

Analyse von wasserlöslichen Metallen und organischen Säuren in atmosphärischen Aerosolpartikeln

1. Einführung

Atmosphärische Aerosolpartikel enthalten eine Vielzahl organischer Verbindungen, insbesondere organische Säuren, sowie metallische Spurenelemente. Ein Teil dieser Substanzen kann in aufgequollenen Partikeln sowie in Nebel-, Wolken- und Regentropfen in die wässrige Phase übergehen und dort an chemischen Reaktionen teilnehmen. Metalle beeinflussen dabei die Prozessierung organischer Vorläufersubstanzen, während organische Säuren wichtige Produkte von Oxidationsprozessen sind.

Aufgrund der geringen absoluten Mengen stellt die Analyse von Spurenbestandteilen in Aerosolpartikeln höchste Anforderungen an das verwendete analytische System. Die hier vorgestellte Strategie erlaubt eine umfassende Analyse der Spurenbestandteile in atmosphärischen Partikeln.

Partikelproben werden mithilfe eines Impaktors in fünf Größensubfraktionen gesammelt (Abb. 1). Die Sammlung der Aerosolpartikel im Inneren des Impaktors erfolgt mittels Trägheitsimpaktion auf Aluminiumfolien. Nach erfolgter Probenahme werden die Folien gemäß Abb. 2 auf die verschiedenen chemischen Analyseverfahren verteilt.

