

УДК 541.395

## МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МОНИТОРИНГА АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

В.А. Загайнов<sup>1</sup>, П.В. Зубков<sup>2</sup>,  
В.В. Максименко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова

<sup>2</sup> Государственный университет по землеустройству

Представлены работы по мониторингу атмосферных аэрозолей и анализ полученных данных. Предложены методы обработки данных и учёта особенностей аэродисперсной составляющей и орографии исследуемой местности.

**Ключевые слова:** экологический мониторинг, атмосферные аэрозоли.

Аэрозольные частицы атмосферы представляют собой существенный фактор воздействия на погоду, климат, оптические свойства атмосферы [1–3]. При этом следует учитывать, что концентрация аэрозольных частиц на десятки порядков меньше, чем концентрация молекул воздуха. Кроме этого, аэрозольные частицы атмосферы обладают большой удельной поверхностью, поэтому конечная фаза всех атмосферных загрязнений – это аэрозольное или дисперсное состояние. В силу этого контроль концентрации и дисперсного состава частиц в атмосфере даёт возможность получать информацию о возможных загрязнениях в атмосфере. Всё это делает измерения атмосферных аэрозолей особенно актуальными, а поэтому к ним предъявляются метрологические требования. В то же время эти измерения имеют свои особенности. К ним относятся: (1) ограниченность чувствительности измерительных приборов – лучшие современные спектрометры начинают регистрировать частицы с размера 1–3 нм, хотя частиц меньшего размера в этот момент может быть гораздо больше в атмосфере; (2) время отбора проб у самых совершенных приборов составляет минуты. За это время ветровой перенос перемещает воздушные массы на сотни метров, в силу этого происходит автоматическое усреднение измерений, и, если суще-

## METROLOGICAL ASPECTS OF ATMOSPHERIC AEROSOL MONITORING

V.A. ZAGAYNOV, P.V. ZUBKOV,  
V.V. MAKSIMENKO

The investigations related to atmospheric aerosol monitoring and analysis of obtained experimental dates are presented. Proposed methods allow to take into account the orography of concrete area.

**KEYWORDS:** ecological monitoring, atmospheric aerosols.

ствуют пространственные неоднородности, то они усредняются. (3) Сама аэродисперсная система нестационарная, поэтому при высоких концентрациях происходят искажения как концентрации, так и распределения по размерам. Единственный выход из создавшейся ситуации – это сопровождать измерения дисперсного состава и концентрации модельными расчётами, которые в состоянии восстановить истинный состав аэрозольной системы [4, 5]. Такой подход продиктован также тем, что в атмосфере наряду с естественными процессами, связанными с определёнными закономерностями суточного хода [6, 7], имеются случайные процессы, которые имеют чисто стохастический характер, и они должны быть разделены анализом полученных данных [5].

Для проведения измерений в атмосфере в широком диапазоне размеров и концентраций используются в основном две системы: (1) анализаторы электрической подвижности и (2) диффузионные аэрозольные спектрометры. Обе эти системы обладают своими преимуществами и недостатками, которые обсудим ниже. Для того, чтобы можно было относиться с доверием к измерениям, выполняемым этими системами, были проведены сличения при измерении одних и тех же аэрозольных сред этими приборами [8, 9]. Эти

совместные измерения показали, что, несмотря на то, что эти системы основаны на различных физических принципах [10, 11], результаты измерений различаются, как правило, не более, чем на 10%.

Ниже приведена предыстория диффузионного динамического метода, сравнительные характеристики измерительных систем, результаты их измерений, методы моделирования изменений, которые происходят в аэрозольных системах и сопоставления их с данными измерений.

#### ДИФФУЗИОННЫЙ ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО РАЗМЕРАМ ЧАСТИЦ

Началом применения диффузионных методов для измерения спектра размеров частиц можно считать работы Гормлея и Кеннеди [12], в которых они предложили использовать измерения осаждения частиц в цилиндрических каналах для определения размеров этих частиц. Преимущество такого подхода состояло в том, что экспериментальные данные сопоставлялись с точными аналитическими решениями. Однако с практической точки зрения такой метод был неудобен, поскольку приходилось использовать достаточно длинные цилиндрические каналы. Этот подход удалось усовершенствовать после использования работ Кирша [13], где излагалась теория веерных фильтров, и работ Ченга и Йеха [10, 14], в которых исследовались диффузионные батареи сетчатого типа. Эти диффузионные батареи оказались гораздо более удобными для практического использования. Однако, этот метод давал информацию только о среднем размере аэрозольных частиц. Для получения более полной информации необходимо решать интегральное уравнение, преобразующее распределение по размерам частиц  $f(r)$  в проскоки через диффузионные батареи сетчатого типа [10, 15]

