

Entwicklung und Anwendung massenspektrometrischer
Methoden zur Spurenanalytik iodhaltiger Verbindungen und
aliphatischer Amine in der marinen Umwelt

**Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“**

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Michael Kundel

geboren in Grünstadt

Mainz, 2012

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Für

Henrike und Jakob

„Eine wirklich gute Idee erkennt man daran, dass ihre Verwirklichung von vorn herein ausgeschlossen erschien.“

(Albert Einstein)

Zusammenfassung

In der marinen Grenzschicht beeinflussen reaktive Iodspezies wie z.B. I_2 und iodorganische Verbindungen sowie aliphatische Amine eine Vielzahl atmosphärischer Prozesse. Iodhaltige Verbindungen spielen beim katalytischen Ozonabbau, der Anreicherung von Iod in marinen Aerosolen und der Partikelneubildung eine bedeutende Rolle, wohingegen aliphatische Amine vor allem bei der Partikelneubildung mitwirken. Allerdings stellt die Quantifizierung dieser Verbindungen im Spurenbereich immer noch eine große analytische Herausforderung dar.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das GTRAP-AMS (Gaseous compound trapping in artificially generated particles – aerosol mass spectrometry) entwickelt, um gasförmiges I_2 und aliphatische Amine zu bestimmen. Hierbei wird ein Flugzeit-Aerosolmassenspektrometer (ToF-AMS), das ursprünglich für die on-line Charakterisierung von Aerosolen entwickelt wurde, mit einer GTRAP-Einheit gekoppelt. Da aufgrund des Einlasssystems des ToF-AMS der größte Teil der Gasphase abgetrennt wird und die Partikelphase um einen Faktor von 10^7 angereichert wird, ist eine direkte Messung atmosphärischer Spurengase nicht möglich. Um die hohe Empfindlichkeit des ToF-AMS dennoch für die Messung atmosphärischer Spurengase einsetzen zu können, müssen diese zunächst durch partikuläre Reaktionspartner selektiv in die Partikelphase überführt werden. Im Fall von I_2 werden mit Hilfe eines pneumatischen Zerstäubers α -Cyclodextrin/ NH_4Br -Partikel erzeugt, die mit dem gasförmigen I_2 innerhalb der GTRAP-Einheit eine Einschlussverbindung bilden und dieses dadurch selektiv in die Partikelphase aufnehmen. Für die on-line Bestimmung gasförmiger aliphatischer Amine dagegen wurde Phosphorsäure als partikulärer Reaktionspartner eingesetzt. Nach Optimierung des GTRAP-AMS Systems wurde sowohl für I_2 als auch für die aliphatischen Amine eine Nachweisgrenze im sub-ppb-Bereich für eine Zeitauflösung zwischen 1 und 30 min erhalten.

Als erstes wurde das GTRAP-AMS System zur Charakterisierung von Permanentdenudern, die mit α -Cyclodextrin modifizierten Kieselgelpartikeln beschichtet wurden, eingesetzt, um deren I_2 -Aufnahmefähigkeit und Wiederverwendbarkeit im Vergleich zu den herkömmlichen einmal verwendbaren α -Cyclodextrin Denudern zu testen.

Im Anschluss daran wurde das GTRAP-AMS für die Bestimmung zeitlich aufgelöster I_2 -Emissionsraten ausgewählter Makroalgen unter dem Einfluss von Ozon eingesetzt. Die Kenntnis der Emissionsraten iodhaltiger Verbindungen der wichtigsten weltweit vorkommenden Makroalgen ist für die Modellierung der Iodchemie in der marinen Grenzschicht von besonderer Bedeutung. Die Resultate zeigen, dass verschiedene Makroalgen sowohl unterschiedliche zeitlich aufgelöste I_2 -Emissionsprofile als auch

Gesamtemissionsraten liefern. *L. Digitata* ($159,3 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$) und *L. Hyperborea* ($167,1 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$) zeigen direkt zu Beginn der Messung einen ausgeprägten I_2 -Ausstoß, der im Anschluss exponentiell abfällt. In einigen Messungen sind zusätzlich weitere ausgeprägte I_2 -Spitzen zu sehen. *L. Saccharina* ($131,3 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$) und *F. Serratus* ($38,7 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$) zeigen ein zeitlich gleichmäßigeres I_2 -Emissionsverhalten. Dagegen zeigen *A. Nodosum* ($68,7 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$) und *F. Vesiculosus* ($18,5 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$) ein vollständig anderes Emissionsverhalten. Bei diesen Makroalgen steigt die I_2 -Emissionsrate innerhalb der ersten 1 - 2 Stunden kontinuierlich an bis sie sich auf einem konstanten Wert einpendelt. Die Rotalgen *C. Crispus* ($5,7 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$) und *D. Sanguinea* ($0,5 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$) zeigen die niedrigsten I_2 -Emissionsraten aller untersuchten Makroalgen. Im Vergleich zu den iodorganischen Verbindungen, die mittels TD-GC-MS ermittelt wurden, ist die Gesamtemissionsrate an I_2 allerdings eine bis zwei Größenordnungen größer. Dies und die deutlich kürzere atmosphärische Lebensdauer von I_2 im Vergleich zu den iodorganischen Verbindungen führen dazu, dass I_2 die dominierende iodhaltige Verbindung für die Bildung reaktiver Iodatome in der marinen Grenzschicht ist. Des Weiteren konnte im Rahmen dieser Untersuchungen nachgewiesen werden, dass die Makroalgen mit dem größten Gesamtiodgehalt, der mit ICP-MS bestimmt wurde, auch die größte I_2 -Emissionsrate aufweisen. Diese Beispiele zeigen die ersten Anwendungen des GTRAP-AMS für die on-line Quantifizierung atmosphärischer Spurengase und dessen großes Anwendungspotential.

Da über dem tropischen Atlantischen Ozean bislang jedoch nur ein geringer Anteil der IO-Konzentration durch die Oxidation von iodorganischen Verbindungen erklärt werden kann, wurden in der vorliegenden Arbeit weitere Quellen für I_2 erforscht. Aus diesem Grund wurden Kammerexperimente mit Mikroalgen durchgeführt, um deren Einfluss auf die I_2 -Freisetzung in die Atmosphäre zu untersuchen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit von Mikroalgen (z.B. *Coscinodiscus Wailesii*) im Meerwasser zu einer erhöhten Freisetzung von I_2 aus dem Meerwasser in die Atmosphäre führen kann. Als Ursache hierfür wird die Reduktion von Iodat zu Iodid durch Mikroalgen herangezogen, welches im Anschluss an der Meerwasseroberfläche von O_3 zu I_2 oxidiert werden kann.

Neben der Untersuchung biotischer Quellen von I_2 in der marinen Grenzschicht wurden auch Versuche zu abiotischen Bildungswegen von I_2 durchgeführt. Die Ergebnisse der Atmosphärensimulationsexperimente haben gezeigt, dass partikuläre Iodoxide durch organische Verbindungen (z.B. Alkohole) zu I_2 reduziert werden können, welches im Anschluss von der Partikelphase in die Gasphase übergehen kann und dort wieder für Gasphasenprozesse zur Verfügung steht.

Abstract

Reactive iodine species (e.g. I₂ or iodocarbons) and aliphatic amines play an important role in various atmospheric processes in the marine boundary layer. Besides the tropospheric ozone destruction reactive iodine species also affect the enrichment of iodine in particles and the formation of new particles, whereas aliphatic amines are suggested to affect new particle formation. However, the trace analysis of gaseous I₂ and aliphatic amines is still an analytical challenge.

Therefore a new GTRAP-AMS system (Gaseous compound trapping in artificially generated particles – aerosol mass spectrometry) was developed to quantify gaseous I₂ and aliphatic amines and is described in this work. Thereby a ToF-AMS, which was originally developed for the on-line characterization of non-refractory aerosols, was coupled with a GTRAP unit. Due to the aerosol inlet system of the ToF-AMS, a direct measurement of atmospheric trace gases is not possible because most of the gas phase constituents are removed and the particle phase is enriched by a factor of 10⁷. To use the high-sensitivity of the ToF-AMS (detection limit is in the sub-μg/m³ range for 1 min integration time) for the measurement of atmospheric trace gases however, they first have to be converted from the gas phase into the particle phase by particulate reactants inside the GTRAP unit before they enter the ToF-AMS. Therefore α-cyclodextrin/NH₄Br particles that are produced by an atomizer are used as selective sampling probes for I₂, whereas phosphoric acid particles are used as selective probes for aliphatic amines. In general it could be demonstrated that the GTRAP-AMS has the potential for quantitative measurement of atmospheric trace gases in the sub-ppb-range with a high time resolution (1 – 30 min).

The GTRAP-AMS was first used for the characterization of denuders, which were permanently coated with modified α-cyclodextrin-silica gel particles. In this study their I₂ collection efficiency and reusability was investigated and compared to previously developed α-cyclodextrin denuders.

In the following the GTRAP-AMS was used for the determination of time-resolved I₂ emission rates from different macroalgae under the influence of ozone. Knowledge of the composition and the emission rates of iodine containing compounds from major world-wide macroalgae are important for modeling the iodine chemistry in the marine boundary layer. When first exposed to air during low tide, *L. digitata* (159.3 pmol I₂ h⁻¹ gFw⁻¹) and *L. hyperborea* (167.1 pmol I₂ h⁻¹ gFw⁻¹) showed a strong initial I₂ emission burst that is directly followed by an exponential decline. In some measurements further strong I₂ emission bursts could also be seen. *L. saccharina* (131.3 pmol I₂ h⁻¹ gFw⁻¹) and *F. serratus*

(38.7 pmol I₂ h⁻¹ gFw⁻¹) showed a more continuous I₂ release profile. On the contrary, *A. nodosum* (68.7 pmol I₂ h⁻¹ gFw⁻¹) and *F. vesiculosus* (18.5 pmol I₂ h⁻¹ gFw⁻¹) showed a completely different I₂ emission behavior. The I₂ emission rate increased with time during the first one to two hours until a stable I₂ emission rate was observed. The lowest I₂ emission rates were detected for the red algae *C. crispus* (5.7 pmol I₂ h⁻¹ gFw⁻¹) and *D. sanguinea* (0.5 pmol I₂ h⁻¹ gFw⁻¹). Compared to the emission rate of iodocarbons, that were measured using TD-GC-MS, the emission rate of I₂ was one to two orders of magnitude higher. This and the much shorter atmospheric lifetime of I₂ compared to iodocarbons demonstrate that I₂ is the major source for reactive iodine atoms in the marine boundary layer. Furthermore a clear relationship between the total iodine content of the investigated macroalgae measured by ICP-MS and the I₂ emission rate was found.

