

А.Н. Анкилов, А.М. Бакланов, А.Л. Власенко, А.С. Козлов, С.Б. Малышкин

Определение концентрации аэрозолеобразующих веществ в атмосфере

Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск

Поступила в редакцию 9.02.2000 г.

Создана быстродействующая высокочувствительная методика для определения концентрации аэрозолеобразующих веществ в атмосфере. Методика позволяет определять концентрацию примесей нелетучих веществ при концентрации до 1 нг/м^3 . Время одного измерения 4 мин. В сочетании с измерением микрофизических характеристик атмосферного аэрозоля методика позволяет оценивать суммарную скорость процессов формирования аэрозолеобразующих веществ в атмосфере и определять их основные физико-химические свойства, в частности коэффициент молекулярной диффузии. Новая экспериментальная установка прошла испытания в лабораторных и полевых условиях.

Введение

Одной из важнейших и нерешенных задач физики и химии атмосферы является задача о трансформации газовых примесей атмосферы в аэрозоль в ходе химических реакций. Решению этой задачи препятствует, наряду с многообразием процессов и веществ, участвующих в них, трудность определения концентрации продуктов. В данном случае речь идет о молекулах и молекулярных кластерах нелетучих веществ, образовавшихся в атмосфере, но еще не осевших на частицы имеющегося аэрозоля, и не скоагулировавших до детектируемого размера. Трудность обусловлена как малостью абсолютной концентрации продуктов таких реакций в атмосфере, так и малостью этой величины по сравнению с массой уже сформировавшегося аэрозоля. Так что вопрос об измерении средних значений их концентрации, а тем более ее значений в реальном масштабе времени открыт.

В качестве попытки решить эту проблему разработана методика и создана экспериментальная установка для определения суммарной концентрации аэрозолеобразующих примесей в атмосфере при концентрации вплоть до $\approx 1 \text{ нг/м}^3$. В сочетании с измерением микрофизических характеристик атмосферного аэрозоля методика позволяет оценивать суммарную скорость процессов формирования аэрозолеобразующих веществ в атмосфере и определять иные важнейшие физико-химические свойства, в частности средний коэффициент молекулярной диффузии.

Описание методики

Принцип действия основан на улавливании молекул и их кластеров водяным туманом, получающимся при резком охлаждении атмосферного воздуха парами жидкого азота. При испарении капля примеси формируются частицы нанометрового диапазона, размер и концентрация которых определяются с помощью диффузионного спектрометра аэрозолей, созданного в ИХКиГ СО РАН [1]. Принимая во внимание то, что коэффициент диффузии не зависит от плотности материала частиц, и предполагая их

сферичность, можно вычислить их суммарный объем в единице объема воздуха. Эта величина представляет собой объем конденсированной фазы, который может образоваться из этих молекул при их коагуляции между собой или с частицами атмосферного аэрозоля. В предположении единичной плотности сконденсированного вещества ее можно интерпретировать как массовую концентрацию. Для удобства изложения материала будем придерживаться этой терминологии.

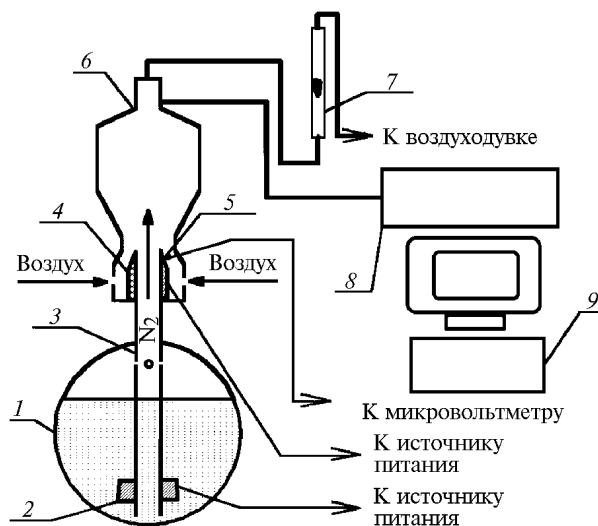


Рис. 1. Блок-схема установки: 1 – сосуд с жидким азотом; 2 – нагреватель испарителя азота; 3 – соединительная трубка; 4 – нагреватель сопла; 5 – термомпара; 6 – туманообразователь; 7 – ротаметр; 8 – диффузионный спектрометр аэрозолей; 9 – управляющая ЭВМ

