



Doctoral Thesis

Gas and aerosol phase determination of water soluble compounds in the atmosphere - Field and smog chamber studies

Author(s):

Fisseha Derseh, Rebeka

Publication Date:

2005

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005055001> →

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. 16094

**GAS AND AEROSOL PHASE DETERMINATION OF WATER
SOLUBLE COMPOUNDS IN THE ATMOSPHERE - FIELD
AND SMOG CHAMBER STUDIES**

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY (ETH) ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
REBEKA FISSEHA DERSEH

M.Sc. Environmental Science and Technology, VUB, Belgium

born 28.05.1974

citizen of Ethiopia

accepted on the recommendation of

PD Dr. Urs Baltensperger, examiner

Prof. Dr. Thomas Peter, co-examiner

Dr. Matthias Saurer, co-examiner

Dr. Richard Winterhalter, co-examiner

2005

Summary

Aerosols in the atmosphere are either directly emitted from anthropogenic and biogenic sources or formed as a result of oxidation processes in the atmosphere. Water soluble compounds play a special role because they affect the radiative balance by water uptake of the particles and influence cloud formation. Most of these compounds could also alter precipitation acidity which in the end can cause severe environmental problems. Therefore, determining and characterizing the water soluble organic and inorganic compounds in the atmosphere is crucial for a better understanding of their formation and removal processes and to propose strategies to control air pollution. This work focuses on determination and characterization of the major water soluble organic compounds in the atmosphere. These compounds were measured in the gas and aerosol phase in the context of controlled conditions in a smog chamber as well as in field studies at an urban site.

Most of the ongoing research on the formation of secondary organic aerosol (SOA) from volatile organic carbon (VOC) precursors involved smog chamber experiments. These studies showed that the organic acids are major compounds of SOA and may play an important role in the formation of SOA. Quantitative determination of organic acids in chamber experiments is mainly done by sucking air through a filter. However, this method is subjected to positive or negative sampling artifacts. In addition, this method does not provide a short time resolution which is necessary for studying the formation mechanisms of the organic acids. Therefore, a fully automated online measurement of organic acids in both the gas and aerosol phase is crucial. In this work, a wet effluent diffusion denuder/aerosol collector (WEDD/AC) coupled to ion chromatography (IC) was used for a quantitative online determination of organic acids in both the gas and aerosol phase. To identify co-eluted and unknown organic acids measured by IC, additional samples were collected and measured offline with an ion chromatography coupled to mass spectrometry (IC-MS). The IC-MS enabled us to identify a suite of organic acids and to determine the molecular weight of a number of additional structurally unknown compounds. The result demonstrated that the use of WEDD/AC for online measurement of organic acids is a preferred choice compared to other methods that are often used for organic acid measurements. The possibility of coupling MS to IC for online measurements was also found to be feasible and can be used in the future to identify organic acids which can not be identified with their IC retention time.

The WEDD/AC coupled to IC was also deployed in field measurements at the Zürich Kaserne in summer 2002 and winter 2003. During this period water soluble organic acids and inorganic anions were measured. The result from this campaign showed

that inorganic compounds do contribute a significant fraction (25% and 38% in summer and winter, respectively) to PM₁₀ (mass of particles which have an aerodynamic diameter smaller than 10 μm). The diurnal variation of organic acids and inorganic anions also showed that meteorological parameters such as temperature and relative humidity are important for the formation and removal of these water soluble compounds in the atmosphere. In addition to the online measurement, filter samples were also taken during the same field campaigns and analyzed off line using IC-MS. A number of organic acids were detected with the IC-MS and these acids contributed 2% of the total water soluble organic carbon.

The final part of the work focuses on characterizing the sources of organic acids (whether they are formed in the atmosphere during oxidation of VOCs or primarily emitted from natural and anthropogenic sources) measured at the Zürich Kaserne using the stable carbon isotopes ratio ($\delta^{13}\text{C}$). Organic acids that are formed from the oxidation of the VOC in the atmosphere possess more of the light carbon (^{12}C) compared to organic acids emitted from combustion sources since combustion has less effects on fractionation than atmospheric reactions.

Therefore, a method for the determination of $\delta^{13}\text{C}$ of water soluble organic carbon and organic acids was developed and this method was applied to measure the $\delta^{13}\text{C}$ of organic acids collected during the two field campaigns. The results indicate that formic acid has a larger contribution from oxidation processes in the atmosphere than acetic acid which mainly results from primary emission such as car exhaust and combustion.

Zusammenfassung

Wasserlösliche Substanzen in der Atmosphäre werden entweder direkt von anthropogenen oder biogenen Quellen emittiert oder werden als Produkt von Oxidationsprozessen in der Atmosphäre gebildet. Wasserlösliche Substanzen können die Wolkenbildung beeinflussen und sind daher von grosser Bedeutung für die Atmosphäre. Weiterhin können wasserlösliche Substanzen den Säuregehalt des Niederschlags verändern und damit schwere Umweltbelastungen verursachen. Die Bestimmung und Charakterisierung wasserlöslicher Substanzen in der Atmosphäre, ob organisch oder anorganisch, ist daher entscheidend für ein besseres Verständnis der Bildungs- und Abbauprozesse und für die Formulierung von Kontrollstrategien für Luftschadstoffe. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Bestimmung und Charakterisierung wichtiger organischer, wasserlöslicher Substanzen in der Atmosphäre. Diese Substanzen wurden in der Gas- und Aerosolphase sowohl unter kontrollierten Bedingungen in einer Smogkammer als auch während eines Feldexperiments in einer städtischen Umgebung gemessen.

