

Česká aerosolová společnost
Czech Aerosol Society

SBORNÍK KONFERENCE

24. listopadu 2004, Praha

Vydala Česká aerosolová společnost

ISBN 80-86186-11-3

OBSAH

J. Smolík: Úvod	5
J. Fišák, D. Řezáčová, D. Fottová, K. Potužníková: Pollutant concentration in cloud water in relation to the air flow direction at 850 hPa level	7
I. Brožová, Z. Bartáčková, Š. Rychlík, J. Kolenčík: Sledování koncentrací vybraných kovů obsažených v prашném aerosolu v monitorovacích sítích ČHMÚ	11
M. Tesař, M. Šír, D. Fottová, J. Harčarik: Vstup vody a znečištění z vodního aerosolu v mlze v horské oblasti Krkonoš: Časová variabilita	13
P. Mikuška, Z. Večeřa: Nový sampler pro kontinuální stanovení rozpustné frakce atmosférických aerosolů	17
P. Moravec, J. Smolík, V. V. Levdansky, H. Keskinen, and J. M. Mäkelä: Influence of inlet section arrangement on ZrO ₂ nanoparticle formation by thermal decomposition of zirconium tert-butoxide in a tube flow reactor	21
M. Braniš, J. Hovorka, M. Domasová, P. Řezáčová: Využití fotometru Dusttrak ^{TS1} k měření koncentrace aerosolu v různých typech vnitřního a vnějšího prostředí	23
J. Smolík, V. Ždímal, J. Schwarz: Vliv různých domácích aktivit na koncentraci aerosolových částic v bytě	27
J. L. Katz: Nucleation from a supersaturated vapor	31
V. Ždímal, D. Brus, H. Uchtmann: Comparison of two methods of nucleation rate determination in a TDCC	33
H. Uchtmann: Wavelength dependence of the light-induced nucleation in supersaturated sulfur vapors	37
Z. Kožíšek, P. Demo, A. M. Sveshnikov: Thermodynamic and kinetic aspects of nucleation in a closed system	39
J. Hrubý: A modified classical nucleation theory: Translational volume scale based on phenomenological criteria	43
P. Krejčí, J. Hrubý, J. Haartsen: New mixture preparation device used in measurement of the nucleation rate in a mixture of aggressive vapors in a shock tube	47

Vážené kolegyně, vážení kolegové,

listopad se pomalu stává tradičním měsícem našeho pravidelného setkání. V loňském roce jsme se pokusili tuto tradici rozšířit i o sborníček konference České aerosolové společnosti (ČAS). Protože se jeho vydání setkalo s příznivým ohlasem, připravili jsme pro Vás sborník příspěvků i z letošní konference ČAS. Svou povahou je sborníček neperiodickou publikací, která má svůj číselný kód (ISBN), pod nímž lze nalézt Váš příspěvek třeba na internetu. Výtisky jsou dále posílány i Národní knihovně v Praze, Klementinu, Moravské zemské knihovně v Brně a Státní vědecké knihovně v Kladně a Olomouci.

Další tradicí se také stává program konference, kdy první část bývá věnována obecné problematice aerosolů a druhá část nukleaci. Stejně tak je tomu i v letošním roce.

Úvodní příspěvky se týkají složení atmosférického aerosolu, zařízení pro odběr atmosférických aerosolů a přípravu nano částic a měření koncentrace aerosolových částic ve vnějším a vnitřním prostředí. Druhá část konference, věnovaná nukleaci, bude zahájena plenární přednáškou prof. Katze, shrnující současný stav poznání problému a srovnání teoretických a experimentálních výsledků, následovaná příspěvky popisujícími experimenty v tepelně difúzní komoře a dále teoretickým studiem nukleace v uzavřeném systému a tvorby klastrů v přesycené páře. Poslední příspěvek se zabývá popisem nového zařízení pro studium binární homogenní nukleace pomocí rázové trubice.

Závěrem bych rád přece jen zmínil jednu novinku (která se doufám také stane tradicí) a to sponzorování konference a činnosti ČAS významnými společnostmi vyrábějícími a prodávajícími přístrojovou techniku pro měření aerosolů. Jsou to firmy TSI, U.S.A., Pallas, Německo a česká pobočka fy. ECM ECO Monitoring, jejichž loga naleznete na zadní straně obalu sborníčku. Rád bych těmto firmám za tento, v našem případě pionýrský, čin upřímně poděkoval.

Praha 8. 11. 2004

Jiří Smolík
předseda ČAS

POLLUTANT CONCENTRATION IN CLOUD WATER IN RELATION TO THE AIR FLOW DIRECTION AT 850 hPa LEVEL

J. FIŠÁK¹, D. ŘEZÁČOVÁ¹, D. FOTTOVÁ², K. POTUŽNÍKOVÁ¹

¹Institute of Atmospheric Physics ASCR, Boční II 1401, 141 31 Prague 4, Czech Republic

²Czech Geological Survey, Klarov 3/131, 118 21 Prague 1, Czech Republic

INTRODUCTION

The negative impact of pollutant concentration in fog water on the environment and consequently on the health of population was proved by numerous studies. Recently, the investigation has been focused on the pollutant concentration in fog water from several points of view. The sampling devices were discussed in e.g., *Daube et al., 1987; Gerber, 1998*. The pollutant concentration (PC) in fog water and its dependence on physical characteristics of fog water were considered in e.g. *Arends et al., 1994; Elbert et al., 2000; Tesář et al., 1995 and Pruppacher and Klett, 1997*. Finally, the comparison of fog water chemistry among various areas and regions were published e.g. by *Wobrock et al., 1994; Wrzesinsky and Klemm, 2000*. In this paper we briefly summarize the results of clustering the fog water samples according to the enrichment factor and establishing the link of clusters and the air flow at 850 hPa level.

THE METHODOLOGY OF FOG WATER COLLECTION

The fog water was sampled at the meteorological observatory Milešovka (50°33'17" N, 13°55'57" E, 837 m a.s.l.), which belongs to the Institute of Atmospheric Physics ASCR.

Fog water samples were collected continuously during the whole duration of a fog event. The sampling bottles were changed after collecting the water volume of 100 ml. If the last sample did not reach at least 75 ml it was added to the penultimate one.

At the analysis of PC in the fog water samples, collected at the observatory Milešovka, we had to take into account the specific orographic conditions at the observatory. Fogs reported at the Milešovka Mt. have to be primarily considered to be a low cloudiness. That is the reason why the transfer of pollutants has to be taken into account.

During the analysis we posed following questions:

1. Were there any samples that corresponded to each other in the enrichment by some free ions?
2. What was the enrichment of samples by free ions comparing to the seawater?
3. If there were the clusters of similarly enriched samples, could they be influenced by the air flow at the level of 850 hPa?

DATA PROCESSING

The dataset consisted of analysed samples of fog water from the Milešovka Mt. The samples were collected in the time period 2000-2002. We excluded from the data set the samples with incomplete chemical analysis as well as the samples additionally polluted. The final dataset consisted of 152 samples. According to aerological measurements at the observatory Prague-Libuš, the air flow at the level of 850 hPa was assigned to each sample. The first categorization of data considered the enrichment factor EF(CI), which is usually defined by:

$$EF(X) = (X/Me)_{\text{aer}} / (X/Me),$$

where $EF(X)$ is the enrichment factor, $(X/Me)_{\text{aer}}$ is the weight ratio of the element X with respect to the reference element Me in the sample, and (X/Me) is the reference weight ratio in seawater.

In this study we used Na^+ as the reference Me element. We applied the reference ratio values $Cl/Na^+ = 1.8$, $SO_4^{2-}/Na^+ = 0.25$, $K^+/Na^+ = 0.036$, $Ca^{2+}/Na^+ = 0.038$, and $Mg^{2+}/Na^+ = 0.108$ in the data processing. The values were adopted from *Cini et al (2002)*.

The enrichment factors $EF(Cl)$, $EF(SO_4^{2-})$, $EF(K^+)$, $EF(Mg^{2+})$ and $EF(Ca^{2+})$ were computed for each sample and the dataset was divided into three groups. The first group (ca 10.5 % of the dataset) consisted of samples with $EF(Cl) < 0.75$. The second group comprised the samples with the enrichment factor $EF(Cl)$ close to seawater, $EF(Cl) = 0.75 - 1.25$. This group represented 33.6 % of samples. The last group (55.9 % samples of the dataset) included the samples with $EF(Cl) > 1.25$.

Cluster analysis, contained in the software package STATISTICA 6.1, was applied to the three groups. Euclidean distance was selected as a measure of distance between two objects in multidimensional space. In order to determine, whether two clusters were sufficiently similar to be linked together, we applied a hierarchical clustering with the Ward's minimum variance method. This technique attempts to minimize the sum of the squares of any two (hypothetical) clusters that can be formed at each step. The method is regarded as very efficient, however, it tends to create clusters of small size.

We chose 3 variables, $EF(SO_4^{2-})$, $EF(Mg^{2+})$ and $EF(Ca^{2+})$, for clustering. In the first two groups we were able to distinguish two clusters. The group of samples, where $EF(Cl) > 1.25$, created three distinctive clusters. In each cluster we studied the direction of air flow at the 850 hPa level (Fig. 1). The obtained average values of $EF(SO_4^{2-})$, $EF(Mg^{2+})$, and $EF(Ca^{2+})$ are presented in Tab. 1.

Enrichment factor $EF(Cl)$	Cluster	Mean value				
		$EF(Cl)$	$EF(SO_4^{2-})$	$EF(K^+)$	$EF(Mg^{2+})$	$EF(Ca^{2+})$
< 0.75	1 st	0.48	59.68	24.52	2.30	18.67
	2 nd	0.50	23.43	9.03	1.37	8.00
from 0.75 to 1.25	1 st	1.01	153.85	28.69	3.58	72.27
	2 nd	0.97	61.11	16.48	2.16	24.20
> 1.25	1 st	2.74	189.91	41.58	4.18	97.21
	2 nd	4.39	366.00	51.81	3.12	61.36
	3 rd	5.45	653.93	92.12	3.85	101.05

Table 1. Mean enrichment factor of selected pollutants in clusters.

THE RESULTS AND DISUSSION

The average values of the enrichment factors for the individual clusters are displayed in Tab. 1. It is clear that the enrichment factors are different in different clusters and groups.

About 56 % of samples were significantly enriched by selected pollutants. Generally, with growing enrichment factor of Cl^- , the enrichment factors of other elements grew as well.

It appears evident that we can find the groups of samples that are similar in enrichment by selected pollutants. We can assert that this enrichment is dependent on the direction of air flow on the level of 850 hPa (Fig. 1). Particularly Fig. 1 shows that a different air flow at the level of 850 hPa is characteristic for each group.

Only 11 % of cases represent the enrichment factor of Cl^- lower than seawater. The corresponding direction of air flow was northwest or southwest. Because in this case we could not assume the decrease of Cl^- ions we had to consider the possibility of fog enrichment by Na^+ during the transportation.

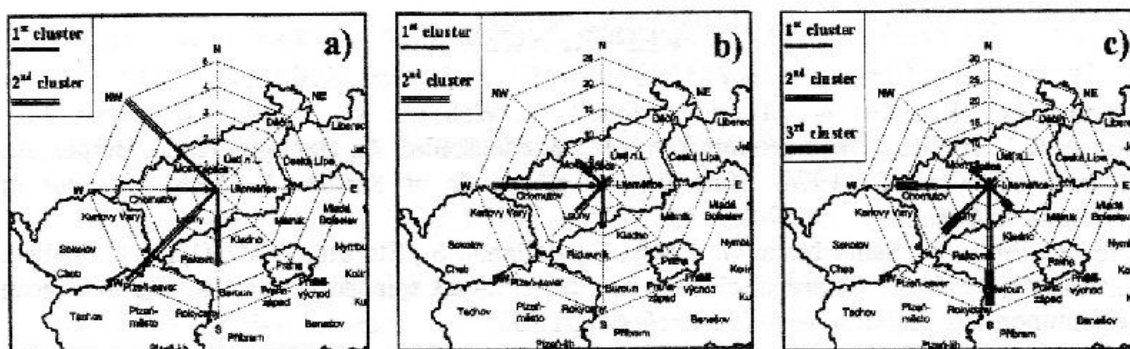


Fig. 1 The frequency of similar samples in dependence on flow direction at the 850 hPa level [a) $EF(Cl) < 0.75$; b) $EF(Cl) = 0.75 - 1.25$; c) $EF(Cl) > 1.25$].

In the first group of samples, where the enrichment by Cl⁻ was similar to seawater, the west direction of air flow prevailed mainly in the 2nd cluster. This cluster was also somewhat enriched by Ca²⁺ (24 times higher than seawater). In the 1st cluster we found a significant part of south and southeast directions of air flow. These samples were considerably enriched by Ca²⁺ (72 times higher than seawater). The reason for this enrichment could be found in the cement factories located in mentioned directions.

In the group of samples with a significant enrichment by Cl⁻, the south direction of air flow prevailed. During this flow the air masses were transported to the Milešovka Mt from industrially loaded areas of central and southwest Bohemia and from coal basin of Most. There are chemical industry and cement factories in those areas. The air flow from the direction, where the large cement factories are located, can explain the high enrichment by Ca²⁺ (61 times to 101 times higher than seawater).

CONCLUSION

The cluster analysis enabled us to find clusters of samples with the similar values of enrichment factor. The clusters were put together with typical air flow direction on the level of 850 hPa.

The lower enrichment values, $EF(Cl^-)$, $EF(SO_4^{2-})$, $EF(K^+)$, $EF(Mg^{2+})$ and $EF(Ca^{2+})$ were found in the samples collected at the northwest and southwest directions of air flow at the level of 850 hPa. This fact did not signify a low pollutant concentration of selected ions but rather the higher enrichment by Na⁺.

The maximum average enrichment of selected pollutants was proved in the samples with west and south directions of air flow at the level of 850 hPa. There are engineering and chemical industries, cement factories, coalmines and power plants located in those air flow directions. Despite a considerable number of 152 processed samples, we yet do not consider the sample set to be extended enough to obtain sufficient cluster extend and to be able to evaluate the conditions, which can cause different enrichment by Cl⁻ at the same flow at the 850 hPa level.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Grant Agency ASCR under the Grant Number A3042301 and by the Grant Agency of Czech Republic under the Grant Number 205/04/0060.

REFERENCES

- Arends, B.G., Kos, G.P.A., Maser, R., Schell, D., Wobrock, W., Winkler, P., Ogren, J.A., Noone, K.J., Hallberg, A., Svenningsson, I.B., Wiedensohler, A., Hansson, H.-C., Berner, A., Solly, I., Krusiz, C., 1994. Microphysics of clouds at Kleiner Feldberg. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 19, 59-85.
- Cini, R., Prodi, F., Santachiara, G., Porcu, F., Bellandi, S., Stortini, A.M., Oppo, C., Udisti, R., Pantani, F., 2002. Chemical characterization of cloud episodes at a ridge site in Tuscan Appennines, Italy. *Atmospheric Research*, 61, 311-334.
- Daube, B., Kimball, K. D., Lamar, P. A. and Weathers, K. C., 1987. Two new ground-level cloud water sampler designs which reduce rain contamination. *Atmospheric Environment*, 21, 893- 900.
- Elbert, W., Hoffmann, M.R., Krämer, M., Schmitt, G., Andreae, M.O., 2000. Control of solute concentrations in cloud and fog water by liquid water content. *Atmospheric Environment*, 34, 1109-1122.
- Gerber, H., 1998. Standards for measuring fog liquid water content Proc. of the 1st Int. Conf. on Fog and Fog Collection, Vancouver, Canada, 149-152.
- Pruppacher, H.R., Klett, J.D., 1997. Microphysics of clouds and precipitation, Kluwer Academic Publishers, the Netherlands.
- Tesař, M., Eliáš, V., Šír, M., 1995. Preliminary Results of Characterisation of Cloud and Fog Water in the Mountains of Southern and Northern Bohemia. *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, 43, 412-426.
- Weathers, K. C., Likens, G. E., Bormann, F. H., Bicknell, S. H., Bormann, B. T., Daube, B. C., Eaton, J. S., Keene, W. C., Kimball, K. D., McDowell, W. M., Siccamo, T. G., Shiley, D., Tarrant, R. A., 1988. Cloudwater chemistry from ten sites in North America. *Environmental science and technology*, 22, 1018 – 1026.
- Wobrock, W., Schell, D., Maser, R., Jaeschke, W., Georgii, H.-W., Weiprecht, W., Arends, B.G., Mols, J.J., Kos, G.P.A., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Orsi, G., Berner, A., Solly, I., Krusiz, C., Svenningsson, I.B., Wiedensohler, A., Hansson, H.-C., Ogren, J.A., Noone, K.J., Hallberg, A., Pahl, s., Schneider, T., Winkler, P., Winiwarter, A., Colville, R.N., Choulaton, T.W., Flossmann, A.I., Bormann, S., 1994. The Kleiner Feldberg Cloud Experiment 1990. An Overview. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 19, 3-35.
- Wrzesinsky, Th., Klemm, O., 2000. Summertime fog chemistry at a mountaineous site in central Europe. *Atmospheric Environment*, 34, 1487-1496.

SLEDOVÁNÍ KONCENTRACÍ VYBRANÝCH KOVŮ OBSAŽENÝCH V PRAŠNÉM AEROSOLU V MONITOROVACÍCH SÍTÍCH ČHMÚ

I. BROŽOVÁ, Z. BARTÁČKOVÁ, Š. RYCHLÍK, J. KOLENČÍK

ČHMÚ Praha, CLI

Prašný aerosol patří pro svůj charakter do řady nejdéle sledovaných komponent znečišťujících ovzduší obecně, a ČHMÚ náleží k téměř historickým provozovatelům příslušných monitorovacích sítí, jak manuálních, tak automatizovaných, jejichž začátky spadají do šedesátých let minulého století. Během této doby došlo k nemalým změnám, úměrným, mimo jiné, technickému rozvoji či hloubce poznání škodlivých účinků jednotlivých komponent a s tím souvisejícím požadavkem na kvalitu i vypovídací schopnost poskytovaných informací. Recentní změny, které jsou ovlivněny částečně i úhlem pohledu korespondujícím s přistoupením České republiky k Evropské unii, se pokusíme stručně charakterizovat v několika následujících bodech.

Předmětem našeho zájmu je stále prašný aerosol zachycený filtrací vzduchu a jeho následná analýza směřující ke stanovení obsahu těžkých kovů v něm obsažených, a to moderními analytickými metodami. Při poslední rekonstrukci monitorovací sítě nastal posun v poměru mezi automatickými a manuálními metodami – co do počtu stanic; dá se říci, že došlo k rozšíření sítě manuální na úkor monitoringu automatického, kterému se v tuto chvíli dále již věnovat nebudeme, neboť ten slouží především k operativní kontrole okamžitých koncentrací prašného aerosolu bez dalšího analytického zpracování.

