{c_{1A} \cdot c_{1B}}} \sqrt{\frac{\sigma_{c_{1A}}^2}{c_{1A}^2} + \frac{\sigma_{c_{1B}}^2}{c_{1B}^2} + \frac{\sigma_{c_{2A}}^2}{c_{2A}^2} + \frac{\sigma_{c_{2B}}^2}{c_{2B}^2}}, \quad (2)$$

kde  $c_{x,y}$ ,  $x = \{1,2\}$ ,  $y = \{A,B\}$ , odpovídá změřeným koncentracím na CPC (A) či (B) při zapojení 1 nebo 2, a  $\sigma_{x,y}$ ,  $x = \{1,2\}$  a  $y = \{A,B\}$ , označuje standardní odchylku daných měření. Výsledné hodnoty penetrací i jim odpovídajících chyb byly vyneseny do grafu, viz obr. 3.

Obr. 3: Penetrace materiálem respirátoru v závislosti na velikosti částic. Chybové úsečky označují hodnotu směrodatné odchylky vypočtené pomocí vzorce (2).



Z proměření penetrace materiálem respirátoru plyne, že podobně jako u ostatních filtrů aerosolu je penetrace nejvyšší (a tedy účinnost nejnižší) pro částice o průměru blízkém 100 nm (a to u obou použitých roztoků). Pro takto velké částice již totiž nepůsobí záchyt pomocí difúze na filtračním materiálu tak výrazně, a současně záchyt pomocí impakce není ještě dostatečně účinný (Hinds, 1999).

## ZÁVĚR

V rámci popsaného experimentu bylo provedeno detailní proměření filtrační účinnosti materiálu respirátoru v závislosti na velikosti aerosolových částic o rozměrech v rozmezí 20 – 450 nanometrů. Cílem nebylo opakovat zkoušku filtrační polomasky dle ČSN EN 149+A1, ale zaměřili jsme se na navržení postupu, který by umožnil posoudit, jak se daná polomaska hodí pro použití v pracovních prostředích se zvýšenými koncentracemi aerosolových nanočástic. K tomuto účelu se totiž zdají postupy navržené výše uvedenou normou jako nedostatečné, protože se účinnost polomasky podle normy posuzuje jako celková účinnost přes všechny velikosti částic testovacího aerosolu. Rozdělení velikosti konkrétního aerosolu, pro který bude polomaska používána, není bráno v úvahu. Navíc při měření dle normy je měřená veličina úměrná intenzitě světla rozptýleného a absorbovaného vzorkem aerosolu a nejvíce koreluje s hmotnostní koncentrací aerosolu. V poslední době publikované práce o vlivu aerosolu na zdraví však jasně ukazují, že v případě nanočástic nemá na zdraví vliv jejich hmota, ale spíše počet nebo povrch těchto částic (Brunekreef et Holgate, 2002). Navíc i citlivost detektoru, použitého v metodě zakotvené normou, prudce klesá pro částice menší než asi 200 nm, takže metoda přítomnost nanočástic ve vzorku významně podceňuje.

Výsledky experimentu se kvalitativně shodují s předpovědí teorie aerosolové filtrace. Při rychlostech průtoků vzduchu blízkých nádechovým je filtrační účinnost materiálu respirátoru funkcí velikosti částic, přičemž nejlépe jím procházejí částice o rozměrech kolem 100 nm, kterých projde asi 1/5. Pro větší i menší částice se penetrace filtračním materiálem snižuje. Ukázalo se také, že použitý filtrační materiál vykazuje značné nehomogenity, projevující se odchylkami v naměřené penetraci v řádu několika procent pro danou velikost částic. Tyto odchylky nelze vysvětlit použitou metodikou a z ní vyplývajících chyb měření. Také se ukázalo, že materiály použité na čelní a boční stěně polomasky jsou odlišné, a z toho vyplývá i odlišný průběh naměřených závislostí penetrace na velikosti částic.

## PODĚKOVÁNÍ

Autoři této práce děkují za podporu grantu č. 101/09/1633 Grantové agentury České republiky.

## POUŽITÁ LITERATURA

- BRUNEKREEF B., HOLGATE S.T. Air pollution and health. *The Lancet*, 2002, 360, 1233-1242.  
ŠIMEK J. Číslo o lidském těle a jak jím rozumět. 1.vyd. Praha: Victoria Publishing, 1995. 201 s.  
HINDS, W.C.. Aerosol technology : Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles. 2nd. ed. New York : John Wiley and Sons, Inc. 1999. 504 s.  
ČSN EN 149+A1. Ochranné prostředky dýchacích orgánů – Filtrační polomasky k ochraně proti částicím - Požadavky, zkoušení a značení. Praha : Český normalizační institut, 2009.

# O PROVOZU VZNĚTOVÝCH MOTORŮ A AEROSOLECH JIMI PRODUKOVANÝCH V MĚSTSKÝCH AGLOMERACÍCH

M. VOJTÍŠEK

Katedra vozidel a motorů, Fakulta strojní, Technická univerzita v Liberci, Studentská 2, 461 17  
Liberec, e-mail michal.vojtisek(at)tul.cz, tel. 774 262 854

Klíčová slova: spalovací motory, doprava, ovzduší, emise, vozidlové emise, částice, velmi jemné částice, měření, měření emisí za provozu, provozní podmínky, emise za reálného provozu

## ÚVOD

Doprava v městských aglomeracích je zajišťována převážně vozidly poháněnými pístovými spalovacími motory. Třetina až polovina lehkých vozidel a prakticky veškerá těžká vozidla využívají motory vznětové. Vznětové motory jsou též hojně využívány ve stavebních a dalších pojízdných strojích, lodích, a na některých tratích i ve drážních vozidlech. V roce 2008 se v ČR spotřebovalo 4 Tg motorové nafty [1], nepoměrně menší množství bionafty, a neznámé množství neesterifikovaných rostlinných olejů a různých převážně neoficiálně používaných paliv [1-3]. Intenzita silniční dopravy se v ČR zvyšuje o vyšší jednotky procent ročně [3], přičemž nemalý podíl na tomto nárůstu má současná politika výstavby mimo stávající zastavěné oblasti, rozpínání městských aglomerací, a rozšiřování silniční sítě [4-6].

Vznětové motory emitují částice o velikosti převážně jednotek až stovek nm, přičemž nejvyšší početní zastoupení mají částice o ekvivalentním průměru vyšších desítek nm [7]. Větší částice, zpravidla aglomeráty (shluky), otěrové částice a prach, tvoří velmi malý zlomek celkového množství emitovaných částic [7]. Částice těchto rozměrů jsou nazývány nanočástice, tento termín ale není přesně vymezen, někdy se používá pouze pro částice velikosti jednotek až desítek (ale nikoli stovek) nanometrů, nebo velikosti jednotek až nízkých desítek nanometrů. Tyto částice jsou vypouštěny nikoliv z vysokých komínů mimo obydlené oblasti, nýbrž v bezprostřední blízkosti lidí: osádek vozidel, cyklistů, chodců, obyvatel a návštěvníků přilehlých oblastí. Takto malé částice jsou jen obtížně zachycovány v nose, a pronikají hluboko do plic, kde se usazují, a následovně pronikají buněčnou membránou, která větším částicím průchod nedovolí, do krevního oběhu [8-11]. Tyto částice obsahují složitou směs organických látek, z nichž mnohé jsou zdraví škodlivé. Například polyaromatické uhlovodíky mohou negativně ovlivňovat porodní hmotnost, genotyp, dýchací funkce, neuropsychologické funkce, a nemocnost obecně [12]. U lidí žijících v blízkosti frekventovaných komunikací byl zjištěno vyšší riziko například astma [11] a infarktu [8].

Bylo očekáváno, že snížení emisních limitů pro částice emitované novými motory [13-15] tento problém vyřeší s postupnou obnovou vozového parku. Tyto emisní limity však omezují celkovou hmotnost částic, a zkušenosti ukazují, že snižováním celkové hmotnosti částic alespoň u lehkých vozidel nebylo dosaženo úměrného, pokud vůbec nějakého, snížení emisí nanočástic [16]. Emise částic jsou dále zvyšovány vozidly ve špatném technickém stavu [17-19], snižováním plynulosti jízdy vlivem zvyšujícího se toku vozidel [20-21], a rozdíly mezi emisemi během skutečného provozu a během zkušebních cyklů [20]. Proto je třeba uvažovat i další způsoby snižování emisí. V ČR byla například registrace starších vozidel zatížena poplatkem, nebo byl vjezd starších vozidel do některých částí některých měst (Praha, Ostrava) omezen.

Cílem této práce je zhodnotit, nakolik k problému vysokých koncentrací velmi jemných částic přispívají starší motory, a nakolik jiné faktory, zejména hustota a plynulost dopravy. Jako podkladů je použito výsledků měření provedených autorem za reálného provozu.

## MĚŘENÍ

Pro měření emisí částic byla použita přenosná měřicí aparatura, umístěná na palubě měřeného vozidla, která odebírá vzorek výfukových plynů, a měří koncentrace HC, CO a CO<sub>2</sub> infračervenými

spektrometry, NO<sub>x</sub> elektrochemickými články, a částice metodou rozptylu laserového paprsku [20]. Tok výfukových plynů je vypočten z konstrukčních parametrů motoru, a měřených otáček motoru a teploty a tlaku v sacím potrubí [20].

Měření byla provedena při průjezdu Prahou a jízdě mezi Prahou a Turnovem osobním automobilem Škoda Octavia, r.v. 2003, se vznětovým čtyřválcovým přeplňovaným motorem o zdvihovém objemu 1.9 litru a výkonu 66 kW splňujícím normu Euro 3, mikrobusem Renault Trafic, r.v. 2007, se vznětovým čtyřválcovým přeplňovaným motorem o zdvihovém objemu 2.0 litru a výkonu 66 kW splňujícím Euro 4, a rychlíkem sestávajícím se z pěti vagonů tažených lokomotivou ČKD řady 749, r.v. 1968, se vznětovým šestiválcovým přeplňovaným motorem K6S 310DR o zdvihovém objemu 163 litrů a výkonu 1103 kW, na který se vzhledem k jeho stáří nevztahují žádné emisní normy.

Tato měření byla doplněna o výsledky předchozích měření [22] na automobilu Škoda Favorit, r.v. 1992, s benzinovým zážehovým motorem o zdvihovém objemu 1.3 litru a výkonu 46 kW a na dvou dalších automobilech Škoda Octavia, r.v. 2001 a 2007, se vznětovými motory o výkonech 77, resp. 103 kW. Emise částic těchto tří vozidel byly porovnány při jízdě v Liberci a jeho okolí, přičemž byly na každém vozidle porovnány normální a agresivní styl jízdy.

## VÝSLEDKY

Okamžité emise ze všech měřených automobilů byly neustálé a dynamicky se měnily, zejména při jízdě ve městě. To bylo pozorováno zejména na automobilu Škoda Octavia, kde 30% částic bylo vyprodukováno během 5% jízdy, a 45% během 10% jízdy, přičemž během 10% jízdy bylo spotřebováno cca 20% paliva a během 20% jízdy cca 40% paliva. U tohoto automobilu byly pozorovány relativně vysoké emise částic při plném zatížení motoru při akceleracích a dále při vyšších zrychleních a/nebo rychlostech než jsou odpovídá kombinacím rychlostí a zrychlení v evropském jízdniemu cyklu NEDC. Kvantitativní výsledky tohoto měření jsou v současné době vyhodnocovány.

Oproti tomu u mikrobusu Renault Trafic bylo 30-35% částic vyprodukováno během 10% jízdy, zároveň ale bylo během 10% jízdy spotřebováno více než 30% paliva. U tohoto vozidla byly pozorované výkyvy v emisích částic výrazně nižší, a provoz motoru při vysokých zatíženích nepůsobil výrazné navýšení emisí částic. Emise částic se pohybovaly v řádu 0.1 g na kg paliva. Při dřívějších měřeních tohoto vozidla na cyklu ECE (městská část NEDC) replikovaného na zkušebním okruhu byly emise částic cca 0.04-0.05 g na kg paliva. Limitu Euro 4, 0.025 g/km, při spotřebě 7 kg na 100 km, odpovídá 0.36 kg PM na kg paliva.

U Škody Octavia r.v. 2001 byly emise částic při normální jízdě cca 0.5 g na kg paliva, a při agresivní jízdě jednotky g na kg paliva. U Škody Octavia r.v. 2007 byly emise částic při normální jízdě v desetinách g na kg paliva s výraznými výkyvy, a při agresivní jízdě též jednotky g na kg paliva. U Škody Favorit r.v. 1992 byly emise částic při normální jízdě 0.05 g na kg paliva a při agresivní jízdě 0.1-0.3 g na kg paliva [22].

U lokomotivy ČKD byly emise částic velmi stabilní, navýšení při rozjezdech nebyla řádová, ale pouze o desítky procent. Emise částic byly 0.66 (všechna měření: 0.5-0.7) g na kg paliva. Emise částic přepočtené na jednotku spotřebovaného paliva nebyly tak výrazně navýšeny provozem na maximální výkon jako u silničních vozidel. Spotřeba paliva byla u lokomotivy na úseku Praha hl.n. – Turnov cca 1.55 kg/km (cca 185 l na 100 km), tedy výrazně vyšší než u automobilů, zde je však nutno uvážit nepoměrně vyšší hmotnost (cca 300 tun) i kapacitu (přes 400 míst k sezení plus oddíl pro přepravu jízdnicích kol) soupravy. Emise částic na 1 km byly cca 1.05 g na soupravu. Ve spotřebě paliva ani emisích částic nebyly zásadní rozdíly mezi provozem v Praze a mimo město.

## ROZPRAVA

Motory i provozní podmínky byly vybrány tak, aby reprezentovaly skutečný vozový park, a výsledky lze považovat za poměrně dobrou názornou ukázkou. Výsledky měření nelze samozřejmě vzhledem k jejich malému rozsahu považovat za obecné nebo sounrné vyčíslení emisí automobilů ani lokomotiv obecně (viz. úvod), i když mnohé modely jsou založeny na ještě menším množství dat.

Emise z automobilu se zážehovým motorem byly pro normální i agresivní jízdu o řád nižší než emise u obou automobilů se vznětovými motory; zde nutno doplnit, že Favorit byl vybaven na dnešní dobu primitivní technologií – karburátorem, bez elektronického řízení, a bez jakéhokoli

katalyzátoru. Z toho vyplývá, že náhrada starých automobilů převážně se zážehovými motory automobily novějšími, z nichž desítky procent jsou vybaveny vznětovými motory, vůbec nemusí vést ke snížení částic (sníží se např. emise oxidu uhelnatého, ty ale nejsou v současné době problematické), naopak, může emise částic ještě zvýšit.

U všech měřených automobilů agresivní jízda zvýšila emise částic přibližně (vzhledem k neopakovatelnosti takového měření a výrazné nelinearitě výsledků je přesnější výpočet bezpředmětný) pětinašobně v přepočtu na kg paliva, v celkovém množství pak ještě více, protože spotřeba paliva byla při agresivní jízdě výrazně vyšší. Vyšší emise částic byly pozorovány i během režimů s vyšším zatížením – akcelerace při plném zatížení, a jízda vysokou rychlostí (nad 120 km/h). Toto navýšení lze přičíst konstrukci a zejména seřízení motoru – vznětové motory u osobních automobilů jsou tlačeny ke stále vyšším výkonům v přepočtu na zdvihový objem, a vyššího výkonu lze jednoduše dosáhnout navýšením maximální dávky paliva, většinou silně na úkor zvýšení emisí částic. Evropský jízdní cyklus však režimy vysokého výkonu neobsahuje, a proto tento problém není mnohými výrobci řešen. Navíc pokud výrobce nenavýší výkon motoru dostatečně agresivně a ponechá v tomto směru rezervy, zákazník si ji navýší dodatečně tzv. chiptuningem, o kterém svědčí například obláčky kouře od automobilů během akcelerací.

