

Ionisering med lavtemperatur plasma

– smart ambient massespektrometri

LTP i kombination med et quadrupol time-of-flight massespektrometer kan anvendes til direkte analyse af en lang række forskellige prøver. Her gives et par korte eksempler på denne kombinations mange anvendelighedsmuligheder.

Af Hans Christian Budtz^{1,2}, Bo Svensmark¹ og Asger W. Nørgaard²

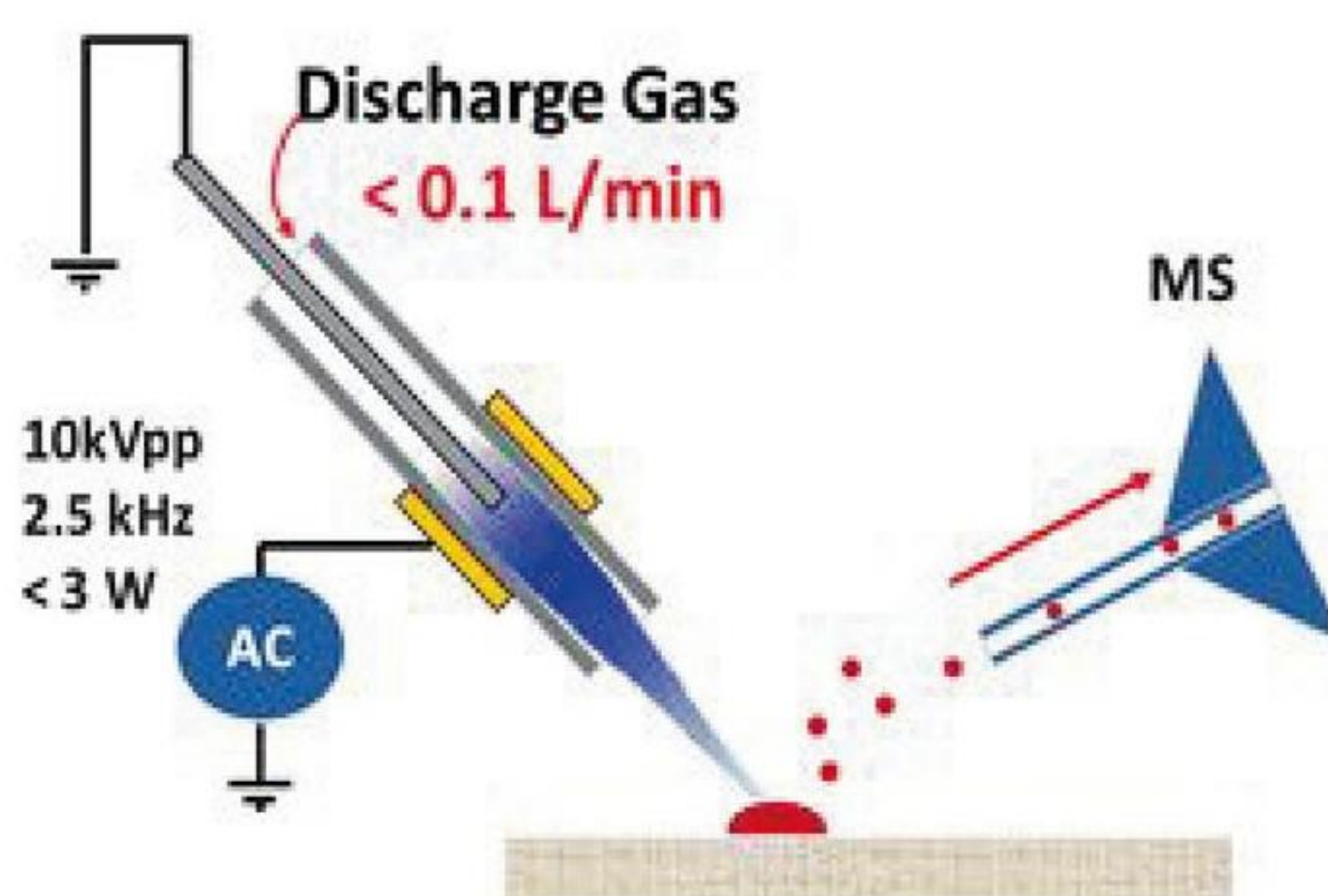
¹Institut for Plante- og Miljøvidenskab, KU

