



Doctoral Thesis

Hygroscopic properties of organic and inorganic aerosols

Author(s):

Sjögren, Nils O.S.

Publication Date:

2007

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005506644> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 17260

HYGROSCOPIC PROPERTIES OF ORGANIC AND INORGANIC AEROSOLS

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
NILS OLOF STAFFAN SJÖGREN

M. Sc. Chem. Eng., University of Lund, Sweden

born February 8th, 1976

nationality Swedish

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Thomas Peter, examiner
Prof. Dr. Hans-Christen Hansson, Prof. Dr. Urs Baltensperger and Dr. Ernest Weingartner,
co-examiners

2007

Zusammenfassung

Unsere Atmosphäre besteht aus Gasen und Aerosolpartikeln. Eine wichtige Komponente sind organische Verbindungen, welche sowohl in der Gasphase als auch in der Aerosolphase vorhanden sind. Diese stammen einerseits aus biogenen Quellen (Vegetation) und andererseits aus anthropogenen Quellen, wie zum Beispiel der Biomassenverbrennung, der fossilen Brennstoffnutzung und der Industrie. Ein atmosphärisches Aerosolpartikel besteht häufig aus einem komplexen Gemisch aus organischen und anorganischen Verbindungen. Die Untersuchung von organischen Bestandteilen in Aerosolpartikeln ist von Interesse, da diese die Wasseraufnahme (Hygroskopizität) der anorganischen Aerosolkomponenten beeinflusst. Dies hat Auswirkungen auf den Strahlungshaushalt der Erde durch die so genannten direkten und indirekten Aerosoleffekte.

Die hygroskopischen Eigenschaften von Aerosolpartikeln, die aus einem Gemisch aus organischen und anorganischen Substanzen bestanden, wurden im Labor charakterisiert. Folgende Substanzen und Mischungen mit Ammoniumsulfat (AS) wurden untersucht: Adipin Säure (AA), Zitronensäure (CA), Glutarsäure (GA) und Huminsäure (NaHA). Die Messungen ergaben, dass die Mischungen aus festem AA und NaHA jeweils mit AS bis zu einer halben Minute benötigten, um das „Wassergleichgewicht“ zwischen Partikel und Gasphase zu erreichen. Die Wasseraufnahme kann aus diesem Grund unterschätzt werden, falls Messungen in zu kurzer Zeit durchgeführt werden. Der Fehler kann bis zu 10% im hygroskopischen Wachstumsfaktor (GF) betragen. Die beobachtete Wasseraufnahme wurde mit dem Zdanovskji-Stokes Robinson (ZSR) Mischungsgesetz modelliert. Für die Mischungen AS/GA und AS/CA wurde eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Theorie gefunden. Mit zunehmender CA Konzentration wurde eine Erniedrigung des Deliqueszenz- und Effloreszenzpunktes von AS beobachtet.

Des Weiteren wurde der Einfluss von Salpetersäure (HNO₃) auf das hygroskopische Verhalten von Mineralstaub (Standard Arizona Teststaub) untersucht. Ein wichtiges Resultat ist dass unbehandelter Mineralstaub hydrophob ist. Dieser wird jedoch nach der Reaktion mit Salpetersäure leicht hygroskopisch. Dies ist von Relevanz für unsere Atmosphäre, da grosse (anthropogen verursachte) Mengen an Mineralstaub aus der Sahara und der Wüste Gobi durch Änderung der Landnutzung (Desertifikation, Abholzung) in die Atmosphäre emittiert werden. Mineralstaub ist ein wichtiger Eis-Kristallisationskeim und kann aufgrund seiner Grösse auch als Wolkenkondensationskeim wirken. Er beeinflusst massgeblich den Salpetersäurezyklus durch heterogene Chemie an seiner Oberfläche.

Die Messungen zu den hygroskopischen Eigenschaften von gealtertem atmosphärischem Aerosol wurden auf der hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch (JFJ) durchgeführt. Es zeigte sich, dass in der Regel das Aerosol an diesem Ort aus organischen und anorganischen Verbindungen besteht, welche weitgehend intern gemischt sind. Gelegentlich wurden jedoch Luftmassen aus der Sahara beobachtet, die Mineralstaub mitführten. Während solcher Ereignisse hatte ein Teil der Aerosolpartikel eine niedrigere Hygroskopizität (während dieser Ereignisse lag das Aerosol als externe Mischung vor). Es wurden keine eindeutigen Phasenübergänge im untersuchten Feuchtigkeitsbereich ($rF = 10\text{-}90\%$) beobachtet. Das hygroskopische Wachstum der Aerosolpartikel als Funktion der relativen Feuchte konnte sehr gut mit einem einfachen empirischen Modell beschrieben werden kann. Ausserdem konnte der hygroskopische Wachstumsfaktor mittels der ZSR Beziehung mit der gemessenen chemischen Zusammensetzung des Aerosols auf dem JFJ gut abgeschätzt werden.

Abstract

The atmosphere contains gases and particulate matter (aerosol). Organic material is present both in the gas phase and in the aerosol phase. Biogenic sources such as vegetation and anthropogenic sources such as biomass burning, fossil fuel use and various industries contribute to their emissions. The study of organic compounds in aerosol particles is of importance because they affect the water uptake (hygroscopicity) of inorganic aerosol, and hence the radiation budget of the earth through the direct and indirect aerosol effects.

The hygroscopicity of mixed organic/inorganic aerosol particles produced in the laboratory was characterized. This work reports on the following substances, and mixtures of them with ammonium sulfate (AS): adipic acid (AA), citric acid (CA), glutaric acid (GA) and humic acid sodium salt (NaHA). The AA and NaHA mixtures with AS were found to require up to tens of seconds for equilibrium water content to be reached. Therefore, measurements carried out on timescales shorter than a few seconds underestimate the hygroscopic growth factor (GF) with up to 10%, for samples containing a solid phase. Conversely, the GA and CA mixtures with AS were found to take up water readily and were well described by the Zdanovskii-Stokes-Robinson (ZSR) mixing rule. The distinct deliquescence and efflorescence points of AS could be seen to gradually disappear as the CA content was increased.

Furthermore mineral dust (standard Arizona test dust) was investigated, as well as the influence of nitric acid (HNO_3) uptake thereon. Mineral dust is hydrophobic, but after processing with HNO_3 turns slightly hygroscopic. Large amounts of dust are injected to the atmosphere (largely from the Sahara and the Gobi deserts, but also from human land-use). Mineral dust is important as ice nuclei, and due to its larger sizes it can also contribute as cloud condensation nuclei. Mineral dust also offers surface for heterogeneous chemistry, and can play an important role in the HNO_3 cycle in the atmosphere through scavenging of HNO_3 on the mineral dust surface.

Hygroscopicity measurements in the atmosphere at the high alpine site Jungfraujoch (JFJ) were performed. At the JFJ the aerosol consists most of the time of organic and inorganic salts, mostly as an internal homogeneous mixture. However, about 5% of the time (yearly average) air trajectories passing the Sahara are encountered which carry mineral dust from there. For these occasions a fraction of particles with lower hygroscopicity was observed. No distinct phase transitions were observed in the range of relative humidity (RH) studied (10-90% RH). It was shown that the hygroscopic growth of the aerosol as a function of RH can be well described with a single-parameter empirical model, and that the GF could be estimated with the ZSR relation by using the measured aerosol composition at the JFJ.