Emise částic z lokomotivy byly v porovnání se silničními vozidly velmi nízké – 1.05 g/km na cca 400 míst k sezení, tj. cca 0.0026 g na sedadlo, při hypotetické obsazenosti 100 cestujícími pak 0.01 g na km a cestujícího. Tyto naměřené hodnoty jsou velmi nízké ve srovnání s normou Euro 4 pro osobní automobily, která udává limit 0.025 g částic na km. Zde je třeba zdůraznit, že se jedná o lokomotivu téměř na konci své životnosti, u nových motorů jsou emise částic výrazně nižší. Zásadním důvodem je nejen velmi plynulá jízda vlaku v porovnání s automobily, ale i rozdíly v konstrukci motoru - u lokomotiv není snaha vytvořit hravé, dynamické vozidlo s co nejvyšším výkonem a rychlou reakcí na sešlápnutí plynu, naopak, plynulý rozjezd vlaku je žádoucí. Motory lokomotiv jsou též konstruovány velmi konzervativně, aby mohly být dlouhodobě provozované při plném zatížení, a zároveň bylo dosaženo vysoké spolehlivosti a životnosti motoru. Pomalé navyšování výkonu a větší velikost motoru a jeho menší „přetěžování“ jsou pro emise částic výhodou. Možná i proto měl přes čtyři desetiletí starý lokomotivní motor jen mírně vyšší emise částic na kg paliva než automobily se vznětovými motory (při normálním způsobu jízdy, při agresivní jízdě byly naopak emise automobilů se vznětovými motory v přepočtu na kg paliva oproti lokomotivě výrazně vyšší).

Z porovnání silniční a železniční dopravy pak vyplývá, že menší počet větších motorů provozovaných v ustálených podmínkách železničního provozu může být mnohem výhodnější než neustálý provoz velkého množství malých motorů na silnici, což je silným argumentem pro přechod části silniční dopravy na železnici.

## ZÁVĚR

Práce přináší ukázky měření emisí částic silničních vozidel a lokomotivy během reálného provozu přenosným zařízením. Výsledky poukazují na relativně vysoké emise částic u automobilů se vznětovými motory v porovnání se starším automobilem se zážehovým motorem, na vysoký vliv plynulosti jízdy, a na relativně velmi malé emise částic z drážních vozidel v porovnání se silniční dopravou, zejména ve městě, a to i v případě použití čtyři desetiletí staré dieselové lokomotivy.

## PODĚKOVÁNÍ

Práce byla vytvořena v rámci projektu "Metodika pro kvantifikace a vyhodnocení bezpečnostních a environmentálních vlivů dopravy" (CG912-058-520, MDČR), měření byla provedena v rámci tohoto projektu a projektu "Výzkumné centrum spalovacích motorů Josefa Božka II" (1M6840770002, MŠMT). Měření lokomotivy byla provedena díky spolupráci a aktivní účasti Jonáše Jirků a Jaroslava Opavy z Fakulty dopravní ČVUT v Praze a zaměstnanců Depa kolejových vozidel Vršovice Českých drah.

## LITERATURA

1. Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR. <http://www.mpo.cz/cz/energetika-a-suroviny/statistiky-energetika/> (staženo 14.3:2010)
2. Czech Statistical Yearbook, 2001-2007. Czech Bureau of Statistics, online at [http://www.czso.cz/csu/redakce.nsf/i/statisticke\\_rocenky\\_ceske\\_republiky](http://www.czso.cz/csu/redakce.nsf/i/statisticke_rocenky_ceske_republiky)
3. Statistical Environmental Yearbook of the Czech Republic. Ministry of Environment of the Czech Republic, 2000-2007.
4. Rajan, Sudhir Chella: The enigma of automobility : democratic politics and pollution. University of Pittsburgh Press, Pittsburgh, USA, 1996.
5. Kunstler, James Howard: The Geography of Nowhere: The Rise and Decline of America's Man-Made Landscape. Simon & Schuster, New York, USA, 1993.
6. Noland, R.B.; Cowart, W.A.: Analysis of Metropolitan Highway Capacity and the growth in vehicle miles of travel. *Transportation* 27, 2000, 363–390.
7. Kittelson, D.B., W. F. Watts, and J. P. Johnson. "Onroad and Laboratory Evaluation of Combustion Aerosols, Part 1: Summary of Diesel Engine Results," *J. of Aerosol Science*, 37, 2006, 913-930.
8. Mayer, 12th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Zurich, 2007.
9. Gehr, P.; Blank, F.; Rothen-Rutishauser, B.: Fate of inhaled particles after interaction with the lung surface. *Paediatric Respiratory Reviews*, Vol. 7, Suppl. 1, 2006, pp. S73-S75.
10. Peters, A.: Epidemiology on Health Effects of Solid Nanoparticles. Proceedings of the 12th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Zurich, Switzerland, June 2008.
11. Kuenzli, S.: Chronic pulmonary effects of ambient nano-PM: Lessons learned from PM. 13th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Zurich, Switzerland, June 2009
12. Šrám, R., Ústav experimentální medicíny AVČR. Prezentace na jednání v rámci Plánu pro ozdravení Ostravy, MŽP ČR, 11. března 2010.
13. Předpis č. 49 Evropské hospodářské komise Organizace spojených národů (EHK/OSN) – Emise vznětových motorů a zážehových motorů (poháněných zemním plynem a zkapalněným ropným plynem), revize 5. Úřední věstník Evropské unie, L103/1, 12.4.2008.
14. Směrnice evropského parlamentu ze dne 16. 12 1997 o sblížení právních předpisů členských států týkajících se opatření proti emisím plynných znečišťujících látek a znečišťujících částic ze spalovacích motorů určených pro nesilniční pojízdné stroje, Směrnice evropského parlamentu a rady 2004/26/ES ze dne 21. dubna 2004, kterou se mění směrnice 97/68/ES o sblížení právních předpisů členských států týkajících se opatření proti emisím plynných znečišťujících látek a znečišťujících částic ze spalovacích motorů určených pro nesilniční pojízdné stroje.
15. Federální zákon USA (Code of Federal Register), svazek 40, část 51 a 86,(staženo 11.3.2010) [http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?c=ecfr&tpl=/ecfrbrowse/Title40/40cfr86\\_main\\_02.tpl40 CFR86](http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?c=ecfr&tpl=/ecfrbrowse/Title40/40cfr86_main_02.tpl40 CFR86)
16. Mayer, A.; Kasper, M.; Ulrich, A.: Nanoparticle-Emission of EURO IV and V compared to EURO III with and w/o DPF. Sborník XLI. Int. scientific conference of Czech and Slovak university departments and institutions dealing with the research of combustion engines. Liberec, 6.-7.9.2010.
17. Bishop, G., Stedman, D. "On-road carbon monoxide emission measurement comparisons for the 1988-1989 Colorado oxy-fuels program." *Env. Science & Technology* 24: 843-847.1990
18. Guenther, P.L., Bishop, G.A., Peterson, J.E., Stedman, D.H.: Emissions from 200 000 vehicles: a remote sensing study. *The Science of The Total Environment*, vol. 146-147, 1994, pp. 297-302.
19. Ross, M.: Automobile Fuel Consumption And Emissions - Effects Of Vehicle And Driving Characteristics. *Annual Review Of Energy And The Environment*, 19, 1994, 75.
20. Vojtíšek-Lom, M. ; Fenkl, M.; Dufek, M.; Mareš, J.: Off-cycle, real-world emissions of modern light-duty diesel vehicles. SAE Technical Paper 2009-24-0148. Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, USA, 2009.
21. De Vlieger, D., De Keukeleere, D., Kretzschmar, J.G.: Environmental effects of driving behaviour and congestion related to passenger cars. *Atm. Env.*, Vol. 34, 27, 2000, pp. 4649-4655.
22. Vojtíšek M., Fenkl M., Dufek M.: Effect of high-speed, performance driving on exhaust emissions of modern light-duty vehicles. In: *Advances in Automotive Engineering*, Brno 2008, ISBN 978-80-7399-496-9.

# KALIBRACE ŘEDIČE AEROSOLU

L. ŠKRABALOVÁ<sup>1,2</sup>, V. ŽDÍMAL<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Oddělení aerosolových a laserových studií, Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.,  
Rozvojová 135, 165 02, Praha, Česká Republika

<sup>2</sup> Katedra fyzikální a makromolekulární chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze,  
Hlavova 8, 128 43, Praha 2

Klíčová slova: ředič aerosolu, zředovací poměr, kalibrace

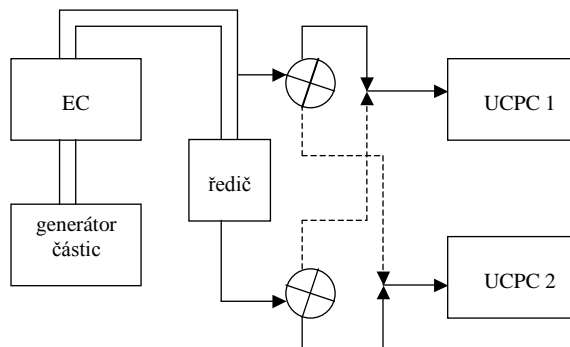
## ÚVOD

Při odběru aerosolu je v některých případech nezbytné snižovat jeho koncentraci ředěním, například když potřebujeme zabránit kondenzaci při ochlazení vzorku, když je koncentrace aerosolu příliš vysoká a chceme ředěním potlačit vliv koagulace, nebo proto, abychom nepřekročili horní detekční limit analyzátoru. Výběr vhodného ředícího systému závisí především na požadovaných zředovacích poměrech a na objemovém průtoku aparaturou. (Baron et al., 2001).

Cílem této práce bylo provést kalibraci řediče zkonstruovaného ve vývojových dílnách Ústavu chemických procesů (ÚCHP). Tento ředící systém splňuje několik požadavků – má velký rozsah poměrů ředění, umožňuje rychlou výměnu ředících prvků (kapilár) a základní prvky systému jsou složeny ze standardních dílů. Ředění probíhá tak, že proud ředěného aerosolu je nejprve rozdělen na dvě části. První je vedena kapilárou a předpokládá se, že koncentrace částic po průchodu kapilárou zůstane prakticky nezměněna. Druhá část prochází obtokem přes HEPA filtr, kde dochází k zachycení v něm obsažených částic. Po průchodu kapilárou nebo filtrem jsou oba proudy vzduchu opět smíšeny a výsledný poměr zředění aerosolu závisí na poměru celkové průtoky a průtoky přes HEPA filtr. V optimálním případě, tedy při správné konstrukci dělicí a směšovací části, dokonalém provedení kapilár, a známe-li tlakovou ztrátu na kapiláře, je možné poměr ředění předpovědět z teorie.

## METODIKA

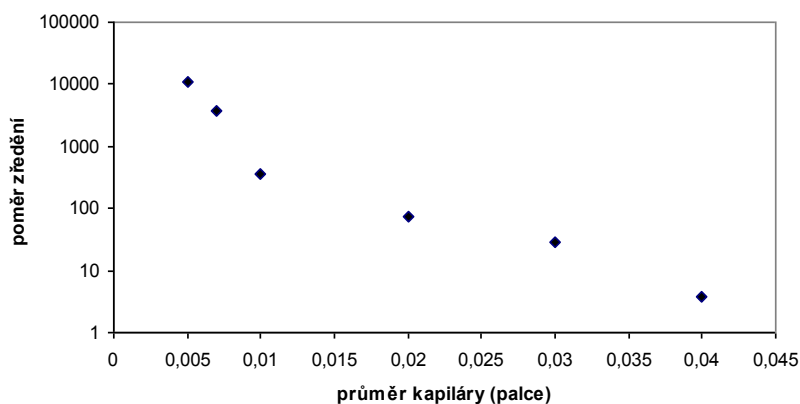
Při kalibraci bylo použito 6 kapilár (SS Tubing, SUPELCO) o průměru 0,04, 0,03, 0,02, 0,01, 0,007 a 0,005 palce. Měření bylo provedeno pomocí aparatury znázorněné na Obr. 1. Zdrojem polydisperzních částic byl generátor aerosolu AGK (Palas GmbH, Německo) obsahující roztok  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Podle napětí nastaveného na vnitřní elektrodě elektrického klasifikátoru (EC 3080 s LDMA 3081, TSI Inc., USA) byla ze vstupujícího proudu částic vytržena monodisperzní frakce aerosolu o známé velikosti. Koncentrace částic před i za ředičem byly zaznamenány pomocí dvou kondenzačních čítačů částic (UCPC 3025A, TSI Inc., USA). Kvůli drobným rozdílům v koncentracích naměřených použitými UCPC při srovnávacích testech bylo jejich zapojení při experimentech střídáno. Pro každou kapiláru bylo provedeno měření 9 velikostních frakcí aerosolu: 20 nm, 35 nm, 50 nm, 70 nm, 100 nm, 140 nm, 200 nm, 280 nm a 400 nm.



Obr.1 Zjednodušené schéma experimentálního uspořádání

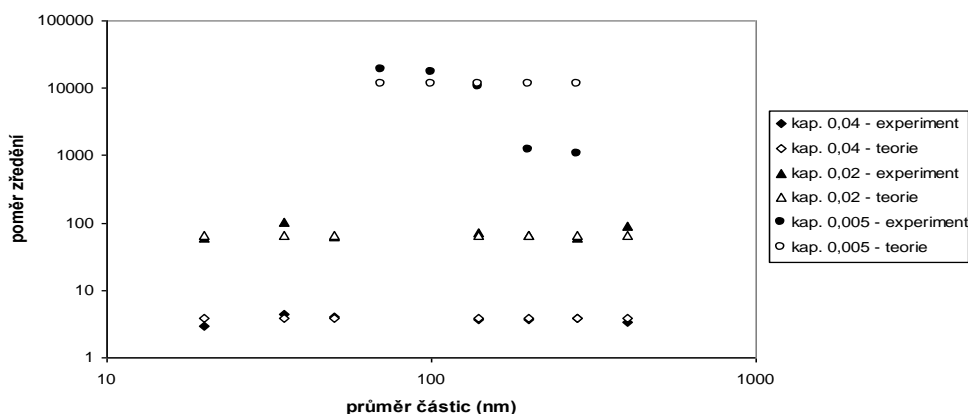
## VÝSLEDKY

Na obrázku 2 jsou pro příklad vyneseny poměry zředění pro velikostní frakci aerosolu 140 nm v závislosti na průměru ředící kapiláry. Z grafu je patrné, že poměr zředění dosahuje hodnot od 3,7 (kapilára o průměru 0,04“) až po  $10,7 \times 10^4$  (0,005“).



Obr. 2 Závislost poměru zředění na průměru kapiláry pro velikostní frakci 140 nm

Na Obr. 3 je ukázáno porovnání poměrů zředění v závislosti na velikosti částic určených experimentálně a z teorie, a to pro tři vybrané kapiláry. Shoda experimentu a teorie je velmi dobrá u kapilár s průměrem 0,04 a 0,02. Odchytky jsou vyšší u kapiláry o průměru 0,005, kde patrně dochází ke ztrátám větších částic.



Obr 3. Porovnání experimentálně zjištěných hodnot poměru zředění s teoretickou předpovědí

## ZÁVĚR

V práci byla provedena kalibrace kapilárního řediče monodisperzním aerosolem v rozmezí velikosti částic 20-400 nanometrů. Bylo zjištěno, že ředič umožňuje pracovat v poměrech ředění od 4:1 do  $10^4$ :1. Potvrdilo se, že v ideálním případě je možné poměr zředění předpovědět z teorie.

## PODĚKOVÁNÍ

Autoři této práce děkují za podporu grantu MPO TIP ev. č. FR-TI1 / 548.

## LITERATURA

Baron, P. A., & Willeke, K. (2001) *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications*. New York, USA: John Wiley and Sons, Inc.



