



Følsom online-måling af flygtige stoffer

Online massespektrometri gør det muligt at lave hurtige dynamiske målinger af flygtige organiske stoffer (VOC) ned til ppt-niveau.

Af Mette Marie Løkke, Anders Feilberg, Dezhao Liu, Michael J. Hansen og Anders Peter S. Adamsen, Institut for Ingeniørvidenskab, Aarhus Universitet

I forskellige miljømæssige og industrielle sammenhænge kan det have stor interesse at kunne måle flygtige stoffer med høj tidsopløsning og følsomhed. Det kan f. eks. være flygtige organiske stoffer, der bidrager til luftforurening, aromastoffer i fødevareindustrien eller flygtige organiske stoffer, der dannes og omsættes ved biologiske processer. Traditionelt måles flygtige organiske stoffer (VOC) med gaskromatografi (GC), der dog typisk er begrænset af tidskrævende prøveopsamling. Her kan et forholdsvis nyt instrument, en såkaldt PTR-MS (Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry), være et godt alternativ [1].

PTR-MS - hvad er det?

PTR-MS er en målemetode, der er velegnet til at måle dynamiske ændringer af forekomst og frigivelse af VOC. Metoden er karakteriseret ved høj tidsopløsning og der kan opnås detektionsgrænser ned til få ppt. En anden oplagt fordel ved PTR-MS er, at man kan måle VOC helt uden forudgående prøveopsam-

ling eller -oprensning, hvilket ofte vil spare tid, ligesom evt. tab under prøvehåndtering undgås. PTR-MS benytter en kemisk ionisering med protonoverførsel fra protoneret vand (H_3O^+). Den bløde ionisering gør, at de fleste protonerede molekyler ikke fragmenterer eller fragmenterer i begrænset omfang, hvilket er en stor fordel ved komplekse sammensætninger af stoffer. Fordelen ved at bruge H_3O^+ som ioniseringskilde er, at de mest forekommende komponenter i luft ikke ioniseres, fordi de har lavere proton-affinitet end vand. Til gengæld er metoden begrænset til stoffer, der har højere proton-affinitet end vand. På Aarhus Universitet har vi to PTR-MS-instrumenter, der igennem de seneste ca. 4 år har været brugt til målinger af bl.a. svovlforbindelser, aldehyder, ketoner, carboxylsyrer, phenoler og indoler. I det følgende præsenteres udvalgte eksempler.

Effekt af biologisk luftrensning måles on-site

Instrumentet er mobilt og kan f. eks. bruges til at måle online på afgangsluft fra en stald (figur 2). Lugtstoffer fra specielt svinestalde kan være til stor gene for folk, der bor tæt på, og alt tyder på, at flygtige svovlstoffer er stærkt medvirkende til lugt fra svinestalde [3]. Disse stoffer kan være vanskelige at måle med traditionelle metoder, da de er flygtige, reaktive og i visse

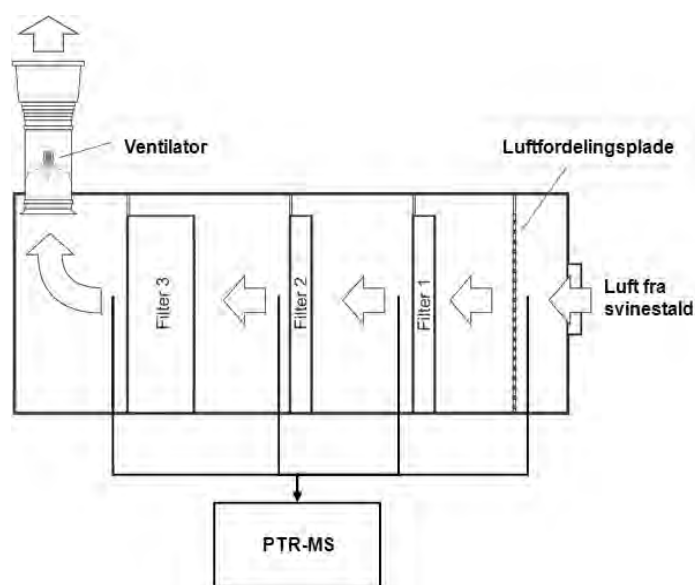
tilfælde til stede i lave – men lugtbare – koncentrationer. I et forsøg med en biologisk luftrenser blev PTR-MS brugt til at identificere de lugtstoffer, som luftrenseren skal optimeres ift. [4]. I figur 3, side 16 ses det, at den biologiske luftrenser kan fjerne en lang række af de lugtstoffer, som findes i staldluften, og at det hovedsageligt er svovlforbindelserne, som er tilbage efter luftrenseren. PTR-MS gør det muligt at måle de lave koncentrationer efter filtret – og dermed effektiviteten – og med de kontinuerte målinger kan opnås et meget stort datagrundlag og man kan f.eks. følge døgnvariation.

