



Aerosolmassespektrometri

Internationalt er aerosolmassespektrometri ved at blive en mere udbredt analysemetode til størrelsesdifferentieret kemisk analyse af atmosfæriske partikler. Snart placeres der et AMS i Nordgrønland i en ny arktisk forskningsstation bevilget af Villum Fonden.

Af Jacob Klenø Nøjgaard, Institut for Miljøvidenskab, Aarhus Universitet

i særdeleshed en online-teknik i forbindelse med proces og kildestudier af atmosfæriske partikler.

Atmosfæriske partikler er flydende og/eller faste, og hyppigst mellem nogle få nanometer (nm) og omkring én mikrometer (μm) i diameter. Ud over en veldokumenteret epidemiologisk sammenhæng mellem forhøjede koncentrationer og f.eks. øget dødelighed i forbindelse med hjerte-karsygdomme og lungancer, påvirker atmosfæriske partikler også klimaet. Enten direkte ved at absorbere eller reflektere lys, eller indirekte i form af skydannelse. Effekterne er i høj grad afhængige af deres fysiske størrelse og kemiske sammensætning, hvorfor der er behov for en kemisk speciering efter størrelse.

Online eller offline?

I traditionel *offline*-analyse opsamles atmosfæriske partikler ved at suge luft igennem et filter i en fastsat periode, f.eks. ét døgn, typisk med en forud valgt størrelsesafskæring, f.eks. partikler med en diameter mindre end $2.5 \mu\text{m}$, $\text{PM}_{2.5}$. Efterfølgende hjemtages filtrene og håndteres til kemisk analyse, hvilket typisk omfatter flere forskellige ekstraktionstrin, anden prøveopbevaring og en lille skov af specialiseret apparatur. Herved kan den kemiske sammensætning af partikler opsamlet på flere forskellige lokaliteter analyseres i ét centralt laboratorium.

Men er det ikke en forjættende tanke at ønske sig en komplet kemisk speciering *online*, dvs. uden forudgående prøveopsamling eller tidskrævende ekstraktionstrin?

I 2006 var jeg til *17th International Mass Spectrometry Conference* i Prag og hørte Graham Cooks' tale om en solventfri fremtid i forbindelse med en online massespektrometrisk metode, *Desorption ElectroSpray Ionisation* [1].

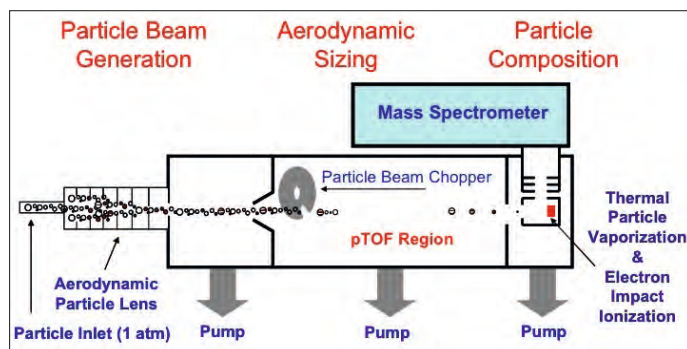
Jeg har selv gjort, hvad jeg kunne for at undgå solventer og specialiseret mig i termisk desorption af flygtige organiske stoffer, og efterfølgende i et postdoc-forløb arbejdet med udviklingen af en anden online massespektrometrisk metode, *Atmospheric Sampling Townsend Discharge Ionisation* (ASTDI, [2]). Jeg kunne derfor fuldt ud tilslutte mig Cooks kongstanke og

Aerosol Mass Spectrometer (AMS)

Der findes flere online- og semi-online-apparater til bestemmelse af kemisk sammensætning i partikler, som f.eks. anioner og kationer, vandopløseligt organisk kulstof samt organisk og elementært kulstof. Disse teknikker giver imidlertid ikke nogen information om den kemiske sammensætningsvariation med partikelstørrelsen, endsige den samlede kemiske sammensætning.

