

AEROSOLOVÁ HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE

RADEK LHOTKA^{a,b} a PETR VODIČKA^a

^a Ústav chemických procesů AV ČR v.v.i, Rozvojová 135, 165 00 Praha 6, ^b Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Benátská 2, 128 01 Praha 2, Česká republika
lhotka@icpf.cas.cz, vodicka@icpf.cas.cz

Došlo 1.2.24, přijato 22.2.24.

Hmotnostní spektrometrie nachází široké uplatnění v různých vědeckých oborech. V atmosférické chemii byla dlouhou dobu výzva k detailní on-line analýze chemického složení aerosolových částic (tj. částic pevného nebo kapalného skupenství) v atmosféře. To vedlo k vývoji tzv. aerosolových hmotnostních spektrometrů, k jejichž rozvoji došlo během uplynulých dvaceti let. Tyto přístroje umožňují analyzovat chemické složení částic o velikostech ca 50–800 nm, a to běžně i v minutovém rozlišení. O jejich vývoji a možných aplikacích pojednává tento referát.

Klíčová slova: aerosoly, hmotnostní spektrometrie, atmosféra, organický aerosol, environmentální analýzy

Obsah

1. Úvod
2. Aerosolové hmotnostní spektrometry a možnosti jejich využití
 - 2.1. Vývoj a typy analyzátorů
 - 2.2. Princip měření
 - 2.3. Korekce a evaluace dat
 - 2.4. Příklady měření
 - 2.5. Využití dat
3. Závěry

1. Úvod

Představme si hmotnostní spektrometr s dírkou v plášti vakuované komory, díky které je do analyzátoru stále něco nasáváno. Takový analyzátor bychom nejspíše vrátili výrobci jako vadný. Nicméně, zjednodušeně řečeno, na takovém principu funguje aerosolový hmotnostní spektrometr (AMS). Jedná se o přístroj, který byl navržen a vyvinut za účelem on-line analýzy a charakterizace aerosolů¹. Aerosolem nazýváme částice pevného, kapalného nebo směsného skupenství, které jsou rozptýleny v plynu. Ve vzduchu hovoříme o atmosférickém aerosolu, kde tvoří zdánlivě zanedbatelnou část hmoty atmosféry (méně než 0,0001 %) ^{2,3}. I přesto mají aerosoly významný vliv na zdraví⁴, kvalitu ovzduší⁵ nebo klima⁶, a proto jsou celosvětově předmětem mnoha studií. V rámci výzkumu aerosolu představuje AMS jeden z nejpokročilejších nástrojů pro jeho on-line chemickou analýzu. Mezi materiály, které jsou úspěšně pomocí AMS analyzovány, náleží organické aerosoly (OA) spolu s hlavními anorganickými

látkami přítomnými v atmosférickém aerosolu, jako jsou (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃ a NH₄Cl. Tento referát pojednává o vývoji a typech těchto přístrojů a principu jejich měření, představuje ukázkou měřených dat a možnosti jejich využití pro studium atmosféry.

2. Aerosolové hmotnostní spektrometry a možnosti jejich využití

2.1. Vývoj a typy analyzátorů

Při vývoji prototypů hmotnostních spektrometrů pro on-line analýzu aerosolů byly použity různé přístupy, které se odlišovaly jak konstrukcí přístrojů, tak zejména v metodě vypaření/ionizace analyzovaných částic. Zatímco první část spektrometrů využívala laserovou desorpci/ionizaci, tak druhá používala vypaření částic dopadem na zahřátý povrch a následnou ionizaci dopadem elektronů^{7,8}. Druhý přístup se pro analýzy ujal ve větší míře a následně byl rozvíjen i pro běžně dodávané analyzátory. V současnosti je jediným komerčním výrobcem různých druhů AMS pro on-line analýzy americká firma Aerodyne Research, Inc. (<https://www.aerodyne.com/>), jejíž různé typy spektrometrů jsou shrnuty v tab. I. Prvním, takto dostupným on-line spektrometrem byl AMS s kvadrupólovým hmotnostním detektorem (Q-AMS)¹, který od počátku umožňoval určit jak chemické složení základních složek aerosolu, tak jeho velikostní rozlišení. Tento přístroj byl postupně zdokonalován a původní kvadrupólový detektor byl nahrazen kompaktním analyzátozem doby letu (Time-of-Flight, C-ToF)⁹. C-ToF-AMS má v porovnání s Q-AMS nižší meze detekce a větší rozsah měřených *m/z*, nicméně přístroj stále měří v jednotkovém

hmotnostním rozlišení (Unit Mass Resolution). Pro zvýšení hmotnostní rozlišovací schopnosti AMS byl následně vyvinut přístroj s vysokorozlišovacím detektorem (High-Resolution Time-of-Flight, HR-ToF)¹⁰, který již umožňuje analyzovat jednotlivé chemické fragmenty ve vyšším rozlišení m/z . Nejnověji byla detekční schopnost AMS vylepšena pomocí ToF detektoru s dlouhou dobou letu (Long Time-of-Flight, LToF-AMS). Výborná detekční schopnost LToF-AMS umožňuje další rozdělení blízkých píků v hmotnostním spektru¹¹, což je však vykoupeno jeho zvýšenou hmotností (ca 125 kg), a tím i nemožností s ním snadněji manipulovat.

Z důvodů poptávky po miniaturizaci AMS, tak aby byl přístroj snadno umístitelný na různé měřicí stanice, kde se provádí měření, pokud možno rutinně bez nutnosti častých zásahů operátora, byly později vyvíjeny jednodušší monitorovací aerosolové hmotnostní spektrometry (ACSM, Aerosol Chemical Speciation Monitor). První v řadě to byl opět ACSM s kvadrupolovým detektorem (Q-ACSM)¹² následovaný vylepšenou verzí, ACSM s ToF detektorem (ToF-ACSM)¹³. Daní za miniaturizaci přístroje (a také nižší cenu) bylo odstranění možnosti analyzovat velikostní profil částic a omezení rozsahu měřených hmotností zhruba na 200 m/z . I přesto umí ACSM přístroje hodnotit rutinně základní složky atmosférického aerosolu, a to sírany (SO_4^{2-}), dusičnany (NO_3^-), amonné ionty (NH_4^+), organické aerosoly (OA) a chloridy (Cl^-) bez mořské soli. V současnosti je vylepšována i detekční schopnost těchto monitorů, a to v podobě ACSM s vylepšeným detektorem (ToF-ACSM-X)¹⁴, který má větší rozsah měřených m/z , tak rozlišovací schopnost. Vyšší rozlišení TOF-ACSM-X poskytuje lepší limity detekce oproti předchozím ACSM, a to zejména u dusičnanů (rozlišení od

fragmentů OA na m/z 30) a amonných iontů (rozlišení od fragmentu vody na m/z 17).

