

NILU TR: 1/92

NILU TR : 1/92
REFERANSE : E-91016
DATO : FEBRUAR 1992
ISBN : 82-425-0340-0

Måling av metansulfonsyre i luft med ionekromatograf

I. Fløisand



NILU

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
Norwegian Institute For Air Research
POSTBOKS 64 — N-2001 LILLESTRØM — NORWAY

INNHOLD

	Side
SAMMENDRAG	2
1 INNLEDNING	3
2 EKSPERIMENTELT	4
2.1 Betingelser	4
2.2 Reagenser	3
2.3 Forbehandling av Hi-Vol-filtre	5
3 RESULTATER OG DISKUSJON.....	5
3.1 AS4A-kolonne og natriumbikarbonat eluent	5
3.2 AS4A-kolonne og natriumtetraaborat eluent	5
3.3 AS9-kolonne og natriumbikarbonat eluent	6
3.4 Analyse av filterekstrakt	6
4 KONKLUSJON	8
5 REFERANSELISTE	9

SAMMENDRAG

Det er utviklet en metode for analyse av metansulfonsyre i luft med ionekromatografi ved bruk av en Dionex AS9 ionebyttekolonne og bikarbonateluvent. Fluorid, acetat og formiat kan også måles med denne metoden.

Høyvolumfiltre fra Zeppelinfjellet, Svalbard, er analyserte, og luftkonsentrasjoner på $<0,01-0,13 \mu\text{g MSA-S/m}^3$ ble funnet.

MÅLING AV METANSULFONSYRE I LUFT MED IONEKROMATOGRAF

1 INNLEDNING

Metansulfonsyre (MSA) er et oksidasjonsprodukt av dimetylsulfid (DMS), som produseres spesielt i marint miljø av alger. DMS er derfor et viktig bidrag til forekomsten av organisk svovel.

DMS er flyktig og ustabil, og MSA fremkommer som et produkt av en gassfasereaksjon mellom DMS- og OH-radikaler og en etterfølgende vannfasereaksjon med OH-radikaler i aerosoler. Utbyttet er på 50% eller mer (Warneck, 1988). MSA er relativt stabilt og kan derfor brukes som indikator for DMS i atmosfæren. Mye tyder på at MSA oksideres videre til sulfat og vil derfor være et bidrag til NSS (sjøsaltkorrigert sulfat) i marin atmosfære (Saltzman et al., 1983). Forekomsten av MSA har tidligere vist seg å ha betydelige årstidsvariasjoner, med de høyeste konsentrasjonene i de varmeste månedene (Saltzman et al., 1986).

Det er tidligere gjort målinger av metansulfonsyre i England, Nordsjøen og Nord-Atlanteren (Watts et al., 1987), Stillehavet, Det indiske hav og Florida (Saltzman et al., 1983) og på øyer i Stillehavet (Saltzman et al., 1986). Alle analysene i disse måleseriene ble utført ved ionekromatografi med svak bikarbonateluvent på standard anionkolonner. Li og Winchester (1989) målte metansulfonat, formiat, acetat, propionat og pyruvat ved hjelp av en Dionex AS4 ionbyttekolonne og borateluvent. Alle disse analysene ble gjort på vandig ekstrakt av filter.

Separasjon av anioner på en ionebyttekolonne skjer ut fra de forskjellige anionenes affinitet til anionbyttematerialet i kolonnen og ladningstetteheten på materialets funksjonelle gruppe, mens retensjonstid er avhengig av eluentens styrke. For organiske syrer spiller faktorer som syrestyrke, antall ioniserbare grupper og molekylstørrelse en stor rolle for elueringsrekkefølgen. Ved standard anionanalyse vil klorid elueres ut rett etter den negative vanntoppen. En svakere eluent vil avstedkomme høyere retensjonstid for alle komponenter i prøven. Man vil da kunne analysere på de komponentene som under standard betingelser vil elueres ut sammen med klorid.

2 EKSPERIMENTELT

2.1 BETINGELSER

Arbeidet ble utført på en Dionex 4000i ionechromatograf med ledningsevnedetektor, en PE Nelson 970 integrator, styrt av en Gilson Modell 222 automatisk prøveveksler og en Mitac 286 personlig datamaskin. To separasjonskolonner ble utprøvd, DIONEX AS4A og AS9 med eluenthastighet 2,0 ml/min. Suppressorkolonnen var en DIONEX AMMS-1, og suppressorløsningen som ble brukt var 25 mM H_2SO_4 med en væskehastighet på 6,8 ml/min. Injeksjonsvolumet var 65 μ l.