Блок-схема установки приведена на рис. 1. При смешивании воздуха с парами жидкого азота в туманообразователе 6 образуются капли воды. При этом их концентрация значительно превышает концентрацию естественного аэрозоля. Для максимального снижения диффузионных потерь установка не имеет подводных трактов и воздух поступает не-

посредственно в смеситель туманообразователя. Средний размер каплей \bar{r} зависит от влажности окружающего воздуха, соотношения между расходами воздуха и азота и счетной концентрации частиц тумана n . Время поглощения молекул примесей τ можно оценить с помощью соотношений

$$\frac{dC_m}{dt} = -\frac{C_m}{l}, \quad l = (4\pi D n \bar{r})^{-1}, \quad (1)$$

$$\bar{r} = \sqrt[3]{\frac{3 C_{WS}(T) \eta Q_{Air}}{4 \pi n (Q_{Air} + Q_{N_2})}}.$$

Здесь C_m – концентрация; D – коэффициент диффузии молекул нелетучей примеси; $C_{WS}(T)$ и η концентрация насыщенных паров воды и относительная влажность воздуха; Q_{Air} и Q_{N_2} – объемные расходы воздуха и азота. Счетная концентрация n , в ряду других параметров, зависит от режима смешивания.

Подбор параметров установки сводится, главным образом, к поиску условий полного поглощения примесей каплями, т. е. к подбору параметров, обеспечивающих малость l по сравнению со временем нахождения тумана в туманообразователе и малость диффузионных потерь на стенках.

В результате основные эксплуатационные параметры установки были выбраны следующими. Суммарный поток воздуха и азота через камеру примерно 1200 л/ч и оставался во всех опытах практически постоянным. Данный расход обеспечивал при времени существования тумана 2,5 с малость диффузионных потерь на стенках (менее 1%) и полное улавливание примесей, имеющих коэффициент диффузии более 0,01 см²/с. Расход воздуха менялся от 150 до 600 л/ч. Изменение расхода воздуха при постоянном общем потоке использовалось для оптимизации процесса измерения. Время одного измерения 4 мин. Температура испарения ($\approx +20$ °C) позволяла определять концентрацию веществ с давлением насыщенных паров меньше 10^{-8} – 10^{-9} мм ст.ст.

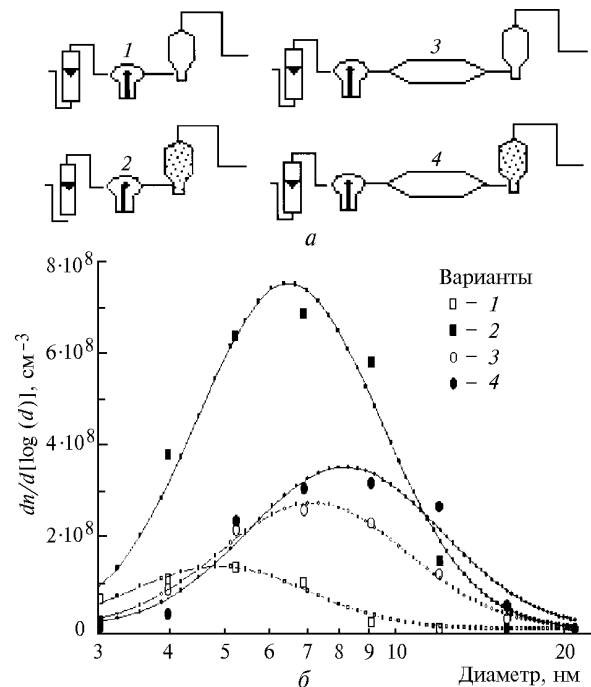


Рис. 2. Режимы WO_x -генератора и результаты измерений распределения частиц по размеру: 1 – N_2 выключен, задержка 0 с; 2 – N_2 включен, задержка 0 с; 3 – N_2 выключен, задержка 4,3 с; 4 – N_2 включен, задержка 4,3 с

Лабораторные испытания

Работу методики можно продемонстрировать на примере опытов с частицами и парами нелетучих веществ, создаваемыми генератором частиц окислов вольфрама (WO_x -генератор). Пары создаются путем нагрева бусинки окислов вольфрама нихромовой спиралью. Помимо окислов вольфрама, они содержат заметную примесь нелетучих углеродсодержащих продуктов. Пары выносятся потоком воздуха в холодную зону, где конденсируются в частицы ультрадисперсного аэрозоля размером несколько нанометров. Полнота конверсии пар – частицы зависит от времени конденсации.

Опыт проводился в четырех вариантах (рис. 2, а).