Høj tidsopløsning bruges til at bestemme materialers potentiale for luftrensning

Ud over at karakterisere luft før/efter en luftrenser kan PTR-MS også udnyttes til at optimere renseteknologien. F.eks. har PTR-MS været brugt til at bestemme masseoverførselskoefficienter for pakningsmaterialer, der anvendes i biologiske



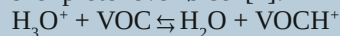
Figur 1. PTR-MS opstillet ved forsøgsstald. Oven på instrumentet ses en opvarmet ventilbox (multiplekser), der automatisk sørger for at udtage prøver de udvalgte steder i stalden. Instrumentet suger selv prøveluften ind i reaktionskammeret.



Figur 2. Princippet i den tretrins-biologiske luftrenser. PTR-MS udtog automatisk luft fra indgangsluften fra stalden og efter hvert filter [4]. Dette filter består af celluloseplader, der overrisles med vand. I filtret opbygges en biofilm, som nedbryder lugtstoffer fra stald - ten til lugtfrie stoffer.

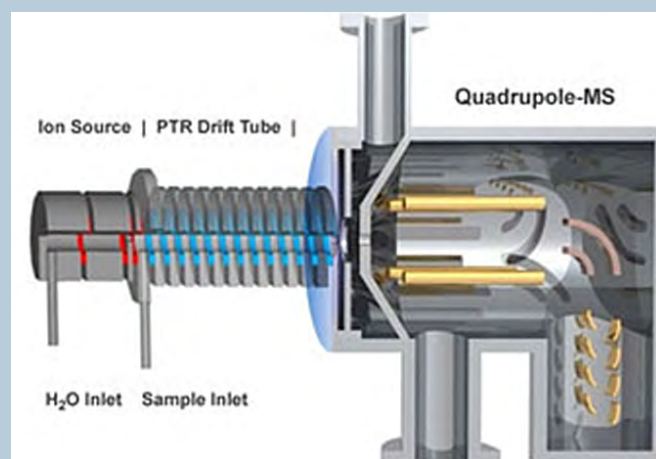
Princippet i PTR-MS

Luften suges direkte ind i driftkammeret, hvor VOC under lavt tryk kommer i forbindelse med protoneret vand, og der sker protonoverførsel [2]:



H_3O^+ produceres ved at beskyde vanddamp med elektroner, og for at fremme reaktionen sikres der et overskud af H_3O^+ ift. VOC.

PTR-MS fås både med et kvadropol massefilter og med time-of-flight massefilter (TOF). Hvor PTR-MS med kvadropol er billigere, gør PTR-TOF-MS det muligt at skelne mellem stoffer med samme masse, men forskellig grundstofsammensætning. For nylig er andre ioniseringsreagenser (primært O_2^+ og NO^+) end vand udviklet til kemisk ionisering i PTR-MS-instrumenter. Det giver mulighed for detektion af stoffer, der ikke protoneres med H_3O^+ , samtidig med at anvendelse af en kombination af forskellige ioniseringsreagenser kan give information om kemisk struktur og dermed hjælpe med identifikation.



