

Chamber studies of secondary organic aerosol formation: From gas phase degradation to aerosol yields

Doctoral Thesis

Author(s):

Metzger, Axel

Publication date:

2008

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005771916>

Rights / license:

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

DISS. ETH Nr. 17853

**Chamber Studies of Secondary Organic Aerosol Formation: From
Gas Phase Degradation to Aerosol Yields**

A DISSERTATION SUBMITTED TO THE
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

*FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF SCIENCES*

presented by

AXEL METZGER

Dipl.-Geoökol., University of Karlsruhe (TH)

born 20.03.1978

citizen of Germany

Accepted on the recommendation of

Prof. Alexander Wokaun, examiner
Prof. Urs Baltensperger, co-examiner
Dr. Josef Dommen, co-examiner

2008

Abstract

Volatile organic compounds (VOC) enter the atmosphere from a variety of biogenic and anthropogenic sources with an emission estimate of 1300 Tg C/ yr. VOC emissions are associated with processes of life such as growth, maintenance and decay of organic material. They can be produced for use as hormones for signalling or defence or simply as metabolic waste products, or can be emitted through fossil fuel consumption or biomass burning.

Secondary organic aerosol (SOA) starts its “life” in the gas phase as a VOC, undergoes one or more chemical transformations in the gas phase to a less volatile compound, and finally transfers to the particulate phase by condensation or nucleation. In other words, there are two separate steps in SOA formation: first the organic aerosol compound is produced in the gas phase during the oxidation of its parent hydrocarbon. Then the organic compound partitions between the gas and particulate phases, forming SOA. The organic compound’s gas-phase production depends on the gas-phase chemistry of the VOC, while the partitioning is a physico-chemical process that may involve aerosol phase reactions.

SOA often comprises a substantial portion of the organic mass fraction of atmospheric aerosols. A detailed understanding of the processes that lead to SOA formation, the sources and sinks of condensed organic compounds in the atmosphere, is necessary to understand the effects of particulate matter on the earth’s climate and human health. Especially as recent studies offer evidence that SOA is significantly (up to two orders of magnitude!) more abundant than one can explain with our current knowledge.

The gas-phase chemistry of 1,3,5-trimethylbenzene (TMB), a known SOA precursor, was studied in photo-oxidation experiments from the chamber at the Paul Scherrer Institute. The focus was the evaluation and refinement of the Master Chemical Mechanism (MCM). We substantially extended the number of experiments and variations of experimental conditions for aromatics compared to previous studies. The results showed that the MCM provides a consistent description of the photo-oxidation of TMB/NO_x mixtures for a range of conditions. In all cases the agreement between the measurement and the simulation decreased with decreasing VOC-NO_x ratio and in addition with increasing precursor concentration. A significant underestimation of the decay rate of TMB and thus underestimation of the reactivity in the system, consistent with results from previous appraisals of the MCM, was observed. We showed that there is enhanced nitrous acid (HONO) formation in the presence of VOCs and proposed a photo-enhanced conversion of NO₂ to HONO on the chamber walls to be responsible for this. Implementation of such a reaction considerably reduced the well known discrepancies between model and measurements. This process is of importance for all chamber related mechanism evaluations. Nevertheless, the model still over-predicted ozone at a later stage of the experiment. This can be attributed to a too slow removal of NO₂. It was also shown that this photo-enhanced HONO formation is not restricted to TMB photo-oxidation but also occurred in other chemical systems (e.g. α -pinene).

Sulphuric acid is a gas-phase particle precursor that has been implicated for many years as a major atmospheric nucleating species. However laboratory data have been insufficient by many orders of magnitude in explaining atmospheric nucleation. We investigated the formation of new particles in a chamber study, starting from H₂SO₄ produced through the reaction of OH radicals with SO₂ during photo-oxidation experiments of TMB. Several experiments were carried out using SO₂ concentrations

between 0.4 and 20 ppb and TMB concentrations from 150 to 1200 ppb, while keeping all the other parameters constant. The role of H₂SO₄ in particle formation was studied by determining the power law dependencies between H₂SO₄ and particle number concentrations or particle formation rates. The measured aerosol nucleation rates were proportional to the H₂SO₄ concentration to the first to second power. This is similar to ambient observations, while other laboratory binary homogeneous nucleation studies found dependencies of the nucleation rate on the H₂SO₄ concentration to the power of five to eight. The threshold of the H₂SO₄ concentration when 3-nm particles started to appear was determined to be $2.5 (\pm 0.5) \times 10^6$ molecules cm⁻³, which is close to ambient observations. We suggest a two-step process, i.e., the formation of organo-sulphate clusters and their subsequent activation through H₂SO₄ and organic vapours as the dominant mechanism of new particle formation in these experiments.