В первом варианте выход WO_x -генератора подсоединялся непосредственно ко входу камеры туманообразователя установки. Нагреватель испарителя азота отключен. Измерялись дисперсный состав, а так-же счетная и массовая концентрация частиц (рис. 2, б и таблица). На этом рисунке представлены результаты одной из серий опытов.

Результаты измерения массовой концентрации WO_x

Номер измерения	Вариант	Массовая концентрация, нг/м ³	Разброс, ±нг/м ³
1	3	466	70
2	4	821	41
3	2	823	63
4	1	63.3	2,3
5	2	619	31
6	4	656	79
7	3	290	7
8	4	573	8
9	2	743	124
10	1	33.7	2
11	2	537	44
12	4	411	43
13	3	176	11

Во втором варианте делалось то же самое, но испаритель был включен. Мелкие частицы и пар захватывались водяными каплями. Видно, что все измеряемые параметры аэрозоля на выходе туманообразователя резко изменились. При этом массовая концентрация аэрозоля увеличилась более чем на порядок.

В третьем варианте в отличие от первого на выходе WO_x -генератора ставилась емкость, обеспечивающая задержку 4,3 с. За это время значительная часть необнаруженных в первом варианте молекул и кластеров успевала скоагулировать. Массовая концентрация в этом случае значительно превышала измеренную в первом варианте и составляла 30–50% от измеренной во втором.

Четвертый вариант отличался от третьего тем, что испаритель был включен. В этом случае деформации функции распределения и изменения счетной концентрации менее значительны. Но массовая концентрация возрас- тала примерно вдвое и становилась близкой к обнаруживаемой во втором варианте.

Последовательность вариантов опытов была такова, что второй и четвертый следовали один за другим. Это было необходимо для уменьшения влияния дрейфа характеристик WO_x -генератора на результаты измерения массовой концентрации, т. е. последовательность вариантов была 1–2–4–3 или наоборот. Результаты представлены в таблице. Видно, что концентрация, измеренная во втором режиме, всегда больше, чем в четвертом. Это объясняется диффу-

злонными потерями на стенках задерживающей емкости. По этой же причине в нашем случае невозможно было добиться совпадения результатов в третьем и втором вариантах путем увеличения времени коагуляции. Хотя легко получаются режимы, когда результаты измерений в 3-м и 4-м режимах совпадают в пределах разброса.