Limitem AMS je zejména nemožnost analýzy aerosolů, které za daných podmínek nejsou odpařeny a analyzovány, patří mezi ně minerální látky, elementární uhlík (EC), popílek, prvky zemské kůry a jejich oxidy, ale i mořská sůl. V případě mořské soli je možnost stanovení na základě kalibračního faktoru stanoveného zástupnými ionty Na^+ a Cl^- měřených pomocí HR-ToF-AMS (cit.¹⁵). Relativně nejvyšší nejistota vzniká při absenci dat EC (sazí, černého uhlíku), který tvoří 5–15 % atmosférického aerosolu. Omezení v podobě nemožnosti analýzy EC pomocí AMS bylo částečně vyřešeno spojením HR-ToF-AMS a laserového odpařovače s fotometrem, pomocí něhož jsou částice sazí detegovány laserem těsně před dopadem na odpařovač aerosolu¹⁶. Často jsou však koncentrace EC doplňovány z jiných paralelních měření, a to buď z analyzátoru organického a elementárního uhlíku¹⁷, nebo v podobě tzv. černého uhlíku měřeného opticky pomocí aethalometru¹⁸.

Výše uvedený přehled (tab. I) ukazuje, že v současnosti existuje širší spektrum hmotnostních spektrometrů pro analýzu aerosolů. Princip měření AMS, který si následně detailněji popíšeme, však zůstává podobný.

2.2. Princip měření

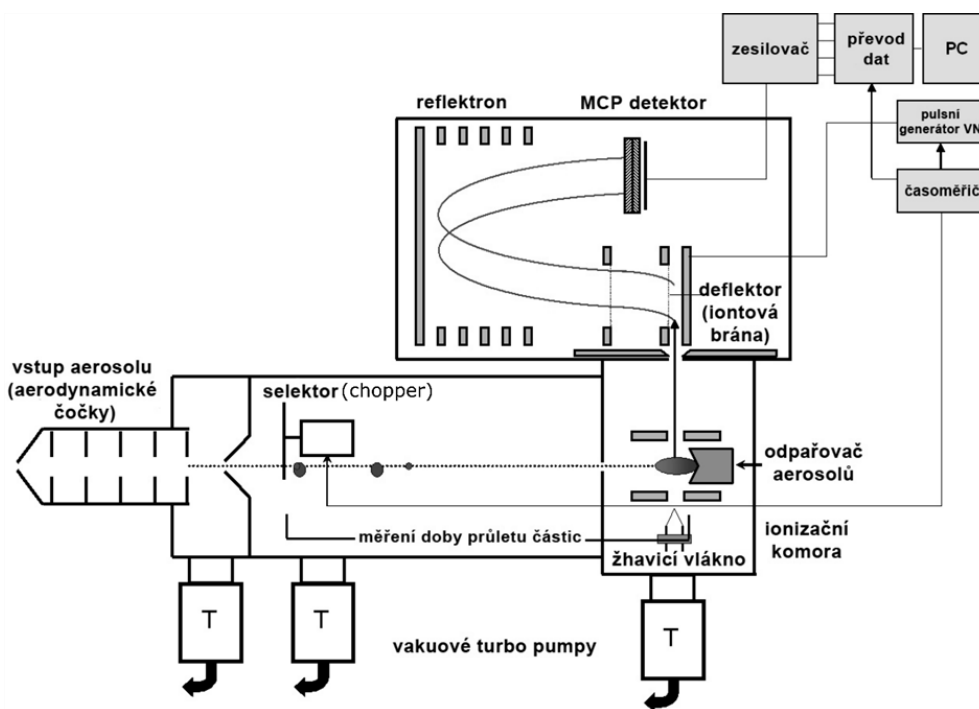
Zjednodušené schéma AMS je znázorněno na obr. 1. Principiálně AMS funguje tak, že aerosolové částice jsou nasávány přes vstupní aerodynamické čočky, kde jsou uspořádány do úzkého paprsku, procházejícího přes evakuovanou komoru do odpařovače, kde jsou vypařeny a následně analyzovány detektorem.

Tabulka I

Přehled různých typů aerosolových hmotnostních spektrometrů, jejich mezí detekce, rozlišovacích schopností a měřicích rozsahů

Typ spektrometru	Mez detekce ^b [$\mu\text{g m}^{-3}$]	Hmotnostní rozlišovací schopnost [$m/\Delta m$]	Rozsah m/z	Lit.
Q-AMS ^a	0,25 (3 min)	UMR ⁱ (300)	1–300	1
C-ToF-AMS ^b	0,025 (1 min)	UMR ⁱ (400)	1–400	9
HR-ToF-AMS ^c	0,003 (V), 0,03 (W) (1 min)	2500 (V), 5000 (W)	1–1200	10
SP-AMS ^d	stejně parametry jako HR-ToF-AMS + měření sazí			16
LToF-AMS ^e	0,04 (1 min)	7000	1–1000	11
Q-ACSM ^f	0,2 (30 min)	UMR ⁱ (200)	1–200	12
ToF-ACSM ^g	0,31 (OA), 0,04 (SO_4^{2-}), 0,09 (NO_3^-), 0,06 (Cl^-), 0,19 (NH_4^+) (10 min)	UMR ⁱ (200)	1–200	13
ToF-ACSM-X	0,14 (OA), 0,0087 (SO_4^{2-}), 0,016 (NO_3^-), 0,010 (Cl^-), 0,0045 (NH_4^+) (10 min)	2000	1–400	14