# MĚŘENÍ ČÁSTIC VE VZDUCHU POMOCÍ SPEKTROMETRU S ŠIROKÝM ROZSAHEM

J. SPIELVOGEL, X. GUO, M. PESCH, L. KECK

GRIMM Aerosol Technik GmbH & Co.KG, Dorfstrasse 9, D-83404 Ainring, Německo  
Email: jsp@grimm-aerosol.com

## SHRNUTÍ

Pro měření velikostního rozdělení (distribuce) velmi malých částic v ovzduší s důrazem na velikostní rozlišením v závislosti na čase byl použit nový mobilní spektrometr s širokým rozsahem WRAS (Wide Range Aerosol Spectrometer).

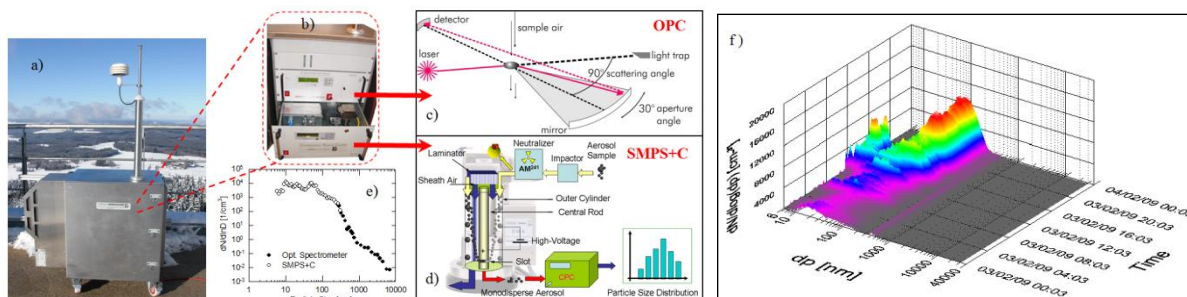
Zařízení WRAS bylo přizpůsobeno pro instalaci na střechu Meteorologické stanice Hohenpeissenberg (dále jen MOHp, 47°48' N, 11°02' E, 985 m.n.m., Bavorsko), která se nachází se na kopci přibližně 300 metrů nad rovinou s venkovským osídlením. Velikost částic byla měřena s vysokým rozlišením ve více než 70 velikostních kanálech s rozsahem od 5.5 nm do 32  $\mu\text{m}$ . Měření dokazuje, že i v této výšce se nachází velké množství ultrajemných částic. Na MOHp byla rovněž nepřetržitě měřena meteorologická data, plyny (zejména NO<sub>2</sub> a SO<sub>2</sub>) a další parametry aerosolu. Tato data jsou vztažena k měření velikostního rozdělení částic aerosolu, aby se mohlo určit rozložení zdroje částic a také sledovat přesun a přeměnu aerosolu.

## ÚVOD

Měření velikostního rozdělení částic hraje významnou roli ve výzkumu atmosférických aerosolů, přičemž nejzásadnější otázkou je určení zdroje částic, vliv atmosférických částic na podnebí a případná rizika těchto částic ve vztahu k lidskému zdraví [1-3]. V dnešní době je věnována stále větší pozornost nanočásticím ve vzduchu z důvodu zvěšující se koncentrace těchto částic a jejich velkému povrchu, který je příčinou zvýšené koncentrace adsorbovaných a kondenzovaných toxických látek na jednotku hmotnosti [4]. V této studii byl ke komplexnímu měření aerosolu ve vzduchu použit nový mobilní spektrometr s širokým rozsahem (WRAS, Grimm Aerosol Technik, Německo).

## NASTAVENÍ EXPERIMENTU A METODY MĚŘENÍ

WRAS systém se skládá z kombinace přístroje pro měření velikosti částic s přístrojem pro měření počtu částic (SMPS + C) a optického spektrometru částic (OPC), jak je znázorněn na obr.1, včetně odběrové hlavice s nafionovým vysušovačem a doplňkovými meteorologickými senzory pro měření teploty a relativní vlhkosti okolního vzduchu.



Obr.1 a) Systém WRAS umístění v samostatném nerezovém venkovním kontejneru; b) konfigurace systému WRAS; c) Princip měření GRIMM OPC; d) Princip měření GRIMM SMPS+C; e) Distribuce velikosti částic (PSD) měřená pomocí systému WRAS; f) 3D PSD malých částic

GRIMM OPC spektrometr používá pro určení počtu jednotlivých částic metodu založenou na principu rozptylu světla. Z obr. 1c je zřejmé, že jako zdroj světla slouží polovodičový laser. Signál rozptýlený od částice procházející přes laserový paprsek je zachycen zrcadlem v úhlu přibližně 90° a dále přenesen na detekční diodu. Zjištěný signál je dále analyzován a klasifikován do 31 velikostních kanálů. Tímto spektrometrem může být měřena distribuce částic v rozsahu 250 nm - 32 μm.

GRIMM měřicí systém SMPS+C obsahuje kondenzační analyzátor částic (Condensation Particle Counter, CPC) a zařízení pro klasifikaci velikosti částic na základě jejich pohyblivosti (Differential Mobility Analyser, DMA), viz obr. 1d. V průběhu měření jsou nejdříve větší částice, které by komplikovaly analýzu dat, odstraněny pomocí impaktoru na vstupu do DMA. Poté jsou zbylé jemné a ultrajemné částice klasifikovány pomocí DMA, jakmile projdou bipolárním nabíječem (Neutralizer Am241), který zajistí přesně definované rozložení napětí na částicích. Klasifikace (tj. výběr nadefinovaných frakcí z rozsáhlé velikostní distribuce) pak nastává v elektrostatickém poli v prstenci mezi vnitřní a vnější elektrodou DMA. Pouze částice určité velikosti nebo pohyblivosti se dostanou do úzkého prostoru na spodku vnitřní elektrody a jsou měřeny pomocí CPC. Takto lze postupně pomocí změny napětí na DMA dosáhnout distribuce velikosti částic v rozsahu od 5,5 nm do 350 nm.

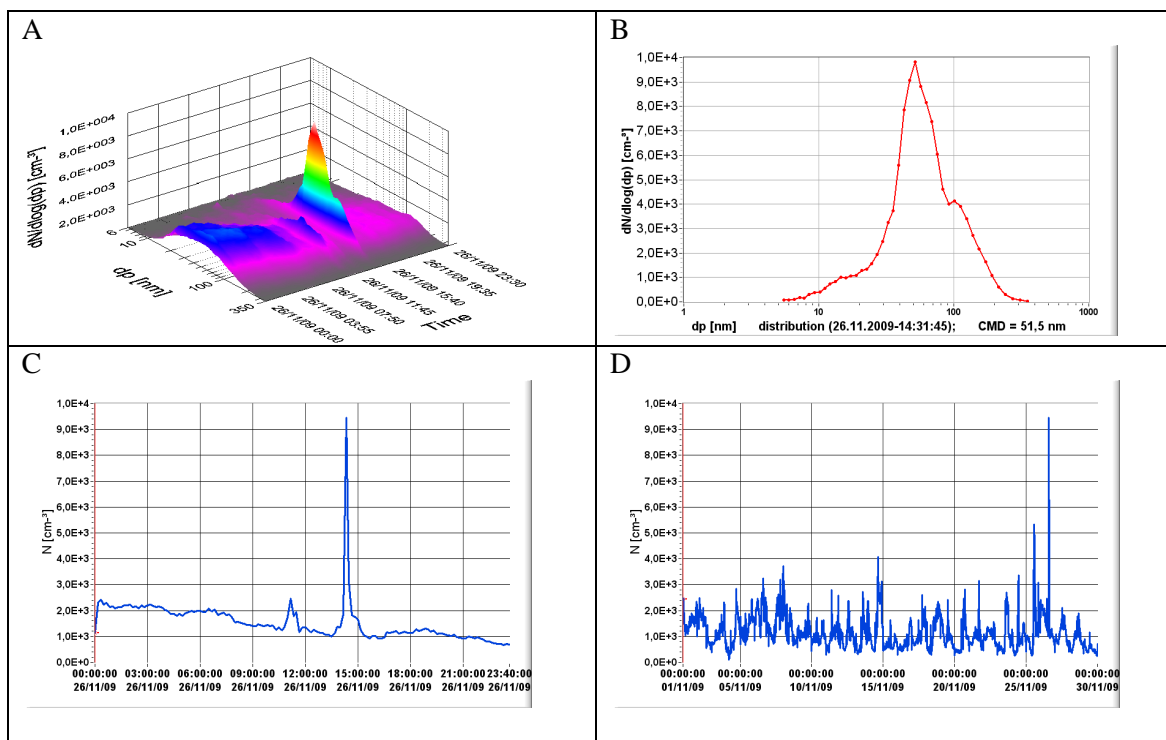
Tyto dvě sady dat z OPC a SMPS+C jsou automaticky synchronizovány a kombinovány pomocí GRIMM softwaru, jak lze vidět u příkladů zobrazených výsledných dat na obr. 1e-1f. Tímto postupem je u WRAS zajištěna možnost měření širokého spektra velikostí částic v rozsahu od 5,5 nm do 32 μm.

## VÝSLEDKY A DISKUZE

Obrázek 2 zobrazuje distribuci velikostí částic měřených pomocí WRAS na Meteorologické observatoři Hohenpeissenberg. Velké počty ultrajemných částic mohou být měřeny s vysokým časovým rozlišením a zároveň je snadné pozorovat rozsah koncentrace a velikosti měřených částic ve vzduchu. Jak zobrazuje obr. 2a, vysoký obsah částic (např. nanočástic s CMD=51.5 nm v 14:31 dne 26.11.2009) je důsledkem proudění částic ze spalín kolem pozorovací stanice. Typická velikost částic je zobrazena na obr. 2b.

Z velikostního rozdělení aerosolů  $dN/d\log(dp)$  měřených systémem GRIMM WRAS můžeme získat celkovou koncentraci sjednocením všech 71 kanálů. Obr. 2c zobrazuje počet částic naměřených dne 26.11.2009. Srovnání mezi distribucí částic aerosolu a celkovým počtem ukazuje denní změny rozšíření malých částic měřených systémem GRIMM WRAS, zobrazuje dále rozsah velikostí částic a pomáhá rozpoznat rozmístění částic v okolním vzduchu, spalínách a disperzním aerosolu. Z nepřetržitého dlouhodobého pozorování celkové distribuce částic v okolním vzduchu je zřejmé, že každodenní změny zobrazeny na obr. 2d mohou být rozdílné v závislosti na vlivu meteorologických parametrů nebo emisí z dopravy.

Navíc koncentrace celkového počtu částic získané z velikostní distribuce aerosolu měřené pomocí WRAS jsou porovnány s plynnými polutanty jako NO<sub>2</sub> a SO<sub>2</sub> ze spalovacích procesů, čímž je rovněž prokázán vzájemný vztah naměřených dat. Toto signalizuje, že velké množství druhotných aerosolů, např. síranů a dusičnanů, přispívá k celkovému počtu částic objevených ve vzduchu. Měření meteorologických parametrů jako teplota, vlhkosti, rychlost a směr větru zobrazuje vztah mezi počtem částic a procesem jejich přesunu.



Obr.2 a) Denní změna distribuce částic dne 26.11.2009; b) Distribuce velikosti s  $CMD=51.5$  nm měřený v 14:31 dne 26.11.2009; c) Celková koncentrace částic získaná přes distribuci malých částic dne 26.11.2009; d) Celková koncentrace částic v listopadu 2009.

## ZÁVĚR

Mnohá nepřetržitá měření distribuce částic naznačují časovou variaci částic ve vzduchu z různých zdrojů, jako například emise z dopravy (zejména emise při dopravní špičce), elektráren mimo měřící lokalitu a organických částic z fotochemických reakcí. Navíc kombinací s meteorologickými daty a koncentracemi plynů rovněž pomohou při studii přesouvání a mísení částic ve vzduchu. Z tohoto pohledu je GRIMM WRAS velice užitečným speciálním vědeckým zařízením, který může být použit pro environmentální studie, výzkum aerosolů, monitorování dopravy, studie výfukových plynů a studie vlivu na zdraví organismů.

## ODKAZY

- [1] H. R. Anderson: Differential epidemiology of ambient aerosols. *Phil. Trans. R. Soc.* A358: 2771-2785, 2000.
- [2] W. Birmili, K. Heinke, M. Pitz, J. Matschullat, A. Wiedensohler, J. Cyrys, H.-E. Wichmann, and A. Peters: Particle number size distributions in urban air before and after volatilisation. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 9171–9220, 2009.
- [3] G. Oberdörster, J. Finkelstein, J. Ferin, J. Godleski, L.Y. Chang, R. Gelein, C. Johnston, J.D. Crapo: Ultrafine particles as a potential environmental health hazard. *Studies with model particles.* *Chest* 109, 68S-69S, 1996.
- [4] C. Sioutas, R. Delfino, and M. Singh: Exposure assessment for atmospheric ultrafine particles (UFPs) and implications in epidemiologic research, *Environ. Health Persp.*, 113, 947–955, 2005.



# VOLUMIC DEPENDENCE OF NUCLEATION BARRIER AT CRITICAL SUPERSATURATION

Z. KOŽÍŠEK, P. DEMO, A. SVESHNIKOV

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

Keywords: nucleation, critical supersaturation, nucleation barrier

## INTRODUCTION

At phase transition small particles (droplets for vapor-liquid transition, small crystals for liquid-solid or vaporsolid transition) are detected in a short time. At appropriate condition nuclei are formed due to fluctuation within system and grow to detectable sizes. At this process it is necessary to overcome nucleation barrier, which depends on temperature, pressure, supersaturation, interfacial energy, etc. At equilibrium nucleation barrier increases to infinity and phase transition stops.

In this work we focus on formation of first crystal nuclei in microemulsions and sub-microemulsions, where the volume of a liquid phase is small. It is known that supercooling (supersaturation), at which phase transition occurs, increases with decreasing radius of a mother phase (McClements et al., 1993; Lopez et al., 2002). Pruppacher (1995) showed that maximum supercooling of small water droplets increases with decreasing droplet diameter.

Detectable size of newly forming nuclei depends on used experimental method. We have numerically solved kinetic equations of nucleation to find conditions, under which first nuclei will appear. That is why we fixed some size and found supercooling under which first nuclei of fixed size are formed, i. e. critical supercooling (resp. supersaturation) is determined from the size distribution of nuclei. Thus, critical supercooling and nucleation barrier depend on volume of a mother phase.

## MODEL

For the sake of simplicity we consider formation of crystal nuclei inside small liquid droplet. Governing equation of homogeneous (heterogeneous) nucleation process is given by:

$$\frac{dF_i(t)}{dt} = J_{i-1}(t) - J_i(t), \quad (1)$$

where

$$J_i(t) = k_i^+ F_i - k_{i+1}^- F_{i+1}. \quad (2)$$

$F_i$  denotes the number of nuclei formed by  $i$  molecules at time  $t$ . Attachment frequency,  $k_i^+$ , in condensed systems were firstly determined by Turnbull and Fisher (1949). Detachment frequency,  $k_i^-$ , is determined from the principle of local equilibrium

$$k_i^+ F_i^0 = k_{i+1}^- F_{i+1}^0, \quad (3)$$

where equilibrium size distribution of nuclei,  $F_i^0$ , is closely connected with the work of formation of nuclei,  $W_i$ , by:

$$F_i^0 = N \exp\left(\frac{W_i}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{W_i}{k_B T}\right). \quad (4)$$

$k_B$  is Boltzmann constant and  $N$  denotes the number of molecules within liquid phase. If the number of molecules transformed from a liquid to crystal phase is relatively small, the number of molecules within a liquid phase remains practically unchanged and stationary nucleation occurs. In this case classical nucleation theory formulae for the stationary nucleation rate [i. e. the number of nuclei formed in unit volume (homogeneous nucleation) resp. on unit surface (heterogeneous nucleation) per unit time] can be applied. In small droplets one needs higher supercooling to occur phase transition and stationary regime is not generally reached – for details see e. g. Kožíšek and Demo (2009).

