

Primer kombinovanja raspodela atmosferskih aerosola po veličinama dobijenih metodom merenja električne pokretljivosti i optičkom metodom

Miloš Davidović, Milena Davidović, Sonja Dmitrašinović, Milesa Srećković, Milena Jovašević-Stojanović

Apstrakt—Atmosferski aerosoli u urbanim sredinama se sastoje od čestica različitih dijametara, koje mogu imati veličinu od par nanometara do par mikrometara. Stoga je za merenje koncentracije aerosola često neophodno koristiti više instrumenata, sa principijelno različitim metodama merenja. U ovom radu su korišćene metode zasnovane na merenju električne pokretljivosti čestica, za opseg dijametara od 10nm do 420nm, i merenju ekvivalentnog optičkog dijametara, za opseg dijametara od 300nm do 10um. Kao glavni rezultat, prikazani su primeri kombinovanja spektara veličina čestica koji su dobijeni pomoću ove dve komplementarne metode merenja. U procesu kombinovanja spektara veličina čestica moguće je modifikovati raspodelu dobijenu optičkim merenjima traženjem optimalne vrednosti indeksa prelamanja čestica tako da se dobije što bolje slaganje sa raspodelom dobijenom merenjem električne pokretljivosti. Kao ulazni podaci su korišćeni rezultati merenja iz kampanje mobilnog monitoringa u Novom Sadu 2022.

Ključne reči — električna mobilnost; ekvivalentni optički dijametar; Mijevo rasejanje; log normalna raspodela.

I. UVOD

Raspodela čestica po veličinama je jedan od ključnih parametara za određivanje rizika koje mogu nositi po zdravlje, i ovo je utvrđeno u velikom broju studija koje se bave zdravljem ljudi. Videti npr. [1] gde se opisuje mogućnost nanošenja nanočestica u pluća, njihovog jakog upalnog potencijala i prenošenja dalje u organizam, a takođe i njihova pojačana biološka aktivnost usled velike površine u odnosu na

Miloš Davidović – Institut za nuklearne nauke "Vinča", Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerzitet u Beogradu, Mike Petrovića Alasa br. 12-14, Beograd - Vinča, 11351 Beograd (e-mail: davidovic@vin.bg.ac.rs).

Milena Davidović – Građevinski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Bulevar Kralja Aleksandra 73, 11020 Beograd, Srbija (e-mail: milena@grf.bg.ac.rs).

Sonja Dmitrašinović – Fakultet tehničkih nauka u Novom Sadu, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 6, 21102 Novi Sad (e-mail: dmitrasinovic@uns.ac.rs).

Milesa Srećković – Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu, Bulevar Kralja Aleksandra 73, 11020 Beograd, Srbija (e-mail: esreckov@etf.bg.ac.rs).

Milena Jovašević-Stojanović – Institut za nuklearne nauke "Vinča", Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerzitet u Beogradu, Mike Petrovića Alasa br. 12-14, Beograd - Vinča, 11351 Beograd (e-mail: mjovst@vin.bg.ac.rs).

masu [2]. Takođe, veličina čestice predstavlja važan parametar koji opisuje česticu aerosola budući da od veličine zavise koeficijenti rasejanja i apsorpcije, sposobnost da čestica veže vodu i dr. što je bitno za karakterizaciju atmosferskih procesa. Usled toga je najčešće i ujedno najznačajnije merenje koje se vrši na aerosolima određivanje raspodele broja čestica po njihovoj veličini.

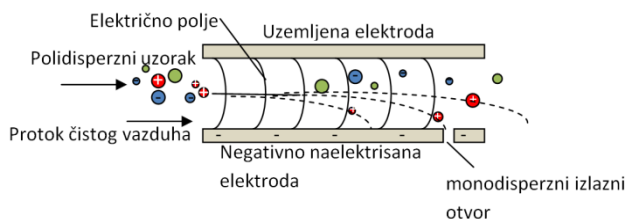
Sa druge strane, utvrđivanje ove raspodele u nekoj urbanoj sredini nije jednostavan zadatak. Regulatorne mreže za monitoring aerozagađenja često daju informaciju koja je niske vremenske rezolucije, a često postoji i problem malog broja mernih stanica u ovim mrežama. Stoga se ovakvi javno dostupni podaci, moraju dopunjavati kroz dodatne kampanje merenja aerozagađenja.