Det mest udbredte massespektrometer baseret på termisk desorption af partikler er Aerodynes *Aerosol Mass Spectrometer* (AMS, [3]), i sin mest avancerede udgave et *High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer* (HR-TOF-AMS, figur 1). AMS'en er udstyret med et *sample inlet* med 100% transmission af partikler mellem 70-500 nm, og 50% transmission af $1 \mu\text{m}$ partikler. En mekanisk *chopper* lukker 1-4% af partiklerne ind i *pTOF-regionen* (figur 1), hvor flyvetiden af partiklerne måles mellem den mekaniske chopper og *vaporizeren*. Herved kan partiklernes størrelse beregnes, eftersom flyvetiden relaterer til den aerodynamiske diameter i vakuum. Når partiklerne møder en 600°C varm wolframoverflade, vil den fordampelige del af partiklerne ioniseres ved 70 eV *Electron Impact* (EI), hvilket giver en reproducerbar og lineær ionisering over flere størrelsesordener. Herved kan man detektere organiske kulstofforbindelser samt uorganiske forbindelser som ammoniumnitrat og ammoniumsulfater, der findes i høj koncentration i atmosfæriske partikler. Senest har en kombination af AMS med laserteknologi muliggjort detektion af *black carbon*, dvs. "sod" [4].

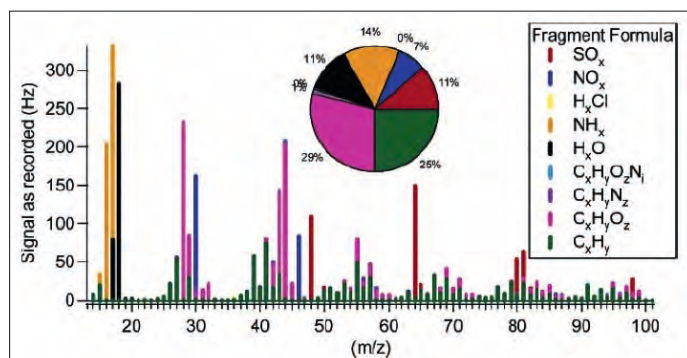
Kemiske forbindelser, der ikke kan fordampes i vaporizeren og dermed ikke måles med AMS, er uorganiske salte som f.eks. havsalt, NaCl, og jordstøv, som f.eks. oxider af Si, Al, Ti og Fe. TOF-massespektrometret gør, at komplette spektre kan optages for hver enkelt partikel, hvis massen er tilstrækkelig. Heraf opnås en størrelsesdifferentieret kemisk speciering.



Figur 1. Skematisk opbygning af HR-TOF-AMS, se tekst [6].

AMS-massespektret

En fundamental forskel mellem konventionel offline-massespektrometri og AMS er, at sidstnævnte ikke har en forudgående kromatografisk adskillelse. Med andre ord indeholder AMS-massespektret fragmenter af samtlige fordampelige, ioniserbare stoffer. Anvendelsen af fragmenterne er kompliceret af, at m/z -værdierne repræsenterer en overlejring af alle de stoffer, som nedbrydes til fragmenter associeret med den pågældende m/z -værdi, vægtet efter koncentration og ioniseringseffektivitet (figur 2).



Figur 2. AMS massespektret: tilordning af kemiske species til m/z -fragmenter [7].

De mest almindelige uorganiske species som f.eks. SO_4^{2-} og NO_3^- kan let identificeres ud fra deres enkle fragmenteringsmønstre. Ammonium danner fragmenter ved m/z 15 (NH_4^+), 16 (NH_3^+) og 17 (NH_2^+), men her er interferens fra CH_3^+ ved m/z 15, O^+ fra O_2 ved m/z 16, og OH^+ fra H_2O ved m/z 17. Bidraget fra O^+ til m/z udgør imidlertid en fast, reproducerbar andel af signalet fra H_2O^+ , således at signalet fra NH_2^+ kan udledes, efter de interfererende bidrag er fratrasket. Bidrag fra luftsignalerne ved m/z 18 (H_2O^+), m/z 28 (N_2^+), m/z 32 (O_2^+) og m/z 40 (Ar^+) udgør her en konstant intern standard.