Kilde: Ionicon Analytik GmbH.

filtre. Masseoverførselskoefficienter bruges som mål for, hvor hurtigt et stof i gasfasen optages i en vandig fase. Masseoverførsel har vist sig at være en begrænsende faktor ift. at opnå effektive luftfiltre til stalde. Masseoverførselskoefficienter kan bestemmes med PTR-MS i laboratoriet ved at måle gennembrudskurven for en puls af et specifikt stof. Ved at simulere gennembrudskurven med en model kan masseoverførselskoefficienten bestemmes. Denne fremgangsmåde er mulig, fordi gennembrudskurven kan måles med den høje tidsopløsning, der er karakteristisk for PTR-MS. Et eksempel på målte og simulerede gennembrudskurver er vist i figur 6, side 16.

Pipettecenteret

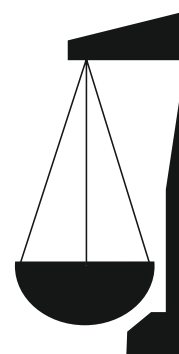
Kalibrering og service af alle fabrikater pipetter.

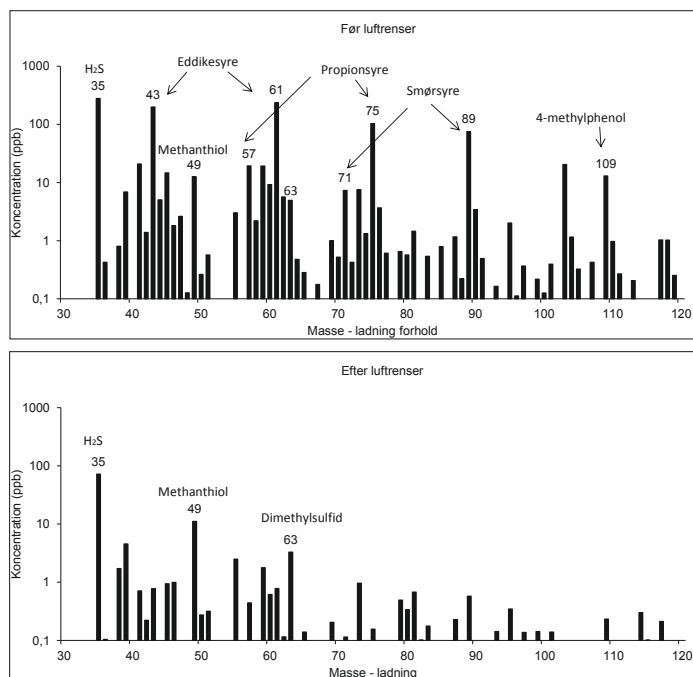
Vi kalibrerer både ved indsendelse eller på kundens adresse.

Salg af pipetter og laboratorie varer.



Pipettecenteret
Skovkanten 41 · 4700 Næstved
Tlf. 55 73 62 05 · Mobil 30 33 32 49
Email. nielslindgaard@stofanet.dk
www.pipettecenteret.dk

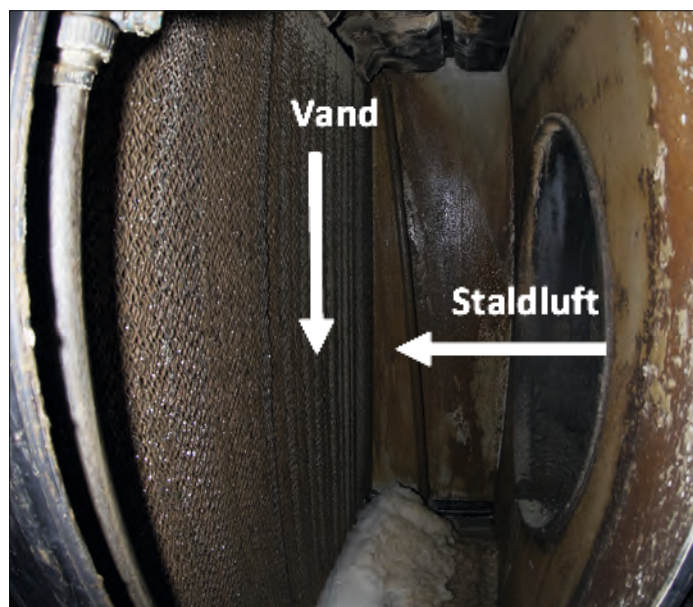




Figur 3. Massespektrum før og efter luftrensning. Filtret er effektivt til at fjerne langt de fleste stoffer, men bl.a. svovlstofferne har meget lav masseoverførsel til filtrets vandfase, og de er derfor svære at fjerne med den biologiske luftrensning.