Recent modeling studies showed that the oxidation of iodocarbons can only explain 10 - 25% of the observed IO concentration over the tropical Atlantic Ocean. For that reason further possible sources of I₂ over the open ocean were investigated. Therefore chamber experiments with microalgae were performed to study their impact on the I₂ release in the atmosphere. Results of these studies show that the presence of microalgae (e.g. *Coscinodiscus wailesii*) in seawater can lead to increased release of I₂ from seawater into the gas phase. One explanation for this could be the reduction of iodate to iodide by microalgae that is followed by the oxidation of iodide with ozone at the surface of the seawater leading to the formation of gaseous I₂.

Furthermore abiotic release mechanisms of I₂ in the marine boundary layer were investigated. Atmospheric chamber studies showed that particulate iodine oxides can be reduced by organic compounds (e.g. alcohols) to produce I₂. In the next step the generated I₂ can be released from the particle phase to the gas phase and is then again available for gas phase chemistry.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	5
Abstract	7
1. Einleitung	12
1.1. Entstehung, Klassifizierung und Umwelteinfluss atmosphärischer Aerosole	12
1.2. Halogenchemie in der Troposphäre	14
1.2.1. Quellen von Halogenen in der Troposphäre	15
1.2.2. Einfluss reaktiver Halogenspezies auf den Ozonabbau	20
1.2.3. Einfluss reaktiver Halogenspezies auf die HO _x und NO _x Chemie	21
1.2.4. Partikelneubildung	22
1.2.5. Analytische Methoden zur Bestimmung gasförmiger Iodspezies	23
1.3. Atmosphärische Amine	26
1.3.1. Freisetzung von Aminen in die Atmosphäre	26
1.3.2. Atmosphärenchemische Bedeutung von Aminen	27
1.3.3. Analytische Methoden zur Bestimmung von gasförmigen Aminen	28
2. Instrumentelles	29
2.1. Chromatographie	29
2.1.1. Gaschromatographie	29
2.1.2. Flüssigchromatographie	30
2.2. Massenspektrometrie	31
2.2.1. Ionenquellen	32
2.2.2. Massenspektrometer	35
2.2.3. Sekundärelektronenvervielfacher	38
2.3. Aerosolmassenspektrometrie	38
2.3.1. Das Aerosoleinlasssystem	39
2.3.2. Die Partikelflugzeitkammer	40
2.3.3. Verdampfungs- und Ionisationskammer	41
2.3.4. Das Flugzeitmassenspektrometer	41
2.3.5. Mikrokanalplatte	42
2.3.6. Betriebsmodi des ToF-AMS	42
2.4. Diffusionsdenuder	43
2.5. Pneumatischer Zerstäuber	44
3. Experimentelles	46
3.1. Aufbau der Testgasquellen	46
3.2. Bestimmung von I ₂ und Aminen mittels GTRAP-AMS	47
3.3. Bestimmung von I ₂ mittels Denuderprobenahme und GC-MS	49

3.4. Bestimmung von I ₂ mittels Permanentdenudern und GC-MS	50
3.5. Bestimmung der iodorganischen Verbindungen mittels TD-GC-MS	52
3.6. Gesamtiod- und Gesamtbrombestimmung mittels ICP-MS	53
3.7. Untersuchung von Alkoholen und Carbonylverbindungen mit LC-MS	54
3.8. Photooxidation von I ₂ und CH ₂ I ₂	54
3.9. Inkubationsexperimente mit Makroalgen.....	55
3.10. Experimente mit Mikroalgen.....	57
3.11. Reduktion von Iodoxiden mit Alkoholen	59
3.12. Chemikalien	61
4. Motivation	63
5. Ergebnisse und Diskussion	64
5.1. Entwicklung eines GTRAP-AMS Systems zur Bestimmung atmosphärischer Spurengase	64
5.2. Entwicklung einer GTRAP-AMS Methode zur Bestimmung von gasförmigen I ₂	65
5.2.1. Auswahl eines geeigneten Reaktionspartners	65
5.2.2. Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels	65
5.2.3. Massenspektren und Signalintegration.....	66
5.2.4. Einfluss von Halogeniden auf die Bildung der Einschlussverbindung	67
5.2.5. Einfluss der Temperatur des Verdampfers	68
5.2.6. Partikelgrößenverteilung des Probenahmematerials.....	69
5.2.7. Aufnahmeeffizienz des Probenahmematerials	70
5.2.8. Zeitliches Ansprechverhalten des GTRAP-AMS.....	70
5.2.9. Kalibrierung, Präzision und Nachweisgrenze des GTRAP-AMS	71
5.2.10. Vergleichsmessreihe mit GTRAP-AMS und Denuder GC-MS	73
5.2.11. Vermeidung von Interferenzen	74
5.3. Entwicklung eines GTRAP-AMS Systems zur Bestimmung von Aminen.....	76
5.3.1. Auswahl eines geeigneten Reaktionspartners.....	76
5.3.2. Massenspektren.....	79
5.3.3. Partikelgrößenverteilung.....	79
5.3.4. Zeitliches Ansprechverhalten des GTRAP-AMS.....	81
5.3.5. Kalibrierung und Nachweisgrenze einzelner Amine	81
5.3.6. Gleichzeitige Bestimmung mehrerer gasförmiger Amine	84
5.4. Anwendung des GTRAP-AMS zur Charakterisierung von Permanentdenudern.....	86
5.4.1. Vergleich von Permanentdenudern und α-Cyclodextrin Denudern (25 cm)	88
5.4.2. Vergleich von Permanentdenudern und α-Cyclodextrin Denudern (35 cm)	89
5.4.3. Charakterisierung von α-Cyclodextrin Denudern mit 50 cm Länge	90
5.4.4. Vergleich der GTRAP-AMS mit den Denuder-GC-MS Messungen.....	91
5.5. Anwendung des GTRAP-AMS zur Bestimmung der I ₂ -Emissionsraten von Makroalgen	94

5.5.1. Allgemeine Hinweise zu den Inkubationsexperimenten	94
5.5.2. Zeitlich aufgelöste Emissionsraten von <i>L. Saccharina</i> (Sylt).....	95
5.6. Messkampagne Helgoland	97
5.6.1. Gesamtiodgehalt ausgewählter Makroalgen.....	98
5.6.2. Zeitlich aufgelöste I ₂ -Emissionsraten ausgewählter Makroalgen bei 50 ppb O ₃	99
5.6.3. Vergleich der I ₂ -Emissionsraten ausgewählter Makroalgen	104
5.6.4. Zusammenhang zwischen der I ₂ -Emissionsrate und dem Gesamtiodgehalt	105
5.6.5. Vergleich zwischen den I ₂ -Emissionsraten und den Emissionsraten iodorganischer Verbindungen	106
5.6.6. Einfluss der Ozonkonzentration auf die I ₂ -Emissionsrate und das zeitlich aufgelöste I ₂ -Emissionsprofil.....	108
5.7. Beitrag von Mikroalgen zur Freisetzung iodhaltiger Verbindungen.....	110
5.7.1. Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der Mikroalgensuspensionen.....	110
5.7.2. I ₂ Emissionsraten der untersuchten Mikroalgensuspensionen	112
5.7.3. Vergleich der I ₂ -Emissionsraten mit den Emissionsraten iodorganischer Verbindungen	116
5.8. Reduktion von Iodoxiden durch organische Verbindungen in Aerosolen	116
5.8.1. Batch-Experimente	117
5.8.2. Atmosphärensimulationskammer.....	118
6. Ausblick	121
7. Anhang	122
7.1. Zusatzmaterial.....	122
7.2. Verwendete Atommassen.....	131
7.3. Abkürzungsverzeichnis	132
7.4. Abbildungsverzeichnis	133
7.5. Tabellenverzeichnis	136
7.6. Literaturverzeichnis	137
8. Posterbeiträge, Vorträge und Publikationen.....	147
8.1. Posterbeiträge.....	147
8.2. Vorträge	148
8.3. Publikationen	149
Application of Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry for the Online Measurement of Gaseous Molecular Iodine	149
Application of mass spectrometric techniques for the trace analysis of short-lived iodine-containing volatiles emitted by seaweed	157
9. Danksagung	171
10. Lebenslauf.....	172

1. Einleitung

1.1. Entstehung, Klassifizierung und Umwelteinfluss atmosphärischer Aerosole

Ein atmosphärisches Aerosol ist definiert als ein dispergiertes System aus flüssigen oder festen Partikeln, die in Luft suspendiert sind (Meszaros, 1999). Hierbei schließt die Definition des Aerosols sowohl die Gas- als auch die Partikelphase ein. Der partikuläre Anteil des Aerosols ist im deutschsprachigen Raum auch als Fein- oder Schwebstaub bekannt. Dabei können die Partikel flüssig (z.B. Nebel) oder fest (z.B. Rauch) sein, wobei die chemische Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols sehr vielfältig ist. Ruß, anorganische Salze (wie z.B. Nitrat, Sulfat, Chlorid und Ammonium), Meersalze, Mineralstaub, organische Substanzen und Wasser sind Hauptbestandteile des atmosphärischen Aerosols (Schnelle-Kreis et al., 2007).

Der Durchmesser der atmosphärischen Partikel deckt einen Größenbereich von einigen Nanometern bis 100 μm ab. Während primäre Partikel aus mechanischen Prozessen hauptsächlich in der groben Fraktion (Partikel $> 2,5 \mu\text{m}$) des atmosphärischen Aerosols zu finden sind, befinden sich die primären Partikel aus Verbrennungsprozessen in der ultrafeinen Fraktion des Aerosols (Partikel $< 100 \text{ nm}$). Sekundäre Partikel jedoch sind vorwiegend in der feinen ($100 \text{ nm} < \text{Partikel} < 2,5 \mu\text{m}$) und ultrafeinen Fraktion des atmosphärischen zu finden. Die atmosphärische Lebensdauer der Partikel wird von deren Größe der Partikel entscheidend beeinflusst. Aufgrund der Schwerkraft sedimentieren große Partikel in kurzer Zeit zur Erdoberfläche zurück. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter je größer und schwerer die Partikel sind. Ultrafeine Partikel besitzen ebenfalls eine kurze atmosphärische Lebensdauer, da sie entweder an die Erdoberfläche oder auf größere bereits existierende Partikel diffundieren (Koagulation). Die größte Lebensdauer von bis zu einer Woche haben die feinen Partikel, da die beschriebenen Eliminierungsprozesse in diesem Größenbereich nicht effizient sind (Graedel und Crutzen, 1994).