²Det Nationale Forskningscenter for Arbejdsmiljø

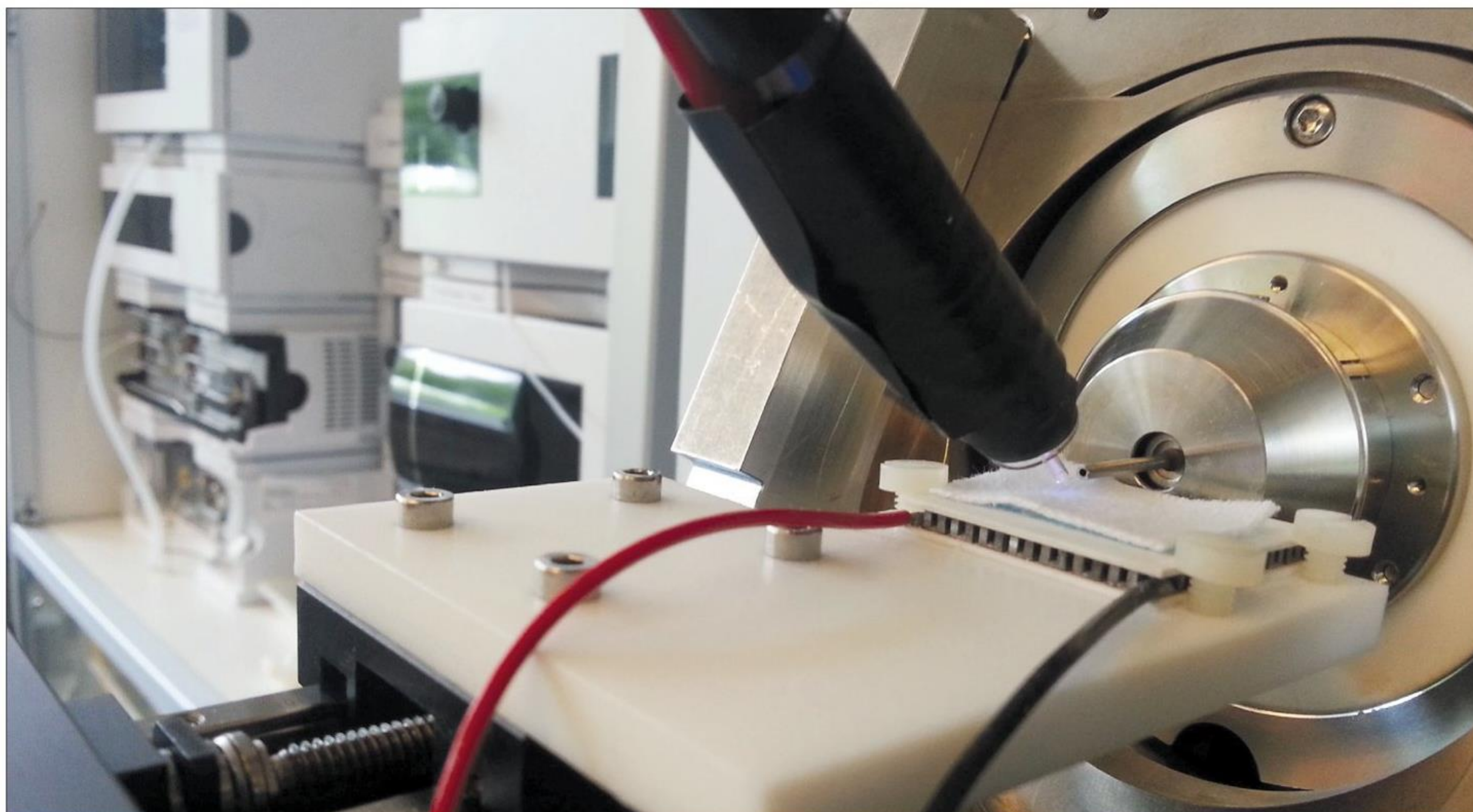
Kombinationen af lavtemperatur plasma (LTP) og et atmosfæretrykinlet-massespektrometer udgør en nyere metode til direkte analyse af gasser, væsker og faste stoffer [1].