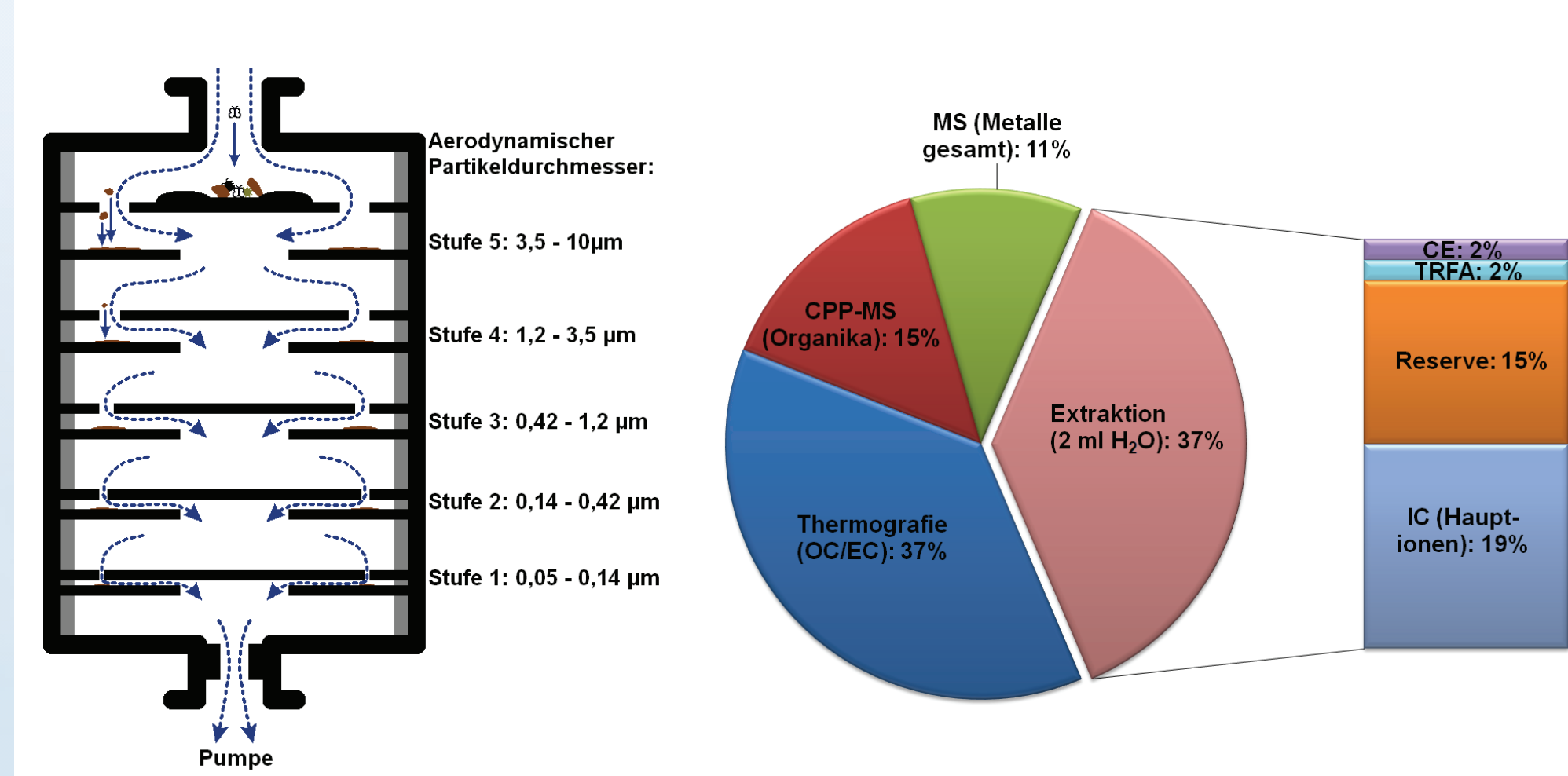


Abb. 1: Größenaufgelöste Sammlung von Aerosolpartikeln mithilfe eines Berner-Impaktors; probiertes Luftvolumen: 108m³, Probenahmedauer: 24 Stunden

Abb. 2: Aufteilung des gesammelten Probenmaterials auf die verschiedenen Analysemethoden; Abkürzungen: CPP-MS: Curiepunkt-Pyrolyse-MS, MS: Massenspektrometrie, IC: Ionenchromatografie, OC/EC: organischer und elementarer Kohlenstoff

2. Metallanalytik (TRFA)

Die Quantifizierung löslicher Metalle erfolgt mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA; Bruker S2 Picofox). Dazu werden 100 µl des wässrigen Extrakts auf Quarz-Probenträger aufgetropft und mit 50 ng Ga versehen (interner Standard). Die Fluoreszenzanregung erfolgt mit Mo-K_{α1,2}-Strahlung (17,5 keV). Aus den Elementintensitäten im Fluoreszenzspektrum werden die Metallkonzentrationen berechnet (Software: Bruker Spectra 5.1).