2.2 REAGENSER

Saltene $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , $Na_2B_4O_7$, NaF, CH_3COONa , $HCOONa$ og NaCl var alle levert av Merck og av p.a. kvalitet. Fluka Chemika leverte CH_3NaO_3S (MSA), som hadde en renhet på 98%. Alle løsninger ble laget med Milli-Q vann.

Det ble laget fem stamstandarder, alle med en konsentrasjon på 1000 µg anion/ml, og alle bruksstandarder ble laget ut fra disse.

Tre stameluenter ble laget, 100 mM NaHCO₃, 100 mM Na₂CO₃ og 100 mM Na₂B₄O₇. Alle eluenter ble laget ut fra disse.

2.3 FORBEHANDLING AV HI-VOL-FILTRE

Noen filtre (10 stk) fra Zeppelinfjellet, Ny-Ålesund, fra perioden juni-juli 1990, ble valgt ut og analysert. Prøvetaking er gjort med høyt luftvolum (ca 1500 m³/døgn) og prøven består av partikler med diameter under 2,5 µm. Filtrene ble delt i to, og bare en halvpart brukt til analyse. Filterdelene ble klippet i biter, og vasket ut i 50 ml Milli-Q vann.

3 RESULTATER OG DISKUSJON

3.1 AS4A-KOLONNE OG NATRIUMBİKARBONAT ELUENT

Natriumbikarbonat (NaHCO₃) ble prøvd som eluent med AS4A-kolonnen. Eluentstyrke 0,3 mM NaHCO₃ ga god separasjon mellom 1 µg/ml av henholdsvis acetat, formiat, metansulfonat og klorid. Det tok ca 12 min å eluere ut de fire ionene. Baselinjen hadde mye støy og dette skapte problemer ved integrering av toppene. Nivået var stabilt.

3.2 AS4A-KOLONNE OG NATRIUMTETRABORAT ELUENT

Natriumtetraborat (Na₂B₄O₇) ble prøvd ut som eluent med en AS4A kolonne. Eluentstyrke 5 mM Na₂B₄O₇ ga ikke tilfredsstillende splitting mellom toppene. Ved å justere denne til 4 mM Na₂B₄O₇, ga det god oppløsning og alle fem ionene ble eluert ut på ca 6,5 min. Baselinjen var ujevn, men nivået var stabilt. Det fremkom to uidentifiserbare topper, en rett etter den negative

vanntoppen og en mellom metansulfonat og klorid. Disse toppene fremkom også ved injeksjon av Milli-Q vann, og var av samme størrelsesorden som i standardene. Dette tyder på en forurensning av enten natriumtetraboratsaltet eller kolonnen.

3.3 AS9-KOLONNE OG NATRIUMBIKARBONAT ELUENT

Natriumbikarbonat (NaHCO_3) ble prøvd som eluent med AS9-kolonnen. Det ble oppnådd god separasjon av $1 \mu\text{g/ml}$ fluorid, acetat, formiat, metansulfonat og klorid ved en eluentstyrke på $0,3 \text{ mM}$ NaHCO_3 . De fem ionene ble eluert ut på ca 12 minutter. Baselinjen var jevn og nivået stabilt. Ved bruk av arealintegrasjon var standardkurven lineær for konsentrasjoner $0,1\text{-}5 \mu\text{g/ml}$ for alle fem ioner.

