

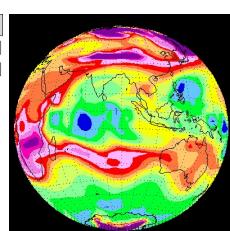
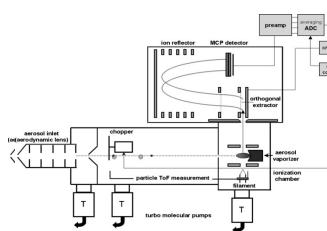
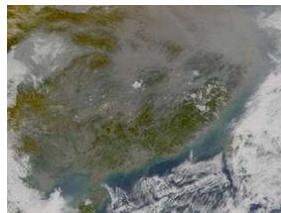
Umweltanalytik (*Environmental Analytical Chemistry*)

SoSe 2022

Schwerpunkt 1 „Angewandte Analytische Chemie“
(WiSe = Organische Spurenanalytik (Organic Trace Analysis))

Thorsten Hoffmann

*Department of Chemistry
Johannes Gutenberg-University Mainz*



Umweltanalytik (*Environmental Analytical Chemistry*)

Umweltchemie

Die Atmosphäre.....	4
Aufbau und Zusammensetzung.....	5
Treibhauseffekt und Klimawandel.....	10
Luftqualitätsprobleme - der London Smog.....	20
Luftqualitätsprobleme - Los Angeles Smog.....	22
Kohlenwasserstoffe in der Erdatmosphäre.....	28
Atmosphärenchemische Transportmodelle.....	40

Die Hydrosphäre.....	59
----------------------	----

Halogene i.d. Atmosphäre.....	88
Halogene – eine Fallstudie.....	92

Die atmosphärische Partikelphase	97
Größenverteilung	112
Effekte I (Strahlungseffekte)	117
Aerosole & Geoengineering	118
Effekte II (gesundheitliche Effekte)	119

Analytische Methoden

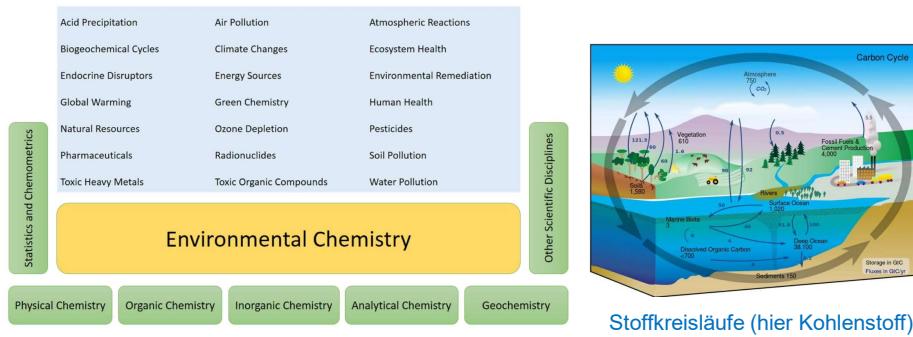
Ozon	25
Gasförmige organische Analyten (VOCs)	44
Atommessionsdetektor	45
Probenahme gasförmiger VOCs	46
ohne Anreicherung Whole – air sampling	
mit Anreicherung.....	50
Adsorptionsröhrenchen Needle-Traps Passivsammler	

Analytische Methoden (Forts.)

Organische Analyten in der flüssigen und festen Phase.....	60
Headspace-Techniken	60
Festphasenextraktion (SPE)	65
Disposable Pipette Extraction (DPX)	67
Festphasen-Mikroextraktion (SPME)	69
Stir Bar Sorptive Extraction („twister“)	70
Flüssig/Flüssig- und Flüssig/Fest-Extraktion	71
Hollow fibre liquid-phase microextraction	72
Extraktion mit überkritischen Fluiden (SFE)	74
Pyrolysis GC/MS	78
QA/QC	79
Intercomparisons	
Kalibration	
Aerosol Analytical Chemistry	129
Off-line analysis	130
Sampling of aerosols	131
NMR spectroscopy	141
Hyphenated techniques	142
High resolution mass spectrometry	145
Direct analysis by desorption/ionization	148
On-line analysis	149
Thermal desorption aerosol MS (AMS)	150
Laser desorption single particle MS. ATOFMS)	154

Umweltanalytik (*Environmental Analytical Chemistry*)

Themenbereiche bzw. analytische Herausforderungen in der Umweltanalytik:



Stoffkreisläufe (hier Kohlenstoff)

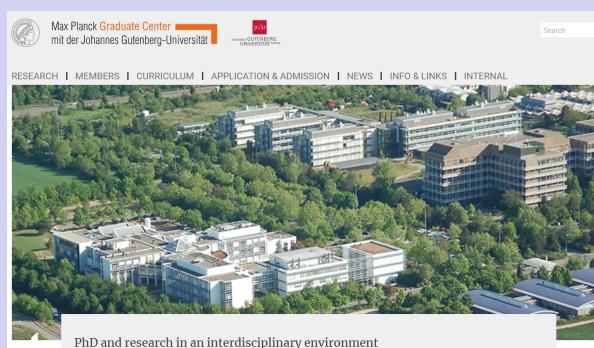
Untersuchungsmatrizes:

- Gasphase (Erdatmosphäre, Luft, Emissionen, gasförmige Einschlüsse,)
- Flüssigphase (meist wässrig) (Niederschlag, Trink-, Abwasser, Meere,)
- Festphase (Böden, biologische Materialien (Pflanzen, Pollen), Klimaarchive (Tropfsteine), ...)

Umweltanalytik (*Environmental Analytical Chemistry*)

Themenbereiche bzw. analytische Herausforderungen in Mainz:

das MPGC:



MPGC Focus Groups:



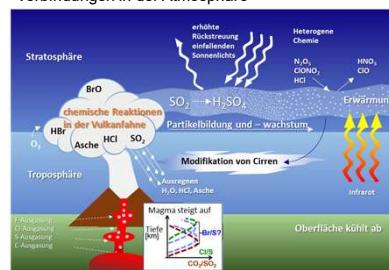
Umweltanalytik (*Environmental Analytical Chemistry*)

Themenbereiche bzw. analytische Herausforderungen in Mainz:



Entwicklung analytischer Methoden für die Vulkanforschung

Motivation: Vulkane und Klima / Schwefel- und Halogenverbindungen in der Atmosphäre

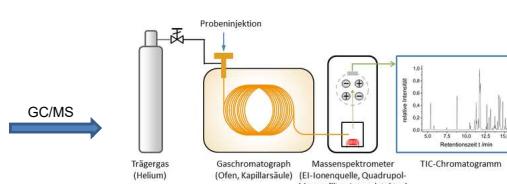
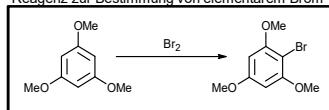


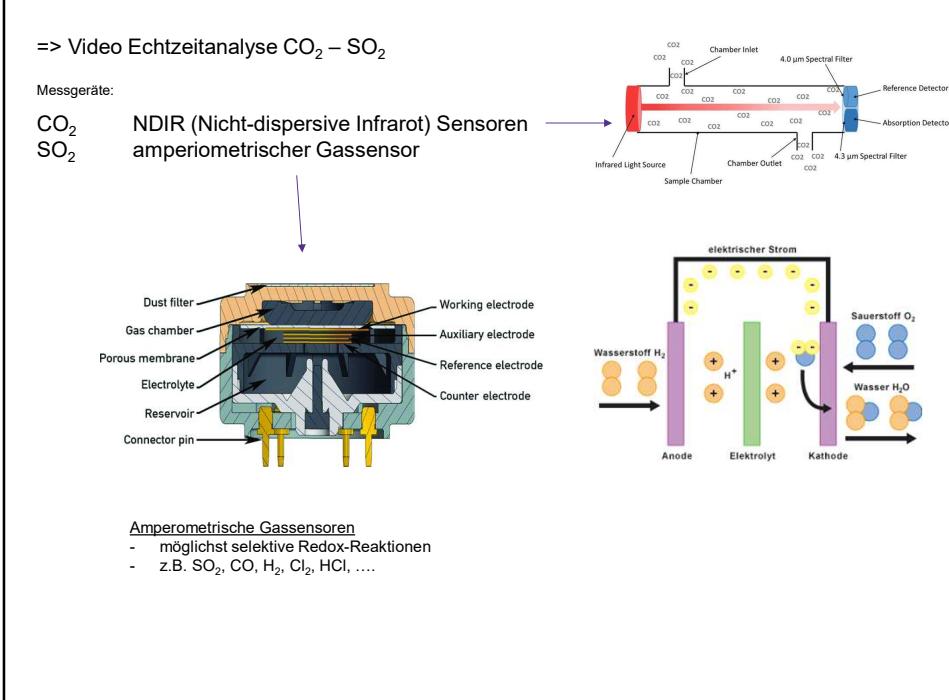
Herausforderung: Entwicklung geeigneter Systeme für die Probenahme von Schwefel- und Halogenverbindungen in Vulkanfahnen



Analytik: Probenahme mit selektiven Reagenzien

Reagenz zur Bestimmung von elementarem Brom





Teil 1 – Die atmosphärische Gasphase

- Forschungsgebiet des AK Hoffmann
 - Komponenten i.d. Gasphase (Teil 1) und Partikelphase (Teil 2)
 - organische und anorganische Analyten



Einführung in die Chemie und Physik der Atmosphäre

Aufbau der Atmosphäre

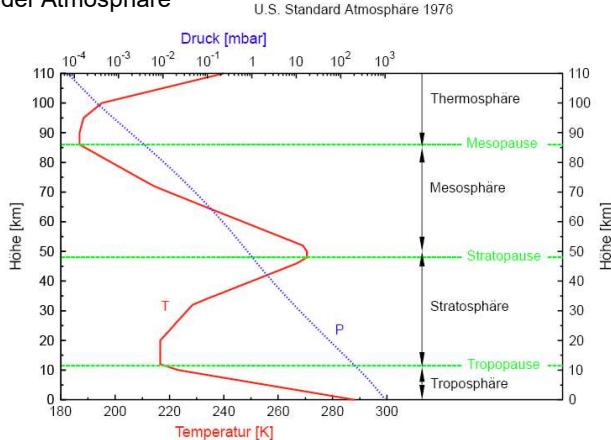


Abbildung 1-1: Aufbau der Atmosphäre. Auf der linken Seite ist der Verlauf von Temperatur (rot durchgezogene Linie) und Druck (blau gepunktete Linie) als Funktion der Höhe für die U.S. Standard Atmosphäre von 1976 aufgetragen. Letztere wird als einheitliche Referenz in vielen Atmosphärenmodellen eingesetzt. Auf der rechten Seite sind die einzelnen Stockwerke der Atmosphäre aufgetragen. Sie werden durch die sogenannten Pausen (grün gestrichelt) getrennt, die durch Minima bzw. Maxima im Temperaturverlauf definiert sind.



Tabelle 1.4: Die Stockwerke der Atmosphäre

Troposphäre	<ul style="list-style-type: none"> von Erdoberfläche bis ~8–18 km (abhängig von Jahreszeit und Breitengrad: Pol ~8 km, Äquator ~18 km) Temperaturabfall mit der Höhe (mit Abstand zur sonnengewärmten Erdoberfläche) sehr gute vertikale Durchmischung „Wetter“ Troposphäre wird noch unterteilt, siehe unten
Tropopause	<ul style="list-style-type: none"> Temperaturminimum
Stratosphäre	<ul style="list-style-type: none"> von Tropopause bis ~45–50 km Temperaturanstieg mit der Höhe (durch Absorption von UV-Strahlung in der Ozonschicht) geringe vertikale Durchmischung
Stratopause	<ul style="list-style-type: none"> Temperaturmaximum
Mesosphäre	<ul style="list-style-type: none"> von Stratopause bis ~80–90 km Temperaturabfall mit der Höhe
Mesopause	<ul style="list-style-type: none"> kältester Punkt in der Atmosphäre
Thermosphäre	<ul style="list-style-type: none"> oberhalb der Mesopause Temperaturanstieg mit der Höhe (durch Absorption kurzwelliger Strahlung durch N₂ und O₂)

Troposphäre und Stratosphäre stellen zusammen etwa 99.9 % der Gesamtmasse der Atmosphäre dar!

Tabelle 1.2: Zusammensetzung der Luft.

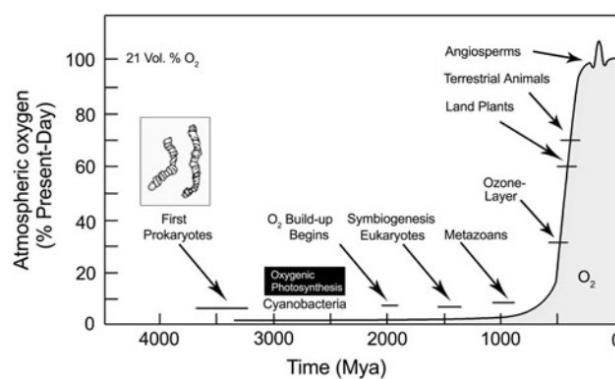
Gas	Molare Masse [g mol ⁻¹]	Mischungsverhältnis [†] [mol mol ⁻¹] [*]	Partialdruck bei 288.15 K und 1013.25 mbar [mbar]	Anzahl Moleküle [cm ⁻³]	Hauptquellen und Anmerkungen [†]		
Stickstoff	N ₂	28.013	0.78084	= 78.1 %	791.2	2.0 · 10 ¹⁹	Biologisch
Sauerstoff	O ₂	31.999	0.209476	= 20.9 %	212.3	5.3 · 10 ¹⁸	Biologisch
Argon	Ar	39.948	9.34 · 10 ⁻³	= 0.9 %	9.5	2.4 · 10 ¹⁷	Inert
Neon	Ne	20.179	1.818 · 10 ⁻⁵	= 18.2 ppm	1.8 · 10 ⁻²	4.6 · 10 ¹⁴	Inert
Krypton	Kr	83.800	1.1 · 10 ⁻⁶	= 1.1 ppm	1.1 · 10 ⁻³	2.8 · 10 ¹³	Inert
Xenon	Xe	131.300	9 · 10 ⁻⁸	= 90 ppb	9.1 · 10 ⁻⁵	2.3 · 10 ¹²	Inert
Helium	He	4.003	5.24 · 10 ⁻⁶	= 5.2 ppm	5.3 · 10 ⁻³	1.3 · 10 ¹⁴	Inert
Kohlendioxid	CO ₂	44.010	3.6 · 10 ⁻⁴	= 360 ppm	3.6 · 10 ⁻¹	9.2 · 10 ¹⁵	Anthropogen, Biogen
Methan	CH ₄	16.043	1.7 · 10 ⁻⁶	= 1.7 ppb	1.7 · 10 ⁻³	4.3 · 10 ¹³	Anthropogen, Biogen
Kohlenmonoxid	CO	28.010	5 · 10 ⁻⁸ – 2 · 10 ⁻⁷	= 50–200 ppb	5 · 10 ⁻⁵ – 2 · 10 ⁻⁴	1.3 · 10 ¹² – 5.1 · 10 ¹²	Anthropogen, Chemisch
Wasserstoff	H ₂	2.016	5.5 · 10 ⁻⁷	= 550 ppb	5.6 · 10 ⁻⁴	1.4 · 10 ¹³	Anthropogen, Biogen, Chemisch
Lachgas	N ₂ O	44.013	3.1 · 10 ⁻⁷	= 310 ppb	3.1 · 10 ⁻⁴	7.9 · 10 ¹²	Anthropogen, Biogen
Stickstoffmonoxid	NO	30.006	10 ⁻¹² – 10 ⁻⁸	= 1 ppt–10 ppb	10 ⁻⁹ – 10 ⁻⁵	2.6 · 10 ⁷ – 2.6 · 10 ¹¹	Anthropogen, Biogen, Chemisch
Stickstoffdioxid	NO ₂	46.006	10 ⁻¹² – 10 ⁻⁸	= 1 ppt–10 ppb	10 ⁻⁹ – 10 ⁻⁵	2.6 · 10 ⁷ – 2.6 · 10 ¹¹	Anthropogen, Biogen, Chemisch
Ozon (trop.)	O ₃	47.998	10 ⁻⁸ – 5 · 10 ⁻⁷	= 10–500 ppb	10 ⁻⁵ – 5 · 1 · 10 ⁻⁴	2.6 · 10 ¹¹ – 1.3 · 10 ¹³	Chemisch
(strat.)			5 · 10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁵	= 0.5–10 ppm	5.1 · 10 ⁻⁴ – 1 · 10 ⁻²	1.3 · 10 ¹³ – 2.6 · 10 ¹⁴	Chemisch
Ammoniak		17.031	10 ⁻¹¹ – 10 ⁻⁹	= 10 ppt–1ppb	10 ⁻⁸ – 10 ⁻⁶	2.6 · 10 ⁸ – 2.6 · 10 ¹⁰	Biogen
Wasserstoffperoxid	H ₂ O ₂	34.015	10 ⁻¹⁰ – 10 ⁻⁸	= 0.1–10 ppb	10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁵	2.6 · 10 ⁹ – 2.6 · 10 ¹¹	Chemisch
Formaldehyd	CH ₂ O	30.026	10 ⁻¹⁰ – 10 ⁻⁹	= 0.1–1 ppb	10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁶	2.6 · 10 ⁹ – 2.6 · 10 ¹⁰	Chemisch
Schwefeldioxid	SO ₂	64.065	10 ⁻¹¹ – 10 ⁻⁹	= 10 ppt–1ppb	10 ⁻⁸ – 10 ⁻⁶	2.6 · 10 ⁸ – 2.6 · 10 ¹⁰	Anthropogen, Chemisch, Vulkanisch
Wasser	H ₂ O	18.015	stark variabel				Wasserkreislauf
\sum Gase = Luft		$M_L = 28.964$	1.0	= 100 %	1013.25	$2.55 \cdot 10^{19}$	

M_L ist die molare Masse von Luft.

* bedeutet mol Gas pro mol Luft = Moleküle Gas pro Luftmoleküle = Partialdruck Gas pro Gesamtluftdruck.

[†] Quellen: Seinfeld und Pandis [1997]; Brasseur, Orlando, und Tyndall [1999]

Entwicklung des irdischen Sauerstoffs seit der Entstehung der Erde vor 4,5 Milliarden Jahren



Ursache der Sauerstoffzunahme: biogen durch Photosynthese

Problem: höhere organische Moleküle sowie Biomoleküle wie Aminosäuren und Proteine, wurden in der frühen Atmosphäre durch die energiereiche Sonnenstrahlung (keine Ozonschicht) photolyisiert. Daher entstanden erste Organismen wahrscheinlich im Wasser (photosynthetisierende Purpurbakterien – Schutz vor der kurzweligen Sonnenstrahlung durch Wasser). Erst nachdem die Erdatmosphäre genügend Sauerstoff angesammelt hatte und das Ozon als UV-Schutzfilter aufgebaut war, konnten sich terrestrische Pflanzen Ausbreiten.

Kutschera und Niklas (2013) Metabolic scaling theory in plant biology and the three oxygen paradox of aerobic life, *Theory Biosci.*, 132, 277–288, DOI 10.1007/s12064-013-0194-3

Atmosphärischer Transport

Temperaturinversion

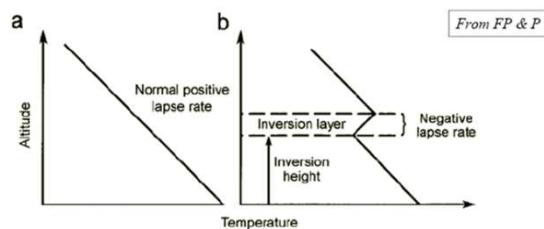


FIGURE 2.18 Variation of temperature with altitude within the troposphere: (a) normal lapse rate; (b) change in lapse rate from positive to negative, characteristic of a thermal inversion.

Atmosphärischer Transport

Temperaturinversion



Blick vom Lerchenberg (Mainz) in Richtung Frankfurt (20 Januar 2017; 12 Uhr)

Atmosphärischer Transport

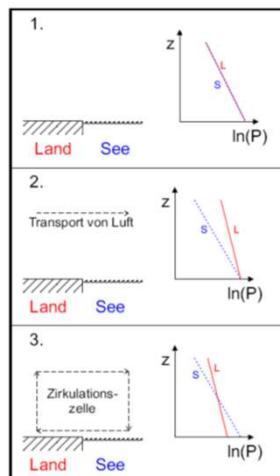


Abbildung 3-1: Entstehung einer lokalen Zirkulationszelle am Beispiel von Land- und Seewind.

1. Über Land und See herrschen die gleichen Bedingungen:

2. An einem sonnigen Tag heizt sich das Land schneller auf als das Meer.,,

Atmosphärischer Transport

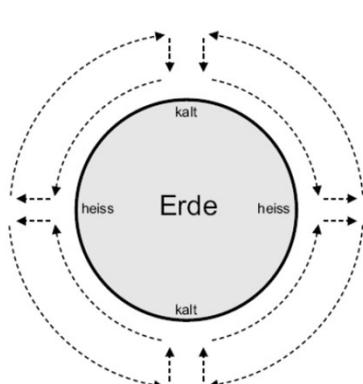


Abbildung 3-2: Modell der globalen Zirkulation nach Hadley. Nach diesem Modell bauen sich Zirkulationszellen wie im Falle des Land-/Seewinds aus, da die Pole kälter und die Tropen wärmer sind. Das Modell vermag das Aufsteigen von Luftmassen in den Tropen und damit das Auftreten der inner tropischen Konvergenzzone zu erklären.

Atmosphärischer Transport

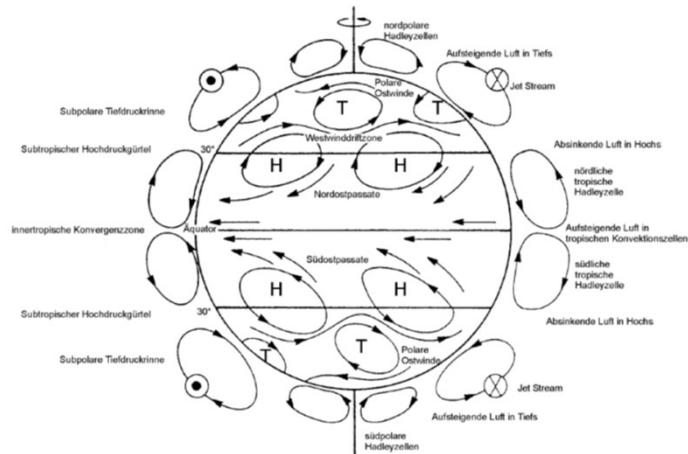


Abbildung 3-3: Tatsächlich beobachtete mittlere globale Zirkulation. Diese ist viel komplizierter als das einfache Modell von Hadley. Die tropische Zirkulationszelle reicht nicht bis zu den Polen sondern nur etwa bis jeweils zum 30° Breitengrad. Man erkennt den Aufbau mehrerer Zirkulationszellen sowie viele horizontale (nicht in Nord-Süd-Richtung verlaufende) Luftströmungen.

Atmosphärischer Transport und Chemie

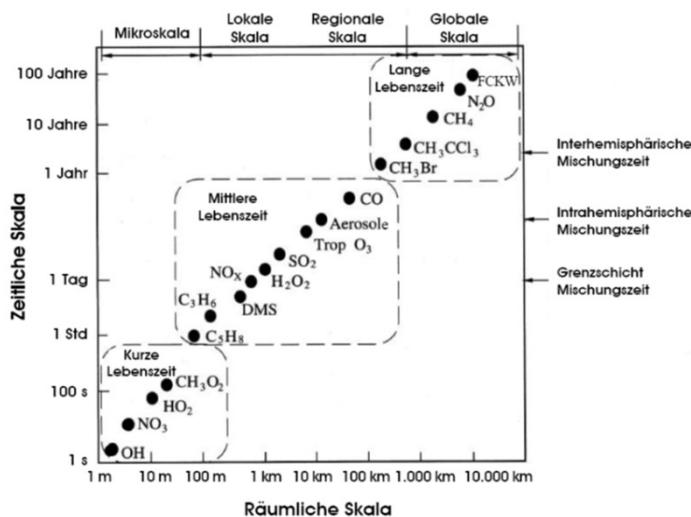


Abbildung 5-2: Skizze zur Verbreitung verschiedener Spurenstoffen in Abhängigkeit ihrer chemischen Lebenszeit in der Atmosphäre. Während sich kurzlebige Stoffe ($\tau \lesssim 1$ h) nur auf einer Skala von maximal wenigen hundert Metern verbreiten, können sich langlebige Stoffe ($\tau \gtrsim 1$ Jahr) global ausbreiten.

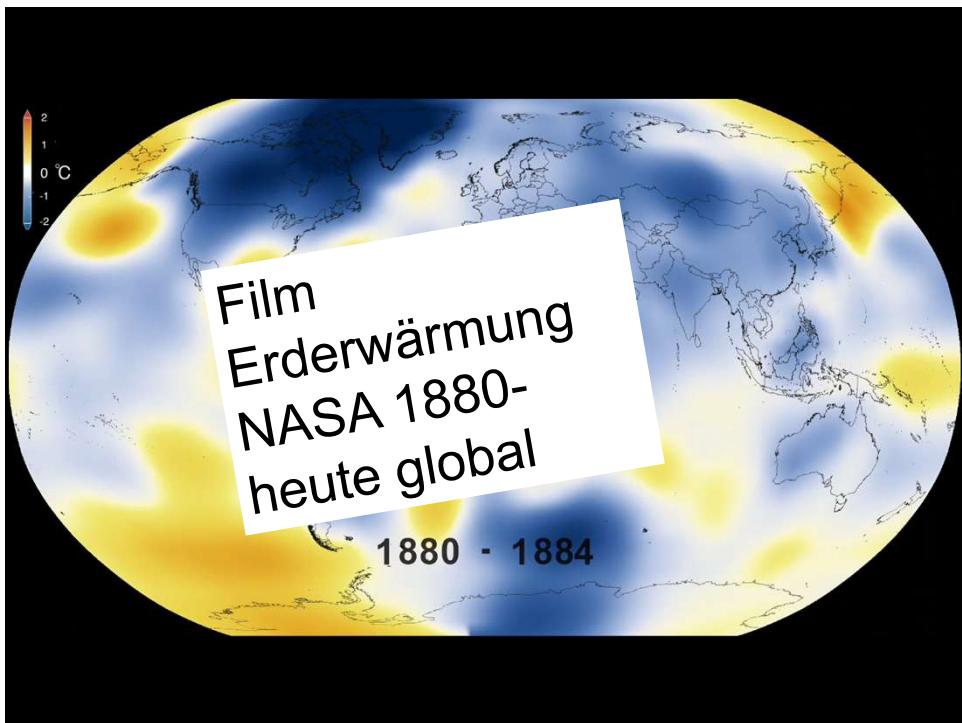
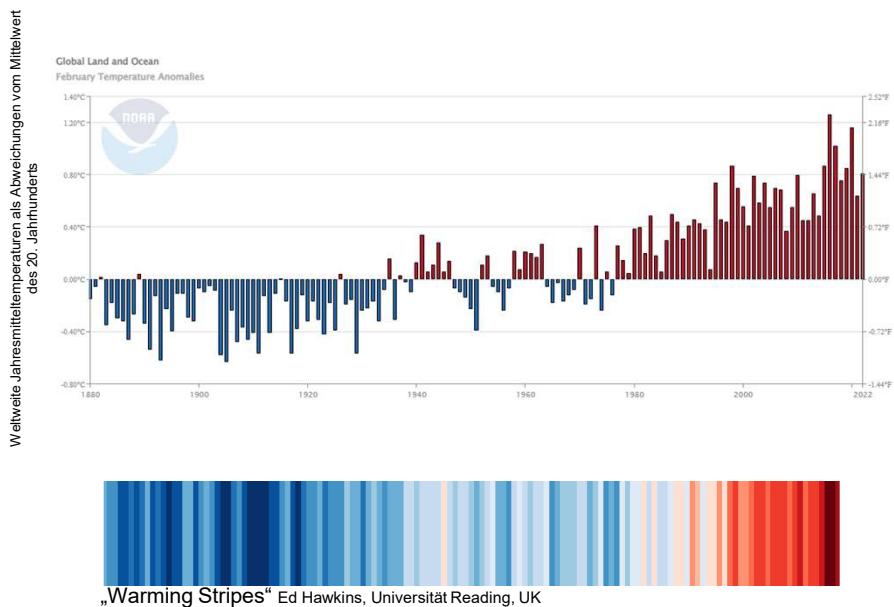
Motivation der Atmosphärenforschung

- Treibhausgase und Klimawandel
- London Smog
primäre Luftschadstoffe
- Photochemischer Smog („LA smog“)
sekundäre Luftschadstoffe
- Aerosolpartikel
primäre & sekundäre Partikel
Einfluß aus Klima
Feinstaubproblematik
- Ozonabbau in der Stratosphäre

Klima und Treibhauseffekt (Global Climate Change)

Gas	Molare Masse [g mol ⁻¹]	Mischungsverhältnis [†] [mol mol ⁻¹] [*]	Die Zusammensetzung der Atmosphäre (Fokus – Treibhausgase)	
			= 78.1 %	= 20.9 %
Stickstoff N ₂	28.013	0.78084	= 78.1 %	= 20.9 %
Sauerstoff O ₂	31.999	0.209476	= 20.9 %	= 0.9 %
Argon Ar	39.948	9.34·10 ⁻³	= 0.9 %	
Neon Ne	20.179	1.818·10 ⁻⁵	= 18.2 ppm	
Krypton Kr	83.800	1.1·10 ⁻⁶	= 1.1 ppm	
Xenon Xe	131.300	9·10 ⁻⁸	= 90 ppb	
Helium He	4.003	5.24·10 ⁻⁶	= 5.2 ppm	
Kohlendioxid CO ₂	44.010	3.6·10 ⁻⁴	= 360 ppm	
Methan CH ₄	16.043	1.7·10 ⁻⁶	= 1.7 ppm	
Kohlenmonoxid CO	28.010	5·10 ⁻⁸ – 2·10 ⁻⁷	= 50–200 ppb	
Wasserstoff H ₂	2.016	5.5·10 ⁻⁷	= 550 ppb	
Lachgas N ₂ O	44.013	3.1·10 ⁻⁷	= 310 ppb	
Stickstoffmonoxid NO	30.006	10 ⁻¹² – 10 ⁻⁸	= 1 ppt–10 ppb	
Stickstoffdioxid NO ₂	46.006	10 ⁻¹² – 10 ⁻⁸	= 1 ppt–10 ppb	
Ozon (trop.) O ₃	47.998	10 ⁻⁸ – 5·10 ⁻⁷	= 10–500 ppb	
(strat.)		5·10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁵	= 0.5–10 ppm	
Ammoniak	17.031	10 ⁻¹¹ – 10 ⁻⁹	= 10 ppt–1 ppb	
Wasserstoffperoxid H ₂ O ₂	34.015	10 ⁻¹⁰ – 10 ⁻⁸	= 0.1–10 ppb	
Formaldehyd CH ₂ O	30.026	10 ⁻¹⁰ – 10 ⁻⁹	= 0.1–1 ppb	
Schwefeldioxid SO ₂	64.065	10 ⁻¹¹ – 10 ⁻⁹	= 10 ppt–1 ppb	
Wasser H ₂ O	18.015	stark variabel		
\sum Gase = Luft	M _L = 28.964	1.0	= 100 %	

Beobachtungen / Messungen - Temperatur



Beobachtungen / Messungen - Meeresspiegel

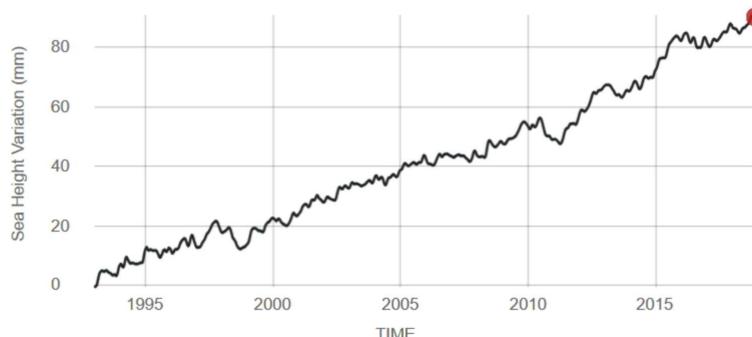
SATELLITE DATA: 1993-PRESENT

Data source: Satellite sea level observations.
Credit: NASA Goddard Space Flight Center

RATE OF CHANGE

↑ 3.3

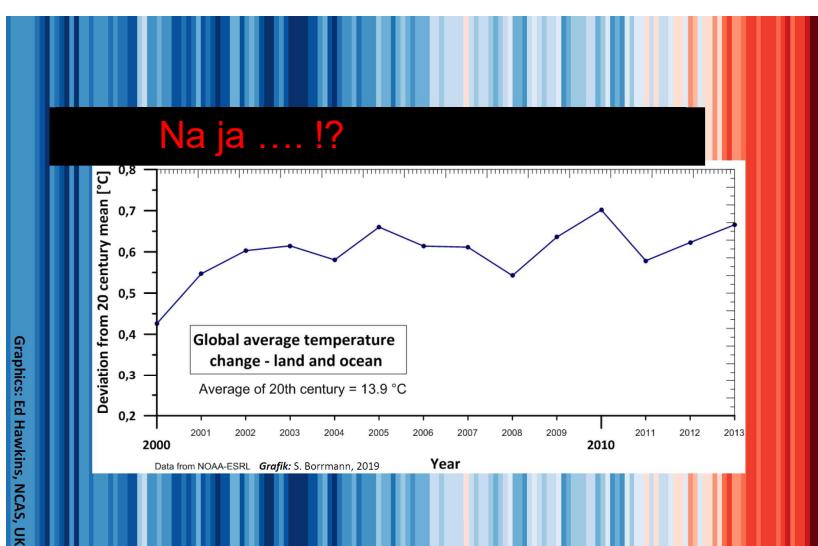
millimeters per year



Meeresspiegelbeobachtungen zwischen 1993 und November 2018.

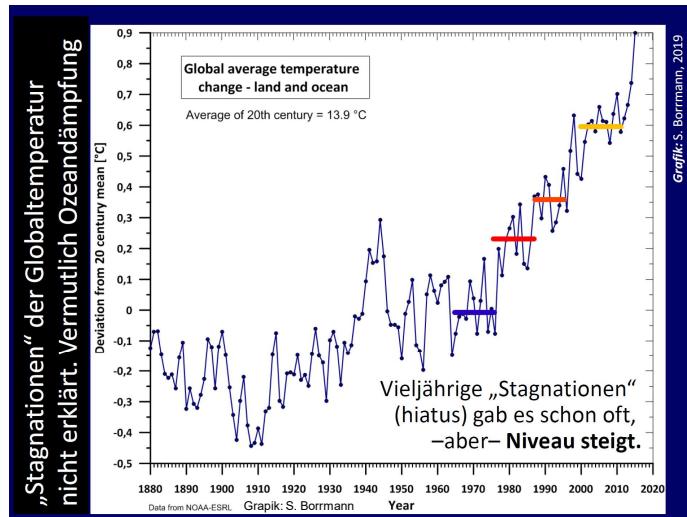
⇒ eindeutiger Anstieg des Meeresspiegels

Alles vollkommen eindeutig ?



⇒ je nach Beobachtungszeitraum kein eindeutiger Trend

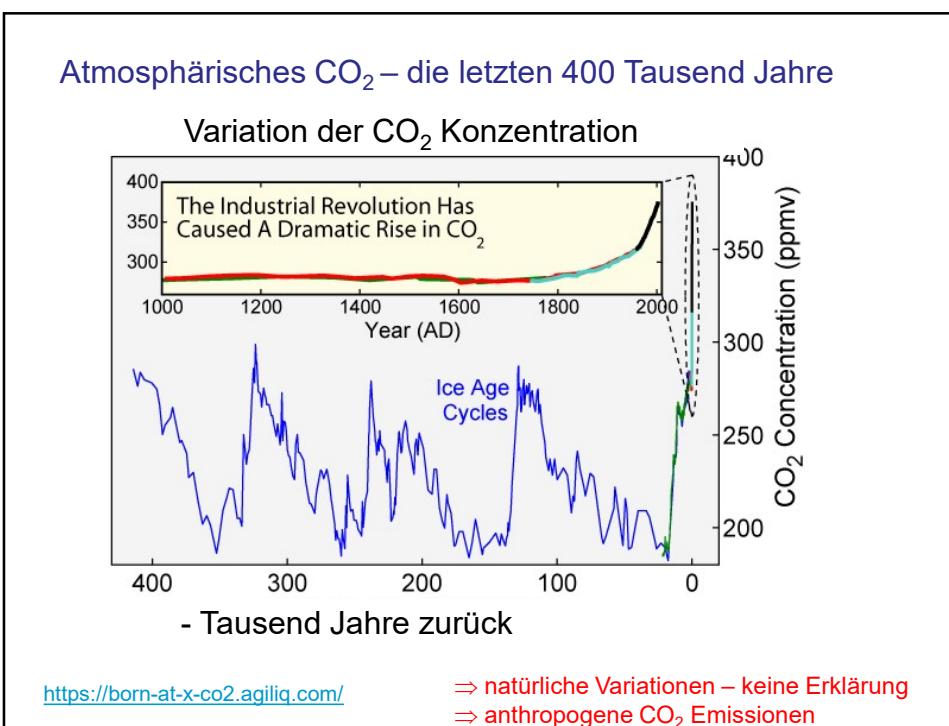
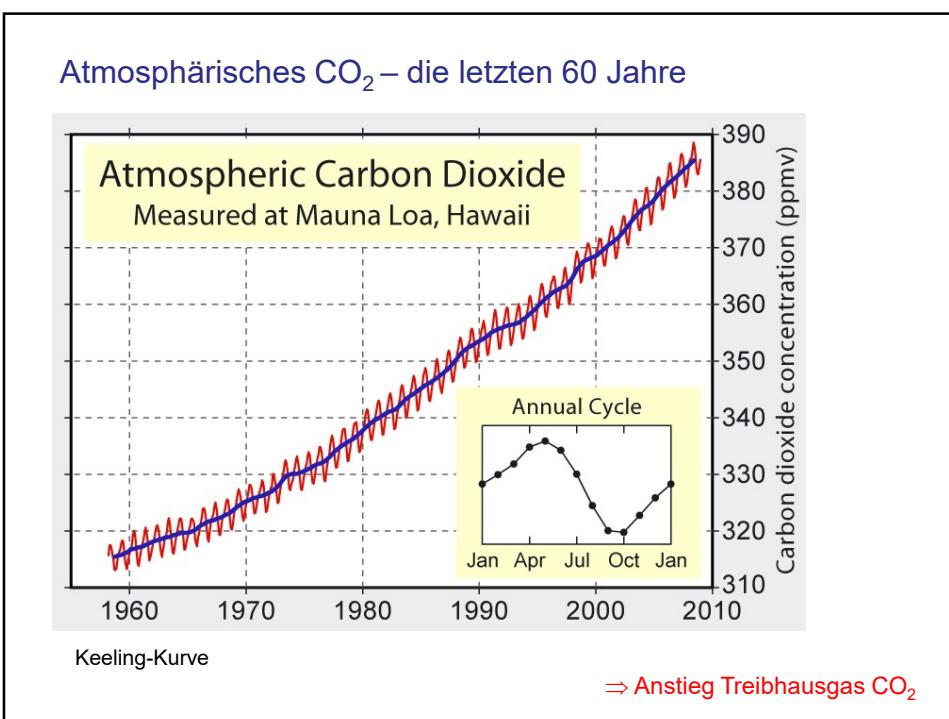
Beobachtungen / Messungen - Temperatur



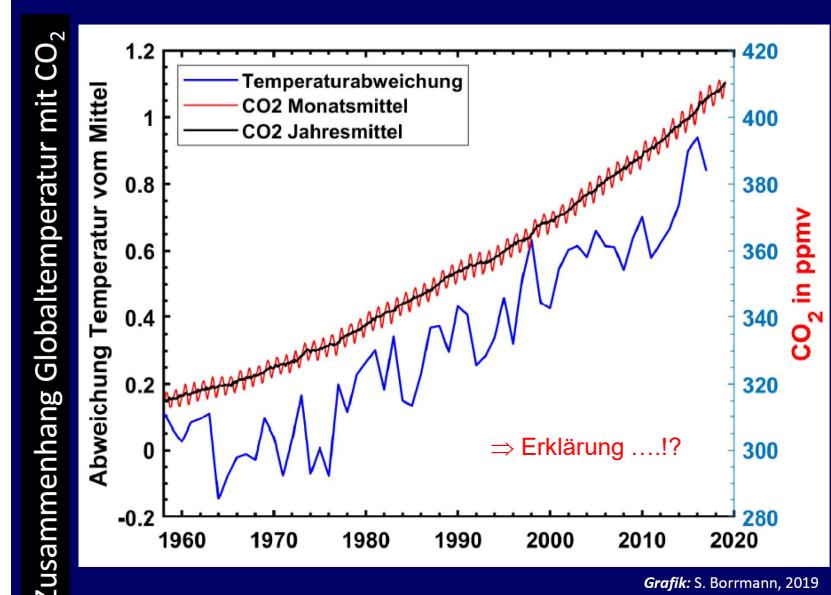
⇒ bei längeren Beobachtungszeiten eindeutig....

Und die Folgen!?

