

# **Entwicklung einer GC-MS Methode zur Bestimmung von Iodspezies in wässrigen und gasförmigen Umweltproben**

Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der  
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von:  
Dipl. Chem. Nicola Springer  
geboren in Marburg/Lahn

Mainz 2007



Dekan:

1. Berichtersteller:

2. Berichtersteller:

Tag der mündlichen Prüfung:

Namen und Daten wurden in der elektronischen Version gelöscht.

Die praktischen Arbeiten wurden in Laboratorien im Institut für Anorganische und Analytische Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz durchgeführt.



*„Der erste Schluck aus dem Becher der Naturwissenschaft macht  
atheistisch, aber auf dem Grund des Bechers wartet Gott.“*

**Werner Heisenberg**



## Abstract

It has been shown that iodine containing compounds are very important for new aerosol formation in the coastal environment. The metabolism of makroalgae as well as phytoplankton and bacteria can produce volatile organic iodine compounds (VOIs) from iodate and/or iodide. The VOIs can be transported from the water to the gasphase. They can be determined by using GC/MS systems with thermodesorption and previous enrichment. The lifetime of VOIs at daytime ranges from some minutes up to a few hours. Due to photolysis iodine atoms can be formed from VOIs. Those can react with atmospheric ozone and/or OH-radicals. As a result of these reactions low volatile compounds such as iodineoxides can be generated. Those low volatile substances are likely to nucleate and form new aerosol particles. By the means of precipitation the particles can go back to the sea and the cycle is closed. Aerosol precursors have to be analysed qualitatively as well as quantitatively to understand the chemical reactions in the atmosphere as well as nucleation mechanisms. Some assumptions based on a big amount of data were made for the coastal area but it is not clear if these are transferable to the open ocean. The oceans cover about 78% of the earth's surface. Though aerosols which are formed over the ocean have a big influence on the world's climate. The EU-project MAP (Marine Aerosol Production) is working on this topic intensively. This work is part of the project and therefore is part of the big puzzle of iodine chemistry in the marine environment.

In this work a method was developed to determine inorganic iodine, such as elemental iodine, iodide and iodate in seawater. Additionally this method can be used to analyse elemental iodine in air by using starch,  $\alpha$ -cyclodextrin or randomly methylated  $\alpha$ -cyclodextrin (RAMEA) as absorbers in denuder tubes. The derivatisation reaction is simple and fast. It takes place in a pH buffered water. The inorganic iodine is derivatised to 4-Iodo-N,N-dimethylaniline which can be extracted by cyclohexane into the organic phase. The organic phase can be analysed by GC/MS. The quantification can be done by external calibration. The absolute detection limits are for iodine in water 0,57nmol, for iodide 0,01nmol and for iodate 0,12nmol. Elemental iodine in air can be detected with absolute limits in the presence of starch 0,24 nmol,  $\alpha$ -cyclodextrin 0,9nmol and RAMEA 0,34nmol.

Methods were developed and tested in laboratory and used for the analysis of real samples. Seawater samples were taken on different places (on the Celtic Explorer research vessel and near Mace Head Atmospheric Research Station). Iodine, iodide and iodate concentration were determined. None of the samples contained elemental iodine. Iodide was found in all samples. The open ocean samples contained from 12 $\mu$ g/L to 90 $\mu$ g/L iodide. The highest iodide concentrations were found in samples which were taken near the coast. The influence of the coastal makroalgae is likely for that effect. The volume effect as well as the better mixing of the surface water and bottom water near the coast leads to higher iodide concentrations. Seawater samples which were taken near Mace Head Atmospheric Research Station show a great variability in iodide concentrations (29 $\mu$ g/L-630 $\mu$ g/L). None of the rain water and freshwater samples contained any iodide. The iodate concentration in seawater samples was determined, too. Open ocean samples yielded 1 $\mu$ g/L to 90 $\mu$ g/L iodate. The iodate concentration in coastal samples varied from 150 $\mu$ g/L to 230 $\mu$ g/L. This is a much higher value than in the samples which were taken from the open ocean. No correlation could be found between the time of day and the iodide and/or iodate concentration. The concentration of phytoplankton and algae in the seawater (detected as fluorescence) did not

influence the concentration of inorganic iodine species. The rainwater samples taken at Mace Head Atmospheric Research Station contained 2,5 $\mu\text{g/L}$  to 3,2 $\mu\text{g/L}$  iodate. The amount of iodate in freshwater samples was below the detection limit of the derivatisation method.

On board of the Celtic Explorer and at Mace Head Atmospheric Research Station coated Denuders were used for sampling elemental iodine in air. On the ship denuders with starch and  $\alpha$ -CD coating were used in parallel whereas only  $\alpha$ -CD coated denuders were used at Mace Head. The sampling time was about 12h, only in a few cases the sampling took place for 24h. The starch coated denuders usually contained more iodine than the parallel sampled  $\alpha$ -CD denuders. The reason is that  $\alpha$ -CD releases the already absorbed iodine faster than starch. So starch has a bigger enrichment factor for iodine. Absorbed iodine will stay inside the denuder for 2-3h but it is washed out of the  $\alpha$ -CD after 60min. The iodine concentration found in the  $\alpha$ -CD denuders reflects the iodine concentration in the air for the last hour of the sampling time. The iodine concentrations at night were usually higher than at daytime. The reason for that is the high rate of photolysis of elemental iodine. A direct correlation between the concentration of iodine and the VOI concentration was not observed. A concrete connection between one plancton species and the iodine concentration in air could not be found because of the lack of data.

One question that plays a role in iodine chemistry and particle formation over the ocean was answered by the results of this work. It shows the first data of elemental iodine in air over the open Ocean. That means that elemental iodine is not only important in new particle formation near the coast but also exists over the open ocean.



# Inhaltsverzeichnis

Abstract.....	7
1. Einleitung.....	12
1.1 Iodspezies in der maritimen Grenzschicht (MBL).....	14
1.1.1 Iodspezies in Meerwasser.....	14
1.1.2 Iodspezies in der Gasphase.....	15
1.1.3 Iodspezies in der Partikelphase.....	16
1.2 Iodchemie in der MBL.....	16
1.2.1 Photolyse von Iodspezies.....	16
1.2.2 Gasphasen Prozesse.....	18
1.2.3 Aufnahme in das Aerosol und Recycling.....	19
1.2.4 Modellierung von reaktiven Iodspezies in der Atmosphäre.....	20
1.3 Bestimmung von Iodspezies in der Maritimen Grenzschicht.....	20
1.3.1 Gasförmige Iodspezies.....	20
1.3.2 Bestimmung von anorganischen Iodspezies in Meerwasserproben.....	21
1.3.3 Analyse von Iodspezies in der Partikelphase.....	22
1.4 EU-Projekt „Marine Aerosol Produktion: Primary & Secondary Marine Aerosol Production from Natural Sources(MAP)“.....	23
1.4.1 Zielsetzungen von MAP.....	25
1.5 Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit.....	26
2. Theoretischer Hintergrund.....	26
2.1 Der Gaschromatograph.....	26
2.2 Das Massenspektrometer.....	27
2.2.1 Ionisierungstechniken.....	27
2.2.2 Die Analysatoren.....	31
2.2.3 Der Detektor.....	34
2.2 Theorie zur Diffusionsabscheider-Technik.....	35
2.2.1 Die Theorie des zylindrischen Denuders.....	36
2.3 Stärke und Cyclodextrin als Chemisorptionsmaterial.....	40
3. Experimenteller Teil.....	42
3.1 Messparameter der verwendeten GC/MS-Systeme.....	42
3.2 Messparameter des verwendeten ICP-MS-Systems.....	43
3.3 Aufbau der Iod-Quelle.....	44
3.4 Beschichtung von zylindrischen Diffusionsabscheidern (Denudern).....	44
3.5 Verwendete Lösungen:.....	45
3.5.1 Iod-Standard (5µmol/L):.....	45
3.5.1 Iodid-Standard (5µmol/L):.....	45
3.5.2 Iodat-Standard (5µmol/L):.....	45
3.5.3 N,N-Dimethylanilin-Lösung:.....	45
3.5.4 Phosphatpuffer (pH6,4):.....	46
3.5.5 Interner Standard (1:20):.....	46
3.5.6 Natriumacetat-Lösung (20%ig):.....	46
3.5.7 Natriumhydroxid-Lösung (0,2mol/L):.....	46
3.5.8 Natrium-2-Iodosobenzoat-Lösung:.....	46
3.5.9 HCl (3,7%ig):.....	46
3.5.10 Natriumhydrogensulfit-Lösung (283,9µmol/L):.....	46
3.5.11 Pankreatin-Suspension:.....	46
3.5.12 Reinigung der Pankreatin-Suspension:.....	47
3.5.13 EDTA-Lösung (0,5%ig):.....	47
3.5.14 Suspension von Stärke.....	47
3.5.15 Suspension von α-Cyclodextrin.....	47

3.5.16	Lösung von RAMEA.....	47
3.5.17	Suspension von RAMEA.....	47
3.5.18	Lagerung der Reaktionslösungen.....	47
3.6	Derivatisierung von elementarem Iod, Iodid und Iodat mit N,N-Dimethyl-anilin.....	47
3.6.1	Derivatisierung von elementarem Iod zu 4-Iodo-N,N-Dimethylanilin.....	48
3.6.2	Derivatisierung von Iodid zu 4-Iodo-N,N-Dimethylanilin.....	49
3.6.3	Derivatisierung von Iodat zu 4-Iodo-N,N-Dimethylanilin.....	49
3.7	Derivatisierung in Anwesenheit eines Chemisorptionsmittels.....	49
3.7.1	Derivatisierung von Iod in Anwesenheit von $\alpha$ -Cyclodextrin ( $\alpha$ -CD).....	49
3.7.2	Derivatisierung von Iod in Anwesenheit von RAMEA (randomnly methylated $\alpha$ -Cyclodextrin).....	49
3.7.3	Derivatisierung von Iod in Anwesenheit von Stärke (mit Pankreatin).....	50
3.7.4	Derivatisierung von Iod in Anwesenheit von Stärke (mit TMAH).....	50
3.8	Probenahme, Probenlagerung und Probenvorbereitung.....	50
3.8.1	Meerwasserproben von der Celtic Explorer und von der Messstation Mace Head.....	50
3.8.2	Regenwasser-, Süßwasserproben und eine Probe von iodiertem Speisesalz.....	51
3.8.3	Denuderprobennahme an Bord der Celtic Explorer.....	51
3.8.4	Denuderprobennahme in Mace Head.....	52
3.9	Iodanalyse mit ICP-MS.....	53
4.	Ergebnisse und Diskussion.....	54
4.1	Auswahl des internen Standards.....	54
4.2	Charakterisierung der Derivatisierung von elementarem Iod zu 4-Iodo-N,N-Dimethylanilin.....	54
4.3	Charakterisierung der Methode zur Derivatisierung von Iodid zu 4-Iodo-N,N-Dimethylanilin.....	56
4.4	Charakterisierung der Methode zur Derivatisierung von Iodat zu 4-Iodo-N,N-Dimethylanilin.....	57
4.5	Vergleich von Iod, Iodid und Iodat.....	59
4.6	Derivatisierung von Iodid in Anwesenheit von Iodat.....	60
4.7	Derivatisierung von Iodat in Anwesenheit von Iodid.....	61
4.8	Charakterisierung von $\alpha$ -Cyclodextrin ( $\alpha$ -CD) beschichteten Denudern.....	62
4.9	Charakterisierung von RAMEA (zufällig methyliertem alpha-CD) be-schichteten Denudern.....	65
4.10	Charakterisierung von Stärke beschichteten Denudern.....	68
4.11	Bestimmung von anorganischen Iodspezies in Realproben.....	72
4.11.1	Bestimmung von elementarem Iod in Realproben (Meerwasser, Süßwasser und Regenwasser).....	72
4.11.2	Bestimmung von Iodid in Realproben (Meerwasser, Süßwasser, Regenwasser und iodiertem Speisesalz).....	72
4.11.3	Bestimmung von Iodat in Realproben (Meerwasser, Süßwasser, Regenwasser und iodiertem Speisesalz).....	74
4.11.4	Zusammenhänge von Iodid- und Iodatkonzentrationen.....	77
4.11.5	Methodenvalidierung durch den Vergleich von Standardaddition mit externer Kalibration.....	79
4.12	Bestimmung von elementarem Iod in der Gasphase.....	80
4.12.1	Bestimmung von Iod in Realproben (Celtic Explorer).....	80
4.12.1 b)	GC/MS Analyse mit externer Kalibration.....	84
4.12.1 c)	Vergleich GC/MS und ICP-MS Analyse.....	85
4.12.1. d)	Methodenvalidierung durch den Vergleich von Isotopenverdünnungs-analyse und externer Kalibration.....	86
4.12.2	Bestimmung von Iod in Realproben (Mace Head).....	87
5.	Zusammenfassung und Ausblick.....	90
6.	Literaturverzeichnis.....	93

7. Anhang:	100
7.1 Verwendete Chemikalien:	100
7.2 Chromatogramme:	101
7.2.1 Derivatisierung von Iod-, Iodid und Iodat-Standardlösungen:	101
7.2.2 Derivatisierung von Iod-, Iodid-, Iodat in Meerwasser:	101
7.2.3 Derivatisierung von Iod in Anwesenheit von Stärke, $\alpha$ -Cyclodextrin oder RAMEA:	102
7.3 Massenspektren:	104
7.4 Tabellarische Daten der Wasserproben:	104
7.4.1 Meerwasserproben von der Celtic Explorer:	105
7.4.2 Meerwasserproben von der Mace Head Messstation:	107
7.4.3 Regenwasserproben und Süßwasserproben:	108
7.5 Tabellarische Daten der Denuderproben:	108
7.5.1 Denuderproben von der Celtic Explorer:	108
7.5.2 Denuderproben von der Mace Head Messstation:	111
7.6 Abkürzungsverzeichnis:	112
8. Poster und Vorträge:	113
8.1 Poster:	113
8.2 Vorträge:	113
9. Curriculum Vitae:	115
10. Danksagung:	116



## 1. Einleitung

Atmosphärische Aerosole spielen eine große Rolle, wenn der Strahlungshaushalt der Erde betrachtet wird. Sie müssen ebenso betrachtet werden, wenn der Klimawandel und die Luftqualität untersucht werden. Aerosole haben einen direkten Effekt auf den Strahlungshaushalt der Erde. Sie können je nach Zusammensetzung Sonnenstrahlung absorbieren oder in den Weltraum zurückstrahlen [Charlson 1992, Piazzola 2005]. Daraus ergibt sich eine Erwärmung oder eine Abkühlung der Atmosphäre. Indirekt beeinflussen sie den die Strahlungsbilanz ebenfalls. Sie katalysieren als Kondensationskeime die Wolkenbildung (CCN = cloud condensation nuclei) [Lohmann 2005]. Je mehr Partikel sich in der Atmosphäre befinden, desto kleiner sind die entstehenden Tropfen. Kleine Tropfen sind als helle Wolken erkennbar [Rosenfeld 2000, Graf 2004]. Diese wiederum strahlen mehr Sonnenlicht direkt in das Weltall zurück, reflektieren allerdings auch Strahlung, die von der Erde abgestrahlt worden ist auf diese zurück [Kolb 2002].

Man kann Aerosol in zwei verschiedene Gruppen einteilen. Die erste ist das sogenannte primäre Aerosol, es handelt sich hierbei um Partikel die als solche in die Atmosphäre gebracht werden. z.B. ist Sand oder Staub, der durch einen Sturm in die Atmosphäre getragen wird ein primäres Aerosol. Genauso zählen Ruß aus Verbrennungsprozessen und Pollen zu den primären Aerosolen. Die zweite Art von Aerosole sind die sekundären Aerosole. Sie werden in der Atmosphäre aus gasförmigen Substanzen gebildet. Die Gase reagieren z. B. mit atmosphärischen Ozon und unter Lichteinwirkung unter anderem zu schwerflüchtigen Säuren oder Oxiden. Primäre wie auch sekundäre Aerosole können zum einen biogenen und zum anderen antropogenen Ursprungs sein.

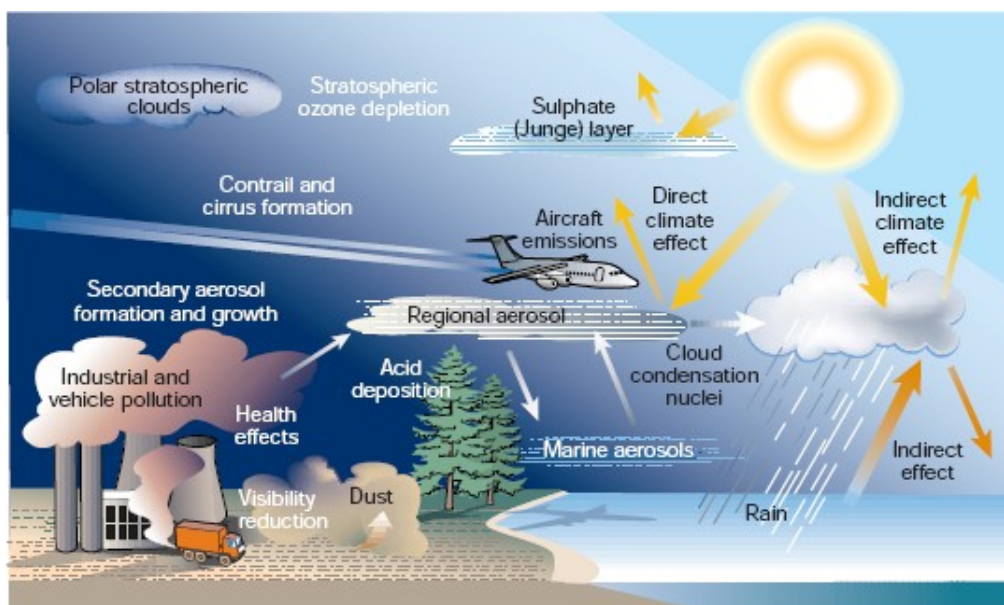


Abbildung 1: Schematische Darstellung von Aerosolen in der Atmosphäre und deren Wirkung [Kolb 2002]

Quellen für natürliches Aerosol gibt es viele. Zum Beispiel in stark bewaldeten Gegenden ist der sogenannte blue haze erkennbar, der nichts anderes ist als die Brechung von Licht an den dort vorhandenen Aerosolpartikeln. Bei diesen Partikeln handelt es sich um sekundäre Aerosole. Sie bestehen aus den Oxidationsprodukten von Terpenen, die die Bäume an die Luft abgeben. Eine andere natürliche Quelle für Aerosolpartikel sind die Ozeane. Durch

Wellenbewegung kann zum einen Meersalz in die Atmosphäre gelangen, das dort als primäre Partikel wiedergefunden werden kann. Auch Sulfat bzw. Schwefelsäure spielen als Partikelvorläufer in der maritimen Umgebung eine große Rolle [Kulmala 2000, Curtius 2006]. Insbesondere in Küstennähe sind auch iodhaltige Partikel von großer Bedeutung. Hierbei handelt es sich um sekundäre Aerosole, die aus flüchtigen Iodorganischen Verbindungen (VOI = volatile organic iodine compounds) entstehen können [O'Dowd 2005, Carpenter 2003]. Da die Oberfläche der Erde zu ca. 78% mit Wasser bedeckt ist, spielen Aerosolpartikel, die sich dort bilden eine besonders große Rolle im Bezug auf das Weltklima.

## 1.1 Iodspezies in der maritimen Grenzschicht (MBL)

Iod steht in der 7. Hauptgruppe des Periodensystems und hat sechs stabile Oxidationsstufen (-1, 0, +1, +3, +5, +7). Dieses spricht für eine sehr reichhaltige Chemie [Riedel 1994]. In der maritimen Grenzschicht kommen verschiedenste Iodspezies vor. Von anorganischen Spezies wie Iodid und Iodat über elementares Iod bis hin zu komplexen organischen Verbindungen, die bis heute noch nicht identifiziert werden konnten. Iodspezies sind in der wässrigen Phase ebenso zu finden wie in der Gasphase und der Partikelphase (siehe Abbildung 2 )

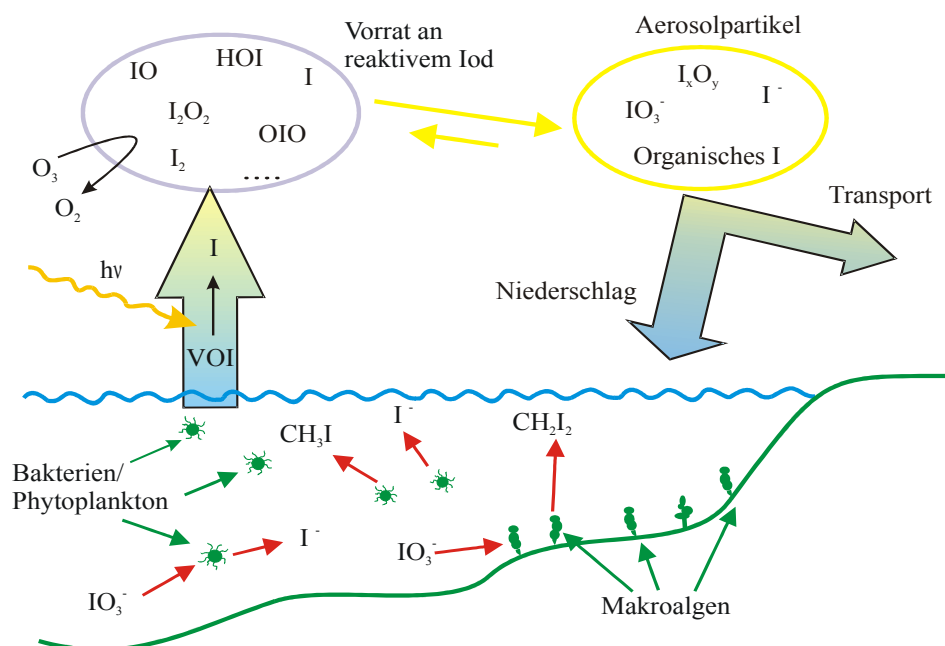


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Iodkreislaufs in maritimer Umgebung

### 1.1.1 Iodspezies in Meerwasser

Die dominierenden Iodspezies in Meerwasser sind Iodat und Iodid. Mit Konzentrationen von 30 bis 60nmol/L für Iodat und 1 bis 20nmol/L für Iodid liegt die Iodidkonzentration deutlich unter der von Iodat [Tsunogai 1971, Ullman 1990]. In der Literatur wird immer

wieder das so genannte DOI (dissolved organic iodine) erwähnt [Wong 2004, Rädlinger 2000]. Die Zusammensetzung ist bisher nicht bekannt, es werden jedoch iodierte Huminsäuren und/ oder iodierte Aminosäuren dahinter vermutet.

In großen Tiefen liegt Iod fast ausschließlich als Iodat vor, während es in höheren Wasserschichten von Phytoplankton zu Iodid reduziert werden kann [Butler 1981, Wong 2002, Waite 2003]. Es ist auch bekannt, dass die Iodidkonzentration steigt, je näher man sich an der Küste befindet [Truesdale 1978, Truesdale 1994]. Die Menge an Iodid kann an der Wasser-Luft-Grenzschicht die des Iodats übertreffen [Schwehr 2002]. Komplizierte Reaktionskaskaden von Sauerstoff und Ozon [Miyake 1963, Garland 1981] können an der Wasseroberfläche zur Bildung anderer Iodspezies führen. Unter anderem konnten elementares Iod, HOI und  $I_3^-$  identifiziert werden [Garland 1981, Thompson 1983, Barnes 1992].

Eine große Gruppe von Iodspezies sind die flüchtigen Iodorganischen Verbindungen (VOI = volatile organic iodine compounds). Monohalogenierte Verbindungen können von Makroalgen (Seegras) und Mikroalgen (Phytoplankton) durch die Enzyme Methyltransferase und Haloperoxidase gebildet werden [Wuosma 1990, Laturnus 2001], die genauen Mechanismen sind jedoch bis heute unbekannt [Vogt 1999b]. 1975 konnte Iodmethan als erste organische Iodspezies in Meerwasser und Luft identifiziert werden [Lovelock 1975]. Bis heute konnten  $CH_3I$ ,  $CH_2I_2$ ,  $C_3H_7I$  und einige andere Verbindungen identifiziert und quantifiziert werden [Carpenter 2000, Collén 1994]. Die Konzentrationen liegen bei diesen Verbindungen im Bereich von einigen pmol/L. Es wurden auch flüchtige Verbindungen identifiziert, die verschiedenen Halogene enthalten, als Beispiel sind hier  $CH_2ICl$  und  $CH_2IBr$  zu nennen [Carpenter 2003].

Die Bestimmung der oben genannten Verbindungen ist eine sehr diffizile Sache. Der sehr schnelle Iod-Chlor-Austausch macht eine Detektion sehr schwierig. Photolyse und Hydrolyse spielen in diesem Zusammenhang keine große Rolle [Moelwyn-Hughes 1938, Zika 1984, Carpenter 2003].

In den so genannten Zweiphasen Modell von Liss und Slater [Liss 1974] wird der Meer-Luft-Fluss (sea-air-flux) von Spurengasen beschrieben. Es kann auch für iodierte und halogenierte Verbindungen angewendet werden. Das Modell beschreibt wie die Gase von der übersättigten Wasseroberfläche in die Luft übergehen [Carpenter 2002], ohne jedoch die Zerstörungsmechanismen zu beachten.

### 1.1.2 Iodspezies in der Gasphase

Methyliodid wurde lange Zeit als Hauptquelle für atmosphärisches Iod gehalten, weil es als erstes VOI detektiert werden konnte [Lovelock 1975]. Inzwischen wurden einige andere iodorganische Verbindungen identifiziert. Diese kommen in weit niedrigeren Konzentrationen vor als  $CH_3I$ , sie sind jedoch aufgrund ihrer Photolabilität eine große Quelle für Iodatome [Schall 1993, Carpenter 1999, Carpenter 2000]. Einigen Untersuchungen zu Folge kann auch elementares Iod freigesetzt werden, wenn im Meerwasser enthaltenes Iodid durch atmosphärisches Ozon oxidiert wird [Garland 1981]. Die Menge an Iod, das an dem jährlichen atmosphärischen Cyclus beteiligt ist, wird in der Literatur auf  $5 \cdot 10^{11}g$  geschätzt [Miyake 1963], dies schließt etwa  $6-12 \cdot 10^{10}g$  molekulares

Iod ein [Garland 1981, Saiz-Lopez 2004b, Aliche 1999]. Neuere Forschungsergebnisse zeigen jedoch, dass der Iodgehalt in der Atmosphäre nicht ausschließlich auf organische Verbindungen und  $I_2$  zurückzuführen ist. Radikalische Iodoxide, wie IO [Saiz-Lopez 2004b, Aliche 1999], OIO [Saiz-Lopez 2004b, Allan 2001] und Iodsäuren (HI, HIO) [Gaebler 1993a] konnten in der Troposphäre einiger Küstenregionen identifiziert werden.

### 1.1.3 Iodspezies in der Partikelphase

In der Partikelphase sind Iodverbindungen mit allen Oxidationsstufen vorhanden. Zum einen handelt es sich um Meersalzpartikel, die einen geringen Teil an Iodid und Iodat enthalten. Schon sehr früh fand man, dass in der Partikelphase Iod deutlich angereichert wird, im Vergleich zu seiner Konzentration in Meerwasser [Heymann 1927, Moyers 1972]. Chlor und Brom hingegen werden nicht angereichert.

Seit einigen Jahren wird in der Literatur diskutiert, dass Iodoxide in vielen Varianten ( $I_xO_y$ ) eine Rolle bei der Neubildung von Partikeln in Küstenregionen spielen [O'Dowd 1999, Baker 2000, Hoffmann 2001]. Sogenannte „*new particle bursts*“ (Partikelbildungsereignisse) traten an der Westküste Irlands immer während Ebbe an sonnigen Tagen auf. Es liegt also nahe, dass photolytierte iodorganischen Verbindungen, die von Algen abgegeben wurden, eine Rolle bei der Partikelneubildung spielen [Saunders 2005, O'Dowd 2002, McFiggans 2002].

Abbildung 2 zeigt eine Auswahl an Reaktionen in maritimer Umgebung. Im folgenden Kapitel sollen die Reaktionen in der MBL genauer beschrieben werden.

## 1.2 Iodchemie in der MBL

Die ersten Arbeiten zu Reaktionen von Iod in der Atmosphäre wurden nicht aus Gesichtspunkten der Klimaforschung durchgeführt. Es sollte dessen Verbleib geklärt werden, um bei der eventuellen Freisetzung von radioaktivem Iod aus Kernkraftwerken Vorkehrungen treffen zu können [Brauer 1974]. Nur wenige Gruppen beschäftigten sich in den folgenden Jahren mit dem Thema Iod in der Atmosphäre [Rahn 1977, Gäbler 1993]. Erst in den letzten Jahren hat die Zahl an Veröffentlichungen zu diesem Thema und speziell zum Thema Partikelneubildung stark zugenommen [O'Dowd 2005, Saunders 2005].

Insbesondere die Bildung von Iodoxiden in der Troposphäre und die Anreicherung von Iod in maritimen Aerosolen wurden experimentell und mit theoretischen Modellen intensiv untersucht.

### 1.2.1 Photolyse von Iodspezies

Das Reaktionsschema in Abbildung 3 zeigt die heute bekannten Reaktionen von Diiodmethan in der Anwesenheit von Ozon zur Bildung von Iodoxiden in der Atmosphäre



[Jimenez 2003]. Das Reaktionsschema beinhaltet die schnellen Umwandlungen der verschiedenen Spezies des Iodreservoirs (I, I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>O, OIO, IO und HOI) und schließt Photolysereaktionen, thermische Zersetzung und Reaktionen mit OH und HO<sub>2</sub> ebenso ein, wie Reaktionen mit IO und die Selbstreaktion von IO-IO und OIO-OIO. Die Nukleation von OIO wurde in dem Modell von Jimenez jedoch nicht berücksichtigt, obwohl OIO zu knapp 100% in die Partikelphase übergehen sollte [Jimenez 2003].

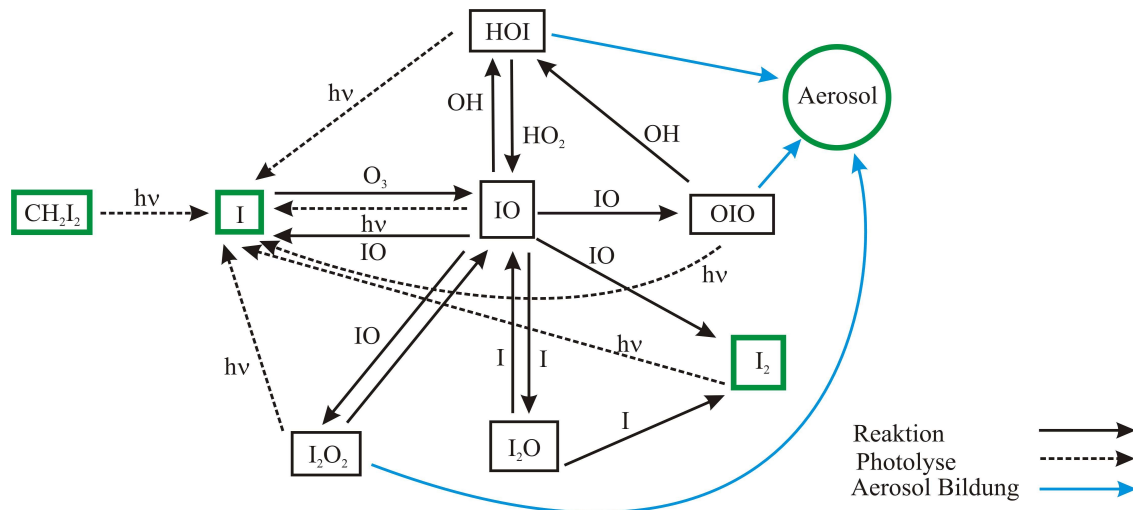


Abbildung 3: Schematische Darstellung der chemischen Reaktionen von Diiodmethan in der Atmosphäre [Jimenez 2003].

Analog stellt man sich auch Reaktionsschemata anderer Organoiodide vor. Alle sind photolabil und haben um die Mittagszeit Lebensdauern von einigen Tagen (CH<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I), einigen Stunden (CH<sub>2</sub>ICl) bis zu weniger als 5min (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>) [Rattigan 1997, Roehl 1998, Mössinger 1998]. Im Vergleich hierzu hat elementares Iod eine noch viel kürzere Lebensdauer von 5-10s, wenn es Sonnenlicht ausgesetzt ist. Der maximale Absorptionsquerschnitt bei einer Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda=533$  nm hat einen Wert von  $\sigma=(4,24\pm 0,50)\cdot 10^{-18} \text{ cm}^2\cdot \text{Molekül}^{-1}$  [Saiz-Lopez 2004].

Obwohl die Lebensdauer von Polyhalogenmethanen durch Photodissoziation bestimmt wird, machen OH- und Cl-Angriffe 10-20% der CH<sub>3</sub>I Abnahme aus. Diese Reaktionen konkurrieren bei der Zerstörung der Propyl-Iodiden mit der Photolyse [Cotter 2001]. Die Folgechemie wird im Folgenden beschrieben:



Ist ein Wasserstoffatom am selben C-Atom gebunden wie ein I-Atom, dann wird bei einem Cl- oder OH-Angriff mit einer Wahrscheinlichkeit von 90% ein Iodatom freigesetzt (i-iii). Die Wahrscheinlichkeit ist bei höheren Alkylidioden nur geringfügig niedriger [Cotter 2001].

Es wurde gezeigt, dass Iodalkane mit zwei Chromophoren (z.B. CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>ICl und CH<sub>2</sub>IBr) die wichtigsten Iodatomvorläufer in der Natur sind [Carpenter 1999]. Verglichen mit

Methyliodid sind die Absorptionsbanden rotverschoben und intensiver. Bei Breitband UV Photolyse von  $\text{CH}_2\text{BrI}$  wird bevorzugt die C-I-Bindung gebrochen [Lee 1982], 14% der Zerfälle führen jedoch zu Bromatomen und  $\text{CH}_2\text{I}$ -Radikalen. Die Photolyse von  $\text{CH}_2\text{ClI}$  hingegen führt ausschließlich zur Bildung von I-Atomen und  $\text{CH}_2\text{Cl}$  bleibt als solches stabil [Schmitt 1987]. Dennoch spielt der Verbleib von  $\text{CH}_2\text{I}$  für die Folgereaktionen nach der Photolyse von  $\text{CH}_2\text{I}_2$  eine große Rolle. Zwei Mechanismen zur Reaktion von  $\text{CH}_2\text{I}$  werden vorgeschlagen:



Das Iodomethylradikal absorbiert Licht im UV-vis Bereich und es kann so ein zweites Iodatome freigesetzt werden [Kroger 1976, Cotter 2001].

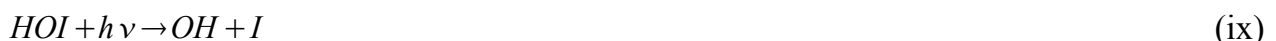
### 1.2.2. Gasphasen Prozesse

Chlor- und Bromatome reagieren mit einer großen Menge verschiedener organischer Moleküle. Im Gegensatz dazu reagieren Iodatome weder mit gesättigten noch mit ungesättigten organischen Verbindungen. Die Hauptreaktion von Iod ist die mit Ozon zu IO-Radikalen. Da die Photolyse von IO zur Bildung von Iodatomen und O-Radikalen sehr schnell ist befinden sich I und IO tagsüber in einem Gleichgewicht. Dieser Zyklus hat keinen Einfluss auf die Netto Ozon- und IO-Chemie.



Abbildung 4: Iodzyklus 1

Obwohl Zyklus 1 vorwiegend stattfindet, werden zeitweise andere anorganische Produkte durch Radikalabfangreaktionen gebildet.  $\text{IO}_x$ -Radikale reagieren z.B. mit  $\text{HO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  und IO. Ausschließlich Zyklen, bei denen Iodatome gebildet werden, ohne dass O-Atome freigesetzt werden, können zu einem katalytisch gesteuerten Ozonverlust führen. Die Reaktion von IO mit  $\text{HO}_2$  ist ein wichtiges Beispiel (Zyklus 2):



Zur Zeit wird HOI als Hauptkomponente der anorganischen Gasphasenchemie bezeichnet [Davis 1996], die zur Partikelneubildung führen kann.

In der Gasphasen- und Partikelphasenchemie von Iod sind die verschiedenen Reaktionswege der Selbstreaktion von IO und die Lebensdauer derer Produkte von großer

Wichtigkeit. Frühe Modellbetrachtungen nehmen an, dass das Dimer von IO,  $I_2O_2$ , das Hauptprodukt und somit der Hauptträger von Iod in Aerosolen ist [Jenkin 1992, Davis 1996, Vogt 1999]. Die Reaktion zu Bildung von OIO wurde als zweiter Reaktionsweg von Cox et al. identifiziert [Cox 1999].



Es ist schwierig das Potenzial der Photolyse auf Ozonzerstörung hin abzuschätzen. Nur ein Weg endet mit dem Verlust von Ozon. Der entstehende Triplett-Sauerstoff bildet kein Ozon(xiii).



Berechnungen zeigen, dass dieser Reaktionsweg im Bereich der sichtbaren Strahlung dominiert, die Lebensdauer ist hier etwa 1s [Ashworth 2002]. Detektierbare Konzentrationen von OIO sollten aus diesem Grund ausschließlich nachts vorliegen. Im Gegensatz hierzu wird in einer unabhängigen Studie [Misra 1998] und in den Arbeiten von Cox et al. [Cox 1999] OIO eine hohe photochemische Stabilität zugeschrieben. Weitere Reaktionen von OIO sind bisher nicht bekannt, allerdings werden in der Literatur die Reaktionen mit NO und OH, sowie die Aufnahme ins Aerosol und Oberflächen vorgeschlagen [von Glasow 2002].

### 1.2.3. Aufnahme in das Aerosol und Recycling

In der feinen Fraktion der Partikelphase ist Iod und den Faktor 100 bis 1000 angereichert, im Vergleich zu dem Iod/Natrium Verhältnis in Meerwasser [Duce 1976, Sturges 1988, Baker 2000]. Ein Teil des kondensierten Iods gelangt zurück in die Gasphase. Die Umsatzraten und Mechanismen sind die Schlüssel, um Vorhersagen zur Anreicherung von Iod in der Partikelphase treffen zu können.

Ein Vorschlag zur Freisetzung von reaktiven Halogenen aus Aerosolen setzt eine hohe Konzentration von Stickstoffoxiden voraus. [Finlayson-Pitts 1983, Zetzsch 1988]. Auch ein autokatalytischer Zyklus für die Freisetzung von Bromid und Chlorid bei niedrigen  $NO_x$ -Konzentrationen wird in der Literatur vorgeschlagen [Vogt 1996]. Zu einem späteren Zeitpunkt wird erwähnt, dass Iod in Meersalz-Aerosol die Freisetzung von gasförmigen Halogenen beschleunigt [Vogt 1999]. Dies geschieht durch säurekatalysierte Aerosolsplaltung mit Hypiodsäure, die in Zyklus 2 (viii) gebildet wird.



Die Freisetzung von ICl und IBr nach dem Einfluss von HOI an einer Salzoberfläche wurde in Laborstudien bestätigt [Holmes 2001, Mössinger 2001].

HI, HOI, OIO und  $I_2O_2$  sind die Hauptspezies, die aus der Gasphase in die Aerosolphase übergehen. HI bildet in den Partikeln  $I^-$ , während HOI als solches in der Partikelphase wiedergefunden werden kann [Holmes 2001]. Die irreversible Anhäufung von OIO und  $I_2O_2$  gilt als Quelle für Iodat in maritimen Aerosolen [Cox 1999]. Die Reaktion OIO mit sich

selbst wird als Bildungsmechanismus von schwerflüchtigen Iodoxiden wie  $[\text{IO}^+][\text{IO}_3^-]$  vorgeschlagen. Dieses würde zu der Bildung von kettenförmigen Strukturen nach Kollision mit weiterem OIO führen [Hoffmann 2001, Mäkelä 2002]. Aktuelle Arbeiten zufolge hat OIO unter Lichteinfluss jedoch eine sehr kurze Lebensdauer [Ashworth 2002], das verringert die potenzielle Iodatbildung in Aerosolen, erhöht jedoch das Potenzial zur Zerstörung von Ozon. In der atmosphärischen Iodchemie werden ebenso die Beteiligung von Chlor-, Bromatomen und Stickstoffoxiden diskutiert, wie die von organischen Verbindungen (z.B. Aldehyde) [Monks 2005].

#### 1.2.4 Modellierung von reaktiven Iodspezies in der Atmosphäre

In Modellrechnungen zur Bestimmung des Einflusses der Iodchemie auf atmosphärische Photooxidationschemie müssen viele Aspekte berücksichtigt werden. Wechselwirkungen mit Meersalz, Bromid und Chlorid müssen ebenso mit einbezogen werden, wie Spurengase (z.B.  $\text{NO}_x$ ). Wenn keine Daten verfügbar sind, dann müssen Annahmen in Bezug auf kinetische Parameter, Aufnahmekoeffizienten und Ablagerungsraten gemacht werden. Trotz der verschiedenen Annahmen zeigen aktuelle Studien, dass die gesamte chemische Zerstörung von Ozon durch Iodkatalysierte Reaktionen zwischen 15-40% [Shon 2002, von Glasow 2002] und 50% [McFiggans 2000, Stutz 1999] beträgt. Das Modell von McFiggans et al. zeigt gute Übereinstimmung von berechneter IO Konzentration und der tatsächlich gemessenen. Das Modell bezieht sich auf die Troposphäre bzw. die MBL und kann somit keine Aussage über die Zerstörung von stratosphärischem Ozon treffen.

Einige Modelle beschäftigen sich mit dem Einfluss von Iod auf Partikelneubildung. In aktuellen Arbeiten wird beschrieben, dass OIO weniger an der Partikelneubildung beteiligt ist, stattdessen aber einen großen Einfluss auf das Wachstum neugebildeter Partikel hat [Pechtl 2006]. Diesem Modell zufolge können lokal sehr hohen Partikelkonzentrationen ausschließlich durch das Vorhandensein von punktuell hohen Konzentrationen, aber nicht durch homogene Verteilung von Iodverbindungen erklärt werden.

Weitere Berechnungen zeigen bei einer Beteiligung von Iodatomen an Nukleationsmechanismen, dass diese mindestens 1000mal wahrscheinlicher aus elementarem Iod entstanden sind, als aus Diiodmethan. Die Abfolge von Reaktionen zur Bildung von elementarem Iod konnte jedoch bisher nur ansatzweise geklärt werden [McFiggans 2004].

### 1.3 Bestimmung von Iodspezies in der Maritimen Grenzschicht

#### 1.3.1 Gasförmige Iodspezies

Flüchtige organische Iodverbindungen (VOI) wie Iodoform und Diiodomethan machen den Großteil des Iodes in der Gasphase aus. In natürlicher Umgebung kann eine große Vielfalt von ihnen identifiziert werden. Auch ihre Verbreitung in der Umwelt ist flächendeckend. Relative hohe Konzentrationen konnten jedoch ausschließlich in Küstenregionen detektiert werden. Besonders die irische Atlantikküste ist im Bezug auf VOIs gut untersucht [Carpenter

1999, Greenberg 2005, Jones 2005], aber auch Daten über Iodverbindungen in der Arktis [Schall 1993, Carpenter 2005] und im Bereich des Westpazifiks [Yokouchi 1997] liegen in der Literatur vor.

Die VOIs können auf die selbe Art und Weise angereichert werden wie andere flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds = VOCs). Die Gemeinsamkeit aller dieser Analysemethoden ist die Trennung der Analytmoleküle mit Gaschromatographie (GC). Eine recht lange bekannte Methode ist die Adsorption der Verbindungen an Carbotrap und/oder Tenax und die anschließende off-line Analyse mit einem Thermodesorption-GC/MS System [Gritsun 1996, Haunold 1997, Urhan 2000]. Auch die Verwendung von purge-and-trap („spülen und fangen“) und GC-ECD (Elektroneneinfangdetektor) ist schon längere Zeit bekannt [Schall 1997]. Seit kurzem ist eine pseudo-*online* Analyse mit GC/MS in der Literatur beschrieben [Wevill 2004], aber auch Kopplungen mit ICP/MS wurden für die Bestimmung von flüchtigen Iodverbindungen entwickelt. Zum Beispiel beschreiben Grüter et al. eine HG/LT (Hydrid Generation/ Tieftemperatur) -GC-ICP/MS Methode [Grüter 2000]. Schwarz et al. hingegen verwenden zur Analyse eine GC-ECD-ICP/MS-Kopplung [Schwarz 2000].

Für die Bestimmung von elementarem Iod sind andere Methoden notwendig. Zum einen kann es mittels DOAS (differential optical absorption spectroscopy) detektiert werden. Hierfür müssen aber verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein. Zum einen muss ein langer Absorptionsweg vorhanden sein (8,4km lang, 20m über dem Meeresspiegel), zum anderen muss die Nachweisgrenze von etwa 3ppt überschritten werden [Saiz-Lopez 2004b]. Saiz-Lopez et al. konnten tagsüber Iodkonzentrationen von 25ppt messen und nachts wurden sogar 93ppt detektiert. Zur Bestimmung von Iodquellen ist die DOAS Methode nur eingeschränkt zu gebrauchen. Die erhaltenen Messwerte sind über den Absorptionsweg gemittelt und liefern deshalb nur schlecht orts aufgelöste Daten. Diese Methode ist online und somit die zeitliche Auflösung sehr gut. Eine Alternative zu der Verwendung von DOAS stellt eine off-line Methode dar, die von Chen et al. [Chen 2005] entwickelt wurde. Hierzu wird die Bildung des Iod-Stärke-Komplexes herangezogen. Braune Glasrohre (Denuder) werden von innen mit Stärke beschichtet. Anschließend wird Iodhaltige Luft durch diese gesaugt und das Iod wird an der Beschichtung absorbiert. Saugt man die Luft einige Stunden durch das Rohr, dann wird das Iod entsprechend angereichert. Anschließend wird der Iod-Stärke-Komplex zerstört und das Iod mit ICP/MS quantifiziert [Chen 2005]. Der Vorteil dieser Methode ist zum einen die hohe Ortsauflösung, d.h auch „hot-spots“ können lokalisiert werden. Zum Anderen ist auch eine gute Zeitauflösung möglich, wenn die Iodkonzentration in der Luft groß genug ist. Die Probennahmezeit kann dann auf 15min begrenzt werden. Je kleiner jedoch die Iodkonzentration, desto länger muss die Probennahme erfolgen und damit nimmt die zeitliche Auflösung ab. Die Absolute Nachweisgrenze dieser Methode beträgt 0,025ng/mL.