^a Q-AMS (Quadrupole AMS), ^b C-ToF-AMS (Compact Time-of-Flight AMS), ^c HR-ToF-AMS (High Resolution ToF-AMS), ^d SP-AMS (Soot Particle AMS), ^e LToF-AMS (Long ToF-AMS), ^f Q-ACSM (Quadrupole – Aerosol Chemical Speciation Monitor) ^g ToF-ACSM (Time-of-Flight – Aerosol Chemical Speciation Monitor), ^h mez detekce pro 1 min integrační čas, pokud není uvedeno jinak, ⁱ UMR (Unit Mass Resolution)



Obr. 1. Schéma C-ToF-AMS. Převzato a upraveno z Drewnick a spol.⁹

Rozebereme-li si přístroj blíže, tak uvnitř spektrometru je udržováno vysoké vakuum (ca 10–15 Pa), které zajišťuje soustava turbomolekulárních vývěv (turbo pump). Přestože je odsáta většina plynné složky, je plynů detegovaných AMS přítomno stále více, než analyzovaných aerosolů. Nicméně hlavních složek plynné fáze není mnoho (N_2 , O_2 , Ar, H_2O , CO_2) a tvoří tak relativně málo m/z píků.

Aerosoly do přístroje vstupují přes kritickou trysku, kterou je otvor o průměru 100 μm , za níž jsou umístěny tzv. aerodynamické čočky, což je soustava dalších kritických trysek, které zajistí, že aerosol je v nasávaném vzduchu zaostřen do úzkého paprsku¹⁹. Zaostření je závislé na tvaru a velikosti částic a probíhá s relativně nízkými ztrátami. Simulace ukázala, že projde téměř 100 % částic o velikosti 70–500 nm (cit.¹⁹). Přístroj tak zhruba analyzuje frakci jemného aerosolu. Pro rozšíření velikostního rozsahu měřených částic byl vyvinut i vstup pro velikost aerosolu do 2,5 μm , tj. frakce $\text{PM}_{2.5}$ (cit.²⁰), který je používán i u monitorů ACSM (cit.²¹).

Poté, co je aerosol do přístroje nasát, prochází zaostřené částice evakuovanou komorou na vypařovací kolektor, který je zahříván na ca 600 °C. Přístroj analyzuje pouze částice, které se při této teplotě a vysokém vakuu vypaří dostatečně rychle²². Zdrojem emitujících elektronů jsou rozžhavaná wolframová vlákna. Odpařené složky aerosolu jsou nejčastěji ionizovány dopadem elektronů s energií 70 eV, jedná se tedy o elektronovou ionizaci (EI). Následkem toho jsou molekuly fragmentovány a identifikace

původních struktur je většinou nemožná. Při EI ionizaci se produkuje velké množství fragmentů, ale fragmentace jednotlivých molekul je více méně reprodukovatelná a poměry mezi intenzitami jednotlivých fragmentů jsou stabilní²³.

Zde lze ještě dodat, že v rámci vývoje AMS jsou prováděny experimenty s různými typy ionizace vzorku za použití např. ultrafialové fotoionizace^{24,25} nebo chemické ionizace^{26,27}, nicméně EI zůstává standardně používanou ionizací.

Pouze část aerosolů, která je v odpařovací komůrce převedena do plynné fáze, je následně detegována hmotnostním detektorem. Proto se zavádí veličina ionizační účinnost (IE, ionization efficiency)²⁸, která zahrnuje (a) pravděpodobnost, že molekula bude ionizována, (b) transmisní účinnost do oblasti detektoru závislou na m/z , (c) detekční účinnost.

Vedle určení chemického složení částic dokáže AMS určit i jejich velikostní distribuci. Během měření v tzv. módu doby letu částic (PToF, Particle Time of Flight) je do dráhy paprsku částic vložen selektor (chopper), který propustí ca 3 % částic. Během letu jsou částice rozděleny podle velikosti – menší letí rychleji než velké. Přístroj měří dobu jejich letu mezi chopperem a dopadem na vypařovací kolektor a zároveň měří složení jednotlivých velikostních frakcí. Protože AMS signál je úměrný hmotnosti, je výsledek uváděn jako hmotnostní velikostní distribuce částic o daném vakuovém aerodynamickém průměru.

2.3. Korekce a evaluace dat

Kalibrace AMS/ACSM je nutno provádět před, po i během měření. Obvykle je kontrolován průtok, ionizační účinnost a v případě AMS také velikost částic (resp. doba letu částic v závislosti na jejich velikosti). Přesto při odběru a analýze aerosolu dochází k různým typům ztrát. Jedná se o ztráty na odběrové trase během odběru do přístroje, a to včetně výše zmiňovaných ztrát na aerodynamických čočkách. Dále se jedná o ztráty podílu částic dopadajících na kolektor a podíl skutečně vypařených částic na kolektoru (vliv podílu odražených a případně jen částečně odpařených částic). Účinnost záchytu (CE, collection efficiency) v přístroji je ovlivňována velikostí, tvarem a chemickým složením částic. Ztráty, a tím i CE přístroje, jsou nejčastěji kolem hodnoty 50 %, to je následně nutné promítnout při výpočtu reálných koncentrací²⁹. Velikost a tvar částic ovlivňuje zejména vlhkost. Relativní vlhkost vzorku je velmi proměnlivá, a proto sušení částic na vstupu do přístroje pomáhá stálostí výsledků a je zároveň požadavkem pro standardizovaná měření.

Rozdílné chemické složení částic je pak reflektováno v korekčním faktoru zahrnujícím účinnost záchytu závislou na chemickém složení (CDCE, Composition-Dependent Collection Efficiency), který zohledňuje různé odpařování chemických látek³⁰. Např. nejméně kulovité částice $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vykazují nejhorší zaostření, zatímco částice NH_4NO_3 se blíží kulovitým částicím a vykazují tak lepší zaostření²⁹. Tyto korekce jsou však prováděny již ve specializovaném programu pro zpracování dat z AMS, resp. ACSM.

