

Diss. ETH No. 13390

Development of Two-Step Laser Mass Spectrometry as a Competitive Analytical-Chemical Method

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology Zürich
for the degree of
Doctor of Natural Sciences

Presented by

Olivier Pascal Haefliger
Dipl. Chem. ETH
born February 27, 1974
citizen of Reitnau (AG)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Renato Zenobi, examiner
Prof. Dr. Walter Giger, co-examiner
PD Dr. Urs Baltensperger, co-examiner

Zürich, 1999

Summary

Two-step laser mass spectrometry (L2MS) is an innovative technique for the direct analysis of selected compounds in complex mixtures such as environmental samples. In the first step, an infrared laser pulse desorbs intact neutral molecules from the sample surface, or ablates them from a solid matrix. In the second step, a pulse from a tunable ultraviolet laser is used for resonance-enhanced multiphoton ionization (1+1 REMPI) of the desorbed species; this soft ionization scheme prevents fragmentation of the analytes. Mass analysis is then performed in a reflectron time-of-flight mass spectrometer. The mass spectra are dominated by intact parent ions of those mixture components that strongly absorb the selected ultraviolet laser wavelength. Major advantages are the detection limit in the low attomole range and minimal need for sample preparation, therefore giving the possibility to measure large numbers of samples within short periods of time.

In an initial characterization stage, the potential capabilities offered by L2MS for both quantitative and qualitative measurements were assessed. A new fast and convenient sample preparation procedure was developed that allows an accurate and reproducible control over the amount of analytes desorbed by each laser pulse. Quantitative L2MS measurements were demonstrated for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) over three orders of magnitude using this sample preparation method. The wavelength (238 - 310 nm) dependence and the laser pulse energy dependence of the 1+1 REMPI ion yield was then studied for 17 PAHs. This data allows one to determine which wavelengths are optimal to measure with high sensitivity and selectivity the analytes of interest using L2MS or related methods.

Chemical analyses of atmospheric aerosol particles were performed during extended field measurement campaigns. First, the aerosols emitted by all major emission sources including Diesel vehicles, gasoline vehicles, residential heating, wood fires, and cigarettes were characterized. For each emission source, tracer mass spectral patterns were identified, notably based on specific PAHs and other polycyclic aromatic compounds (PACs). Only small sample quantities were necessary and the measurements were performed within minutes. L2MS was found to be a valuable

alternative to more laborious chemical analysis techniques that often require extensive sample preparation.

These results were then applied to the study of the dynamic behavior of aerosol-bound PACs in urban air over the course of several whole days, both next to a street with heavy traffic and in a city park. L2MS allowed measurements with 15 minute time resolution. Large variations in particle concentration and chemical composition were observed, reflecting the contributions from Diesel trucks and gasoline-powered cars to urban aerosols. The photochemically induced decay of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) was observed in real time. In a similar way, the dynamic behavior of aerosol-bound PACs in air was studied over the course of a whole year at four sites representative of the different types of aerosol exposure in Switzerland. This project was completed in the framework of a collaboration between several research institutes in order to achieve a chemical characterization of the aerosol samples that would be as thorough as possible. L2MS allowed the measurement of about 1000 samples, which would not have been possible within a reasonable amount of time using chromatographic techniques. A strong seasonal dependence of the amount of aerosol-bound PACs was observed.

Finally, to exemplify the versatility of L2MS, studies were undertaken to demonstrate the applicability of L2MS to the chemical analysis of contaminants in environmental water. This thesis establishes L2MS as a competitive analytical-chemical method that can provide innovative contributions to unanswered analytical problems due to its specific advantages.

Zusammenfassung

Die zweistufige Laser-Massenspektrometrie (L2MS) ist eine neuartige Technik für die direkte Analyse von ausgewählten Verbindungen in komplexen Matrices wie Umweltproben. In einem ersten Schritt desorbiert ein Infrarot-Laser intakte neutrale Moleküle von der Oberfläche der Probe, oder ablatiert sie von einer festen Matrix. Sodann werden diese mittels eines ultravioletten Laserpulses ionisiert (1+1 resonanzverstärkte Multiphotonen-Ionisation; 1+1 resonance-enhanced multiphoton ionization, 1+1 REMPI). Dieser Ionisationsmechanismus ist weich und verhindert Fragmentierung der Analytmoleküle. Anschliessend werden die Ionen mit einem Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometer detektiert. Die Massenspektren sind von den intakten Molekülonen derjenigen Komponenten der Probe dominiert, welche die ausgewählte ultraviolette Laser-Wellenlänge stark absorbieren. Hauptvorteile dieser Methode sind die Nachweisgrenze im tiefen Attomol-Bereich, und die Möglichkeit, die Messungen mit minimaler Probenvorbereitung durchzuführen. Somit ist es möglich, eine grosse Anzahl Proben innerhalb einer kurzen Zeit zu messen.

