

# Einsatz der *flowing atmospheric-pressure afterglow*-Technik zur massenspektrometrischen Analytik von sekundärem organischen Aerosol

M. Brüggemann✉, L. Kunze und T. Hoffmann✉

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie; Johannes Gutenberg-Universität Mainz (✉ brueggemann@uni-mainz.de, t.hoffmann@uni-mainz.de)

## A Einleitung

Sekundäres organisches Aerosol (SOA) bildet sich durch Stofftransfer von schwerflüchtigen Substanzen aus der Gasphase zur Partikelphase (*gas-to-particle conversion*). Die kondensierbaren Spezies entstehen dabei durch Oxidation von primär freigesetzten flüchtigen Verbindungen, welche mit Reaktionspartnern wie OH-Radikalen, NO<sub>3</sub>-Radikalen oder Ozon reagieren. Auf diese Weise gebildetes SOA zählt zu einem Hauptbestandteil des troposphärischen Aerosols und hat große Auswirkungen auf das Klima der Erde und die menschliche Gesundheit.

Trotz großer Fortschritte bei der Erforschung der Entstehungsprozesse, den Eigenschaften und der Alterung von SOA in der Atmosphäre, sind Messungen zur chemischen Zusammensetzung immer noch mit großen Unsicherheiten verbunden und die chemische Charakterisierung des Aerosols weiterhin eine der wichtigsten Aufgaben auf diesem Gebiet. [1]

## B Motivation

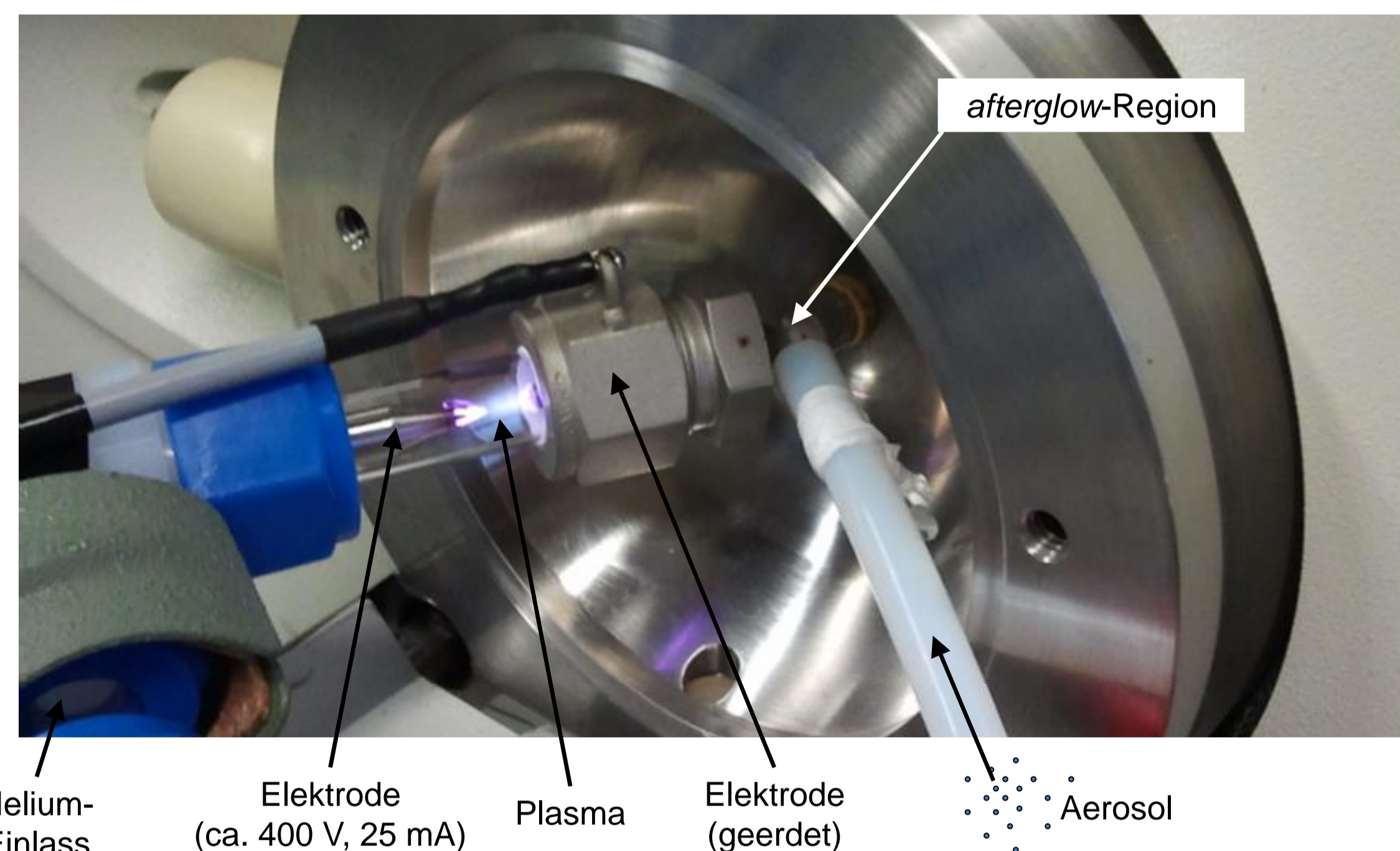
Heute ist die Aerosol Massenspektrometrie (AMS) die am häufigsten eingesetzte Technik um größen aufgelöst chemische Informationen über Aerosolpartikel zu erhalten. Die AMS nutzt dazu die Elektronenstoß-Ionisation, welche zu den harten Ionisierungstechniken zählt und in der Regel zur Fragmentierung von organisch-chemischen Substanzen führt. Aus diesem Grund ist es mit der AMS nicht möglich einzelne solcher Verbindungen im SOA zu beobachten. [2]