Mit dem oben beschriebenen DOAS können auch die Konzentrationen von IO und OIO bestimmt werden, das ist mit der Denudertechnik nicht möglich. An der Westküste Irlands konnten in der Mittagszeit bei Sonnenschein Maximalwerte von 8ppt gemessen werden, während bei Sonnenuntergang die Konzentration nur bei 3ppt lagen [Allan 2001, Saiz-Lopez 2004 b]. In antarktischen Gebieten konnten Frieß et al. im Sommer bis zu 10ppt IO nachweisen [Frieß 2001].

### 1.3.2 Bestimmung von anorganischen Iodspezies in Meerwasserproben

In der Literatur werden verschiedene Möglichkeiten zu Bestimmung von Iodid und Iodat in Meerwasserproben beschrieben. Eine Möglichkeit, ist die Anreicherung von Iodid und Iodat mit Isotachophorese und anschließender Bestimmung mit Kapillaronenelektrophorese [Huang 2004a, Huang 2004b]. Elektrochemische Methoden wurden ebenfalls zur Bestimmung von Iodspezies entwickelt [Herring 1974], aber diese bringen komplizierte Aufbauten und zum Teil nicht ausreichende Nachweisgrenzen mit sich. Andere Gruppen bestimmen Iodid und Iodat mit Hilfe von verschiedenen ionenchromatographischen Systemen [Bruchertseifer 2003, Schwehr 2003]. Häufig werden spezielle Säulenmaterialien zur Trennung verwendet [Ito 2001, Hu 2002]. Die Trennung der Iodspezies von dem großen Überschuss an Chlorid erfordert spezielle chromatographische Aufbauten und/oder sehr teure und zum Teil ausschließlich hierfür entwickelte Säulenmaterialien. Die Nachweisgrenzen liegen für diese Methoden jedoch immer deutlich über denen verschiedener Derivatisierungsmethoden [Buchberger 1988, Butler 1984, Almeida 1997]. Die Derivatisierung und anschließende Bestimmung von Iod-Spezies mit einem handelsüblichen GC/MS-System stellt somit eine gute Alternative dar. Hierfür werden in der Literatur verschiedenste Methoden vorgeschlagen, die jedoch zum Teil sehr lange Reaktionszeiten mit sich bringen [Maros 1989, Buchberger 1989, Shin 1996]. Die kürzeste Reaktionszeit von ca. 1min wird bei der Verwendung von N,N-Dimethylanilin als Derivatisierungsreagenz erreicht [Mishra 2000]. Aufgrund der unkomplizierten Reaktionsbedingungen und der Möglichkeit alle Reaktionsschritte in einem Messkolben durchzuführen, soll die angegebene Reaktion als Grundlage für diese Arbeit dienen. Auch die Nachweisgrenze liegt mit 8ng in einem Bereich, der für die Analyse von Iodid und Iodat in Meerwasser vollkommen ausreicht.

### 1.3.3 Analyse von Iodspezies in der Partikelphase

Proben der atmosphärischen Partikelphase können mit Hilfe von Filtern oder Impaktoren gesammelt werden. Werden Filter zur Probennahme verwendet, dann geht die Größeninformation verloren. Durch vorgeschaltete Vorabscheider können jedoch Partikel, die eine bestimmte Größe überschreiten, abgetrennt werden. Diese Vorabscheider werden oft für PM10 und PM2,5 angeboten. Wird ein Vorabscheider für PM10 vorgeschaltet, dann gelangen ausschließlich Partikel auf den Filter, die einen Durchmesser von weniger als 10µm haben. Bei PM2,5 sind das entsprechend 2,5µm. Partikel, die einen Durchmesser von 1µm oder weniger haben, werden der Partikelneubildung zugeschrieben.

Um eine bessere Größenauflösung von Partikeln zu erhalten müssen sogenannte mehrstufige Kaskadenimpaktoren (= *multi-stage impactor*) verwendet werden. Auf der erste Stufe dieser Impaktoren werden Partikel bis zu einer bestimmten Größe abgeschieden, z.B. ab 10µm Durchmesser. In der nächsten Stufe, dann Partikel einer Größe z.B. zwischen 2,5 und 10µm. In der dritten Stufe erfolgt dann die Abscheidung von Partikeln zwischen 1 und 2,5µm. Aufgrund dieser stufenweisen Abscheidung kann nach der Analyse auf die Menge der Partikel in einen Größenbereich zurück geschlossen werden. Auch die Zusammensetzung der verschieden großen Partikel kann bestimmt werden. Die Verwendung eines Kaskadenimpaktors schließt jedoch eine Verlängerung der

Probennahmezeit ein, da die Menge an Aerosol auf den verschiedenen Stufen natürlich entsprechend kleiner ist, als bei der Verwendung eines Filters.

Die Analyse der Aerosolpartikel auf den Filtern kann mit verschiedensten Methoden erfolgen. Zum einen können die Partikel in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst werden. Die Bestimmung kann dann zum Beispiel durch ICP-MS (Induktive gekoppeltes Plasma – Massenspektrometrie) oder NAA (Neutronenaktivierungsanalyse) erfolgen [Gäbler 1993]. Man erhält durch diese Methode keine Information über einzelne Partikel, sondern ausschließlich einen Mittelwert. Die Analyse von Aerosolpartikeln kann aber auch optisch erfolgen. Es ist zum Beispiel möglich einzelne Partikel mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) [Mäkelä 2002] zu untersuchen. Auch die Verwendung von Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) wird beschrieben [Hindie 2001, Khan 2006]. Hierbei erhält man immer nur Informationen über einzelne Partikel aber nicht über die gesamte Zusammensetzung.

Alle der bisher beschriebenen Methoden arbeiten *off-line*, d.h. die Aerosolproben werden gesammelt und zu einem späteren Zeitpunkt analysiert. Die neueste kommerziell erhältlichen Geräte (by aerodyne) sind die, so genannten Aerosolmassenspektrometer (AMS). Sie machen die *online*-Analyse möglich. Die Partikel gelangen bei diesem Messgerät direkt in ein Massenspektrometer. Dort werden sie verdampft und ionisiert. Die entstandenen Ionen werden dann in einem Massenspektrometer nach Masse-zu-Ladungsverhältnis getrennt und detektiert. Dies geschieht z.B. durch ein hochauflösendes Flugzeitmassenspektrometer (*TOF-MS = Time of Flight Mass spectrometer*). Der aerodynamische Durchmesser wird durch die Verwendung einer Schlitzscheibe (*Chopper*) am Einlass des Massenspektrometers und der Kontrolle der Flugzeit bestimmt. In ähnlich aufgebauten Systemen kann die Größe der eintretenden Partikel mit Hilfe eines Lasersystems bestimmt werden. Bisher sind in der Literatur keine Daten über Iodpartikel vorhanden, die mit einem AMS erhalten wurden. Allerdings wurden erste Artikel zu sekundären organischen Aerosolen veröffentlicht [Spencer 2007].

Bei der Bestimmung von Iodspezies in Aerosolpartikeln wurden bisher ausschließlich der Gesamtiodgehalt und der Gehalt an Iodid und/oder Iodat bestimmt [Yoshida 1995, Wimscheider 1995, Baker 2004]. Durch die vorhandene Differenz zwischen Gesamtiodgehalt und wasserlöslichem anorganischem Iod ist klar, dass auch andere Iodspezies in den Partikeln enthalten sein müssen. Es wird vermutet, dass organische Iodverbindung, wie auch höhere Iodoxide diese Differenz ausmachen.

#### 1.4 EU-Projekt „Marine Aerosol Produktion: Primary & Secondary Marine Aerosol Production from Natural Sources(MAP)“

Der Großteil der Realproben (Meerwasser und elementares Iod in der Gasphase) wurden während einer Messkampagne genommen, die im Rahmen des EU-Projektes MAP stattgefunden hat. Dieser Teil des EU-Projekt wurde von Mitte Juni bis Mitte Juli 2006 durchgeführt. Insgesamt sind 16 Forschergruppen an diesem Projekt beteiligt.

Die Messkampagne, während der die Proben genommen wurden, bestand aus zwei

Teilkampagnen. Der erste Teil fand bei einer irischen Forschungsstation in Mace Head (Mace Head Atmospheric Research Station = MHARS) statt. MHARS liegt direkt an der felsigen Westküste Irlands, die GPS-Daten sind  $53^{\circ}20' N$  und  $9^{\circ}54' W$ .

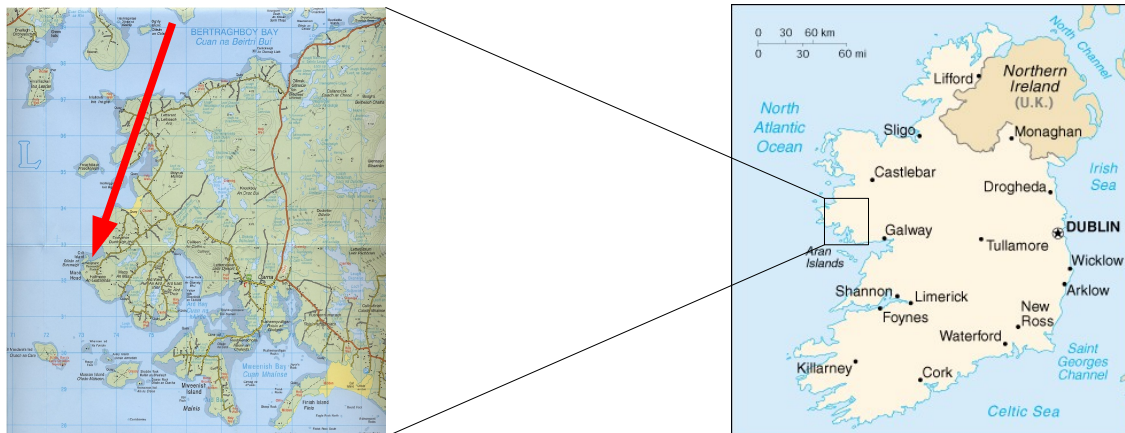


Abbildung 5: Lageplan der Mace Head Atmospheric Research Station

Der zweite Teil der Messkampagne fand an Bord eines Forschungsschiffs statt, der Celtic Explorer (CE). Sie ist 65,5m lang und kann insgesamt 32 Personen beherbergen, davon sind in der Regel 17-19 Forscher.



Abbildung 6: Foto des Forschungsschiffs Celtic Explorer © Dr. Jörg Warnke

Die Fahrt des Forschungsschiffs war in zwei Teile aufgeteilt. Im Hafen von Cork (die Halbinsel Cobh) wurden zunächst Forschungsgeräte und sonstiges Material an Bord gebracht. Von Cobh aus wurde der Atlantik angesteuert (siehe Abbildung 7). Nach neun Tagen wurde der Hafen von Killibegs angelaufen, um neue Vorräte an Bord zu nehmen und entstandene Sturmschäden an wissenschaftlichen Geräten zu beseitigen.



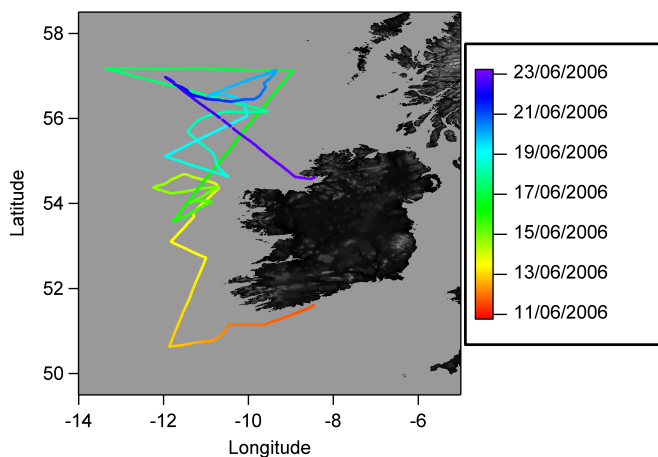


Abbildung 7: 1. Teil der Route der Celtic Explorer

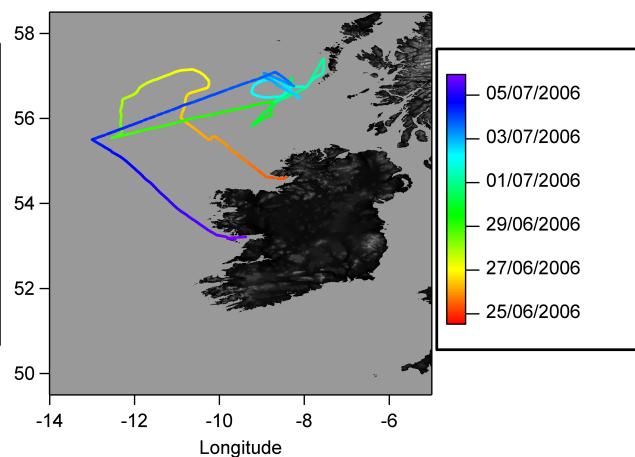


Abbildung 8: 2. Teil der Route der Celtic Explorer

Der zweite Abschnitt der Forschungsreise begann am 25.06.2006 in Killibegs und endete am 05.07.2006 in Galway. Die Route, die das Schiff zurücklegte ist in Abbildung 8 dargestellt.

Durch die parallelen Messungen an Bord des Forschungsschiffs und in Mace Head sollten möglichst gleiche Luftmassen auf verschiedene Aspekte hin untersucht werden. Ziel des Projektes MAP ist es, Wechselwirkungen zwischen Ozean, Atmosphäre und Chemie in den selben zu erforschen. Mechanismen, die Zusammenhänge zwischen Klimawandel und dem Luft-Meer Austausch von Spurengasen beeinflussen sollen beobachtet werden, um dann einen Beitrag zu dem Globalen Welt Observations System (Global Earth Observation System of Systems = GEOSS) zu leisten. Auch physikochemische Prozesse, die in der atmosphärischen und ozeanischen Grenzschicht stattfinden, werden einschließlich der Transfermechanismen in lokalem und weltweitem Maßstab betrachtet. Der Bildung von natürlichen primären und sekundären maritimen Aersolen ist das Hauptaugenmerk gewidmet.

#### 1.4.1 Zielsetzungen von MAP

Im Rahmen von MAP sollen die dominanten kondensierbaren Gase bestimmt werden, die zur Bildung von sekundärem maritimen Aerosol (SMA) beitragen. Auch die Größenverteilung und die Anzahlkonzentration von primärem organischem *sea-spray* Aerosol (PMA, „Gischt-Aerosol“) werden während des Projekts erforscht. Die Entwicklung eines wissenschaftlichen Rechen-Modells das PMA und iodierter Kohlenwasserstoffe unter Berücksichtigung von Satelliten und in-situ-Daten beinhaltet, ist ebenfalls ein Teil von MAP. Der Einfluss von SMA und PMA auf den Strahlungshaushalt der Erde soll anhand neu erhaltener Daten berechnet werden. Maritimes Aerosol trägt, unter anderem durch die große Verbreitung, einen beträchtlichen Teil zum Strahlungshaushalt der Erde bei. D.h., dass eine Änderung in der Menge und/oder der chemischen Zusammensetzung den Klimawandel stark beeinflussen kann. Viele verschiedene Klima-Wechselwirkungen beziehen die Beteiligung von Schwefel, Meersalz, Iod und organischem *sea-spray* mit ein. Die Größe des Einflusses auf die verschiedenen Wolkenschichten ist aber nach wie vor

schlecht charakterisiert.

MAP vereinigt Untersuchungen zur der Aerosolneubildung mit Theorien zu deren Wachstum und Forschung zur Bildung von primärem Aerosol, um die Schlüsselprozesse von primärem und sekundärem Aerosol und deren Ursprung aus natürlichen Quellen genauer zu bestimmen. Das EU-Projekt konzentriert sich zum einen auf neu identifizierte Aerosolbildungsmechanismen, die auch Iodoxide mit einschließen. Zum anderen wird die Bildung von sekundärem Aerosol und primärem organischem Aerosol untersucht, die durch Plankton und das Aufplatzen von Luftblasen („*Bubble bursting*“) auf der Oberfläche des Ozeans gebildet werden. Die grundlegenden Mechanismen werden identifiziert, parametrisiert und in globale und regionale chemische Transportmodelle, sowie ein regionales Klimamodell eingebunden. Es wird außerdem ein Quellenfunktion von Iodorganischen Verbindungen entwickelt. Der Einfluss von maritimen Aerosol auf Atmosphärenchemie, den Strahlungshaushalt und das Klima wird mit groß angelegten Modellen abgeschätzt.

## 1.5 Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit

Iodverbindungen spielen in der maritimen Umwelt eine große Rolle. Bisherige Untersuchungen und Modellrechnungen zeigen, dass sie in der Atmosphäre ein hohes Potenzial zur Partikelneubildung haben. Bisher ungeklärt bleibt zum einen die Frage über die genauen Mechanismen und zum anderen welche Iodspezies einen wie Einfluss auf die Bildung von Aerosolpartikeln haben. Auch die Herkunft verschiedener Iodspezies ist bisher nicht vollständig geklärt. Um ein vollständiges Bild zu erhalten müssen Wasserproben ebenso analysiert werden wie, Luftproben und Partikelproben.

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Methode entwickelt werden, die es ermöglicht die verschiedene Iodspezies in Meerwasserproben zu quantifizieren. Hauptaugenmerk soll auf Iodid und Iodat gelegt werden, Es soll kostengünstig und mit kommerziell erhältlichen, möglichst nicht modifizierten Messgeräten gearbeitet werden. Aufgrund der niedrigen Konzentrationen von Iodid und Iodat sollte hier im besonderen auch auf die Nachweisgrenze geachtet werden.

Bei der Analyse von Luftproben soll der Schwerpunkt auf die Bestimmung des elementaren Iods gelegt werden. Elementares Iod wurde bisher mit Stärke beschichteten Denudern gesammelt und anschließend mit ICP-MS analysiert. Diese Methode wurde nur für Kurzzeitmessungen (max. 30min Probennahme) und relativ hohen Konzentrationen (1,6ng/L) an Iod getestet. Im Rahmen dieser Arbeit sollen Alternativen zur Verwendung der teuren ICP-MS Analyse gesucht und getestet werden. Die Anwendbarkeit auf Realproben mit langer Probennahmedauer soll überprüft werden. Ziel ist es ein Standardgerät (GC/MS) ohne technische Veränderungen für die Analyse von elementarem Iod zugänglich zu machen. Auch Alternativen zu der Verwendung von Stärke als Chemisorptionsmittel sollen auf ihre Anwendbarkeit geprüft werden.

Aufgrund der geringen Mengen an Iodid und Iodat in Partikelproben ist die Anwendung einer GC/MS Methode vermutlich nicht möglich. Allerdings soll die für Meerwasser entwickelte Methode auf ihre Anwendbarkeit für Partikelproben überprüft werden.

## 2. Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Der Gaschromatograph

In Abbildung 9 ist der schematische Aufbau eines Gaschromatographen dargestellt. Mit Hilfe eines Autosamplers wird die flüssige Analytlösung durch das Septum in den Injektor injiziert. In dieser Arbeit wurden Geräte mit Split/Splitless-Injektor verwendet. Wahlweise kann mit oder ohne Split injiziert werden.

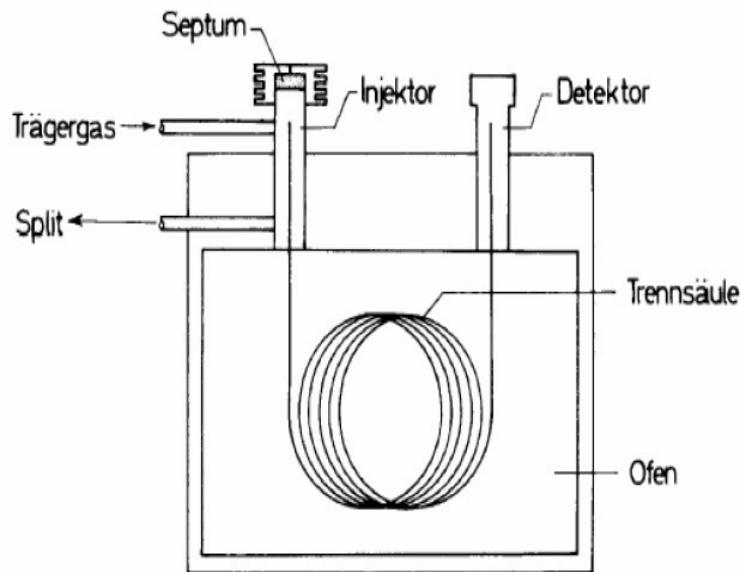


Abbildung 9: Schematische Darstellung eines Gaschromatographen

Im Injektor wird die Analytlösung verdampft und der Dampf gelangt auf die Trennsäule. In modernen GC-Systemen handelt es sich meist um Dünnschicht-Kapillarsäulen mit einem Innendurchmesser von 0,1-0,5mm und einer Länge von 10-150m. Der Film der stationären Phase hat eine Dicke zwischen 0,1 und 8 $\mu$ m.

In der Säule wechselwirken die in der Probe enthaltenen organischen Verbindungen unterschiedlich stark mit der stationären Phase und werden so nach Siedepunkt und Polarität getrennt. Wie bei GC/MS-Systemen üblich wurde Helium als Trärgas verwendet. Werden andere Detektoren verwendet, kann bzw. muss Wasserstoff oder Stickstoff als Trärgas verwendet werden.

Die getrennten Analyten gelangen am Ende der Säule zum Detektor. Als Detektor können z.B. ein Elektroneneinfangdetektor (ECD), Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) oder ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet werden. Wird ein Massenspektrometer verwendet, dann werden die Analyten über die Übertragungskapillare (*Transferline*) in das Massenspektrometer geleitet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene GC/MS-Systeme verwendet. Die Einzelheiten hierzu sind im Experimentellen Teil beschrieben.

## 2.2 Das Massenspektrometer

### 2.2.1 Ionisierungstechniken

#### 2.2.1 a) Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP)

In der Literatur wurde bereits vor einigen Jahren die Verwendung von ICP-MS zur Bestimmung von Iod in Nahrung und biologischen Proben beschrieben [Gélinas 1998, Leiterer 2001]. Auch in Luftproben wurde Iod mit Hilfe von ICP-MS-Methoden bestimmt. Sowohl in der Gasphase [Schwarz 2000] als auch in der Partikelphase [Wimschneider 1995, Gaebler 1993] konnte es quantitativ bestimmt werden.

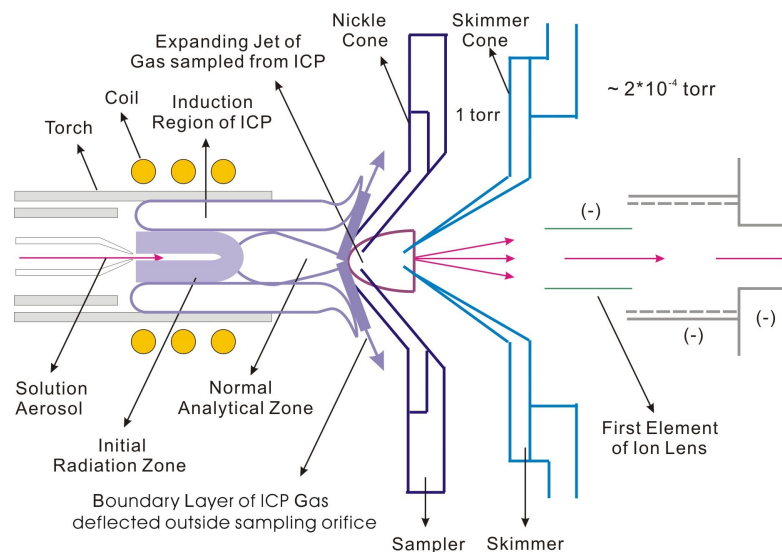


Abbildung 10: Schematischer Aufbau eines ICP mit Ionenquelle und einem Interface zu einem Massenspektrometer [Vestal 2001].

Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP = inductively coupled plasma) wurde ursprünglich in Kombination mit der Atomemissionspektroskopie (AES) verwendet [Vestal 2001]. Die Verwendung eines Massenspektrometers hat jedoch der AES gegenüber einige Vorteile, zu denen auch die niedrige Nachweisgrenze zählt [Olesik 1991]. Zur Speziation muss dem ICP eine geeignete Trenntechnik vorgeschaltet werden, da die Analyten in dem Plasma atomisiert werden.

Meistens wird Argon als Träger- und Plasmagas verwendet. Die flüssige Probe wird in einen Zerstäuber (nebulizer) gepumpt und dort in ein Aerosol überführt. Anschließend gelangt die Probe in die Plasmafackel. Im Plasma verdampft zunächst das Lösungsmittel, die Bindungen der Moleküle werden dann durch die hohe Temperatur homolytisch gespalten. Bei höheren Temperaturen werden Teile der Analyten schließlich ionisiert.

Um die Plasmatorch herum befindet sich eine Spule. Durch eine Radiofrequenz (RF) an der Spule wird das Plasma aufrechterhalten. Das elektromagnetische Feld überträgt Energie von der Spule auf das Plasma (siehe Abbildung 11). Die meiste Energie wird von dem Inneren der Spule auf das Äußere des ringförmigen Teils des Plasmas übertragen. Die Probe bewegt sich ausschließlich in der Waagerechten. Dieser Bereich wird erhitzt, indem Energie von äußeren Bereichen des Plasmas transferiert wird. Die Trennung von Probe und induktiv

erhitzter Zone ist wichtig, weil so eine Einflussnahme der Probe auf den elektrischen Prozess des Plasmas minimiert werden kann.

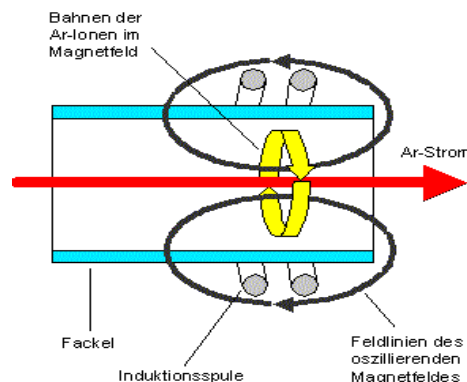


Abbildung 11: Darstellung der Spule in einem ICP [Schmidt 1999]

Bevor das ICP als massenspektrometrische Ionenquelle verwendet werden konnte, gab es einige Probleme zu beheben. Die große Herausforderung bestand lange Zeit darin, die Ionen aus dem Plasma unter Atmosphärendruck und einer Temperatur von ca. 5000K in das Vakuum des Massenspektrometers zu überführen. Wie in Abbildung 12 dargestellt, fließt das Plasma um die Spitze eines wassergekühlten Kegels. Dieser Kegel hat an seiner Spitze eine Öffnung von ca. 0,5-1mm Durchmesser. Der Gasstrom des Plasmas strömt in die Öffnung des Samplers. Die zentrale Öffnung des konischen Skimmers befindet sich in angemessener Entfernung zum Sampler, um soviel wie möglich vom gesammelten Strahl in die zweite Vakuumkammer zu leiten, jedoch ohne diese zu überfüllen. Der Druck ist in der zweiten Kammer klein genug, um Ionenlinsen zum Sammeln und Fokussieren der Ionen zu verwenden. Von dort aus können die Ionen mit kleinsten Verlusten zum Analysator weiter geleitet werden.

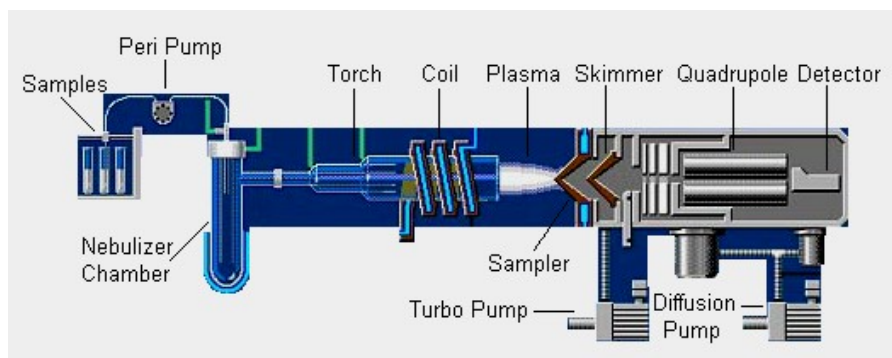
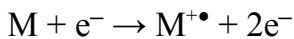


Abbildung 12: Schematische Darstellung eine ICP-MS [Chen 2005]

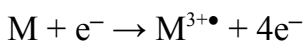
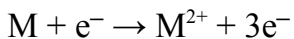
Das ICP ist eine sehr effiziente Quelle für einfach geladene Elementionen. Positive Ionen konnten für alle natürlichen Elemente außer allen Elementen mit einer größeren Ionisierungsenergie als Argon detektiert werden [Vestal 2001]. 54 Elemente werden regelmäßig mit ICP-MS bestimmt, ihre Ionisierungseffizienz hat einen Wert von 90% oder mehr. Die Halogene jedoch werden eher selten mit ICP analysiert, Ihre Ionisierungseffizienzen liegen deutlich unter 90%. Iod wird mit einer Effizienz von etwa 29% ionisiert [Houk 1986].

### 2.1.1 b) Elektronenstoßionisation (EI)

Stößt ein hochenergetisches Elektron (Primärelektron, zwischen 10 und 90 eV) mit einem neutralen Molekül zusammen, so überträgt es einen Teil der Energie auf dieses. Überträgt es effektiv seine Energie auf das Neutralteilchen, dann kann die Ionisierungsenergie (IE) der Teilchens erreicht werden. Ein geringer Anteil der Energie wird in Translation und Rotation umgewandelt, der Großteil wird jedoch in Schwingungen der Molekülbindungen, sowie elektronischen Anregungen umgesetzt. [Märk 1982, Märk 1986]. Aus massenspektrometrischer Sicht kann es dann zu dem erwünschten Effekt kommen: Ein Elektron wird abgestoßen und ein positives Molekülion entsteht.



In Abhängigkeit von dem Analyten und der Energie der Primärelektronen können auch doppelt- oder dreifachgeladene Ionen entstehen.



Im Allgemeinen sind mehrfach geladene Ionen in EI Massenspektren aber selten [Meyerson 1962]. Sie spielen ausschließlich bei Analyten eine Rolle, die eine zweite und/oder dritte Ladung gut stabilisieren können, z.B. wenn sie ein großes konjugiertes  $\pi$ -System besitzen.

Als Ionisierungsenergie ist die kleinste Energie definiert, die zur Ionisierung von Neutralteilchen benötigt wird. Für die meisten Moleküle liegt sie im Bereich von 7-15eV. Würde ein Elektron, das gerade den Betrag der IE als Energie besitzt, mit einem Molekül wechselwirken und die Energie vollständig übertragen, so würde eine Ionisierung stattfinden. Ein solches Ereignis ist allerdings sehr unwahrscheinlich. Aus diesem Grund geht die Ionisierungseffizienz für solche Elektronen gegen null. Eine kleine Erhöhung der Elektronenenergie führt jedoch zu einer Erhöhung der Ionisierungseffizienz.

Genau genommen hat jeder Analyt eine eigene Ionisierungseffizienzkurve. Sie ist von dem Ionisierungsprozess und dem Ionisierungsquerschnitt des Moleküls abhängig. Betrachtet man die Abhängigkeit des Ionisierungsquerschnitts von der Elektronenenergie, so erkennt man ein Maximum bei 70eV. Deshalb wird EI standardmäßig bei 70eV durchgeführt und die meisten Datenbanken enthalten Spektren, die ebenfalls unter diesen Bedingungen aufgenommen wurden.

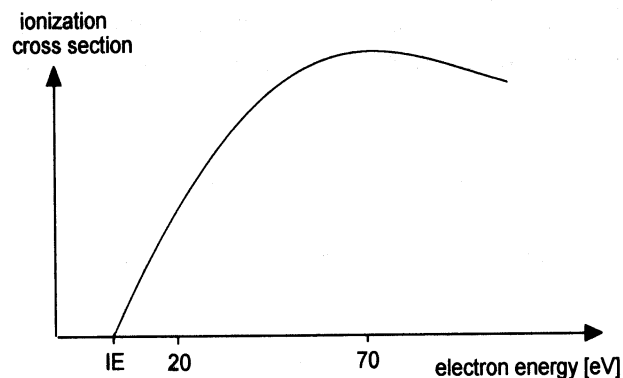


Abbildung 13: Verallgemeinerte Kurve der Ionisierungseffizienzkurve für EI [Schröder 1991]

Primärelektronen, die zur Ionisierung der Analytmoleküle verwendet werden, entstehen durch thermische Emission aus einem widerstandsgeheizten Metalldraht (Filament). Die Temperatur des Filaments kann während der Nutzung bis zu 2000°C erreichen. Das Potenzial zur Beschleunigung der Primärelektronen muss sorgfältig von der Beschleunigungsspannung der Analytionen getrennt werden. Anderenfalls würden Ionen mit schlecht definierter kinetischer Energie entstehen, was zu schlechter Massenauflösung und Massenungenauigkeiten führen würde. In einigen Geräten fokussieren zusätzlich Permanentmagnete die Ionen. Durch die Lorentzkraft werden abweichende Ionen auf eine spiralförmige Bahn gezwungen [Bleakney 1929, Nier 1947].

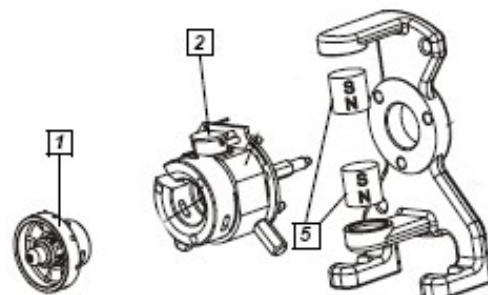
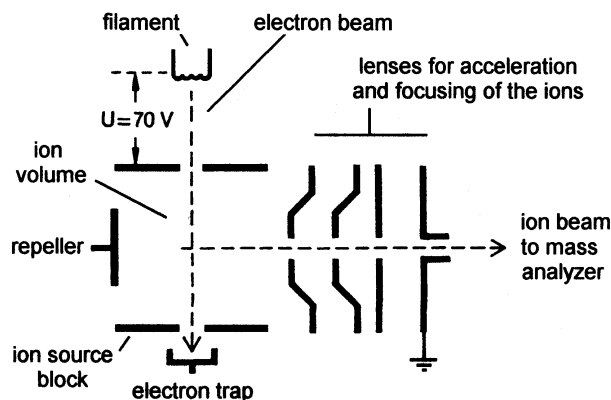


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Ionenquelle mit Ionenoptik [Schröder 1991]

Abbildung 15: Detaildarstellung der Ionenquelle 1 = Ionenoptik, 2 = Filament, 5 = Permanentmagnete [Guckenberger 2001]

### 2.1.2 Die Analysatoren

#### 2.1.2 a) Lineares Quadrupol

Die Verwendung von linearen Quadrupol-Massenfiltern ist besonders in der Kombination mit Gaschromatographie weit verbreitet. Mit ihnen hielt ein schnell scannender Analysator Einzug in die Laboratorien [Lawson 1972, Dawson 1976, Dawson 1986]. Moderne Quadrupole ermöglichen die Bestimmung von Molekülen bis zu einem  $m/z$  von 4000 mit einer guten Auflösung.

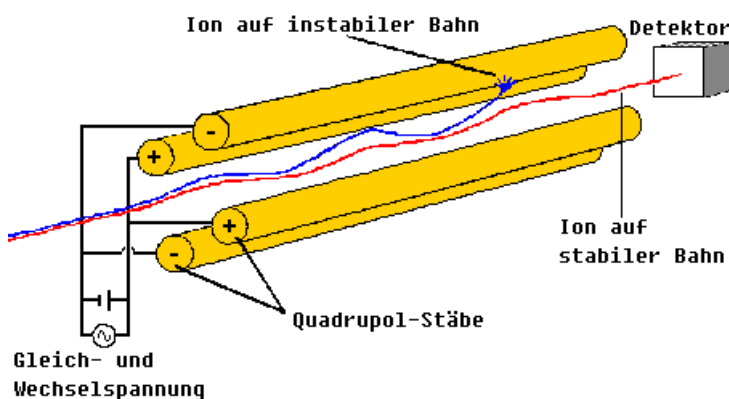


Abbildung 16: Schematischer Aufbau eines Quadrupols [Schmidt 1999]

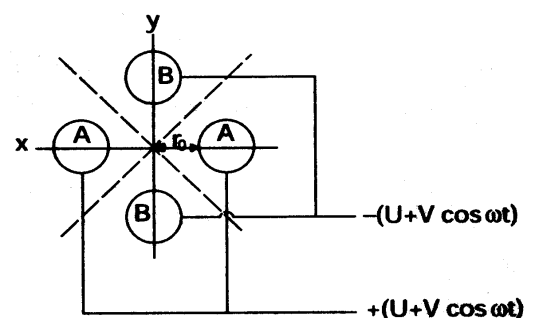


Abbildung 17: Blick in z-Richtung [Gross 2004]



Die Ionen gelangen in z-Richtung in das Quadrupol und werden durch entgegengesetzt geladene Stäbe angezogen. Wird die Spannung an den Stäben periodisch variiert, dann erfolgt Anziehung wie Abstoßung in x- und y-Richtung. Handelt es sich bei der angelegten Spannung um die Wechselspannung  $U$  und einer Radiofrequenz der Spannung  $V$  mit der Frequenz  $\omega$ , dann ist das Gesamtpotential  $\Phi$  durch folgenden Gleichung gegeben:

$$\Phi = U + V \cdot \cos \omega t \quad (\text{a})$$

In einem inhomogenen, periodisch wechselnden Feld (wie im Quadrupol), wirkt ein kleiner Teil der Kraft in die Richtung des kleineren Feldes. Das elektrische Feld ist entlang der gestrichelten Linien (siehe Abbildung 17) null. Es ist also möglich dass ein Ion mit einer bestimmten Amplitude in der xy-Ebene schwingt und sich durch das Quadrupol bewegt (z-Richtung), ohne die Elektroden zu berühren. Diese Bedingungen können anhand von Mathieu-Gleichungen berechnet werden.

Für eine bestimmte Kombination aus  $U$ ,  $V$  und  $\Phi$  können Ionen mit einem bestimmten  $m/z$ -Verhältnis in eine stabile Bewegung geraten und das Quadrupol passieren. Beträgt die Amplitude der Ionenschwingung zwischen den Elektroden  $2r_0$  oder weniger, dann bewegen sich die Ionen auf einer stabilen Bahn. Am Ende des Quadrupols werden diese mit einem Elektronenvervielfacher (Multiplier) detektiert. Die Funktionsweise eines Multipliers wird im Anschluss an die Ionenfalle beschrieben.

### 2.1.2 b) Die Dreidimensionale Quadrupol-Ionenfalle

Die Entwicklung von Quadrupol-Ionenfallen begann in den 50er Jahren, aber erst in den 80er Jahren entsprachen sie den analytischen Anforderungen [March 1989, March 1998, March 2000, Stafford 2002]. Kommerziell waren die ersten Ionenfallen als Analysatoren für die Gaschromatographie käuflich zu erwerben. Mit modernen Ionenfallen können Moleküle mit  $m/z$  über 3000 bestimmt werden. Wird in einem kleinen Massenbereich gescannt kann die Auflösung im Vergleich zum „Full scan“ erhöht werden. Ionenfallen sind insbesondere für die Durchführung von  $MS^n$ -Experimenten prädestiniert.

Eine Quadrupol-Ionenfalle besteht aus zwei hyperbolischen Elektroden, die als „*Endcaps*“ bezeichnet werden. Abweichend von einem linearen Quadrupol sind zwei der vier Quadrupolstäbe durch eine Ringelektrode ersetzt. (siehe Abbildung 18) Ein Schnitt durch die rz-Ebene einer Ionenfalle erinnert an ein lineares Quadrupol mit hyperbolischen Stäben.



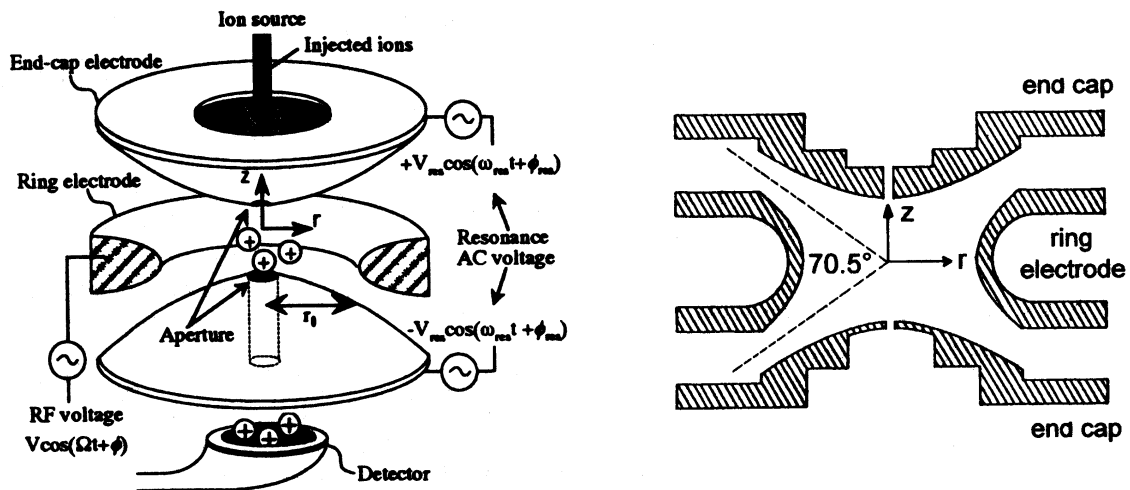


Abbildung 18: Schematischer Aufbau einer dreidimensionalen Quadrupol-Ionenfalle. Mit Seitenansicht [Gross 2004].

Die Endkappenelektroden (*Endcap electrodes*) sind elektrisch verbunden und eine Wechselspannung, die Radiofrequenz wird zwischen ihnen und der Ringelektrode angelegt. Das Prinzip einer Ionenfalle beruht darauf, dass Ionen eines bestimmten  $m/z$ -Verhältnisses eine stabile Flugbahn haben. Andere, ungewollte Ionen kollidieren mit den Wänden oder treten axial aus der Falle aus.

Zur Verdeutlichung des Ionenfallenprinzips kann man die Bewegung eines Ions in der Falle mit folgendem mechanischen Beispiel beschreiben: Das Potenzial einer Ionenfalle hat die Form eines Sattels. Ein Ball muss durch eine geeignete Drehgeschwindigkeit daran gehindert werden an den steil abfallenden Seiten herunter zu rollen (siehe Abbildung 19)

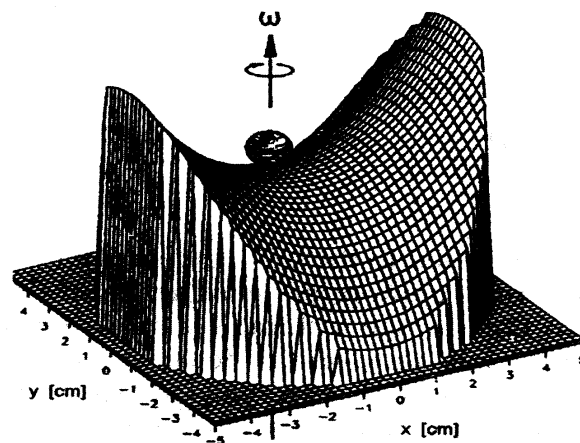


Abbildung 19: Schematische Darstellung des Potentials in einer Ionenfalle [Gross 2004].

Es werden zunächst alle Ionen generiert und gespeichert. Durch negative Pulse, die an eine der *Endkappenelektroden* angelegt wird, werden Ionen eines bestimmten  $m/z$  Verhältnisses aus dem Aufbewahrungsvolumen abgelenkt und gelangen zum Detektor [Dawson 1969, Dawson 1970].

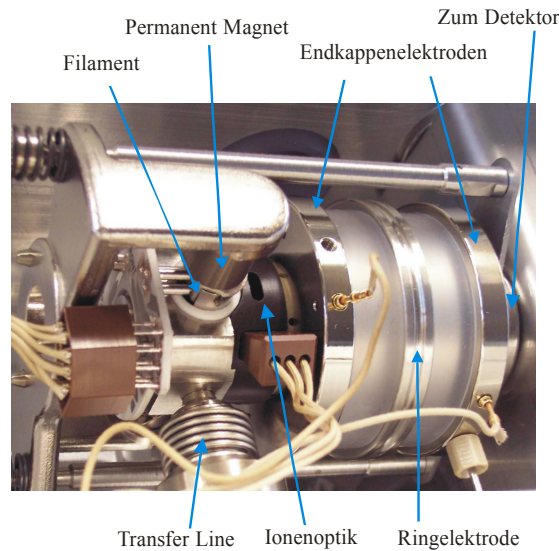


Abbildung 20: Fotografische Darstellung einer Ionenfalle.

### 2.1.3 Der Detektor

In dem Quadrupol-Massenspektrometer wie auch in dem verwendeten Ionenfallen-Massenspektrometer befindet sich eine so genannte Hochenergie Sekundäremissions-elektrode (*high energy conversion dynode, HED*) gekoppelt mit einem Elektronenvervielfacherhorn (*electron multiplier horn, EMH*). Der Detektor generiert ein elektronisches Signal, das proportional zur Zahl der Ionen ist, von denen er getroffen wird. Die HED wird bei der Messung von positiven Ionen bei  $-10.000\text{V}$  und bei negativen Ionen bei  $+10.000\text{V}$  betrieben. Die HED befindet sich in einem Winkel zur Flugbahn der Ionen, die das Quadrupol verlassen. Dadurch werden die Störungen durch Photonen, heiße Neutralteilchen und Elektronen aus der Ionenquelle minimiert. Bei einem Ionenfallenmassenspektrometer befindet sich die HED mittig hinter einer der beiden Endkappenelektroden.

