

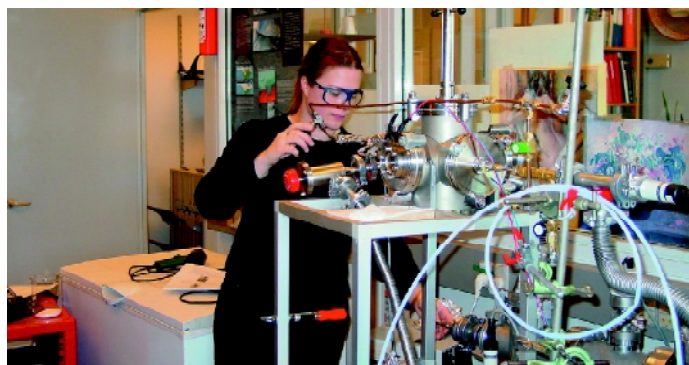
Optag af VOC på sodpartikler studeret i en Knudsencelle

J. Mønster og T. Rosenørn fik som specialeopgave, med M. Johnson som vejleder, at konstruere og validere en Knudsencelle. Cellen blev efterfølgende benyttet til måling af optaget af VOC (Volatile Organic Compounds) på sodpartikler

Af Jacob Mønster, Thomas Rosenørn, Ole John Nielsen og Matt Johnson
Kemisk Laboratorium 5, H. C. Ørsted Institutet, Københavns Universitet
Bearbejdet for dansk kemi af Thorvald Pedersen

Sod dannes som bekendt under (ufuldstændig) forbrænding af carbonhydrider i ældre olie- og kulfyrede elværker, motorkøretøjer og fly og udgør en aerosol i atmosfæren. Sodpartikler består af en kerne af grafit, der er overtrukket med uforbrændt og delvist forbrændt brændstof og (smøre)olie.

Interessen for sodpartikler ligger dels i deres (negative) helbredsmæssige betydning, dels i deres betydning for atmosfærens evne til at optage og reflektere stråling fra solen. Hvad det første angår, så trænger de små partikler ned i lungerne og bevirker lungesygdomme som bronchitis og astma eller måske cancer (PAH). Hvad det sidste angår, kan effekten både være positiv og negativ. Positiv fordi partiklerne absorberer både synligt og ultraviolet lys, negativ fordi de kan virke som kondensationskerner, der bevirker skydannelse.



Figur 1. Karen Feilberg, som er ph.d.-studerende hos Matt, arbejder med Knudsencelleopstillingen.



Er du sikker ?

Med Dräger X-am 3000 ved du besked.



Dräger X-am 3000 er et pålideligt, lille instrument til overvågning af H_2S , CO , O_2 samt eksplosionsfare. Den unikke elektronik og det kompakte design gør instrumentet ideelt til gasovervågning i mange sammenhænge i industrien.

Dräger X-am 3000, der er enkel at betjene, er udstyret med akustisk- og visuel alarm samt vibrationsalarm. Opgraderingsmuligheder som indbygget pumpe og datalogger gør instrumentet alsidigt og opfylder dermed mange specielle krav til anvendelse.

Boks 1

Knudsen - en landsmand - og hans opdagelser vedr. lave tryk
Martin Knudsen (1871-1949) var professor i fysik på Københavns Universitet i perioden 1912-1941. Knudsen ydede værdifulde bidrag til udforskningen af den kinetiske gasteori. Han sammenfattede sine arbejder i M. Knudsen The Kinetic Theory of Gases; London 1934. Relevant for konstruktion af Knudsencellen er hans arbejder omkring strømning af gasser ved meget lave tryk, så lave at intermolekylære sammenstød er uden betydning ift. sammenstød med rørenes eller beholdernes vægge, såkaldt »Knudsen strømning« eller »molekylær strømning«, lad os kalde dette regime for »Knudsenregimet«. Vi rykker ind i Knudsenregimet, når trykket kommer ned på ca. 0,1 Pa. (Her er middelvejlængden - den afstand et molekyle tilbagelægger, før det støder sammen med et andet - ca. 10 cm). Knudsen fandt for dette regime sin berømte cosinus-lov, der formelt er analog med Lamberts cosinuslov om udstrålingen fra en opvarmet, plan overflade. Knudsens cosinuslov strider mod intuitionen ved at sige, at når et atom eller et molekyle rammer en væg, så tilbagekastes det ikke som en billardkugle fra banden (spejlende tilbagekastning), men i en retning der er fuldstændig uafhængig af den retning, hvor den kom ind.