Generelt er det ikke muligt at identificere specifikke organiske stoffer med AMS, undtagen polycykliske aromatiske hydrocarboner (PAH). For at mindske fragmentering og få mere information om enkeltstoffer [3] foregår der p.t. et udviklingsarbejde omkring gaskromatografisk separation og AMS¹ samt bløde ioniseringsteknikker.

AMS'en kalibreres med ammoniumnitrat-partikler, hvorefter koncentrationen af individuelle stoffer kan beregnes ud fra massespektrene, når der tages højde for ioniseringseffektivitet og opsamlingseffektiviteten af partikler [3]. AMS viser god overensstemmelse med andre teknikker mht. nitrat, sulfat, klorid, ammonium og partikulære organiske forbindelser (OM). Bemærk i øvrigt, at AMS direkte bestemmer OM, modsat f.eks. termisk-optisk måling af OC, hvor OM beregnes ved at antage en OM/OC-omregningsfaktor.

Kilder til atmosfæriske partikler

Organiske forbindelser karakteriseres ud fra brede definitioner som oxiderede organiske species (OOA: CO^+ , CO_2^+ , H_3CO_2^+ ) og karbonhydridlignende organiske species (HOA: C_nH_m^+ ).

AMS har vist sig at være særlig anvendelig i forbindelse med identifikation af kilder til atmosfæriske partikler [5]. Faktoranalyse af AMS-massespektre i høj tidsopløsning er en enkel og kvantitativ beskrivelse af tusinder af organiske stoffer, hvor summen af faktorernes bidrag udgør næsten 100% af det organiske stof i partiklerne (OA). Således findes typisk faktorerne (kilderne) HOA fra afbrænding af fossile brændstoffer, OOA ofte splittet op i en lav flygtig del (LV-OOA), der korrelerer med sulfat, samt en semifygtig del (SV-OOA), der består af lettere processerede sekundære organiske partikler, der korrelerer med ammoniumnitrat. Hertil kommer madlavning, brænderøg og N-holdige kilder (NOA), der typisk er af mere lokal oprindelse.

Der findes ikke én teknik, der muliggør kvantificering af alle species i atmosfæriske partikler, men med teknikken er man tættere på en forjættende fremtid med en komplet online kemisk speciering uden solventer.

Den formodentlig første danske AMS skal anvendes i forskning indenfor klima og studier af kemiske processer og kilder på en ny international forskningsstation i Nordgrønland, nyligt bevilget af Villum Fonden, hvor der netop er taget det først spadestik².



E-mail

Jacob Klenø Nøjgaard: jakn@dmu.dk

Litteratur

1. Takats et al., 2004. Science 306, 471.
2. Nøjgaard et al., 2007. Atmospheric Environment 41, 8345.
3. Canagaratna, M.R. et al., 2007. Mass Spectrometry Reviews 2007, 26, 185.
4. Onasch et al., 2012. Aerosol Science & Technology 46, 804.
5. Zhang et al., 2011. Analytical and Bioanalytical Chemistry 401, 3045.
6. Aerodyne, 2013a. <http://www.aerodyne.com/sites/default/files/aerosol-mass-spectrometers/AMS.pdf>
7. Aerodyne, 2013b. http://www.aerodyne.com/sites/default/files/aerosol-mass-spectrometer/AMS_DataSummary_April2008.pdf

3 års garanti på instrumenter

PCR
ELISA
Pipettering
Ekstraktion
HPLC

Robotter 4 tip fra 175.000,-
PCRcykler fra 32.500,-
ELISA vasker fra 19.500,-
ELISA reader fra 29.500,-
oma.

Laboratory Automation & Technology
www.lat-int.com tlf 70237740
De opgave priser er ex. moms, levering, kursus og installation, så længe lager haves.

Alt fra automatisering til glas

¹⁾ (http://www.aerodyne.com/sites/default/files/aerosol-mass-spectrometers/TAG-AMS_flyer.pdf)

²⁾ Kronprinsen indvier nye forskningsstationer i Nordøstgrønland <http://www.au.dk/#news-333>