Počet manuálních stanic pro sledování koncentrací těžkých kovů vzrostl na 26 a bylo snahou zajistit odpovídající monitorování ve všech regionech, i když hustota jejich rozmístění je dána charakterem příslušných oblastí. Velkého pokroku bylo dosaženo i v použití odběrové techniky. I když na pěti stanicích v severních Čechách, které byly původně součástí projektu „Černý trojúhelník“, jsou dále využívána instalovaná sekvenční vysokoobjemová odběrová zařízení (HV) – ostatní stanice jsou vybaveny zařízeními nízkoobjemovými (LV) zajišťujícími odběr kontinuálním prosáváním (filtrací) vzduchu konstantní rychlostí 2,3 m³ za hodinu, přes membránový filtr z derivátů celulózy o průměru 47 resp. 50 mm a velikosti pórů 1,2 μm (zde Millipore). Všechny odběry jsou čtyřadvacetihodinové. V síti jsou použita vzorkovací zařízení dvou typů principiálně se konstrukčně lišících – jednak taková, kde každý začátek odběru vyžaduje manuální výměnu držáku (kroužku) s filtrem a zařízení sekvenční, jejichž zásobník je konstruován pro maximálně 16 držáků filtrů. Rozmístění na jednotlivých stanicích bylo voleno především podle personálních a provozních možností té které stanice. Stejnými typy odběrových zařízení jsou vybaveny i manuální stanice sloužící pouze ke gravimetrickým stanovením. Nejpodstatnější změnou rekonstruované sítě ovšem je, že všechny odběry jsou podřízeny požadavku na sledování jednotlivých frakcí prašného aerosolu – čím menší částice, tím větší riziko. S odběrem TSP jsme skončili. Na všech stanicích, automatických i manuálních, je odbírána frakce PM₁₀, na několika vybraných i PM_{2,5}.

Vzhledem k tomu, že atmosférické koncentrace jemných částic – vybraných frakcí (PM₁₀, PM_{2,5}) prašného aerosolu jsou obecně nižší než koncentrace aerosolu celkového (TSP) – navážky se pohybují řádově ve stovkách mikrogramů, je pro gravimetrické stanovení hmotnosti takto zachycených jemných částic prachu nutné specifické vybavení váhovsky s odpovídajícím přísným režimem. Nejen v Praze v CLI na Libuši, ale i na třech pobočkách ČHMÚ (Ústí, Ostrava, Brno) byly vybudovány klimatizované váhovsky s regulovanou relativní vlhkostí a teplotou. Nastavené parametry odpovídají normě EN ČSN 12341 – relativní vlhkost (50±5)%, teplota (20±1)°C, jejich stálost je kontrolována elektronickým čidlem, údaje odečítané v desetiminutových intervalech jsou uchovávány v počítači. Všechny 4 váhovsky jsou vybaveny analytickými mikrováhami kategorie 10⁻⁶g (zde firmy Mettler Toledo), podléhajícími nejen pravidelné firemní kontrole, ale ze zákona i periodickému ověřování Českým metrologickým institutem. Váhy jsou připojeny k počítači tak, aby vážení

bylo řízeno originálním firemním softwarem a personální vliv se tak minimalizoval. Pro odstranění elektrostatického náboje vážených filtrů je vahám předřazeno příslušné zařízení – zde HAUG Multistat. Ke kontrole zajištění kvality měření jsou používány jednak ČMI kalibrované etalony jež jsou jediným certifikovaným referenčním materiálem (pro naše současné potřeby 50 a 100 mg), jednak jako „sekundární standardy“ slouží vybrané, periodicky obměňované vzorky filtrů vybrané ze stejné série jako ty, které jsou použity coby vzorky reálné; po každých 20 reálných vzorcích je vkládán pro kontrolu jeden ze „sekundárních standardů“. Reálné vzorky i standardy jsou uchovávány ve shodných stabilizovaných podmínkách. Všechny filtry jsou před vážením ve váhově stabilizovány nejméně 48 hodin. Zvážené exponované filtry jsou tak konečně připraveny ke stanovení obsahu vybraných toxických kovů v zachyceném aerosolu.

Další podstatnou změnou je posun v analytické části. Zatímco v minulých letech, tak jak je patrné např. z ročenek ČHMÚ, byla ke stanovení skupiny sledovaných kovů zvolena kombinace technik AAS a XRF - jejich vzájemné srovnání bylo publikováno již několikrát – mimo jiné i v této společnosti; v inovovaných laboratořích došlo k rozšíření o techniku bezesporu velmi aktuální - ICP MS. Od XRF bude naopak z různých důvodů upuštěno.

Protože zavedení každé nové techniky vyžaduje fundované porovnání s rutinně užívanými postupy dosavadními, bylo přednostně provedeno srovnání metod AAS s ICP MS. K tomuto účelu posloužil soubor čtyřiceti vzorků odebraného prашného aerosolu změřených metodou GF AAS (metoda referenční) a nově zaváděnou metodou ICP MS (metoda ekvivalentní). Byly vypočteny difference obou metod a jejich rozptyl, regresní koeficient a konstanty regresní přímky. Dále byla ověřena shoda metod pomocí Wilcoxonova párového T testu.

Jak vyplývá z jejich principu, jsou obě metody metodami destruktivními a analyzován je vzorek ve zmineralizované podobě. I v tomto bodě došlo ke změně ve vybavení laboratoře novou mineralizační technikou i jejím rozšířením.

V současné době se na pracovišti používají dvě mikrovlnná rozkladná zařízení Ethos Plus od firmy Milestone. Oproti dřívějšímu (Mega 1200) mají tu výhodu, že během jejich programu je řízen teplotním čidlem v referenční nádobce. Další výhodou je zvýšení počtu nádobek při jedné mineralizaci z šesti na deset. Nezanedbatelným vylepšením obsluhy tohoto zařízení je také použití terminálu založeném na bázi osobního počítače, tedy včetně možnosti ukládat a exportovat a tisknout záznamy mineralizací. Princip rozkladu však zůstal stejný – mineralizační roztok (HNO_3 , H_2O_2 , H_2O) je polární a tedy se v mikrovlnném poli zahřívá. Tím se proces rozkladu filtru se zachyceným aerosolem značně urychlí.

Vrcholem laboratorních změn je ovšem bezesporu rozšíření o metodu ICP MS. Zařízení ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) je svou podstatou hmotnostní spektrometr, ve kterém je plazmový hořák použit jako zdroj iontů. Na tomto moderním přístroji probíhá analýza několika (a může až několik desítek) prvků. Jedná se v tuto chvíli o arsen, chrom, kadmium, mangan, měď, nikl, olovo, vanad a plánuje se využití netypických módů přístroje pro další rozšíření této řady.

Literatura:

- EN ČSN 12341 – Kvalita ovzduší - stanovení frakce PM_{10} aerosolových částic – Referenční metoda a postup při terénní zkoušce ověření požadované těsnosti shody mezi výsledky hodnocené a referenční metody, 2000
- ISO 7708 – Kvalita ovzduší – Dedfinice velikostních frakcí částic pro odběr vzorků k hodnocení zdravotních rizik, 1997
- EMEP Manual for Sampling and Chemical Analysis (2002)
- ISO 9855 Determination of the particulate lead content of aerosols collected on filters – atomic absorption method, 1993
- ISO/TC146/SC3/WG Air quality – Determination of particulate cadmium collected on filters from ambient air – atomic absorption spectrometr method, October 1991
- Zákon 350 Sb (2002)

VSTUP VODY A ZNEČIŠTĚNÍ Z VODNÍHO AEROSOLU V MLZE V HORSKÉ OBLASTI KRKONOŠ: ČASOVÁ VARIABILITA

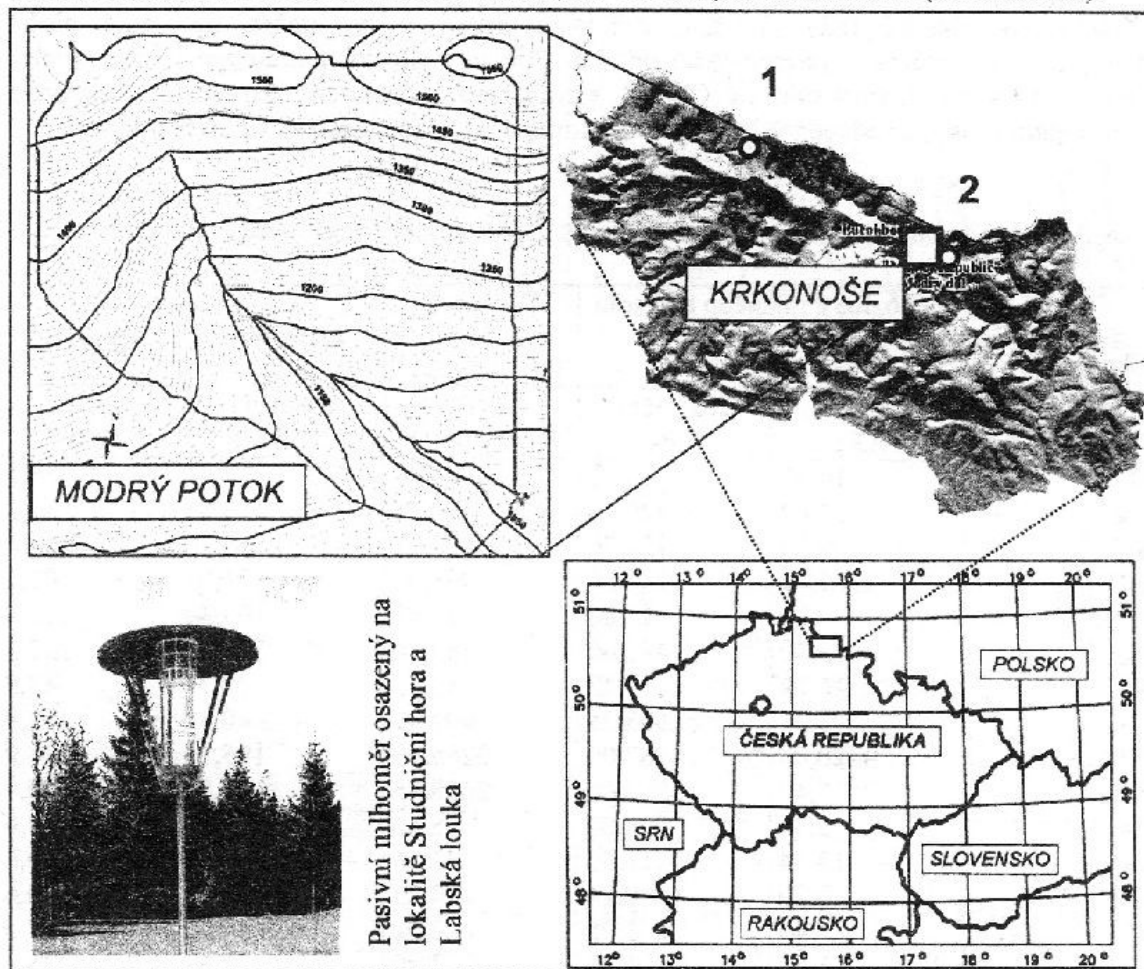
M. TESAŘ¹, M. ŠÍR¹, D. FOTTOVÁ², J. HARČARIK³

¹Ústav pro hydrodynamiku Akademie věd České republiky, Pod Paňankou 30/5, 166 12 Praha 6, ²Česká geologická služba, Klárov 3/131, 118 21 Praha 1,

³Správa Krkonošského národního parku, Dobrovského 3, 543 11 Vrchlabí

ÚVOD

Horské ekosystémy velmi citlivě reagují na měnící se podmínky vyvolané jak místními antropogenními vlivy, tak i globální klimatickou změnou, což vyvolává stále větší zájem odborné veřejnosti o pochopení příčin a důsledků probíhajících v akvatických ekosystémech pramenných oblastí. Navíc horské oblasti nad 1000 m n.m. pokrývající zhruba čtvrtinu zemského povrchu představují podstatné zdroje pitné vody (30 – 70 % v humidních oblastech a více než 90 % v aridních oblastech). Existuje zde velmi důležitá složka vodní a látkové bilance, a sice depozice z vodního aerosolu ve větrem hnané nízké oblačnosti a mlze (Lovett et al., 1988). Předložený příspěvek se zabývá sledováním, vyhodnocováním a modelováním vlivu usazených srážek v pramenné oblasti Krkonoš (Obr. 1), která je již dlouhodobě sledována z hlediska hydrologického (jednotlivé komponenty vodní bilance) i ekologického (hlavní složky látkových toků). Monitoring probíhá v povodí Modrý potok (2,62 km², 1010 – 1554 m n.m.) a na lokalitách Studniční hora (1554 m n.m.) a Labská louka (1370 m n.m.).



Obr. 1. Situace povodí Modrý potok a exp. lokalit: 1 – Labská louka, 2 – Studniční hora.

METODIKA

Pro odběr vzorků vody obsažené ve vodním aerosolu v mlze a nízké oblačnosti byly vyvinuty a osazeny pasivní mlhoměry typu "Grunow" (Grunow, 1952). Odebrané vzorky byly po odběru skladovány v temnu a chladnu v PE lahvích a dopraveny co nejdříve k chemickým analýzám do laboratoří ČGS Praha (Tesař et al., 2000). Srážkový úhrn ve formě depozice mlžného aerosolu na lesní ekosystém byl odhadnut pomocí matematického mikrometeorologického modelu (Lovett, 1984; Lovett, 1988; Tesař et al., 2000).

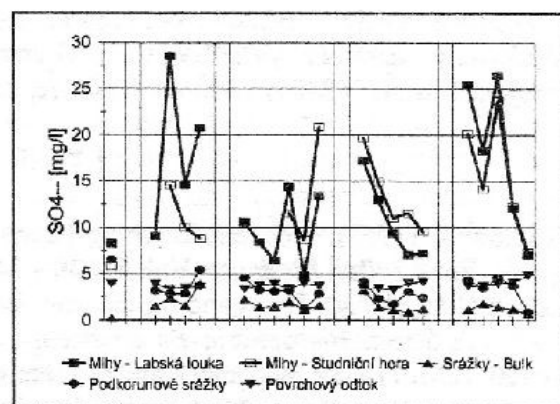
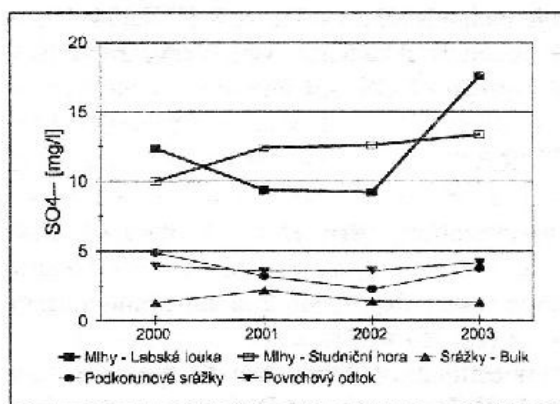
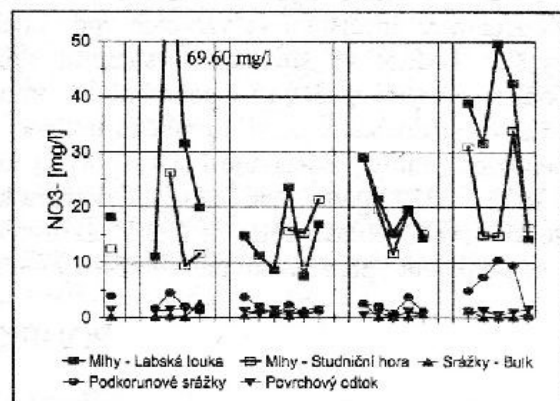
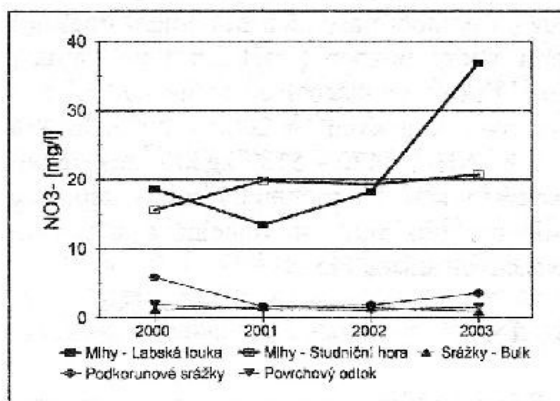
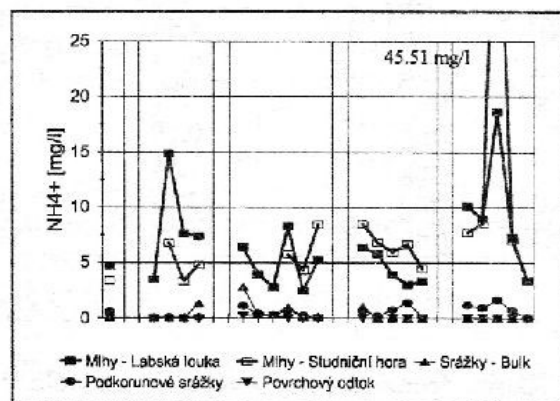
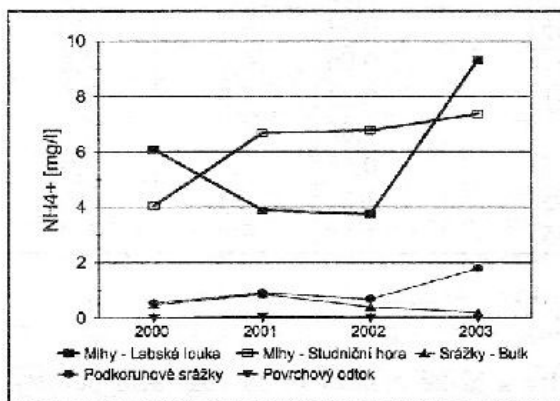
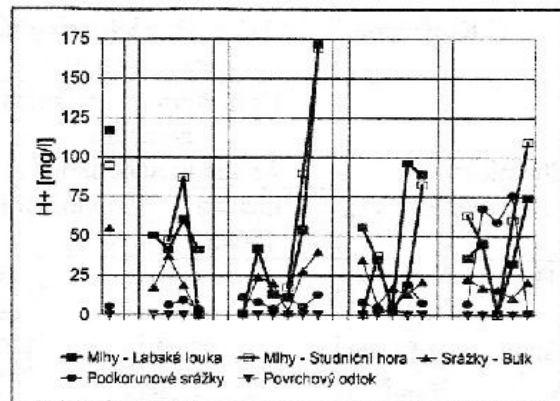
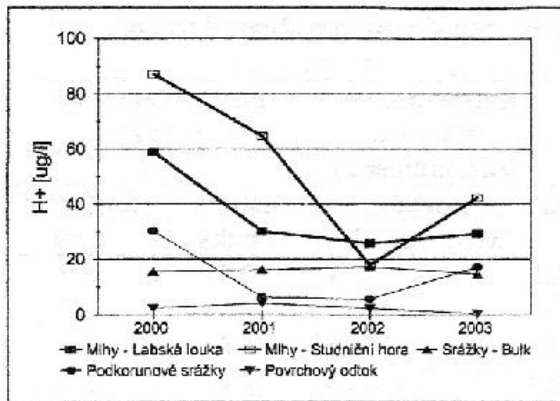
VÝSLEDKY A DISKUSE

Na základě modelových studií a při použití metody bilance lesního porostu byl roční srážkový úhrn mlžné vody odhadnut pro horské oblasti Krkonoš jako 15 % ročního srážkového úhrnu padajících srážek měřených konvenčním způsobem. Výsledky chemických analýz vzorků mlžné vody byly sumarizovány pro období hydrologických roků 2000 – 2003 spolu se srážkami typu "bulk" odebíranými na volné ploše, podkorunovými srážkami a povrchovým odtokem v uzavřevém profilu povodí Modrý potok. Koncentrace všech sledovaných chemických komponent obsažených v mlžné vodě je vyšší než v ostatních složkách vodní bilance sledovaných v horské oblasti Krkonoš (Tab. 2). Pro sledované období byl vyhodnocen tzv. faktor obohacení, tj. poměr mezi koncentrací sledovaného prvku v mlžné vodě a ve vodě odebrané z padajících srážek (Tab. 2). Depoziční toky ve formě srážek na volné ploše a formou usazených srážek z větrem hnané mlhy a nízké oblačnosti ilustruje Tab 1.

