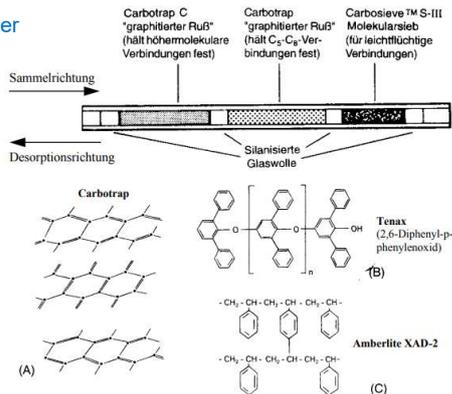


Schlussfolgerungen zur quantitativen Anreicherung

- ⇒ DBV schwer im Labor quantitativ zu bestimmen (Koadsorption, Konzentrationsabhängigkeit)
- ⇒ Überprüfung der vollständigen Anreicherung am Ort der Probenahme durch Verwendung von 2 Adsorptionseinheiten in Serie
- ⇒ DBVs sind abhängig von der Temperatur (Frontalchromatographie)

Kombination verschiedener Adsorbentien



Anreicherung an festen Adsorbentien (adsorptive pre-concentration)

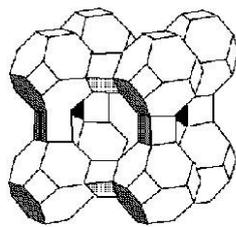
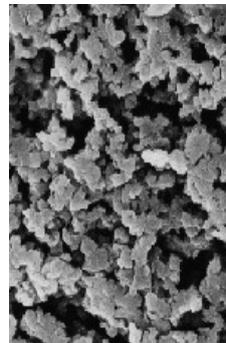
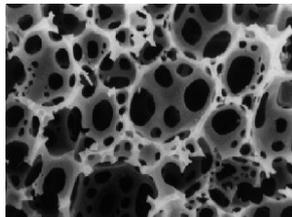


Abb. Molekularsieb (Abb. oben)

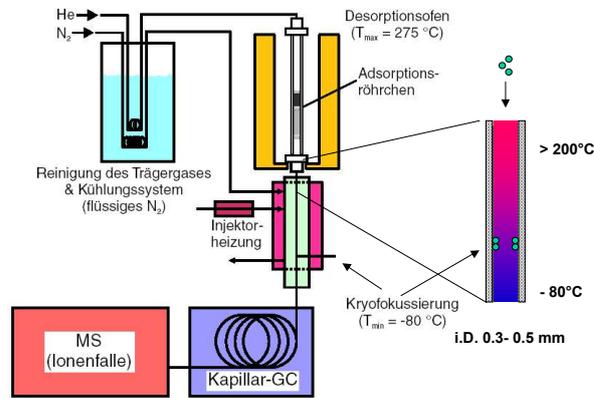
Abb. Mikroskopische Aufnahmen poröser Polymere (z.B. Amberlite (rechte Abb.))



Anreicherung an festen Adsorbentien (adsorptive preconcentration)

Möglichkeiten der Desorption

- thermische Desorption (vollständige Überführung der Analyten in das Analysensystem)



- Lösungsmitteldesorption (Verlust des hohen Anreicherungs-faktors, sinnvoll nur bei thermisch labilen Analyten oder extrem schwerflüchtigen Substanzen)

=> Ameisen-FM

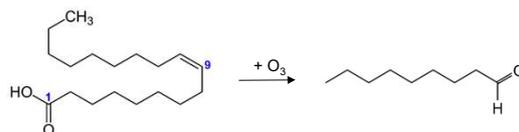
Anreicherung an festen Adsorbentien (adsorptive preconcentration)

Verluste und Artefaktbildung während der Anreicherung

- bei der Anreicherung von reaktiven Substanzen können stoffliche Veränderungen der Analyten durch chemische Reaktionen mit anderen Luftbestandteilen auftreten

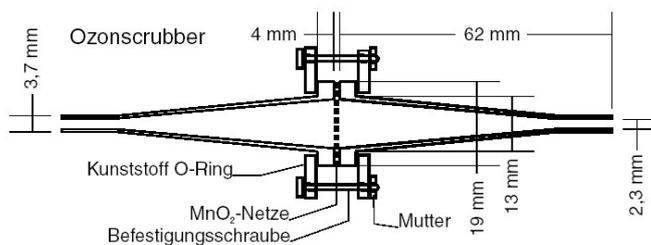
Beispiele:

- => bei Messungen in der freien Atmosphäre insbesondere durch Abreaktion mit Ozon ( $O_3$ ) auf der Adsorbentienoberfläche, insbesondere **Verluste** von Alkenen oder auch Abbau von Phenylhydrazonen ('**negative artifacts**')
- => aber auch **Artefaktbildung** ("Kunsterzeugnis"), z.B. Ozonolyse von Fetten (Triglyceride z.T. ungesättigter Fettsäuren wie Ölsäure (9-Octadecensäure)) während der Anreicherung => Nonanalbildung ('**positive artifacts**')



Anreicherung an festen Adsorbentien (adsorptive preconcentration)

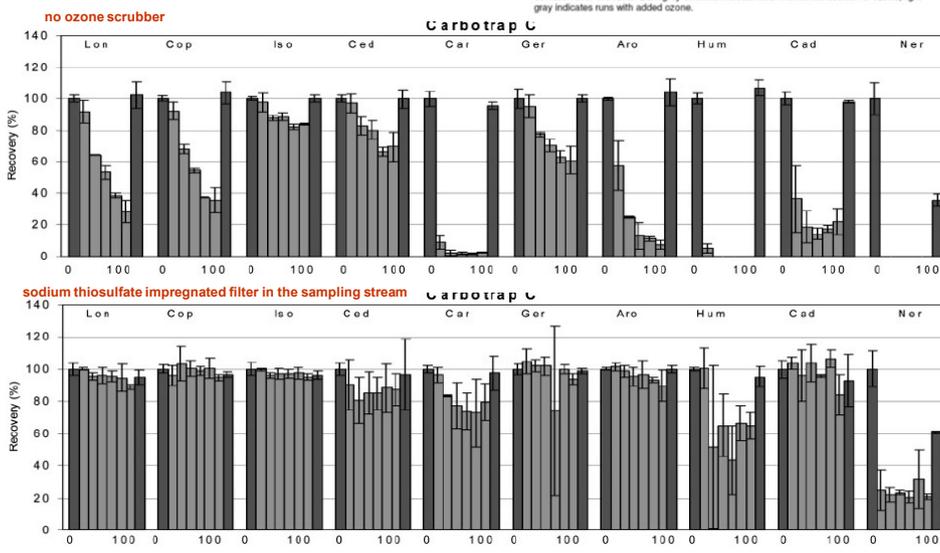
- ⇒ selektive Entfernung der störenden Komponenten vor der Anreicherungsinheit
- Einsatz von Scrubbern (to scrub ≡ gründlich reinigen)
  - z.B. **selektive** Entfernung von Ozon
  - KI,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , Titration mit NO, NOXON® (ungesättigtes Polymer)



Kohlenwasserstoffe – Analytik (adsorptive preconcentration)



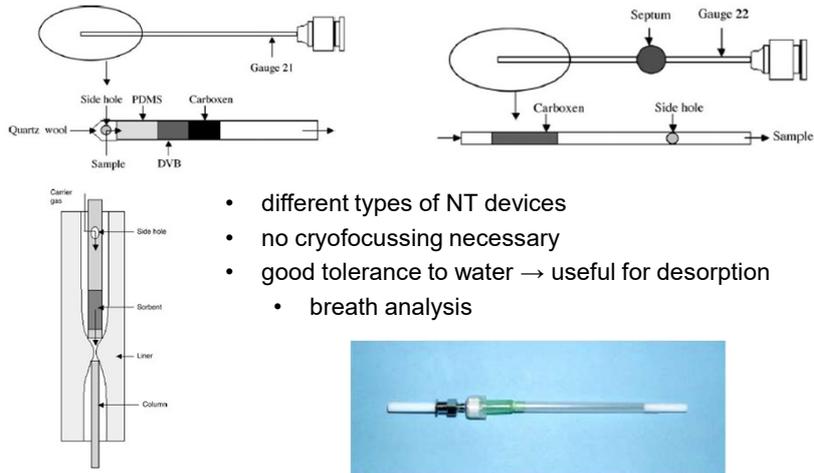
Figure 3.2: SQT recovery vs. ozone concentration (0, 20, 40, 60, 80, 100, 0 ppbV) for ten investigated BVOCs (from left to right in order of GC retention time). Abbreviations are: Lon: longipinene, Cop: o-copaene, Iso: isolongifolene, Ced: o-cedrene, Car: trans-caryophyllene, Ger: geranyl-acetone, Aro: aromadendrene, Hum: o-humulene, Cad: o-cadimene, Ner: nerolidol, average of the cis and trans isomers). Error bars represent the relative standard deviation over two runs. Dark gray columns indicate runs without the addition of ozone; light gray indicates runs with added ozone.



Pollmann et al., 2005

## Kohlenwasserstoffe – Analytik (adsorptive preconcentration)

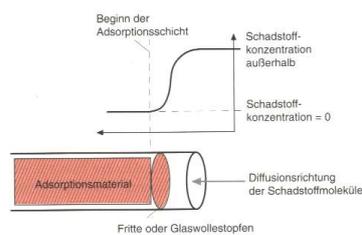
New adsorptive techniques → Needle-Trap Adsorption



- different types of NT devices
- no cryofocussing necessary
- good tolerance to water → useful for desorption
  - breath analysis

## Passivsammler

Neben den oben beschriebenen Möglichkeiten der aktiven Probenahme (Pumpen, Ansaugen) kann auch der Konzentrationsgradient zwischen der beprobten Gasphase und einem Adsorbens zur Probenahme ausgenutzt werden (*passive Probenahme*)



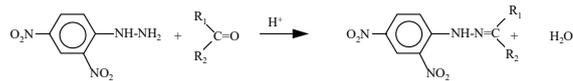
**Vorteil:** einfache Probenahme, Mittelung über längere Zeiträume (oft eingesetzt für die Überwachung von Innenraumlufte und am Arbeitsplatz)

**Nachteil:** lange Probenahmezeit, keine Messung von Spitzenkonzentrationen möglich



Anreicherung durch Absorption oder Chemisorption  
(selektive Anreicherung)

- **Carbonylverbindungen**
- ⇒ Derivatisierung während der Probennahme mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin unter Bildung der Phenylhydrazone:

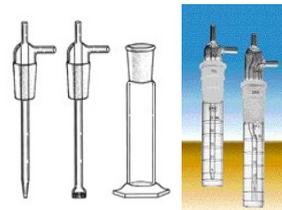


Probenahmemedium: Reagenzlösung auf Trägermaterialien oder in einem Impinger (Gaswaschflasche)



Abb. DNPH-Kartusche

Abb. Impinger



Anreicherung durch Absorption oder Chemisorption

Bestimmung im Labor: Extraktion mit org. Lösungsmittel und HPLC/UV (360-375nm)

- **organische Säuren**
- ⇒ Überführung der flüchtigen Säuren (z.B. Ameisensäure/ Essigsäure) in ihre Alkalisalze mit basischen Substanzen ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$ )
- ⇒ **Bestimmung im Labor: Ionenchromatographie**

### Probenahme und Anreicherung organischer Komponenten aus Wasser und Feststoffen

- **Headspace-Arbeitstechniken**
- **Festphasenextraktion**
- **SFE (*supercritical fluid extraction*)**

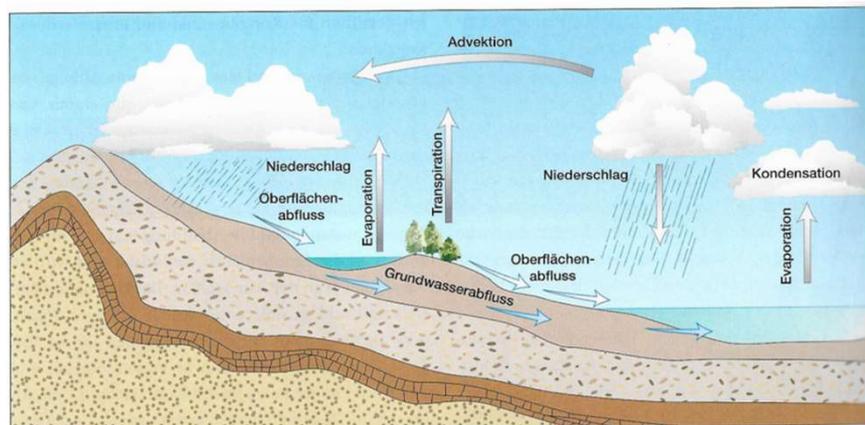
zu analysierende Komponenten im Vergleich mit luftgetragenen organischen Substanzen