In einer ersten Charakterisierungsphase wurden die von der L2MS angebotenen Möglichkeiten für quantitative und qualitative Analysen abgeschätzt. Eine neue schnelle und einfache Probenvorbereitungsprozedur wurde entwickelt, die eine genaue und reproduzierbare Kontrolle der vom Laser ablatierten Analytenmenge erlaubt. Dank dieser Methode konnten quantitative L2MS Messungen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) über drei Grössenordnungen demonstriert werden. Die Wellenlängen- (238 - 310 nm) und Laserpulsenergie-Abhängigkeit der 1+1 REMPI Ionenausbeute wurde dann für 17 PAHs studiert. Diese Daten erlauben die Vorhersage der optimalen Wellenlängen für die Messung der ausgewählten Analyten mit hoher Empfindlichkeit und Selektivität in realen Proben mittels L2MS wie auch verwandten Methoden.

Chemische Analysen von atmosphärischen Aerosolpartikeln wurden während extensiven Feldmesskampagnen durchgeführt. Zuerst wurden die von sämtlichen Hauptemissionsquellen (diesel- und benzinbetriebene Motorfahrzeuge, Hausfeuerungen, Holzfeuerungen, Zigaretten) emittierten Aerosole charakterisiert. Für

jede Emissionsquelle wurden massenspektrometrischen Peaks identifiziert, die als Leitpeaks verwendet werden können. Diese beinhalten unter anderen PAHs und andere polyzyklische aromatische Verbindungen (PACs). Nur kleine Probemengen waren notwendig und die Messungen konnten innert Minuten durchgeführt werden. L2MS erwies sich als wertvolle Alternative zu komplizierteren analytischen Methoden, die häufig eine komplexe Probenvorbereitung verlangen.

Diese Ergebnisse wurden dann während mehreren vollständigen Tagen zur Studie des dynamischen Verhaltens von aerosolgebundenen PACs in städtischer Luft angewandt, sowohl neben einer Strasse mit starkem Verkehr wie auch in einem städtischen Park. Die L2MS erlaubte Messungen mit einer 15-minütigen Zeitauflösung. Eine grosse Variabilität der Teilchenkonzentration und deren chemischen Zusammensetzung wurde beobachtet, welche die Beiträge der Diesel-Fahrzeuge und der benzinbetriebenen Personenwagen widerspiegeln. Der photochemisch induzierte Abbau von oxygenierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons, OPAHs) wurde beobachtet. Auf ähnliche Weise wurde das dynamische Verhalten der aerosolgebundenen PACs in der Luft über ein ganzes Jahr an vier Messstationen untersucht, die für unterschiedlichen Typen von Aerosolexposition in der Schweiz repräsentativ waren. Dieses Projekt wurde im Rahmen einer Zusammenarbeit zwischen mehreren Forschungsgruppen durchgeführt, mit dem Ziel einer möglichst kompletten Charakterisierung der Aerosolproben. Die L2MS erlaubte die Messung von etwa 1000 Proben, was mit chromatographischen Methoden innerhalb eines vernünftigen Zeitrahmens unmöglich gewesen wäre. Eine starke jahreszeitliche Abhängigkeit der aerosolgebundenen PACs wurde beobachtet.

Um die Vielseitigkeit der L2MS zu zeigen, wurde schliesslich die Anwendbarkeit der L2MS für die chemische Analyse von Vereinigungen in Umweltwässern untersucht. Diese Dissertation etabliert L2MS als eine kompetitive analytisch-chemische Methode, die dank ihrer spezifischen Vorteile innovative Beiträge zu offenen analytischen Problemen leisten kann.