Compounds assigned to be oxidation products of isoprene (2-methyl-1,3-butadiene) have recently been observed in ambient aerosols, suggesting that isoprene might play an important role in secondary organic aerosol (SOA) formation, due to its large global source strength. Therefore the SOA formation potential of isoprene was investigated in a series of experiments. Higher SOA yields were determined from photo-oxidation of isoprene and NO_x in our chamber than previously reported. Laser desorption/ionization mass spectrometry showed the formation of high molecular weight compounds over the course of 15-hour experiments. Concurrently, the volatility of the SOA decreased markedly as observed by a volatility tandem differential mobility analyzer. The volume fraction remaining of SOA at 150°C increased steadily from 5 to 25% during the same experiments. These observations are attributed to oligomerization reactions occurring in the aerosol phase.

The chemical mechanisms associated with SOA formation are still poorly understood. One of the main reasons for this is that traditional methods for organic particle analysis are unable to provide the sensitivity and time resolution needed to study aerosol formation in detail. Two new (online and offline) analytical techniques were developed to determine individual compounds present in SOA and estimating their vapour pressure. In the first approach the inlet system of a Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer (PTR-MS) instrument was modified to allow also for the measurement of the particulate phase of an aerosol with a high time resolution. The new inlet consists mainly of a denuder to strip off the gas phase and a heater (120/150°C) to vaporize the aerosol particles. We demonstrated the performance of this new technique with pinonic acid particles generated with a nebulizer and SOA particles formed during the photo-oxidation of 1,3,5-trimethylbenzene and α -pinene with NO_x in a smog chamber. Partitioning coefficients ($K_{p,i}$) for a number of oxidation products were determined. For pinonic acid agreement with other studies was obtained, while for other compounds higher partitioning coefficients were found than expected theoretically.

In addition a newly developed denuder-filter sampling technique was applied in collaboration between the Paul Scherrer Institute (PSI) and University of Cork (UCC) to study the gas/particle partitioning of carbonyl products produced from the photo-oxidation of isoprene and 1,3,5-trimethylbenzene (1,3,5-TMB). The method was used to efficiently separate the gas and particle phase carbonyl products formed in experiments at both institutes. Experiments were performed in the presence of NO_x and water vapour. Experimental absorptive partitioning coefficients ($K_{p,i}$) were determined and compared with expected theoretical values. The main result of this study was that the $K_{p,i}$ (experimental) values were several orders of magnitude higher

than expected theoretically; this was especially true for dicarbonyl products like methylglyoxal and glyoxal. The results support the importance of heterogeneous chemistry as a pathway for SOA growth. The carbonyl products identified in the experiments accounted for around 5% and 10% of the mass of secondary organic aerosol.

Zusammenfassung

Leichtflüchtige organische Verbindungen (VOC) gelangen durch eine Vielzahl biogener und anthropogener Prozesse in die Atmosphäre. Schätzungen gehen von einer weltweiten Emission von 1300 Tg C/Jahr aus (= 1,3 Milliarden Tonnen Kohlenstoff pro Jahr). Im Grunde gehen alle Prozesse des Lebens mit VOC Emissionen einher. Sie werden beim Wachstum und Zerfall von organischem Material, als Hormone zur Verständigung oder Verteidigung oder als metabolische Abfallprodukte emittiert. Auch durch die Nutzung fossiler Brennstoffe, sowie durch das Verbrennen von Biomasse können sie in unsere Atmosphäre gelangen.

Aerosolpartikel können direkt in die Atmosphäre eingetragen werden oder dort sekundär entstehen. Das Dasein von sekundärem organischem Aerosol (SOA) beginnt in der Gasphase als VOC. Nach einer oder mehreren chemischen Umwandlungen des VOC können weniger flüchtige Produkte entstehen, die durch Kondensation oder Nukleation in die Partikelphase übergehen. SOA kann einen Großteil des Aerosols in der Umgebungsluft ausmachen. Ein ausführliches Verständnis der Prozesse, die zu SOA Bildung führen, ist notwendig, um die Effekte auf das Klima und die menschliche Gesundheit zu verstehen. Insbesondere, da neue Studien belegen, dass SOA um bis zu zwei Größenordnungen häufiger ist, als wir das mit unserem gegenwärtigen Wissen erklären können.