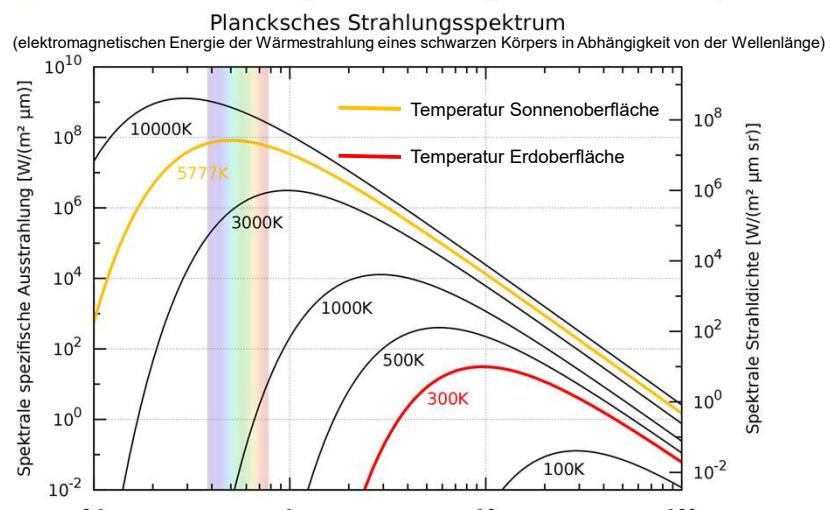
Film
Abschmelzen
arktisches
Meereis



Globaltemperatur und CO₂

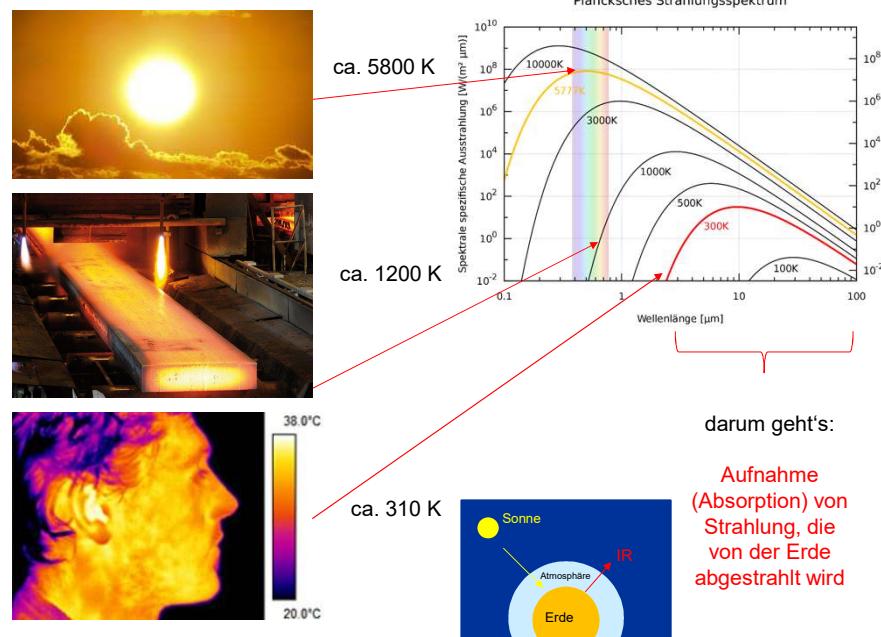


Physikalische Grundlage - Strahlung schwarzer Körper



Spektrale Verteilung der Intensität der Schwarzkörperstrahlung in doppelt-logarithmischer Auftragung

Physikalische Grundlage - Strahlung schwarzer Körper

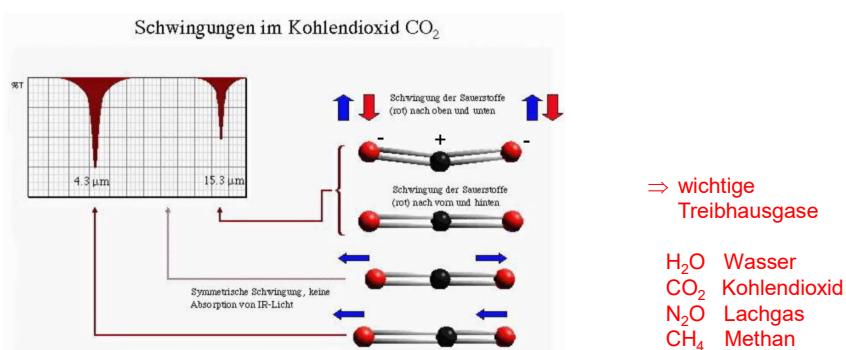


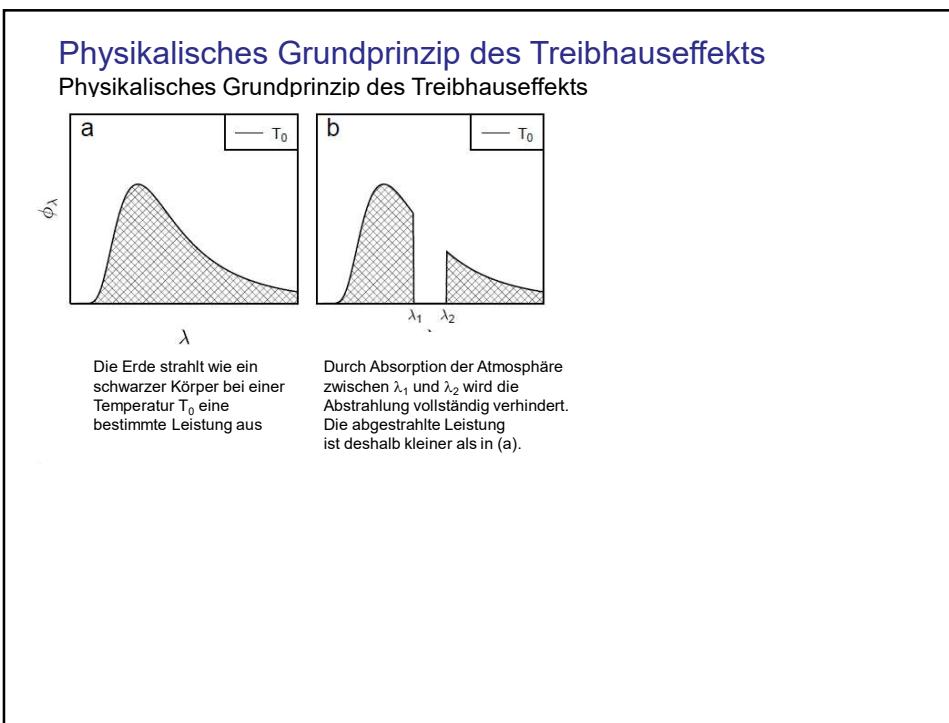
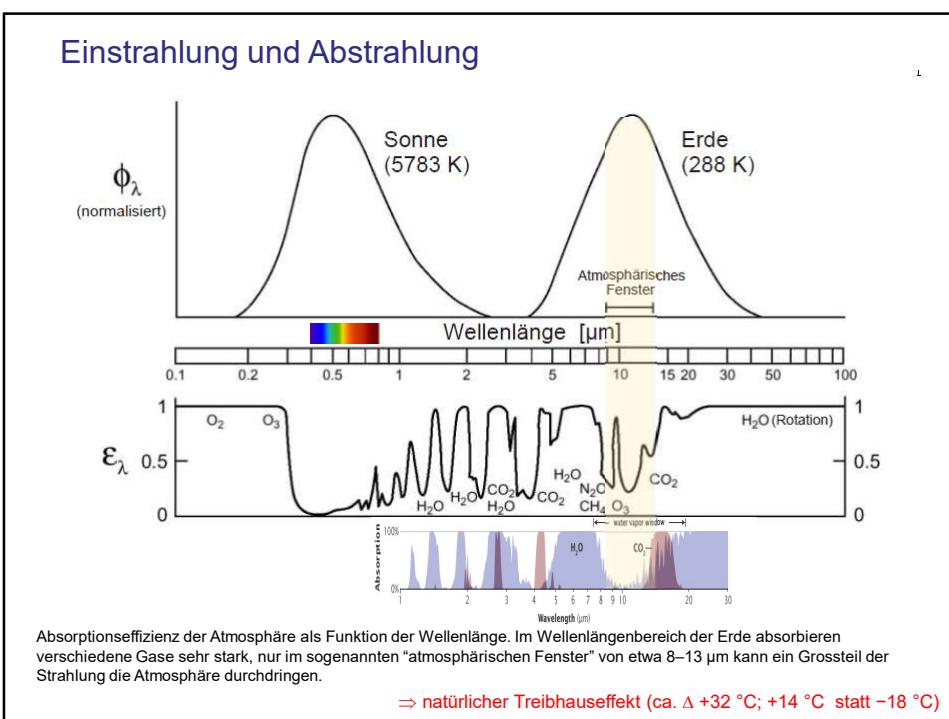
Chemische Grundlage - Treibhausgase

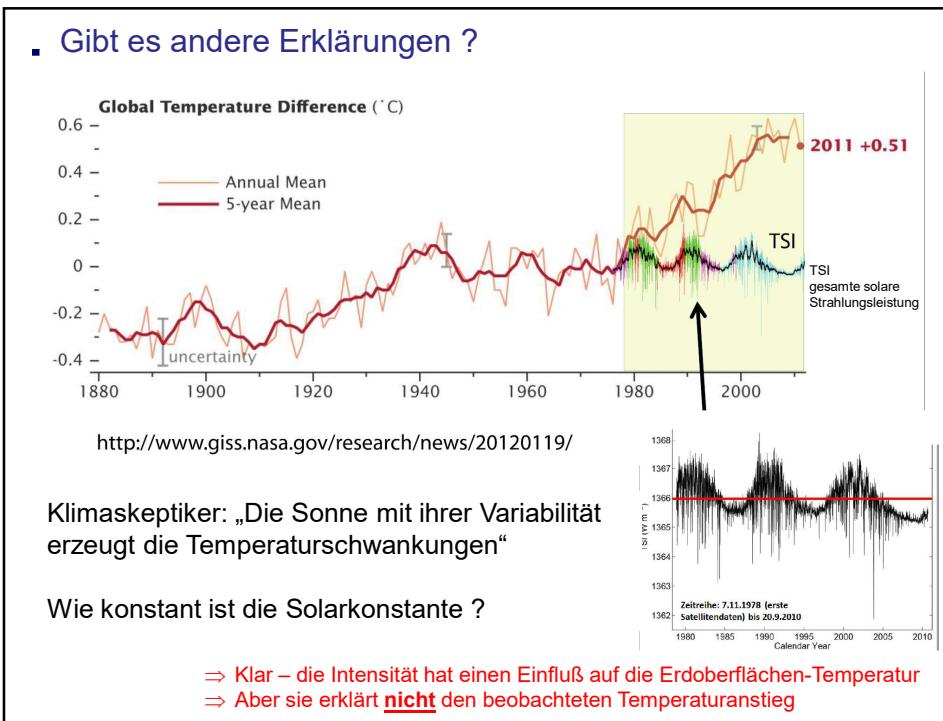
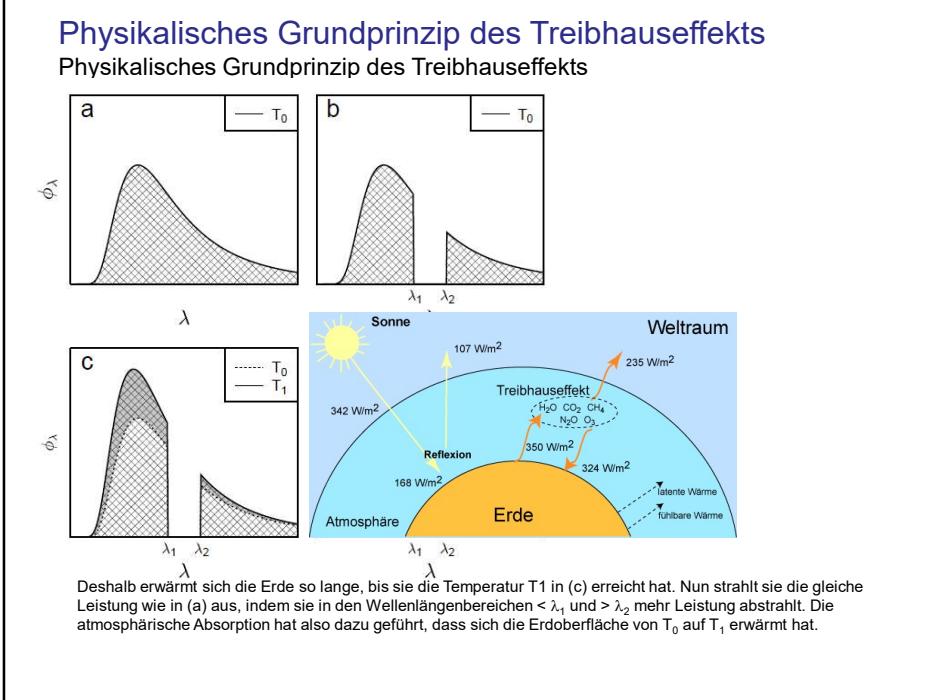
Treibhausgase absorbieren Strahlung in diesem Wellenlängenbereich (IR-Bereich)

IR-Strahlung können nur solche Moleküle absorbieren, die durch Schwingungen ihr **Dipolmoment** ändern.

Diese Bedingung erfüllen Moleküle, die aus zwei verschiedenen oder aus mindestens **drei Atomen** zusammengesetzt sind.







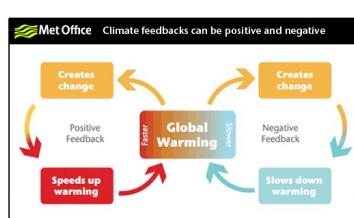
Globales Erwärmungspotential verschiedener Treibhausgase

Gas	Lebenszeit [Jahre]	Globales Erwärmungspotential über den Zeitraum		
		20 Jahre	100 Jahre	500 Jahre
CO ₂	50-200	1	1	1
CH ₄	12	62	23	7
N ₂ O	114	275	296	156
CCl ₃ F (F-11)	45	6300	4600	1600
CCl ₂ F ₂ (F-12)	100	10200	10600	5200
CHClF ₂ (HF-22)	12	4800	1700	540
CHF ₃ (HF-23)	260	9400	12000	10000
SF ₆	3200	15100	22200	32400
CF ₄	50000	3900	5700	8900

Atmosphärische Lebenszeit und globales Erwärmungspotential verschiedener Treibhausgase.
Die Werte für CO₂ sind per definitionem auf 1 normiert. Jedes kg CH₄ ist also über einen Zeitraum von 20 Jahren betrachtet 62 mal effektiver als ein kg CO₂, jedes kg N₂O 275 mal effektiver.

- ⇒ Einfluss des Absorptionsverhaltens
- ⇒ Atmosphärische Lebenszeit
- ⇒ Aufgrund der immensen Mengen CO₂ wichtigstes TG

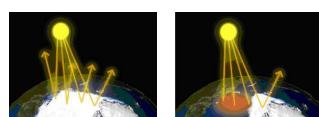
Rückkopplungen (feedback loops)



Methan-Rückkopplung



Eis-Albedo-Rückkopplung



- Weitere positive Rückkopplungen
- Wasserdampf-Rückkopplung
 - Löslichkeit von Gasen

Vereinfachte Darstellung der gegenwärtigen wichtigsten Kohlenstoffreservoire und -Flüsse in der arktischen Region, einschließlich der Permafrostgebiete an Land, der Festlandsockel und des Ozeans. (nach McGuire et al., 2009)
TgC = 10¹² gC und PgC = 10¹⁵ gC.

Negative Rückkopplungen: Stefan-Boltzmann-Gesetz; Vegetation; Wolken

Zwischenbilanz (siehe auch „Aerosole und Klima“)

aus: Ad-hoc Stellungnahme der Leopoldina (Nationale Akademie der Wissenschaften)
Gruppe von Wissenschaftlern, die unabhängig von wirtschaftlichen oder politischen Interessen wichtige gesellschaftliche Zukunftsthemen bearbeitet (Schirmherrschaft Bundespräsident)

- Die Veränderungen der Atmosphäre /des Ozeans seit Mitte des 20. Jh. sind massiv
- Die globale Erwärmung der Lufttemperatur seit 1900 beträgt mehr als 1°C
- Diese Veränderungen werden verursacht durch den Anstieg der Treibhausgase
- TG gelangen als Abfall aus der Verbrennung von Kohle, Öl und Erdgas in die Atmos.
- Die derzeit erreichte Konzentration von atmosphärischem CO₂ beträgt 419 ppm
 Das gab es letztmals vor 3 Millionen Jahren (pliozänen Warmzeit). Damals war die globale Durchschnittstemperatur 2-3°C höher, Grönland und die Westantarktis hatten keine oder bedeutend weniger Eisbedeckung. Der Meeresspiegel lag etwa 20 Meter höher.
- Die Erwärmung lässt das polare Eis schmelzen — mit weitreichenden Folgen für die Meere und Meeresbewohner

London Smog

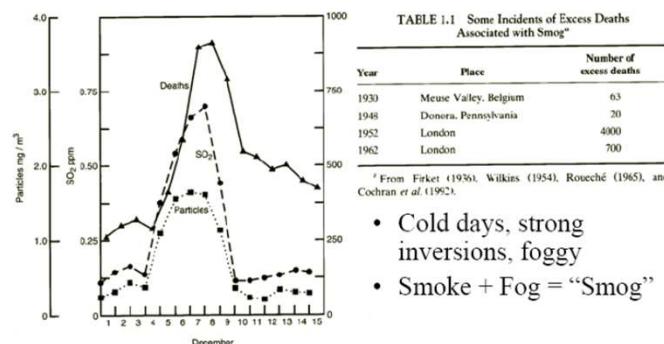
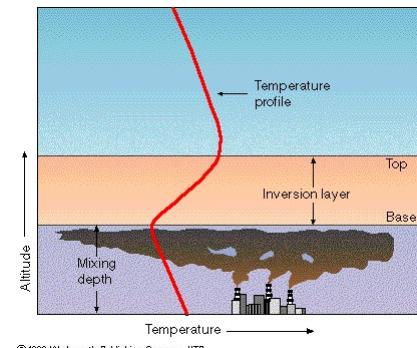


FIGURE 1.2 Concentrations of SO₂ and “smoke” as well as the death rate during the 1952 smog episode (adapted from Wilkins, 1954).

From FP & P

London Smog



Primär freigesetzte Luftverunreinigungen

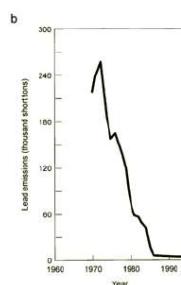
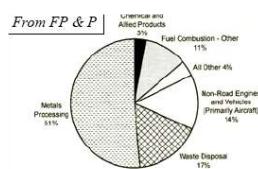


FIGURE 2.16 (a) Contribution of various sources to total anthropogenic Pb emissions in the United States in 1996. (b) Trend in lead emissions in the United States (from EPA, 1995, 1997).

- “Primary”: emitted directly, e.g. Pb
 - You reduce emission to reduce concentrations
- “Secondary”: formed in the atmosphere, e.g. O₃
- Pb was “easy”
 - Almost all from gasoline vehicles
 - Added to gasoline as anti-knock agent
 - Did without it after regulation required its removal
- Many countries still use leaded gasoline (~1/4 of gasoline in Spain, most in Africa)



Troposphärische Ozonbildung („LA Smog“)

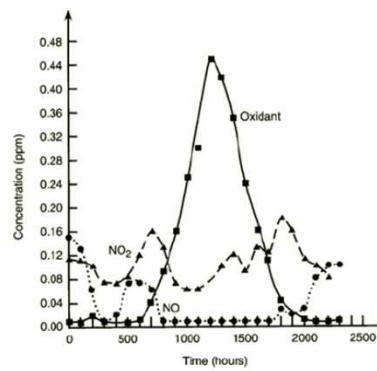


FIGURE 1.3 Diurnal variation of NO, NO₂, and total oxidant in Pasadena, California, on July 25, 1973 (adapted from Finlayson-Pitts and Pitts, 1977).

- Sharp contrast to London: sunny, hot days
 - Eye irritation, plant damage
 - 1950's: Haagen-Smit:
Organics + NO_x + sunlight → O₃ + “other products”
 - Now widespread problem throughout the world
- From FP & P
- max. Ozonkonz. 1955 LA ca. 700 ppbv

Troposphärische Ozonbildung („LA Smog“)



First recorded photo of smog in Los Angeles, July 26, 1943

Troposphärische Ozonbildung

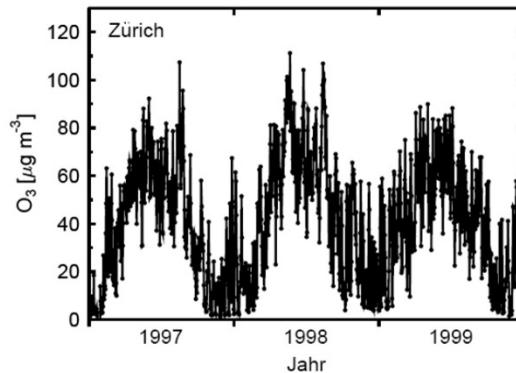
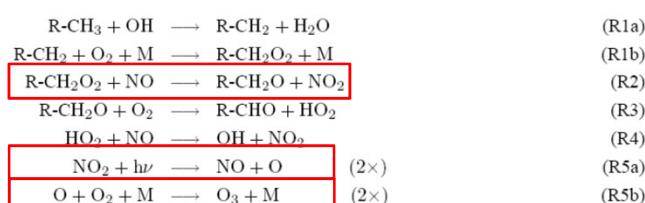


Abbildung 11-1: In Zürich gemessene Tagesmittelwerte für O₃.

Troposphärische Ozonbildung

Aus O₃ entsteht durch Photolyse und Reaktion mit Wasser OH. Die zugehörige Produktionsrate sei P_{HO_x} . Das entstandene OH reagiert in einer schadstoffbelasteten Atmosphäre mit Kohlenwasserstoffen (R-CH₃) wie folgt:



$$[O_3] = \frac{j_{NO_2}[NO_2]}{k_1[NO]} \quad \begin{array}{l} j_{NO_2} \text{ Photolyse rate of } NO_2, \\ k_1 \text{ Reaction rate constant } (NO + O_3) \end{array}$$

„photostationäres GG“

<http://www.youtube.com/watch?v=HVoIP-L8QuU>

Troposphärische Ozonbildung

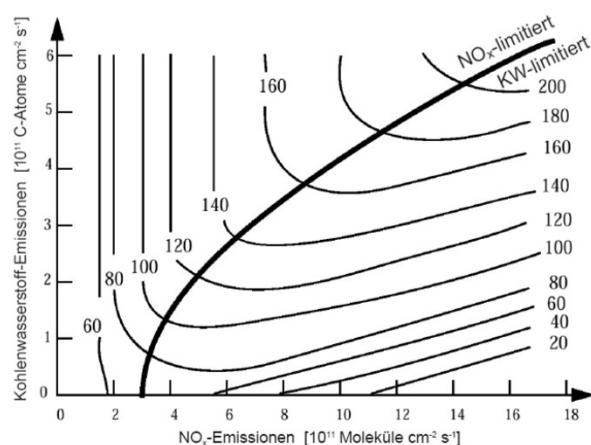


Abbildung 11-4: Mit einem photochemischen Modell berechnete Mischungsverhältnisse von Ozon in ppb (Linien) in Abhängigkeit von den Kohlenwasserstoff- und NO_x-Emissionen. Die fett gezeichnete Linie grenzt den NO_x-limitierten Bereich (oben links) und den Kohlenwasserstoff-limierten Bereich (unten rechts) voneinander ab. Im NO_x-limitierten Bereich führt eine Verringerung der NO_x-Emissionen zu einer Erniedrigung der Ozonkonzentration, im Kohlenwasserstoff-limierten Bereich allerdings im Gegenteil zu einer Erhöhung der Ozonkonzentration. Hier führt nur ein Reduktion der Kohlenwasserstoff-Emissionen zu einer Verringerung von Ozon.

Smogkammern zur Untersuchung der Ozonbildung



EUPHORE chamber facility / Valencia, Spain
(200 m³ Volumen)



SAPHIR Kammer / Jülich, Deutschland
(270 m³ Volumen)

Troposphärische Ozonbildung

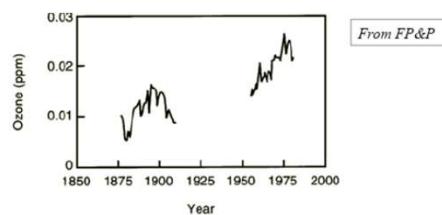


FIGURE 1.6 Typical tropospheric ozone concentrations in the 1800's and present values (adapted from Völz and Kley, 1988).

- Tropospheric O₃
 - “Bad ozone,” effects on humans, plants, materials
- Roughly same chemistry as LA smog
- Globally increasing trend
 - Thought to be due to shift in chemical regime as NO_x has increased

Ozon – Messmethoden (Impinger)

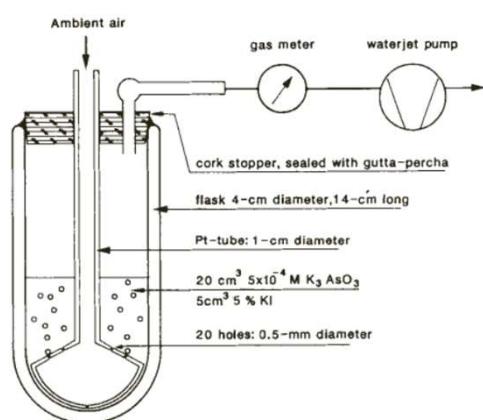
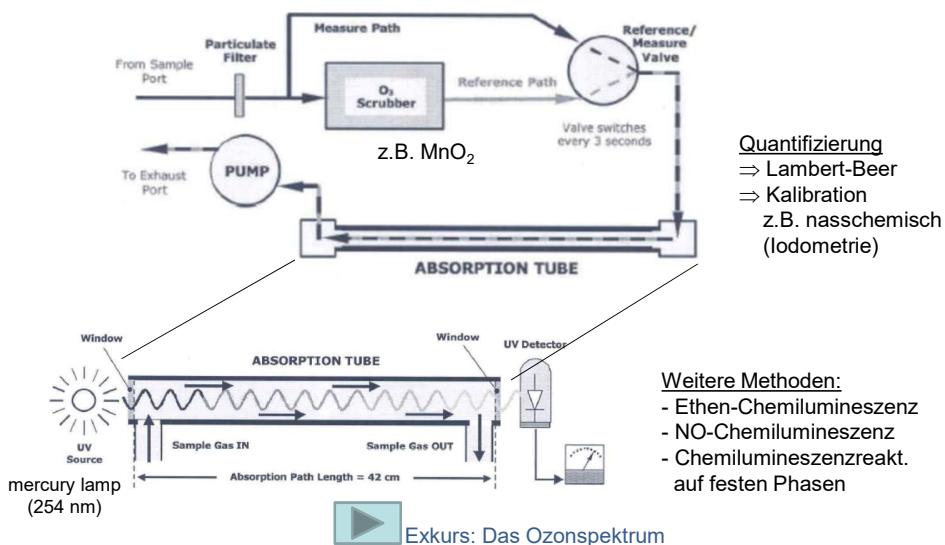


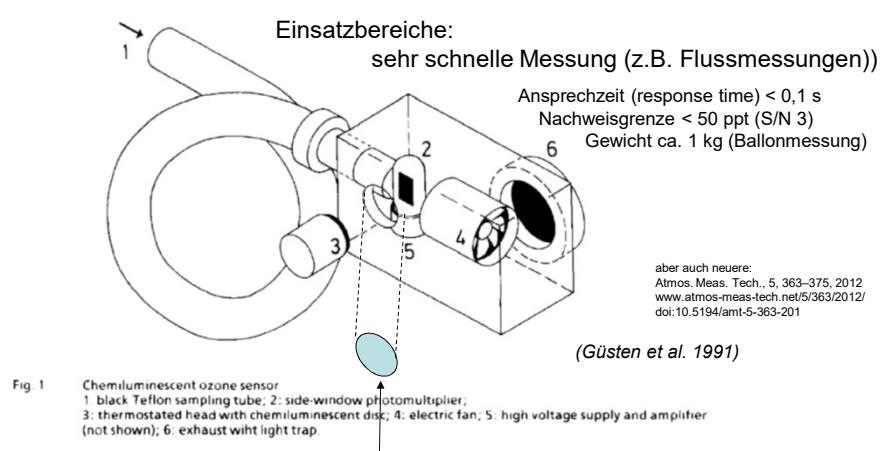
Fig. 1 Arrangement used at Montsouris for ozone measurements.
The bubbler was mounted on a balcony ~5 m above the ground.

Die ersten systematischen Ozonmessungen wurden über einen Zeitraum von 30 Jahren (1877-1907) vom Chemiker Albert Levy im Parc Montsouris am Rande von Paris durchgeführt. Obgleich diese Messungen substanziell von der atmosphärischen Feuchte beeinflusst wurden, liefern sie doch einen Wert für das Mischungsverhältnis von Ozon an der Erdoberfläche im Europa des späten 19. Jahrhunderts: es lag wahrscheinlich bei 10-15 „parts per billion“ (ppbv), und damit deutlich niedriger als die heute auf dem europäischen Kontinent typischerweise beobachteten 40-50 ppbv.

Ozon – Messmethoden (photometrisch / UV-Absorption)



Ozon – Messmethoden (heterogene Chemilumineszenz)

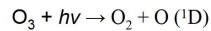


Organischer Farbstoff (z.B. Coumarin) auf einer Trägerplatte (z.B. DC-Platte)

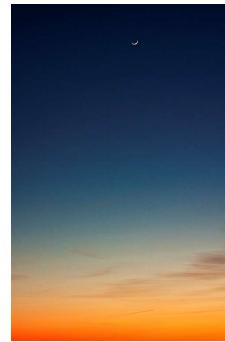
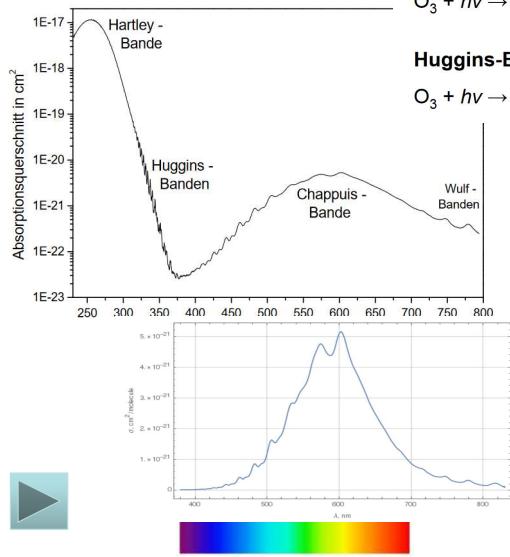
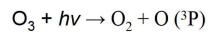
- ⇒ Wichtig - neben dem schnellen Ansprechverhalten - ist der Ausschluss von Querstörungen (positive und negative (quenching)) – insbesondere durch H_2O

Das Ozonspektrum

Hartley-Banden ($\lambda = 200 - 310 \text{ nm}$):



Huggins-Banden ($\lambda = 310 - 400 \text{ nm}$):



[„Blaue Stunde“ Die tiefblaue Färbung im Zenit ist \(auch\) auf die Chappuis-Absorption von Ozon zurückzuführen.](https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=14532163)

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre

- Most predominant: methane (CH_4)
- Non-methane hydrocarbons (NMHC) general formula ($\text{C}_x\text{H}_{2x+2}$), ethane, propane,...
- Aromatic NMHCs (toluene, xylenes)
- Oxygenated compounds (e.g.: acetone: CH_3COCH_3)
- Halogenated compounds CFCs
- Biogenic Compounds (Isoprene, MT, SQT)

biogenic and anthropogenic sources

- ⇒ on regional scales (populated areas) often anthropogenic
- NMHCs are more important
- ⇒ on the global scale biogenic NMHCs

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre

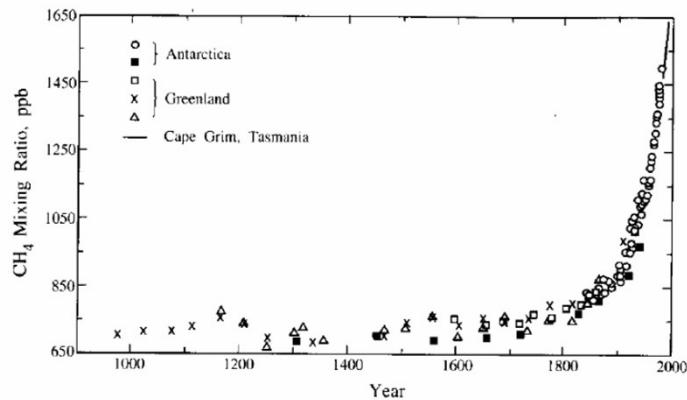
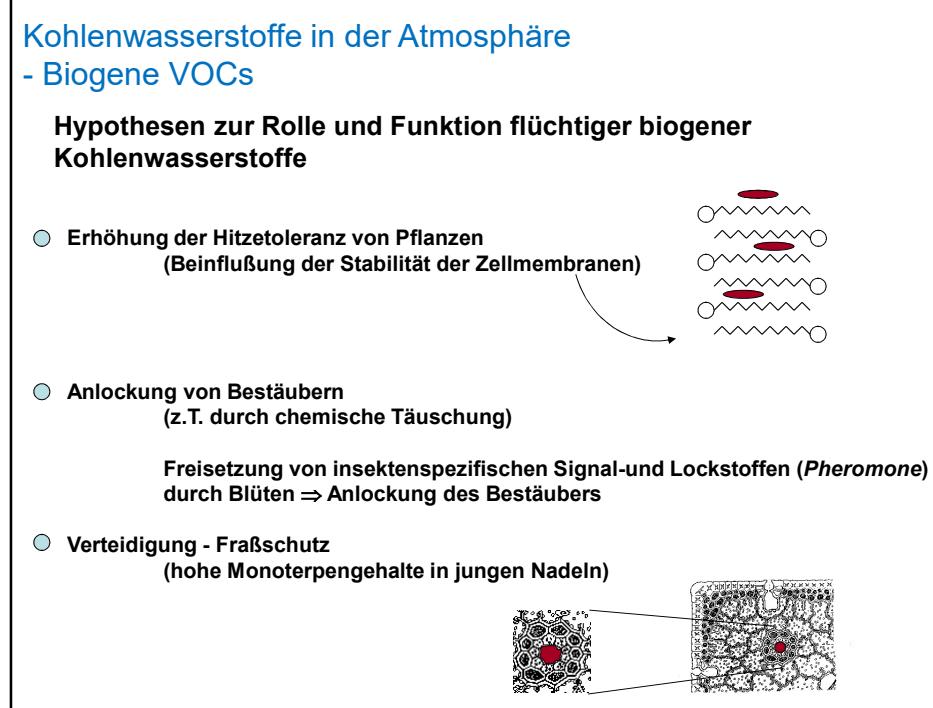
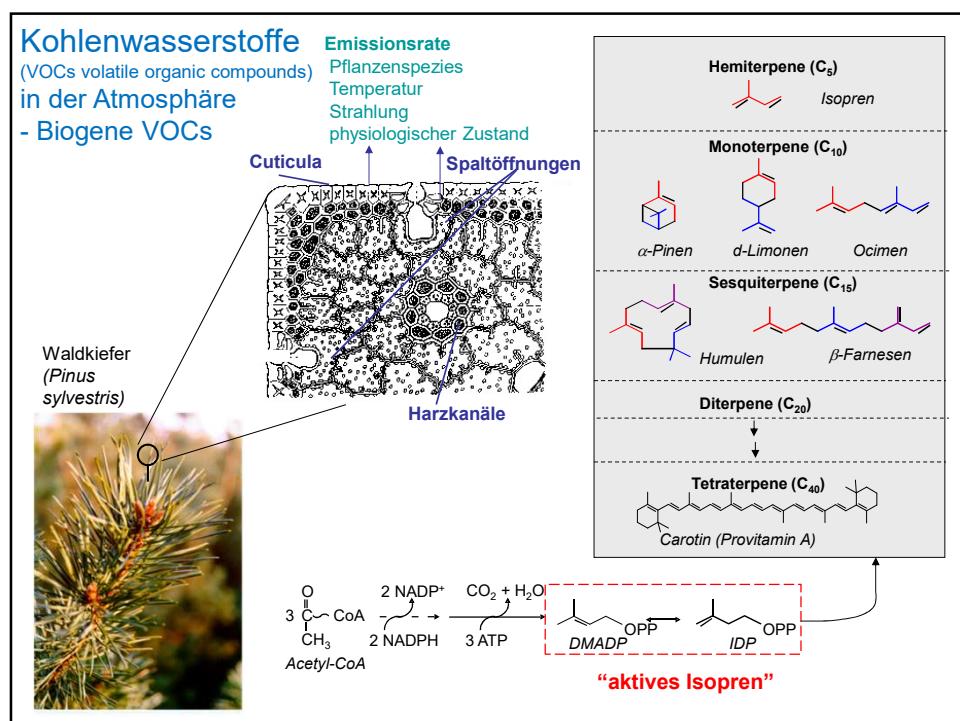


FIGURE 2.8 Methane mixing ratios over the last 1000 years as determined from ice cores from Antarctica and Greenland (IPCC, 1995). Different data points indicate different locations. Atmospheric data from Cape Grim, Tasmania, are included to demonstrate the smooth transition from ice core to atmospheric measurements.

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre

Importance of atmospheric NMHC

- Tropospheric ozone formation
- Particle formation – air quality issues
- CFCs and the Ozone hole
- NMHC can yield insight into air mass history; i.e. what type of pollution has occurred?
- They can also tell us about the age of an air mass; i.e.: when was the last pollution event?
- Where was the sample taken, remote, rural or urban?



Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre - Biogene VOCs

Indirekte Verteidigungsmechanismen von Pflanzen

Ein Schlupfwespenweibchen greift eine an der Pflanze fressende Schmetterlingsraupe an

Frage:

Wie findet die Wespe ihr Opfer?

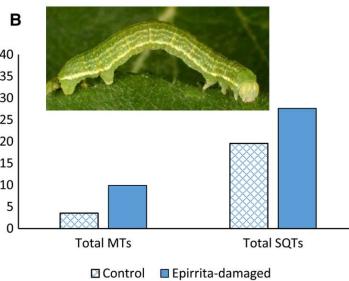
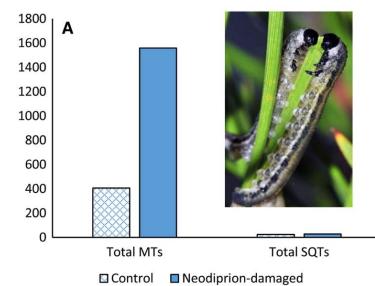
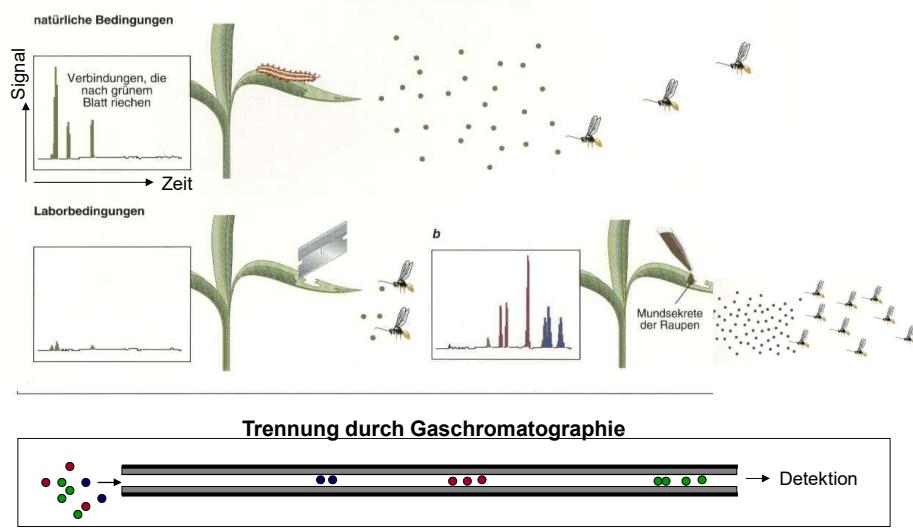


Fig. 4 Herbivore-induced monoterpene (MT) and sesquiterpene (SQT) emission rates per unit of needle or leaf area ($\text{ng cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) from coniferous and deciduous trees. **a** *Pinus sylvestris*. Control plants and European sawfly (*Neodiprion sertifer*) damaged seedling

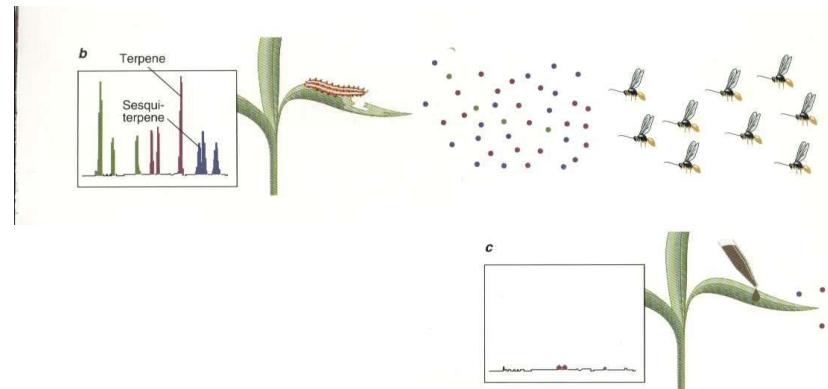
emission rates (Ghimire et al. unpublished). **b** Control ramets and autumnal moth (*Epirrita autumnata*) damaged mountain birch (*Betula pubescens* ssp. *czerepanovii*) ramets (Mäntylä et al. 2008)

European Journal of Forest Research (2019) 138:763–787
<https://doi.org/10.1007/s10342-019-01213-2>

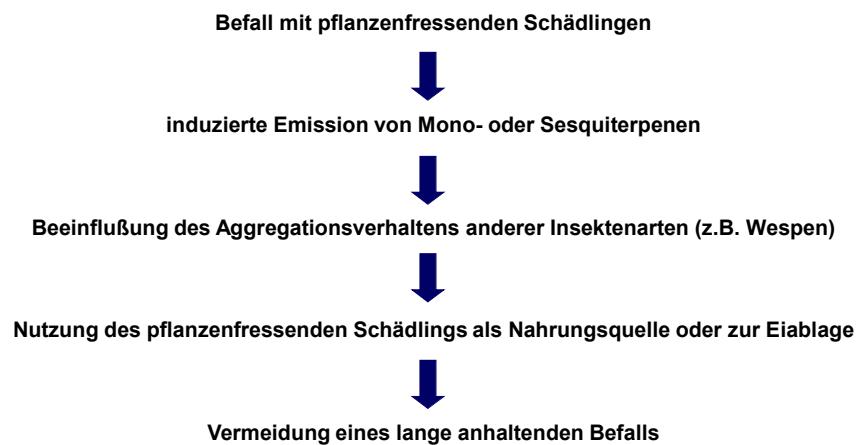
Indirekte Verteidigungsmechanismen von Pflanzen



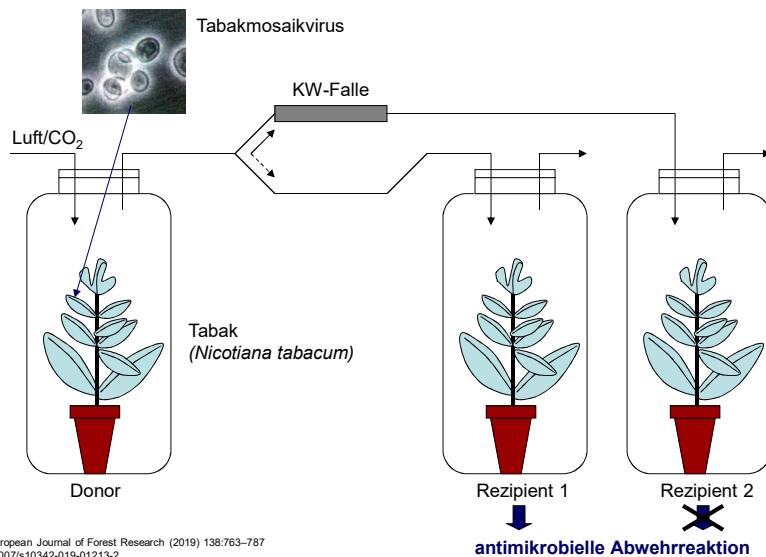
Indirekte Verteidigungsmechanismen von Pflanzen



Indirekte Verteidigungsmechanismen von Pflanzen

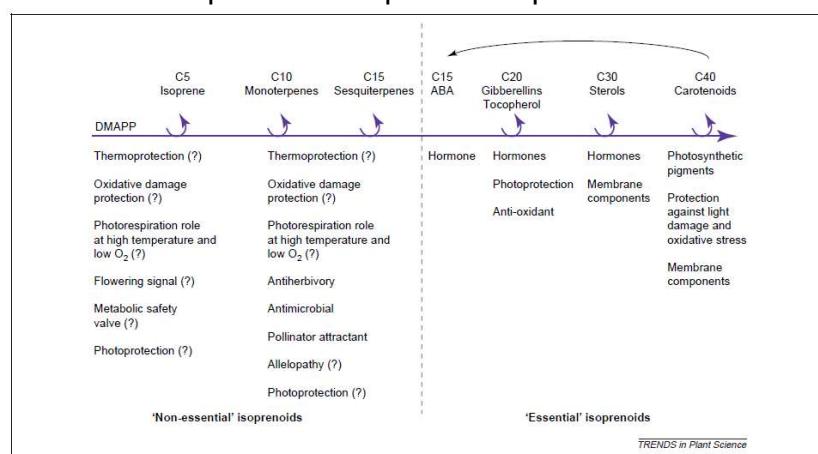


Flüchtige Kohlenwasserstoffe als Botenstoffe zur pflanzlichen Kommunikation ?



Summary – physiological role of biogenic VOCs

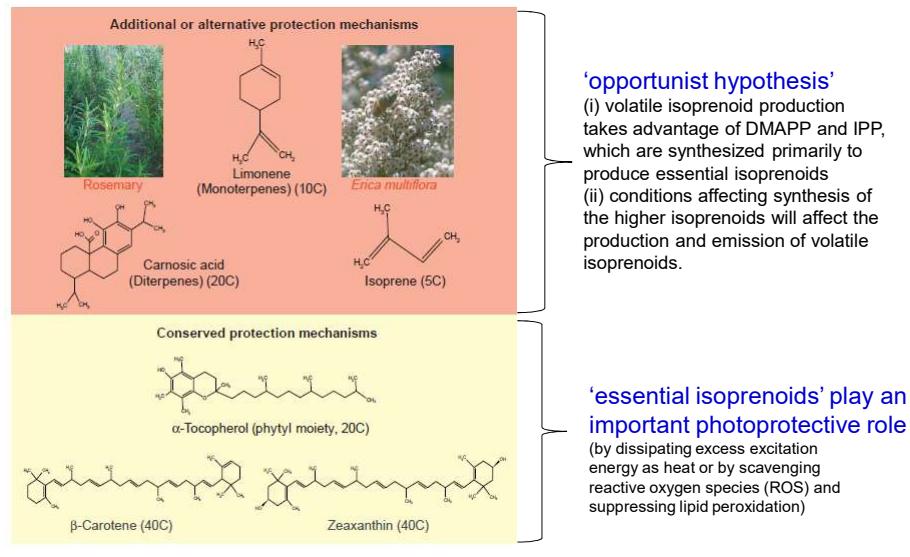
The roles of isoprenoid compounds in plants



Owen et al., Trends in Plant Science, 2005

Summary – physiological role of biogenic VOCs

Plant VOC emissions: making use of the unavoidable

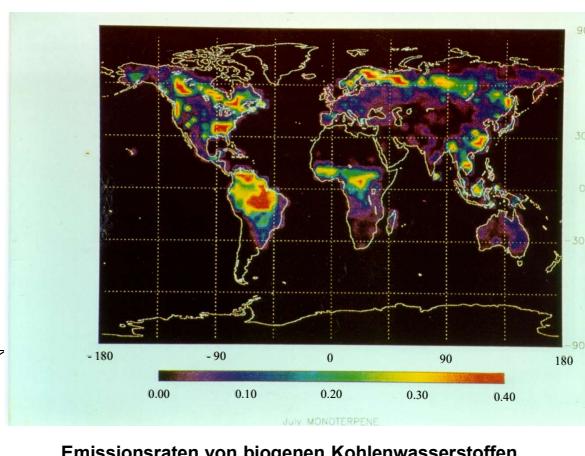
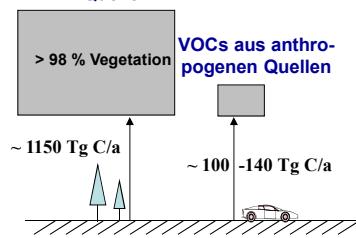


Penuelas et al., Trends in Plant Science, 2005

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre – - Anthropogene & Biogene VOCs

Bedeutung von VOCs für die Chemie der Atmosphäre

VOCs aus natürlichen Quellen



Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre – - Biogene VOCs



Um die Nettoemission an reaktiven biogenen flüchtigen organischen Verbindungen abschätzen zu können, wurden Freilandmessungen durchgeführt. Hier ein Blick auf den während des ECHO-Projektes eingesetzten Messsturm im Stettener Forst in Jülich. Die Messungen erfolgten höhenaufgelöst vom Boden bis oberhalb des Kronenraums.

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre – - Biogene VOCs

ABB. 3 | SPURENSTOFFEMISSIONEN

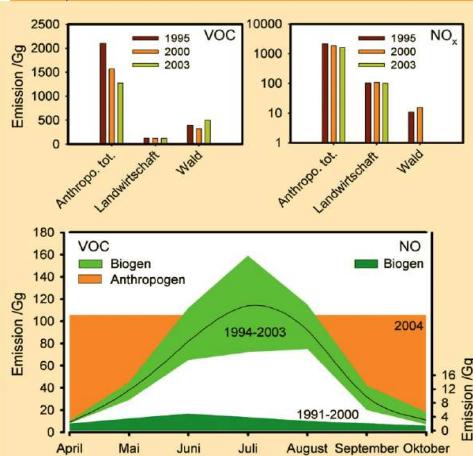


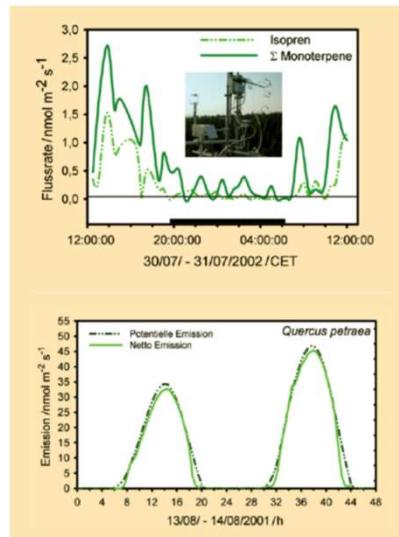
ABB. 5 | ANALYTIK



Abb. 3 Biogene und anthropogene Spurenstoffemissionen in Deutschland. In den beiden oberen Graphiken ist die Veränderung der Quellsstärke an VOC und NO_x für die Jahre 1995 bis 2003, gegliedert nach Quelltyp, als Jahressumme dargestellt. In der unteren Graphik ist die Emission als Monatsmittel angegeben.

Abb. 5 Küvettensysteme zur Bestimmung von Emissionsfaktoren von biogenen flüchtigen organischen Verbindungen am Beispiel der Fichte (*Picea abies L. [Karst]*). Die Messkammern sind mit Temperatur-, Licht-, und Feuchtesensoren ausgestattet.

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre – - Biogene VOCs



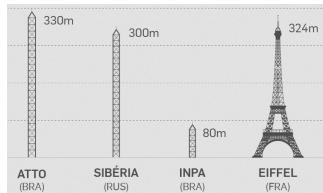
Isopren und Monoterpenflussraten
über einem Fichtenwald im
Tagesverlauf an sonnigen Sommertagen

Isoprenemission eines mitteleuropäischen
Eichenwaldes im Sommer an zwei
wolkenlosen Tagen.