Za merenje i karakterizaciju čestičnog zagađenja, koje se za aerosole uopšte, i naravno aerosole u urbanim sredinama, sastoji od čestica različitih dijametara, u veoma širokom opsegu dijametara čestica (od par nanometara do 10 um) koristi se obično više instrumenata, pa se njihovi spektri (izmerene raspodele veličina čestica) kombinuju. Neophodnost korišćenja više instrumenata, sa principijelno različitim metodama merenja, proističe iz nemogućnosti pokrivanja celokupnog relevantnog opsega sa samo jednom metodom, npr. optička metoda se ne može koristiti za najmanje nanometarske čestice. Stoga se za ovakva sveobuhvatna merenja i karakterizaciju aerosola koriste i kombinuju metode zasnovane na različitim fizičkim principima kao što su optičke metode, metode zasnovane na merenjima električne pokretljivosti, metode zasnovane na posmatranju uzorkovanog aerosola pomoću mikroskopa, metode zasnovane na merenju aerodinamičkog prečnika čestica i druge. Budući da zbog različitog principa merenja navedene metode imaju drastično različite vremenske rezolucije (od merenja u realnom vremenu do metoda koje podrazumevaju uzorkovanje i naknadnu laboratorijsku analizu) i pokrivaju različite opsege veličina čestica, a da je cilj kampanja merenja koje smo izvršili bila karakterizacija urbanih aerosola u realnom vremenu u ovom radu se kombinuju metoda zasnovana na merenju električne pokretljivosti za opseg dijametara od 10nm do 420nm i metoda zasnovana na merenju intenziteta rasejane svetlosti tj. optičkim merenjima za opseg dijametara od 300nm do 10um,

koje omogućavaju visoku vremensku rezoluciju. Teorijska osnova optičke metode je teorija Mijevog rasejanja.

Za analizirane primere kombinovanja spektara će biti korišćeni rezultati merenja iz kampanje mobilnog monitoringa u Novom Sadu 2022.

II. FIZIČKE OSNOVE I PRINCIPI RADA KORIŠĆENIH MERNIH INSTRUMENTATA



Sl. 1. Princip odabira čestica na osnovu njihove električne pokretljivosti. Šematski detalj radnjalnog diferencijalnog analizatora pokretljivosti (engl. radial differential mobility analyzer RDMA)

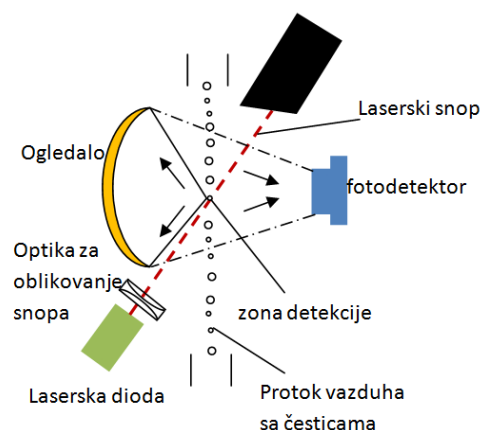
U ovoj sekciji ćemo ukratko prikazati fizičke osnove i principe rada dva korišćena instrumenta za merenje čestičnog zagađenja. Prvi korišćeni instrument, TSI Nanoscan SMPS 3910, razlikuje čestice po njihovoj električnoj pokretljivosti. Na taj način uređaj može da diskriminiše čestice dijametara od 10nm do 420nm u 13 kanala. Za tu svrhu se koristi deo uređaja koji je šematski prikazan na Sl. 1. U sklopu uređaja veličina čestice se procenjuje pomoću radnjalnog diferencijalnog analizatora pokretljivosti, koji je zbog kompaktnosti pogodan za korišćenje u prenosivom instrumentu. Čist vazduh bez čestica ulazi u kružni kanal sa donje spoljne ivice RDMAa prethodno je tretiran kako bi se postiglo laminarno strujanje. Sa gornje strane se takođe tangencijalno uvodi vazduh sa česticama različite veličine (uzorkovani polidisperzni aerosol). Gornja elektroda RDMA je uzemljena, a donja elektroda priključena na negativan napon, tako da se između elektroda stvara električno polje. Na pozitivno naelektrisane čestice deluje električna sila usled koje se kreću ka negativnoj elektrodi. Na čestice deluje i Stoksova sila otpora vazduha. Kroz izlazni otvor na katodi za određenu vrednost primenjenog napona prolaze aerosoli klasifikovani po električnoj pokretljivosti (a time i po veličini) i dalje idu ka brojaču čestica. Preostali vazduh i čestice vraćaju se da cirkulišu u uređaju optimizujući laminarnost strujanja. Jednačina kretanja čestice pod dejstvom električnog polja i Stoksove sile otpora, a koja je suspendovana u vazduhu koji struji brzinom \vec{u} , je data sa