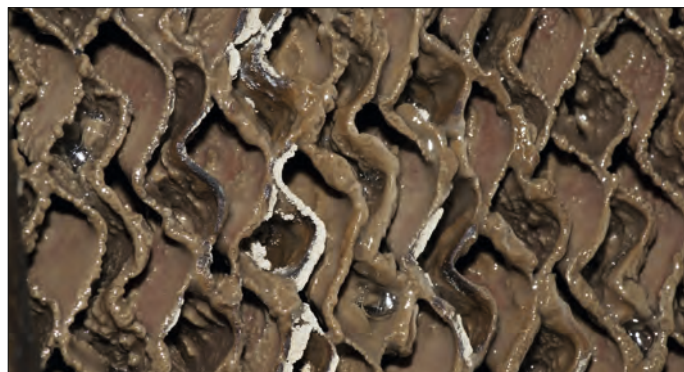
Dynamisk udvikling af lugt fra friskskåret løg

Mange har oplevet at få tårer i øjnene, når de skærer løg. Det skyldes de hurtige enzymatiske processer, der sker når løgets cellevægge brydes og enzymer og substrater kommer i kontakt med hinanden. Processerne giver anledning til udsendelse af mange svovlholdige stoffer, som bl.a. giver den karakteristiske



Figur 4. Første filter i den biologiske luftrensning. Luft fra stalden kommer ind fra højre i billedet og filtret overrisles med vand. Bemærk at billedet er taget med vidvinkel. Foto: Claus Lunde Pedersen.

løglugt. Vi har undersøgt dynamikken i frigørelse af lugtstoffer fra friskskåret løg med PTR-MS [7]. Straks efter skæring kunne det tårefremkaldende stof – propanthial-S-oxid – detekteres. Tårefremkalderen forsvandt hurtigt, og efter 10 min var der ikke mere af stoffet tilbage. Det stof, der herefter fremkalder

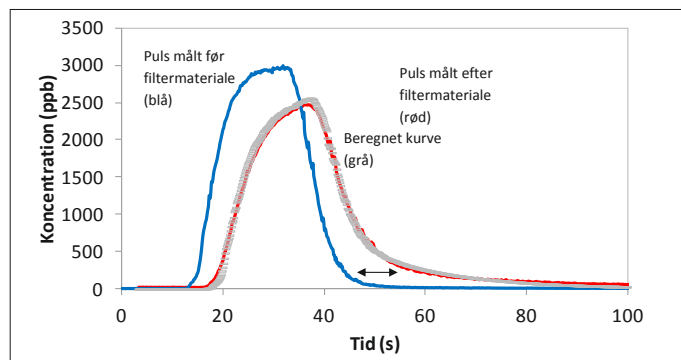


Figur 5. Closeup af materialet i filtret. Den brune film består af støvpartikler og biofilmen. Filtret er ikke podet, men mikroorganismerne kommer med staldluften, og efter et stykke tid har biofilmen etableret sig og lever af de stoffer, der findes i staldluften. De hvide plamager er vækst af skimmelsvampe, som ser ud til at forbedre effekten af luftrensningen mht. fjernelse af H₂S [5]. Foto: Claus Lunde Pedersen.

den karakteristiske løglugt, kunne påvises at være propanthiol. Dette har været overset i andre undersøgelser, hvor man har opsamlet de flygtige stoffer på f.eks. adsorptionsrør med henblik på termisk desorption og GC-MS-analyse, hvorved propanthiol i visse tilfælde kan omdannes fuldstændigt til dipropylsulfid. Andre typer af frugt og grønt kan meget vel tænkes at have lignende tidsforløb i frigivelse af stoffer efter skæring, og det vil formentlig have stor betydning for aromaopfattelsen, hvor lang tid der går fra skæring til fortæring. PTR-MS vil også i mange andre sammenhænge kunne bruges til at undersøge sammensætningen af flygtige komponenter under produktion af fødevarer.

