

# ROLE KYSELINY SÍROVÉ V ATMOSFÉRICKÉ NUKLEACI

Brus D.<sup>1,2</sup>, Ždímal V.<sup>2</sup>

1. Finský meteorologický ústav, Helsinki, Finsko, Brus@icpf.cas.cz

2. Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha, Česká republika, Zdimal@icpf.cas.cz

## „Kyselá“ aerosoly a globální klima

Nové aerosolové částice, které vznikají procesem nukleace přímo v atmosféře, působí jako kondenzační jádra, a jako taková ovlivňují nejen tvorbu oblačnosti ale zprostředkovaně i radiční bilanci planety Země. Kvalitativní popis tohoto procesu v současných klimatických modelech chybí, což vnáší velkou nejistotu do předpovědi klimatických změn. Obecně se předpokládá, že nové částice vznikají homogenní nebo ionty iniciovanou nukleací kyseliny sírové ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), která se v atmosféře tvoří oxidací oxidu siřičitého ( $\text{SO}_2$ ) za účasti vodní páry a UV záření [9].

## Rozpory v experimentech

Teoretický popis daného jevu byl donedávna komplikován rozpory i mezi samotnými experimentálními pozorováními. Klasická teorie binární nukleace byla schopna popsat vznik částic jak v atmosféře ve výškách nad 4 km [15], tak i v laboratorních experimentech, kde je kyselina sírová dodána do aparatury vypařením [1,4,17]. Ta samá teorie ale nebyvala podceňuje tvorbu nových částic ve výškách pod 4 km, zejména v oblastech s vlivem přímořské mezní vrstvy a ve vnitrozemí [10,15] a také v laboratorních experimentech, kde je kyselina sírová produkována metodou oxidace  $\text{SO}_2$  [2,3,7,16].

## Teorie versus experiment

Nesrovnalosti spojené s nukleací v nižších vrstvách atmosféry poprvé zaznamenali Weber a spol. v roce 1996 [15]. Porovnávali rychlost tvorby nových částic s naměřenou koncentrací kyseliny sírové a zjistili, že tato rychlost je přímo úměrná frekvenci kolíží dvou molekul kyseliny sírové v plynné fázi. Tento výsledek je však v příkrém rozporu s termodynamikou, podle které nemohou být dvě molekuly kyseliny sírové stabilní dokonce ani v přítomnosti vody. Protože koncentrace kyseliny sírové pozorované při nukleaci bývají řádově nižší než vyžaduje binární teorie nukleace pro vznik nových částic, nabízelo se jako řešení tohoto problému schéma nukleace ternární, kdy třetí molekula jiné látky by mohla mít na vznikající zárodek stabilizující efekt. Za nejvhodnější kandidáty na tuto třetí molekulu jsou považovány buď v nižších vrstvách atmosféry všude přítomný amoniak ( $\text{NH}_3$ ), [8] nebo některé organické kyseliny [17].

## Jak získat rychlost vzniku kritických zárodků

Rychlost nukleace kyseliny sírové lze získat z atmosférických měření poměrně složitým výpočtem z časových změn naměřených rozdělení velikostí částic. K výpočtu se využívá metoda populační bilance, ze které se určí frekvence vzniku částic o rozumně detekovatelné velikosti 3 nm ( $J_3$ ) z naměřené rychlosti vzrůstu koncentrace částic této velikosti po korekci na ztráty částic způsobené koagulací a kondenzačním růstem [5]. Skutečnou rychlostí nukleace je ale rychlost tvorby zárodku kritické velikosti (v našem případě kolem 1,5 nm), tedy takového zárodku, který má stejnou pravděpodobnost růstu a rozpadu. Rychlost tvorby částic o velikosti 1,5 nm ( $J_{1,5}$ ) se získá výpočtem z experimentálních dat pro  $J_3$  po započtení pozorované rychlosti růstu částic a koagulace částic o velikostech 1,5–3 nm s většími aerosolovými částicemi [11,12].

## Stanovení $\text{H}_2\text{SO}_4$ ve stopových množstvích

Pro stanovení koncentrací kyseliny sírové při odběrech z atmosféry se již více než dekádu s úspěchem používá metoda chemické ionizační hmotnostní spektrometrie CIMS [6], schopná nalézt kyselinu sírovou i ve stopových množstvích. Typické měřené koncentrace dosahují maximálních hodnot do  $2 \times 10^6$  molekul kyseliny sírové v  $\text{cm}^3$ . Problémy nastávají pokud chceme simulovat atmosférickou

nukleaci kyseliny sírové v laboratorních podmínkách. Všechny studie poslední doby k tomu využívají metodu průtočné komory.

