

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ФИЗИКА ПЛАЗМЫ

Лабораторное моделирование взаимодействия молекул воды с углеродсодержащими аэрозолями в атмосфереЕ. Д. Киреева^{1,a}, О. Б. Поповичева¹, Т. Д. Хохлова², Н. К. Шония²¹ Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына (НИИЯФ МГУ). Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.
E-mail: ^a 1enahome1@yandex.ru

Статья поступила 18.05.2010, подписана в печать 01.09.2010

Методом адсорбционного модифицирования поверхности элементарного углерода органическими соединениями и серной кислотой, идентифицированными в дизельной и авиационной сажах, синтезирован ряд образцов, моделирующих химический состав углеродсодержащих аэрозолей, эмитированных транспортными системами в атмосферу. Анализ изотерм адсорбции воды позволил оценить влияние химии поверхности частиц на степень их гигроскопичности. Показано, что модифицирование поверхности частиц неполярными органическими веществами (алканами, полиароматикой) приводит к гидрофобизации поверхности частиц сажи. Влияние полярных кислородсодержащих органических соединений — эфиров, кетонов, ароматических и алифатических кислот — на адсорбционную способность модифицированных ими образцов по отношению к воде в значительной мере определяется природой и составом гидрофобной части их молекул. Наиболее сильно гидрофилизуют поверхность частиц ионные соединения — соли органических кислот, причем степень гигроскопичности модифицированного ими углерода приближается к результатам, полученным при использовании в качестве модификатора серной кислоты. Проведенный анализ позволяет количественно определить влияние природы химических соединений, присутствующих на поверхности частиц сажи, на адсорбцию воды и оценить взаимодействие молекул воды с углеродсодержащими частицами во влажной атмосфере.

Ключевые слова: углеродсодержащие аэрозоли, гигроскопичность.

УДК: 551.510.53. PACS: 82.65.+g.

Введение

В настоящее время постоянно растущая эмиссия транспортных систем в атмосферу привлекает все большее внимание в связи с возможным антропогенным воздействием на окружающую среду. Предполагается, что твердотельные продукты горения (частицы сажи) могут изменять радиационный и химический баланс фоновой атмосферы, образовывать облачные ядра конденсации (ОЯК) [1] и отрицательно влиять на здоровье людей [2]. Высокая, как ОЯК, активность углеродсодержащих аэрозолей может приводить к изменению микрофизики облаков и инициированию дополнительной облачности [3]. Гидрофильные частицы сажи с достаточным количеством кислородсодержащих групп на поверхности могут являться эффективными ядрами нуклеации льда при осаждении паров воды из газовой фазы [4] и при замерзании капель воды с примесью частиц сажи [5]. Однако недостаток данных о свойствах эмитируемых аэрозолей и их поведении во влажной атмосфере вносит существенную неопределенность в оценки климатических последствий эмиссии транспортных систем в атмосферу.

Недавно развитая концепция определения гидрофобных и гидрофильных углеродсодержащих аэрозолей в атмосфере позволяет провести количественный анализ процессов гидратации и нуклеации воды/льда

на поверхности частиц сажи [6, 4]. Сравнительный анализ поглощения воды на сажах различного состава, от элементарного углерода до сложных соединений с большим количеством органической и водорастворимой фракции, предлагает формирование пленки воды на поверхности гидрофильной сажи, необходимой для смачивания частицы и преодоления барьера Кельвина при образовании ОЯК. Однако вопрос о том, в какой степени и какие вещества способствуют поглощению воды (гидрофилизуют поверхность) или, наоборот, препятствуют (гидрофобизуют поверхность), не ясен.

Степень гигроскопичности частиц горения и их способность образовывать облачные ядра конденсации определяется химией поверхности, способностью поверхностных веществ образовывать водородные связи с молекулами воды и содержанием водорастворимого вещества. Частицы сажи, эмитируемые различными источниками горения, имеют широкий диапазон физико-химических свойств в зависимости от условий горения и вида топлива [7]. Обычно они состоят из микрокристаллитов графита (элементарного углерода), органических и неорганических соединений на поверхности. В настоящее время наиболее изучены характеристики дизельной сажи (ДС), полученной горением дизельного топлива в автомобильном двигателе [8], и авиационной сажи, образующейся при горении авиационного кероси-