Pro vybrané sledované malé povodí Modrý potok (2,62 km², 1010 – 1554 m n.m.) byly vyhodnoceny časové řady průběhů chemismu mlžné vody, srážek na volné ploše, podkorunových srážek a povrchového odtoku. Příklad výsledků tohoto zpracování přináší Obr. 2 s ročním hodnocením a Obr. 3 s průběhem vybraných chemických ukazatelů v měsíčním kroku. Uvedené výsledky jasně dokumentují význam mlžné a oblačné depozice.

Tab. 1. Roční depoziční toky pro oblast Krkonoš a hydrologické roky 2000 – 2003.

Chemický komponent	Depozice z mlžného aerosolu		Depozice srážkami [kg.km ⁻² .rok ⁻¹]	Poměr mlžná/srážková depozice [%]	
	[kg.km ⁻² .rok ⁻¹]			Povodí Modrý potok	Labská louka
	Labská louka	Studniční hora			
H ⁺	10,47	10,21	27,97	37,4	36,5
Na ⁺	353,60	429,00	480,75	73,6	89,2
K ⁺	109,20	136,76	203,02	53,8	67,4
NH ₄ ⁺	1180,40	1781,00	901,00	131,0	197,7
Mg ²⁺	98,80	111,80	95,62	103,3	116,9
Ca ²⁺	443,30	496,60	389,54	113,8	127,5
F ⁻	26,79	17,43	36,35	73,7	47,9
Cl ⁻	403,00	588,25	997,99	40,4	58,9
NO ₃ ⁻	4420,00	5187,00	2265,95	195,1	228,9
SO ₄ ²⁻	2675,40	3237,00	2688,45	99,5	120,4
Mn	5,34	6,89	15,81	33,8	43,6
Zn	12,74	13,52	45,36	28,1	29,8
Cd	0,20	0,14	0,23	88,4	60,6
Pb	1,46	1,95	2,91	50,0	67,0
Cu	1,51	1,38	3,90	38,6	35,3
Voda [mm]	260,00	260,00	1730,00	15,0	15,0



Obr. 2. Roční průběhy H⁺, NH₄⁺, NO₃⁻ a SO₄²⁻ v mlze, srážkách na volné ploše, podkorunových srážkách a povrchové vodě v horské oblasti Krkonoš: 2000 – 2003.

Obr. 3. Měsíční průběhy H⁺, NH₄⁺, NO₃⁻ a SO₄²⁻ v mlze, srážkách na volné ploše, podkorunových srážkách a povrchové vodě v horské oblasti Krkonoš: 2000 – 2003.

Tab. 2. Koncentrace v mlze a srážkách na volné ploše typu "bulk" pro oblast Krkonoš.

Chemický komponent	Koncentrace v mlžném aerosolu Mediánové hodnoty 1)		Koncentrace ve srážkách Váž. průměr 2)	Faktor obohacení = 1)/2) [-]	
	Labská louka	Studniční hora	Povodí Modrý potok	Labská Louka	Studniční hora
pH [-]	4,40	4,41	4,79	0,9	0,9
H ⁺ [μg.l ⁻¹]	40,27	39,28	16,17	2,5	2,4
Cond. [μS/cm]	100,45	102,10	15,46	6,5	6,6
Na ⁺ [mg.l ⁻¹]	1,36	1,65	0,28	4,9	5,9
K ⁺ [mg.l ⁻¹]	0,42	0,53	0,12	3,6	4,5
NH ₄ ⁺ [mg.l ⁻¹]	4,54	6,85	0,52	8,7	13,2
Mg ²⁺ [mg.l ⁻¹]	0,38	0,43	0,06	6,9	7,8
Ca ²⁺ [mg.l ⁻¹]	1,71	1,91	0,23	7,6	8,5
F ⁻ [mg.l ⁻¹]	0,10	0,07	0,02	4,9	3,2
Cl ⁻ [mg.l ⁻¹]	1,55	2,26	0,58	2,7	3,9
NO ₃ ⁻ [mg.l ⁻¹]	17,00	19,95	1,31	13,0	15,2
SO ₄ ²⁻ [mg.l ⁻¹]	10,29	12,45	1,55	6,6	8,0

ZÁVĚRY

Celková depozice vody z vodního aerosolu v mlze a nízké oblačnosti na vegetační porosty v oblasti Krkonoš byla odhadnuta jako cca 15 % ročního úhrnu padajících srážek. Koncentrace znečištění ve vzorcích vody odebraných pomocí pasivních mlhoměrů dosahují vyšších hodnot ve srovnání s ostatními složkami vodní bilance (srážkami typu "bulk", podkorunovými srážkami i povrchovým odtokem). Faktor obohacení dosahuje hodnot 1 – 15,2 ve sledované oblasti v průběhu hodnocených hydrologických let 2000 – 2003. Mokrá depozice z mlhy představuje 1180 - 1781 kg.km⁻².rok⁻¹ NH₄⁺, 4420 – 5187 kg.km⁻².rok⁻¹ NO₃⁻ a 2675 – 3237 kg.km⁻².rok⁻¹ SO₄²⁻. V poměru k padajícím srážkám mohou být mlžné depozice ve sledované oblasti NH₄⁺ a NO₃⁻ až dvojnásobné a pro SO₄²⁻ srovnatelné s padajícími srážkami, a to i přes daleko nižší srážkový úhrn usazených srážek (15 %).

PODĚKOVÁNÍ

Práce vznikla za finanční podpory Akademie věd České republiky (Program podpory cíleného výzkumu a vývoje č. IBS2060104, Program rozvoje badatelského výzkumu č. KSK3046108 a Výzkumný záměr č. AV0Z2060917), Grantové agentury Akademie věd České republiky (projekt č. IAA3042301) a MŠMT České republiky (projekt COST OC715.40).

LITERATURA

- Grunow J. (1952): Nebelniederschlag [Occult precipitation]. *Ber. Deutsch. Wetterd. U.S. Zone 7, Bad Kissinger*. Vol. 42: 30 – 34.
- Lovett G.M. (1984): Rates and mechanisms of cloud water deposition to a subalpine balsam fir forest. *Atmospheric Environment*, Vol. 18 (2): 361 - 371.
- Lovett G.M. (1988): A comparison of methods for estimating cloud water deposition to a New Hampshire (U.S.A.) subalpine forest. *M.H. Unsworth and D. Fowler (eds.), Acid Deposition at High Elevation Sites, Kluwer, Norwell*: 309 – 320.
- Tesař, M., Šír, M., Fottová, D.(2000): Long-term cloud and fog water deposition monitoring in southern Czech Republic. IHP – V, *Technical Documents in Hydrology*, No. 37, UNESCO, Paris, SC-2000/WS/38: 281 - 287.

NOVÝ SAMPLER PRO KONTINUÁLNÍ STANOVENÍ ROZPUSTNÉ FRAKCE ATMOSFÉRICKÝCH AEROSOLŮ

P. MIKUŠKA, Z. VEČEŘA

Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky, Veveří 97, 611 42 Brno

ÚVOD

Atmosférické aerosoly hrají důležitou roli při různých environmentálních problémech a potvrdila se i souvislost aerosolů se zvýšenou úmrtností obyvatelstva.

Jednou z nejdůležitějších charakteristik atmosférických aerosolů je jejich chemické složení. Měření chemického složení aerosolů s dostatečným časovým rozlišením je poměrně obtížné, protože složení aerosolů je velice komplikované a významně se mění v závislosti na čase a místě analýzy. V dlouhodobém měřítku není složení aerosolů běžně monitorováno, protože žádná levná automatizovaná instrumentace není komerčně dostupná.

Při stanovení chemického složení aerosolů je dnes většinou využíván jejich záchyt na filtrech nebo na fóliích v impaktorech s následnou off-line analýzou. Nevýhodou je integrální informace o chemickém složení a také mnoho vzorkovacích artefaktů (Chow, 1995). Častou alternativou jsou odběrová zařízení využívající kontinuální záchyt aerosolů do vody na principu impakce částic (Karlsson a spol., 1997; Stolzenburg a Hering, 2000) nebo kondenzace přesycené vodní páry na částicích aerosolu (Simon a spol., 1995; Khlystov a spol., 1995; Weber a spol., 2001), kdy analyzovaný vzduch je smíchán s vodní párou, po ochlazení směsi dochází ke kondenzaci páry na částicích. Přestože kondenzační princip v současné době při kontinuálním vzorkování aerosolů převažuje, použití horké páry neumožňuje spolehlivé vzorkování aerosolů obsahujících těkavé sloučeniny (SVOC, NH_4NO_3). Mimoto, reakce horké páry s oxidem dusičitým, vede ke vzniku pozitivních artefaktů při následné analýze dusitanů a dusičnanů na částicích.

V ÚIACH Brno byl vyvinut nový typ aerosolového kolektoru (tzv. Aerosol Counter-flow Two Jets Unit, ACTJU), který pro záchyt aerosolových částic místo vodní páry využívá kapalinu při laboratorní teplotě. Sampler umožňuje kontinuální vzorkování aerosolů, což nabízí jeho využití při automatizované on-line analýze chemického složení atmosférických aerosolů, organického i anorganického původu.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Účinnost záchytu (CE) aerosolů v aerosolovém kolektoru byla studována pomocí standardního polydisperzního aerosolu NaNO_3 o velikosti částic 50-500 nm a monodisperzního aerosolu NaCl/DEHS v rozmezí velikostí částic 0,5-2,5 μm . CE byla počítána jako poměr početní koncentrace částic ve vzduchu na vstupu a výstupu z AK. Početní koncentrace částic v rozmezí průměrů 0,3-17 μm (PSL equivalentní průměry) byla měřena kontinuálně pomocí aerosolového spektrometru Welas 2000 (Palas, Německo) pracujícího na principu rozptylu bílého světla. Maximální koncentrace částic je 10^4 \#/cm^3 (sensor typ 2200) nebo 10^5 \#/cm^3 (sensor typ 2100).

Koncentrace dusitanů a dusičnanů v ACTJU effluentu je měřena kontinuálně pomocí modifikované FIA metody (Mikuška a Večeřa, 2003), schéma aparatury je na Obr. 1. Dusitan je oxidován kyselým roztokem H_2O_2 na kyselinu peroxodusitou, která je stanovena chemiluminiscenční reakcí s alkalickým roztokem luminolu. V paralelním systému je dusičnan nejdříve on-line fotolyticky konvertován na dusitan a následně je stanovena suma původního dusitanu a dusitanu vzniklého redukcí dusičnanu, obsah dusičnanu je určen z rozdílu signálů obou detektorů.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Princip vyvinutého aerosolového kolektoru, tzv. Aerosol Counter-flow Two Jets Unit, je založen na kombinaci Venturiho a kolizního „wet“ skrubru. ACTJU se skládá z reakční komory a separátoru, uvnitř reakční komory jsou 2 Venturiho trysky umístěné proti sobě, jako separátor je použit cyklón. Analyzovaný vzduch obsahující aerosolové částice je nasáván do reakční komory membránovou pumpou. Vzduch proudící přes obě trysky vysokou lineární rychlostí atomizuje přiváděnou kapalinu za vzniku 2 proudů polydisperzního aerosolu jemných kapiček kapaliny. Vzájemnou interakcí aerosolových částic s kapkami kapaliny (impakce) dochází k záchytu částic aerosolu do kapaliny, účinnost záchytu aerosolů je dále zvýšena následkem kolize obou proudů vodního aerosolu uvnitř reakční komory, což významně zvyšuje počet kolizí kapiček s aerosoly. Kapalina se zachycenými aerosoly je od vzduchu kontinuálně oddělena v cyklónu umístěném za reakční komorou. Kapalný koncentrát se zachycenými aerosoly je ze separátoru kontinuálně odebírán peristaltickou pumpou pro následnou on-line analýzu na obsah vybraného iontu.

Jako kapalina pro záchyt aerosolů je používána deionizovaná voda, což zjednodušuje následnou analýzu rozpuštěných anorganických složek aerosolových částic. Koncentrace ve vodě rozpustných sloučenin (tj. dusitanů a dusičnanů) je měřena v ACTJU effluentu on-line pomocí kontinuální CL metody (Obr. 1). Optimální průtoková rychlost vzduchu je 5 l/min a kapaliny 400-500 μ l/min. Za těchto podmínek částice aerosolu s průměrem větším než 0.3 μ m jsou kvantitativně zachyceny do deionizované vody. Malý vnitřní objem ACTJU (cca 1 cm^3) zabezpečuje krátkou dobu setrvání částic uvnitř ACTJU, což v kombinaci s rychlými on-line detekčními metodami umožňuje vysoké časové rozlišení a následně analýzu chemického složení aerosolů v reálném čase. Limit detekce NO_2^- a NO_3^- v aerosolech je 8 a 20 ng/m^3 .

Interference plynných polutantů jsou odstraněny použitím anulárního difúzního denuderu (Mikuška a spol., 2003) s aktivním uhlím jako sorbentem, který je předřazen před ACTJU. Plynné polutanty rozpustné ve vodě jsou zachyceny na vrstvě sorbentu, zatímco aerosoly prochází denuderem beze ztráty.

Výhodou vyvinutého kolektoru ve srovnání s existujícími metodami záchytu aerosolů pomocí přesycené vodní páry je laboratorní teplota absorpční kapaliny, což zabraňuje vzniku negativních chyb při vzorkování aerosolů obsahující těkavé složky.

Způsobnost ACTJU byla testována při měření městského aerosolu v Brně. Vzduch byl kontinuálně vzorkován v ACTJU a v effluentu byl on-line analyzován obsah dusitanů a dusičnanů. Na Obr. 2 je záznam on-line měření dusičnanů na aerosolech z 14.-18.6.2004.

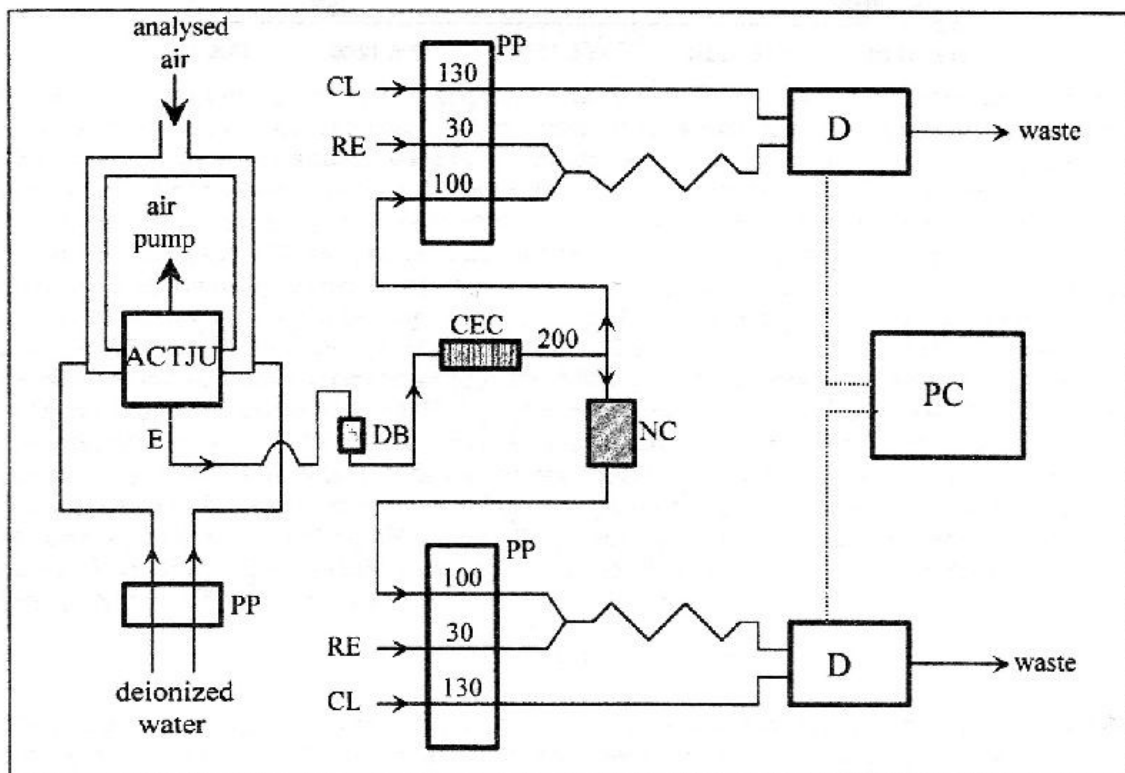
PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována Grantovou agenturou Akademie věd ČR v rámci projektu IAA4031105 a Grantovou agenturou České Republiky v rámci grantů č. 526/03/1182 a 525/04/0011.