En kold plasma (~30°C) genereres inde i et glasrør vha. en højspændingselektrode, en modelektrode og et konstant flow af en udladningsgas (figur 1). Den åbne ende af glasrøret placeres 0,5-1 cm fra massespektrometrets inlet-kapillar og peges mod det emne, som ønskes analyseret.

Den kolde plasma dannes ud fra en masse mikro-udladninger på indersiden af glasrøret, der fungerer som dielektrisk barriere mellem de to elektroder. Udladningerne resulterer i dannelse af en kold plasma indeholdende ioner, elektroner og metastabile



Figur 1. Diagram over et LTP-setup fra Iba *et al.* 2010 [9].

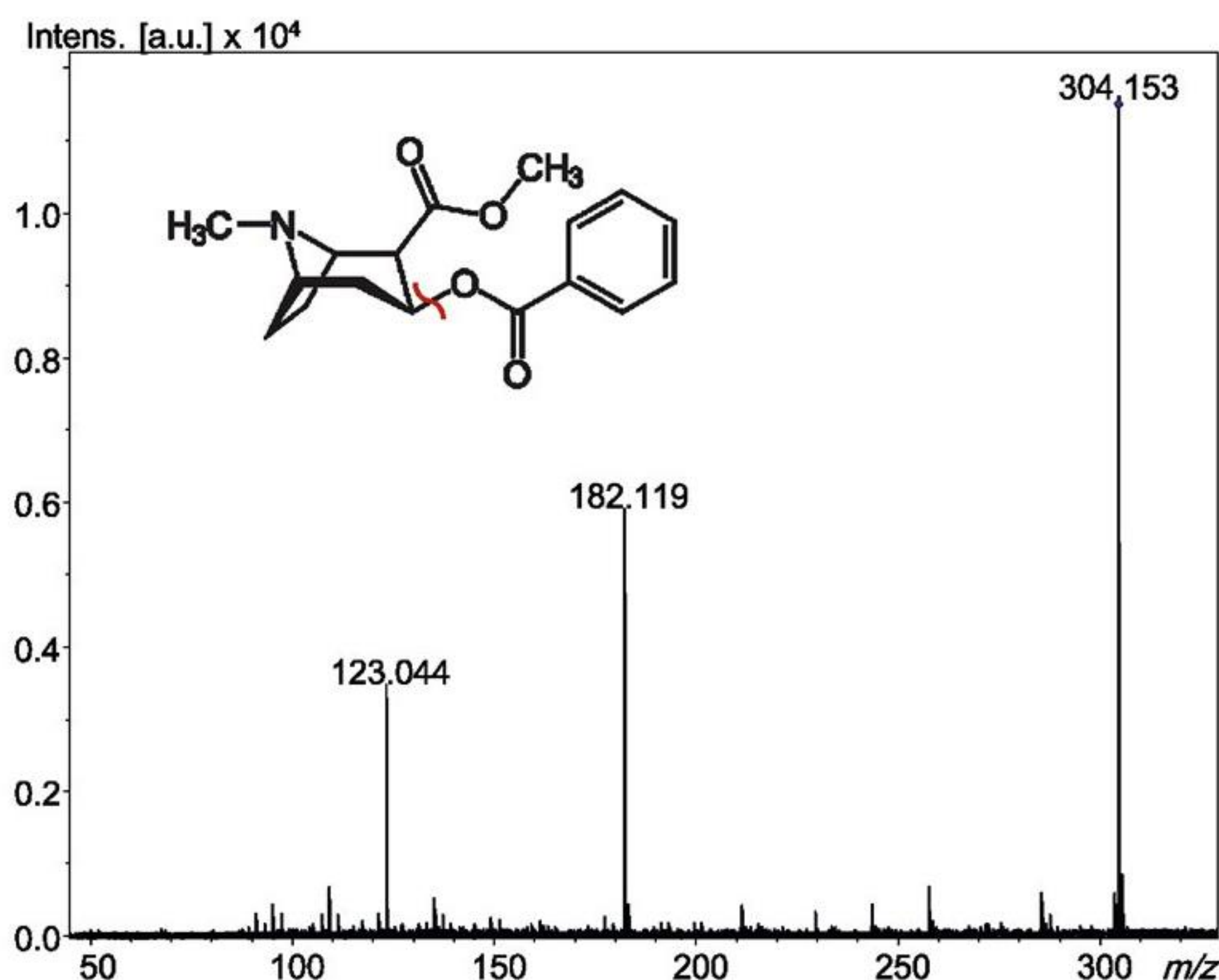


Figur 2. Eksperimentel LTP-MS-opstilling på NFA. LTP-proben er placeret i en ca. 45° vinkel med en afstand på ca. 1 cm til inletkapillaret. Et Peltierelement anvendes til opvarmning af prøvemateriale.

Boks 1