Data z AMS jsou zpracovávána pomocí programu Squirrel³¹ (<https://cires1.colorado.edu/jimenez-group/ToFAMSResources/ToFSoftware/index.html#Analysis2>), a v případě ACSM programem Tofwerk, které oba pracují v prostředí programu Igor (www.wavemetrics.com). Během vyhodnocení dat jsou provedeny jak základní úpravy, jako je např. nastavení základní linie a korekce m/z signálu, tak pokročilejší zpracování dat. Specialitou těchto analýz je korekce na tzv. airbeam, což je signál, který udává počet iontů dusíku a kyslíku (m/z 28 a 32) v plynné fázi (ovzduší). Airbeam je monitorován kontinuálně a změny v jeho hodnotách slouží jako korekční faktor reflektující vliv okolí na měření AMS (cit.²²). Během zpracování dat přiřazují programy signály jednotlivých m/z hlavním chemickým skupinám měřeným pomocí AMS (OA , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Cl^-) na základě tzv. fragmentační tabulky²³. Fragmentační tabulku je možné modifikovat podle typu prostředí, ve kterém bylo měření prováděno³² a při evaluaci dat lze stanovit i jiné látky jako např. polycyklické aromatické uhlovodíky³³.

2.4. Příklady měření

Výstupem z měření AMS jsou hmotnostní spektra s přiřazeným chemickým složením, velikostní distribuce a jejich změna v čase, jak je vidět na obr. 2. Ten ukazuje výsledky od 29. 4. do 2. 5. 2023 na Národní atmosférické

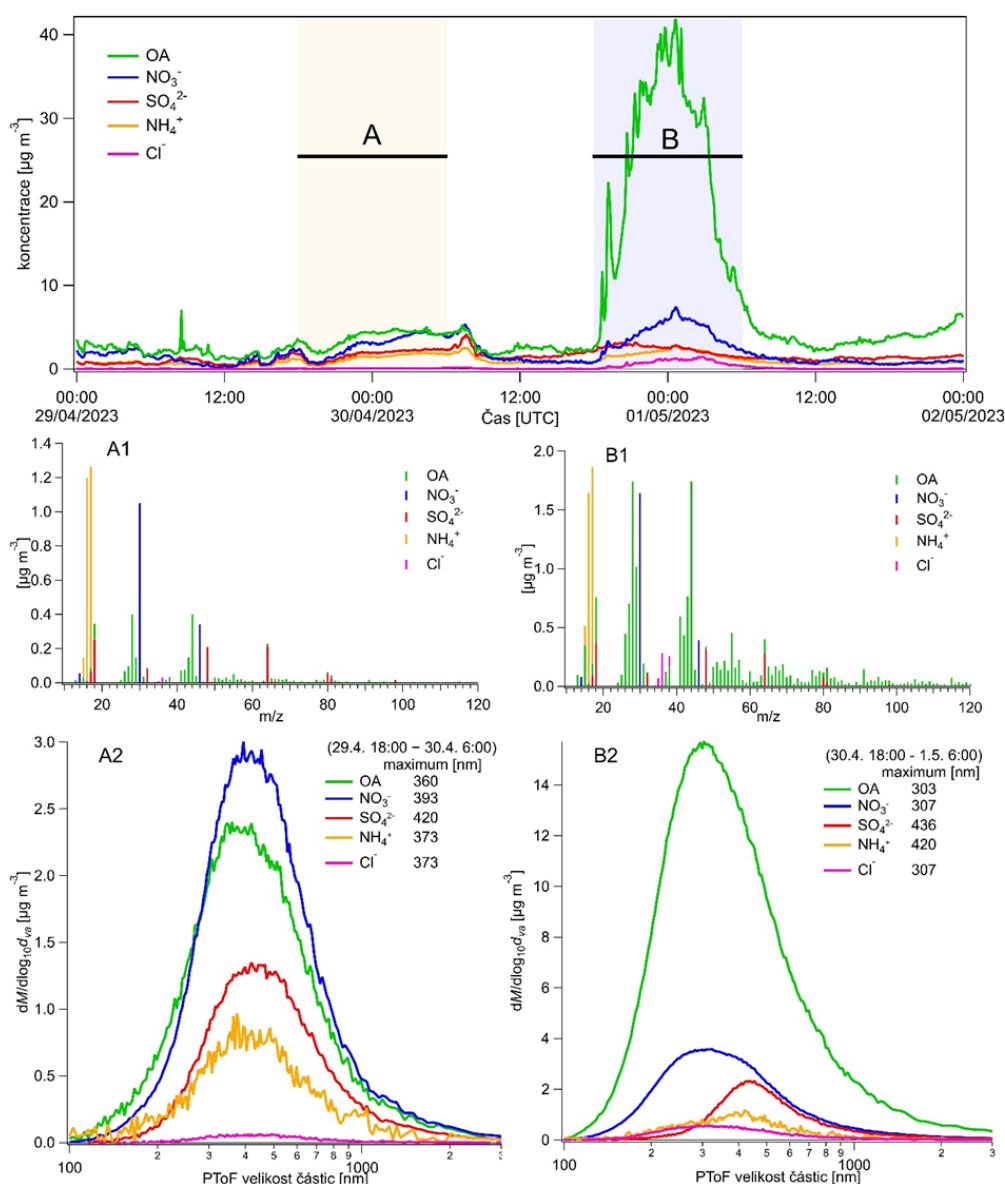
observatoři Košetice. Během tohoto měření je zaznamenána změna ve složení aerosolu během noci na 1. 5., kdy v Česku probíhá tradiční pálení čarodějnic. Při srovnání za stejné časové období během předchozí noci dochází k nárůstu koncentrací zejména OA, a změny jsou vidět jak na průměrném hmotnostním spektru (obr. 2A1 a 2B1), tak na distribuci velikostí částic (obr. 2A2 a 2B2). Průměrná velikost částic během pálení čarodějnic je menší zejména u OA a NO_3^- , zatímco u SO_4^{2-} zůstává podobná jako byla předchozí noc. Analýza tak ukazuje, že v průběhu pálení čarodějnic docházelo k nárůstu čerstvých aerosolových částic, které mají menší průměr než během referenční noci. Podobným způsobem lze analyzovat dlouhodobá AMS měření a sledovat, jak se mění chemické složení v různých sezónách na různých typech stanic. V Česku byly takto zkoumány atmosférické aerosoly na městské stanici v Praze³⁴ nebo na pozadřevé stanici Košetice³⁵.