ATTO site in Brazil

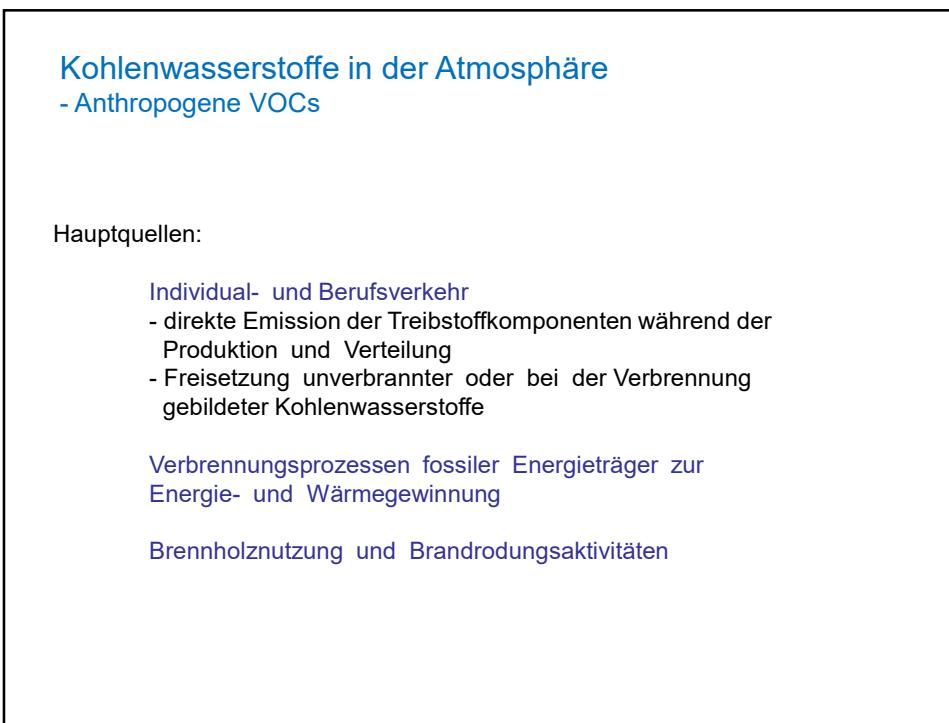
ATTO (Amazon Tall Tower Observatory)

Area	3 x 3 m
Height	330 m
Weight	142 t
Steps	1500



Height comparison [online image]. Retrieved January 16, 2018 from
<http://infograficos.estadao.com.br/public/cidades/torre-amazonia/atto/#>



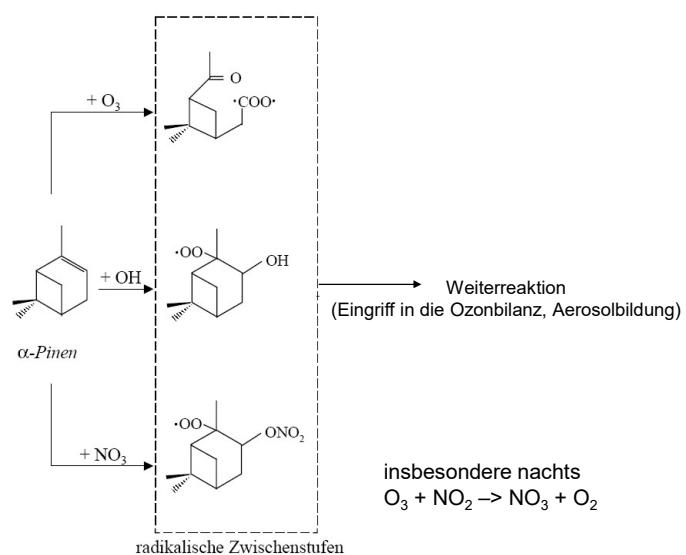


Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre - Anthropogene VOCs

Two-stroke scooters are a dominant source of air pollution in many cities, Stephen M. Platt et al, *Nature Communications*, 2014, doi: 10.1038/ncomms4749;
<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms4749>



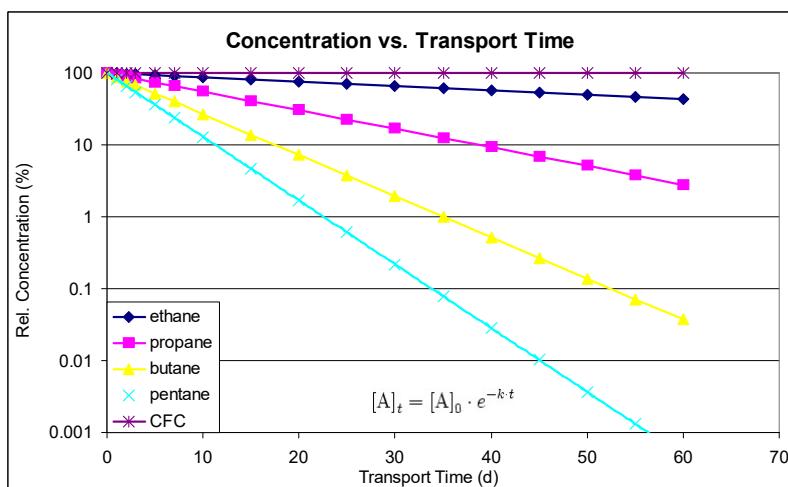
Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre Chemischer Abbau und Transport



Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre Chemischer Abbau und Transport

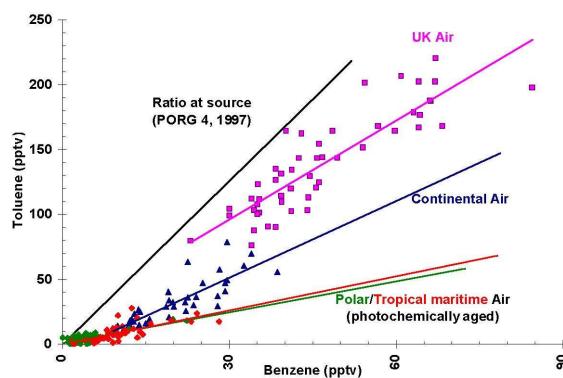
Compound	Molecular Structure	OH Rate Constant (cm ³ (molec s) ⁻¹)	Ozone rate constant (cm ³ (molec s) ⁻¹)	Estimated Atmospheric Lifetime
Ethane	C ₂ H ₆	2.68E-13		66 d
Ethene	C ₂ H ₄	8.52E-12	1.59E-18	1.7 d
Ethyne	C ₂ H ₂	9.00E-13		20 d
Propane	C ₃ H ₈	1.15E-12		15 d
Propene	C ₃ H ₆	2.68E-11	1.01E-17	11 h
iso-Butane	C ₄ H ₁₀	2.54E-12		7.0 d
n-Butane	C ₄ H ₁₀	2.34E-12		7.6 d
n-Pentane	C ₅ H ₁₂	3.94E-12		4.5 d
Isoprene	C ₅ H ₈	1.01E-10	1.22E-17	3.7 h
Benzene	C ₆ H ₆	1.40E-12		13 d
Toluene	C ₇ H ₈	5.96E-12		3.0 d

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre Chemischer Abbau und Transport



$$[\text{OH}] = 6 \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3}$$

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre Chemischer Abbau und Transport



The changes in ratio between a pair of hydrocarbon species is commonly used as an indicator of the extent of photochemical processing between source region and monitoring location. For example anthropogenic pollution contains considerably higher levels of toluene than benzene (~4:1) a result of emission profiles at source. The reaction with the hydroxyl radical is the major loss process of both species, and toluene reacts considerably faster (~ x4) than benzene. Hence, as the time since emission into the air mass increases, the ratio of the two species decreases - a result of photochemical action. Dispersion and dilution processes also occurring during transport affect both species equally, having no impact on the change in ratios observed. The figure shows benzene and toluene ratios observed in different air masses.

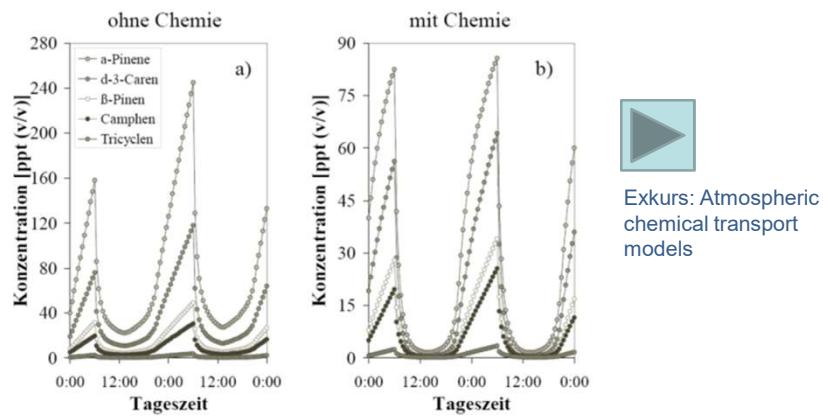
Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre Chemischer Abbau und Transport

Mean atmospheric lifetime of biogenic VOCs

	lifetime [h]	
	OH	O ₃
<i>tricyclene</i>	27.8	>1000
<i>β-pinene</i>	3.5	12.5
<i>δ-3-carene</i>	3.2	5.1
<i>limonene</i>	1.6	0.9
<i>α-pinene</i>	5.2	2.2
<i>linalool</i>	1.7	0.4
<i>caryophyllene</i>	1.4	0.02

[O₃]= 60 ppb, [OH]=1 • 10⁶ molecules/cm³

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre Chemischer Abbau und Transport



Modellrechnungen zu tageszeitlichen Variationen der Konzentrationen biogener Kohlenwasserstoffe in einem Waldbestand

Atmospheric chemical transport models

Components of a chemical transport model (Seinfeld and Pandis, 1998)

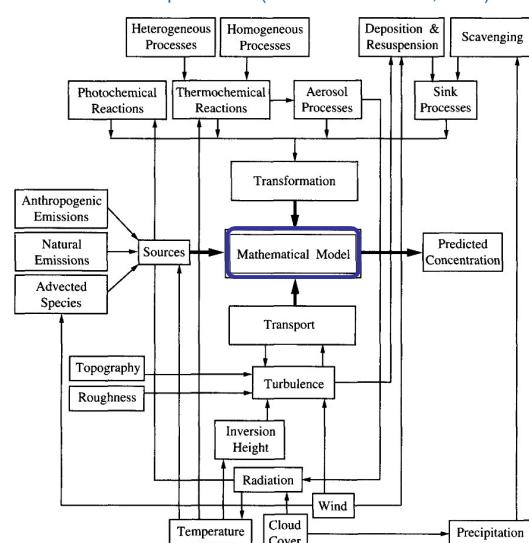


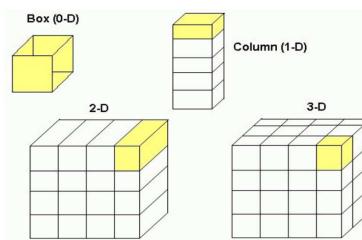
FIGURE 25.1 Elements of a mathematical atmospheric chemical transport model.

Atmospheric chemical transport models

Atmospheric chemical transport models are defined according to their spatial scale:

Model	Typical domain scale	Typical resolution
Microscale	200x200x100 m	5 m
Mesoscale(urban)	100x100x5 km	2 km
Regional	1000x1000x10 km	20 km
Synoptic(continent)	3000x3000x20 km	80 km
Global	65000x65000x20km	5°x5°

Atmospheric chemical transport models are also characterized by their **dimensionality**: zero-dimensional (box) model; one-dimensional (column) model; two-dimensional model; and three-dimensional model

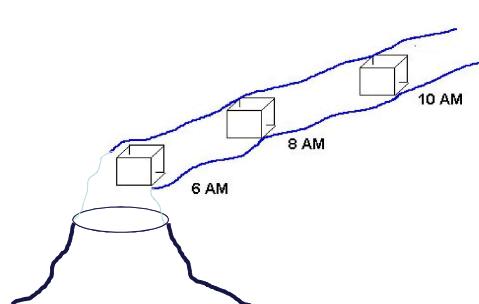


Atmospheric chemical transport models

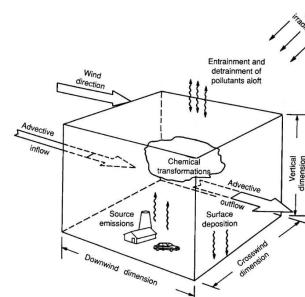
Two principal approaches to simulate changes in the chemical composition of a given air parcel:

Lagrangian approach: air parcel moves with the local wind so that there is no mass exchange that is allowed to enter the air parcel and its surroundings (except of species emissions). The air parcel moves continuously, so the model simulates species concentrations at different locations at different time

Eulerian approach: model simulates the species concentrations in an array of fixed computational cells



Lagrangian approach



Eulerian approach (0-D box model)

Atmospheric chemical transport models

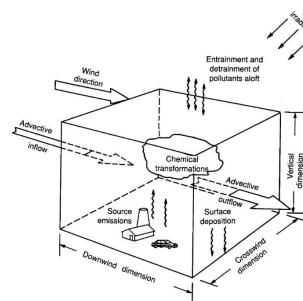
Eulerian box model:

Chemical species enter a box in two ways:

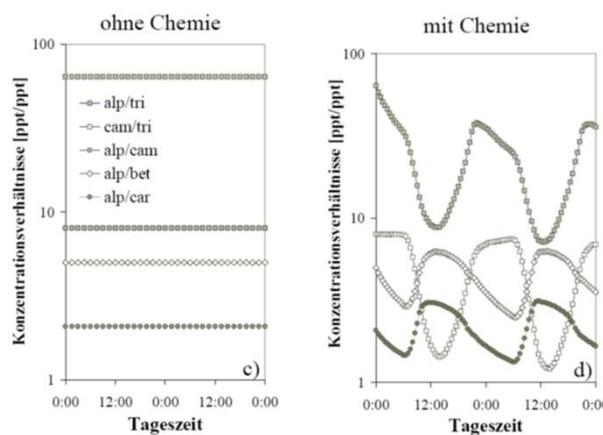
- source emissions;
- transport: **advection** (the transport of a species by the mean horizontal motion of air parcel) and **entrainment** (the vertical movement of air parcels as a consequence of turbulent mixing)

Chemical species are removed from a box in three ways:

- transport: **advection** out of the box and **detrainment** due to upwards motion;
- chemical transformations;
- removal processes: dry deposition on surface.

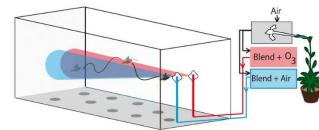


Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre Chemischer Abbau und Transport

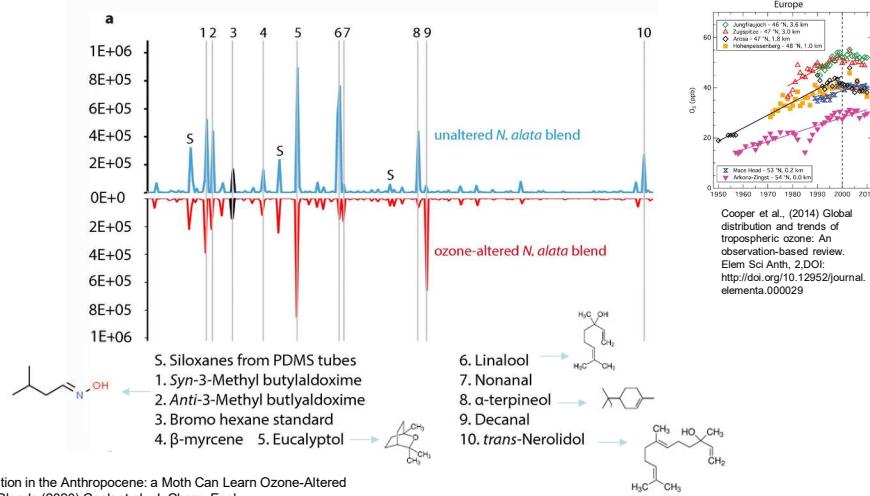


Modellrechnungen zu tageszeitlichen Variationen der Konzentrationsverhältnisse biogener Kohlenwasserstoffe in einem Waldbestand

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre Chemischer Abbau und Transport



From: [Pollination in the Anthropocene: a Moth Can Learn Ozone-Altered Floral Blends](#)



Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre Chemischer Abbau und Transport

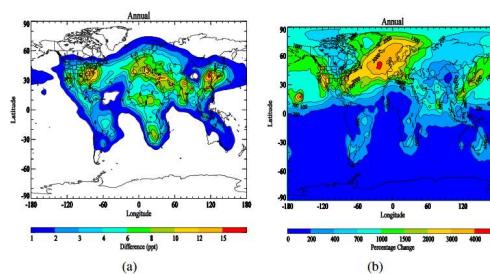


Fig. 7. The surface and annual mean (a) NO₂ mixing ratio difference between present and pre-industrial day. (b) percentage changes from pre-industrial to present day for NO₂. $[x] = [(x_{\text{Base}} - x_{\text{1980}}) * 100] / x_{\text{1980}}$

<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.06.006>

Noch drastischere Änderung für die Nachtchemie (Nitrat-Radikale)!?

Kohlenwasserstoffe - Analytik (Beispiele für analytische Fragestellungen)

- VOC in ambient (outside) air, seen before
- Petrochemical industry, quality of crude oil and distillates
- Solvents at the work place (benzene, toluene) and other carcinogenic substances
- Evaporation of solvents (formaldehyde) from other materials such as carpets or glue (indoor air quality)
- Fragrance industry
- Breath analysis

Kohlenwasserstoffe - Analytik

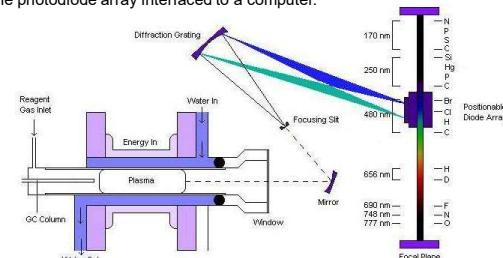
- Main technique: Gas Chromatographic Measurements
- Detectors: Flame Ionization Detector (FID), Mass Spectrometer (MS), Electron Capture Detector (ECD), Atomic Emission Detector (AED) (next page)
- Sample Collection: whole air sampling in canisters (e.g.: NOAA network, CARIBIC), passive/active adsorbent trapping
- Inlet Systems: cryogenic, or adsorbent prefocussing systems

Kohlenwasserstoffe - Analytik

Atomic Emission Detectors

Atomic emission detectors (AED) are element-selective detectors that utilize plasmas to atomize all of the elements of a sample and excite their characteristic atomic emission. Three ways of generating plasmas: microwave-induced plasma (MIP), inductively coupled plasma (ICP) or direct current plasma (DCP). MIP is the most commonly employed form and is used with a positionable diode array to simultaneously monitor the atomic emission spectra of several elements.

The components of the Atomic emission detectors include 1) an interface for the incoming capillary GC column to induce plasma chamber, 2) a microwave chamber, 3) a cooling system, 4) a diffraction grating that associated optics, and 5) a position adjustable photodiode array interfaced to a computer.



Elements Specifications

Group	Element(s)	Wavelength (nm)	Minimum Detectable Level (pg/sec)	Selectivity Over Carbon	Dynamic Range	Measurement Compound
1	Carbon	193	1	—	1 x E4	t-Butyl disulfide
	Sulfur	191	2		1 x E4	t-Butyl disulfide
	Nitrogen	174	30		2 x E4	Nitrobenzene
2	Hydrogen	486	4	—	5 x E3	t-Butyl disulfide
	Chlorine	479	30	3000	1 x E4	1,2,4-Trichlorobenzene
3	Phosphorus	178	2	5000	1 x E3	Triethyl phosphate
4	Oxygen	171	150	5000	5 x E3	Nitrobenzene

*Uses molecular band instead of atomic emission line

Kohlenwasserstoffe - Analytik - Probenahme

Probenahme luftgetragener organischer Analyten

z.B. organische Komponenten in der freien Atmosphäre:

- Alkane
 - Methan (~ 1.7 ppm)
 - Ethan (< 1 - 100 ppb)
 - Hexan (< 1 - 30 ppb)
- Alkene
 - Ethen (0 - 100 ppb)
 - Propen (0 - 30 ppb)
 - Isopren (0 - 30 ppb)
- Aromaten
 - Benzol
 - Toluol
- Aldehyde und Ketone
 - Formaldehyd
 - Aceton
- Säuren
 - Ameisensäure

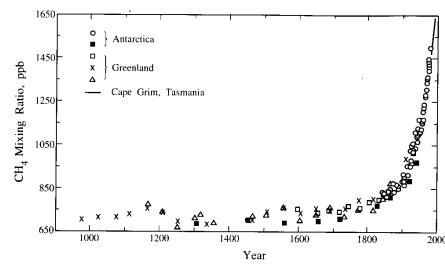
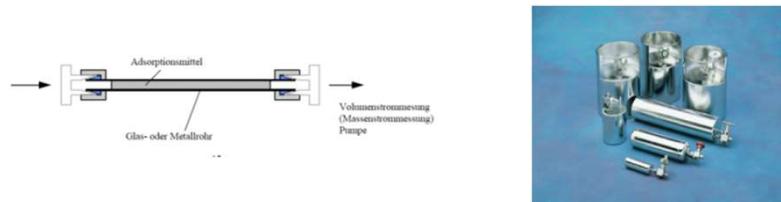


FIGURE 2.8 Methane mixing ratios over the last 1000 years as determined from ice cores from Antarctica and Greenland (IPCC, 1995). Different data points indicate different locations. Atmospheric data from Cape Grim, Tasmania, are included to demonstrate the smooth transition from ice core to atmospheric measurements.

Kohlenwasserstoffe - Analytik - Probenahme

- Unpractical to take a full GC set-up in the jungle, on a mountain, on a plane or to multiple sampling locations unless long-term study
- Solution: bring the sample to the GC
- Collect whole air in a container: electropolished stainless steel (mostly used for VOC) or glass-flasks (used by NOAA network and CARIBIC)
- Other options are the sample preconcentration on an adsorbent cartridge
- Both methods need extensive testing to avoid interference

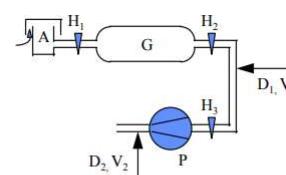


Probenahmetechniken ohne Anreicherung

- Probenahme in ein **starres Behältervolumen** ("whole air sampling", "grab sampling")

Glas ("Gasmäuse") (Graphik)

- **Vorteile:** Sichtkontrolle, gute Reinigungsmöglichkeit, keine Ausgasungen, inert (event. nach Silanisierung)
- **Nachteile:** keine Druckbefüllung, schwieriger Einsatz im Feld



A	Ansaugkopf mit Vorabscheider
G	Sammelbehälter
H ₁₋₃	Absperrhähne
P	Pumpe
D ₁₋₂	mögliche Positionen für Druckmessung
V ₁₋₂	mögliche Positionen für Volumenstrommessung

wichtig: Spülen des Behälters
(kontinuierliches Durchpumpen ca. des 10fachen Behältervolumens)



Metallbehälter (elektropolierte Edelstahlbehälter, Aluminium)
typisches Behältervolumen 1-2 L

Vorteile: Möglichkeit der Druckbefüllung, Handhabung

Nachteile: hohe Kosten, aktive Oberflächen

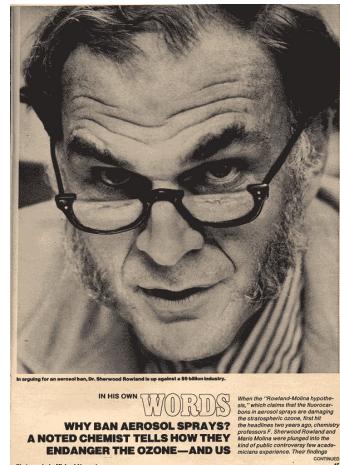
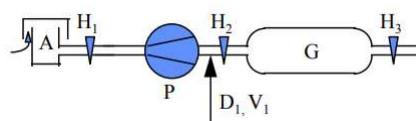


Abb. Standard-Probenahmehälter aus Edelstahl
(Summa-Kanister)

Abb. Sherwood Rowland (Nobelpreis für Chemie 1995) (aus Peoples Magazine 1976)

Drei Arten der eigentlichen Probenahme (Metall- und Glasbehälter)

- Befüllen gereinigter evakuierten Behälters ohne Pumpeinrichtung, z.B. an explosionsgefährdeten Orten oder bei Ballonaufstiegen
- Befüllen mittels Pumpe, wobei die Pumpe hinter dem Sammelgefäß angeschlossen wird (Graphik oben), keine Gefahr der Kontamination durch die Pumpe selbst
- Druckbefüllung unter Verwendung von Metallbalgenpumpen



Vorteile: höheres Probenvolumen, Befüllung über lange Zeiträume (z.B. 24h Proben), leichte Ankopplung an Analysensystem

Nachteile: Gefahr von Kontaminationen, Kondensation von Wasserdampf

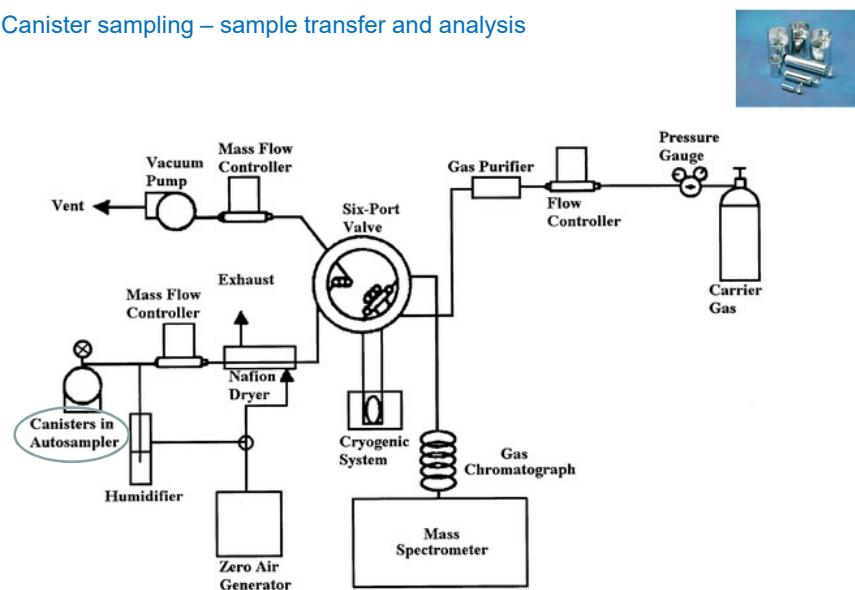
Application of canister sampling

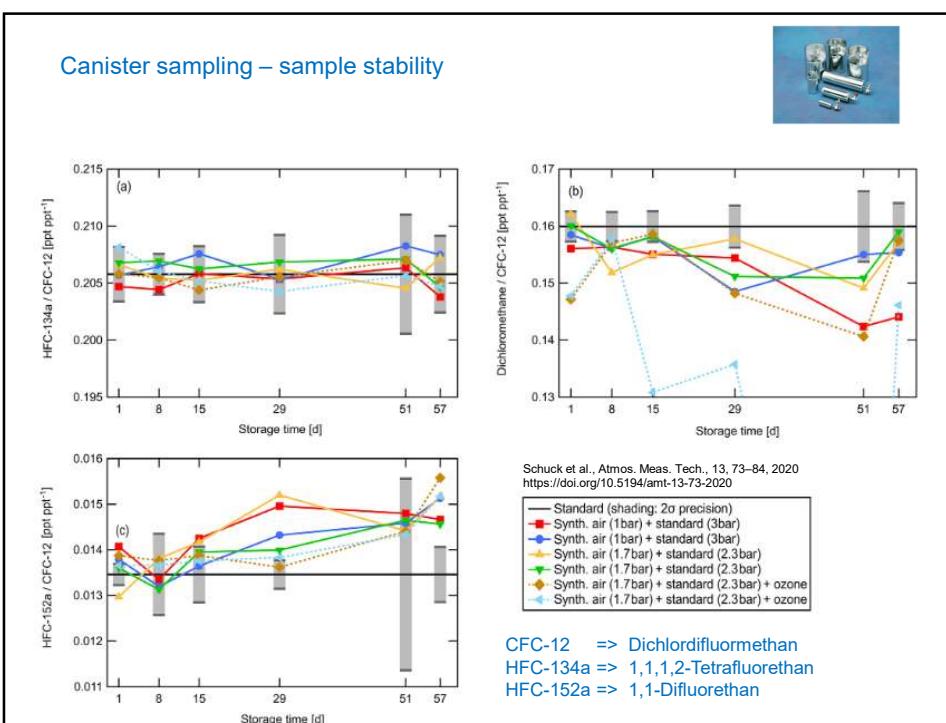
Civil Aircraft for the Regular Investigation of the atmosphere Based on an Instrument Container (CARIBIC)

- Lufthansa passenger aircraft equipped with a sophisticated air inlet system
 - CARIBIC is a long-term scientific project, employing a comprehensive set of instruments for performing simultaneous measurements of trace gases and aerosol particles inside a 1.5 t airfreight container during regular long-distance flights of the aircraft



Canister sampling – sample transfer and analysis





Reinigung und Konditionierung der Sammelgefäße

- wiederholtes Evakuieren (0.5 Torr) und Befüllen mit befeuchteter "Nullluft", Analyse des Behälterinhalts nach frühestens 24h (Blindwertmessung), EPA-Methode
- Ausheizen des Behälters während der Evakuierung (Verringerung der Blindwerte aber Gefahr aktiver Oberflächen (Analytverluste))
- Nach Reinigungsschritten erfolgt Befüllen des Behälters mit Umgebungsluft (Belegung von Sorptionszentren aber höhere Blindwerte)

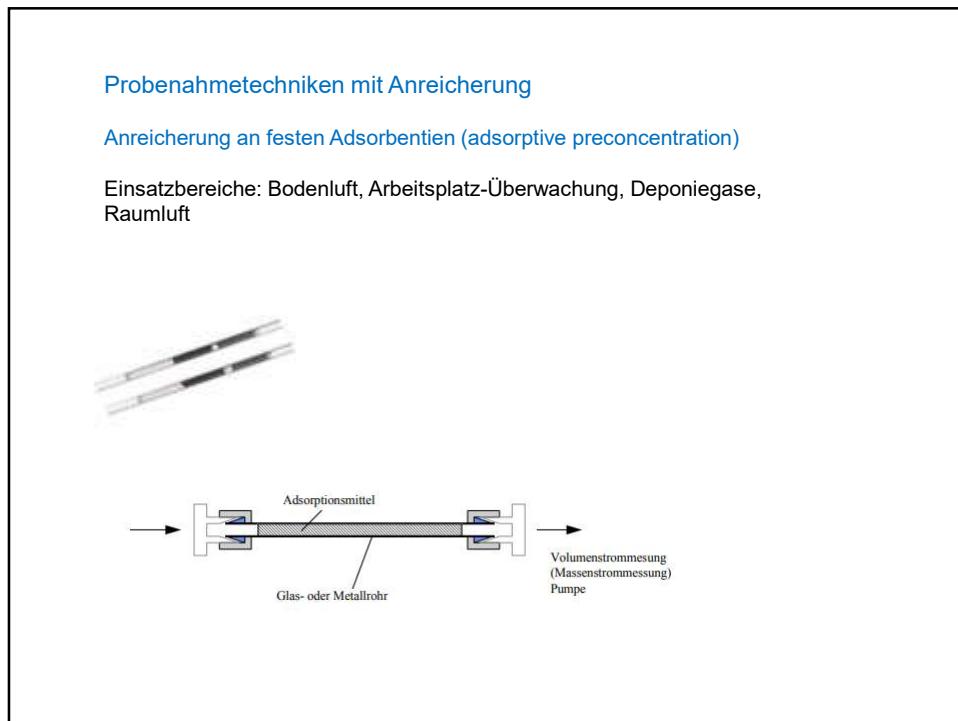
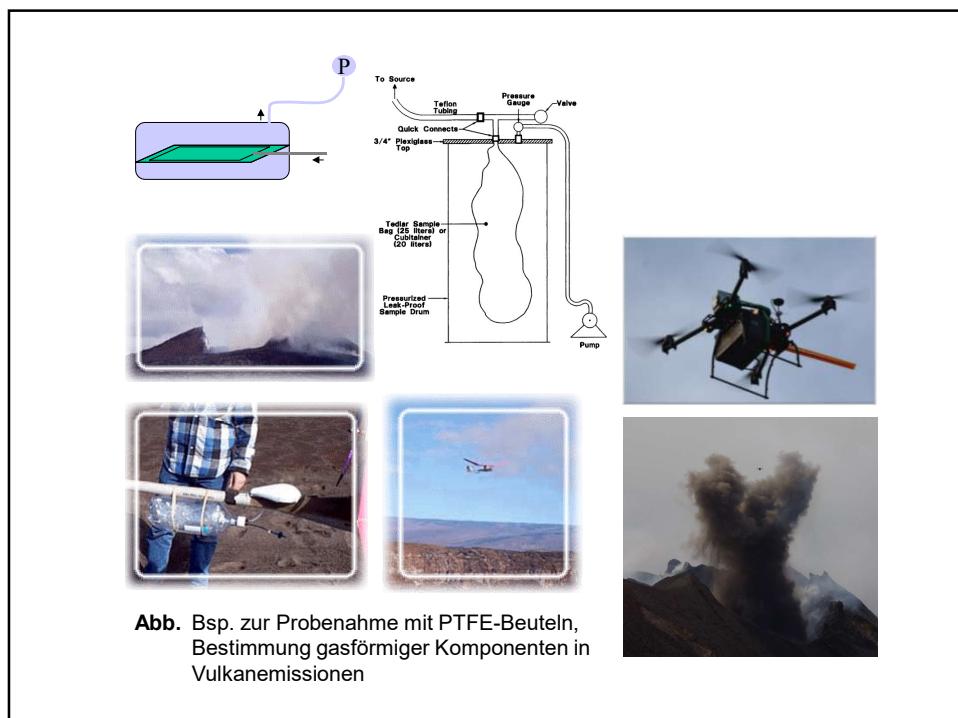
- Probenahme in ein veränderliches Behältervolumen

Kunststoffbeutel (insbesondere PTFE bzw. Tedlar (DuPont))

Vorteile: geringes Gewicht, geringes Volumen vor der Füllung, z.T. einfache Befüllung

Nachteile: schwierige Reinigung, Wiederverwendbarkeit nicht immer gegeben, hohe Permeabilität bzw. Aufnahmefähigkeit für org. Spurenkomponenten (Konzentrationsbereich > 1 ppm)





Anreicherung an festen Adsorbentien (adsorptive preconcentration)

Anforderungen an Adsorbentien

- hohe Kapazität (hohe Probenahmevermögen) (spezifische Oberfläche des Adsorbents)
- geringe Affinität zu Wasser (Luftfeuchtigkeit)
- hohe thermische Stabilität (Möglichkeit zur thermischen Desorption)
- keinen Beitrag zum Untergrund (Blindwerte)

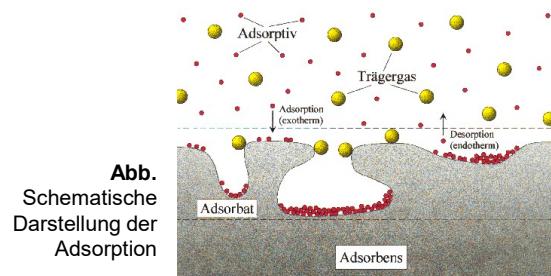
Handelsname	Grundgerüst	Temperatur-stabilität [°C]	Spezifische Oberfläche [m^2/g]	Eignung
Kieselgel	Kieselsäure	300	1–30	m
Aluminioxid	Aktiviertes Aluminiumoxid	300	300	m
Aktivkohle	Kohlenstoff aus Kokosnusschale	> 400	800	l, m
Carbopack B	graphitisierter Kohlenstoff	300	100	m
Carbosieve SIII	graphitisierter Kohlenstoff	225	1000	l, m
Tenax TA	2,6-Diphenyl-p-phenylenoxid	250	20–40	m
Porapak Q	Diphenylbenzen - Ethylvinylbenzen	250	700	m
Chromosorb 102	Styrol-Divinylbenzen	250	350	m
Amberlite XAD-4	Styrol-Divinylbenzen	200	750	m

Tab. Häufig eingesetzte Adsorptionsmaterialien (l leitflüchtig, m mittelflüchtig)

Anreicherung an festen Adsorbentien (adsorptive preconcentration)



Abb. Mikroskopische Aufnahmen von Aktivkohle



Anreicherung an festen Adsorbentien (adsorptive preconcentration)

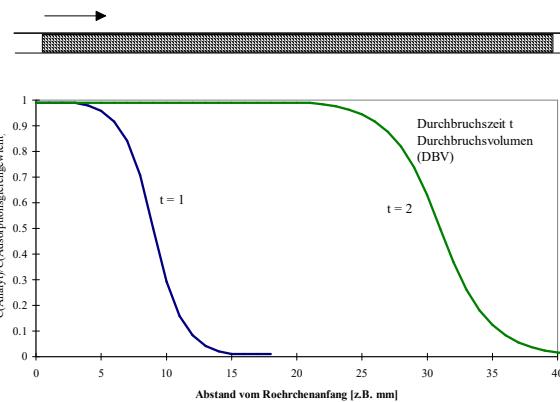


Abb. Darstellung zum zeitlichen Verhalten der Analytkonzentration während der Probenahme

Anreicherung an festen Adsorbentien (adsorptive preconcentration)

⇒ wichtigste Größe zur quantitativen Anreicherung – Durchbruchsvolumen (DBV)

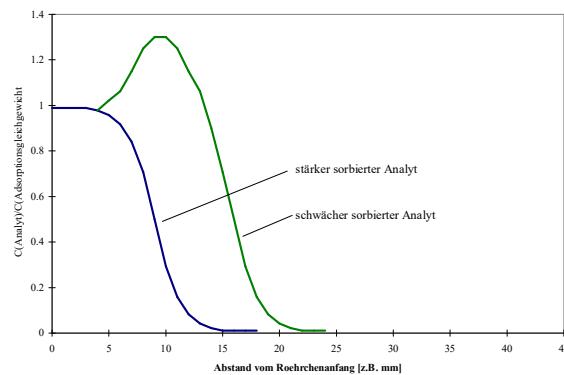


Abb. Darstellung zur Verdrängung schwächer sorbierter Analyten vom Adsorbens

Anreicherung an festen Adsorbentien (adsorptive preconcentration)

- ⇒ möglichst keine Wechselwirkung des Adsorptionsmaterials mit Luftfeuchtigkeit



Abb. Schematische Darstellung zur Oberflächenstruktur von Adsorbentien

Folge der uneinheitlichen Oberfläche

- ⇒ Adsorptionsenthalpie hängt vom Bedeckungsgrad ab
- ⇒ Konzentrationsabhängigkeit des DBVs

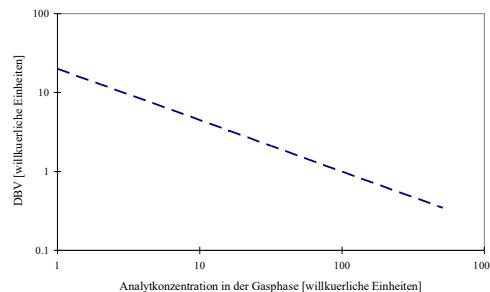
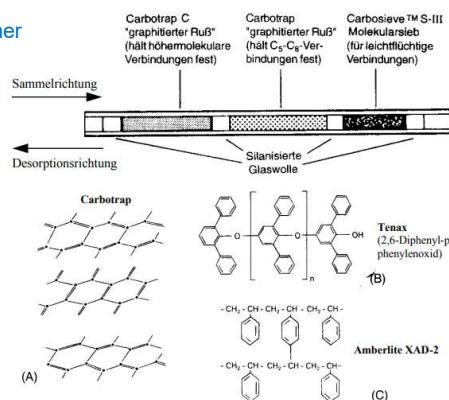


Abb. Konzentrationsabhängigkeit des Durchbruchvolumens

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 preconcentration)

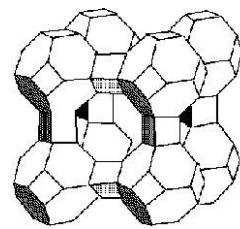
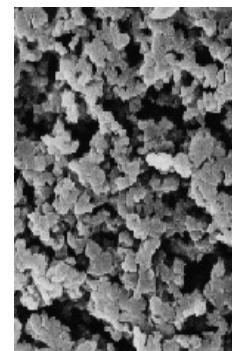


Abb. Molekularsieb
(Abb. oben)

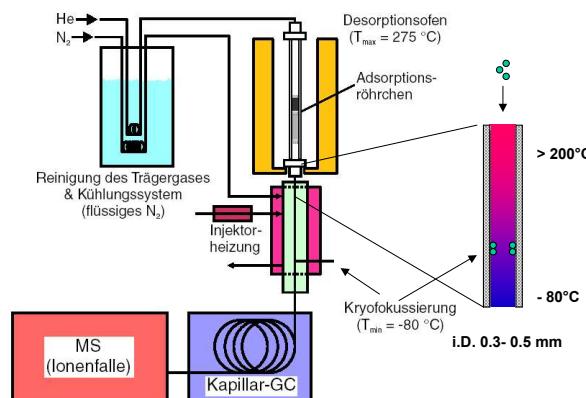
Abb. Mikroskopische Aufnahmen poröser Polymere (z.B. Amberlite (rechte Abb.))



Anreicherung an festen Adsorbentien (adsorptive preconcentration)

Möglichkeiten der Desorption

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



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

=> Ameisen-FM

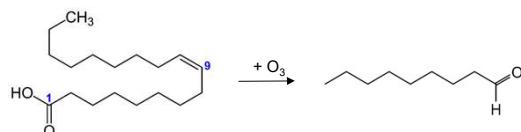
Anreicherung an festen Adsorbentien (adsorptive preconcentration)

Verluste und Artefaktbildung während der Anreicherung

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

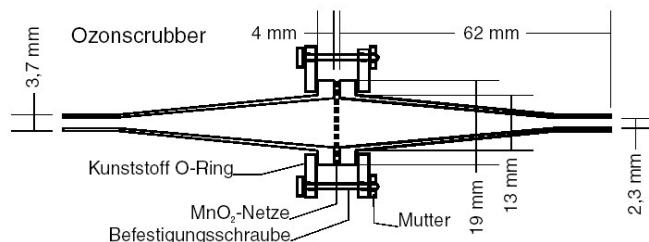
Beispiele:

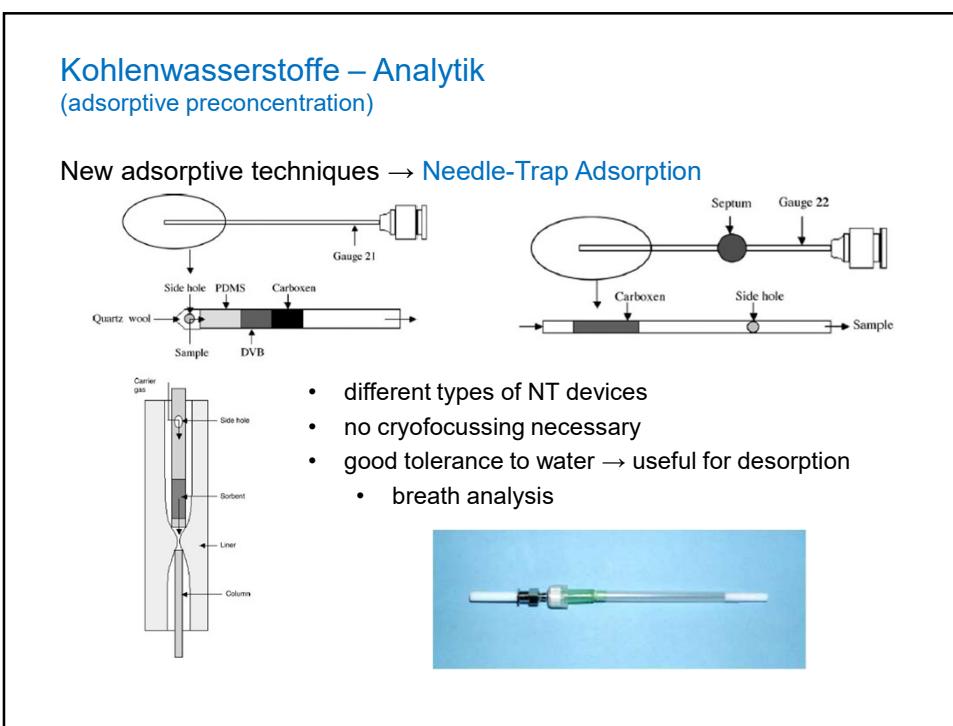
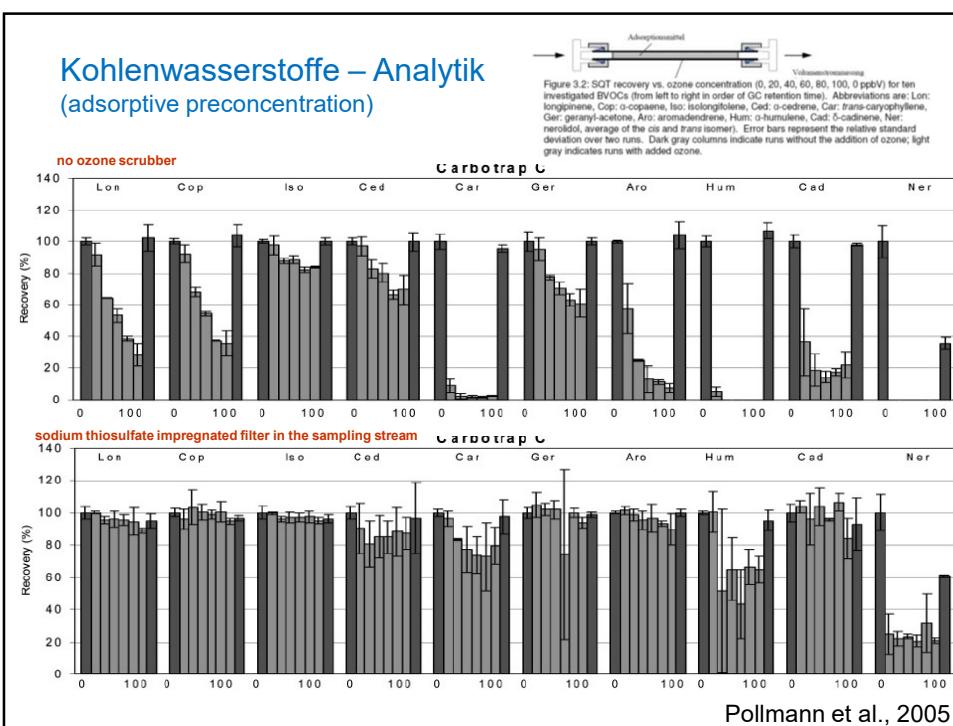
- ⇒ bei Messungen in der freien Atmosphäre insbesondere durch Abreaktion mit Ozon (O_3) auf der Adsorbentienoberfläche, insbesondere **Verluste** von Alkenen oder auch Abbau von Phenylhydrazenen ('**negative artifacts**')
- ⇒ aber auch **Artefaktbildung** ("Kunsterzeugnis"), z.B. Ozonolyse von Fetten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



Anreicherung an festen Adsorbentien (adsorptive preconcentration)

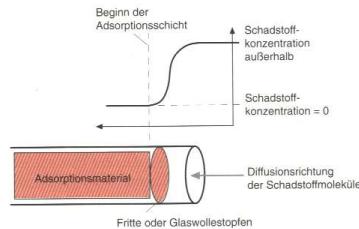
- ⇒ selektive Entfernung der störenden Komponenten vor der Anreicherungseinheit
- Einsatz von Scrubbern (to scrub = gründlich reinigen)
z.B. **selektive** Entfernung von Ozon
- KI, $Na_2S_2O_3$, MnO_2 , Titration mit NO, NOXON \odot (ungesättigtes Polymer)





Passivsampler

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



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

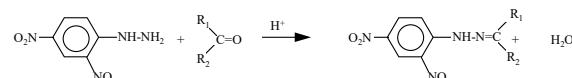


Nachteil: lange Probenahmemezeit, keine Messung von Spitzenkonzentrationen möglich

Anreicherung durch Absorption oder Chemisorption (selektive Anreicherung)

- **Carbonylverbindungen**

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



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



Abb. Impinger

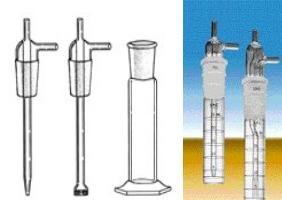


Abb. DNPH-Kartusche

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 Alkalosalze mit basischen Substanzen (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KOH)
- ⇒ **Bestimmung im Labor: Ionenchromatographie**

Probenahme und Anreicherung organischer Komponenten aus Wasser und Feststoffen

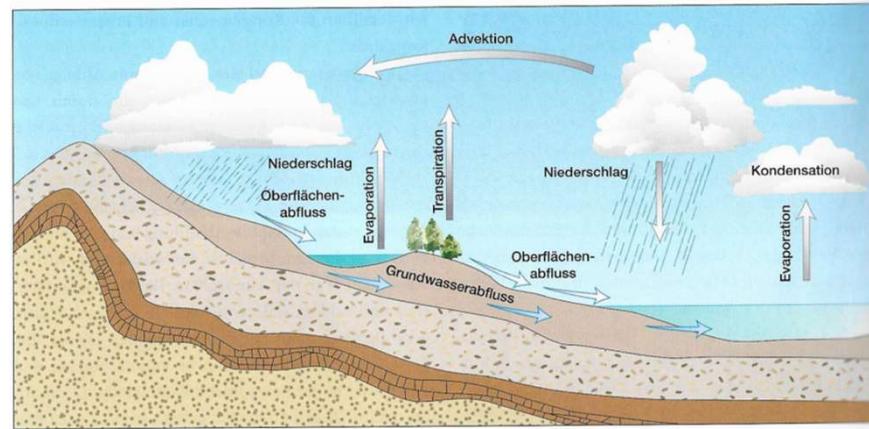
- **Headspace-Arbeitstechniken**
- **Festphasenextraktion**
- **SFE (*supercritical fluid extraction*)**

zu analysierende Komponenten im Vergleich mit luftgetragenen organischen Substanzen

- ⇒ größerer zu erwartender Flüchtigkeitsbereich
-

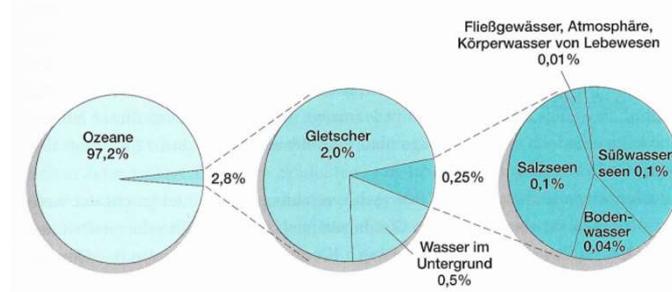
Die Hydrosphäre

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 ²	% 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)

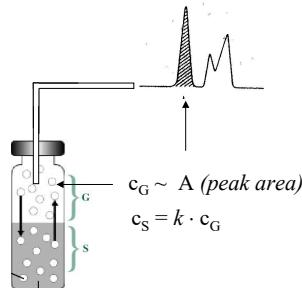


Abb. Prinzip der Headspace-Analyse.