Das EMH trägt an seiner Öffnung eine Spannung von bis zu  $-3000\text{V}$  und am anderen Ende  $0\text{V}$ . Wird die Dynode von dem Ionenstrahl getroffen, so entstehen Elektronen, die von dem negativ geladenen Ende der EMH abgestoßen werden. Die Elektronen bewegen sich von einer Elektrode der Dynode zur nächsten fort und schlagen hierbei aus der Oberfläche weitere Elektronen heraus. Ein EMH hat gewöhnlich eine Verstärkungswirkung von  $10^5$ . Am Ende wird der Strom (ca.  $10^{-7}\text{A}$ ), der von den Elektronen generiert, wird mit einem Kabel an einen Verstärker geleitet.

Alle Ionen eines bestimmten  $m/z$  Verhältnisses führen so zu einem messbaren Strom, der proportional zu der Anzahl der Ionen ist. Um ein full-scan Massenspektrum zu erhalten werden einige hundert einzelne dieser Schritte addiert, einer pro  $m/z$ -Verhältnis.

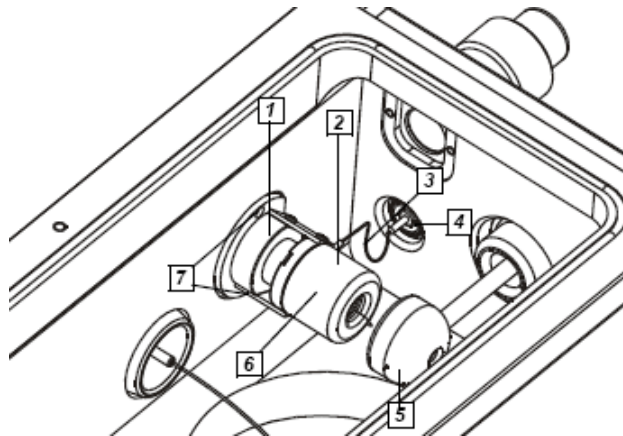


Abbildung 21: Schematische Darstellung des Detektorsystems eines Ionenfallen-Massenspektrometers [Guckenberger 2001]

1 = Anodenisolierung (Anode sitzt direkt darunter), 2 = Elektronenmultiplier, EMH (electron multiplier horn), 3 = Katodendraht, 4 = Katodendurchführung, 5 = Konversionsdynode, HED (high energy conversion dynode), 6 = Katodenisolierung (Katode sitzt direkt darunter), 7 = Befestigungsschrauben, mit denen der Multiplier am Vakuum-Manifold befestigt ist.

## 2.2 Theorie zur Diffusionsabscheider-Technik

Diffusionsabscheider werden in der Literatur auch häufig als Denuder (*to denude* = entblößen) bezeichnet. Im Allgemeinen wird die Denuder Technik zur Trennung von Gas- und Partikelphase verwendet. Der theoretischen Hintergrund ist schon seit langem bekannt, durch neue Anwendungsbereiche gewinnt er aber zur Zeit stetig an Bedeutung.

Das Prinzip einer Denuder Technik beruht auf Permeation, Adsorption, Chemisorption und/oder Absorption. Die Funktionsweise eines Denuders wird durch die Bewegung von Molekülen und/oder Partikeln beeinflusst. Maßgeblich sind zwei Kräfte daran beteiligt: 1. eine Kraft die von dem strömenden Gas generiert wird und dessen Richtung folgt. 2. eine Kraft senkrecht zu der langen Achse des Denuders, die sogenannte Radial-Diffusion.

Durch die richtige Kombination der Bedingungen kann die Isolation und die Anreicherung von Analyten direkt aus der komplizierten Matrix Luft stattfinden. Analyten, die sich in der Gasphase befinden, werden durch den hohen Diffusionskoeffizienten an dem Sorptionsmedium festgehalten. Größere Partikel können hingegen das Rohr passieren, ohne Kontakt mit den Wänden des Denuders zu haben.

Damit ein Denuder funktioniert müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein:

- Der Fluss des Gases muss stabil und laminar sein.
- Die Art der Analytfreisetzung sollte die Probenzusammensetzung nicht beeinflussen.
- Die Probenahme sollte bei stabilen Bedingungen stattfinden (Temperatur, Druck)
- Die Temperatur und Viskosität sollte im gesamten Denuder gleich sein.
- Die Longitudinal-Diffusion der Analyten soll vernachlässigbar sein, im Vergleich zur linearen Geschwindigkeit des Gasflusses.
- Das Sorptionsmaterial sollte eine gute Falle für den betrachteten Analyten sein.
- Die adsorbierten Analyten sollten sich im Denuder nicht chemisch verändern.

Die Denuder-Technik ist dann sinnvoll für die Bestimmung von Analyten, wenn sie gewährleistet, dass die Probe repräsentativ genommen werden kann. Außerdem sollte die Probennahme einfach sein, unter allen Bedingungen funktionieren (z.B. Sonne, Regen usw.) und die Ergebnisse reproduzierbar sein. Die folgende analytische Methode sollte selektiv für den Analyten sein und der Analyt sollte sich während der Probennahme nicht verändern.

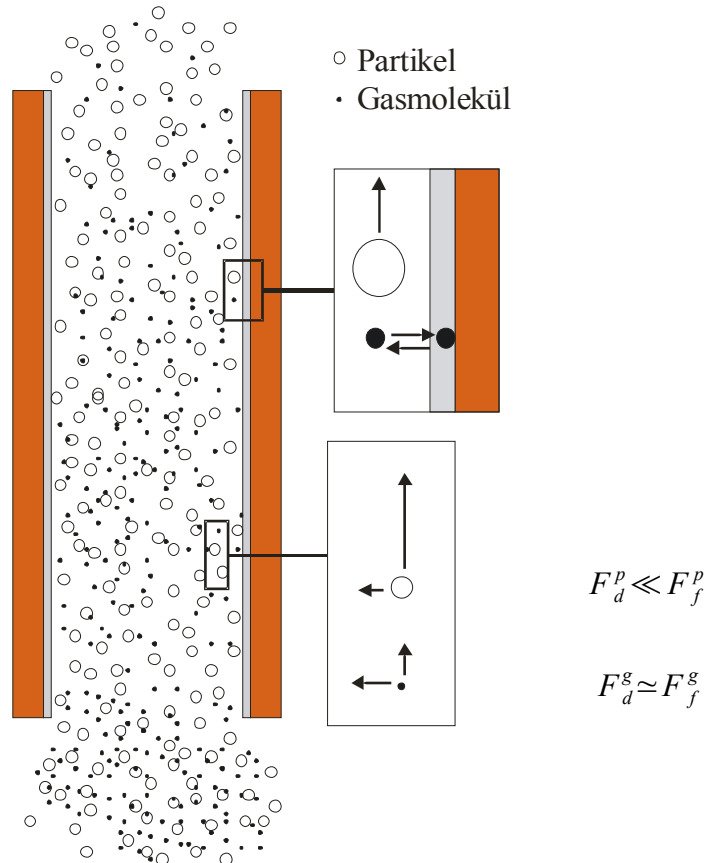


Abbildung 22: Das Prinzip der Trennung von Gasmolekülen und Partikeln in einem zylindrischen Denuder. ( $F$  = Kraft,  $g$  = Gas,  $p$  = Partikel,  $d$  = Diffusion,  $f$  = Luftfluss)

### 2.2.1 Die Theorie des zylindrischen Denuders:

Die Trennung von Gas- und Partikelphase beruht auf deren unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten. Gasmoleküle und Aerosolpartikel verhalten sich, wie in dem 1. Fick'schen Diffusionsgesetz angegeben:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (b)$$

$J$  ist die Teilchenstromdichte in  $\frac{\text{mol}^2 \text{ s}}{\text{kg m}^3}$

$D$  ist der Diffusionskoeffizient in  $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$

$c$  ist die Konzentration in  $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$

x ist die Länge in m

Je größer der Diffusionskoeffizient ist, desto größer ist die Brown'sche Bewegung und umso schneller kann ein Massentransfer zu einem Konzentrationsgefälle führen. In Tabelle 1 sind die Diffusionskoeffizienten von elementarem Iod und von Partikeln verschiedener Größe gegenübergestellt. Sie wurden nach der Fuller-Schettler-Giddings (FSG) Methode abgeschätzt [Lyman 1990, epa ]. Die Methode verwendet folgende Näherungsgleichung:

$$D_{Luft} = \frac{0,001 T^{1,75} M_r^{\frac{1}{2}}}{P (V_A^{\frac{1}{3}} + V_B^{\frac{1}{3}})^2} \quad (c)$$

D = Diffusionskoeffizient in  $cm^2 \cdot s^{-1}$

T = Temperatur in K

P = Druck, hier 1atm

$M_r$  = ist eine Funktion der molaren Massen, die durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$M_r = \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \quad (d)$$

$M_A$  = molare Masse von Luft  $\approx 28,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M_B$  = molare Masse der Verbindung, die von Interesse ist, hier für  $I_2$ :  $253,81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$V_A$  = molares Volumen von Luft  $\approx 20,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$V_B$  = molares Volumen der Verbindung, die von Interesse ist, hier für  $I_2$ :  $60,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Objekt	Durchmesser d in $\mu\text{m}$	Diffusionskoeffizient D in $cm^2 \cdot s^{-1}$
„Luftmolekül“	$\sim 0,00037$	$2,0 \cdot 10^{-1}$
$I_2$ (gas) Molekül	$\sim 0,0005$	$9,22 \cdot 10^{-2}$
luftgetragene Partikel	0,001	$5,32 \cdot 10^{-2}$
	0,002	$1,33 \cdot 10^{-2}$
	0,005	$2,15 \cdot 10^{-3}$
	0,01	$5,45 \cdot 10^{-4}$
	0,02	$1,4 \cdot 10^{-4}$
	0,03	$6,39 \cdot 10^{-5}$
	0,05	$2,43 \cdot 10^{-5}$
	0,1	$6,94 \cdot 10^{-6}$
	0,2	$2,23 \cdot 10^{-6}$
	0,5	$6,24 \cdot 10^{-7}$
1	$2,74 \cdot 10^{-7}$	

Tabelle 1: Diffusionskoeffizienten von gasförmigen Molekülen und Partikeln in Luft bei Standardbedingungen ( $\rho=1\text{atm}$ ,  $T=293\text{K}$ ) aus Literatur: [Hinds 1999], [Seinfeld 1998]

Für  $I_2$  erhält man bei  $20^\circ\text{C}$  (293K) und 1atm einen Wert von  $D \approx 0,0922 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . In Abbildung 23 sind die Daten aus der obigen Tabelle visuell dargestellt.

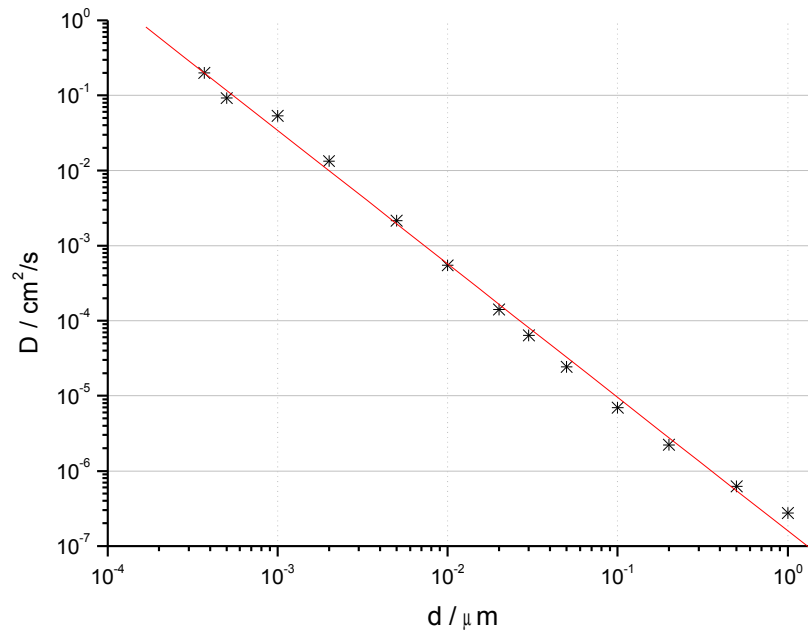


Abbildung 23 Korrelation zwischen Partikeldurchmesser und dem Diffusionskoeffizienten. [Hinds 1999, Seinfeld 1998]

Wenn  $c_A$  die Konzentration der Komponente A in Luft ist, dann kann folgende Gleichung aufgestellt werden:

$$c_A = f(t, x, r)$$

$t$  = Zeit in s

$x$  = Longitudinalkoordinate in cm

$r$  = Abstand von der Longitudinalachse des Zylinders in cm

In dem allgemeinen Fall, dass die Komponente A in dem Denuder im Gleichgewicht vorliegt gilt folgende Differenzialgleichung: [Katsanos 1995]

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -v \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + D_A \left( \frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) - r_A \quad (\text{e})$$

$v$  = aktuelle lineare Geschwindigkeit des Luftflusses in  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

Für einen laminaren Fluss gilt folgende Gleichung:  $v = 2v_{av} \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right)$

$v_{av}$  = lineare Geschwindigkeit des Luftflusses in  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

$R$  = Innenradius des Denuders in cm

$D_A$  = Diffusionskoeffizient der Komponente A in Luft in  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

$r_A$  = Komponente A Gasphasen-Reaktionsrate in  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

Gleichung e beschreibt die Konzentrationsänderung von Komponente A in einem Zylinder die durch folgende Terme beeinflusst wird: 1. Term: Erzwungene Bewegung der Luft durch den Denuder. 2. Term: Longitudinal Diffusion, 3. Term: Radial Diffusion, 4. Term: Homogene chemische Reaktion.

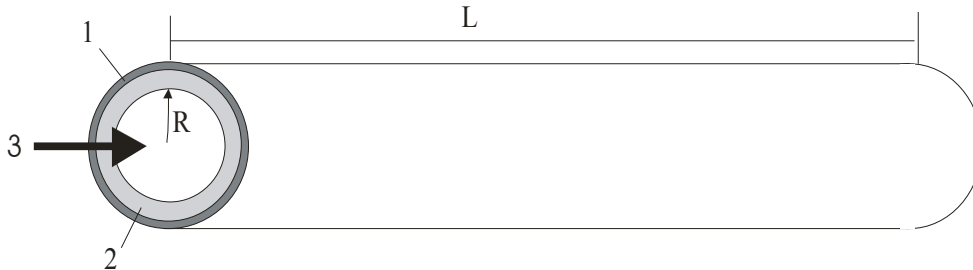


Abbildung 24 Schematische Darstellung eines zylindrischen Denuders. 1 = Zylindrische Wände, 2 = Beschichtungsmaterial, 3 = Luftfluss, R = Radius, L = Länge

Es ist erkennbar, dass die Lösung der Gleichung von den Anfangsbedingungen ( $t = 0$ ) abhängt. Die Grenzen sind wie folgt festgelegt:  $x = 0$  bis  $x = L$  und  $r = 0$  bis  $r = R$ . Ist  $r = R$ , dann muss gewährleistet sein, dass heterogene chemische Reaktionen zwischen der Komponente A und der stationären Phase berücksichtigt werden.

Neben den Grenzbedingungen müssen zusätzliche Annahmen gemacht werden, um die Gleichung zu lösen [Katsanos 1995]. Die erste, weit verbreitete Annahme ist, dass sich die Luftzusammensetzung während des Flusses durch den Denuder nicht verändert, d.h.

$\frac{\partial c_A}{\partial x} = 0$ . Außerdem ist der zweite Term der Gleichung,  $D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2}$ , vernachlässigbar, weil die Longitudinaldiffusion im Vergleich zu der linearen Geschwindigkeit des Luftstroms  $v \left( \frac{\partial c_A}{\partial x} \right)$  sehr klein ist. Diese Situation tritt ein, wenn die Peclet-Nummer

$\frac{2Rv}{D_A}$  größer als 10 ist. Die letzte Näherung geht davon aus, dass keine homogene Reaktion im Denuder stattfindet (d.h. der Analyt entsteht nicht und verschwindet auch nicht), daher gilt  $r_A = 0$ . Wendet man die genannten Vereinfachungen an, so erhält man folgende Formel:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \left( \frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) \quad (f)$$

Weitere Vereinfachungen, (wie: Komponente A ist ein Spurenbestandteil, der Fluss ist laminar und die zurückgehaltene Menge von Komponente A ist gering verglichen mit der Kapazität der stationären Phase) führen zu der bekannten Gormley-Kennedy-Lösung [Gormley 1949]:

$$\frac{c_{av}}{c_0} = 0,819 e^{-14,63\Delta} + 0,0976 e^{-89,22\Delta} + 0,0325 e^{-227,8\Delta} + \dots \quad (g)$$

$c_{av}$  = Durchschnittskonzentration von A im Gasstrom, der den Denuder verlässt

$c_0$  = Konzentration von A im Gasstrom, vor der Passage des Denuders

$$\Delta = \text{Equivalent Länge (Einheitslos): } \Delta = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{D_A L}{V} \quad (\text{h})$$

L = Länge des Denuders in cm

V = Volumen Flussrate in  $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Setzt man Gleichung g und Gleichung h in Relation, so sieht man, dass man die Effektivität eines zylindrischen Denuders,  $\left(1 - \frac{c_{av}}{c_0}\right)$ , mit der Länge des Denuders erhöhen kann.

Für Partikel mit einem Durchmesser kleiner als 2nm und Gasmoleküle sieht die Gromley-Kennedy-Gleichung wie folgt aus:

$$\frac{c_{av}}{c_0} = 0,819 e^{-14,63\Delta} + 0,0976 e^{-89,22\Delta} + 0,01896 e^{-212\Delta} \quad (\text{i})$$

Anhand dieser Gleichung kann man die Denuder Probenahme-Bedingungen optimieren. Für gegebene Dimensionen des Denuders  $ID(6\text{mm}) \times L(50\text{cm})$  kann der Gasfluss optimiert werden. Bei einem Fluss von  $500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  können fast 100% der Gasmoleküle an der Innenseite des Denuders gesammelt werden, während etwa 90% der Partikel größer als 10nm den Denuder passieren, ohne die Innenwand zu berühren. Größere Partikel durchfliegen den Denuder vollständig, ohne Kontakt mit der Innenwand zu haben. Es bereitet jedoch Schwierigkeiten Gasmoleküle von Partikeln im Nanometerbereich zu trennen [Chen 2005].

### 2.3 Stärke und Cyclodextrin als Chemisorptionsmaterial

Basierend auf den physikalischen Eigenschaften der gasförmigen Analyten, wurden in der Vergangenheit viele effiziente Denuder [Kloskowski 2002, Fan 1996] für unterschiedliche anorganische Spezies entwickelt.  $\text{HNO}_2$  [Simon 1995],  $\text{HNO}_3$  [Simon 1995, Taira 1993],  $\text{NH}_3$  [Sioutas 1996, Slanina 2001] und  $\text{SO}_2$  [Simon 1993, Guo 2003, Rosman 2001] können sehr gut mit Hilfe der Denudertechnik angereichert und gesammelt werden. Auch einige Alkohole und Ketone [Peskova 2001], sowie Monoterpene [Sklenka 2002] und einige schwerflüchtige Verbindungen [Swartz 2003] lassen sich mit Denudern anreichern.

Die spezifische Reaktion von Iod mit Stärke bzw. Amylose (wasserlösliche Stärke) ist seit mehr als hundert Jahren bekannt [Holleman 2001]. Jedoch wurde erst kürzlich herausgefunden, dass sich der Komplex auch ohne die Zugabe von KI bilden kann. Der Dissoziationsmechanismus ist ohne die Anwesenheit von Iodid oder Polyiodid jedoch deutlich komplizierter [Calabrese 1999].

Die kleinste Einheit die nötig ist, um  $3\text{I}_2$  einzuschließen besteht aus 12 *Anhydroglucose Units* (AGUs = Anhydroglukoseeinheiten), die  $\alpha$ -1,4-glykosidisch verknüpft sind. Diese bilden eine Helix, in die sich die Iodmoleküle einlagern können [Calabrese 1999, Rendleman 2003]. Die Struktur ist in den Abbildungen 25 und 26 dargestellt.



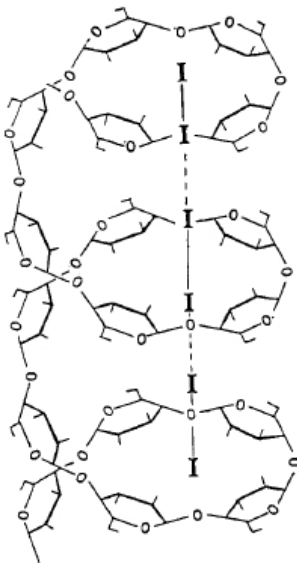


Abbildung 25: Schematische Darstellung des Amylose-Iod-Komplexes [Calabrese 1999]

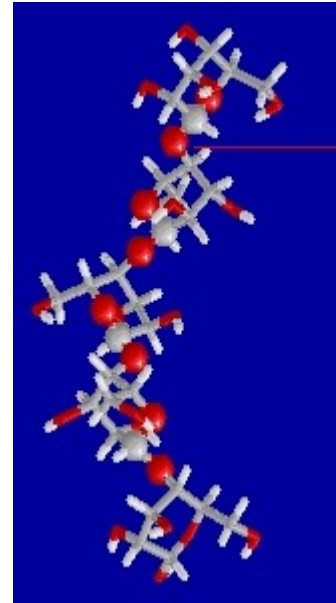


Abbildung 26: Schematische Darstellung von freier Amylose, ohne eingeschlossenes Iod [Ophardt 2003]

Aufgrund dieser selektiven Reaktion kann Stärke bzw. Amylose zur Chemisorption von Iod in einem zylindrischen Denuder verwendet werden. Die Innenseite des Denuders wird mit Stärke bzw. Amylose beschichtet. Sobald  $I_2$  auf die Wand trifft wird der spiralförmige Komplex gebildet.

Trotz dieser von der Theorie her sehr guten Voraussetzungen für ein Gelingen der Denuderprobenahme und ersten Ergebnissen einer vorangegangenen Arbeit [Chen 2005] sollten im Rahmen dieser Arbeit weitere Untersuchungen zur Anwendbarkeit gemacht werden.

Außerdem sollten vergleichbare Substanzen, wie  $\alpha$ -Cyclodextrin ( $\alpha$ -CD) und *randomly methylated  $\alpha$ -Cyclodextrin* (RAMEA = zufällig methyliertes  $\alpha$ -Cyclodextrin) eingesetzt werden. Beide Cyclodextrine sind aus einem Ring mit je 6 Glukoseeinheiten, die wie in Amylose  $\alpha$ -1,4-glykosidisch miteinander verknüpft sind. Die unterschiedlichen Eigenschaften von  $\alpha$ -CD, RAMEA und Stärke wurden bereits in Hinblick auf die Bindung von gasförmigem, radioaktivem  $^{135}I_2$  untersucht [Szente 1999]. Es war jedoch die Verwendung von Kaliumiodid-Lösung als Adsorptionshilfsmittel möglich, da das gesammelte Iod nicht quantifiziert werden sollte. Außerdem wurden wässrige Lösungen des Cyclodextrins verwendet (Impingerprobenahme) und nicht ausschließlich Denuder.

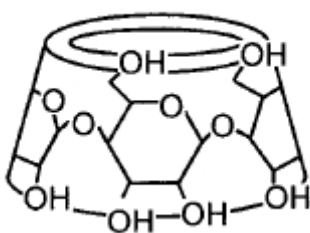


Abbildung 27: Schematische Darstellung von  $\alpha$ -Cyclodextrin [Yoshida 1999]

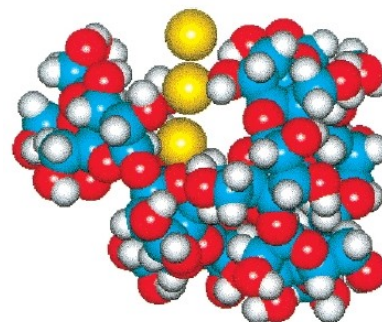


Abbildung 28: Schematische Darstellung des  $I_3^-$ - $\alpha$ -Cyclodextrin-Komplexes [Minns 2002].

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1 Messparameter der verwendeten GC/MS-Systeme

Die Messungen wurden mit zwei verschiedenen GC/MS-Systemen durchgeführt. Zusammenhängend dargestellte Ergebnisse wurden jedoch immer mit dem Gerät von Agilent durchgeführt.

Das erste GC/MS ist von der Firma Thermo-Finnigan, es handelt sich dabei um ein GC gekoppelt mit einem Ionenfallenmassenspektrometer (TraceGC-PolarisQ). Das zweite Gerät ist von Agilent. Hierbei handelt es sich um einen GC, der in Verbindung mit einem Quadrupolmassenspektrometer verwendet wird (5973N Mass selective detector). In Tabelle 2 sind die verwendeten Geräteeinstellungen aufgelistet.

Tabelle 2: GC-Geräteeinstellungen

<b>Firma</b>	Thermo-Finigan	Agilent
<b>Gerätename</b>	TraceGC-Polaris Q	5973N Mass selective detector
<b>Analysator</b>	Ionenfalle	Quadrupol
<b>Trägergas</b>	Helium	Helium
<b>Injektor</b> <b>Injektortemperatur</b> <b>Injektionsvolumen</b> <b>Injektion</b>	Split/Splitless 250°C 1µL splitless	Split/Splitless 250°C 1µL splitless
<b>Septum</b> <b>septum purge</b>	BTO, hohe Temperatur konstant	BTO, hohe Temperatur konstant
<b>Glasliner</b>	split/splitless	gooseneck
<b>Trennsäule</b> <b>Stationäre Phase</b> <b>Innendurchmesser</b> <b>Filmdicke</b> <b>Länge</b>	Restek, Rtx-5MS, großer Käfig (Ø18cm) Crossbond 5% Diphenyl, 95% Dimethylpolysiloxan ID = 250µm df = 0,25µm L = 30m	CS Chromatography FS-Supreme-5, kleiner Käfig (Ø 13cm) Crossbond 5% Diphenyl, 95% Dimethylpolysiloxan ID 250µm df = 0,25µm L = 30m
<b>Ionenquellentemperatur</b>	200°C	150°C
<b>Druckmodus</b>	Konstanter Druck: 1bar	Konstanter Fluss: 1mL/min
<b>Temperaturprogramm</b>	90°C für 3min 30°C/min auf 220°C für 3min auf 220°C	90°C für 0,5min 22°C/min auf 150°C 15°C/min auf 220°C für 1min auf 220°C Nachlauf: 1min auf 280°C

<b>Start der Messung (solvent delay)</b>	2,90 min (mit DMA)	3,80 min (ohne DMA)
<b>Transferline Temperatur</b>	300°C	300°C
<b>Tune Datei</b>	autotune	autotune
<b>Elektronenstoßenergie</b>	70eV	70eV
<b>Detektierte Ionenart</b>	positiv	positiv
<b>Scan Methode</b>	Full scan m/z 45-450	Full scan m/z 245-335 oder Full scan m/z 45-450
<b>Integrierte Massen: Analyt Interner Standard</b>	m/z: 246, 247 m/z: 329, 331	m/z 45-450 oder m/z 245-335 m/z 45-450 oder m/z 245-335

### 3.2 Messparameter des verwendeten ICP-MS-Systems

In Tabelle 3 sind die Einstellungen angegeben, die für Messungen von Iod mit ICP-MS verwendet wurden.

Tabelle 3: ICP-MS Geräteeinstellungen

<b>Messgerät</b>	Hewlett-Packard	HP 4500
<b>Plasma</b>	Plasmagas Forward Power Kühlgas (Cool Gas) Hilfsgas (Auxiliary Gas) Verneblungsgas (Nebulizer Gas)	Argon 4.6 1200W 20L/min 1,3L/min 1,02L/min
<b>Zerstäubersystem</b>	Zerstäuber Sprühkammer Peristaltische Pumpe Probeaufgabegeschwindigkeit	Babington (Quartz), gekühlt Doppelpass Quartz bei 2°C HP/Agilent 0,2 rps (rounds per second)
<b>Vorvakuum-system</b>	Sampler Skimmer Probenahmetiefe	Nickel, 1,0mm Nickel, 0,7mm 7mm
<b>Messparameter</b>	Massenbereich Mode Punkt pro Peak Detektions Mode Abschlusszeit Wiederholungen Ionenlinsen Einstellungen	<sup>127</sup> I, <sup>129</sup> I, <sup>126</sup> Te (interner Standard) Peak jumping 3 PC/Spektrum 3,73s 5 optimiert für <sup>127</sup> I in 1%iger TMAH, autotuning

### 3.3 Aufbau der Iod-Quelle

Abbildung 29 zeigt den schematischen Aufbau einer Iod-Quelle. 500mL Stickstoff werden pro Minute durch die Apparatur geleitet. Der Stickstoff passiert zunächst einen Durchflussmesser und gelangt dann in den Diffusionsraum. Es handelt sich hierbei um ein Glasgefäß, das durch temperiertes Wasser konstant auf einer Temperatur von 20°C gehalten wird. Darin befindet sich ein Gefäß mit elementarem Iod. Gasförmiges Iod kann durch eine Kapillare aus dem Gefäß heraus diffundieren. Durch Variatin der Temperatur sowie der Länge (hier 4,6cm) und Durchmesser der Kapillare (hier 0,3mm) kann die freigesetzte Menge Iod reguliert werden.

Das ausgetretene Iod wird von dem Stickstoff aus der Diffusionskammer gespült. An den dargestellten Teflonadapter kann ein Denuder angeschlossen werden. Durch unterschiedlich lange Probenahmezeiten kann die Menge an Iod, die in den Denuder gelangt, beeinflusst werden.

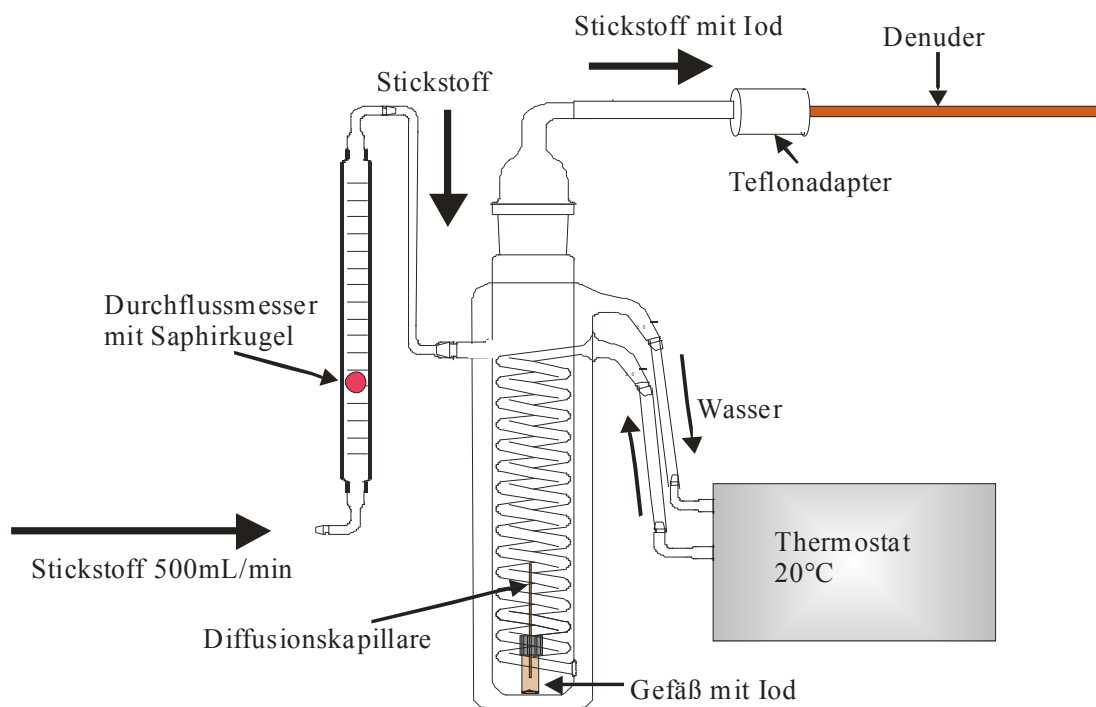


Abbildung 29: Schematischer Aufbau der Iodquelle

Die Menge an freigesetztem Iod wurde bestimmt, indem das Iodgefäß über einen langen Zeitraum (5 Monate) periodisch gewogen wurde. Die Abnahme an Iod kann auf eine Iodabgabe pro Minute zurückgerechnet werden. Diese betrug 52ng/min.

### 3.4 Beschichtung von zylindrischen Diffusionsabscheidern (Denudern)

Die in dieser Arbeit verwendeten Denuder sind 50cm lange Braunglasröhren. Der Innendurchmesser beträgt 6mm und der Außendurchmesser 9mm. Zur Reinigung werden die Denuder zunächst mit Reinstwasser gespült und anschließend für 24h in Salpetersäure

(5%ig) gestellt. Mit Reinstwasser werden sie anschließend von der Salpetersäure befreit und mit Stickstoff getrocknet. Bis zur weiteren Verwendung wurden die Öffnungen mit Eppendorfgefäßen (Polypropen 1,5mL, Roth) verschlossen.

Zum Beschichten werden 500µL Lösung bzw. Suspension mit je 2mg/mL Stärke,  $\alpha$ -Cyclodextrin oder zufällig methyliertem  $\alpha$ -Cyclodextrin (*randomly methylated  $\alpha$ -Cyclodextrin, RAMEA*) in den Denuder gegeben. Dieser wird kontinuierlich um die Längsachse rotiert und außerdem senkrecht dazu langsam nach oben und unten bewegt, damit sich die Lösung bzw. Suspension möglichst gleichmäßig in dem Glasrohr verteilt. Nach kurzer Zeit wird das Rohr über einen Teflonadapter an eine Stickstoffquelle angeschlossen. Stickstoff wird mit einem Fluss von 500mL/min durch das Rohr geleitet, dadurch kann das Lösungsmittel verdampfen. Nach etwa 2-3min ist das Lösungsmittel vollständig verdampft. Der Denuder wird um 180° gedreht und es werden weitere 500µL Suspension eingegeben und wie oben beschrieben verfahren. Insgesamt werden 2mL Suspension eingebracht, so dass sich 4mg Chemisorptionsmittel in dem Denuder befinden. Bis zur weiteren Verwendung werden die Enden mit Eppendorfgefäßen verschlossen.

### 3.5 Verwendete Lösungen:

#### 3.5.1 Iod-Standard (5µmol/L):

12,7mg elementares Iod werden in 10mL Ethanol gelöst. Wenn sich nicht alles sofort löst, wird die Lösung für kurze Zeit ins Ultraschallbad gestellt. Von der entstandenen Lösung werden 25µL mit Reinstwasser auf 25mL verdünnt. Dieser Standard wurde jeden Tag frisch angesetzt, weil der Verlust von I<sub>2</sub> durch seine hohe Flüchtigkeit 5-6% pro Woche betragen kann [Anderson 2000].

#### 3.5.1 Iodid-Standard (5µmol/L):

8,3mg Kaliumiodid werden in 10mL Reinstwasser gelöst. 25µL dieser Lösung werden mit Reinstwasser auf 25mL verdünnt. Dieser Standard wurde jeden Tag frisch angesetzt, weil sich in leicht saurer wässriger Lösung durch die Reaktion mit Luftsauerstoff Iod bilden kann. Dieses ist flüchtig und kann somit verloren gehen [Anderson 2000].

#### 3.5.2 Iodat-Standard (5µmol/L):

8,7mg Kaliumiodat werden in 10mL Reinstwasser gelöst. 25µL dieser Lösung werden mit Reinstwasser auf 25mL verdünnt. Dieser Standard wurde über einen Zeitraum von bis zu drei Monaten verwendet, ohne dass Veränderungen auftraten. Die Lagerung erfolgte im Kühlschrank bei +8°C.

#### 3.5.3 N,N-Dimethylanilin-Lösung:

20µL N,N-Dimethylanilin werden in 100mL Ethanol p.a. gelöst.

#### 3.5.4 Phosphatpuffer (pH6,4):

10g  $K_2HPO_4$  und 10g  $KH_2PO_4$  werden in 250mL Reinstwasser gelöst und anschließend mit  $H_3PO_4$  (1mol/L) auf pH 6,4 eingestellt. Der Phosphatpuffer wurde maximal für 8 Wochen verwendet. Trotz Lagerung im Kühlschrank bei +8°C fing die Lösung kurze Zeit später an zu schimmeln.

#### 3.5.5 Interner Standard (1:20):

5mg 2,4,6-Tribromanilin werden in 10mL Ethanol gelöst. Anschließend werden 5mL dieser Lösung mit Ethanol auf 100mL verdünnt.

#### 3.5.6 Natriumacetat-Lösung (20%ig):

165,8g Natriumacetat-trihydrat werden in 500mL Reinstwasser gelöst.

#### 3.5.7 Natriumhydroxid-Lösung (0,2mol/L):

800mg NaOH werden in 100mL Reinstwasser gelöst.

#### 3.5.8 Natrium-2-Iodosobenzoat-Lösung:

400mg 2-Iodosobenzoesäure werden mit 7,6mL NaOH-Lösung (0,2mol/L) und ca. 90mL Reinstwasser in einem 100mL Braunglaskolben über Nacht gerührt. Es wird auf 100mL aufgefüllt und mit einem Spritzenfilter (0,45 $\mu$ m) filtriert. Die Lösung ist ca. 2 Monate bei bis zu 25°C stabil. Die Lösung sollte nicht im Kühlschrank gelagert werden, weil das Reagenz sonst auskristallisiert. Sobald sich nadelförmige Kristalle in der Lösung befanden, wurde diese nicht mehr verwendet. Bei höheren Temperaturen kann sich das Iodosobenzoat zersetzen und es wird unter anderem Iodid gebildet, dass zur Erhöhung des Blindwertes führt.

#### 3.5.9 HCl (3,7%ig):

10g rauchende Salzsäure (37%ig) werden mit Reinstwasser auf 100g verdünnt.

#### 3.5.10 Natriumhydrogensulfit-Lösung (283,9 $\mu$ mol/L):

29,5mg  $NaS_2O_5$  werden in 100mL Reinstwasser gelöst.

#### 3.5.11 Pankreatin-Suspension:

100mg Pankreatin werden in 5mL Kaliumchlorid-Lösung (0,9%ig) suspendiert. Befinden sich größere Partikel in der Flüssigkeit wird das Gemisch für einige Minuten ins Ultraschallbad gestellt. Die Lösung sollte dann leicht milchig aussehen. Diese Lösung ist maximal eine Woche im Kühlschrank bei +8°C haltbar.

### 3.5.12 Reinigung der Pankreatin-Suspension:

Ein Dialyseschlauch wird für 1h in Reinstwasser eingeweicht. Die Pankreatin-Suspension wird anschließend hineingegeben und der Schlauch verschlossen. In einem großen Becherglas mit 0,9%iger Kaliumchloridlösung wird der gefüllte Dialyseschlauch für mindestens 2h gerührt.

### 3.5.13 EDTA-Lösung (0,5%ig):

637mg EDTA-di-Natriumsalz werden in 100mL Reinstwasser gelöst.

### 3.5.14 Suspension von Stärke

100mg Stärke werden in 50mL Ethanol suspendiert.

### 3.5.15 Suspension von $\alpha$ -Cyclodextrin

100mg  $\alpha$ -Cyclodextrin-hydrat werden in 50mL Ethanol suspendiert.

### 3.5.16 Lösung von RAMEA

100mg RAMEA werden 50mL Ethanol gelöst. Die Verwendung eines Ultraschallbades ist zur vollständigen Lösung notwendig.

### 3.5.17 Suspension von RAMEA

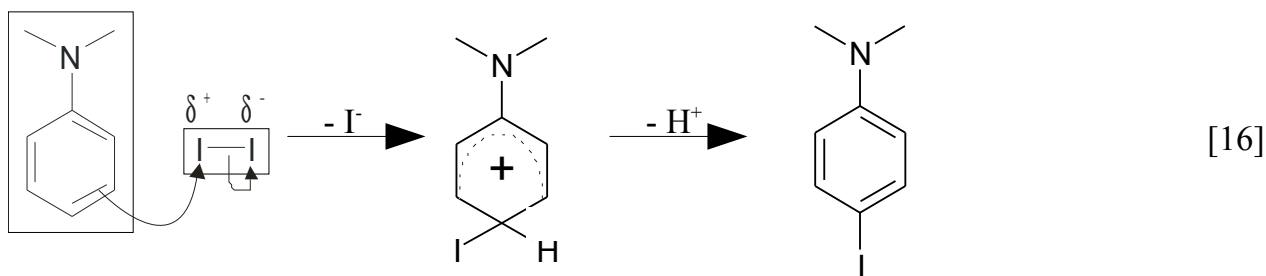
100mg RAMEA werden in 50mL Diethylether suspendiert.

### 3.5.18 Lagerung der Reaktionslösungen

Sofern nicht anders angegeben, wurden die Lösungen bei +8°C bis zur weiteren Verwendung gelagert. Sie konnten ohne Beeinträchtigung der Reaktionen verwendet werden bis sie aufgebraucht waren.

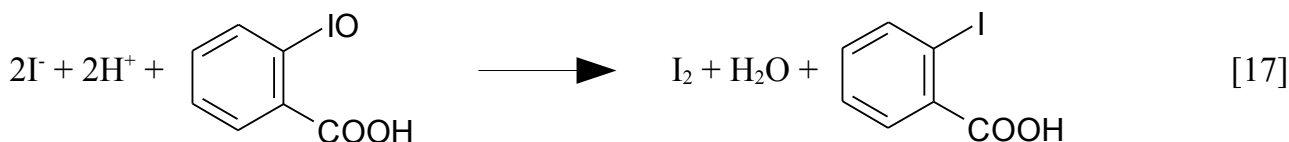
## 3.6 Derivatisierung von elementarem Iod, Iodid und Iodat mit *N,N*-Dimethylanilin

Zur Derivatisierung wurde *N,N*-Dimethylanilin verwendet. Es reagiert mit elementarem Iod durch eine elektrophile Substitution am Aromaten (siehe Reaktionsgleichung 16). Wie bereits in der Literatur beschrieben findet selektiv die Bildung des Para-Produktes statt [Adimurthy 2003, Mishra 2000]



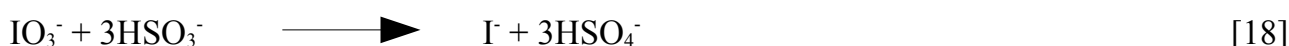
Iodid und Iodat gehen keine Reaktion mit *N,N*-Dimethylanilin ein, um sie trotzdem mit der oben geschriebenen Methode bestimmen zu können müssen vor der eigentlichen Derivatisierungsreaktion (16) Reduktions- bzw. Oxidationsschritte erfolgen.

Iodid kann durch Iodosobenzoat selektiv zu Iod oxidiert werden (siehe Reaktionsgleichung 17). Die Iodidkonzentration kann damit durch Differenzbildung der Summenkonzentration ( $c_{(Iod + Iodid)}$ ) und der Iodkonzentration erhalten werden (siehe Gleichung j).



$$c_{(Iodid)} = c_{(Iod + Iodid)} - c_{(Iod)} \quad [j]$$

Iodat reagiert nicht mit Iodosobenzoat und somit hat der Iodatgehalt keinen Einfluss auf die Derivatisierung von Iodid. Um Iodat zu derivatisieren, wird dieses zunächst durch Hydrogensulfit zu Iodid reduziert (siehe Reaktionsgleichung 18). Durch die anschließende Oxidation mit Iodosobenzoat kann die elektrophile Substitution am Aromaten erfolgen (16, 17). Der Iodatgehalt wird aus der Differenz des Gesamtgehalts an anorganischem Iod und der Summe von Iodidgehalt und Iodgehalt berechnet (siehe Gleichung k). Bei dieser Berechnung muss darauf geachtet werden, dass molaren Konzentrationen verwendet werden.



$$c_{(Iodat)} = c_{(ges\ Iod)} - c_{(Iodid)} - c_{(Iod)} \quad [k]$$

### 3.6.1 Derivatisierung von elementarem Iod zu 4-Iodo-*N,N*-Dimethylanilin

10mL Meerwasser bzw. 0-1000 $\mu$ L Iod-Standard (5 $\mu$ mol/L) werden in einen 25mL Messkolben gegeben. 1mL EDTA-Lösung (0,5%ig), 500 $\mu$ l Phosphatpuffer, 500 $\mu$ L *N,N*-Dimethylanilin-Lösung und 100 $\mu$ l interner Standard (1:20) werden addiert und anschließend für 1min geschüttelt. Es werden 2mL Natriumacetat-Lösung (20%ig) zugegeben und anschließend mit Reinstwasser auf 25mL aufgefüllt. Es wird mit 200 $\mu$ L Cyclohexan extrahiert und mit GC/MS analysiert.



### 3.6.2 Derivatisierung von Iodid zu 4-Iodo-N,N-Dimethylanilin

0-1000µl Iodid-Standard (5µmol/L) bzw. 10mL Meerwasser werden in einen 25mL Messkolben gegeben. 1mL EDTA-Lösung (0,5%ig), 500µl Phosphatpuffer, 500µL N,N-Dimethylanilin-Lösung, 500µL Iodosobenzoat-Lösung und 100µl interner Standard (1:20) werden addiert und anschließend für 1min geschüttelt. Es werden 2mL Natriumacetat-Lösung (20%ig) zugegeben und anschließend mit Reinstwasser auf 25mL aufgefüllt. Es wird mit 200µL Cyclohexan extrahiert und mit GC/MS analysiert.