Um einen komplementären Ansatz zur AMS zu schaffen und weitere Fragen in Bezug auf die chemische Zusammensetzung von SOA zu klären, entwickeln wir eine Ionenquelle zur massenspektrometrischen *on-* und *offline* Analytik von SOA, welche auf der *flowing atmospheric-pressure afterglow*-Technik (FAPA) basiert. Diese neuartige sanfte Ionisationsmethode erlaubt es Massenspektren mit geringen Fragmentierungen zu erhalten und auch labile Substanzen zu analysieren. [3]

## C Methode

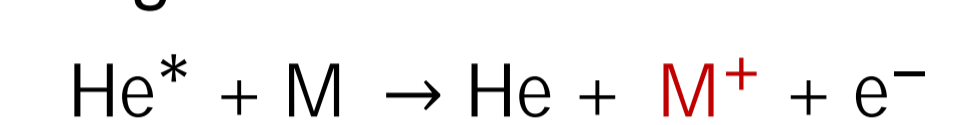
### Prinzip:

In einer gläsernen Entladungszelle wird durch Anlegen einer DC-Hochspannung zwischen zwei Elektroden ein Helium-Glimmentladungspasma bei Atmosphärendruck erzeugt. Es entstehen angeregte Heliumspezies und Primärionen, welche die Entladungszelle durch eine Öffnung in einer der beiden Elektroden verlassen können. In der *afterglow*-Region kommt es dann zur Desorption und Ionisation der Analyten durch die erzeugten Heliumspezies und Primärionen. Dabei sind Penning-Ionisation, Elektroneneinfang und Ladungstransfer durch Primärionen, wie zum Beispiel protonierte Wassercluster, die vorherrschenden Ionisations-Mechanismen.