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 **c₀** in der ursprünglichen Probe zurückzuschließen zu können, wird vom Gleichgewicht der Massen ausgegangen:

$$M_0 = M_S + M_G \text{ nach GG-Einstellung mit } M_0 = c_0 V_0, M_S = c_s V_S \text{ und } M_G = c_g V_G$$

$$c_0 \cdot V_0 = c_s \cdot V_S + c_g \cdot V_G \quad (4)$$

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:

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

β 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)

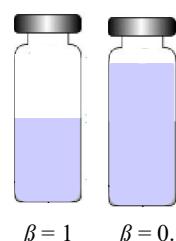
Substanz	40 °C	60 °C	80 °C
Tetrachlorethan	1,5	1,3	0,9
1,1,1-Trichlorethan	1,6	1,5	1,2
Toluol	2,8	1,6	1,3
o-Xylool	2,4	1,3	1,0
Cyclohexan	0,07	0,05	0,02
n-Hexan	0,14	0,04	<0,01
Ethylacetat	62,4	29,3	17,5
n-Butylacetat	31,4	13,6	7,6
iso-Propanol	825	286	117
Methyl-isobutyl-keton	54,3	22,8	11,8
Dioxan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

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



Bedeutung (Einfluss von k und β) für Fehlerabschätzungen und Auswahl interner Standards

Headspace-Techniken (Dampfraum-Analyse)

- ⇒ Zugabe hoher Konzentrationen anorganischer Salze (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl , Na_2SO_4 , K_2CO_3) ⇒ „Aussalzen“ ⇒ Löslichkeit der organischen Analyten (k) wird reduziert, insbesondere bei polaren Substanzen in polaren Lsgm. (z.B. Wasser)

Statische Headspace-Technik

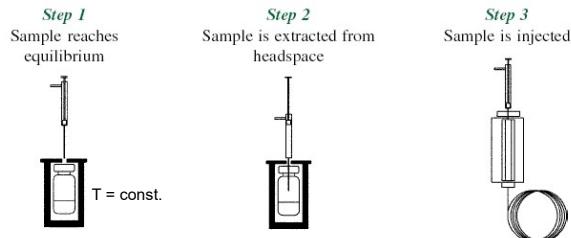
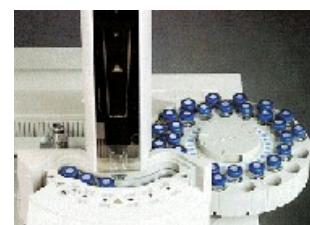


Abb. Vorgehensweise bei der statischen Headspace

Headspace-Techniken (Dampfraum-Analyse)

- ⇒ Reduzierung des Matrixeinflusses: Standardisierung (wie oben, Zugabe anorganischer Salze (Na_2SO_4 , Na_2CO_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)

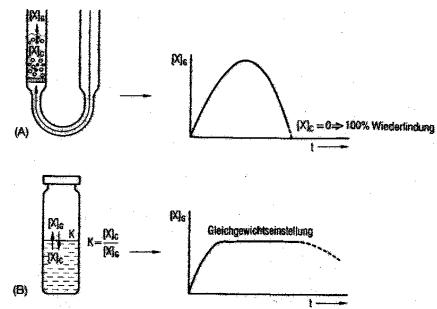


Abb. Gegenüberstellung der Methoden dynamische
(A) und statische (B) Headspace

Headspace-Techniken (Dampfraum-Analyse)

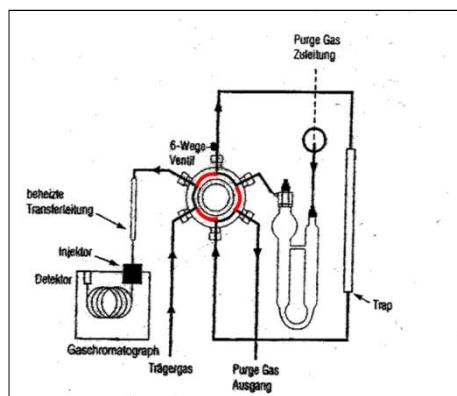


Abb. Gasflussplan einer Purge & Trap-GC-Kopplung, Schaltungen der Phasen am 6-Wege-Ventil: schwarze Linie: Purge-Phase, rote Linie: Desorptionsphase

Headspace-Techniken (Dampfraum-Analyse)

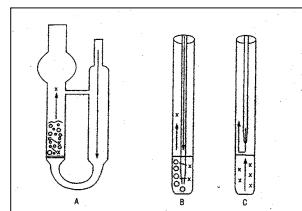


Abb. Möglichkeiten der Probenzuführung in der Purge & Trap. (A) U-Rohr mit Fritte für Wassersproben (B) Probengefäß für Wasser- und Bodenproben (Feststoffe) (C) Probengefäß für schäumende Proben

Einsatzgebiete:

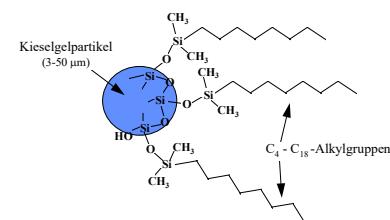
- leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe in Wasser
- Geruchsstoffausdünstungen aus Materialien (z.B. Leder, PKW-Innenausstattungen)
- Lebensmittelanalytik (z.B. Aldehyde in Speiseölen)

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 (Grafik), z.B. C₁₈-Phasen (*reversed phase*), grafierte 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
Ionenaustrauscher**	polare Matrix z. B. wässrige Lösung	ionisch	Aminosäuren, Zucker, Nukleinsäuren, Metalle

Tab. Gängige Festphasenmaterialien

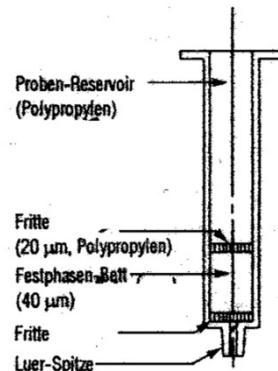


Abb. Aufbau einer gepackten Säule zur Festphasen-Extraktion

Festphasenextraktion (SPE)

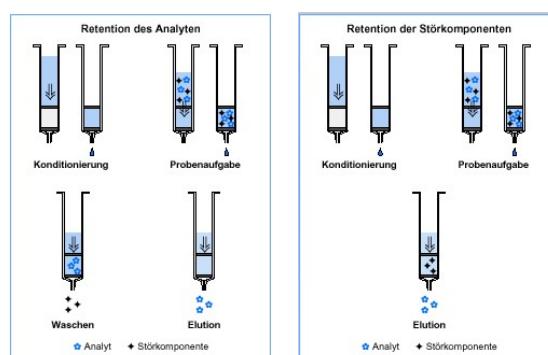
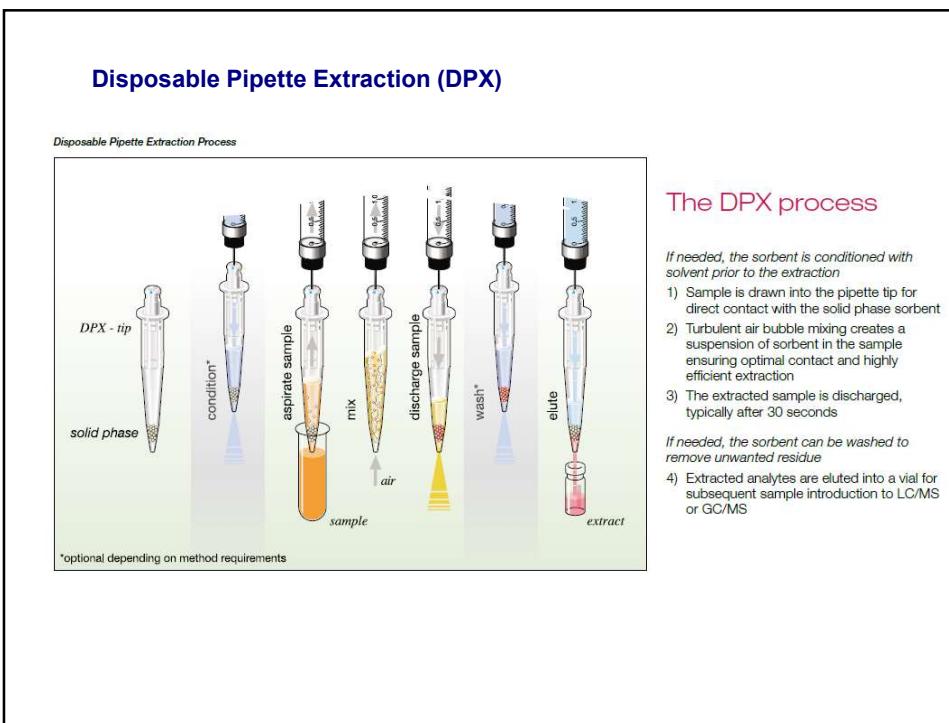
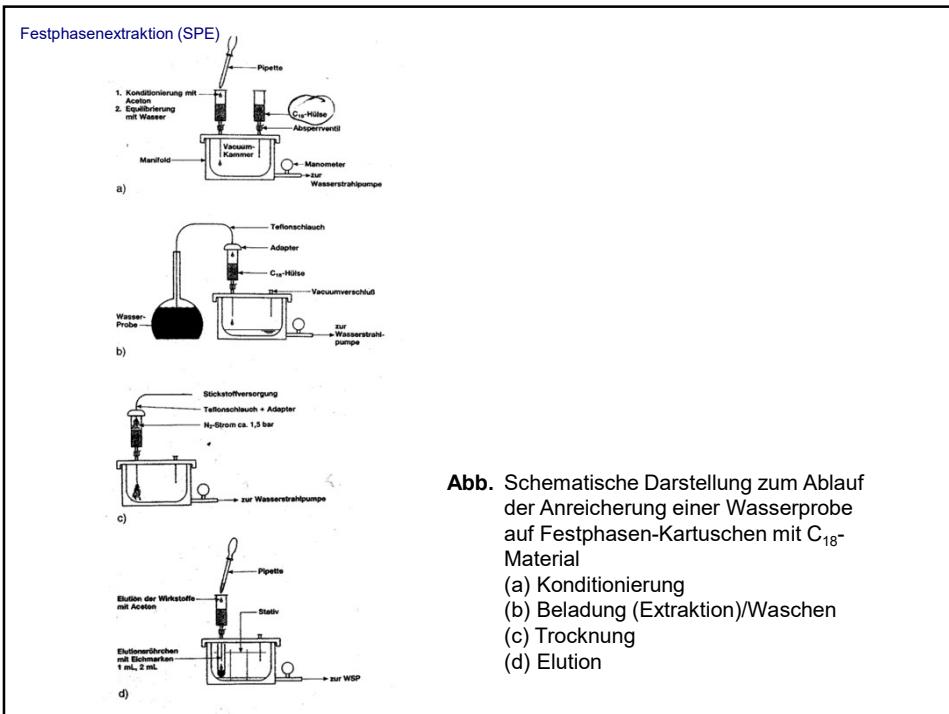


Abb. Verschiedene Vorgehensweisen bei der SPE

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



Abb. Retention und Elution mit einem Kationenaustauscher



Disposable Pipette Extraction (DPX)

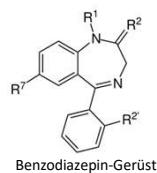
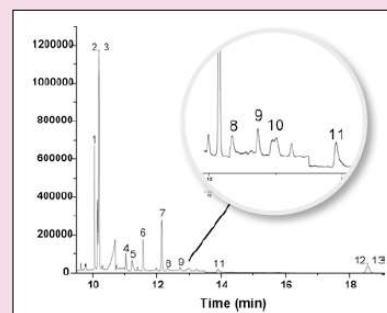
Beispiel GC/MS -

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 μ L of DPX eluent together with 20 μ 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-d₅-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) α -OH-Alprazolam-d₅-TBDMS,
- 13) α -OH-Alprazolam-TBDMS

* CIS Cold Injection System (Gerstel)



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), **muskelerlaxierend** (muskelentspannend) und **hypnotisch** (schlaffördernd) wirken. Manche Benzodiazepine weisen zudem **antikonvulsive** (krampflösende) 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)

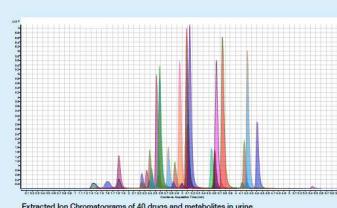
Beispiel LC/MS -

DPX-LC/MS/MS Drug Screening

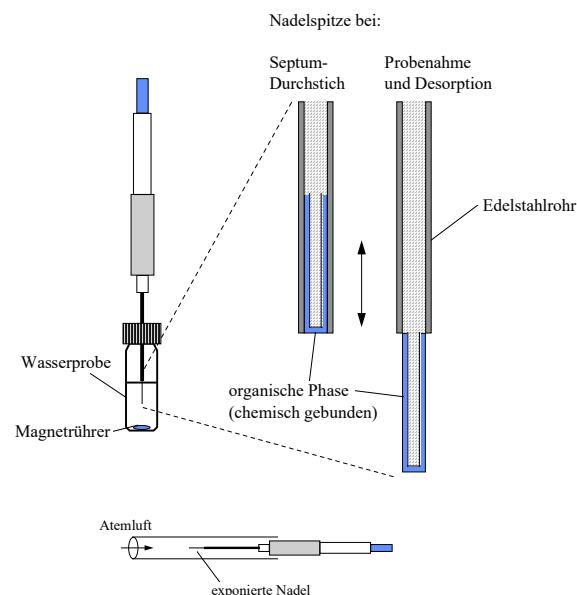
Automated extraction and determination of 40 drugs in urine using automated DPX-LC/MS/MS. Samples of 276 μ L hydrolyzed urine spiked with drugs were diluted with 500 μ L acetonitrile, vortexed and transferred to a DPX-SC tip. After automated DPX the sample was evaporated and reconstituted using 100 μ 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 μ m and an Agilent 6410 TripleQuad Mass Spectrometer (ESI, dynamic MRM, positive mode).

LC-Conditions
Injection Volume: 2.5 μ 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: 600 μ L / min

Compound	RT [min]	Precursor Ion (m/z)	Product Ion (m/z)	Recovery [%]
Codene	2,297	300,2	152,0	95
Hydrocodone	2,446	300,2	192,0	113
Hydroxycodeone	1,289	285,0	265,0	81
6-MAM	2,476	328,2	165,0	89
Morphine	1,426	286,2	152,1	72
α -Methylmorphine	1,411	286,2	252,1	61
Oxycodone	2,392	316,2	241,0	91
Oxymorphone	1,620	302,2	227,1	73
Buprenorphine	1,143	285,0	244,0	40
EDDP	3,807	278,2	234,1	81
Fentanyl	3,691	337,2	188,2	59
α -Fentanyl	3,690	337,2	338,1	51
Methadone	4,256	310,2	265,1	75
Nordihydrocodeine	3,631	414,3	187,0	79
Norfentanyl	3,625	320,2	193,1	51
Alprazolam	4,493	309,0	281,0	117
α -OH-alprazolam	4,368	325,0	297,0	128
Clonazepam	4,229	316,0	270,0	121
Diazepam	4,311	316,0	267,0	123
Flunitrazepam	4,283	314,0	268,0	123
Lorazepam	4,447	321,0	275,0	102
Nitrazepam	4,260	300,0	230,0	101
Nordiazepam	4,691	271,0	165,0	79
α -B-nordiazepam	4,674	276,0	213,0	100
Desmethyltriazepam	4,444	300,0	260,0	142
Temazepam	4,565	301,0	255,0	
α -Desmethyltramadol	3,283	250,1	189,1	65
Tramadol	3,251	250,1	262,1	73
Propoxyphene	4,220	340,3	58,0	78
α -Propoxyphene	4,210	345,3	271,2	100
Tramadol-HCl	3,248	250,1	53,0	65
Carisoprodol	4,800	261,2	176,1	72
α -Carisoprodol	4,490	268,2	183,1	100
Gabapentin	2,704	270,0	154,0	60
Magnobamate	3,709	219,1	158,0	73
PCP	3,620	244,3	91,2	71
α -PCP	3,609	244,3	164,3	87
COOH-THC	5,612	345,0	193,0	47
Amphetamine	2,583	136,2	91,1	60
α -Amphetamine	2,571	137,2	203,0	100
Benzylecgonine	3,041	290,3	168,3	89
Cocaine	3,151	304,2	185,1	145
MDA	2,580	230,0	165,0	100
MDEA	2,806	208,0	135,0	120
MDMA	2,643	194,0	165,0	85
Methamphetamine	2,542	234,2	91,1	100
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

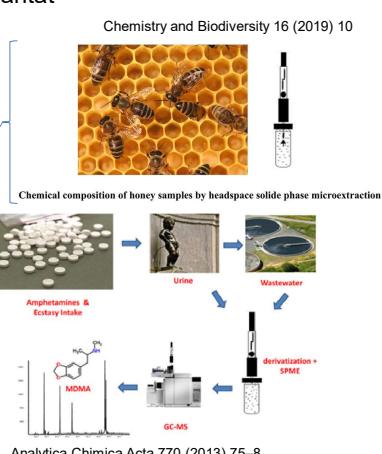
⇒ weiter Einsatzbereich:

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)

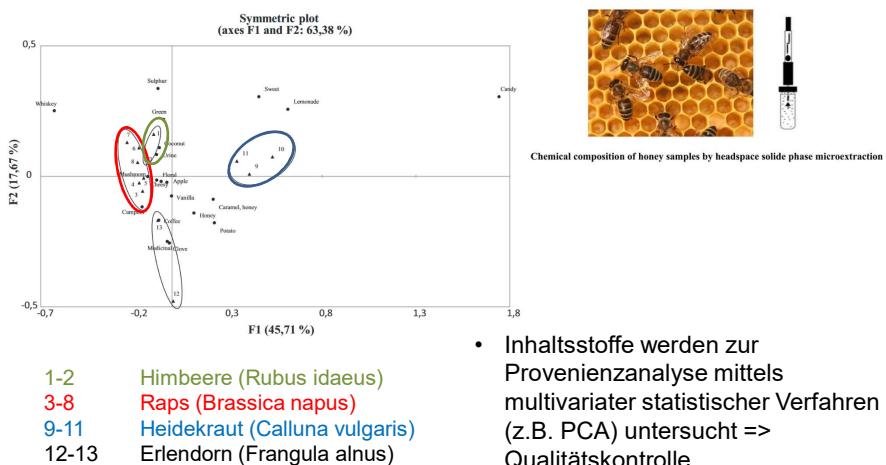
Aromaanalytik (z. B. von Geosmin, Bestimmung der Geruchsstoffe in Honig und Blütenduft)

Forensik (z. B. Bestimmung von Amphetaminen in Urin)



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

Festphasen-Mikroextraktion (SPME, solid phase micro extraction)



- 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“)

- Polymethylsiloxan (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

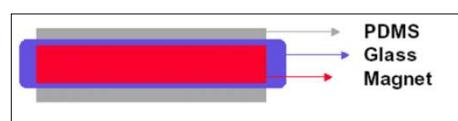
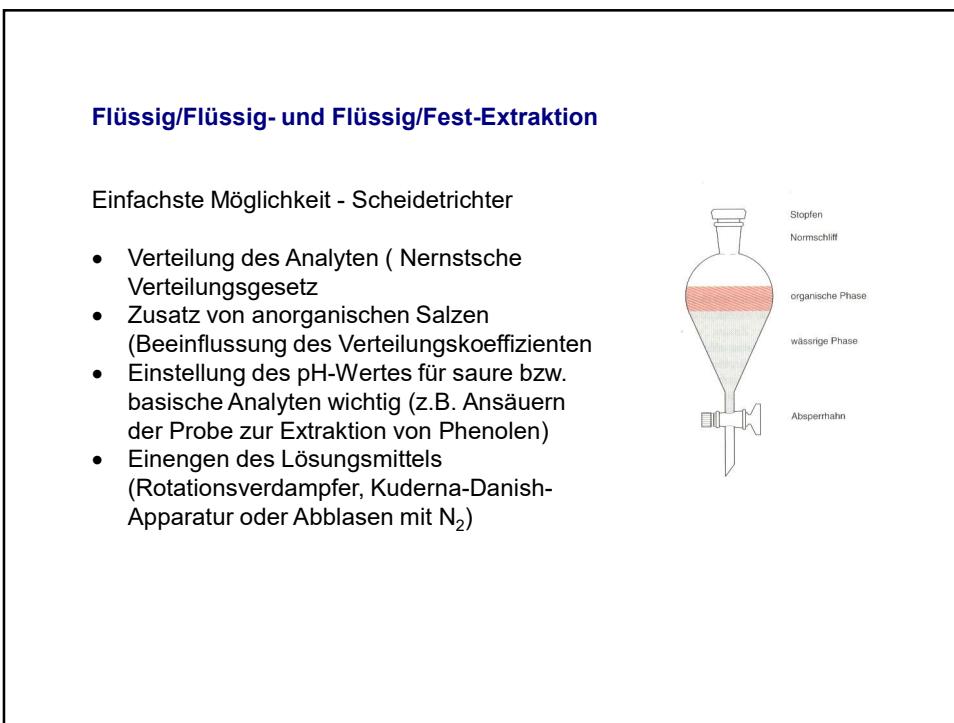
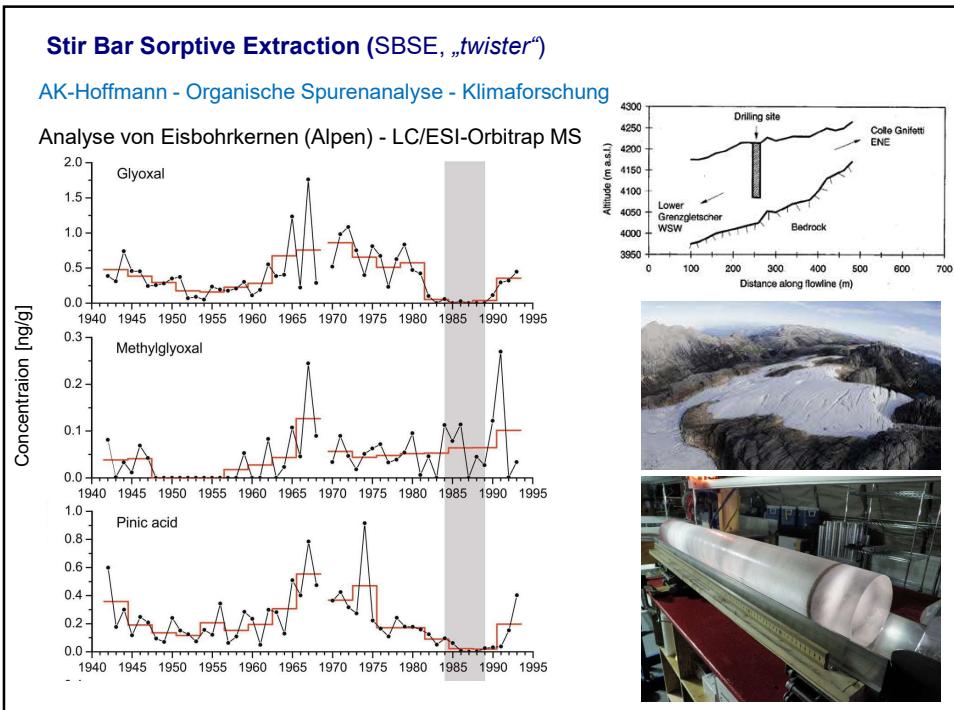
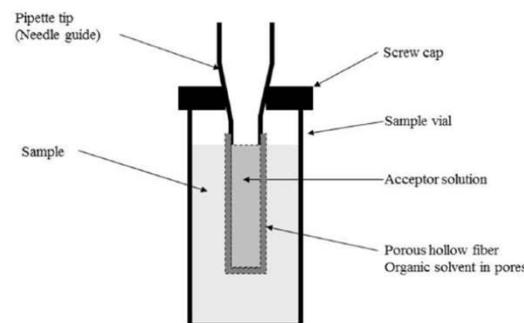


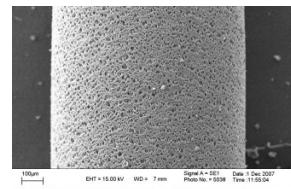
Abb. „Twister“



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

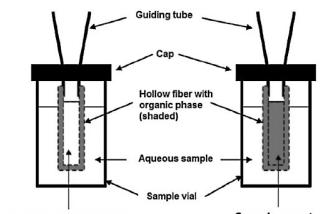


Hollow fibre liquid-phase microextraction (HF-LPME)

Table 1 Typical conditions for LPME of ibuprofen, naproxen, and ketoprofen from urine^[2].

Sample	2500 µL urine + 250 µL 1 M HCl*
SLM	≈ 15 µL dihexylether
Acceptor solution	25 µL 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

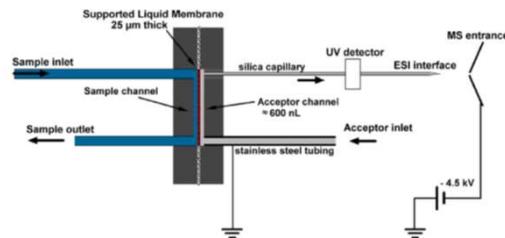
Table 2 Typical performance for LPME of ibuprofen, naproxen, and ketoprofen from urine^[2].

Analyte	Extraction recovery (%)	Enrichment factor	Linearity
Ibuprofen	101	101	
Naproxen	84	84	20 ng/mL-5 µg/mL ($R^2=0.9993$)
Ketoprofen	77	77	

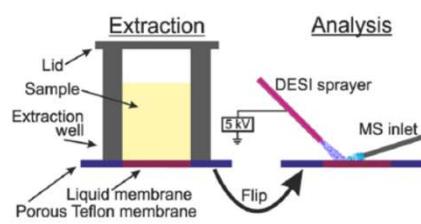
Gjelstad et al. *Scientia Chromatographica* 2013; 5(3):181-189

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

Principle of a LPME-chip



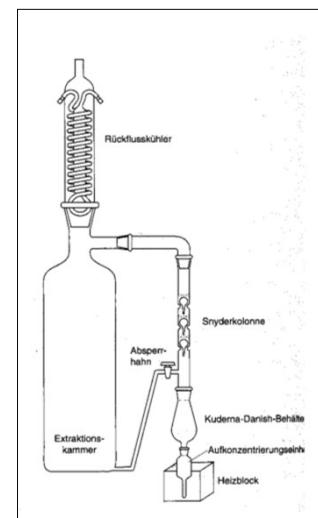
Thin Liquid Membrane Extraction (TLME)



- porous Teflon membrane (bottom) is loaded with 1.5 μL 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)**

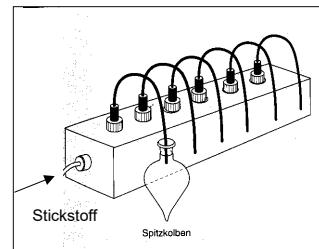
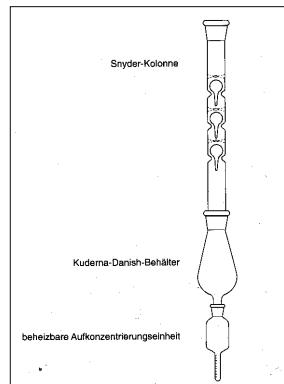


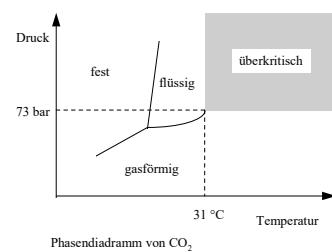
Abb. Einblasvorrichtung

Abb. Kuderna-Danish-Apparatur

- 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/cm³]	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^0$
Viskosität [g/cm s]	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Diffusionskoeffizient [cm²/s]	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$

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)

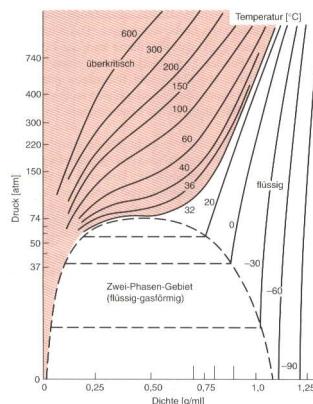


Abb. Druck/Dichte-Diagramm von Kohlendioxid

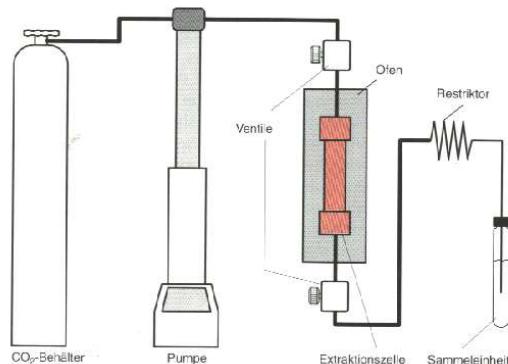
Substanz	kritische Temperatur [°C]	kritischer Druck [MPa]
Xe	16.6	5.83
CHF ₃	25.9	4.83
CClF ₃	28.8	3.92
CO₂	31.1	7.37
N ₂ O	36.4	7.24
NH ₃	132.2	11.27
CH ₃ OH	239.4	8.09
H ₂ O	374.1	22.04

Tab. Kritische Daten ausgewählter Substanzen

- CO₂ - 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 \Rightarrow höheres Lösungsvermögen auch für polare Substanzen (aber niedrigerer Diff.-Koeff. (Zeit))

- geringe Polarität von CO_2 (relative geringe Löslichkeit von polaren Analyten) kann durch Zugabe von Modifikatoren (*Modifizieren*) (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 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)

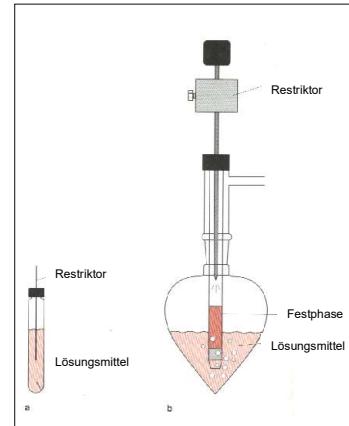
Abb. Extraktionszelle für die SFE



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

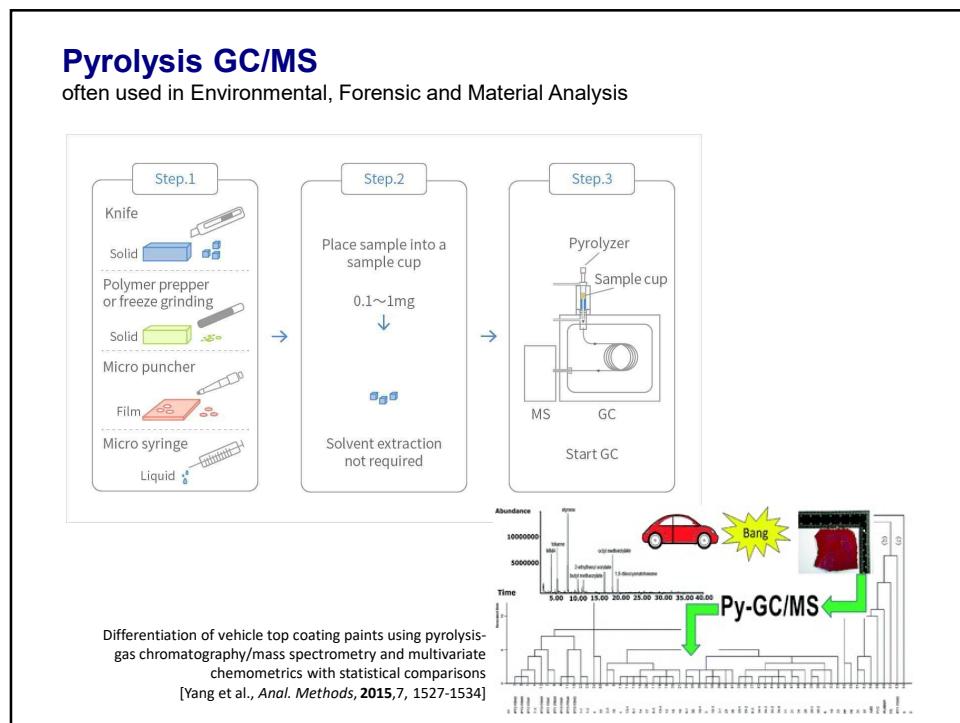
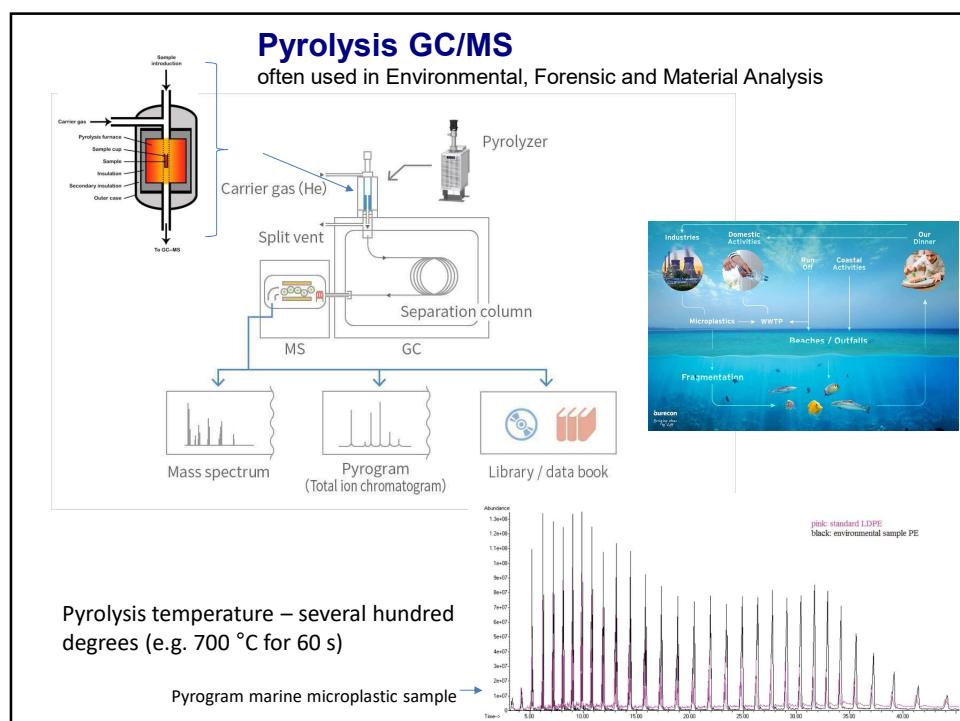
Vorteile: hohe Extraktionseffizienz, vergleichsweise schnelle Extraktionsmethode

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



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



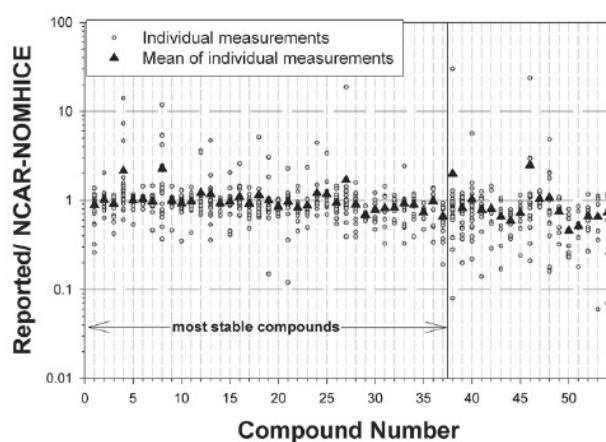
Kohlenwasserstoffe – Analytik - QA/QC (Quality Assurance, Quality Control)

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

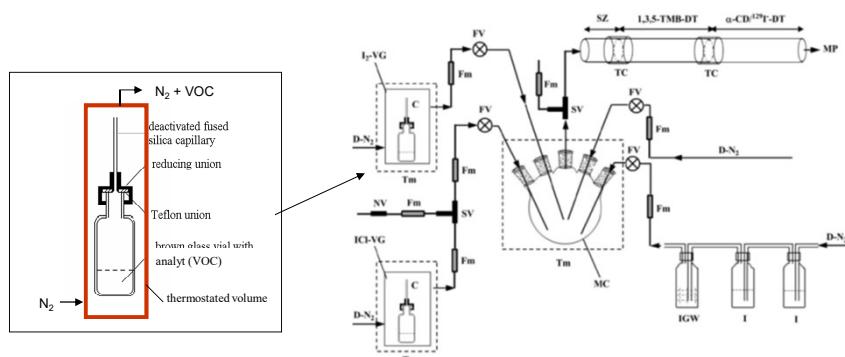
Kohlenwasserstoffe – Analytik - QA/QC (Quality Assurance, Quality Control)

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 I Characteristics of the permeation tubes

Filling compound	i.d./ mm	o.d./ mm	Length/ mm	Ball-plugs o.d./mm	Initial weight of the filled tube/g
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 ⁻¹
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)

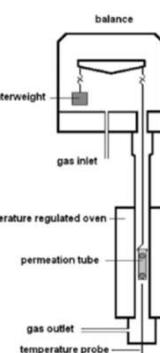
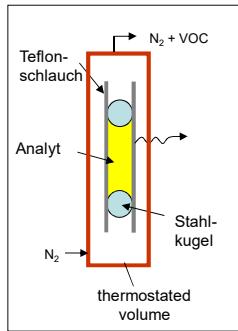


Fig. 1 Scheme of the thermobalance used for the weight-loss monitoring of permeation tubes.

Kohlenwasserstoffe – Analytik - Kalibration

- Gas cylinders with known concentrations of the analytes (one-step microgravimetric method, adding pressurized N₂)
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)

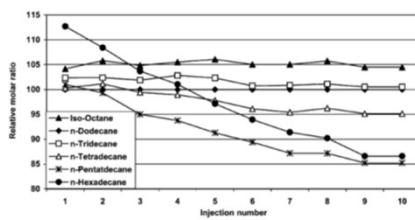


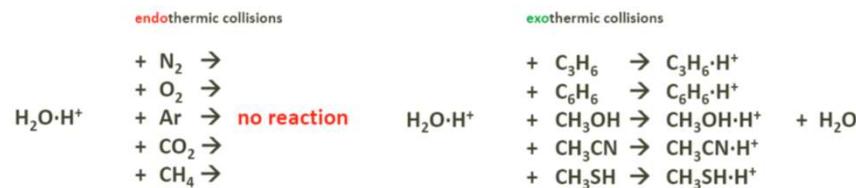
Figure 4. Discrimination of heavier *n*-alkanes (normalized to *n*-dodecane) using a gas regulator. Ten consecutive injections were made at 30-min intervals while the regulator and transfer lines were continuously purged with the standard at ~20 mL min⁻¹. This experiment was performed on day 145 after 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_3O^+ ions
- $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{R} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{RH}^+$
- H_3O^+ is generated by protonating H_2O 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

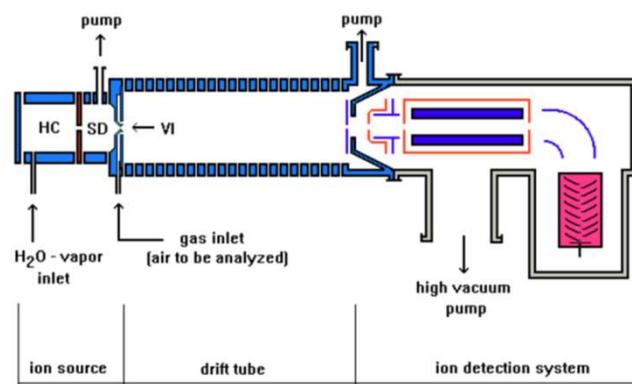


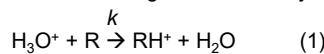
Figure 1. Schematic representation of the PTR-MS system. HC, hollow cathode; SD, source drift region; VI, Ventury-type inlet.
 (Hansel et al. 1999)

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:

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

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, $i(\text{H}_3\text{O}^+) = 3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ and a reaction rate constant, $k = 3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), the smallest detectable mixing ratio of organic compounds is about 10 pptv (Hansel et al. 1999).

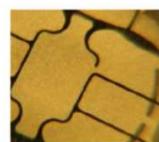
Kohlenwasserstoffe – Analytik – PTR-MS

Problems in the quantification can arise when the humidity changes, since humidity can influence the formation of water clusters $(\text{H}_3\text{O}^+)\text{H}_2\text{O}_n$ (larger clusters at higher humidities), which have a different proton affinity => some compounds can be ionized with H_3O^+ but not with $(\text{H}_3\text{O}^+)\text{H}_2\text{O}_n$.

Applications:

VOC monitoring in clean rooms

- Airborne molecular contamination
- Semiconductor industry

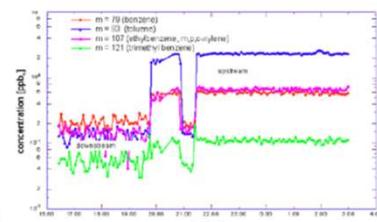


Picture: Pixello.de



Picture: AMTC

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



Kohlenwasserstoffe – Analytik – PTR-MS

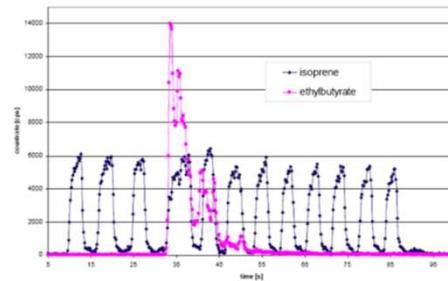
Applications:

Food and flavor science

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



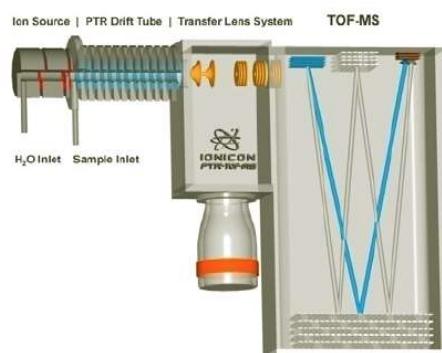
High time resolution



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)

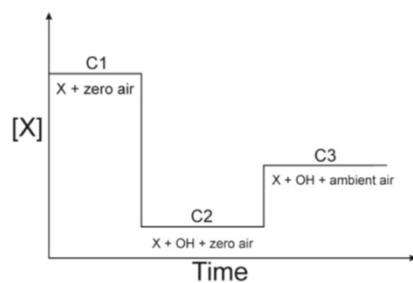


Fig. 1. Schematic illustrating concept of the Comparative Reactivity Method.

- 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 ($\text{OH} < [\text{X}]$) 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.

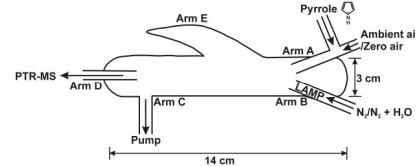


Fig. 2. Schematic of the glass reactor used in the Mainz CRM instrument.