Work of formation of nuclei,  $W$ , was computed within a capillarity approximation. It is not easy to determine  $W$  for heterogeneous nucleation inside small droplet – see Cooper et. al (2008). Moreover depletion of a mother phase during nucleation process was taken into account, which leads to necessity of numerical solution of energy barrier of nucleation.

We have considered homogeneous and heterogeneous crystal nucleation within small droplet. For homogeneous nucleation any molecules within a mother phase serves as nucleation site, where nucleation process starts. Heterogeneous nucleation is initiated on homogeneous droplet surface. Number of nucleation sites on droplet surface decreases as nuclei are formed. Moreover, the number of molecules within confined droplet volume decreases as a part of molecules forms a new phase. Total number of molecules within droplet remains constant. This has consequences to attachment frequency, which is time dependent.

In numerical solution of kinetic equation (1) we have found supercooling under which first nuclei of size  $i = 1000$  are formed.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

In numerical computation we have chosen various material parameters (equilibrium temperature, heat of fusion, interfacial energy, etc.) to cover wide range of systems. Hereafter, we focus only on homogeneous and heterogeneous nucleation of the melt to show general dependencies of critical supercooling, nucleation rate and nucleation barrier as a function of droplet volume.

We have selected supercooling to get maximum of the size distribution at  $i = 1000$ , i. e.  $F_{1000}(t)$  was obtained from numerical computation. Numerical computation was repeated for different supercoolings to fulfill condition

$$F_{1000}V_0 = 1, \quad (5)$$

where  $V_0$  is droplet volume.  $F_{1000}V_0$  denotes the number of nuclei of size  $i = 1000$  in droplet volume. Resemble for heterogeneous nucleation we fulfill condition  $F_{1000}S_0 = 1$ , where  $S_0$  is droplet surface. At higher supercooling, when depletion plays important role, maximum value of  $F_{1000}$  as a function of time was taken.

In Fig. 1 is depicted typical change of supercooling,  $\Delta T = T_E - T$  as a function of droplet volume, where  $T_E$  denotes equilibrium temperature. In all considered cases, supercooling increases with decreasing volume. Squares corresponds to droplet volumes, for which critical supercooling was determined. Resemble results were obtained for heterogeneous nucleation for various contact angles.

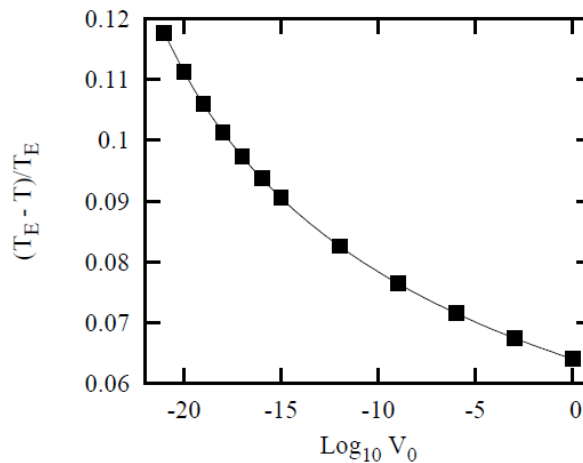


Figure 1: Relative supercooling,  $T_E - T/T_E$ , as a function of droplet volume,  $V_0$ .

Knowing the supercooling, one can determine the stationary nucleation rate,  $J^S$ . If we consider the same supercooling, stationary nucleation rate is proportional to the volume of a mother phase, i. e. decrease of droplet volume in many orders of magnitude leads to the same decrease of nucleation rate. When we take critical supercooling computed by numerical solution of Eq. (1) to fill Eq. (5), we receive rather different behaviour of nucleation rate – see Fig. 2.

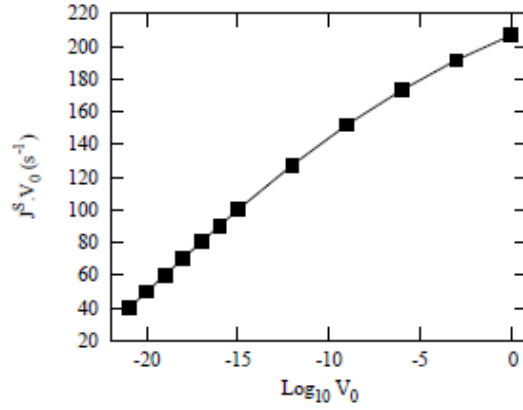


Figure 2: Stationary nucleation rate,  $J^S$ , in volume  $V_0$  as a function of droplet volume,  $V_0$ , for kinetic barrier of nucleation  $E = 70$  kJ/mol.

Droplet volume,  $V_0$ , differs in many orders of magnitude, but nucleation rate remains approximately at the same level. In condensed systems, nucleation rate depends on kinetic barrier of nucleation,  $E$ . In our case, we have selected  $E = 70$  kJ/mol. Squares correspond to droplet volumes for which critical supercooling was determined. It seems to be reasonable to determine critical supercooling from condition that the stationary nucleation rate is constant. Unfortunately, in condensed system, nucleation rate strongly depends on activation energy of diffusion across the phase interface  $E$ , which differs in various systems, and thus some level of nucleation rate at critical supercooling can not be generally determined. Let us note that different situation occurs for vapor-liquid phase transition, when critical supersaturation is sometime determined from condition  $J^S = 1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  ( $E$  diminish in these systems).

Finally, we have determined nucleation barrier of nucleation,  $W_*$ , at critical supercooling as a function of droplet volume for homogeneous and heterogeneous nucleation – see Fig. 3. In all considered cases nucleation barrier at critical supersaturation linearly depends on logarithm of droplet volume. Critical supersaturation and thus also nucleation barrier was determined by numerical solution of kinetic equation (1) to fulfill Eq. (5).

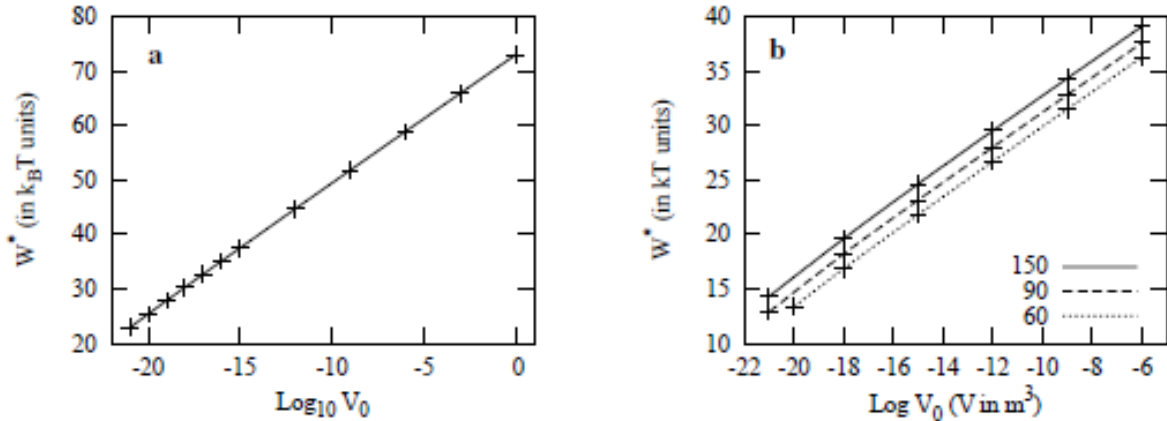


Figure 3: Nucleation barrier,  $W_*$ , for homogeneous (a) and heterogeneous (b) nucleation at contact angles 60, 90, and 150 as a function of droplet volume,  $V_0$ . Crosses corresponds to droplet volumes for which the critical supercooling was determined.

## CONCLUSIONS

We have determined critical supercooling in small droplets at which first nuclei of a new phase are formed by numerical solution of kinetic equations. It is shown that critical supercooling increases with decreasing droplet volume. Nucleation barrier at critical supercooling depends logarithmically on droplet volume.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Grant No. IAA100100806 of the Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic. Scientific activities in the Institute of Physics AS CR are supported by the Institutional Research Plan No. AV0Z10100521.

## REFERENCES

- McClements, D., Dungan, German, J., Simoneau, C., Kinsella J. (1993). Droplet Size and Emulsifier Type Affect Crystallization and Melting of Hydrocarbon-in-Water Emulsions, *J. Food Sci.* 58, 1148.
- Lopez, C., Bourgaux, C., Lesieur, P., Bernadou, S., Keller, G., Ollivon, M. (2002), Thermal and Structural Behavior of Milk Fat: 3. Influence of Cooling Rate and Droplet Size on Cream Crystallization, *J. Colloid Interface Sci.* 254, 64.
- Pruppacher H.R. (1995), A New Look at Homogeneous Ice Nucleation in Supercooled Water Drops, *J. Atmospheric Sci.* 52, 1924-1933.
- Turnbull, D., Fisher, J.C. (1949), Rate of nucleation in condensed systems, *J. Chem. Phys.* 17 71.
- Kožíšek, Z., Demo, P. (2009), Homogeneous nucleation rate at various initial supersaturations in a closed system, *J. Aerosol. Sci.* 40, 802.
- Cooper, S. J., Nicholson, C. E., Liu, J. (2008), A simple classical model for predicting onset crystallization temperatures on curved substrates and its implications for phase transitions in confined volumes, *J. Chem. Phys.* 129, 124715.



# INFLUENCE OF FOREIGN GAS ON TRAPPING OF VAPOR MOLECULES BY NANOSCALE PARTICLES (CLUSTERS)

V. V. LEVDANSKY<sup>1,2</sup>, J. SMOLÍK<sup>2</sup>, V. ŽDÍMAL<sup>2</sup>, P. MORAVEC<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Heat and Mass Transfer Institute NASB, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, v.v.i., Prague, Czech Republic

Keywords: Condensation, Foreign gas, Nucleation

## INTRODUCTION

Homogeneous nucleation and growth of particles (clusters) in a gas phase take place in many technological processes, e.g. in manufacture of nanoparticles (Swihart, 2003), and in processes occurring in atmosphere (Seinfeld and Pandis, 2006). As a rule, the above-mentioned processes are realized in the presence of a foreign (buffer) gas. Below we consider the possible effect of a foreign gas on the trapping of vapor molecules by nanoscale particles (clusters).

## RESULTS AND DISCUSSION

Let us consider the trapping coefficient of vapor molecules  $\beta$ , which is defined as the ratio of the density of the resulting flux of vapor molecules into the particle (cluster) to the density of the flux of vapor molecules incident on the particle surface. The particle growth rate is proportional to  $\beta$ . The value of  $\beta$  in the general case depends on the presence of a foreign gas in the system. In particular, it is related to adsorption of the foreign gas molecules on the particle (cluster) surface that leads to the blocking of phase transitions on the particle surface and also to a change of the surface tension. These factors can change the growth rate of small particles (clusters). Taking into account the Langmuir model of adsorption for a foreign gas, the value of  $\beta$  in the free molecule region can be written as

$$\beta = \alpha F \left[ 1 - \frac{\alpha_e}{\alpha S} F^G \exp\left(\frac{4\sigma(0)V}{dkT}\right) \right], \quad (1)$$

where  $G = 4Vn_0/d$ ,  $V$  is the volume per molecule in the cluster,  $d$  is the particle diameter,  $n_0$  is the density of the adsorption centers at the particle surface,  $T$  is the temperature (the system is assumed for simplicity to be isothermal),  $k$  is the Boltzmann constant,  $S$  is the saturation ratio,  $F = B/(P_a+B)$ ,  $P_a$  is the pressure of a foreign gas,  $B = n_0(2\pi mkT)^{1/2}/\alpha_a\tau_a$ ,  $m$  is the mass of the foreign gas molecule,  $\alpha_e$  is the evaporation coefficient,  $\alpha$  is the sticking (condensation) coefficient of vapor molecules that is defined as the probability that an incident vapor molecule does not reflect immediately from the surface part free from adsorbed foreign gas molecules,  $\alpha_a$  and  $\tau_a$  are accordingly the sticking coefficient and the adsorption time of foreign gas molecules,  $\sigma(0)$  is the surface tension for the clean particle surface.

Figure 1 shows the dependence of  $\beta$  for the water drop on the dimensionless pressure of a foreign gas  $P_0 = P_a/B$  at  $\alpha = \alpha_e = 1$ . It is seen from Fig. 1 that the function  $\beta(P_0)$  can be both decreasing and increasing, depending on the value of  $S$ . The possible influence of resonance radiation on the value of  $\beta$  is discussed. The effect of resonance (e.g. laser) radiation can affect the value of  $\beta$  due to heating of the system and excitation of impurity and vapor molecules. The last factor can lead to a change of the sticking coefficient of molecules.

Dependence of the trapping coefficient of vapor molecules on the presence of a foreign gas affects also the process of homogeneous nucleation. The rate of homogeneous nucleation  $J_n$  in the classical nucleation theory can be written as (Hirth and Pound, 1963)

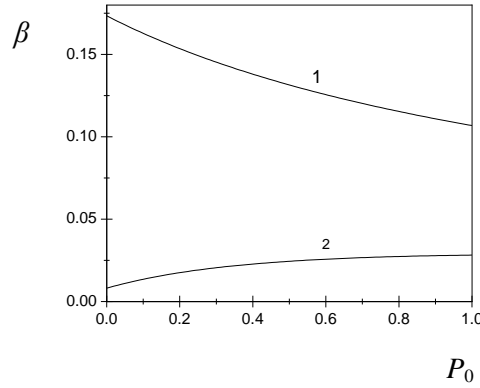


Fig. 1. Dependence of  $\beta$  on  $P_0$  at  $d = 10^{-8}$  m,  $\alpha = \alpha_e = 1$ ,  $T = 293$  K; 1:  $S = 1.5$ , 2:  $S = 1.25$ .

$$J_n = k_z \omega A_{cr} N_{cr} = k_z \alpha \frac{nv}{4} \pi d_{cr}^2 n \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right), \quad (2)$$

where  $d_{cr}$  is the critical diameter of the particle (cluster),  $\omega = \alpha nv/4$  is the frequency factor for impingement,  $n$  is the number density of vapor molecules,  $v$  is the mean velocity of vapor molecules,  $k_z$  is the Zeldovich factor,  $N_{cr}$  is the number density of the critical clusters,  $A_{cr}$  is the surface area of the critical cluster,  $\Delta G$  is the free energy of critical cluster formation.

The influence of some factors (including the presence of an adsorbable foreign gas in the system) on the value of  $\Delta G$  was discussed in (Levdansky et al., 2009). It is pertinent to note that under the above-mentioned definition of  $\alpha$  the value of  $\omega$  in Eq. 2 describes the flux density of vapor molecules that stick to the surface of the critical cluster. However, in the general case the frequency factor for impingement should be proportional to the probability of the incorporation of molecules into the cluster (Schmelzer, 2003) and can depend on the presence of a foreign gas in the system.

## CONCLUSIONS

It is shown that the trapping coefficient of vapor molecules by small aerosol particle (cluster)  $\beta$  depends on the presence of a foreign (buffer) gas in the system. The value of  $\beta$ , depending on  $S$ , can both decrease and increase with the rise of the foreign gas pressure.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by GA AV CR projects IAA400720804, IAA200760905 and BRFFR project T10MC-014.

## REFERENCES

- Hirth J. P., Pound G. M. (1963), *Condensation and Evaporation, Nucleation and Growth Kinetics*. Progress in Material Science, Vol. 11, Pergamon Press, Oxford.
- Levdansky V. V., Smolík J., Moravec P. (2009), Influence of size effect, resonance radiation and surface processes on critical diameter of aerosol particles. Proceedings of 18<sup>th</sup> International Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosols, Prague, Czech Republic, p. 630-633.
- Schmelzer J. W. P. (2003), Kinetic and thermodynamic theories of nucleation, *Mater. Phys. Mech.*, **6**, 21-33.
- Seinfeld J. H., Pandis S. N. (2006), *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Swihart M. T. (2003), Vapor-phase synthesis of nanoparticles, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **8**, 127-133.