Kokain er et alkaloid med sumformlen $C_{17}H_{21}NO_4$, en monoisotopisk masse på 303.147 Da og et damptryk på ca. 10^{-8} mbar. Ved LTP-analyse observeres det protoniserede molekyle, m/z 304.154, som ved kollisionsaktivering giver anledning til m/z 182.118 og 123.044 (resulterende fragmentioner fra spaltning af bindingen markeret i figur 3).

atomer [2]. Anvendes helium som udladningsgas, er He_2^+ den dominerende ion inde i glasrøret. Når plasmaen kommer i kontakt med atmosfærisk luft dannes N_2^+ , O_2^+ og siden vand-clustre $[(H_2O)_n + H]^+$ ved ladningsoverførselsreaktioner [3]. LTP-ionisering i atmosfærisk luft vil, i positiv mode, hovedsagelig give anledning til dannelsen af protoniserede molekyler $[M+H]^+$.



Figur 3. Kollisionsspektrum af m/z 304 fra LTP-analyse af en dansk 100 kr. pengeseddel.



Serviceaftaler på kedel og kølevandsanlæg – altid en god investering

- Opnå optimal og sikker drift
- Minimum vedligehold
- Tildstandsrapport ved hvert besøg
- Aftaler tilpasset kundens ønsker