Kohlenwasserstoffe – Analytik - spezielle Methoden I

The Comparative Reactivity Method (Sinha et al. 2008)

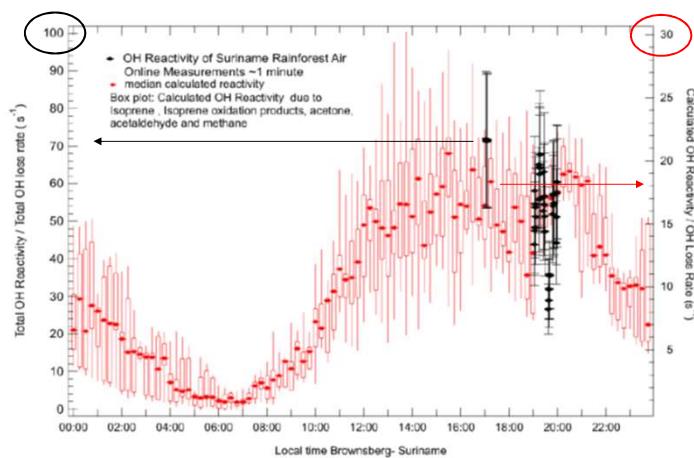
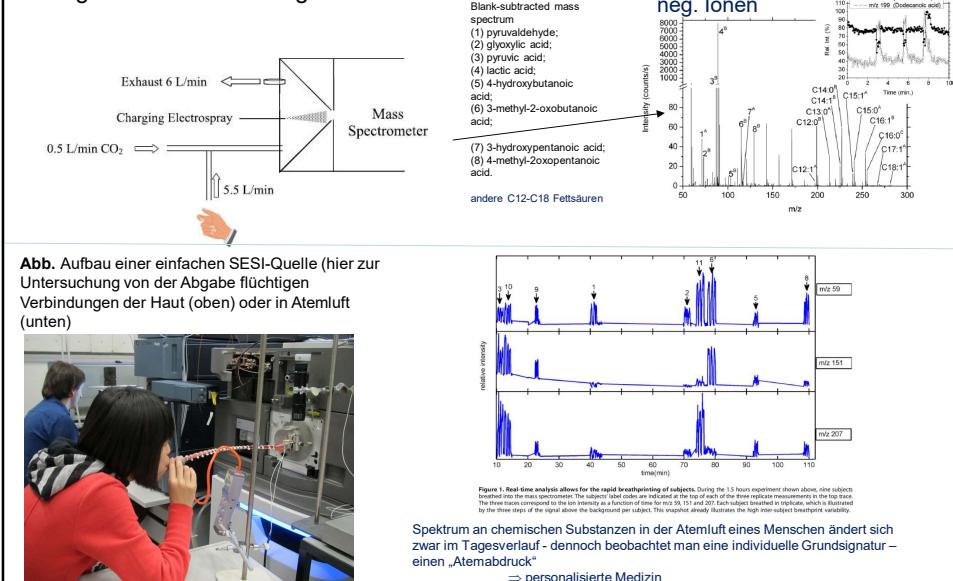


Fig. 11. Total OH reactivity measurements (black markers) of rainforest air in Brownsberg, Suriname along with diel median profile of calculated OH reactivity (red markers) due to isoprene, mVK, methacrolein, acetone and acetaldehyde, obtained during the dry season in October 2005.

Kohlenwasserstoffe – Analytik - spezielle Methoden II

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

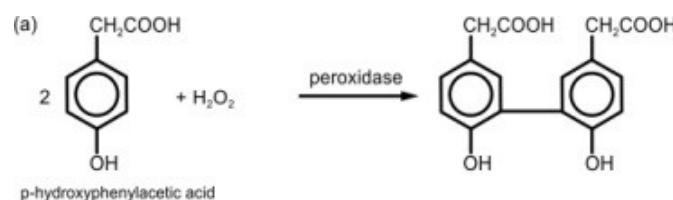


Kohlenwasserstoffe – Analytik - spezielle Methoden III

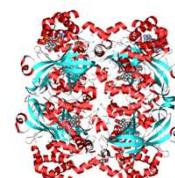
Methoden zur Bestimmung von (organischen) Peroxiden I

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-Hydroxyphenylessigsäure als Edukt erzielen - Bildung der fluoreszierenden 2,2'-Dihydroxybiphenyl-5,5'-diessigsäure aus dem nicht fluoreszierenden Edukt ausgenutzt.



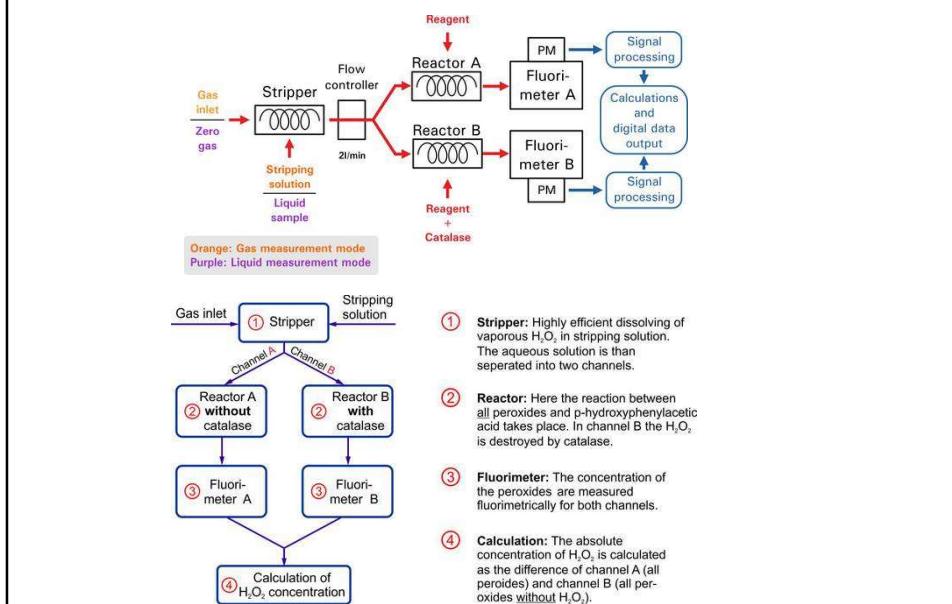
Katalase ist ein Enzym, das Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff und Wasser umsetzt



Bändermodell dfer menschlichen Katalase

Kohlenwasserstoffe – Analytik - spezielle Methoden III

Methoden zur Bestimmung von (organischen) Peroxiden II



Kohlenwasserstoffe – Analytik - spezielle Methoden III

Methoden zur Bestimmung von (organischen) Peroxiden III

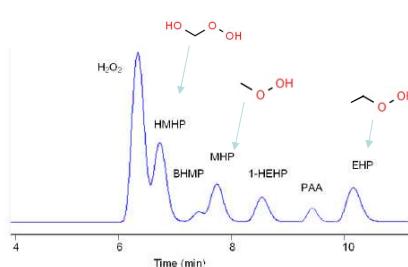


Fig. 1. HPLC chromatogram of a mixture of hydroperoxides showing separation and retention times.

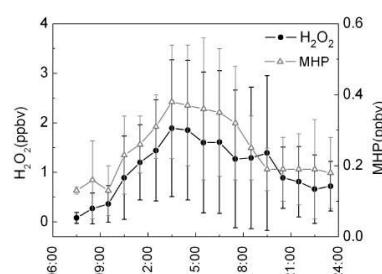


Fig. 3. Hourly averaged diurnal cycle for H_2O_2 (black circle) and MHP (gray triangle) at Backgarden from 19 to 30 July 2006 where vertical bars show the standard deviation.

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]

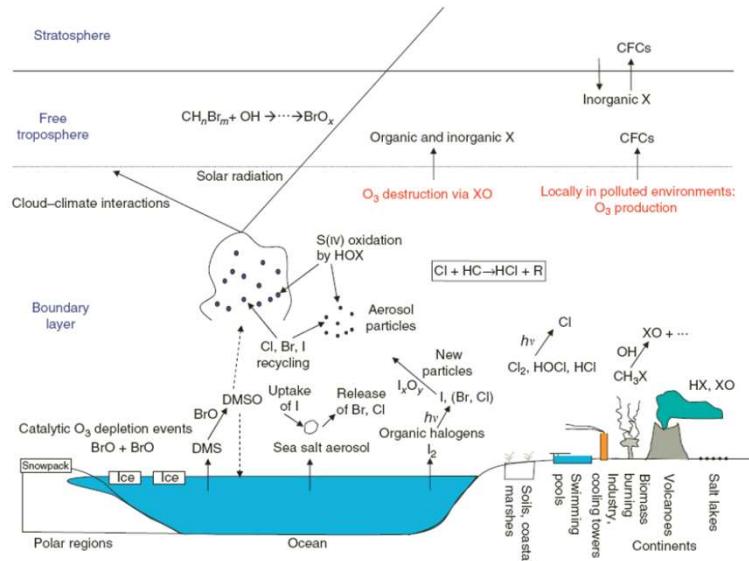


Figure 1 Schematic depiction of the most important halogen-related processes in the troposphere.

Reactivity of halogens

$\text{X}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{X}$ → absorption spectra of X_2 lie in the visible to near-UV region of the spectrum => relatively abundant photon wavelengths can drive halogen chemistry

	Photolysis rate constant [s ⁻¹]	lifetime (for overhead sun)
Cl_2	0,0022	8 min
Br_2	0,0032	5 min
I_2	0,15	7 s

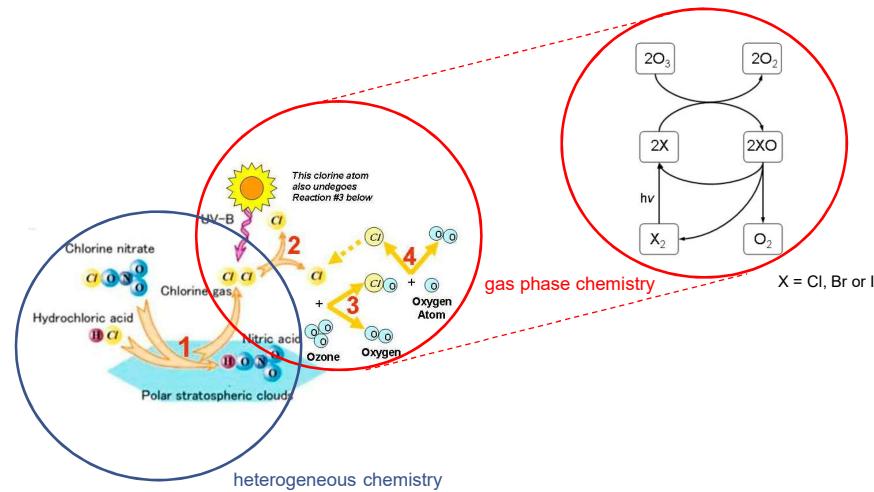
in contrast to O_3 photolysis ($\lambda < 300\text{nm} \Rightarrow \text{OH radical production}$)
=> halogen chemistry also under low light conditions

Bond	Bond enthalpy (kJ/mol)
H–F	562.8
H–Cl	431.9
H–Br	366.1
H–I	298.3



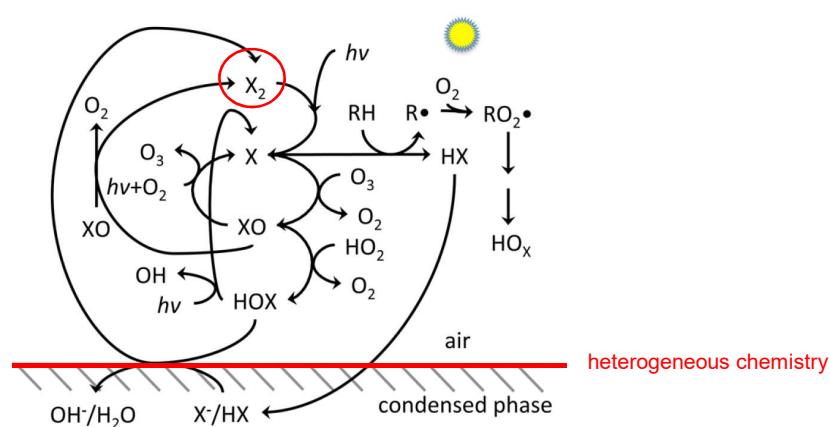
extremely high bond strength =>
no catalytic cycles => no influence
on atmospheric chemistry => wet
or dry deposition

Key chemical reactions of Cl, Br and I in the atmosphere
(e.g. stratospheric ozone depletion)



Key chemical reactions of Cl, Br and I in the atmosphere

[Simpson et al., Chem. Rev. 2015]

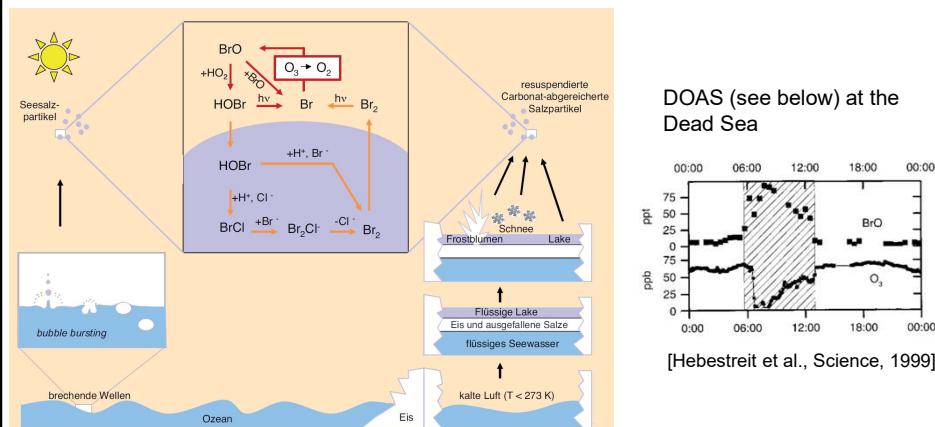


Note that many species on this diagram are radicals, but for simplicity, only organic radicals and organic peroxy radicals, denoted by R[•] and RO₂[•], are explicitly shown with an unpaired electron.

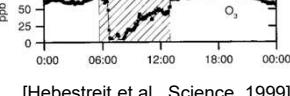
The “bromine explosion” (heterogeneous chemistry)

- So-called “bromine explosions” (sometimes also named “Ozone Depletion Events”, ODEs) are frequent spring-time phenomena in the polar lower atmosphere
- During ODEs, Br (released as Br₂ from sea ice) reacts quickly with tropospheric ozone
- This often leads to the complete destruction of ozone

Mechanism of halogen activation

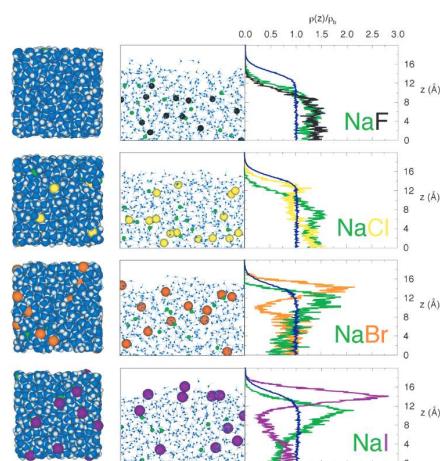


[Hoffmann et al., Chemie in unserer Zeit, 2007]



[Hebestreit et al., Science, 1999]

Halides at the Air/Water Interface



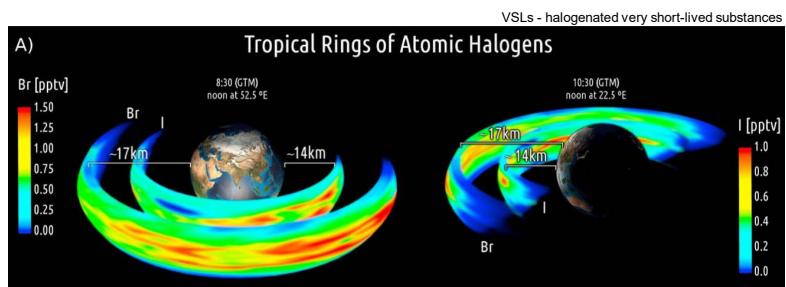
- Traditionally, surfaces of aqueous electrolytes are described as inactive and practically devoid of ions.
- This turns out to hold for hard (nonpolarizable) ions, such as fluoride and alkali cations. Multiply charged ions, such as sulfate, are also strongly repelled from the surface, but due to strong electrostatic interaction, they tend to structure and broaden the interfacial water layer
- However, due to specific ion effects, and polarization interactions in particular, soft (polarizable) monovalent anions, such as the heavier halides and other polarizable inorganic anions, exhibit a propensity for the air/water interface
- especially bromide and iodide are prone to heterogeneous chemistry

[Jungwirth et al., Chem. Rev., 2006]

Atmospheric impacts of halogens (I)

- Tropospheric ozone and oxidizing capacity
ozone reduction via $X + O_3 \longrightarrow XO + O_2$ (especially bromine)
- Stratospheric ozone (sensitive to biogeochemical changes in the oceans)
- Tropopause chemistry (especially bromine and iodine)

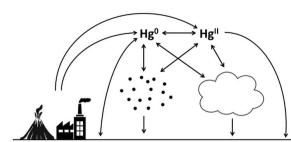
Halogens (VSLs) reach the tropical tropopause layer (TTL), where cold temperatures and the prevailing low ozone abundances favor the diurnal photochemical enhancement of halogen atom



[Saiz-Lopez et al., Geophys. Res. Lett., 2016]

Atmospheric impacts of halogens (II)

- Oxidation of methane and other VOCs (e.g. DMS) (troposphere)
via $X + CH_4 \longrightarrow HX + R^+$ (especially chlorine)
- Mercury oxidation (geochemical cycling of Hg)
via $X + Hg^0 \longrightarrow Hg^{II}$ (via HgX)
- Impact on the radiation balance of the atmosphere
 - via ozone reduction
 - via new particle formation
via $IO_x \longrightarrow I_xO_y$ (exclusively iodine)

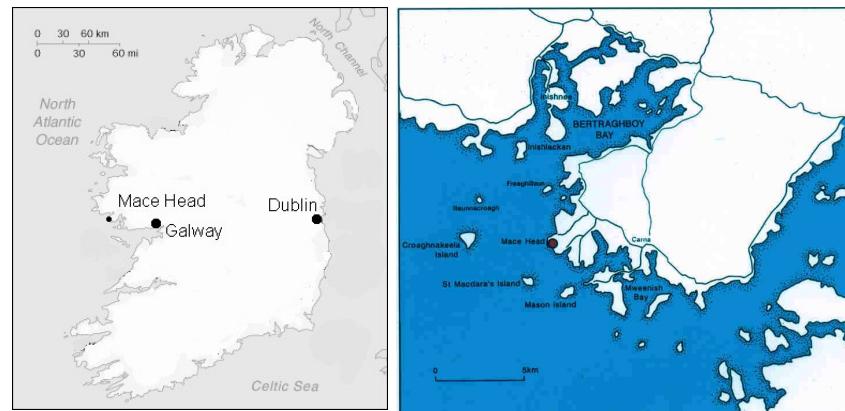


Halogene in der Atmosphäre – eine Fallstudie

Quantification of Aerosol Nucleation in the European Boundary Layer

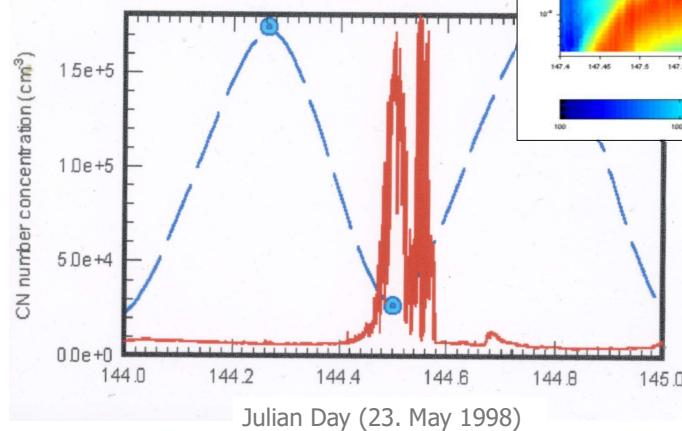
QUEST / BIOFLUX / NAMBLEX

Research station Mace Head

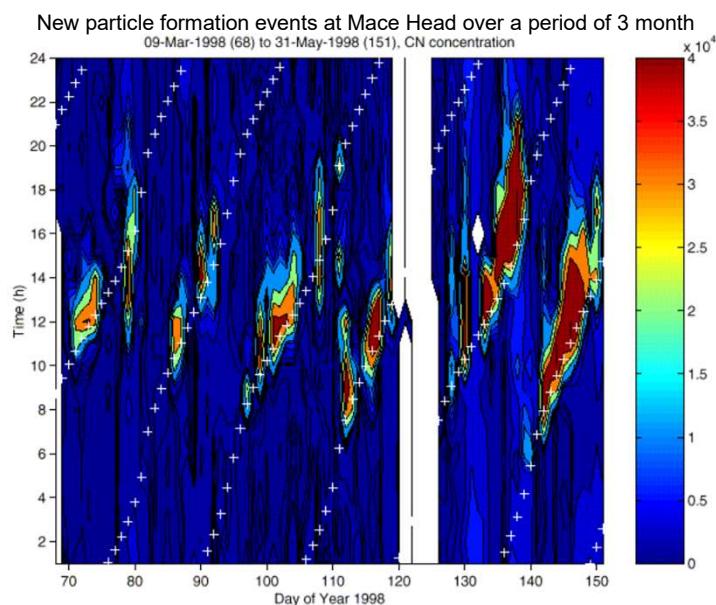


Halogene in der Atmosphäre – eine Fallstudie

New particle formation events at Mace Head



Halogene in der Atmosphäre – eine Fallstudie



Halogene in der Atmosphäre – eine Fallstudie

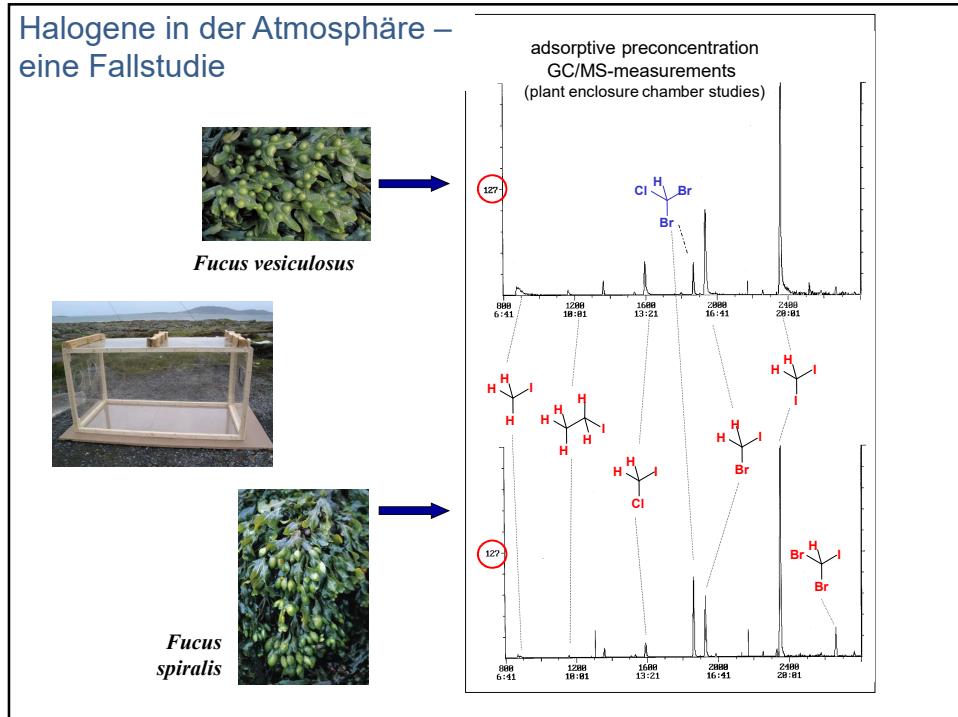
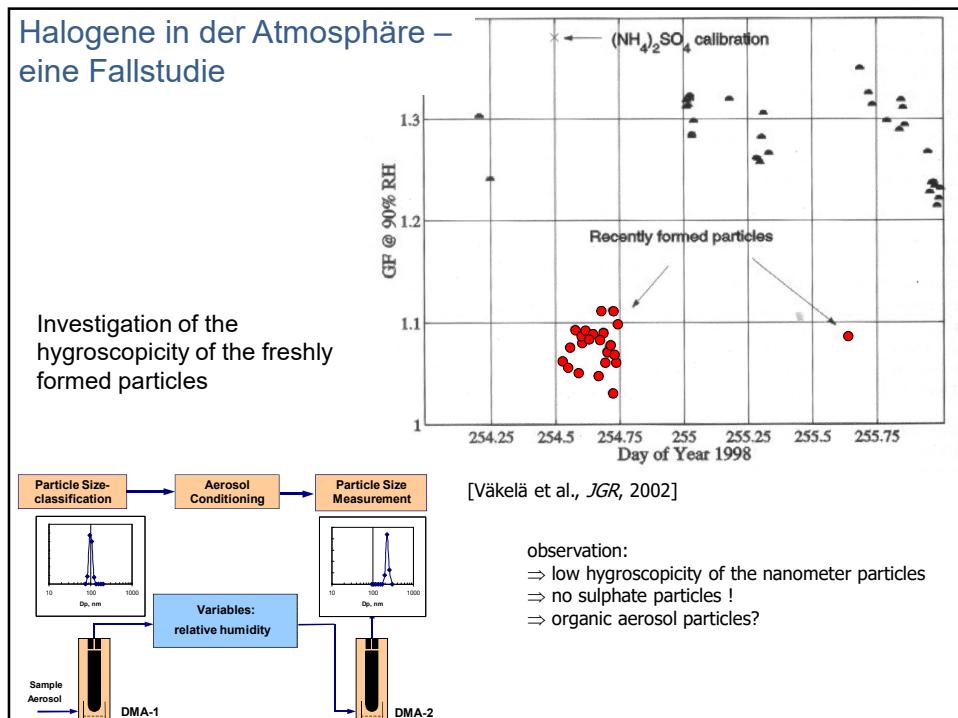
Formation of nanometer particles
⇒ secondary aerosol formation

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



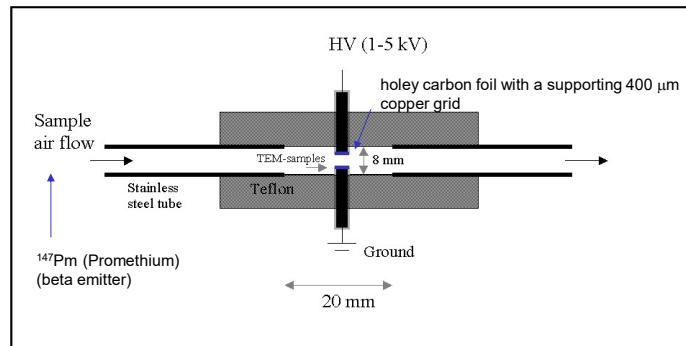
What are the precursors ?

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



Halogene in der Atmosphäre – eine Fallstudie

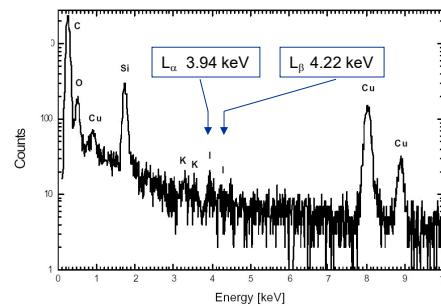
Sampling of nanometer particles (electrostatic precipitation (based on Cheng et al. 1981))



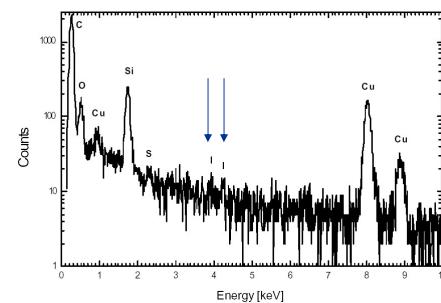
Halogene in der Atmosphäre – eine Fallstudie

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

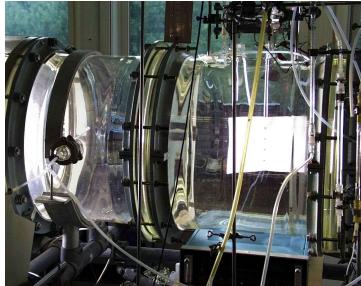
ca. 10 nm particles with signals from
iodine and potassium



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



[Mäkelä et al., JGR, 2001]



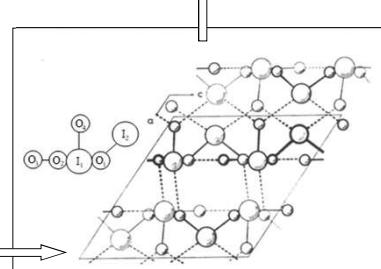
Halogene in der Atmosphäre – eine Fallstudie

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

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

Iod-komplett => movie

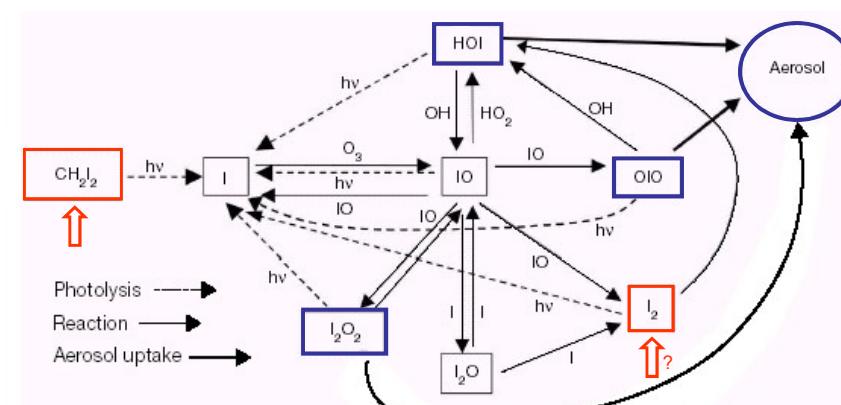
⇒ high melting point
(low vapour pressure)
⇒ low solubility



[Hoffmann et al., GRL, 2001]

Halogene in der Atmosphäre – eine Fallstudie

Iodine chemistry in coastal areas

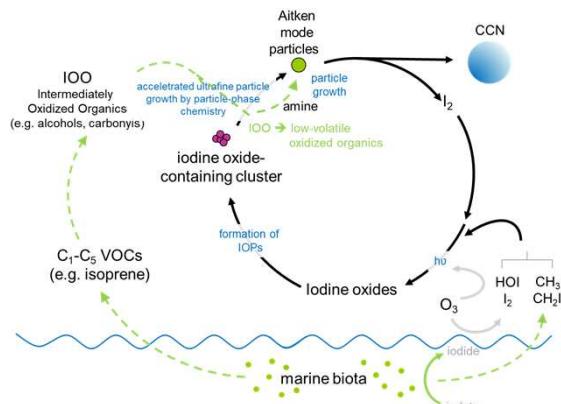


$\text{CH}_2\text{I}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{I}$
 $\text{I} \xrightarrow{\text{HO}} \text{HOI}$
 $\text{I} \xrightarrow{\text{OH}_2} \text{OH}_2\text{I}$
 $\text{I} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{IO}$
 $\text{I} \xrightarrow{\text{IO}} \text{OIO}$
 $\text{I} \xrightarrow{\text{IO}} \text{I}_2$

Photolysis →
Reaction →
Aerosol uptake →

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

Atmospheric impacts



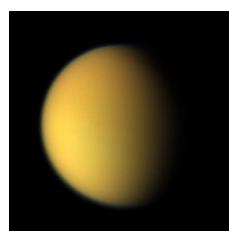
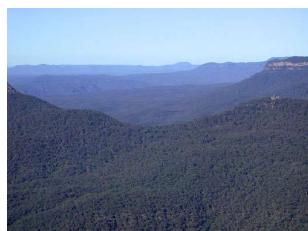
New insights into iodine-organic multiphase reactions fast-tracking marine new particle formation. Iodine released from the ocean surface is photolyzed and oxidized to form iodine oxides, which can nucleate to form IOPs or contribute to the early cluster growth by chemical activation of the pre-nucleation cluster. Within the recently formed ultrafine particles heterogeneous reactions between the higher iodine oxides and condensing alcohols or carbonyls from oxidation of marine VOCs lead to the formation of low volatility oxidized organics, accelerating the early particle growth into Aitken mode and ultimately CCN. During this process, the higher iodine oxides are recycled, re-starting the reaction sequence.

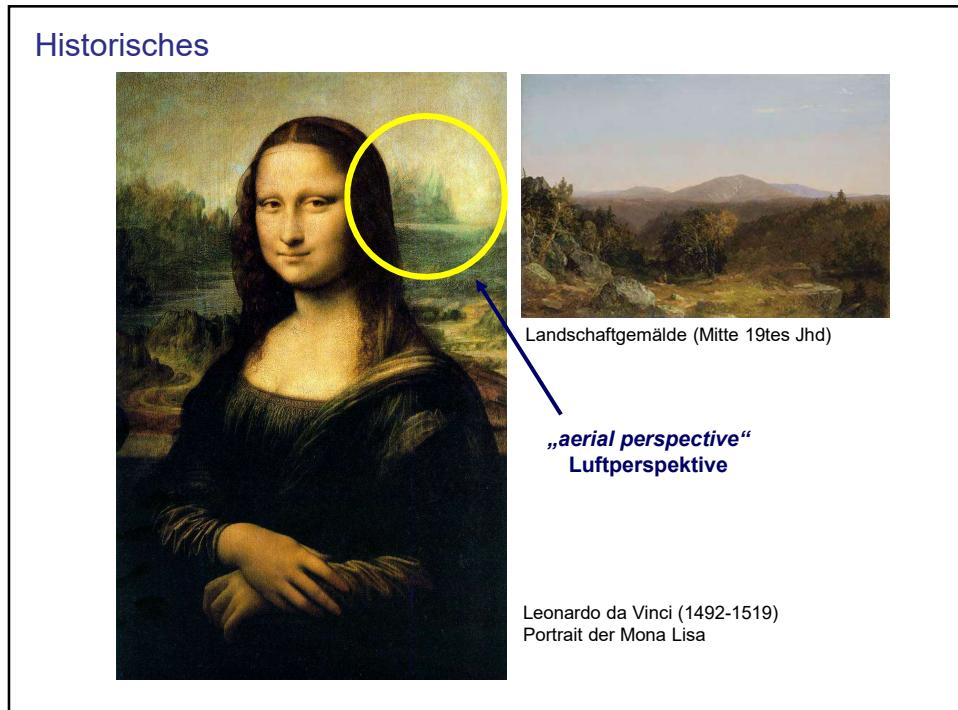
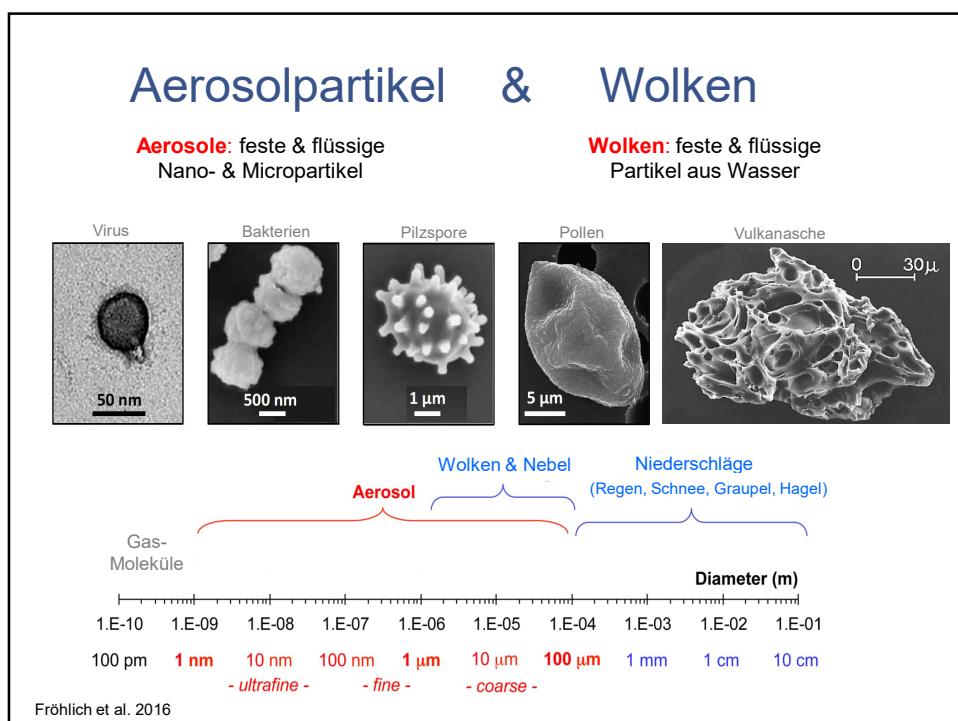
=> Iodine acting as a catalyst for particle formation

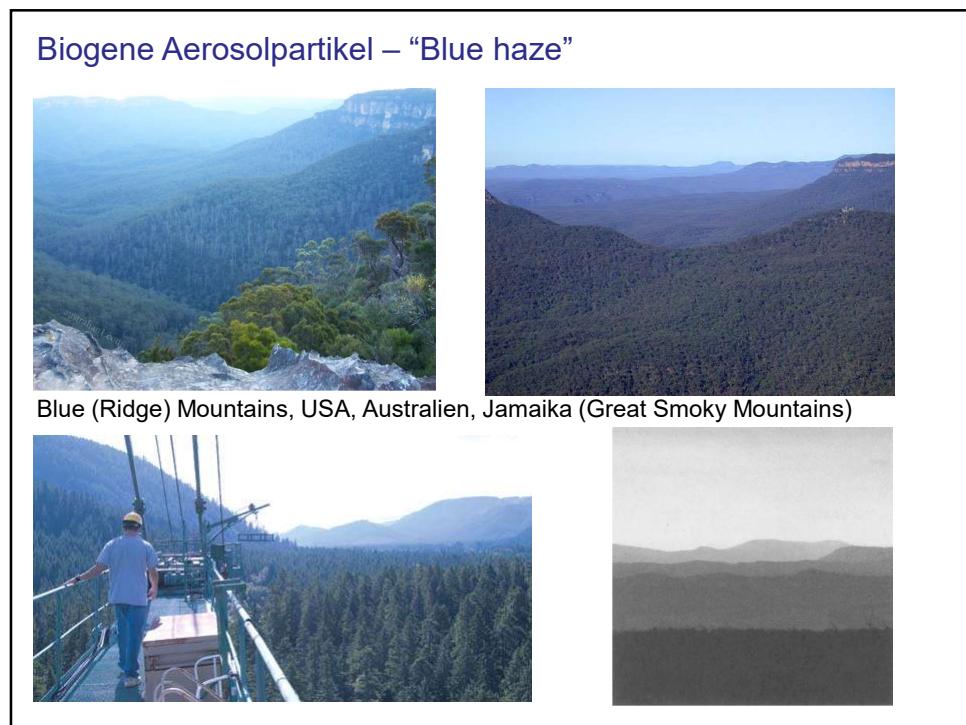
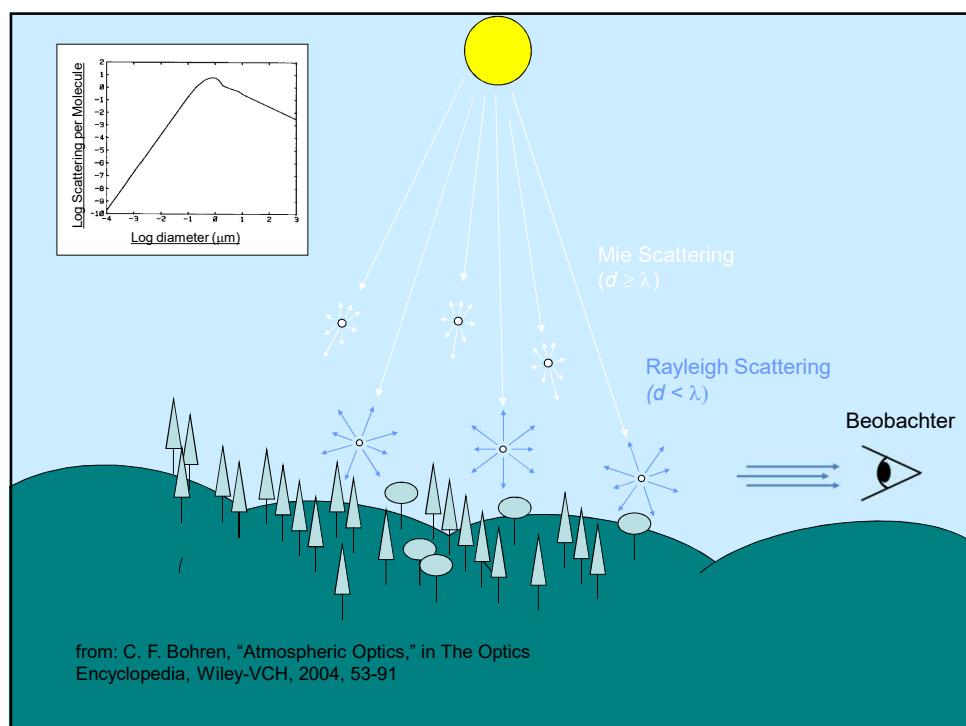
[Huang et al., PNAS 2022]

Teil 2 – Die atmosphärische Partikelphase

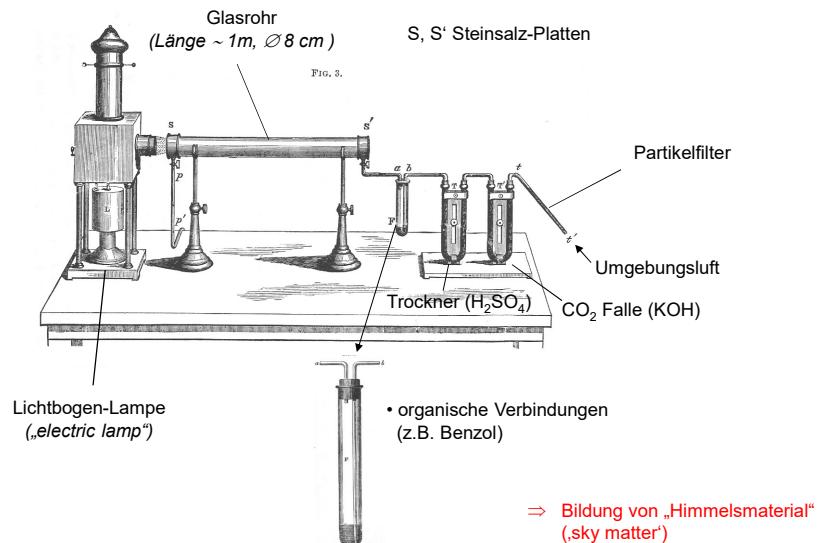
Atmospheric Aerosols



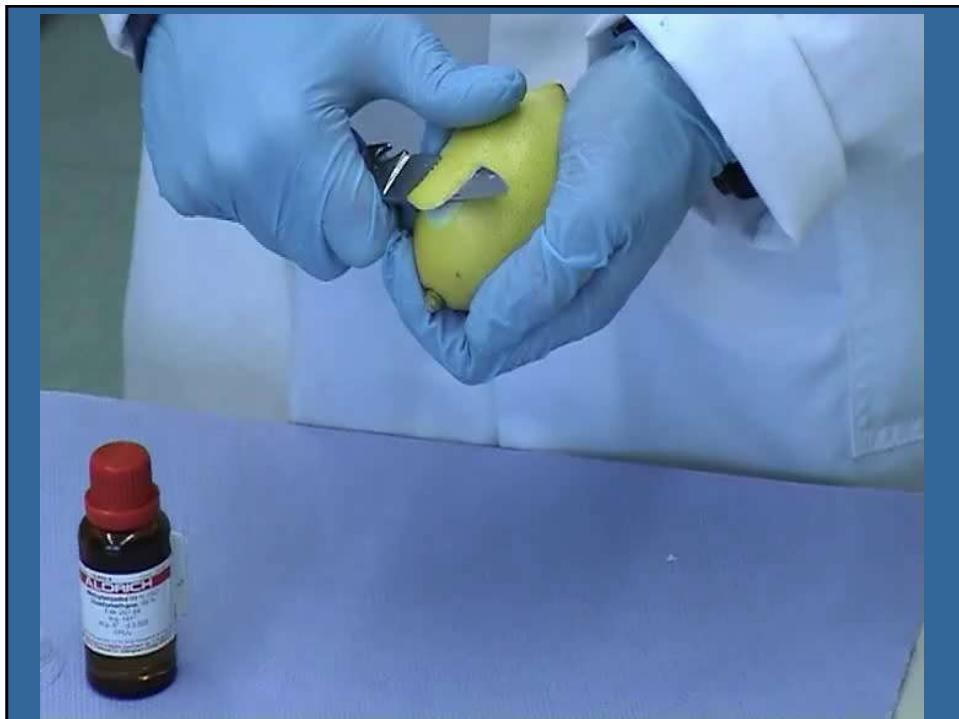


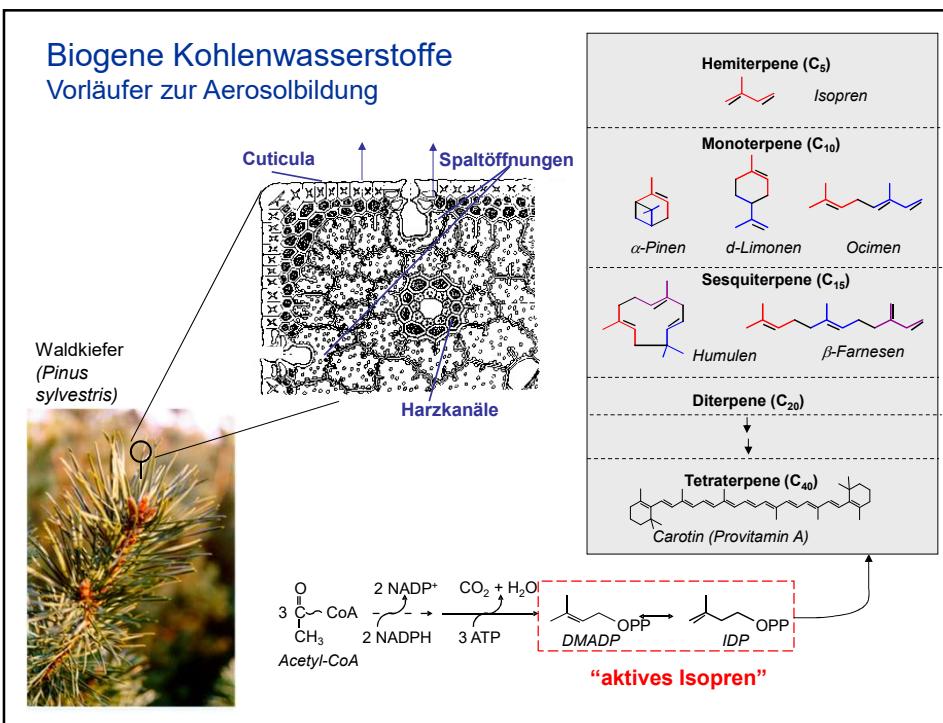
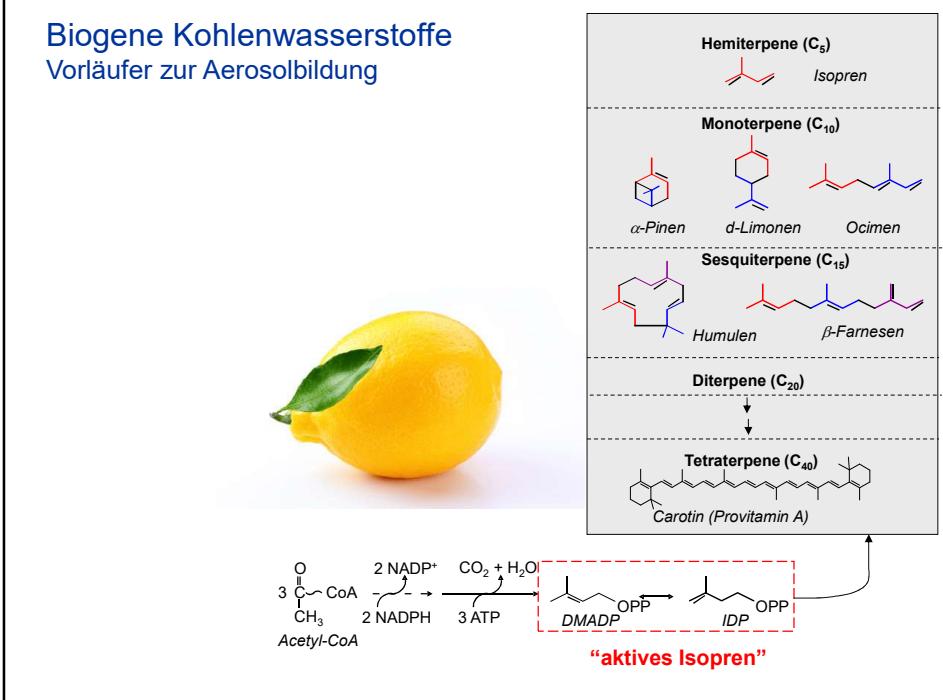


Historisches II

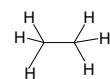


from: John Tyndall, "Fragments of Science" 1892, 96-109, experiments from 1868-69, *New chemical reactions produced by light*





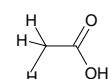
Zusammenhang zwischen Flüchtigkeit (Dampfdruck) und Oxidation von Kohlenwasserstoffen



Ethan (C_2H_6)

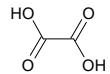
Gas

Abnahme des Dampfdrucks



Ethansäure (Essigsäure) ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)

Flüssigkeit

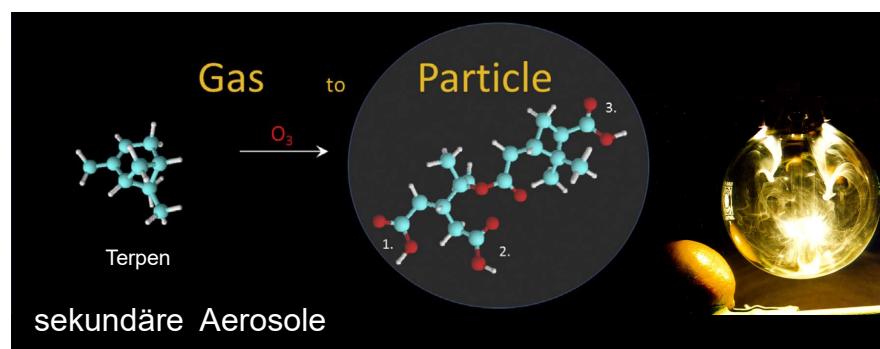


Ethandisäure (Oxalsäure) ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)

Feststoff



Biogene Aerosolpartikel (primär und sekundär)



primäre Aerosole



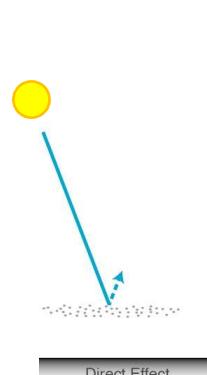
Menschengemachte (anthropogene) Aerosolpartikel
(primär und sekundär)



Beijing, December 2015

Wirkung von Aerosolen auf den Strahlungshaushalt

Direkte Wirkung von Aerosolen

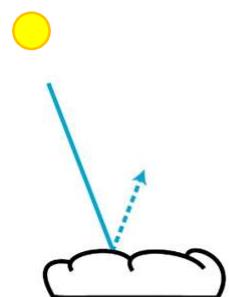


Satellitenbilder von New South Wales Waldbränden in Australien am 16. Dezember 2019

⇒ Aerosole reflektieren, streuen und absorbieren einfallendes Sonnenlicht

Wirkung von Aerosolen auf den Strahlungshaushalt

Indirekte Wirkung von Aerosolen



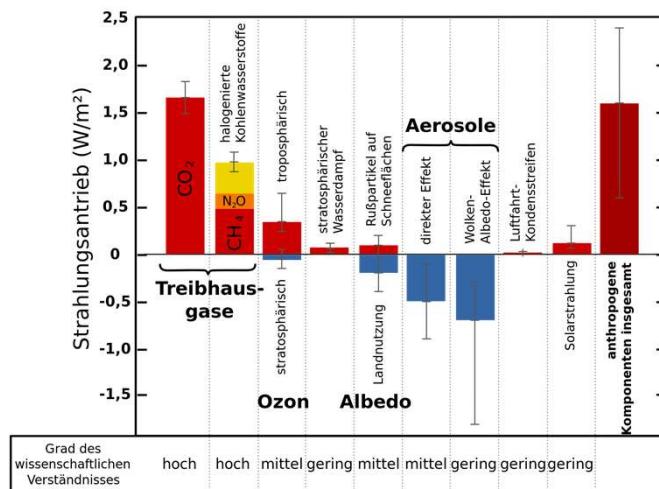
Satellitenbilder vom Nordpazifik

Cloud Albedo Effect

⇒ Wolken-Albedo-Effekt (Aerosole als Wolkenkondensationskerne)

Film Experiment Aerosole
als Wolkenkonden-
sationskeime

Komponenten des Strahlungsantriebs

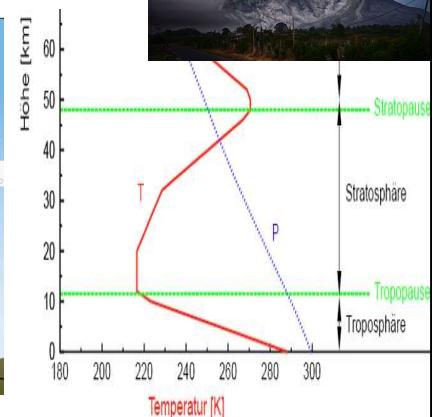
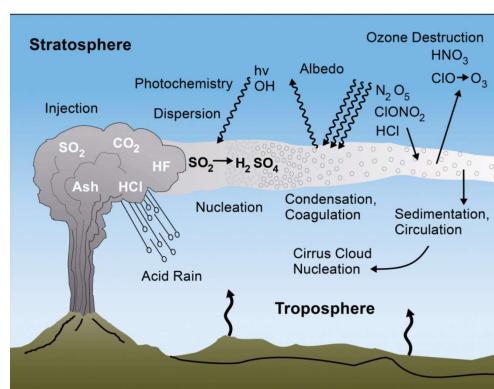


Komponenten des Strahlungsantriebs der globalen Erwärmung im Jahr 2005 bezogen auf das Referenzjahr 1750 und ihr Nettoeffekt auf den Wärmehaushalt der Erde.

