

А.Н. Анкилов, А.С. Козлов, С.Б. Малышкин

Генератор паров аэрозолеобразующих соединений. Применение для калибровки и в качестве термоконденсационного источника аэрозоля

Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск

Поступила в редакцию 23.05.2007 г.

Разработан простой и оперативный метод калибровки водно-абсорбционной методики для измерения массового содержания паров аэрозолеобразующих соединений в атмосферном воздухе. Для этого нами создан генератор заданной концентрации низколетучих паров широкого класса веществ. Принцип работы генератора основан на введении известного количества насыщенного пара вещества в исследуемый поток воздуха. При помощи генератора показано, что погрешность измерения содержания паров водно-абсорбционным методом не превышает 10% в диапазоне массовых концентраций от 10 до 3000 нг/м³. Показана применимость генератора в качестве термоконденсационного источника аэрозольных наночастиц различного размера.

Введение

Формирование паров аэрозолеобразующих соединений (ПАОС) [1] является лимитирующей и наименее изученной стадией процесса трансформации газ—частица. Аэрозолеобразующие соединения по физическим свойствам занимают промежуточное положение между газовыми предшественниками аэрозоля и аэрозольными частицами. ПАОС могут формироваться либо в результате прямой эмиссии, либо в ходе атмосферных химических реакций. Речь идет о молекулах и молекулярных кластерах низколетучих веществ, еще не осевших на аэрозольные частицы и не скоагулировавших друг с другом до детектируемого размера. ПАОС являются предшественниками атмосферных ядер конденсации. Поглощаясь поверхностью уже присутствующих аэрозольных частиц, они влияют на их оптические, гигроскопические и другие свойства. Таким образом, знание физико-химических свойств аэрозолеобразующих веществ является важным для понимания свойств аэрозольных частиц всего размерного диапазона.

Основная экспериментальная трудность определения концентрации ПАОС обусловлена их значительным абсолютным содержанием и малостью этой величины в сравнении с массой уже сформированного аэрозоля.

В качестве попытки решить эту проблему в ИХКГ СО РАН разработана методика и создана экспериментальная установка для определения суммарной концентрации и коэффициента диффузии аэрозолеобразующих примесей в атмосфере при концентрации вплоть до 1 нг/м³. Метод основан на поглощении ПАОС каплями атмосферной воды, образующимися при резком охлаждении воздуха парами жидкого азота. При этом газообразные вещества с давлением

паров менее 10⁻⁸ мм рт. ст. концентрируются в регистрируемые аэрозольные частицы и естественный процесс конденсации ускоряется примерно в 10 000 раз. Экспериментальная установка, работающая на этом принципе, получила название *капельный концентратор*. Более подробно метод изложен в [2].

Для исследования трансформации газ—частица в атмосфере на современном уровне требуется быстрый, надежный и простой метод калибровки, доступный, в частности, в условиях экспедиции. С этой целью авторами разработан стабилизированный генератор заданной концентрации низколетучих паров аэрозолеобразующих соединений, для работы которого требуются только электропитание и небольшое количество вещества с известной зависимостью упругости пара от температуры.

Однако наибольшее практическое значение имеет возможность использования генератора в качестве стабилизированного термоконденсационного источника аэрозольных частиц [5]. Поэтому процесс трансформации газ—частица при помощи генератора был воспроизведен в лабораторных условиях. В качестве рабочего вещества генератора была использована канифоль, нередко применяемая в исследованиях по оптике аэрозоля. Основная задача заключалась в получении стабильной концентрации частиц регулируемого размера.

Устройство генератора низколетучих паров

Принцип работы генератора основан на введении известного количества насыщенного пара в исследуемый поток воздуха. Блок-схема генератора представлена на рис. 1.