⇒ größerer zu erwartender Flüchtigkeitsbereich

---

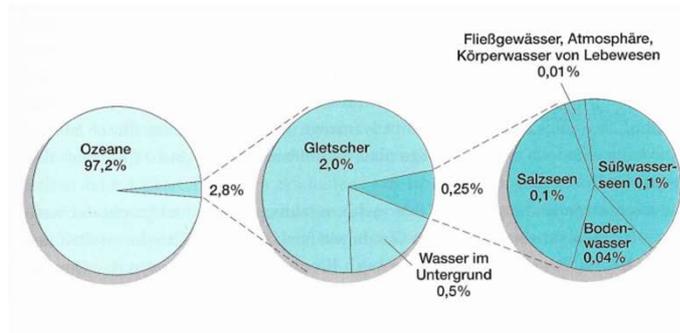
### Die Hydrosphäre

Der Wasserkreislauf – einige Grundbegriffe



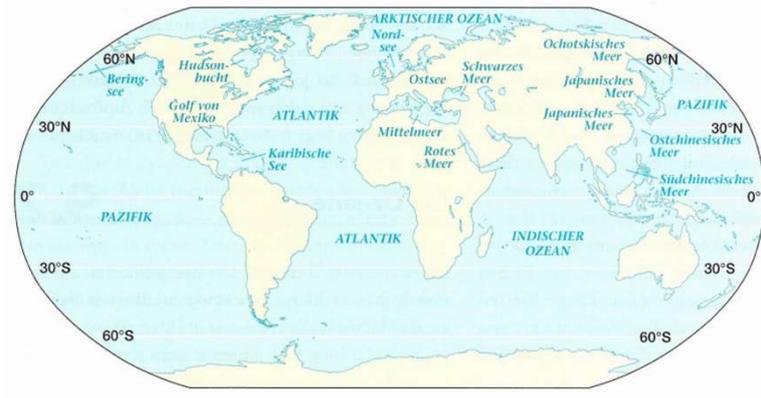
## Die Hydrosphäre

Der Wasserkreislauf – die Wasserressourcen der Erde



## Die Hydrosphäre

Die vier Hauptmeere und die wichtigsten Randmeere der Erde



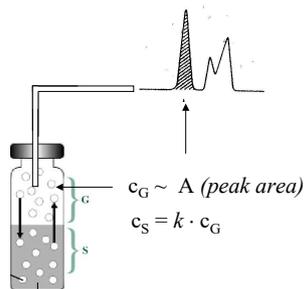
Name	Fläche km <sup>2</sup>	% des auf der Erde vorh. Wassers
Pazifischer Ozean	166.884.000	46
Atlantischer Ozean	82.841.000	23
Indischer Ozean	73.710.000	20
Arktischer Ozean	14.110.000	4
Südchinesisches Meer	2.990.000	-
Karibische See	2.525.000	-
Mittelmeer	2.519.000	-
Bering-Meer	2.275.000	-

### Headspace-Techniken (Dampfraum-Analyse)

- ⇒ entwickelt in den 60er Jahren (Geruchsstoffe im „Kopfraum“ von Konserven)
- ⇒ Verteilung der Analyten zwischen Matrix und Gasphase über der Probe
- ⇒ einfache Methode bei der Abtrennung von der Matrix, Reinigung und z.T. Aufkonzentrierung in einem Schritt ablaufen
- ⇒ Entnahme von Gasvolumen mit einer gasdichten Spritze
- ⇒ beschränkt auf flüchtige Substanzen
- ⇒ Prinzip: Gleichgewichtseinstellung zwischen Gas- und Flüssigphase ⇒ Graphik unten



### Headspace-Techniken (Dampfraum-Analyse)



**Abb.** Prinzip der Headspace-Analyse.

**A** : Fläche des GC-Signals  
 **$c_G$ ,  $c_S$**  : Konzentration des Analyten in der Gas- bzw. Flüssigphase  
**k** : Verteilungskoeffizient

Headspace-Techniken (Dampfraum-Analyse)

**Theorie zur Headspace-Analyse**

$$k = \frac{c_s}{c_g} = \frac{\text{Konzentration im Wasser}}{\text{Konzentration in der Gasphase}} \quad (1)$$

Verteilungskoeffizient  $k$  (*partition coefficient*) ist abhängig von der Temperatur

$$c_s = k \cdot c_g \quad (2)$$

⇒ da Peakfläche  $A$  proportional zur Konzentration des Stoffes in der Gasphase folgt:

$$A \approx c_g = \frac{1}{k} \cdot c_s \quad (3)$$

⇒ um auf die Konzentration  $c_0$  in der ursprünglichen Probe zurück-schließen zu können, wird vom Gleichgewicht der Massen ausgegangen:

$M_0 = M_S + M_G$  nach GG-Einstellung mit  $M_0 = c_0 \cdot V_0$ ,  $M_S = c_S \cdot V_S$  und  $M_G = c_G \cdot V_G$

$$c_0 \cdot V_0 = c_s \cdot V_s + c_g \cdot V_g \quad (4)$$

Headspace-Techniken (Dampfraum-Analyse)

Durch Verwendung von Gl. (2) kann die unbekannte Größe  $c_s$  durch  $k \cdot c_g$  ersetzt werden:

$$c_0 \cdot V_0 = k \cdot c_g \cdot V_s + c_g \cdot V_g \quad (5)$$

$$c_0 = c_g \cdot \frac{V_s}{V_0} \cdot \left( k + \frac{V_g}{V_s} \right) \quad (6)$$

Die Ausgangskonzentration  $c_0$  einer Probe ergibt sich mit  $V_0 = V_s$ :

$$c_0 = c_g \cdot \left( k + \frac{V_g}{V_s} \right) \quad (7)$$

Da die ermittelte Peakfläche  $A$  der Konzentration des flüchtigen Stoffes in der Gasphase  $c_g$  proportional ist (Gl. 3) gilt entsprechend:

$$c_0 \approx A \cdot (k + \beta) \quad \text{wobei} \quad \beta = V_g/V_s \quad (8)$$

$\beta$  Phasenverhältnis (*phase ratio*)

Die Einflüsse auf die Empfindlichkeit einer statischen Headspace-Analyse können nun leicht aus der Proportionalität der Gleichung 8 abgeleitet werden:

$$A \approx c_0 \cdot \frac{1}{k + \beta} \quad (9)$$

Headspace-Techniken (Dampfraum-Analyse)

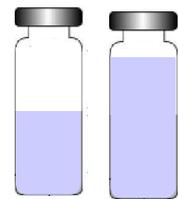
Substanz	40 °C	60 °C	80 °C
Tetrachlorethan	1,5	1,3	0,9
1,1,1-Trichlorethan	1,6	1,5	1,2
Toluol	2,8	1,6	1,3
o-Xylol	2,4	1,3	1,0
Cyclohexan	0,07	0,05	0,02
n-Hexan	0,14	0,04	<0,01
Ethylacetat	62,4	29,3	17,5
n-Butylacetat	31,4	13,6	7,6
iso-Propanol	825	286	117
Methyl-isobutyl-keton	54,3	22,8	11,8
Dioxan	1 618	642	288
n-Butanol	647	238	99

Tab. Verteilungskoeffizienten ausgewählter Verbindungen

$$k = \frac{c_s}{c_g} = \frac{\text{Konzentration im Wasser}}{\text{Konzentration in der Gasphase}}$$

Verbesserung der Nachweisgrenzen durch:

- ⇒ Temperaturerhöhung (*k* wird kleiner)
- ⇒ Verringerung des Phasenverhältnisses (allerdings nur für unpolare Analyten kleine *k*-Werte, polare Analyten ⇒ Phasenverhältnis wenig wichtig)



$\beta = 1$        $\beta = 0.1$

*Bedeutung (Einfluss von *k* und  $\beta$ ) für Fehlerabschätzungen und Auswahl interner Standards*

Headspace-Techniken (Dampfraum-Analyse)

- ⇒ Zugabe hoher Konzentrationen anorganischer Salze ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) ⇒ „Aussalzen“ ⇒ Löslichkeit der organischen Analyten (*k*) wird reduziert, insbesondere bei polaren Substanzen in polaren Lsgm. (z.B. Wasser)

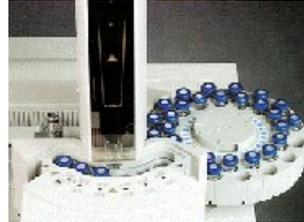
Statische Headspace-Technik



Abb. Vorgehensweise bei der statischen Headspace

Headspace-Techniken (Dampfraum-Analyse)

- ⇒ Reduzierung des Matrixeinflusses: Standardisierung (wie oben, Zugabe anorganischer Salze ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) oder Standardadditionsmethode)
- ⇒ leicht zu automatisieren (Probenwechsler)
- ⇒ Einsatzgebiete: z.B. Aromaten in Wasser, Ethanol in Blut (forensische Blutalkoholbestimmung)



**Vorteile:** hoher Probendurchsatz, kaum Probenvorbereitung, Befüllung der Proben-Flaschen vor Ort, niedrige Analysenkosten

**Nachteile:** Injektion von Wasser und Sauerstoff, Matrixeffekte

Gaschromatographische Bestimmung (aus Wikipedia)

Ein Verfahren zur gaschromatographischen Bestimmung von Ethanol im Serum ist die Methode mit innerem Standard. Dazu wird die verdünnte Serumprobe mit einer definierten Menge tert.-Butanol vermischt. Über das Verhältnis der Peakhöhen oder Peakflächen des inneren Standards und des Ethanolpeaks der Probe kann der Ethanolgehalt der Probe errechnet werden.

Headspace-Techniken (Dampfraum-Analyse)

Dynamische Headspace-Technik (Purge & Trap)

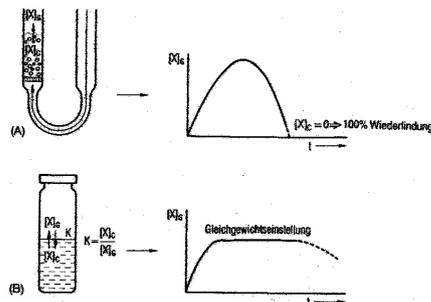
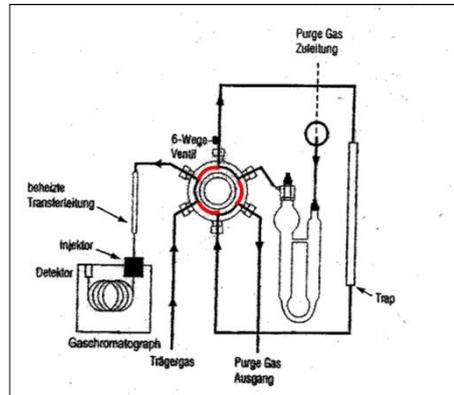


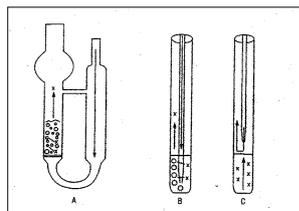
Abb. Gegenüberstellung der Methoden dynamische (A) und statische (B) Headspace

Headspace-Techniken (Dampfraum-Analyse)



**Abb.** Gasflussplan einer Purge & Trap-GC-Kopplung, Schaltungen der Phasen am 6-Wege-Ventil: schwarze Linie: Purge-Phase, rote Linie: Desorptionsphase

Headspace-Techniken (Dampfraum-Analyse)



**Abb.** Möglichkeiten der Probenzuführung in der Purge & Trap. (A) U-Rohr mit Fritte für Wasserproben (B) Probengefäß für Wasser- und Bodenproben (Feststoffe) (C) Probengefäß für schäumende Proben

Einsatzgebiete:

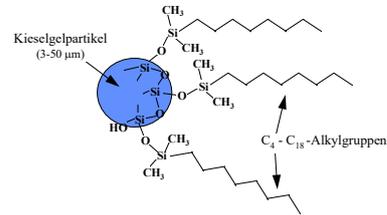
- leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe in Wasser
- Geruchsstoffausdünstungen aus Materialien (z.B. Leder, PKW-Innenausstattungen)
- Lebensmittelanalytik (z.B. Aldehyde in Speiseölen)

**Vorteile:** geringere Erfassungsgrenzen, bessere Matrixabtrennung

**Nachteile:** Kontaminationen, schwierig bei schäumenden Proben

**Festphasenextraktion (SPE, solid phase extraction)**

- ersetzt mehr und mehr die Flüssig-Flüssig Extraktion
- Aufkonzentrierung der Analyten an der Oberfläche von Festphasen
- Einsatz von Glas- oder Kunststoffkartuschen, die zwischen zwei Fritten ein festes Adsorbens (z.B. Kieselgel), enthalten
- wichtig: Konditionierung ("Aktivierung") des Adsorbens mit reinem Lösungsmittel
- häufig verwendete Festphasen: chemisch gebundene unpolare Gruppen an Trägermaterialien (Grapik), z.B. C<sub>18</sub>-Phasen (*reversed phase*), grahierte Ruße, Ionenaustauscher



Festphasenextraktion (SPE)

Festphase	Matrix	Analyten
Umkehrphasen* z. B. RP-18, RP-8, RP-Phenyl	polare Matrix z. B. wässrige Lösung	unpolar bis leicht polar Kohlenwasserstoffe, Aromaten, Vitamine, Pestizide, Arzneistoffe
Normalphasen* z. B. Kieselgel, Aluminiumoxid, Florisil	unpolare Matrix z. B. Hexan, chlorierte Kohlenwasserstoffe	polar Alkohole, Aldehyde, Ketone, Amine, Phenole, Aminosäuren, Lipide, Steroide, Pestizide, Arzneistoffe
Ionenaustauscher**	polare Matrix z. B. wässrige Lösung	ionisch Aminosäuren, Zucker, Nucleinsäuren, Metalle

Tab. Gängige Festphasenmaterialien

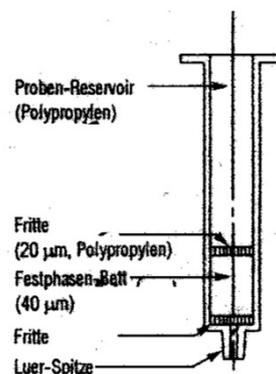


Abb. Aufbau einer gepackten Säule zur Festphasen-Extraktion

**Festphasenextraktion (SPE)**

**Retention des Analyten**

Konditionierung    Probenaufgabe

Waschen    Elution

● Analyt    + Störkomponente

**Retention der Störkomponenten**

Konditionierung    Probenaufgabe

Elution

● Analyt    + Störkomponente

**Abb.** Verschiedene Vorgehensweisen bei der SPE

⇒ Einsatzbereiche der SPE: auch schwer- und nichtflüchtige Analyten (siehe Tabelle oben)

**Retention**

**Elution**

**Abb.** Retention und Elution mit einem Kationenaustauscher

**Festphasenextraktion (SPE)**

1. Konditionierung mit Aceton  
2. Equilibrierung mit Wasser

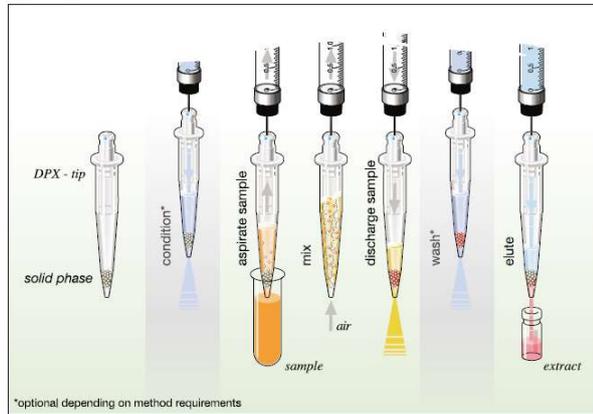
a)    b)    c)    d)

**Abb.** Schematische Darstellung zum Ablauf der Anreicherung einer Wasserprobe auf Festphasen-Kartuschen mit C<sub>18</sub>-Material

- (a) Konditionierung
- (b) Beladung (Extraktion)/Waschen
- (c) Trocknung
- (d) Elution

## Disposable Pipette Extraction (DPX)

Disposable Pipette Extraction Process



\*optional depending on method requirements

### The DPX process

If needed, the sorbent is conditioned with solvent prior to the extraction

- 1) Sample is drawn into the pipette tip for direct contact with the solid phase sorbent
- 2) Turbulent air bubble mixing creates a suspension of sorbent in the sample ensuring optimal contact and highly efficient extraction
- 3) The extracted sample is discharged, typically after 30 seconds

If needed, the sorbent can be washed to remove unwanted residue

- 4) Extracted analytes are eluted into a vial for subsequent sample introduction to LC/MS or GC/MS

### Disposable Pipette Extraction (DPX)

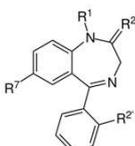
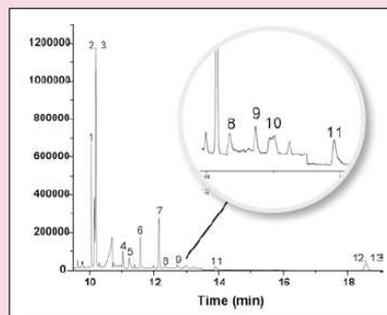
#### Beispiel GC/MS -

#### Benzodiazepines

Total ion chromatogram of 0.2 ppm benzodiazepines in 0.2 mL of urine following enzymatic hydrolysis and DPX. Derivatization was performed in the CIS inlet by injecting 50  $\mu$ L of DPX eluent together with 20  $\mu$ L of 50/50 MTBSTFA/ acetonitrile. No separate solvent evaporation step was performed. Increasing the sample volume to 0.5 mL using multiple DPX extractions would increase the sensitivity.

- 1) Diazepam, 2) Nordiazepam- $d_5$ -TBDMS,
- 3) Nordiazepam-TBDMS, 4) Flunitrazepam,
- 5) 7-aminoflunitrazepam, 6) Oxazepam-2TBDMS,
- 7) Temazepam-TBDMS, 8) Nitrazepam,
- 9) Lorazepam-2TBDMS, 10) Clonazepam-TBDMS,
- 11) Alprazolam, 12)  $\alpha$ -OH-Alprazolam- $d_5$ -TBDMS,
- 13)  $\alpha$ -OH-Alprazolam-TBDMS

\* CIS Cold Injection System (Gerstel)



Benzodiazepin-Gerüst

**Benzodiazepine (aus Wikipedia)** (umgangssprachliche Kurzform *Benzos*) sind [polycyclische organische Verbindungen](#) auf Basis eines bicyclischen Grundkörpers, in dem ein [Benzol](#)- mit einem [Diazepinring](#) verbunden ist. Benzodiazepine sind [Arzneistoffe](#), die [anxiolytisch](#) (angstlösend), [sedierend](#) (beruhigend), [muskelrelaxierend](#) (muskeltenspannend) und [hypnotisch](#) (schlaffördernd) wirken. Manche Benzodiazepine weisen zudem [antikrampfende](#) Eigenschaften auf und werden daher als [Antiepileptika](#) verwendet. Aufgrund ihrer zentralnervösen Wirkungen zählt diese Substanzgruppe zu den [psychoaktiven Substanzen](#); einige ihrer Vertreter werden in der Medizin daher als [Psychopharmaka](#) eingesetzt

Disposable Pipette Extraction (DPX)

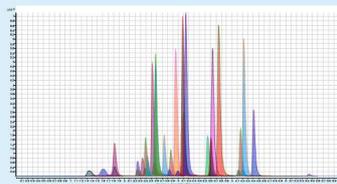
Beispiel LC/MS -

DPX-LC/MS/MS Drug Screening

Automated extraction and determination of 40 drugs in urine using automated DPX-LC/MS/MS. Samples of 276  $\mu$ L hydrolyzed urine spiked with drugs were diluted with 500  $\mu$ L acetonitrile, vortexed and transferred to a DPX-SC tip. After automated DPX the sample was evaporated and reconstituted using 100  $\mu$ L of methanol / 0.05% formic acid (1:1 v/v). The analysis was performed using an Agilent 1200 HPLC with a Zorbax Eclipse Plus column DB-C18, 2,1x100 mm, 1.8  $\mu$ m and an Agilent 6410 TripleQuad Mass Spectrometer (ESI, dynamic MRM, positive mode).

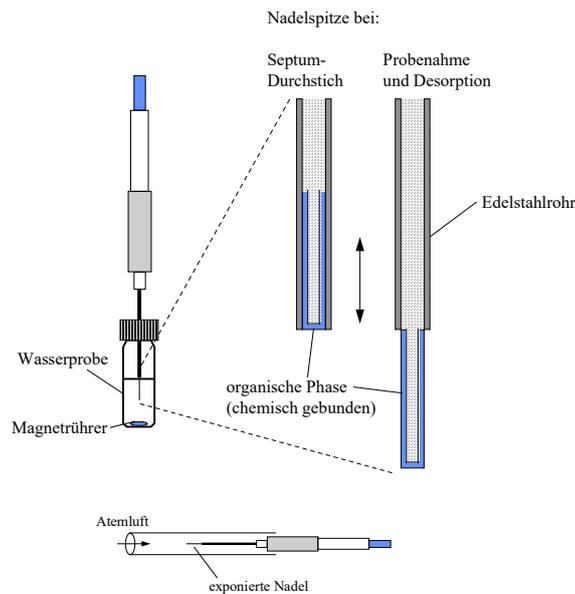
LC-Conditions

Injection Volume: 2.5  $\mu$ L  
 Mobile Phase: A: 5 mM ammonium formate with 0.05% formic acid  
 B: Methanol with 0.05% formic acid  
 Gradient: initial 95 % A / 5 % B  
 0.5 min 95 % A / 5 % B  
 1.5 min 70 % A / 30 % B  
 3.5 min 30 % A / 70 % B  
 4.5 min 5 % A / 95 % B  
 6.5 min 5 % A / 95 % B  
 7.5 min 95 % A / 5 % B  
 Flow Rate: 500  $\mu$ L / min



Compound	RT (min)	Predecessor Ion (m/z)	Product Ion (m/z)	Recovery (%)
Codiene	2.297	300.2	152.0	95
Hydrocodone	2.446	300.2	199.0	110
Hydroxymorphone	1.881	286.2	185.0	74
6-MAM	2.476	288.2	165.0	89
Morphine	1.408	286.2	152.1	72
<i>trans</i> -morphine	1.414	289.2	152.1	100
Oxycodone	2.392	316.2	241.0	91
Oxymorphone	1.620	302.2	227.1	73
Acetaminophen	4.131	456.4	414.0	59
EDDP	3.507	278.2	234.1	81
Fentanyl	3.691	337.2	188.2	59
<i>trans</i> -Fentanyl	3.690	342.3	188.1	100
Methadone	4.258	310.2	265.1	75
Norbuprenorphine	3.631	414.3	197.0	68
Norfentanyl	3.046	233.1	150.1	79
Alprazolam	4.483	309.0	281.0	117
<i>trans</i> -Chlorthalidom	4.368	325.0	297.0	128
Clonazepam	4.228	316.0	270.0	121
Diazepam	4.811	265.0	237.0	78
Flunitrazepam	4.283	314.0	265.0	123
Lorazepam	4.447	321.0	275.0	150
Nitrazepam	4.243	322.0	236.0	101
Nordiazepam	4.691	271.0	165.0	79
<i>trans</i> -meprobamate	4.674	276.0	213.0	100
Oxazepam	4.444	287.0	269.0	142
Ternazepam	4.695	301.0	255.0	96
<i>trans</i> -Semediphenadol	3.283	292.1	189.1	65
Norpipropylphenone	4.251	326.2	282.1	70
Propoxyphene	4.220	340.3	158.0	78
<i>trans</i> -propoxyphene	4.210	345.3	271.2	100
Tramadol	3.104	264.2	159.0	70
Carisoprodol	4.500	301.2	176.1	72
<i>trans</i> -Carisoprodol	4.490	288.2	183.1	100
Galbaretin	2.604	172.1	154.0	61
Magnobamate	3.709	219.1	158.0	73
PCP	3.620	244.3	91.2	71
<i>trans</i> -PCP	3.609	249.3	164.3	100
COOH-THC	5.512	345.0	193.0	47
Amphetamine	2.583	136.2	91.1	50
<i>trans</i> -Amphetamine	2.573	141.1	93.0	100
Benzoylcegonine	3.041	290.3	160.3	59
Cocaine	3.151	304.2	182.1	145
NDA	2.580	180.0	163.3	79
MEDA	2.806	208.0	135.0	100
MDMA	2.643	194.0	163.0	85
Methamphetamine	2.642	150.2	91.1	65
Methylphenidate	3.206	234.2	84.1	103