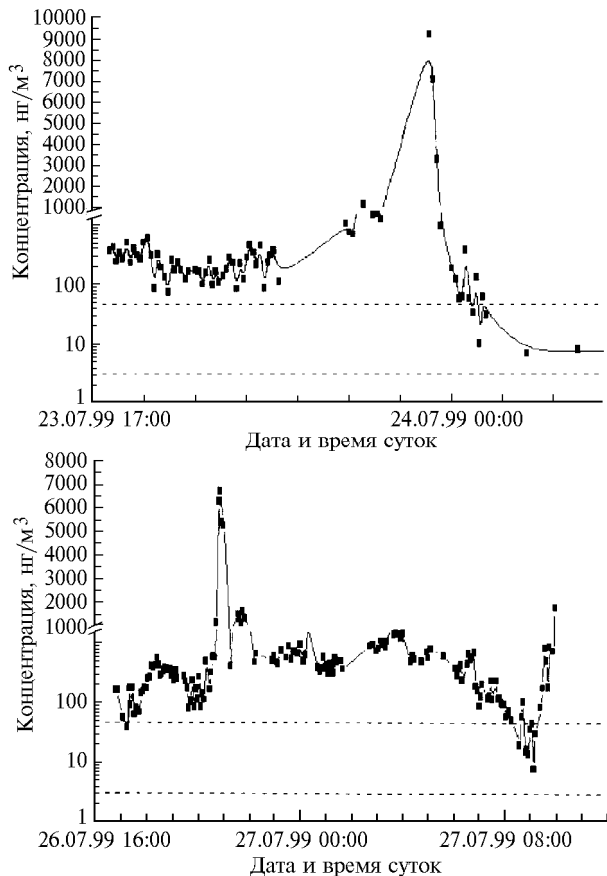


Рис. 3. Ход концентрации аэрозолеобразующих веществ

Измерение характеристик атмосферных примесей и обсуждение результатов

Измерения концентрации аэрозолеобразующих веществ проводились в институтской зоне Новосибирского академгородка и сельской местности в 14 км к востоку от него вблизи пос. Ключи. В Академгородке точка отбора находилась на высоте 1 м над бетонной поверхностью институтского двора. Результаты показали большую суточную изменчивость массовой концентрации аэрозолеобразующих веществ, связанную, вероятно, с антропогенными воздействиями производства копильной жидкости (200 м к югу), интенсивной автотрассы (300 м к западу) и деятельности институтов. На рис. 3 приведены примеры временного хода массовой концентрации. Из графиков видно, что в дневное время уровень содержания аэрозолеобразующих веществ колеблется в пределах $100\text{--}300\text{ нг/м}^3$. Мощный пик до 10000 нг/м^3 обусловлен работой производства копильной жидкости. Наиболее интенсивные выбросы и их накопление в приземном слое атмосферы приходятся на период с 19 ч вечера до 3–5 ч утра. Крайковременное очищение атмосферы до $6\text{--}9\text{ нг/м}^3$ происходит при прекращении работы этого производства или смене на-

правления ветра и приходится на ночные или утренние часы. С началом рабочего дня уровень возвращается к прежней величине $100\text{--}300\text{ нг/м}^3$.

На рис. 3 пунктирными линиями показан диапазон изменения этой величины в период наблюдений в пос. Ключи. Среднее значение массовой концентрации находилось на уровне $7\text{--}10\text{ нг/м}^3$. Измерения проводились вблизи насосной станции садоводческого общества вне дачного поселка. В непосредственной близости от точки измерения не было ни постоянного жилья, ни возделываемых участков. За весь период работы не было явных признаков влияния близкорасположенных источников выбросов.

В пос. Ключи проводились также измерения характеристик продуктов, образующихся в атмосферном воздухе под воздействием излучения ртутной лампы среднего давления. Для этого использовался проточный фотохимический реактор, блок-схема которого приведена на рис. 4.

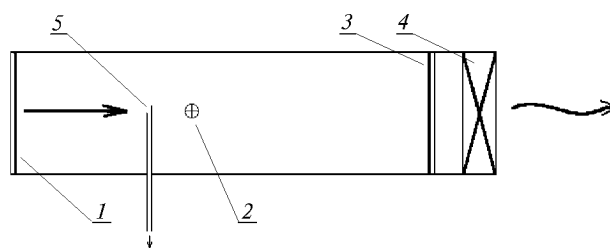


Рис. 4. Схема проточного фотохимического реактора: 1, 3 – передняя и задняя выравнивающие сетки; 2 – ртутная лампа; 4 – вентилятор; 5 – трубка отборника

В качестве источника света использовалась лампа ПРК-2 в стандартном режиме. Забираемый снаружи атмосферный воздух проходил сглаживающую сетку 1 и протяженную часть трубы для получения ламинарного потока. Далее воздух засвечивался ртутной лампой 2 и через сглаживающую сетку 3 выбрасывался наружу вентилятором 3. Отборник 5 находился перед лампой для исключения влияния конвективных потоков от последней. Скорость потока в трубе была около $0,25\text{ м/с}$, длина пути от входной сетки до отборника 50 см, лампа располагалась в 5 см за отборником, эффективная доза облучения соответствовала облучению лампой ПРК в течение $0,2\text{ с}$ с расстояния 5 см. Общая длина реактора 2 м. Расположение приборов исключало повторное попадание облученного воздуха в реактор. В данных условиях на выходе пробоотборника не отмечалось образования аэрозольных частиц детектируемого размера. Массовая концентрация нелетучих продуктов находилась на уровне $30\text{--}50\text{ нг/м}^3$.