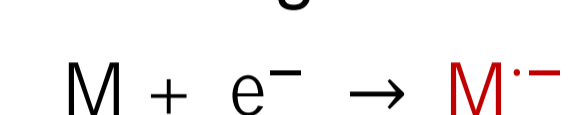


### Ionisations-Mechanismen:

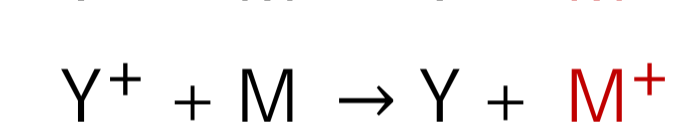
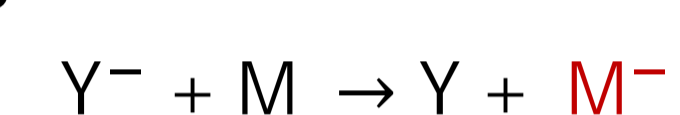
Penning-Ionisation:



Elektroneneinfang:



Ladungstransfer durch Primärionen:



## D Charakterisierung der Ionenquelle

### Hintergrundmassenspektren:

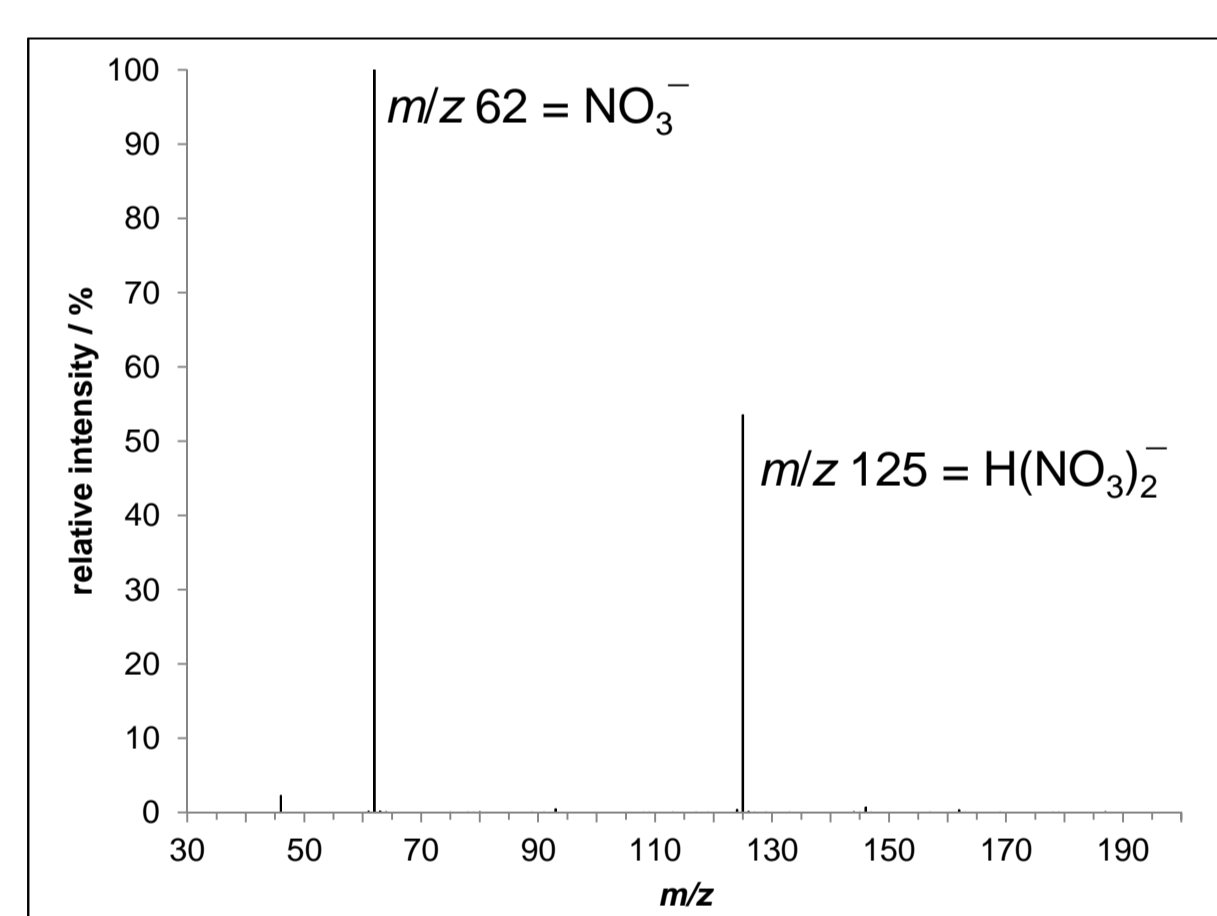


Abbildung 1: Hintergrundmassenspektrum der Ionenquelle im negativen Modus; Abstand der Ionenquelle zum MS = 20 mm, Strom = 25 mA, Heliumfluss = 0,9 L/min.

- es wurden Hintergrundmassenspektren im positiven und im negativen Modus mit einem Ionenfallen-Massenspektrometer aufgenommen
- im negativen Modus (Abb. 1) wurden fast ausschließlich Signale bei  $m/z$  62 und  $m/z$  125 detektiert, welche NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und H(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ionen zuzuordnen sind
- die Protonenaffinität von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> beträgt 1348,5 kJ/mol [4], was die Deprotonierung der meisten organischen Substanzen ermöglicht
- das Hintergrundmassenspektrum im positiven Modus zeigt eine Vielzahl an Signalen (Abb. 2)
- viele der beobachteten Signale, wie  $m/z$  37, 55, 73, 91, 109, lassen sich protonierten Wasser-Clustern zuordnen (H(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup>, n = 1,2,3,...)
- auf eine genaue Zuordnung aller Signale wurde aufgrund der Komplexität des Massenspektrums zunächst verzichtet