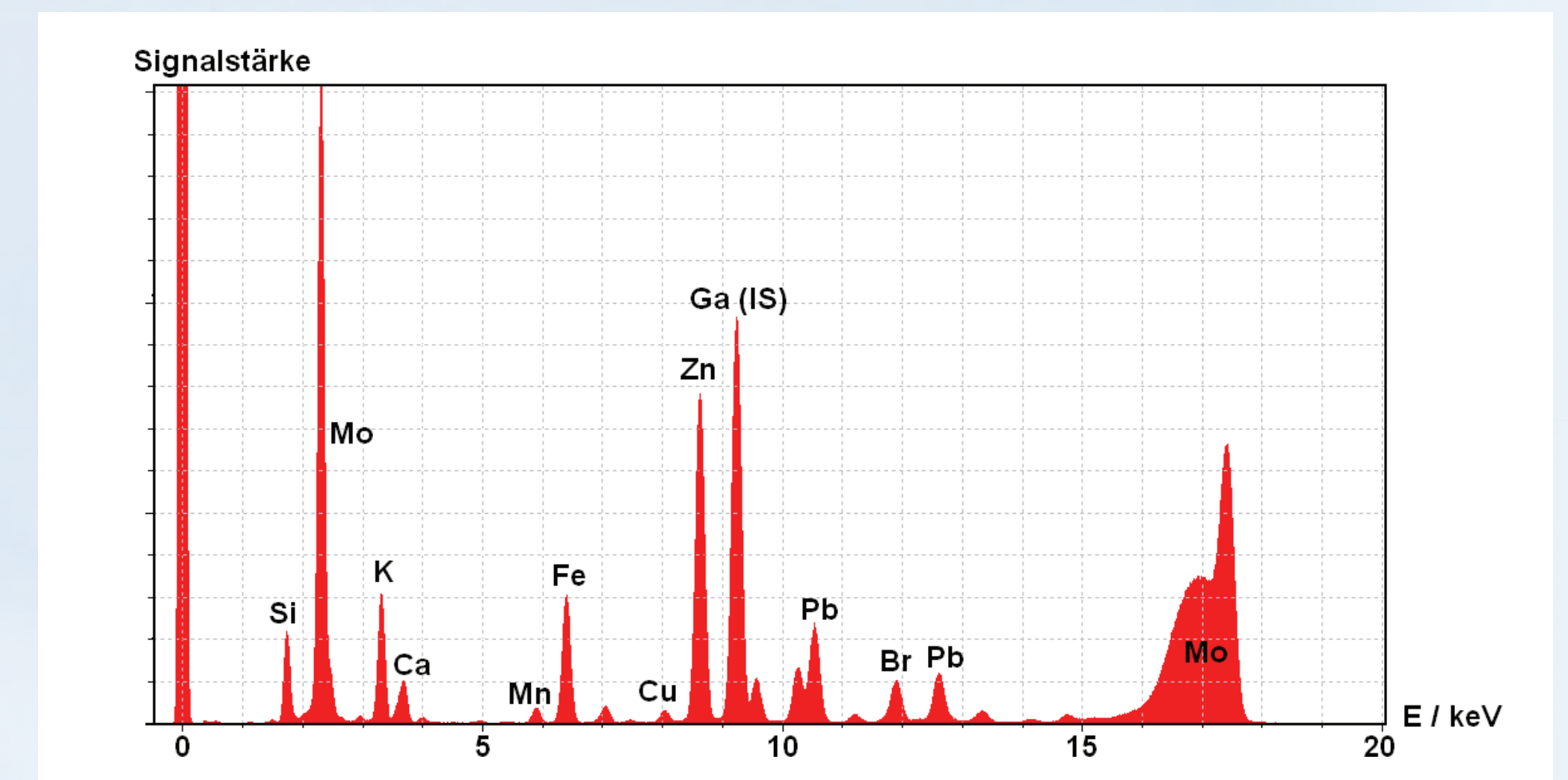


Abb. 3: ein typisches TRFA-Spektrum

3. Auswahl eines Elektrolytsystems für die Säurenanalytik

Ein Teil des wässrigen Extrakts wird ohne weitere Aufarbeitung mittels Kapillarezonenelektrophorese (engl. *capillary zone electrophoresis*, CE) analysiert. Sieben Elektrolytsysteme (vgl. Tab. 1) wurden auf ihre Tauglichkeit getestet.

Ref.	Chromophor für indirekte Detektion	λ/nm	Puffer	pH	EOF-Modifizierer
[1]	Naphthalin-2,6-dicarbonsäure (4 mM)	214	Bis-TRIS (14,4 mM)	6,2	TTAB (0,2 mM)
[2]	Naphthalin-1,5-disulfonsäure (5,5 mM)	280	Piperazin (7,8 mM)	5,78	TTAB (0,15 mM)
[3]	--	185	Phosphat (3 mM)	6,5	TTAB (0,5 mM)
[4]	4-Aminobenzoessäure (10 mM)	254	Diethylentriamin (8 mM)	9,6	--
[5]	5-Sulfosalicylsäure (2 mM)	208	TRIS (8 mM)	8,0	HDB (0,001%)
[6]	Salicylsäure (7,5 mM)	232	TRIS (15 mM)	8,1	DoTAH (0,4 mM)
[7]	Pyridin-2,6-dicarbonsäure (5 mM)	200	Pyridin-2,6-dicarbonsäure	5,6	HTAB (0,5 mM)

Tab. 1: getestete CE-Methoden; Abkürzungen: EOF: elektroosmotischer Fluss, Bis-TRIS: 2,2-Bis(hydroxymethyl)-2,2'-nitrioltriethanol, TRIS: Tris(hydroxymethyl)aminomethan, TTAB: Tetradecyltrimethylammoniumbromid, HDB: Hexadimethrinbromid, DoTAH: Dodecyltrimethylammoniumhydroxid, HTAB: Hexadecyltrimethylammoniumbromid

Ansprüche, die an die analytischen Methoden gestellt wurden, sind:

- vertretbarer Aufwand für die Herstellung des Elektrolyten (gute Löslichkeit aller Komponenten),
- Stabilität der Basislinie,
- Reproduzierbarkeit (Robustheit der Methode),
- Symmetrie der Peakformen,
- geringes Signalrauschen (d.h. gute Nachweisgrenzen),
- gute Trennung aller relevanten organischen Säuren

Es zeigte sich, dass für das verwendete CE-Gerät nicht alle Methoden diesen Ansprüchen genügen (vgl. Tab. 2). Der in [5] beschriebene Elektrolyt stellte sich als geeignetste Möglichkeit für die Quantifizierung organischer Säuren in Aerosolpartikeln heraus. Aufgrund der relativ hohen Mobilität der Elektrolytkomponenten eignet sich diese Methode insbesondere für die Analyse von Dicarbonsäuren (der in [6] beschriebene Elektrolyt eignet sich hingegen vor allem für die Analyse von Monocarbonsäuren).