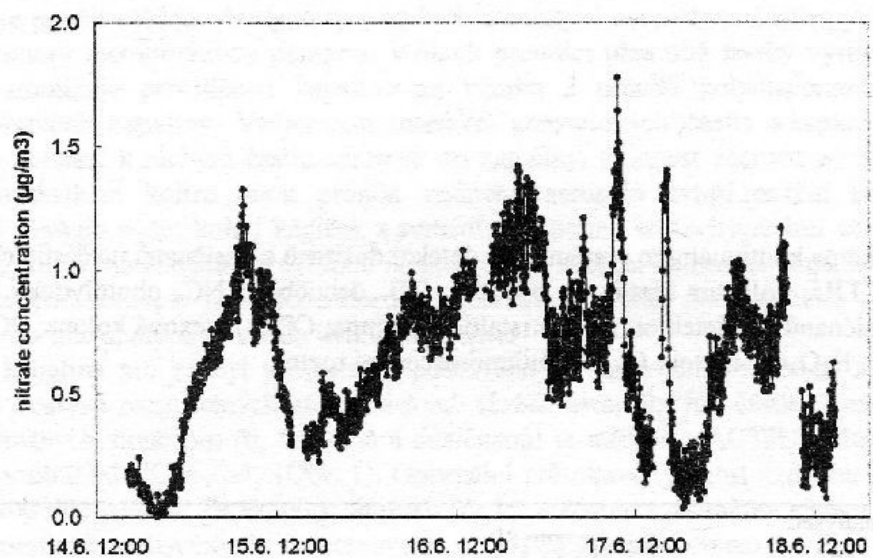
LITERATURA

- Chow, J. C. (1995) *J. Air Waste Manag. Assoc.* **45**, 320.
Karlsson, A.; Irgum, K.; Hansson, H. (1997) *J. Aerosol Sci.* **28**, 1539.
Stolzenburg, M. R.; Hering, V. (2000) *Environ. Sci. Technol.* **34**, 907.
Khlystov, A., Wyers, G. P., Slanina, J. (1995) *Atmos. Environ.* **29**, 2229.
Simon, P. K., Dasgupta, P. K. (1995) *Anal. Chem.* **67**, 71.
Weber, R. J., Orsini, D., Daun, Y., Lee, Y. N., Klotz, P. J., Brechtel, F. (2001) *Aerosol Sci. Technol.* **35**, 718.
Mikuška, P.; Večeřa, Z. (2003) *Anal. Chim. Acta* **495**, 225.

Obr. 1 Schéma kontinuálního systému pro detekci dusitanů a dusičnanů na částicích. ACTJU, kolektor částic; E, effluent; DB, debubbler; NC, photolytický konvertor dusičnanů; D, detektor; PP, peristaltická pumpa; CEC, katexová kolona; PC, počítač; RE, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$ roztok; CL, chemiluminiscenční roztok.



Obr. 2 On-line měření dusičnanů na částicích městského aerosolu, 14.-18.6.2004 (3 min průměry).



INFLUENCE OF INLET SECTION ARRANGEMENT ON ZrO₂ NANOPARTICLE FORMATION BY THERMAL DECOMPOSITION OF ZIRCONIUM *tert*-BUTOXIDE IN A TUBE FLOW REACTOR

P. MORAVEC¹, J. SMOLÍK¹, V.V. LEVDANSKY², H. KESKINEN³, and J.M. MÄKELÄ³

¹Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, Prague, 165 02, Czech Republic

²Heat and Mass Transfer Institute NAS RB, Minsk, 220072, Belarus

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

INTRODUCTION

Zirconia powders are used in many applications of high technology industries and as a raw material for new ceramics. They can be produced by wet chemistry methods, spray pyrolysis or by CVD method. In our previous work we reported zirconia fine particle synthesis by thermal and hydrothermal decomposition of zirconium *tert*-butoxide (ZTBO) in a tube flow reactor (Keskinen *et al.*, 2004). In this work we present more comprehensive study of the particle generation from ZTBO with special emphasis on the influence of inlet section arrangement on formation and characteristics of particles.

METHODS

In the former set of experiments using long nozzle for feeding the precursor into the reactor (Keskinen *et al.*, submitted), high concentrations of very small particles well below 50 nm were produced, but there was also present substantial amount of particles larger than 200 nm. This was assigned to the catalytic effect of the nozzle wall on decomposition of ZTBO (Bradley, 1989). Therefore, we decided to test short inlet nozzle, which in connection with coaxial stream of carrier gas should prevent the contact of precursor with the reactor wall, and production of large particles. The particles were prepared in an externally heated tube flow reactor 55 cm long and of i.d. 2.7 cm. Carrier gas, saturated by precursor, was fed into the reactor through a nozzle 1.3 cm long and of i.d. 1.2 cm (length 25 cm, and i.d. 2.0 cm in previous set of experiments). The particle production was investigated in dependence on the reactor temperature (T_R ; 300-500°C), the flow rates in the reactor (Q_R ; 400-685 cm³/min) and in the nozzle (Q_{CF} ; 55-100%, defined as a part of Q_R in volume %), and the precursor concentration (c_{ZTBO} ; $1.5 \cdot 10^{-7}$ - $7.4 \cdot 10^{-7}$ mol/l), respectively by thermal and hydrothermal (stream saturated by ZTBO was mixed with the stream saturated by water vapour at the reactor inlet) decomposition of ZTBO. Particle size distribution of the outgoing aerosol was monitored by Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, TSI model 3936L and/or 3934C). Samples of particles were also collected for SEM, TEM, SAED (JEOL-2000FX or JEOL 2010), EDS (Noran Vantage), and XRD (Philips X'Pert APD) analysis onto carbon coated Cu grids and/or Ag filters.

RESULTS

The number concentration (N_i) of particles produced by pyrolysis increased with increasing precursor concentration, reactor temperature, and at some conditions also with Q_{CF} , having maximum at Q_R 500 cm³/min. Also particle size increased with increasing c_{ZTBO} but decreased with T_R , and was not affected by the other parameters of the process. At hydrothermal decomposition the influence of process parameters was different. N_i increased with c_{ZTBO} and decreased with T_R , having a maximum at Q_R 500 cm³/min and a minimum at Q_{CF} 70% of Q_R . Particle distributions were predominantly bimodal with particle size depending mainly on c_{ZTBO} .

Similarly as in the experiments with the long nozzle, there was a big difference in morphology of particles produced by pyrolysis and hydrolysis. Particles produced by pyrolysis were typically aggregates of spherical primary particles of sizes from 10 to 30 nm with some amount of submicron sized non-spherical particles (Fig. 1). However, the amount of big particles was substantially reduced compared to experiments with long nozzle. Particles produced by hydrolysis were larger (above 50 nm), typically with bimodal size distribution, and had several times lower number concentration.

Smaller particles were spherical, while submicron sized particles were of various shapes (Fig. 2). To compare with long nozzle experiments, the prepared particles were more uniform. Dark field TEM images and electron diffraction patterns detected presence of some part of crystalline phase (face centred cubic ZrO_2) already in particles prepared at T_R 300°C. Nevertheless, XRD patterns showed well visible peaks of cubic ZrO_2 only in the particles prepared at 500°C.

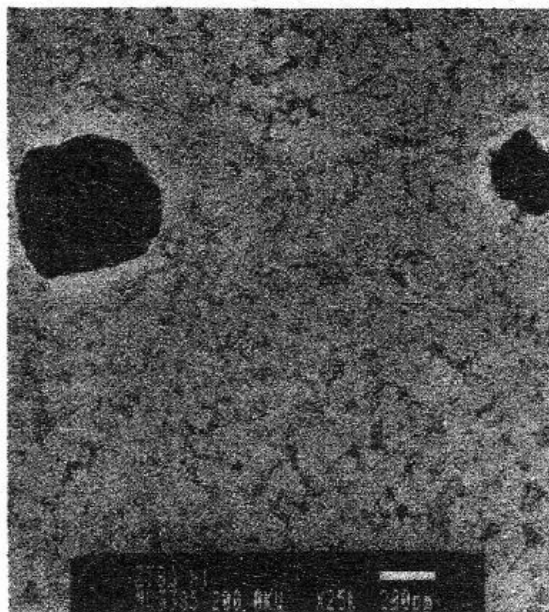


Fig. 1. TEM photo of particles prepared by pyrolysis at T_R 300°C, Q_R 600cm³/min, c_{ZrTBO} 1.5·10⁻⁷ mol/l.

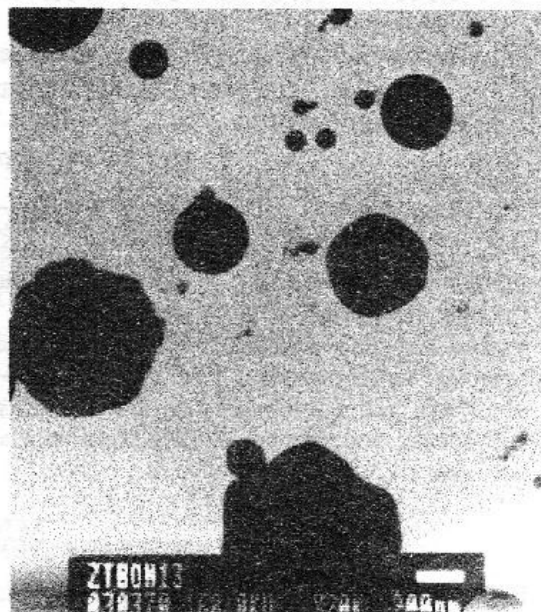


Fig. 2. TEM photo of particles prepared by hydrolysis at T_R 400°C, Q_R 500cm³/min, c_{ZrTBO} 4.4·10⁻⁷ mol/l.

CONCLUSIONS

Arrangement with short inlet section nozzle resulted in the formation of more uniform particles, especially those produced by pyrolysis. It is probably due to reduced effect of the wall of the nozzle on particle formation. It also caused an increase of the size of small particles prepared by hydrolysis and boost formation of aggregates of small particles by thermal process.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by GACR Grant No. 104/02/1079, Finnish Academy of Science and Letters, Finnish Academy P. No. 201808. EDS analyses were performed by Doc. Minnamari Vippola, Institute of Material Science, Tampere University of Technology, TEM and SAED analyses were performed in parts by Doc. Minnamari Vippola and by Doc. Bohumil Smola, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University. XRD analyses were done by Mr. Dobrovolný, Geological Institute AS CR.

REFERENCES

- Keskinen, H., Moravec, P., Smolik, J., Levdansky, V. V., Mäkelä, J. M., and Keskinen, J. (2004). Preparation of ZrO_2 fine particles by CVD process: Thermal decomposition of zirconium *tert*-butoxide vapor, *J. Mater. Sci.* **39**, 4923-4929.
- Bradley, D. C. (1989). Metal alkoxides as precursors for electronic and chemical ceramic materials, *Chem. Rev.* 1317-1322.

VYUŽITÍ FOTOMETRU DUSTTRAK^{TSI} K MĚŘENÍ KONCENTRACE AEROSOLU V RŮZNÝCH TYPECH VNITŘNÍHO A VNĚJŠÍHO PROSTŘEDÍ

M. BRANIŠ, J. HOVORKA, M. DOMASOVÁ, P. ŘEZÁČOVÁ

Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta, Universita Karlova v Praze, Albertov 6,
128 43 Praha 2

ÚVOD

Současný pokrok v metodách měření různých charakteristik aerosolu umožňuje získávat a současně ukládat informace o koncentraci, velikostní distribuci i počtu částic v reálném čase. Podobná informace nemůže být především pro velmi malá množství aerosolu získána pomocí gravimetrických metod. Techniky měření koncentrací v reálném čase se však podstatně liší od ověřených gravimetrických metod. Využívají nejrůznější možnosti optických (zejména laserových) principů. Výstupní hodnoty tedy musí být buď softwarově nebo při zpracování dat na hmotnostní koncentrace přepočítávány z informace o počtu/velikosti a hustoty částic. Jelikož není obvykle k on-line pracujícím přístrojům údaj o hustotě k dispozici, dochází při přepočtu k nejrůznějším chybám. Zdrojem chyb jsou též např. různé refrakční indexy částic utvářejících měřený aerosol, nebo řada faktorů prostředí (teplota, vlhkost), které charakter částic a jejich chování ovlivňují. Z těchto důvodů je nutno čas od času uspořádat kolokovaná srovnávací různých optických a gravimetrických metod nebo využít současného měření různých typů přístrojů při výzkumných kampaních.

Jedním z finančně dostupných on-line přístrojů, který poskytuje v reálném čase informaci o hmotnostní koncentraci aerosolu je i přístroj DustTrak model 8520 firmy TSI. Je to malý snadno přenosný nefelometr o rozměrech 221x150x87mm. V základním nastavení poskytuje DustTrak údaje vyjádřené jako hmotnostní koncentraci PM₁₀, s předřazeným impaktorem je pak možno změnit odečet buď na PM_{2,5} nebo PM₁, podle typu vstupní hubice. Před inlet přístroje je možno předsadit též separační cyklon, který před vstupem do komory senzoru odstraňuje 50% částic větších než 4μm. Rozsah měření pokrývá oblast koncentrací od 0,001 do 100mg/m³ a velikostní frakci o aerodynamickém průměru od 0.1 do 10 μm. Přístroj přichází komerčně kalibrovaný na tzv. Arizona dust (ISO 12103-1, A1 test dust).

Zařízení původně určené pro kontrolu prašného znečištění v různých typech pracovního prostředí je zhusta používáno ve vědeckém výzkumu jako doplněk různého typu měření velikostní distribuce i hmotnostní koncentrace aerosolu zejména ve vnitřních prostorech (Chan et al., 2002a; Chan et al., 2002b; Chang et al., 2001; Chung et al., 2001; He et al., 2004; Hitchins et al., 1999; Jenkins et al., 2004; Johnson et al., 2000; Lee a Chang, 1999; Lehocky a Williams, 1996; Levy et al., 2003; Moosmüller et al., 2001; Morawska et al., 2001; Morawska et al., 2003; Ramachandran et al., 2000; Ramachandran et al., 2003; Wu et al., 2002; Yanoski et al., 2002). Údaje je totiž možno ukládat do přístrojové paměti (datalogger) s poměrně vysokou kapacitou. Velkou výhodou je možnost nastavení měření (z klávesnice nebo softwarově) na integrační doby od 1 sekundy do 30 minut. Odpověď přístroje na změny koncentrace částic je téměř okamžitá. Umístění do speciálního pouzdra (environmental enclosure) umožňuje využít přístroj i ve vnějším prostředí.

VÝSLEDKY A DISKUSE

V rámci našich projektů jsme využívali DustTrak zejména jako doplňující kontinuální měření koncentrace aerosolu ke standardní gravimetrické metodě Harvard impaktorem (Marple et al., 1987), a to jak pro měření uvnitř, tak i k měření ve vnějších podmínkách. Měli jsme však možnost porovnat činnost DustTraku i s metodou beta-atenuace. Přístroje jsme

používali především pro měření frakce PM_{10} a $PM_{2.5}$. Přehled měřících kampaní ukazuje tabulka č. 1.

Tabulka č. 1: Přehled měřících kampaní

č.	Místo	Lokalita	Prostředí	N/dny	Aerosol	Referenční
1a	Praha 6	město-centrum	uvnitř	27 (L)	$PM_{2.5}$	HI
1b	Praha 6	město-centrum	venku	27 (L)	$PM_{2.5}$	HI
2a	Praha 6	město-centrum	uvnitř	35 (Z)	$PM_{2.5}$	HI
2b	Praha 6	město-centrum	venku	35 (Z)	$PM_{2.5}$	HI
3a	Praha 6	město-periferie	uvnitř	16 (P)	$PM_{2.5}$	HI
3b	Praha 6	město-periferie	venku	16 (P)	$PM_{2.5}$	HI
4a	Žloutkovice	obec-centrum	venku	16 (J)	PM_{10}	HI
4b	Žloutkovice	obec-pozadí	venku	16 (J)	PM_{10}	HI
5	Praha 4	město-periferie	venku	18 (Z)	PM_{10}	BR
6a	Praha 2	město-centrum	venku	36 (L)	PM_{10}	HI
6b	Praha 2	město-centrum	venku	36 (L)	PM_{10}	BR

J – jaro, L – léto, P – podzim, Z – zima; HI – Harvard impaktor, BR – beta-atenuace

Kolokovaná měření ukázala, že DustTrak velmi dobře registruje krátkodobé i dlouhodobé změny v koncentraci aerosolu. Korelační koeficienty mezi referenční (převážně gravimetrickou) a optickou metodou se pohybovaly ve většině případů měření nad hodnotou 0,9. V žádném z mnoha typů měření však neodpovídaly absolutní hodnoty obou srovnávaných typů měření navzájem. DustTrak vždy poskytoval hodnoty vyšší (i několikanásobně), než hodnoty gravimetrické, případně hodnoty získané prostřednictvím beta-atenuace, a to od 1,3 do více než 4 násobku referenční hodnoty (tabulka č. 2).