Další příklad uvedený na obr. 3 ukazuje využití AMS při analýze atmosférických procesů simulovaných v teflonové komoře. Konkrétně reakci α -pinenu s ozonem, kdy dochází k postupné tvorbě různých organických sloučenin, které tvoří částice OA. Tyto částice postupně narůstají na velikost okolo 300 nm. Podobným způsobem lze studovat změny v chemickém složení aerosolu za různých podmínek, např. při změnách teploty, vlhkosti, přítomnosti různých plynných prekurzorů a organických látek^{36–38}.

Výše uvedené příklady ukazují zlomek aplikačních možností AMS, které jsou díky mezím detekce (tab. I) vhodné jak k měření na odlehlých místech s nízkými koncentracemi aerosolů³⁹, tak na silně znečištěných lokalitách⁴⁰. Pokud je na stanicích vhodná infrastruktura např. v podobě měřicího stožáru, lze AMS díky vyššímu časovému rozlišení využít nejen k pozemním měřením, ale i pro výzkum dlouhodobé vertikální distribuce aerosolů⁴¹, případně k analýze eddy-kovariance (vírové kovariance) chemicky rozlišených aerosolových toků⁴². Tato měření však nemusejí být pouze stacionární, ale mohou být prováděna i v nějakém mobilním zařízení, např. v letadle^{43,44}, na lodi⁴⁵ nebo v automobilu⁴⁶. V těchto případech je za určitých omezujících podmínek možno měřit až v milisekundovém časovém rozlišení⁴⁷.

Měření mohou být zaměřena i na výzkum vnitřních prostředí⁴⁸, transformaci aerosolů při přechodu z vnitřního do vnějšího prostředí⁴⁹ nebo studium chemických látek tvořících aerosoly v domácnostech⁵⁰. V laboratorních podmínkách jsou AMS nasazovány při experimentech na různých atmosférických komorách, jak je uvedeno na obr. 3, popřípadě spalovacích komorách⁵¹.

Zvláštním případem je využití AMS pro laboratorní off-line měření vzorků, které již předtím byly odebrány na filtry^{52,53}. Hlavní nevýhodou je, že atmosférický aerosol může na filtru doznat jistých změn⁵⁴, takže výsledky mohou být hůře reprodukovatelné. Atmosférický aerosol měřený off-line metodou však můžeme snadno rozdělit na sloučeniny ve vodě rozpustné a ve vodě nerozpustné, přičemž zdroje těchto složek aerosolu se mohou zásadně lišit⁵³.



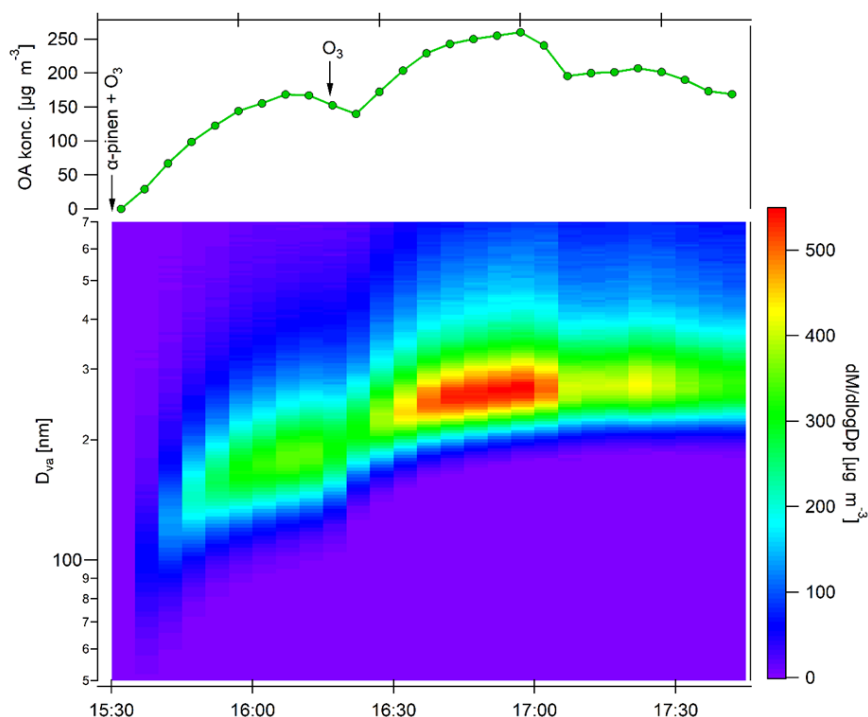
Obr. 2. Časové série základních složek jemného aerosolu měřených na pozadíové stanici Košetice od 29. 4. do 2. 5. 2023. Grafy A1 a A2 reprezentují průměrné hmotnostní spektrum a průměrnou velikostní distribuci částic v období od 29. 4. 18:00 do 30. 4. 6:00, zatímco grafy B1 a B2 pro období palení čarodějnic od 30. 4. 18:00 do 1. 5. 6:00.

2.5. Využití dat

Naměřená on-line data na různých lokalitách se využívají např. k dlouhodobému výzkumu kvality ovzduší ve vysokém časovém rozlišení⁵⁵ nebo k určování zdrojů atmosférických aerosolů, a to zejména metodou pozitivní maticové faktorizace (PMF)⁵⁶ v kombinaci s přístupem ME-2 (cit.^{57,58}). Zdroje OA lze určovat také v reálném čase, a to postupem nazývaným Real-Time Source Apportionment⁵⁹, nebo pro dlouhodobé měřicí kampaně metodou tzv. rolování (Rolling PMF)^{60,61}. Dalšími možnostmi využití AMS dat je výpočet hygroskopicity atmosférických

aerosolů⁶², stanovení hustoty organického aerosolu^{35,63} nebo výzkum těkavosti⁶⁴ a velikostní distribuce aerosolu^{35,65}.