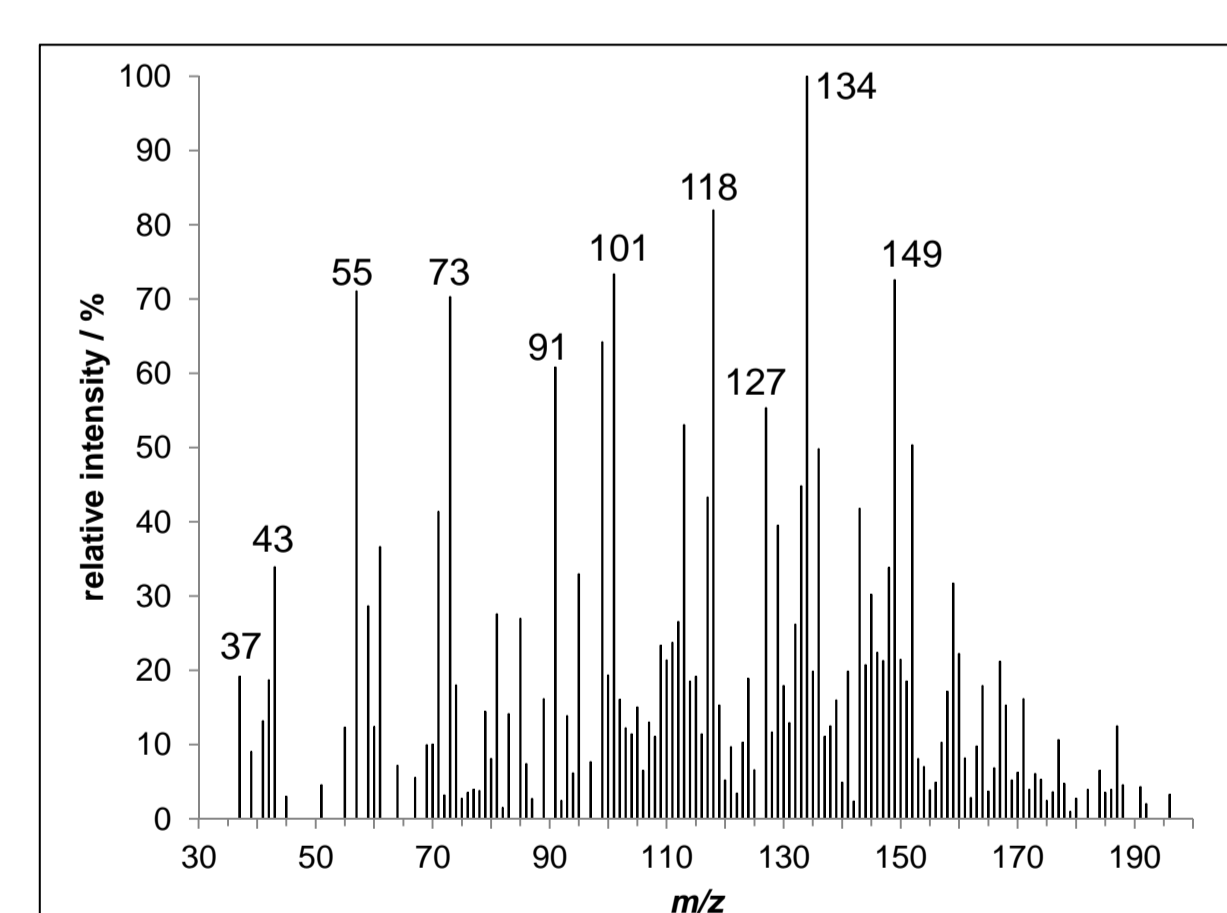


Abbildung 2: Hintergrundmassenspektrum der Ionenquelle im positiven Modus; Abstand der Ionenquelle zum MS = 20 mm, Strom = 25 mA, Heliumfluss = 0,9 L/min.