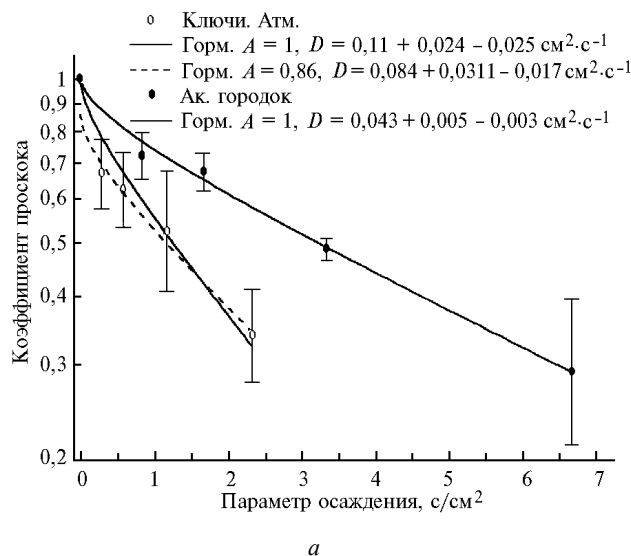
Во всех случаях производились измерения средних значений коэффициента диффузии аэрозолеобразующих веществ. Работа проводилась в дневное время. Для этого воздух на вход туманообразователя подавался через трубки различной длины. Отношение массы аэрозолеобразующих веществ, прошедшей через трубку, к их полной массе позволяло оценить их коэффициент диффузии. В этих опытах использовались медные и полиэтиленовые трубки с внутренним диаметром 8 мм и длиной (l) трубок 0, 10, 20, 40, 80 см. Для уменьшения влияния естественных флуктуаций концентрации опыты проводились длительными сериями в последовательности 0-10-0-20-0-40-0-80-0-10-0-20-0 и т.д. При обработке результатов в подпоследовательности 0- l -0 значение полной концентрации $\bar{C}(0)$, усредненное по двум значениям, использовалось для определения коэффициента проскока $K(l)$:

$$K(l) = C_m(l)/C(0). \quad (2)$$

Заметной разницы в результатах при применении полиэтиленовых и медных трубок отмечено не было.

На рис. 5, а представлены полученные данные в координатах параметра $P = \pi // Q_{\text{Air}}$. Использование этого параметра позволяло отображать на одном графике данные, измеренные на разных расходах воздуха. Черные кружки соответствуют данным, полученным в Академгородке, светлые – данным, полученным в пос. Ключи.

Обработка результатов проводилась в рамках приближения Гормлей–Кеннеди [2]. Коэффициент проскока частиц через круглую трубу при ламинарном течении $G(\mu)$ в этом



приближении зависит от одного параметра $\mu = PD$, D – коэффициент диффузии:

$$G(\mu) = 1 - 2,56(\mu)^{2/3} + 1,2\mu + 0,177(\mu)^{4/3} \text{ при } \mu < 0,03,$$

$$G(\mu) = 0,891 \exp(-3,657\mu) + 0,097 \exp(-22,3\mu) + 0,032 \exp(-57\mu)$$

$$\text{при } \mu \geq 0,03. \quad (3)$$

В общем случае можно записать

$$K(l) = AG(\mu), \quad (4)$$

где A – некий параметр.

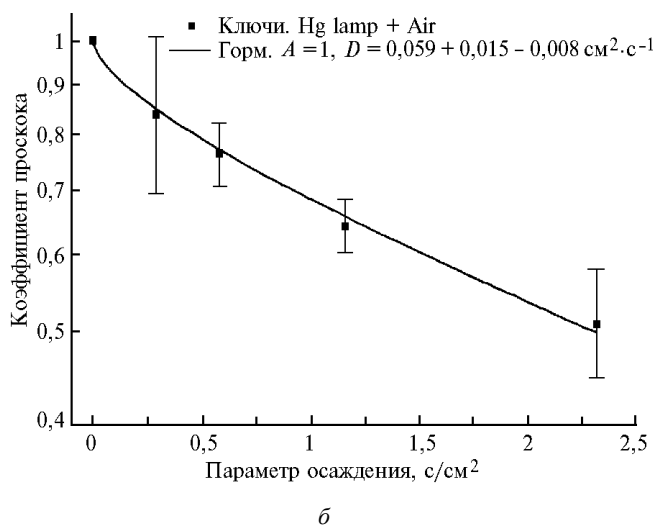


Рис. 5. Зависимость коэффициента проскока от параметра осаждения $\pi // Q_{\text{Air}}$ (Горм. – Гормлей)

Ввиду того что аппроксимирующая кривая в нашем случае обязана проходить через 1 при $l = 0$, $A = 1$ и подбору методом наименьших квадратов подлежит только коэффициент диффузии. Результаты подгонки показаны на рис. 5, а сплошными линиями. Там же указан диапазон, в котором полученные данные можно непротиворечиво описать в рамках среднего коэффициента диффузии. Из полученных данных видно, что коэффициенты диффузии в этих двух случаях сильно отличаются. Коэффициент диффузии $0,043 \text{ см}^2/\text{с}$ указывает на то, что в период наблюдений в приземном слое воздуха институтской зоны Академгородка преобладали, видимо, тяжелые органические соединения и углеродные кластеры [3].