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{3\pi\mu D_p}{c} (\vec{u} - \vec{v}) + q\vec{E} \quad (1)$$

gde je m masa čestice, \vec{v} njena brzina, D_p je dijametar čestice, μ koeficijent viskoznosti vazduha, C korekcionni slip faktor, q naelektrisanje čestice, i \vec{E} jačina električnog polja. Terminalna brzina u pravcu električnog polja čestice se postiže veoma brzo, u momentu kada je rezultatna sila jednaka nuli i data je sa

$$\frac{3\pi\mu D_p}{c} v_e = qE \quad (2)$$

Na osnovu jednačine (2) moguće je napisati izraz za električnu mobilnost kao $\vec{v}_e = B_e \vec{E}$ gde je $B_e = \frac{cq}{3\pi\mu D_p}$.



Sl. 2. Princip odabira čestica na osnovu njihovih optičkih svojstava. Šematski detalj optičke komore u kojoj se laserom obasjavaju uzorkovane čestice.

Drugi korišćeni instrument, TSI OPS 3330, razlikuje čestice po njihovim optičkim svojstvima. Na taj način uređaj može da diskriminiše čestice dijametara od 300nm do 10um u 16 kanala. Princip rada je sledeći. Čestice obuhvaćene i vođene strujanjem čistog vazduha nailaze u malu zonu detekcije koja je obasjana laserskom svetlošću. Sistem je konstruisan tako da se u zoni detekcije ne nalazi više od jedne čestice istovremeno, osim u slučaju veoma visokih koncentracija čestica, pri čemu dolazi do greške koincidencije. Laserska svetlost rasejava se na pojedinačnim česticama i nakon refleksije od zakrivljenog ogledala dolazi do fotodetektora. Veličina čestice se određuje poređenjem izmerenog intenziteta na fotodetektoru i standardne kalibracione krive dobijene merenjima izvršenim sa skupom uniformnih čestica poznatog dijametra i indeksa prelamanja. U optičkim meračima ovog tipa seza kalibraciju najčešće koriste bele polistiren lateks čestice. Teorijske kalibracione krive izračunavaju se korišćenjem Mijevog teorije rasejanja na sfernim česticama. Ključni parametri koji određuju rasejanje i apsorpciju svetlosti na čestici su talasna dužina upadne svetlosti, veličina čestice koja se obično uvodi preko bezdimenzionog parametra $\alpha = \frac{\pi D_p}{\lambda}$, gde je D_p dijametar čestice a λ talasna dužina svetlosti i kompleksni indeks prelamanja čestice normalizovan na indeks prelamanja okolne sredine (vazduha) $m = \frac{N}{N_0} = \frac{n+ik}{N_0}$. Iz izmerenog intenziteta svetlosti rasejanog pod uglom θ , $I(\theta, \alpha, m)$ ukoliko nam je poznat indeks prelamanja čestice sferne možemo dobiti njen tačan dijametar. Vrednosti dijametra koje se dobijaju merenjima pomoću optičkih merača veličine bile bi tačne samo ako je indeks prelamanja čestica veoma blizak indeksu prelamanja kalibracionih čestica.