### Temperatur der *afterglow*-Region:

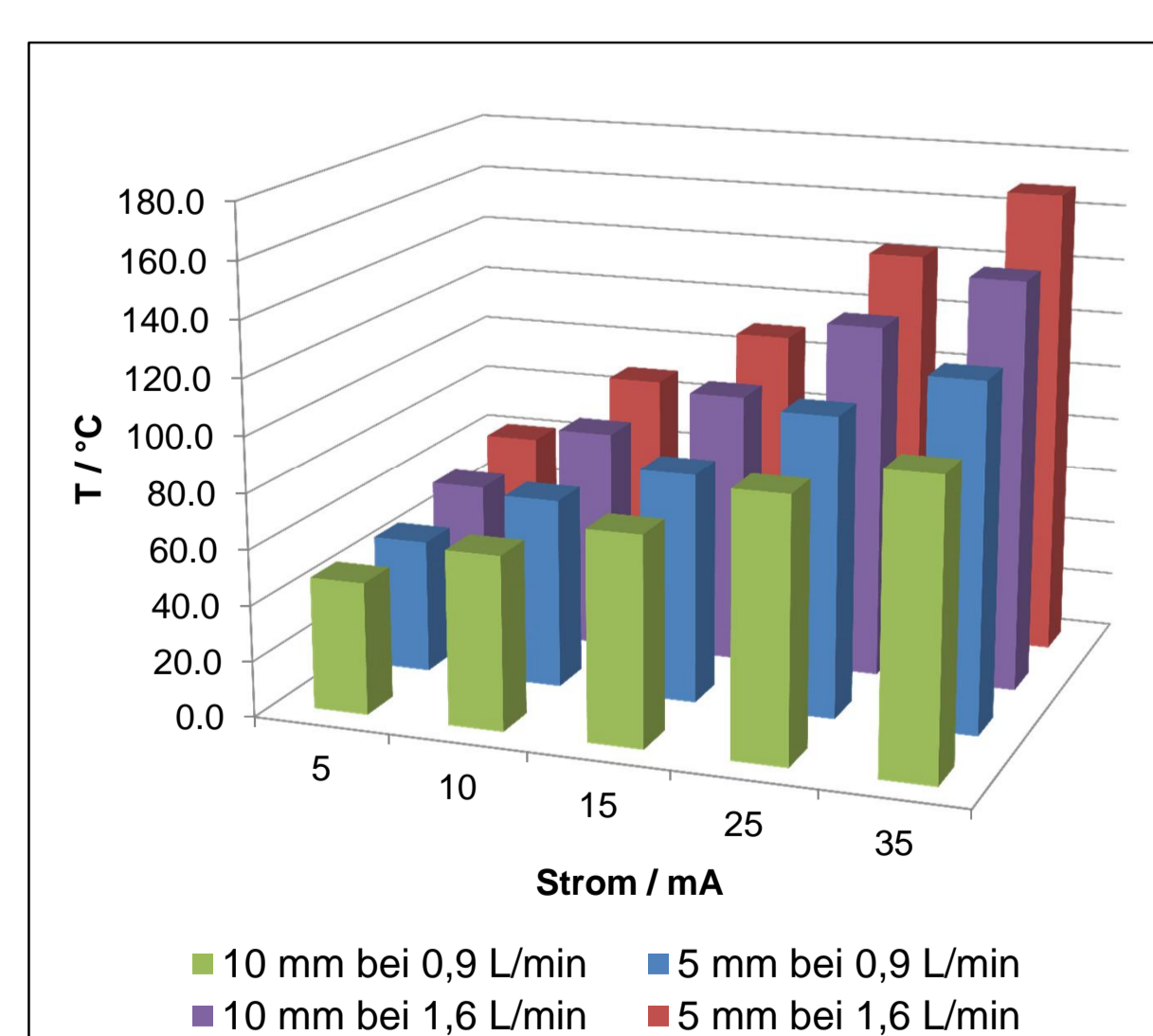


Abbildung 3: Temperatur der *afterglow*-Region in Abhängigkeit von Stromstärke, Helium-Flussrate und Abstand zur Ionenquelle.

- die Temperatur der *afterglow*-Region wurde mit Hilfe eines Thermoelements (Typ K) in Abhängigkeit von Helium-Flussrate, Stromstärke und Abstand von der Ionenquelle gemessen
- die Temperatur steigt in jedem Fall mit zunehmender Flussrate, zunehmender Stromstärke und abnehmendem Abstand
- durch geeignete Parameterwahl lassen sich so Temperaturen zwischen 50 °C und 170 °C in der *afterglow*-Region einstellen und auch thermolabile Substanzen analysieren
- Volatilitätsunterschiede der Analyten können bestimmt oder zu deren Separation ausgenutzt werden