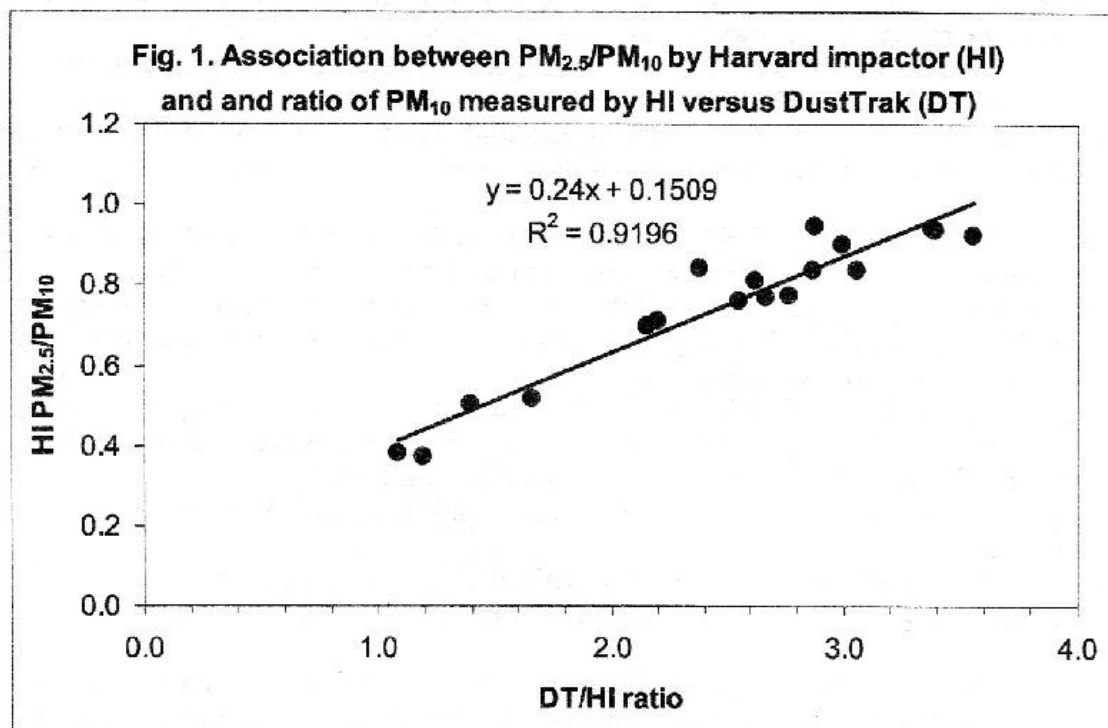
Tabulka č. 2: Vztah mezi referenčním měřením a měřením zařízením DustTrak

č.	Místo	Lokalita	N/dny	I/O	DT/ref.	Korelace	Aerosol	Referenční
1a	Praha 6	město-centrum	27 (L)	O	2,34	0,91	$PM_{2.5}$	HI
1b	Praha 6	město-centrum	27 (L)	I	2,12	0,93	$PM_{2.5}$	HI
2a	Praha 6	město-centrum	35 (Z)	O	3,91	0,98	$PM_{2.5}$	HI
2b	Praha 6	město-centrum	35 (Z)	I	3,29	0,99	$PM_{2.5}$	HI
3a	Praha 6	město-periferie	16 (P)	O	4,02	0,95	$PM_{2.5}$	HI
3b	Praha 6	město-periferie	16 (P)	I	3,37	0,99	$PM_{2.5}$	HI
4a	Žloutkovice	obec-centrum	16 (J)	O	3,12	0,65	PM_{10}	HI
4b	Žloutkovice	obec-pozadí	16 (J)	O	2,49	0,88	PM_{10}	HI
5	Praha 4	město-periferie	18 (Z)	O	3,2	0,98	PM_{10}	BR
6a	Praha 2	město-centrum	36 (L)	O	1,27	0,85	PM_{10}	HI
6b	Praha 2	město-centrum	36 (L)	O	1,93	0,68	PM_{10}	BR

HI – Harvard impaktor, BR – beta-atenuace; I – uvnitř; O – venku, J, L, P, Z – roční období

Hodnoty poměrů i vysoké korelační koeficienty mezi optickou metodou a referenční byly zjištěny i v řadě prací, které se podobným srovnáním zabývaly (Chan et al., 2002a; Chan et al., 2002b; Chang et al., 2001; Chung et al., 2001; Jenkins et al., 2004; Lehocky a Williams, 1996; Moosmüller et al., 2001; Morawska et al. 2003; Ramachandran et al., 2000; Ramachandran et al., 2003; Wu et al., 2002; Yanoski et al., 2002). Nejčastěji uváděné hodnoty poměrů mezi nefelometrem DustTrak a některou z referenčních metod se pohybují okolo 3, což odpovídá i našim zjištěním. Variabilitu v poměrech vysvětlují většinou autoři různým složením (velikost, odrazivost, hustota) aerosolu Görner et al., (1995), případně i různými podmínkami, za nichž byla data sbírána. Všeobecně se soudí, že vyšší obsah menších částic v měřeném aerosolu zesiluje signál DustTraku a tak je oproti kalibračnímu standardu (Arizona road dust) výsledná hodnota měření ve většině případů, kdy se měří městský aerosol, vždy vyšší. Jako ilustraci případu, kdy poměr mezi hmotnostní koncentrací měřenou klasickou gravimetrickou metodou a optickou pomocí DustTraku uvádíme naše měření PM_{10}

z pozadí malé obce na Berounsku (kampaň č. 4b). Kolokované měření PM_{10} DustTrakem a Harvard impaktorem doplněné o hodnoty $PM_{2,5}$ Harvard impaktoru jasně ukazují, že čím je v měřené hrubé frakci jemných částic, tím je poměr mezi koncentrací získanou optickou a gravimetrickou metodou vyšší (obr. 1).



Velikost částic ale nebude jediným vlivem, který způsobuje chybu DustTraku. Výrobci uvádějí, že se chyba přístroje zvětšuje i s kolísáním teploty. Ramachandran et al. (2003) předpokládají, že se vzrůstající relativní vlhkostí může růst i hodnota udávané koncentrace. Jenkins et al. (2004) upozorňují na skutečnost, že nesoulad mezi gravimetrickými a optickými metodami (i v případě DustTraku) může ovlivňovat nejen typ a velikostní distribuce částic v měřeném aerosolu, ale i sama koncentrace aerosolu v ovzduší.

I když optické přístroje patří v současném výzkumu atmosférického aerosolu mezi nepostradatelné pomocníky, jejich využití (zejména při výzkumu složité směsi částic z různých zdrojů v urbánním prostředí) bude vždy jistým způsobem limitováno. Doplnková měření klasickými gravimetrickými metodami doplněné chemickou, fyzikálně chemickou, případně mineralogickou analýzou zůstanou i nadále v arzenálu badatelů.

PODĚKOVÁNÍ

Výsledky tohoto výzkumu byly získány za dílčí podpory několika domácích a zahraničních projektů, UK (GAUK 244/2002 B-CH/PrF), MŠMT (MSM 113100007), EU (URBAN-AEROSOL No. EVK4-CT-2000-00018; PAMCHAR No. QLK4-CT-2001-00423).

LITERATURA

- Chan, L.Y., Lau, W.L., Lee, S.C., Chan, C.Y., 2002: Commuter exposure to particulate matter in public transportation modes in Hong Kong. *Atmos. Environ.* 36: 3363-3373.
 Chan, L.Y., Lau, W.L., Zou, S.C., Cao, Z.C., Lai, S.C., 2002: *Atmos. Environ.* 36:5831-5840.

- Chang, L.-T., Suh, H.H., Wolfson, J.M., Misra, K., Allen, G.A., Catalano, P.J., Koutrakis, P., 2001: Laboratory and field evaluation of measurement methods for one-hour exposure to O₃, PM_{2.5} and CO. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 51:1414-1422.
- Chung, A., Chang, D.P.Y., Kleeman, M.J., Perry, K., Cahill, T.A., Dutcher, D., McDougal, E.M., Stroud, K., 2001: Comparison of real-time instruments used to monitor airborne particulate matter. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 51:109-120.
- Görner, P., Bemer, D., Fabriés, J.F., 1995: Photometer measurements of polydisperse aerosols. *J. Aerosol. Sci.* 8:1281-1302.
- He, C., Morawska, L., Hitchins, J., Gilbert, D., 2004: Contribution from indoor sources to particle number and mass concentrations in residential houses. *Atmos. Environ.* 38:3405-3415.
- Hitchins, J., Morawska, L., Wolff, R., Gilbert, D., 1999: Concentrations of submicrometre particles from vehicle emissions near a major road. *Atmos. Environ.* 34:51-59.
- Jenkins, R.A., Ilgner, R.H., Tomkins, B.A., 2004: Development and application of protocols for the determination of response of real-time particle monitors to common indoor aerosols. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 54: 229-241.
- Johnson T., Long, T., Ollison, W., 2000: Prediction of hourly microenvironmental concentrations of fine particles based on measurements obtained from the Baltimore scripted activity study. *J. Exp. Anal. Environ. Epidemiol.* 10:403-411.
- Lee, S.C. Chang, M., 1999: Indoor air quality investigations at five classrooms. *Indoor Air* 9: 134-138.
- Lehocky, A.H., Williams, P.L., 1996: Comparison of respirable samplers to direct-reading real time aerosol monitors for measuring coal dust. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 57(11): 1013-1018.
- Levy, J.I., Bennett, D.H., McElly, S.J., Spengler, J.D., 2003: Influence of traffic patterns on particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in Roxbury, Massachusetts. *J. Exp. Anal. Environ. Epidemiol.* 13:364-371.
- Marple VA, Rubow KL, Turner W, Spengler JD. Low-flow Rate Sharp Cut Impactors for Indoor Air Sampling – Design and Calibration. *JAPCA – Int J Air Poll Contr Haz Waste Manag* 1987; 37: 1303-1307.
- Moosmüller, H., Arnott, W.P., Rogers, C.F., Bowen, J.L., Gilles, J.A., Pierson, W.R., Collins, J.F., Durbin, T.D., Norbeck, J.M., 2001: Time resolved characterization of diesel particulate emissions 1. Instruments for particle mass measurements. *Environ. Sci. Technol.* 35:781-787.
- Morawska, L., He, C., Hitchins, J., Gilbert, D., Parappukkaran, S., 2001: The relationship between indoor and outdoor airborne particles in the residential environment. *Atmos. Environ.* 35: 3463-3473.
- Morawska, L., Congrong, H.E., Hitchins, J., Mengersen, K., Gilbert, D., 2003: Characteristics of particulate and mass concentrations in residential houses in Brisbane, Australia. *Atmos. Environ.* 37:4195-4203.
- Ramachandran, G., Adgate, J.L., Hill, N., Sexton, K., 2000: Comparison of short-term (15-minute averages) in outdoor and indoor PM_{2.5} concentrations. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 50:1157-1166.
- Ramachandran, G., Adgate, J.L., Pratt, G.C., Sexton, K., 2003: Characterizing indoor and outdoor 15 minute average PM_{2.5} concentrations in urban neighborhoods. *Aerosol Sci. Technol.* 37:33-45.
- Wu, Y., Hao, J., Fu, L., Wang, Z., Tang, U., 2002: Vertical and horizontal profiles of airborne particulate matter near major roads in Macao, China. *Atmos. Environ.* 36: 4907-4918.
- Yanoski, J.D., Williams, P.L., MacIntosh, D.L., 2002: A comparison of two direct-reading aerosol monitors with the federal reference method for PM_{2.5} in indoor air. *Atmos. Environ.* 36:107-113.

VLIV RŮZNÝCH DOMÁCÍCH AKTIVIT NA KONCENTRACI AEROSOLOVÝCH ČÁSTIC V BYTĚ

J. SMOLÍK, V. ŽDÍMAL, J. SCHWARZ

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

ÚVOD

Znečištění ovzduší je považováno za jednu z hlavních příčin zdravotních problémů obyvatelstva. Při tom zdravotní rizika vyplývající z přítomnosti aerosolových částic v ovzduší nejsou stále dostatečně prozkoumána. Současná legislativa se snaží tato rizika omezit (na př. zákon č. 86/2002 Sb.), avšak vychází ze standardních metod a dostupné měřicí techniky spíše než z toho, co představuje skutečné nebezpečí. Předpisy, které se zabývají omezením škodlivin ve formě aerosolů, jsou založené na měření a omezování koncentrací škodlivin ve venkovním prostředí. Problém je však v tom, že převážná část lidí tráví většinu času uvnitř budov, buď doma nebo v zaměstnání. Často se předpokládá, že vzduch v budovách je pouze jakýmsi pokračováním venkovního vzduchu. Přestože okolní vzduch skutečně snadno proniká do budov okny, dveřmi nebo ventilačními systémy, koncentrace a složení aerosolových částic uvnitř budov a venku se často podstatně liší. Jednou z příčin je i přítomnost různých zdrojů znečištění uvnitř budov, jako jsou např. topení, kouření, úklid, ale i pouhá přítomnost lidí.

JEDNODUCHÝ BILANČNÍ MODEL

Předpokládáme-li místnost s dokonalým a okamžitým mísením vzduchu, můžeme rychlost změny vnitřní koncentrace aerosolu popsat vztahem

$$V(dC_{in}/dt) = V\lambda(PC_{out} - C_{in}) - vA C_{in} + Q, \quad (1)$$

kde A je depoziční povrch, C_{in} a C_{out} jsou koncentrace aerosolu ve vnitřním a vnějším prostředí, P je penetrační faktor, Q je intenzita vnitřních zdrojů, v je depoziční rychlost, V je objem místnosti, t je čas a λ je ventilační rychlost. Prvý člen na pravé straně rovnice (1) popisuje změnu koncentrace ve vnitřním prostředí, způsobenou výměnou vzduchu s okolím, kde penetrační faktor P udává podíl částic, procházejících z vnějšího prostředí obvodovým pláštěm budovy do prostředí vnitřního. Druhý člen zahrnuje pokles koncentrace částic v důsledku depozice na vnitřních površích. Depoziční rychlost závisí na velikosti částic, je větší pro ultrajemné částice, pohybující se převážně difúzí a pro hrubé částice, usazující se na horizontálních površích vlivem gravitace. Poslední člen zahrnuje příspěvek jednotlivých vnitřních zdrojů aerosolových částic, který je potřeba stanovit zpravidla experimentálně.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Chování aerosolových částic ve vnitřním prostředí a příspěvek jednotlivých členů v rovnici (1) byly studovány během intenzivní dvoutýdenní kampaně, probíhající v listopadu 2002. Měření probíhala v bytě, používaném pro zahraniční návštěvníky ÚCHIP, skládajícím se v době měření z ložnice, obývacího pokoje, kuchyně spojené s chodbou a příslušenství. V dalším neobývaném pokoji byly umístěny přístroje, které byly propojeny z vnějším a vnitřním prostředím pomocí vzorkovacích tratí. K měření byly použity tři přístroje fy. TSI (NanoSMPS, model 3936N25, SMPS, model 3934C a APS, model 3321). Uvedená sestava umožňovala měřit koncentrace částic o velikosti 3 nm – 20 μ m v rozsahu cca 10-10⁸ částic/cm³. Venkovní a vnitřní koncentrace byly měřeny vždy stejnými přístroji, přičemž

vzorky vnitřního a venkovního vzduchu byly střídavě odebírány přes elektricky ovládané trojcestné ventily. Vzorky z vnitřního prostředí byly odebírány na dvou místech: v kuchyni a v obývacím pokoji. Paralelně s těmito měřeními byly sledovány teplota, tlak, relativní vlhkost, venku i uvnitř. Ve vybraných dnech byly dále odebírány vzorky aerosolových částic pomocí nízkotlakých kaskádních impaktorů a měřena ventilační rychlost radonovou metodou. Během měření byl byt obýván a jednotlivé aktivity byly zaznamenávány v 15 min intervalech.

VÝSLEDKY A DISKUSE

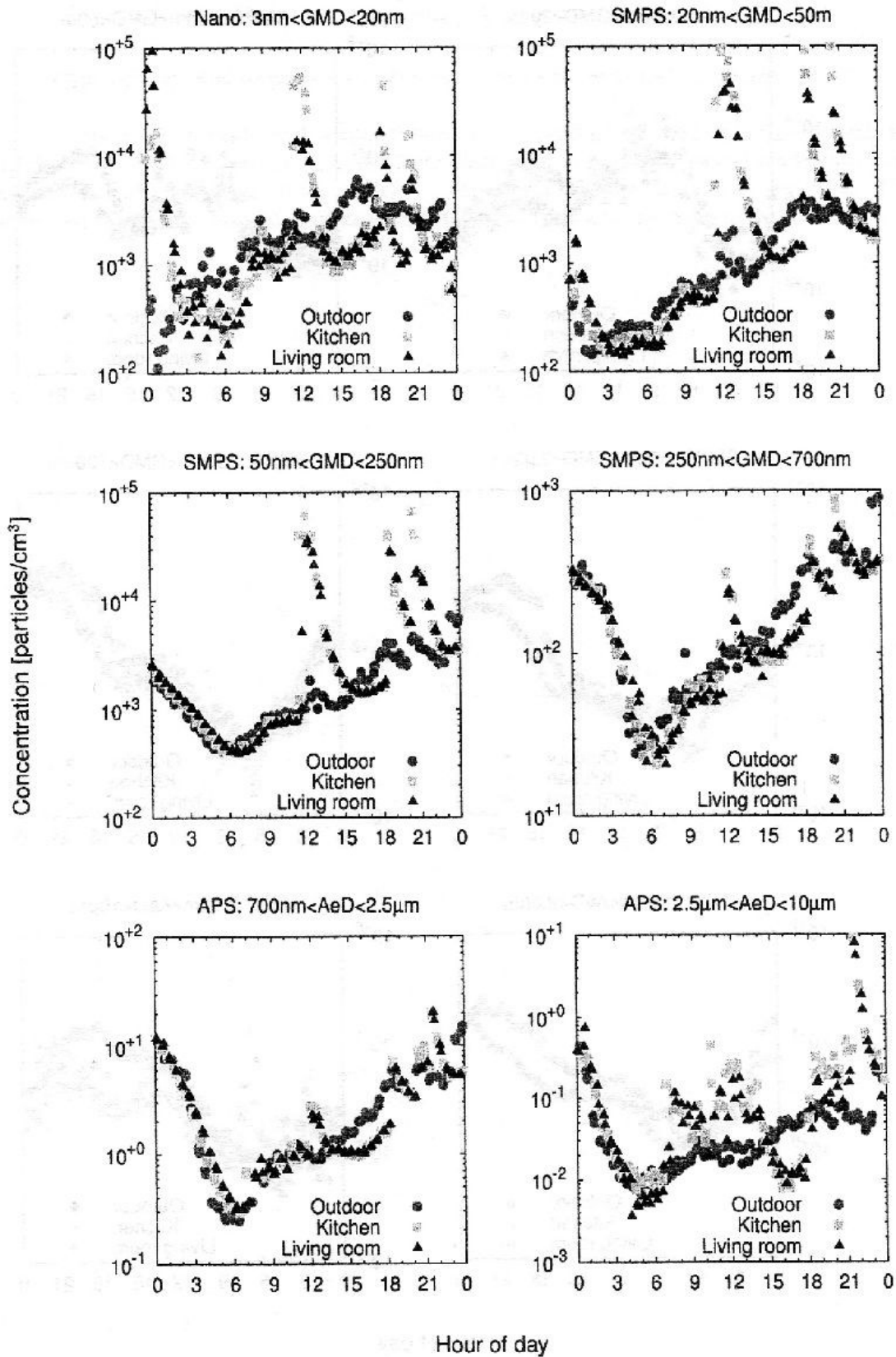
Výsledky měření koncentrace šesti velikostních frakcí aerosolových částic ve dnech 17. a 23. listopadu jsou na obrázcích 1 a 2. Prvý obrázek ukazuje vliv různých aktivit na koncentrace částic. Vysoké koncentrace ultrajemných částic pozorované začátkem dne odpovídají hoření dvou svíček (od 16. 11, 21:45 do 17. 11. 00:30) v obývacím pokoji, kdy byly dveře pokoje otevřeny a místnost tak byla propojen s kuchyní. Z obrázku je vidět, že a) hoření svíček produkovalo částice o velikosti < 50 nm, b) přestože současně vzrostla koncentrace těchto částic v kuchyni, koncentrace částic v obývacím pokoji byla vyšší a c) po zhašení svíček začaly koncentrace částic rychle ubývat v důsledku depozice na vnitřní povrchůch a ventilace. Vyšší koncentrace částic v pokoji ve srovnání s kuchyní ukazuje, že předpoklad okamžitého mísení vzduchu nebyl zcela splněn. V další fázi (00:30-6:45) byly dveře pokoje zavřeny a byt byl opuštěn. V této periodě pokračoval pokles koncentrace v obou místnostech až na koncentrace odpovídající ustálenému stavu. V další části dne (6:45-13:15) byly v bytě 1-2 osoby, které kolem poledne vařily (vaření na el. sporáku a pečení v el. troubě, 11:15-13:00). Tomu odpovídá a) během vaření vzrůst koncentrace částic všech velikostí ale převážně částic < 250 nm, následovaný po skončení vaření rychlým poklesem vlivem depozice a ventilace a b) vzrůstem koncentrace hrubých částic během celého pobytu lidí v bytě, způsobeného pravděpodobně resuspenzí hrubých částic pohybem osob ale také generovaných samotnými osobami (dýchání, kýchání, smrkání, otěr šatstva a pokožky atd.). Poté osoby opět opustily byt (13:15-18:00). Během této doby byl opět pozorován pokles částic generovaných v kuchyni až na koncentrace odpovídající ustálenému stavu. V ustáleném stavu je pak výsledná koncentrace částic dána rychlostí výměny částic mezi vnitřním a vnějším prostředím ventilací a rychlostí depozice částic na vnitřních povrchůch. V poslední fázi dne (18:00-23:15) byly v bytě přítomny 1-2 osoby, které smažily (18:00-18:45) a posléze vařily na el. sporáku (19:45-21:30). Tomu odpovídá opět vzrůst částic v bytě generovaných při vaření, následovaný poklesem po skončení příslušné aktivity a vzrůst koncentrace hrubých částic, způsobený přítomností osob.