# STANOVENÍ KONCENTRACÍ MATRICOVÝCH A STOPOVÝCH PRVKŮ METODAMI IBA V AEROSOLECH ODEBRANÝCH NA TEFLONOVÉ FILTRY

V.HAVRÁNEK

Ústav jaderné fyziky AVČR v.v.i, 250 68 Řež u Prahy

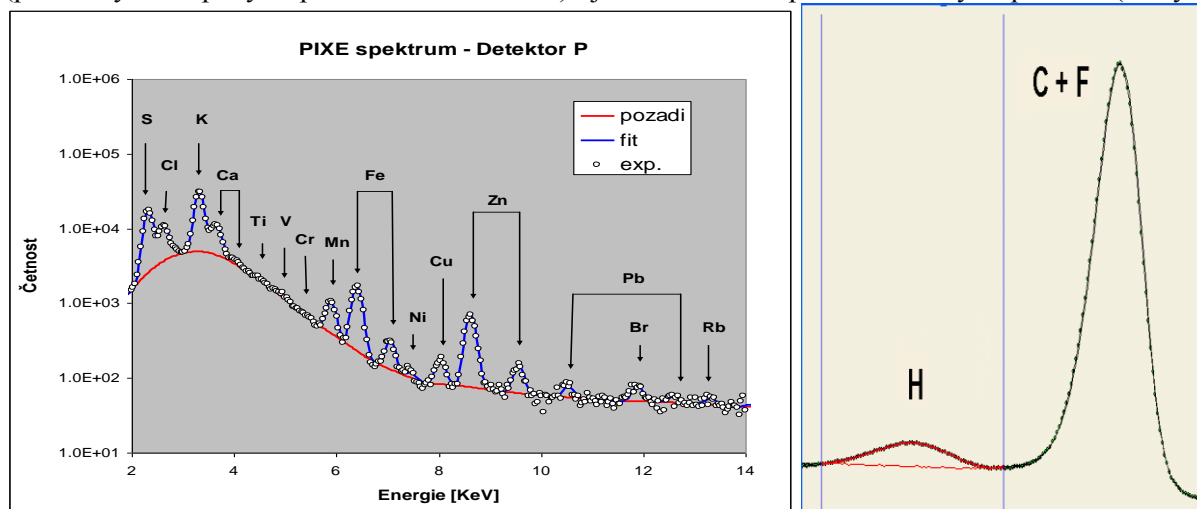
## ÚVOD

V experimentech, kde zkoumáme složení atmosférického aerosolu, je velmi důležitá volba správného odběrového média. Na správné volbě často záleží úspěšnost následné analýzy a získání maxima informací o složení odebraného vzorku. Pro metody na svazcích urychlených iontů IBA (Ion Beam Analysis), obecně platí, že odběrové médium musí být co nejtenčí (malá plošná hustota) a velmi čisté (nízká koncentrace stopových prvků). Depozit musí být homogenní, pokud možno tenký a deponovaný nejlépe pouze na povrchu media (filtru nebo folie). Zároveň ale musí být odebráno dostatečné množství aerosolu, tak aby bylo možné provést stopové analýzy s dostatečnou citlivostí (příznivými detekčními limity). Ideální tloušťka depositu je v oblasti stovek  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Odběrové médium musí být také radiačně odolné a nemělo by produkovat vysoké spektrální pozadí. Z tohoto hlediska se jeví jako nejlepší tenké mylarové fólie nebo membránové filtry (Nuclepore apod.).

Teflonové filtry nejsou z výše uvedených požadavků zcela ideální. Jejich použití je ale vhodné, pokud chceme znát koncentraci matricových prvků (H,C,N,O) v aerosolovém depositu. Tyto prvky, s výjimkou uhlíku, nejsou ve filtru obsaženy a lze je tedy analyzovat. Je-li filtr navíc dostatečně tenký, redukuje se nežádoucí spektrální pozadí od  $(p,\gamma)$  reakce na fluoru, které zhoršuje detekční limity u metody PIXE (Proton Induced X-Ray Emission), na únosnou hranici umožňující dostatečně citlivou analýzu. Na tenkých teflonových filtrech lze často stanovit i přebytečný C (zvýšení obsahu C v deponovaném filtru oproti čistému filtru) odpovídající jeho obsahu v aerosolu.

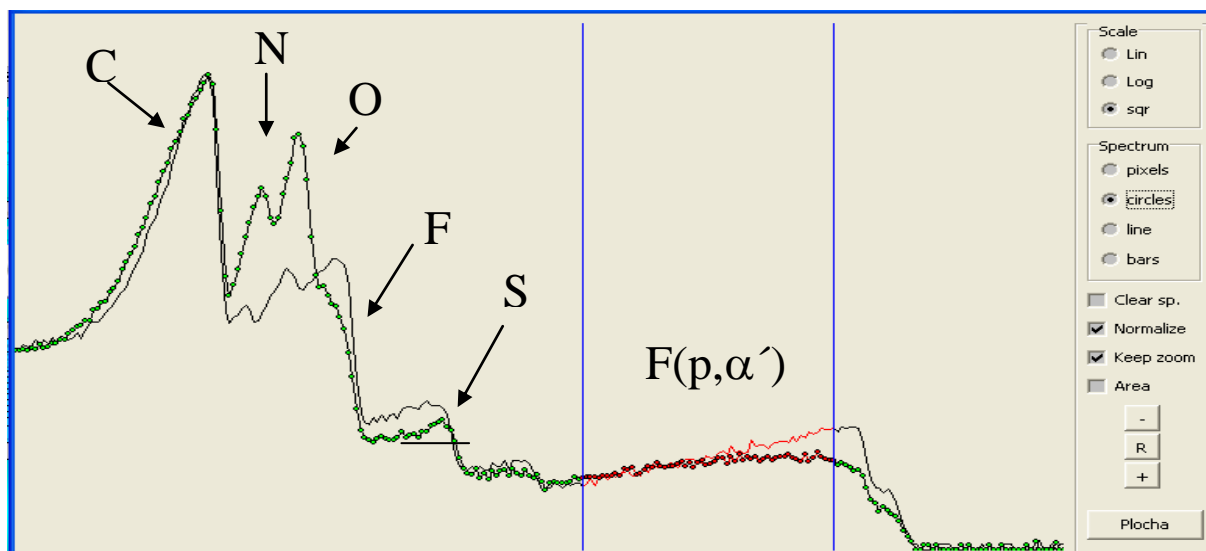
## EXPERIMENT

Exponované tenké teflonové filtry „Teflo membrane“ s podpůrným kroužkem o průměru 47mm a velikosti pórů  $3\mu\text{m}$  (Firma PALL) byly analyzovány ve svazku protonů s energií 2.9MeV a 2.55MeV. V terčíkové komoře byly umístěny dva detektory charakteristického rentgenového záření (pro analýzu stopových prvků metodou PIXE) jeden detektor zpětně odražených protonů (analýza



Obrázek 1: Ukázka spekter PIXE z detektoru P (uzpůsoben pro stanovení těžších prvků od S nahoru) a PESA (analýzu vodíku) naměřených na vzorku aerosolu deponovaném na „Teflo“ filtru.

matricových prvků metodou RBS –Rutherford Backscattering Spectroscopy) a jeden detektor rozptýlených protonů pro analýzu obsahu vodíku v depositu aerosolu (metoda PESA – Proton Elastic Scattering Analysis). Toto uspořádání umožňuje úplnou analýzu složení aerosolu a rekonstrukci hmotnosti depositu, kterou je možné srovnat s hmotností získanou gravimetricky. Ukázka spekter PIXE a PESA je na obrázku1. Znalost obsahu vodíku lze využít k odhadu podílu organické hmoty a rozdělit obsah C na organický a elementární. Plošná hustota depositu na filtru se ve většinou pohybovala od 20 do 200  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  a vzhledem k nízké plošné hustotě použitého filtru (okolo 400  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) jsou signály od matricových prvků na filtru dobře pozorovatelné (příklad je na obr.2)



Obrázek 2: RBS spektrum deponovaného filtru (čára a kroužky) a blanku (tenká čára). Ve spektru jsou také vidět signál částic alfa z  $(p,\alpha)$  reakce na  $^{19}\text{F}$ , který lze využít k určení tloušťky teflonu (filtry jsou různě tlusté). Znalost tloušťky filtru je nutná k správnému stanovení přebytečného C (uhlíku v depositu).

## ZÁVĚR

Simultánní analýzy na svazcích urychlených iontů umožňují detailní analýzu aerosolového depositu odebraného na tenkých teflonových filtrech, zahrnující stanovení stopových a matricových prvků, obsahu organické hmoty a rekonstrukce hmotnosti odebraného vzorku. Postup je aplikován na analýzy sady vzorků odebraných v rámci projektu GAČR 205/09/2055 „Porovnání složení, regionálních profilů a typů zdrojů aerosolu měřených v letech 1994 a 2009 a na pozadové stanici ve střední Evropě“. Obdobným způsobem jsou analyzovány vzorky aerosolů odebraných na teflonové filtry i pro další projekty. Podmínkou je dostatečně tenká vrstva teflonu (filtru), nejlépe s plošnou hustotou vrstvy pod 0.5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Dlouhodobou zkušenost s analýzami aerosolů na teflonových mají například v USA kde na podobném principu již dlouho dobu běží celá síť odběrových stanic (T. Cahill et al., 1987).

## PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena Grantovou agenturou České republiky v rámci grantu GAČR 205/09/2055.

## LITERATURA

Firma PALL, teflonové filtry, [http://labfilters.pall.com/catalog/laboratory\\_20061.asp](http://labfilters.pall.com/catalog/laboratory_20061.asp)  
 Thomas A Cahill, (1987) Nucl. Instr. And Meth. [B22/1-3](#), p. 296-300.

# EQUILIBRIUM SHAPE OF A LIQUID NUCLEUS ON A HIGHLY CURVED SURFACE OF A NANOFIBER

A. SVESHNIKOV<sup>1,2</sup>, P. DEMO<sup>1,2</sup>, Z. KOŽIŠEK<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Physics, Academy of Sciences of Czech Republic, Cukrovarnick\_a 10, 162 53, Praha 6, Czech Republic

<sup>2</sup> Department of Physics, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University in Prague, Thakurova 7, 166 29, Praha 6, Czech Republic

Keywords: Nucleus shape, Highly curved surface, Nanofibers

## INTRODUCTION

Nanofibers are fibers with diameter less than 1  $\mu\text{m}$ . Different methods exist to obtain nanofibers made of wide variety of materials. Current applications of nanofibers span from medicine to civil engineering, where they are utilized as fine filters. However, a much more promising type of nanotextile exploitation would be so-called active applications. In this case the nanotextile itself plays a role of supporting matrix, which is covered by particles or a layer, made of different material. For example, it is possible to cover an organic polymer nanofibers with silver nanoparticles, achieving very good anti-bacterial properties (Wang et al., 2005). Despite the exciting new possibilities, the progress in the development of such applications is significantly slowed down by the absence of reliable theory of nucleation on a highly curved surfaces, like that one of a nanofiber. All important characteristics of nucleation, such as critical size, energy barrier, and nucleation rate, depend on the ratio of the surface and the volume energies of a growing cluster, and, consequently, on its shape. In case of homogeneous nucleation the nucleus has a spherical shape if the surface tension is isotropic. In case of heterogeneous nucleation on a spherical nucleation center (which is a usually assumed shape in the theory of aerosols) the nucleus will be also spherical. Unfortunately, this is not valid for the nucleation on nanofibers. In the present paper we make the first attempt to estimate the deviation of the shape of a nucleus on a nanofiber from a sphere.

## MODEL

The equilibrium shape of a nucleus can be obtained through minimalization of its free energy under the condition of the constant volume of the nucleus. Careful consideration of an energy balance shows, that the contact angle  $\theta$  between the solid surface and the liquid must satisfy Young's equation even for highly curved solid surfaces (Roura and Fort, 2004):

$$\sigma_{LV} \cos \theta = \sigma_{SV} - \sigma_{SL}, \quad (1)$$

where  $\sigma_{LV}$ ,  $\sigma_{SV}$  and  $\sigma_{SL}$  are corresponding surface tensions on liquid-vapour, solid-vapour and solid-liquid interfaces respectively. It can be readily shown, that the contact angle along the line of intersection of a sphere with a cylinder can not be constant. That means, that the equilibrium shape of a droplet on a nanofiber is not spherical.

One can describe the shape of the surface of the nucleus in cylindrical coordinates as shown in the fig. 1.

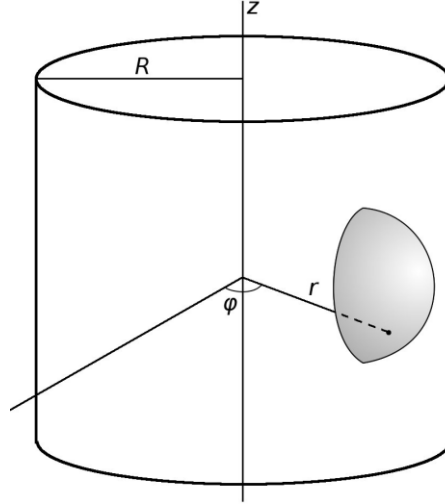


Figure 1: Description of the shape of the droplet on the nanofiber as function  $r(\varphi, z)$ .

Then the equilibrium shape can be found from the minimum of the surface energy

$$F_{SURF} = \iint \left( \sigma_{LV} \sqrt{r^2 + r^2 \left( \frac{\partial r}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial r}{\partial \varphi} \right)^2} + (\sigma_{SL} - \sigma_{SV}) R \right) d\varphi dz, \quad (2)$$

if the volume of the droplet is kept constant:

$$V = \frac{1}{2} \iint (r^2 - R^2) d\varphi dz = \text{const}. \quad (3)$$

While this problem can be solved by variation method, the corresponding equations are quite complex. Below we estimate the shape of the droplet, assuming, that its cross-sections by the planes, parallel and perpendicular to the axis of the nano\_ber can be well approximated by circular arcs as shown in fig. 2.

The contact angle  $\theta$  can be calculated from (1) and the height  $h$  of the droplet corresponds to its volume. Then the curvature radii of the nucleus parallel and perpendicular to the nanofiber axis can be found to be

$$r_{\parallel} = \frac{h}{1 - \cos \theta}, \quad r_{\perp} = \frac{(2R+h)h}{2(R+h-R \cos \theta)}. \quad (4)$$

The extension of the droplet in the direction parallel and perpendicular to the nanofiber axis is characterized by parameters  $l_{\parallel}$  and  $l_{\perp}$  respectively (see fig. 2):

$$l_{\parallel} = r_{\parallel} \sin \theta, \quad l_{\perp} = \frac{r_{\perp} R \sin \theta}{R+h-r_{\perp}}. \quad (5)$$

Introducing a dimensionless height of the nucleus  $\xi = h/R$  we obtain after simplifications

$$\frac{l_{\parallel}}{l_{\perp}} = 1 + \frac{\xi}{2+\xi} \left( 1 + \frac{\xi}{1 - \cos \theta} \right). \quad (6)$$

If  $\xi \ll 1$  then  $l_{\parallel} \approx l_{\perp}$  as it should be in the planar case. Otherwise the droplet has a shape, prolonged in the direction of the fiber, since it follows from (6) that  $l_{\parallel} > l_{\perp}$ . The effect is more pronounced for high wetting, because in this case the contact angle is small and  $1 - \cos \theta$  is close to zero. The dependence of the ratio (6) on nucleus size for different contact angles is shown on fig. 3.