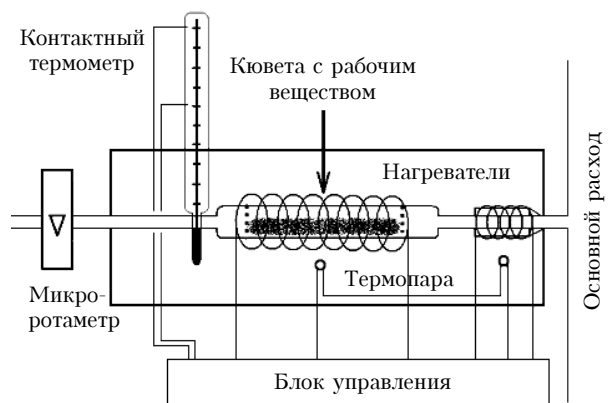


Рис. 1. Схема генератора паров аэрозолеобразующих соединений

Генератор состоит из теплоизолированной 2-кг медной гильзы, обеспечивающей стабильность теплового режима. Внутри гильзы расположена кварцевая кювета объемом 220 см³, в которую помещены вещество — источник паров и сопло, обеспечивающее ввод паров вещества в калибровочный воздух. Сопло и кювета снабжены нихромовыми нагревателями. Температура кюветы (20–300 ± 2) °С задается контактным термометром, коммутирующим цепь нагревателя. Температура сопла, для исключения конденсации вещества внутри генератора, поддерживается равной температуре кюветы при помощи дифференциальной термопары и электронного блока управления.

В ходе работы очищенный аэрозольным фильтром воздух расходом 10–200 см³/мин через микро-ротаметр попадает в нагретую кювету с рабочим веществом. При этом воздух расширяется, давление паров рабочего вещества достигает состояния насыщения (для температуры кюветы), далее смесь через сопло попадает в основной поток, используемый для калибровки.

Подбор рабочего вещества генератора

Основным критерием выбора рабочего вещества для калибровки являются его физические свойства. В нормальных условиях давление его паров не должно превышать пороговое для водно-абсорбционного метода — 10⁻⁸ мм рт. ст. При этом его содержание в воздухе на выходе генератора должно быть не менее 1 нг/м³, что также определяется чувствительностью методики. Вещество не должно испытывать фазовых и химических превращений в температурном диапазоне генератора. Кроме того, необходимо располагать надежными, непротиворечивыми справочными данными по зависимости давления паров вещества от температуры.

Из доступных нам на момент калибровки субстанций указанным критериям отвечал селен (Реахим, ч.д.а., гранулы). Расхождения литературных данных по плотности паров [3, 4] в диапазоне температур 300–500 К не превышают 2%. В нормальных условиях (293 К) справочное давление паров — 0,2 · 10⁻¹² мм рт. ст., плотность паров — 0,0029 нг/м³.

Генератор паров аэрозолеобразующих соединений. Применение для калибровки...

Такие характеристики обеспечивали нерегистрируемое содержание селена на выходе генератора при комнатной температуре кюветы и давали возможность проверки аэрозольной чистоты эксперимента.

Кроме того, селен проявляет гидрофобные свойства. Использование его в качестве рабочего вещества для калибровки водно-абсорбционной методики позволяет разрешить вызывающий постоянные дискуссии вопрос о влиянии макрофизических свойств вещества по отношению к воде на результаты измерений.

Определение точности водно-абсорбционного метода

Схема процесса калибровки представлена на рис. 2. Очищенный от аэрозольных частиц воздух, насыщаясь парами селена в генераторе, разбавляется до общего расхода в 10 л/мин и попадает в капельный концентратор. Концентрация и дисперсный состав сформировавшихся в концентраторе аэрозольных частиц определялись диффузионным спектрометром аэрозоля (ДСА). При высоких счетных концентрациях образующегося аэрозоля на входе ДСА дополнительно устанавливался 20-кратный разбавитель капиллярного типа.

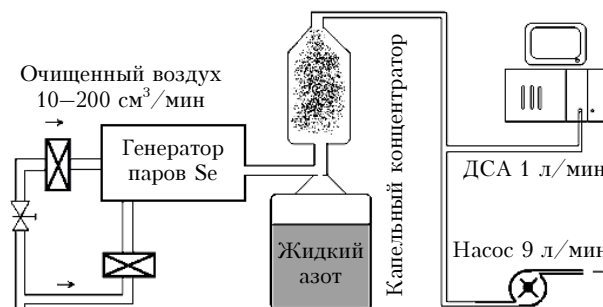


Рис. 2. Схема калибровки водно-абсорбционного метода при помощи генератора ПАОС

При такой постановке эксперимента массовая концентрация паров селена, с одной стороны, может быть вычислена по достоверным справочным данным, с другой — по измерению объема аэрозоля, сформированного из него в капельном концентраторе. В этом и состоит суть процесса калибровки.