Jako diagnostiku z AMS měření lze využít fragmentační poměry organických látek, kde např. f_{44} je poměr (m/z 44) / (m/z OA_{total}). Využívá se zejména srovnání fragmentů f_{43} vs. f_{44} (cit.⁶⁶), které mohou velmi dobře popsat oxidační stav aerosolu v atmosféře⁶⁷. Srovnáním f_{44} vs. f_{60} lze indikovat změny v oxidaci čerstvých emisí ze spalování biomasy⁶⁸. V tomto případě se fragment f_{60} vztahuje k čerstvým emisím ze spalování (hemi)celulosy, zatímco fragment f_{77} z následného štěpení ligninu při spalování biomasy⁶⁹.



Obr. 3. Příklad měření tvorby částic při reakci α -pinenu s ozonem během měření v komoře pomocí C-ToF-AMS

Podobným přístrojem jako jsou AMS a ACSM, je hmotnostní spektrometr s přenosem protonů a analyzátozem doby letu (PTR-ToF-MS). Ten se využívá k analýze těkavých organických uhlovodíků, které jsou v atmosféře přítomny v plynné fázi a řada z nich figuruje jako prekurzory OA (cit.⁷⁰). Výsledky získané z PTR-ToF-MS a z AMS/ACSM lze zkombinovat, a to např. při určování zdrojů OA a jejich prekurzorů metodou PMF (cit.⁷¹) nebo při studiu mezifázových procesů v atmosféře. Výsledky z AMS/ACSM mohou být rovněž doplněny o koncentrace vybraných kovů⁷². Z takto kombinované matice OA a kovů lze rovněž vypočítat výsledky PMF (cit.⁷³), které mohou vést k přesnějšímu určení zdrojů aerosolů v ovzduší.

3. Závěry

Aerosolový hmotnostní spektrometr je využíván jako velice účinný nástroj poskytující unikátní informace o komplexních vlastnostech aerosolových částic. V posledních letech dochází k rychlému rozvoji této metody a nově vyvinuté přístroje již dokáží rozlišovat hmotnostní spektrum aerosolů opravdu detailně. Určitou výzvou stále zůstává analýza chemického složení částic v rozmezí od velikosti aerosolových nanoklastrů⁷⁴ (částice o velikosti pod 10 nm) do 50 nm, což je oblast zajímavá z hlediska tvorby nových částic v atmosféře. Druhý přístup vývoje

analyzátorů se zaměřil na miniaturizaci těchto přístrojů, která vedla k vývoji jednodušších aerosolových hmotnostních monitorů. Díky tomu dochází k výraznějšímu rozšíření takovýchto on-line spektrometrů chemického složení aerosolů a vytváření monitorovacích sítí. Příkladem takového měřicí sítě je evropská výzkumná infrastruktura ACTRIS (cit.⁷⁵). V té je zapojeno již 22 států Evropy a jejími cíli jsou mj. sjednocení postupu měření jednotlivých složek atmosféry a sdílení získaných dat s vědeckou i laickou veřejností.

Článek byl připraven s finanční podporou Technologické agentury České republiky (TACR) v rámci projektu SS 02030031 ARAMIS.

Seznam zkratk

ACSM	monitorovací aerosolový hmotnostní spektrometr (Aerosol Chemical Speciation Monitor)
AMS	aerosolový hmotnostní spektrometr (Aerosol Mass Spectrometer)
CDCE	účinnost záchytu závislá na chemickém složení (Composition Dependent Collection Efficiency)
CE	účinnost záchytu (Collection Efficiency)
C-ToF AMS	aerosolový hmotnostní spektrometr

	s kompaktním analyzátozem doby letu (Compact Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer)
EC	elementární uhlík (Elementar Carbon)
EI	elektronová ionizace (Electron Ionization)
HR-ToF AMS	aerosolový hmotnostní spektrometr s vysokorozlišovacím detektorem (High-Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer)
IE	ionizační účinnost (Ionization Efficiency)
LToF-AMS	aerosolový hmotnostní spektrometr s dlouhým analyzátozem doby letu (Long Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer)
OA	organický aerosol (Organic Aerosol)
PMF	pozitivní maticová faktorizace (Positive Matrix Factorization)
PToF	doba letu částic (Particle Time of Flight)
PTR-ToF-MS	hmotnostní spektrometr s přenosem protonů a analyzátozem doby letu (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry)
Q-ACSM	monitorovací aerosolový hmotnostní spektrometr s kvadrupólovým detektorem (Quadrupole Aerosol Chemical Speciation Monitor)
Q-AMS	aerosolový hmotnostní spektrometr s kvadrupólovým detektorem (Quadrupole Aerosol Mass Spectrometer)
ToF-ACSM	monitorovací aerosolový hmotnostní spektrometr s analyzátozem doby letu (Time of Flight Aerosol Chemical Speciation Monitor)
ToF-ACSM-X	monitorovací aerosolový hmotnostní spektrometr s vylepšeným rozlišením (Time of Flight Aerosol Chemical Speciation Monitor with eXtended Resolution)