на в камере сгорания газотурбинного двигателя самолета (ГТД) [9, 10]. Анализ ДС и сажи ГТД методом газовой хромато-масс-спектрометрии показал, что на поверхности частиц присутствует большое количество органических веществ: алканов, алкенов, производных бензола, эфиров, карбоновых кислот, полиароматических углеводородов (ПАУ) и фенолов [11, 4]. Кроме того, на поверхности частиц сосредоточено большое количество водорастворимого вещества. Для ДС количество водорастворимого вещества может достигать 3.5% [12]. Основную долю водорастворимого вещества ДС составляют неорганические сульфат-анионы (SO_4^{2-}) и хлорид-анионы (Cl^-), а также катионы аммония (NH_4^+), натрия (Na^+) и калия (K^+), способные образовывать на поверхности частиц соединения, гидрофилизующие поверхность частиц и увеличивающие их способность образовывать ОЯК. Для сажи ГТД доля водорастворимого вещества достигает 13.5% [9]. Высокая гигроскопичность авиационной сажи определяется большой концентрацией неорганических и органических анионов — сульфатов, формиатов, ацетатов и оксалатов.

В ряде работ предложен метод исследования влияния поверхностных соединений на гигроскопичность саж, основанный на нанесении органических соединений на частицы сажи [13, 14]. Такое моделирование свойств поверхности частиц горения осложняется наличием огромного множества органических соединений, обнаруженных на их поверхности. Для упрощения этой ситуации в работе [15] было предложено разделить все органические компоненты, входящие в состав оригинальных аэрозолей горения, на группы по степени их гигроскопичности.

В рамках настоящей работы представлено лабораторное моделирование взаимодействия молекул воды с сажевыми аэрозолями в атмосфере. Синтезированы лабораторные образцы саж методом адсорбционно-модифицирования веществами, найденными ранее в составе органической фракции сажевых аэрозолей, эмитируемых в атмосферу транспортными системами разного типа. Установлена взаимосвязь поглощения паров воды с химической природой веществ разных классов, нанесенных на поверхность сажи. Разработанный подход позволяет установить взаимосвязь между свойствами частиц сажи и их поведением во влажной атмосфере.

1. Экспериментальная часть

Лабораторное моделирование твердотельных продуктов горения проводилось путем нанесения на поверхность элементного углерода органических соединений разных классов, а также серной кислоты, присутствующих на оригинальных частицах саж, эмитируемых дизельным и авиационными двигателями. Использовался метод адсорбционного модифицирования поверхности [16]. В качестве основы для модифицирования выбрана графитированная термическая сажа (ГТС), приготовленная высокотемпературной обработкой термической сажи (при 2700–3000 °С) и состоящая из элементного углерода. Такая сажа является одним из признанных тестовых образцов сажи с наиболее химически и геометрически однородной неполярной

поверхностью [17]. Частицы ГТС размером 50–200 нм представляют собой полиэдры, поверхность которых образована базисной гранью графита.

Основные классы органических веществ, обнаруженных в дизельной и авиационной саже, представлены в табл. 1. Алканы и полиароматические углеводороды (ПАУ) представляют классы неполярных органических веществ, а фенолы, кетоны, ароматические и алифатические кислоты относятся к полярным молекулам, причем полярность кислородсодержащих органических соединений сильно зависит от их химического строения. Из каждого класса были выбраны «представители» для нанесения на поверхность ГТС (табл. 1). В качестве представителей ионных органических соединений наносились натриевая соль бензойной кислоты (бензоат натрия) и натриевая соль сульфокислоты (ализарин S). Кроме того, для сравнения были приготовлены образцы, модифицированные серной кислотой, являющейся важным и наиболее гигроскопичным компонентом природных сажевых аэрозолей.

Таблица 1

Основные классы органических соединений дизельной и авиационной сажи и их представители, выбранные для лабораторного моделирования

Классы	Представитель
Алканы	гексадекан $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$
Ароматические кислоты	бензойная $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
	фталевая $1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$
	тримеллитовая $1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$
Карбоновые кислоты	щавелевая HOOC-COOH
	стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$
Фенолы	фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
ПАУ	антрацен $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$
	антрахинон $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$
	ализарин $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$
Соли органических кислот	ализарин S $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4\text{SO}_3\text{Na}$
	бензоат натрия $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$

В зависимости от природы модификатора и его растворимости в данном легколетучем растворителе адсорбционное модифицирование осуществлялось из водных или органических растворов. Далее растворитель удалялся с поверхности частиц при постепенном нагревании образца при 100–120 °С. Однородное распределение модификатора достигалось тщательным перемешиванием раствора до полного испарения растворителя. Изменение концентрации раствора позволяло осаждать органические вещества с различным количеством нанесения от долей до нескольких монослоев.