Festphasen-Mikroextraktion (SPME, solid phase micro extraction)

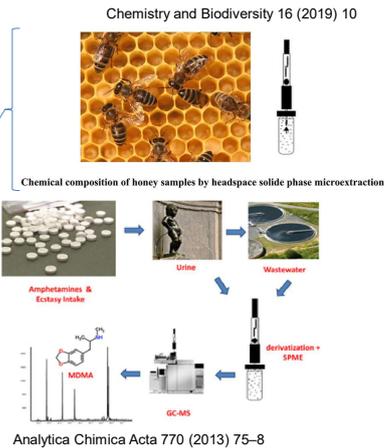


**Festphasen-Mikroextraktion (SPME, solid phase micro extraction)**

- Möglichkeit zur Anreicherung aus der Flüssig- oder Gasphase (Headspace-Analytik)
- weitgehend unbeeinflusst durch andere Matrixbestandteile (z.B. Schwebstoffe)
- organische Phasen unterschiedlicher Polarität

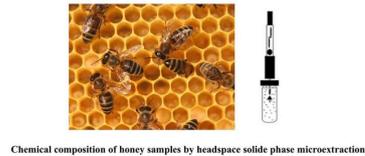
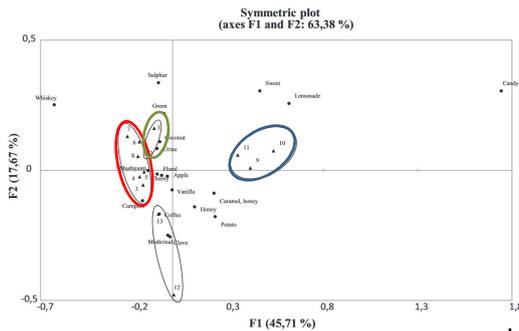
⇒ **weiter Einsatzbereich:**

- Umweltanalytik (z. B. Bestimmung von Herbiziden im Trinkwasser sowie Pestiziden in Blutplasma und Urin)
- Lebensmittelanalytik (z. B. Bestimmung von durch Licht erzeugten Abbauprodukten in Milch)
- Aromaanalytik (z. B. von Geosmin, Bestimmung der Geruchsstoffe in Honig und Blütenduft)
- Forensik (z. B. Bestimmung von Amphetaminen in Urin)



<https://www.youtube.com/watch?v=YC201BnFGZc>

**Festphasen-Mikroextraktion (SPME, solid phase micro extraction)**



- 1-2 Himbeere (*Rubus idaeus*)
- 3-8 Raps (*Brassica napus*)
- 9-11 Heidekraut (*Calluna vulgaris*)
- 12-13 Erlendorn (*Frangula alnus*)

- Inhaltsstoffe werden zur Provenienzanalyse mittels multivariater statistischer Verfahren (z.B. PCA) untersucht => Qualitätskontrolle

Die Hauptkomponentenanalyse (kurz: HKA, englisch Principal Component Analysis, kurz: PCA; ist ein Verfahren der multivariaten Statistik.

**Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE, „twister“)**

- Polydimethylsiloxan (PDMS) beschichtetes Rührstäbchen für Magnetrührer
- Rühren in der zu analysierenden flüssigen Probe
- zu untersuchende Komponenten werden aus der Matrix im PDMS sorbiert
- anschließend Thermodesorption der angereicherten Analyten gefolgt von GC
- ca. 50-mal wiederverwendbar



**Vorteil:** vollständige Überführung der sorbierten Analyten in das GC-System

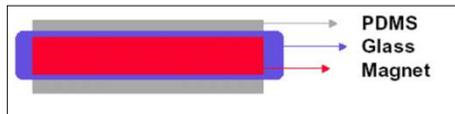
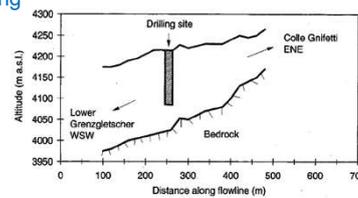
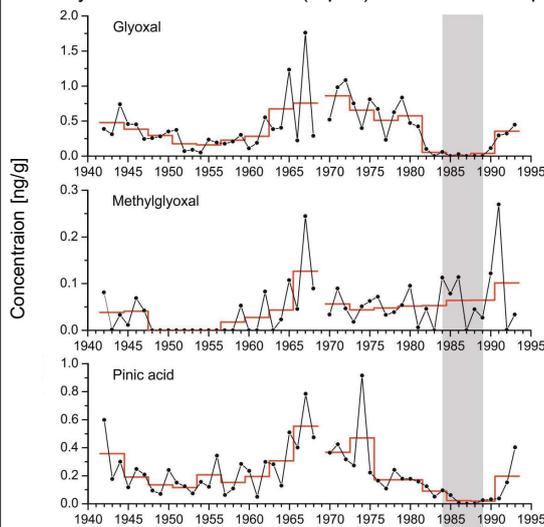


Abb. „Twister“

**Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE, „twister“)**

AK-Hoffmann - Organische Spurenanalyse - Klimaforschung

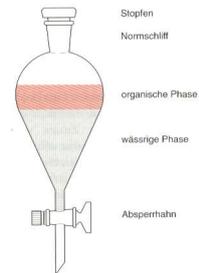
Analyse von Eisbohrkernen (Alpen) - LC/ESI-Orbitrap MS



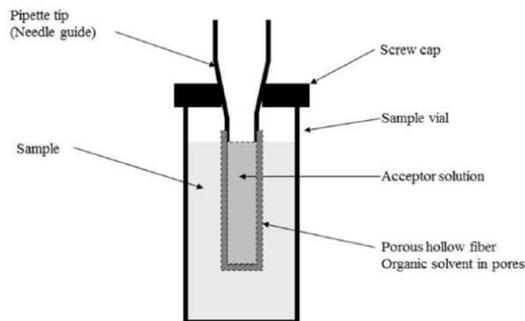
### Flüssig/Flüssig- und Flüssig/Fest-Extraktion

Einfachste Möglichkeit - Scheidetrichter

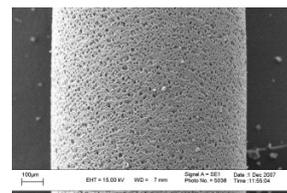
- Verteilung des Analyten (Nernstsche Verteilungsgesetz)
- Zusatz von anorganischen Salzen (Beeinflussung des Verteilungskoeffizienten)
- Einstellung des pH-Wertes für saure bzw. basische Analyten wichtig (z.B. Ansäuern der Probe zur Extraktion von Phenolen)
- Einengen des Lösungsmittels (Rotationsverdampfer, Kuderna-Danish-Apparatur oder Abblasen mit N<sub>2</sub>)



### Hollow fibre liquid-phase microextraction (HF-LPME)



- porous hollow fibre attached to a pipette tip in one end
- typically the porous hollow fibre is polypropylene (see picture)
- prior to HF-LPME, hollow fibre is dipped for a few seconds into a water immiscible solvent, e.g. 1-octanol
- organic solvent is immediately immobilized in the pores of the HF (capillary forces) forming a supported liquid membrane (SLM)
- internal volume of the hollow fibre is then filled with an acceptor solution (organic solvent (2-phase) or alkaline or acidic (3-phase)) and placed in the sample (stirring!)
- => HPLC, GC or CE

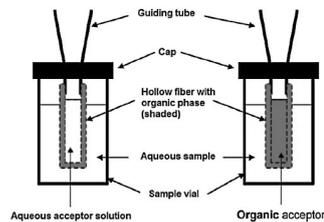


### Hollow fibre liquid-phase microextraction (HF-LPME)

**Table 1** Typical conditions for LPME of ibuprofen, naproxen, and ketoprofen from urine<sup>[2]</sup>.

Sample	2500 $\mu\text{L}$ urine + 250 $\mu\text{L}$ 1 M HCl *
SLM	$\approx 15 \mu\text{L}$ dihexylether
Acceptor solution	25 $\mu\text{L}$ 10 mM NaOH
Extraction time	45 min
Stirring	1200 rpm

\* the analytes represent acidic drugs (therefore the HCl)



#### three-phase extraction

Aqueous acceptor can often be injected directly into LC => 3-phase HF-LPME is well suited for medium polar analytes which are to be analysed by LC or CE

#### two-phase extraction

organic acceptor can often be injected directly into GC => 2-phase HF-LPME is well suited for low and medium polar analytes which are to be analysed by GC

e.g. basic substances (e.g. amines), pH of sample is made high (to suppress protonation of target analytes), aqueous acceptor solution is acidified (protonation) or vice versa

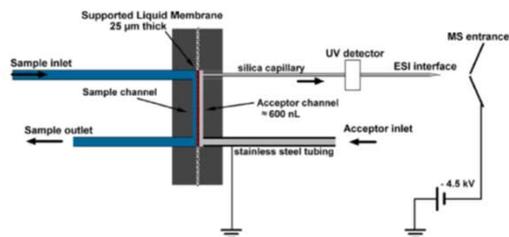
**Table 2** Typical performance for LPME of ibuprofen, naproxen, and ketoprofen from urine<sup>[2]</sup>.

Analyte	Extraction recovery (%)	Enrichment factor	Linearity
Ibuprofen	101	101	
Naproxen	84	84	20 ng/mL-5 $\mu\text{g/mL}$ ( $R^2=0.9993$ )
Ketoprofen	77	77	

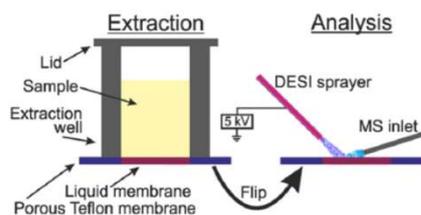
Gjelstad et al. *Scientia Chromatographica* 2013; 5(3):181-189

### Hollow fibre liquid-phase microextraction (HF-LPME) - Related applications

#### Principle of a LPME-chip



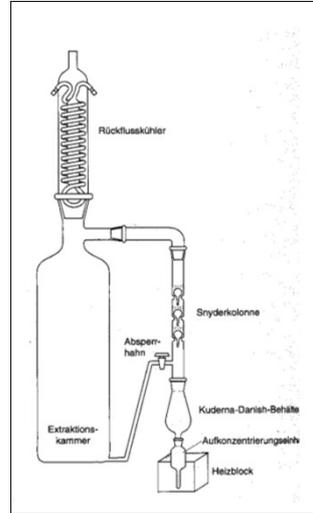
#### Thin Liquid Membrane Extraction (TLME)



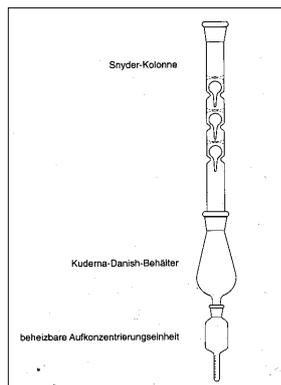
- porous Teflon membrane (bottom) is loaded with 1.5  $\mu\text{L}$  hexadecane (SLM)
- sample is filled into extraction well
- target analytes are transferred into the SLM
- target analytes are measured by DESI-MS (backside of membrane – separation from sample matrix)

- Analog: Flüssig/Fest-Extraktion (Soxhlet-Extraktion)

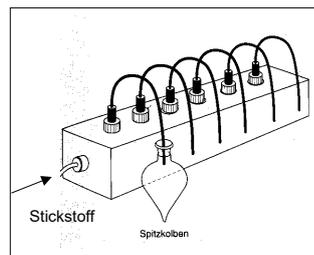
**Abb.** Apparatur zur kontinuierlichen Flüssig/Flüssig-Extraktion