IPCC (Weltklimarat) Third Assessment Report, Working Group I: The Scientific Basis

Intermezzo: Vulkane, Aerosole und Klima

Auch Vulkanausbrüche können Folgen für das Klima haben
(natürliche Vorgänge unseres Planeten)



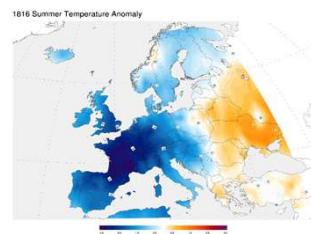
⇒ globale Folgen erst bei sehr großen Vulkanausbrüchen, besonders dann, wenn Stoffe bis in die Stratosphäre geschleudert werden

Vulkane, Aerosole und Klima – historische Beobachtungen

Als das „Jahr ohne Sommer“ wird das vor allem im Nordosten Amerikas und im Westen und Süden Europas ungewöhnlich kalte Jahr 1816 bezeichnet.

Als Hauptursache wird heute der Ausbruch des indonesischen Vulkans Tambora im April 1815 angesehen

- ⇒ Ernteeinbußen
- ⇒ Hungersnot
- ⇒ Überschwemmungen
- ⇒ Auslöser für Völkerwanderung und politische Unruhen

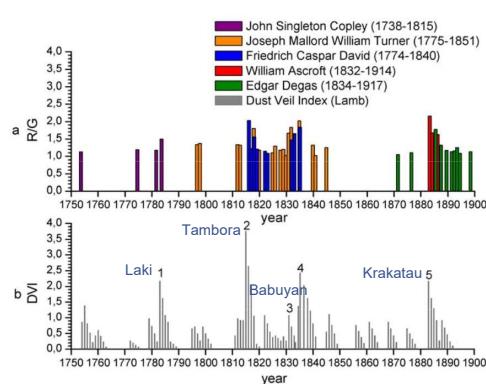


⇒ große Vulkaunausbrüche können zu einer Abkühlung der Erdoberflächentemperatur führen

Zerefos et al., Atmos. Chem. Phys., 2007

Vulkane, Aerosole und Klima – historische Beobachtungen

Atmosphärische Effekte von Vulkaunausbrüchen, wie sie von Künstlern gesehen und in ihren Gemälden dargestellt wurden.



Nicht-vulkanischer Sonnenuntergang,
William Turner 1828



Vulkanischer Sonnenuntergang,
William Turner 1833 (Ausbruch Vulkan Babuyan 1831)

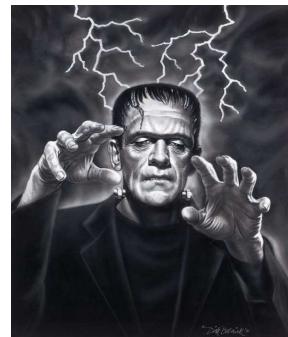
Zerefos et al., Atmos. Chem. Phys., 2007

Vulkane, Aerosole und Klima – historische Beobachtungen

Aber auch andere Thesen - Anregung von Weltliteratur !?

Hat der Ausbruch des Tambora und die Folgen des „Jahres ohne Sommer“ zur Erschaffung von „Frankenstein“ durch Mary Shelley geführt?

- Im Sommer 1816 hält sich Mary Shelley zusammen mit anderen Dichtern/Schriftstellern am Genfer See auf
- Das außergewöhnlich schlechte Wetter zwingt die Gruppe im Haus zu bleiben und führt schließlich zu einer Art Wettbewerb Gruselgeschichten zu schreiben, Es entstehen:
- „Frankenstein“ (M. Shelley)
- „Darkness“ (Lord Byron)
- „The Vampyre“ (J. Polidori)



„Wir beobachten die Gewitter, wenn sie sich von der gegenüberliegenden Seite des Sees nähern, und beobachten, wie die Blitze zwischen den Wolken in verschiedenen Teilen des Himmels spielen und in zackigen Figuren über die kiefern bewachsenen Hohen des Juragebirges huschen, die vom Schatten der überhängenden Wolke verdunkelt werden, während vielleicht die Sonne fröhlich auf uns scheint.“

Aus dem Tagebuch von M. Shelley (1816)

Marshall et al., The Tambora -Frankenstein Myth: The Monster Inspired, Bulletin of Research in the Humanities 2(2):217-235, 2019

Definition

Aerosol:

- Suspension of liquid or solid particles in a gas, usually in air.
→ 2-phase-system, consisting of gas and particles

Aerosol particles:

- The suspended particles (droplets, dust particles etc.)
- Aerosol particles are frequently (but incorrectly) called "aerosols"
- Liquid particles are also called droplets.

Analogous: Hydrosol

- Suspension of solid particles in a liquid
- Emulsion of liquid particles in a liquid

Frequently used terms for various aerosols:

- Dust: A solid-particle aerosol formed by mechanical processes (crushing of a parent material, wind erosion, etc.).
- Mist, Fog: Liquid-particle visible aerosol, formed by water vapour condensation.
- Smoke: Visible aerosol formed by (mostly incomplete) combustion, liquid or solid particles, agglomerates.
- Smog: Term derived from "smoke" und "fog": used for photochemically formed aerosol from anthropogenic precursor gases, as hydrocarbons and nitrogen oxides (NO_x).
- Cloud: Visible aerosol (mainly water, liquid or ice) with defined boundaries.
- Bioaerosol: Aerosol of primary biological origin: Viruses, bacteria, fungi, fungal spores, pollen...

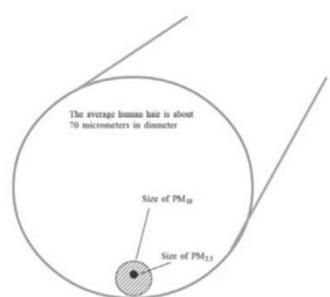
from Hinds, W.C., *Aerosol Technology*, 1999.

Definition

An aerosol is a relatively stable suspension of fine solid or liquid particles in a gas

Aerosol = Particles = Particulate Matter (PM)

PM_x: Particles with diameters smaller than x μm (e.g., PM_{2.5}, PM₁₀)



Particle Concentration

Particle number concentration

is defined analogous to gas density, that is, the number of particles per unit volume of gas – often denoted as particles/cm³.

- ⇒ polluted urban atmosphere about 10⁵ cm⁻³ or higher
- ⇒ less polluted regions about 10⁴ cm⁻³

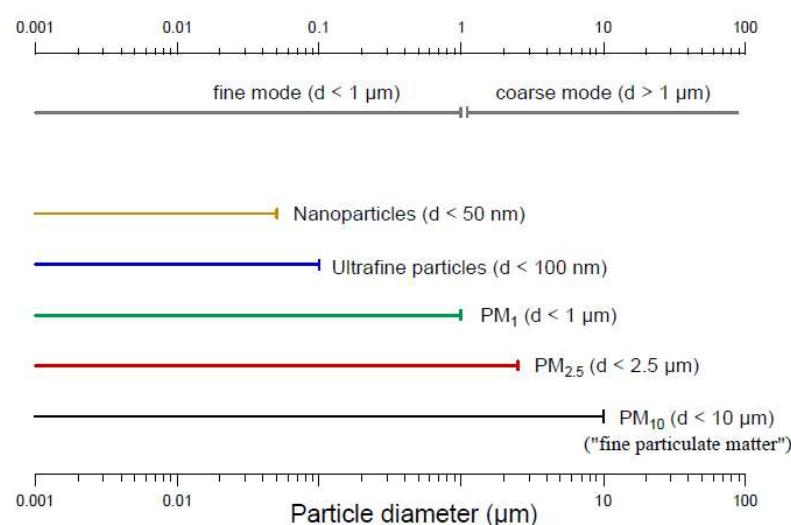
Particle mass concentration

is usually determined by filtering a known volume of air and weighing the collected particles. The average mass concentration over the measurement time is obtained by dividing the measured particulate mass by the volume of gas filtered. The most common units for mass concentration are µg/m³.

Atmospheric aerosol mass concentrations range from about

- ⇒ 10 µg m⁻³ for unpolluted air to
- ⇒ 200 µg m⁻³ for polluted air

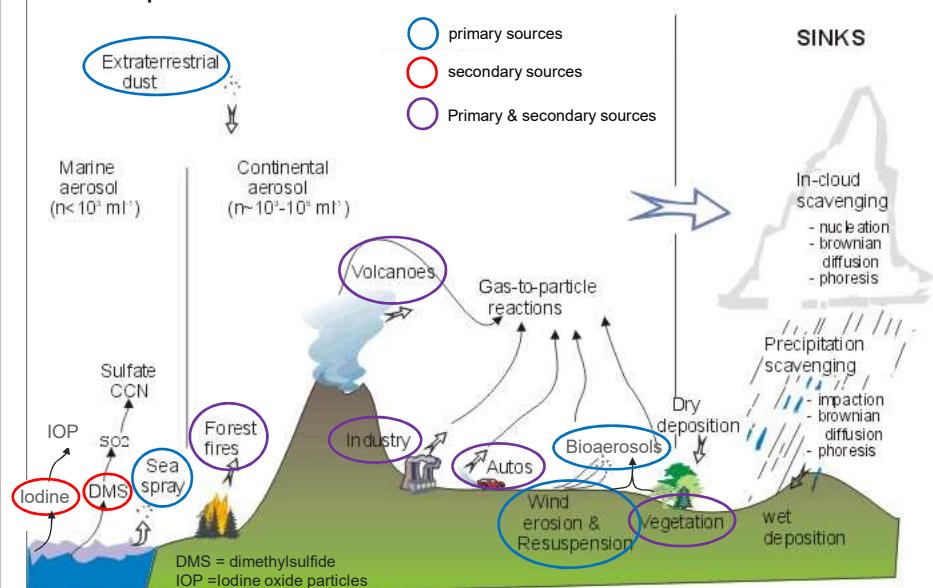
Terminology for particle size ranges



Introduction and Fundamentals

Sources

Atmospheric aerosols



Sources and estimates of global emissions of atmospheric aerosols

Source	Amount, Tg/yr [10^6 metric tons/yr]	
	Range	Best Estimate
<i>Natural</i>		
Soil dust	1000–3000	1500
Sea salt	1000–10000	1300
Botanical debris	26–80	50
Volcanic dust	4–10000	30
Forest fires	3–150	20
Gas-to-particle conversion ^b	100–260	180
Photochemical ^c	40–200	60
Total for natural sources	2200–24000	3100
<i>Anthropogenic</i>		
Direct emissions	50–160	120
Gas-to-particle conversion ^d	260–460	330
Photochemical ^e	5–25	10
Total for anthropogenic sources	320–640	460

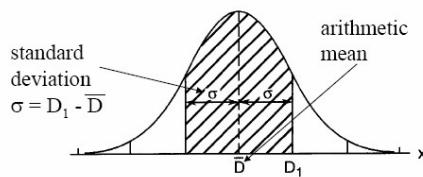
From: W.C. Hinds, *Aerosol Technology*, 2nd Edition, Wiley Interscience

Introduction and Fundamentals

Size distribution

Mathematical description of size distributions

Normal distribution (bell shaped)



- A normal distribution is fully characterized by the \bar{D} and the σ
- 68% of the particles have sizes in the range of $\bar{D} \pm \sigma$

FIGURE 9.12 Meaning of standard deviation for a normal distribution. The hatched area represents 68% of total area under curve.
Finlayson-Pitts & Pitts

The size distributions of atmospheric aerosols are best described by lognormal distributions (i.e., the logarithm of particle sizes is normally distributed).



Carl Friedrich Gauss
(1777-1855)

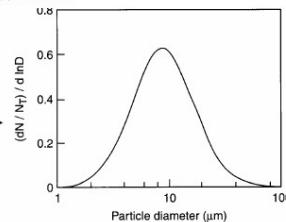


FIGURE 9.13 Frequency distribution curve (logarithmic size scale) (adapted from Hinds, 1982). Finlayson-Pitts & Pitts

Lognormal distribution

- Describe ambient aerosol sizes by a lognormal distribution function → use 2 parameters (σ_g , and \bar{D}_{pg}) to describe the size dependency of key aerosol parameters (e.g., number, surface area, volume, mass)

$$n_N^e(\ln D_p) = \frac{dN}{d \ln D_p} = \frac{N}{(2\pi)^{1/2} \ln \sigma_g} \exp\left(-\frac{(\ln D_p - \ln \bar{D}_{pg})^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right) \quad (\text{S&P eqn. 7.42})$$

N: Number of particles having logarithmic diameters between $\ln D$ and $\ln D + d \ln D$
 σ_g : Geometric standard deviation. It is the ratio of the diameter below which 84.1% of the particles lie to the median diameter.
 \bar{D}_{pg} : the median diameter

for a comprehensive discussion see Seinfeld and Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*

Lognormal distribution

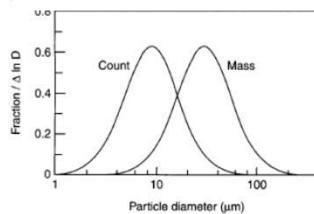


FIGURE 9.14 Count and mass distributions for a hypothetical log-normal sample. The spread, σ_g , of the two curves is seen to be the same, but the mean diameters associated with each are different (adapted from Hinds, 1982). *Finlayson-Pitts & Pitts*

σ_g is the same for a given sample for all types of distributions – #, mass, S, & V.

Surface mean diameter:

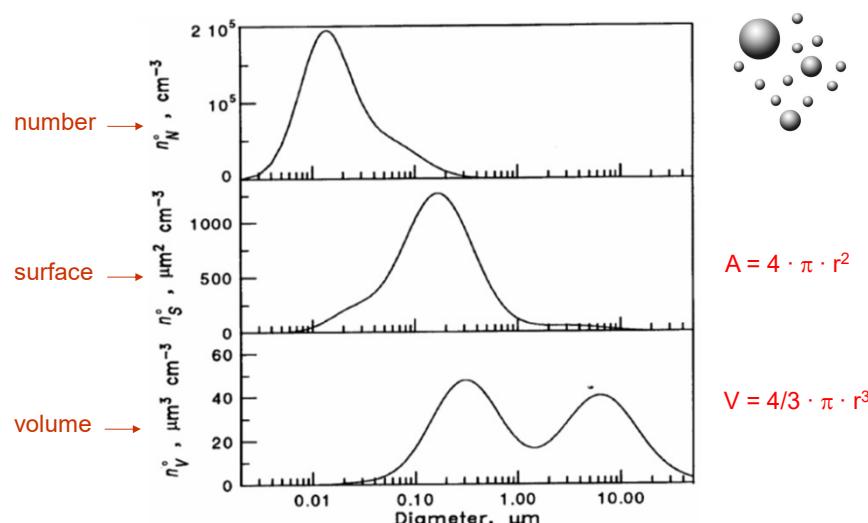
$$\ln \bar{D}_{pgS} = \ln \bar{D}_{pg} + 2 \ln^2 \sigma_g$$

Volume mean diameter:

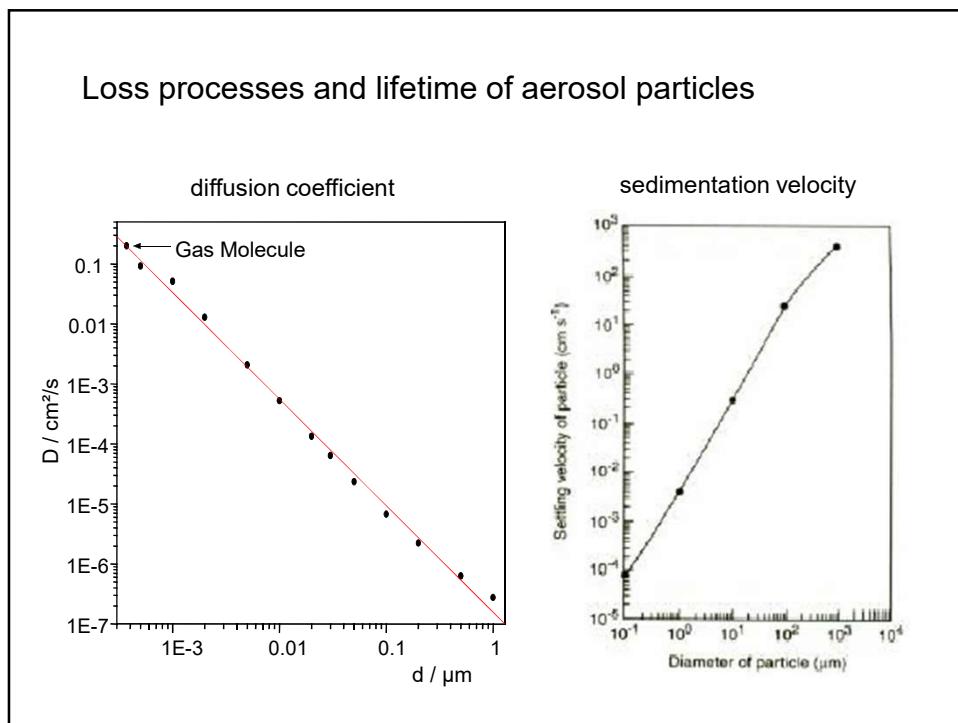
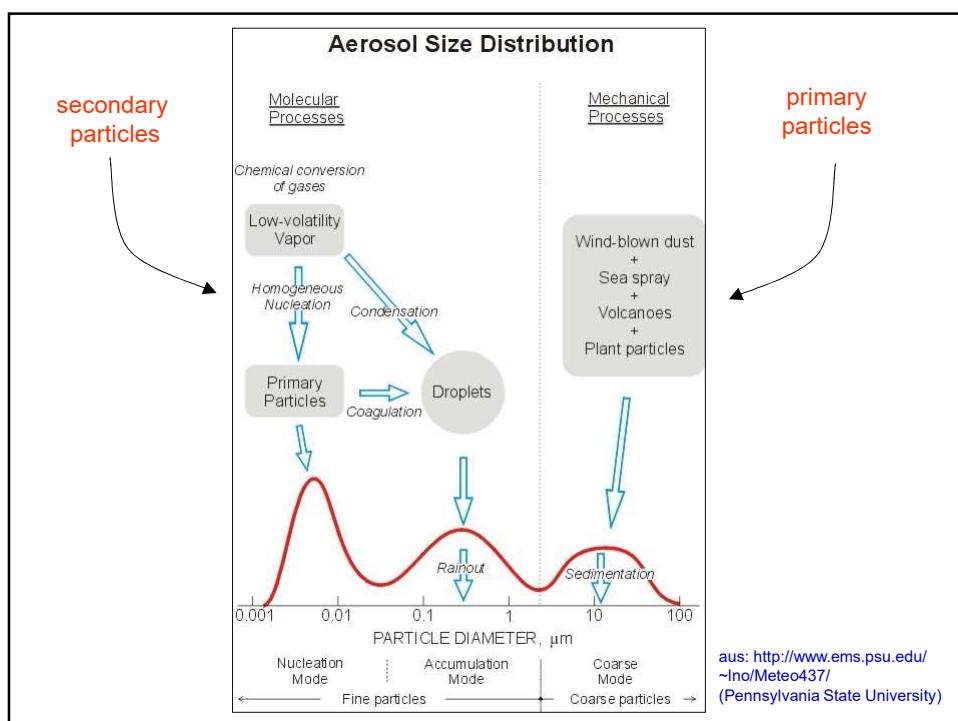
$$\ln \bar{D}_{pgV} = \ln \bar{D}_{pg} + 3 \ln^2 \sigma_g$$

S&P: Seinfeld and Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Jose Jiminez Atmospheric chemistry lecture CHEM-5151/ATOC-5151

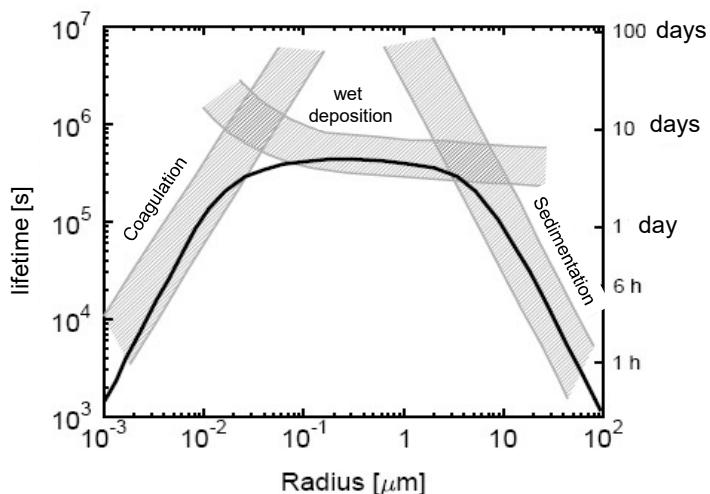
Typical tropospheric size distributions



from: Seinfeld and Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*

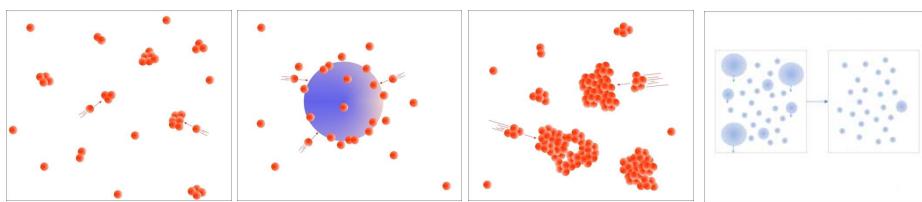


Lifetime of aerosol particles in the atmosphere



Typical tropospheric size distributions

Mechanisms for altering the size distribution



Nucleation

formation of new particles from self-nucleation of gas phase molecules (e.g. H_2SO_4)
⇒ affects especially number concentration of aerosol particles

Condensation

gas phase molecules condense on existing aerosol surfaces
⇒ affects size distribution (growth of particles)

Coagulation

collision of particles – forming larger particles (diffusion of particles)
⇒ affects size distribution (growth of particles) and number concentration (decrease)

Sedimentation

gravitational settling
⇒ affects especially concentration of larger aerosol particles

Particle diameters

Aerosol sizes are usually reported as diameters.

Yet many atmospheric particles have irregular shapes have to use equivalent / effective diameter that depends on a physical property:

Why PM size matters?

- Particle toxicity (deposition efficiency are size dependent)
- Light scattering (0.1 – 1 μm most efficient for scattering solar radiation)
- Surface rxns (w/ same PM mass, smaller particles higher total surface area)
- PM life time (coagulation loss of small PM, faster sedimentation of bigger PM)

Commonly used effective diameters:

Aerodynamic diameter, D_a : the diameter of a sphere of unit density (1 g cm^{-3}) that has the same terminal falling speed in air as the particle under consideration. Measured by inertial methods such as impactors and cyclones, depends on particle shape, density & size

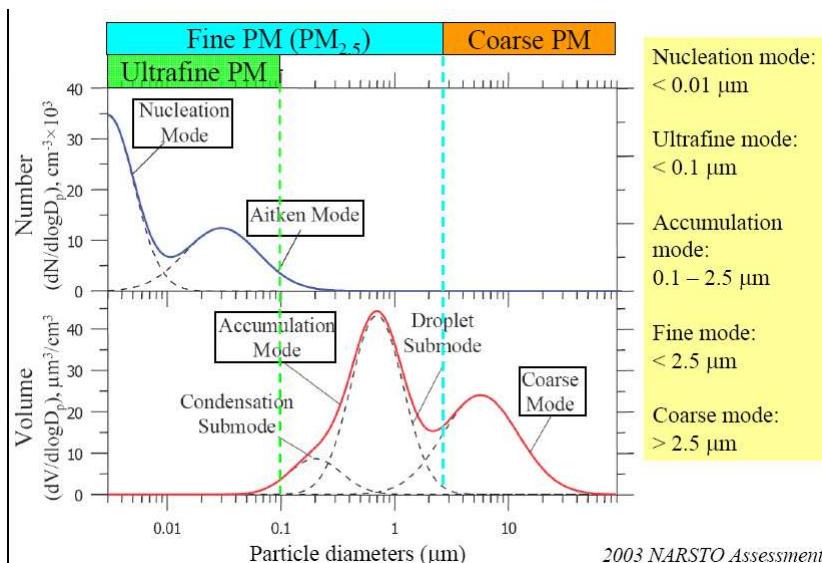
Electrical mobility diameter, D_m : the diameter of a charged sphere with the same migration velocity of the charged particle under consideration in a constant electric field at atmospheric pressure. Obtained by electrostatic mobility analyzers (e.g., DMA) depends on particle shape and size.

Vacuum aerodynamic diameter, D_{va} : the diameter of a sphere, in the free molecular regime, with unit density (1 g/cm^3) and the same terminal velocity as the particle under consideration. Measured by e.g., Aerodyne AMS, under high vacuum, depends on particle shape, density & size.

Optical diameter, D_o : obtained by light scattering detectors, depends on particle refractive index, shape, and size.

taken from Jose Jiminez Atmospheric chemistry lecture CHEM-5151/ATOC-5151

Nomenclature



Introduction and Fundamentals

Effects I

Reminder: Climatic effects



Wirkung von Aerosolen auf den Strahlungshaushalt
Direkte Wirkung von Aerosolen



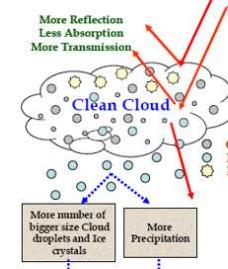
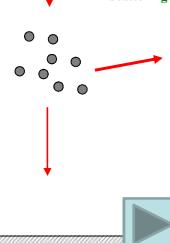
Wirkung von Aerosolen auf den Strahlungshaushalt
Indirekte Wirkung von Aerosolen



Direct and Indirect (Cloud Albedo) effect of atmospheric aerosol particles



Absorption
Reflecion
Scattering

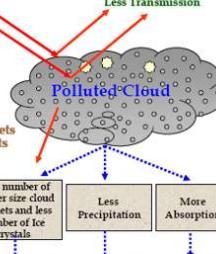


More number of bigger size Cloud droplets and Ice crystals
More Precipitation

Reduced Cloud Albedo
Less Cloud Lifetime



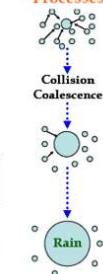
More Reflection
More Absorption
Less Transmission

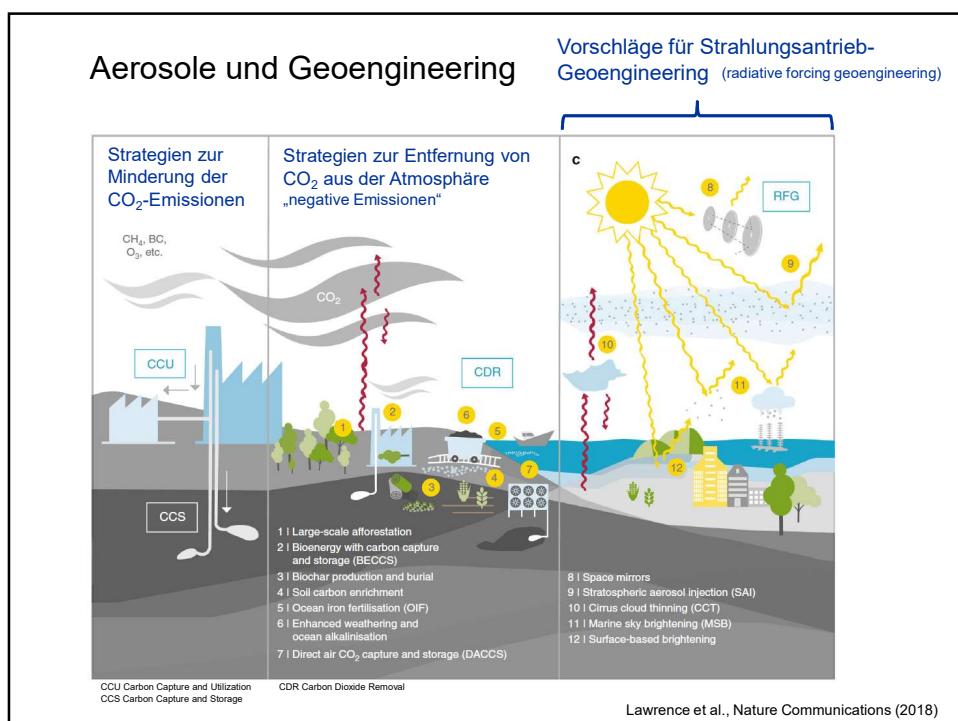


More number of smaller size cloud droplets and less number of ice crystals
Less Precipitation
More Absorption

Enhanced Cloud Albedo
Increased Cloud Lifetime
Increased Evaporation of cloud droplets

Cloud Microphysical Processes





REFLEKTIERENDE AEROSOLE (vgl. Vulkane, Aerosole und Klima)

IDEE Feste Schwebstoffe wie beispielsweise Sulfatpartikel werden in der Stratosphäre ausgebracht und reflektieren einfallendes Sonnenlicht.

POTENZIAL Das Vorbild sind Vulkanausbrüche, bei denen Asche und Schwefeldioxid eine Abkühlung von bis zu einigen Zehntel Grad Celsius hervorrufen. Neuere Studien zeigen aber, dass dafür mehr Sulfat ausgebracht werden müsste als bislang angenommen.

RISIKEN Die Atmosphäre würde sich verdunkeln und die Methode wahrscheinlich dazu führen, dass sich Regengebiete verlagern. Das Sulfat könnte den Ozonabbau in der Stratosphäre verstärken. Pflanzen und Tiere könnten größere Anpassungsprobleme haben.

aus: „Helmholtz Perspektiven 04/2018“

SAI – Stratosphärische Aerosolinjektionen

Fazit

- aktuelle Abschätzungen gehen von einem hohen Potential aus

aber:

- regelmäßige Aerosolinjektionen notwendig
- extrem hohe Kosten
- extrem schwierige technische Umsetzungen
- extrem unklare Auswirkungen besser nicht....

A diagram showing a hot air balloon launching from a small island. The balloon is connected by a cable to a cylindrical container being dropped into the stratosphere. Sunlight is shown being reflected back into space by the aerosol layer, illustrating the cooling effect.

Stratospheric Aerosol Injection (SAI)

- kontroverse Diskussion

„**SAI** würde die Strahlungsbilanz der Erde verändern und ist zudem mit beträchtlichen Risiken und Unwägbarkeiten verbunden, wie z. B. den Auswirkungen auf extreme Wetterereignisse, Ökosysteme, Niederschlagsmuster, landwirtschaftliche Erträge, die Ozonchemie, die Solarenergieerzeugung, die menschliche Gesundheit und vieles mehr.“

Heinrich Böll Stiftung 2020

- ebenfalls sehr kritisch

[Institute for Advanced Scientific Studies \(iass\)](#)

- aber auch Wissenschaftler die zumindest die Forschung dazu befürworten, z.B. Harvard University (David Keith, Frank Keutsch)

[The Scopex Project \(Stratospheric Controlled Perturbation Experiment\)](#)

Introduction and Fundamentals

Effects II

Health effects:

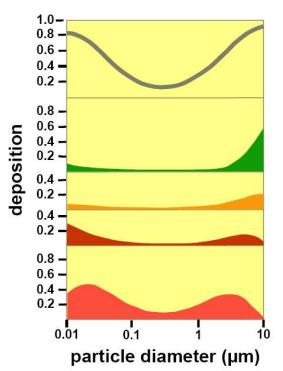
- Epidemiological evidence: affect cardiorespiratory system, cause cancer, impair lung development of children

Ecological hazards:

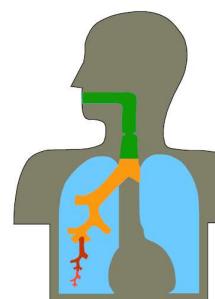
- Acid and nutrient deposition: damage ecosystems and ecological components, disturb nutrient balance

Bioaerosols:

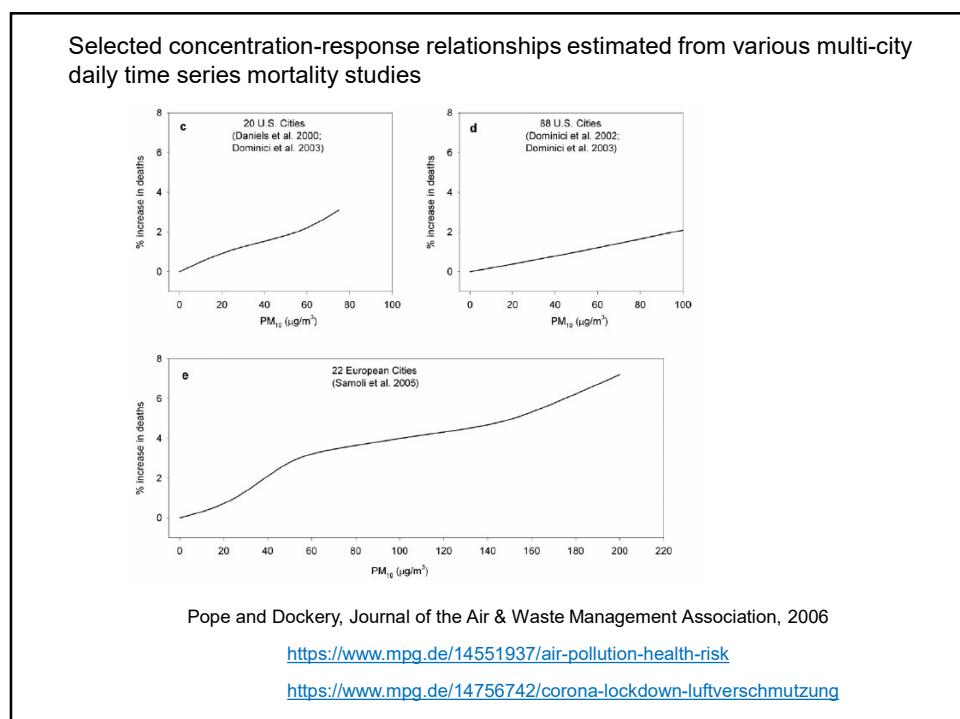
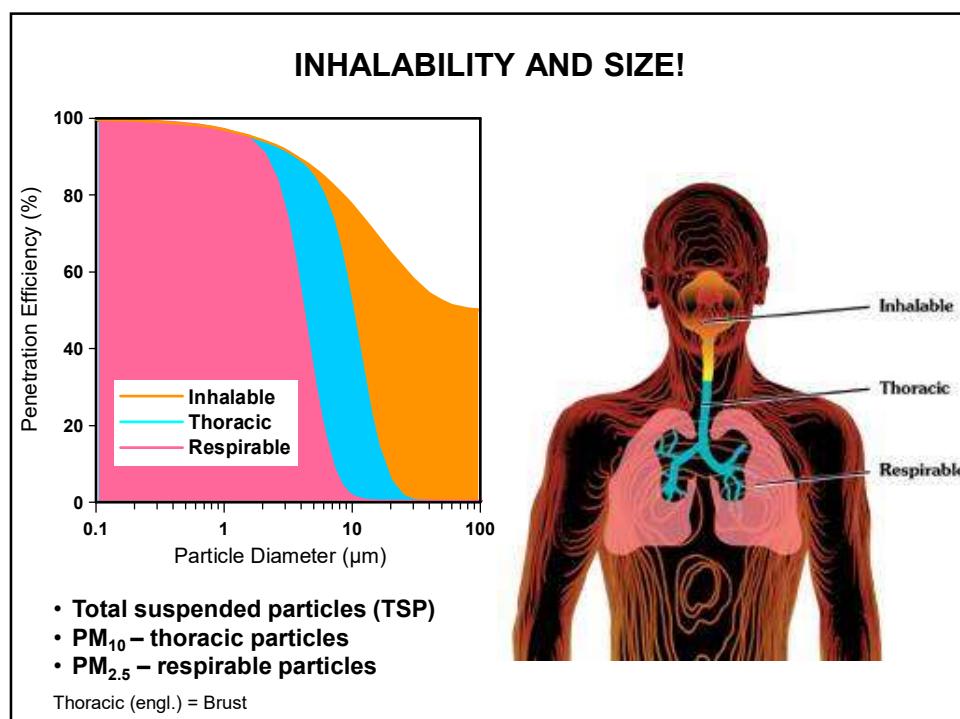
- Distribution of reproductive units
- Distribution of pathogens



ICRP 66 (1994); MPPDep (2000); based on experimental data



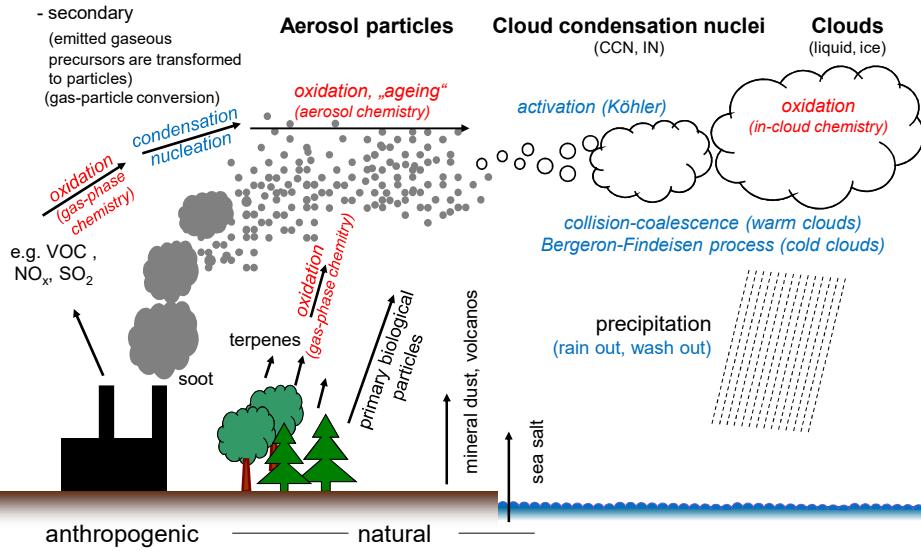
particle density: 1 g cm^{-3}
respiratory flow rate: $300 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
breathing cycle period : 5 s



Summary – Atmospheric Aerosols Life Cycles

Sources:

- primary
(direct emission of particles)
- secondary
(emitted gaseous precursors are transformed to particles)
(gas-particle conversion)

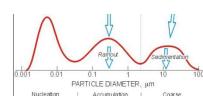
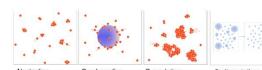


micro-physical processes
chemical processes

Summary (atmospheric aerosols)

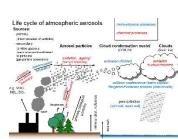
- The size dimension

- terminology (PM1, PM2.5, PM10, fine mode – coarse mode, Aitken, Accumulation.....)
- lifetime in the atmosphere, interaction with light,...
- mechanisms altering the size (nucleation, condensation, coagulation, sedimentation)
- size and sources (primary (large) vs. secondary (small))
- the atmospheric aerosol size distribution (trimodal)



- Sources and Sinks

- Biogenic secondary
- Biogenic primary



- Effects of aerosol particles

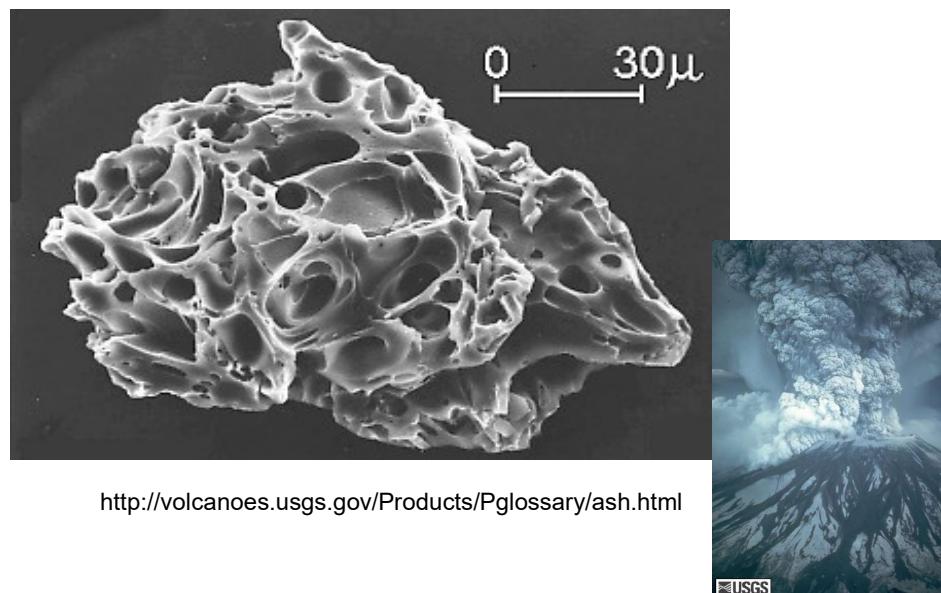
- Radiation balance
- Health



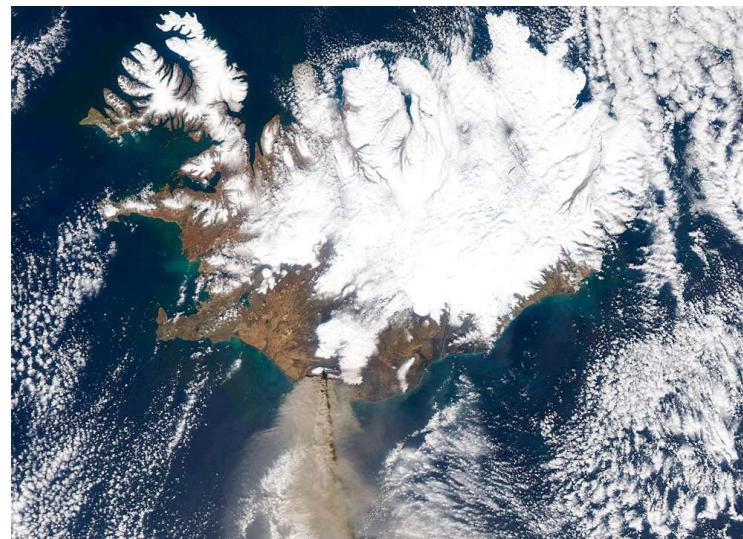
Erscheinungsformen atmosphärischer Aerosolpartikel

Morphology and shape

Volcanic ash Mt. St. Helens

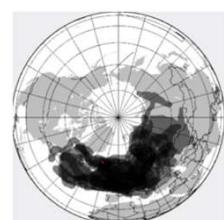


Eyjafjallajokull volcano plume (satellite image April, 2010)



<http://www.youtube.com/watch?v=DPchWu5GB4M>

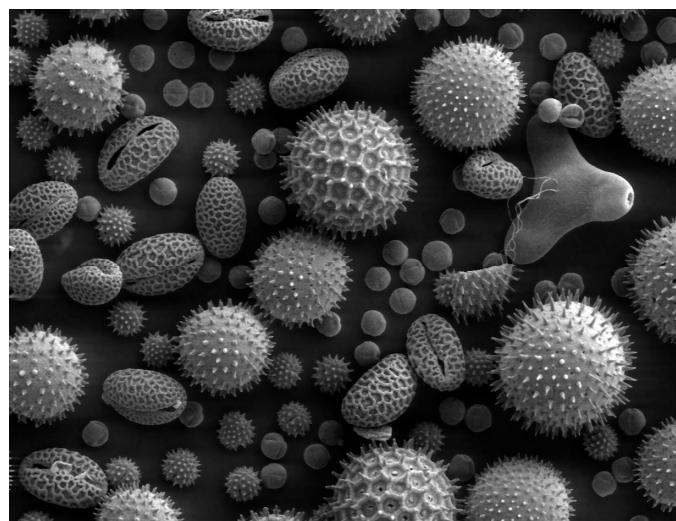
Eyjafjallajokull volcano (April, 18, 2010)



Composite map of the volcanic ash cloud spanning 14–25 April 2010

The Airport Operators Association (AOA) estimated that airports lost £80 million over the six-and-a-half days. Over 95,000 flights had been cancelled all across Europe during the six-day travel ban, with later figures suggesting 107,000 flights cancelled during an 8 day period, accounting for 48% of total air traffic and roughly 10 million passengers (source Wikipedia).