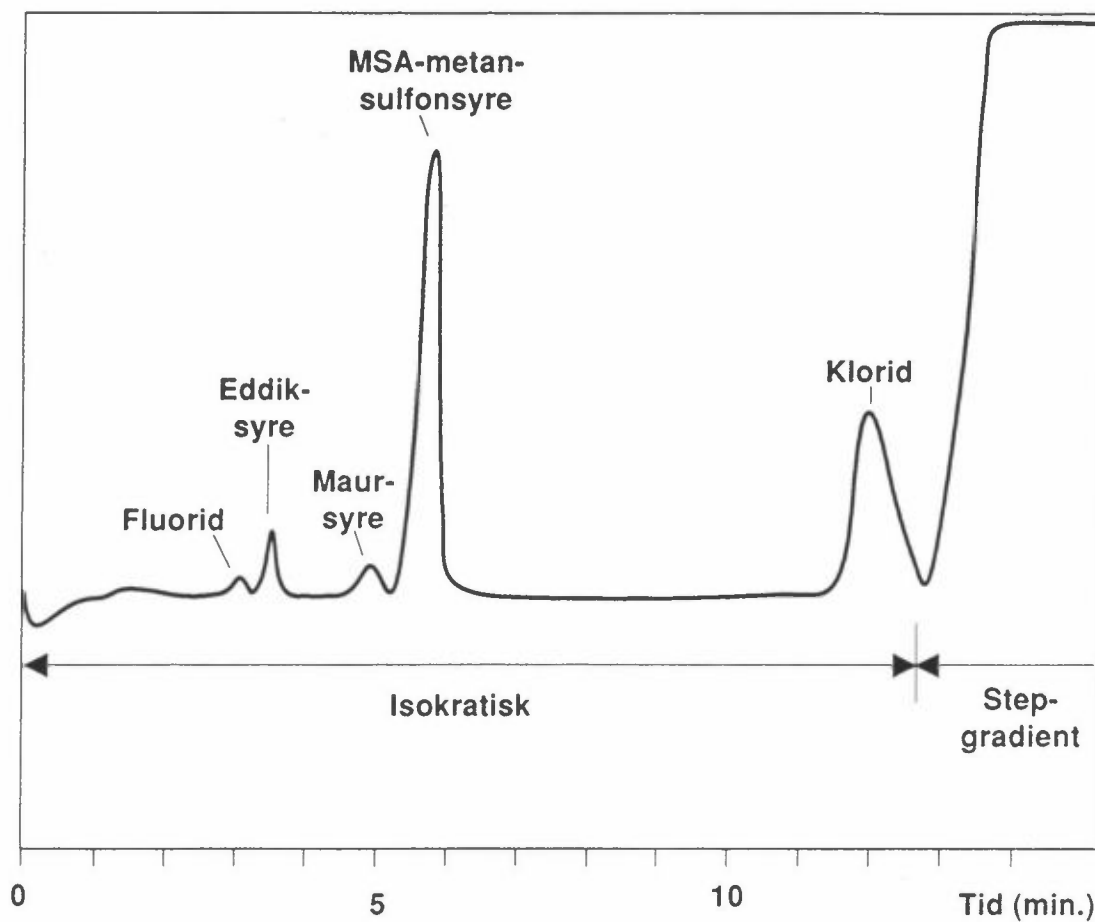
3.4 ANALYSE AV FILTEREKSTRAKT

Vandige ekstrakter av filtere vil, i tillegg til de fem ionene fluorid, acetat, formiat, metansulfonat og klorid, inneholde tungt eluerbare ioner som nitrat og sulfat. Disse vil ikke elueres ut av en svak eluent som $0,3 \text{ mM}$ NaHCO_3 , og man legger derfor inn et eluentskifte (step gradient) etter kloridtoppen.

Første steg i analysen bestod av en svak eluent i 13 minutter. I andre steg ble ioner som nitrat og sulfat eluert ut med 5 mM $\text{NaHCO}_3/5 \text{ mM}$ Na_2CO_3 i løpet av 2-3 minutter. Tredje steg var en stabiliseringsperiode med svak eluent som tok 15 minutter. Man valgte å gjøre eluent 2 sterkere enn normaleluenten ved nitrat- og sulfatanalyse for å kunne bruke kort tid, og fordi man ikke skulle måle disse ionene.

Det viste seg at selv om man oppnådde stabilitet i løpet av tredje analysedel, ble retensjonstiden for alle fem ionene vesentlig forkortet i forhold til isokratisk analyse med $0,3 \text{ mM}$ NaHCO_3 . Ved å bruke en svakere eluent, $0,13 \text{ mM}$ NaHCO_3 , oppnådde man de samme retensjonstidene som ved isokratisk analyse med

0,3 mM NaHCO₃, og tilfredsstillende separasjon (fig. 1). Baselinje og nivå var stabilte.



Figur 1: Kromatogram, ekstrakt av filter fra Zeppelinfjellet.

Klorid- og sulfatinnholdet i prøvene ble målt med standardmetode og sjøsaltkorrigert sulfat (NSS) beregnet på grunnlag av klorid. Resultatene er gitt i tabell 1 som konsentrasjon pr m³ luft.

Tabell 1: Målinger av $\text{SO}_4\text{-S}$, Cl^- , MSA, Ac^- og HCOO^- på partikler i luft på Zeppelinfjellet, Svalbard, sommeren 1990.