LITERATURA

- Jayne J. T., Leard D. C., Zhang X., Davidovits P., Smith K. A., Kolb C. E., Worsnop D. R.: *Aerosol Sci. Technol.* **33**, 49 (2000).
- Hinds W. C.: *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. Wiley, New York 1999.
- Novotný V., Lhotka R., Holubová Šmejkalová A., Vodička P.: *Vesmír* **101**, 244 (2022).
- Sram R. J. a 11 spoluautorů: *Int. J. Hyg. Environ. Health* **216**, 533 (2013).
- Kozáková J., Pokorná P., Vodička P., Ondráčková L., Ondráček J., Křůmal K., Mikuška P., Hovorka J., Moravec P., Schwarz J.: *Environ. Sci. Pollut. Res.* **26**, 1675 (2019).
- Spracklen D. V., Bonn B., Carslaw K. S.: *Philos. Trans. R. Soc., A* **366**, 4613 (2008).
- Middlebrook A. M. a 16 spoluautorů: *J. Geophys. Res.: Atmos.* **108**, (2003), doi: 10.1029/2001JD000660.
- Drewnick F.: *Anal. Bioanal. Chem.* **404**, 2127 (2012).
- Drewnick F. a 10 spoluautorů: *Aerosol Sci. Technol.* **39**, 637 (2005).
- DeCarlo P. F. a 11 spoluautorů: *Anal. Chem.* **78**, 8281 (2006).
- Graeffe F. a 13 spoluautorů: *ACS Earth Sp. Chem.* **7**, 230 (2023).
- Ng N. L. a 10 spoluautorů: *Aerosol Sci. Technol.* **45**, 780 (2011).
- Fröhlich R. a 11 spoluautorů: *Atmos. Meas. Tech.* **6**, 3225 (2013).
- Aerodyne Research – *TOF-ACSM-X*: <https://aerodyne.com/wp-content/uploads/2023/09/TOF-ACSM-X.pdf>, staženo 30. 1. 2024.
- Ovadnevaite J., Ceburnis D., Canagaratna M., Berresheim H., Bialek J., Martucci G., Worsnop D. R., O'Dowd C.: *J. Geophys. Res.: Atmos.* **117**, (2012), doi: 10.1029/2011JD017379.
- Onasch T. B., Trimborn A., Fortner E. C., Jayne J. T., Kok G. L., Williams L. R., Davidovits P., Worsnop D. R.: *Aerosol Sci. Technol.* **46**, 804 (2012).
- Vodička P., Schwarz J.: *Chem. Listy* **111**, 354 (2017).
- Drinovec L. a 10 spoluautorů: *Atmos. Meas. Tech.* **8**, 1965 (2015).
- Zhang X., Smith K. A., Worsnop D. R., Jimenez J. L., Jayne J. T., Kolb C. E., Morris J., Davidovits P.: *Aerosol Sci. Technol.* **38**, 619 (2004).
- Williams L. R. a 20 spoluautorů: *Atmos. Meas. Tech.* **6**, 3271 (2013).
- Zhang Y. a 13 spoluautorů: *Atmos. Chem. Phys.* **17**, 14501 (2017).
- Canagaratna M. R. a 17 spoluautorů: *Mass Spectrom. Rev.* **26**, 185 (2007).
- Allan J. D. a 11 spoluautorů: *J. Aerosol Sci.* **35**, 909 (2004).
- Shu J., Gao S., Li Y.: *Aerosol Sci. Technol.* **42**, 110 (2008).
- Northway M. J. a 10 spoluautorů: *Aerosol Sci. Technol.* **41**, 828 (2007).
- Aljawhary D., Lee A. K. Y., Abbatt J. P. D.: *Atmos. Meas. Tech.* **6**, 3211 (2013).
- Jokinen T., Sipilä M., Junninen H., Ehn M., Lönn G., Hakala J., Petäjä T., Mauldin R. L., Kulmala M., Worsnop D. R.: *Atmos. Chem. Phys.* **12**, 4117 (2012).
- Jimenez J. L. a 11 spoluautorů: *J. Geophys. Res.: Atmos.* **108**, (2003), doi: 10.1029/2002JD002452.
- Huffman J. A., Jayne J. T., Drewnick F., Aiken A. C., Onasch T., Worsnop D. R., Jimenez J. L.: *Aerosol Sci. Technol.* **39**, 1143 (2005).
- Middlebrook A. M., Bahreini R., Jimenez J. L., Canagaratna M. R.: *Aerosol Sci. Technol.* **46**, 258 (2012).
- Sueper D.: https://cires1.colorado.edu/jimenez-group/wiki/index.php/ToF-AMS_Analysis_Software, staženo 30. 1. 2024.
- Tobler A. K., Skiba A., Wang D. S., Croteau P., Styszko K., Necki J., Baltensperger U., Slowik J. G., Prévôt A. S. H.: *Atmos. Meas. Tech.* **13**, 5293 (2020).