Pollen – airborne biological particles I

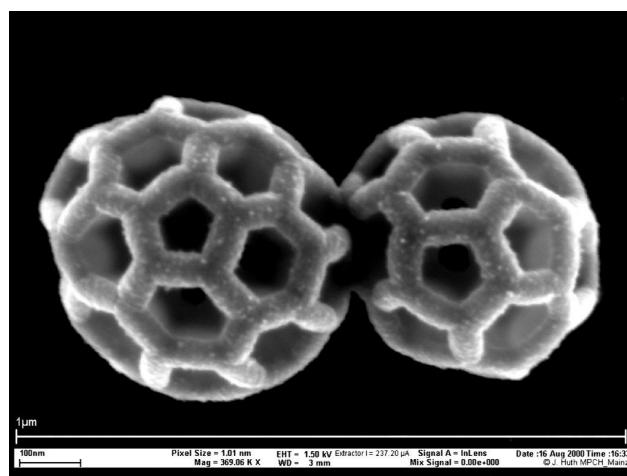


Pollen from a variety of common plants: sunflower (*Helianthus annuus*), morning glory (*Ipomea purpurea*, hollyhock (*Sidalcea malviflora*), lily (*Lilium auratum*), primrose (*Oenothera fruticosa*) and castor bean (*Ricinus communis*).

http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Misc_pollen.jpg

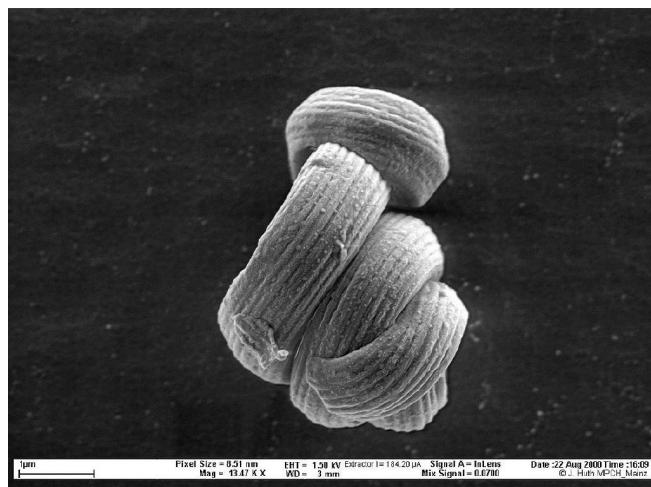
Brochosomes – airborne biological particles II

Leafhoppers secrete intricately structured microscopic granules, which probably function as a water repellent



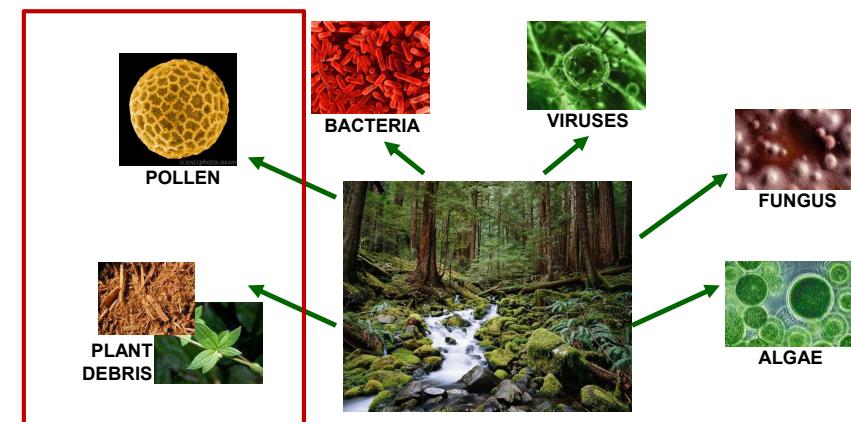
<http://www.mpch-mainz.mpg.de/~kosmo/remgallery/medsea/medsea.htm>

Plant fiber ? - airborne biological particles III
(mechanical erosion (wind driven) of plant material)



<http://www.mpch-mainz.mpg.de/~kosmo/remgallery/medsea/medsea.htm>

Summary – Primary biological aerosol particles (PBAP)



Very large and likely short-lived

Not much is known about emissions, processing, climate effects.

Ammoniumsulfate and soot

Buseck and Posfai, 1999, PNAS

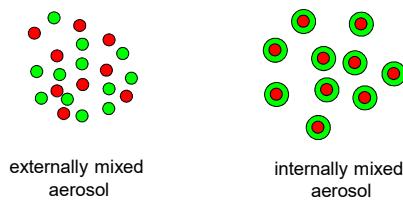
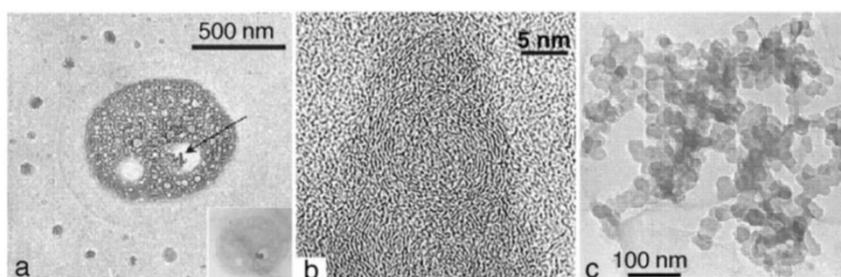
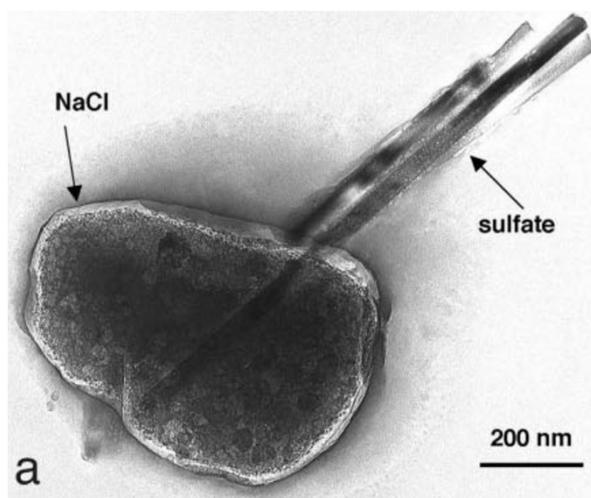
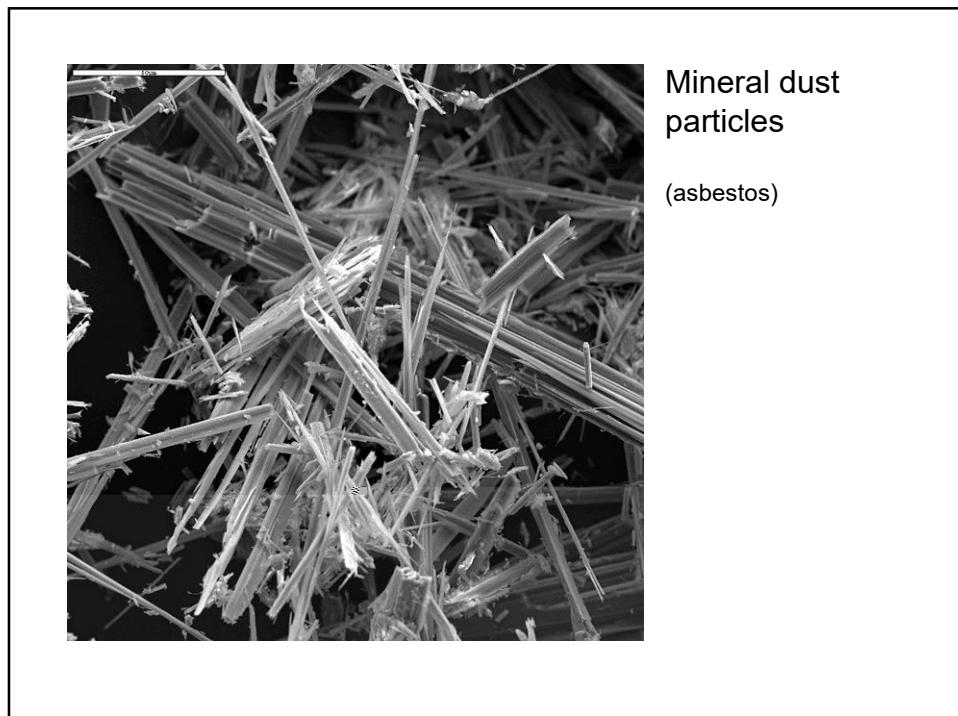
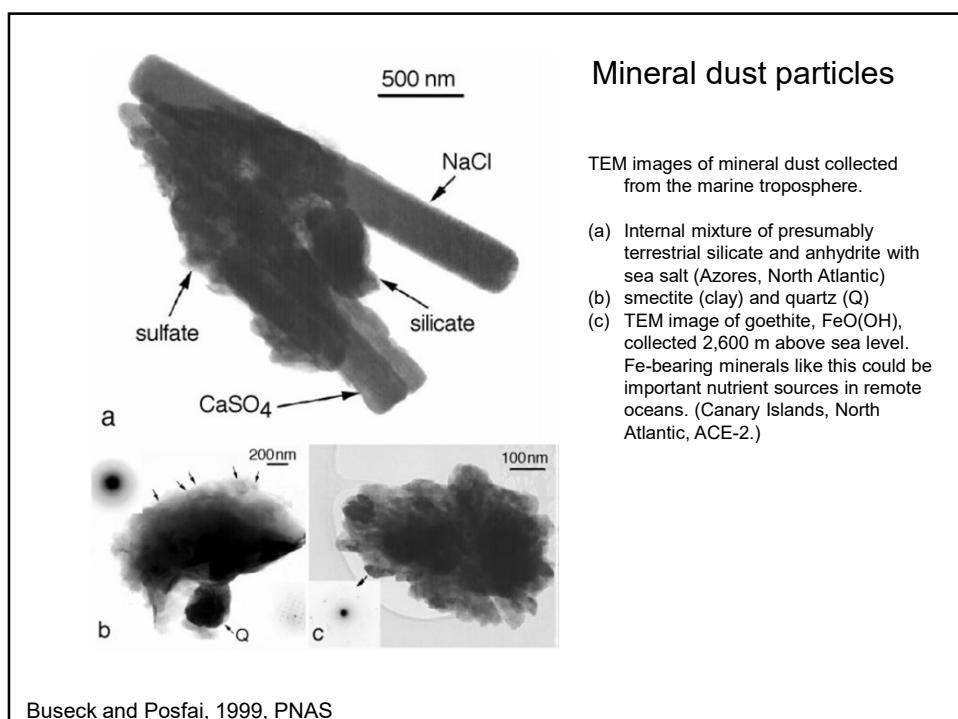


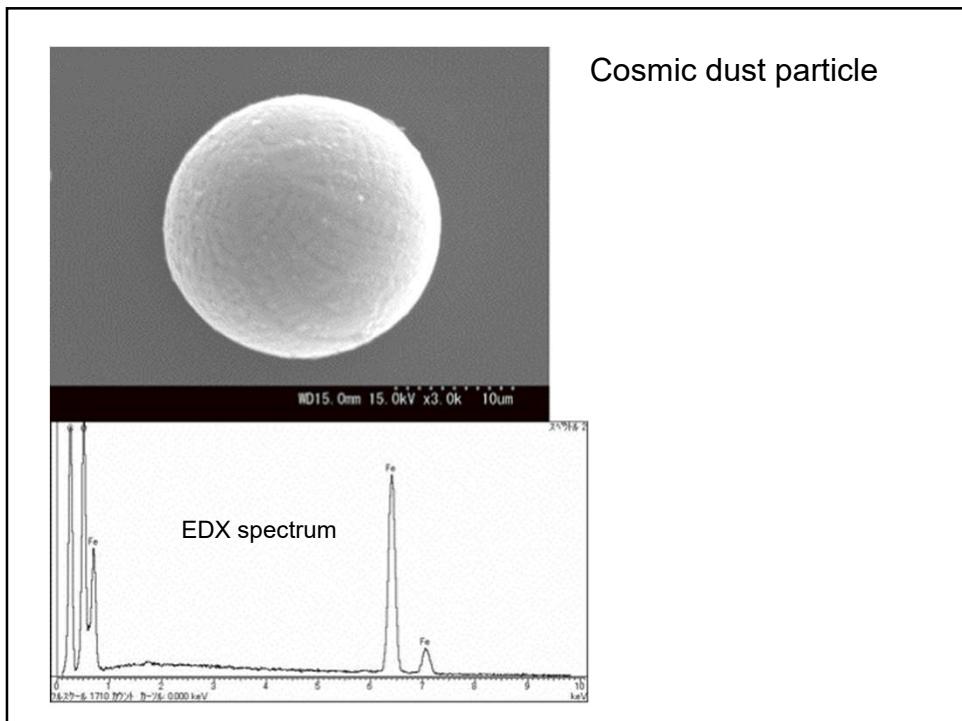
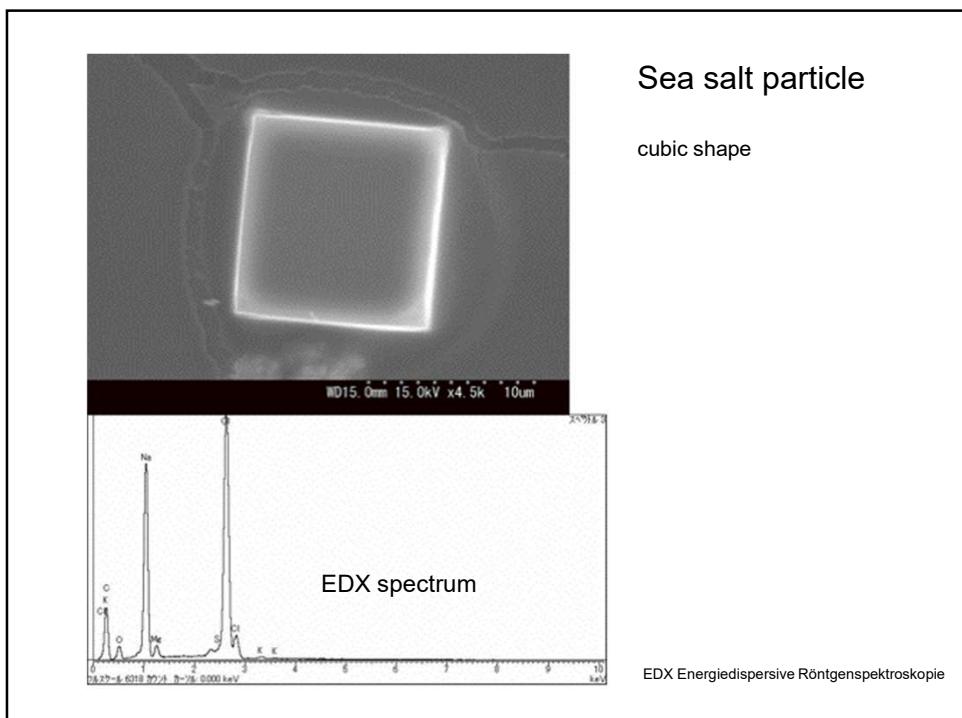
FIG. 2. TEM images of an internal mixture of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and soot. (a) The halo is similar to those in Fig. 1. The arrow points to a soot aggregate. (Southern Ocean, ACE-1); (b) High-resolution image of the arrowed tip of the soot aggregate in a. A degree of ordering is evident in the onion-like graphitic layers, seen edge on. (c) A large branching soot aggregate; such aggregates are typical of combustion processes (95). (Southern Ocean, ACE-1.)

Sea salt particle internally mixed with sulfate



Buseck and Posfai, 1999, PNAS





Teil 2.1 – Aerosol Analytical Chemistry

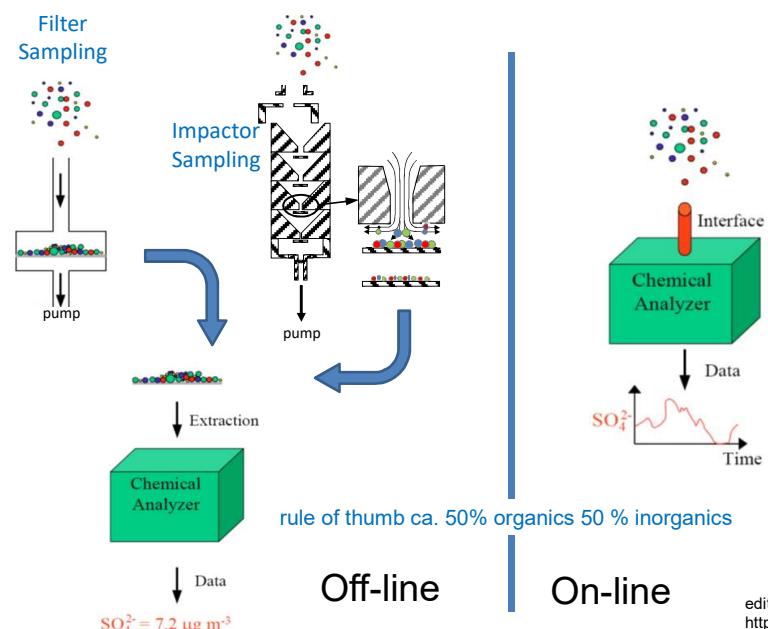
Off-line analysis

- Sampling of aerosols
- NMR spectroscopy
- Hyphenated techniques
- High resolution mass spectrometry
- Direct analysis by desorption/ionization (at atmospheric pressure)

On-line analysis

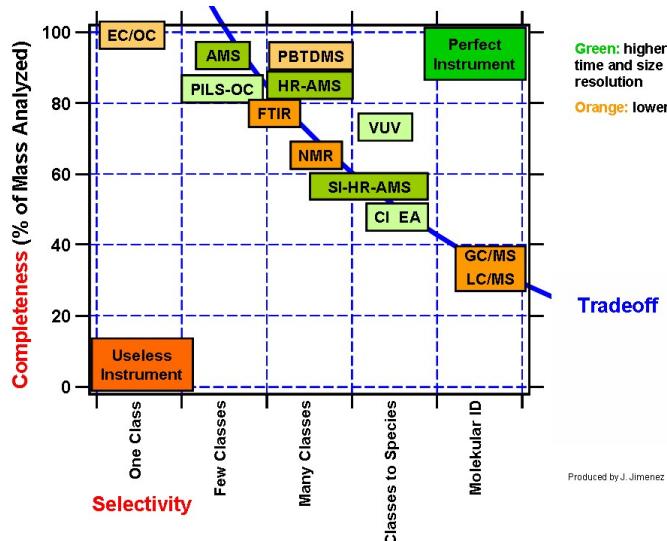
- Thermal desorption aerosol mass spectrometry (AMS)
- Laser desorption single particle mass spectrometry (ATOFMS)

Principles of chemical aerosol characterization



edited from Jimenez
<http://cires.colorado.edu>

Characterization of organic aerosol components



Off-line analysis

Aerosol sampling

Die meisten Verfahren zur chemischen Analyse von Aerosolbestandteilen erfordern eine Trennung von Gas- und Partikelphase:

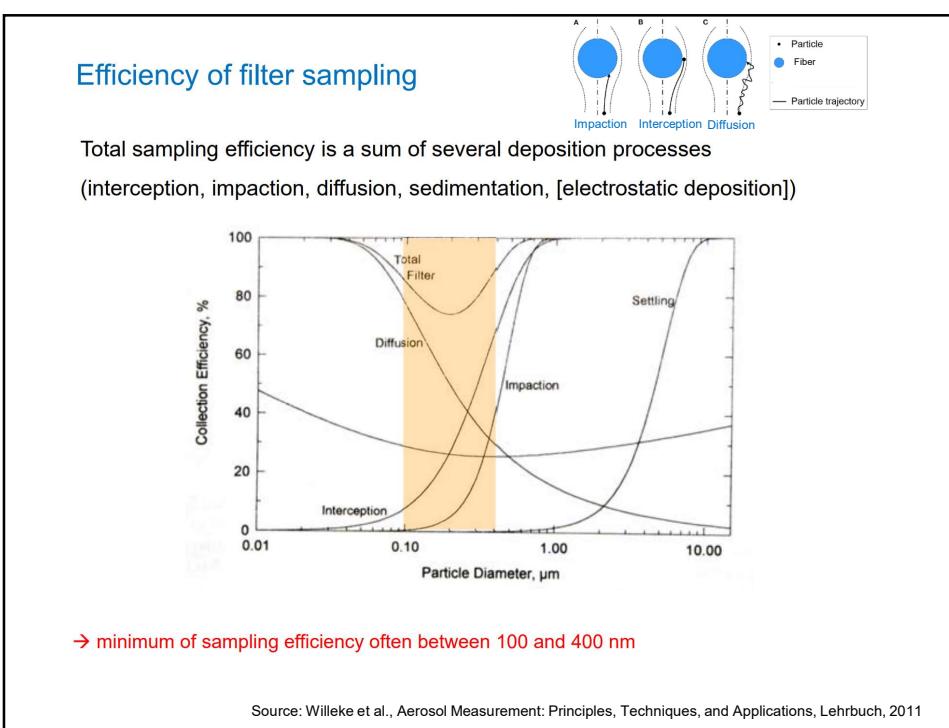
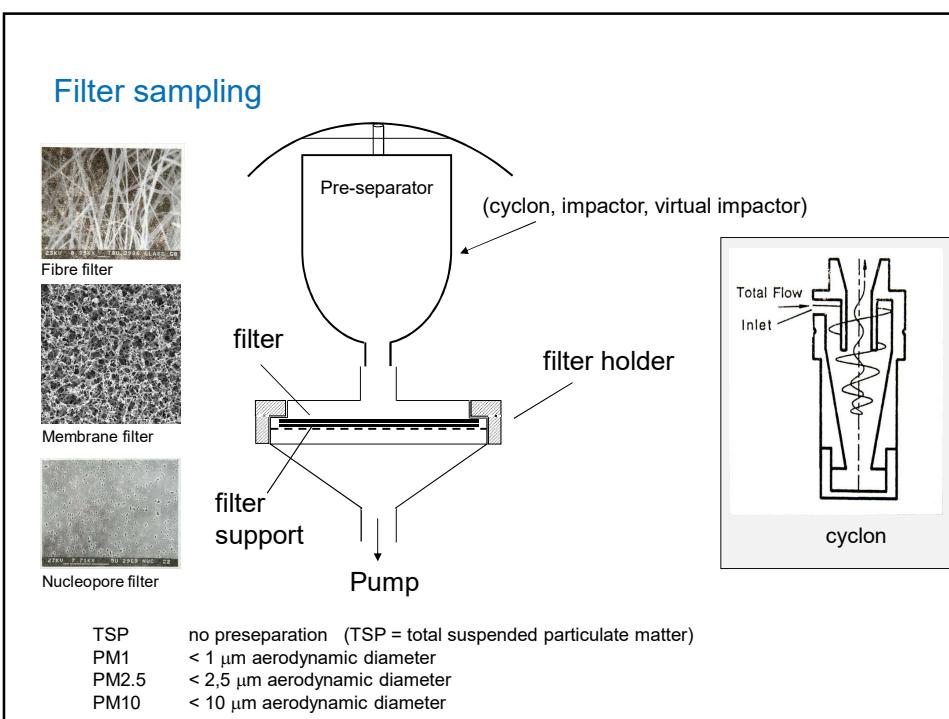
- Anreicherung
- Möglichkeit zur chemischen Vorbehandlung der Partikelphase
- Einbringen in Analysegeräte

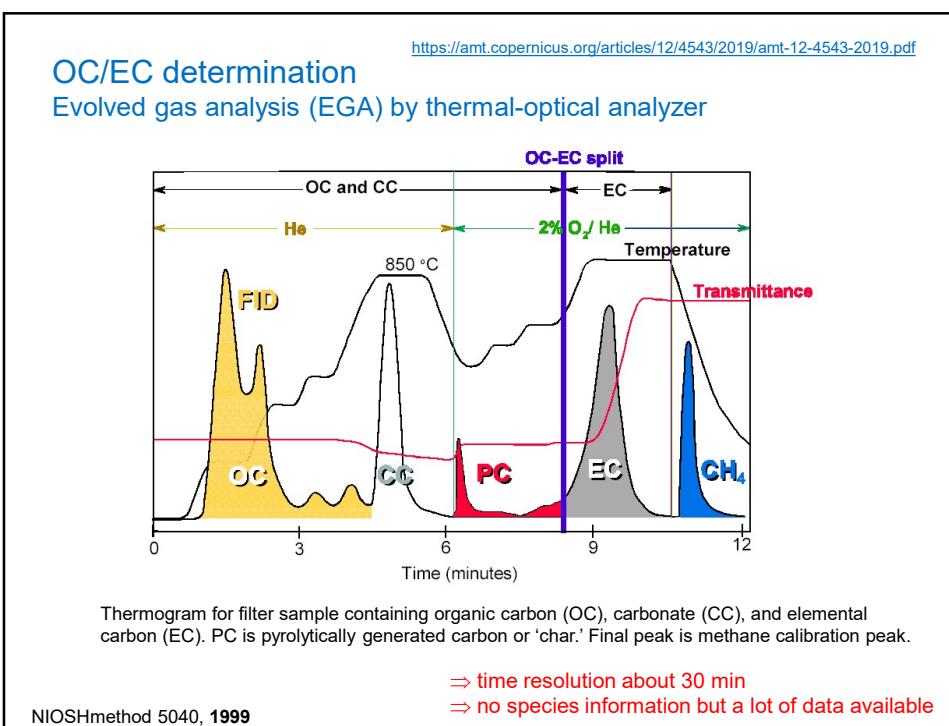
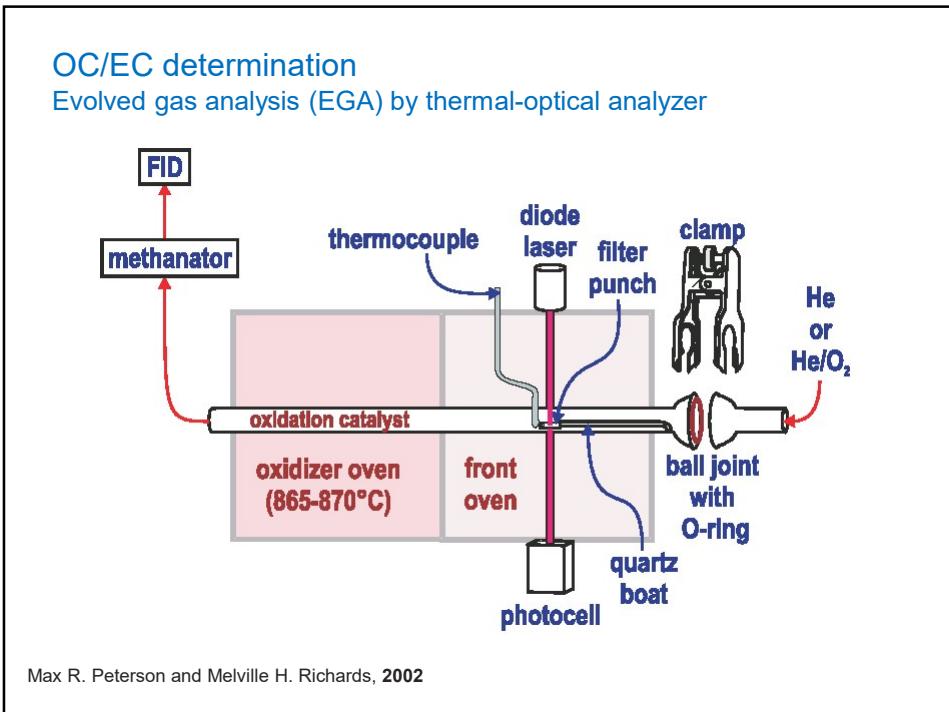
aber auch:

- Abtrennung störender Gasphasenkomponenten bei Partikelprobenahme (\rightarrow Probenahmeartefakte)
- Abtrennung störender Partikelphasenkomponenten bei Gasphasenanalytik

Probenahme-Techniken

- Filter: Abscheidung der gesamten Partikelphase, Vorabscheider für bestimmte Größenklassen (PM10, PM2.5, PM1)
- Kaskaden-Impaktoren: Sammlung der Partikel in verschiedenen Größenklassen
- Steam Jet Aerosol Collector (SJAC): Aufkondensieren von Wasser in übersättigter Dampfatmosphäre, danach Abscheidung praktisch aller Partikel durch Zyklon.





Impactor sampling (Kaskadenimpaktoren) (size-segregated sampling)

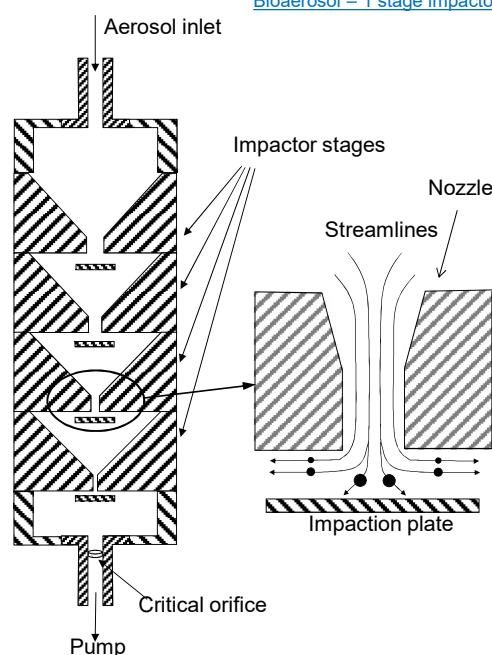
Impaktor:

- Ausnutzung der Massenträgheit der Partikel
- Abscheidung von Partikeln in Größenklassen
- Substrate für die Abscheidung: Al-, Tedlar-Folien (z.B. Berner-Impaktor), Filter (z.B. Battelle-Impaktor)
- Oberflächen der Substrate oft gefettet oder geölt, um ein Abprallen der Partikel zu vermeiden (bounce off) → Problem bei Spurenanalytik !!!
- Verwendung von Filtern, um sehr kleine Partikel nach der letzten Stufe aufzufangen

Battelle-Impaktor. Normalerweise 5- oder 6-stufig.

[Video Kaskadenimpaktor](#)

[Bioaerosol – 1 stage impactor](#)



Kaskadenimpaktor

Erreichbarer Abscheidebereich:

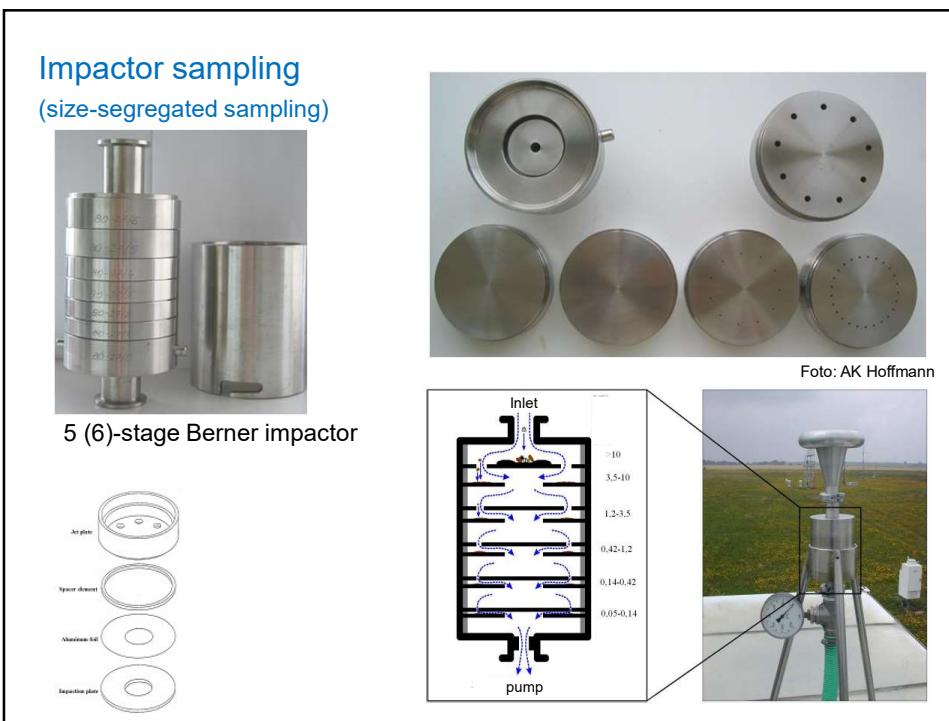
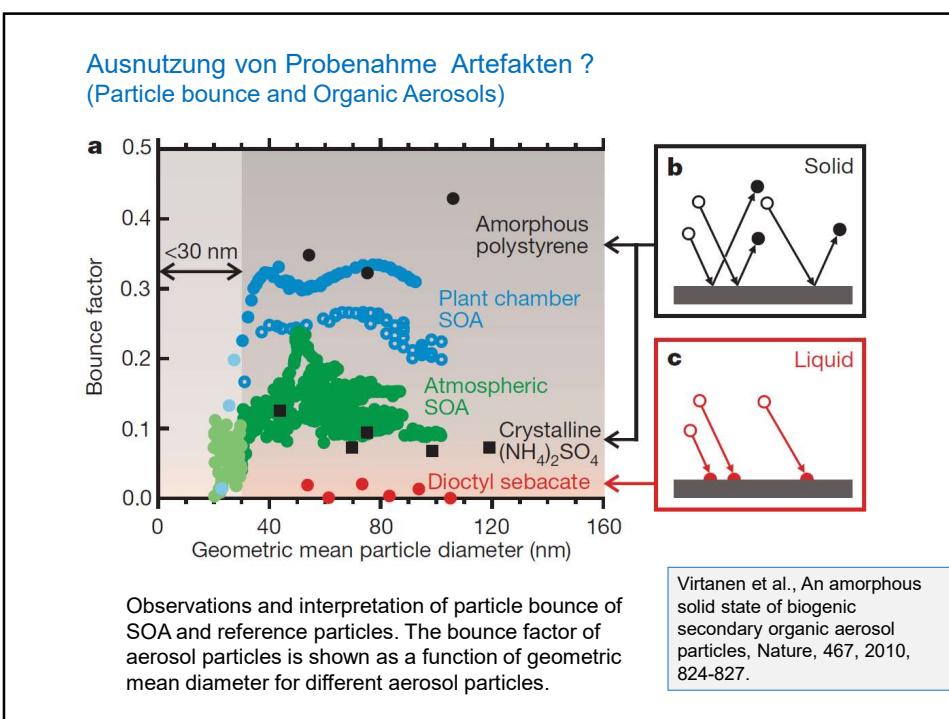
50 µm (1. Stufe) bis ca. 5 nm - mit extrem kleinen Düsen ("MOUDI") und/oder Niederdruck ("LPI" - low pressure impactor)

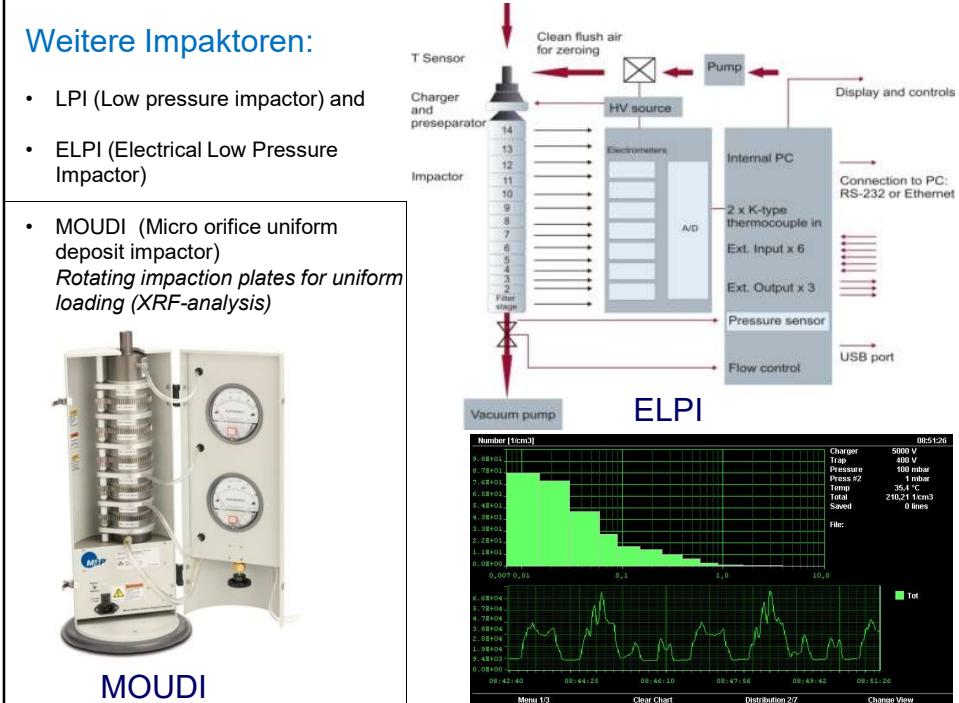
Typische Sammelzeiten:

für chemische Analytik zwischen 1 und 24 Stunden → Information über chemische Zusammensetzung abhängig von Partikelgröße mit 1-24 h Zeitauflösung.
aber: man erhält jeweils "nur" Mittelwerte, optimale Info nur, wenn meteorolog. Bedingungen während Sammelzeit konstant

Probleme:

- Abprallen von impaktierenden Partikeln (Bounce off) → Transport in nächste Impaktorstufe (Vermeidung durch Beschichten der Prallplatten mit Ölen, Fetten, kann aber nachfolgende Analyse stören)
- Verlust von leichtflüchtigen Aerosolkomponenten während der Sammelzeit (vor allem in LPIs)
- Verluste von Partikeln zwischen den Stufen (interstage losses)





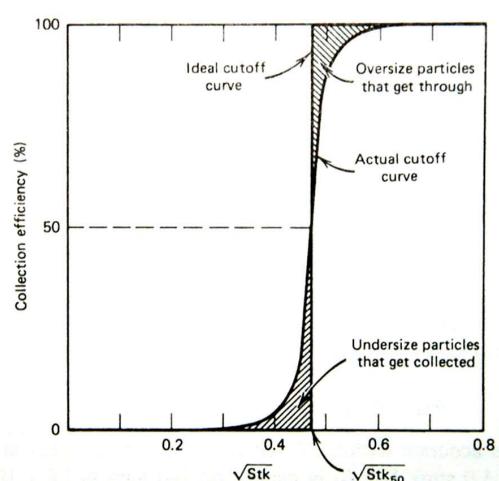
Impaktor - Abscheidekennlinie (impactor cutoffs)

Abscheide-Eigenschaften werden beschrieben durch die Stokes-Zahl (Stk):

Die Stokes-Zahl ist die dimensionslose Kennzahl, die die Bedeutung der Massenträgheit eines Teilchens für seine Bewegung in einem bewegten Fluid (Gas oder Flüssigkeit) angibt.

$$Stk = \frac{2\tau U}{D_j} = \frac{\rho_p d_p^2 U C_c}{9\eta D_j}$$

U	Geschwindigkeit in Düse
D_j	Düsendurchmesser
ρ_p	Partikeldichte
d_p	Partikeldurchmesser
η	Viskosität der Luft
C_c	Cunningham Slip Korrektur



- Stufenförmige Abscheidekurve (theoretisch) ist in Realität abgeflacht
- Angabe z.B 6-stufiger Berner Impactor Cutoffs: D_{50} /µm: 10.0, 5.9, 2.0, 0.71, 0.25, 0.085

Impaktoren als Einlass-Systeme

Viele Aerosolsammler (z.B. Filtersammler, Impaktoren) besitzen einen größenselektiven Einlass (Inlet) nach dem Impaktor-Prinzip
→ Vorabscheidung größerer Partikel (z.B. für PM10, PM2.5 - Messung)



Vorabscheider

- Einstufige Impaktoren
- Filterprobenahme bestimmter Größenklassen (PM10, PM2.5, PM1)

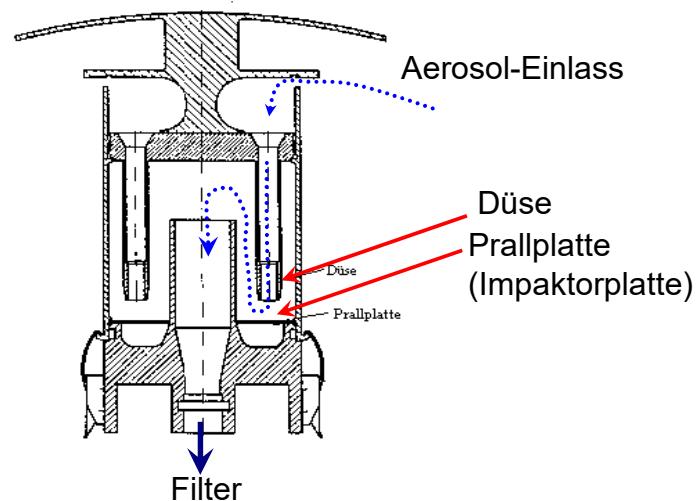
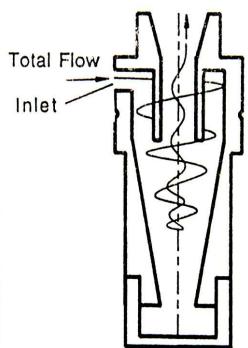


Foto: AK Hoffmann

Sonderform eines Impaktors: Cyclone



Aerosol strömt tangential in Zylinder – Absenken der Strömung in konischen Teil – Umkehrung der Strömung – Strömung verlässt Cyclone auf der inneren Achse
→ Partikel impaktieren während der zyklonischen Bewegung auf Innenwand und fallen in Sammelbehälter



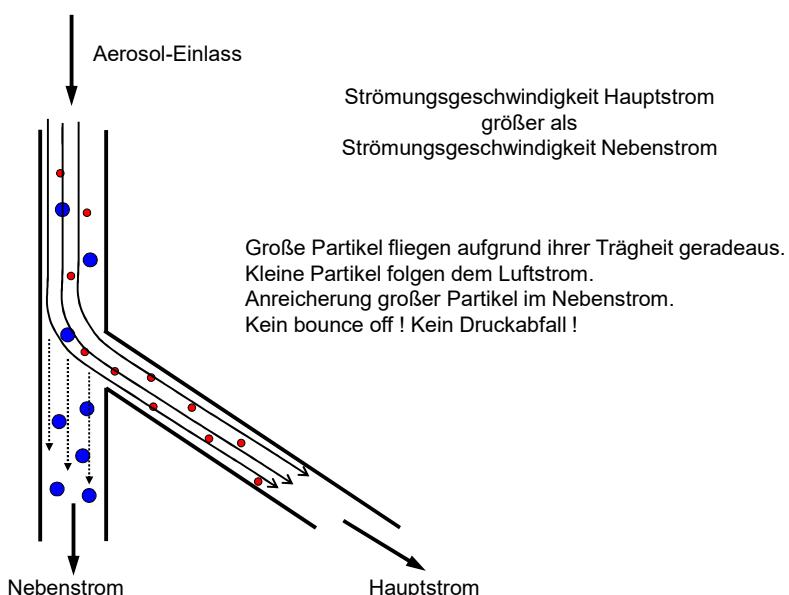
Beispiel: URG-Cyclone

[Bioaerosol cyclone](#)