KRÜGER AQUACARE

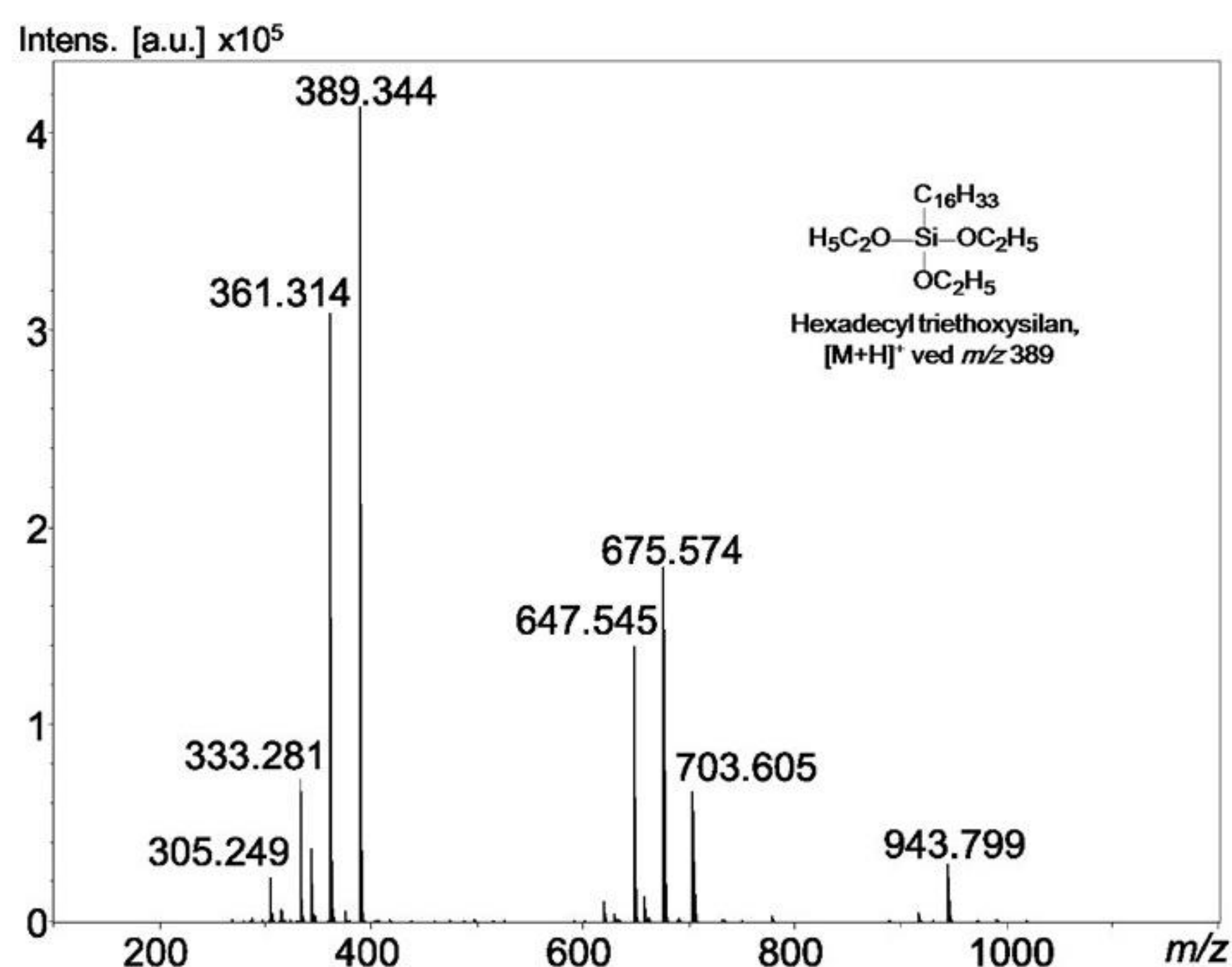
Spar på vandet og minimer kemi- og energiforbruget

Med **HYDREX kemikalieprogram** opnår du bæredygtig drift af åbne og lukkede kølesystemer, dampkedler og lukkede varmesystemer.

Suppleret med **doseringsanlæg** og **blødgøringsanlæg** får du et vandsystem der kører dag efter dag, år efter år med minimum vedligehold.

www.aquacare.dk
Tlf. 43 45 16 76

VEOLIA
WATER
Solutions & Technologies



Figur 4. LTP(+)-spektrum af imprægneringsprodukt til fliser.

Radikal kationer M^+ og og adduktioner som $[M+NO]^+$ kan også forekomme. LTP-ionisering virker kun for stoffer med et damptryk. Således kan opvarmning af prøven være nødvendig ved analyse af tungt-flygtige stoffer. Endvidere danner plasmaen ozon ved kontakt med luftens oxygen. Derfor vil man ofte observere oxidationsprodukter ved analyse af umættede forbindelser.

LTP-probens design muliggør direkte analyse af en række forskellige prøver. Den har været anvendt til direkte analyse af f.eks. lægemiddeltabletter og olivenolie [4,5]. Endvidere har man anvendt LTP til at følge en vådkemisk reaktion i et bægerglas [6].

Kokain på danske pengesedler

I et tidligere studie har man påvist kokain på så godt som alle danske pengesedler [7]. Utroligt, men sandt. Vi fandt kokain på hele 7 ud af 8 tilfældigt udvalgte 50, 100 og 200 kr. sedler. LTP-MS-analyse af især kanter og hjørner gav anledning til tydelige signaler som det vist i figur 3.

Analyse af simpelt imprægneringsprodukt

Et "nanoteknologi"-baseret imprægneringsprodukt til badeværelsesfliser blev påført en glasplade og analyseret direkte. Figur 4 viser det resulterende massespektrum, hvoraf produktets indhold af hexadecyl triethoxysilans hydrolysater og kondensater fremgår. Ingen andre aktivstoffer blev observeret.