Optički dijametar i dijametar dobijen merenjem pokretljivosti su međusobno usaglašeni za kalibracione sferne čestice, ukoliko čestice nisu sferne ili im se indeks prelamanja razlikuje od indeksa prelamanja kalibracionih čestica potrebno je naknadno usaglašavanje izmerenih spektara.

III. METOD

Kombinovanje dva spektra veličina čestica, koji su dobijeni pomoću merenja kvalitativno različitim metodama, podrazumeva određeni nivo modelovanja, tj. uvođenja pretpostavki za modelovanje. Pretpostavka koja motivise modelovanje proističe iz činjenice da se podjednako i istovremeno koriste obe vrste merenja (sa izabranim težinskim koeficijentima), što je poboljšanje u odnosu na pojedinačno korišćenje metoda, pre svega u minimizaciji greške usled nepreciznosti pojedinačnog instrumenta. U nastavku ćemo opisati dva moguća metoda kombinovanja spektra veličina čestica.

Prvi metod je zasnovan na interpolaciji spektara, pri čemu se za svaki pojedinačni spektar, prikazan u $\frac{dN}{d \log D_p}$ gustini, nameće broj modova od 1 do 2, a za kombinovani spektar se nameće broj modova od 1 do 3. Takođe, kanali dva instrumenta koji se preklapaju, i vrednosti koje su izmerene u tim kanalima se kombinuju u jednu interpolacionu tačku, sa izabranim težinskim koeficijentom. Svaki od modova, koji se koriste pri interpolaciji, je oblika Gausijana, ili zasećenog Gausijana. Ovu metodu je moguće koristiti i za brojčane i za masene koncentracije.

Drugi metod je nešto složeniji i kombinuje dva spektra veličina čestica tako što korekcijama indeksa prelamanja čestica i faktora oblika čestica (engl. shape factor) nastoji da smanji razliku između dva spektra u intervalu njihovog preklapanja. Na ovaj način se dobija uz kombinovani spektar dobija, informacija o indeksu prelamanja čestica kao i faktoru oblika čestica. Oba metoda su dostupna u softveru Multi Instrument Manager 2.0 [3], koji se standardno isporučuje uz dva instrumenta. Ovu metodu je moguće koristiti samo za brojčane koncentracije.

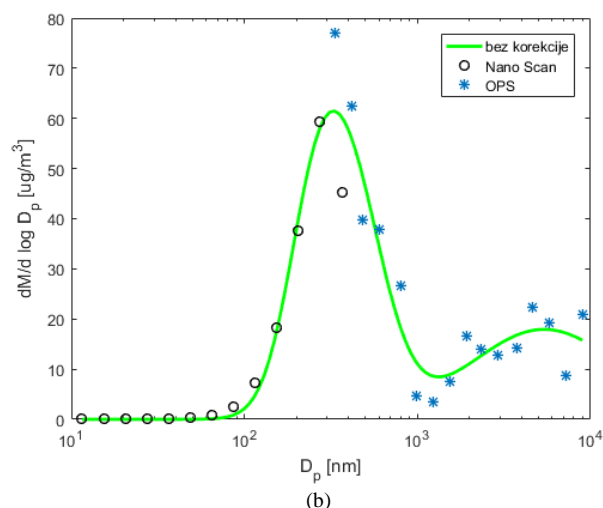
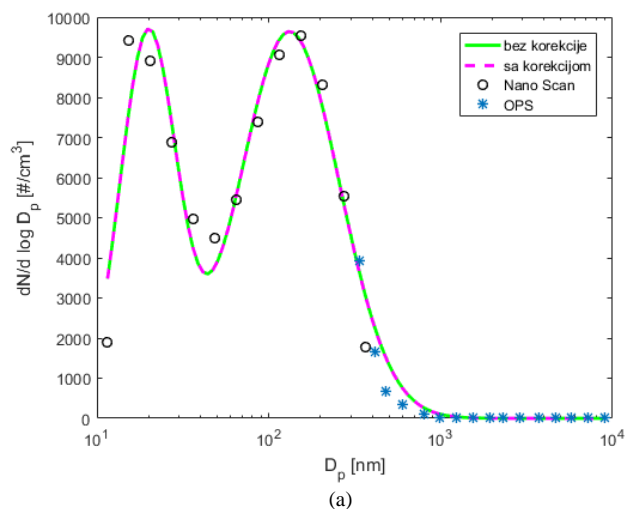
Podaci koje ćemo koristiti za primenu dva metoda su prikupljeni u zimskoj kampanji merenja 2022 na teritoriji grada Novog Sada pomoću instrumenata TSI Nanoscan SMPS 3910 i TSI OPS 3330, iz vozila u pokretu. Svako merenje je bilo geolocirano, a za potrebe ovog rada podaci su usrednjeni na 1 minut.