### 3.6.3 Derivatisierung von Iodat zu 4-Iodo-N,N-Dimethylanilin

0-1000µl Iodat-Standard (5µmol/L) bzw. 10mL Meerwasser bzw. 1mL Lösung eines iodierten Speisesalzes (2%ig) werden in einen 25mL Messkolben gegeben. 1mL EDTA-Lösung (0,5%ig), 1mL HCl (3,7%ig) und 500µL HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Lösung werden zugegeben. Es wird mit Reinstwasser auf 15mL aufgefüllt und für 2min geschüttelt. 500µL Natriumacetat-Lösung (20%ig), 4mL Phosphatpuffer (pH 6,4), 100µL interner Standard (1:20), 500µL N,N-Dimethylanilin, 1mL 2-Iodosobenzoat-Lösung werden addiert. 1min wird kräftig geschüttelt. Es werden 2mL Natriumacetat-Lösung (20%ig) zugegeben und anschließend mit Reinstwasser auf 25mL aufgefüllt. Es wird mit 200µL Cyclohexan extrahiert und mit GC/MS analysiert.

## 3.7 Derivatisierung in Anwesenheit eines Chemisorptionsmittels

### 3.7.1 Derivatisierung von Iod in Anwesenheit von α-Cyclodextrin (α-CD)

Mit zweimal ca. 5mL Reinstwasser wird der Denuderinhalt in einen braunen 25mL Messkolben überführt. 500µL Phosphatpuffer (pH 6,4), 100µL interner Standard (1:20), 500µL N,N-Dimethylanilin-Lösung und 500µL Iodosobenzoat-Lösung werden zugegeben. Das Gemisch wird für mindestens 60min auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Es werden 2mL Natriumacetat-Lösung (20%ig) zugegeben und mit Reinstwasser auf 25mL aufgefüllt. Mit 200µL Cyclohexan wird extrahiert. Die organische Phase wird mit GC/MS analysiert.

### 3.7.2 Derivatisierung von Iod in Anwesenheit von RAMEA (randomly methylated α-Cyclodextrin)

Mit zweimal ca. 5mL Reinstwasser wird der Denuderinhalt in einen braunen 25mL Messkolben überführt. 500µL Phosphatpuffer (pH 6,4), 100µL interner Standard (1:20), 500µL N,N-Dimethylanilin-Lösung und 500µL Iodosobenzoat-Lösung werden zugegeben. Das Gemisch wird für mindestens 60min auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Es werden 2mL Natriumacetat-Lösung (20%ig) zugegeben und mit Reinstwasser auf 25mL aufgefüllt. Mit 200µL Cyclohexan wird extrahiert. Die organische Phase wird mit GC/MS analysiert

### 3.7.3 Derivatisierung von Iod in Anwesenheit von Stärke (mit Pankreatin)

Mit zweimal 5mL Reinstwasser wird der Denuderinhalt in einen 25mL Messkolben überführt. 400 $\mu$ L gereinigte Pankreatin-Lösung werden hinzugegeben. Für 1h wird die Lösung bei 38°C in den Trockenschrank gestellt. Es wird auf Raumtemperatur abgekühlt. 1mL HCl (3,7%ig) und 500 $\mu$ L HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Lösung werden zugegeben. Es wird 2min geschüttelt. Nach der Zugabe von 500 $\mu$ L Natriumacetat-Lösung (20%ig), 4mL Phosphatpuffer (pH 6,4), 100 $\mu$ L interner Standard (1:20), 500 $\mu$ L N,N-Dimethylanilin-Lösung und 1mL Iodosobenzoat-Lösung wird 1min geschüttelt. Es werden 2mL Natriumacetat-Lösung (20%ig) zugegeben und mit Reinstwasser auf 25mL aufgefüllt. Mit 200 $\mu$ L Cyclohexan wird extrahiert. Die organische Phase wird mit GC/MS analysiert.

### 3.7.4 Derivatisierung von Iod in Anwesenheit von Stärke (mit TMAH)

Der Denuderinhalt wird mit zweimal 2mL TMAH-Lösung (5%ig) in ein Temperatur beständiges Gefäß gegeben und für 3h bei 90°C in den Trockenschrank gestellt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und dann in einen 25mL Messkolben überführt. 1,76mL HCl (3,7%) und 500 $\mu$ L HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Lösung werden hinzugegeben. Er wird mit Reinstwasser auf 15mL aufgefüllt und für 2min geschüttelt. 500 $\mu$ L Natriumacetat-Lösung (20%), 1mL Phosphatpuffer (pH 6,4), 500 $\mu$ L N,N-Dimethylanilin, 100 $\mu$ L interner Standard (1:20) und 1mL Iodosobenzoat-Lösung werden zugegeben und für 1min kräftig geschüttelt. 2mL Natriumacetat-Lösung (20%) werden addiert und es wird mit Reinstwasser auf 25mL aufgefüllt. Mit 200 $\mu$ L Cyclohexan wird extrahiert und die organische Phase mit GC/MS analysiert.

## 3.8 Probenahme, Probenlagerung und Probenvorbereitung

### 3.8.1 Meerwasserproben von der Celtic Explorer und von der Messstation Mace Head

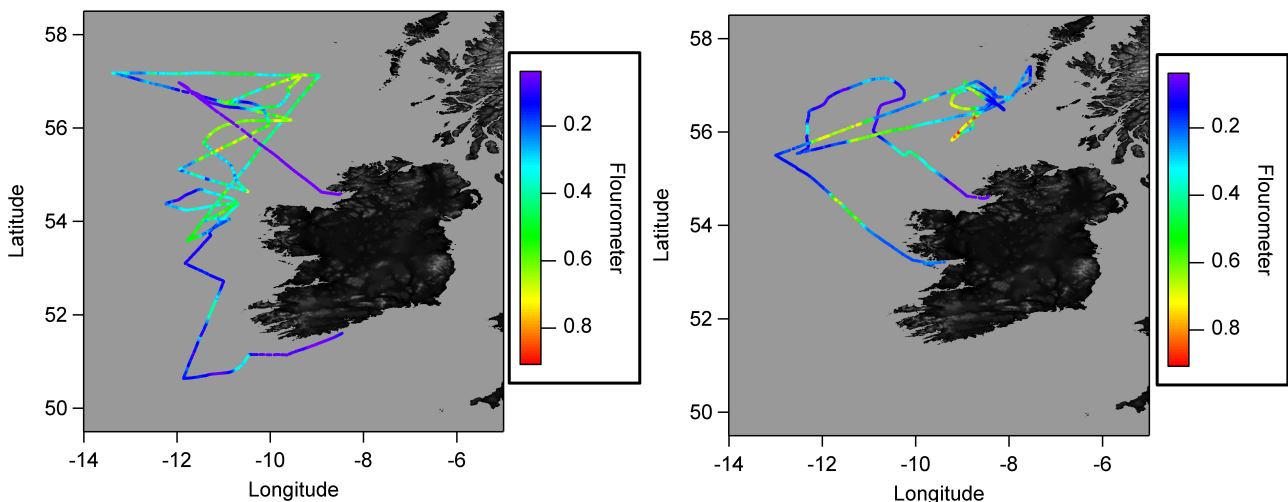
Die Meerwasserproben wurden an zwei grundsätzlich unterschiedlichen Plätzen genommen. Zum einen in der Nähe der Messstation Mace Head (Mace Head Atmospheric Research Station), an der Westküste von Irland. Dort befinden sich Tümpel, die während Ebbe wenig Wasser enthalten. Diese enthalten eine große Menge Algen. Beispiele sind in Abbildung 30 zu sehen.

Der zweite Ort, an dem Meerwasserproben genommen wurden war an Bord des irischen Forschungsschiffs Celtic Explorer. Es wurden alle Proben aus einer Tiefe von etwa 3m unter Meeresspiegel genommen, das entspricht Oberflächenwasser. Die Fluoreszenz des Meerwassers wurde während der gesamten Forschungsreise an Bord der Celtic Explorer gemessen. In Abbildung 31 sind die Fluoreszenzdaten grafisch aufgearbeitet. Es ist zu erkennen, dass nur an wenigen Punkten der Reise Werte von 0,7-0,8 erreicht wurden. Die Fluoreszenz ist ein Maß für die Konzentration an Chlorophyll im Wasser. Diese wiederum

spiegelt die Menge an Plankton im Wasser wieder. Alle Meerwasserproben wurden, bis zur Analyse tiefgekühlt und/oder im Kühlschrank bei  $+8^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Vor der Analyse wurden alle Proben mit einem  $0,45\mu\text{m}$  Spritzenfilter filtriert.



Abbildung 30: Fotos verschiedener Algenspezies in der Nähe von Mace Head Atmospheric Research Station



Hinreise: von Cork nach Killibegs

Rückreise: von Killibegs nach Galway

Abbildung 31: Grafische Darstellung der Fluoreszenz während der Forschungsreise

### 3.8.2 Regenwasser-, Süßwasserproben und eine Probe von iodiertem Speisesalz

Die drei analysierten Regenwasserproben wurden in der Nähe der Mace Head Messstation genommen. Eine Süßwasserprobe wurde dem Lake Erie in der Nähe von Longpoint (Kanada), eine dem Perfstauee bei Breidenstein im Landkreis Marburg-Biedenkopf und eine dem Rhein in der Nähe des Winterhafens in Mainz entnommen. Bei der Speisesalzprobe handelt es sich um iodiertes und fluoriertes Speisesalz der Marke Nuyance.

### 3.8.3 Denuderprobennahme an Bord der Celtic Explorer

Die Probennahme der mit Stärke bzw.  $\alpha$ -CD beschichteten Denuder erfolgte an Bord der Celtic Explorer auf dem Deck über der Brücke. Es wurde dieser Ort ausgewählt, um

Beeinflussungen der Probennahme durch Küchenausdünstungen und Abgasen der Dieselmotoren möglichst auszuschließen. Es wurden gleichzeitig je ein mit Stärke beschichteter Denuder und ein mit  $\alpha$ -CD beschichteter Denuder an die Pumpe angeschlossen. Alle verwendeten Denuder wurden direkt nach ihrer Verwendung bei  $-20^{\circ}\text{C}$  tiefgefroren. Nach dem Transport nach Mainz wurden sie im Kühlschrank bei weniger als  $+8^{\circ}\text{C}$  gelagert und bis zur Analyse dort aufbewahrt.



Abbildung 32a: Ort der Denuderprobennahme



Abbildung 32b: Aufbau der Probennahme

#### 3.8.4. Denuderprobennahme in Mace Head

Die Probennahme von Denuder erfolgte in Mace Head auf einem Probennahmemast, in ca. 2,5m Höhe (siehe Abbildung 33). Alle verwendeten Denuder waren mit  $\alpha$ -CD beschichtet. Nach der Probennahme wurden die Denuder bis zur Analyse bei weniger als  $+8^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt.



Abbildung 33: Probennahme Aufbau in Mace Head Atmospheric Research Station

### 3.9 Iodanalyse mit ICP-MS

Der Denuderinhalt wird mit zweimal 2mL TMAH (5%ig) extrahiert. Es werden 2mL in den Denuder gegeben und dieser wieder verschlossen. Durch Rotation, sowie Auf- und Abbewegung des Denuders wird die gesamte Stärke mit dem Iod von der Glaswand gelöst. Zur effektiven Extraktion wird die Lösung für 5min in dem Denuder belassen. Diese Prozedur wird ein zweites Mal wiederholt. Zur vollständigen Überführung der Iod-Stärke wird anschließend zweimal mit je 2mL Wasser nachgespült. Um die Stärke zu zerstören wurde diese Lösung für 3h bei 90°C in den Trockenschrank gestellt. 400µL der erhaltenen Lösung und 20µL Tellurstandard (200ppb) werden in ein 1,5mL Kunststoffgefäß gegeben. Mit Reinstwasser wird auf 1mL aufgefüllt. Diese Lösung wird mit Hilfe des in Kapitel 3.2 beschriebenen ICP-MS-Systems analysiert.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Auswahl des internen Standards

Als interner Standard wurde 2,4,6-Tribromanilin verwendet. Die Überprüfung von Alternativen wie 4-Bromo-*N,N*-dimethylanilin und 2,4-Dibromanilin erfolgte, indem sie in verschiedenen Konzentrationen in eine wässrige Lösung gegeben wurden, der 2mL Natriumacetatlösung (20%ig) zugesetzt waren. Durch Extraktion mit Cyclohexan wurden die Verbindungen in die organische Phase überführt und anschließend mit GC/MS bestimmt.

Bei der Auftragung der zugesetzten Menge an potenziellem internen Standard gegen die erhaltene Peakfläche wurde in allen Fällen ein lineares Verhalten beobachtet werden. Die Korrelation war für alle drei verwendeten Aniline mit 0,989-0,996 gleich groß. Die Verwendung von 2,4-Dibromanilin als internem Standard wurde jedoch sofort ausgeschlossen, da sich die Retentionszeit nur um 0,01min von der des Analyten 4-Iodo-*N,N*-dimethylanilin unterschied.

Versuche mit künstlichen Meerwasserproben ergaben, dass eine geringe Menge von 4-Bromo-*N,N*-dimethylanilin bei der Oxidation von Bromid mit Iodosobenzoat und anschließender Reaktion mit *N,N*-Dimethylanilin gebildet werden kann. Aus diesem Grund wurde von der Verwendung von 4-Bromo-*N,N*-dimethylanilin als internem Standard Abstand genommen.

Die Menge des internen Standards 2,4,6-Tribromanilin wurde der erwarteten Menge an Analyt angepasst. Im Idealfall sollte die Peakfläche des internen Standard im selben Größenbereich liegen, wie die es Analyts. Durch die Einführung einer 1:20 Verdünnung der Lösung des internen Standards gegenüber der Literatur [Mishra 2000] machte die Verwendung eines größeren Volumens ermöglicht. Pipettierfehler konnten so minimiert werden.

### 4.2 Charakterisierung der Derivatisierung von elementarem Iod zu 4-Iodo-*N,N*-Dimethylanilin

Die Durchführung der verwendeten Methode zur Derivatisierung von elementarem Iod ist bereits in Kapitel 3.6.1 beschrieben. Alle derivatisierten Proben werden dreimal gemessen. Aus dem Quotienten der Peakfläche des internen Standards und der Peakfläche des Analyten wird die relative Peakfläche berechnet. Der Mittelwert aus den drei erhaltenen Werten wird gegen die Menge des eingesetzten Iods (in nmol) aufgetragen. Durch lineare Regression erhält man eine Gerade. In den Abbildungen 34 und 35 sind die Kalibriergeraden dargestellt, die sich daraus ergeben.

Wird das Agilent GC/MS mit Quadrupol-Massenfilter verwendet, dann erhält man für die Kalibriergerade folgende Gleichung:  $y=0,0202x-0,0137$ . Der Korrelationskoeffizient R hat mit 0,995 einen Wert, der sehr nah an dem Optimum 1 liegt. Die Genauigkeit kann man noch erhöhen, indem die Standardmenge, wie auch der interne Standard eingewogen



werden, anstatt sie zu pipettieren. R kann dann Werte von 0,999 und mehr erreichen.

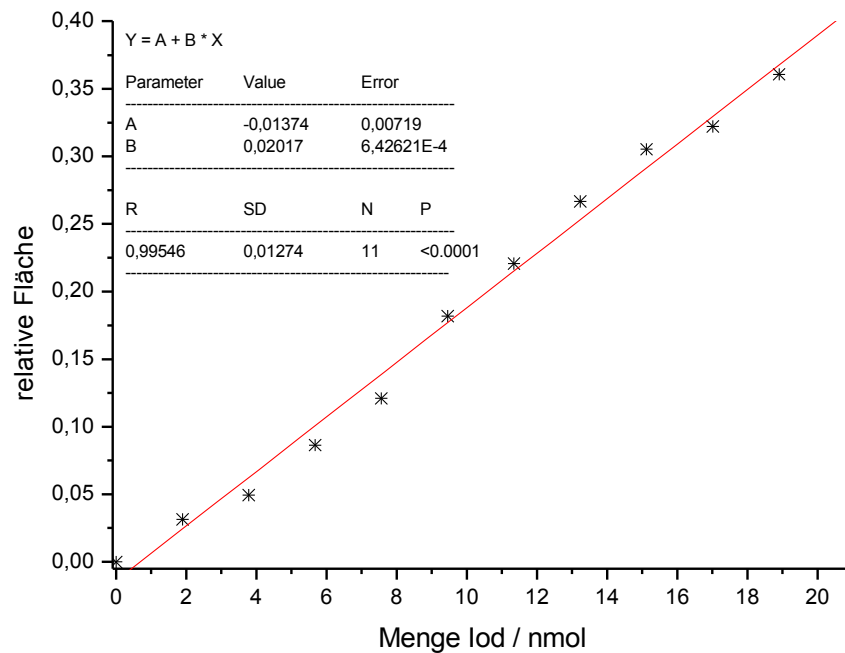


Abbildung 34: Darstellung der Kalibriergeraden von Iod (Quadrupol-MS)

Die Nachweisgrenze (NWG) dieser Methode liegt bei 0,57nmol, wenn sie bestimmt wird, indem dreimal die Standardabweichung des Blindwertes als Nachweisgrenze angenommen wird [Specker 1968]. Das entspricht 145,1ng in der derivatisierten Probe und einer Konzentration von 14,5µg/L, wenn 10mL Lösung derivatisiert werden.

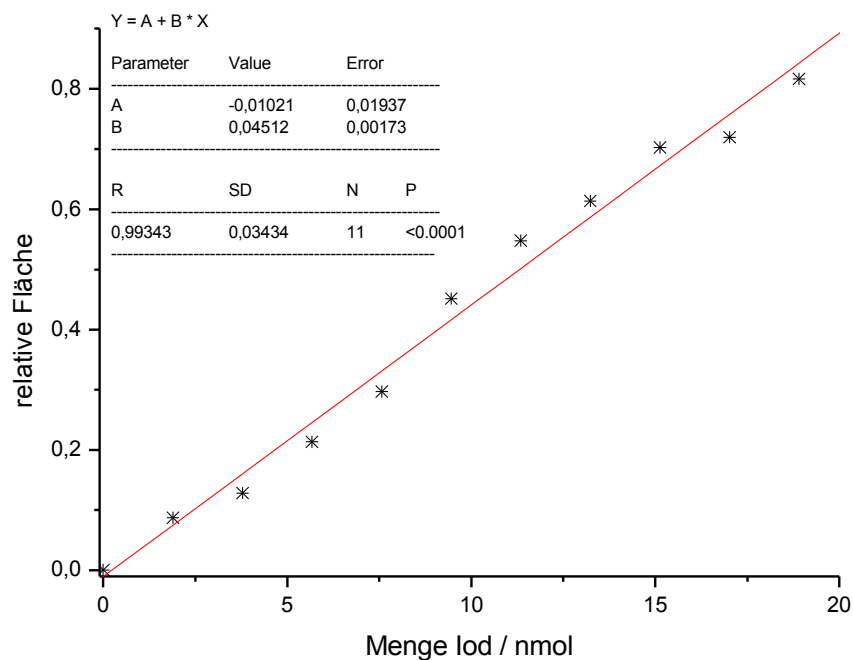


Abbildung 35: Darstellung der Kalibriergeraden von Iod (Ionenfallen-MS)

Die Verwendung einer Ionenfalle im Vergleich zu einem Quadrupol hat einen Einfluss auf die Kalibriergerade. Die folgenden Daten sind bei der Verwendung des GC/MS von Thermo-Finnigan entstanden (Abbildung 35). Es wurden dieselben Proben wie oben ebenfalls dreimal gemessen. Der Korrelationskoeffizient R ist mit 0,993 etwas schlechter, als bei dem Agilent-System. Aus diesem Grund wurden alle Realproben mit der Agilent-Quadrupol-Massenspektrometer gemessen.

### 4.3 Charakterisierung der Methode zur Derivatisierung von Iodid zu 4-Iodo-*N,N*-Dimethylanilin

Die Durchführung der Derivatisierungsmethode ist in Abschnitt 3.6.2 dieser Arbeit beschrieben. Zur Bestimmung von Iodid wurde ausschließlich das Agilent GC/MS mit Quadrupol-Massenfilter verwendet. Es wurde die Kalibration mit wässrigen Iodidstandards und mit Iodid in 3%iger Natriumchlorid-Lösung durchgeführt, um Matrixeffekte zu überprüfen. Es konnten keine Unterschiede festgestellt werden, deshalb wurde anschließend mit wässrigen Iodidstandards gearbeitet.

Alle derivatisierten Proben wurden dreimal gemessen. Aus den Peakflächen von internem Standard und Analyt wurde eine relative Peakfläche berechnet. Der Mittelwert aus den drei erhaltenen Werte wurde gegen die eingesetzte Menge Iodid aufgetragen, wie in Abbildung 36 dargestellt. Die Ausgleichsgerade durch diese Messpunkte hat folgende Gleichung:  $y=0,0689x+0,0036$ . Der Korrelationskoeffizient R hat einen Wert von 0,999. Es wurden der interne Standard, wie auch die Menge des Iodid-Standards eingewogen, so dass ein sehr guter R-Wert erreicht werden konnte.

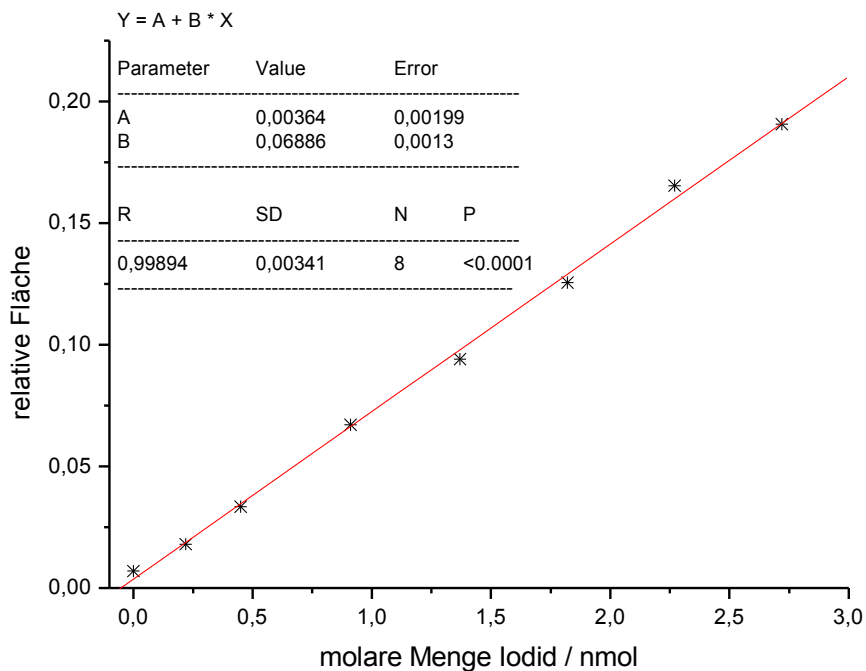


Abbildung 36: Darstellung der Kalibriergeraden von Iodid



Die absolute NWG der Bestimmung von Iodid mit GC/MS liegt bei 0,014nmol. Das entspricht einer Menge von 2,37ng Iodid in der gesamten derivatisierten Probe und damit 237ng/L, wenn 10mL Meerwasser derivatisiert werden. In verschiedenen Publikationen wurden auch Nachweisgrenzen für Iodid angegeben. Mit 8ng liegt die analoge Methode von Mishra et al. [Mishra 2000] am nächsten an der hier vorgestellten. Andere Derivatisierungsmethoden mit anschließender GC-Analyse können diese Nachweisgrenzen nicht erreichen. Wird zu Iodoaceton derivatisiert, beträgt die absolute Nachweisgrenze 114ng [Maros 1989]. Derivatisiert man das Iod zu 4-Iodo-2,6-dimethylphenol beträgt die absolute Nachweisgrenze 500ng [Shin 1996]. Wird das Iod als 2-Iodoethanol bestimmt, dann hat die absolute Nachweisgrenze einen Wert von 8µg [Buchberger 1989]. Andere in der Literatur beschriebenen Methoden, die auf einer Analyse mit Ionenchromatographie basieren, haben deutlich höhere Nachweisgrenzen [Argua 1983, Buchberger 1988, Chandramouleeswaran 1998, Tucker 1998]. Diese erreichen Werte zwischen 1µg und 100mg, je nach Methode.

Der lineare Bereich der Derivatisierungsmethode mit *N,N*-Dimethylanilin reicht von 0,014nmol bis über 55nmol hinaus. Es können also Proben von einem Gehalt zwischen 237ng/L bis 700µg/L Iodid mit dieser Methode analysiert werden.

#### 4.4 Charakterisierung der Methode zur Derivatisierung von Iodat zu 4-Iodo-*N,N*-Dimethylanilin

Die Durchführung der Derivatisierungsmethode ist in Abschnitt 3.7.3 dieser Arbeit beschrieben. Zur Bestimmung von Iodat wurde das Quadrupol-Massenspektrometer verwendet.

Die Kalibriergeraden die sich für die Iodatbestimmung ergibt hat folgende Geradengleichung:  $y=0,017x+0,0353$ . Der Korrelationskoeffizient *R* ist mit 0,994 sehr gut. Auch hier wurden die einzelnen Standardproben dreimal gemessen und der Mittelwert der relativen Fläche gegen die molare Menge des Iods aufgetragen (siehe Abbildung 37). Die Standard- und interne Standard-Lösung wurden bei diesen Versuchen nicht eingewogen, sondern pipettiert. Wiederum kann man erwarten, dass auch hier durch Einwiegen bessere Werte erreicht werden können. Auffällig ist bei dieser Auftragung ist, dass die Kalibriergerade für größeren Mengen Iodat nicht gilt.

Die absolute NWG zur Bestimmung von Iodat liegt bei 0,115nmol, das entspricht 20ng Iodat in der analysierten Probe. Werden 10ml derivatisiert, dann entspricht es einer Konzentration von 200ng/L. Die Kalibriergerade ist jedoch nur in einem Bereich bis 10nmol linear, das entspricht einer Konzentration in Meerwasser von 174µg/L. Für die Analyse von Meerwasser vom offenen Ozean reicht dieser Bereich vollkommen aus. Für Wasserproben mit höheren Konzentrationen an anorganischem Iod kann diese Kalibriergerade nicht verwendet werden. Interessant ist, dass für höhere Konzentrationen die Kalibrationsfunktion wieder linear wird, wie in Abbildung 38 dargestellt. Der Grund für diese zweiteilige Kalibrierfunktion konnte nicht geklärt werden.

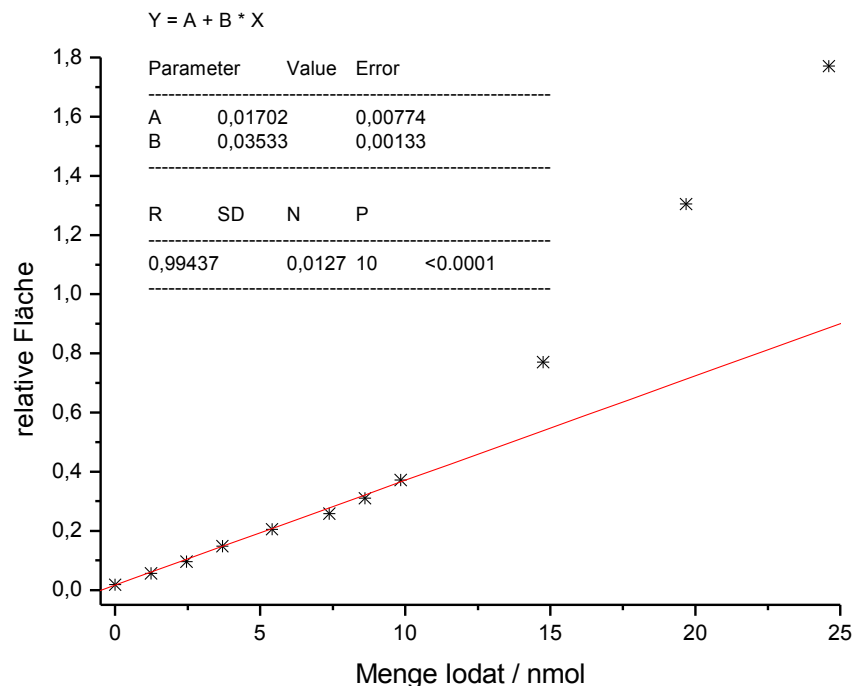


Abbildung 37: Darstellung der Iodat Kalibriergerade.

In der Literatur wurde beschrieben, dass Iodat mit Ascorbinsäure zu Iodid reduziert werden kann [Mishra 2000]. Nach der Zugabe von Ascorbinsäure war jedoch im Rahmen dieser Arbeit keine Derivatisierung mehr möglich. Enthielt die Probenlösung nur Iodid und kein Iodat, dann konnte auch dieses nach der Zugabe von Ascorbinsäure nicht mehr derivatisiert werden. In der Literatur wird oft beschrieben, dass eine Reaktion zwischen Ascorbinsäure und elementarem Iod (nicht Iodat!) stattfindet. In den meisten Fällen wird Iod im Überschuss verwendet, um z.B. die Ascorbinsäure coulometrisch über das entstehende Iodid zu bestimmen [Kortüm 1972, Blume 2002, Scharla 2000]. Die Anwendung dieser Reaktion zur Reduktion von Iodat wird in der Literatur jedoch ausschließlich von der selben Gruppe Mishra et al. [Mishra 2000] publiziert. Andere Gruppen verwenden entweder elektrochemische Methoden zur Reduktion oder wie auch in dieser Arbeit beschrieben Hydrogensulfit [Schwehr 2003].

Zur in-situ Herstellung von Hydrogensulfit wurden verschiedene Wege getestet. Zunächst wurden verschiedene Sulfit-Lösungen verwendet, die mit Mineralsäuren angesäuert waren. Die Effizienz der Reduktion war jedoch sehr niedrig und somit nicht geeignet. Außerdem konnten relativ große Iodidverunreinigungen in den Sulfiten verschiedener Hersteller gefunden werden, so dass der Blindwert um ein vielfaches anstieg. Die Verwendung von wässriger  $\text{SO}_2$ -Lösung wurde ebenfalls überprüft. Die Empfindlichkeit der Derivatisierungsmethode war nach der Reduktion mit  $\text{SO}_2$ -Lösung allerdings sehr schlecht. Als nächstes wurde die Herstellung von  $\text{HSO}_3^-$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_3$  aus Bisulfit getestet (siehe Reaktionsgleichung 19). Die Ansäuerung der Lösung erfolgte durch verschiedene Mineralsäuren, aber auch Ameisen- und Essigsäure wurden testweise verwendet. Die beste Empfindlichkeit konnte durch die Verwendung von 3,7%iger Salzsäure erreicht werden. Ein Problem, das sich bei hohen Konzentrationen von HCl ergab, war die Zersetzung des internen Standards. Bei pH-Werten die kleiner als 5 waren, trat dieser Effekt am stärksten

auf. Daher wurde die Menge des verwendeten Phosphatpuffers erhöht, um das Problem zu umgehen. Überschreitet jedoch die Salzfracht der Lösung einen bestimmten Wert, dann wird die Extraktion des internen Standards erschwert. Als Kompromiss wurde 1 mL HCl (3,7%ig) zum Ansäuern der Bisulfit-Lösung verwendet. Nach der Reduktion wird die Säure mit Acetatlösung neutralisiert und der pH-Wert durch die Verwendung von Phosphatpuffer auf pH 6,4 eingestellt. Wird Natriumhydroxid-Lösung zum Neutralisieren verwendet, dann erhält man hohe Blindwerte da auch in dieser Chemikalie recht große Iodid-Verunreinigungen zu finden sind. Die genauen Angaben zur Reaktionsdurchführung sind unter Abschnitt 3.6.3 beschrieben.

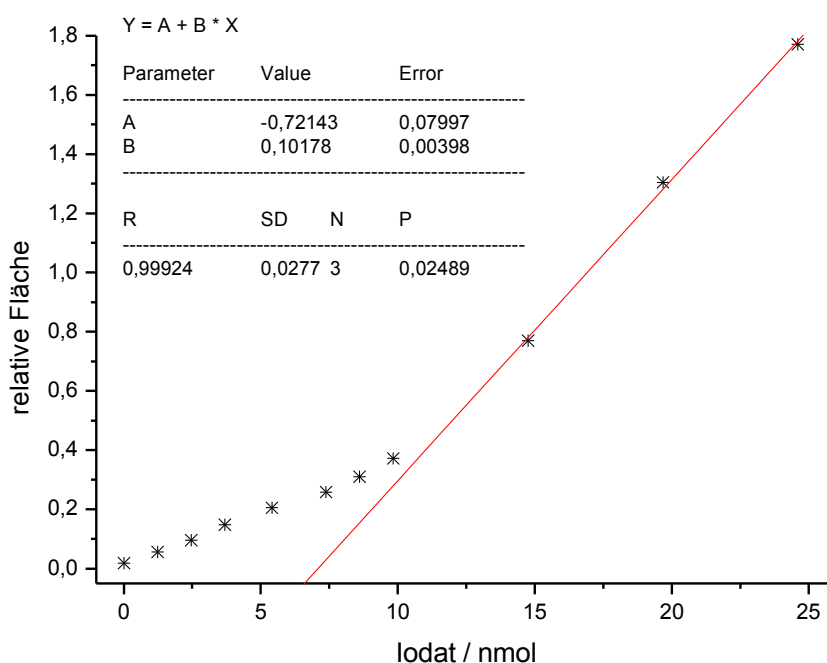
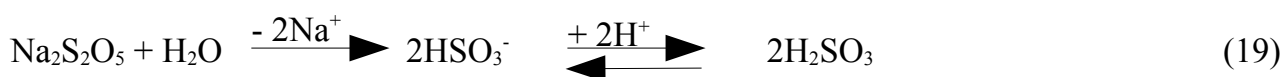


Abbildung 38: Lineare Kalibrierfunktion für hohe Iodat-Konzentrationen



#### 4.5 Vergleich von Iod, Iodid und Iodat

Trägt man die Kalibriergeraden von Iod, Iodid und Iodat in das selbe Koordinatensystem, dann erkennt man, dass die Steigung der Iod-Kalibriergeraden etwa halb so groß ist, wie die von Iodid. Der Grund hierfür ist, dass bei Iod nur ein Iodatom derivatisiert werden kann und das zweite Iodatom als Iodid in der Lösung verbleibt (siehe Kapitel 3.6 Reaktionsgleichung 16). Bei Iodid werden jedoch alle Iodatome erfasst, weil das entstandene Iodid durch das vorhandene Iodosobenzoat zu Iod oxidiert werden kann und somit vollständig umgesetzt wird. Die Steigung der Iodat-Kalibrationsgeraden ist deutlich größer, als die von Iod und Iodid. Im Idealfall sollte sie mit der Kalibriergeraden von Iodid übereinstimmen, da ein mol Iodat zu einem mol Iodid reduziert wird. Für diese Abweichung konnte keine plausible Erklärung gefunden werden.

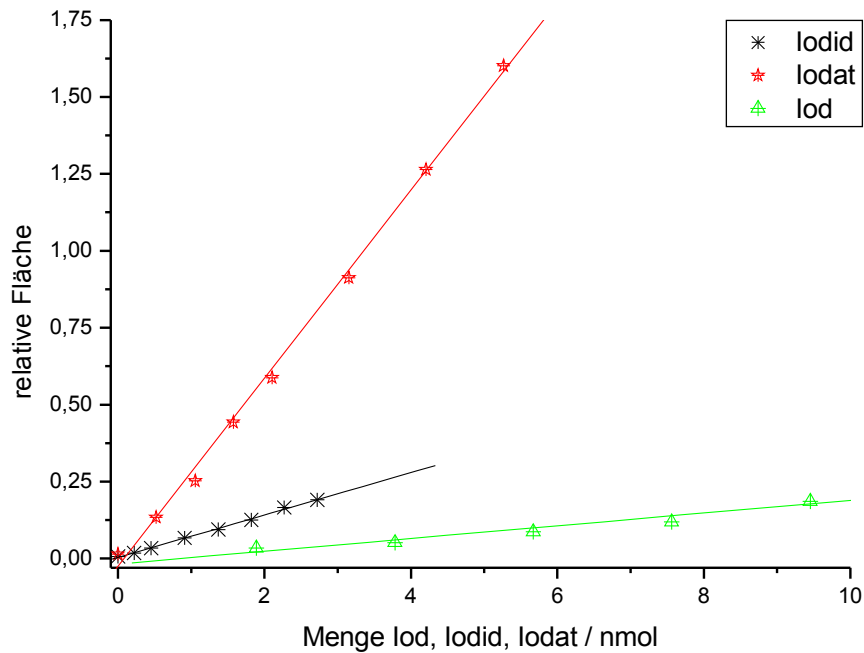


Abbildung 39: Vergleich der Kalibriergerade von Iod, Iodid und Iodat

#### 4.6 Derivatisierung von Iodid in Anwesenheit von Iodat

Zur Überprüfung der Methode zur Bestimmung von Iodid, wurde ein Gemisch aus Iodid und Iodat nach der Vorschrift zur Derivatisierung von Iodid derivatisiert.

In Abbildung 40 sind die dabei entstandenen Resultate aufgetragen. Die roten Markierungen zeigen die Ergebnisse, wenn eine reine Iodid-Lösung derivatisiert wird. Die schwarzen Markierungen zeigen die Punkte, die nach der Derivatisierung entstehen, wenn Iodid in der Anwesenheit von Iodat derivatisiert wird. Es ist erkennbar, dass die Steigung der Geraden unabhängig davon ist, ob Iodat in der Lösung anwesend ist oder nicht. Es kann also ausgeschlossen werden, dass Iodat ebenfalls derivatisiert wird. Dieses Experiment wurde bei unterschiedlichsten Iodatkonzentrationen durchgeführt, das Ergebnis war jedoch immer das Gleiche. Die Derivatisierung von Iodid ist also unabhängig von der Iodat-Konzentration.

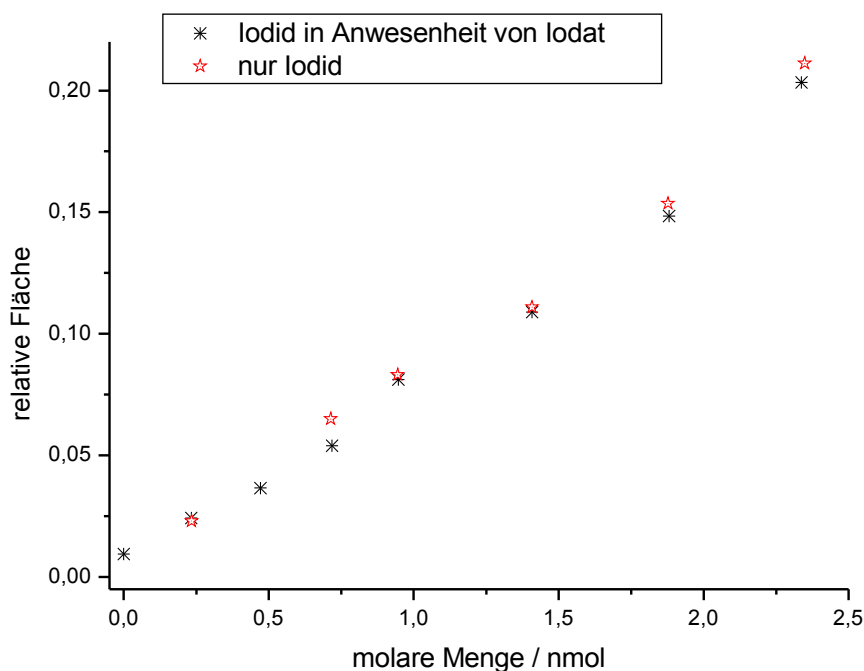


Abbildung 40: Darstellung der Messwerte bei der Bestimmung von Iodid in Anwesenheit von Iodat

#### 4.7 Derivatisierung von Iodat in Anwesenheit von Iodid

Zur Überprüfung der Methode zur Bestimmung des Gehaltes des gesamten anorganischen Iods, wurde ein Gemisch aus Iodid und Iodat nach der Vorschrift zur Derivatisierung von Iodat derivatisiert (siehe Kapitel 3.6.3).

In Abbildung 41 sind die dabei entstanden Messwerte aufgetragen. Die roten Markierungen zeigen die Ergebnisse der Derivatisierung einer reinen Iodat-Lösung. Die schwarzen Markierungen zeigen die Messwerte, die sich ergeben, wenn Iodat in der Anwesenheit von Iodid derivatisiert wird. Wird die molare Menge des Iodats bzw. der Summe von Iodid und Iodat gegen die erhaltene relative Fläche aufgetragen, dann stellt man fest, dass die Steigung die gleiche ist. Die schwarzen Markierungen entsprechen der Summe aus Iodid und Iodat in der entsprechenden Lösung. Die Steigung der Geraden ist wie erwartet unabhängig davon, ob es sich um eine reine Iodat-Lösung oder eine Iodid-Iodat-Lösung handelt.

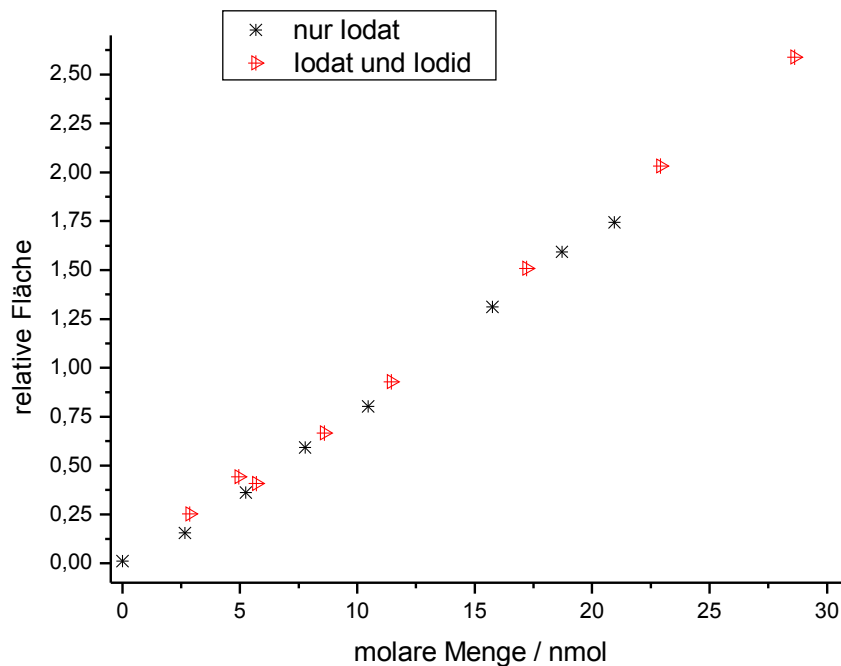


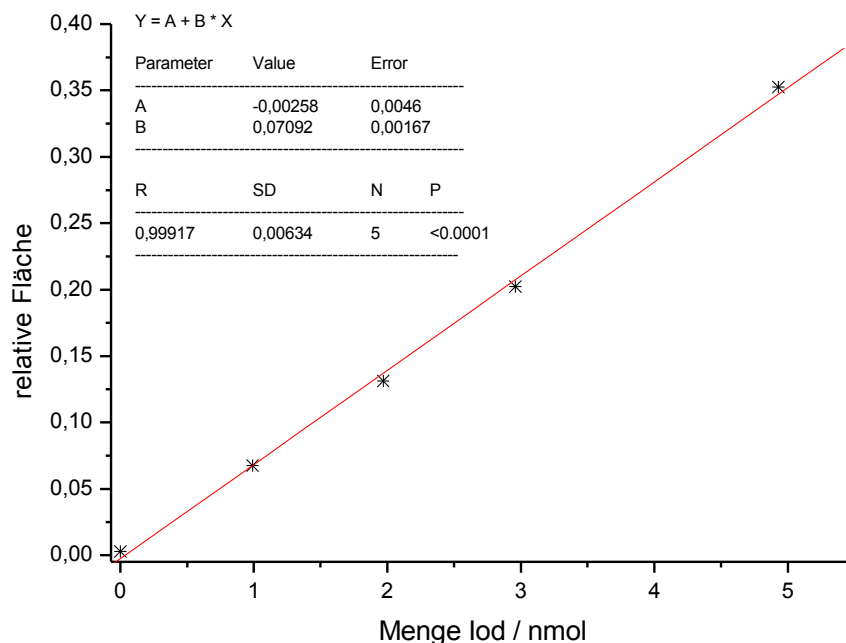
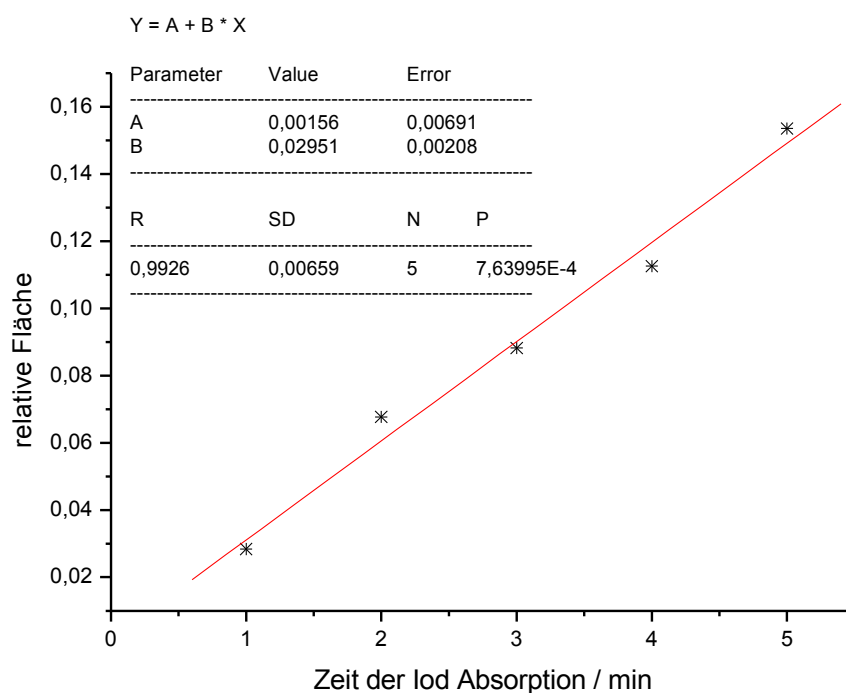
Abbildung 41: Darstellung der Messwerte von der Derivatisierung von Iodat in Anwesenheit von Iodid.