In situ studie af terpenoxidationsreaktioner

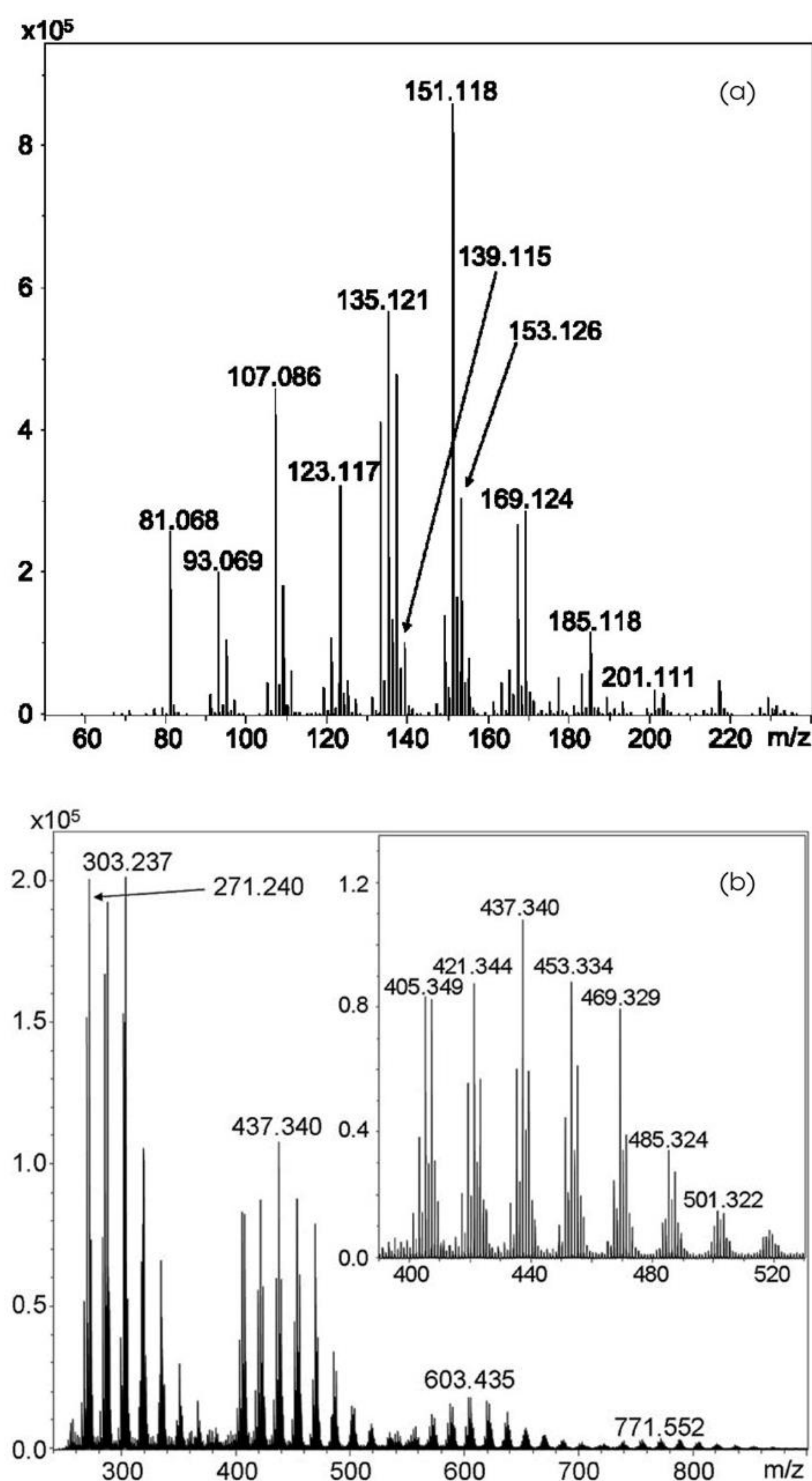
Terpen-duftstoffer som limonen reagerer hurtigt med ozon og giver anledning til en lang række af produkter. Reaktionen kan studeres *in situ* vha. LTP, der genererer ca. 2 ppm ozon i et område, hvor plasmaen kommer i kontakt med atmosfærisk luft (figur 1). Hvis man afsætter en lille dråbe limonen på et stykke filterpapir og placerer det umiddelbart under LTP og MS-inlet, vil man øjeblikkeligt kunne observere en lang række ozonolyseprodukter – både monomere og polymere. Resultat af et sådan eksperiment er vist i figur 5. Ioner af ozonolyseprodukter blev observeret i intervallet m/z 139 ($C_9H_{15}O$) til ca. m/z 1005 ($C_{60}H_{91}O_9$).