IV. REZULTATI

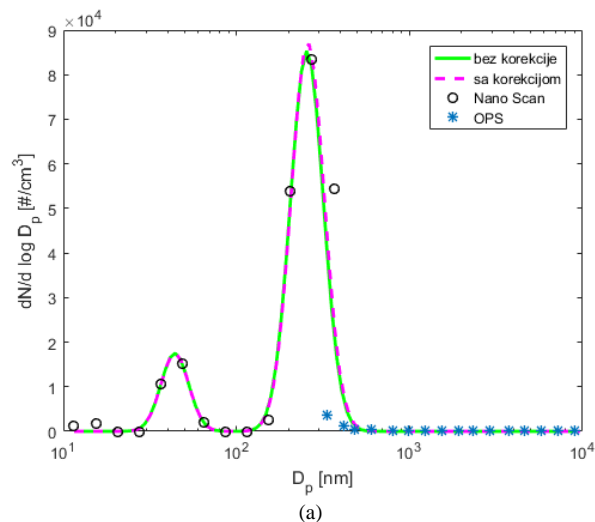
U ovoj sekciji ćemo prikazati nekoliko karakterističnih primera spajanja spektara pomoću dve opisane metode. Prva metoda je na slikama označena sa "bez korekcije", dok je druga metoda, u kojoj se vrši korekcija indeksa prelamanja označena "sa korekcijom".

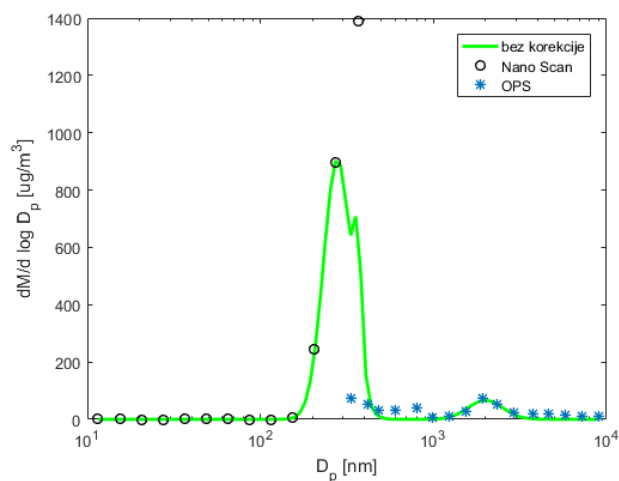
Na slici 3 je prikazan uzorak 6, izmeren 04-Mar-2022 12:03:00. Sa slike 3a je evidentno da dve metode daju gotovo identične kombinovane spektre. Položaj modova je za prvi mod $D_p = 19,74 \text{ nm}$, $\frac{dN}{d \log D_p} = 9705 \frac{\#}{\text{cm}^3}$ i za drugi mod $D_p = 129,5 \text{ nm}$, $\frac{dN}{d \log D_p} = 9641 \frac{\#}{\text{cm}^3}$. Brojčani udeo po frakcijama iznosi $PN_{0.1}$: 6217.60, $PN_{0.5}$: 10590.32, PN_1 : 10729.67, $PN_{2.5}$: 10737.26, PN_4 : 10737.29 i PN_{10} : 10737.30 $\#/\text{cm}^3$. Ono što je međutim dodata vrednost drugog metoda je da koristi drugačiju metodologiju, pa da uz kombinovani

