

PTR-TOF-målinger på Villum Research Station

PTR-Time-of-flight MS til målinger af afsætning og emission af organiske forbindelser fra og til atmosfæren.

Af Rossana Bossi og Henrik Skov, Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab

De nye PTR-MS med TOF-massespektrometre gør det muligt at måle overfladeudvekslingen af flygtige organiske forbindelser med høj tidsopløsning. Luftkoncentrationer af VOC og deres overfladeudveksling skal måles på den nye forskningsstation Villum Research Station på Nordgrønland.

Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) er en måleteknik, som har været brugt i de sidste 10 år til online-målinger af flygtige organiske forbindelser (VOC'er). Sidst i 1990 havde en gruppe fra Innsbruck Universitet i Østrig udviklet et instrument baseret på en kombination af en "drift tube" og et kvadrupol massespektrometer [1]. Følsomhed, detektionsgrænser og tidsopløsning af PTR-MS-instrumenter er forbedret væsentligt de sidste 3-4 år. PTR-MS-instrumenter kan nu typisk måle ned til 10 pptv VOC'er i luften (Engelsk: pptv = part per trillion volume). PTR-MS er egnet til målinger af de fleste hydrocarboner og deres oxiderede produkter.

PTR-Time-of-Flight Mass Spectrometry (PTR-TOF-MS)

Der findes tusindvis forskellige VOC'er i luften, og mange stoffer har den samme molekulære vægt. I MS spektre genereret med et kvadrupol er det umuligt at skelne mellem to stoffer med den samme molekulære vægt (såkaldt "isobaric compounds"). PTR med Time-of-flight (TOF) massespektrometer gør det muligt at skelne mellem stoffer med samme masse,

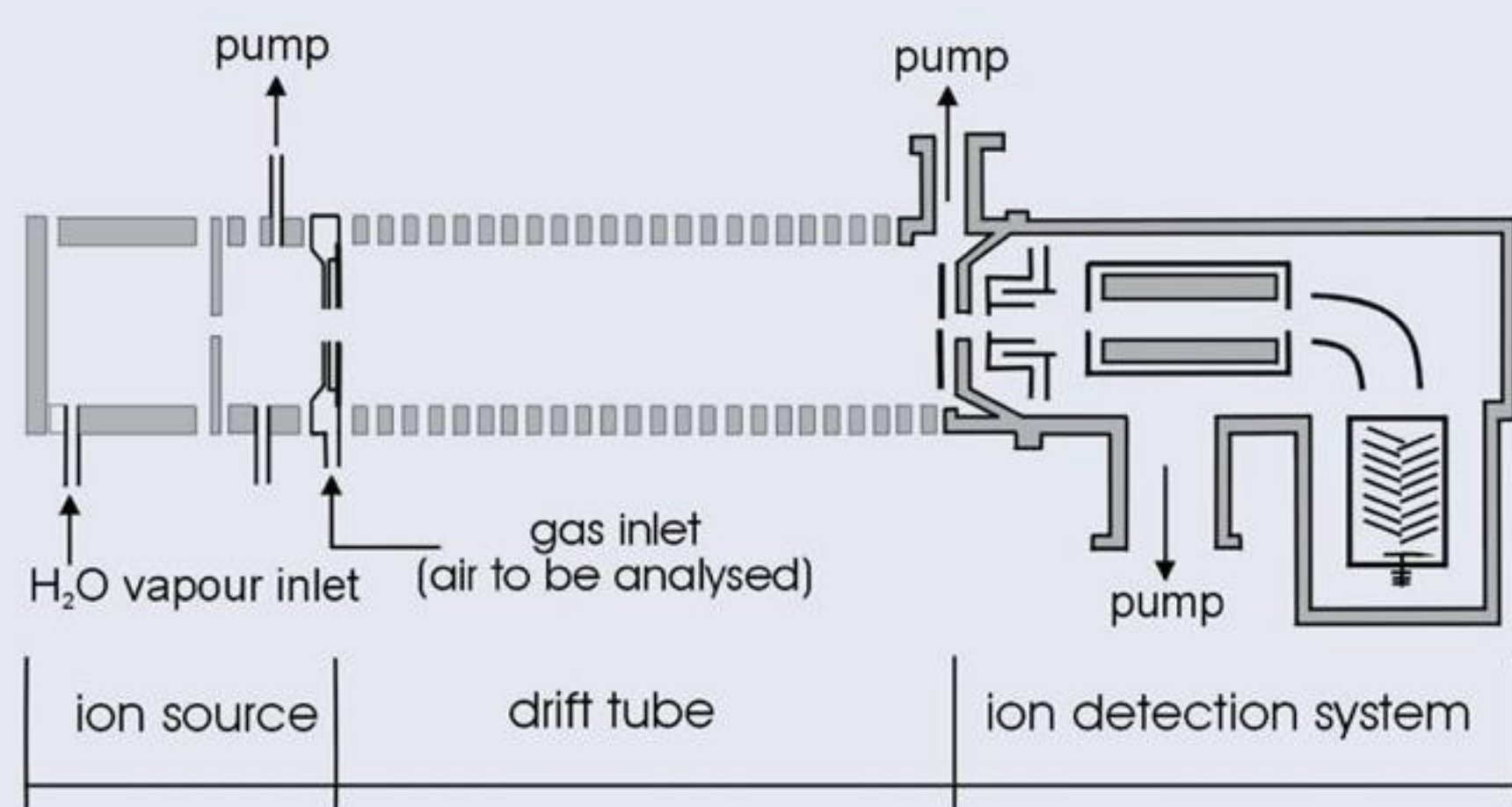
men forskellig grundstofsammensætning. Det er muligt, da et TOF-massespektrometer har en højere masseopløsning end et kvadrupol massespektrometer. TOF-MS koblet til PTR har typisk en opløsningsevne på 5000.