Reaktionsprodukterne kommer hovedsageligt fra ozonolyse af endo-dobbeltbindingen. Se strukturer af udvalgte monomere produkter i figur 6.

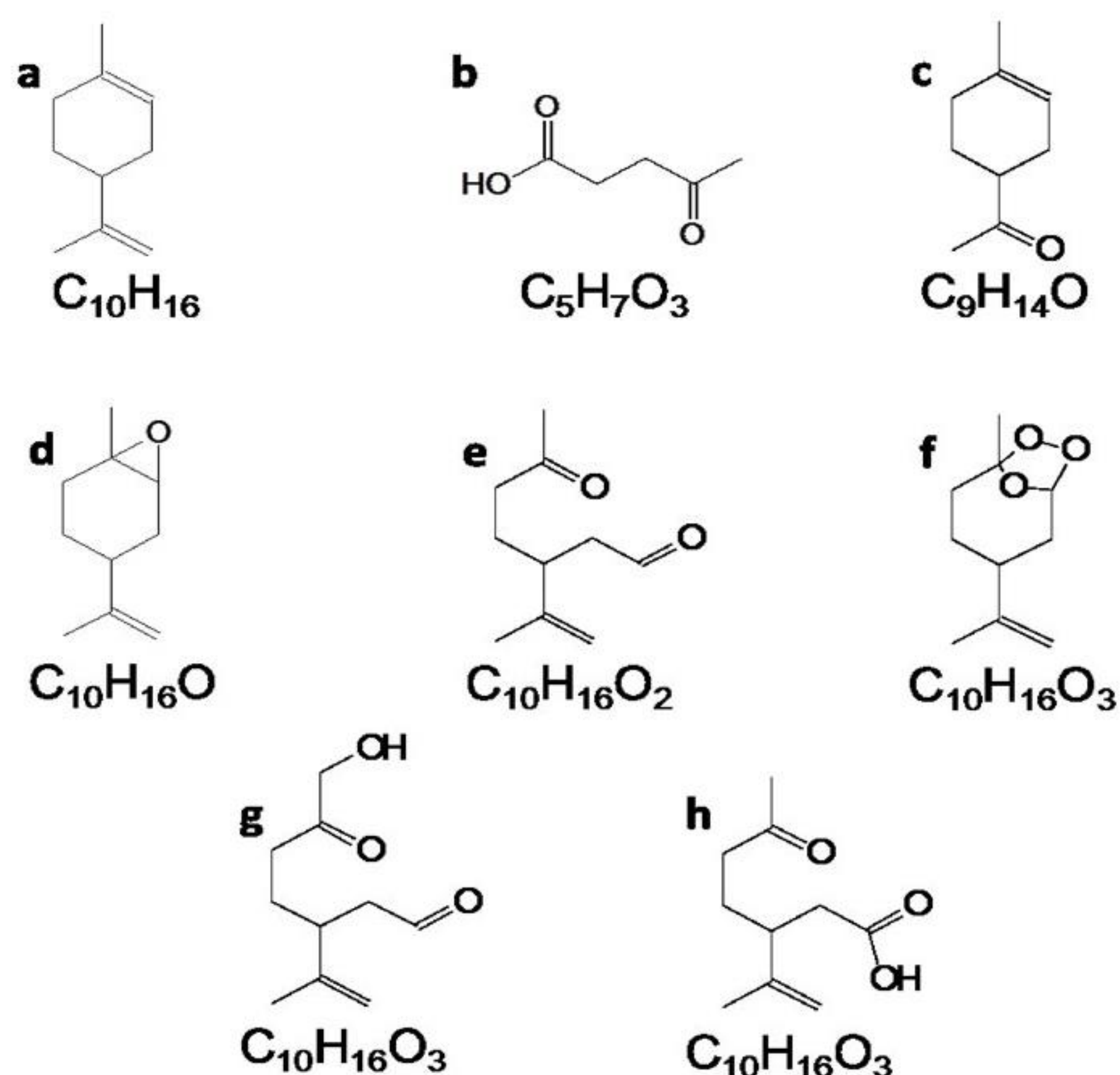
Af de mange observerede reaktionsprodukter, kunne kun 5 identificeres ud fra deres kollisionspektre [8]. Der dannes nemlig adskillige isomere med samme sumformel, som det er tilfældet for f.eks. $C_{10}H_{16}O_3$ (figur 6). Det er ikke muligt at adskille dem med massespektrometri alene. Således kan der for størsteparten af reaktionsprodukterne kun angives en sumformel.