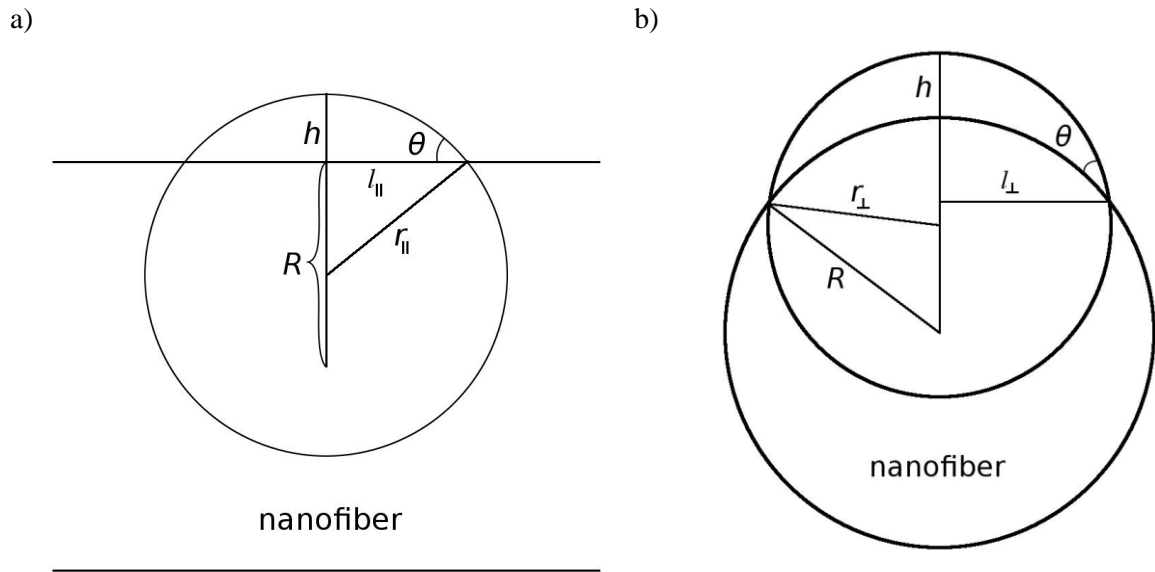


Figure 2: Cross-sections of a nanofiber with a droplet on it: a) parallel to the fiber's axis; b) perpendicular to the fiber's axis.  $R$  is the radius of the fiber,  $\theta$  is the contact angle,  $h$  is the height of the droplet,  $r_{\parallel}$  and  $r_{\perp}$  are the corresponding radii of curvature. Lengths  $l_{\parallel}$  and  $l_{\perp}$  can be used as a measure of extension of the droplet in the corresponding directions.

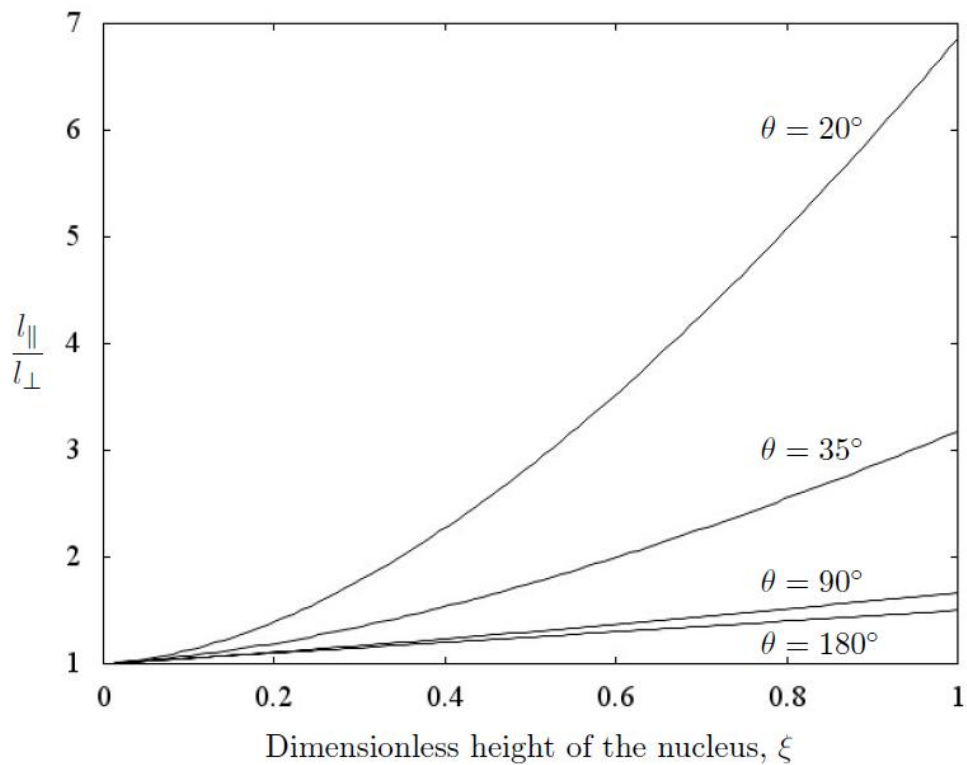


Figure 3: Prolongation of the nucleus as a function of its dimensionless height for different contact angles.

## CONCLUSIONS

We have found an approximate equilibrium shape of a liquid nucleus on a nanofiber. The nucleus is stretched in the direction parallel to the nanofiber axis. The deviation of the shape from a sphere is larger for well-wetting cases and is generally growing with the nucleus size. From fig. 3 it is clear, that the nucleus shape may significantly differ from the spherical one, requiring substantial modification of standard expressions for energy barrier of nucleation.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Grant No. IAA100100806 of the Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic. Scientific activities in the Institute of Physics AS CR are supported by the Institutional Research Plan No. AV0Z10100521.

## REFERENCES

- Wang, Y., Yang, Q., Shan, G., Wang, C., Du, J., Wang, S., Li, Y., Chen, X., Jing, X. and Wei, Y. (2005) Preparation of silver nanoparticles dispersed in polyacrylonitrile nanofiber film spun by electrospinning, *Mater. Let.* 59, Issues 24-25, 3046.
- Roura, R. and Fort, J. (2004) Local thermodynamic derivation of Young's equation, *J. of Colloid and Interface Sci.* 272, 420.



# IMPURITY CONCENTRATION IN AEROSOL PARTICLES GROWING BY VAPOR CONDENSATION

V. V. LEVDANSKY<sup>1,2</sup>, J. SMOLÍK<sup>2</sup>, V. ŽDÍMAL<sup>2</sup>, P. MORAVEC<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Heat and Mass Transfer Institute NASB, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, v.v.i., Prague, Czech Republic

Keywords: Condensation, Impurity, Trapping coefficient

## INTRODUCTION

It is well known that even very small concentration of impurity molecules in the condensed phase can substantially change certain physicochemical properties of substance. The control of the impurity molecule concentration in the substance is of paramount significance in particular in the production of microelectronics elements. In some cases, it is necessary to remove impurities from a gas phase. This can be achieved by trapping of impurity molecules by aerosol particles followed by removal of aerosol particles from a gas phase. The trapping of impurity molecules in condensational growth of the particles is closely related to cryotrapping widely used in the cryogenic technology for pumping out molecules of noncondensable components by condensation of easily condensed components (Minaichev, 1978). Further, we consider the problem related to the estimation of concentration of impurity molecules (atoms) in the particle growing by vapor condensation.

## RESULTS AND DISCUSSION

The density of the resulting flux of impurity molecules into the condensed phase  $J_i$  can be written as (Levdansky, 1979)

$$J_i = \alpha_i N_i - \frac{J_i}{J_v + J_i} F_i. \quad (1)$$

Here  $\alpha_i$  is the sticking coefficient of impurity molecules,  $N_i$  is the flux density of impurity molecules incident on the particle surface,  $J_v$  is the resulting flux of vapor molecules into the particle. The value of  $F_i$  is given by

$$F_i = n_c \left( \frac{kT}{2\pi m_i} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{Q_i}{kT} \right\}, \quad (2)$$

where  $n_c$  is the total number concentration of molecules in the condensed phase that is assumed to be constant,  $Q_i$  is the evaporation energy of impurity molecules that in the general case depends on the concentration of components in the particle and the particle size,  $k$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the temperature,  $m_i$  is the mass of the impurity molecule.

Taking into account Eq. (1), the trapping coefficient of impurity molecules  $\beta_i$ , that is defined as the ratio of the density of the resulting flux of molecules into the particle to the flux density of these molecules incident on the particle surface, and the relative concentration of these molecules in the particle  $c_i$  in the case  $J_i \ll J_v$  can be written as

$$\beta_i = \frac{\alpha_i J_v}{J_v + F_i}, \quad (3)$$

$$c_i = \frac{\beta_i N_i}{J_v}. \quad (4)$$

It is seen from Eq. (3) that the trapping of impurity molecules by the particle takes place when the values of  $\alpha_i$  and  $J_v$  are not equal to zero and that  $\beta_i$  increases with the increase of  $J_v$ . Figure 1 shows the dependence of  $\beta_i$  on  $J_v/F_i$  at different values of  $\alpha_i$ .

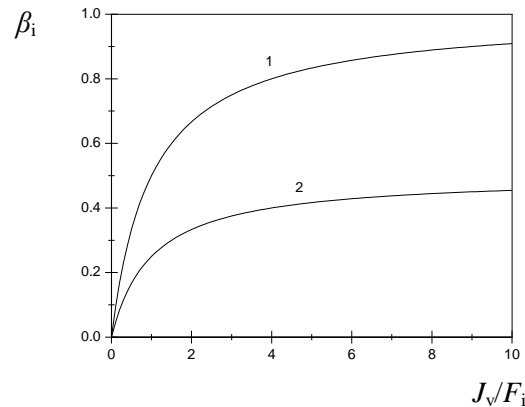


Fig. 1. Dependence of  $\beta_i$  on  $J_v/F_i$  at different values of  $\alpha_i$ ; 1:  $\alpha_i = 1$ , 2:  $\alpha_i = 0.5$ .

It is worth noting that the trapping of noncondensable impurity molecules by growing particles (clusters) can influence the composition of nanoparticles. In turn, it can lead to a change of their physicochemical properties. The values of  $\beta_i$  and  $c_i$  can be changed in the field of electromagnetic radiation due to both heating of the system by radiation and excitation of vapor and impurity molecules in the radiation field that can lead to a change in the molecule interaction with the particles. The above-mentioned influence of radiation on the aerosol system can be used in particular in the manufacture of nanoparticles with necessary properties.

## CONCLUSIONS

The dependence of impurity concentration in growing aerosol particle on the density of the resulting flux of vapor molecules into the particle (and accordingly on the particle growth rate) is studied theoretically. It is shown that the trapping of impurity molecules by growing particle takes place in the case of inequality to zero of the sticking coefficient of impurity molecules. The possibility to control the particle composition by means of electromagnetic radiation is discussed.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by GA AV CR project IAA400720804, GA CR projects 101/09/1633, 104/07/1093 and BRFFR project T10MC-014.

## REFERENCES

- Minaichev V. E. (1978), Vacuum cryopumps, Energiya, Moscow.  
 Levdansky V. V. (1979), Kinetics of the precipitation of a substance from a gas mixture, *J. Eng. Phys.*, **37**, 1145-1150.

# PREPARATION OF NANOPARTICLES BY PYROLYSIS AND OXIDATION OF COBALT ACETYLACETONATE

P. MORAVEC<sup>1</sup>, J. SMOLÍK<sup>1</sup>, V. V. LEVDANSKY<sup>2</sup>, S. BAKARDJIEVA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, v.v.i., Prague, Czech Republic

<sup>2</sup>Heat and Mass Transfer Institute NASB, Minsk, Belarus

<sup>3</sup>Institute of Inorganic Chemistry AS CR, v.v.i., Husinec-Řež 1001, Czech Republic

Keywords: Cobalt/cobalt oxide nanoparticle synthesis, Hot wall reactor, MOCVD

## INTRODUCTION

Cobalt and cobalt oxide nanoparticles and nanostructures exhibit very interesting mechanical, optical, magnetic and chemical properties and therefore they are attractive for applications as protective materials, catalysts, magnetic data recorders, rechargeable batteries and gas sensors (Jang *et al.*, 2004; Fujii *et al.*, 1995; Do and Weng, 2005). The aim of this work was to study cobalt and cobalt oxide nanoparticle synthesis by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) using cobalt acetylacetonate (CoAA) as a precursor.

## EXPERIMENTAL

Particles were synthesized in an externally heated tube flow reactor with i. d. 25 mm and the length of heated zone 1 m. Experiments were performed in an inert atmosphere using nitrogen as a carrier gas (pyrolysis) as well as in oxidizing atmosphere at 10 vol. % of oxygen in the reaction mixture (oxidation), see Fig. 1. Particle production and their characteristics were studied in dependence on reactor temperature ( $T_R$ : 500 – 900 °C), precursor vapor pressure ( $P_{CoAA}$ : 0.32 – 2.06 Pa), oxygen concentration ( $c_O$ : 0 or 10 vol. %), and reactor flow rate ( $Q_R$ : 600 – 1000 cm<sup>3</sup>/min). Precursor concentration was controlled by the variation of the saturator temperature ( $T_S$ : 110 – 140 °C) and the partial vapor pressure was calculated on the basis of experimental data of Götze *et al.* (1970) from the equation:

$$P_{CoAA} (Pa) = 133.322 \times 10^{\left(9.5909 - \frac{4297.31}{T_S (K)}\right)} \quad (1)$$

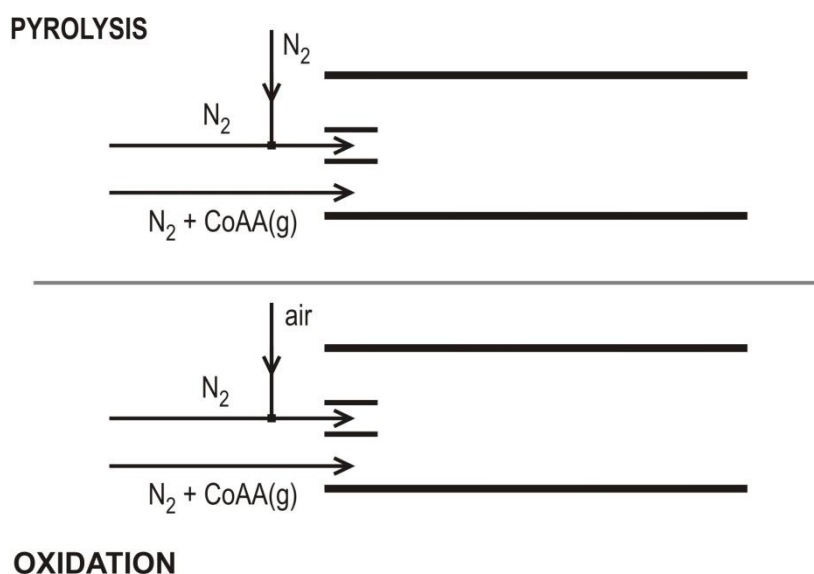


Fig. 1 Scheme of inlet section arrangements for pyrolysis and oxidation of CoAA.

The particle production was monitored by scanning mobility particle sizer (SMPS, *TSI model 3936*) and samples for particle characterization were deposited onto TEM grids using nanometer aerosol sampler (NAS, *TSI model 3089*) and on Sterlitech Ag filters. Particle morphology was studied by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM, *JEOL 3010*), crystallinity by selected area electron diffraction (SAED) and X-ray diffraction (XRD, *PANalytical X'PertPRO*), and chemical composition by energy dispersive spectrometry (EDS, *INCA/Oxford*) connected to HRTEM and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, *ADES-400, VG Scientific*).

## RESULTS

### Particle production

The particle production depends on all four investigated parameters. Generally, number concentration ( $N_t$ ) increases with  $T_R$  (see Fig. 2) and  $Q_R$  and, in some range, also with  $T_S$  (precursor concentration), see Fig. 3. Geometric mean diameter (GMD) of the particle size distribution curves increases mainly with increasing  $T_S$  (Fig. 3). Particles produced in oxidative environment have smaller GMD but higher geometric standard deviation than those produced by pyrolysis.