Плотность паров селена M_{lit} в кювете генератора, исходя из табулированных справочных значений, рассчитывалась по формуле

$$M_{lit} = e^{(A-B/T)}. \quad (1)$$

Здесь A , B — справочные константы температурной зависимости давления паров Se; T — абсолютная температура.

Плотность паров селена M_{fact} в кювете генератора, исходя из концентрации и среднесчетного размера селенового аэрозоля, измеренных ДСА на выходе капельного концентратора, с учетом температурного расширения и разбавления, рассчитывалась по формуле

$$M_{fact} = \frac{\pi d^3}{6} N \frac{Q}{q} \rho_e \frac{T_0}{T}, \quad (2)$$

где d – среднесчетный размер аэрозольных частиц; N – счетная концентрация частиц; Q и q – общий расход воздуха и расход через генератор; ρ – плотность селена; ϵ – коэффициент разбавления на входе ДСА; T_0 – комнатная температура; T – температура кюветы генератора.

Сопоставление справочной и измеренной температурных зависимостей плотности паров селена представлено на рис. 3.

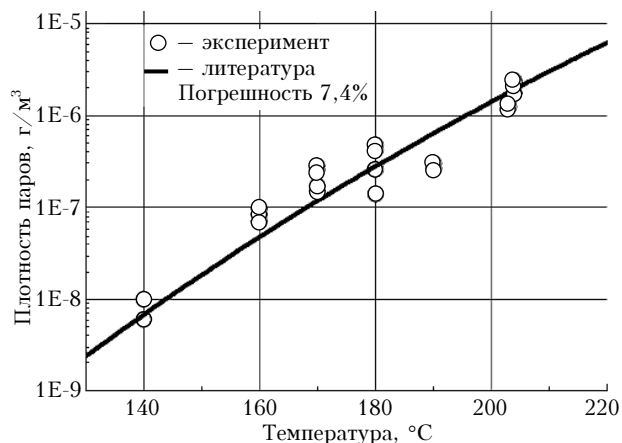


Рис. 3. Сопоставление справочной и измеренной температурных зависимостей плотности паров селена [рассчитано по формулам (1) и (2)]

Температура кюветы генератора в экспериментах варьировалась от 140 до 204 °C, при этом массовая концентрация паров селена изменялась от 10 нг до 3 мкг в 1 м³ воздуха. Всего было проведено около 40 измерений при различных температурах. Различие средних экспериментальных значений от литературной зависимости не превысило 8%.

Дополнительно следует отметить, что перед каждым экспериментом проверялась аэрозольная чистота всей установки. При выключенном нагревателе кюветы генератора формирование частиц не регистрировалось. Среднеквадратические флуктуации массовой концентрации паров селена за получасовую серию измерений при фиксированной температуре кюветы не превышали 5%-го среднего значения. Изменения проводились на линейном участке зависимости массовой концентрации паров от расхода через генератор, что обеспечивало уверенность в том, что давление пара в кювете соответствует насыщенному.

Применение генератора в качестве источника аэрозольных частиц

Область применения созданного нами генератора низколетучих паров не ограничивается калибровкой водно-абсорбционного метода. Наибольшую практическую значимость представляет возможность использования генератора в качестве стабилизированного термоконденсационного источника аэрозольных частиц различного размера. Для проверки такой возможности на выходе генератора устанавливались цилиндрические колбы различного объема (так назы-

ваемая регулируемая линия задержки), в которых происходила естественная конденсация рабочего вещества. В качестве детектора размера и концентрации частиц, сформировавшихся из паров за время задержки, использовался диффузионный спектрометр аэрозолей. Таким образом, была обеспечена возможность воспользоваться двумя регулируемыми параметрами – температурой кюветы генератора (мощность источника пара) и временем, отпущенным на конденсацию пара (время задержки). Повышение мощности источника ведет к увеличению скорости конденсации, а удлинение времени задержки – к более полной конверсии паров в частицы.