Ref.	Löslichkeit der Komponenten?	Stabile Basislinie?	Reproduzierbare Ergebnisse?	Symmetrische Peakform?	Geringes Rauschen (gute NWG)?	Gute Trennung?
[1]	-	-	-	-	-	-
[2]	-	-	-	-	-	-
[3]	-	-	-	-	-	-
[4]	-	-	-	-	-	-*
[5]	✓	✓	✓	✓	✓	-**
[6]	-	-	-	-	-	-***
[7]	-	-	-	-	-	-

Tab. 2: Eigenschaften der getesteten CE-Methoden; Abkürzung: NWG: Nachweisgrenze; Hinweise: * kein Nachweis von Dicarbon- und Oxoensäuren möglich; ** schlechte Trennung von Monocarbonsäuren; *** schlechte Trennung von Dicarbonsäuren

5. Literatur

- [1] E. Dabek-Zlotorzynska et al., Journal of Chromatography A, 910, 331-345, 2001
- [2] S. Noblitt et al., Journal of Chromatography A, 1154, 400-406, 2007
- [3] A. Castiñeira et al., Journal of High Resolution Chromatography, 23, 11, 647-652, 2000
- [4] C. Neusüss et al., Journal of Geophysical Research, 105, D4, 4513-4527, 2000
- [5] H. Kramberger-Kaplan, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2003
- [6] A. Mainka et al., Chromatographia, 45, 158-162, 1997
- [7] kommerzieller Elektrolyt; Hersteller: Agilent Technologies (Waldbronn), Art.-Nr.: 8500-6785

4. Säurenanalytik (CE)

Einige Parameter mussten an das vorhandene Elektrophoresegerät angepasst werden, dazu gehören die Chromophor-Konzentration, Mess- und Referenzwellenlängen samt Bandbreiten, Kapillarlänge, Kapillardurchmesser am Detektor und Injektionsmenge. Zudem wurde die Methode umfassend charakterisiert. Die optimierten Parameter sind in Tab. 3 gezeigt. Die Qualität der Trennung wurde beispielhaft anhand einer Substanz mit mittlerer Laufzeit ermittelt (Glutarat), andere Substanzen zeigen jeweils ähnliche Werte. Ein typischer Lauf ist in Abb. 4 gezeigt.

Elektrolytsystem	
Chromophor:	5-Sulfosalicylsäure (2 mM)
Puffer:	Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS; 8 mM)
EOF-Modifizierer:	Hexadimethrinbromid (HDB; 0,001%)
pH:	8,2
Instrument	
Modell:	Hewlett Packard ^{3D} CE
Injektion:	hydrodynamisch, 750 mbar·s (= 1% des Kapillarovolumens)
Spannung / Strom:	-30 kV / -4 µA
Detektion (indirekt)	
Messwellenlänge / Bandbreite:	260 nm / 20nm
Referenzwellenlänge / Bandbreite:	208 nm / 36 nm
Messfrequenz:	5 Hz
Kapillare	
Material:	fused silica, unbeschichtet
Gesamtlänge / Länge bis zum Detektor:	96,5 cm / 88 cm
Innendurchmesser:	75 µm
Konditionierung vor jeder Analyse:	5 bar·min mit Elektrolytlösung
Temperatur:	20°C
Ergebnis (am Beispiel Glutarat, 10)	
Reproduzierbarkeit (Std.-Abw., n= 5):	Laufzeit: 0,27%, korr. Peakfläche: 3,3%
Nachweisgrenzen / S/N-Verhältnis:	< 1µM / 40 (5 µM)
Bodenzahl:	800.000