Для оценки влияния природы функциональных групп на адсорбцию воды был синтезирован набор лабораторных саж с нанесенным на ГТС неполярным веществом и его производными, содержащими функциональные группы различной полярности или ионной природы. Антрацен — полиароматический углеводород,

выбран в качестве такого неполярного вещества. Производные антрацена — антрахинон, содержащий две хинонные группы, ализарин или 1,2-диоксиантрахинон, содержащий дополнительно две фенольные гидроксильные группы, и ализарин S, представляющий собой натриевую соль сульфокислоты — 1,2-диокси-3-сульфоантрахинона, были также нанесены на поверхность ГТС.

Величины адсорбции воды в зависимости от относительной влажности (RH) измерялись гравиметрическим методом при $T = 22^\circ\text{C}$ [18]. Точность измерения адсорбции воды составляет от 5 до 15% в зависимости от гигроскопичности образца. Перед началом измерений образцы высушивались при давлении водяных паров $2 \cdot 10^{-5}$ торр. Удельные поверхности саж определялись по адсорбции азота методом тепловой десорбции.

2. Обсуждение результатов

2.1. Гидрофобизация поверхности сажи

Вследствие низкого дисперсионного взаимодействия полярных молекул воды с углеродными адсорбентами первичная адсорбция определяется наличием активных центров (функциональных групп) на их поверхности [17]. Поверхность ГТС содержит незначительное количество остаточных гидрофильных центров, обеспечивающих увеличение адсорбции молекул воды при относительных влажностях более 95% и расположенных преимущественно на боковых ребрах плоских базовых граней графита, формирующих микроструктуру частиц [19]. Изотерма адсорбции молекул воды на ГТС представлена на рис. 1. Адсорбция молекул воды незначительна в начальной области и увеличивается до 5.5 молекул на 1 нм^2 при насыщении, что не достигает даже одного статистического монослоя воды (около 10 молекул/ нм^2), рассчитанного в предположении, что площадь поперечного сечения молекулы воды составляет 0.105 нм^2 [20].

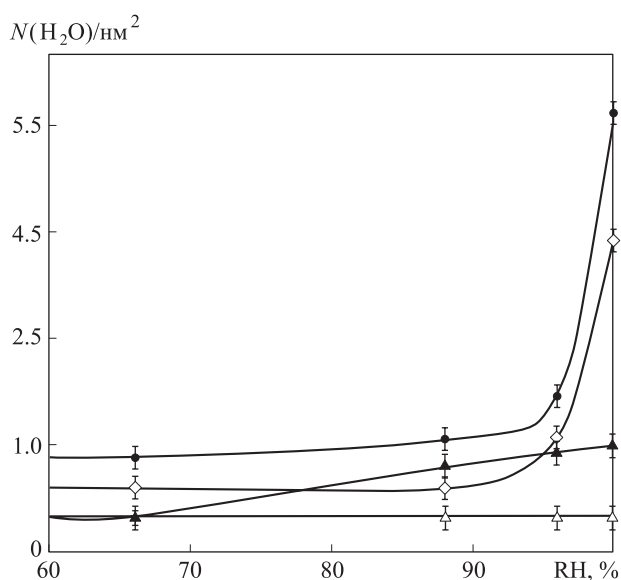


Рис. 1. Изотерма адсорбции воды на ГТС сажи с нанесенными гексадеканом 2 нм^{-2} (▲) и 12 нм^{-2} (△) и антраценом 12 нм^{-2} (◇). Изотерма адсорбции воды на немодифицированной ГТС на этом и последующих рисунках обозначена символом (●)

Органическое покрытие частиц сажи, возникающее в результате адсорбционного модифицирования, снижает дисперсионный потенциал углеродной матрицы вследствие отдаления адсорбирующихся молекул от ее поверхности. Кроме того, молекулы модификатора, экранируя наиболее активные центры поверхности, резко уменьшают ее остаточную неоднородность. При этом адсорбционные свойства модифицированных образцов должны определяться главным образом природой молекул модификатора. Гидрофобные вещества, алканы и ПАУ, состоят только из атомов углерода и водорода. Следовательно, их взаимодействие с молекулами воды либо практически отсутствует, либо проявление его незначительно, и можно предположить, что нанесение таких веществ приведет к гидрофобизации поверхности.