Résumé

La spectrométrie de masse à deux lasers (L2MS) est une technique innovative qui permet d'analyser directement certains composés organiques présents dans des matrices complexes telles que des échantillons provenant de l'environnement. Dans un premier temps, une impulsion émise par un laser infrarouge désorbe les substances à analyser de la surface de l'échantillon, ou les vaporise d'une matrice solide. Un laser ultraviolet pulsé est ensuite utilisé pour les photoioniser par un mécanisme résonnant à deux photons (ionisation multiphotonique amplifiée par résonance, 1+1 resonance-enhanced multiphoton ionization, 1+1 REMPI). Cette technique particulière d'ionisation évite la fragmentation des molécules. La détection des ions est ensuite effectuée au moyen d'un spectromètre de masse à temps de vol pourvu d'un réflectron. Le spectre de masse ainsi obtenu est dominé par les ions parents intacts des constituants de l'échantillon qui absorbent fortement la longueur d'onde du laser ultraviolet. Les principaux avantages de la L2MS sont le seuil de détection de l'ordre de grandeur d'une attomole, ainsi que le minimum de préparation exigé par l'échantillon, ce qui permet d'effectuer un nombre important de mesures en un laps de temps particulièrement court.

Dans une première phase de caractérisation, les possibilités offertes par la L2MS pour les analyses tant quantitatives que qualitatives ont été évaluées. Une nouvelle procédure de préparation d'échantillons, rapide et simple, a été développée. Elle permet un contrôle précis et reproductible de la quantité de substances à analyser désorbée par chaque impulsion laser. Des mesures quantitatives d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) par L2MS ont ainsi pu être démontrées sur trois ordres de magnitude. La dépendance de la longueur d'onde (238 - 310 nm) et de l'intensité de l'impulsion laser du rendement de ions par 1+1 REMPI a ensuite été étudiée pour 17 PAHs. Ces données permettent de déterminer les longueurs d'onde optimales pour mesurer les composés à étudier avec une sensibilité et une sélectivité aussi grandes que possible, tant par L2MS que par d'autres méthodes apparentées.

Des analyses chimiques d'aérosols atmosphériques ont ensuite été effectuées au cours de campagnes de mesures à grande échelle. L'étude a d'abord porté sur leurs

principales sources d'émission: les véhicules Diesel, les voitures à essence, les chauffages domestiques, les feux de bois et les cigarettes. Pour chaque source d'émission, des pics pouvant être utilisés comme traceurs ont pu être identifiés dans les spectres de masse. Ceux-ci sont notamment basés sur des PAHs et d'autres composés aromatiques polycycliques (polycyclic aromatic compounds, PACs). Des quantités minimales d'échantillons ont suffi et les mesures ont été effectuées en quelques minutes. Il a été établi que la L2MS est une alternative valable à d'autres méthodes d'analyse chimique plus laborieuses et qui nécessitent souvent une préparation d'échantillon complexe.

Les données obtenues ont ensuite été appliquées à l'étude pendant plusieurs journées complètes du comportement dynamique des PACs liés aux aérosols, le long d'une route à fort trafic aussi bien que dans un parc urbain. La L2MS a rendu possible des mesures dont la résolution temporelle est de 15 minutes. D'importantes variations tant dans la concentration des particules dans l'air que dans leur composition chimique ont été observées. Elle reflète en particulier les apports aux aérosols urbains des véhicules Diesel et des voitures à essence. La dégradation induite photochimiquement des hydrocarbures aromatiques polycycliques oxygénés (oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons, OPAHs) a été observée en temps réel. De manière similaire, le comportement dynamique des PACs liés aux aérosols a ensuite été étudié au cours d'une année complète sur quatre sites différents, représentatifs de différents types d'exposition aux aérosols susceptibles d'être trouvés en Suisse. Ce projet a été effectué dans le cadre d'une collaboration entre plusieurs groupes de recherche afin de permettre une caractérisation aussi complète que possible des échantillons d'aérosols. La L2MS a permis de mesurer environ mille échantillons, ce qui n'aurait absolument pas été possible en un temps raisonnable avec des méthodes chromatographiques. Une forte dépendance de la saison a été observée.

Finalement, pour mettre en évidence la polyvalence de la L2MS, des études ont été entreprises pour démontrer l'application de la L2MS à l'analyse de contaminants dans l'eau. Cette thèse prouve que la L2MS est une méthode analytico-chimique compétitive qui, grâce à ses avantages spécifiques, peut offrir des contributions innovatives à des problèmes analytiques non-résolus.