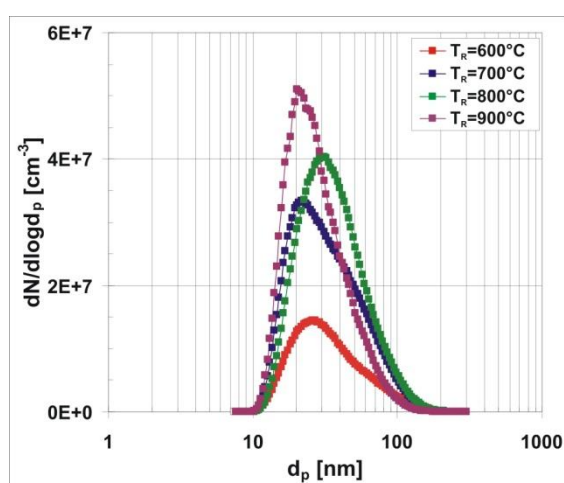


Fig. 2 Influence of  $T_R$  on PSD's at  $T_S=110$  °C,  $Q_R=1000$  cm<sup>3</sup>/min, OXIDATION.

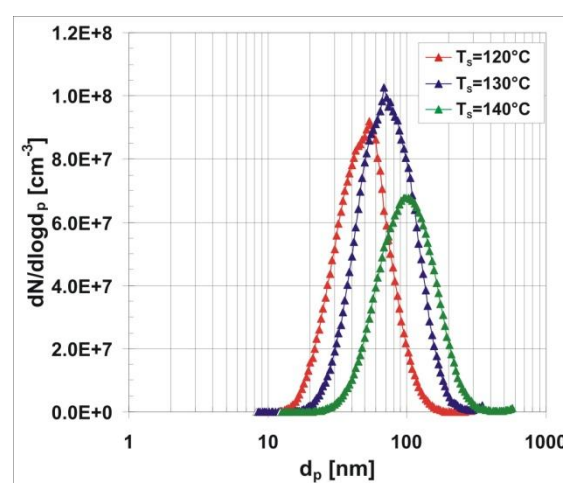


Fig. 3 Influence of  $T_S$  on PSD's at  $T_R=900$  °C,  $Q_R=800$  cm<sup>3</sup>/min, PYROLYSIS.

### Particle characteristics

Experimental conditions of the samples chosen for particle characterization are shown in Table 1.

Table 1 Process parameters of the CoAA samples and crystalline structures detected by SAED [#] and/or HRTEM [\*].

Sample No.	$T_R$ [°C]	$P_{CoAA}$ [Pa]	$Q_R$ [cm <sup>3</sup> /min]	$c_O$ [vol. %]	Carrier gas/reagent	Crystalline phases
CoAA2	700	0.32	800	0	N <sub>2</sub>	Co <sup>#</sup>
CoAA5	900	0.32	800	0	N <sub>2</sub>	Co <sup>*</sup>
CoAA20	900	0.61	800	0	N <sub>2</sub>	Co <sup>*</sup> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>*</sup> , Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>#</sup>
CoAA7	600	0.32	800	10	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>#</sup>
CoAA8	700	0.32	800	10	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>#</sup> , Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*</sup>
CoAA12	900	0.32	1000	10	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	n.a.
CoAA21	900	1.26	800	0	N <sub>2</sub>	n.a.

**Morphology** The size of primary particles produced by pyrolysis was typically between 5 – 20 nm and they were usually agglomerated into clusters, see Fig. 4. Particles from oxidation were slightly larger (10 - 30 nm), their size distribution was broader and some of the particles were faceted, see Fig. 5.

**Crystallinity** Crystalline structure can be seen on HRTEM images in Fig's 4 and 5, electron diffraction patterns in Fig's 5 and 6, and it is summarized in Table 1. Particles produced by pyrolysis were XRD amorphous and also selected area electron diffraction (SAED) was usually rather weak, see Fig. 6. Nevertheless, HRTEM images revealed lattice fringes in the cores of primary particles. Most samples of particles prepared by oxidation were also XRD amorphous, but SAED typically showed quite well developed electron diffractions confirmed by HRTEM images as well.

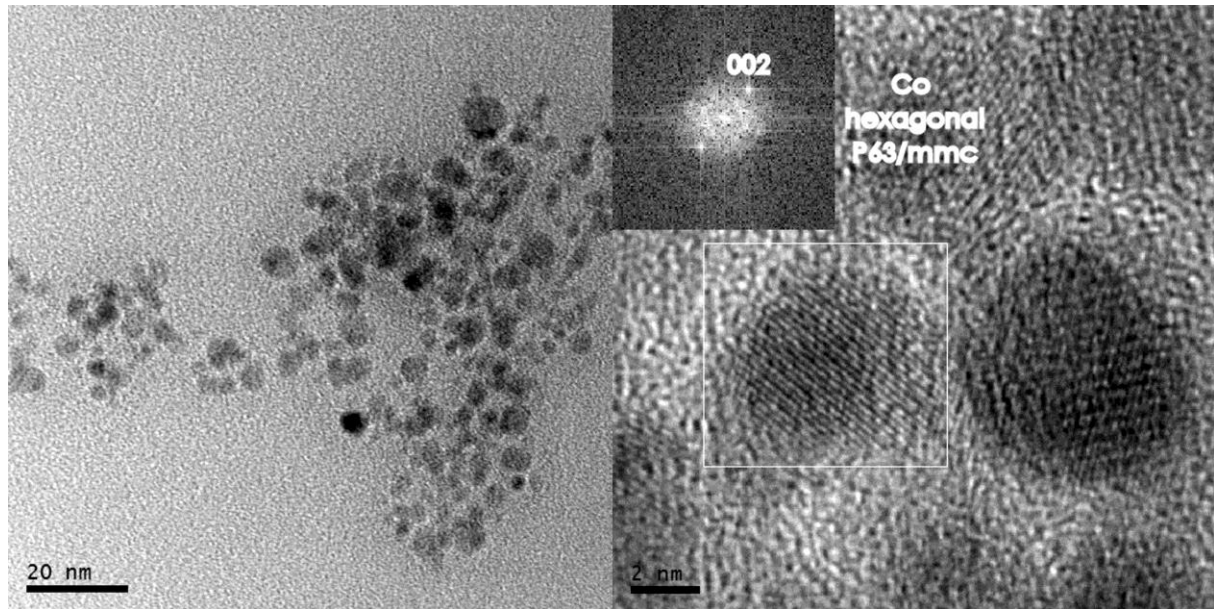


Fig. 4 HRTEM images and SAED of sample CoAA5.  $T_R=900\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Q_R=800\text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $P_{\text{CoAA}}=0.32\text{ Pa}$ ,  $c_O=0$ .

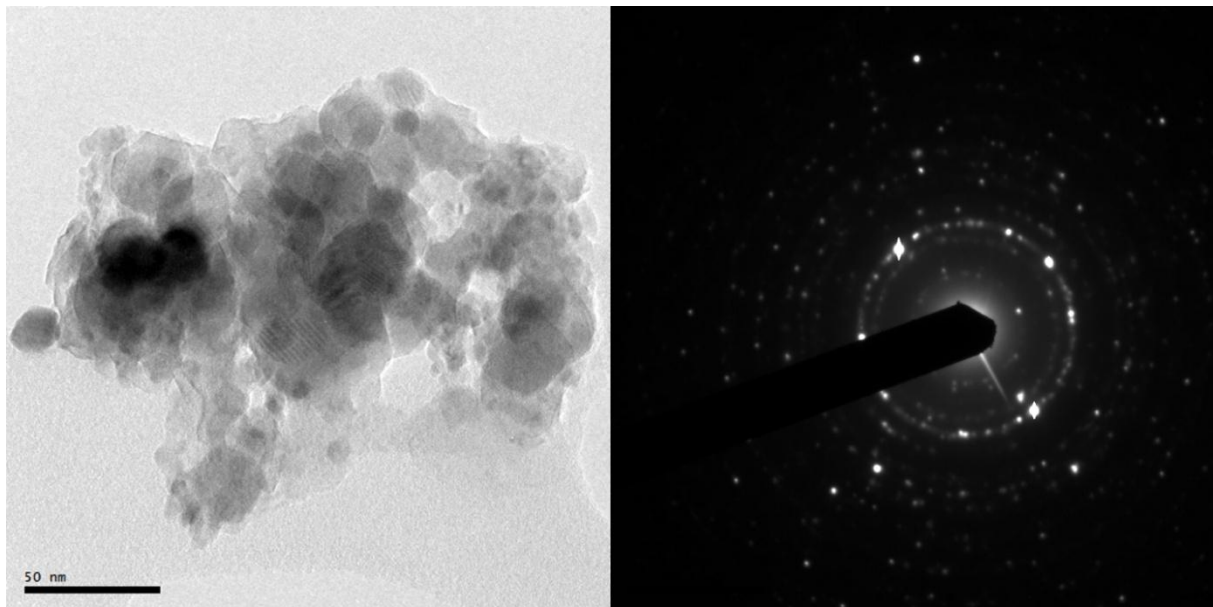


Fig. 5 HRTEM images and SAED pattern of sample CoAA7.  $T_R=600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Q_R=800\text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $P_{\text{CoAA}}=0.32\text{ Pa}$ ,  $c_O=10\text{ vol. \%}$ .

**Composition** XPS analysis showed Co in the oxide state in the sample CoAA12 produced by oxidation and chemical bonds Co-Co in the particles prepared by pyrolysis (CoAA21). From the above mentioned we can suppose formation of metallic Co nanoparticles encapsulated in a partially decomposed CoAA by pyrolysis and cobalt oxide particles synthesized by oxidation process.

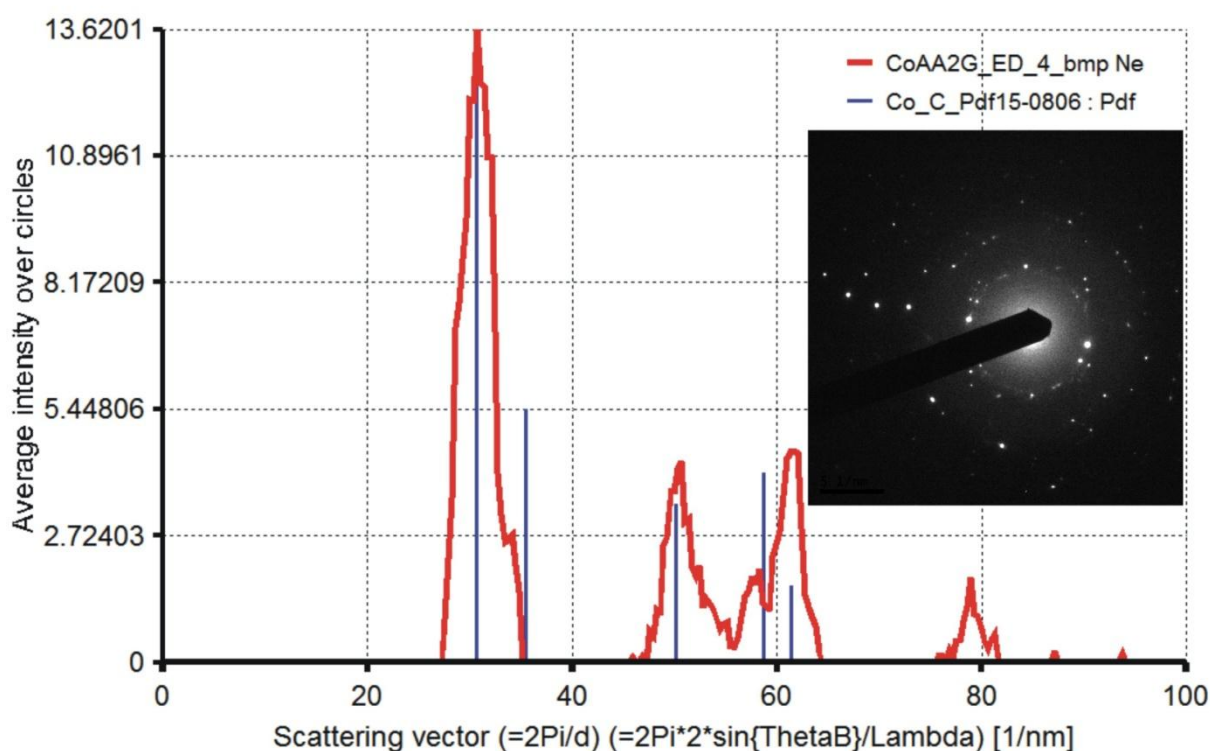


Fig. 6 Electron diffraction pattern of sample CoAA2.  $T_R=700$  °C,  $Q_R=800$  cm<sup>3</sup>/min,  $P_{CoAA}=0.32$  Pa,  $c_O=0$ .

## CONCLUSIONS

Co-CoO<sub>x</sub> nanoparticles were synthesized in an externally heated tube reactor by pyrolysis and oxidation of CoAA. The size of primary particles varied between 5 and 30 nm. Crystalline structure corresponds to cubic or hexagonal metallic Co in the particles prepared by pyrolysis and to Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the particles prepared by oxidation. We can suppose formation of metallic Co nanoparticles encapsulated in a partially decomposed CoAA in an inert atmosphere and cobalt oxide particles synthesized in an oxidative environment.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic under grant 104/07/1093. XPS analyses were performed by Dr. Josef Zemek, Institute of Physics AS CR, v.v.i. and XRD analyses by Dr. Petr Bezdička, Institute of Inorganic Chemistry AS CR, v.v.i.

## REFERENCES

- Do, J.-S. and Weng, C.-H. (2005). Preparation and characterization of CoO used as anodic material of lithium battery, *J. Power Sources* **146**, 482-486.
- Fujii, E., Torii, H., Tomozawa, A., Takayama, R., & Hirao, T. (1995). Preparation of cobalt oxide films by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition, *J. Mater. Sci.*, 30, 6013-6018.
- Jang, H. D., Hwang, D. W., Kim, D. P., Kim, H. C., Lee, B. Y. and Jeong, I. B. (2004). Preparation of cobalt nanoparticles by hydrogen reduction of cobalt chloride in the gas phase, *Mater. Res. Bull.*, 39, 63-70.
- Götze, H.-J., Bloss, K. and Molketin, H. (1970). Dampfdruckbestimmung von acetylacetonaten, *Zeitschrift Phys. Chem. Neue Folge*, **73**, 314-320.