Tab. 3: Methode nach [5], optimiert für das verwendete CE-Gerät

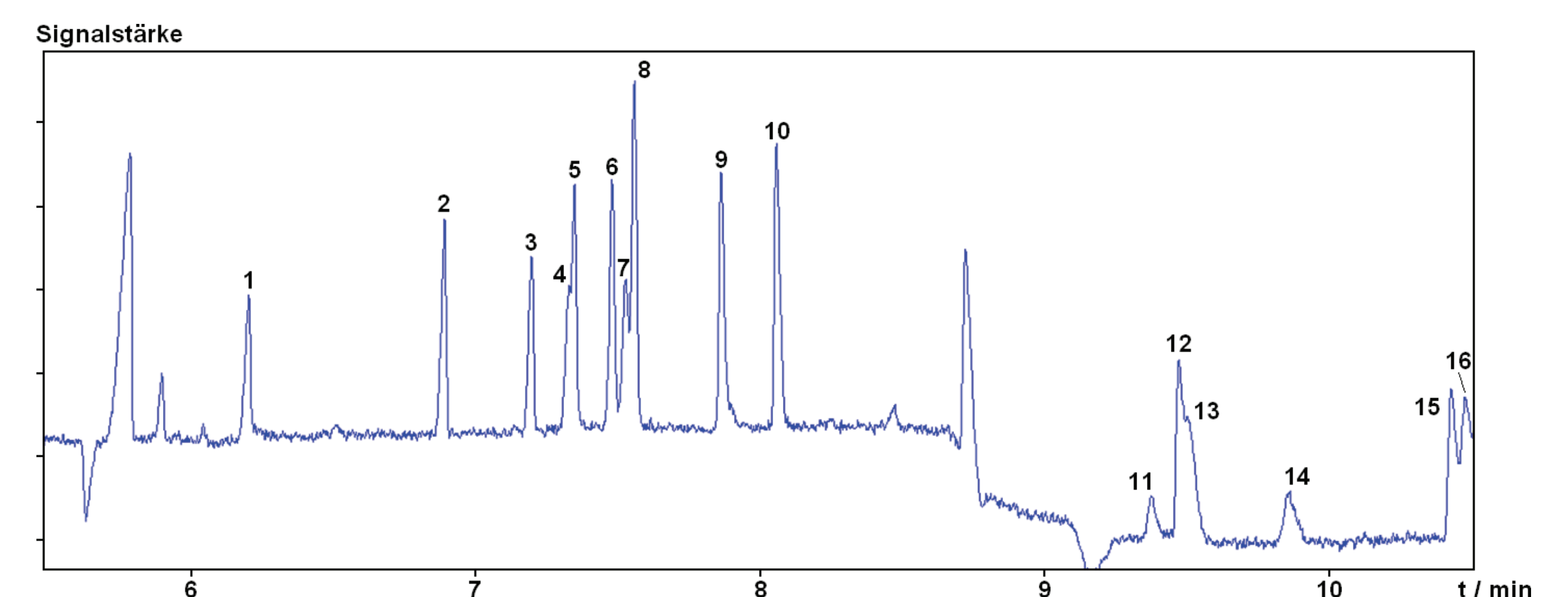


Abb. 4: Trennung eines Standards, bestehend aus 16 organischen Säuren mit je 5 µM. Zuordnung: 1 Oxalat; 2 Malonat; 3 Maleat; 4 Fumarat; 5 DL-Tartrat; 6 Malat; 7 Formiat; 8 Succinat; 9 Citramalat; 10 Glutarat; 11 Pyruvat; 12 Acetat; 13 Glycolat; 14 Glyoxylat; 15 Propionat; 16 Lactat

Eine weitere Verbesserung der Nachweisgrenzen kann durch Verwendung eines neueren CE-Gerätes erreicht werden (Agilent Kapillarelektrophorese 7100). Erste Tests zeigen, dass das neue Gerät, bedingt durch niedrigeres Signalrauschen, deutlich geringere Nachweisgrenzen erreicht und die einzelnen Peaks durch eine erhöhte Zeitauflösung besser trennen kann.

6. Danksagung

Diese Arbeit wurde durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert (Förderkennzeichen: 01LR0802). Wir danken unseren technischen Mitarbeitern A. Dietze, S. Fuchs, A. Grüner, E. Neumann, R. Rabe und A. Thomas.