## E Einsatz der Ionenquelle zur Aerosolanalytik

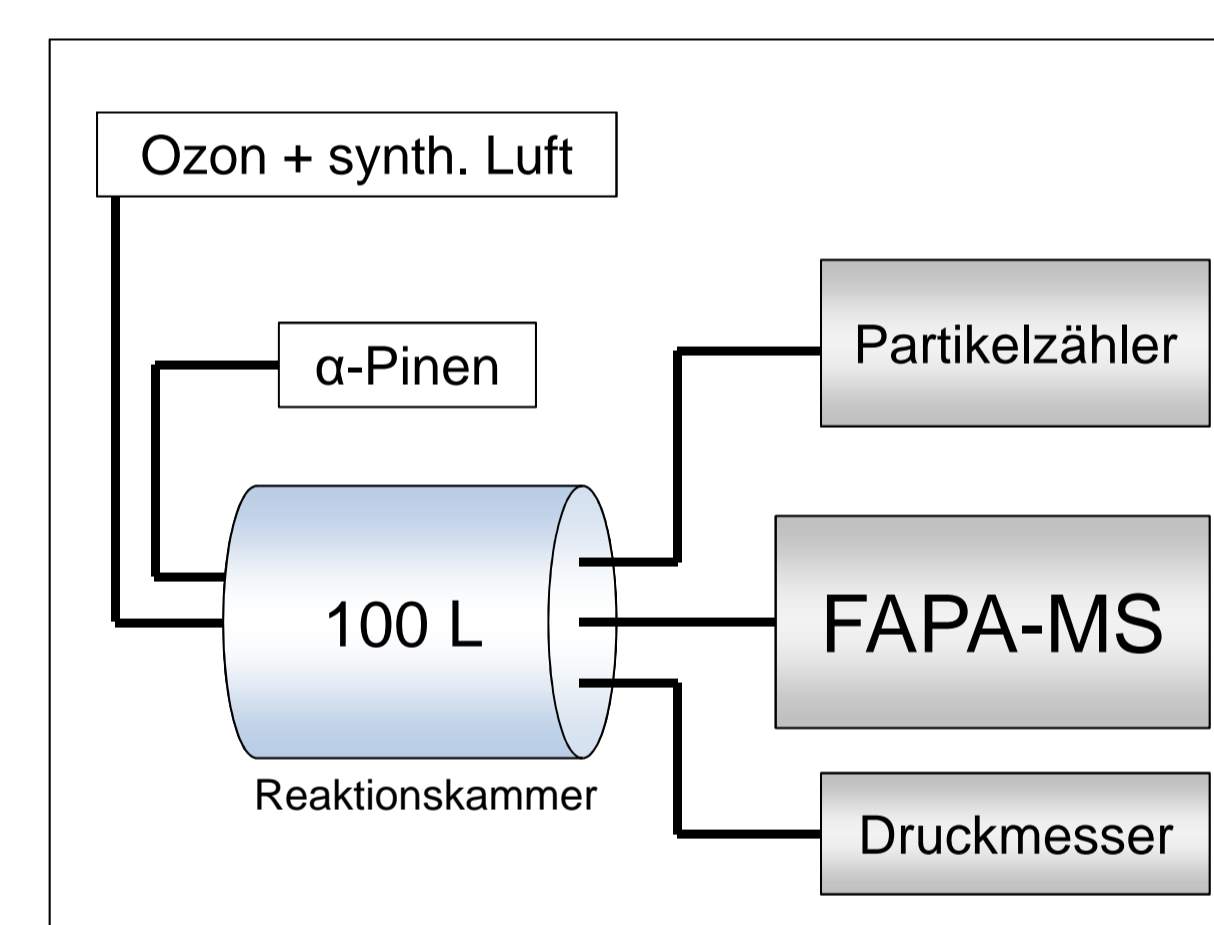


Abbildung 4: Versuchsaufbau zur Erzeugung von sekundärem organischen Aerosol und anschließender *online*-Analytik durch FAPA-MS.

- sekundäres organisches Aerosol wurde im Labor durch  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse in einer gläsernen 100 L Reaktionskammer produziert (Abb. 4)
- das entstandene Aerosol wurde über einen PTFE-Schlauch direkt in die *afterglow*-Region der FAPA-Ionenquelle geleitet
- ein Kondensations-Partikelzähler und ein Druckmessgerät dienen zur Reaktionskontrolle
- das Massenspektrum (Abb. 5) zeigt zwischen  $m/z$  100 und  $m/z$  250 Signale typischer Oxidationsprodukte wie zum Beispiel Pinonsäure ( $m/z$  183 = [M-H]<sup>-</sup>), Pinsäure ( $m/z$  185 = [M-H]<sup>-</sup>) oder 10-Hydroxypinonsäure ( $m/z$  199 = [M-H]<sup>-</sup>)
- im Bereich der höhermolekularen Oxidationsprodukte sind die Signalintensitäten sehr gering, was auf eine unzureichende Desorption/Ionisation hindeutet