Die Gasphasenchemie von 1,3,5-Trimethylbenzol (TMB), einem bekannten SOA-Vorläufer, wurde in der Smogkammer des Paul Scherrer Instituts studiert. Das Augenmerk lag auf der Validierung und Optimierung eines chemischen Modells, das zur Beschreibung der Photooxidation herangezogen wird („Master Chemical Mechanism“, MCM). Im Vergleich zu bisherigen Studien wurde eine wesentlich höhere Anzahl an Experimenten für die Validierung ausgewertet, und damit konnte ein sehr viel breiteres Spektrum an Versuchsbedingungen abgedeckt werden.

Wie die Ergebnisse zeigten, ist das Modell in der Lage eine Reihe von Experimenten bei verschiedensten VOC/NO_x-Bedingungen zu simulieren. Allerdings nimmt die Qualität der Simulation bei niedrigen VOC/NO_x-Verhältnissen und mit zunehmender Anfangskonzentration ab. Dies zeigt sich anhand einer massiven Unterschätzung der Reaktivität und stimmt weitgehend mit Resultaten vorhergehender Studien überein.

Während der Experimente wurde eine erhöhte Bildung von salpetriger Säure (HONO) festgestellt. Die Photolyse von HONO führt zur Bildung von OH-Radikalen und kann damit die höhere Reaktivität der Experimente, im Vergleich zum Modell, erklären. Die HONO-Bildung kann durch eine licht-induzierte Umwandlung von Stickstoffdioxid (NO₂) zu HONO an der Teflon-Oberfläche der Smog-Kammer in Anwesenheit der VOCs erklärt werden. Die Implementierung solch einer Reaktion in das Modell verbesserte die Übereinstimmung zwischen der Modellsimulation und den Experimenten beträchtlich. Trotz allem überschätzte das Modell weiterhin die Ozonbildung im späteren Stadium der Experimente, was mit einem zu langsamen Abbau von NO₂ erklärt werden konnte. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die licht-induzierte HONO Bildung nicht auf die TMB-Photooxidation beschränkt bleibt und auch in anderen chemischen Systemen (z.B. α -Pinen) von Bedeutung ist und damit eine generelle Bedeutung für alle Smogkammer-Studien hat.

Seit einigen Jahren ist bekannt, dass sich gänzlich neue Aerosolpartikel in der Atmosphäre bilden können. Über diese Partikelbildung – mehrere Moleküle schließen sich zu einem Cluster zusammen und können als Kondensationskern fungieren – ist bis dato sehr wenig bekannt. Schwefelsäure (H₂SO₄) wird eine sehr große Bedeutung in der Partikelneubildung zugeschrieben, jedoch sind die genauen

Prozesse nur sehr vage beschrieben. Dies hängt zum einen damit zusammen, dass die bei der Partikelneubildung entstehenden, sehr feinen Partikel meist unter den Erfassungsgrenzen der Messinstrumente liegen. Zum anderen war man bisher noch nicht in der Lage, die atmosphärische Partikelneubildung in Laborexperimenten nachzubilden. So weichen bisherige Laborstudien um mehrere Größenordnungen von Beobachtungen in der Atmosphäre ab.

Die Bildung neuer Partikel wurde in einer Smogkammer-Studie untersucht. Wie in der Atmosphäre wurde H_2SO_4 durch Oxidation von Schwefeldioxid (SO_2) produziert, während der Photooxidation von TMB. Experimente mit SO_2 -Konzentrationen zwischen 0.4 und 20 ppb und TMB Konzentrationen von 150 bis 1200 ppb wurden durchgeführt. Die Rolle von H_2SO_4 in der Partikelbildung wurde durch die Abhängigkeit zwischen H_2SO_4 und Partikelkonzentrationen oder Partikelbildungsraten bestimmt. Die gemessenen Partikelbildungsraten waren proportional zur H_2SO_4 -Konzentration mit der ersten bis zweiten Potenz. Partikel mit einem Durchmesser > 3 nm wurden typischerweise beobachtet, wenn die H_2SO_4 -Konzentration einen Schwellenwert von ca. $2.5 (\pm 0.5) \times 10^6$ Moleküle cm^{-3} überschritt. Dies stimmt exakt mit Beobachtungen in der Atmosphäre überein. Damit ist es uns gelungen, zum ersten Mal die Diskrepanz zwischen Labor und Atmosphäre zu überbrücken. Die Bildung von Organosulfat-Clustern und ihre nachfolgende Aktivierung durch H_2SO_4 und SOA werden als dominierender Partikelbildungsmechanismus vorgeschlagen.