Ved beregning af optagelseskoefficienterne (boks 3) har vi brug for den frekvens, hvormed molekylerne kolliderer med et givet areal (W for »Wall«) f.eks. en sodoverflades. Den er givet som

$$Z_w = \frac{1}{4} \bar{c} N = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \times N$$

her er $\bar{c}$ molekylernes middelhastighed og N er antaltætheden (antal molekyler pr. rumfangsenhed). N kan beregnes, når tryk og rumfang er kendt. SI-enheden for Z_w er $m^{-2}s^{-1}$.

I det følgende beskrives Knudsencellen, der blev konstrueret på laboratoriet. Fysikeren Martin Knudsen og hans arbejde med gassers flow m.v. i højvacuum omtales i boks 1.

Knudsencellen

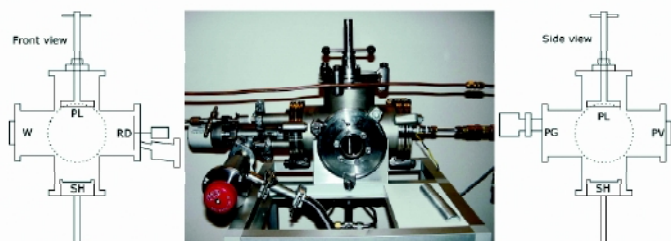
Forfatterens version af Knudsencellen ses i figur 1. Figur 2 viser et principdiagram af hele Knudsencellearrangementet. Gaskilden, GS, består af en beholder med en væske, hvis dampe slippes ind i cellen KC vha. en pulset ventil. Pulserne



Figur 2. Blokdiagram af Knudsencelleopstillingen.

kan varieres fra 5 μs til adskillige timer. I et typisk eksperiment vil gaspulsen indeholde 10^{16} molekyler (pulsens varighed ligger i intervallet 0,5-8 ms; det resulterende tryk er ca. 0,01 Pa i cellen, der har et rumfang på 3,72 L. Dvs. vi er rigeligt inden for Knudsenregimet og cosinusloven sikrer, at gastrykket er isotropt i cellen).

Knudsencellen, KC, har en meget speciel konstruktion, der bl.a. skal gøre det muligt at manipulere emnet (sample) undervejs - f.eks. skjule det - uden at vakuumet brydes. Cellen består, som vist i figur 3, af et seksgrens-T. Hjertet er emneholderen SH (sample holder) og PL (plunger) er et stempel, der



Figur 3. Knudsencellen. Nærmer forklaring i teksten.

Boks 2

Databehandlingen

Figur 4 viser henfaldet af en gaspuls i Knudsencellen, som den blev registreret af kvadrupolmassespektrometret. Eftersom både kemi-/physisorption og udpumpning er 1. ordens processer, fittes kurven ($Q(t)$) til en eksponentialfunktion:

$$Q(t) = \exp(k t)$$

»Hastighedskonstanten« k fortolkes nu som følger, afhængigt af om emnet er eksponeret eller ej.

- 1) emnet eksponeret: $k_{\text{eksp}} = k_{\text{optag}} + k_{\text{udp}}$
- 2) emnet ueksponeret: $k_{\text{ueksp}} = k_{\text{udp}}$

For at bestemme k_{optag} benyttes data fra to eksperimenter, et med emnet eksponeret og et hvor det er ueksponeret.

$$k_{\text{optag}} = k_{\text{eksp}} - k_{\text{ueksp}}$$

VOC	$\gamma \times 10^7$
Ethanol	0,77
1-Butanol	1,4
Acetone	1,5
Diethoxymethan	2,6

Tabel 1. Optagelseskoefficienter for 4 VOC.

kan trykkes ned over den og derved skjule emnet.

For at opnå at KC holdes i Knudsenregimet er den forbundet til en meget kraftig turbopumpe (DPC = differential turbo pump) via exit-åbningen, der er placeret i den gren, der vender nedad. Exit-åbningens areal er variabelt,

idet et »Rotary device« (RD) tillader at bringe forskellige aperturer i stilling efter ønske. Det er aktuelt, når udpumpningshastigheden skal tilpasses (boks 2). Endelig er der et vindue (W) til inspektion af emnet samt en trykmåler i to af de resterende grene.