Atmosphärische Aerosole beeinflussen das Klima der Erde, die Luftqualität und die menschliche Gesundheit. Je nach ihrer Zusammensetzung können Aerosole die Sonnenstrahlung direkt reflektieren oder absorbieren wodurch entweder ein abkühlender oder erwärmender Effekt auf die Atmosphäre ausgeübt wird. Weiterhin können Aerosole das Klima indirekt beeinflussen, indem die Aerosole als Wolkenkondensationskeime dienen und dadurch die Wolkenbildung unterstützen. Eine erhöhte Anzahl atmosphärischer Aerosole

führt zu einer verstärkten Bildung von Wolken mit kleineren Tropfendurchmessern. Hierdurch wird die Rückstreuung der Sonnenstrahlung erhöht und ein abkühlender Effekt auf die Atmosphäre beobachtet (Seinfeld und Pandis, 1998). Eine große Anzahl an epidemiologischen Untersuchungen zeigt des Weiteren, dass feine Partikel und verkehrsbedingte Luftverschmutzung mit schwerwiegenden gesundheitlichen Erkrankungen in Verbindung gebracht werden. Dazu gehören vor allem Herz- und Kreislauferkrankungen, Atemwegserkrankungen, Allergien und eine erhöhte Sterblichkeit (Pöschl, 2005).

Je nach Entstehungsprozess werden atmosphärische Partikel in primäre und sekundäre Partikel untergliedert. Hierbei werden primäre Partikel direkt aus biogenen oder anthropogenen Quellen in die Atmosphäre freigesetzt. Global gesehen sind die Meersalzaerosole, die durch die Wellenbewegung der Meere entstehen („sea spray“), sowie die Bodenerosion die Hauptquellen natürlicher primärer Partikel. Des Weiteren tragen Vulkanausbrüche, Waldbrände, Mikroorganismen, Pollen, Sporen und der Pflanzenabrieb zur Bildung primärer Partikel bei. Zu den wichtigsten anthropogenen Quellen primärer Partikel zählen der Luft-, Straßen- und Schienenverkehr sowie häusliche und industrielle Verbrennungsprozesse. Sekundäre Partikel dagegen werden erst durch chemische Reaktionen in der Atmosphäre aus H_2S , Dimethylsulfid (DMS), flüchtigen anorganischen (NO_x , NH_3 , SO_2 , I_2) und organischen Spurengasen (VOC: Volatile organic compounds), wie z.B. Isopren, Terpene und Aromaten, gebildet. Die Quellen der gasförmigen Vorläufersubstanzen können wieder natürlichen und anthropogenen Ursprungs sein. Eines der bekanntesten Beispiele für sekundäre Partikel ist der sogenannte „blue haze“ über stark bewaldeten Regionen (Went, 1960). Dieser entsteht durch Oxidation von Terpenen, die von den Bäumen in die Atmosphäre emittiert werden. Hierbei entstehen schwerflüchtige Oxidationsprodukte, die von der Gasphase in die Partikelphase übergehen und durch Nukleation neue Partikel bilden oder auf bereits vorhandene Partikel aufkondensieren. Dieser Vorgang, der zur Bildung sekundärer Partikel führt, wird „gas to particle conversion“ genannt (Schnelle-Kreis et al., 2007). Ein weiteres Beispiel für natürliche sekundäre Partikel stellen iodhaltige Partikel in Küstengebieten dar. Diese entstehen durch Photooxidation gasförmiger iodhaltiger Verbindungen (I_2 , CH_3I , CH_2I_2), die von Makroalgen und Phytoplankton in die Atmosphäre emittiert werden (Carpenter, 2003; McFiggans et al., 2004).

1.2. Halogenchemie in der Troposphäre

Die Halogene befinden sich in der siebten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente. Insgesamt gibt es fünf Elemente in der Gruppe der Halogene: Fluor, Chlor, Brom, Iod, Astat. Aufgrund ihrer hohen Elektronegativität sind Halogene reaktive Verbindungen, die eine entscheidende Rolle in einer Vielzahl von atmosphärischen Prozessen spielen. Allerdings sind für atmosphärische Prozesse lediglich Chlor, Brom und Iod von Bedeutung. Das bekannteste Phänomen, an dem halogenhaltige Verbindungen beteiligt sind, ist der stratosphärische Ozonabbau durch Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) (Molina und Rowland, 1974). Des Weiteren sind reaktive Halogenspezies (RHS: Reactive Halogen Species) an einer Reihe von Reaktionszyklen in der Troposphäre beteiligt, die die atmosphärische Oxidationskraft indirekt beeinträchtigen, indem sie die Konzentrationen der atmosphärischen Oxidantien O_3 , HO_x (OH , HO_2), NO_x (NO , NO_2) beeinflussen. Zusätzlich sind iodhaltige Verbindungen an der Partikelneubildung in der marinen Grenzschicht (MBL: marine boundary layer) und der Bildung von Wolkenkondensationskeimen (CCN: Cloud condensation nuclei) beteiligt, wodurch sie die Eigenschaften von Wolken beeinflussen und dadurch den globalen Strahlungshaushalt und somit das Klima beeinflussen (von Glasow und Crutzen, 2007; McFiggans et al., 2006, O'Dowd und Hoffmann, 2005). Abbildung 1 fasst die wichtigsten Reaktionswege der Halogenverbindungen in der Gas-, Partikel und wässrigen Phase zusammen.

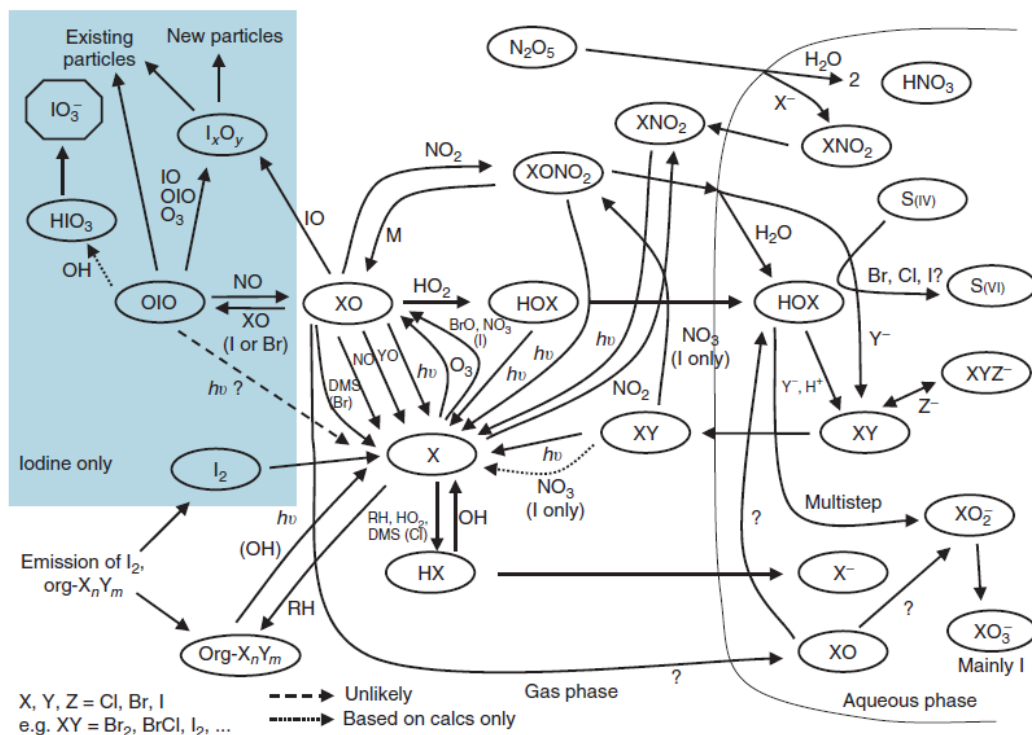


Abbildung 1: Halogenchemie in der Gas-, Partikel- und wässrigen Phase (aus von Glasow und Crutzen, 2007)

Durch Photooxidation von I₂ und iodorganischen Verbindungen kann ein erheblicher Anteil des freigesetzten Iods in die Aerosolphase übergehen. Die nasse oder trockene Deposition dieser iodhaltigen Aerosole stellt eine unerlässliche Quelle für Iod in der terrestrischen Umwelt dar. Für Säugetiere ist der beschriebene Iodkreislauf von besonderer Bedeutung, da Iod für ihre Gesundheit ein essentieller Bestandteil ist (Carpenter, 2003).

Im Rahmen dieses Kapitels wird zunächst auf die allgemeine Halogenchemie und später detailliert auf der Iodchemie in der Troposphäre sowie auf analytische Methoden zur Bestimmung gasförmiger Iodspezies eingegangen.

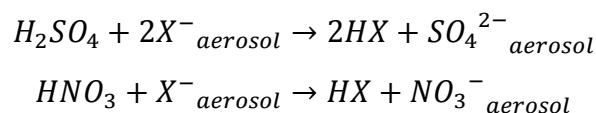
1.2.1. Quellen von Halogenen in der Troposphäre

Halogene werden entweder als halogenierte organische Verbindungen oder in Form von anorganischen Halogenspezies emittiert. Halogenierte organische Verbindungen (z.B. CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃, CH₃Br, CH₂Br₂, CHBr₃, CH₂BrCl, CH₃I, CH₂I₂) werden von einer Vielzahl natürlicher Quellen freigesetzt, die überwiegend marinen Ursprungs sind (Meerwasser, Makroalgen und Phytoplankton). Als anthropogene Quellen kommen die Verbrennung fossiler Brennstoffe und Biomasse sowie industrielle Prozesse in Frage (Carpenter, 2003). Die anorganischen Halogenverbindungen werden überwiegend aus wässrigen Meersalzaerosolen, Vulkanen und beim photolytischen Abbau halogenierter organischer Verbindungen gebildet. Während aus Meersalzaerosolen hauptsächlich Brom- und Chlorhaltige Spezies freigesetzt werden, werden iodhaltige Verbindungen größtenteils aus biogenen Quellen, vor allem von Makroalgen, emittiert.

1.2.1.1. Freisetzung von reaktiven Halogenspezies aus Meersalzaerosolen

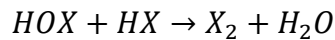
Die Mechanismen, die zur Freisetzung anorganischer RHS aus Meersalzaerosolen führen, wurden in einer Reihe von Modell- und Feldstudien untersucht. Vor allem HX, HOX und XONO₂ (X=Cl, Br, I) gelten als die wichtigsten Verbindungen für die Bildung von RHS. Die Freisetzung von RHS kann über verschiedene heterogene Prozesse erfolgen.