**Exkurs: Aufkonzentrierung - Einengen der Extraktionslösungen**  
(Kuderna-Danish-Apparatur und Einblasvorrichtung)



**Abb.** Kuderna-Danish-Apparatur

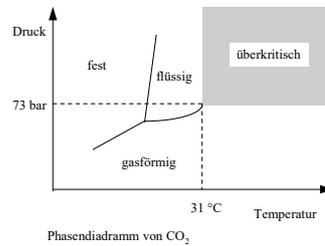


**Abb.** Einblasvorrichtung

- Vermeidung von Analytverlusten beim Einengen mit Stickstoff z.T. durch Zugabe geringer Mengen von schwerflüchtigen Flüssigkeiten ("keeper") (z.B. Phtalsäureester)

**Extraktion mit überkritischen Fluiden (SFE, supercritical fluid extraction)**

- Alternativmethode insbesondere zur Soxhlet-Extraktion (aber auch Extraktion von Flüssigkeiten)
- überkritische Fluide sind verdichtete Phasen jenseits ihrer kritischen Temperatur und ihres kritischen Drucks
- Ihre Eigenschaften liegen zwischen denen von Flüssigkeiten und Gasen (siehe Tabelle unten)

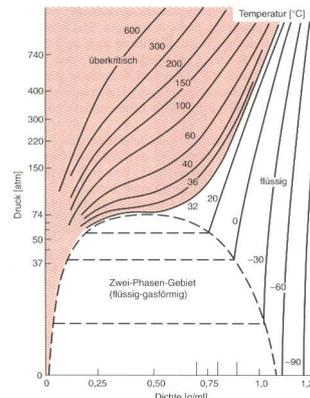


	Gasförmig	Überkritisch	Flüssig
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1 · 10 <sup>-3</sup>	3 · 10 <sup>-1</sup>	1 · 10 <sup>0</sup>
Viskosität [g/cm s]	1 · 10 <sup>-4</sup>	5 · 10 <sup>-4</sup>	1 · 10 <sup>-2</sup>
Diffusionskoeffizient [cm <sup>2</sup> /s]	1 · 10 <sup>-1</sup>	1 · 10 <sup>-4</sup>	5 · 10 <sup>-6</sup>

**Tab.** Typische Kenndaten von Gasen, überkritischen Fluiden und Flüssigkeiten



- wichtige Größen für Extraktionen: *Viskosität* (Durchdringung der Probenmatrix), *Diffusionskoeffizient* (Zeit der Extraktion), *Lösevermögen* (ähnlich flüssiger Lösungsmittel, aber in der Rückstandsanalytik weniger wichtig als bei technischen Prozessen)
- Lösevermögen nimmt mit steigender Dichte zu, wobei letztere eine starke Abhängigkeit von den Parametern Druck und Temperatur hat (siehe Abb. unten)



**Abb.** Druck/Dichte-Diagramm von Kohlendioxid

Substanz	kritische Temperatur [°C]	kritischer Druck [MPa]
Xe	16.6	5.83
CHF <sub>3</sub>	25.9	4.83
CClF <sub>3</sub>	28.8	3.92
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>31.1</b>	<b>7.37</b>
N <sub>2</sub> O	36.4	7.24
NH <sub>3</sub>	132.2	11.27
CH <sub>3</sub> OH	239.4	8.09
H <sub>2</sub> O	374.1	22.04

Tab. Kritische Daten ausgewählter Substanzen

- CO<sub>2</sub> - ist das am häufigsten verwendete überkritische Fluid (relativ niedrige kritische Temperatur (Extraktion thermolabiler Substanzen (Steroide)), chemisch inert, geringe Toxizität, hohe Reinheit, niedrige Kosten)
- durch Druck- und Temperatursteuerung kann das Lösungsvermögen beeinflusst werden: niedriger Druck: begünstigt Extraktion unpolarer Analyten, höherer Druck ⇒ höheres Lösungsvermögen auch für polare Substanzen (aber niedrigerer Diff.-Koeff. (Zeit))

- geringe Polarität von CO<sub>2</sub> (relative geringe Löslichkeit von polaren Analyten) kann durch Zugabe von Modifikatoren (*Modifiern*) (Methanol, Dichlormethan) verbessert werden. Durch Modifikatoren wird nicht nur die Löslichkeit der Analyten verbessert, sondern diese treten auch mit den Adsorptionsstellen der Matrix in Wechselwirkung (Verdrängung der Analyten)
- auch die Zugabe von derivatisierenden Modifiern ist möglich (z.B. Silylierung)

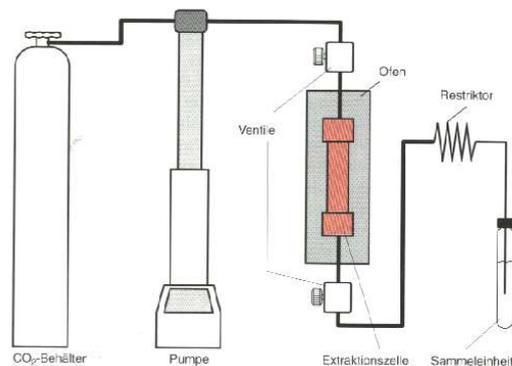


Abb. Schematischer Aufbau eines SFE-Systems

- da  $\text{CO}_2$  unter Normalbedingungen gasförmig ist  $\Rightarrow$  Entspannung des Fluids nach der Extraktion führt zur Aufkonzentrierung
- Restriktoren (Quarzkapillaren, Nadelventile) sind üblicherweise beheizt (Joule-Thompson-Effekt)

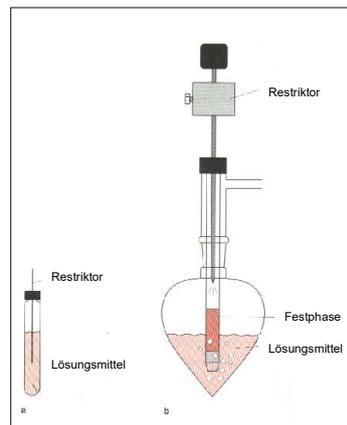


Abb. Extraktionszelle für die SFE

Abb. Auffangvorrichtungen für SF-Extraktionen  
(a) Lösungsmittel  
(b) kombinierte Fest/Flüssig Sammelvorrichtung

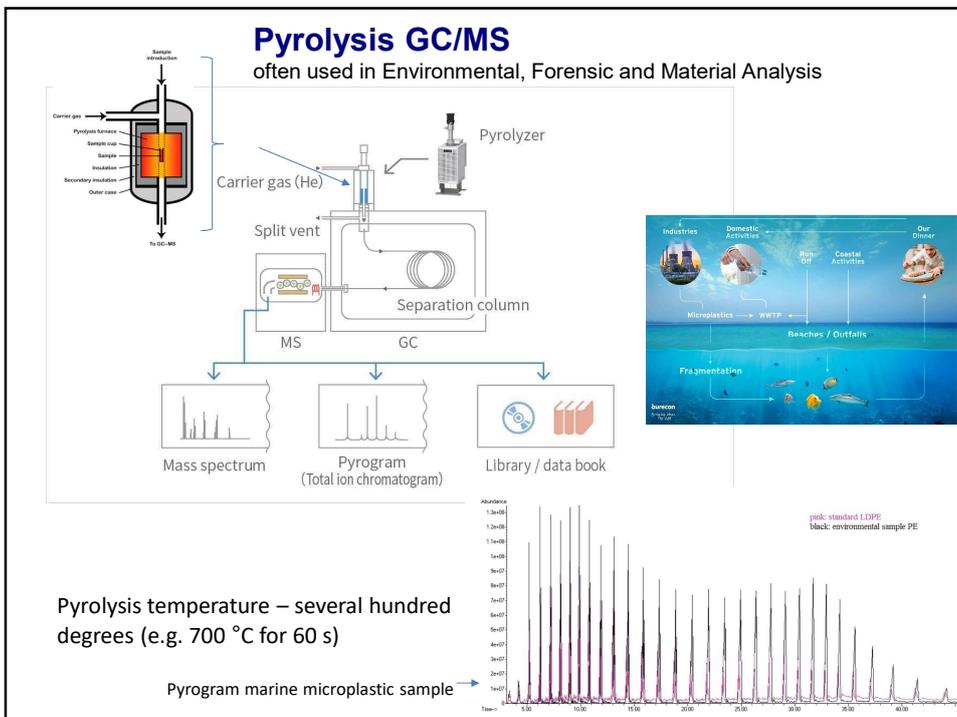
**Vorteile:** hohe Extraktionseffizienz, vergleichsweise schnelle Extraktionsmethode

**Nachteile:** vergleichsweise hohe Kosten (apparativ aufwendig) zeitaufwendige Ausarbeitung der Analysenprozedur (z.B. Auswahl von Modifiern)



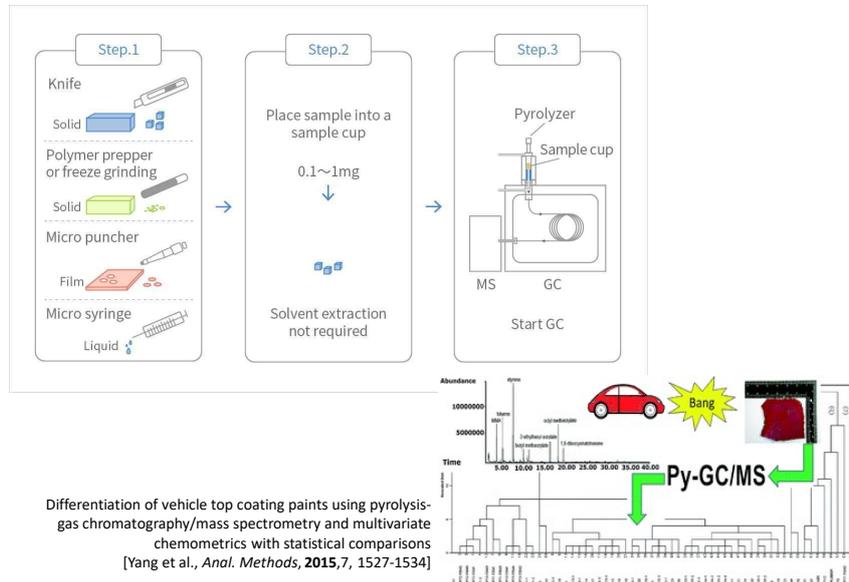
**Beispiele für den Einsatz von SFE**

- Nitroaromaten in Böden (militärische Altlasten)
- Dioxin-Analytik (Flugaschen, biologische Proben, Böden, Sedimenten)
- Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) in luftgetragenen Partikeln
- Polychlorierte Biphenyle (PCBs) in Nahrungsmitteln
- Steroide (Cholesterin, Testosteron) aus biologischen Proben
- Drogennachweis in Haaren



## Pyrolysis GC/MS

often used in Environmental, Forensic and Material Analysis



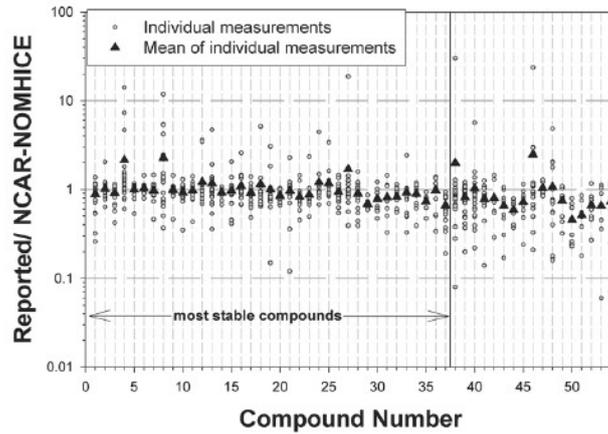
## Kohlenwasserstoffe – Analytik - QA/QC (Quality Assurance, Quality Control)

### Intercomparisons

- Lots of different systems available
- All should give the same results but don't
- Intercomparisons Apel et al. 2003 and Plass-Dülmer et al., 2006
- Differences between certified reference and individual systems were up to a factor of 30 (3000%)
- Quality Control and Quality Assurance is the most important task in instrument development