На рис. 1 представлены изотермы ГТС с нанесенными на его поверхность гидрофобными веществами — гексадеканом (алкан) и антраценом (ПАУ). При нанесении гексадекана в количестве 2 нм^{-2} (~ 2 монослоя) адсорбция воды в насыщенных парах падает примерно в 5 раз по сравнению с адсорбцией на ГТС. Увеличение количества нанесенного гексадекана до 12 нм^{-2} (~ 12 монослоев) усиливает падение дисперсионного потенциала поверхности ГТС и практически полностью гидрофобизует ее. Нанесение антрацена в том же количестве 12 нм^{-2} (~ 9 монослоев) не позволяет полностью гидрофобизовать поверхность ГТС, вероятно, вследствие того, что π -электроны в ароматических кольцах ПАУ могут образовывать слабые водородные связи с молекулами H_2O [21].

2.2. Влияние природы функциональных групп производных антрацена

Кислородсодержащие функциональные группы органических веществ являются важными центрами для образования водородных связей с молекулами воды. Для того чтобы оценить вклад в гидратирующие свойства саж различных функциональных групп, исследована адсорбция воды на ряде образцов, полученных нанесением антрацена и его производных, содержащих полярные хиноновые $=\text{C}=\text{O}$, гидроксильные $\equiv\text{C}-\text{OH}$ и ионные сульфокислотные $-\text{SO}_3^-$ группы.

Изотермы адсорбции воды на ГТС с поверхностным содержанием $0.3\text{ молекул}/\text{нм}^2$ ($\sim 0.2-0.35$ монослоя) антрацена, антрахинона, ализарина и ализарина S представлены на рис. 2. При насыщении адсорбция воды на саже, модифицированной антраценом, в 1.5 раза меньше, чем на ГТС. Нанесение антрахинона увеличивает адсорбцию воды до уровня исходной ГТС. Вероятно, число активных центров, введенных двумя хиноновыми группами, приблизительно равно числу остаточных активных центров на поверхности ГТС. Полярный модификатор — ализарин, содержащий дополнительно две фенольные гидроксильные группы, увеличивает адсорбцию воды при насыщении примерно в 1.7 раза. Но наиболее значительный вклад в увеличение адсорбции H_2O вносит ионное соединение — натриевая соль сульфокислоты (ализарин S). Оно увеличивает адсорбцию на порядок, причем адсорбция воды на этом образце существенно выше, чем на ГТС уже при относительной влажности $\sim 60\%$. Таким образом, исследованные

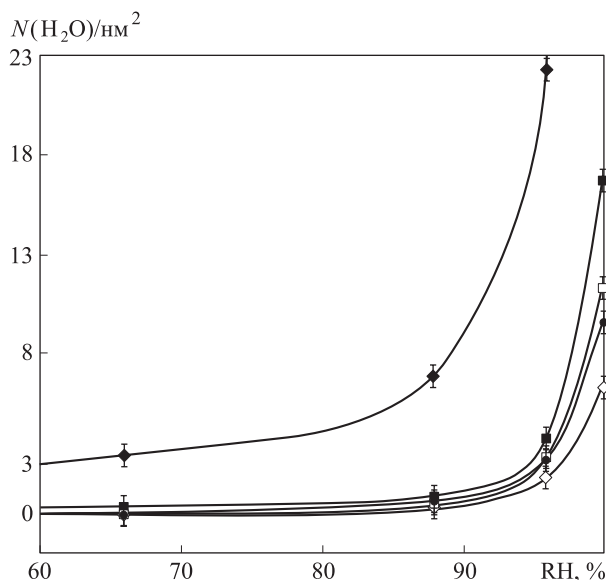


Рис. 2. Изотермы адсорбции воды на ГТС с нанесенными органическими веществами, содержащими функциональные группы разной ионной природы и полярности. Символы соответствуют: антрацен (\diamond), антрахинон (\square), ализарин (\blacksquare) и ализарин S (\blacklozenge). Нанесение 0.3 nm^{-2}

модифицированные сажи по отношению к адсорбции воды располагаются в следующий ряд: антрацен < ГТС < антрахинон < ализарин \ll ализарин S.