Starke Säuren, wie z.B. Schwefelsäure oder Salpetersäure, säuern nicht nur das Aerosol an sondern können auch Halogenwasserstoffe (HX) aus den Aerosolen freisetzen (Wayne et al., 1995).

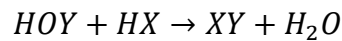


Durch heterogene Reaktionen ist ein Recycling des gasförmigen HX möglich und ist in polaren Gebieten und in der marinen Grenzschicht von besonderer Bedeutung (McFiggans et

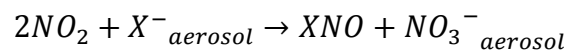
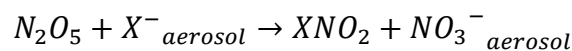
al., 2000; Vogt et al., 1999). Durch Reaktion von HX mit HOX an der Oberfläche von Meersalzaerosolen wird X_2 in die Gasphase freigesetzt. (Fan und Jacob, 1992).



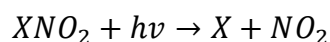
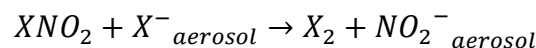
Des Weiteren kann die Reaktion von HX mit HOY (Y=Cl, Br, I) auf der Aerosoloberfläche zur Bildung von Interhalogenen (XY) führen, welches in die Gasphase emittiert wird (Abbatt und Nowak, 1997).



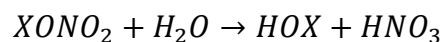
Ein weiterer Weg, der zur Bildung von Halogenen führt, ist die Aufnahme von NO_2 oder N_2O_5 in Meersalzaerosole. Hierbei bilden sich in verschmutzten Gebieten mit hohen NO_x -Gehalten über die folgenden Reaktionen halogenierte Stickstoffoxide (Finlayson-Pitts et al., 1989).



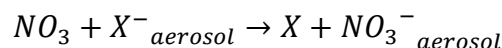
Die halogenierten Stickstoffoxide können entweder weiter mit Meersalzaerosolen reagieren, wodurch X_2 entsteht oder photolytisch gespalten werden (Schweitzer et al., 1999). Auf diesem Bildungsweg ist kein Licht für die Erzeugung von XNO_2 und X_2 erforderlich. Dies führt zu einer Anreicherung dieser photolabilen Verbindungen in der Nacht.



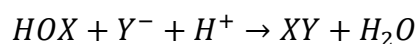
Darüber hinaus werden RHS durch Hydrolyse von $XONO_2$, welches durch die Reaktion von XO mit NO_2 entsteht, gebildet. Allerdings hängt diese RHS-Quelle von den NO_x -Konzentrationen ab. Deshalb ist diese Quelle in der MBL nicht von großer Bedeutung.



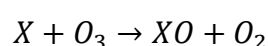
Eine andere nächtliche Quelle für X ist die Aufnahme von NO_3 in die Meersalzaerosole (Gershenson et al., 1999).

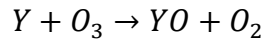


Die Aufnahme von HOX und XNO_3 auf saure Meersalzaerosoloberflächen führt zur Umwandlung von Cl^- , Br^- und I^- in die dazugehörigen Interhalogene (IBr, ICl, BrCl) oder Halogene (Br_2 , I_2) (Braban et al., 2007; Fan und Jacob, 1992; Vogt et al., 1999).

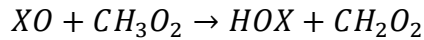
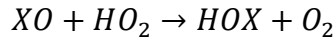


Das dadurch entstandene Interhalogen oder Halogen geht dabei in die Gasphase über, in der es unverzüglich photolytisch gespalten wird. Im Anschluss daran wird das gebildete Halogenatom über eine Reaktion mit Ozon oxidiert.

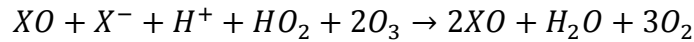




Durch Reaktion des Halogenmonoxids mit dem Hydroperoxyradikal (HO_2) oder organische Peroxyradikalen wie z.B. CH_3O_2 entsteht HOX (Aranda et al., 1997).



Falls $X=Y$ ist können diese Reaktionen wie folgt zusammengefasst werden.



Im Fall das $X=Br$ ist, wirkt BrO als Katalysator für die Oxidation von Br^- durch O_3 . Da in diesem Prozess die BrO Konzentration in der Atmosphäre exponentiell ansteigen kann, wird dieser Vorgang auch „Bromexplosion“ genannt (Platt und Janssen, 1995; Wennberg, 1999). Die benötigte Azidität im Aerosol – die Reaktion läuft bei einem $pH < 6,5$ ab (Fickert et al., 1999) – kann durch starke Säuren wie Schwefelsäure oder Salpetersäure, die aus anthropogenen und natürlichen Quellen stammen können, zur Verfügung gestellt werden.

1.2.1.2. Freisetzung von molekularem Iod und iodorganischen Verbindungen

Die Gesamtiodykonzentration in den Ozeanen setzt sich aus IO_3^- , I^- und gelösten iodorganischen Verbindungen zusammen und variiert zwischen 450 und 480 $nmol L^{-1}$ (Bluhm, 2011). Dagegen weisen die Konzentrationen der beiden dominierenden anorganischen Iodspezies Iodat ($275 - 450 nmol L^{-1}$) und Iodid ($25 - 175 nmol L^{-1}$) ein ausgeprägtes Tiefenprofil auf. Während die Iodatkonzentration in der Nähe der Wasseroberfläche mit $275 nmol L^{-1}$ am geringsten ist, reichert sich Iodid mit einer Konzentration von $175 nmol L^{-1}$ dort an. Mit zunehmender Tiefe steigt allerdings die Iodatkonzentration an, wohingegen die Iodidkonzentration abnimmt. Ab einer Tiefe von ca. 200 m stellt sich ein konstantes Verhältnis zwischen der Iodat- ($450 nmol L^{-1}$) und Iodidkonzentration ($25 nmol L^{-1}$) ein. In Abbildung 2 ist ein typisches Tiefenprofil der IO_3^- - und I^- -Konzentration sowie des Gesamtiodgehalts in Meerwasser gezeigt.

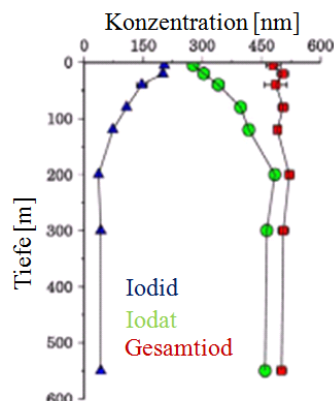


Abbildung 2: Tiefenprofil der Iodid- und Iodatkonzentration in Meerwasser (aus Bluhm, 2011)

Der Grund für die Anreicherung der Iodidkonzentration in Oberflächennähe liegt in der Umwandlung von Iodat zu Iodid durch Phytoplankton (Bluhm et al., 2010; Chance et al., 2010; Wong et al., 2002). Die Oxidation des Iodids durch atmosphärisches O₃ an der Wasseroberfläche führt anschließend zur Bildung von I₂ und HOI, deren nachfolgende Reaktionen mit organischen Verbindungen als Quelle für iodorganische Substanzen diskutiert werden (Martino et al., 2009).

Eine weitere Quelle für I₂ und iodorganische Verbindungen stellen Makroalgen in Küstengebieten dar. Makroalgen vor allem die Braunalgen, sind dafür bekannt, dass sie große Mengen an Iod aus dem Meerwasser akkumulieren können. Bei der Braunalge *L. Digitata* kann der Gesamtiodgehalt sogar bis zu 5% des Trockengewichts betragen (Gall et al., 2004; Kupper et al., 1998). Dies stellt eine Anreicherung des Iods in *L. Digitata* um einen Faktor von 150000 gegenüber der Gesamtiodkonzentration in natürlichem Meerwasser dar. Vor allem die jungen *L. Digitata* Pflanzen mit einer Länge von unter 15 cm reichern Iod mit bis zu 5% ihres Trockengewichts besonders effektiv an, wohingegen die 3-4 Jahre alten *L. Digitata* Pflanzen nur noch einen durchschnittlichen Gesamtiodgehalt von 0,4% ihres Trockengewichts besitzen (Kupper et al., 1998) (siehe Abbildung 3 a). Deshalb ist es nicht überraschend, dass das Element Iod erstmals von Bernard Courtois im Jahre 1811 in der Asche von Makroalgen entdeckt wurde (Rosenfeld, 2000). Neuere Studien haben gezeigt, dass das meiste Iod in Form von Iodid im Apoplast und nicht im intrazellulären Bereich des peripheren Gewebes von *L. Digitata* gespeichert wird (Kupper et al., 2008; Verhaeghe et al., 2008) (siehe Abbildung 3 b).

