



Doctoral Thesis

Organic particle generation and volatility analysis

Author(s):

Paulsen, Dwane A.

Publication Date:

2004

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004859947> →

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](#).

Doctoral Thesis ETH No. 15697

ORGANIC PARTICLE GENERATION AND VOLATILITY ANALYSIS

A DISSERTATION SUBMITTED TO THE
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF SCIENCES

presented by

DWANE A. PAULSEN

M.S. Mechanical Engineering, University of Minnesota

born 24.08.1974

citizen of

The United States of America

accepted on the recommendation of
Prof. Alexander Wokaun, examiner
PD Dr. Urs Baltensperger, co-examiner
Dr. Ernest Weingartner, co-examiner

2004

Abstract

Reaction chambers continue to be useful tools in understanding the chemistry and physics of the Earth's atmosphere. Reaction chambers or "smog" chambers have long been used to investigate the chemical reaction mechanisms which lead to the gaseous oxidation products and aerosol formation in the atmosphere.

A successful attempt was made to join the reaction chamber community in elucidating some of the questions surrounding atmospheric aerosol formation. Specifically, a reaction chamber was built to study secondary organic aerosol (SOA) which forms from the oxidation of primary precursors, such as hydrocarbons from automobiles or biogenic sources such as forests. Upon exposure to sunlight (or an artificial light source), the emitted hydrocarbons and other gaseous precursors are subject to photochemical oxidation reactions. Molecular clusters formed from the oxidation products undergo gas-to-particle conversion, forming new particles and condensing on preexisting particles.

The reaction chamber consists of a 27 m³ transparent *Teflon*[®] bag suspended in a temperature controlled housing. Four xenon arc lamps (4 kW each) are used to simulate the solar light spectrum as closely as possible and to mimic natural tropospheric photochemistry. Primary gas components such as organics, oxides of nitrogen, purified air, and water vapor are flushed into the chamber where they diffuse and mix for 30–45 minutes before turning on the lights. Particle size distributions from 7 to 316 nm are measured with a scanning mobility particle sizer (SMPS) along with a TSI model 3010 condensation particle counter (CPC). A comprehensive suite of instrumentation is available for both on- and off-line analysis of the gas and particle phases.

Aerosol formation from irradiations of 1,3,5-trimethylbenzene (1,3,5-TMB)/NO_x/C₃H₆/H₂O (520 to 660 ppbv of 1,3,5-TMB (~2590–3280 μg·m⁻³), ~150 ppbv NO, ~150 ppbv NO₂, ~300 ppbv C₃H₆, and ~50% nominal RH) was investigated and was used to characterize the performance of the chamber. The particle growth rates for this experiment were determined from the shift in the particle size distribution and range from ~100 nm·hr⁻¹ within the first 30 minutes to ~15 nm·hr⁻¹ towards the end of the experiments. The repeatability of the experiments was examined and the average peak

particle mass concentration unaccounted for wall losses was $87.2 \pm 13.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. In addition, particle number and volume concentration wall loss rates of $0.209 \pm 0.018 \text{ hr}^{-1}$ and $0.139 \pm 0.070 \text{ hr}^{-1}$, respectively, were determined and are comparable to literature values.

A volatility tandem differential mobility analyzer (VTDMA) was designed using a coiled tube heater for particle volatilization. This technique characterizes the particles based on particle electrical mobility and thermodynamic behavior. The first of two DMAs in series allows selection of a specific narrow size channel from the chamber aerosol size distribution. The size selected aerosol is subsequently passed through heaters having wall temperatures of 100, 150, and 200°C. Any size reduction of the aerosol due to evaporation is detected downstream using a second DMA, which measures the conditioned aerosol size distribution.

A thermal analysis of the VTDMA heater showed that simply using the wall temperatures for subsequent analysis of the particle thermodynamics may introduce error. In addition, the analysis showed that the heat transfer enhancement obtained using coiled tubes should be considered when estimating the carrier gas temperatures.

The VTDMA was employed to quantify the oligomer fraction of chamber-generated organic particles. Oligomerization of organic particles generated from irradiations of α -pinene/ NO_x / C_3H_6 / H_2O appeared to increase linearly with time and had an oligomerization rate of $1.3\% \text{ hr}^{-1}$. This rate is almost 3 times slower than the rate for irradiations of 1,3,5-trimethylbenzene/ NO_x / C_3H_6 / H_2O . In addition, experiments using the VTDMA to measure nebulizer-generated organic particles from a 200-liter opaque mini-chamber, demonstrated that oligomerization of organic particles can occur in the absence of NO_x , propene, and irradiation.

Oligomers were identified as major components of atmospheric secondary organic aerosols. In addition to the VTDMA measurement, the formed particles were analyzed with Laser Desorption/Ionisation Mass Spectrometry (LDI-MS) for a qualitative identification of the particle components. The measurements demonstrated that molecules with very high molecular weight (more than 800 atomic mass units) develop during the course of experiments lasting for more than 24 hours. Measurements made with the VTDMA demonstrated that as much as 50% of the particle mass participates in oligomerization.

Zusammenfassung

Reaktionskammern sind ein wichtiges Instrument um die Chemie und Physik der Erdatmosphäre zu verstehen. Über Jahrzehnte wurden Reaktions- oder „Smog“-Kammern benutzt um die chemischen Reaktionsmechanismen zu erforschen, welche in der Atmosphäre gasförmige Oxidationsprodukte und Aerosole bilden.