2.3. Гидрофилизация поверхности сажи. Влияние химического строения органических кислот и солей

Среди кислородсодержащих функциональных групп, входящих в состав органических соединений, карбоксильные группы кислот $-\text{COOH}$ способны образовывать наиболее сильные водородные связи с молекулами воды, поэтому они должны вносить наиболее значительный вклад в адсорбционную способность воды по сравнению с другими кислородсодержащими группами [22]. Однако способность карбоксильных групп взаимодействовать с молекулами воды зависит от углеводородной части молекулы органической кислоты, которая существенно влияет на полярность связей в группах $-\text{OH}$ и $-\text{COOH}$. Влияние числа карбоксильных групп при одинаковой углеводородной части рассматривалось в ряду ароматических кислот, — бензойной (одна группа), фталевой (две группы) и тримеллитовой (три группы). Нанесение этих модификаторов составляет 3.5 nm^{-2} , или $\sim 1.9, 2.3$, и 2.5 монослоя для бензойной, фталевой и тримеллитовой кислот соответственно. На рис. 3 представлены изотермы адсорбции воды для данной серии. Видно, что наличие одной карбоксильной группы бензойной кислоты практически не влияет на гигроскопичность сажи и даже слегка подавляет адсорбцию воды на ГТС. Вероятно, в этом случае падение адсорбционного потенциала поверхности вследствие модифицирования не компенсируется появлением на поверхности редких карбоксильных групп, т.е. во взаимодействии доминирует вклад гидрофобной части молекулы, который крайне мал. Увеличение количества карбоксильных групп приводит к росту адсорбционной способности. При нанесенной фталевой кислоте

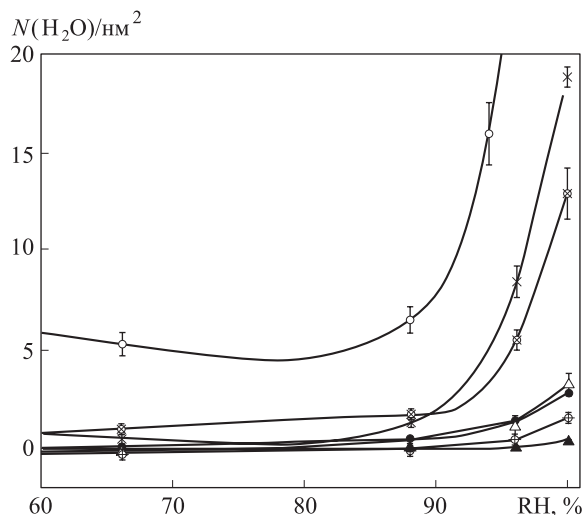


Рис. 3. Изотермы адсорбции воды ГТС с нанесенными бензойной (\oplus), фталевой (\otimes), тримеллитовой ($*$), стеариновой (\blacktriangle), щавелевой (\circ) кислотами и фенолом (\triangle). Нанесение 3.5 nm^{-2}

адсорбция увеличивается до одного монослоя воды, а при нанесении тримеллитовой кислоты — до двух монослоев, чем подтверждается представление о зависимости адсорбции молекул воды от числа первичных активных центров [23].

Сравнение адсорбции воды на образцах ГТС модифицированных фталевой и щавелевой кислотами, имеющими в составе по две карбоксильные группы, при одинаковом нанесении 3.5 nm^{-2} демонстрирует роль структуры молекулы кислоты (рис. 3). Молекула щавелевой кислоты имеет две карбоксильные группы, не содержит метиленовых групп и легко диссоциирует благодаря сильно поляризованным $-\text{OH}$ -связям, образуя анионы $-\text{COO}^-$ (константа диссоциации $pK_a = 1.27$ приведена в табл. 2). Поэтому она образует самую сильную водородную связь с молекулами воды среди органических кислот, исследованных в настоящей работе, и заметный рост адсорбции воды в этом случае наблюдается на всем диапазоне RH . При нанесении фталевой кислоты заметная адсорбция воды начинается только при $\text{RH} \sim 90\%$. Очевидно, что причина этой разницы заключается в значительной гидрофобной части (ароматическое кольцо) в молекуле фталевой кислоты и меньшем числе активных центров ($pK_a = 2.95$), создаваемых этим нанесением по сравнению со щавелевой кислотой. Нанесение трех карбоксильных групп тримеллитовой кислоты также не способно гидрофилизировать поверхность ГТС так, как это наблюдается в случае ГТС с нанесенной щавелевой кислотой, для которой при насыщении величина адсорбции составляет ~ 5 монослоев воды (см. рис. 3).