En »skimmer« sørger for, at en vis brøkdel af den udpumpe-

Stofgruppe	γ	r^2
Alkoholer	$(\log K_{ow} + 1,7)/5,4 \times 10^4$	0,937
Alkaner	$(\log K_{ow} - 3,1)/4,8 \times 10^4$	0,984
Alkoholer og alkaner	$(\Delta H_{vap} - 25,3)/5,1 \times 10^5$	0,944
Alkaner	$M \times 7,6 \times 10^{-7} - 8,4 \times 10^{-6}$	0,949
Alkoholer	$M \times 1,2 \times 10^{-6} - 8,8 \times 10^{-5}$	0,942

Tabel 2. Empiriske relationer for optagelseskoefficienter (se tekst) og deres kvalitet.

Boks 3

Optagelseskoefficienter

Når hastighedskonstanten for optag på en sodpartikel er blevet bestemt (boks 2), så beregnes optagelseskoefficienten:

$$\gamma = \frac{k_{\text{optag}}}{Z_w A_s}$$

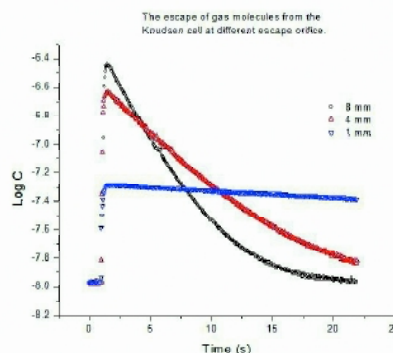
γ er dimensionløs og kan ses som et mål for hvor stor en brøkdel af de molekyler, der totalt rammer sodpartiklen ($Z_w A_s$), der bliver hængende. Frekvensfaktoren Z_w blev omtalt i boks 1 og A_s er sodpartiklens areal.

de gas passerer gennem et kvadrupolmassespektrometer (QPMS). Endelig slutter kæden med den obligate PC til opsamling af måledata (DAQ, data acquisition unit).

Resultater

I figur 4 ses resultatet et typisk eksperiment. Vi ser en puls, som den registreres af QPMS, og det efterfølgende henfald der - tilstræbes ved passende aperturvalg - i ca. lige grad skyldes udpumpningen og optaget af stoffet på den sod, der er anbragt i SH.

Optaget af en række VOC på sod indkøbt fra Aldrich er undersøgt. Arealet af soden (boks 3) blev beregnet ud fra en opgaven middelpartikeldiameter på 25,1 μm og en massefylde på 1,6 L/kg. I den første artikel [1], hvorfra beskrivelsen af Knudsenceller er taget, blev 1-butanol, acetone, diethoxymethan og ethanol undersøgt. De opnåede optagelseskoefficienter (γ : boks 3) vises i tabel 1. I den anden [2] blev tre alkaner:



Figur 4. Eksempel på en såkaldt »transient«, som den registreres på massespektrometret. Figuren illustrerer samtidig, hvordan udpumpningshastigheden reguleres ved passende aperturvalg.

cyclohexan, heptan og octan og 5 alkanoler: 1-butanol, 1-hexanol, 1-heptanol 1-octanol og 1-nonanol undersøgt.

For den anden serie blev de fundne optagelseskoefficienter (målt for frisk hexansod) benyttet til at formulere praktiske estimeringsrelationer. Der blev opstillet relationer, hvori optagelseskoefficienterne er udtrykt ved enten 1) octanol/vandfordelingsforholdet K_{ow} , 2) fordampningsentalpien ΔH_{vap} eller 3) molmassen M , for den pågældende VOC. Resultaterne og kvaliteten af fittene (angivet som r^2) fremgår af tabel 2.

E-mail-adresser:

Matt Johnson: msj@kiku.dk

Jacob Mønster (nu på DMU): jgm@dmu.dk

Ole J. Nielsen: ojn@kiku.dk

Referencer

1. Jacob Mønster, Thomas Rosenørn, Ole John Nielsen og Matt Johnson, ESPR - Environmental Sci & Pollut Res Special issue 1 (2002) 63-67.
2. Jacob Mønster, Thomas Rosenørn, Ole John Nielsen og Matt Johnson, Upublicerede resultater.



På www.renrum.dk

- finder du ny viden på området og de seneste nyheder

Det er ikke kun inden for medicinal- og biotechindustrien, at anvendelsen af renrum er en forudsætning for at opnå succes. Også inden for beslægtede industrier som hightech-, tele- og kommunikationsindustrien gør renrum forskellen.

Derfor har vi oprettet et forum for professionelle og semiprofessionelle, hvor de med udgangspunkt i deres fælles interesse for renrum kan udveksle synspunkter og viden om renrum. Tilmeld dig, firmaet og dine kolleger og bliv del af et spændende vidensforum.



RENNUM.DK