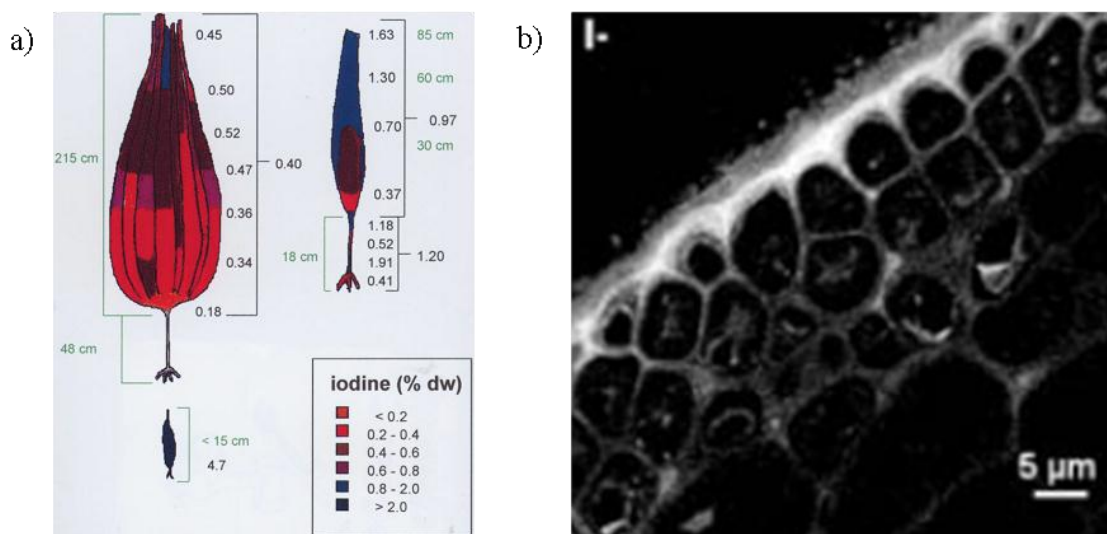


Abbildung 3: a) Verteilung des Iodgehalts in *Laminaria Digitata* (aus Kupper et al., 1998) b) Anreicherung von Iodid im Apoplasten und nicht im intrazellulären Bereich des peripheren Gewebes von *Laminaria Digitata* (aus Verhaeghe et al., 2008)

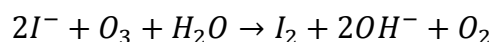
Diese Verteilung stellt eine ergiebige und leicht zugängliche Quelle von Iod dar, die für die chemische Verteidigung und als Antioxidans einfach mobilisiert werden kann. Wenn die

Makroalgen während der Ebbe atmosphärischen Oxidantien (z.B. O₃, OH[•]) ausgesetzt sind, setzen diese eine große Vielzahl an iodorganischen Verbindungen (CH₃I, CH₂I₂, CH₂ICl, CH₂IBr) und molekularem Iod in die Atmosphäre frei. Die gemessenen Mischungsverhältnisse der iodorganischen Verbindungen (Carpenter, 2003; Carpenter et al., 1999) und des molekularen Iods (Huang et al., 2010b; Leigh et al., 2010; Mahajan et al., 2009; Saiz-Lopez und Plane, 2004) sind von der Höhe der Tide abhängig, wobei erhöhte Mischungsverhältnisse der iodhaltigen Verbindungen bei Ebbe festgestellt wurden. Typische atmosphärische Mischungsverhältnisse von I₂ und iodorganischen Verbindungen, die an der irischen Küste in Mace Head und Mweenish Bay gemessen wurden, werden in Tabelle 1 wiedergegeben. Mace Head und Mweenish Bay stellen zwei „Hotspots“ für die Untersuchung der atmosphärischen Iodchemie dar.

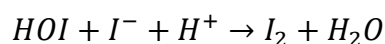
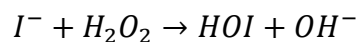
Tabelle 1: Mischungsverhältnisse iodhaltiger Verbindungen an zwei unterschiedlichen Messorten an der irischen Küste

Ort	Methode	I ₂	CH ₃ I	CH ₂ I ₂	C ₂ H ₅ I	Referenz
		ppt				
Mace Head	LP-DOAS	5-93				(Saiz-Lopez et al., 2006b)
Mace Head	LP-DOAS	n.d.–61				(Peters et al., 2005)
Mace Head	Denuder GC-MS	17-141				(Huang et al., 2010b)
Mace Head	TD-GC-MS		0,1–1,5	<0,02–0,4	<0,02-0,2	(Carpenter et al., 1999)
Mace Head	TD-GC-MS		1,3–12,0	<0,02–0,5	<0,02-0,5	(Carpenter et al., 2000)
Mweenish Bay	Denuder GC-MS	110-302				(Huang et al., 2010b)
Mweenish Bay	Denuder GC-MS	15-193				(Huang et al., 2010b)

Dabei geht man heutzutage davon aus, dass molekulares Iod nicht direkt in die Atmosphäre freigesetzt wird, sondern erst durch chemische Reaktionen gebildet wird. Die Oxidation von Iodid durch gasförmiges O₃ an der Oberfläche der Makroalgen stellt einen möglichen Bildungsweg des molekularen Iods dar.



Eine weitere Möglichkeit für die Bildung von I₂ ist die Flüssigphasenreaktion von H₂O₂ mit I⁻ im Apoplasten der Makroalge in Gegenwart des Vanadium Bromo-/Iodoperoxidase Enzyms (Colin et al., 2005; Kupper et al., 1998).



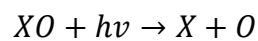
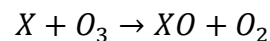
Die Emission von iodorganischen Verbindungen ist wahrscheinlich auch ein Nebenprodukt der Aktivität des Vanadium Bromo-/Iodoperoxidase Enzyms. Da die iodorganischen

Verbindungen eine hohe mikrobielle Toxizität aufweisen, wird vermutet, dass diese zur chemischen Verteidigung der Makroalgen eingesetzt werden (Kupper et al., 2008).

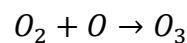
1.2.2. Einfluss reaktiver Halogenspezies auf den Ozonabbau

RHS spielen eine entscheidende Rolle beim stratosphärischen und troposphärischen Ozonabbau. 1974 postulierten Molina und Rowland (Molina und Rowland, 1974), dass industriell produzierte FCKWs wie z.B. CFCl_3 und CF_2Cl_2 am stratosphärischen Ozonabbau beteiligt sind. Ungefähr zehn Jahre später entdeckten Farman et al. (Farman et al., 1985) das Ozonloch. Diese Erkenntnisse führten in der Folge zu einem starken Interesse an der Halogenchemie in der Atmosphäre.

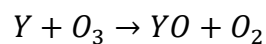
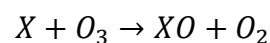
Der Einfluss von Halogenatomen X (X=Cl, Br, I) und ihren Halogenoxiden auf den Ozonabbau ist gut untersucht (LeBras und Platt, 1995). Halogenatome reagieren unverzüglich mit Ozon und bilden dabei das zugehörige Halogenoxid, welches in der Folge photolytisch gespalten wird.



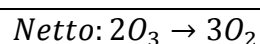
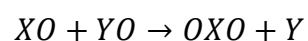
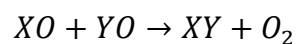
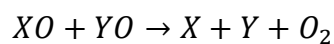
Da atomarer Sauerstoff wiederum unvermittelt mit O_2 reagiert und hierbei Ozon entsteht, führt dieser Reaktionswegzyklus nicht zu einem Ozonabbau.



Der eigentliche Ozonabbau findet hauptsächlich über zwei Reaktionszyklen statt. Der erste Reaktionszyklus beinhaltet die Bildung zweier Halogenmonoxide.

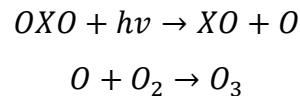


In der Folge können die entstandenen Halogenoxide entweder mit sich selbst reagieren oder es findet eine Kreuzreaktion statt.



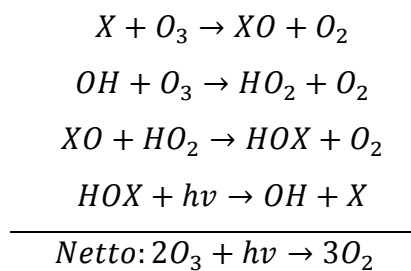
Das Verzweungsverhältnis der Reaktionen hängt stark vom betrachteten Halogen ab und beeinflusst damit auch die Effizienz des Ozonabbaus. Die Reaktionswege sind eigentlich gleichwertig, da XY unverzüglich photolytisch gespalten wird. Da das Halogendioxid photolytisch zum Halogenmonoxid und atomarem Sauerstoff gespalten wird, vermindert

dieser Prozess die Effizienz des Ozonabbaus. Die anschließende Rekombination von molekularem Sauerstoff mit atomarem Sauerstoff führt zur Bildung von Ozon.

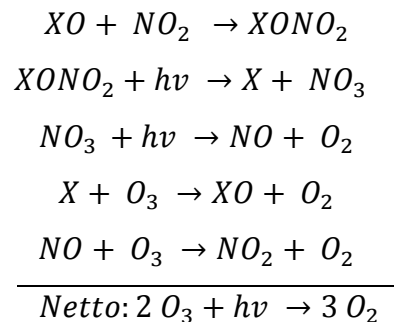


Der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Ozonabbaus ist die Reaktion von XO mit YO. Hierbei ist die Halogenoxidselbstreaktion üblicherweise langsamer als die Kreuzreaktionen. Besonders Kreuzreaktionen die Iod beinhalten ($X = I$, $Y = Cl$ oder Br) sind sehr effizient für den Abbau des Ozons.

Der zweite Reaktionszyklus des Ozonabbaus beinhaltet die Reaktion eines Halogenmonoxids mit dem HO_x Radikal.

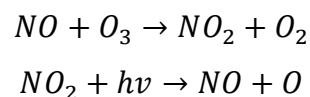


Des Weiteren kann der Abbau von Ozon durch Bildung von Halogennitrat in verschmutzten Gebieten hervorgerufen werden, die im Folgenden aufgezeigt werden.

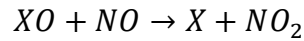


1.2.3. Einfluss reaktiver Halogenspezies auf die HO_x und NO_x Chemie

Das atmosphärische NO_2/NO - und HO_2/OH -Verhältnis wird durch Halogenoxide beeinflusst, wodurch das atmosphärische Oxidationspotential verändert werden kann. Das NO_2/NO -Verhältnis wird hauptsächlich durch die Reaktion von NO mit O_3 und der damit einhergehenden Bildung von NO_2 dominiert, welches in einer nachfolgenden Reaktion photolytisch gespalten wird.

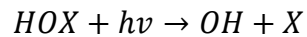
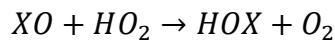


Dieses Gleichgewicht kann durch die Anwesenheit von Halogenoxiden (XO) in Richtung NO_2 verschoben werden (McFiggans et al., 2000).



Hierbei sollte darauf hingewiesen werden, dass die Reaktion von X mit O₃ zum Abbau von O₃ führt, wohingegen die photolytische Spaltung von NO₂ zur Bildung von O₃ führt. Daraus resultiert ein Nullzyklus in Bezug auf den Ozonabbau.

HO_x wird hauptsächlich durch Photolyse von O₃, HCHO, HONO und höheren Aldehyden gebildet (Bloss et al., 2007). Durch Reaktion von XO mit HO₂ kann das HO₂/OH-Verhältnis reduziert werden, da das in dieser Reaktion gebildete HOX zu OH photolytisch gespalten wird.

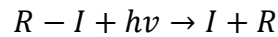
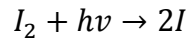


Weiterhin führt die Reaktion von XO mit HO₂ dazu, dass die Ozonproduktion verringert wird, da HO₂ nicht mehr zur Oxidation von NO zur Verfügung steht.