Die meisten aktuellen Untersuchungen der Bildung von sekundären organischen Aerosolen (SOA) aus flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) verwendeten Smogkammerexperimente. Diese Studien zeigten, dass organische Säuren eine Hauptsubstanz von SOA sind und eine wichtige Rolle in deren Bildung spielen können. Die quantitative Bestimmung organischer Säuren in Smogkammerexperimenten wird meistens durch Entnahme von Filterproben realisiert. Diese Methode unterliegt positiven oder negativen Messfehlern. Ausserdem ist diese Methode nicht in der Lage, mit hoher zeitlicher Auflösung zu arbeiten, was zur Untersuchung der Bildung organischer Säuren wichtig ist. Es ist deshalb notwendig, ein vollständig automatisiertes und zeitlich hoch auflösendes Messsystem für organische Säuren in der Gas- und Aerosolphase einzusetzen. Für eine quantitative und zeitnahe Bestimmung organischer Säuren in Gas- und Aerosolphase wurde in dieser Arbeit ein „wet effluent diffusion denuder/aerosol collector“ (WEDD/AC) verwendet, der an einen Ionen-Chromatographen (IC) angeschlossen war. Um vom IC gemessene, co-eluierende und unbekannte organische Säuren zu bestimmen, wurden zusätzlich Proben gesammelt und anschliessend mit einem Ionen-Chromatographen gekoppelt an ein Massenspektrometer (IC-MS) gemessen. Das IC-MS ermöglichte es, eine Anzahl organischer Säuren zu identifizieren und das Molekulargewicht einer Reihe zusätzlicher Stoffe mit unbekannter Struktur zu bestimmen. Die Ergebnisse zeigten, dass die Verwendung des WEDD/AC für zeitnahe Messungen organischer Säuren der Verwendung anderer Methoden, die häufig für die Untersuchung organischer Säuren verwendet werden, vorzuziehen ist. Es zeigte sich, dass es möglich ist, für zeitnahe Messungen ein MS an einen IC zu koppeln. Dieser

Aufbau kann in Zukunft genutzt werden, um organische Säuren zu identifizieren, die nicht aufgrund ihrer Retentionszeit mit dem IC bestimmt werden können.

Der WEDD/AC gekoppelt an ein IC wurde im Sommer 2002 und im Winter 2003 ebenfalls in Feldmessungen in Zürich (Kasernenareal) eingesetzt. Wasserlösliche organische Säuren und anorganische Anionen wurden während dieser Periode gemessen. Die Ergebnisse dieser Messkampagne zeigten, dass anorganische Substanzen einen signifikanten Teil (25% im Sommer und 28% im Winter) zu PM₁₀ (Partikelmasse für Partikel mit einem Durchmesser kleiner 10 µm) beitragen. Der Tagesgang organischer Säuren und anorganischer Anionen zeigte, dass meteorologische Parameter wie zum Beispiel Temperatur und relative Luftfeuchte ebenfalls wichtig sind für die Bildung and Entfernung von wasserlöslichen Substanzen in der Atmosphäre. Zusätzlich zu den zeitnahen Messungen wurden während der selben Feldkampagne Filterproben genommen und später mit dem IC-MS analysiert. Eine Anzahl organischer Säuren wurde mit dem IC-MS nachgewiesen. Diese Säuren trugen 2% zum totalen wasserlöslichen organischen Kohlenstoff bei.

Der abschliessende Teil dieser Arbeit konzentriert sich auf die Charakterisierung der Quellen der organischen Säuren und der Frage, ob diese in der Atmosphäre durch Oxidation von VOCs entstehen oder direkt von natürlichen und anthropogenen Quellen emittiert werden. Dazu wurden Messungen des $\delta^{13}\text{C}$ Kohlenstoff-Isotopenverhältnisses in Zürich, Kasernenareal ausgewertet. Organische Säuren, die durch Oxidation von VOC in der Atmosphäre entstehen, enthalten im Vergleich zu direkt durch Verbrennungsprozesse emittierten organischen Säuren mehr leichten Kohlenstoff (^{12}C), da Verbrennungsprozesse einen geringeren Einfluss auf die Fraktionierung haben als Reaktionen in der Atmosphäre.

Daher wurde eine Methode entwickelt, die den $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalt des wasserlöslichen organischen Kohlenstoffs bestimmt. Diese Methode wurde angewandt, um den $\delta^{13}\text{C}$ -Wert organischer Säuren zu bestimmen, die während der zwei Feldkampagnen gesammelt wurden. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass mehr Ameisensäure als Essigsäure in der Atmosphäre als Oxidationsprodukt gebildet wird, während Essigsäure hauptsächlich aus direkten Emissionen von Verbrennungsprozessen stammt.