33. Dzepina K., Arey J., Marr L. C., Worsnop D. R., Salcedo D., Zhang Q., Onasch T. B., Molina L. T., Molina M. J., Jimenez J. L.: *Int. J. Mass Spectrom.* 263, 152 (2007).
34. Kubelová L., Vodička P., Schwarz J., Cusack M., Makeš O., Ondráček J., Ždímal V.: *Atmos. Environ.* 118, 45 (2015).
35. Pokorná P., Zíková N., Vodička P., Lhotka R., Mben-gue S., Holubová Šmejkalová A., Riffault V., Ondráček J., Schwarz J., Ždímal V.: *Atmos. Chem. Phys.* 22, 5829 (2022).
36. Jensen L. N., Canagaratna M. R., Kristensen K., Quéléver L. L. J., Rosati B., Teiwes R., Glasius M., Pedersen H. B., Ehn M., Bilde M.: *Atmos. Chem. Phys.* 21, 11545 (2021).
37. Chhabra P. S., Ng N. L., Canagaratna M. R., Corrigan A. L., Russell L. M., Worsnop D. R., Flagan R. C., Seinfeld J. H.: *Atmos. Chem. Phys.* 11, 8827 (2011).
38. Zhao D. a 14 spoluautorů: *Atmos. Chem. Phys.* 18, 1611 (2018).
39. Giordano M. R., Kalnajs L. E., Avery A., Douglas Goetz J., Davis S. M., DeCarlo P. F.: *Atmos. Chem. Phys.* 17, 1 (2017).
40. He L. Y., Huang X. F., Xue L., Hu M., Lin Y., Zheng J., Zhang R., Zhang Y. H.: *J. Geophys. Res.: Atmos.* 116, (2011), doi: 10.1029/2010JD014566.
41. Xie C. a 19 spoluautorů: *Atmos. Chem. Phys.* 19, 16 (2019).
42. Farmer D. K., Kimmel J. R., Phillips G., Docherty K. S., Worsnop D. R., Sueper D., Nemitz E., Jimenez J. L.: *Atmos. Meas. Tech.* 4, 1275 (2011).
43. Capes G., Johnson B., McFiggans G., Williams P. I., Haywood J., Coe H.: *J. Geophys. Res.: Atmos.* 113, D00C15 (2008).
44. DeCarlo P. F. a 17 spoluautorů: *Atmos. Chem. Phys.* 8, 4027 (2008).
45. Boreddy S. K. R., Nair V. S., Babu S. S.: *Sci. Total Environ.* 901, 166461 (2023).
46. Kolb C. E., Herndon S. C., McManus J. B., Shorter J. H., Zahniser M. S., Nelson D. D., Jayne J. T., Canagaratna M. R., Worsnop D. R.: *Environ. Sci. Technol.* 38, 5694 (2004).
47. Kimmel J. R., Farmer D. K., Cubison M. J., Sueper D., Tanner C., Nemitz E., Worsnop D. R., Gonin M., Jimenez J. L.: *Int. J. Mass Spectrom.* 303, 15 (2011).
48. Talbot N., Kubelova L., Makes O., Cusack M., Ondracek J., Vodička P., Schwarz J., Zdimal V.: *Atmos. Environ.* 131, 171 (2016).
49. Talbot N., Kubelová L., Makeš O., Ondráček J., Cusack M., Schwarz J., Vodička P., Zíková N., Ždímal V.: *Aerosol Air Qual. Res.* 17, 653 (2017).
50. Schwarz J., Makeš O., Ondráček J., Cusack M., Talbot N., Vodička P., Kubelová L., Ždímal V.: *Environ. Sci. Technol.* 51, 5907 (2017).
51. Yazdani A., Dudani N., Takahama S., Bertrand A., Prévôt A. S. H., El Haddad I., Dillner A. M.: *Atmos. Chem. Phys.* 21, 10273 (2021).
52. Daellenbach K. R. a 16 spoluautorů: *Atmos. Meas. Tech.* 9, 23 (2016).
53. Zhou R., Chen Q., Chen J., Ren L., Deng Y., Vodička P., Deshmukh D. K., Kawamura K., Fu P., Mochida M.: *Environ. Sci. Technol.* 55, 4494 (2021).
54. Resch J., Wolfer K., Barth A., Kalberer M.: *Atmos. Chem. Phys.* 23, 9161 (2023).
55. Bressi M. a 56 spoluautorů: *Atmos. Environ.: X* 10, 100108 (2021).
56. Ulbrich I. M., Canagaratna M. R., Cubison M. J., Zhang Q., Ng N. L., Aiken A. C., Jimenez J. L.: *Atmos. Meas. Tech.* 5, 195 (2012).
57. Lanz V. A., Alfarra M. R., Baltensperger U., Buchmann B., Hueglin C., Prévôt A. S. H.: *Atmos. Chem. Phys.* 7, 1503 (2007).
58. Paatero P.: *J. Comput. Graph. Stat.* 8, 854 (1999).
59. Chen G. a 12 spoluautorů: *Environ. Sci. Technol.* 56, 15290 (2022).
60. Chen G. a 69 spoluautorů: *Environ. Int.* 166, 107325 (2022).
61. Canonaco F. a 12 spoluautorů: *Atmos. Meas. Tech.* 14, 923 (2021).
62. Pöhlker M. a 23 spoluautorů: *Nat. Commun.* 14, 6139 (2023).
63. Kuwata M., Zorn S. R., Martin S. T.: *Environ. Sci. Technol.* 46, 787 (2012).
64. Ehn M. a 32 spoluautorů: *Nature* 506, 476 (2014).
65. Xu W. a 20 spoluautorů: *Atmos. Chem. Phys.* 19, 10205 (2019).
66. Ng N. L. a 19 spoluautorů: *Atmos. Chem. Phys.* 10, 4625 (2010).
67. Canagaratna M. R. a 14 spoluautorů: *Atmos. Chem. Phys.* 15, 253 (2015).
68. Cubison M. J. a 20 spoluautorů: *Atmos. Chem. Phys.* 11, 12049 (2011).
69. Chen P., Li Y., Zhang Y., Xue C., Hopke P. K., Li X.: *Environ. Sci. Technol.* 57, 15193 (2023).
70. Yuan B., Koss A. R., Warneke C., Coggon M., Sekimoto K., De Gouw J. A.: *Chem. Rev.* 117, 13187 (2017).
71. Song J., Saathoff H., Jiang F., Gao L., Zhang H., Leisner T.: *Egusphere* [preprint], 1 (2023). <https://doi.org/10.5194/egusphere-2023-2255>.
72. Tremper A. H. a 11 spoluautorů: *Atmos. Meas. Tech.* 11, 3541 (2018).
73. Belis C. A., Pikridas M., Lucarelli F., Petralia E., Cavalli F., Calzolari G., Berico M., Sciare J.: *Atmos. Environ.: X* 3, 100046 (2019).
74. Fárník M.: *J. Phys. Chem. Lett.* 14, 287 (2023).
75. ACTRIS: <https://www.actris.eu/> a česká odnož na <https://actris.cz/>, staženo 30. 1. 2024.

R. Lhotka^{a,b} and P. Vodička^a (*^aInstitute of Chemical Process Fundamentals, CAS, Prague, Czech Republic, ^bInstitute for Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University, Prague, Czech Republic*);
Aerosol Mass Spectrometry

Mass spectrometry is widely used in various scientific fields. In atmospheric chemistry, there has been a long call for a detailed on-line analysis of the chemical composition of aerosol particles (i.e., particles in the solid or liquid state) in the atmosphere resulting in the development of the so-called aerosol mass spectrometers in the past 20 years. These instruments allow the measurement of the chemical composition of particles with sizes of ca. 50–800 nm, typically at minute resolution. Their development and possible applications are discussed in this review.

Keywords: aerosols, mass spectrometry, atmosphere, organic aerosol, environmental analysis

Acknowledgement

This paper has been partly supported by the Technological Agency of the Czech Republic (TAČR), joint grant no. SS 02030031 ARAMIS.



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.