Наличие на поверхности ГТС стеариновой кислоты — одноосновной карбоновой кислоты алифатического ряда, подавляет ее адсорбционную способность (рис. 3). Длинноцепочечная гидрофобная углеводородная часть этой кислоты приводит к подавлению полярности $-\text{OH}$ связей в карбоксильной группе и к снижению концентрации активных центров на единицу поверхности. Стеариновая кислота обладает очень слабыми кислотными свойствами ($pK_a = 8.5$), поэтому нанесение

Таблица 2

Растворимость в воде P , г/100 г воды, константа диссоциации pK_a при 20°C и количество адсорбированных молекул воды при RH = 96%

Модификатор	P , г/100 г	pK_a	$N(H_2O)/nm^2$
Щавелевая кислота	10	1.27	25
Тримеллитовая к-та	3	2.5	8.5
Фталевая кислота	0.57	2.95	5.7
Бензойная кислота	0.27	4.18	0.5
Стеариновая кислота	0.03	8.5	0.2
Фенол	6.7	10	1.1

стеариновой кислоты приводит к практически полной гидрофобизации поверхности ГТС.

Нанесение фенола, также обладающего очень слабыми кислотными свойствами ($pK_a = 10$), в том же количестве не стимулирует увеличение адсорбции воды по сравнению с адсорбцией на остаточных активных центрах ГТС. Из рис. 3 видно, что при RH = 96% адсорбция воды на ГТС с фенолом в 1.3 раза меньше, чем на исходной саже.

Таким образом, можно сделать вывод, что присутствие молекул со слабыми кислотными свойствами (карбоновых кислот и фенола) и с массивной гидрофобной частью преимущественно гидрофобизует поверхность ГТС, несмотря на наличие в них таких активных центров, как карбоксильные группы.

Из сопоставления данных по адсорбции воды с такими физико-химическими характеристиками органических кислот, как растворимость в воде, и константы кислотности pK_a следует, что наблюдается хорошая корреляция гидрофильных свойств модифицированных ими саж с этими параметрами. В табл. 2 сопоставлены константы диссоциации pK_a и растворимость в воде ряда модификаторов с числом молекул воды, адсорбированных при RH = 96%. Видно, что для карбоновых кислот наблюдается рост адсорбции с увеличением растворимости и усилением кислотных свойств (уменьшением pK_a) в ряду: стеариновая, бензойная, фталевая, тримеллитовая, щавелевая кислота. Интересно сравнение адсорбции на саже, модифицированной щавелевой кислотой и фенолом. Фенол, имеющий в своем составе ОН-группу проявляет свойства очень слабой кислоты. При близких значениях растворимости этих соединений в воде сила щавелевой кислоты значительно больше чем фенола. Щавелевая кислота значительно гидрофилизует поверхность ГТС, а фенол подавляет адсорбцию воды по сравнению с ГТС. Из сравнения фенола с бензойной кислотой, молекула которой имеет одинаковую с ним гидрофобную часть — ароматическое кольцо, следует, что, являясь более слабой, чем бензойная, кислотой но, имея значительно большую растворимость, фенол способствует несколько большему поглощению воды модифицированной ГТС, чем бензойная кислота. Нарушение корреляции в случае бензойной кислоты и фенола указывает на важную роль в поглощении воды не только природы гидрофобной части молекул, но и природы кислородсодержащих функциональных групп.

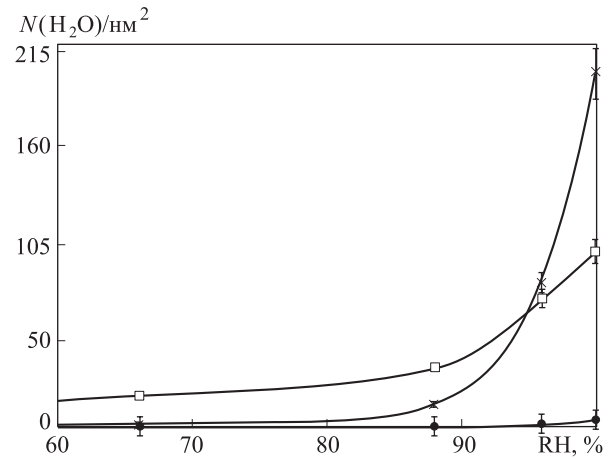


Рис. 4. Изотермы адсорбции воды на ГТС с нанесенными серной кислотой (□) и бензоатом натрия (×). Нанесение 3.5 nm^{-2}