## Problémy laboratorních simulací

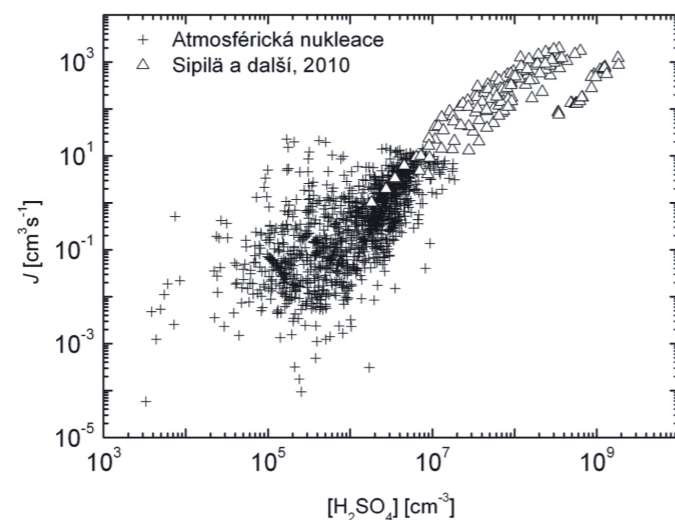
První problém spočívá v dávkování kyseliny sírové do zařízení a určení její skutečné koncentrace. Používají se dva postupy: metoda oxidace  $\text{SO}_2$  a metoda odpařování roztoku kyseliny sírové. V případě oxidace  $\text{SO}_2$  radikály OH za přítomnosti vodní páry a UV záření se stanovuje koncentrace kyseliny sírové výpočtem z koncentrace  $\text{SO}_2$  a koncentrace OH radikálů pomocí dostupných fotochemických reakčních rychlostí. V případě odpařování se používá buď koncentrovaná kyselina sírová a sytič (koncentrace kyseliny sírové se pak stanovuje výpočtem z tlaku nasycených par), nebo se používají zředěné roztoky, které se vstříkují s nosným plynem do pece s konstantní teplotou kolem 200 °C. Koncentrace kyseliny sírové, přesněji sulfátů  $\text{SO}_4^{2-}$ , v plynné fázi se pak stanovuje po převodu do zředěného roztoku iontovou chromatografií. Přesné stanovení koncentrace kyseliny sírové v průtočných zařízeních je neobyčejně obtížné, protože koncentrace jsou velice nízké a kyselina se velmi snadno adsorbuje na vnitřních površích aparatury.

Druhým problémem byla detekce vzniklých částic. Nejmodernější přístroje byly totiž schopny detekovat částice až od velikosti 3 nanometrů výše. To vyžadovalo buď pracovat při koncentracích kyseliny sírové mnohem vyšších než jsou ty v atmosféře a tím urychlit růst vzniklých částic, nebo neúměrně prodloužit doby zdržení par v průtočných komorách, což mělo za následek vysoké ztráty kyseliny sírové na stěnách zařízení. Z těchto důvodů byly ve výsledcích získaných uvedenými metodami značné rozdíly – přibližně tři řády v koncentracích kyseliny sírové.

## Rozpory vyřešeny

Teprve nedávno se podařilo tuto dlouholetou záhadu vyřešit provedením sady experimentů [13], která zahrnovala všechny výše zmíněné způsoby produkce kyseliny sírové a využila inovovaný typ čítače částic [14], detekující sub-3 nanometrové částice ( $d_{50} \sim 1,5$  nm). Cílem tohoto experimentu bylo simulovat podmínky blízké atmosférické nukleaci a použít přitom stejné přístrojové vybavení jako při atmosférických měřeních. Pro stanovení koncentrace kyseliny sírové byla použita metoda chemické ionizační hmotnostní spektrometrie (CIMS) a pro stanovení skutečné rychlosti tvorby částic byl použit

Obr. 1 – Rychlost nukleace v závislosti na koncentraci kyseliny sírové. Atmosférická data převzata z [12].



již zmíněný detektor sub-3 nanometrových částic, který je schopen zaznamenat částice o velikosti kritického zárodku (kolem 1,5 nm). V této studii vykazují obě metody produkce kyseliny sírové stejnou závislost rychlosti nukleace na koncentraci kyseliny sírové a obě metody plynule navazují na atmosférická data, obr. 1.