spektar dobijamo i informaciju o indeksu prelamanja i odstupanju čestica od sferičnih. U ovom primeru (uzorak 6) je indeks prelamanja 1.5941 i faktor oblika 1.0009.



Sl. 3. Uzorak 6: 04-Mar-2022 12:03:00 a) primer spajanja spektara brojčane koncentracije pomoću dve metode. b) primer spajanja spektara masene koncentracije





(b)

Sl. 4. Uzorak 26: 04-Mar-2022 12:23:00 a) primer spajanja spektara brojčane koncentracije pomoću dve metode. b) primer spajanja spektara masene koncentracije

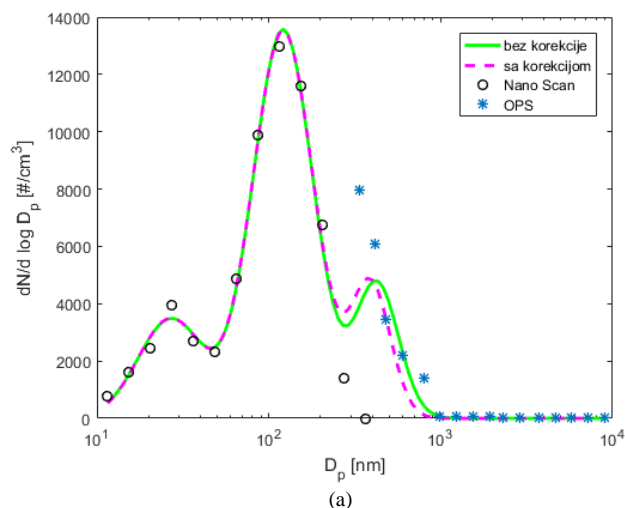
Na slici 3b je prikazan kombinovani spektar masene koncentracije. Uočljiv je standardni fenomen da čestice većeg dijametra znatno više utiču na masu, pa stoga uočavamo da su dominantni drugi modovi u kombinovanom spektru. Ovo je evidentno i iz masenog udela po frakcijama je $PM_{0.1}$: 0.18, $PM_{0.5}$: 27.15 PM_1 : 34.44 $PM_{2.5}$: 38.49 PM_4 : 41.70 i PM_{10} : 47.77 $\mu g/m^3$.

Na slici 4 je prikazan uzorak 26, izmeren 04-Mar-2022 12:23:00. Sa slike 4a je evidentno da dve metode i u ovom primeru daju gotovo identične kombinovane spektre, ali da su sada dominantna druga 2 moda, naime položaj modova je za prvi mod $D_p = 44,92 \text{ nm}$, $\frac{dN}{d \log D_p} = 1,743 \cdot 10^4 \frac{\#}{cm^3}$ i za drugi mod $D_p = 263,2 \text{ nm}$, $\frac{dN}{d \log D_p} = 8,691 \cdot 10^4 \frac{\#}{cm^3}$.