Значительно больший коэффициент диффузии $0,11 \text{ см}^2/\text{с}$ позволяет предположить, что в пос. Ключи основную массу аэрозолеобразующих веществ составляли менее сложные вещества, возможно, сульфаты и нитраты, окислы металлов и т.д. Интересно, что вещества, образующиеся при воздействии на атмосферный воздух излучения ртутной лампы среднего давления, имели средний коэффициент диффузии на уровне $0,059 \text{ см}^2/\text{с}$ и, вероятно, в их составе тоже преобладает тяжелая органика (рис. 5, б).

Обращает на себя внимание то, что данные, полученные в пос. Ключи, проявляют выраженную тенденцию к систематическому отклонению от кривой Гормлей–Кеннеди. Для этого случая была проведена подгонка методом наименьших квадратов с вариацией как коэффициента диффузии, так и параметра A . Соответствующая кривая на рис. 5, а показана

пунктиром. Значение коэффициента диффузии в этом случае составило $0,084 \text{ см}^2/\text{с}$. Численное значение $A = 0,86$ указывает на то, что, возможно, часть веществ (~ 10%), образующих нелетучие примеси в атмосфере, имеет коэффициент диффузии больше $0,14 \text{ см}^2/\text{с}$. Предположительно сюда могут попасть озон, активные частицы, такие как OH , H_2O_2 , NO_2 и т. д. Эти частицы могут формировать нелетучие вещества благодаря жидкофазным реакциям в туманообразователе, а в природе – в каплях туманов и облаков. Большой разброс данных и фрагментарность измерений не позволяют перевести перечисленные предположения в утвердительную форму. Кроме того, оценка времени жизни аэрозолеобразующих веществ, определяемого диффузионным стоком на частицы атмосферного аэрозоля, дает для типичных условий значение ~ 100 с. Следовательно, при скорости ветра 5 м/с частицы, зародившиеся на расстоянии более 0,5 км, погибнут к моменту измерения. Этим, по-видимому, и объясняются большие флуктуации концентрации. Так что вопрос о представительности этих результатов в пространстве и во времени открыт. Необходимо продолжить работу в направлении совершенствования методики, а также лабораторных и полевых исследований.

Заключение

Подводя итог, можно сказать, что методика достаточно чувствительна для определения концентрации аэрозолеобразующих веществ в атмосфере. С другой стороны,

благодаря малому времени жизни таких веществ получаемые данные являются отражением локальных процессов образования этих веществ. В сочетании с малым временем анализа это может дать возможность для изучения процессов аэрозолеобразования, характерных для данной географической точки. Пространственный масштаб влияния ~ 1 км резко снижает число этих процессов по сравнению с таковым в масштабах региона и континента и значительно упрощает задачу.

Наконец, отметим, что методика применима не только к задачам атмосферных исследований. Ее модификации могут быть полезны во многих случаях, когда требуется определить содержание в газе малых концентраций веществ с низкой упругостью паров. Рабочим веществом туманообразователя может быть любое вещество, позволяющее создать туман, удовлетворяющий условиям типа (1). Эти условия могут быть сняты, а чувст-

вительность повышена, если контролируется размер частиц тумана.

Вода является предпочтительным веществом для атмосферных исследований только потому, что в этом случае к системе не добавляется никаких новых реагентов, и в связи с ее нетоксичностью. Замена же воды на вещества других классов может дать дополнительную информацию о процессах перехода газ-частица в атмосфере.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 97-05-64807, и интеграционного гранта СО РАН РП 15000-204 от 02.04.98.

1. *Reischl G.P., Majerowicz A., Ankilov A., Baklanov A., Eremenko S.I., Mavliev R.A.* Comparison of the Novosibirsk automated diffusion battery with Vienna electromobility spectrometer // *J. Aerosol Sci.* 1991. V. 22. P. S325-S331.
2. *Фукс Н.А.* Механика аэрозолей. М.: Изд. АН СССР, 1955.
3. *Справочник химика.* Т. III. Л.: Химия, 1964.

A.N. Ankilov, A.M. Baklanov, A.L. Vlasenko, A.S. Kozlov, S.B. Malyshkin. **Determination of aerosol-forming matter concentration in the atmosphere.**

Fast and sensitive system for determining concentration of aerosol-forming matter in the atmosphere is created. The method allows one to measure low concentration of volatile admixtures up to 1 ng/m³. Single measurement time is 4 minutes. In conjunction with measurement of microphysical properties of atmospheric aerosol the system allows one to estimate the total rate of preaerosol matter formation and obtain its physic-chemical characteristics such as diffusivity. Experimental setup has passed laboratory and outdoor tests.