Konklusion

LTP ambient massespektrometri er en hurtig analysemetode, der anvendes til direkte analyse af en lang række forskellige prøver. Metoden er kun semi-kvantitativ, og den kræver at analytterne har et vist damptryk. Da der ikke er nogen form for kromatografisk separation, er det en stor fordel at anvende et højtopløsende massespektrometer med mulighed for kollisionsaktivering.



Figur 5. LTP(+)-spektre af limonen 20 sekunder efter afsætning på filterpapir optaget i positiv mode; (a) monomere produkter samt fragmentioner; (b) polymere produkter.



Figur 6. Strukturer af d-limonen (a) og udvalgte produkter fra dets reaktion med ozon: (b) levulinsyre, (c) 4-acetyl-1-methylcyclohexen, (d) limonenepoxid, (e) 3-isopropenyl-6-oxoheptanal, (f) sekundært limonenozonid, (g) 7-OH-limonaldehyd og (h) limonsyre.

E-mail

Hans Christian Budtz: hcb@nrcwe.dk

Bo Svensmark: svensmark@plen.ku.dk

Asger W. Nørgaard: awn@nrcwe.dk

Referencer

1. Harper, J. D.; Charipar, N. A.; Mulligan, C. C.; Zhang, X.; Cooks, R. G.; Ouyang, Z. *Analytical Chemistry* **2008**, 80, 9097.
2. Chan, G. C. Y.; Shelley, J. T.; Jackson, A. U.; Wiley, J. S.; Engelhard, C.; Cooks, R. G.; Hieftje, G. M. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2011**, 26, 1434.
3. Chan, G. C. Y.; Shelley, J. T.; Wiley, J. S.; Engelhard, C.; Jackson, A. U.; Cooks, R. G.; Hieftje, G. M. *Analytical Chemistry* **2011**, 83, 3675.
4. Liu, Y.; Lin, Z.; Zhang, S.; Yang, C.; Zhang, X. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2009**, 395, 591.
5. Garcia-Reyes, J. F.; Mazzoti, F.; Harper, J. D.; Charipar, N. A.; Oradu, S.; Ouyang, Z.; Sindona, G.; Cooks, R. G. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2009**, 23, 3057.
6. Ma, X.; Zhang, S.; Lin, Z.; Liu, Y.; Xing, Z.; Yang, C.; Zhang, X. *The Analyst* **2009**, 134, 1863.
7. Johannsen, M., Institut for Retsmedicin – Retskemisk, Aarhus Universitet, personlig meddelelse 2014.
8. Nørgaard, A. W.; Vibenholt, A.; Benassi, M.; Clausen, P. A.; Wolkoff, P. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2013**, 24, 1090.
9. Ifa, D. R.; Wu, C.; Ouyang, Z.; Cooks, R. G. *The Analyst* **2010**, 135, 669.

Intelligent Chemistry

Biolab A/S Automation Specialist

Andrew™
The Innovative Pipetting Robot using Original Gilson Pipetman

PipetMax™
Multichannel Automation Robot from Gilson

Microman Auto



Biolab A/S
Sindalsvej 29
DK-8240 Risskov
Telefon 8621 2866
Telefax 8621 2301
E-mail: sales@biolab.dk