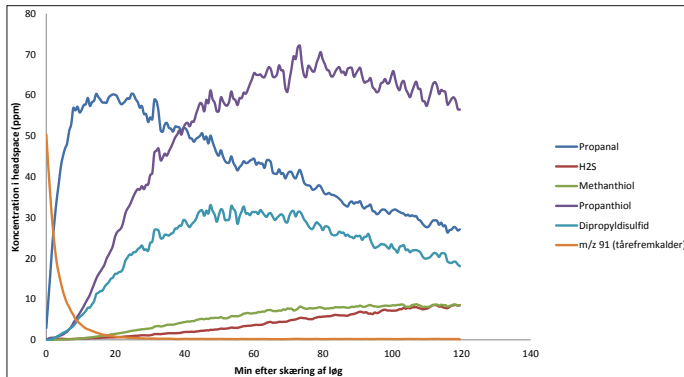
PTR-MS afslører forsvarsspray fra væggelus

Væggelus udsender kemiske stoffer for at undgå parringsforsøg. Tidligere studier har været baseret på opsamling af de flygtige komponenter gennem længere tid, men med PTR-MS kunne ændringer i sammensætningen af VOC skelnes i løbet af få sekunder [8]. PTR-MS-målingen blev kombineret med videooptagelser, og dermed afsløres sammenhængen mellem parringsforsøg og udsendelse af forsvarsstoffer – væggelusenes svar på peberspray. Væggelus parrer sig med såkaldt "traumatisk inseminering", hvor hannen penetrerer hunnens bug, og hun har derfor interesse i at begrænse antallet af parringsforsøg. Stoffernes identifikation blev bekræftet ved GC-MS, og stofferne i højeste koncentration var 2-hexenal og 2-octenal,



Figur 6. Forsinkelsen mellem den røde kurve og den blå kurve og ændringen i formen siger noget om masseoverførslen mellem luft og vand. Masseoverførselskoefficienten beregnes ud fra den fittede kurve (grå) og siger noget om, hvor hurtigt stoffet overføres til vandfasen. Jo højere koefficient jo bedre fjernelse forventes i det biologiske filter [6].

hvilket også er fundet i andre studier. Der blev målt op til 10 µg frigivet i en enkelt spray. Hanner udsendte også forsvarsspray under homoseksuelle parringsforsøg, men det var ikke muligt at skelne mellem hanners og hunners forsvarsspray ud fra den kemiske sammensætning. Kombinationen af videooptagelser med PTR-MS har givet en unik indsigt i adfærden af disse irriterende insekter, hvilket måske kan bruges til videreudvikling af bedre bekæmpelsesmetoder.



Figur 7. Udvikling af flygtige stoffer udsendt fra et enkelt løg skåret i en foodprocessor [7]. I starten er m/z 91 den højeste, hvilket svarer til tårefremkaldende. Derefter stiger m/z 59 og 31, hvilket stammer fra propanal, som er et nedbrydningsprodukt fra tårefremkaldende. Derefter kommer lugtstofferne som er karakteristiske for løglugt, specielt propanthiol, som fragmenterer og giver m/z 41, 43 og 39 ud over en mindre andel af protoneret propanthiol, m/z 77.



Figur 8. Væggelus, der er næsten færdig med at suge blod [8]. Forsøgsopstillingen kan ses på videoen i ekstramaterialet til artiklen i Plos One [8], hvor videooptagelser af parringsaktiviteter sammenholdes med PTR-MS-signaler.

Arbejdet har bl.a. været støttet af Det Strategiske Forskningsråd (Sagsnr. 09-065200), Styrelsen for Forskning og Innovation og Aarhus Universitets Forskningsfond.