Адсорбционная способность ГТС с нанесенными органическими кислотами, за исключением щавелевой, не превосходит одного монослоя вплоть до RH ~ 96%. Значительно более высокую адсорбционную способность следует ожидать от ГТС с нанесенными на его поверхность ионными соединениями, например солями карбоновых кислот. Подобный эффект уже наблюдался для натриевой соли сульфокислоты (ализарин S) (см. рис. 2). Изотерма адсорбции воды на ГТС с нанесенным 3.5 nm^{-2} (два монослоя) бензоатом натрия (солью бензойной кислоты) представлена на рис. 4. Видно, что нанесение этого ионного органического соединения значительно гидрофилизует ее поверхность. Несмотря на то, что заметный рост адсорбции на ГТС с бензоатом натрия начинается только при RH > 60%, уже при RH > 80% адсорбция воды на нем становится выше, чем на ГТС со щавелевой кислотой. При RH = 96% адсорбция воды на ГТС с бензоатом натрия оказывается максимальной (в 60 раз выше, чем на исходной ГТС и в 170 раз выше, чем на ГТС с бензойной кислотой). В данном случае наблюдается усиление энергии межмолекулярных взаимодействий из-за образования водородных связей молекул воды с органическими ионами [21]. Важно отметить, что ионный органический модификатор увеличивает способность поверхности ГТС адсорбировать воду и действует практически как серная кислота, являющаяся одним из наиболее гигроскопичных неорганических веществ. Для сравнения на рис. 4 представлена изотерма ГТС с нанесенной серной кислотой в количестве 3.5 nm^{-2} (~0.8 монослоя). Наличие серной кислоты существенно гидрофилизует поверхность ГТС даже при низких значениях RH.

Заключение

Проведено лабораторное модифицирование поверхности графитированной сажи органическими соединениями и серной кислотой, идентифицированными в дизельной и авиационной сажах, для моделирования состава аэрозолей транспортных выбросов и их способности адсорбировать воду. Показано, что наличие на поверхности саж алифатических и ароматических углеводородов приводит к эффекту гидрофобизации. Слабо полярные ароматические соединения, содержа-

щие хиноновые и гидроксильные группы, а также длинноцепочечные алифатические кислоты с карбоксильными группами образуют слабую водородную связь с молекулами воды и в результате существенно не изменяют величины адсорбции на поверхности саж. Способность органических кислот гидрофилизовать поверхность коррелирует с их константами кислотности и растворимостью в воде. Увеличение числа карбоксильных групп в моно-, ди-, и трикарбоксильных кислотах приводит к увеличению адсорбционной способности частиц. Наиболее сильный вклад в гидрофильность поверхности частиц, соизмеримый со вкладом серной кислоты, вносят органические ионы, входящие в состав ионных органических соединений, таких, как соли органических кислот (карбоновых и сульфокислот).

Обобщая роль основных классов веществ, обнаруженных на оригинальных сажах, можно сделать вывод, что серная кислота и органические ионы, обнаруженные в водорастворимой фракции авиационной сажи, вносят наибольший вклад в ее гигроскопичность.

Полученные результаты позволяют уменьшить неопределенность в описании климатических последствий эмиссии различных видов транспорта, в определении вклада сажевых аэрозолей и позволяют идентифицировать их способность образовывать ОЯК и ядра нуклеации льда в атмосфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF-РФФИ (проект 2949/09-05-92506_ИК_а) и Программы поддержки ведущих научных школ (НШ-3322.2010.2).

Список литературы

1. Penner J.E., Lister D.H., Griggs D.J. et al. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Special Report. Aviation and the global atmosphere. Cambridge, 1999.
2. Corbett J.J., Winebrake J.J., Green E.H. et al. // Environmental Science & Technology. 2007. 41, N 24. P. 8512.