Dato	$\mu\text{g SO}_4\text{-S}/\text{m}^3$	$\mu\text{g NSS}/\text{m}^3$	$\mu\text{g MSA-S}/\text{m}^3$	$\mu\text{g Ac}^-/\text{m}^3$	$\mu\text{g HCOO}^-/\text{m}^3$	$\mu\text{g Cl}^-/\text{m}^3$
01.06.90	0,08	0,07	<0,01	0,021	0,008	0,12
07.06.90	0,37	0,37	0,04	0,022	0,012	0,05
08.06.90	0,13	0,13	0,03	0,021	0,010	0,09
17.06.90	0,21	0,21	0,08	0,025	0,012	0,08
03.07.90	0,23	0,21	0,13	0,025	0,013	0,04
04.07.90	0,49	0,49	0,06	0,027	0,012	0,03
05.07.90	0,52	0,51	0,04	0,026	0,012	0,03
06.07.90	0,21	0,21	0,02	0,025	0,014	0,10
07.07.90	0,30	0,30	<0,01	0,022	0,014	0,02
21.07.90	0,17	0,17	<0,01	0,031	0,014	0,11

Alle prøvene hadde et innhold av vannløselig fluorid under deteksjonsgrensen på $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Innholdet av acetat og formiat er målbart, men nivået er svært jevnt. Dette kan tyde på en blindverdi fra filteret, noe som foreløpig ikke er undersøkt.

4 KONKLUSJON

Av de alternativene som ble prøvd ut, fungerte analysene med en AS9-kolonne og bikarbonat eluent best. Ved isokratisk analyse brukte man $0,3 \text{ mM NaHCO}_3$, mens man ved bruk av gradient brukte $0,13 \text{ mM NaHCO}_3$ etterfulgt av $5 \text{ mM NaHCO}_3 / 5 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3$.

Metoden er selektiv for MSA og har et lineært område fra $0,1\text{-}5 \mu\text{g}/\text{ml}$. Dette muliggjør bestemmelse av MSA-S på eksponerte filtre i området $0,01\text{-}0,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Målingene fra Zeppelinfjellet viser at prøvene har lavt innhold av sjøsaltsulfat, og forholdet mellom konsentrasjonen av MSA og NSS varierer fra $0,04$ til $0,62$. Li og Winchester, 1989, målte verdier på gjennomsnittlig $4 \text{ ng MSA-S}/\text{m}^3$ i aerosolprøver tatt på senvinteren i Arktis. Dette er ca en dekode under målingene

på Zeppelinfjellet og stemmer overens med forventet forskjell på sommer- og vinterkonsentrasjoner.

5 REFERANSELISTE

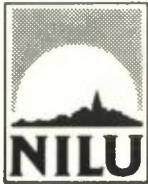
Saltzmann, E.S., Savoie, D.L., Zika, R.G. and Prospero, J.M. (1983) Methanæ Sulfonic Acid in the Marine Atmosphere. J. Geophys. Res., 88C, 10897-10902.

Watts, S.F., Watson, A. and Brimblecombe, P. (1987) Measurements of the Aerosol Concentrations of Methansulphonic Acid, Dimethyl Sulphoxide and Dimethyl Sulphone in the Marine Atmosphere of the British Isles. Atmos. Environ., 21, 2667-2672.

Grosjean, D., Fung, K., Collings, J., Harrison, J., Breitung, E. (1984) Portable Generator for On-Site Calibration of Peroxyacetyl Nitrate Analysers. Anal. Chem., 56, 569-573.

Haddad, P.R. and Jackson, P.E. (1990) Ion Chromatography; principles and applications. Amsterdam, Elsevier.

Li, S. and Winchester, J.W. (1989) Resolution of Ionic Components of Late Winter Arctic Aerosol. Atmos. Environ., 23, 2387-2399.



NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING (NILU)
NORWEGIAN INSTITUTE FOR AIR RESEARCH
POSTBOKS 64, N-2001 LILLESTRØM

RAPPORTTYPE TEKNISK RAPPORT	RAPPORTNR. TR 1/92	ISBN-82-425-0340-0	
DATO 2072-92	ANSV. SIGN. P. Børj	ANT. SIDER 9	PRIS NOK 15,-
TITTEL Måling av metansulfonsyre i luft med ionekromatograf		PROSJEKTLEDER I. Fløisand	
		NILU PROSJEKT NR. E-91016	
FORFATTER(E) I. Fløisand		TILGJENGELIGHET * A	
		OPPDRAKSGIVERS REF.	
OPPDRAKSGIVER (NAVN OG ADRESSE) NILU			
STIKKORD Metansulfonsyre Ionekromatograf Luft			
REFERAT			

TITLE Analysis of methane sulfonic acid by ion chromatography.
ABSTRACT

* Kategorier: Åpen - kan bestilles fra NILU A
 Må bestilles gjennom oppdragsgiver B
 Kan ikke utleveres C