#### 4.8 Charakterisierung von $\alpha$ -Cyclodextrin ( $\alpha$ -CD) beschichteten Denudern

Im ersten Schritt sollte geklärt werden, ob es möglich ist, elementares Iod in Anwesenheit von  $\alpha$ -Cyclodextrin zu derivatisieren. Hierzu wurden zunächst 2mL einer  $\alpha$ -CD Suspension mit verschiedenen Mengen Iod-Standard in einem Braunglaskolben gemischt. Anschließend wurde wie in Kapitel 3.7.1 beschrieben derivatisiert. Folgende Kalibriergerade wird erhalten:  $y=0,07092x-0,00258$  (siehe Abbildung 42). Die absolute Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei 0,9nmol bzw. 22,8ng elementarem Iod.

Eine Iodquelle, wie unter Abschnitt 3.3 beschrieben setzt pro Minute 52ng elementares Iod frei. Werden Denuder für unterschiedliche Zeiten mit der Iodquelle verbunden, dann erhält man bei der Auftragung der relativen Fläche gegen die absorbierte Menge Iod Messwerte, die auf einer Geraden liegen (siehe Abbildung 43 ). Der Korrelationskoeffizient der Ausgleichsgeraden R ist mit 0,993 sehr gut, wenn man bedenkt, dass einige Aufarbeitungsschritte der eigentlichen Derivatisierungsreaktion vorgeschaltet wurden.

Die Effizienz eines Denuders ist ein Maß für die Menge an Iod, die durch die Beschichtung absorbiert wird. Die relative Fläche, die bei der Verwendung von Denudern erhalten wird, die für 1min mit der Iodquelle verbunden waren, sollte bei einer Effizienz von 100% genauso groß sein, wie die relative Fläche die erhalten wird, wenn man eine Lösung die 52ng Iod enthält auf die selbe Art analysiert. Durch den Vergleich stellt man fest, dass die relative Fläche des derivatisierten Denuderinhalts nur 91,5% von der relative Fläche der derivatisierten Lösung ist. Daraus ergibt sich, dass nur 91,5% des Iods in dem Denuder absorbiert werden und somit beträgt die Effizienz des mit  $\alpha$ -CD beschichteten Denuders 91,5%.

Abbildung 42: Kalibriergerade von Iod in Anwesenheit von  $\alpha$ -CDAbbildung 43 : Kalibriergerade von Iod nach Absorption in einen mit  $\alpha$ -CD beschichteten Denuder

In sogenannten Durchbruchs-Experimenten werden zwei mit  $\alpha$ -CD beschichtete Denuder mit einander verbunden. Gleichzeitig werden beide dem iodhaltigen Luftstrom aus der Iodquelle ausgesetzt. Beide Denuder werden unabhängig von einander derivatisiert und analysiert. Hierdurch soll festgestellt werden, ob das gesamte Iod in dem ersten Denuder absorbiert wird oder ob ein Teil den Denuder passieren kann. Weil die Effizienz des Denuders nicht 100% beträgt, sondern weniger sollte auch in dem zweiten Denuder Iod detektiert werden. In Abbildung 44 sind die Messwerte dargestellt, die bei der Auftragung

der relativen Fläche gegen die Zeit der Iod Absorption erhalten werden. Anhand dieser Abbildung kann man erkennen, dass der erste mit  $\alpha$ -CD beschichtete Denuder nicht das gesamte Iod absorbieren kann, denn auch in dem zweiten Denuder kann Iod nachgewiesen werden.

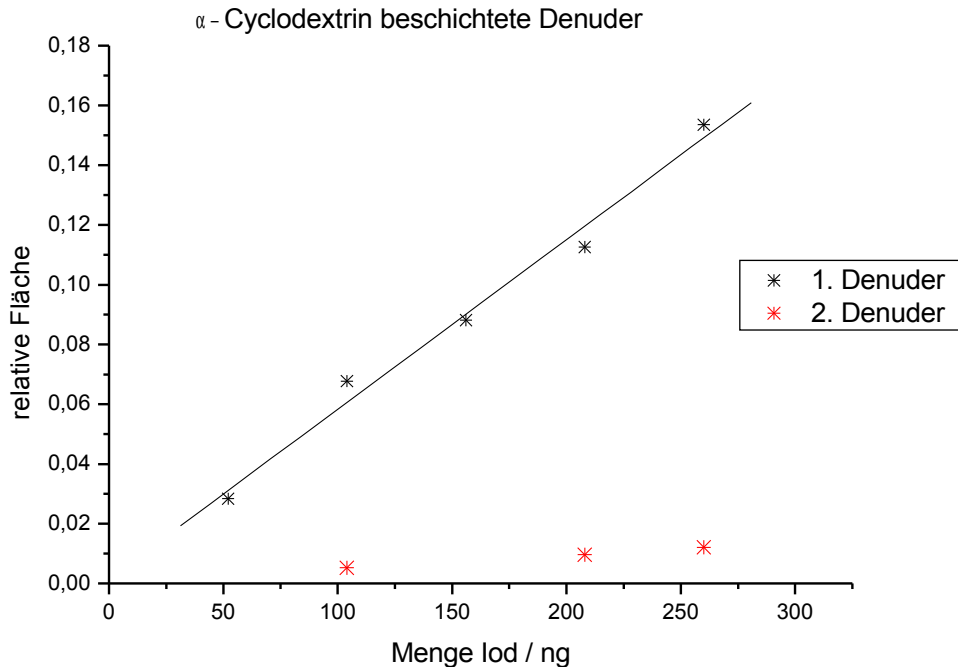


Abbildung 44: Darstellung der Ergebnisse der Kalibration mit der Iodquelle und den Breakthrough-Experimenten bei der Verwendung von Denudern, die mit  $\alpha$ -CD beschichtet sind.

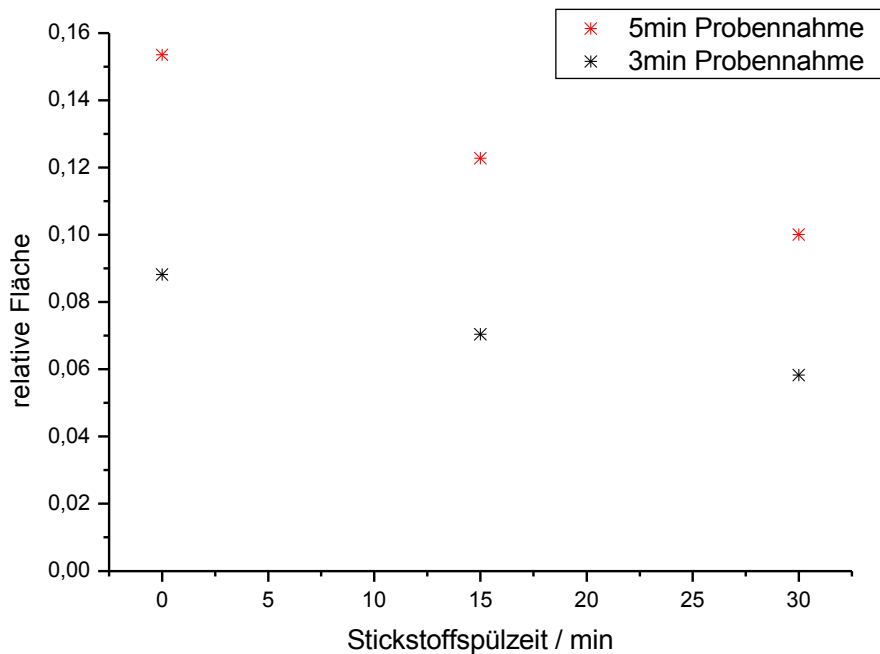


Abbildung 45: Abnahme der Peakfläche durch das Spülen mit Stickstoff

Um zu testen, ob das absorbierte Iod permanent in den  $\alpha$ -CD beschichteten Denudern bleibt, wurden folgende Experimente durchgeführt. Es wurden je drei Denuder für 5min mit der Iodquelle verbunden und drei weitere für je 3min. Anschließend wurde je ein Denuder,



der 5min bzw. 3min Iod absorbiert hat, direkt derivatisiert und analysiert, während je 2 für 15min bzw. 30min mit Stickstoff gespült wurden. Nimmt der Gehalt an Iod in den mit Stickstoff gespülten Denudern ab, dann wird bereits absorbiertes Iod ausgespült. In Abbildung 45 sind die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt.

Die Peakfläche nimmt durch das Spülen mit Stickstoff jeweils um 33% ab, d.h., dass 1/3 des Iods durch das Spülen mit Stickstoff den Denuder verlässt und somit nicht mehr derivatisiert werden kann. Es kann aber auch nach 30min noch eine Unterscheidung zwischen der 3min und 5min Probennahme getroffen werden.  $\alpha$ -CD ist somit für Langzeitprobennahmen nicht geeignet. Für Probennahmezeiten bis ca. 30min kann es jedoch eingesetzt werden. Je kürzer jedoch die Probennahme ist, desto größer ist die Empfindlichkeit der Methode.

#### 4.9 Charakterisierung von RAMEA (zufällig methyliertem alpha-CD) beschichteten Denudern

Zunächst wurde nicht der Inhalt von Denudern analysiert, sondern 2mL der RAMEA-Lösung in Ethanol bzw. RAMEA Suspension in Diethylether (2mg/mL) wurden zusammen mit verschiedenen Mengen Iod-Standard in einen Braunglaskolben gegeben und anschließend wie in Kapitel 3.7.2 beschrieben, derivatisiert und analysiert. Wird die relative Fläche gegen die zugegebene Menge Iod aufgetragen und durch diese Punkte eine Ausgleichsgerade gelegt, dann erhält man folgende Geradengleichung:  $y=0,03667x-0,00903$ . Der Korrelationskoeffizient R hat einen Wert von 0,994 und ist damit sehr gut.

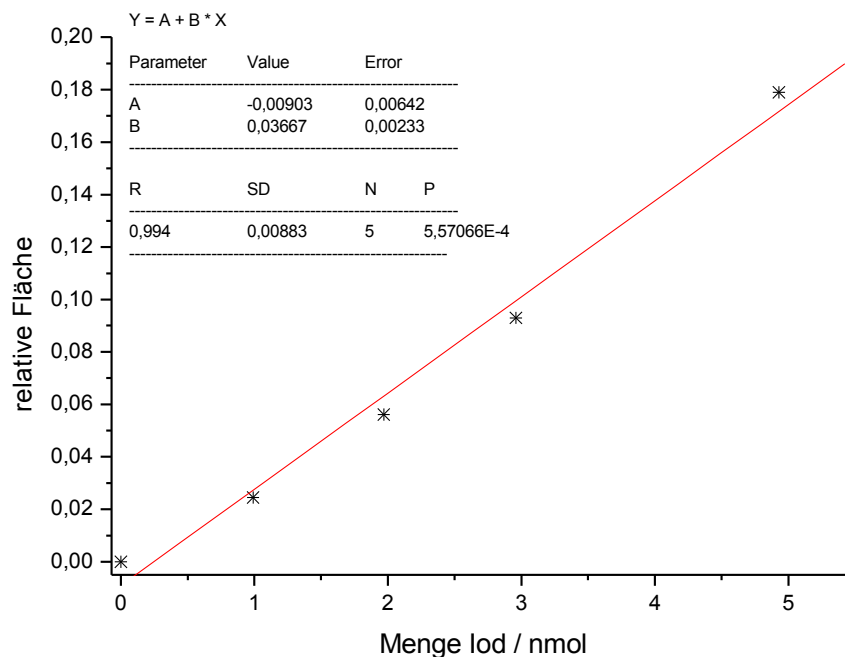


Abbildung 46: Kalibrationsgerade von Iod in Anwesenheit von RAMEA

Die Absorptionseffizienz der mit RAMEA beschichteten Denuder wurde bestimmt, indem sie für unterschiedlich lange Zeit mit der Iodquelle verbunden wurden. Der Denuderinhalt

wurde derivatisiert und anschließend analysiert. Wird die erhaltene relative Fläche gegen die Menge an freigesetztem Iod (52ng/min) aufgetragen, dann ist ein linearer Zusammenhang zwischen Iodmenge und relativer Peakfläche erkennbar. Die Ausgleichsgerade durch die Messwerte entspricht der Kalibriergeraden (siehe Abbildung 47). In den hier beschriebenen Versuchen wurden Denuder auf zwei verschiedene Arten mit RAMEA beschichtet. Zum einen wurde RAMEA in Ethanol gelöst und zum anderen wurde RAMEA in Diethylether suspendiert. Die Lösung bzw. die Suspension wurde anschließend, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, in die Denuder eingebracht. In Abbildung 47 ist gut erkennbar, dass es einen großen Unterschied macht, ob das Chemisorptionsmittel gelöst oder suspendiert vorliegt, wenn es zur Beschichtung von Denudern verwendet wird. Die Geradengleichungen haben sehr unterschiedliche Steigungen, auch der Korrelationskoeffizient R ist unterschiedlich. Wird in Ethanol gelöstes RAMEA verwendet erhält man folgende Gleichung:  $y=0,01109+0,0282x$ , R beträgt 0,987. Wird RAMEA verwendet, das in Diethylether suspendiert ist erhält man  $y=0,000945+0,1861x$ , R ist mit 0,999 deutlich größer. Die absolute Nachweisgrenze liegt bei 0,35nmol. Man kann also sagen, dass RAMEA als Chemisorptionsmittel besser geeignet ist, wenn es suspendiert auf die Denuderinnenseite aufgebracht wird, als wenn es in Ethanol gelöst ist.

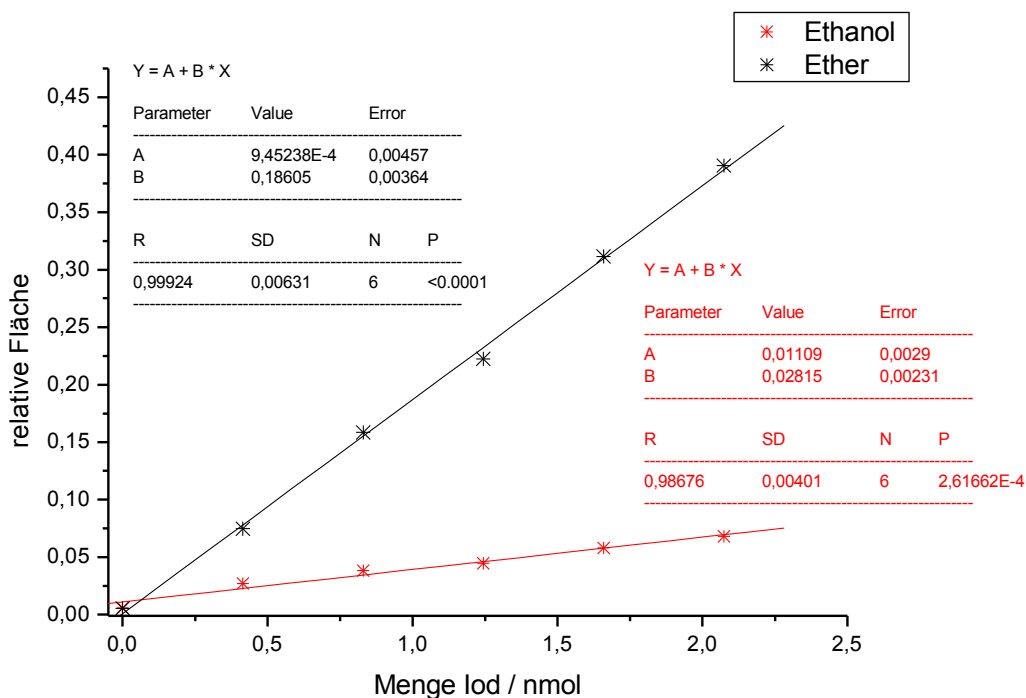


Abbildung 47: Kalibriergeraden von Iod in Anwesenheit von RAMEA, verschiedene Beschichtungsarten.

Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurde ein weiteres Experiment durchgeführt. 1mL der RAMEA-Lösung in Ethanol wurde auf eine Glasplatte aufgebracht und durch bewegen der Platte verteilt. Die Glasplatte wurde stehengelassen, bis das Lösungsmittel vollständig verdampft war. Es waren relativ wenige große Flüssigkeitstropfen zu erkennen. Vermutlich bleibt das RAMEA so lange in dem Ethanol gelöst, bis auch der letzte Tropfen Ethanol verdampft ist. Es wird daher nicht gleichmäßig in dem Denuder verteilt und kann aus diesem Grund elementares Iod nicht effizient absorbieren. Im folgenden wird immer von Denudern die Rede sein, die mit RAMEA beschichtet wurden, das in Diethylether suspendiert war.

Die Effizienz der mit suspendiertem RAMEA beschichteten Denuder wurde berechnet, in dem die in Abbildung 47 dargestellten Messwerte in die Geradengleichung aus Abbildung 46 eingesetzt wurden. Man erhält einen Wert für die Effizienz von 65,8%. Dieser Wert liegt damit deutlich unter der Effizienz eines  $\alpha$ -CD beschichteten Denuders (91,5%).

In weiteren Experimenten wurden zwei Denuder miteinander verbunden. Diese Denuder wurden dann unterschiedliche Zeiten mit der Iodquelle verbunden. Der Denuderinhalt der beiden Denuder wurde unabhängig von einander derivatisiert und analysiert. Die Ergebnisse dieser Durchbruchexperimente (*breakthrough experiments*) sind in Abbildung 48 grafisch dargestellt. Auch hier wird deutlich, dass die Effizienz des ersten Denuders unter 100% liegt. In dem ersten wie auch in dem zweiten Denuder kann Iod detektiert werden. Das Ergebnis bestätigt die Aussage von oben, dass die Effizienz des RAMEAs mit 65,8% nicht besonders gut ist.

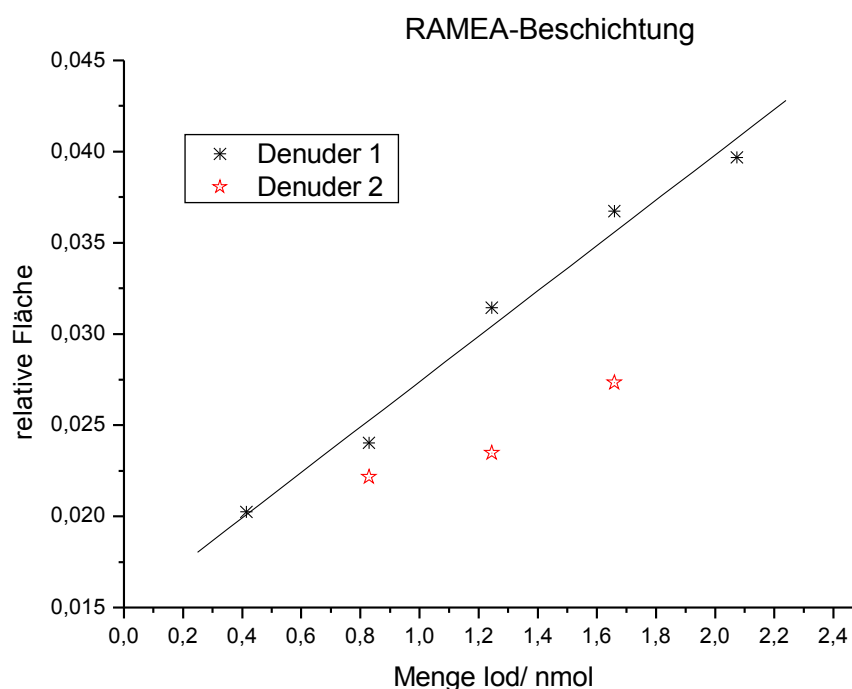


Abbildung 48: Absolute Iodmenge in zwei miteinander verbundenen RAMEA-Beschichteten Denudern. Denuder 2 befindet sich hinter Denuder 1 (Durchbruchs Experiment)

Ein weiterer Punkt den es zu klären gilt, ist ob Iod das von dem RAMEA absorbiert wurde dort absorbiert bleibt, oder ob es auch wieder von dem RAMEA freigesetzt und damit aus dem Denuder gespült werden kann. Es wurden hierzu sechs Denuder mit RAMEA beschichtet. Drei wurden nacheinander für 3min mit der Iodquelle verbunden und die anderen drei für je 5min. Je einer der Denuder die 3min bzw. 5min Iod absorbiert hatten wurden sofort derivatisiert. Je ein Denuder, der 3min bzw. 5min Denuder mit der Iodquelle verbunden war wurden für 15min mit reinem Stickstoff durchspült und die restlichen Denuder wurden für 30min lang einem Stickstoffstrom ausgesetzt. Wird das Iod permanent an das RAMEA gebunden, dann hat es keinen Einfluss auf die detektierte Menge Iod, ob der Denuder anschließend mit Stickstoff gespült wurde oder nicht. Ist das nicht der Fall, dann sollte die Menge an detektierbarem Iod in den mit Stickstoff durchspülten Denudern niedriger sein, als in den Denudern deren Inhalt direkt derivatisiert wurden. In Abbildung 49 sind die Ergebnisse grafisch dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass die detektierbare

Menge Iod abnimmt, je länger der Denuder nach der Probenahme mit Stickstoff durchspült wurde. Wird ein Denuder 30min mit Stickstoff gespült, dann ist nicht mehr erkennbar, ob er vorher für 3min oder für 5min mit der Iodquelle verbunden war. Es ist somit keine quantitative Aussage mehr möglich. Aus diesen Ergebnissen lässt sich nur ein Fazit ziehen: Denuder, die mit RAMEA beschichtet wurden sind für die Anreicherung von elementarem Iod aus Luft ungeeignet.

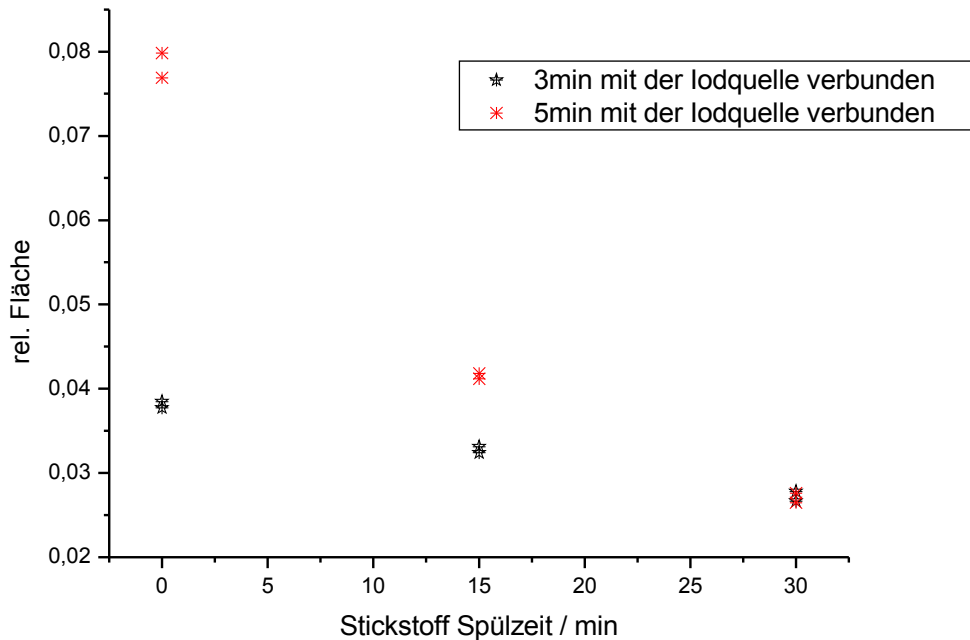


Abbildung 49: Änderung der Iodmenge durch Spülen der RAMEA-beschichteten Denuder mit Stickstoff.

#### 4.10 Charakterisierung von Stärke beschichteten Denudern

Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben ist die selektive Reaktion zwischen Iod und Stärke bereits lange bekannt. Die Bildung des helikalen Komplexes ist für wässrige Lösungen sehr gut charakterisiert. Die Verwendung von Stärke als Chemisorptionsmittel für gasförmiges Iod beschrieben bereits Chen et al. [Chen 2005]. Das elementare Iod wurde in dieser Arbeit mit Stärke beschichteten Denudern angereichert und anschließend mit ICP-MS quantifiziert. Da diese Methode sehr teuer ist soll im Rahmen dieser Arbeit eine GC-Methode als Alternative entwickelt werden.

Iod kann in der Anwesenheit von Stärke nicht direkt derivatisiert werden. Der Iod-Stärke Komplex ist sehr stabil und selbst nach sehr langen Reaktionszeiten (bis zu 3h) konnte kein derivatisiertes Iod gefunden werden. Laut Literatur zerfällt der Komplex in verschiedenen Lösungsmitteln zu einem gewissen Teil [Barrett 1998], jedoch nicht vollständig. Die Derivatisierung wurde in Chloroform, Ethanol und drei weiteren organischen Lösungsmitteln getestet, sie ist aber unter diesen Bedingungen nicht möglich. Eine Möglichkeit zur Verwendung der in Kapitel 3.6 beschriebenen Derivatisierungsreaktion ist die vorherige Zerstörung der Stärke. Für die Zerstörung von Stärke gibt es verschiedene Möglichkeiten. Zum einen kann die Stärke mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) bei 90°C vollständig zerstört werden. Zum Anderen kann Pankreatin verwendet werden. Hierbei

handelt es sich um ein Enzymgemisch, das aus dem Verdauungssaft gewonnen wird, der in der Bauchspeicheldrüse gebildet wird. Ein darin enthaltenes Enzym ist die  $\alpha$ -Amylase. Dieses Enzym spaltet die 1,4-glycosidische Bindung der Stärke und zerlegt sie somit in ihre Glucosebausteine. Das käuflich erwerbbares Pankreatin ist oft durch Iodid verunreinigt, das führt zu hohen Blindwerten. Durch die Reinigung des Pankreatins in einem Dialyseschlauch kann diese Störung erheblich reduziert werden.

Nach der Zerstörung der Stärke mit TMAH oder Pankreatin, lässt sich das Iod durch Derivatisierung bestimmen. Zunächst wurden keine Denuder verwendet, sondern die Stärkesuspension wurde in einem Messkolben mit einer Iodlösung zusammen gegeben. Nach der Zerstörung der Stärke mit TMAH bzw. Pankreatin wurde durch Derivatisierung untersucht, ob sich in der Lösung Iod, Iodid oder Iodat befand. In dem Fall von TMAH lag das Iod fast vollständig als Iodat vor, während das Iod durch die Verwendung von Pankreatin zu etwa 80% zu Iodid reduziert wurde. Die Reduktion zu Iodid kann durch die bei der Zerstörung entstandene Glucose erklärt werden. Glucose ist ein reduzierender Zucker und kann Iod zu Iodid reduzieren. TMAH-Lösung sollte ebenfalls eher reduzierende Eigenschaften besitzen, als oxidierende. Warum das Iod nach der Zerstörung von Stärke mit TMAH trotzdem als Iodat vorliegt konnte nicht geklärt werden.

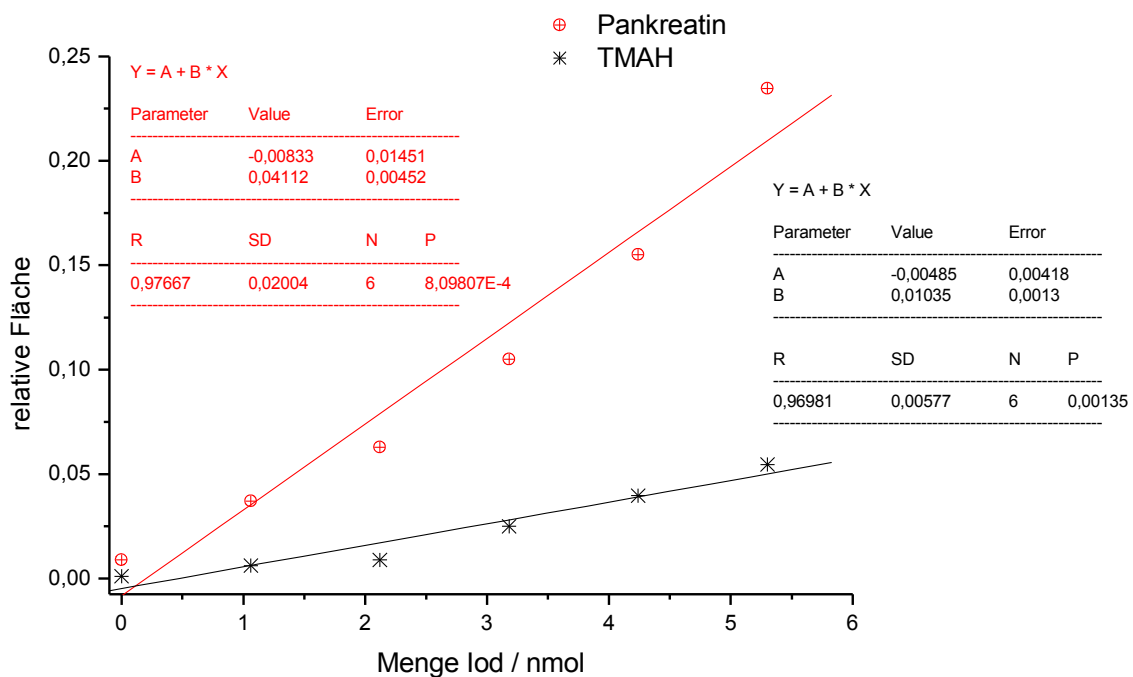


Abbildung 50: Darstellung der Kalibriergeraden bei der Verwendung von TMAH oder Pankreatin

Im nächsten Schritt wurde der Inhalt von Denudern untersucht, die mit Stärke beschichtet waren. Hier ergab sich nach der Verwendung von TMAH dasselbe Bild wie bei der Verwendung von Lösungen. Das absorbierte Iod lag ausschließlich als Iodat vor. Wird Pankreatin zur Zersetzung der Stärke aus einem Denuder verwendet, sieht das Resultat jedoch anders aus. Das absorbierte Iod liegt vor der Derivatisierung als Iodat vor und nicht wie bei der Verwendung von Lösungen als Iod und Iodid. Das ist ein interessanter Effekt, der nicht ohne weiteres erklärbar ist. Es steht jedoch durch die Experimente fest, dass der Absorptionsmechanismus eine Rolle spielen muss.

Um die beiden Methoden zur Zerstörung von Stärke zu vergleichen wurden je 2mL Stärke

in Ethanol (2mg/mL) in einem 25mL Messkolben bzw. einem Temperatur beständigen Kunststoffbehälter vorgelegt und verschiedene Mengen Iodlösung zugegeben und anschließend wie in den Kapitel 3.7.3 und 3.7.4 beschrieben fortgefahren. Es wurden zwei Geraden erhalten (siehe Abbildung 50 ). Es ist eindeutig erkennbar, dass die Steigung größer ist, wenn die Stärke mit Pankreatin anstatt mit TMAH zerstört wird. Der Korrelationskoeffizient ist mit  $R=0,977$  jedoch nicht optimal. Die absolute Nachweisgrenze beträgt 0,24nmol Iod. Ein Grund für die unterschiedlichen Empfindlichkeiten könnte sein, dass für die Zerstörung von Stärke mit TMAH eine viel höhere Temperatur notwendig ist. Am Anfang befindet sich elementares Iod in der Stärke, diese könnte verdampfen und evt. in den Kunststoff des verwendeten Gefäßes diffundieren.

In den folgenden Experimenten wurde immer Pankreatin zur Zerstörung von Stärke verwendet. Die Effizienz der Stärke beschichteten Denuder wurde anhand der Kalibriergeraden in Abbildung 50 und der relativen Peakflächen der ersten Denuder aus Abbildung 51 berechnet. Schon anhand Grafik 51 ist erkennbar, dass auch Stärke das Iod nicht vollständig absorbieren kann. Die berechnete Effizienz eines mit Stärke beschichteten Denuders beträgt 58,7%. Die Effizienz ist damit deutlich niedriger, als die von  $\alpha$ -Cyclodextrin (91,5%) beschichteten Denuder und vergleichbar mit RAMEA beschichteten Denuder (67,8%).

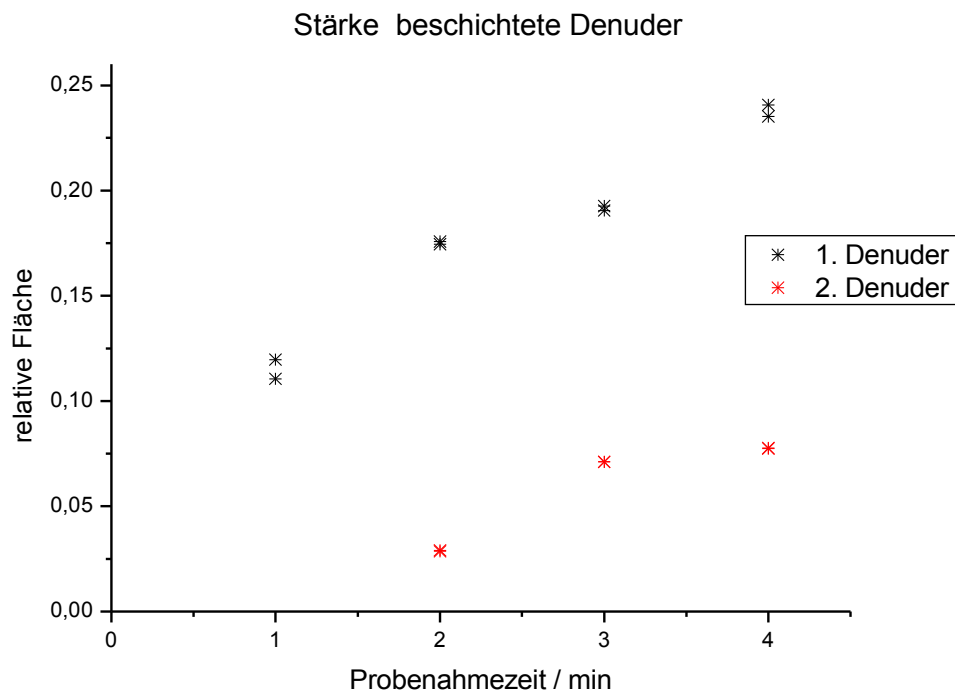


Abbildung 51: Durchbruch Experiment mit Stärke beschichteten Denudern

In der Literatur wird meist die Anwesenheit von Iodidionen als Voraussetzung für die Bildung des sehr stabilen Iod-Stärke-Komplex angesehen [Holleman 2001]. Im Jahr 1999 wurde erstmalig die Bildung des Komplexes ohne Zugabe von Iodid bewiesen [Calabrese 1999]. Um die Effizienz eines mit Stärke beschichteten Denuders zu erhöhen könnte man diesen vor der Verwendung mit Iodidlösung benetzen. Das Problem hierbei liegt jedoch in der anschließenden Derivatisierung. Das zugegebene Iodid würde ebenfalls derivatisiert und ist dann nicht mehr von den absorbierten Iod zu unterscheiden. Die einzige Möglichkeit dieses Problem zu umgehen wäre die Verwendung von Iodid 129. Durch die

unterschiedliche Masse des natürlichen Iodisotops 127 und dem zugesetzten Iodid 129 ließe sich das absorbierte Iod von dem als Hilfsmittel verwendetes Iodid 129 unterscheiden. Das Problem hierbei ist jedoch die Schwierigkeit isotopenreines Iodid 129 zu bekommen. Durch die Radioaktivität des Isotops wären vor und während der Verwendung spezielle Vorkehrungen zu treffen. Auch der Preis von Iod, Iodid und Iodat 129 ist sehr hoch und somit nicht für den Routineeinsatz geeignet.

Die Stabilität des Iod-Stärke-Komplexes in einem Denuder wird überprüft, indem drei mit Stärke beschichtete Denuder nacheinander für je 3min und drei weitere für je 5min mit der Iodquelle verbunden werden. Je ein Denuder der für 3min und einer der für 5min mit der Iodquelle verbunden war, wird sofort derivatisiert und analysiert. Je ein weiter wird für 60min mit Stickstoff (500mL/min) durchspült. Die letzten verbliebenen Denuder werden für 130 min einem Stickstoffstrom ausgesetzt. Wenn sich wirklich der sehr stabile Iod-Stärke-Komplex bildet, dann sollte das absorbierte Iod vollständig in dem Denuder erhalten bleiben, egal wie lange der Denuder einem Stickstoffstrom ausgesetzt wird. In Abbildung 52 sind die Ergebnisse grafisch dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass die detektierbare Menge Iod abnimmt, je länger der Denuder nach der Probenahme mit Stickstoff durchspült wurde. Wird ein Denuder 130min mit Stickstoff gespült, dann ist fast nicht mehr erkennbar, ob er vorher für 3min oder für 5min mit der Iodquelle verbunden war. Es ist somit keine quantitative Aussage mehr möglich. Vergleicht man jedoch diese Ergebnis mit denen von RAMEA und  $\alpha$ -CD beschichteten Denudern, dann stellt man fest, dass die Abnahme der Peakfläche bei Stärke deutlich geringer ist. Bei RAMEA ist bereits nach 30min spülen mit Stickstoff keine Unterscheidung der unterschiedlichen Probennahmezeiten mehr möglich, bei  $\alpha$ -CD trifft dies nach etwa 60min.zu.

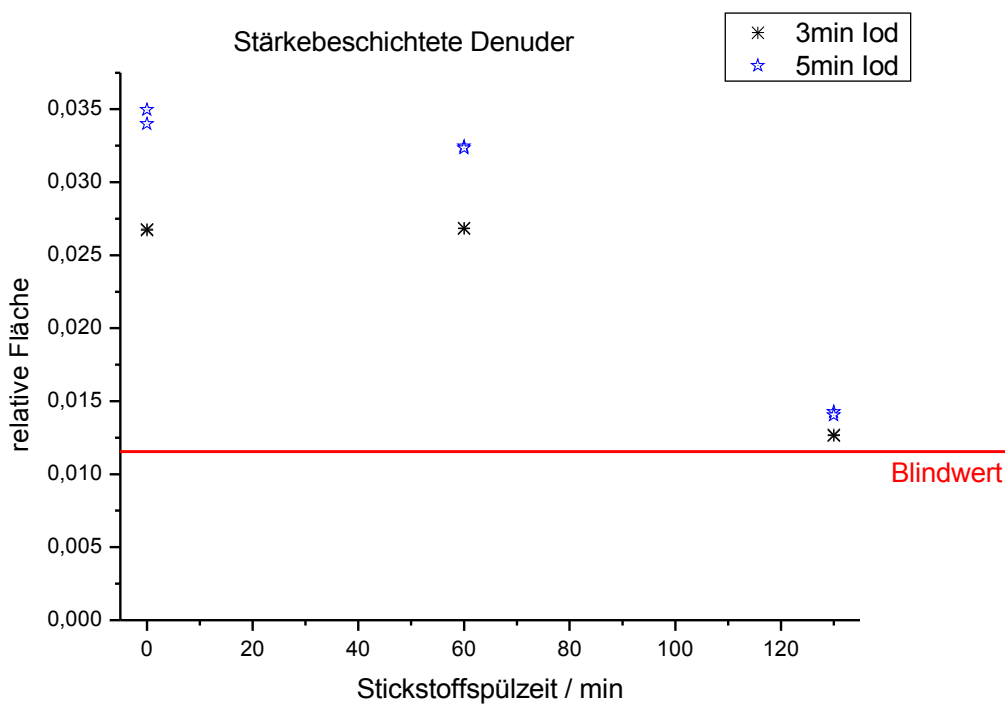


Abbildung 52: Relative Peakfläche von mit Stärke beschichteten Denudern, die nach der Absorption von Iod verschieden lange mit Stickstoff gespült wurden.



## 4.11 Bestimmung von anorganischen Iodspezies in Realproben

### 4.11.1 Bestimmung von elementarem Iod in Realproben (Meerwasser, Süßwasser und Regenwasser)

In Kapitel 3.6.1 ist die Methode zur Derivatisierung von elementarem Iod in Realproben im Detail beschrieben. In keiner der untersuchten Meerwasserproben, Regenwasserproben, Süßwasserproben oder Speisesalzlösungen wurde elementares Iod gefunden.

### 4.11.2 Bestimmung von Iodid in Realproben (Meerwasser, Süßwasser, Regenwasser und iodiertem Speisesalz)

In Kapitel 3.6.2 dieser Arbeit ist die Methode zur Derivatisierung von Iodid im Detail beschrieben. Zur Quantifizierung wurde eine externe Kalibration durchgeführt. Die Koordinaten der Probenahmeorte, sowie die exakt bestimmten Messwerte sind in Kapitel 7.4.1 bis 7.4.3 tabellarisch dargestellt.

In keiner der untersuchten Süßwasser-, Regenwasser- und Speisesalzproben wurde Iodid gefunden. Das widerspricht der Beobachtung von Gilfedder et al., die in Regenwasser Iod in Form von Iodid fanden [Gilfedder 2006]. Die Nachweisgrenze der Derivatisierungsmethode liegt mit 237ng/L deutlich unter den in der Literatur beschriebenen Konzentrationen von 1,4-1,8µg/L und ist damit nicht der limitierende Faktor. Eine Ursache für die Ergebnisse könnte die Oxidation von Iodid mit Luftsauerstoff sein. Da die Proben jedoch bis zur Analyse bei -20°C gelagert wurden, ist das als Hauptursache sehr unwahrscheinlich.

In Abbildung 53 sind die Iodidkonzentrationen grafisch dargestellt, die für Meerwasserproben von der Celtic Explorer Messkampagne erhalten wurden.

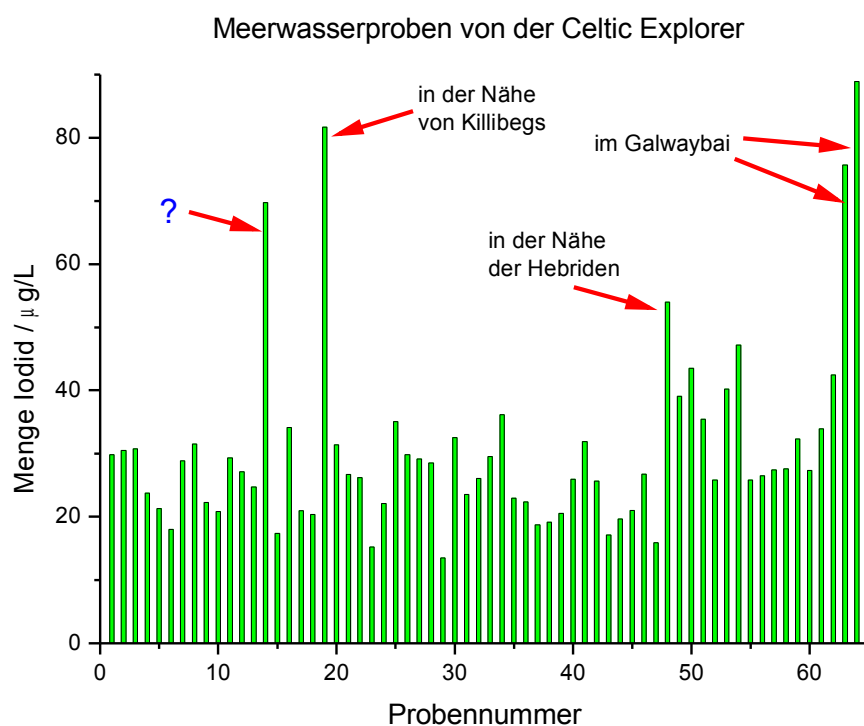


Abbildung 53: Darstellung der Iodidgehalte in Meerwasser



Die Konzentration von Iodid in Proben, die im Nordatlantik genommen wurden, liegen in einem Bereich von 12-90 $\mu\text{g/L}$ . Das ist eine große Variabilität. Die Fehler, der hier dargestellten Werte lagen maximal bei  $\pm 4,5\mu\text{g/L}$ . Der Fehler wurde bestimmt, indem die Probe mehrmals derivatisiert wurde und anschließend der Wert anhand einer zuvor erstellten Kalibriergeraden berechnet wurde.