3. Chen Y., Penner J. // Atmos. Chem. Phys. 2005. 5. P. 2935.
4. Koehler K.A., DeMott P.J., Kreidenweis S.M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. 11. P. 7906.
5. Popovicheva O., Kireeva E., Persiantseva N. et al. // Atmospheric Research. 2008. 90. P. 326.
6. Popovicheva O.B., Persiantseva N.M., Tishkova V. et al. // Environ. Res. Lett. 2008. 3. P. 025009.
7. Fernandes M., Skjermstad J., Johnson B. et al. // Chemosphere. 2003. 51. P. 785.
8. Fraser M., Cass G., Simoneit B. // Atmos. Environ. 1999. 33. P. 2715.
9. Popovicheva O.B., Persiantseva N.M., Lukhovitskaya E.E. et al. // Geophys. Res. Lett. 2004. 1. P. L11104.
10. Demirdjian B., Ferry D., Suzanne J. et al. // J. Atmospheric Chemistry. 2007. 56. N 1. P. 83.
11. Jones C.C., Chughtai A.R., Murigaverl B., Smith D.M. // Carbon. 2004. 42. P. 2471.
12. Lammel G., Novakov T. // Atmos. Environ. 1995. 29. P. 813.
13. Dusek U., Reischl G.P., Hitzemberger R. // Environ. Sci. Tech. 2006. 40. P. 1223.
14. Kotzik R., Niessner R. // Atmos. Environ. 1999. 33. P. 2669.
15. McFiggans G., Aljarra M.R., Bower K. et al. // Faraday Discuss. 2005. 130. P. 341.
16. Kiselev A.V., Kovaleva N.V., Nikitin Y.S. // J. Chromatogr. 1971. 58. P. 19.
17. Киселев А.В., Ковалева Н.В., Королев А. // Коллоидный журнал. 1961. XXIII. С. 582.
18. Kantro D., Brunauer S., Copeland L.E. // The Solid-Gas Interface. 1. Ch. XII. N. Y., 1967.
19. Young G.J., Chessick J.J., Heale F.H., Zettlemyer A.C. // J. Phys. Chem. 1954. 58. P. 313.
20. McClellan A.L., Harnsberger H.F. // J. Colloid Interface Sci. 1967. 23. P. 577.
21. Pimentel G.C., McClellan A.L. The Hydrogen Bond. (A Series of Chemistry Books.) San Francisco; London, 1960.
22. Collignon B., Hoang P.N.M., Picaud S., Rayez J.C. // Comput. Lett. 2005. 1. P. 277.
23. Варпанетян Р.Ш., Волощук А.М. // Успехи химии. 1995. 64. № 11. С. 1055.

Laboratory simulation of water molecules interaction with carbonaceous aerosols in the atmosphere

E. D. Kireeva^{1,a}, O. B. Popovicheva¹, T. D. Khokhlova², N.K. Shonija²

¹D. V. Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics; ²Department of Chemical Physics, Faculty of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.
E-mail: ^alenahome1@yandex.ru.

The method of deposition of organic compounds and sulfuric acid identified in the particulate coverage of diesel and aircraft engine soot particles is used to clarify the impact of fossil fuel combustion particles composition on their ability to uptake water. The analysis of water adsorption isotherms allows to estimate the impact surface chemistry of particles on extent of their hygroscopicity. Water adsorption measurements show that non-polar organics (aliphatic and aromatic hydrocarbons) leads to hydrophobization of the soot surface. The impact of polar oxygen-containing organic compounds (ethers, ketones, aromatic and aliphatic acids) on adsorption ability of particles depends on nature and composition of hydrophobic part of their molecules. The ionic compounds — salt of organic acids have the most hydrophilization effect comparable with adsorption ability of soot with sulfuric acid deposited on surface. This finding allows quantifying the role of the chemical identity of soot surface compounds in water uptake and the water interaction with fossil fuel combustion particles in the humid atmosphere.

Keywords: carbonaceous aerosols, hygroscopicity.

PACS: 82.65.+g.

Received 18 May 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2010).

Сведения об авторах

1. Киреева Елена Дмитриевна — мл. науч. сотр.; тел.: (495) 939-49-06, email: lenahome1@yandex.ru.
2. Поповичева Ольга Борисовна — канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр.; тел.: (495) 939-49-54, email: polga@mics.msu.ru.
3. Хохлова Татьяна Дмитриевна — докт. хим. наук, вед. науч. сотр.; тел.: (495) 939-34-33, email: adsorption@phys.chem.msu.ru.
4. Шония Наталья Константиновна — канд. хим. наук, ст. науч. сотр.; тел.: (495) 939-34-33, email: nkshonija@rambler.ru.