Obrázek č. 2 ukazuje chování aerosolu v bytě v ustáleném stavu. V tomto případě byly dveře obývacího pokoje zprvu zavřeny (0:00-6:00) a poté přišla jedna osoba (6:00-6:15), dveře otevřela a opět odešla. Chování aerosolu je tak prakticky dáno výměnou s okolím a depozicí uvnitř. Zajímavé je, že při zavřených dveřích se aerosol v obývacím pokoji a kuchyni chová přibližně stejně. To ukazuje, že „depoziční charakteristika“ a rychlost výměny vzduchu jsou pro obě prostory velice podobné. Také v tomto případě je přítomnost osoby indikována vzrůstem koncentrace hrubých aerosolových částic. Z obrázku 2 je dále vidět, že největší rozdíly mezi koncentrací částic jednotlivých velikostí vevnitř a venku jsou pozorovány pro ultrajemné a hrubé částice. To je způsobeno tím, že rychlost depozice na vnitřních povrchůch je právě pro tyto částice největší.

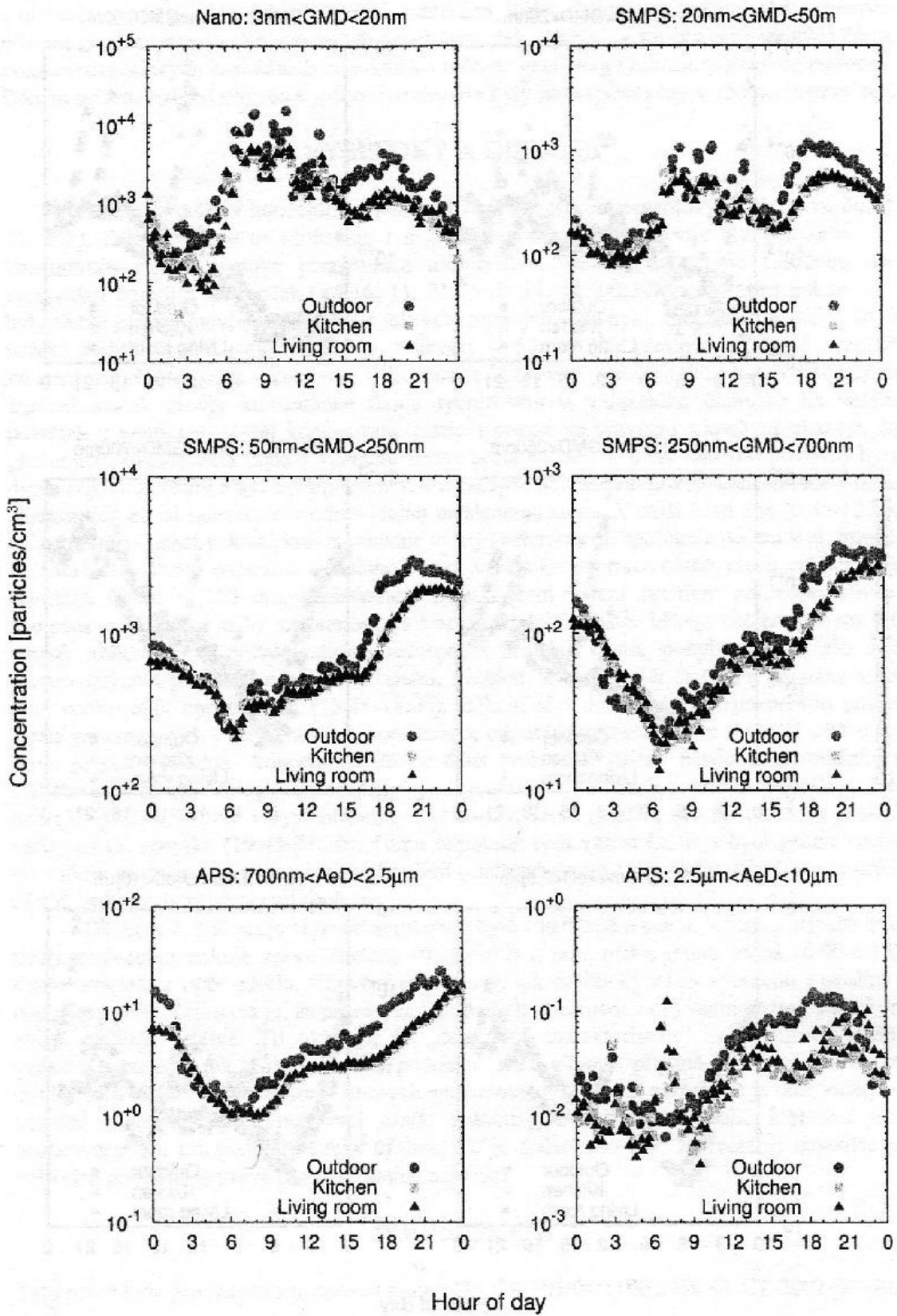
PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla provedena s podporou grantu GA ČR 101/04/1190 a EVK4-CT-2002-00090.

Obr. 1 Koncentrace šesti velikostních frakcí aerosolu dne 17.11.2002



Obr. 2 Koncentrace šesti velikostních frakcí aerosolu dne 23.11.2002



NUCLEATION FROM A SUPERSATURATED VAPOR

JOSEPH L. KATZ

Dept. of Chemical Engineering, Johns Hopkins University, Baltimore, MD 21218

This talk will begin with a description of Nucleation Processes: why they occur, the types of barriers that cause them, and a brief discussion of various types of nucleation. The present state of knowledge on the nucleation of supersaturated gases will be reviewed. This review will include a discussion of experimental results and a comparison to theories.

COMPARISON OF TWO METHODS OF NUCLEATION RATE DETERMINATION IN A TDCC

V. ŽDÍMAL¹, D. BRUS¹, H. UCHTMANN²

¹Aerosol Laboratory, Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, Rozvojová 135, CZ-16502, Prague, Czech Republic

²FB Chemie, Institute of Physical Chemistry, Philipps-Universität, D-35032 Marburg, Germany

INTRODUCTION

During the last decades the thermal diffusion cloud chamber (TDCC) became a standard tool for nucleation research. It makes possible to study kinetics of homogeneous nucleation in detail, including isothermal dependence of rate on supersaturation. In order to determine nucleation rate in the TDCC, two methods have been developed (photographing and photomultiplier counting). It was the aim of this work to perform a comparative nucleation experiment in which the rate was determined by both approaches at the same time.

METHODS

Photographic method was described in detail by Smolík and Ždímal (1994). The improved optical system in this case consists of a He-Ne laser, beam shaping optics, and a CCD camera. The interior of the chamber is illuminated by a flat vertical laser beam passing through its center. Trajectories of the droplets, formed inside this beam, can be recorded by a CCD camera positioned exactly perpendicular to the beam. Each photographed droplet might be characterized by its starting point (point of its origin) and its trajectory ending in the liquid pool at the bottom plate (Fig. 1). After evaluating enough trajectories (starting points) in one experiment, one gets the number distribution of droplets as a function of height in the chamber. Dividing it by the photographed volume and exposure time one gets the experimentally determined vertical profile of homogeneous nucleation rate $J_{exp}(z)$ (in droplets per ccm per second). The local values of nucleation rate are related to the corresponding values of temperature and supersaturation. The resulting dependence $J_{exp}(T, S)$ can be directly compared to theoretical prediction.

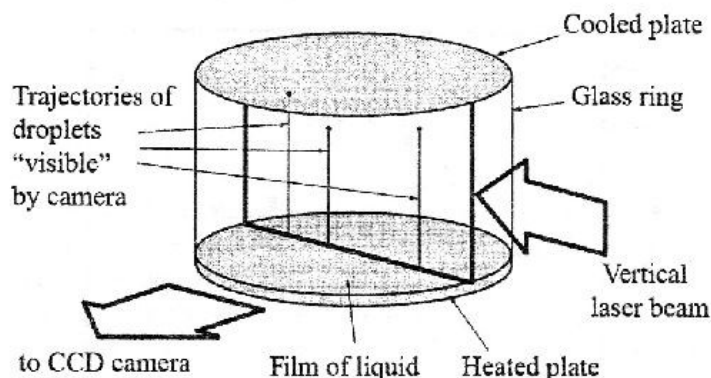


Figure 1: Scheme of photographic method.

The photomultiplier counting method was explained in detail by Hung et al. (1989). The rate of nucleation is measured with use of a counting system, consisting of a He-Ne laser, beam shaping optics, a photomultiplier, discriminating and counting electronics. The laser produces a thin horizontal ribbon of light situated near the bottom of the chamber. The photomultiplier detects the light scattered by each droplet that falls through the intersection of the ribbon of light and the photomultiplier's line of vision. To minimize wall effects, this "visible area" is located at the center of the chamber (Fig. 2).

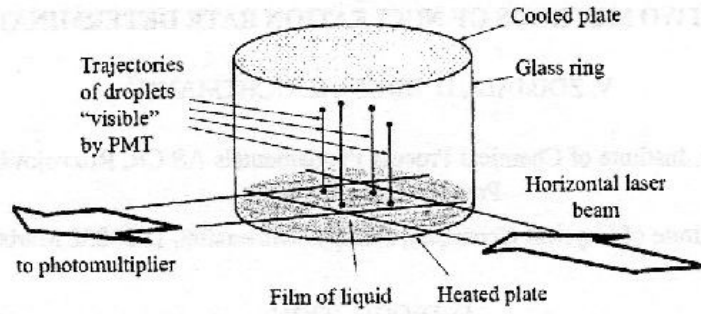


Figure 2: Scheme of photomultiplier counting method.

In this method, the experimental result is the number of droplets that fall through the counting system's visible area during given time interval, i.e. the integral rate $\int J_{exp}(z)dz$, where the integration goes across the whole nucleation zone. Under the assumptions given in Hung et al. (1989), the nucleation rate at a plane where its theoretical prediction J_{th} has its maximum (called a maximum rate plane) can be calculated as

$$J_{exp}(max) = \frac{\int J_{exp}(z)dz}{\int J_{th}(z)dz} J_{th}(max) \quad (1)$$

RESULTS AND DISCUSSION

The two above mentioned methods were compared during a study of homogeneous nucleation kinetics in supersaturated vapor of *n*-propanol. Helium was used as carrier gas. Experiments were carried out on two isotherms, 270 K and 290 K, using the photographic method as standard and relating the photomultiplier method to it.

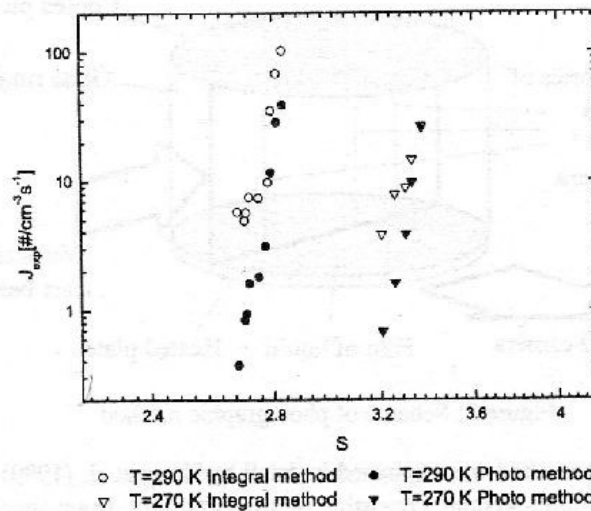


Figure 3: Dependence of nucleation rate on supersaturation. Comparison of photographic and integral approach. Constant value of visible area was determined by an independent calibration.

Three ways of determining the visible area of the photomultiplier were used: a) the visible area was determined by an independent calibration in a separate experiment where hydrogen bubbles produced by electrolytic dissociation of NaOH were detected using the same optical set-up. One value of visible area was used for all experiments on both isotherms. The advantage of this approach is its independence. The problem with this (in principle exact) determination of the visible area is the setting of the discriminator level. The hydrogen bubbles have different size and different scattering properties than nucleated droplets. Therefore the signal/noise ratio may be quite different for these two cases, the discriminator level might not be the same and the visible area determined by this approach may significantly differ from the real one. The other two approaches were assuming that integral fluxes in the chamber should be the same for both methods, $J_{integral} = J_{photo}$, b) visible area was determined by matching the integral fluxes for each experiment, resulting values were averaged over each isotherm, each isotherm was then represented by different visible area. c) visible area was determined by matching the integral fluxes for each experiment separately, i.e. each experimental point was represented by a different visible area.

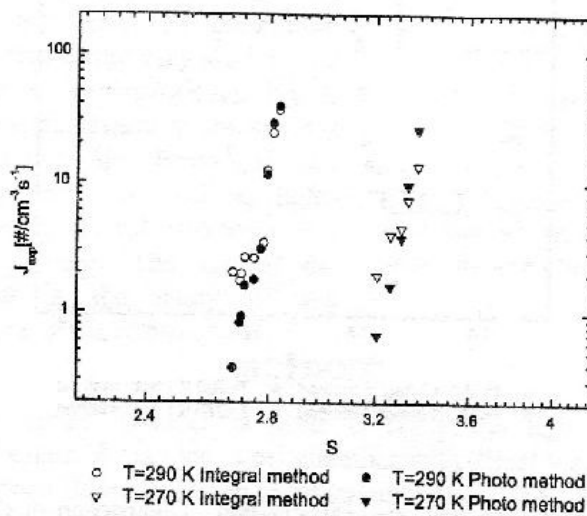


Figure 4: Dependence of nucleation rate on supersaturation. Comparison of photographic and integral approach. Averaged value of visible area representing each isotherm was obtained by integral flux matching method.

This analysis has been done in order to see how much the visible area differs from one experimental point to another, in other words how much the signal/noise ratio, that determines the appropriate discriminator level, changes along one isotherm and from one isotherm to another. Results of these three approaches are shown in figures 3–5, correspondingly. Isothermal nucleation rates J_{exp} determined by both methods are shown in dependence on saturation ratio S . It can be seen that in case a) the nucleation rates obtained by the integral method were by about factor three higher than rates obtained by the photographic method. Both counting methods gave very similar results using approaches b) and c).

CONCLUSIONS

Two different methods of nucleation rate evaluation in a TDCC (the photographic method and the integral method with photomultiplier counting), were directly compared in this study. The system *n*-propanol-helium was used, experiments were carried out on two isotherms. In each experiment the TDCC was operated in a steady state producing a constant nucleation rate, both methods were applied simultaneously.

It was confirmed that the photographic method is more time consuming not only due to a smaller visible area given by the optical constraints but also due to the necessity to perform the subsequent image analysis. Main strength of the method is its independence on theory and also the possibility to check quality of the steady state using a detailed analysis of droplets trajectories, their shape and distribution. The photomultiplier method allows obtaining results more quickly and offers the experimentalist a shorter feedback. It has two drawbacks:

a) it is difficult to determine correctly the available visible area, and b) the nucleation rate data obtained depend to some extent on the theory used. It has been found that if the area visible by the photomultiplier is determined correctly, the method gives results which are qualitatively in agreement with the results determined by the photographic approach.

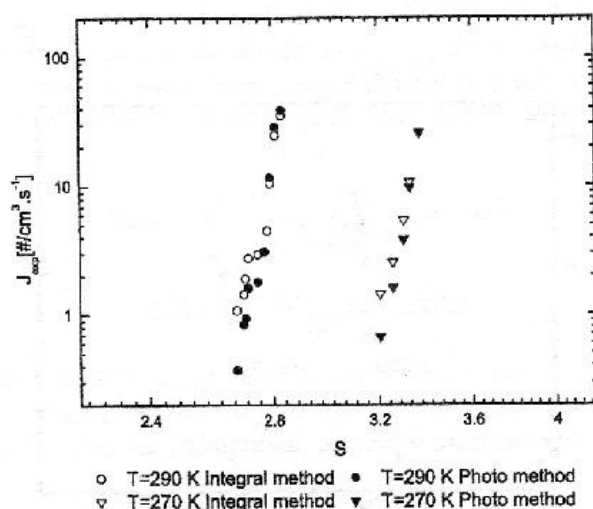


Figure 5: Dependence of nucleation rate on supersaturation. Comparison of photographic and integral approach. Value of visible area representing each individual point was obtained by integral flux matching method.

ACKNOWLEDGEMENT

Support of this work by NATO grant No. SA(PST.CLG.979351)6993/FP and by the GA AV ČR under a grant No. IAA2076203 are gratefully acknowledged. We would also like to acknowledge the continuous support of our colleague and boss of the Aerosol Laboratory, Dr. Jiří Smolík, to the nucleation research.