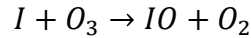
1.2.4. Partikelneubildung

In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Feldmessungen an der Westküste Irlands (Mace Head) und an der nordbretonischen Küste Frankreichs (Roscoff) durchgeführt, die gezeigt haben, dass die höchsten Konzentrationen an ultrafeinen neu gebildeten Partikeln tagsüber während der Ebbe auftreten (Huang et al., 2010c; McFiggans et al., 2010; O'Dowd et al., 2002a; O'Dowd et al., 2002; O'Dowd et al., 1999; Whitehead et al., 2009). Dadurch ist die tideabhängige Konzentration von I₂ und iodorganischen Verbindungen mit der Partikelneubildung in der MBL verknüpft. Weiterhin bestätigen Laboruntersuchungen mit CH₂I₂ (Hoffmann et al., 2001; Jimenez et al., 2003; O'Dowd et al., 2002b), I₂ (McFiggans et al., 2004), *Laminarien* (McFiggans et al., 2004; Sellegri et al., 2005) und *Fucus* (Sellegri et al., 2005), dass die Partikelneubildung durch Photooxidation iodhaltiger Verbindungen initiiert wird. Zusätzlich wurden die ersten zeitlich aufgelösten I₂-Emissionsprofile von verschiedenen Makroalgenpezies aufgenommen (Bale et al., 2008; Ball et al., 2010; Dixneuf et al., 2009; Nitschke et al., 2011). Alle diese Laborstudien zeigen, dass I₂ Emissionen aus Makroalgen, vor allem aus *Laminarien*, die Hauptquelle für die gemessenen Iodkonzentrationen in der MBL sind. Im Folgenden wird der Bildungsweg neuer Partikel genauer beleuchtet.

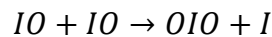
Aufgrund der photochemischen Instabilität des I₂ mit einer atmosphärischen Lebensdauer von ca. 10 s und der iodorganischen Verbindungen mit atmosphärischen Lebensdauern zwischen einigen Minuten (CH₂I₂) und mehreren Tagen (CH₃I) werden diese tagsüber photolytisch gespalten, was zur Bildung von reaktiven Iodatomen führt.



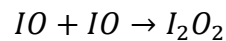
Im nächsten Schritt reagieren die erzeugten Iodatome unverzüglich mit Ozon, was zur Bildung des Iodmonoxidradikals (IO) führt.



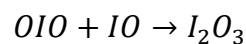
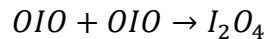
Die Reaktion zweier IO-Radikale mit sich selbst kann über zwei Wege ablaufen. Zu 40% wird Ioddioxid (OIO) gebildet, welches im Anschluss photolytisch zu atomarem Sauerstoff und IO gespalten wird.



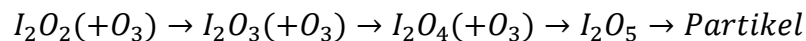
Auf dem zweiten Weg entsteht mit einer Wahrscheinlichkeit von 60% das IO-Dimer.



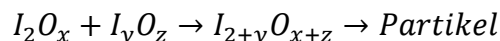
Kaltsoyannis und Plane {Kaltsoyannis und Plane, 2008) fanden heraus, dass das IO-Dimer aufgrund seiner geringen Lebensdauer von 0,1 s keine besondere Rolle spielt und unverzüglich zu OIO und I dissoziiert. Die Rekombination von OIO mit sich selbst oder IO führt in der Folge zur Bildung von I_2O_4 bzw. I_2O_3 .



Laboruntersuchungen haben Hinweise darauf gegeben, dass die bei der Photooxidation von I_2 in Anwesenheit von O_3 gebildeten neuen Partikel hauptsächlich aus höheren Iodoxiden wie z.B. I_2O_5 bestanden (Saunders und Plane, 2005). Eine Möglichkeit hierfür ist die Oxidation von I_2O_2 , I_2O_3 und I_2O_4 durch Ozon.



Die zweite Möglichkeit ist die Polymerisation von I_2O_2 , I_2O_3 und I_2O_4 , die ebenfalls zur Bildung neuer Partikel führen kann.



Quantenchemische Berechnungen von Kaltsoyannis und Plane (Kaltsoyannis und Plane, 2008) zeigten, dass I_2O_3 und I_2O_5 sehr stabil sind. Dagegen ist I_2O_4 deutlich weniger stabil, allerdings immer noch stabil genug, um bei der Partikelneubildung in der MBL eine Rolle spielen zu können.

1.2.5. Analytische Methoden zur Bestimmung gasförmiger Iodspezies

In den letzten Jahren wurden verschiedene analytische Methoden zur Bestimmung von gasförmigen molekularem Iod entwickelt. In Laborstudien wurde eine mit Ethanol oder Hexan gefüllte Lösungsmittelfalle in Kombination mit einer spektrometrischen Bestimmung

verwendet, um I_2 zu bestimmen. Allerdings besitzt diese Methode eine relativ hohe Nachweisgrenze von 70 ppt bei einer Probenahmedauer von 11 Stunden (Chance et al., 2010; Kupper et al., 2008). Eine niedrigere Nachweisgrenze kann durch Verwendung einer mit 1,3,5-Trimethoxybenzol (1,3,5-TMB) gefüllten Lösungsmittelfalle erreicht werden. Die Quantifizierung erfolgt hierbei über die Messung des Reaktionsproduktes 1-Iodo-2,4,6-Trimethoxybenzol mittels GC-MS (Gaschromatographie-Massenspektrometrie) (Huang und Hoffmann, 2008). Jedoch kann die Impingertechnik nicht zwischen gasförmigen und partikulären I_2 unterscheiden, weshalb sie in Feldmessungen nicht eingesetzt werden kann. Deshalb wurde eine gekoppelte Methode aus Diffusionsdenuderprobenahme und GC-MS-Analyse entwickelt, um I_2 in der MBL zu bestimmen (Huang und Hoffmann, 2009; Huang et al., 2010a). Die Diffusionsdenudertechnik hat den Vorteil, dass sie nur das gasförmige I_2 anreichert. Zur Anreicherung des gasförmigen I_2 wird hierbei die Innenseite Diffusionsdenuderrohres mit α -Cyclodextrin (α -CD) beschichtet, das zur besseren Aufnahme zusätzlich mit $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ beschichtet ist. Das gasförmige I_2 bildet beim Durchströmen des Diffusionsdenuders aufgrund seiner großen Diffusionskonstante eine Einschlussverbindung mit dem Beschichtungsmaterial, während das partikuläre I_2 aufgrund der geringeren Diffusionskonstante den Diffusionsdenuder passieren kann. Nach Elution des Beschichtungsmaterials wird das I_2 für die GC-MS-Analyse mit Dimethylanilin (DMA) derivatisiert und das Reaktionsprodukt (4-Iodo-Dimethylanilin) quantifiziert. Die Nachweisgrenzen dieser Methode liegen bei einer Probenahmedauer von 30 min und einen Probenahmefluss von 500 mL min^{-1} bei 0,17 ppt. Koppelt man einen weiteren Diffusionsdenuder, der mit 1,3,5-TMB beschichtet ist, vor den mit α -CD beschichteten Diffusionsdenuder, können des Weiteren gasförmige aktivierte anorganische Iodspezies (AIC: activated iodine compounds), wie z.B. ICl , IBr und HOI , bestimmt werden (Huang und Hoffmann, 2009). Als Reaktionsprodukt der AIC entsteht in allen Fällen 1-Iodo-2,4,6-Trimethoxybenzol. Deshalb erfolgt die Quantifizierung der AIC als Summenparameter und wird mittels GC-MS durchgeführt. Die Nachweisgrenze für die AICs liegt bei einer Probenahmedauer von 30 min mit einem Probenahmefluss von 500 mL min^{-1} bei 0,14 ppt. Die Diffusionsdenudertechnik zeichnet sich somit durch gute Nachweisgrenzen aus und ermöglicht die lokale Messung von I_2 und AIC. Allerdings ist die Präparation und Aufarbeitung der Diffusionsdenuder mit einem sehr hohen Zeitaufwand verbunden, wodurch diese off-line Technik für Langzeituntersuchungen ungeeignet ist. Die am weitesten verbreitete Messtechnik für I_2 in Feldmessungen ist das LP-DOAS (Long-Path Differential Optical Absorption Spectroscopy) (Saiz-Lopez und Plane, 2004; Saiz-Lopez et al., 2006a).

Allerdings mittelt das LP-DOAS I_2 -Mischungsverhältnisse entlang eines mehreren Kilometer langen Lichtwegs. Dadurch können lokale „Hotspots“ der I_2 Konzentration nicht bestimmt werden, was jedoch für die Identifizierung von Quellen und das Prozessverständnis von entscheidender Bedeutung ist. Durch Verwendung von BBRDS (Broad-Band Cavity Ring-Down Spectroscopy) (Leigh et al., 2010; Saiz-Lopez et al., 2006a) und IBCEAS (Incoherent Broad-Band Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy) (Dixneuf et al., 2009; Vaughan et al., 2008) wurden große Fortschritte gemacht, um lokale I_2 -Konzentrationen in Echtzeit zu bestimmen. Die Nachweisgrenzen dieser spektroskopischen Methoden liegen bei ca. 20 ppt, was jedoch für die Bestimmung von I_2 unter bestimmten atmosphärischen Bedingungen oftmals nicht ausreichend ist.

Flüchtige organische Iodverbindungen (VOI: Volatile organic iodine), wie z.B. CH_3I , CH_2I_2 und C_2H_5I , können dagegen wie die meisten anderen flüchtigen Kohlenwasserstoffe (VOC: Volatile organic compounds) auf Adsorbentien (Carbotrap und/oder Tenax) angereichert werden. Mittels eines Thermodesorptions-GC-MS-Systems können die Analyten voneinander getrennt und quantifiziert werden (Baker et al., 2001; Carpenter et al., 2000; Carpenter et al., 1999).

Die Konzentrationen von IO und OIO in der Atmosphäre, die typische Oxidationsprodukte von I_2 und den flüchtigen organischen Iodverbindungen sind, werden ebenfalls anhand ihrer Absorptionsbanden mittels DOAS (Alicke et al., 1999), (Saiz-Lopez et al., 2006b) und IBCEAS (Vaughan et al., 2008) quantifiziert.