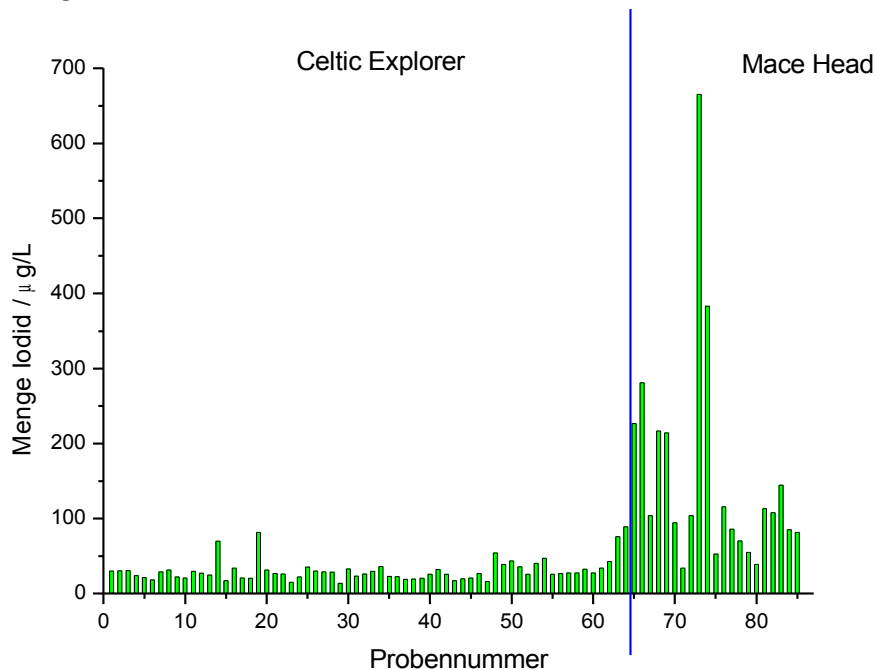


Abbildung 54: Iodidgehalte in Meerwasser, Ozeanproben und Küstenproben

In der Literatur werden die Iodidkonzentrationen in Meerwasser mit 0,1-2,5 $\mu\text{g/L}$  als deutlich niedriger beschrieben [Mishra 2000]. Die höchsten Iodidwerte wurden für Proben ermittelt, die in relativer Nähe zu einer Küste genommen wurden. Ausschließlich Probe Nummer 14 fällt aus diesem Schema heraus. Sie enthält 70 $\mu\text{g/L}$  Iodid und wurde weder in Küstennähe genommen noch konnten sonstige Besonderheiten an dem Probennahmeort festgestellt werden. Der Grund für die hohe Iodidkonzentration dieser Probe konnte nicht ermittelt werden (siehe Abbildung 53). Vergleicht man die in Abbildung 53 dargestellten Konzentrationen mit dem Iodidgehalt in den Meerwasserproben, die in der Nähe der Mace Head Atmospheric Research Station genommen wurden, dann ist sofort erkennbar, dass die Konzentrationen hier um ein vielfaches höher liegen. Konzentrationen von bis zu 650 $\mu\text{g/L}$  wurden in den Küstenproben detektiert (siehe Abbildung 54). Die Anreicherung von Iodid in Meerwasser hängt anscheinend mit einem Effekt zusammen, der an der Küste auftritt. Die Menge an Makroalgen ist dort sehr groß im Vergleich zu dem Volumen an Meerwasser, welches diese Algen umgibt. Somit wird der Effekt stärker je mehr Algen vorhanden sind. Allerdings besitzen nicht alle Algenspezies gleichermaßen die Fähigkeit Iodat zu Iodid zu reduzieren. Auch die Anreicherung von Iodspezies in den Algen ist bei verschiedenen Makroalgen sehr variabel [Edmonds 1998]. Ein weiterer Effekt, der eine Rolle spielt, ist die bessere Durchmischung der Wassermassen in Küstennähe. Bakterien, die sich auf dem Grund des Ozeans befinden können ebenso wie Makroalgen Iodat reduzieren [Amachi 2005]. Das entstandene Iodid wird jedoch ohne Turbulenzen im Wasser nicht an die Wasseroberfläche gelangen und somit nicht durch die oben beschriebenen Messungen erfasst werden. Die Durchmischung des Wassers vom Grund des Meeres und des

Oberflächenwasser wird in der Nähe der Küste eher vonstatten gehen als im offenen Ozean, da das Wasser hier weniger tief ist und in flachen Küstengebiet eine turbulente Durchmischung durch Wellengang stattfindet. Aus diesem Grund wird auch das Iodid erfasst, das z.B. durch Bakterien in der Nähe des Meeresbodens gebildet wurde. Außerdem spielt auch das geringe Volumen an Wasser im Vergleich zur Bakterienmenge eine Rolle.

Um einen Zusammenhang zwischen der Phytoplanktonkonzentration und der Iodidkonzentration zu untersuchen, wurde die Fluoreszenz des Meerwassers und die Iodidkonzentration gegeneinander aufgetragen. In Abbildung 55 ist das Ergebnis dargestellt. Ein Zusammenhang für die Proben welche während der Celtic Explorer Messkampagne gesammelt wurden konnte nicht gefunden werden.

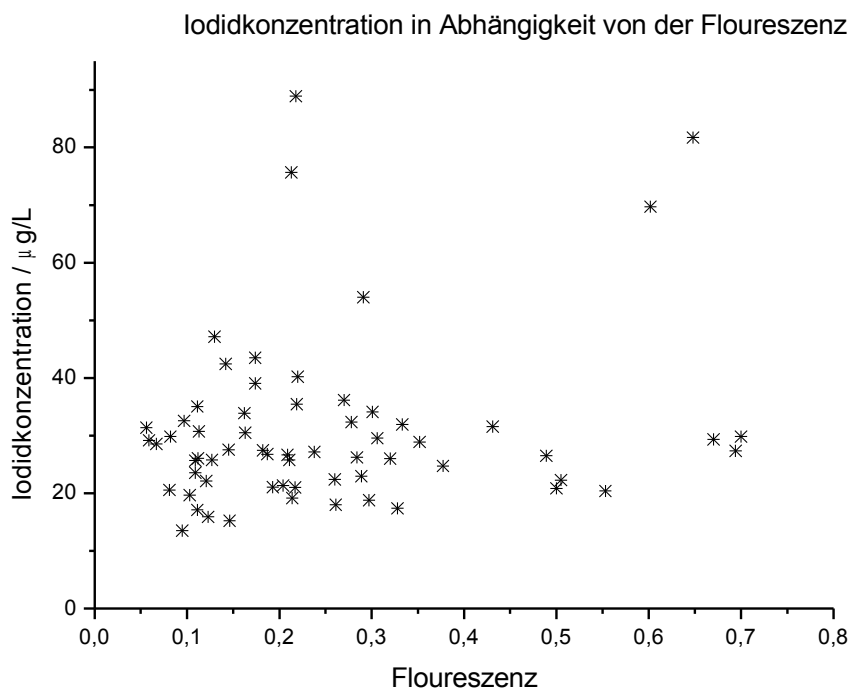


Abbildung 55: Iodidkonzentration in Abhängigkeit von der Fluoreszenz

#### 4.11.3 Bestimmung von Iodat in Realproben (Meerwasser, Süßwasser, Regenwasser und iodiertem Speisesalz)

In Kapitel 3.6.3 dieser Arbeit ist die Methode zur Derivatisierung von Iodat im Detail beschrieben. Zur Quantifizierung wurde eine externe Kalibration verwendet. Die Koordinaten der Probennahmeorte, sowie die exakt bestimmten Messwerte sind in Kapitel 7.4.1 bis 7.4.3 tabellarisch dargestellt.

##### 4.11.3 a) Iodatkonzentration in Süßwasser, Regenwasser und iodiertem Speisesalz

In allen der untersuchten Süßwasser-, Regenwasser- und Speisesalzproben wurde Iodat gefunden. Wie bereits in Kapitel 4.11.2 beschrieben stimmt diese Ergebnis nicht mit denen

von Gilfedder et al. überein. Sie fanden in Regenwasser Iod in Form von Iodid und nur sehr geringe Mengen Iodat [Gilfedder 2006]. Die Iodkonzentrationen werden in der Literatur mit 1,4-1,8 $\mu\text{g/L}$  angegeben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Regenwasserproben untersucht, in denen Iodat in einer Konzentration von 2,5 $\mu\text{g/L}$ , 2,6 $\mu\text{g/L}$  bzw. 3,2 $\mu\text{g/L}$  vorlag. Die Größenordnung in der Literatur und von den in dieser Arbeit erhaltenen Konzentrationen stimmt sehr gut überein. Die Ergebnisse sind lediglich um einen Faktor 2 unterschiedlich. Zu berücksichtigen gilt hier, dass die Regenwasserproben von unterschiedlichen Probennahmeorten stammen und somit nicht direkt vergleichbar sind.

In den untersuchten Süßwasserproben (Lake Erie bei Longpoint, Perfstausee bei Biedenkopf, Rhein bei Mainz) lag der Iodatgehalt unter der Nachweisgrenze von 200ng/L. In der untersuchten Probe von iodiertem Speisesalz wurden 0,0038% (Masse/Masse) Kaliumiodat gefunden, die Herstellerangabe liegt bei 0,0025-0,0042%. Der erhaltene Wert ist also realistisch.

#### *4.11.3 b) Iodatkonzentration in Meerwasserproben*

Wie bereits in Kapitel 4.4 beschrieben hat die Kalibrationsfunktion für Iodat zwei lineare Bereiche. Der erste lineare Bereich geht von 0-174 $\mu\text{g/L}$  und der zweite von 209-2300 $\mu\text{g/L}$ . Für die Bestimmung des Gesamtiodgehalts in Meerwasser wurde für die Proben von der Celtic Explorer die Gerade des niedrigeren Konzentrationsbereichs gewählt, während für die Meerwasserproben von Mace Head der zweite lineare Bereich gewählt wurde.

#### *Iodatkonzentration in Meerwasserproben von der Celtic Explorer*

In Abbildung 56 sind die Iodatkonzentrationen grafisch dargestellt, die für Meerwasserproben der Celtic Explorer erhalten wurden. Die Werte liegen in einem Bereich von 0-174 $\mu\text{g/L}$ . Die Fehler dieser Iodatkonzentrationen setzt sich aus dem Bestimmungsfehler des Gesamtiodgehalts und dem Fehler der Iodidkonzentration zusammen. In der Summe hatten die Werte Fehler von 8 $\mu\text{g/L}$ -10 $\mu\text{g/L}$ . Die Fehler wurden durch mehrfache Derivatisierung und anschließender Auswertung, sowie Mehrfachmessungen bestimmt.

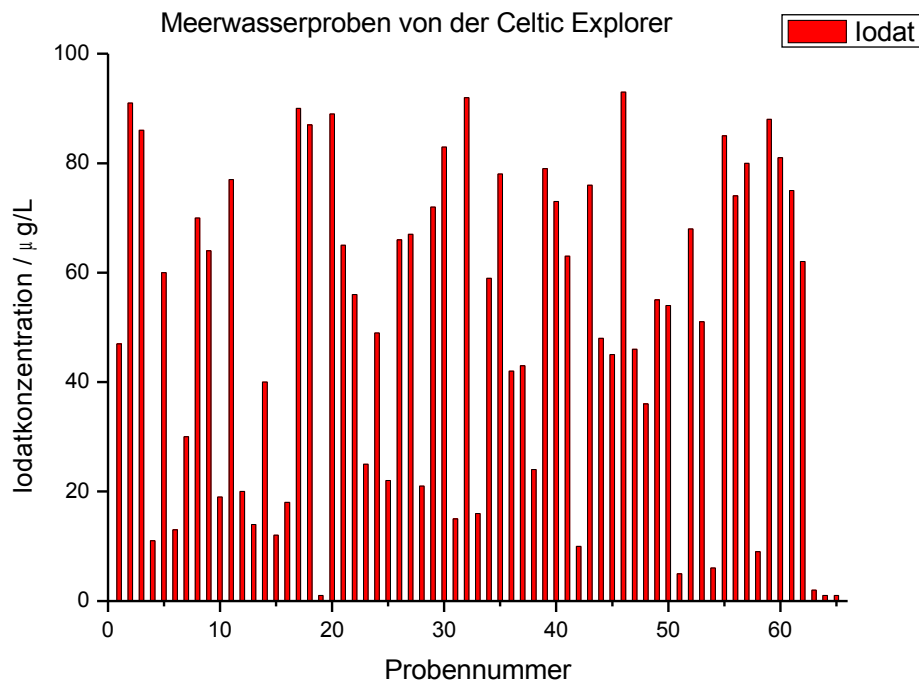


Abbildung 56: Grafische Darstellung der Iodatkonzentration in Meerwasserproben

Anhand der Grafik ist erkennbar, dass die Iodatkonzentration in Meerwasserproben keineswegs konstant ist. In einigen Proben (Nr. 19, 51, 54, 63, 64, 65) wurde weniger als  $1\mu\text{g/L}$  Iodat detektiert. In den meisten Fällen liegen die Messwerte jedoch in dem Bereich von  $10\text{-}60\mu\text{g/L}$ , dies liegt deutlich höher als die in der Literatur angegebenen Werte für Oberflächenwasser von  $5\text{-}15\mu\text{g/L}$ .

#### *Iodatkonzentration in Meerwasserproben von Mace Head*

Abbildung 57 zeigt die Iodatkonzentrationen von Wasserproben, die in der Nähe der Mace Head Atmospheric Research Station genommen wurden. Der Gehalt wurde aus der Differenz des Gehaltes an anorganischem Iod und dem Iodidgehalt berechnet. Es werden für Iodat Konzentrationen von  $150\text{-}240\mu\text{g/L}$  gefunden. Wie bei den Proben der Celtic Explorer variieren die Werte um etwa  $50\mu\text{g/L}$  um einen Mittelwert von  $155\mu\text{g/L}$  voneinander. Der Fehler, der bei der Bestimmung dieser Konzentrationen gemacht wird, lässt sich nur schwer abschätzen. Es wurde zur Auswertung hier die Kalibriergerade mit der größeren Steigung verwendet. Wie exakt diese Kalibriergerade die tatsächlichen Konzentrationen widerspiegelt, lässt sich nicht exakt abschätzen. Die Fehler der Messungen wurden durch Messwiederholungen bestimmt und liegen maximal bei  $20\mu\text{g/L}$ .

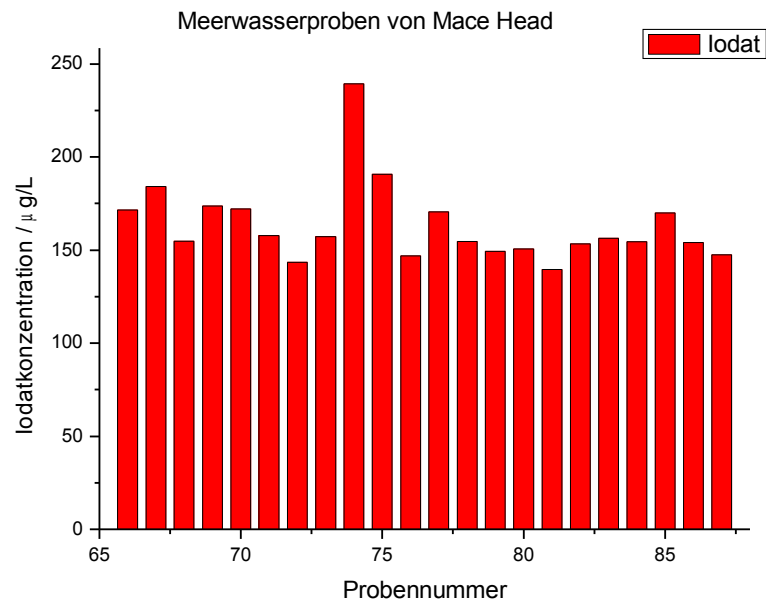


Abbildung 57: Grafische Darstellung der Iodatkonzentration in Meerwasserproben, die in der Nähe von Mace Head genommen wurden.

#### 4.11.4 Zusammenhänge von Iodid- und Iodatkonzentrationen

##### 4.11.4 a) Meerwasserproben von der Celtic Explorer

Werden Iodidkonzentration und Iodatkonzentration in einem Graphen dargestellt, dann erkennt man, dass in den Wasserproben Nr. 19, 51, 54, 63, 64 und 65 das Iod fast ausschließlich als Iodid vorliegt (siehe Abbildung 58). Diese Proben wurden in der Nähe der Küste genommen. Die dort vorhandenen Makroalgen reduzieren das vorhandene Iod vermutlich vollständig zu Iodid.

Der Einfluss von Sonnenlicht auf die Iodid- bzw. Iodatkonzentration bzw. deren Verhältnis sollte ebenfalls untersucht werden. In Abbildung 59 sind die molaren Konzentrationen von Iodid und Iodat prozentual aufgetragen, um einen eventuell vorhandenen Trend besser erkennbar zu machen. Für 24h wurden in regelmäßigen Abständen Wasserproben genommen und auf Iod-, Iodid- und Iodatgehalt untersucht. Es konnte jedoch anhand der erhaltenen Daten kein Trend erkannt werden. Der Anteil an Iodid schwankt über die 24h hinweg zwischen 10% und 40%. Es ist aber kein Unterschied zwischen Proben erkennbar die tagsüber oder nachts genommen wurden. Die Sonneneinstrahlung hat somit keinen direkten Einfluss auf die Iodid-Iodat-Zusammensetzung.

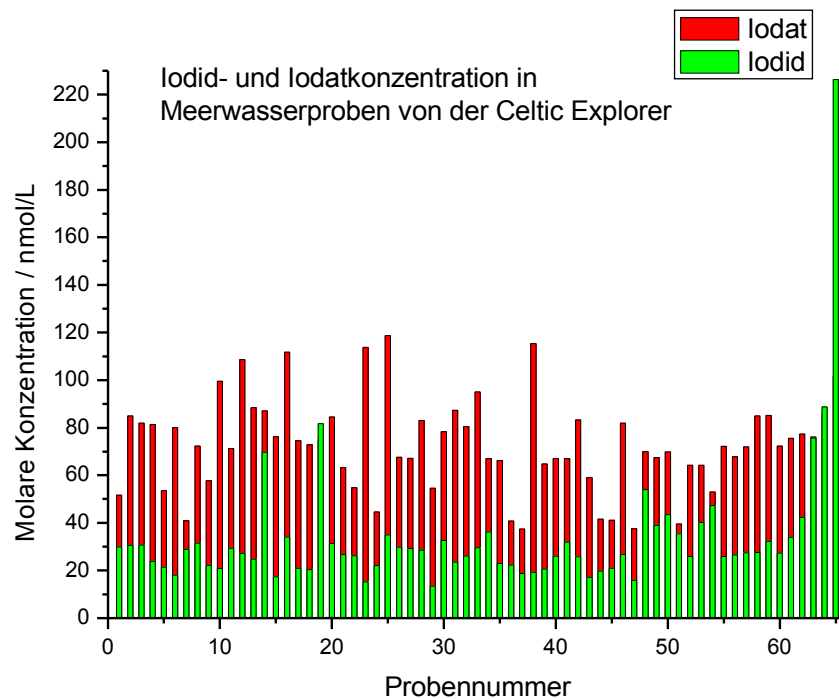


Abbildung 58: Grafische Darstellung der Iodid und Iodatkonzentrationen in Wasserproben von der Celtic Explorer

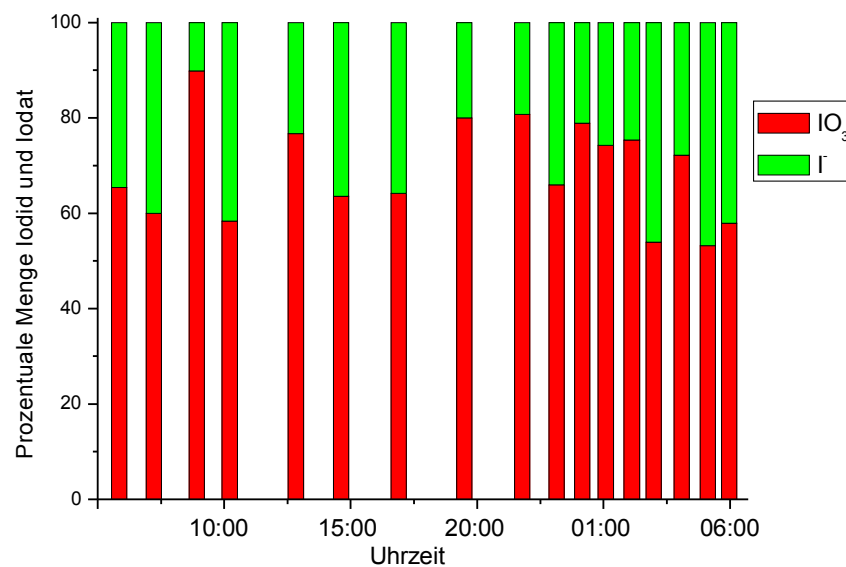


Abbildung 59: Darstellung der Ergebnisse der Probennahme über 24h, prozentualer Anteil von Iodid und Iodat

Die Iodid- und Iodatkonzentrationen in Meerwasserproben, die in der Nähe von Mace Head Atmospheric Research Station genommen wurden sind deutlich höher, als in den Meerwasserproben, die auf der Celtic Explorer genommen wurden. Wie bereits erwähnt wurden die Iodatwerte aufgrund der zweigeteilten Kalibrierfunktion (siehe Kapitel 4.4) mit zwei verschiedenen Kalibriergeraden bestimmt. Die Gegenüberstellung der Iodid- und Iodatkonzentrationen in allen analysierten Meerwasserproben ist in Abbildung 60 dargestellt.

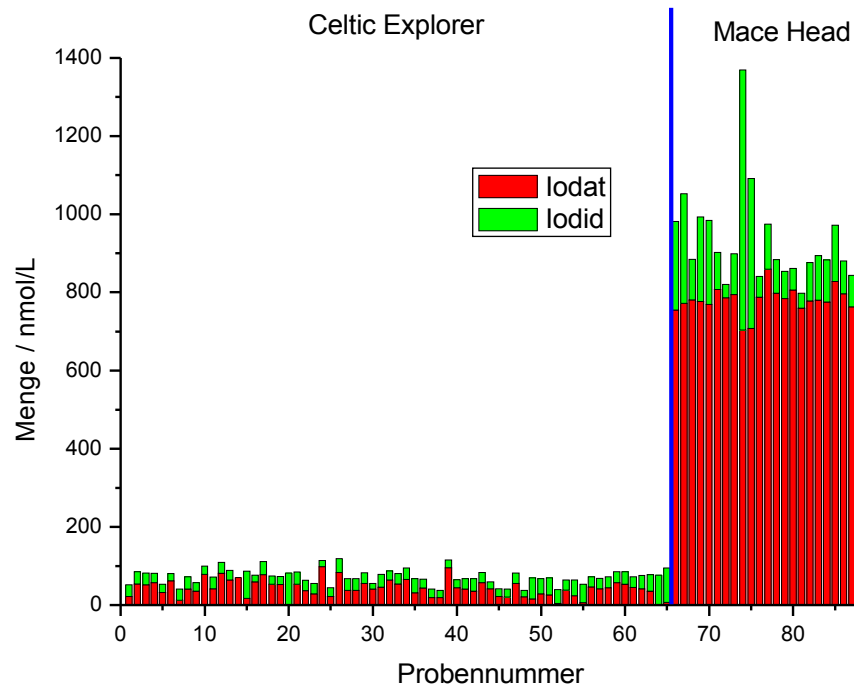


Abbildung 60: Grafische Darstellung der Iodid- und Iodatkonzentration in allen Meerwasserproben.

#### 4.11.5 Methodvalidierung durch den Vergleich von Standardaddition mit externer Kalibration

Ausgewählte Proben wurden sowohl mit externer Kalibration als auch mit Standardaddition analysiert. Im Allgemeinen kann man sagen, dass die Ergebnisse der Standardaddition und der externen Kalibration sehr gut übereinstimmen. In Tabelle 4 sind die vergleichenden Ergebnisse von externer Kalibration und Standardaddition aufgezeigt.

Tabelle 4: Iodidgehalt in Meerwasser; Gegenüberstellung von externer Kalibration und Standardaddition

Probenbezeichnung	Gehalt Iodid / $\mu\text{g/L}$ (externe Kalibration)	Gehalt Iodid / $\mu\text{g/L}$ (Standardaddition)	Abweichung
Meerwasserprobe 60	4,35	4,11	-5,5%
Meerwasserprobe 19	2,58	2,73	+5,6%
Meerwasserprobe 68	13,2	12,4	-6,4%

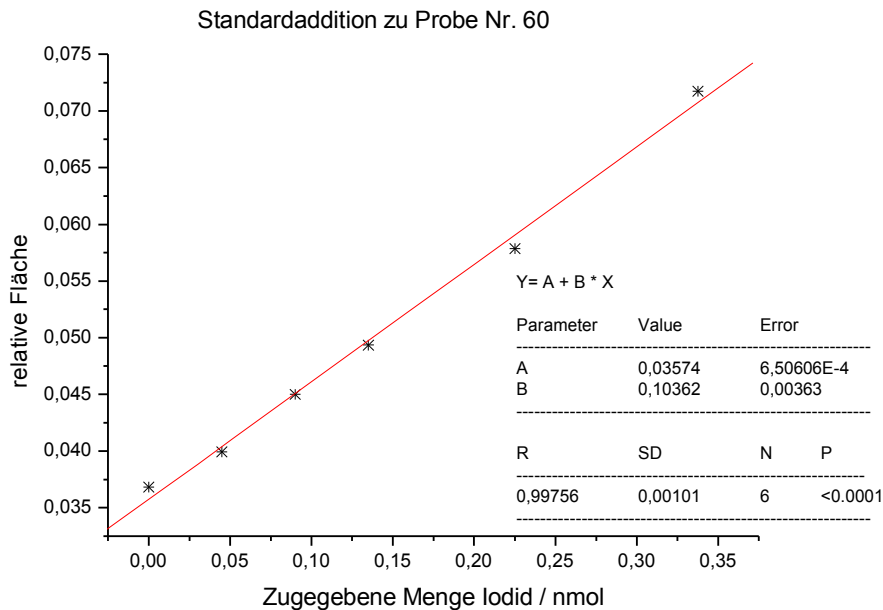


Abbildung 61: Beispiel für eine Standardaddition einer Realprobe

Die Standardadditionsmethode wurde auch für die Iodatgehalte getestet. Hierbei stellte sich heraus, dass diese Methode nicht für die oben beschriebenen Realproben anwendbar ist, weil die Peakflächen nicht linear zu der addierten Menge Iodat zunehmen. Diese Beobachtung hängt mit der zweigeteilten Kalibrierkurve für Iodat zusammen (siehe Kapitel 4.4). Eine Bestimmung von Iodat mit Standardaddition war somit nicht möglich.

## 4.12 Bestimmung von elementarem Iod in der Gasphase

### 4.12.1 Bestimmung von Iod in Realproben (Celtic Explorer)

#### 4.12.1. a) ICP-MS Analyse mit externer Kalibration

Im Rahmen des EU-Projekts MAP wurden zur Bestimmung von Iod in der Gasphase Proben genommen. Es wurden mit Stärke beschichtete Denuder verwendet. Die Probennahme erfolgte über einen Zeitraum von etwa 12h pro Denuder. Eine Probe wurde tagsüber und eine nachts genommen. Die in Abbildung 62 dargestellten Ergebnisse stammen von Denudern, die mit Stärke beschichtet wurden und anschließend auf der Celtic Explorer mit iodhaltiger Luft beladen wurden. Obwohl die Effizienz der Denuder unterhalb von 100% liegt und auch ein Teil des bereits absorbierten Iods den Denuder wieder verlassen kann, (siehe Kapitel 4.10) war Stärke zum Zeitpunkt der Probennahme das beste Sorptionsmittel für elementares Iod. Die Auswertung erfolgte mittels externer Kalibration. Tellur 126 wurde als interner Standard verwendet. Es wurde der Quotient aus der Signalintensität des internen Standards und der Signalintensität des Analyten (relative Fläche) gegen die Menge Iod aufgetragen, die der Lösung zugesetzt wurde. Durch die



Punkte wurde eine Ausgleichsgerade gelegt. Die erhaltene Kalibrationsgerade ist in Abbildung 62 dargestellt. Die erhaltene Geradengleichung lautet:  $y=0,094x+0,03699$ . Mit  $R=0,988$  liegt der Korrelationskoeffizient ein wenig niedriger, als für die vergleichbare GC-MS Methode.

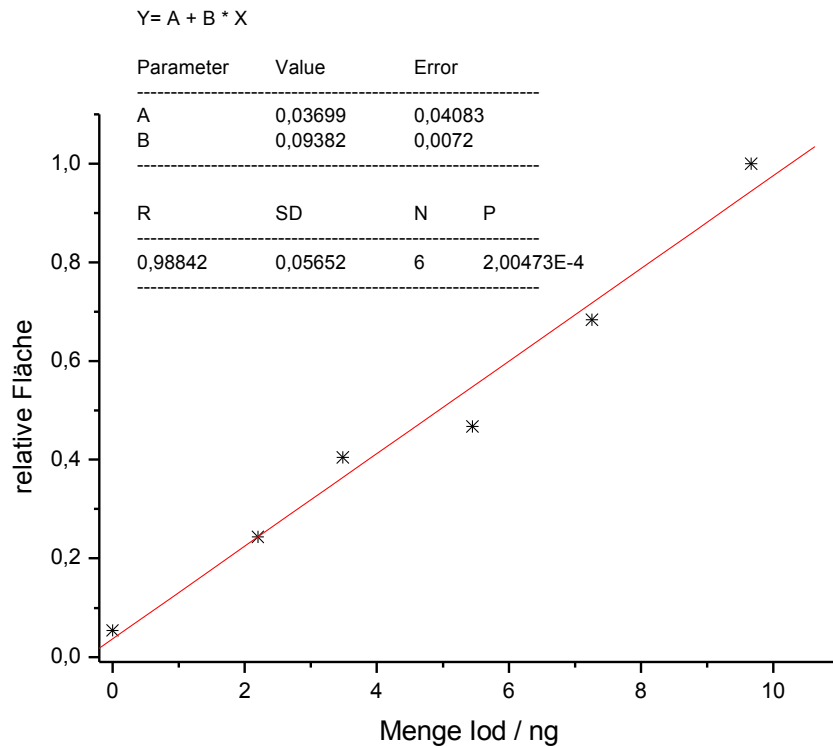


Abbildung 62: Kalibrationsgerade Iod mit ICP mit  $^{126}\text{Te}$  als interner Standard.

In Abbildung 63 sind Iodgehalte der Realproben dargestellt, die auf der Celtic Explorer genommen wurden. Es ist erkennbar, dass die Menge an detektiertem Iod in den Proben, die nachts genommen wurden, fast immer höher ist als in denjenigen die tagsüber genommen wurden. Iod ist ein sehr photolabiles Molekül und hat während des Tages eine Lebensdauer von 5-10s. Wird Iod keiner Sonnenstrahlung ausgesetzt erhöht sich die Lebensdauer. Durch die höhere Lebensdauer gelangt mehr Iod zu dem Denuder, ohne dass es vorher photolysiert wird und kann an der Stärke absorbiert werden. Eine vergleichende Aussage über die freigesetzte Menge Iod kann zwischen Tag- und Nachtproben nicht getroffen werden. Hierzu müsste die Höhe der planetaren Grenzschicht sowie die Photolyseraten von elementarem Iod und weiter Faktoren bekannt sein.

Die exakte Probennahmedauer, die verwendeten Fluoreszenzdaten sowie die ermittelten Iodkonzentrationen sind in Kapitel 7.5.1 tabellarisch dargestellt.

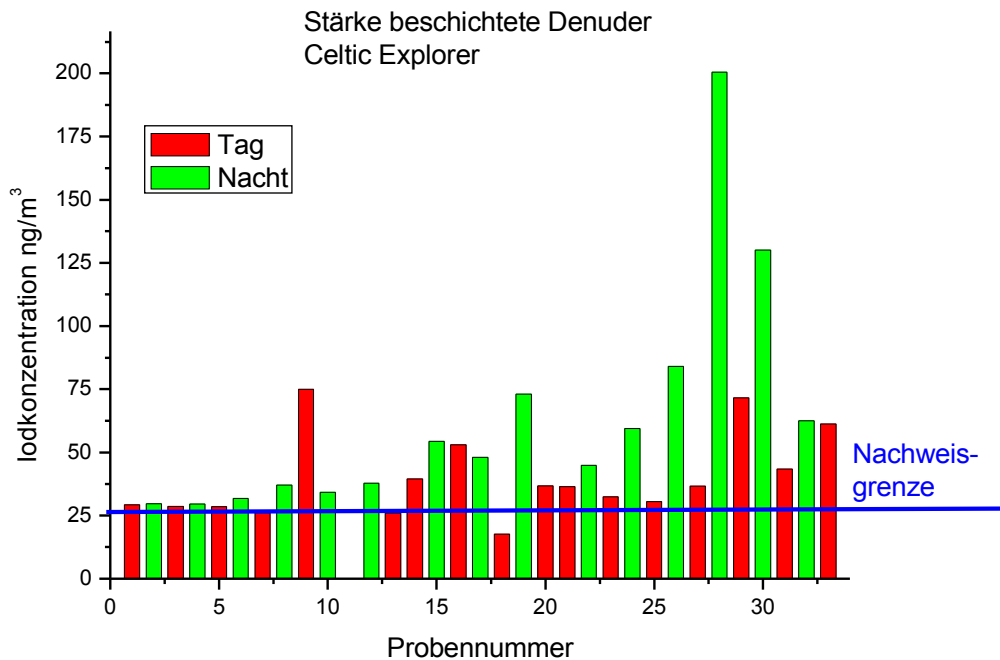


Abbildung 63 : Grafische Darstellung der Iodgehalte in der Gasphase.

Um herauszufinden ob es einen Zusammenhang zwischen Planktonkonzentration im Wasser und Iodkonzentration in der Luft gibt, wurden die ermittelten Iodkonzentrationen gegen die Mittelwerte der Fluoreszenz des Wasser während der Probennahme aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 64 dargestellt. Auf den ersten Blick ist kein Zusammenhang zwischen der Fluoreszenz und der Iodkonzentration erkennbar. Die Ergebnisse der Proben, die während des Tages genommen wurden lassen auch bei näherem Studieren der Ergebnisse keine Schlüsse über Zusammenhänge zu. Einige der Messwerte, die von Nachtproben stammen liegen jedoch auf einer Geraden (blau dargestellt). Dieses Ergebnis könnte für einen direkten Zusammenhang zwischen Chlorophyllkonzentration in Wasser und dem Iodgehalt in der Luft sprechen Es handelt sich hierbei jedoch nur um 7 von 15 Messpunkten. Besonders im Bereich der höheren Fluoreszenz 0,3-0,6 folgen nur drei Punkte dem „Linearen Zusammenhang“ während 8 deutlich abweichen. Eine Frage die sich stellt ist, worin sich die Proben der „linearen Werte“ (blau dargestellt) von den anderen (grün dargestellt) Proben unterscheiden. Im Nachhinein lässt sich das leider nicht mehr zweifelsfrei feststellen. Zu vermuten ist jedoch, dass die Fluoreszenz bei den zwei Gruppen unterschiedlicher Herkunft ist, d.h. dass unterschiedliche Planktonspezies für die Fluoreszenz verantwortlich waren. Eine dieser Spezies könnte also einen direkten Einfluss auf die Menge des Iods haben, während eine andere Spezies den Iodgehalt nicht beeinflusst. Die Planktonspezies wurden während der Forschungsreise zwar untersucht, aber fast ausschließlich tagsüber. Es gab anhand dieser Daten nicht die Möglichkeit die Hinweise auf ihre Richtigkeit zu überprüfen.

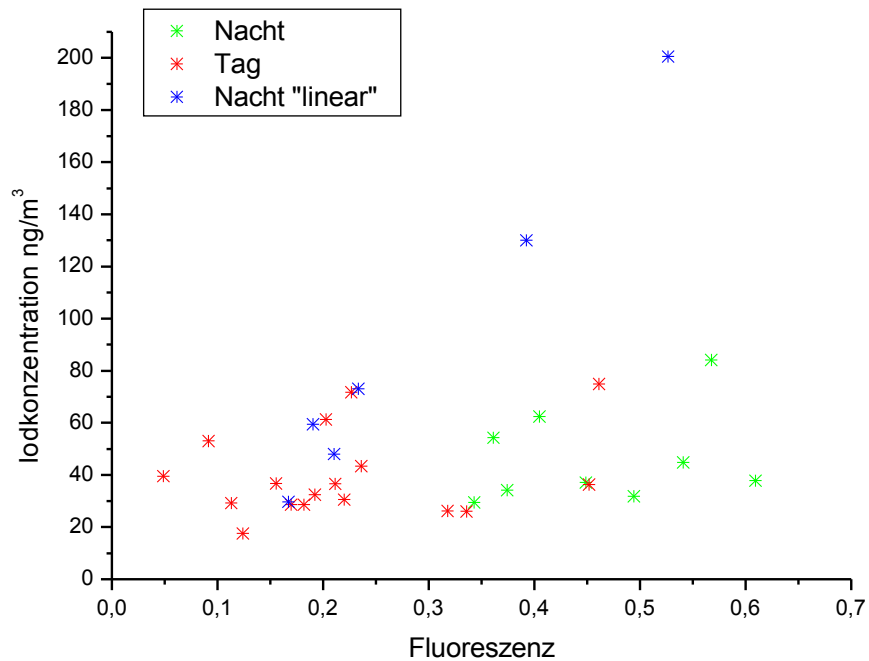


Abbildung 64: Grafische Darstellung der Iodkonzentration in Luft und der Fluoreszenz des Meerwassers

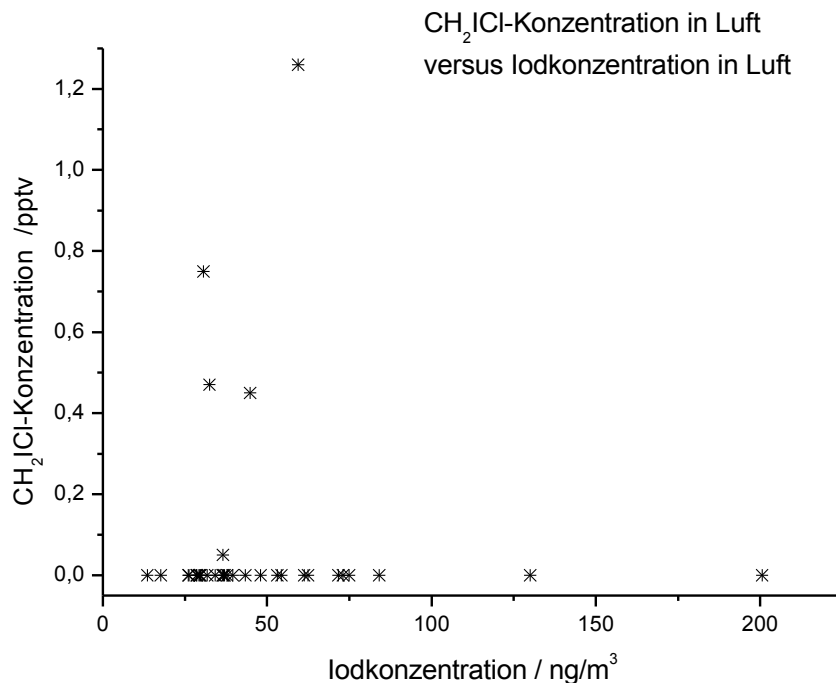


Abbildung 65: Darstellung des Zusammenhangs zwischen Iodgehalt der Luft und CH<sub>2</sub>ICl-Konzentration.

In Kapitel 1.1 wird der Zusammenhang zwischen elementarem Iod und flüchtigen organischen Iodverbindungen (VOI) diskutiert. Auch dieser potentielle Zusammenhang soll im Rahmen dieser Arbeit auf Basis der zur Verfügung stehenden Daten untersucht werden. Im Rahmen von MAP wurden die VOIs von der Arbeitsgruppe um Lucy Carpenter [Carpenter 2006] mittels GC/MS bestimmt, analog zu Arbeiten von Wevill [Wevill 2004]. Die in Abbildung 65 dargestellten Daten der CH<sub>2</sub>ICl-Konzentrationen wurden von dieser

Gruppe zur Verfügung gestellt. In Abbildung 65 ist kein Zusammenhang zwischen der  $\text{CH}_2\text{I}_2$ -Konzentration und der Iodkonzentration erkennbar. Es ist jedoch nicht möglich generell die Aussage zu machen, dass Iod und VOIs keinen Zusammenhang aufweisen. Die Konzentrationen von  $\text{CH}_2\text{I}_2$  und  $\text{CH}_2\text{I}_2$  lagen meist unter der Nachweisgrenze der Messmethode, so dass nur sehr wenig Datenpunkte ermittelt werden konnten. Weitere Messungen müssen zur Klärung dieses Sachverhalts durchgeführt werden.

#### 4.12.1 b) GC/MS Analyse mit externer Kalibration

Parallel zu den in Kapitel 4.12.1 a) beschriebenen mit Stärke beschichteten Denudern wurden auch Denuder eingesetzt, die mit  $\alpha$ -Cyclodextrin beschichtet waren. In Abbildung 66 sind die Ergebnisse dargestellt. Ein Nachteil dieser Methode ist dass, das Iod nicht permanent absorbiert bleibt. Wie in Kapitel 4.8 gezeigt hat nach 1h ein Großteil des Iods den Denuder wieder verlassen. Die Ergebnisse spiegeln somit im Wesentlichen die Konzentrationen von Iod in Luft wieder, wie sie kurz vor Ende der Probennahme war. Die Werte liegen im selben Größenbereich wie die, die mit Stärke beschichteten Denudern und ICP-MS-Analyse erhalten wurden. Um einen Zusammenhang zwischen der Fluoreszenz und dem Iodgehalt in der Luft zu untersuchen wurden die Fluoreszenzmittelwerte der letzten halben Stunde der Probennahme gegen die Iodkonzentration aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 67 dargestellt. Auch hier ist keine direkte Abhängigkeit erkennbar.

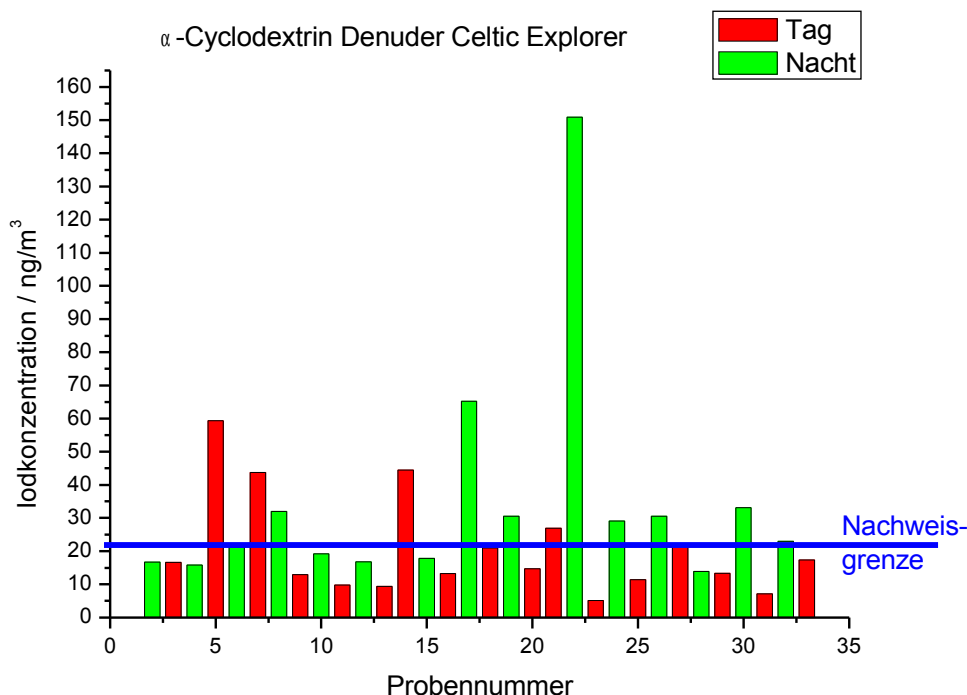


Abbildung 66: Grafische Darstellung der Iodkonzentration in Luft mit  $\alpha$ -CD beschichteten Denudern

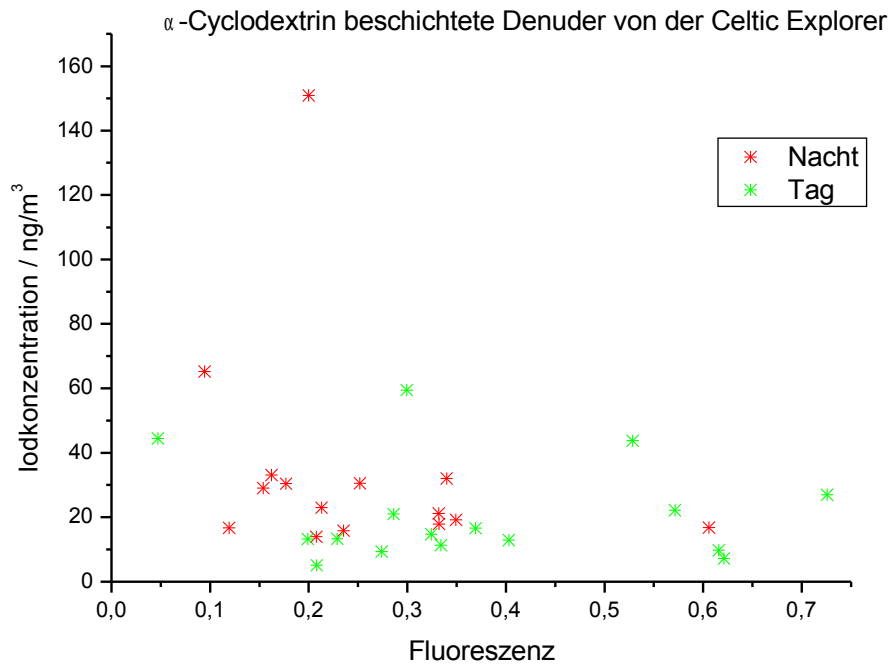


Abbildung 67 : Grafische Darstellung der Iodkonzentration in Abhängigkeit von der Fluoreszenz

4.12.1 c) Vergleich GC/MS und ICP-MS Analyse

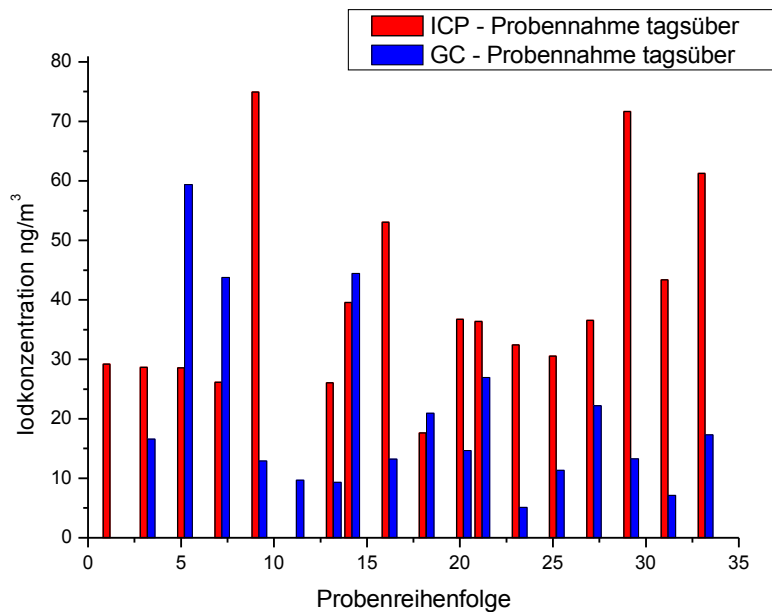


Abbildung 68: Gegenüberstellung der Iodkonzentrationen mit ICP-MS und GC/MS analysiert.