In dieser Arbeit hat eine neue Reaktionskammer erfolgreich dazu beigetragen, einige Fragen zur atmosphärischen Aerosolbildung zu beantworten. Die Kammer wurde mit dem Ziel gebaut, sekundäre organische Aerosole zu untersuchen, die bei der Oxidation von primären Ausgangsstoffen gebildet werden. Kohlenwasserstoffe von Fahrzeugemissionen wie auch aus biologischen Quellen wie Wälder gehören zu diesen Ausgangsstoffen. Wenn emittierte Kohlenwasserstoffe und andere gasförmige Stoffe dem Sonnenlicht oder einer künstlichen Lichtquelle exponiert werden, werden sie photochemisch oxidiert. Die Oxidationsprodukte bilden Cluster, die aus der Gasphase neue Partikel bilden oder an bestehenden Partikeln kondensieren.

Die Reaktionskammer besteht aus einem 27 m³ grossen transparenten *Teflon*[®]-Sack, der in einem Gehäuse hängend unter kontrollierter Temperatur betrieben wird. Vier Xenonlampen (je 4 kW) simulieren das solare Lichtspektrum und photochemische Bedingungen, wie sie in der natürlichen Troposphäre vorherrschen. Als primäre, gasförmige Ausgangsstoffe werden Kohlenwasserstoffe, Stickstoffoxide, gereinigte Luft und Wasserdampf in die Kammer gespült. Während 30–45 Minuten diffundieren sie und mischen sich, bevor die Lampen eingeschaltet werden. Mit einem Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) und einem Condensation Particle Counter (CPC) wird die Verteilung der Partikelgrößen zwischen 7 und 316 nm gemessen. Eine reichhaltige Auswahl von modernsten Instrumenten erlaubt sowohl on-line wie auch off-line Messungen der Gas- und Partikelphase.

Die Bildung von Aerosolen aufgrund der Bestrahlung von 1,3,5-Trimethylbenzol (1,3,5-TMB)/NO_x/C₃H₆/H₂O-Gemischen wurde untersucht und diente der Charakterisierung der Leistung der Kammer, wobei typischerweise die folgenden Mischungsverhältnisse verwendet wurden: 520 bis 660 ppbv von 1,3,5-TMB ($\sim 2590\text{--}3280 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),

~ 150 ppbv NO, ~ 150 ppbv NO₂, ~ 300 ppbv C₃H₆, und $\sim 50\%$ RH). Die Wachstumsrate der Partikel wurde aufgrund der Verschiebung der Partikelgrößenverteilung bestimmt und beträgt ~ 100 nm·hr⁻¹ während den ersten 30 Minuten und ~ 15 nm·hr⁻¹ am Schluss der Experimente. Die Wiederholbarkeit der Experimente wurde gemessen, und die gemittelte Konzentration der jeweils höchsten Partikelmasse beträgt 87.2 ± 13.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, ohne Korrektur für Wandverluste. Die Wandverluste wurden für die Anzahl- und Volumenkonzentration der Partikel bestimmt und betragen 0.209 hr⁻¹ und 0.139 hr⁻¹, welches mit der Literatur vergleichbare Werte sind.

Ein Volatility Tandem Differential Mobility Analyzer (VTDMA) mit einem gekrümmten Heizrohr zur Verdampfung der Partikel wurde entwickelt. Mit dieser Technik werden die Partikel aufgrund ihrer elektrischen Mobilität und ihres thermodynamischen Verhaltens charakterisiert. Mit einem ersten von zwei seriell angeordneten DMA wird eine spezifische Bandbreite aus der Größenverteilung der in der Kammer generierten Aerosole ausgewählt. Die Aerosole dieser spezifischen Grösse werden anschliessend durch Heizrohre geleitet, deren Wandtemperaturen auf 100, 150 und 200°C eingestellt sind. Mit einem zweiten DMA wird die Größenverteilung der konditionierten Aerosole und somit eine Reduktion der Aerosolgrösse aufgrund der Verdampfung gemessen.

Eine thermische Analyse des VTDMA-Heizrohrs zeigte, dass die eingestellte Wandtemperatur für eine weitere Analyse der Thermodynamik der Partikel ungeeignet ist und durch eine korrigierte Temperatur ersetzt werden sollte. Ausserdem hat diese Analyse gezeigt, dass bei der Abschätzung der Trägergas-Temperatur der erhöhte Wärmeaustausch in gekrümmten Rohren berücksichtigt werden muss.

Mit dem VTDMA wurde die Polymer-Fraktion von organischen, in der Kammer generierten Partikeln quantifiziert. Die Polymerisation von organischen Partikeln aus der Bestrahlung eines α -Pinen/NO_x/C₃H₆/H₂O-Gemisches verlief zeitlich linear. Die Polymerisationsrate betrug 1.3% hr⁻¹, was fast dreimal langsamer ist als die Rate nach der Bestrahlung von 1,3,5-Trimethylbenzol/NO_x/C₃H₆/H₂O. VTDMA-Messungen in Experimenten mit organischen, mit einem Zerstäuber generierten Partikeln in einer lichtundurchlässigen, 200-Liter grossen Minikammer deckten die Polymerisation auch in Abwesenheit von NO_x, Propen und Lichtstrahlung auf.

Es wurde gezeigt, dass Polymere einen wesentlichen Anteil in atmosphärischen sekundärorganischen Partikeln bilden. Parallel zu den VTDMA-Messungen wurden die Partikel mit Laser Desorption/Ionisation Mass Spectrometry (LDI-MS) zur qualitativen Identifikation von Aerosol-Bestandteilen analysiert. In diesen Messungen wurde die Bildung von Molekülen mit sehr hohen Molekulargewichten (über 800 atomare Masseneinheiten) im Laufe von Experimenten über 24 h und länger nachgewiesen. Die Resultate des VTDMA zeigen, dass mindestens 50% der Aerosolmasse an der Polymerisation beteiligt sind.