## Literatura

- [1] BALL S.M., HANSON D.R., EISELE F.L., MCMURRY P.H.: Laboratory studies of particle nucleation: Initial results for  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{NH}_3$  vapors: Journal of geophysical research-atmospheres, 104 (D19), 23709–23718, 1999.
- [2] BERNDT T., BÖGE O., STRATMANN F., HEINTZENBERG, J. AND KULMALA, M.: Rapid formation of sulfuric acid particles at near atmospheric conditions, Science, 307, 687–700, 2005.
- [3] BERNDT T., BÖGE O., AND STRATMANN F.: Formation of atmospheric  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  particles in the absence of organics: A laboratory study, Geophys. Res. Lett., 33, L15817, doi:10.1029/2006GL026660, 2006.
- [4] BRUS, D., HYVÄRINEN, A.-P., VIISANEN, Y., KULMALA, M., AND LIHAVAINEN, H.: Homogeneous nucleation of sulfuric acid and water mixture: experimental setup and first results, Atmos. Chem. Phys., 10, 2631–2641, 2010.
- [5] DAL MASO, M., KULMALA, M., RIIPINEN, I., WAGNER, R., HUSSEIN, T., AALTO, P. P., AND LEHTINEN, K. E. J.: Formation and Growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyttälä, Finland, Boreal Env. Res., 10, 323–336, 2005.
- [6] EISELE F.L., TANNER D.J.: Measurement of the gas-phase concentration of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and methane sulfonic-acid and estimates of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  production and loss in the atmosphere. Journal of geophysical research-atmospheres, 98 (D5), 9001–9010, 1993.
- [7] FRIEND, J.P., BARNES, R.A., VASTA, R. M.: Nucleation by free radicals from the photooxidation of sulfur dioxide in air, J. Phys. Chem. 84, 2423–2436, 1980.
- [8] KULMALA, M., PIRJOLA, L., AND MÄKELÄ, J. M.: Stable sulfate clusters as a source of new atmospheric particles, Nature, 404, 66–69, 2000.
- [9] KULMALA, M.: How particles nucleate and grow, Science, 302, 1000–1001, 2003.
- [10] KULMALA, M., TOIVONEN, A., MÄKELÄ, J. M., AND LAAKSONEN, A.: Analysis of the growth of nucleation mode particles observed in boreal forest. Tellus, 50, 449–462, 1998.
- [11] LAAKSONEN, A., KULMALA, M., BERNDT, T., STRATMANN, F., MIKKONEN, S., RUUSKANEN, A., LEHTINEN, K. E. J., DAL MASO, M., AALTO, P., PETÄJÄ, T., RIIPINEN, I., SIHTO, S.-L., JANSON, R., ARNOLD, F., HANKE, M., ÜCKER, J., UMANN, B., SELLEGRI, K., O'DOWD, C. D., AND VIISANEN, Y.:  $\text{SO}_2$  oxidation products other than  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as a trigger of new particle formation. Part 2: Comparison of ambient and laboratory measurements, and atmospheric implications, Atmos. Chem. Phys., 8, 7255–7264, 2008.
- [12] RIIPINEN, I., SIHTO, S.-L., KULMALA, M., ARNOLD, F., DAL MASO, M., BIRMILI, W., SAARNIO, K., TEINILÄ, K., KERMINEN, V.-M., LAAKSONEN, A., AND LEHTINEN, K. E. J.: Connections between atmospheric sulphuric acid and new particle formation during QUEST III–IV campaigns in Heidelberg and Hyttälä, Atmos. Chem. Phys., 7, 1899–1914, 2007.
- [13] SIPILÄ, M., BERNDT, T., PETÄJÄ, T., BRUS, D., VANHANEN, J., STRATMANN, F., PATOKOSKI, J., MAULDIN, III, R. L., HYVÄRINEN, A.-P., LIHAVAINEN, H., AND KULMALA, M.: The role of sulphuric acid in atmospheric nucleation, Science 327, 5970, 1243–1246, DOI: 10.1126/science.1180315, 2010.
- [14] VANHANEN, J., SIPILÄ, M., MIKKILÄ, J., PETÄJÄ, T., KULMALA, M.: Mixing type CPC detecting charged clusters

down to 1.05 nm, 18th International conference on Nucleation and Atmospheric Aerosols, Prague, Czech Republic (2009), Book of abstracts pp 448–451, 2009.

- [15] WEBER, R. J., MCMURRY P.H., MAULDIN III R. L., TANNER D. J., EISELE F. L., CLARKE A. D., AND KAPUSTIN V. N.: New particle formation in the remote troposphere: A comparison of observations at various sites, Geophys. Res. Lett., 26(3), 307–310, 1999.
- [16] YOUNG L. H., BENSON D. R., KAMEEL F. R., PIERCE J. R., JUNNINEN H., KULMALA M., LEE S.-H.: Laboratory studies of  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  binary homogeneous nucleation from the  $\text{SO}_2 + \text{OH}$  reaction: evaluation of the experimental setup and preliminary results, Atmos. Chem. Phys., 8, 4997–5016, 2008.
- [17] ZHANG R., SUH I., ZHAO J., ZHANG D., FORTNER E. C., TIE X., MOLINA L. T., AND MOLINA M. J.: Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids, Science 304, 1487–1490, 2004.

## Abstract

**Summary:** Paper deals with the role of sulphuric acid in atmospheric nucleation. Discrepancies among the experimental datasets are described together with the attempts to quantify the effect theoretically. The usage of binary nucleation theory and the possibility to improve the theoretical prediction using ternary nucleation approach is discussed. The method of calculation the nucleation rate from the time evolution of particle number size distributions is described shortly. Main obstacles encountered in laboratory simulations of atmospheric nucleation are discussed, namely determination of local sulphuric vapor concentration and detection of clusters 1,5 nm in diameter. The new approach is described combining a defined production rate of sulphuric acid along with a precise determination of acid concentration using CIMS technique and detection of nanoclusters 1,5 nm in diameter using a novel counter.

**Keywords:** Atmospheric nucleation, sulphuric acid, CIMS, nanoparticle detection, laboratory experiments