Ein direkter Vergleich der Daten, die durch GC/MS-Analyse und ICP-MS-Analyse erhalten wurden im Sinne einer Methodvalidierung ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, da jeweils Denuder mit verschiedenen Beschichtungen verwendet wurden. Die Derivatisierung und GC/MS-Analyse erfolgte mit Denudern, die mit α-Cyclodextrin beschichtet waren. Die

ICP-MS-Analyse wurde mit dem Denuderinhalt von Stärke beschichteten Denudern durchgeführt. Wie bereits in Kapitel 4.8 und 4.10 beschrieben haben die beiden Beschichtungen unterschiedliche Eigenschaften und können das absorbierte Iod nur für ca. 30min bzw. 120min zurückhalten. Trotzdem sollen an dieser Stelle die Ergebnisse gegenübergestellt werden. Um die Ansicht übersichtlicher zu gestalten, wurden die Proben in zwei Gruppen eingeteilt und zwar in Nachtproben und Tagproben. In Abbildungen 68 und 69 sind die Ergebnisse dargestellt.

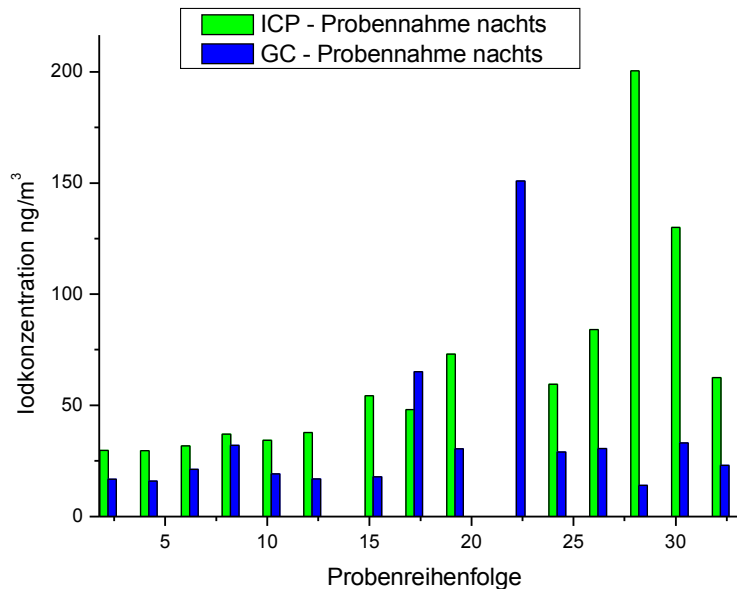


Abbildung 69: Gegenüberstellung der Iodkonzentrationen, mit ICP-MS und GC/MS analysiert.

Es ist erkennbar, dass die Werte die mit der ICP-MS Analyse erhalten wurden fast alle höher sind, als die die mit GC/MS bestimmt wurden. Der Hauptgrund hierfür liegt jedoch nicht in der eingesetzten Analysentechnik, sondern in den unterschiedlichen Eigenschaften der Denuderbeschichtungen. Die Stärkedenuder können das absorbierte Iod effektiver zurückhalten als die mit  $\alpha$ -Cyclodextrin beschichteten Denuder. Da die mit Stärke beschichteten Denuder mit ICP-MS analysiert wurden, ergeben diese somit höhere Werte. Einige wenige mit GC/MS analysierte Denuder enthielten mehr Iod als die parallel verwendeten, mit ICP-MS analysierten Denuder (Denuder 5, 7, 14, 17 und 18). Der Grund hierfür dürfte in den unterschiedlichen Absorptionseigenschaften von Stärke und  $\alpha$ -CD liegen.  $\alpha$ -CD hat eine höhere Kapazität und kann somit kurzfristig mehr Iod absorbieren als Stärke. Enthielten die Proben die nach GC/MS-Analyse mehr Iod als nach ICP-MS-Analyse, so waren sie wahrscheinlich in der letzten halben Stunde der Probennahme relativ hohen Iodkonzentrationen ausgesetzt.

#### 4.12.1. d) Methodvalidierung durch den Vergleich von Isotopenverdünnungsanalyse und externer Kalibration

Einige Denuderproben die auf der Celtic Explorer genommen wurden, wurden zusätzlich zu

der externen Kalibration auch mit Isotopenverdünnungsanalyse quantifiziert. Natürliche Proben enthalten im Normalfall ausschließlich Iod der Masse 127. Dieses war für die analysierten Proben der Fall. Durch die Zugabe von Iodat-Lösung, die außer Iod 127 auch Iod 129 mit bekannter Konzentration enthielt, konnte auf die Iodmenge in der Analysenlösung anhand von Gleichung 12 zurückgerechnet werden. In Abbildung 70 sind die Ergebnisse des Vergleichs von externer Kalibration und Isotopenverdünnungsanalyse dargestellt. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen sehr gut überein.

$$m_{Probe} = m_{Spike} \cdot c_{Spike} \cdot (R \cdot a_{Spike}^{127} - a_{Spike}^{129}) \quad (12)$$

$m_{Probe}$  : Menge Iod in der Probe [g]

$m_{Spike}$  : Menge an Spike [g]

$c_{Spike}$  : Konzentration von Iod in dem Spike [g/g]

R : Gemessenes Isotopenverhältnis in der Probe

$a_{Spike}^{127}$  : Isotopenhäufigkeit in dem Spike [%]

$a_{Spike}^{129}$  : Isotopenhäufigkeit in dem Spike [%]

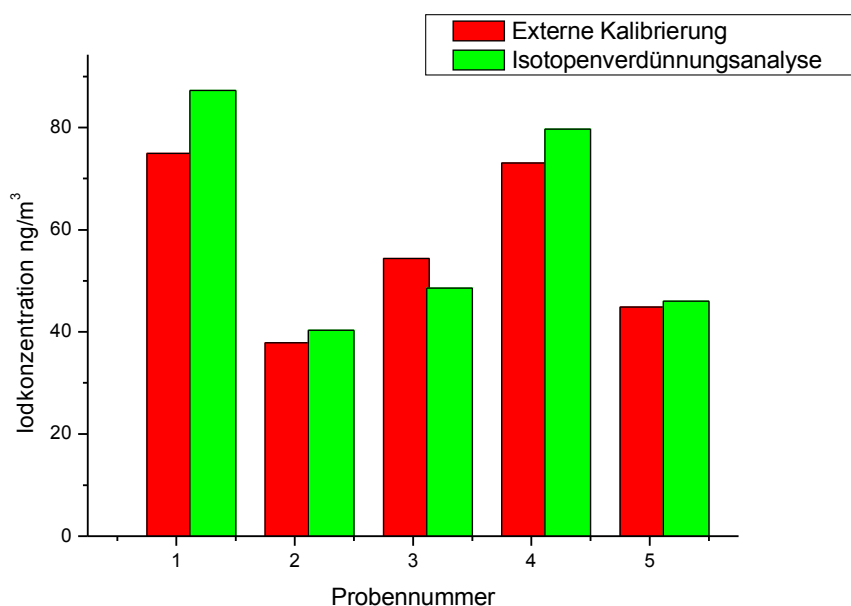


Abbildung 70: Darstellung der Ergebnisse von externer Kalibration und Isotopenverdünnungsanalyse.

#### 4.12.2 Bestimmung von Iod in Realproben (Mace Head)

In der Nähe der Mace Head Atmospheric Research Station wurden ausschließlich Denuder verwendet, die mit  $\alpha$ -CD beschichtet waren. Die Analyse erfolgt mit GC/MS analog zu der in Kapitel 3.7.1 beschriebenen Methode. Die Probenahme erfolgte in der Regel für 12h, je eine Probe tagsüber und eine nachts. Einige Proben wurden 24h genommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 71 dargestellt. Die Variation der erhaltenen Iodkonzentrationen ist sehr groß. Sie reicht von weniger als 10pg/m<sup>3</sup> bis über 900pg/m<sup>3</sup>. Wie bereits mehrfach erwähnt, spiegeln die ermittelten Werte im Wesentlichen die Iodkonzentration kurz vor Ende der

Probennahme wieder. Auffallend ist hierbei, dass kein genereller Unterschied zwischen Proben erkennbar ist, die am Tag bzw. in der Nacht genommen wurden. Auch zu meteorologischen Gegebenheiten, wie zu Windrichtung bzw. -stärke und Sonnenintensität konnte keine direkte Verbindung gefunden werden. Während der Probennahme hat es zum Beispiel bei Probe 6 geregnet, während bei der Probennahme von Probe 10 sich Sonne und Wolken abwechselten.

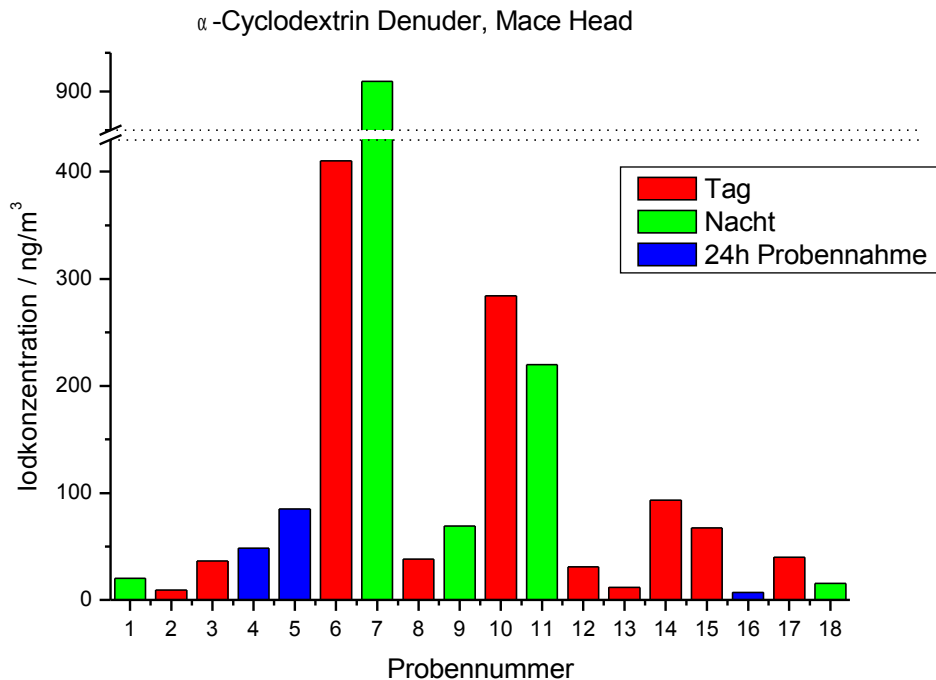


Abbildung 71: Grafische Darstellung der Iodkonzentration in Luftproben von Mace Head

Die unterschiedlichen Iodkonzentrationen können an der Küste durch die unterschiedlichen Wasserstände bei Ebbe und Flut beeinflusst werden. In Abbildung 72 sind die Iodkonzentrationen aufgetragen. Die farbige Markierung zeigt die Tide, die dem Probennahmeende am nächsten war. Lag das Ende der Probennahme mehr als 3h vor bzw. nach dem Wasserhöchst- bzw. Niedrigstandes wurde der Wert weder Flut noch Ebbe zugeordnet. Es ist erkennbar, dass drei der vier höchsten Iodkonzentrationen während des Niedrigwasserstandes genommen wurden (Proben 6, 7 und 11). Die Denuder, deren Probennahme während Flut beendet wurde, enthielten durchweg wenig Iod. Hier kann man also von einem klaren Trend sprechen. Die Iodkonzentration in der Umgebungsluft war während der Flut niedrig, während bei Ebbe zum Teil sehr hohe Iodkonzentrationen erreicht wurden. Der Grund für die hohen Iodkonzentrationen wurde bereits von Chen et al. [Chen 2005] beschrieben. Die Makroalgen an der Küste sind während Ebbe nicht vollständig mit Wasser bedeckt und können elementares Iod direkt an die Luft abgeben. Ein Grund, warum nicht alle Denuder hohe Iodmengen enthielten, deren Probennahme während Ebbe beendet wurde, könnte sein dass die Windrichtung hierbei eine große Rolle spielt. Wenn der Wind aus Richtung der Algenfelder in Richtung Denuderprobennahmeort geweht hat, kann viel Iod zu den Denudern gelangen und von diesen absorbiert werden. Bläst der Wind jedoch in die entgegengesetzte Richtung, d.h. vom Land in Richtung Meer, wo sich keine Makroalgen befinden, dann kann nur wenig bzw. kein Iod absorbiert werden. Während Flut sollte die Menge an Iod deutlich geringer sein als während Ebbe, da die Algen zu dieser Zeit



vollständig von Wasser bedeckt sind.

Die Windrichtung wurde während der Messkampagne in der Nähe der Mace Head Messstation leider nicht bestimmt und es konnte so leider nicht nachvollzogen werden ob die hohen Iodkonzentrationen tatsächlich von bestimmten Algenfeldern stammen.

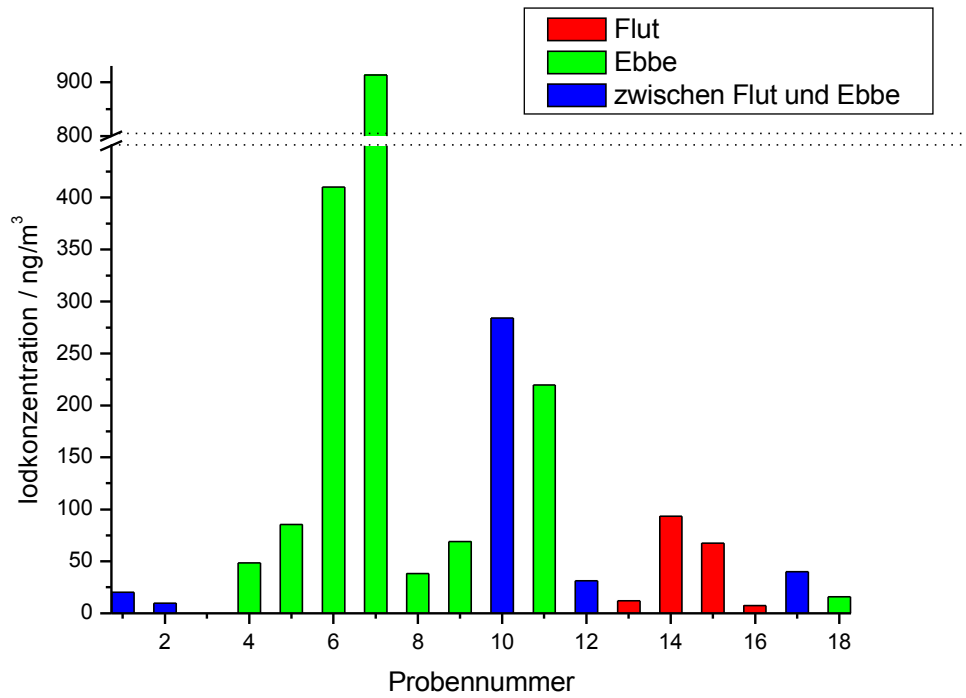


Abbildung 72: Iodkonzentration in Luftproben von Mace Head, Unterschied zwischen Ebbe und Flut.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

In der Vergangenheit wurde die Wichtigkeit von Iodverbindungen im Bezug auf die Aerosolbildung in Küstennähe wiederholt bestätigt. Ausgehend von Iodat aus dem Meerwasser können Makroalgen Iodid ebenso bilden wie flüchtige Iodorganische Verbindungen (VOIs). Die flüchtigen Verbindungen können in der maritimen Grenzschicht in die Gasphase übergehen und dort mit GC/MS bestimmt werden. Die Lebensdauer dieser Verbindungen beträgt bei Lichteinfluss einige Minuten bis hin zu wenigen Stunden. Durch Photolyse der VOIs können in der Atmosphäre Iodatome gebildet werden. Diese hochreaktiven Radikale wiederum können mit Ozon und/oder OH-Radikalen reagieren. Es werden so unter anderem schwerflüchtige Iodoxide gebildet, die in die Partikelphase übergehen können. Durch Niederschlag können die Partikel zurück in das Meer gelangen, wo der Kreislauf von Neuem beginnt. Um ein Verständnis für die Mechanismen und chemischen Reaktionen zu bekommen, die zur Bildung von iodhaltigen Aerosolpartikeln führen, müssen auch Vorläufersubstanzen qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Ob diese Reaktionen und chemischen Verbindungen auch über dem offenen Ozean einen Beitrag zu Aerosolbildung und somit zur Beeinflussung des weltweitem Klimas leisten, soll in dem EU-Projekt MAP geklärt werden. Diese Arbeit ist ein Teil dieses Projekts und soll somit zur Aufklärung einiger Fragen in der atmosphärischen Iodchemie beitragen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, die es zum einen möglich macht, anorganisches Iod (elementares Iod, Iodid und Iodat) in Meerwasser zu bestimmen. Zum anderen sollte eine Methode entwickelt werden, um elementares Iod in der maritimen Atmosphäre zu bestimmen. Es wurde eine Derivatisierungsmethode entwickelt, die es möglich macht elementares Iod in Anwesenheit von Stärke,  $\alpha$ -Cyclodextrin oder RAMEA zu derivatisieren. Die Derivatisierung zu 4-Iodo-*N,N*-Dimethylanilin erfolgt in einer wässrigen Lösung die durch die Verwendung eines Puffers einen konstanten pH-Wert hat. Durch Extraktion mit Cyclohexan wird der Analyt in die organische Phase überführt. Die Quantifizierung erfolgt anschließend über die Analyse mit GC/MS und externer Kalibrierung. Die absolute Nachweisgrenze für Iod in Wasser beträgt 0,57nmol, für Iodid 0,014nmol und für Iodat 0,115nmol. Die absoluten Nachweisgrenzen für Iod in Anwesenheit eines Absorptionsmittel betragen für Stärke 0,24nmol, für  $\alpha$ -Cyclodextrin 0,9nmol und für RAMEA 0,35nmol.

Die Analysenmethoden wurden zunächst im Labor entwickelt und anschließend zur Analyse von Realproben verwendet. An verschiedenen Orten wurden Meerwasserproben (auf der Celtic Explorer und in der Nähe der Mace Head Messstation) genommen und deren Iod-, Iodid- und Iodatgehalt bestimmt. Keine der Proben enthielt elementares Iod. Iodid konnte in allen Proben detektiert werden. In Proben, die auf dem offenen Ozean an Bord der Celtic Explorer genommen wurden variierte die Menge zwischen 12 $\mu$ g/L und 90 $\mu$ g/L. Auffällig war hierbei, dass die Proben, die in Küstennähe genommen wurden höhere Iodidkonzentrationen aufwiesen. Ein Einfluss der Küste und der dort vorhandenen Makroalgen ist sehr wahrscheinlich. Aber auch die gute Durchmischung der Wassermassen und das auf dem Meeresboden von Bakterien gebildete Iodid können hier eine Rolle spielen. Meerwasserproben, die in der Nähe der Mace Head Messtation genommen wurden wiesen höhere Konzentrationen und einen größeren dynamischen Bereich der Iodidkonzentrationen auf. Die Konzentrationen variierten von 29 $\mu$ g/L bis 630  $\mu$ g/L. Außerdem wurden einige Regenwasserproben in der Nähe der Mace Head Messstation genommen und auf die

verschiedenen Iodspezies analysiert, wobei kein Iodid gefunden wurde. Der Iodatgehalt der Meerwasserproben wurde ebenfalls bestimmt.  $1\mu\text{g/L}$  bis  $90\mu\text{g/L}$  Iodat konnte in den Proben vom offenen Ozean detektiert werden. Die Küstenproben wiesen mit  $150\mu\text{g/L}$  bis  $230\mu\text{g/L}$  deutlich höhere Iodatkonzentrationen auf. Es konnte kein Zusammenhang zwischen der Tageszeit und den Iodid- oder Iodatkonzentrationen gefunden werden. Es konnte ebenso kein Zusammenhang zwischen der Fluoreszenz des Meerwassers (als Maß für die Planktonkonzentration) und den Iodid- oder Iodatkonzentrationen gefunden werden. In den Regenwasserproben wurden Iodatkonzentrationen von  $2,5\mu\text{g/L}$  bis  $3,2\mu\text{g/L}$  gefunden.

Auf der Celtic Explorer, wie auch in Mace Head wurden außerdem beschichtete Denuder zur Anreicherung von elementarem Iod aus Luft eingesetzt. Die Denuder, die auf dem Schiff verwendet wurden waren mit Stärke bzw. mit  $\alpha$ -CD beschichtet. Die mit Stärke beschichteten Denuder geben so einen Überblick über die Iodkonzentration in Luft über einen längeren Zeitraum (ca. 2-3h), während die mit Cyclodextrin beschichteten Denuder die Iodkonzentration in der letzten halben Stunde der Probennahme widerspiegeln. In fast allen Denudern, die mit Stärke beschichtet waren, konnte mehr Iod nachgewiesen werden, als in denen, die mit  $\alpha$ -CD beschichtet waren. Im Allgemeinen konnten in den Proben höhere Iodkonzentrationen gefunden werden, die nachts genommen wurden. Der Grund hierfür liegt in der sehr hohen Photolyserate des elementaren Iods während des Tages. Ein Zusammenhang zwischen der Konzentration von iodorganischen Verbindungen (VOIs) und dem Iodgehalt konnte nicht gefunden werden. Anhand der genommen Denuderproben von Mace Head konnte festgestellt werden, dass die Iodkonzentration in Denudern, deren Probennahme während Ebbe beendet wurde hoch deutlich höher sind, als die in anderen Denudern. Das lässt sich dadurch erklären, dass Makroalgen während Ebbe in direktem Kontakt zur Luft sind und somit mehr Iod in der Luft zu finden ist.

Eine wichtige Frage, die im Zusammenhang mit der Iodchemie in maritimer Umgebung steht konnte im Rahmen dieser Arbeit geklärt werden. In der maritimen Grenzschicht über dem Nordatlantik konnte elementares Iod detektiert werden, d.h. es deutet sich an, dass Iod auch auf dem offenen Ozean einen Beitrag zur Partikelbildung liefern kann und es sich nicht ausschließlich um einen Küsteneffekt handelt.

Die entwickelte Derivatisierungsmethode ist einfach in der Anwendung, allerdings ist teilweise die Nachweisgrenze für Realproben nicht ausreichend. Das hängt auch damit zusammen, dass die Effizienz der verwendeten Denuder nicht ideal ist. Durch eine höhere Effizienz würden die Nachweisgrenzen sinken und somit wären Realproben mit der Derivatisierungstechnik schneller und günstiger zu analysieren als bisher. Auch die Tatsache, dass absorbiertes Iod nach einigen Minuten bis wenigen Stunden wieder desorbiert wird ist für lange Probennahmezeiten ein Problem und sollte in der Zukunft optimiert werden. Es ist aber trotzdem auch unter diesen Bedingungen eine Aussage möglich. Die Aussage kann jedoch ausschließlich über Zeiträume von 30min bis maximal 3-4h getroffen werden. Eine permanente Bindung des Beschichtungsmaterials an den Denudern und die anschließende Derivatisierung in dem Denuder würde ebenfalls eine Vereinfachung und eine enorme Zeitersparnis mit sich bringen. Auch die Möglichkeit, dass das Derivatisierungsreagenz sich bereits während der Probennahme in dem Denuder befindet und die Derivatisierung dort stattfindet wäre eine Möglichkeit, die oben erwähnten Schwierigkeiten zu umgehen.

Im Bezug auf die Iodchemie in der maritimen Umwelt muss in Zukunft daran gearbeitet

werden, dass mehr iodhaltige Verbindungen identifiziert werden. Es sollte die genaue Zusammensetzung der Partikel analysiert werden. Einige anorganische, aber auch viele organische Bestandteile wurden bisher nicht einwandfrei identifiziert. Durch die Identifizierung können gegebenenfalls auch Rückschlüsse auf die Herkunft und damit auf Bildungsmechanismen gezogen werden. Ein erster Schritt in diese Richtung ist die Verwendung von Aerosolmassenspektrometern. Auch die Gruppierung der verschiedenen Partikelbestandteile in Iodid, Iodat, sonstige anorganische ionische Bestandteile sowie wasserunlösliche Bestandteile spiegelt die Notwendigkeit der Charakterisierung wieder. Auch der eventuell vorhandene Zusammenhang zwischen Planktonspezies, die sich im Meerwasser befinden und der Iodkonzentration in Luft sollte in Zukunft genauer untersucht werden.

## 6. Literaturverzeichnis:

1. Adimurthy S. et al.; A new, environment friendly protocol for iodination of electron-rich aromatic compounds, *Tetrahedron Lett.* **44**, 5099-5101 (2003)
2. Aiuppa, A. et al.; Emission of bromine and iodine from Mount Etna volcano; *Geochem. Geophys. Geosystems* **6**, Q08008 doi:10.1029/2005GC000965 (2005)
3. Aliche, B. et al.; Iodine oxide in the marine boundary layer; *Nature*, **397**, 572-573 (1999)
4. Allan, B.J. et al.; Observation of OIO in the remote marine boundary layer; *Geophys. Res. Lett.* **22/10**, 1945-1948 (2001)
5. Almeida, A.A. et al.; *Mikrochim. Acta*, **127**, 55 (1997)
6. Amachi, S. et al.; Iodide and iodate reduction by marine bacteria, *Goldschmidt Conference Abstracts: The Halogens and their Isotopes* (2005)
7. Anderson K.A. & Markowski P. Speciation of iodide, iodine and iodate in environmental matrixes by ICP-AES using in situ chemical manipulation, *J. AOAC Internat.* **83/1**, 225-230 (2000)
8. Aruga, H. et al.; *Bunseki Kagaku* **32**, 585 (1983)
9. Ashworth, S.H. et al.; *Geophys. Res. Lett.* **29**, Art. No. 1456 (2002)
10. Baker, A.R. et al.; *Atmos. Environ.* **34**, 4331 (2000)
11. Baker, A.R. Marine Aerosol Iodine Chemistry: The importance of soluble organic iodine; *Environ. Chem.* **2**, 295-298 (2005)
12. Barnes, I. et al.; FTIR spectroscopic observation of gaseous HOI, *Chem. Phys. Lett.* **196/6** 578-581 (1992)
13. Barrett A.J. et al.; Effects of acetone, ethanol, isopropanol and dimethylsulfoxide on amylose-iodine complex, *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem.*, **A35/10**, 1603-1614 (1998)
14. Bleakney, W. A new method of positive-ray analysis and its application to the measurement of ionization potentials in mercury vapor, *Phys. Rev.* **34**, 157-160 (1929)
15. Blume, R. [http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/citron/c\\_v08g.htm](http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/citron/c_v08g.htm), (2002)
16. Brauer, F. P., et al.; Particulate and gaseous atmospheric iodine concentrations. Physical Behaviour of Radioactive Contaminants in the Atmosphere: 351-369 IAEA, IAEA-SM-181/6, CONF-731110, 20 p., Vienna (1974).
17. Bruchertseifer H. et al.; Analysis of iodine species in aqueous solutions, *Anal. Bioanal. Chem.* **375**, 1107-1110 (2003)
18. Buchberger, W. und Huebauer, U.; *Mikrochim. Acta*, **III**, 137 (1989)
19. Buchberger, W.; *J. Chromatogr.* **439**, 129 (1988)
20. Butler, E.C.V. & Gershey, *Anal. Chim. Acta*, **164**, 153 (1984)
21. Butler, E.C.V. & Smith, J.D.; Influence of phytoplankton on iodine speciation in seawater; *Limnol. Oceanography*, **26/2**, 283-386 (1981)
22. Calabrese, V. T. & Khan, A. Amylose-Iodine Complex Formation without KI: Evidence for Absence of Iodine Ions within the Complex. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **37**, 2711-2717 (1999).
23. Carpenter, L.J. et al.; Abiotic source of reactive organic halogens in the sub-arctic atmosphere?; *Environ. Sci. Technol.* **39**, 8812 (2005)
24. Carpenter, L.J. et al.; *J. Geophys. Res.* **104**, 1679 (1999)
25. Carpenter, L.J. et al.; Persönliche Mitteilung (2006)
26. Carpenter, L.J., *Chem. Rev.* **103**, 4953-4962 (2003)

27. Chandramouleeswaran, B. et al.; *Mikrochim. Acta* **128**, 75 (1998)
28. Charlson, R.J. et al.; Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science* **255**, 423-430 (1992)
29. Chen, H. Dissertation mit dem Thema: Development of analytical methodologies for iodine species in gaseous and particulate phases of the coastal atmosphere (2005)
30. Coffman, D.J. & Hegg, D.A.; A preliminary study of the effect of ammonia on particle nucleation in the marine boundary layer, *J. Geophys. Res.* **100**, 7147-7160 (1995)
31. Collén, J. et al.; The involvement of hydrogen peroxide in the production of volatile halogenated compounds by meristiella gelindium; *Phytochem.* **36/5**, 11978-1202 (1994)
32. Cotter, E.S.N.; Release of iodine in the atmosphere oxidation of alkyl iodides and fates of iodinated alkoxy radicals; *Atmos. Environ.* **35**, 2169-2178 (2001)
33. Cox, R.A. et al.; *Geophys. Res. Lett.* **26**, 1857 (1999)
34. Curtius, J.; Nucleation of atmospheric aerosol particles; *C.R. Physique* **7**, 1027-1045 (2006)
35. Davis, D. et al.; *J. Geophys. Res.* **101**, 2135 (1996)
36. Dawson P.H. et al.; Mass Spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.* **40**, 1444-1450 (1969)
37. Dawson, P.H. Quadrupole Mass Analyzers: Performance, Design and Some Recent Applications. *Mass Spectrom. Rev.* **5**, 1-37 (1986)
38. Dawson, P.H. *Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications*; 1<sup>st</sup> ed.; Elsevier: New York (1976)
39. Dawson, P.H. und Whetten N.R. Miniature Mass Spectrometer. *Anal. Chem.* **42**, 103A-108A (1970)
40. Duce, R.A. und Hoffmann E.J. *Annu. Rev. Earth Planet Sci.* **4**, 187 (1976)
41. Edmonds, J.S. & Morita, M.; The determination of iodine species in environmental and biological samples; *Pure & Appl. Chem.* **70**, 1567-1584 (1998)
42. Elderfield, H. & Truesdale, V.W.; On the biophilic nature of iodine in seawater; *Earth and Planetary Sci. Lett.* **50**, 105-114 (1980)
43. Finlayson-Pitts, B.J. *Nature* **306**, 676 (1993)
44. Gäbler, H.-E. & Heumann, K.G.; Determination of atmospheric iodine species using a system of specifically filters and IDMS; *Fresenius J. Anal. Chem.* **345**, 53-59 (1993)
45. Garland, J.A. und Curtis, H. Emission of Iodine From the Sea Surface in the Presence of Ozone, *J. Geophys. Res.* **86/C4**, 3183-3186 (1981)
46. Gélinas, Y., Iyengar, G. V. & Barnes, R. M. Total iodine in nutritional and biological reference materials using neutron activation analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius J Anal Chem* **362**, 483-488 (1998).
47. Gilfedder, B.S. et al.; Iodine speciation in rain and snow: Implications for the atmospheric iodine sink and transport, (2006)
48. Gormley, P. & Kennedy, M. Denuder Principle and Equation. *Proc. R. Ir. Acad.* **52A**, 163-169 (1949).
49. Graf, H.F. The Complex Interaction of Aerosols and Clouds; *Science* **303**, 1309-1311 (2004)
50. Greenberg, J.P. et al.; Marine organic halide and isoperne emissions near Mace Head, Ireland; *Environ. Chem.* **2**, 291-294 (2005)
51. Gritsun, Y.G. et al.; Measurement of methyl iodide and halocarbons in the atmosphere; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **62(4)**, 323-338 (1996)
52. Gross J.H. *Mass Spectrometry*, Springer Verlag, 2004

53. Gross, J. H. *Mass Spectrometry* (Springer-Verlag, Berlin, 2004).
54. Guckenberger, B. et al.; Thermo-Finnigan, Handbuch zur PolarisQ, PQ\_Hardw, 2001
55. Guo, Z. X. et al.; Continuous Monitoring of Sulfur Dioxide with a Gas Permeation Denuder-Based System. *Microchim. Acta* **141**, 183-189 (2003).
56. Haunold, A. et al.; An improved strategy for the measurement of VOCs in air, based on cooled sampling and analysis by Thermodesorption GC-MS/FID; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **67** (1-4), 157-172 (1997)
57. Herring, J.R. und Liss, P.S. *Deep-Sea Res.* **21**, 777 (1974)
58. Heymann, J.A. Het jodiumgehalte van duin-en regen water, *Nederland. Tijdschr. Geneesk.* **71**, 640 (1927)
59. Hinds, W. C. Chapter 5. Straight-line Acceleration and Curvilinear Particle Motion, Chapter 7. Brownian Motion and Diffusion, Chapter 9. Filtration, in *Aerosol Technology* (ed. Hinds, W. C.) (1999).
60. Hoffmann, T. Skript zum Modul: Organische Spurenanalytik, 2005
61. Hollemann, A. F. & Wiberg, E. Part B Main Group Elements, XII. The Halogen Group, in *Inorganic Chemistry* (ed. Wiberg, N.) 402-469 (Academic Press, Berlin, 2001)
62. Holmes N.S. et al.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1679 (2001)
63. Houk, R.S. *Anal. Chem.* **58**, 97A-104A (1986).
64. Hu, W. et al.; Rapid and direct determination of iodide in seawater by electrostatic ion chromatography. *J. Chromatography A* **956**, 102-107 (2002)
65. Huang, Z. et al.; Further research on iodine speciation in seawater by capillary zone electrophoresis with isotachopheresis preconcentration. *J. Chromatography A* **1055**, 229-234 (2004) [Huang 2004b]
66. Huang, Z. et al.; Speciation by capillary electrophoresis – simultaneous determination of iodide and iodate in seawater. *Anal. Bioanal Chem* **378**, 1836-1841 (2004) [Huang 2004a]
67. Ito, K. und Hirokawa, T. Enhanced Detection of Iodide in Seawater by Ion Chromatography using an ODS Column Coated with Cetyltrimethylammonium. *Anal. Sci.* **17**, 579-581 (2001)
68. Jenkin, M.E., The photochemistry of iodine-containing compounds in the marine boundary layer. *Environ. And Energy Rep.* AEA EE-0405. AEA Harwell Lab., Oxfordshire England (1992)
69. Jimenez, J.L. et al.; New particle formation from photooxidation of diiodomethane ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ); *J. Geophys. Res.* **108**/D10 doi:10.1029/2002JD002452 (2003)
70. Jones, C.E. & Carpenter, L.J.; solar photolysis of  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{ICl}$  and  $\text{CH}_2\text{IBr}$  in water, saltwater and seawater; *Environ. Sci. Technol.* **39**, 6130-6137 (2005)
71. Katsanos, N. A. & Roubani-Kalantzopoulou, F. Denuder tubes used with gas chromatographic instrumentation to measure rate coefficients and equilibrium constants. *Journal of Chromatography A* **710**, 191-228 (1995).
72. Kloskowski, A., Pilarczyk, M. & Namiesnik, J. Denudation - A convenient method of isolation and enrichment of analytes. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **32**, 301-335 (2002).
73. Kolb, C. E. Iodine's air of importance. *Nature* **417**, 597-598 (2002).
74. Kortüm, G.; Lehrbuch der Elektrochemie, 5. vollständig neubearbeitete Auflage, Verlag Chemie, (1972)
75. Kroger, P.M. et al.; *J. Chem. Phys.* **65**, 1823 (1976)

76. Kulmala, M. et al.; Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles; *Nature* **404**, 66-69 (2000)
77. Laturnus, F. ; Marine Macroalgae in Polar Regions as Natural Sources for Volatile Organohalogenes; *Environ. Sci. & Pollut. Res.* **8**(2), 103-108 (2001)
78. Lawson, G. und Todd J.F.J. Radio-Frequency quadrupole mass Spectrometers. *Chem. Brit.* **8**, 373-380 (1972)
79. Lee, S.J. und Behrson, R. Photodissociation of a molecule with two Chromophores CH<sub>2</sub>IBr; *J. Phys. Chem.* **86**, 728 (1982)
80. Lohmann, U. & Feichter, J.; Global indirect aerosol effects: a review; *Atmos. Chem. Phys.* **5**, 715-737 (2005)
81. Lovelock, J.E.; Natural halocarbons in the air and in the sea; *Nature* **256**, 193-194 (1974)
82. Mäkelä, J.M.; Biogenic iodine emissions and identification of end-products in coastal ultrafine particles during nucleation bursts; *J. Geophys. Res.* **107** (D19), 8110 (2002)
83. March, R. E. An Introduction to Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrometry* **32**, 351-369 (1997).
84. March, R.E. Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry: Theory, Simulation, Recent Developments and Applications. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **12**, 1543-1554 (1998)
85. March, R.E. Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry. A View at the Turn of the Century. *Int. J. Mass Spectrom.* **200**, 285-312 (2000)
86. March, R.E. und Huges, R.J. *Quadrupole Storage Mass Spectrometry*; Wiley, J. And sons: Chinchester, 1989
87. Märk, T.D. Electron Impact Ionization, *Gaseous ion Chemistry and Mass Spectrometry*, Editor: Wiley J. and sons, 61-93, 1986
88. Märk, T.D. Fundamental Aspects of Electron Impact Ionisation. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **45**, 125-145 (1982)
89. Maros, L. et al.; *Anal. Chem.* **61**, 733 (1989)
90. McFiggans G. et al.; A modeling study of iodine chemistry in the marine boundary layer, *J. Geophys. Res.* **105**/D11, 14371-14385 (2000)
91. McFiggans, G.B. et al.; Direct evidence for coastal iodine particles from Laminaria macroalgae-linkage to emission of molecular iodine; *Atmos. Chem. Phys.* **4**, 701-713 (2004)
92. Meyerson, S. und van der Haar, R.W. Multiply Charged Organic Ions in Mass Spectra, *J. Chem. Phys.* **37**, 2458-2462 (1962)
93. Minns, W.J. und Khan, A. Alpha-Cyclodextrin-I<sub>3</sub><sup>-</sup> Host-Guest Complex in aqueous solution, *J. Phys. Chem. A* **106**, 6421-6425 (2002)
94. Mishra, S. et al.; Determination of iodide by derivatisation to 4-iodo-N,N-dimethylaniline and gas chromatography-mass spectrometry. *Analyst* **125**, 459-464 (2000)
95. Misra, A. und Marshall, P. *J. Phys. Chem. A* **95**, 9736 (1998)
96. Monks, P.S.; Gas-phase radical chemistry in the troposphere; *Chem. Soc. Rev.* **34**, 376-395 (2005)
97. Mössinger, J. et al.; UV-vis absorption cross-sections and atmospheric lifetimes of CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> and CH<sub>2</sub>IBr; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**/10, 1391-1396 (1998)
98. Mössinger, J. und Cox, R.A. *J. Phys. Chem. A* **105**, 5165 (2001)



99. Moyers J.L. und Duce, R.A. Gaseous and Particulate Iodine in the Marine Atmosphere, *J. Geophys. Res.* **77/27**, 5229-5237 (1972)
100. Nier, A.O. Mass Spectrometer for Isotope and Gas Analysis, *Rev. Sci. Instrum.* **18**, 398-411 (1947)
101. O'Dowd, C.D. und Hoffmann, T. *Environ. Chem.* **2**, 245-255 (2005)
102. Ophardt, C. E. in *Starch - Iodine Test -- Virtual Chembook* (<http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/548starchiodine.html>, 2003).
103. Palmer, C.J. et al.; Iodine and halocarbon response of laminaria digitata to oxidative stress and links to atmospheric new particle production; *Environ. Chem.* **2**, 282-290 (2005)
104. Pechtl, S. et al.; Modeling the possible role of iodine oxides in atmospheric new particle formation; *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 505-523 (2006)
105. Peskova, J., Parizek, P. & Vecera, Z. Wet effluent diffusion denuder technique and determination of volatile organic compounds in air: I. Oxo compounds (alcohols and ketones). *Journal of Chromatography A* **918**, 153-158 (2001).
106. Peters, C. et al.; Reactive and organic halogen species in three different European coastal environments; *Atmos. Chem. Phys.* **5**, 3357-3375 (2005)
107. Piazzola, J. und Kaloshin, G. Performance evaluation of the coastal aerosol extinction code „MEDEX“ with data from the Black Sea, *Aerosol Science* **36**, 341-359 (2005)
108. Pirjola, L. et al.; Modeling Iodine particle formation and growth from seaweed in a chamber; *Environ. Chem.* **2**, 271-281 (2005)
109. Rädlinger G. und Heumann, K.G. Transformation of Iodide in Natural and Wastewater Systems by Fixation on Humic Substances, *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3932-3936 (2000)
110. Rahn, K. A. et al.; Determination of Inorganic and Organic Components of Gaseous Chlorine, Bromine, and Iodine in The Atmosphere; *WMO Air Pollut. Meas. Tech., Part-II.* **460**, 1725-1728 (1977).
111. Rattigan O.V. et al.; UV-absorption cross-sections and atmospheric photolysis rates of CF<sub>2</sub>I, CH<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I and CH<sub>2</sub>ICl; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93/16**, 2839-2846 (1997)
112. Rendleman, J. A. The reaction of starch with iodine vapor. Determination of iodide-ion content of starch-iodine complexes. *Carbohydrate Polymers* **51**, 191-202 (2003).
113. Riedel, E. Anorganische Chemie, 3. verbesserte Auflage, de Gruyter Verlag (1994)
114. Roehl C.M. et al.; Temperature dependence of UV absorption cross-section and atmospheric implications of several alkyl iodides; *J. Geophys. Res.* **102/D11**, 12819-12830 (1997)
115. Rosenfeld, D. et al.; Suppression of rain and snow by urban and industrial air pollution; *Science* **287**, 1793-1796 (2000)
116. Rosenfeld, D.; Observed first direct evidence of smoke from forest fires inhibiting rainfall; *Geophys. Res. Lett.* **26/20**, 3105-3108 (1999)
117. Rosman, K. et al.; Laboratory and field investigations of a new and simple design for the parallel plate denuder. *Atmospheric Environment* **35**, 5301-5310 (2001).
118. Saiz-Lopez, A. et al.; Absolute absorption cross-section and photolysis rate of I<sub>2</sub>, *Atmos. Chem. Phys.* **4**, 1442-150 (2004), a
119. Saiz-Lopez, A. et al.; Novel iodine chemistry in the marine boundary layer; *Geophys. Res. Lett.* **31**, L04112, doi:10.1029/2003GL019215 (2004), b
120. Saiz-Lopez, A.; Bromine oxide in the mid-latitude marine boundary layer; *Geophys.*

- Res. Lett.* **31**, L0311 Doi:10.1029/2003GL018956 (2004), c
- 121.Saunders, R.W.; Formation pathways and composition of iodine oxide ultra-fine particles; *Environ. Chem.* **2**, 299-303 (2005)
- 122.Schall, C. & Heumann, K.G.; GC determination of volatile organoiodine and organobromine compounds in Arctic seawater and air samples; *Fresenius J. Anal. Chem.* **346**, 717-722 (1993)
- 123.Scharla, T. ;[http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/citrone/c\\_v08g.htm](http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/citrone/c_v08g.htm) (2000)
- 124.Schmidt, K. und Gebel, A. [www.icp-ms.de](http://www.icp-ms.de), 1999
- 125.Schmitt, G. & Comes, F.J.; Competitive photodecomposition reactions of chloriodomethane; *J. Photochem. and Photobiol. A, Chemistry* **41**, 13-30 (1987)
- 126.Schröder, E. *Massenspektrometrie – Begriffe und Definitionen*; 1<sup>st</sup> ed.; Springer-Verlag: Heidelberg (1991)
- 127.Schwehr, K.A. und Santschi, P.H. Sensitive determination of iodine species, including organo-iodine- for freshwater and seawater samples using high performance liquid chromatography and spectrophotometric detection. *Anal. Chim. Acta* **481**, 59-71 (2003)
- 128.Seinfeld, J. H. & Spyros, N. P. Chapter 8 Brownian motion of aerosol particles, in *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change* (John Wiley & Sons, Inc., 1998).
- 129.Shin, H.-S. et al.; *J. Chromatogr.* **732**, 327 (1996)
- 130.Shon, Z.-H. & Kim, N.; A modeling study of halogen chemistry's role in marine boundary layer ozone; *Atmos. Environ.* **36**, 4289-4298 (2002)
- 131.Simon, P. K. & Dasgupta, P. K. Continuous Automated Measurement of Gaseous Nitrous and Nitric Acids and Particulate Nitrite and Nitrate. *Environ Sci. Technol.* **29**, 1534-1541 (1995).
- 132.Simon, P. K. & Dasgupta, P. K. Wet Effluent Denuder Coupled Liquid/ Ion Chromatography Systems: Annular and Parallel Plate Denuders. *Anal. Chem.* **65**, 1134-1139 (1993).
- 133.Sioutas, C., Wang, P. Y., Ferguson, S. T. & Koutrakis, P. Laboratory and field evaluation of an improved glass honeycomb denuder/filter pack sampler. *Atmospheric Environment* **30**, 885-895 (1996).
- 134.Sklenska, J., Broskovicova, A. & Vecera, Z. W et effluent diffusion denuder technique and the determination of volatile organic compounds in air: II. Monoterpenes. *Journal of Chromatography A* **973**, 211-216 (2002).
- 135.Slanina, J. et al.; The continuous analysis of nitrate and ammonium in aerosols by the steam jet aerosol collector (SJAC): extension and validation of the methodology. *Atmospheric Environment* **35**, 2319-2330 (2001).
- 136.Smythe-Wright, D. et al.; Methyl iodide production in the ocean: Implications of climate change; *Global Biogeochem. Cycles* **20**, GB2003 doi:10.1029/2005GB002642 (2006)
- 137.Specker, H.; *Angew. Chem.* **80** (8), 297-304 (1968)
- 138.Spencer, M.T. et al.; Simultaneous measurements of effective density and chemical composition of ambient aerosol particle; *Environ. Sci. Tech.* **41**(4), 1303-1309 (2007)
- 139.Stafford, G. Jr. Ion Trap Mass Spectrometry: a Personal Perspective. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **13**, 589-596 (2002)
- 140.Sturges, W.T. und Barrie, L.A. *Atmos. Environ.* **22**, 1179 (1988)
- 141.Stutz, J. et al.; Chemistry of halogen oxides in the troposphere: Comparison of model

