

Anvendelse af Aerosolmasse-spektrometri

Online-analyse af atmosfæriske partikler

Med lanceringen af Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM, er det nu blevet muligt at monitorere hovedparten af kemiske parametre i fine partikler online gennem perioder fra måneder til år. Faktoranalyse af måledata giver desuden vigtige oplysninger om kilder, der kan anvendes i forbindelse med at nedbringe emissioner eller tilvejebringe oplysninger om eksponering af befolkningsgrupper.

Foto: Pixabay.com.



ACSM anvendes efterhånden i en række overvågningsopgaver, blandt andet inden for ACTRIS-netværket såsom i kontinental baggrund på Montsec i Pyrenæerne, Jungfrauoch og Paris, hvor instrumentet har muliggjort kemisk karakterisering af PM₁ over tidsserier fra måneder til år. Her illustreret ved et billede fra Pyrenæerne.

Af Jacob Klenø Nøjgaard,
Institut for Miljøvidenskab,
Aarhus Universitet

ACSM har til forskel fra AMS ikke mulighed for at analysere i høj opløsningssevne, opdele den kemiske sammensætning efter partikelstørrelse, endsize BC (se faktaboks). Opløsningssevnen er omkring 600 for ToF-ACSM-versionen med en 30 minutters detektionsgrænse, hvilket er sammenligneligt med ét-minuts målinger med AMS. Det betyder, at der er nogle molekylfragmenter, som ikke kan skelnes fra andre, hvilket i princippet kan føre til fejltolkninger. ACSM har 100 procent transmission af partikler i området 150-450 nm og 15 procent transmission for 1 µm partikler. For nylig er der dog udviklet et aerodynamisk inlet, der tillader passage af partikler op til 2,5 µm, hvilket er sammenligneligt med PM_{2,5} størrelsesfraktionen, der anvendes rutinemæssigt inden for luftkvalitet.

Ligesom AMS kvantificerer ACSM NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, Cl samt OM, der kan fordampe ved temperaturer over 600°C og 10⁻¹⁰ bar.

Ved at kombinere ACSM-målinger med online BC-målinger fås en quasi-PM₁ eller quasi-PM_{2,5}, dvs. en tilnærmet værdi for PM₁ eller PM_{2,5}, da disse komponenter udgør langt størstedelen af partikelmassen. De vigtigste komponenter som udelades, er Na⁺ og Cl⁻ fra marine kilder og vejsaltning. Målingerne af OM med aerosolmassespektrometre har til gengæld den store fordel, at de måler OM og ikke blot organisk kulstof (OC), hvor der efterfølgende skal estimeres en faktor OM/OC for at konvertere til OM. Der har været afholdt to store intercomparisons [1] af ACSM i 2013 og 2016, hvor variationen instrumenter imellem var fundet til at ligge inden for 30 procent.

Måling af partikler i høj tidsopløsning

ACSM anvendes efterhånden i en række overvågningsopgaver, blandt andet inden for ACTRIS [2] netværket såsom i kontinental baggrund på Montsec i Pyrenæerne [3], Jungfrauoch [4] og Paris [5], hvor instrumentet har muliggjort kemisk karakterisering af PM₁ over tidsserier fra måneder til år. Netop måling af partikler i høj tidsopløsning har i praksis kun været mulig med AMS over kortere kampanjer, mens lange tidsserier i daglig tidsopløsning har været beholdt offline analyse af partikelfiltre. Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab har desuden haft en ToF-ACSM stående ►

Velkommen til fremtiden

29. september – 1. oktober 2020



Styrk dine kunderelationer på FoodTech 2020

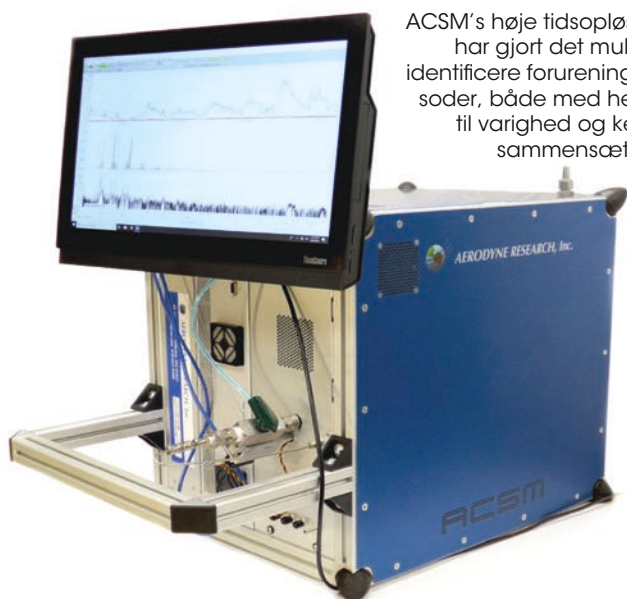
FoodTech er fødevareindustriens mødested. Her kan du finde inspiration, opleve fremtidens løsninger, skabe relationer og få ny viden med hjem – alt samlet på ét sted.

Vær med til at sætte fokus på fremtidens fødevareindustri på FoodTech.