## Kohlenwasserstoffe – Analytik - QA/QC (Quality Assurance, Quality Control)

### Intercomparisons



Apel et al., 2003

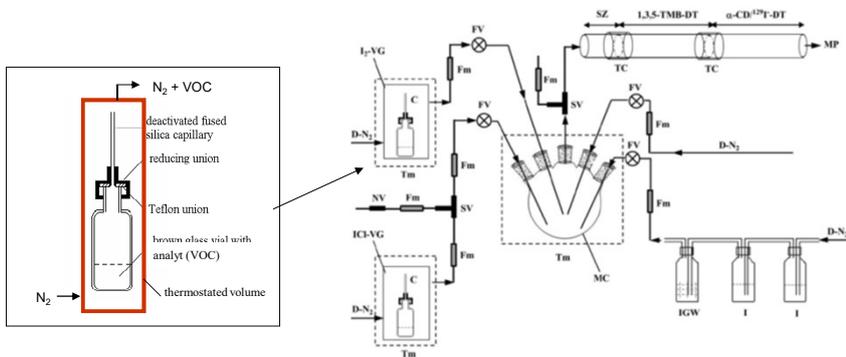
## Kohlenwasserstoffe – Analytik - QA/QC (Quality Assurance, Quality Control)

### Calibration

- Measuring the instrumental response of an instrument to a given concentration
- Frequent test of instrumental background (analysis of zero-air samples)
- Correct peak identification
- Complete transfer of analytes into detector

## Kohlenwasserstoffe – Analytik - Kalibration

Gravimetric calibration of diffusion tubes used for the preparation of gas standards (Huang 2009)



Testgasausstoß pro Zeit (z.B. in ng/min):

- ~ Kapillardurchmesser
- ~ Länge der Kapillare
- ~ Temperatur (Dampfdruck)
- ~ Analyt (Diffusionskoeffizient, Dampfdruck)

gegebenfalls Verdünnungsschritt nach Testgasgenerator

## Kohlenwasserstoffe – Analytik - Kalibration

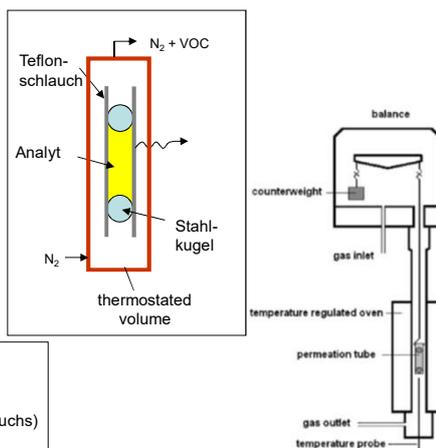
Gravimetric calibration of permeation tubes used for the preparation of gas standards for air pollution analysis (Tumbioli 2005)

Table 1 Characteristics of the permeation tubes

Filling compound	Teflon tubes			Ball-plugs o.d./mm	Initial weight of the filled tube/g
	i.d./mm	o.d./mm	Length/mm		
Benzene	1.6	3.2	20.0	2.2	0.3464
Toluene	1.6	3.2	30.0	2.2	0.5211
Ethylbenzene	4.8	6.4	30.0	5.0	2.4233
<i>o</i> -Xylene	4.8	6.4	40.0	5.0	2.8600
<i>m</i> -Xylene	4.8	6.4	40.0	5.0	2.8182

Table 3 Permeation rates at different temperatures (31 °C, 41 °C and 51 °C) and their corresponding 95% confidence intervals ( $v = \infty$ ,  $t = 1.645$ ), for a one year aged toluene tube

Temperature	Permeation rate/ng min <sup>-1</sup>
31 °C	71.50 ± 0.03
41 °C	130.43 ± 0.01
51 °C	276.22 ± 0.03



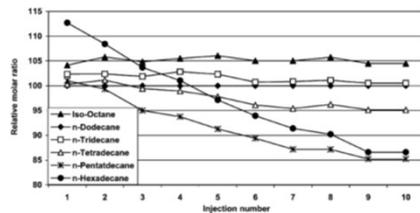
Testgasausstoß pro Zeit (z.B. in ng/min):

- ~ Fläche (exponierte Schlauchoberfläche)
- ~ Dicke der Permeationsmembran (Dicke des Schlauchs)
- ~ Temperatur
- ~ Analyt (Diffusionskoeffizient, Löslichkeit)

Fig. 1 Scheme of the thermobalance used for the weight-loss monitoring of permeation tubes.

## Kohlenwasserstoffe – Analytik - Kalibration

- Gas cylinders with known concentrations of the analytes (one-step microgravimetric method, adding pressurized N<sub>2</sub>)  
even with such a simple technique reliable results are difficult to get:
  - analyte stability (unsaturated-, oxidized- or low volatile-compounds)
  - sample handling e.g. discrimination of sample composition (e.g. Helmig, Anal. Chem. 2004)



**Figure 4.** Discrimination of heavier n-alkanes (normalized to n-dodecane) using a gas regulator. Ten consecutive injections were made at 30-min intervals while the regulator and transfer lines were continuously purged with the standard at ~20 mL min<sup>-1</sup>. This experiment was performed on day 145 after the standard preparation.

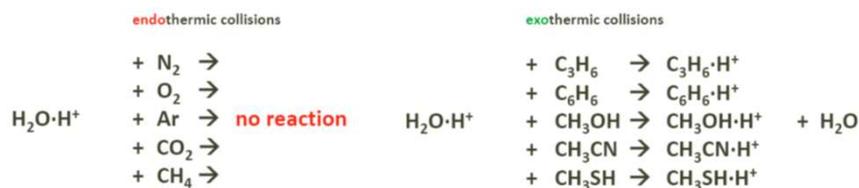
- Compressed ambient air sample (certified) as reference gas
  - representative composition
  - same restrictions as the method above (e.g. stability etc.)

## Kohlenwasserstoffe - Analytik – PTR-MS

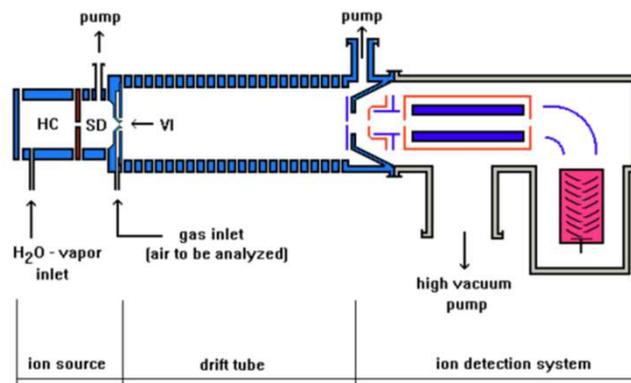
### Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry

(→ Skript Org. Spurenanalytik)

- PTR-MS VOC are protonated via H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ions
- H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + R → H<sub>2</sub>O + RH<sup>+</sup>
- H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> is generated by protonating H<sub>2</sub>O at a hollow cathode
- Sample is introduced and transferred through a drift tube to allow enough time for above reaction
- Detection is only possible for compounds with higher proton affinity than water



### Kohlenwasserstoffe - Analytik – PTR-MS



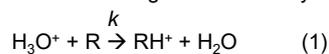
**Figure 1.** Schematic representation of the PTR-MS system. HC, hollow cathode; SD, source drift region; VI, Ventury-type inlet. (Hansel et al. 1999)

### Kohlenwasserstoffe – Analytik – PTR-MS

#### Detection of organic reactants R

e.g. benzene  $PA = 7,78$  eV, acetonitrile  $PA = 8,16$  eV, acetone  $PA = 8,42$  eV  
isoprene  $PA = 8,63$  eV

having low volume mixing ratios in air rely on exothermic proton transfer reactions:



At the end of the reaction section the density of product ions  $[\text{RH}^+]$  is given by:

$$[\text{RH}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 (1 - e^{-k[\text{R}]t}) \sim [\text{H}_3\text{O}^+]_0 [\text{R}]kt \quad \text{oder} \quad [\text{R}] \sim [\text{RH}^+]/[\text{H}_3\text{O}^+]_0 \cdot 1/kt$$

The ion detection system measures count rates  $i(\text{H}_3\text{O}^+)$  and  $i(\text{RH}^+)$ , which are proportional to the respective densities of these ions. Under typical operation conditions (reaction time,  $t = 0,1$  ms, reaction pressure,  $p = 2$  mbar, count rates,  $i(\text{H}_3\text{O}^+) = 3 \cdot 10^6$  s<sup>-1</sup> and a reaction rate constant,  $k = 3 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>), the smallest detectable mixing ratio of organic compounds is about 10 pptv (Hansel et al. 1999).

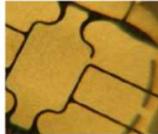
## Kohlenwasserstoffe – Analytik – PTR-MS

Problems in the quantification can arise when the humidity changes, since humidity can influence the formation of water clusters  $(H_3O^+)H_2O_n$  (larger clusters at higher humidities), which have a different proton affinity => some compounds can be ionized with  $H_3O^+$  but not with  $(H_3O^+)H_2O_n$ .

Applications:

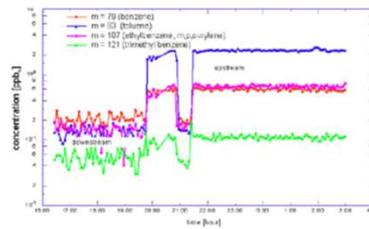
### VOC monitoring in clean rooms

- Airborne molecular contamination
- Semiconductor industry



Picture: PhotoScribe

- Hazing of wafers, optics
- Filter-system lifetime
- Process analysis
- Straightforward and sensitive online monitoring with PTR-MS



## Kohlenwasserstoffe – Analytik – PTR-MS

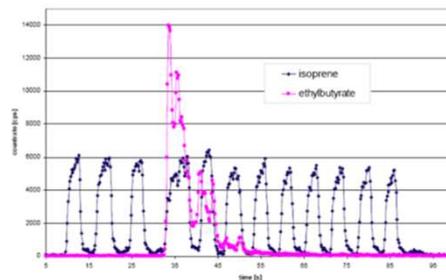
Applications:

### Food and flavor science

- Nose space air breath by breath analysis,
- Swallowing of strawberry flavored drink



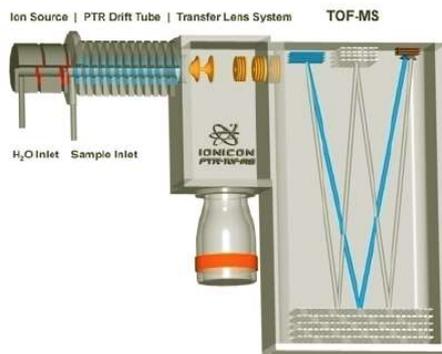
High time resolution



## Kohlenwasserstoffe - Analytik - PTR – TOF - MS

### Advantages

- full mass spectra acquisition with high time resolution
- isobaric species can be distinguished due to the high resolution (5000-7000)
- almost no instrumental mass range limitation
- linearity range over several orders of magnitude



### Disadvantages

- relatively expensive
- experts are needed for operation

## Kohlenwasserstoffe – Analytik – spezielle Methoden I

### The Comparative Reactivity Method (Sinha et al. 2008)

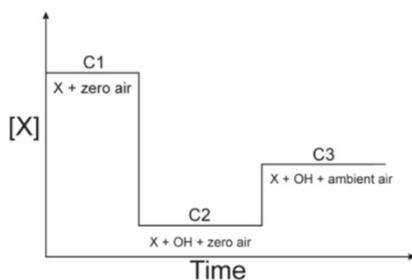


Fig. 1. Schematic illustrating concept of the Comparative Reactivity Method.

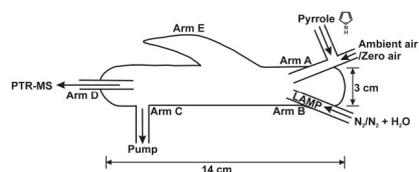


Fig. 2. Schematic of the glass reactor used in the Mainz CRM instrument.

- A reactive molecule (X), is introduced into a glass reactor and its concentration C1 is monitored with a PTR-MS, in the air exiting the reactor.
- After some time when C1 is well determined, synthetically generated OH radicals ( $\text{OH} \ll \text{X}$ ) are introduced into the reactor at a constant rate to react with X. This causes C1 to decrease to C2, as X reacts with the OH radicals.
- Next, an air sample containing reactive species is introduced into the glass reactor. The various species present in ambient air then compete with X for the available OH radicals, so that the concentration of X in the air exiting the reactor increases to C3.
- Comparing the amount of X exiting the reactor without (C2) and with the ambient air (C3) allows the introduced air sample's OH reactivity to be determined in a quantitative manner, provided the system is suitably calibrated.