REFERENCES

- Hung, C.-H., Krasnopoler, M.J., Katz, J.L. (1989) *J. Chem. Phys.* **90**, 1856.
 Smolík, J., Ždímal, V. (1994) *Aerosol Sci. Technol.* **20**, 127.

WAVELENGTH DEPENDENCE OF THE LIGHT-INDUCED NUCLEATION IN SUPERSATURATED SULFUR VAPORS

H. UCHTMANN

FB Chemie, Institute of Physical Chemistry, Philipps-Universität, D-35032 Marburg,

Keywords: fundamental aerosol physics, nucleation

INTRODUCTION

In many respects sulfur is a fascinating substance for fundamental nucleation research. It is unequalled among the elements in the complexity of the composition of its different phases from solid to gas. The second order liquid/liquid phase transition of sulfur at 432 K (so-called λ -point) offers the unique possibility to study the influence of phase transitions on nucleation. Another interesting effect is the very pronounced light induced nucleation demonstrated in fig. 1. The constant rate supersaturation is shown as a function of temperature for theoretical and experimental homogeneous as well as light-induced nucleation using the full spectrum of a high pressure Xe arc lamp. The aim of the present investigation is the study of the wavelength dependence of the photo-effect.

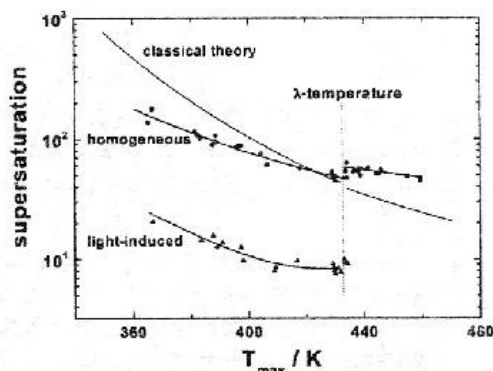


Fig. 1 Under the influence of light the constant rate supersaturation is shifted down by one order of magnitude

METHODS

A thermal diffusion cloud chamber is used to study the light-induced nucleation of supersaturated sulfur vapor. A stainless steel chamber with directly sealed sapphire windows is used that can withstand liquid sulfur up to temperatures of 700 K. It was built up similar to chambers used for investigations of metal vapors described previously (Fisk et al, 1998). For light-induced nucleation the exit slit of a vertically mounted monochromator was imaged onto the middle of the cloud chamber at a height where nucleation is strongest. Multiple scanning of the wavelength with simultaneous monitoring of the nucleation rate gives the wavelength dependence of the photo-effect. The supersaturation was adjusted to give comparable nucleation rates. In addition the optical transmission of saturated sulfur vapor was measured.

RESULTS

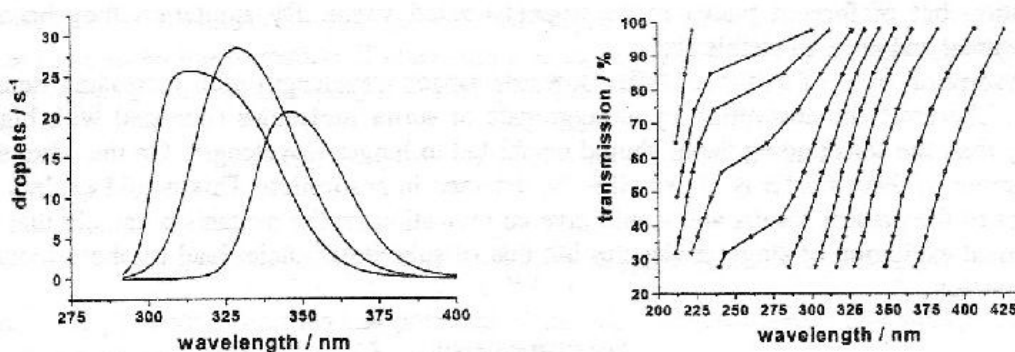


Fig. 2: Wavelength dependence of nucleation rate and optical transmission. Conditions for rate measurements: see fig. 3. The transmission was measured between 403 and 531 K. The pressure varied from 8 to 2044 Pa.

DISCUSSION

The spectra of sulfur vapor are well investigated and can be found in literature (Bass 1953). The interpretation and comparison with other results however is difficult due to the many different species (S_2 to S_8 molecules) forming a temperature and pressure dependent equilibrium. The observed spectrum is always a superposition of overlapping individual absorption bands. Therefore in the present study spectra were measured that correspond directly to the conditions in the cloud chamber with respect to the optical path as well as pressure and temperature conditions.

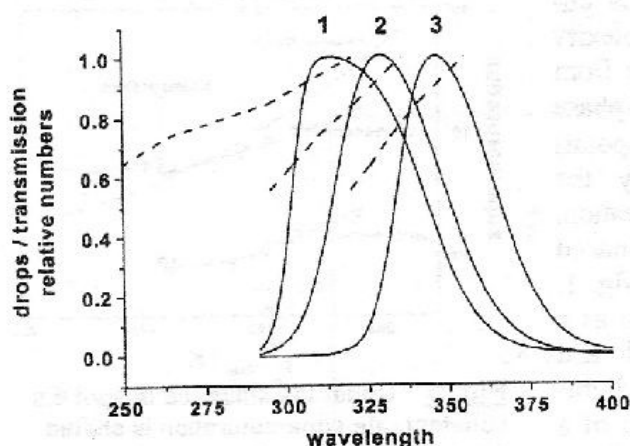


Fig. 3

The comparison between rate and transmission is done in the following way:

The conditions of the plane where the nucleation rate has its maximum were evaluated from the calculated chamber profiles and then compared to the corresponding absorption measurements. After normalizing both measurements they are depicted in fig. 3.

Conditions for

	rate		transmission	
	T K	p Pa / S	T K	p Pa
1	365	29 / 91	427	32
2	380	68 / 54	441	64
3	394	168 / 45	463	176

From fig. 3 it is obvious that the wavelength range where the photo-effect (increase of rate) takes place and where absorption sets in do not coincide. This is different to what has been observed in other photo-induced nucleation experiments. Normally this effect is correlated with absorption bands of the vapor molecules (Uchtmann et al 1998). Only if vapor species interact with light an effect can take place.

Instead there is a maximum in rate as a function of wavelength. This can be explained by the fact that the onset of absorption (decreasing transmission) decreases the light intensity and thus causes a decrease of rate. The photo-induced nucleation rate is always proportional to the light intensity. This explanation requires however that absorption and photo-induced nucleation are caused by different species that absorb in different wavelength ranges.

A possible explanation might be that not photo-excited vapor molecules are the cause of nucleation but preformed nuclei in the supersaturated vapor. By excitation they become supercritical and grow to visible size.

The absorption edge of sulfur is shifted towards longer wavelength with increasing density (fig.2). Therefore the absorption by an aggregate of sulfur molecules (nucleus) with higher density than the surrounding vapor should be shifted to longer wavelength. On the other side the number of these nuclei is too small to be detected in absorption. This would explain the features of the present results and would give an indication on the mechanism namely that not the optical excitation of single molecules but that of subcritical nuclei lead to photo-induced condensation.

REFERENCES

- J.A. Fisk, M.M. Rudek, J.L. Katz, D. Beiersdorf, and H. Uchtmann (1998). *Atmos. Res.* **46**, 211
 A.M. Bass (1953). *J. Chem. Phys.* **21**, 80
 H. Uchtmann, R. Dettmer, S.D. Baranovskii, and F. Hensel (1998) *J. Chem. Phys.* **108**, 9775

THERMODYNAMIC AND KINETIC ASPECTS OF NUCLEATION IN A CLOSED SYSTEM

Z. KOŽÍŠEK, P. DEMO, A.M. SVESHNIKOV

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

Keywords: nucleation, closed systems

INTRODUCTION

The transformation of a metastable supersaturated vapor to a new phase occurs by the growth of initially small fluctuations. During this process it is necessary to overcome some energetical constraint called nucleation barrier. Formation of nuclei is possible when this barrier is overcrossed during the nucleation process.

In this work, both, thermodynamic and kinetic aspects of homogeneous nucleation of droplets from supersaturated vapor in closed system are studied. It is shown that the work of formation of nuclei in closed system depends on the size distribution of droplets and this is a reason why it is necessary to solve kinetic equations governing nucleation kinetics to describe correctly process of nuclei formation.

THERMODYNAMIC ASPECTS

The work of formation of nuclei, W , during homogeneous nucleation of supersaturated vapor is usually determined within the capillarity approximation as follows:

$$W = -i\Delta\mu + A_i\sigma, \quad (1)$$

where i denotes the number of molecules forming nucleus,

$$\Delta\mu = k_B T \ln \frac{P}{P^0} = k_B T \ln \frac{N}{N^0} \quad (2)$$

is the supersaturation, k_B is the Boltzmann constant, σ is the interfacial energy and $A_i = \gamma i^{2/3}$ denotes the surface area, where

$$\gamma = \sqrt[3]{36\pi} v_1^{2/3} \quad (3)$$

is the form factor and v_1 is the molecular volume. Above, it is supposed that vapor pressure P and temperature T are constant. P^0 is equilibrium pressure, N denotes the number of molecules in the supersaturated vapor and N^0 is the number of molecules in saturated vapor.

Let us consider the formation of one nucleus in closed system (i.e., $V = const.$). One gets for the free energies of the system before and after nucleation:

$$F_I = N\mu_V - PV = N \left(\mu_V^0 + k_B T \ln \frac{N}{N^0} \right) - Nk_B T \quad (4)$$

and

$$F_{II} = (N - i) \left(\mu_V^0 + k_B T \ln \frac{N - i}{N^0} \right) + i\mu_L + A_i\sigma - (N - i)k_B T, \quad (5)$$

where μ_V (μ_L) denotes the chemical potential of the vapor (liquid) phase. The work of formation of nucleus (see, e.g., Mutaftschiev B., 2001) is thus

$$W = F_{II} - F_I = -i\Delta\mu + A_i\sigma + k_B T \left[(N - i) \ln \frac{(N - i)}{N} + i \right], \quad (6)$$

where $\Delta\mu = \mu_V - \mu_L$ denotes the difference of chemical potentials of both phases and the positive term in the brackets represents the negative configurational entropy

$$S_{\text{conf}} = -k_B[(N - i) \ln \frac{(N - i)}{N} + i], \quad (7)$$

During nucleation process it is not formed only one nucleus, but obviously a lot of nuclei of various sizes are formed. If one suppose that ν nuclei of the same size i have been formed, then one gets for the free energy of the system after formation of ν i -sized nuclei:

$$F_{II}^\nu = (N - \nu i) \left(\mu_v^0 + k_B T \ln \frac{N - \nu i}{N^0} \right) + i\nu\mu_L + \nu A_i\sigma - (N - \nu i)k_B T \quad (8)$$

and the work of formation per one nucleus is given by:

$$W = \frac{F_{II}^\nu - F_I}{\nu} = -i\Delta\mu + A_i\sigma + k_B T \left[\frac{N - \nu i}{\nu} \ln \frac{N - \nu i}{N} + i \right]. \quad (9)$$

For $\nu = 1$ one gets Eq. (6) from above relationship. Nevertheless, it is rather complicated to determine generally the work of formation of nuclei due to its dependence on the size distribution of nuclei formed in the nucleation process. That is why it is necessary to solve kinetic equations describing such a process.

KINETIC ASPECTS

Details about kinetic model of nucleation in closed systems can be found in our previous work (Kožišek et al., 2004). Basic kinetic equations describing nucleation process are given by:

$$\frac{df_i}{dt} = J_{i-1}(t) - J_i(t), \quad (10)$$

where the cluster flux is given by

$$J_i(t) = k_i^+ f_i - k_{i+1}^- f_{i+1}. \quad (11)$$

Above $f_i(t)$ denotes the number of nuclei of size i formed in unit volume per unit time,

$$k_i^+ = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} A_i \quad (12)$$

is the attachment frequency of molecules, m is the molecular mass.

Detachment frequency can be determined from the principle of local equilibrium, from which it follows:

$$k_{i+1}^- = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \gamma i^{2/3} \exp\left(\frac{\gamma\sigma}{k_B T} [(i+1)^{2/3} - i^{2/3}]\right). \quad (13)$$

The initial and boundary conditions to the nucleation equation have been chosen in the form:

$$f_i(t=0) = 0 \quad \text{for } i > 1, \quad (14)$$

$$f_M(t) = 0, \quad (15)$$

$$f_1(t) = N(t=0) - \sum_{i>1} i f_i(t), \quad (16)$$

where M is the maximal nucleus size used in the numerical computation.

RESULTS AND DISCUSSIONS

As a model system the supersaturated ethanol vapor at $T = 260$ K and $S = 6$ has been considered — for details see e.g. (Kožíšek Z. et al., 2003). Work of formation of nuclei increases with decreasing of the initial number of molecules in supersaturated vapor supercritical sizes — see Figs. 1 and 2. Barrier of nucleation for $N > 10000$ molecules remains the same as for open system — see dashed lines in Figs. 1, 2 and Eq. (1). One gets similar dependence of the work of formation of nuclei for increasing number of nuclei, ν , at $N = 10000$ — see Fig. 2. It is seen that if one consider formation of only one nucleus from supersaturated vapor, the nucleation barrier remains unchanged for sufficiently large number of molecules within the supersaturated vapor ($N > 10000$). Unfortunately, in closed system the work of formation of nuclei depends on the number of formed nuclei. During nucleation process the size distribution of nuclei depends on time and that is why only solution of kinetic equations can give us the correct description of the process of formation of droplets in closed system.

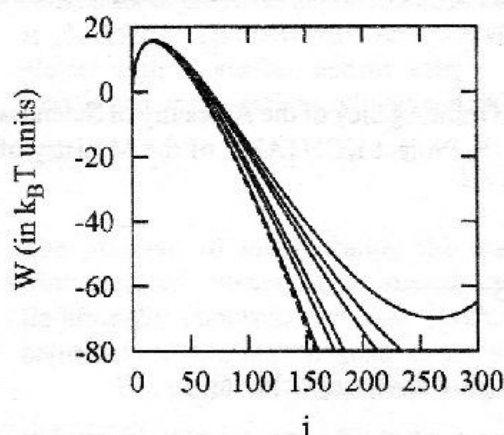


Fig. 1. Work of formation of nucleus [see Eq. (6)] as a function of its size for $N = 5000, 1000, 750, 500, 400$ and 450 molecules (full lines). Dashed line corresponds to open system — see Eq. (1).

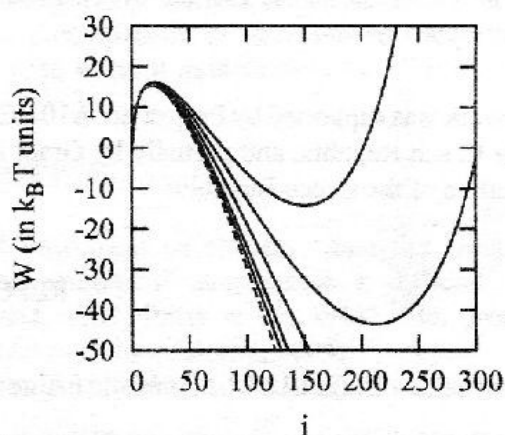


Fig. 2. Work of formation of nucleus [see Eq. (9)] as a function of its size for $N = 10000$ and $\nu = 5, 10, 20, 30$ and 40 nuclei. Dashed line corresponds to open system — see Eq. (1).

That is why we have solved numerically kinetic equations Eq. (10) for open ($P = const.$, Fig. 3) and closed systems [Eq. (16), Fig. 4]. In the second case, the number of molecules in the parent phase decreases and the numbers of formed nuclei of sizes $i = 24, 30, 40$ and 200 are lower — compare Figs. 3 and 4. Moreover size distribution as a function of time exhibits some extreme in closed system.

The supersaturation within the system decreases with the time and the work of formation thus depends also on time, resp. on the actual value of supersaturation. Changes in the nucleation barrier are higher than that in the case of thermodynamical approach, but these temporal changes depend on the initial value of supersaturation.

CONCLUSIONS

Work of formation of nuclei depends on the size distribution function, f , of nuclei. f depends on time and that is why only thermodynamic model can not describe nucleation in closed system correctly. It is necessary to solve kinetic equations describing such process. Attachment and detachment frequencies in kinetic equations depend on supersaturated and saturated pressures, but not on the number of molecules in the supersaturated vapor. Size of the system enters the kinetic equation only through the boundary condition [Eq. (16)] and plays only the role of scaling factor.

ACKNOWLEDGMENTS

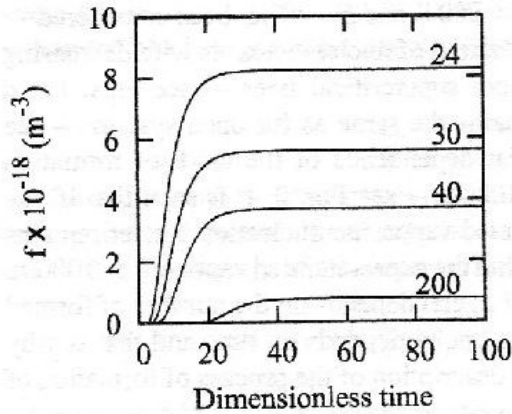


Fig. 3. Number density of nuclei, f , as a function of time for $i = 24, 30, 40$ and 200 formed at constant pressure (open system).

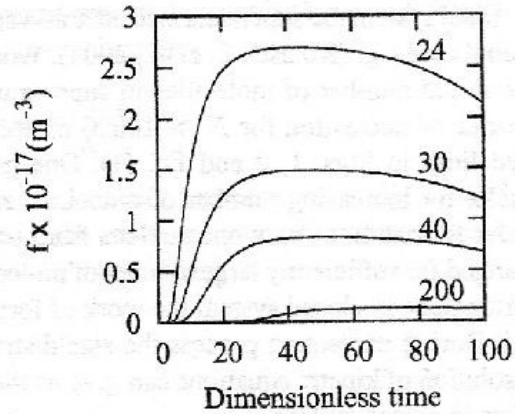


Fig. 4. Number density of nuclei, f , as a function of time for $i = 24, 30, 40$ and 200 formed in closed system.

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

REFERENCES

- Mutaftschiev B. (2001). The atomistic nature of crystal growth, Springer Verlag.
- Kožíšek Z., Sato K., Demo P., and A.M. Sveshnikov (2004). Homogeneous nucleation of droplets from supersaturated vapor in a closed system, *J. Chem. Phys.* **120**, 6660.
- Kožíšek Z., Demo P., and A.M. Sveshnikov (2003). Decrease of supersaturation during formation of droplets from supersaturated vapor in close systems. Proceedings of the Czech Aerosol Society Conference, November 27, 2003, Praha, p. 37.