1.3. Atmosphärische Amine

Bislang wurden bereits 150 verschiedene Amine in der Atmosphäre nachgewiesen. Da Amine zu den wenigen Basen in der Atmosphäre zählen, spielen sie bei einer Vielzahl atmosphärischer Prozesse, wie z.B. der Bildung sekundärer organischer Aerosole sowie Säure-Base Reaktionen, eine wichtige Rolle. Vor allem für die Bildung von thermodynamisch stabilen Clustern, die für die Partikelneubildung in der Atmosphäre von besonderer Bedeutung sind, spielen Sie eine entscheidende Rolle. (Ge et al., 2011a, 2011b). Für atmosphärische Prozesse sind primär die aliphatischen Amine mit niedrigem Molekulargewicht Methylamin (MA), Dimethylamin (DMA), Trimethylamin (TMA) sowie Ethylamin (EA), Diethylamin (DEA) und Triethylamin (TEA) entscheidend.

1.3.1. Freisetzung von Aminen in die Atmosphäre

Die Quellen atmosphärischer Amine sind sehr vielfältig. Viehzucht, Fischzucht, Fischerei Chemieindustrie, Kraftverkehr, Kläranlagen, Verbrennung von Biomasse, Mülldeponien, Müllverbrennung, die Ozeane und bakterielle Zersetzung gehören zu den wichtigsten Quellen für die Freisetzung von Aminen in die Atmosphäre. Eine Übersicht über typische Konzentrationen der wichtigsten aliphatischen Amine in der Atmosphäre ist in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2: Mischungsverhältnisse von aliphatischen Aminen in der Atmosphäre (aus Ge et al. 2011)

Ort	Mischungsverhältnisse / ppt					
	MA	DMA	TMA	EA	DEA	TEA
Schweden (ländlich)	10	1,8	41	-	1,7	-
Schweden (städtisch)	16	0,5	5,2	-	1,4	<0,5
Schweden (Küste)	4,5	1,1	8,7			
Ackerbaugebiet	289	76	108	-	-	-
Viehzuchtfarm	n.d.-970	-	280-5850	-	-	-
Nähe Mülldeponie	1,9-21	1,9-34	3-34			
Mülldeponie		-	600	-	-	-

Prinzipiell ist die Konzentration von Aminen in der Luft ländlicher Regionen deutlich höher als in städtischen Regionen. Vor allem durch Viehhaltung und Landwirtschaft werden beträchtliche Mengen an Aminen in die Atmosphäre freigesetzt (Grönberg et al., 1992). Eine weitere Hauptquelle für Amine stellen die Ozeane dar. Durch biologische Zersetzung von Proteinen, Aminosäuren und weiteren Stickstoffverbindungen werden dort Amine freigesetzt. Weiterhin sind Ausscheidungen und Stoffwechselprodukte zahlreicher maritimer Organismen (Wasserpflanzen, Meerestiere und Bakterien) Quellen für MA, DMA, und TMA. Die dritte

Hauptquelle atmosphärischer Amine stellt die Verbrennung von Biomasse dar. Neben diesen genannten Hauptquellen spielen Abwässer, Industrieprozesse und Kraftfahrzeuge global gesehen nur eine untergeordnete Rolle (Schade und Crutzen, 1995). In Tabelle 3 ist eine Übersicht über den geschätzten jährlichen Gesamtausstoß der Methylamine und Ammoniak aus den drei wichtigsten Quellen Viehhaltung, Ozeane und Biomassenmassenverbrennung dargestellt. Hierbei ist TMA mit einem Anteil von ca. 60% an der Gesamtemission aller Methylamine das mengenmäßig bedeutendste Amin in der Atmosphäre (Ge et al., 2011a; Schade und Crutzen, 1995). Im Vergleich zu der häufigsten atmosphärischen Base Ammoniak ist der geschätzte jährliche Gesamtausstoß an den Methylaminen (MA, DMA und TMA) allerdings zwei bis drei Größenordnungen niedriger.

Tabelle 3: Geschätzte jährliche Emission an Ammoniak und Methylaminen (Schade und Crutzen, 1995)

Amine	Geschätzter jährlicher Ausstoß in Gg N a ⁻¹			
	Viehhaltung	Ozeane	Biomasseverbrennung	Global
Ammoniak	22220		1770 ± 1189	50000 ± 30000
MA	24	30	29 ± 13	83 ± 26
DMA	13	0	20 ± 11	33 ± 19
TMA	108	50	11 ± 4	169 ± 33
Methylamine Gesamt	145	80	60±28	285±78

1.3.2. Atmosphärenchemische Bedeutung von Aminen

Amine gehören zu den starken Basen und spielen eine wichtige Rolle bei Säure-Base Reaktionen in der Atmosphäre. In Anwesenheit atmosphärischer Säuren wie Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, können Amine diese in der Gasphase neutralisieren.

Bei Nukleationsprozessen spielen thermodynamisch stabile Cluster, die einen Durchmesser von ca. 1 nm besitzen, eine entscheidende Rolle. Modellrechnungen zeigen, dass hierfür ternäre Komplexe in Frage kommen. Schwefelsäure und Wasser sind zwei der drei entscheidenden Komponenten bei diesem Nukleationsprozess. Als dritte Komponente wurde bislang Ammoniak diskutiert, da Ammoniak die mengenmäßig häufigste atmosphärische Base ist. Jedoch kann die Nukleation mit Ammoniak als dritter Komponente nur einen gewissen Anteil der atmosphärischen Partikelneubildung erklären. In neueren Studien wurde deshalb der Einfluss von gasförmigen wasserlöslichen Aminen auf die Partikelneubildung untersucht. Hieraus geht hervor, dass sogar bei einem großen Ammoniaküberschuss wie er in der Atmosphäre vorkommt, Amine bei einem Nukleationsprozess eine entscheidende Rolle spielen können, da sie eine stärkere Base als Ammoniak darstellen (Ge et al., 2011a). Des Weiteren zeigen aktuelle Untersuchungen, dass die Stabilität von ternären Säure-Amin-Wasser-Komplexen größer ist als die von Säure-Ammoniak-Wasser-Komplexen (Nadykto et

al., 2011) und Schwefelsäure-Wasser-Amin-Nukleationsprozesse effektiver ablaufen als Schwefelsäure-Wasser-Ammoniak-Nukleationsprozesse. Zusätzlich deuten quantenmechanische Rechnungen darauf hin, dass unter den typischen troposphärischen Bedingungen die Nukleation von DMA mit Schwefelsäure effektiver ist als mit Ammoniak (Loukonen et al., 2010). Feldmessungen in Hyytiälä (Finnland) konnten diese Ergebnisse bestätigen. Dort wurde an Tagen mit Nukleationsereignissen eine 30 Mal höhere Konzentration von DMA-Kationen in der feinen Fraktion des Aerosols gefunden als an Tagen ohne Nukleationsereignissen.

Eine weitere Möglichkeit für den Übergang gasförmiger Amine in die Partikelphase stellt deren Oxidation durch atmosphärische Oxidantien wie O_3 , OH und NO_x , wodurch sekundäre organische Aerosole gebildet werden können (Murphy et al., 2007). Vor allem in maritimen Regionen sind Amine (z.B. DEA) wichtige Vorläufersubstanzen für sekundäre Aerosole.

1.3.3. Analytische Methoden zur Bestimmung von gasförmigen Aminen

Es gibt zahlreiche verschiedene Probenahmetechniken für atmosphärische Amine. Hierzu gehören Impinger (Grönberg et al., 1992), Scrubber (Schade und Crutzen, 1995), beschichtete Filter (Lindahl et al., 1993) sowie mit verschiedenen Adsorbentien (z.B. Tenax GC) gefüllte Kartuschen (Liekfeld et al., 1991). Alle diese Probenahmetechniken besitzen allerdings den Nachteil, dass sie nicht zwischen gasförmigen und partikulären Aminen unterscheiden können und somit nur ein Gesamtamingehalt in Luft bestimmt werden kann. Aus diesem Grund findet für die Bestimmung gasförmiger Amine die Diffusionsdenuderprobenahmetechnik mit Phosphorsäure als Beschichtungsmaterial Anwendung, da hiermit die gasförmigen Amine ohne Artefakte bestimmt werden können (Possanzini und Dipalo, 1990). Nach der Probenahme werden die Denuderrohre extrahiert und die eluierten Amine mit Dinitrofluorbenzol oder 7-chloro-4-nitro-2,1,3-Benzooxadiazol derivatisiert und mittels HPLC-UV- (Kallinger und Niessner, 1999) bzw. HPLC-Fluoreszenzdetektion quantifiziert (Possanzini und Dipalo, 1990). Eine Methode zur Bestimmung von Aminen als Naphthylisothiocyanat-Derivat mittels HPLC-MS/MS wurde von Claeson et al. (Claeson et al., 2004) entwickelt. In einer neueren Studie zeigen (Rampfl et al., 2008), dass Amine ohne aufwendige Derivatisierungsprozedur direkt mit HPLC-MS bestimmt werden können.

Eine direkte Bestimmung der Amine mittels Gaschromatographie, die mit einem Stickstoff-Phosphor-Detektor, einem Flammenionisationsdetektor oder einem Massenspektrometer ist prinzipiell ebenfalls möglich. Allerdings reichen die Nachweisgrenzen für die Spurenanalytik der Amine nicht aus. Deshalb müssen die Amine zuvor derivatisiert werden (Hamano et al., 1980; Sacher et al., 1997).

2. Instrumentelles

2.1. Chromatographie

2.1.1. Gaschromatographie

Die Gaschromatographie (GC) gehört zu den am weitesten verbreiteten analytischen Techniken. Sie eignet sich besonders für die Trennung flüchtiger organischer und anorganischer Verbindungen. Der allgemeine Aufbau eines Gaschromatographen ist in Abbildung 4 gezeigt.