## Kohlenwasserstoffe – Analytik - spezielle Methoden I

The Comparative Reactivity Method (Sinha et al. 2008)

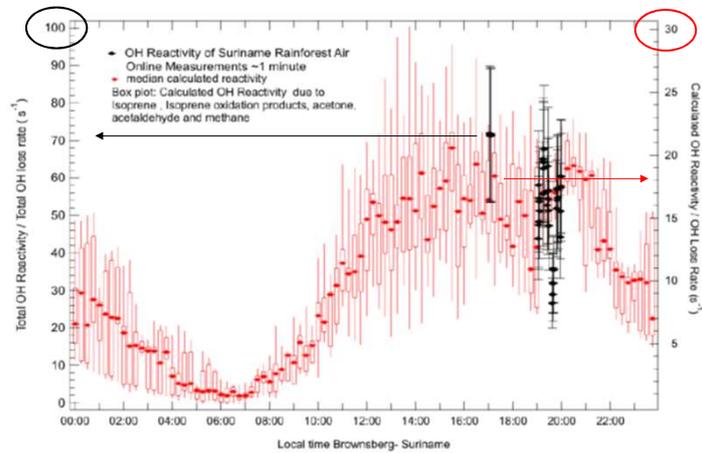


Fig. 11. Total OH reactivity measurements (black markers) of rainforest air in Brownsberg, Suriname along with diel median profile of calculated OH reactivity (red markers) due to isoprene, mrv, methacrolein, acetone and acetaldehyde, obtained during the dry season in October 2005.

## Kohlenwasserstoffe – Analytik - spezielle Methoden II

Secondary Electrospray Ionization-MS (SESI-MS) zur on-line Analyse organischer Verbindungen

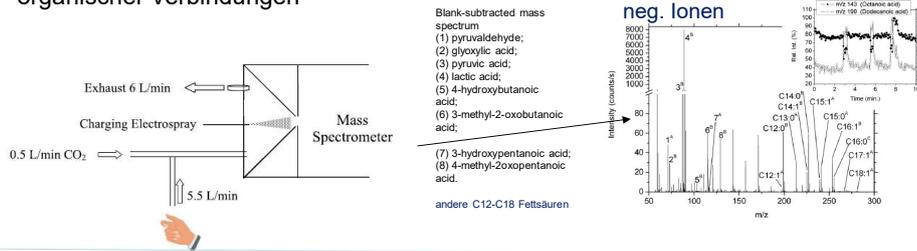


Abb. Aufbau einer einfachen SESI-Quelle (hier zur Untersuchung von der Abgabe flüchtigen Verbindungen der Haut (oben) oder in Atemluft (unten))

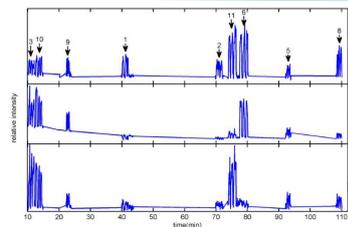
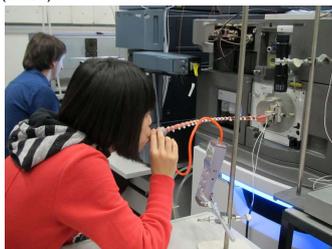


Figure 1. Real-time analysis allows for the rapid breathprinting of subjects. During the 1.5 hours experiment shown above, nine subjects breathed into the mass spectrometer. The subject's subject codes are indicated at the top of each of the three replicate measurements in the top trace. The three traces correspond to the on-line analysis as a function of time for m/z 59, 151 and 207. Each subject is identified in replicate, which is illustrated by the three steps of the signal above the background per subject. This snapshot already illustrates the high inter-subject breathprint variability.

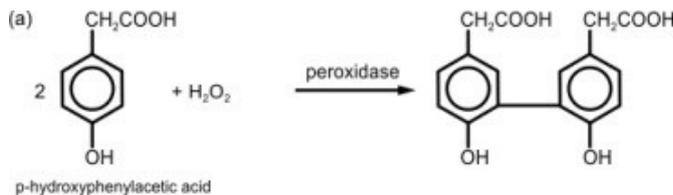
Spektrum an chemischen Substanzen in der Atemluft eines Menschen ändert sich zwar im Tagesverlauf - dennoch beobachtet man eine individuelle Grundsignatur - einen „Atemabdruck“  
 => personalisierte Medizin

## Kohlenwasserstoffe – Analytik - spezielle Methoden III

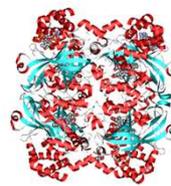
### Methoden zur Bestimmung von (organischen) Peroxiden I

Grundlage:

Nutzung der katalytischen Wirkung des Enzyms Peroxidase (oft Meerrettichperoxidase – abgekürzt HRP engl. Horseradish-Peroxidase) auf die oxidative Kopplung insbesondere von Phenolen, gute Nachweisgrenzen (ppt-Bereich) lassen sich durch Verwendung von p-Hydroxyphenyllessigsäure als Edukt erzielen - Bildung der fluoreszierenden 2,2'-Dihydroxybiphenyl-5,5'-diessigsäure aus dem nicht fluoreszierenden Edukt ausgenutzt.



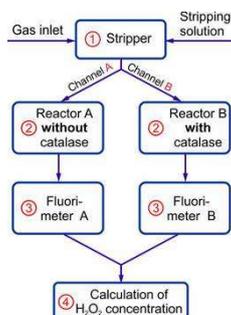
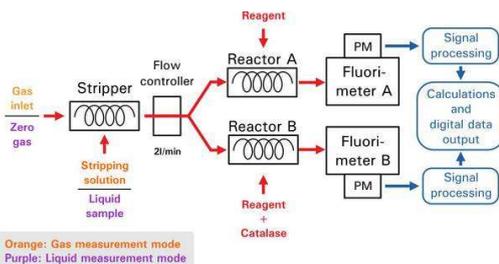
Katalase ist ein Enzym, das Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff und Wasser umsetzt



Bändermodell der menschlichen Katalase

## Kohlenwasserstoffe – Analytik - spezielle Methoden III

### Methoden zur Bestimmung von (organischen) Peroxiden II



- ① **Stripper:** Highly efficient dissolving of vaporous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in stripping solution. The aqueous solution is then separated into two channels.
- ② **Reactor:** Here the reaction between all peroxides and p-hydroxyphenylacetic acid takes place. In channel B the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is destroyed by catalase.
- ③ **Fluorimeter:** The concentration of the peroxides are measured fluorimetrically for both channels.
- ④ **Calculation:** The absolute concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is calculated as the difference of channel A (all peroxides) and channel B (all peroxides without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

## Kohlenwasserstoffe – Analytik - spezielle Methoden III

### Methoden zur Bestimmung von (organischen) Peroxiden III

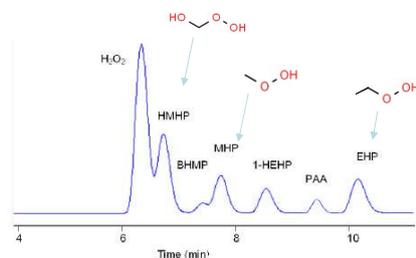


Fig. 1. HPLC chromatogram of a mixture of hydroperoxides showing separation and retention times.

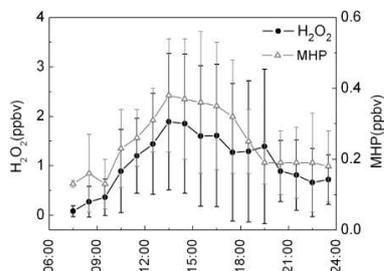


Fig. 3. Hourly averaged diurnal cycle for  $\text{H}_2\text{O}_2$  (black circle) and MHP (gray triangle) at Backgarden from 19 to 30 July 2006 where vertical bars show the standard deviation.

Bestimmung einzelner organischer Peroxide durch HPLC:  
*Trennung mit Nachsäulenderivatisierung und Fluoreszenzdetektion*

z.B. mobile Phase: Phosphorsäure, stationäre Phase: C18-Säule, (eventuell gekühlt (thermische Stabilität)  
 Nachsäulenderivatisierung bei z.B. 42 °C (Enzyme), Anregungswellenlänge 315 nm, Emission bei 400nm

Hua et al. 2008, Atmos. Chem. Phys.

## Halogene in der Atmosphäre

[von Glasow and Crutzen, 2007]

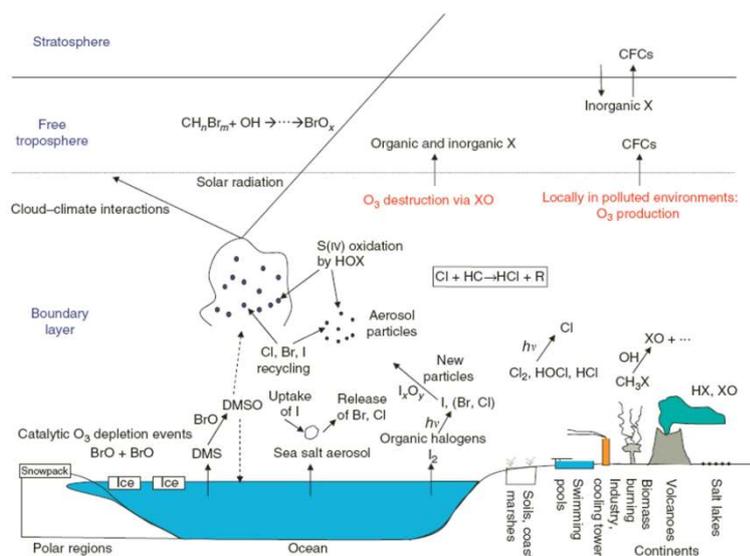


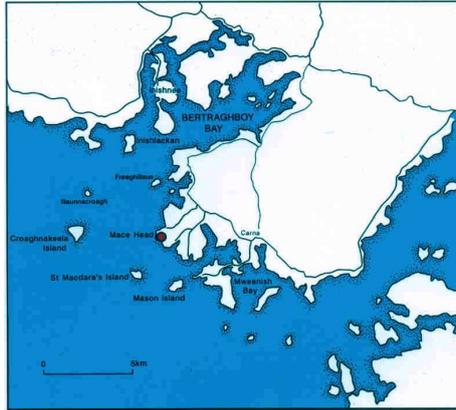
Figure 1 Schematic depiction of the most important halogen-related processes in the troposphere.