$$P(n) = \int_0^{\infty} e^{-AnPe^{-\frac{2}{3}r}} f(r) dr \quad (1)$$

здесь  $A = 4.52$  – эмпирическая константа,  $n$ -число секток в диффузионной батарее,

$$Pe = \frac{2r_0v}{D} \quad \text{– число Пекле,}$$

$r_0$  – радиус канала диффузионных батарей,  
 $v$  – скорость потока воздуха с аэрозольными частицами,  
 $D$  – коэффициент диффузии частиц.

Если распределение по размерам  $f(r)$  представить как функцию числа Пекле  $x = Pe^{-\frac{2}{3}r}$ , то уравнение (1) существенно упрощается, и, если распределение по размерам аппроксимировать гамма распределением

$$\varphi(x) = \frac{\lambda^\gamma}{\Gamma(\gamma)} e^{-\lambda x} x^{\gamma-1} \quad (2)$$

то уравнение (1) допускает интегрирование. При этом интегральное уравнение превращается в обычное нелинейное алгебраическое:

$$P(n) = \left(1 + \frac{An}{\lambda}\right)^\gamma \quad (3)$$

где  $\gamma$  и  $\lambda$  – параметры гамма распределения (2). Основное достижение такого подхода – задача становится устойчивой к экспериментальным погрешностям в отличие от интегрального уравнения (1). Исследование устойчивости воспроизведения параметров распределения по размерам из измерений проскоков через диффузионные батареи сетчатого типа показали, что в пределах ошибок до 5% достаточно хорошо воспроизводятся как ширина распределения, так и средний размер измеряемых частиц. При экспериментальных погрешностях до 10% удовлетворительно воспроизводятся средние размеры частиц, а для ширины распределения возникают существенные отклонения от точного значения [15].

Кроме этого, для измерения параметров распределения по размерам в атмосферных условиях широко используются анализаторы электрической подвижности [16], однако для работы этих приборов необходим источник ионов, чаще всего применяются источники радиоактивного излучения, а также в области самых малых частиц эффективность регистрации частиц мала. Вследствие этого для регистрации малых частиц необходимы специальные средства [17]. Более подробную информацию о сравнении измерительных систем можно найти в обзоре [18].

Как было указано выше, чувствительность приборов ограничена, поэтому на границе – в области размеров 2–3 нм – эффективность регистрации ниже единицы. Более того, могут возникнуть ситуации, когда незарегистрированных частиц будет много больше, чем те, которые измерены. Для оценки таких ситуаций необходимы соответствующие оценки и дополнительные эксперименты.

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ И ТРАНСФОРМАЦИИ АЭРОЗОЛЬНОЙ СИСТЕМЫ В АТМОСФЕРЕ

Поскольку аэрозольная система нестационарная, то она изменяется со временем в зависимости от того, какие процессы в ней происходят. При столкновении частиц они могут объединяться, происходит коагуляция, конденсация, испаряться и т.д. Для оценки измерения распределения по размерам и концентраций

частиц необходимо решать соответствующие кинетические уравнения:

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{g-1} K(g-n, n) c_{g-n} c_n - c_g \sum_{n=1}^G K(g, n) c_n \quad (3)$$

где:  $K(g, n)$  – частота столкновений между частицами, содержащими  $g$  и  $n$  мономеров, а  $G$  – максимальный размер частиц в системе [19]. Поскольку это уравнение с математической точки зрения достаточно сложное, то аналитическое решение для него найдено для ограниченного класса вероятностей столкновения частиц  $K(g, n)$  [20]. При этом, для того, чтобы можно было продвинуться по шкале размеров – от 1 нм до 10 мкм, эта шкала была выбрана в логарифмическом масштабе. Здесь учитывалось, что с увеличением размера концентрация частиц уменьшается, поэтому такой подход оправдан. Однако наиболее интересные эффекты происходят при образовании критического зародыша – размера частицы, которая состоит из 10–100 молекул пара мономера, поэтому уравнения, соответствующие этому диапазону размеров, следует решать в линейной шкале размеров [21]. Поэтому для того, чтобы учесть все эти эффекты, необходимо из двух этих моделей создать комплексную модель, тогда при охвате всего измеряемого диапазона размеров частиц можно будет включить особенности, связанные с самыми начальными фазами возникновения дисперсной системы. Когда были получены первые результаты расчёта по этим моделям, удалось обнаружить новые эффекты нуклеации и коагуляции, которые невозможно было предсказать без численных расчётов [21]. В первую очередь это касается периодических изменений параметров аэрозольной системы, которые были в своё время обнаружены экспериментально [22].