- Abscheidekennlinie nicht so scharf wie in Impaktor
- Druckabfall wesentlich geringer als bei Impaktor
- Anwendung zur Abscheidung von Partikeln aus industriellen Prozessen
- Anwendung als Vorabscheider für Aerosol-Messinstrumente ($PM_{2,5}$, PM_{10} – Cyclones)

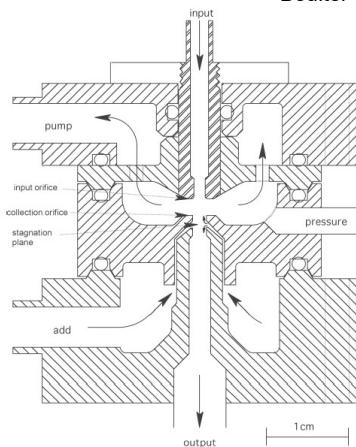
Folie aus: Dr. Frank Drewnik, Aerosolmesstechnik II

Virtuelle Impaktoren



Counterflow virtual impactor

Boulter et al. 2006, *Aerosol Sci. Technol.*



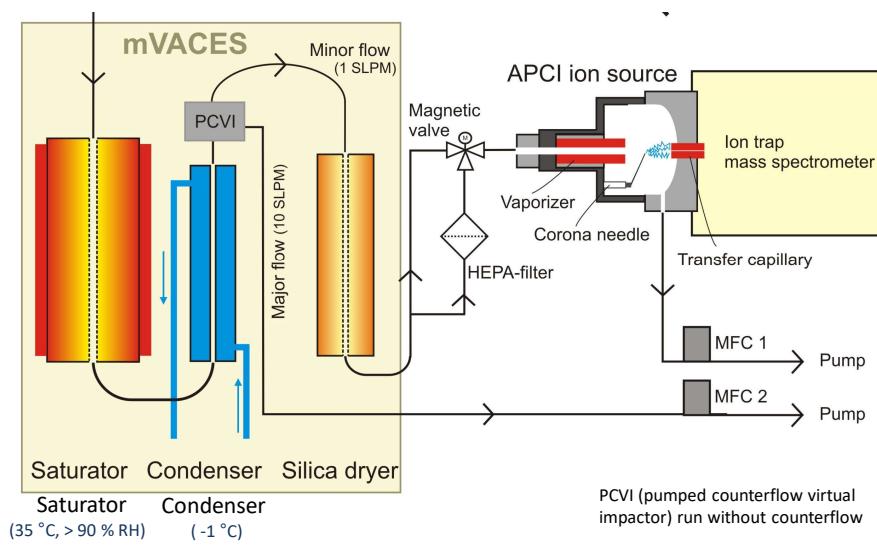
Counterflow virtual impaction uses a flow of gas in a direction opposite the motion of the particles to separate them from gas and smaller particles

Design of a Pumped Counterflow Virtual Impactor

Instrumental setup

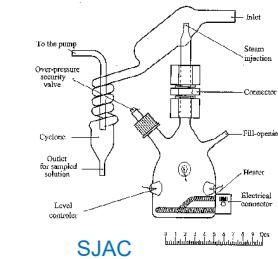
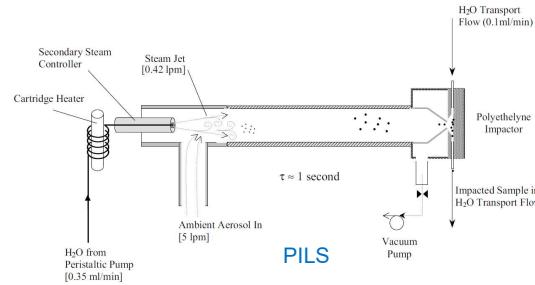
Vogel et al. (2012) *Atmos. Measurement Techniques*

mVACES - miniature Versatile Aerosol Concentration Enrichment System



mVACES Geller et al. (2005) *J. Aerosol Sci.*

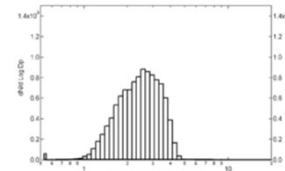
Particle-into-Liquid sampler (PILS) Steam Jet Aerosol Collector (SJAC)



⇒ PILS and SJAC are appropriate when separation/detection is done in aqueous solution (IC, LC)

Deposition of aerosol particles in an aqueous solution by introduction of water vapour in the aerosol sampling flow :

- water supersaturation
- activation of particles entering the chamber
- growth of particles (several micrometer diameter)
- deposition by impaction (impactor plates or cyclons)



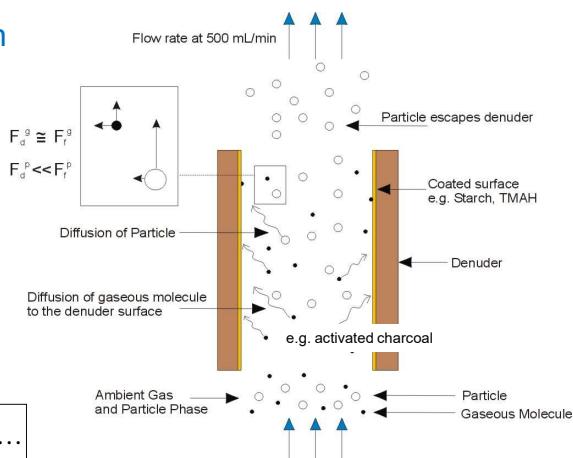
Orsini et al., Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition, Atmospheric Environment 37 (2003) 1243–1259

Gas-particle separation

Diffusion denuder

Gormley-Kennedy (GK) solution
[Gormley 1949]:

$$\frac{c_{av}}{c_0} = 0.819 \exp(-14.63\Delta) + \dots$$



c_{av} : average concentration of analyte A in the gas stream leaving the denuder;

c_0 : concentration of analyte A in the gas stream at denuder inlet;

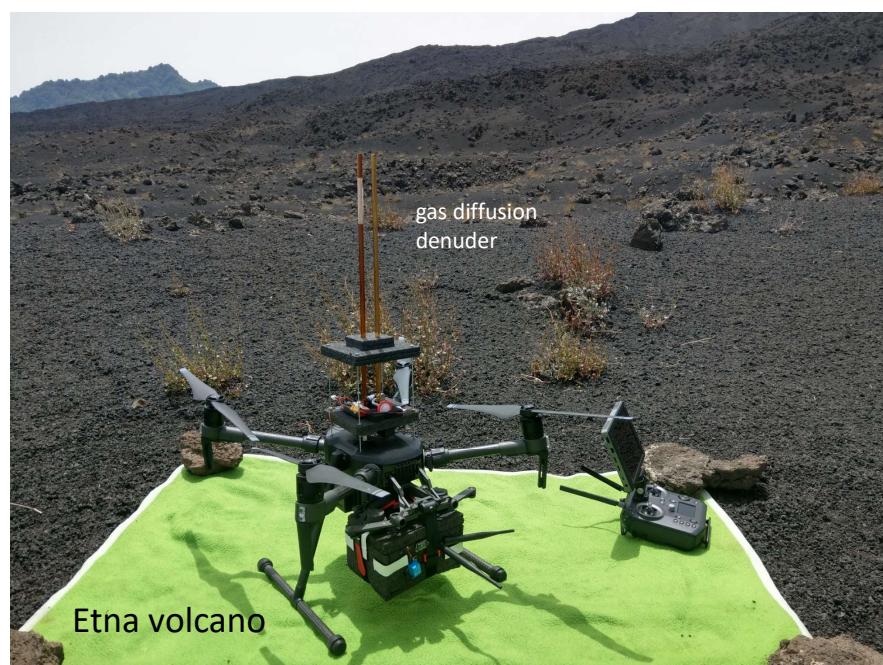
Δ : equivalent length (dimensionless) given by equation:

D_A – diffusion coefficient of component A in air [cm·s⁻¹];

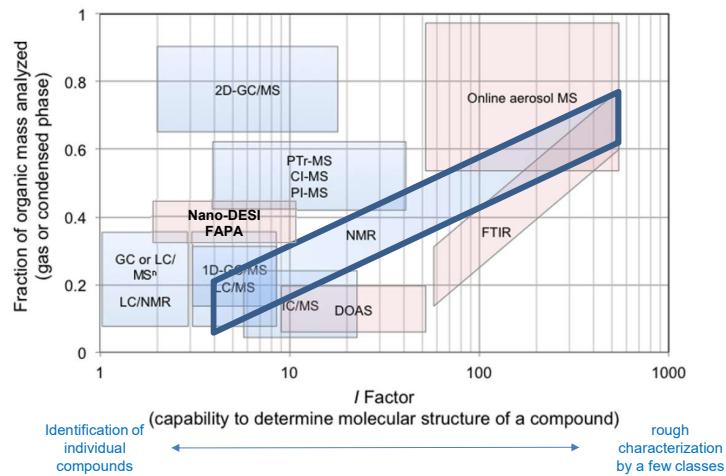
L – length of the cylinder [cm];

V – volume air flow rate [cm³·s⁻¹] through the denuder, accounting for the actual conditions in the device

$$\Delta = \frac{\pi}{4} \times \frac{D_A L}{V}$$

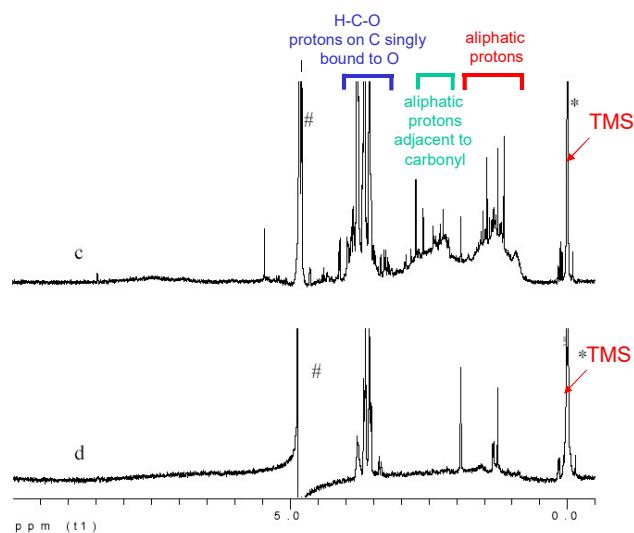


Analytical techniques



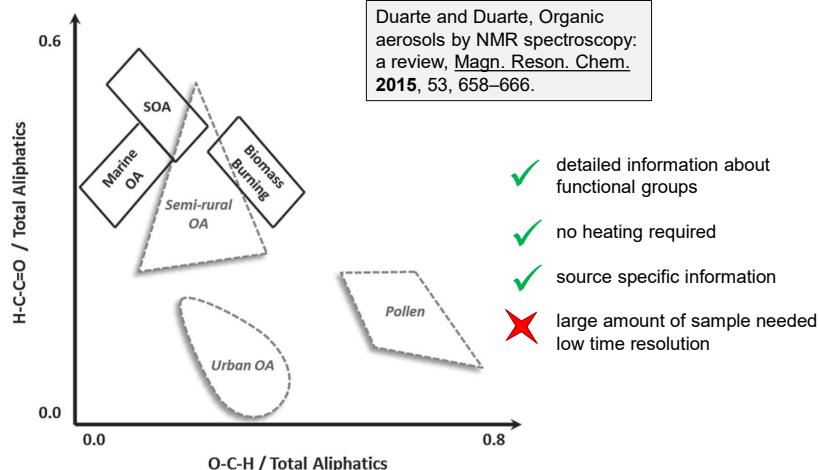
Summary of the most abundant analytical techniques used to characterize atmospheric organic compounds as function of their I factor.

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$)



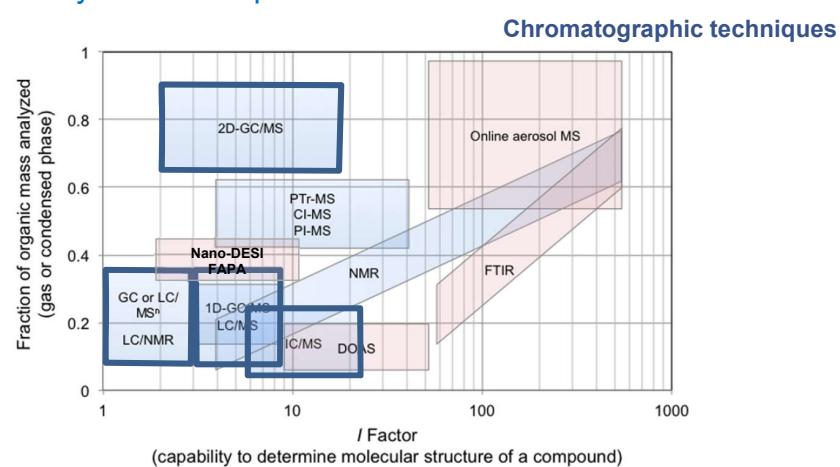
Descari et al., 2000, J. Geophys. Res.; Tagliavini et al., 2005, ACPD

NMR spectroscopy

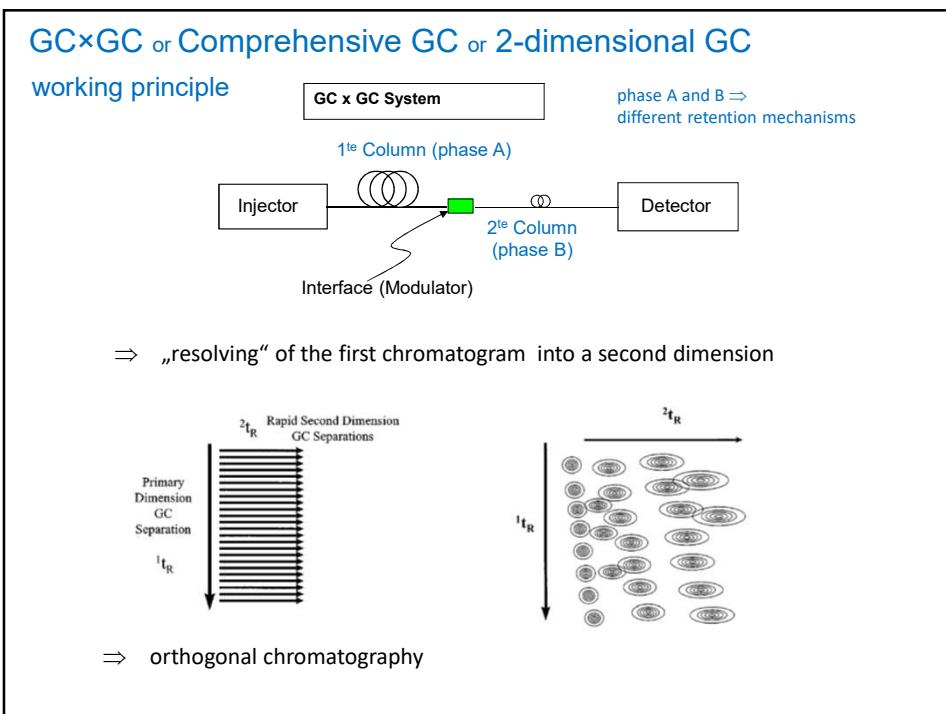
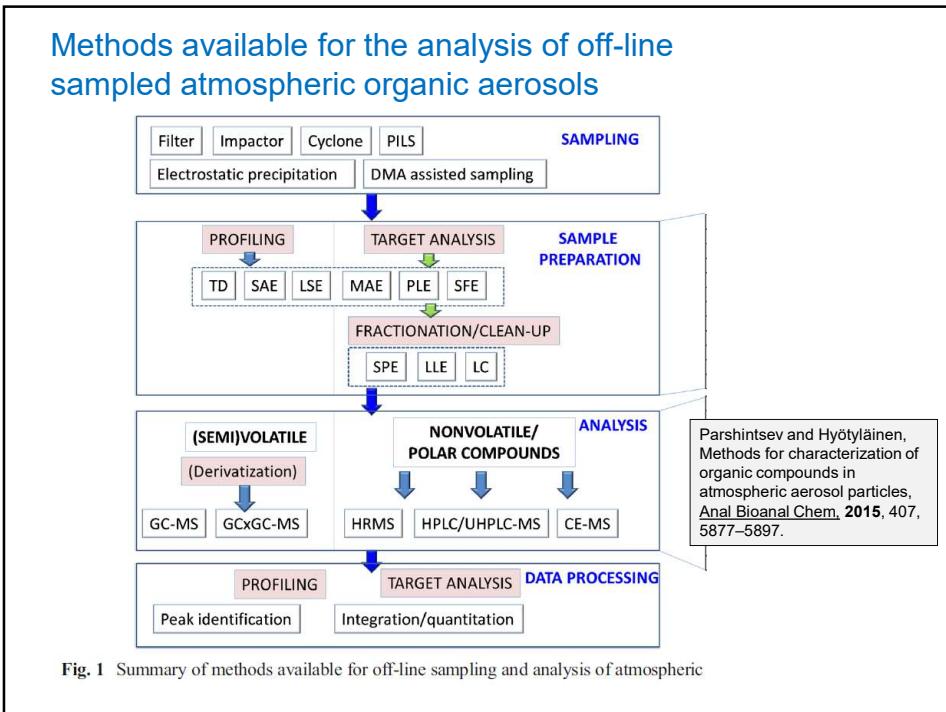


Schematic representation of functional group distribution of different aerosol WSOM samples. Boxes in solid black line representing specific sources of marine OAs, SOA, and biomass burning aerosols

Analytical techniques



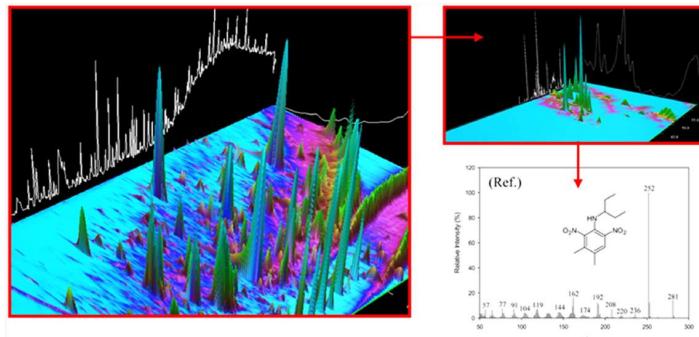
Summary of the most abundant analytical techniques used to characterize atmospheric organic compounds as function of their I factor.



GC \times GC or Comprehensive GC or 2-dimensional GC

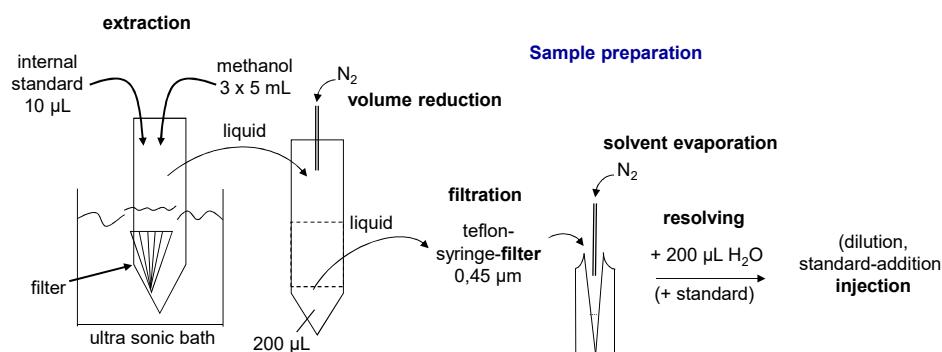
Nozière et al., The Molecular Identification of Organic Compounds in the Atmosphere: State of the Art and Challenges, *Chem. Rev.*, 2015, 115, 3919–3983

- GC remains unsurpassed by other techniques such as PTR-MS, as it allows the detection of a much wider range of compounds than those undergoing chemical ionization.
- In combination with preconcentration techniques, it can also reach really low detection limits.

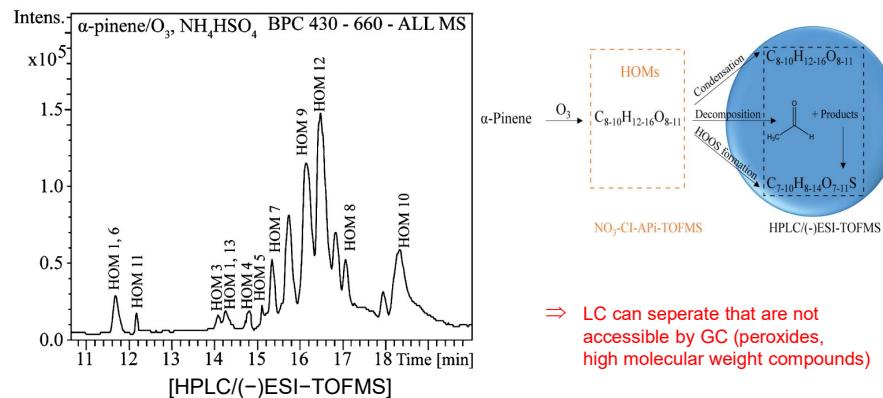


Contour plot of the total ion current chromatogram of an urban aerosol sample examined by GC \times GC-TOFMS (left) and the mass spectrum of a compound to identify aerosol constituents (right)

Liquid Chromatography MS



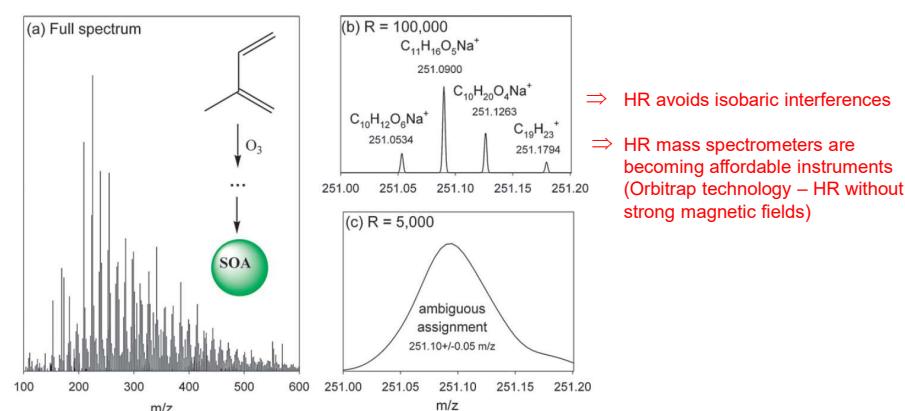
Liquid Chromatography - MS



First detection of HOMs in the particle phase obtained from DNPH derivatization of chamber-generated SOA [base peak chromatogram (BPC) from m/z 430 to 660].

Mutzel et al., Highly Oxidized Multifunctional Organic Compounds Observed in Tropospheric Particles: A Field and Laboratory Study, *Environ. Sci. Technol.* **2015**, 49, 7754–7761.

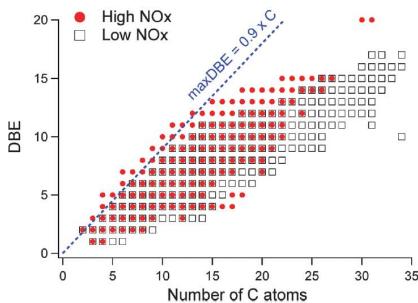
HRMS (High Resolution Mass Spectrometry)



A positive ion mode ESI-MS stick spectrum of isoprene/O₃ SOA (panel (a)). Panel (b) zooms in on peaks near m/z 251 recorded at the Orbitrap resolving power of R = 100 000. Panel (c) shows how the same mass range would look like if recorded at a typical resolving power of a reflection-TOF instrument R = 5000.

Nizkorodov et al., Molecular chemistry of organic aerosols through the application of high resolution mass spectrometry, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 3612–3629.

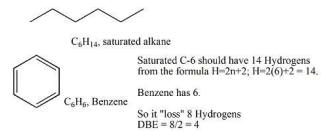
HRMS



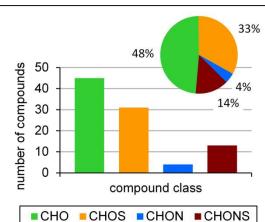
Plot of double bond equivalent (DBE) values as a function of the number of carbon atoms for molecules identified in Tol-SOA produced under high NO_x (red dots) and low-NO_x conditions (black squares). The blue dashed line indicates the upper compositional boundary for naturally occurring hydrocarbons in fossil resources.

DBE = Double Bond Equivalent (degree of saturation)
e.g. hexane DBE = 0 benzene DBE = 4

- ⇒ high mass resolution can deliver exact molecular formulars
- ⇒ general information about reaction pathways from hundreds of products at the same time

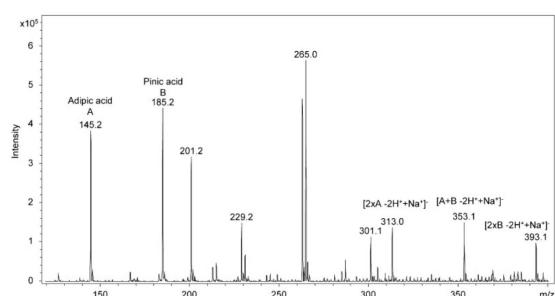


Lin et al., Molecular characterization of brown carbon (BrC) chromophores in secondary organic aerosol generated from photo-oxidation of toluene, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2015, 17, 23312.

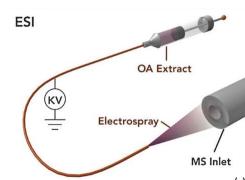


Brüggemann et al., Application of AeroFAPA-MS during the F-BEACH 2014 field study, ACPD, in preparation

HRMS



Direct infusion of a mixture of two acids (A+B) into an ESI
Source connected to an HRMS



- ⇒ often direct infusion is used, however, ion molecule reactions can result in adduct formation (ionization artifacts)

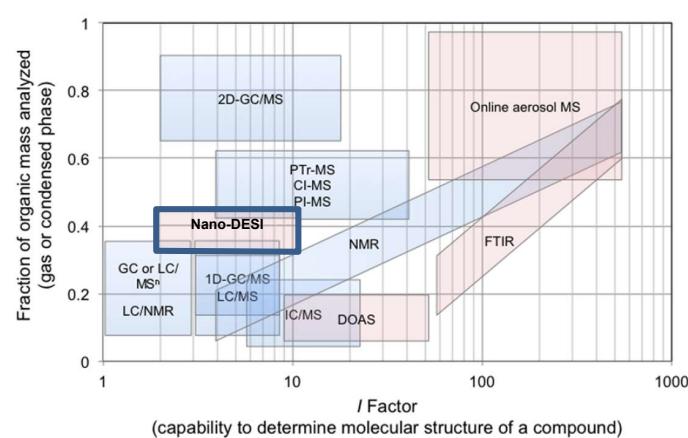
Müller et al., Characterization of oligomeric compounds in secondary organic aerosol using liquid chromatography coupled to electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2009; 23: 971–979.

Short summary
Techniques based on Chromatography

GC/MS, LC/MS, GCxGC, HRMS etc.

- ✓ identification and quantification of individual compounds (molecular speciation)
- ✓ unique and highly source specific information
 - e.g. cholesterol → meat cooking,
 - biogenic organosulfates → natural aerosol formation in anthrop.influenced environm.
 - certain biogenic SOA dimers → natural aerosol formation in remote environm.(low NO_x)
- ✗ relatively low time resolution
- ✗ time consuming analysis
- ✗ hundreds of organics are detected – content of information is not fully explored

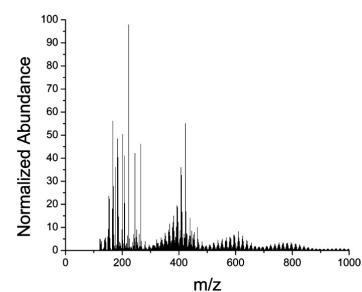
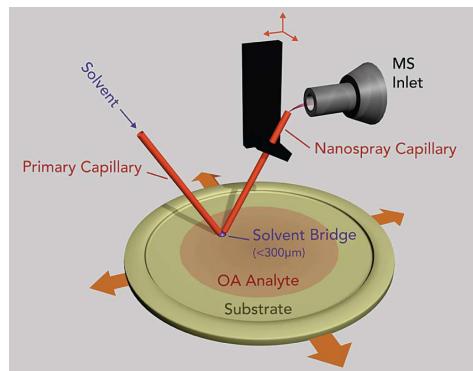
Analytical techniques



Summary of the most abundant analytical techniques used to characterize atmospheric organic compounds as function of their I factor.

Nano-DESI-MS Desorption Electrospray Ionization MS

Roach et al., Molecular Characterization of Organic Aerosols Using Nanospray-Desorption/Electrospray Ionization-Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **2010**, 82, 7979–7986



Nano-DESI mass spectrum of fresh limonene secondary OA sample.

Schematic of nano-DESI source configuration for analysis of OA samples.

Short summary Techniques based on direct desorption

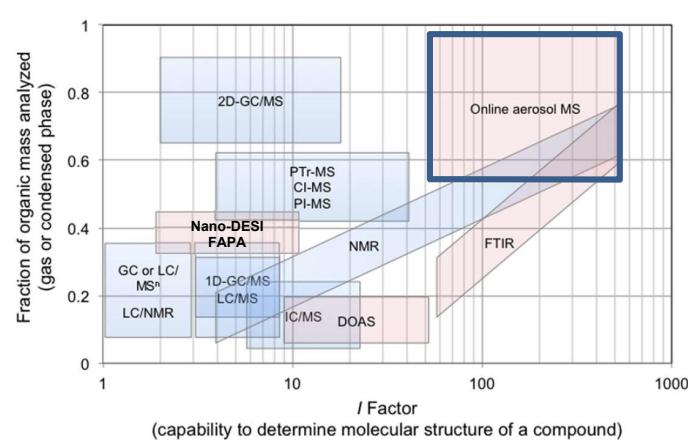
Nano-DESI-MS

- ✓ almost no sample preparation
- ✓ short analysis time
- ✗ less selective than hyphenated techniques such as GC/MS, LC/MS
- ✗ artifacts (isobaric interferences, ion-molecule reactions) possible

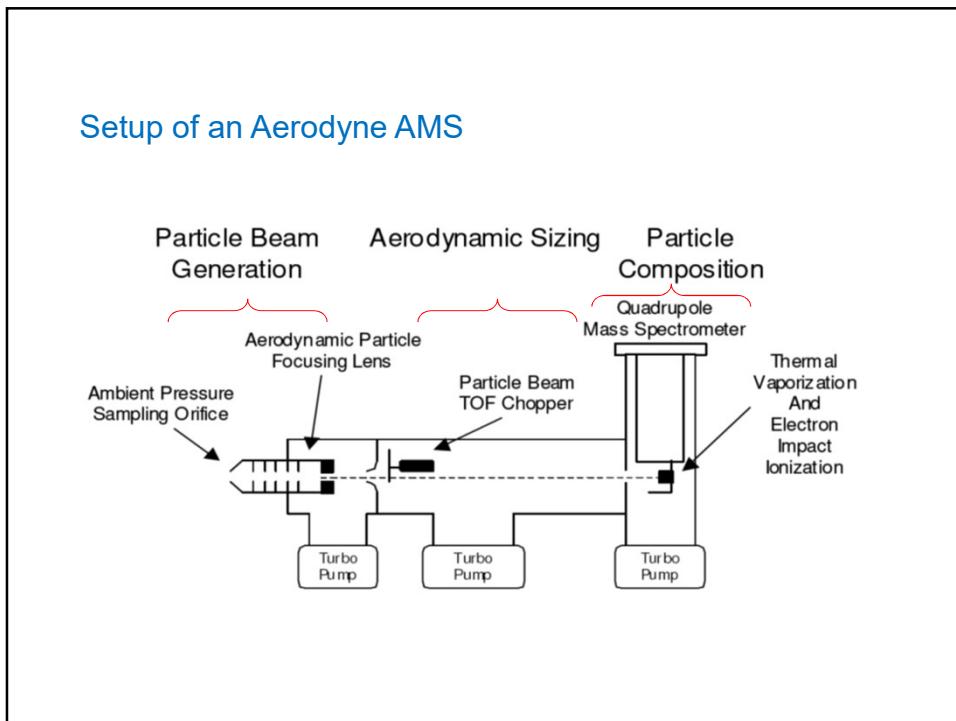
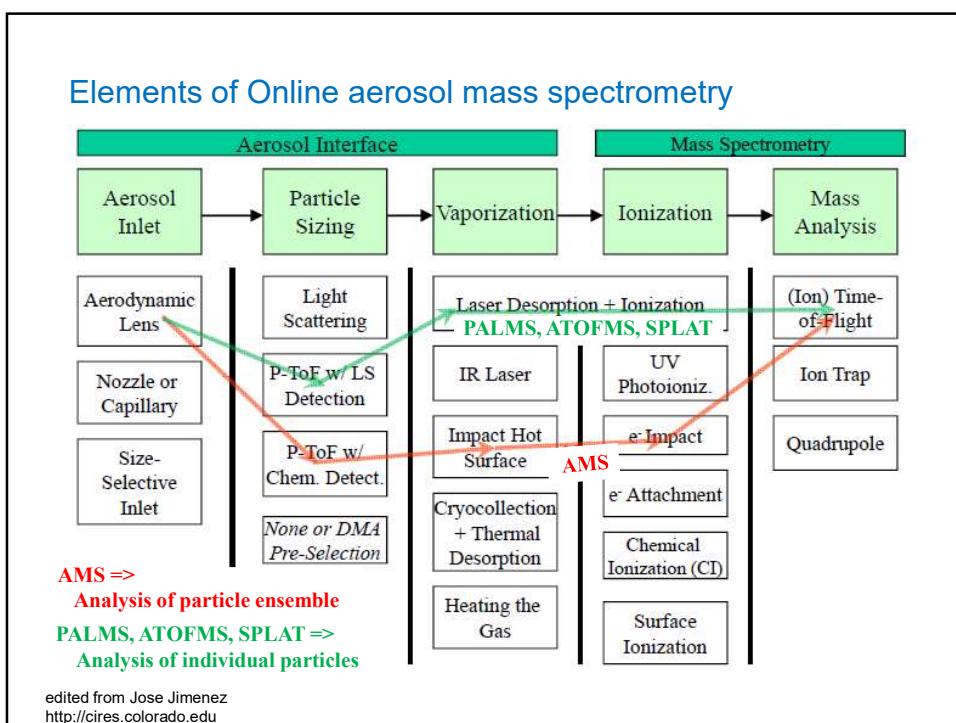
On-line analysis

Aerosol mass spectrometry

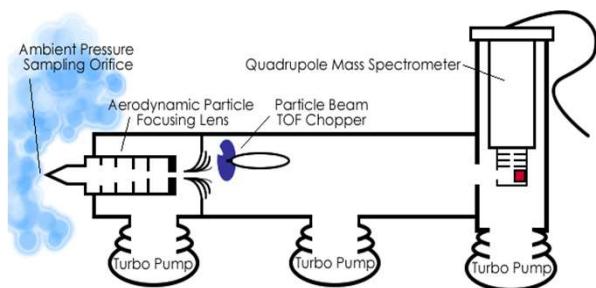
Analytical techniques



Summary of the most abundant analytical techniques used to characterize atmospheric organic compounds as function of their I factor.



Setup of an Aerodyne AMS



⇒ size-resolved chemical information
about sub-micron particles in real-time

<http://cires.colorado.edu>

EI-mass spectrum of an AMS

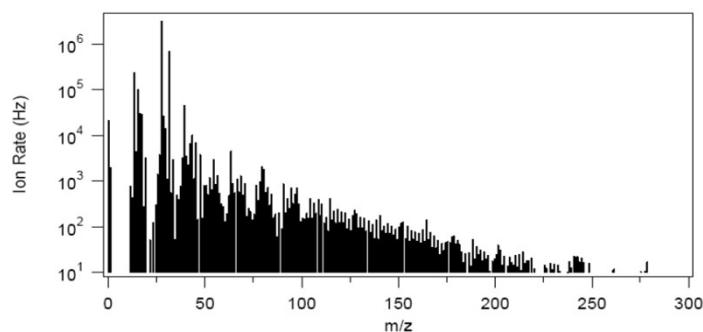
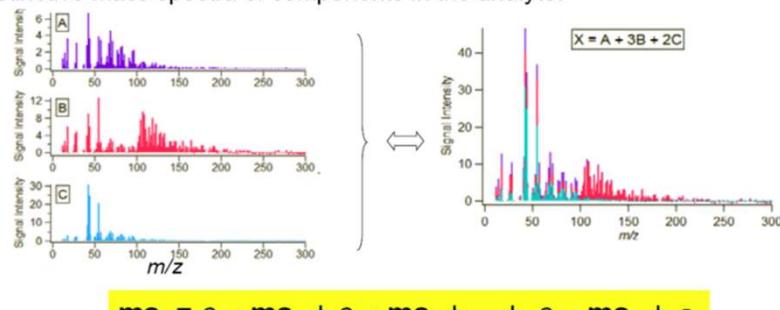


Figure 3.7: An example mass spectrum calculated from the difference between two spectra recorded in the 'open' and 'blocked' beam positions.

Deconvolution of AMS Data

A measured AMS mass spectrum is essentially the linear superposition of the distinctive mass spectra of components in the analyte:



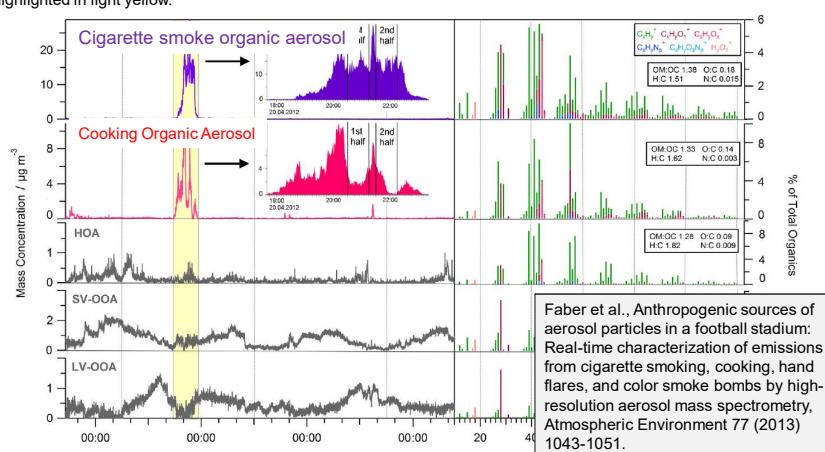
ms_t – observed mass spec vector
 ms_n – mass spec vector of component n
 c_n – concentration of component n
 ε_i – residual vector

Example of AMS results

Measurements in a football stadium



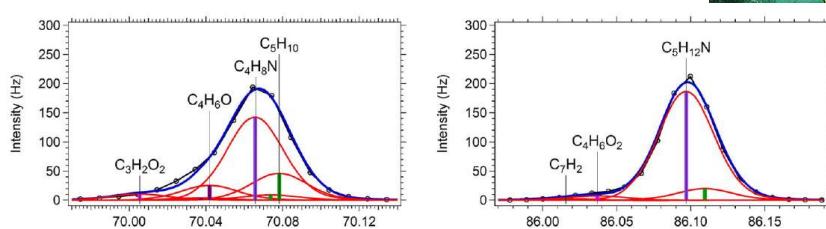
Results from AMS measurements showing the mass concentration time series (left) as well as the HR-MS and elemental compositions (right) of the different OA components present during the field campaign. The football match event is highlighted in light yellow.



Example of AMS results

Measurements of bioaerosols

Pseudomonas fluorescens (bacteria)

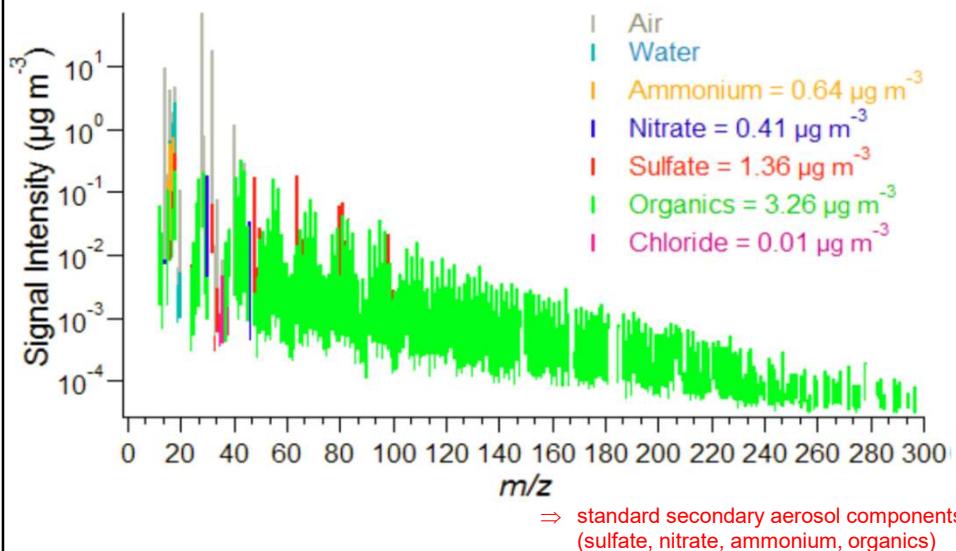


Particularly prominent ions are $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$ (m/z 70) and $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+$ (m/z 86). These ions are the fragmentation products of the corresponding amino acids. As proteins and amino acids make up about 55% of the total bacteria dry mass a combination of these two ions is suggested as potential marker ions for bacteria cells when using an AMS instrument with electron impact ionization.

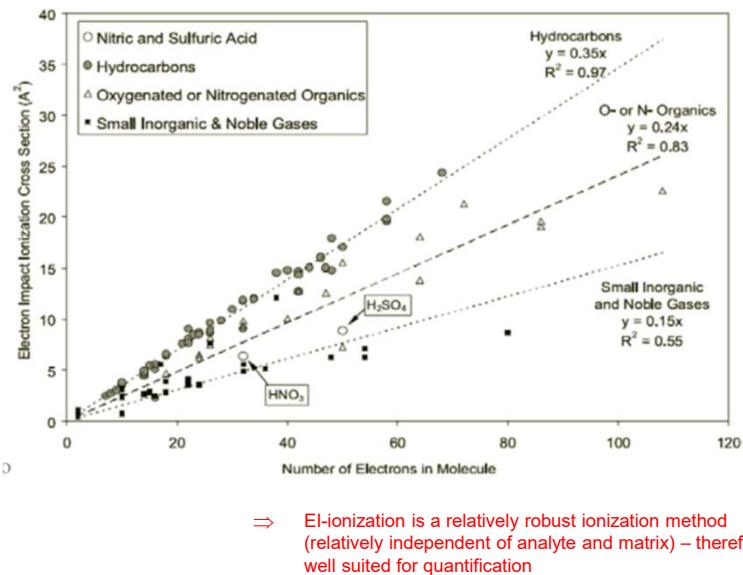
Wolf et al., Characterization of ice-nucleating bacteria using on-line electron impact ionization aerosol mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.* 2015, 50, 662–671.

⇒ sophisticated peak fitting necessary

El-mass spectrum of an AMS



Ionization efficiency and quantification



⇒ EI-ionization is a relatively robust ionization method (relatively independent of analyte and matrix) – therefore well suited for quantification

Laser Ablation Aerosol MS

e.g. Aerosol-Time-of Flight MS (ATOFMS)

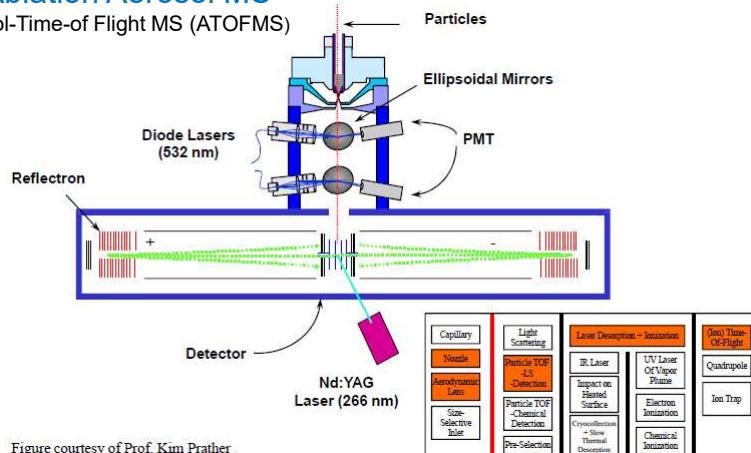


Figure courtesy of Prof. Kim Prather

Several names :

ATOFMS - Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer

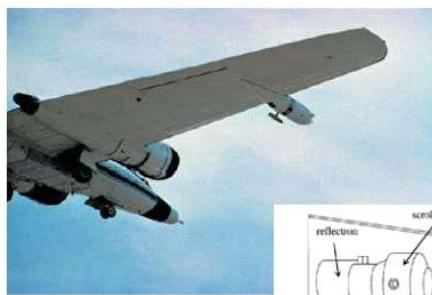
PALMS - Particle Analysis by Mass Spectrometry

SPLAT - Single-Particle Laser Ablation Mass Spectrometer:

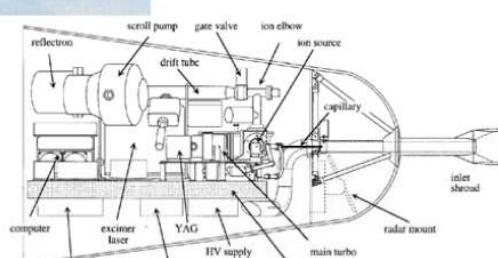
⇒ Laser Ablation – strong fragmentation

Pratt and Prather, MASS SPECTROMETRY OF ATMOSPHERIC AEROSOLS, 2012, Mass Spectrometry Reviews, 2012, 31, 17–48

A-TOF-MS in airborne platforms



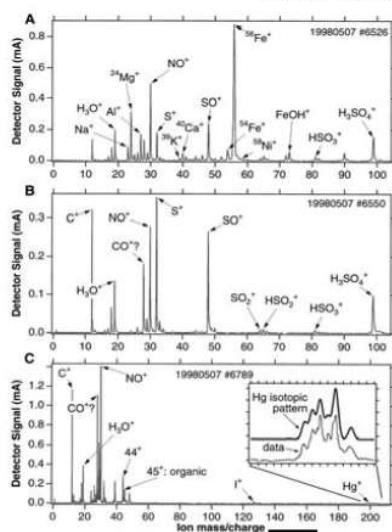
David S. Thomson, Mike E. Schein, and Daniel M. Murphy. Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry: WB-57F Instrument Overview. *Aerosol Science and Technology* 33:153-169 2000.



- Very short inlet to minimize perturbation of particles (e.g. evaporation)
- Pilot has on/off switch

Example of A-TOF-MS results: Stratospheric aerosols

Murphy et al. (1998) *Science*, 282, 1664



- Several common types of positive ion spectra in the stratosphere.
- The most common type contained iron, magnesium, and other metals as well as sulfate (A). About half of the stratospheric spectra had a large Fe peak.
- Between 20 and 40% of the spectra obtained more than 2 km above the tropopause showed little Fe, Hg, K, or other metals (B).
- Some organic material and NO⁺ was almost always present.
- Some particles contained mercury (C), usually with a distinctive pattern of other peaks including a large C⁺ peak and a peak at $m/z = 127$ that is presumed to be I⁻.
- These spectra were obtained within minutes of each other in an otherwise fairly homogeneous air mass at 19 km