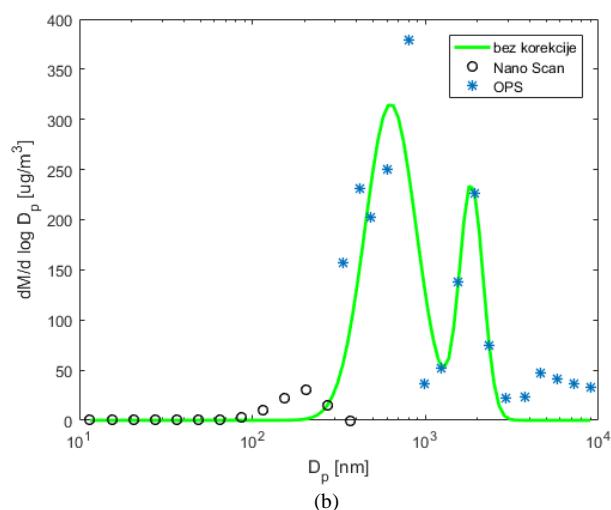
Brojčani udeo po frakcijama iznosi $PN_{0.1}$: 3510.58, $PN_{0.5}$: 23832.11, PN_1 : 23844.91, $PN_{2.5}$: 23844.91, PN_4 : 23844.91 i PN_{10} : 23844.91 $\#/cm^3$. U ovom primeru (uzorak 26) je indeks prelamanja 1.4046 faktor oblika 1.05. Na slici 4b je prikazan kombinovani spektar masene koncentracije. Uz standardni fenomen da čestice većeg dijametra znatno više utiču na masu, uočavamo i ograničenja korišćenog algoritma budući da neki modovi nisu uračunati u kombinovani spektar, zbog ograničenja na maksimalno 3 interpolirana moda. Takođe dominantni mod, zbog veće razlike u izmerenoj masi između dva instrumenta u kanalu koji se preklapa u interpolaciji nije blizak sa merenjima dva instrumenta. U ovakvim situacijama, konzervativna procena koncentracije aerozagađenja bi uzela u obzir veću koncentraciju, što bi se u algoritmu moglo primeniti većim težinskim koeficijentom primenjenim na odgovarajući instrument. Maseni udeo po frakcijama je $PM_{0.1}$: 0.18, $PM_{0.5}$: 203.63 PM_1 : 203.74 $PM_{2.5}$: 218.22 PM_4 : 220.35 i PM_{10} : 220.36 $\mu g/m^3$.

Na slici 5 je prikazan uzorak 39, izmeren 04-Mar-2022 12:36:00. Sa slike 5a je evidentno da u ovom primeru postoji razlika između kombinovanih spektara za dve metode, i da u odnosu na prethodna dva primera u ovom slučaju postoje 3 moda u kombinovanom spektru. To su modovi $D_p = 27.1 \text{ nm}$, $\frac{dN}{d \log D_p} = 3498 \frac{\#}{cm^3}$, zatim drugi mod na $D_p =$

115.1 nm , $\frac{dN}{d \log D_p} = 1.344 \cdot 10^4 \frac{\#}{cm^3}$ i treći mod na $D_p = 401.2 \text{ nm}$, $\frac{dN}{d \log D_p} = 4820 \frac{\#}{cm^3}$. Brojčani udeo po frakcijama iznosi $PN_{0.1}$: 3693.81, $PN_{0.5}$: 9591.06, PN_1 : 11301.75, $PN_{2.5}$: 11372.78, PN_4 : 11372.78 i PN_{10} : 11372.78 $\#/cm^3$. U ovom primeru (uzorak 39) je korigovani indeks prelamanja 1.9577 i faktor oblika 0.8787.



(a)



(b)

Sl. 5. Uzorak 39: 04-Mar-2022 12:36:00 a) primer spajanja spektara brojčane koncentracije pomoću dve metode. b) primer spajanja spektara masene koncentracije

Na slici 5b je prikazan kombinovani spektar masene koncentracije. Uz standardni fenomen da čestice većeg dijametra znatno više utiču na masu, ponovo uočavamo i ograničenja korišćenog algoritma budući da neki modovi nisu uračunati u kombinovani spektar. Takođe i u ovom slučaju postoji znatna razlika između merenja dva instrumenta u kanalu koji se preklapa, tako da bi za konzervativnu procenu bilo potrebno korigovati težinske koeficijente tako da više uzimaju u obzir instrument koji je izmerio višu vrednost. Maseni udeo po frakcijama je $PM_{0.1}$: 0.18, $PM_{0.5}$: 33.16 PM_1 : 108.61 $PM_{2.5}$: 156.68 PM_4 : 157.26 i PM_{10} : 157.26 $\mu g/m^3$.