A MODIFIED CLASSICAL NUCLEATION THEORY: TRANSLATIONAL VOLUME SCALE BASED ON PHENOMENOLOGICAL CRITERIA

J. HRUBÝ

Institute of Thermomechanics Acad. Sci. Czech Rep., Dolejskova 5, CZ-182 00 Praha 6

SUMMARY

A new translational volume scale is devised for the so-called stationary cluster, whose work of formation is estimated using phenomenological approaches. The new volume scale is compared to previous expressions, in particular to the theory of Reiss, Kegel, and Katz (Reiss *et al.*, 1998). The new volume scale is based on a comparison of translational energy of a cluster with its surface excess energy. It can be used without modification for mixtures and for various combinations of new and old phases.

INTRODUCTION

The problem of incorporating the translational movement of clusters when the work of formation of cluster is estimated using phenomenological concepts is a difficult and traditionally controversial issue (Lothe and Pound, 1962, Reiss *et al.*, 1968). The present contribution is an improvement of a study published elsewhere (Hrubý, 2004).

The equilibrium number of clusters of g molecules (single component) in a system of volume V , characterized by temperature T and chemical potential μ^α of the vapor can be given as

$$N_g = V n_g(\mu^\alpha, T) = (V/V') \exp\left[-W_g(\mu^\alpha, T; V') / k_B T\right], \quad (1)$$

where W_g is the reversible work needed to form a stationary cluster, i.e. a cluster whose center is constrained to stay within a spherical volume $V' = (4/3)\pi r'^3$. We assume that V' is sufficiently small in order that the probability of spontaneous occurrence of two (and more) equally sized clusters with centers simultaneously in a region with volume V' of the system is negligibly small in comparison with single cluster occurrence. Because the number density n_g is clearly independent of V' , the magnitude of the work of formation is related to the choice of V' : small V' means large work of formation and vice versa.

In the classical nucleation theory, the cluster is modeled as a spherical droplet of radius r . Using methods of phenomenological thermodynamics the following expression can be derived for the work of formation:

$$W_g(\mu^\alpha, T) = -(p^\beta - p^\alpha)V^\beta + \sigma A + (\mu^\beta - \mu^\alpha)g^\beta \quad (2)$$

Here, $V^\beta = (4/3)\pi r^3$ is the volume of the ideal droplet, $A = 4\pi r^2$ is its surface area, p^α and p^β are, respectively, pressures of the environmental phase (vapor) and the inner phase (liquid), σ is the surface tension, μ^β is the chemical potential of the inner phase, and g^β is number of molecules "feeling" the inner chemical potential. In a diluted vapor $g^\beta = g$. The difference of the internal and external pressures is given by the Laplace equation:

$p^\beta - p^\alpha = 2\sigma/r$. The work of formation given by Eq. (2) only depends on the environmental condition and on the number of molecules g forming the droplet. It does not explicitly depend on V' . The work of formation of the droplet corresponds to certain magnitude of V' . This particular value will be called the translational volume scale, and the corresponding radius r' will be called the translational length scale. These scales are

associated with the phenomenological model in the form of Eq. (2). Modification of V' is equivalent to modification of the size dependence of the surface tension.

Determination of the translational volume scale is one of the sources of controversy in the classical nucleation theory. The very classical choice is

$$V' = 1/n_{\text{tot}} = k_B T / p^g \approx k_B T / S p^{\text{sat}}(T), \quad (3)$$

where $n_{\text{tot}} = \sum n_g$ is total number density of clusters and S is supersaturation. A criticism to this choice was that the number densities are proportional (at given T) to S^{g+1} rather than to S^g , as required by exact theory. Using a somewhat exaggerated requirement that Eq. (2) holds down to $g=1$, Girshick (1991) suggested an expression for n_g , equivalent to setting

$$V' = e^\theta / n_1^{\text{sat}}, \quad (4)$$

where θ is the dimensionless surface tension. The dependence of the number densities on supersaturation is correct: $n_g \propto S^g$. Reiss *et al.* (1998) devised an entirely different formula:

$$V' = \sqrt{k_B T \kappa^\beta v^\beta g}, \quad (5)$$

where κ^β is isothermal compressibility of the interior (liquid) phase. Eq. (5) was based on a statistical mechanical analysis. However, the opinion of the present author is that it is not possible to derive proper V' based solely on statistical mechanics, without reference to the phenomenological model to which it is related.

NEW TRANSLATIONAL VOLUME SCALE

We suggest a new estimate for the translational volume scale V' , which is based on determining its lower and upper limits, and then choosing a compromise between them.

First we consider a cluster which is made stationary by enclosing its center (center of mass or other uniquely defined point) in a spherical cage C' of volume V' . The cage only interacts with the center. All molecules can freely move through it. From time to time the center bounces against the cage. Because the center is coupled to the g molecules forming the cluster, the impulse of force is distributed among these molecules. Their momenta will be changed and the cluster as whole reflected. The impacts of the center will exert a pressure p' on the cage C' . Because the probability density of occurrence of the center is uniform within the shell, the pressure is given as

$$p' = k_B T / V' \quad (6)$$

During i th impact the center receives an impulse of force I'_i . By summing the impulses over a period of time Δt we obtain an alternative expression for pressure p' :

$$p' = \sum I'_i / \Delta t A' \quad (7)$$

where $A' = 4\pi r'^2$ is the surface of the cage C' .

Constraining the center in the cage C' is possible mathematically (e.g. in molecular simulation). In thinkable physical realization of the constraint, rather the cluster as whole could be kept in a larger spherical cage C'' of radius $r'' = r' + r$. Ideally, such a cage would act as a hard wall for molecules which are members of the cluster, and would not interact with other molecules. Bouncing of the cluster against the cage will create a pressure $\sum I''_i / (\Delta t A'')$ acting on the inner side of the cage C'' and pressure

$$p'' = \sum I''_i / \Delta t A'' \quad (8)$$

acting, as a reaction, on the surface of the cluster. Although the temporal course of an impact force in the case of the constraint C'' differs from the case of constraint C' , the impulses of force (integrals of impact force over the impact duration) in Eq. (8) are the same as in Eq. (7): $\sum I'_i = \sum I''_i$. From equations (8), (7), and (6) we obtain

$$p'' = p' \frac{A'}{A} = \frac{3k_B T}{4\pi r'^2 r'} \quad (9)$$

If a cluster is "stationarized" by capturing it in a cage C'' , its interior pressure is increased by pressure p'' :

$$p^\beta - p^\alpha = 2\sigma/r + p'' \quad (10)$$

From the phenomenological point of view, a droplet (cluster) can be considered stationary if the range of its translational movement is much smaller than its dimension (and thereby practically immeasurable):

$$r'' \ll r. \quad (11)$$

This condition can be understood as an upper limit for r' . In the classical phenomenological picture, the pressure p'' is not accounted for. This is justified if

$$p'' \ll 2\sigma/r. \quad (12)$$

With help of Eq. (9), the last relation can be written as

$$r' \gg \frac{3k_B T}{8\pi\sigma r} \equiv r_\sigma. \quad (13)$$

This condition can be viewed at as an lower limit for r' . Conditions (11) and (13) can be written, respectively, as

$$r' = r/K_r, \quad (14)$$

and $r' = K_\sigma r_\sigma$, (15)

where K_r and K_σ are some large positive numbers. The product of these numbers gives

$$K_r K_\sigma = \frac{r}{r_\sigma} = \frac{8\pi r^2 \sigma}{3k_B T} = \frac{A\sigma}{\frac{3}{2}k_B T}, \quad (16)$$

which is the ratio of the surface excess energy and the translational energy of the cluster. Hence, the product of these factors is fixed. It is large for large droplets (increasing quadratically with droplet radius). For small droplets (clusters), certain compromise should be taken for the magnitude of factors K_r and K_σ , ensuring that both conditions (11) and (13) are satisfied with a similar strength. A natural choice is to set the factors equal:

$$K_\sigma = K_r = r \left(\frac{8\pi\sigma}{3k_B T} \right)^{1/2}. \quad (17)$$

This choice gives an explicit expression for the translational length scale and the associated volume scale:

$$r' = \left(\frac{3k_B T}{8\pi\sigma} \right)^{1/2}, \quad V' = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{3k_B T}{8\pi\sigma} \right)^{3/2} \approx 0.1727 \left(\frac{k_B T}{\sigma} \right)^{3/2}. \quad (18)$$

The last formula is the main result of this work. A feature common with relation (5) by Reiss et al. is that the translational volume scale is related to the properties of cluster itself, not to the vapor density. Both relations have similar dependence on temperature: $V' \rightarrow 0$ for $T \rightarrow 0K$, and $V' \rightarrow \infty$ for $T \rightarrow T_c$ (critical temperature). Some advantages of the new

volume scale (18) are (a.) it is independent of g , (b.) without modification it can be used for multicomponent systems and for arbitrary phases.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author is grateful for the support by Grant Kotakt ME710 of the Ministry of Education, Youth and Sports CR, and stimulating discussions with Vincent Holten and Prof. M. E. H. van Dongen at Eindhoven Univ. of Technology, Dept. Applied Physics.

REFERENCES

- Lothe, J., and Pound, G. M. (1962) *J. Chem. Phys.* **36**, 2080.
Reiss, H., Katz, J. L., and Cohen, E. R. (1968) *J. Chem. Phys.* **48**, 5553.
Hrubý, J. (2004) in Proc. 16th Int. Conf. on Nucleation and Atmospheric Aerosols, Kyoto, Japan (AIP, CP 534), pp. 268-272.
Girshick, S. L. (1991) *J. Chem. Phys.* **94**, 826.
Reiss, H., Kegel, W. K., and Katz, J. L. (1998) *J. Phys. Chem. A* **102**, 8548.

NEW MIXTURE PREPARATION DEVICE USED IN MEASUREMENT OF THE NUCLEATION RATE IN A MIXTURE OF AGGRESSIVE VAPORS IN A SHOCK TUBE

P. KREJČÍ^{1,3}, J. HRUBÝ¹, J. HAARTSEN²

¹Institute of Thermomechanics, Academy of Sciences of the Czech Republic; Dolejškova 5, Prague 182 00, Czech Republic; hruby@it.cas.cz

²Department of Gas Dynamics, Faculty of Applied Physics at the Technical University in Eindhoven; Den Dolech 2, 5612 AZ Eindhoven, The Netherlands; J.R.Haartsen@student.tue.nl

³Department of Fluid Dynamics and Power Engineering, Faculty of Mechanical Engineering at the Czech Technical University in Prague; Technická 4, Prague 166 67, Czech Republic; pkrejci@it.cas.cz

Keywords: nucleation, shock tube, sulphuric acid-water systems

INTRODUCTION

Binary homogeneous nucleation of sulphuric acid-water droplets is traditionally considered as a model of secondary aerosol particle formation in the atmosphere.

With respect to its importance, the knowledge of the nucleation behavior in this system is unsatisfactory (Boulaud D. et al., 1977); there is a need of relevant experimental data (Schelling F. J., Reiss H., 1981). Only relatively few experimental papers exist for this system Boulaud D. (1977), Mirabel P.(1978), Reiss H. (1976), Schelling F. J. (1981), Viisanen Y. (1997), Wyslouzil B. E. (1991). Of these data, only the measurements by Wyslouzil et al. (1991) and some experimental point by Viisanen (1997) et al. are really quantitative. The experiments using adiabatic expansion (Reiss H., 1976; Schelling F. J., Reiss H., 1981) were unsuccessful. The reasons probably were: the long time-lag at low temperatures and the weakness of vapor source (the acid molecules were probably quickly adsorbed by the walls of the chamber). The present set-up is designed to avoid these problems: higher temperatures are assumed (thus higher acid concentrations and shorter time-lags), and intensive flushing with the vapor mixture before the expansion is used.

DESCRIPTION

Before nucleation experiments in a shock tube can be done, the gas mixture has to be prepared. The vapor fraction of prepared mixture has to be known with a sufficiently accuracy. For this purpose, a new mixture preparation device (MPD) was developed, based on experiences with the similar MPD of Hrubý (1999). It is designed particularly for preparation of aggressive vapor mixtures (sulphuric acid and water).

The MPD consists of two main sections: the mass flow control part and the heated saturation part, see fig.1. Vapors are prepared in saturators. Saturators operate at controlled temperature (10°C up to 70 °C) and absolute pressure ($P_S = 1.5$ bar up to 8 bar) which can differ from the parameters in the shock tube. The gas flow through each saturator is controlled by electronic mass flow controllers (MFC). In this way, mixture of desired composition can be obtained. The prepared mixture is afterwards adiabatically expanded, in order to achieve the supersaturated state. The so-called nucleation pulse in shock tube is generated using a method taken over from Looijmans et al. (1997). The shock tube has I.D. of 100 mm and is about 10 m long. Its temperature can be controlled from slightly below room temperature up to about 100°C. Initial pressure of the expansion is up to 6 bar. The usage of shock tubes becomes complicated if we measure chemically aggressive compounds. The shock tube is

specially designed for operation with aggressive vapors, such as H₂SO₄. Parts of set up, that have direct contact with aggressive mixture, have PTFE facing. Their number is minimized by using a shielding flow of dry gas.

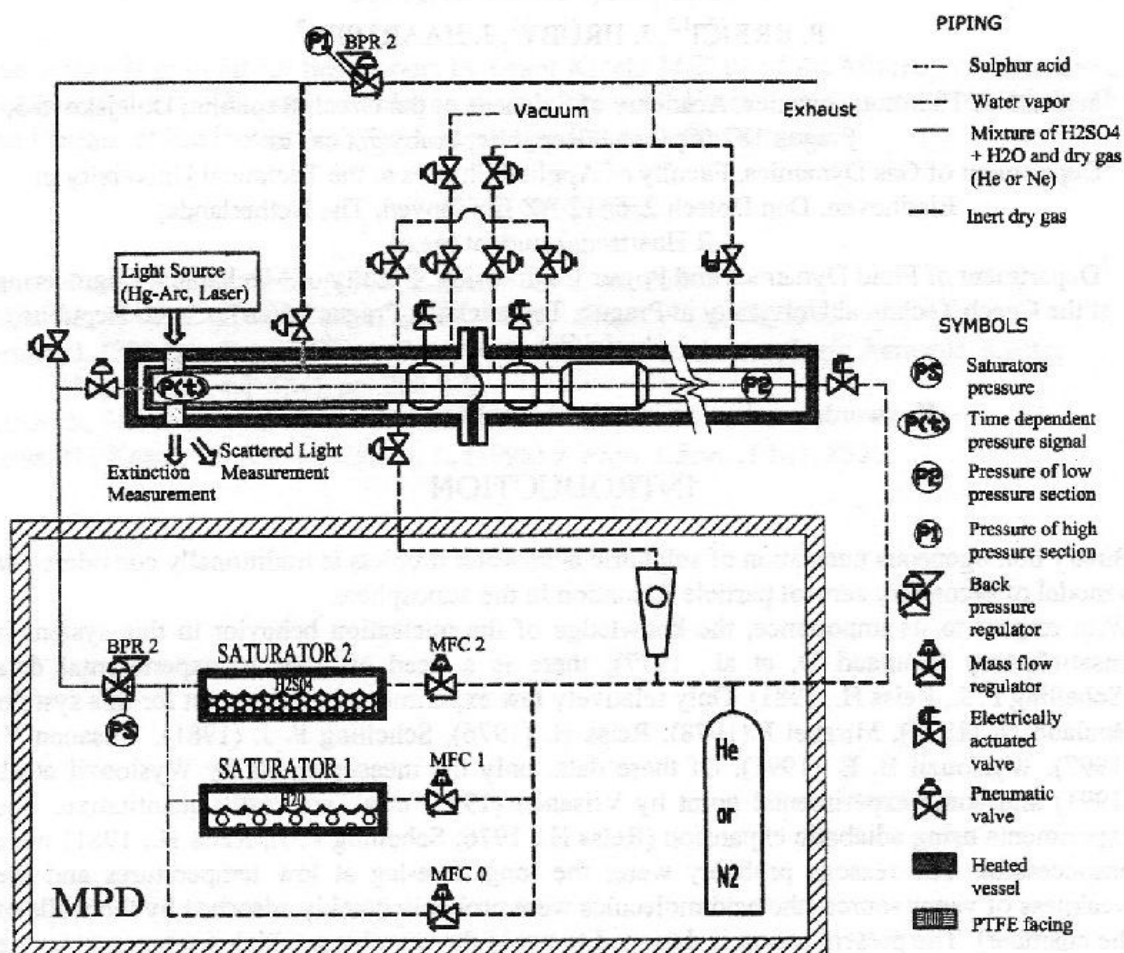


Figure 1. Schematic view of set up for measurement of nucleation rate of aggressive vapor mixtures (sulphuric acid and water)

CONCLUSION

The new set up was made. The new device enables us to: do measurements of nucleation rate and droplet growth of aggressive compounds (such as H₂SO₄); observe the influence on measurements caused by different binary interactions either between various vapor components (propanol-water) or vapor components and dry gas; measure in wide range of temperatures, pressures and activities (humidities, acidities); and continuous preparation of mixture of up to three vapor components and a dry gas (nitrogen, helium). Successful technical tests with water vapor and dry gas were made. The complete set-up is not yet fully operational.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work is supported by Grants No. 101/03/Z031 GA CR and internal grant of Institute of Thermomechanics, Academy of Sciences of the Czech Republic No. K 2076106/50271.

REFERENCES

- Boulaud D., Madelaine G., Vigla D. and Bricard J. (1977) *J. Chem. Phys.* **66**, 4854
- Hrubý J. (1999) *New mixture preparation device for investigation of nucleation and droplet growth in natural gas-like systems*, R-1489-D, TUE, The Netherlands
- Looijmans K. N. H. and Dongen van M. E. H. (1997) *Exp. Fluids* **23**, 54
- Mirabel P., Clavelin J. L. (1978) *J. Chem. Phys.* **68**, 5020
- Reiss H., Margolese D. I. and Schelling F. J. (1976) *J. Colloid Sci.* **56**, 511
- Schelling F. J., Reiss H. (1981) *J. Colloid Sci.* **83**, 246
- Viisanen Y., Kulmala M. and Laaksonen A. (1997) *J. Chem. Phys.* **107**, 920
- Wyslouzil B. E., Seinfeld J. H., Flagan R. C. and Okuyama K. (1991) *J. Chem. Phys.* **94**, 6842