- calculations with recent field data; *J. Atmos. Chem.* **34**, 65-85 (1999)
142. Stutz, J. et al.; *J. Atmos. Chem.* **34**, 65 (1999)
143. Swartz, E. & Stockburger, L. Recovery of Semivolatile Organic Compounds during Sample Preparation: Implications for Characterization of Airborne Particulate Matter. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 597-605 (2003).
144. Szente, L. et al.; Entrapment of iodine with cyclodextrins: potential application of cyclodextrins in nuclear waste management. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 4495-4498 (1999)
145. Taira, M. & Kanda, Y. Wet Effluent Diffusion Denuder for Sampling of Atmospheric Gaseous Nitric Acid. *Anal. Chem.* **65**, 3171-3173 (1993).
146. Truesdale, V.W.; A re-assessment of Redfield correlations between dissolved iodine and nutrients in oceanic waters and a strategy for further investigations of iodine; *Marine Chem.* **48**, 43-56 (1994)
147. Truesdale, V.W.; Iodine in inshore and off-shore marine waters; *Marine Chem.* **6**, 1-13 (1978)
148. Tsunogai, S.; Iodine in deep water of the ocean; *Deep-sea Res.* **18**, 913-9191 (1971)
149. Tucker, H.L. und Flack R.W.; *J. Chromatogr. A*, **804**, 131 (1998)
150. Turco, R.P. et al.; A new source of tropospheric aerosol: ion-ion recombination; *Geophys. Res. Lett.* **25**, 635-638 (1998)
151. Ullmann, W.J. et al.; Iodine chemistry in deep anoxic basins and overlying waters of the Mediterranean Sea; *Marine Chem.* **31**, 153-170 (1990)
152. Urhahn, T. & Ballschmitter, K.; Analysis of halogenated C-1/C-2-trace compounds in the marine atmosphere; *Fresenius J. Anal. Chem.* **366/4** 365-367 (2000)
153. Vaattovaara, P. et al.; The composition of nucleation and Aitken modes particles during coastal nucleation events: Evidence for marine secondary organic contribution; *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 4601-4616 (2006)
154. Vestal, M. L. Methods of Ion Generation. *Chemical Reviews* **101**, 361-375 (2001).
155. Vogt R. et al.; *Nature* **383**, 327 (1996)
156. Vogt, R. et al.; Iodine chemistry and its role in halogen activation and ozone loss in the marine boundary layer: A model study; *J. Atmos. Chem.* **32**, 375-395 (1999)
157. von Glasow, R. et al.; Modeling halogen chemistry in the marine boundary layer 1: Cloud free MBL; *J. Geophys. Res.* **107/D17**, 4341 (2002)
158. von Glasow, R. et al.; Modeling halogen chemistry in the marine boundary layer 2: Interactions with sulfur and the cloud-covered MBL; *J. Geophys. Res.* **107/D17**, 4324 (2002)
159. Wevill, D.J. & Carpenter, L.J.; Automated measurement and calibration of reactive volatile halogenated organic compounds in the atmosphere, *The Analyst* **129**, 634-638 (2004)
160. Wong G.T.F. et al.; Dissolved iodine species in the East China Sea – a complementary tracer for upwelling water on the shelf, *Continental Shelf Res.* **24**, 1465-1484 (2004)
161. Wuosmaa, A.M. & Hager, L.P.; Methyl chloride transferase: a carbocation route for biosynthesis of halometabolites; *Science* **249**, Issue 4965, 160-162 (1990)
162. Yoshida, K. et al.; Inclusion Complex Formation of Cyclodextrin and Polyaniline, *Langmuir* **14**, 910-913 (1999)
163. Zetzsch, C. et al.; *Aerosol Sci.* **19**, 1203 (1988)

## 7. Anhang

### 7.1 Verwendete Chemikalien:

Bezeichnung	Lieferant	Reinheitsgrad
2-Iodosobenzesäure	Sigma	
2,4-Dibromanilin	Sigma	98%
2,4,6 Tribromanilin	Acros	98%
4-Brom- <i>N,N</i> -dimethylanilin	Acros	99%
4-Bromanilin	Acros	99+%
$\alpha$ -Cyclodextrin-hydrat	Acros	98+%
Ascorbinsäure	Fisher Scientific	
Cyclohexan	Fisher Scientific	p.a.
Diethylether	Fisher Scientific	p.a.
Dikaliumhydrogenphosphat ( $K_2HPO_4$ )	Fluka	$\geq 99,5\%$
EDTA-di Natriumsalz-Dihydrat	Acros	
Eisessig	Fluka	p.a., 99,8%
Elementares Iod ( $I_2$ )		Durch mehrfache Sublimation gereinigt.
Ethanol	Roth	p.a., 99,8%
Kalimchlorid	Acros	
Kaliumdihydrogenphosphat ( $KH_2PO_4$ )	Fluka	$\geq 99\%$
Kaliumiodat ( $KIO_3$ )	Fluka	p.a., im Exikkator getrocknet
Kaliumiodid (KI)	Fluka	p.a., im Exikkator getrocknet
Methanol	Roth	HPLC-grade
<i>N,N</i> -Dimethylanilin	Acros	99%
Natriumacetat Trihydrat	Acros	p.a.
Natriumbisulfit ( $NaS_2O_5$ )	Sigma/Fisher	p.a.
Pankreatin	Sigma	
Reinstwasser (MilliQ, filtiert mit $0,45\mu m$ )		$18,2M\Omega$
Salzsäure (37%ig)	Fisher Scientific	p.a.
Wasserlösliche Stärke aus Kartoffeln	Fluka	
Zufällig methyliertes $\alpha$ -Cyclodextrin	Cyclolab	

## 7.2 Chromatogramme

## 2,4,6-Tribromanilin

## 7.2.1 Derivatisierung von Iod-, Iodid und Iodat-Standardlösungen

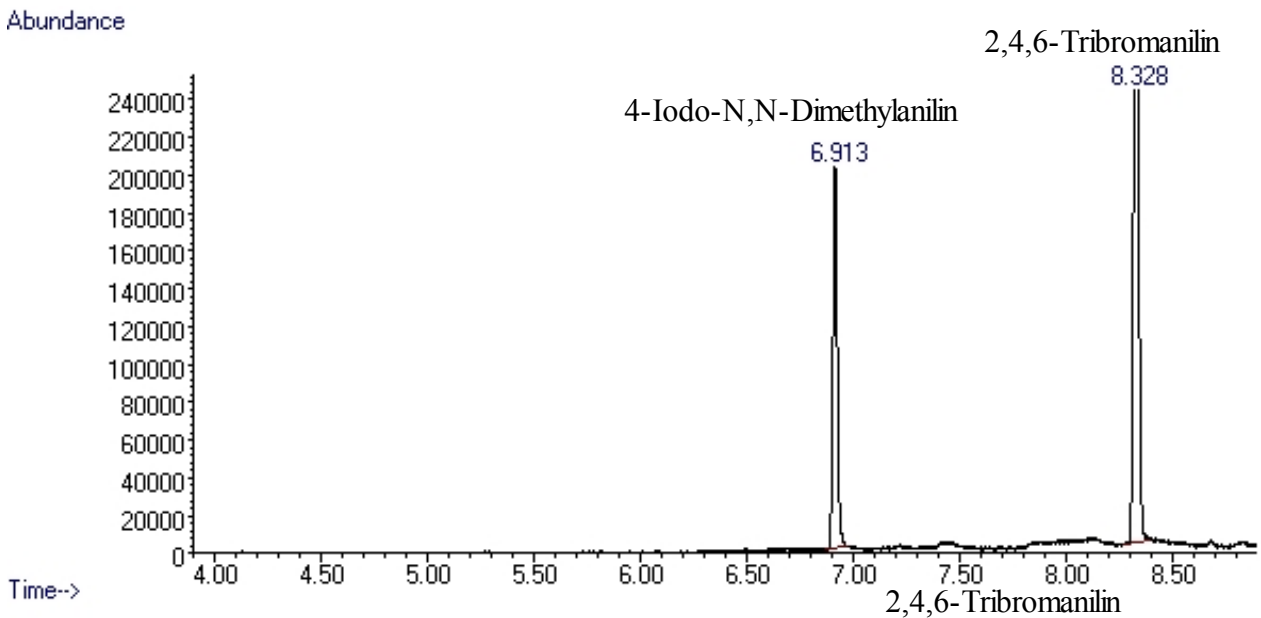


Abbildung 73: Chromatogramm einer derivatisierten Iodatlösung

## 7.2.2 Derivatisierung von Iod-, Iodid-, Iodat in Meerwasser

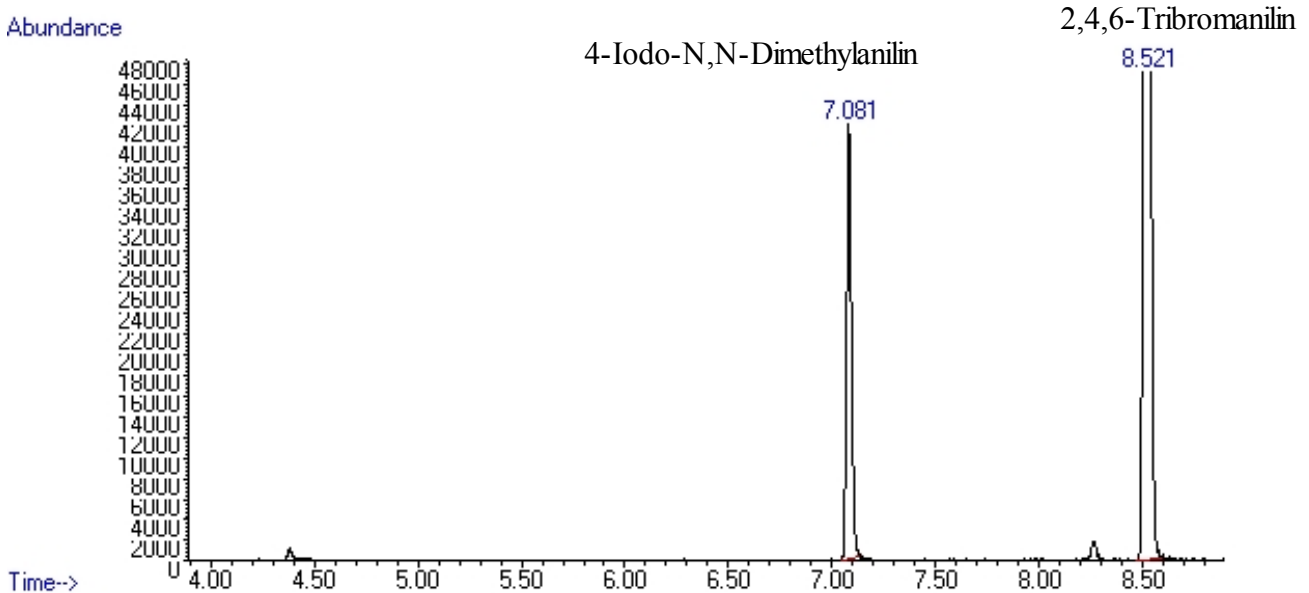


Abbildung 74: Chromatogramm einer derivatisierten Meewasserprobe (neue Iodosobenzoat)

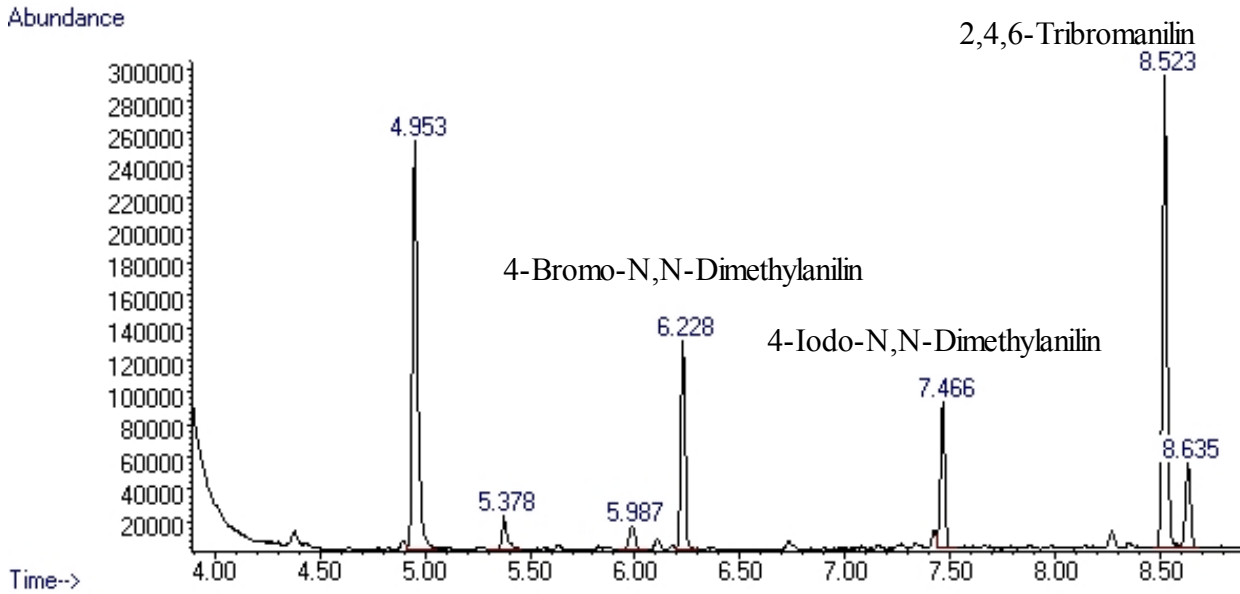


Abbildung 75: Chromatogramm einer derivatisierten Meerwasserprobe (altes Iodosbenzoat)

### 7.2.3 Derivatisierung von Iod in Anwesenheit von Stärke. $\alpha$ -Cyclodextrin oder RAMEA

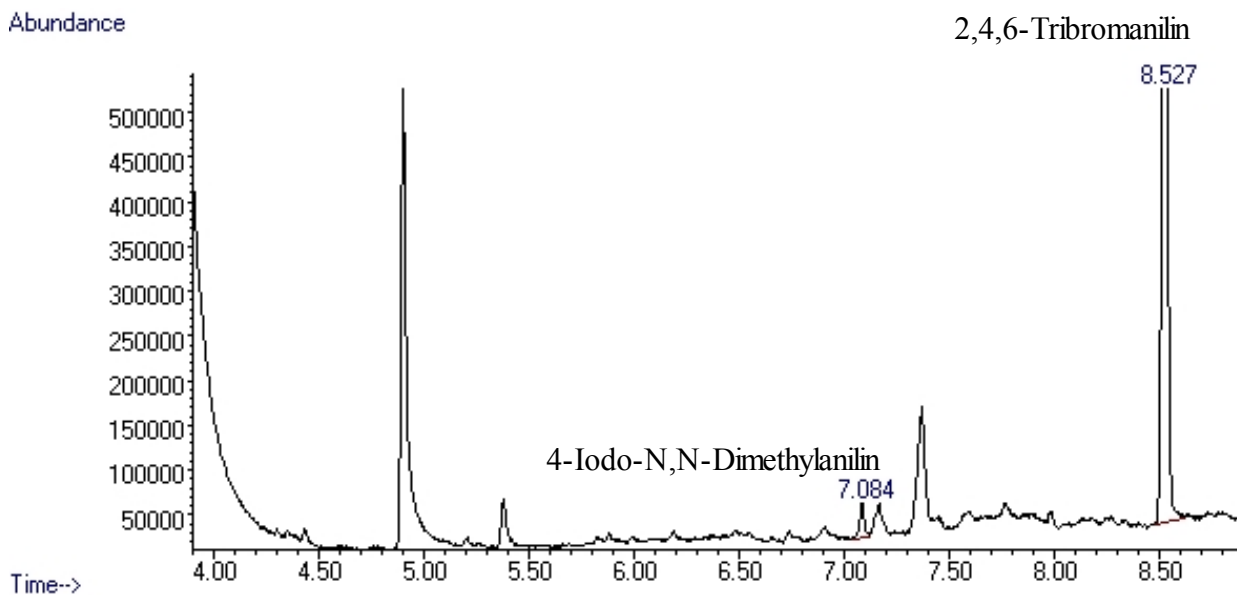


Abbildung 76: Chromatogramm nach der Derivatisierung von Iod in Anwesenheit von  $\alpha$ -CD

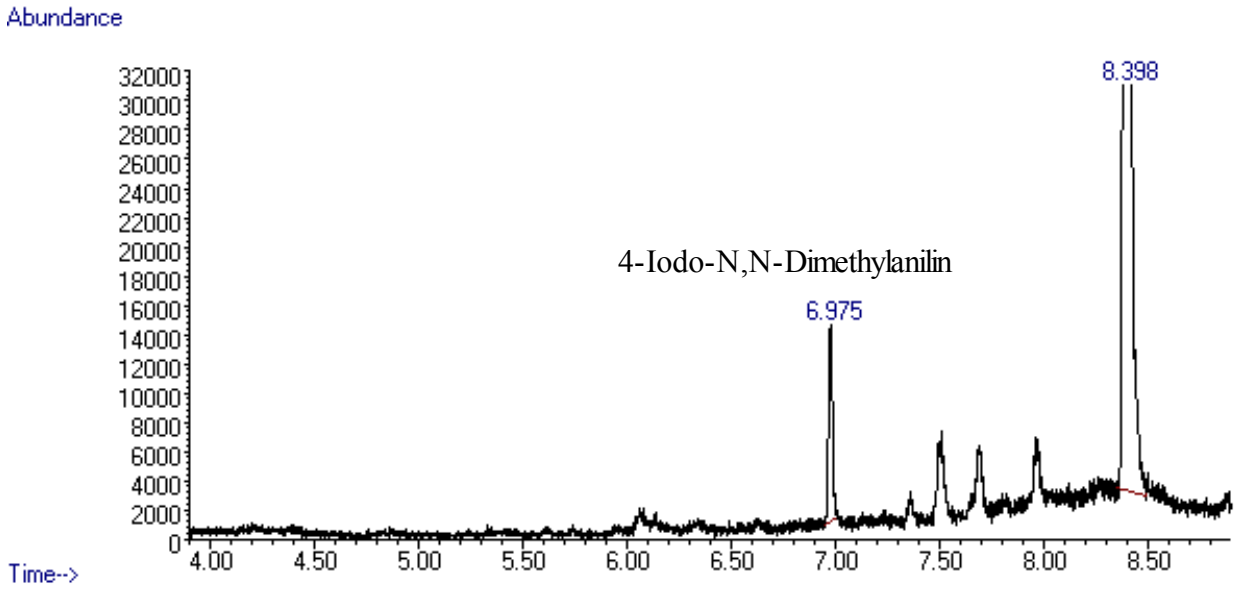


Abbildung 77: Chromatogramm nach der Derivatisierung von Iod in Anwesenheit von RAMEA

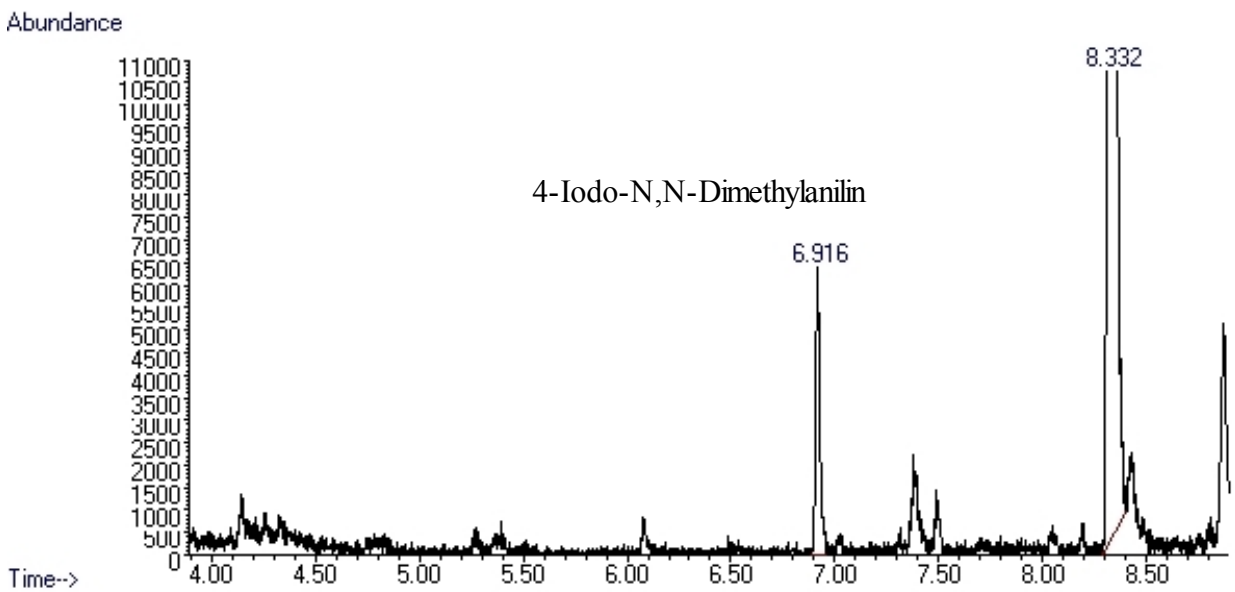
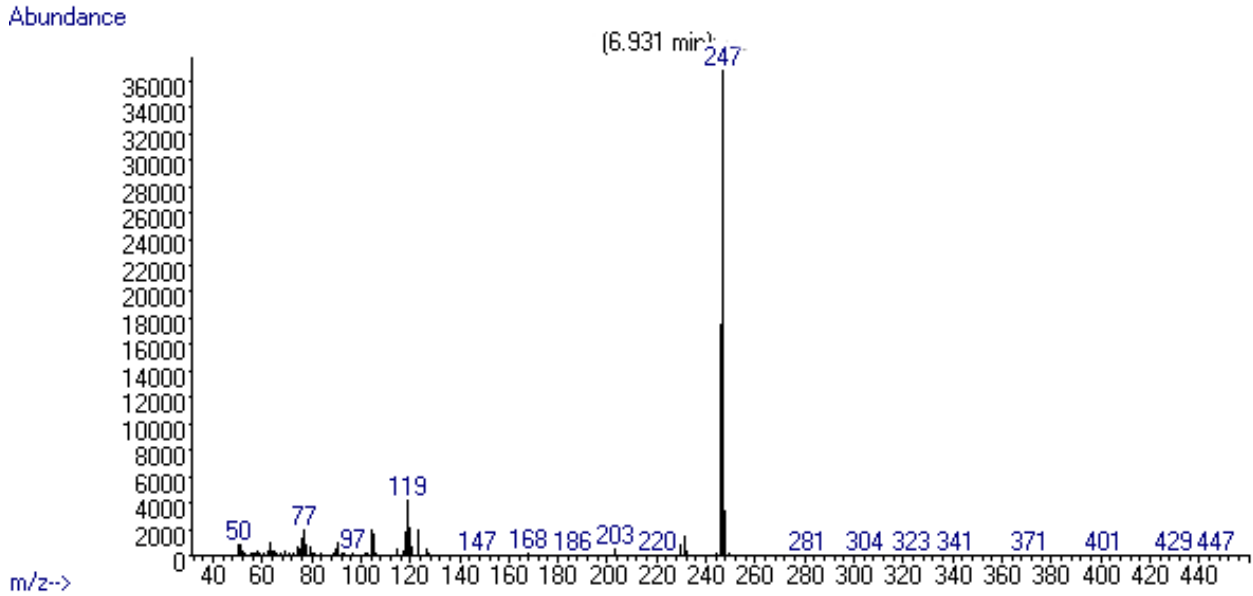


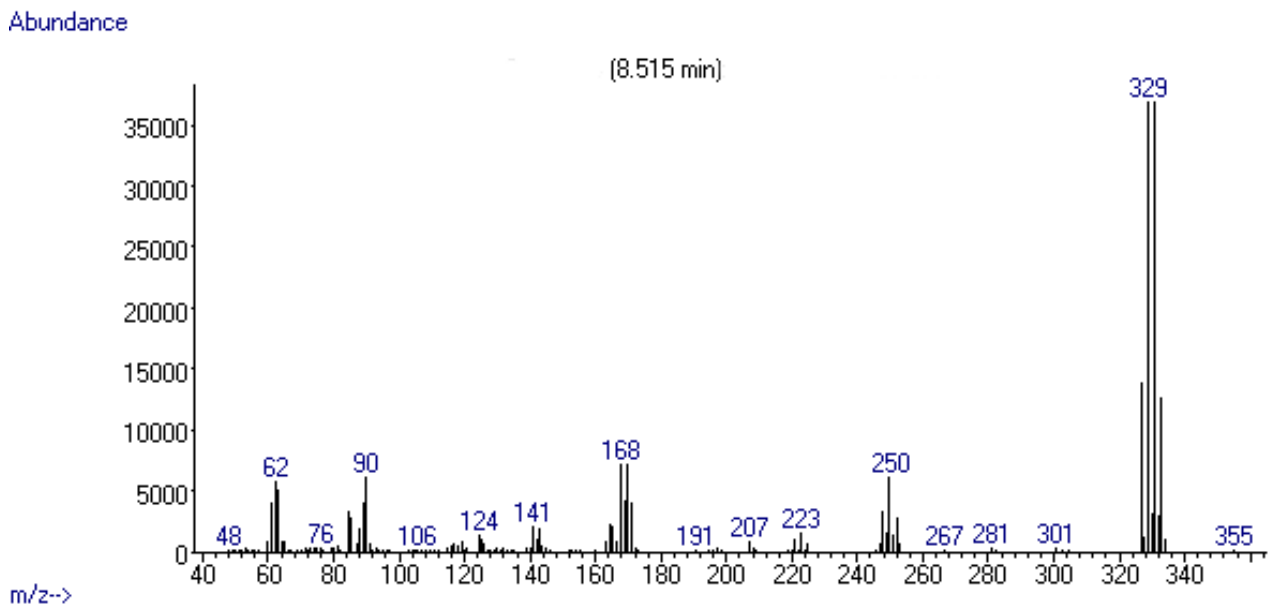
Abbildung 78: Chromatogramm nach der Derivatisierung von Iod in Anwesenheit von Stärke (Pankreatin)

### 7.3 Massenspektren

Massenspektrum Nr. 1: 4-Iodo-*N,N*-Dimethylanilin



Massenspektrum Nr. 2: 2,4,6-Tribromanilin





### 7.4.1 Meerwasserproben von der Celtic Explorer

Tabelle 5: Daten der Meerwasserproben von der Celtic Explorer

Probennummer	Iodid nmol/L	Iodat nmol/L	Gesamtiod nmol/L	Probenahme Datum	Probenahme Zeit	Fluoreszenz	Längengrad	Breitengrad
1	29,812	21,900	51,713	12.06.2006	11:30	0,082	--	--
2	30,507	54,386	84,893	12.06.2006	18:00	0,163	--	--
3	30,747	51,224	81,970	13.06.2006	09:05	0,113	52°43,4227	11°00,4623
4	23,777	57,638	81,415	13.06.2006	18:00	--	58°51,5994	11°13,1890
5	21,339	32,266	53,604	14.06.2006	08:45	0,204	54°40,4221	11°34,1504
6	18,010	62,104	80,114	14.06.2006	17:58	0,261	54°18,2941	12°01,9027
7	28,880	12,076	40,956	14.06.2006	21:30	0,352	54°22,9898	10°49,3120
8	31,540	40,719	72,259	15.06.2006	08:45	0,431	54°03,5110	11°16,8854
9	22,264	35,489	57,753	15.06.2006	21:30	0,505	53°35,1337	11°45,6878
10	20,841	78,707	99,547	16.06.2006	08:38	0,5	55°28,9597	10°17,1484
11	29,339	41,938	71,277	16.06.2006	19:48	0,67	57°08,2024	9°21,1858
12	27,144	81,411	108,555	17.06.2006	09:00	0,238	57°08,6728	18°05,9275
13	24,733	63,734	88,467	17.06.2006	18:33	0,377	56°23,3822	10°24,4984
14	69,746	17,275	87,021	18.06.2006	07:30	0,602	55°49,0177	11°29,7216
15	17,397	58,828	76,225	18.06.2006	15:48	0,328	54°41,1106	10°37,5508
16	34,111	77,647	111,758	19.06.2006	08:18	0,301	56°15,1287	10°04,8208
17	20,977	53,560	74,537	19.06.2006	13:17	0,217	56°31,1287	10°21,5167
18	20,365	52,393	72,757	19.06.2006	18:41	0,553	56°31,6315	10°57,4121
19	81,704	0	75,045	20.06.2006	07:07	0,648	56°51,6640	9°35,7877
20	31,378	53,135	84,514	25.06.2006	13:48	0,056	54°48,7871	9°07,9521
21	26,676	36,599	63,275	25.06.2006	17:31	0,209	55°03,8876	9°27,4288
22	26,216	28,550	54,767	26.06.2006	05:05	0,284	55°46,9997	10°36,6706
23	15,241	98,514	113,756	26.06.2006	07:30	0,146	55°53,4843	10°45,8062
24	22,137	22,467	44,604	26.06.2006	08:55	0,121	55°59,1434	10°52,2853
25	35,048	83,695	118,744	26.06.2006	10:13	0,111	56°05,0844	10°59,5670
26	29,807	37,721	67,527	26.06.2006	12:50	0,7	56°17,4580	10°49,2585
27	29,193	37,908	67,101	26.06.2006	14:37	0,059	56°26,5750	10°48,0246
28	28,561	54,527	83,088	26.06.2006	16:54	0,067	56°36,5398	10°39,6669
29	13,501	41,033	54,534	26.06.2006	19:30	0,095	56°42,4313	10°19,9566
30	32,567	45,778	78,345	26.06.2006	21:47	0,097	56°52,3781	10°14,8857

Probennummer	Iodid nmol/L	Iodat nmol/L	Gesamtiod nmol/L	Probenahme Datum	Probenahme Zeit	Fluoreszenz	Längengrad	Breitengrad
31	23,528	63,864	87,393	26.06.2006	23:08	0,109	56°58,7605	10°19,6051
32	26,079	54,431	80,511	26.06.2006	00:09	0,112	57°03,2825	10°24,9973
33	29,554	65,466	95,020	26.06.2006	01:05	0,306	57°06,8150	10°31,2060
34	36,187	30,796	66,983	26.06.2006	02:07	0,27	57°09,1395	10°39,4482
35	22,968	43,288	66,256	27.06.2006	02:59	0,289	57°08,5197	10°47,6438
36	22,393	18,442	40,836	27.06.2006	04:05	0,26	57°06,9744	10°58,2714
37	18,754	18,716	37,470	27.06.2006	05:07	0,297	57°04,4510	11°05,5272
38	19,187	96,207	115,394	27.06.2006	05:58	0,214	57°02,1381	11°10,8288
39	20,533	44,249	64,781	27.06.2006	17:49	0,081	56°33,6590	12°01,7653
40	25,977	41,092	67,070	28.06.2006	07:08	0,32	55°58,5430	12°19,3077
41	31,924	35,035	66,960	28.06.2006	07:38	0,333	56°16,7395	9°19,3966
42	25,672	57,624	83,296	28.06.2006	10:19	0,109	56°21,8277	8°45,1489
43	17,116	41,915	59,030	28.06.2006	11:58	0,111	56°16,1884	8°45,9598
44	19,664	21,968	41,632	28.06.2006	17:44	0,103	56°2,3769	8°53,1655
45	21,036	20,172	41,208	28.06.2006	20:58	0,193	55°54,4949	9°06,7982
46	26,768	55,185	81,953	28.06.2006	21:41	0,187	55°52,4742	9°09,3901
47	15,905	21,622	37,527	30.06.2006	12:24	0,123	56°40,1051	8°20,2085
48	53,973	15,956	69,930	30.06.2006	18:39	0,291	56°29,3815	8°39,9039
49	39,072	28,343	67,415	01.07.2006	08:13	0,174	57°07,1481	7°33,0598
50	43,506	26,386	69,892	01.07.2006	16:00	0,174	56°44,6732	8°19,0701
51	35,434	4,114	39,548	01.07.2006	17:53	0,219	56°39,6881	8°23,4233
52	25,783	38,404	64,187	01.07.2006	19:50	0,211	56°33,8333	8°28,8873
53	40,246	23,958	64,204	02.07.2006	08:26	0,22	56°55,4974	8°47,1313
54	47,182	5,818	53,001	02.07.2006	10:55	0,13	56°40,9599	8°20,2291
55	25,794	46,401	72,195	02.07.2006	14:34	0,127	56°33,3523	8°11,6363
56	26,503	41,389	67,891	02.07.2006	20:48	0,489	56°45,0089	8°34,7317
57	27,460	44,491	71,951	03.07.2006	10:56	0,182	56°51,7812	8°21,6579
58	27,580	57,321	84,901	03.07.2006	13:17	0,145	56°56,9248	8°28,3232
59	32,322	52,909	85,231	03.07.2006	17:50	0,278	56°59,3876	8°56,6763
60	27,350	44,986	72,336	03.07.2006	20:49	0,694	56°40,6212	9°49,1144
61	33,888	41,587	75,475	04.07.2006	08:24	0,162	55°30,4108	12°59,7328
62	42,443	34,990	77,43	04.07.2006	13:56	0,142	55°07,7194	12°22,8320
63	75,650	0,377	76,027	04.07.2006	19:50	0,213	54°41,7469	11°51,5297

Probennummer	Iodid nmol/L	Iodat nmol/L	Gesamtiod nmol/L	Probenahme Datum	Probenahme Zeit	Fluoreszenz	Längengrad	Breitengrad
64	88,869	6,272	95,141	05.07.2006	07:47	0,218	53°44,5614	10°47,2987
65	226,31	0	226,310	05.07.2006	12:01	0,203	53°27,2270	10°22,6271

#### 7.4.2 Meerwasserproben von der Mace Head Messstation

Tabelle 6: Daten der Meerwasserproben von der Mace Head Messstation

Probennummer	Iodid nmol/L	Iodat nmol/L	Gesamtiodkonzentration nmol/L	Probennahme Datum	Probennahme Zeit
66	226,310	754,782	981,092	14.06.2006	13:00
67	280,827	771,639	1052,466	15.06.2006	13:30
68	104,069	781,022	885,090	16.06.2006	13:40
69	216,847	776,295	993,142	18.06.2006	16:25
70	214,386	769,147	983,533	19.06.2006	17:35
71	94,262	807,856	902,117	20.06.2006	16:55
72	33,861	786,294	820,155	22.06.2006	21:10
73	103,984	794,713	898,697	23.06.2006	09:15
74	665,263	703,566	1368,830	23.06.2006	22:00
75	383,155	707,924	1091,079	24.06.2006	22:20
76	52,953	787,248	840,201	25.06.2006	10:20
77	115,535	859,421	974,956	26.06.2006	12:05
78	85,628	798,094	883,722	27.06.2006	12:30
79	70,028	783,931	853,959	28.06.2006	02:05
80	54,828	806,162	860,990	29.06.2006	13:55
81	38,962	759,125	798,087	30.06.2006	15:55
82	98,737	777,938	876,675	02.07.2006	16:00
83	113,220	780,198	893,417	03.07.2006	16:20
84	107,890	775,201	883,091	04.07.2006	21:20
85	144,540	827,203	971,743	07.07.2006	09:45
86	85,049	795,919	880,969	07.07.2006	10:30
87	81,465	762,260	843,724	07.07.2006	18:30

### 7.4.3 Regenwasserproben und Süßwasserproben

Tabelle 7: Daten der Regenwasser- und Süßwasserproben

Probenbezeichnung	Iodid nmol/ L	Iodat nmol/L	Gesamtiod nmol/L	Proben- nahme Datum	Proben- nahme Zeit	Längengrad (ungefähr)	Breitengrad (ungefähr)
Long Point	<1,87	<2,0		02.04.2006	10:30	81°16	42°10
Perfstausee	<1,87	<2,0		05.12.2005	16:00	8°31	50°55
Rhein	<1,87	<2,0		10.12.2005	15:15	8°17	50°00
Regenwasser1	<1,87	14,3	14,3	19.06.2006	08:00	9°54	53°20
Regenwasser2	<1,87	14,9	14,9	05.07.2006	21:00	9°54	53°20
Regenwasser3	<1,87	18,3	18,3	06.07.2006	11:00	9°54	53°20

## 7.5 Tabellarische Daten der Denuderproben

### 7.5.1 Denuderproben von der Celtic Explorer

#### 7.5.1 a) Stärke beschichtete Denuder

Tabelle 8: Daten den mit Stärke beschichteten Denudern von der Celtic Explorer

Probennummer	Iodkonzentration ng/m <sup>3</sup>	Probenahme- start Datum	Probennahme- start Zeit	Probennahme- ende Datum	Probennahme- ende Zeit	Fluoreszenz
1	29,23309	12.06.2006	10:15	12.06.2006	22:10	0,11313
2	29,67789	12.06.2006	22:10	13.06.2006	09:20	0,16716
3	28,67136	13.06.2006	09:20	13.06.2006	21:05	0,16981
4	29,52626	13.06.2006	21:05	14.06.2006	08:25	0,34295
5	28,57857	14.06.2006	08:30	14.06.2006	20:50	0,18194
6	31,76529	14.06.2006	20:55	15.06.2006	08:20	0,49419
7	26,16184	15.06.2006	08:25	15.06.2006	22:00	0,31791
8	37,05836	15.06.2006	22:02	16.06.2006	07:05	0,44877
9	74,94482	16.06.2006	07:05	16.06.2006	21:25	0,46128
10	34,18488	16.06.2006	21:25	17.06.2006	08:15	0,3742
11	13,5375	17.06.2006	10:50	18.06.2006	21:35	0,32337
12	37,82773	18.06.2006	21:35	19.06.2006	07:40	0,60929
13	26,04641	19.06.2006	07:43	19.06.2006	21:00	0,33565
14	39,5678	22.06.2006	13:50	22.06.2006	22:00	0,04885

Probennummer	Iodkonzentration ng/m <sup>3</sup>	Probenahme-start Datum	Probennahme-start Zeit	Probennahme-ende Datum	Probennahme-ende Zeit	Fluoreszenz
15	54,34071	25.06.2006	22:05	26.06.2006	22:05	0,36117
16	53,04679	26.06.2006	06:25	26.06.2006	21:55	0,09143
17	48,04336	26.06.2006	22:00	27.06.2006	05:25	0,21038
18	17,59742	27.06.2006	05:25	27.06.2006	22:00	0,12405
19	73,03397	27.06.2006	22:02	28.06.2006	07:20	0,2332
20	36,697	28.06.2006	07:20	28.06.2006	22:00	0,15537
21	36,38258	29.06.2006	08:10	29.06.2006	21:45	0,45193
22	44,83633	30.06.2006	21:45	30.06.2006	06:25	0,54079
23	32,42555	30.06.2006	06:25	30.06.2006	21:30	0,19204
24	59,45951	30.06.2006	21:30	01.07.2006	07:20	0,19035
25	30,54576	01.07.2006	07:22	01.07.2006	22:05	0,22004
26	84,06205	01.07.2006	22:05	02.07.2006	08:05	0,56756
27	36,57293	02.07.2006	08:15	02.07.2006	22:20	0,21137
28	200,58485	02.07.2006	22:20	03.07.2006	08:10	0,52665
29	71,65831	03.07.2006	08:10	03.07.2006	22:05	0,22676
30	130,00047	03.07.2006	22:05	04.07.2006	08:10	0,39254
31	43,3848	04.07.2006	08:10	04.07.2006	22:35	0,23604
32	62,43835	04.07.2006	22:35	05.07.2007	07:55	0,40475
33	61,24451	05.07.2006	08:00	05.07.2006	21:00	0,20258

### 7.5.1 b) $\alpha$ -Cyclodextrin beschichtete Denuder

Tabelle 9: Daten den mit  $\alpha$ -Cyclodextrin beschichteten Denudern von der Celtic Explorer

Probennummer	Iodkonzentration ng/m <sup>3</sup>	Fluoreszenz	Probennahme-start Datum	Probennahme-start Zeit	Probennahme-ende Datum	Probennahme-ende Zeit
1	24,75045	--	12.06.2006	10:15	12.06.2006	22:10
2	16,70496	0,1193	12.06.2006	22:10	13.06.2006	09:20
3	16,63706	0,369	13.06.2006	09:20	13.06.2006	21:05
4	15,7883	0,2355	13.06.2006	21:05	14.06.2006	08:25
5	59,40849	0,2995	14.06.2006	08:30	14.06.2006	20:50
6	21,17386	0,3317	14.06.2006	20:55	15.06.2006	08:20
7	43,75155	0,5285	15.06.2006	08:25	15.06.2006	22:00
8	31,9783	0,34	15.06.2006	22:02	16.06.2006	07:05

Probennummer	Iodkonzentration ng/m <sup>3</sup>	Fluoreszenz	Probennahme-start Datum	Probennahme-start Zeit	Probennahme-ende Datum	Probennahme-ende Zeit
9	12,9207	0,403	16.06.2006	07:05	16.06.2006	21:25
10	19,201	0,3495	16.06.2006	21:25	17.06.2006	08:15
11	9,7105	0,616	17.06.2006	10:50	18.06.2006	21:35
12	16,79909	0,606	18.06.2006	21:35	19.06.2006	07:40
13	9,32837	0,274	19.06.2006	07:43	19.06.2006	21:00
14	44,40485	0,047	22.06.2006	13:50	22.06.2006	22:00
15	17,8934	0,332	25.06.2006	22:05	26.06.2006	22:05
16	13,20841	0,199	26.06.2006	06:25	26.06.2006	21:55
17	65,18023	0,0945	26.06.2006	22:00	27.06.2006	05:25
18	20,95057	0,286	27.06.2006	05:25	27.06.2006	22:00
19	30,46671	0,177	27.06.2006	22:02	28.06.2006	07:20
20	14,70106	0,3245	28.06.2006	07:20	28.06.2006	22:00
21	26,97183	0,7257	29.06.2006	08:10	29.06.2006	21:45
22	150,92396	0,2	30.06.2006	21:45	30.06.2006	06:25
23	5,1011	0,208	30.06.2006	06:25	30.06.2006	21:30
24	29,05403	0,154	30.06.2006	21:30	01.07.2006	07:20
25	11,35271	0,334	01.07.2006	07:22	01.07.2006	22:05
26	30,50825	0,252	01.07.2006	22:05	02.07.2006	08:05
27	22,20264	0,5713	02.07.2006	08:15	02.07.2006	22:20
28	13,95079	0,2077	02.07.2006	22:20	03.07.2006	08:10
29	13,28612	0,229	03.07.2006	08:10	03.07.2006	22:05
30	33,08061	0,1623	03.07.2006	22:05	04.07.2006	08:10
31	7,15736	0,621	04.07.2006	08:10	04.07.2006	22:35
32	22,9419	0,213	04.07.2006	22:35	05.07.2007	07:55
33	17,3543	--	05.07.2006	08:00	05.07.2006	21:00

### 7.5.2 Denuderproben von der Mace Head Messstation

Tabelle 10: Daten den mit  $\alpha$ -Cyclodextrin beschichteten Denudern von der Mace Head Messstation

Probennummer	Iodkonzentration ng/m <sup>3</sup>	Probennahme- ende Datum	Probennahme- ende Zeit	Flut	Ebbe	Zwischen Ebbe und Flut
1	20,301	16.06.2006	20:35			x
2	9,417	17.06.2006	08:00			x
3	36,487	17.06.2006	19:35			x
4	48,429	18.06.2006	07:45		x	
5	85,229	19.06.2006	07:45		x	
6	410,126	20.06.2006	07:35		x	
7	913,111	20.06.2006	19:35		x	
8	38,328	21.06.2006	07:37		x	
9	69,060	21.06.2006	20:24		x	
10	284,188	22.06.2006	07:39			x
11	219,656	23.06.2006	10:10		x	
12	31,000	24.06.2006	08:06			x
13	11,924	25.06.2006	07:40	x		
14	93,391	27.06.2006	07:40	x		
15	67,377	28.06.2006	07:50	x		
16	7,319	03.07.2006	07:33	x		
17	39,991	04.07.2006	07:30			x
18	15,697	05.07.2006	21:10		x	

## 7.6 Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
RAMEA	zufällig methyliertes $\alpha$ -Cyclodextrin (randomly methylated $\alpha$ -cyclodextrin)
$\alpha$ -CD	$\alpha$ -Cyclodextrin
AES	Atomemissionsspektroskopie
AGU	Anhydroglucose unit
CCN	Wolkenkondensationskeime (Cloud condensation nuclei)
CE	Celtic Explorer
df	Filmdicke
DMA	N,N-Dimethylanilin
DOI	Gelöstes organisches Iod (Dissolved organic iodine)
ECD	Elektroneneinfangdetektor (Electron capture detector)
EI	Elektronenstoßionisierung
eV	Elektronenvolt
FID	Flammenionisationsdetektor
GPS	Global Positioning System
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma
ID	Innendurchmesser
IE	Ionisierungsenergie
L	Länge
MBL	Maritime Grenzschicht (Marine boundary layer)
MHARS	Mace Head Atmospheric Research Station
MS	Massenspektrometrie
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
NWG	Nachweisgrenze
PMA	Primäres und organisches sea-spray Aerosol
rps	Runden pro Sekunde (Rounds per second)
SMA	Sekundäres maritimes Aerosol
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor



## **8. Poster und Vorträge**

### 8.1 Poster

Die Eintragungen wurden in der elektronischen Version gelöscht.

### 8.2 Vorträge

Die Eintragungen wurden in der elektronischen Version gelöscht.



## **9. Curriculum Vitae**

Die Eintragungen wurden in der elektronischen Version gelöscht.

## **10. Danksagung**

Die Eintragungen wurden in der elektronischen Version gelöscht.