Reserver din standplads allerede nu.

Læs mere på foodtech.dk/tilbud-messestand

FOODTECH
PROCESSING & PACKAGING | 29 SEPT. - 1 OCT. 2020



ACSM's høje tidsopløsning har gjort det muligt at identificere forureningsepisoder, både med hensyn til varighed og kemisk sammensætning.

på Villum Research Station i Nordgrønland i forår-sommer 2016 og måle arktisk baggrund.

I Pyrenæerne, 1.570 m over havet, har et 10 måneders studie afsløret variationen i organiske aerosoler. Her var 71 procent såkaldt *Oxygenated Organic Aerosol* (OOA), hovedsageligt SOA. Fem procent var *Hydrocarbon-like Organic Aerosol* (HOA), dvs. primære partikler fra afbrænding af oftest fossile brændstoffer, og 24 procent stammede fra biomasseafbrænding (BBOA). OOA kunne videre opdeles i semi-volatility (SV-OOA) og low volatility (LV-OOA) fraktioner, der blandt andet bestemmes af historikken med hensyn til atmosfærisk oxidation. Dette kan sammen med døgnvariationen i kilderne udnyttes til at vurdere betydningen af lokale kilder versus langtransporterede partikler. En anden og mere simpel metode, der også er anvendt på Jungfraujoch er at kigge på andelen af for eksempel m/z 43, 44 og 60 i forhold til det samlede organiske signal kombineret med back-trajectory analyser eksempelvis med Hysplit [6]. Ofte bruges faktoranalyse, typisk *Positiv Matrix Factorisation* (PMF) og markørioner kombineret med Hysplit til at udrede kilder til atmosfæriske partikler. I omegnen af Paris blev ACSM og målinger af BC således kombineret til en quasi-PM₁ partikelkoncentration og kilderne hertil samt geografisk oprindelse bestemt på baggrund af en toårig måleperiode. Dette studie viste i overensstemmelse med flere andre

Aerosolmassespektrometre

De mest almindelige aerosolmassespektrometre er *Aerosol Mass Spectrometer* (AMS) og *Aerosol Chemical Speciation Monitor* (ACMS), begge fra det amerikanske firma Aerodyne [8] i Boston, Massachusetts. AMS [9] er i sin mest avancerede udgave, *Soot-Particle-High Resolution-Time-of-Flight-Aerosol Mass Spectrometer* (SP-HR-ToF-AMS) et forskningsinstrument med en høj opløsningsevne af en masseenhed (Dalton) på 5.000, der udover standardkomponenterne nitrat (NO₃⁻), sulfat (SO₄²⁻), ammonium (NH₄⁺), klorid (Cl) og organisk stof (OM) kan kvantificere sod (engelsk *Black Carbon* (BC)) og sammensætningen heraf i høj tidsopløsning (sekunder).

Kemisk sammensætning af atmosfæriske partikler i real-time kvantificeret efter partikelstørrelse i intervallet 40-1.000 nm med så lave detektionsgrænser som 30 ng/m³ for ét-minuts målinger har gjort, at AMS er solgt i over 100 eksemplarer og er velkendt i de fleste forskningsgrupper inden for atmosfærekemi.

Instrumentet er imidlertid kompliceret og arbejdskrævende at anvende, og behovet for et simplere instrument førte hurtigt til udviklingen af ACSM, først med et simpelt quadrupol-massespektrometer [11] og senere med et Time-of-Flight massespektrometer [12]. ACSM er simplere at anvende end AMS og egner sig til at monitorere atmosfæriske partiklers sammensætning over lang tid, også på lokationer med et minimum af uddannet personale, da mange opgaver kan løses med fjernadgang.

AMS og ACSM opsamler partikler og gasser gennem et aerodynamisk inlet bestående af en række linser, som tillader passage af partikelstørrelser på op til 1.000 nm. Ligesom for andre online massespektrometre er der ingen kromatografi før ioniseringen, hvilket betyder, at detektoren måler alle molekylfragmenter fra alle fordampelige stoffer på én gang. Der anvendes *elektron impact* ionisering med en energi på 70 eV, hvilket forårsager en udtalt fragmentering af de fleste stoffer. Dette har betydning for anvendelsen af resultaterne.

Typisk kvantificeres enkeltstoffer i monitorerings-sammenhæng, eksempelvis det kræftfremkaldende stof benzo[a]pyren, der overvåges i det Nationale Overvågningsprogram for Vandmiljø og Natur (NOVANA), delprogram for Luft varetaget af Aarhus Universitet.

Aerosolmassespektrometre giver derimod kun oplysninger om enkeltkomponenter, hvis de har specifikke molekylfragmenter eller specifikke forhold herimellem. Det gælder NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ og Cl, men kun få organiske stoffer som *Polycykliske Aromatiske Hydrocarboner* (PAH), der giver stabile molekylarioner ved *elektron impact* ionisering. De enkelte organiske molekylfragmenter afhænger af de funktionelle grupper i det oprindelige molekyle, og dermed også kilderne til partiklerne.