## Halogene in der Atmosphäre – eine Fallstudie

Quantification of Aerosol Nucleation in the European Boundary Layer

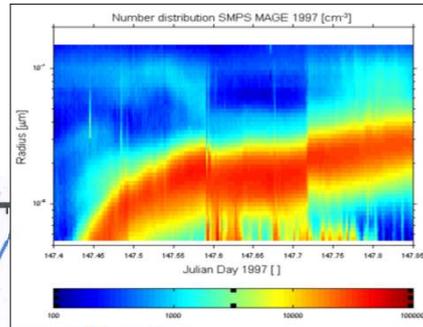
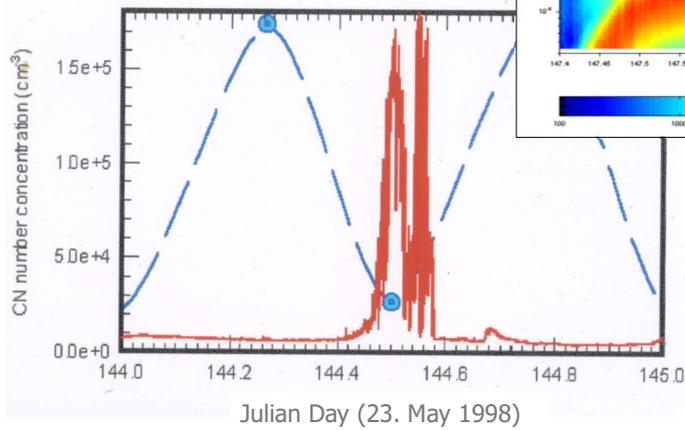
QUEST / BIOFLUX / NAMBLEX

### Research station *Mace Head*

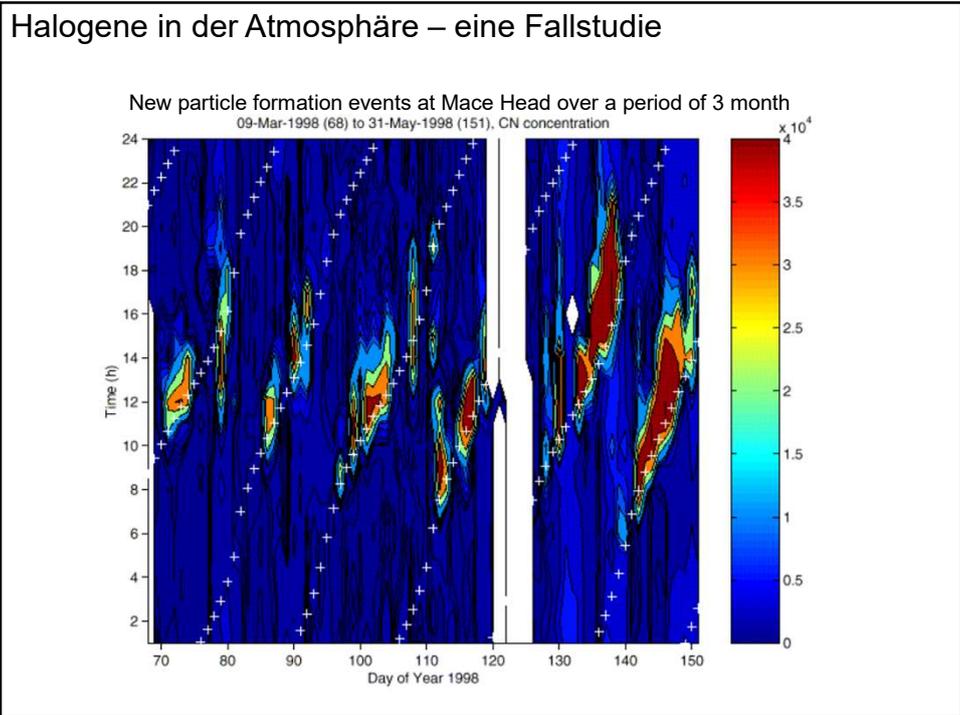


## Halogene in der Atmosphäre – eine Fallstudie

### New particle formation events at *Mace Head*



secondary aerosol formation



### Halogene in der Atmosphäre – eine Fallstudie

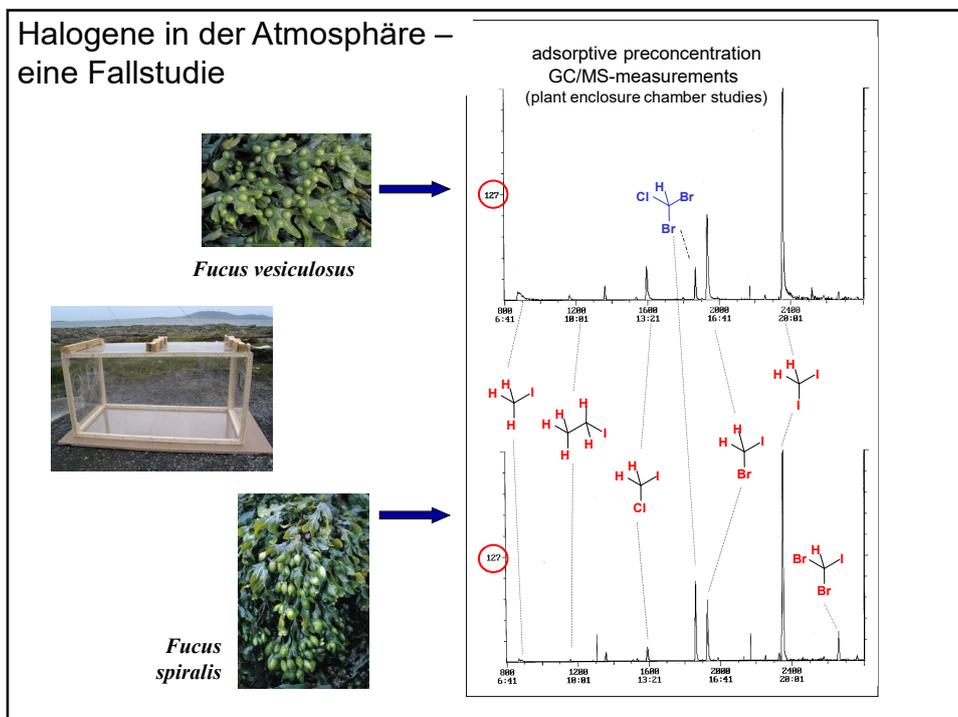
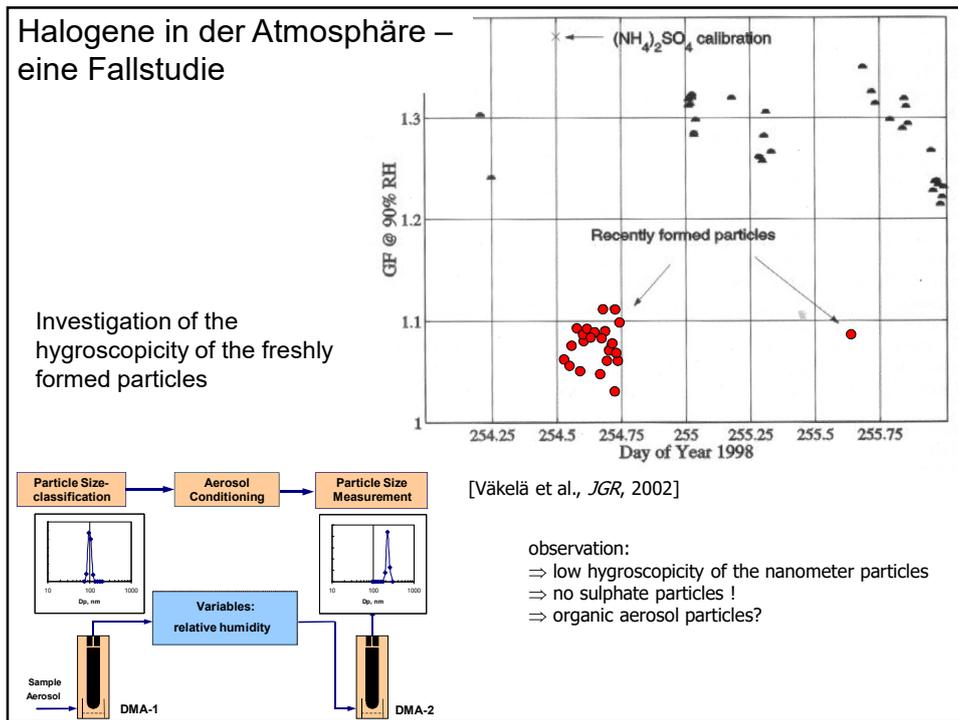
**Formation of nanometer particles**  
⇒ secondary aerosol formation

**Events during low tide and daylight**  
⇒ release of precursors from shore biota ?  
(light induced emission or photochemistry)



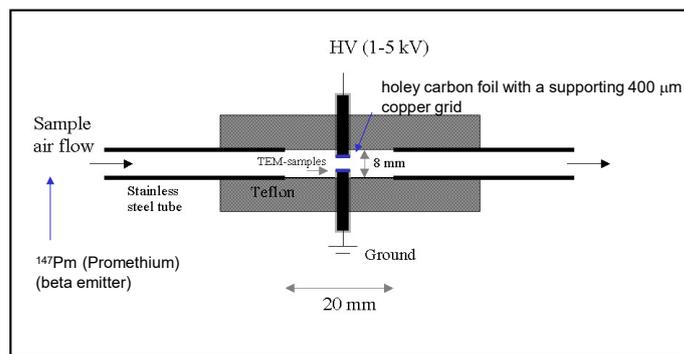

**What are the precursors ?**

Dimethylsulphide ⇒ chemistry too slow  
Organic precursors ⇒ ???  
(e.g. sesquiterpenes ???)



## Halogene in der Atmosphäre – eine Fallstudie

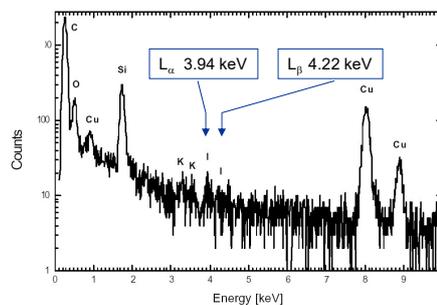
### Sampling of nanometer particles (electrostatic precipitation (based on Cheng et al. 1981))



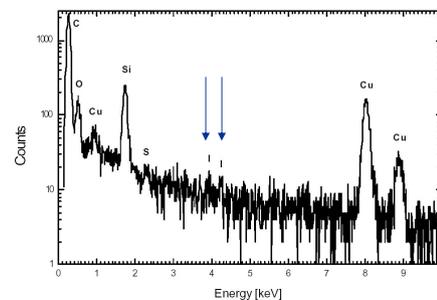
## Halogene in der Atmosphäre – eine Fallstudie

### EDX spectra of ultrafine particles (sampled during the nucleation events at Mace Head)

ca. 10 nm particles with signals from iodine and potassium

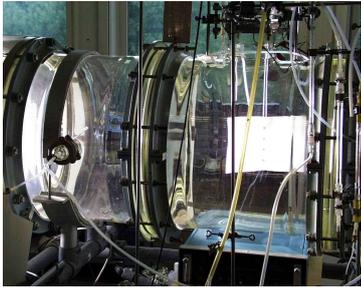


ca. 7-8 nm particles with signals from iodine and sulphur



[Mäkelä et al., JGR, 2001]

### Halogene in der Atmosphäre – eine Fallstudie

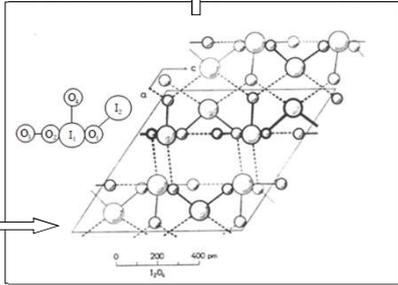


Laboratory experiments of the particle formation potential of iodomethanes and of the chemical composition of the particles formed

$\text{CH}_2\text{I}_2 + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{CH}_2\text{I}$   
 $\text{I} + \text{O}_3 \rightarrow \text{IO} + \text{O}_2$   
 $\text{IO} + \text{IO} \rightarrow \text{OIO} + \text{I}$   
 $\text{OIO} + \text{OIO} \rightarrow \text{I}_2\text{O}_4 \text{ (oder } [\text{IO}]^+[\text{IO}_3]^-)$   
 $\text{I}_2\text{O}_4 + n \text{ OIO} \rightarrow [-\text{I}-\text{O}-\text{IO}_2-\text{O}-]_{1+n/2}$

lod-komplett => movie

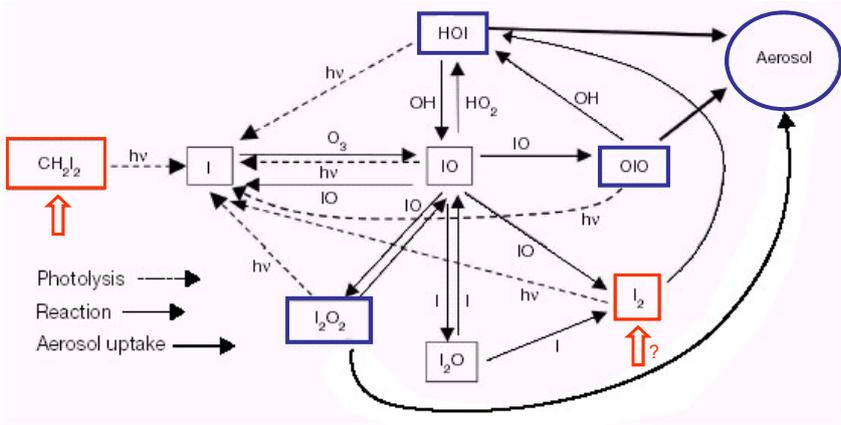
=> high melting point  
 (low vapour pressure)  
 => low solubility



[Hoffmann et al., *GRL*, 2001]

### Halogene in der Atmosphäre – eine Fallstudie

Iodine chemistry in coastal areas



[O'Dowd et al., *Nature*, 2002]