# AEROSOLOVÝ HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETR: PRVNÍ ZKUŠENOSTI Z MĚŘENÍ A SROVNÁNÍ S ECOC ANALYZÁTOREM

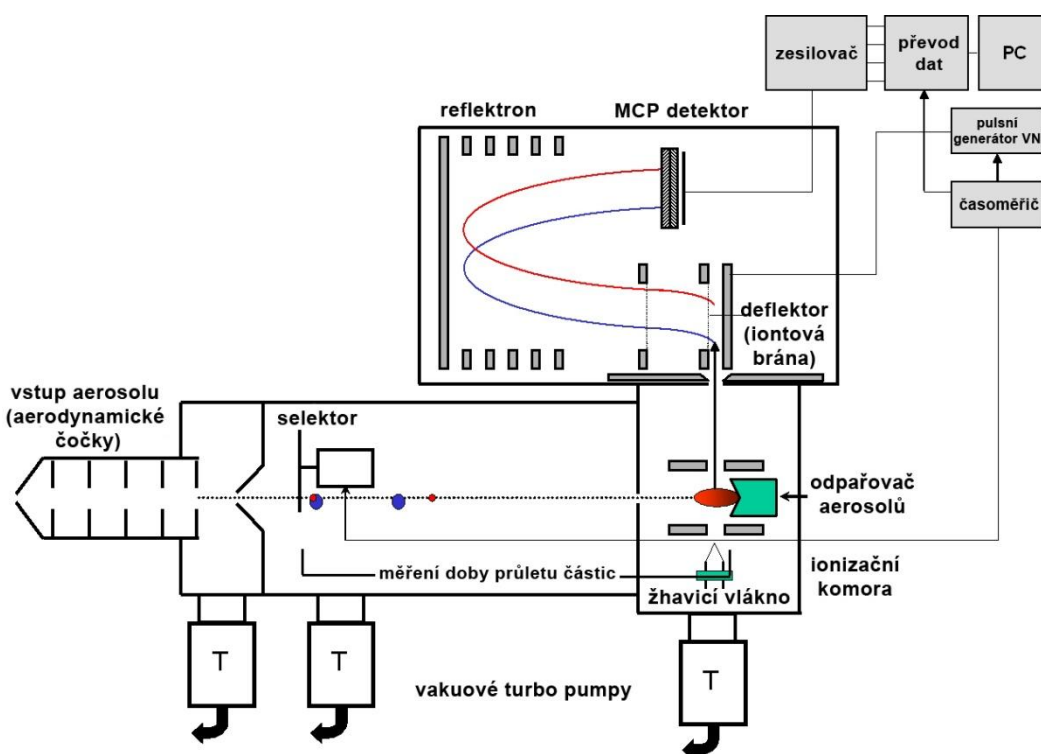
P. VODIČKA, J. ONDRÁČEK, J. SCHWARZ

Oddělení aerosolových a laserových studií, Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha

Klíčová slova: Atmosférické aerosoly, AMS, ECOC

## ÚVOD

Aerosolový hmotnostní spektrometr (AMS) je přístroj, který byl navržen a vyvinut relativně nedávno (Jayne a kol.) za účelem on-line měření a charakterizace aerosolů. Přístroj umožňuje provádět analýzy až se vteřinovým rozlišením při citlivosti okolo  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a zároveň má schopnost určit velikostní a chemické složení aerosolů. S těmito vlastnostmi se tak jedná o jeden z nejpokročilejších nástrojů pro on-line analýzu na poli aerosolových věd. V rámci naší výzkumné skupiny máme čerstvě k dispozici hmotnostní spektrometr pro který se užívá označení C-TOF-AMS<sup>1</sup> (Drewnick a kol.) a jehož schéma je na Obr. 1. Tento druh AMS je schopen analyzovat aerosolové částice o velikostech cca 50-1000nm a dále automaticky rozlišit chemické složky jako jsou: organická, sulfáty, dusičnany, amoniak aj. Přístroj je schopen analyzovat pouze aerosoly, které přecházejí do plynné fáze při teplotách do 600°C. Z toho také plyne, že na tomto typu AMS není možno určit množství elementárního uhlíku (EC), pro jehož analýzu je potřeba mnohem vyšší teploty. V rámci tohoto experimentu byla AMS propojena s přístrojem na analýzu elementárního a organického uhlíku (ECOC) a byla prováděna paralelní měření. Následně bylo srovnáváno množství a trendy v koncentracích celkové organické hmoty (OM) z AMS a organického uhlíku (OC) z ECOC, aby bylo možno zjistit zda jsou měření z obou přístrojů srovnatelná.



Obr. 1: Schéma C-TOF-AMS (reprodukce z Drewnick a kol.)  
MĚŘENÍ

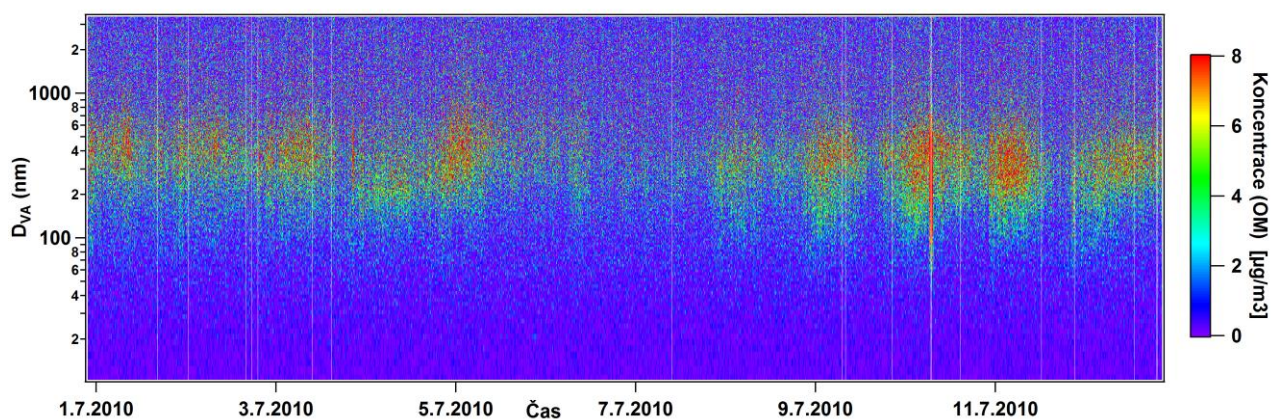
<sup>1</sup> z anglického „Compact Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer“

Měření probíhalo na stanovišti v areálu ÚCHP v Praze-Suchdole. Stanoviště je umístěno cca 200m od silnice s provozem cca 10000 aut denně a cca 30m od zástavby domů s převážně plynovým vytápěním. Jedná se o typickou okrajovou městskou obytnou zónu. Pro srovnání obou přístrojů byla vybrána měření z období od 28.6. do 30.7.2010. Měřicí cyklus ECOC byl dvouhodinový z čehož cca 20 min. zabere analýza a zbytek je odběr vzorku. Analýza byla prováděna modifikovaným programem EUSAAR 2, jehož průběh je znázorněn v dalším abstraktu k této konferenci (Vodička a Schwarz). Za srovnávací období bylo tedy na ECOC provedeno cca 400 měření. AMS byla napojena k ECOC tak, aby docházelo k isokinetickému odběru vzorku, přičemž scany na AMS probíhaly v minutových intervalech – za srovnávací období tak bylo naměřeno cca 50000 scanů, které byly převedeny na 2 hodinové průměry. Jelikož přístroje byly napojeny společně na jednu sací pumpu, která se během analýzy ECOC vypíná a tím značně ovlivňuje odběr vzorku pomocí AMS, byly scany AMS během analýzy ECOC z měření vypuštěny. Vzorkování pro oba přístroje bylo prováděno přes cyklon, který odebírá velikostní frakci  $PM_{2,5}$  – ECOC tak měřil velikostní frakci  $PM_{2,5}$  a AMS díky svým technickým možnostem zhruba velikostní frakci  $PM_1$ .

## VÝSLEDKY

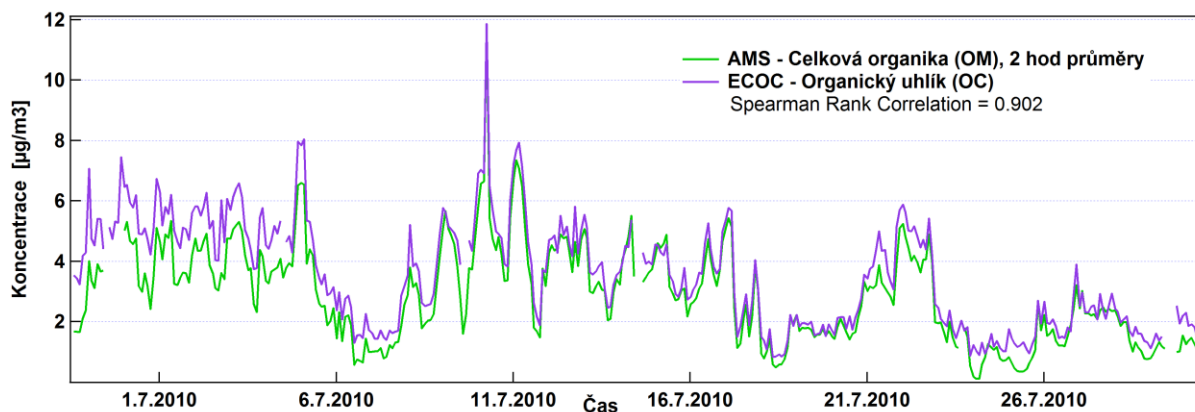
Jak bylo uvedeno výše, AMS je schopna měřit částice o průměrech cca do 1000nm a analyzuje tak zhruba velikostní frakci  $PM_1$ . Na Obr. 2 je znázorněna hmotnostní distribuce celkové organické hmoty (OM) z části měřicího období. Na ose  $x$  je čas měření, na ose  $y$  velikost částic vyjádřená jako aerodynamický průměr částic ve vakuu ( $D_{VA}$ ) a barevným spektrem ve směru osy  $z$  je vyjádřena hmotnostní koncentrace OM. Z obrázku je patrné, že dominantní velikost částic je zhruba mezi 200-500 nm s koncentracemi okolo  $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Na Obr. 3 jsou na časové ose srovnána koncentrační měření organického uhlíku (OC) naměřeného na ECOC a 2 hodinové průměry celkové organické hmoty (OM) změřené pomocí AMS. Mezi oběma časovými řadami je velmi silná korelace (Spearmanův korelační koeficient 0,902) a na první pohled je vidět, že trend v měřeních na obou přístrojích je prakticky totožný. Problém však nastává pokud si uvědomíme, že absolutní koncentrace OM by měly být vyšší než koncentrace OC, neboť OM obsahuje vedle atomu uhlíku i další prvky organické hmoty (H, O, N, atd.). Z Obr. 3 je však vidět, že v našem srovnání jsou koncentrace OM většinou nižší než koncentrace OC. Z literatury je známo, že poměr OM/OC by měl být v závislosti na složení a původu aerosolu na hodnotách zhruba 1,2-1,6 (Russell) nebo dokonce až dvojnásobně vyšší (Turpin a Lim). Podobné experimentální srovnání hmotnostních koncentrací naměřených pomocí AMS a ECOC byla již prováděna (Takegawa a kol.), přičemž poměr OM/OC byl v rozmezí 1,6-1,8. U dat změřených během našeho experimentu je však poměr OM/OC cca 0,83 – viz směrnice přímky lineární regrese na Obr. 4.



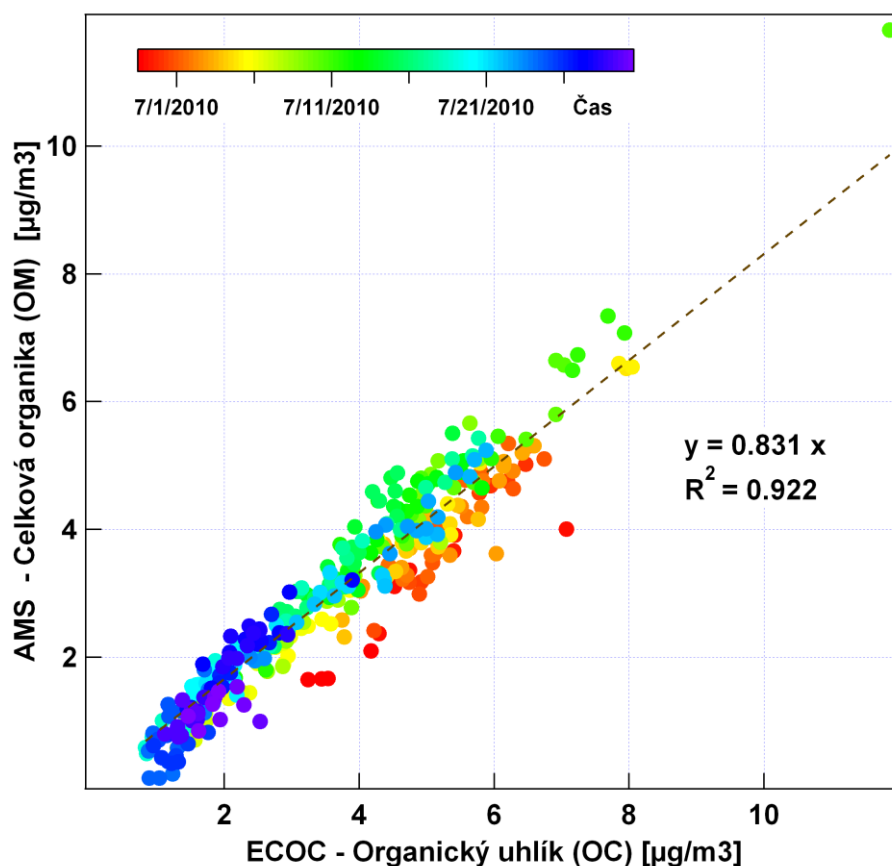
Obr. 2: PToF výřez z části měření. Hmotnostní distribuce celkové organiky (OM).





Obr. 3: Srovnání organického uhlíku (OC) s 2 hodinovými průměry celkové organiky (OM) změřené pomocí AMS.

Důvody proč námi naměřené hodnoty nesplňují předpoklady pro poměr OM/OC mohou být různé. Jako hlavní se nabízí fakt, že ECOC měřilo frakci  $PM_{2,5}$  zatímco AMS měřila zhruba frakci  $PM_1$ . Rozdíl hmoty v hrubé frakci aerosolu ( $PM_{2,5} - PM_1$ ), která nebyla naměřena pomocí AMS, může tvořit právě chybějící část OM. Dalším důvodem může být rozdílná teplota během analýz. AMS odpařuje aerosoly při teplotě okolo  $600^\circ C$  zatímco ECOC bylo nastaveno tak, aby byl analyzován OC, který se uvolňuje až do  $650^\circ C$ , čímž se pro analýzu může také uvolnit více hmoty. Dalším, méně pravděpodobným důvodem, může být špatně provedená kalibrace AMS a špatně nastavený údaj pro účinnost odběru vzorku. Všechny tyto důvody bude potřeba experimentálně ověřit.



Obr. 4: Bodový graf a lineární regrese pro srovnání organického uhlíku (OC) s 2 hodinovými průměry celkové organiky (OM) změřené pomocí AMS.

## ZÁVĚRY

Srovnání měření celkové organiky (OM) a organického uhlíku (OC) z přístrojů AMS a ECOC ukazuje na velmi dobrý soulad obou přístrojů při kvalitativním měření. Kvantitativní srovnání však není zcela v souladu s předpokládanými výsledky z literatury, přičemž hlavním důvodem je pravděpodobně skutečnost, že pomocí AMS nebyla na rozdíl od ECOC měřena hrubá frakce aerosolu. Pokud budeme chtít srovnávat výsledky z AMS a ECOC i kvantitativně budeme muset důvody rozdílných výsledků ještě ověřit experimentálně – to znamená např. pro oba přístroje odebírat frakci PM<sub>1</sub> a nastavit stejné teploty analýzy.

## PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují za podporu grantu GA ČR 205/09/2055 “Porovnání složení, regionálních profilů a typů zdrojů aerosolu měřených v letech 1994 a 2009 na pozad’ové stanici ve střední Evropě”

## LITERATURA

- Drewnick, F., S.S. Hings, P.F. DeCarlo, J.T. Jayne, M. Gonin, K. Fuhrer, S. Weimer, J.L. Jimenez, K.L. Demerjian, S. Borrmann, D.R. Worsnop. A new Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (ToF-AMS) – Instrument Description and First Field Deployment, *Aerosol Science and Technology*, 39:637–658, 2005.
- Jayne, J.T., D.C. Leard, X. Zhang, P. Davidovits, K.A. Smith, C.E. Kolb, and D.R. Worsnop, Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition. Analysis of Submicron Particles, *Aerosol Science and Technology*, 33, 49-70, 2000.
- Russell, L. M., Aerosol Organic-Mass-to-Organic-Carbon Ratio Measurements, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2982-2987, 2003.
- Takegawa, N., Y. Miyazaki, Y. Kondo, Y. Komazaki, T. Miyakawa, J.L. Jimenez, J.T. Jayne, D.R. Worsnop, J. Allan, and R. J. Weber, Characterization of an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS): Intercomparison with other Aerosol Instruments, *Aerosol Science and Technology*, 39, 760-770, 2005.
- Turpin, B. J., H. J. Lim, Species Contributions to PM<sub>2.5</sub> Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass, *Aerosol Sci. Technol.*, 35, 602-610, 2001.
- Vodička, P., Schwarz J., Porovnání organického a elementárního uhlíku v aerosolech: město vs. pozad’ová stanice. *Sborník konference České aerosolové společnosti*, str.11, 18.-19.11.2010, Praha.