Bisher wurde Isopren im Hinblick auf die SOA Bildung völlig vernachlässigt, da davon ausgegangen wurde, dass die Oxidationsprodukte zu flüchtig und damit unbedeutend für die Bildung von SOA sind. Allerdings wurden jüngst in Aerosolproben aus der Umgebungsluft Verbindungen nachgewiesen, die als Oxidationsprodukte von Isopren identifiziert wurden. Isopren-Emissionen machen fast 50% der gesamten VOC-Emission aus und deshalb könnte Isopren eine bedeutende Rolle in der SOA-Bildung zukommen. Das Potential von Isopren für die SOA Bildung wurde in einer Reihe von Experimenten untersucht. Im Vergleich zu früheren Studien wurde eine deutlich höhere SOA-Ausbeute beobachtet. Über die Dauer eines 15-Stunden-Experiments wurde die Bildung von Verbindungen mit einem hohen Molekulargewicht durch Laser-Desorptions-/Ionisations-Massenspektrometrie nachgewiesen. Messungen mit einem „Volatility Tandem Differential Mobility Analyzer“ ergaben, dass die Flüchtigkeit der SOA-Partikel mit der Zeit merklich abnahm. Das verbleibende Volumen nach dem Verdampfen bei 150°C nahm mit zunehmender Dauer des Experiments von 5 auf 25% zu. Diese Beobachtungen können einer Oligomerisierung in der Partikelphase zugeschrieben werden.

Das Verständnis um die Mechanismen, die mit der SOA Bildung verbunden sind, ist sehr gering. Einer der Hauptgründe dafür ist, dass herkömmlichen Analysemethoden nicht die nötige Empfindlichkeit und Zeitauflösung besitzen, um die SOA-Bildung im Detail zu studieren.

Es wurden zwei neue analytische Methoden entwickelt, um einzelne SOA Bestandteile zu bestimmen und ihre Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase abschätzen zu können. Im ersten Ansatz wurde der Einlass eines Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometers (PTR-MS) so verändert, dass einzelne Spezies der Gas- und Partikelphase mit hoher Zeitauflösung gemessen werden können. Der neue Einlass besteht aus einem Denuder, um chemische Verbindungen aus der Gasphase zu entfernen und einer Heizvorrichtung, um die Aerosol Partikel zu verdampfen. Die Effizienz der Methode wurde demonstriert anhand von (1) Pinonsäure-Partikeln, die

mit einem Zerstäuber generiert wurden und (2) anhand von SOA aus der Photooxidation von TMB und α -Pinen in der Smogkammer. Für eine Reihe von Oxidationsprodukten wurden Gleichgewichtskonstanten für die Verteilung dieser Spezies zwischen Gas- und Partikelphase, $K_{p,i}$, ermittelt. Für Pinonsäure wurden mit Literatur und Theorie übereinstimmende $K_{p,i}$ bestimmt, während für eine Reihe anderer Verbindungen deutlich höhere $K_{p,i}$ ermittelt wurden, als theoretisch erwartet.

Zusätzlich wurde in einer Zusammenarbeit zwischen Paul Scherrer Institut (PSI) und der Universität Cork (UCC) eine neu entwickelte Denuder-Filter-Technik eingesetzt. Es wurde die Gas-Partikel-Verteilung verschiedener Carbonyle, die während der Photooxidation von Isopren und von TMB entstehen, untersucht. Wie in obiger Studie hat der Vergleich zwischen experimentell ermittelten $K_{p,i}$ mit theoretischen Werten gezeigt, dass die experimentellen bestimmten Werte um mehrere Größenordnungen höher waren, als theoretisch erwartet. Dies galt insbesondere für Dicarbonyle, wie Methylglyoxal und Glyoxal. Die Ergebnisse stützen die Resultate aus obiger Studie und weisen auf die Bedeutung heterogener Prozesse für die Bildung SOA hin. In der Summe konnten die in den Experimenten nachgewiesenen Carbonyle ca. 5% bis 10% der SOA Masse erklären.