Примером такого сопоставления между модельными расчётами и непосредственными измерениями могут служить исследования, которые были произведены в регионе Байкала (рис. 1).

Из этого сопоставления видно, что измеренные концентрации превышают расчётные, По-видимому, это обусловлено именно тем, о чём было упомянуто ранее – не были учтены концентрации частиц, которые на самом деле существуют, но не были учтены, поскольку находятся за пределами чувствительности приборов. Кроме этого, необходимо помнить о том, что показания приборов существенно флуктуируют из-за стохастического характера концентраций и спектра размеров в атмосфере, поэтому, прежде чем сопоставлять их с расчётами, их необходимо обработать, чтобы выделить и случайные, закономерные процессы [5]. В этом случае сопоставление будет корректным.

Из всего вышеизложенного ясно, что:

1. Измерения параметров аэрозольной составляющей атмосферы исключительно актуальны и необходимы, поскольку это позволит в режиме реального времени контролировать состояние атмосферы и своевременно реагировать на изменения ситуации.
2. Все измерения должны быть проанализированы также в режиме реального времени, для этого необходимо применять методы моделирования образования и эволюции аэрозольных частиц в атмосфере. Это позволит получить более полную и корректную информацию
3. Измерения должны обладать метрологическим обеспечением. Для этого необходимо эти измерения откалибровать на эталонах, а также производить сличения измерений с измерительными системами, которые основаны на других физических принципах. С этой целью диффузионный аэрозольный спектрометр был использован для измерений совместно с измерителем электрической подвижности фирмы TSI. Для этого были проведены исследования в Парижском университете, в штаб-квартире TSI в Аахене (Германия), в институте Фраунгофера, Ганновер, (Германия).

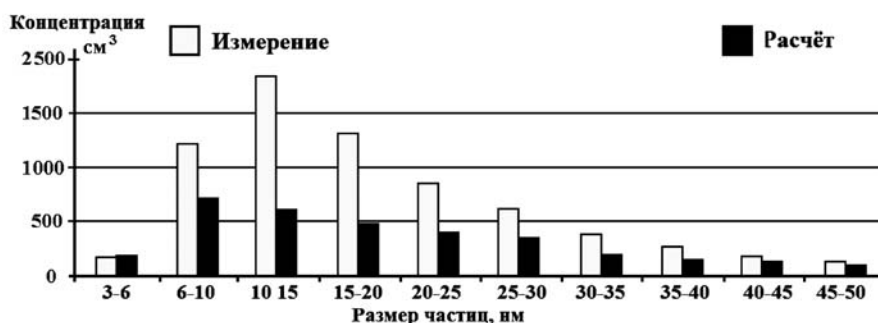


РИС. 1.

Пример сопоставления измеренных данных и теоретических расчётов для региона Байкала (вблизи посёлка Листвянка)