V. ZAKLJUČAK

U ovom radu je ilustrovana primena dva metoda

kombinovanja spektara koji su dobijeni pomoću dve komplementarne metode merenja. Na nekoliko karakterističnih primera je pokazano kako se razlikuju spektri brojčane i masene koncentracije, i ukazano je na prednosti i nedostatke metoda spajanja spektara. U slučaju da dve opisane metode spajanja spektara daju sličan rezultat, korišćenjem metode sa korekcijom indeksa prelamanja se uz konačni spektar može dobiti i sadržajan podatak o indeksu prelamanja i faktoru oblika čestice. Budući da se u praksi prilikom merenja prikupi jako velik broj podataka, spajanje spektara bi bilo najpogodnije automatizovati, što trenutna implementacija algoritma ne dozvoljava, već je neophodno ručno zadavanje broja modova koji je ograničen na maksimalno 3 moda u konačnom spektru, kao i ručni odabir težinskog faktora sa kojim ulaze merenja instrumenata u preklapajućem opsegu veličina čestica. Jedan od mogućih načina automatizacije je automatska korekcija težinskih koeficijenata, tako da kombinovani spektar više uzima u obzir instrument koji je izmerio veću koncentraciju u kanalu koji se preklapa u dva spektra. Na ovaj način bi bilo moguće kreirati mape visoke rezolucije koje bi kao ulazne podatke imale konzervativno procenjen kombinovani spektar.

ZAHVALNICA

Zahvaljujemo se projektima: H2020 VIDIS, br. 952433 u okviru programa Evropske unije za istraživanje i inovacije HORIZON 2020 (<https://vidis-project.org/>), zatim projektu ‘Prostorno-vremenske varijacije nivoa respirabilnih čestica u urbanoj zoni Novog Sada – mobilni monitoring, modelovanje i kreiranje mapa visoke rezolucije’ delimično finansiranom od gradske uprave grada Novog Sada kao i Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Oberdörster G, Oberdörster E and J. Oberdörster, Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environ Health Perspect*, 11: 823-839, 2005.
- [2] Gurr, J.R., Wang, A.S.S., Chenb, C-H. and K.Y. Jan, Ultrafine titanium dioxide particles in the absence of photoactivation can induce oxidative damage to human bronchial epithelial cells. *Toxicology*, 213: 66-73, 2005.
- [3] Multi-instrument manager (MIM™) software for SMPS™ spectrometers and OPSs sizers user’s guide (version 2.0) p/n 6007798, revision A april 2014, TSI Incorporated

ABSTRACT

Atmospheric aerosols in urban environments consist of particles of different diameters, which can range in size from a few nanometers to a few micrometers. Therefore, it is often necessary to use several instruments to measure the aerosol concentration, with fundamentally different underlying measurement principles. In this paper, methods based on measuring the electrical mobility of particles, for the diameter range from 10nm to 420nm, and measuring the equivalent optical diameter, for the diameter range from 300nm to 10um, were used. As a main result, examples of combining particle size spectra obtained using these two complementary measurement methods are presented. In the process of combining the particle size spectra, it is possible to modify the distribution obtained by optical measurements by searching for the optimal value of the particle refractive index so as to obtain the best possible agreement with the distribution obtained by measuring electrical mobility. The results of measurements from the mobile monitoring campaign in Novi Sad 2022 were used as input data.

An example of combining the distribution of atmospheric aerosols obtained by the method utilizing electrical mobility and the optical method

Miloš Davidović, Milena Davidović, Sonja Dmitrašinović,
Mileša Srećković, Milena Jovašević-Stojanović