Partikler fra forbrænding af fossile brændstoffer indeholder alkaner og aromatiske forbindelser, mens Sekundære Organiske Aerosoler (SOA) er rige på oxygen fra carboxylsyrer mv., der danner fragmentionerne CO⁺ og CO₂⁺.

Methansulfonsyre er et oxidationsprodukt af dimethylsulfid fra havorganismer. I aerosolmassespektrometre dannes fragmentet CH₃-SO₂ ved m/z 79, der er en markør for marin SOA. Ved biomasseafbrænding dannes sukkeranhydridet levoglucosan ved pyrolyse af cellulose. Levoglucosan danner fragmenterne m/z 60 og m/z 73.



I omegnen af Paris blev ACSM og målinger af BC kombineret til en quasi-PM₁ partikelkoncentration. Studiet viste, at de højeste partikelkoncentrationer blev observeret om vinteren og i foråret, mens sommerperioden udviste de laveste forureningsniveauer.

nordeuropæiske studier, at de højeste partikkelkoncentrationer blev observeret om vinteren og i foråret, mens sommerperioden udviste de laveste forureningsniveauer. OM dominerede PM_{10} efterfulgt af NH_4NO_3 . Ved at benytte forholdet mellem SO_4^{2-} og optiske målinger af BC ved flere bølglængder i høj tidopløsning, var det desuden muligt at identificere flere lokale og regionale brænderøgsepisoder.

Vigtige fordele ved brug af ACSM

ACSM's høje tidsopløsning har gjort det muligt at identificere forureningsepisoder, både med hensyn til varighed og kemisk sammensætning. Koblingen af ACSM måledata med faktoranalyse gør endvidere metoden særdeles egnet til kildeidentifikation. Værktøjet *Source Finder* (SoFi) er udviklet til ACSM og anvender PMF til at tilordne de organiske molekylfragmenter til kilder, der har specifikke markører eller sammensætning af molekylfragmenter. Kilder til organiske partikler på en landlig lokation uden for Utrecht [7] i Holland i juli 2012-juni 2013 udgjorde således 8-16 procent trafikemissioner, 0-23 procent brænderøg og 61-84 procent SOA, der kunne opdeles videre i HULIS med et højt O/C-forhold og en anden såkaldt oxygenet organic Aerosols.

De åbenlyse fordele ved ACSM, og især anvendelsen af kildeidentifikation, taler for en større udbredelse af instrumentet, både til at kortlægge og begrænse antropogene kilder, men data kan også have sundhedsmæssig relevans, eksempelvis til at vurdere eksponeringen af befolkningsgrupper for partikelforurening.

E-mail:

Jacob Klenø Nøjgaard: jakn@envs.au.dk

Referencer

1. Freney et al., 2019. The second ACTRIS intercomparison (2016) for Aerosol Chemical Speciation Monitors (ACSM): Calibration protocols and instrument performance evaluations. *Aerosol Science and Technology* 53, 830-842.
2. ACTRIS, www.actris.eu.
3. Ripoll et al., 2015. Long-term real-time chemical characterization of submicron aerosols at Montsec (southern Pyrenees, 1570 m a.s.l.). *Atmos. Chem. Phys.* 15, 2935-2951.
4. Fröhlich et al 2015 Fourteen months of on-line measurements of the non-refractory submicron aerosol at the Jungfraujoch (3580 m a.s.l.) – chemical composition, origins and organic aerosol sources. *Atmos. Chem. Phys.* 15 11373 11398.
5. Petit et al 2015 Two years of near real-time chemical composition of submicron aerosols in the region of Paris using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) and a multi-wavelength Aethalometer. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 2985-3005.
6. <https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>.
7. Schlag et al., 2016. Aerosol source apportionment from 1-year measurements at the CESAR tower in Cabauw, the Netherlands. *Atmos. Chem. Phys.* 16 8831-8847.
8. www.aerodyne.com.
9. Dansk kemi 94, 9, 2013, side 22-23.
10. Oplosningsevne eller Resolution betegner et massespektrometers formåen til at adskille ioner ved to masseladningsforhold m_1 og m_2 , og $DM = m_2 - m_1$. Jo højere oplosningsevne, des tættere liggende masser kan adskilles.
11. Ng et al., 2011. An aerosol chemical speciation monitor (ACSM) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol. *Aerosol Sci. Technol.* 45 (7), 780-94.
12. Fröhlich et al., 2013. The ToF- ACSM: A portable aerosol chemical speciation monitor with TOFMS detection. *Atmos. Meas. Tech.* 6 (11), 3225-41.

GERSTEL



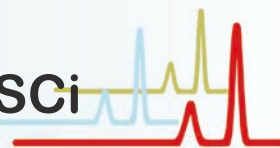
Automatiseret

Dynamisk HeadSpace

- til GC og GCMS
- ppt niveau
- følsomhed 50 x statisk headspace
- følsomhed 10 x SPME
- DHS - large volume
- mulighed for DHS-FE



MSCi



MSCi Bøgesvinget 8 DK-2740 Skovlunde +45 44 53 93 66 info@msconsult.dk www.msconsult.dk