ЛИТЕРАТУРА

1. ФУКС Н.А. Механика аэрозолей, 1955. 184 с.
2. SEINFELD J.H., PANDIS S.N. Atmospheric Chemistry and Physics 19976 John Wiley and Sons Inc, p. 1326.
3. FRIEDLANDER S.R., Smoke, Dust, and Haze, 2000, Oxford University Press. 407 p.
4. АЛОЯН А.Е., ЗАГАЙНОВ В.А., ЛУШНИКОВ А.А., Перенос трансформирующегося аэрозоля, Изв. АН СССР, сер.ФАО, 1991, Т. 27, № 11, С. 1232–1240.
5. TIMASHEV S. F., ZAGAYNOV V. A., LUSHNIKOV A. A. et al, Flicker Noise Spectroscopy in an Analysis of the Dynamics of Atmospheric Aerosol, Russian Journal of Physical Chemistry A, 2008, Vol. 82, N. 10, P. 1756–1768.
6. ЖУЛАНОВ Ю.В., ЗАГАЙНОВ В.А., ЛУШНИКОВ А.А., Высокодисперсный и субмикронный аэрозоль аридной зоны, Изв. АН СССР, сер.ФАО, 1986, Т. 22, № 5, С. 488–495.
7. DAL MASO, SOGACHEVA L., VLASOV A. et al., Aerosol Particle Formation Events at Two Siberian Stations, C.D. O'Dowd and P.E.Wagner (eds.), Nucleation and Atmospheric Aerosols, 2007, Springer, 840-844.
8. ANKILOV A., BAKLANOV A., COLHOUN M. et al., Intercomparison of number concentration measurements by various aerosol particle counter Atmospheric Research, 2002, Vol. 62, N. 3-4, P. 177–208.
9. ANKILVO A., BAKLANOV A., COLHOUN M. et al., Particle size dependent response of aerosol counter. Atmospheric Research, 2002, Vol. 62, N. 3-4, P. 177–209.
10. CHENG Y.S., YEH H.C. Theory of a screen-type diffusion battery, J.Aerosol Sci., 1980, Vol. 11, P. 313–320.
11. WINKLMAYR W., REISCHL G.P., LINDNER A.O. et al., New mobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm., J. Aerosol Sci., 1991, Vol. 22, N. 3, P. 289–296.
12. GORMLEY P.G., KENNEDY M., Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube, Proc. Royal Irish Acad. Vol. 52A, p.163, 1949.
13. KIRSCH, A.A. AND STECHKINA, I.B. Fundamentals of Aerosol Science (Edited by Show, D.T.) Chap.4, p. 165, Wiley, New York, 1978.
14. YEH H.C., CHENG Y.S., ORMAN M.M. Evaluation of various types of wire screens as diffusion battery cells. J. Colloid Interface Sci., Vol. 86, N.1, 12–16, 1982.
15. ЗАГАЙНОВ В.А. Диффузионный спектрометр для диагностики наночастиц в газовой фазе, Нанотехника, 1, 141–146, 2006.
16. MIRME A., KIKAS U., TAMM E. Time-size structure of atmospheric aerosol, Lecture Notes in Physics, N.309, P. 55–59, 1988.
17. JIANG J., ATTOUI M., HEIM M. et al., Transfer Functions and Penetrations of Five Differential Mobility Analyzers for Sub-2 nm Particle Classification, Aerosol Science and Technology, 45: 480–492, 2011.
18. KNUTSON EARL O. History of Diffusion Batteries in Aerosol Measurements, Aerosol Science and Technology, Vol. 31, P. 83–128, 1999.
19. ZAGAYNOV V.A., LUSHNIKOV A.A. Modelling of coagulating processes in the atmosphere, Lecture Notes Physics, Pergamon Press, P. 93–96, 1988.
20. ВОЛОЩУК В.М. Кинетическая теория коагуляции. Л., Гидрометеоиздат, 1984. 284 с.
21. ZAGAYNOV V. A., LUSHNIKOV A. A., BAKHTYREVA M. S. ET AL. Periodic Regimes in the Source-Enhanced Condensing Aerodisperse System, Doklady Earth Sciences, 2007, Vol. 414, N. 4, P. 570–573.
22. MARVIN D.C., REISS H. Cloud chamber study of the gas phase photo-oxidation of sulfur dioxide, J. Chem. Phys., 1978, 69, 1893.

**Загайнов Валерий Анатольевич**,  
д.ф.-м.н., заведующий лаборатории физико-химического  
института имени Л.Я. Карпова (ФГУП «НИФХИ»)

☎ 105064, Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6,  
тел.: +7 (495) 917-32-57, факс: +7(495) 917-24-90

**Зубков Павел Валерьевич**,  
доцент кафедры высшей математики и физики Государ-  
ственного университета по землеустройству (ГУЗ)

☎ 105064, г. Москва, ул. Казакова, д. 15,  
тел.: +7 (499) 261-73-39, e-mail: ZubkovPV@mpei.ru

**Максименко Владимир Викторович**,  
к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник физико-химического  
института имени Л.Я. Карпова (ФГУП «НИФХИ»)

☎ 105064, Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6,  
тел.: +7 (495) 917-32-57, факс: +7 (495) 917-24-90