В качестве рабочего вещества генератора был выбран часто используемый в аэрозольной оптике тест-объект – канифоль. К сожалению, при таком выборе объекта природный разброс физических параметров не позволяет априорно судить о точном количестве вещества, исходящего в виде пара, тем не менее конструкция генератора обеспечивает стабильные параметры получаемых аэрозольных частиц. На рис. 4 представлены нормированные распределения по размерам частиц канифоли, образующихся при различных мощностях источника пара и временах конденсационной задержки.

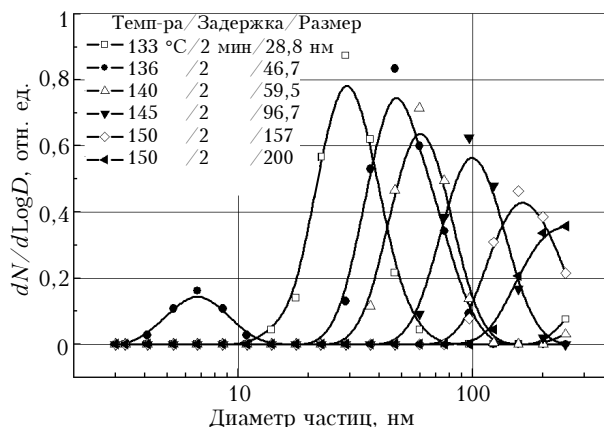


Рис. 4. Нормированные распределения по размерам частиц канифоли, образующихся при различных мощностях источника пара и временах конденсационной задержки

Таким образом, при помощи генератора удалось стабильно получать частицы канифоли средним размером от 30 до 200 нм с массовой концентрацией порядка 1 мкг/м³. При этом среднеквадратическое отклонение счетной концентрации частиц в течение получасовой серии измерений не превышало 8,4%.

Заключение

Разработан генератор низколетучих паров широкого класса веществ. Принцип работы генератора основан на введении известного количества насыщенного пара в используемый поток воздуха. При помощи генератора определена погрешность измерения содержания паров водно-абсорбционным методом, которая составила менее 10% в диапазоне массовых концентраций от 10 до 3000 нг/м³. Применение

генератора в качестве стабилизированного термоконденсационного источника аэрозольных частиц позволило получить частицы канифоли со средним размером от 30 до 200 нм и массовой концентрацией около 1 мкг/м³.

1. Розенберг Г.В. Кинетическая модель обезвоженного тонкодисперсного аэрозоля тропосферы // Изв. АН СССР. Сер. Физ. атмосфер. и океана. 1983. Т. 19. № 3. С. 56–59.

2. Анкилов А.Н., Бакланов А.М., Власенко А.Л., Козлов А.С., Малышкин С.Б. Определение концентрации аэрозолеобразующих веществ в атмосфере // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13. № 6–7. С. 644–647.

3. Свойства элементов. Ч. 1. М.: Металлургия, 1976. 600 с.

4. Справочник химика. Т. I. Л.: Химия, 1966. 1072 с.

5. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 351 с.

A.N. Ankilov, A.S. Kozlov, S.B. Malyshekin. The generator of vapors of aerosol-forming compounds. Application to calibration and as an aerosol thermocondensation source.

A new, simple and fast method for calibration of water-absorbing technique for measurement of low-volatile PreAerosol Compounds (PreAC) mass concentration in the air is developed. The method is realized in generator of certain concentration of low-volatile vapors of wide class of substances. The principle of generation is based on insertion of a known amount of the saturated vapor of a substance into the clean air flow. As is shown by means of the generator, the uncertainty of the vapor content measured by the water-absorbing technique is found less than 10% in the range mass concentrations from 10 up to 3000 ng/m³. Application of the generator as thermal-condensation source of aerosol nanoparticles is also presented.