Målinger af VOC overfladeudveksling med PTR-TOF

Målenøjagtighed og høj scanningshastighed er to vigtige funktioner, når man skal måle overfladeudveksling af organiske forbindelser, f.eks. mellem havoverfladen og luften. Når PTR-MS anvendes til disse målinger, bruger man typisk en teknik kaldet "eddy covariance" (EC), som giver en høj tidsopløsning. Relaxed eddy accumulation (REA) er en anden teknik, som bruges sammen med PTR-MS. Der er flere udfordringer ved at måle VOC-overfladeudvekslinger med PTR-MS. For eksempel kan flere stoffer med den samme molvægt interferere med hinanden, således at det er umuligt at beregne netto-overfladeudvekslingen af forskellige stoffer. Den høje masseopløsning man kan opnå med de nye PTR-TOF'er kombineret med deres høje scanningshastighed (op til 10 Hz) er nødvendige forudsætninger for at kunne måle overfladeudvekslinger med EC og PTR-TOF-MS [2]. I modsætning til en kvadrupol MS, hvis transmission af ioner falder over m/z 100, stiger TOF-MS-følsomheden med stigende masse, hvilket giver en bedre detektion af semi-volatile organiske stoffer (typisk de oxygenerede VOC'er som afsættes til overflader). Simultane målinger af overfladeudvekslinger af forskellige organiske forbindelser vil give nye muligheder

■ Princippet i PTR-MS

Princip: Luften suges direkte ind i driftskammer, hvor VOC ioniseres af protoneret vand (H_3O^+), således at der dannes en protoneret VOC. Da ioniseringsformen er mild, sker der næsten ingen fragmentering af molekylet. Der er andre ioniseringsmuligheder som f.eks. med ilt (primært O_2^+) eller NO^+ for at kunne ionisere de stoffer, der har lavere protonaffinitet end vand.



Kilde: Ionicon Analytik GmbH

for at kunne forstå de processer i luften, der bestemmer f.eks. VOC'ers skæbne. Dermed kan man også komme med et bud på, om de kan danne partikler, eller om de fjernes inden da.

PTR-TOF-målinger ved Villum Research Station (VRS)

Biologisk dannede VOC'er udgør 90% af den totale emission af VOC'er til atmosfæren [3]. Derfor har de stor indflydelse på atmosfærens kemi, og dermed hvor hurtigt stoffer kan omsættes i luften og dermed indirekte på klimaændringer. Disse processer er ikke særlig godt kendte i Arktis, selvom klimaforandringerne her er størst.

En enestående mulighed for at studere disse processer er givet vha. en bevilling på 70,5 mio. kr. fra Villum Fonden til etablering af en ny forskningsstation ved Station Nord, Grønland [4]. Stationen er udstyret med state-of-the-art-instrumenter



PTR-TOF 8000 fra Ionicon Analytik.

til luftmålinger, bl.a. to PTR-TOF-MS fra Ionicon Analytik (Innsbruck, Østrig). Et af instrumenterne er udstyret med en TOF, som har en masseopløsning på 8000. Det andet, et mere kompakt instrument, har en masseopløsning på op til 1000 og kan anvendes f.eks. til feltkampagner på is. Herudover skal de anvendes til at måle koncentrationer af lang-transporterede VOC'er. Det kan f.eks. være indikatorer for biomas-

seafbrænding (acetonitril), hvilket vil give en bedre forståelse af dynamikken af sod og andre forbindelser, der har effekt på klimaet i Arktis. Målinger af forbindelser i gasfasen skal supplere målinger af organiske stoffer i partikler, som udføres med aerosol massespektrometre (AMS) [5].

E-mail:

Rossana Bossi: rbo@envs.au.dk

Henrik Skov: hsk@envs.au.dk

Referencer

1. Lindinger, W.; Hansel, A.; Jordan, A. Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at ppt levels. *Chem. Soc. Rev.* 1998, 27, 347-375.
2. Müller M.; Graus, M.; Ruuskanen, T.M.; Schnitzhofer, R.; Bamberg, I.; Kaser, L.; Titzman, T.; Hörtnagl, L.; Wohlfart, G.; Karl, T.; Hansel, A. First eddy covariance flux measurements by PTR-TOF. *Atmos. Meas. Tech.* 2010, 3, 387-395.
3. Seinfeld, J. H., and S. N. Pandis (2006), *Atmospheric chemistry and physics: from Air Pollution to climate change*, Second ed., Wiley-Interscience.
4. Skov, H.; Rasch, M.; Hansen, J.M.; Lorenzen, B. Ny forskningsstation på Station Nord i Nordgrønland. *Dansk Kemi* 2014, 9, 28-31.
5. Nøjgaard, J.K. Aerosolmassespektrometri. *Dansk Kemi* 2013, 9, 22-23.