E-mail

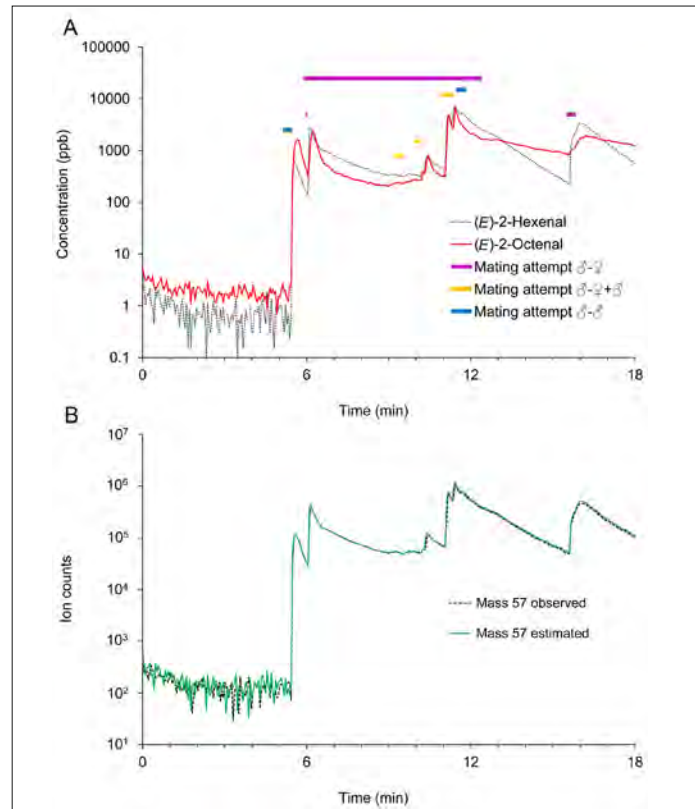
Mette Marie Løkke: MetteM.Loekke@agrsci.dk

Anders Feilberg: Anders.Feilberg@agrsci.dk

Dezhao Liu: Dezhao.Liu@agrsci.dk

Michael J. Hansen: MichaelJ.Hansen@agrsci.dk

Anders Peter S. Adamsen: Anders.Adamsen@agrsci.dk



Figur 9. Eksempel på emission af aldehyder målt med PTR-MS og væggelusenes adfærd observeret i den samtidige videooptagelse [8].

Referencer:

1. Feilberg, A.; Liu, D.Z.; Adamsen, A.P.S.; Hansen, M.J.; Jonassen, K.E.N. Odorant emissions from intensive pig production measured by online proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 5894-5900.
2. Blake, R.S.; Monks, P.S.; Ellis, A.M. Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 861-896.
3. Hansen, M.J.; Adamsen, A.P.S.; Pedersen, P.; Feilberg, A. Prediction of odor from pig production based on chemical odorants. *J. Environ. Qual.* **2012**, *41*, 436-443.
4. Hansen, M.J.; Liu, D.Z.; Guldberg, L.B.; Feilberg, A. Application of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry to the assessment of odorant removal in a biological air cleaner for pig production. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 2599-2606.
5. Pedersen, C.L.; Liu, D.; Hansen, M.J.; Feilberg, A.; Jensen, L.H.S.; Guldberg, L.B.; Schramm, A.; Nielsen, L.P. Hydrogen sulfide oxidation in a air-treating biofilter. Poster præsenteret på 14th International Symposium on Microbial Ecology, 19.-24. august 2012 i København.
6. Liu, D.; Andreasen, R.R.; Poulsen, T.G.; Feilberg, A. Experimental determination of mass transfer coefficients of volatile sulfur odorants in biofilter media measured by Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS). *Chem. Eng. J.*, Accepteret.
7. Løkke, M.M.; Edelenbos, M.; Larsen, E.; Feilberg, A. Investigation of volatiles emitted from freshly cut onions (*Allium cepa* L.) by real time proton-transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS). *Sensors*. **2012**, *12*, 16060-16076.
8. Kilpinen, O.; Liu, D.; Adamsen, A.P. Real-time measurement of volatile chemicals released by bed bugs during mating activities. *Plos One*. **2012**, *7*, e50981.

www.retsch.dk
birte@skanlab.com