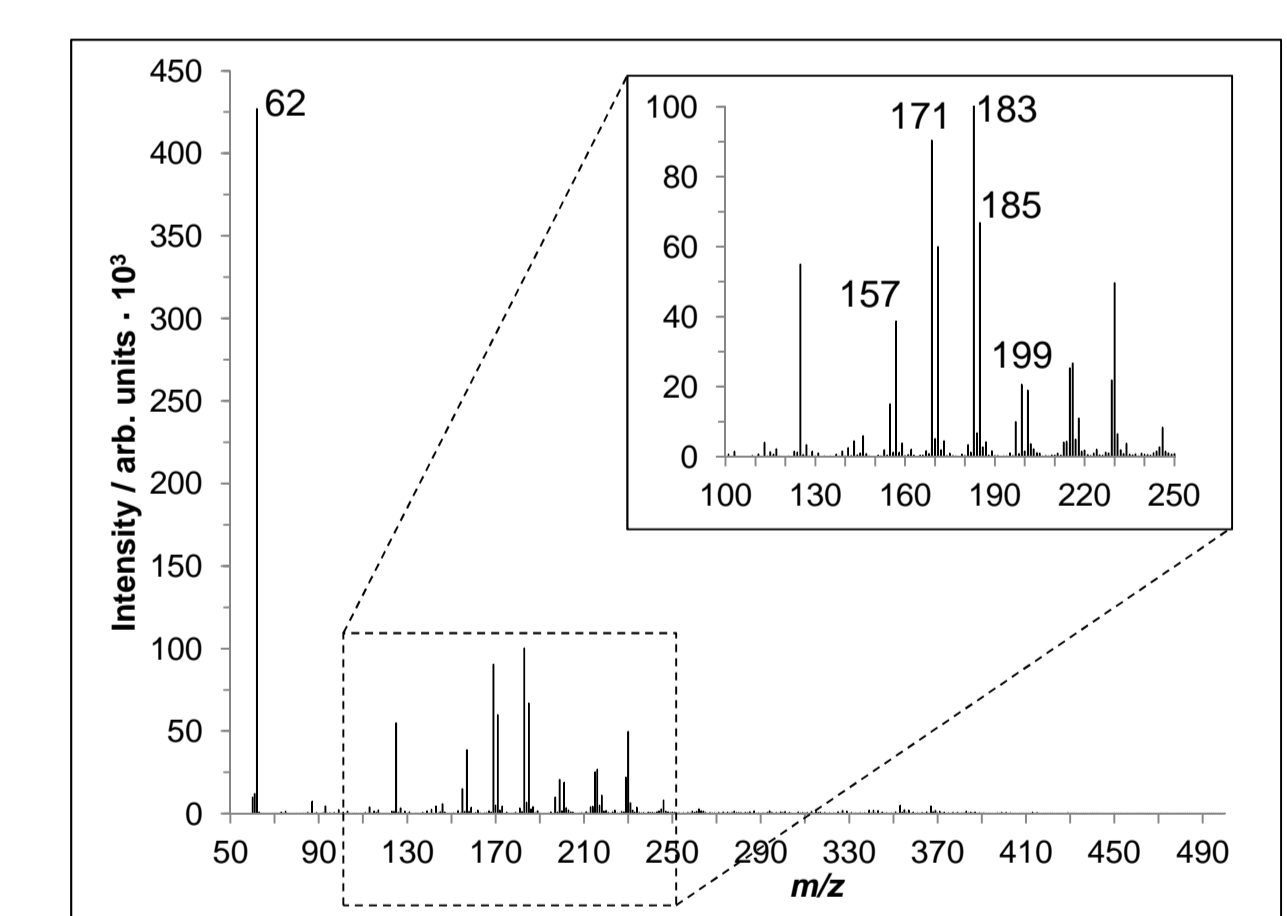


Abbildung 5: Einsatz der FAPA-MS zur Analytik von sekundärem organischen Aerosol, welches durch  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse erzeugt wurde.

## F Zusammenfassung & Ausblick

Es wurde eine Ionenquelle basierend auf der *flowing atmospheric-pressure afterglow*-Technik für die massenspektrometrische Analytik von sekundärem organischem Aerosol entwickelt, charakterisiert und erste Messungen vorgenommen.

- Hintergrundmassenspektren
- Temperatur der *afterglow*-Region zwischen 50 °C und 170 °C
- Analytik niedermolekularer Oxidationsprodukte im sekundären organischen Aerosol
- Optimierung des Aufbaus zur *online*-Messung von Aerosolen
- Ermittlung von Nachweisgrenzen
- Einsatz der Ionenquelle in Feldexperimenten

zusätzliche Informationen unter [tinyurl.com/Aerosol-FAPA](http://tinyurl.com/Aerosol-FAPA) oder QR-Code scannen!