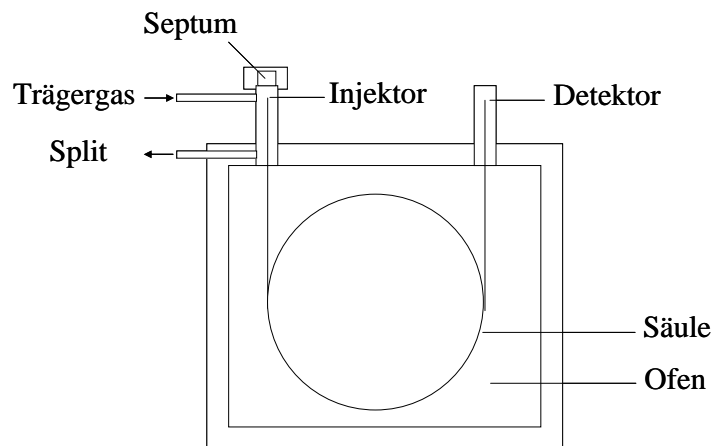


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen

Über einen Injektor werden die Analyten, die meist in einem niedrig siedenden Lösungsmittel gelöst werden, durch ein Septum eingespritzt, und mittels eines Trärgases (meist Helium, aber auch Stickstoff oder Wasserstoff), welches als mobile Phase fungiert, auf die Trennsäule aufgebracht. Hierbei wird der Injektor auf bis zu 400 °C beheizt, um eine schnelle und vollständige Verdampfung der Probe zu gewährleisten. Deshalb können mit der GC lediglich Komponenten untersucht werden, die sich unzersetzt verdampfen lassen. Die anschließende Trennsäule, die die stationäre Phase beinhaltet, ist in einen beheizbaren Säulenofen eingebracht und stellt das Kernstück des Gaschromatographen dar. Neben gepackten und Dünnschicht-Kapillarsäulen finden in der modernen Gaschromatographie vor allem Dünnschicht-Kapillarsäulen Anwendung. Als stationäre Phasen werden häufig Polymere, Molekularsieve oder ein Polysiloxangerüst, das durch organische Methyl-, Phenyl oder Cyanopropylgruppen modifiziert wird, eingesetzt. Aufgrund der Wechselwirkung der Analyten mit der stationären Phase auf dem Weg durch die Säule erfolgt deren Trennung. Hierbei werden die Analyten je nach Säulentyp zum Beispiel nach ihrer Polarität oder ihrem Siedepunkt getrennt. Die Trennung der Analyten kann isotherm erfolgen, also bei konstanter Temperatur des Säulenofens, oder durch Verwendung eines Temperaturprogramms, wodurch

die chromatographische Trennung und die Analysenzeiten optimiert werden können. Als Detektoren kommen in der Gaschromatographie der Wärmeleitfähigkeitsdetektor, Flammenionisationsdetektor, Elektroneneinfangdetektor und vor allem Massenspektrometer zum Einsatz. Um schwerzugängliche Komponenten wie z.B. Alkohole und Carbonsäuren mit Hilfe der GC trennen zu können müssen diese vorab mittels Silylierung bzw. Alkylierung derivatisiert werden, um deren Siedepunkt zu erniedrigen. Weiterhin können Derivatisierungen Anwendung finden, um die chromatographische Trennung oder die Detektierbarkeit der Analyten zu verbessern.

2.1.2. Flüssigchromatographie

In den letzten Jahren hat sich die Flüssigchromatographie (LC) aufgrund der Entwicklung der kommerziellen HPLC (High Performance Liquid Chromatography) zu einer Standardmethode in der instrumentellen Analytik entwickelt. Vor allem für die Analyse schwerflüchtiger und thermisch instabiler Analyten, die in der GC nicht oder nur schwer zu analysieren sind, eignet sich die HPLC besonders. Der Aufbau eines HPLC-Systems ist in Abbildung 5 gezeigt.

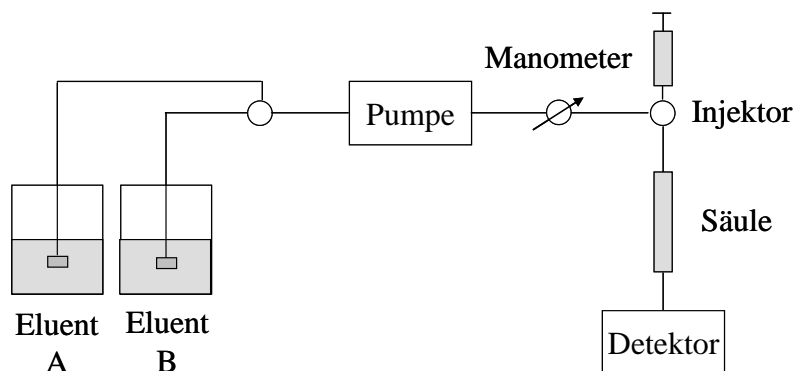


Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer HPLC Systems

Prinzipiell besteht eine HPLC immer aus einem Eluenten als mobiler Phase, einer Pumpe zur Förderung des Eluenten, einem Injektor zur Probenaufnahme, einer Trennsäule als stationärer Phase und einem Detektor. Mittels eines Injektors werden die Analyten in den Eluentenfluss eingebracht. Im Anschluss daran werden die Analyten mit Hilfe einer Trennsäule voneinander getrennt. Während bei der GC lediglich die stationäre Phase die Trennung beeinflusst, hat bei der HPLC dagegen die mobile und stationäre Phase entscheidenden Einfluss auf die chromatographische Trennung. Heutzutage ist die Umkehrphasenchromatographie (RP-Reversed Phase) die am weitest verbreitete Methode in der HPLC. Hierbei werden meistens an Kieselgel gebundene C_4 , C_8 , oder C_{18} Alkanketten als stationäre Phasen für die Trennsäulen verwendet. Als Eluenten kommen hauptsächlich Wasser und Acetonitril bzw. Methanol zum Einsatz. Die untersuchten Analyten eluieren in der RP-HPLC nach abnehmender Polarität. In der Normalphasenchromatographie dagegen werden polare

Packungsmaterialien (z.B. Kieselgel) für die stationäre Phase der Trennsäulen und unpolare Eluenten wie z.B. Hexan verwendet. Deshalb eluieren bei dieser Art der Chromatographie die Analyten mit steigender Polarität. Die Trennung der Analyten kann des Weiteren durch die Eluentenzusammensetzung beeinflusst werden. Entweder erfolgt die chromatographische Trennung isokratisch, d.h. bei gleichbleibender Eluentenzusammensetzung, oder mit einem Lösungsmittelgradienten, d.h. die Lösungsmittelzusammensetzung ändert sich mit der Zeit. Der Lösungsmittelgradient hat den Vorteil, dass die chromatographische Trennung sowie die Analysezeit optimiert werden können. Als Detektoren finden in der HPLC vor allem der UV/VIS-Detektor, der Diodenarraydetektor, der Fluoreszenzdetektor und verschiedene Massenspektrometer Anwendung.

2.2. Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie gehört zu den unverzichtbaren analytischen Werkzeugen in der Chemie, Biochemie, Pharmazie, Medizin und den Umweltwissenschaften (Gross, 2004). Das Grundprinzip der Massenspektrometrie (MS) beruht auf der Erzeugung von Ionen aus anorganischen und organischen Verbindungen mittels verschiedenster Ionisierungstechniken, gefolgt von deren Auftrennung nach ihrem Masse zu Ladungsverhältnis (m/z -Verhältnis) und dem Nachweis der gebildeten Analytionen durch einen Detektor. Der allgemeine Aufbau eines Massenspektrometers ist in Abbildung 6 zu sehen.

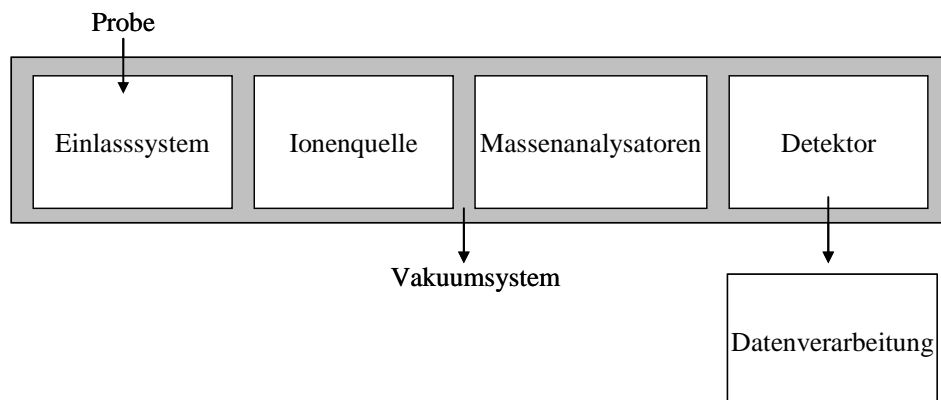


Abbildung 6: Allgemeiner Aufbau eines Massenspektrometers

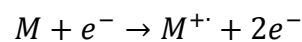
Ein Massenspektrometer besteht aus folgenden Bauteilen: Probeneinlasssystem, Ionenquelle, Massenanalysator, Detektor und einem Hochvakuumsystem. Über das Probeneinlasssystem wird der Analyt in die Ionenquelle eingebracht, in der dieser anschließend ionisiert wird. Im Anschluss daran werden die gebildeten Ionen mittels eines Massenanalysators nach ihrem m/z -Verhältnis getrennt. Mit Hilfe eines Detektors werden die erzeugten Ionen qualitativ und quantitativ nachgewiesen. In der Massenspektrometrie gibt es zahlreiche verschiedene Probeneinlasssysteme, Ionenquellen, Massenanalysatoren und Detektoren. In den folgenden

Kapiteln wird auf die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Ionenquellen, Massenanalytoren und Detektoren eingegangen, die in Kopplung mit chromatographischen Techniken eingesetzt wurden. Des Weiteren wird die zentrale massenspektrometrische Technik dieser Arbeit die Aerosolmassenspektrometrie in einem gesonderten Kapitel (siehe Kapitel 2.3.) detailliert behandelt.

2.2.1. Ionenquellen

2.2.1.1. Elektronenstoßionisation und chemische Ionisation

Um die Analyten mit einem Massenspektrometer detektieren zu können, werden diese meistens zunächst mittels Elektronenstoßionisation (EI) oder chemischer Ionisation (CI) ionisiert. Bei der EI setzt ein Filament Elektronen frei, die in einem elektrischen Feld beschleunigt werden. Trifft nun ein Elektron auf ein Analytmolekül und übersteigt dabei die übertragene Energie die Ionisierungsenergie des Moleküls, so wird ein Elektron aus dem Analytmolekül (M) herausgeschlagen und es bildet sich ein Radikalkation.

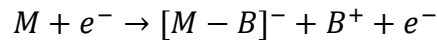
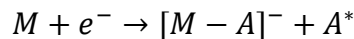
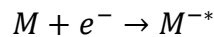


In der Folge führt die übertragene überschüssige Energie zur Fragmentierung der Radikalkationen und zur Bildung mehrerer Bruchstücke. Die maximale Ionenausbeute der Analytmoleküle wird bei einer Primärelektronenenergie von 70 eV erreicht. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, dass nach de Broglie 70 eV einer Wellenlänge von ca. 140 pm entsprechen und diese Wellenlänge im Bereich der Bindungslänge der C-C-Einfachbindung (154 pm), der C=C-Doppelbindung (133 pm) und der C-H-Einfachbindung (110 pm) liegen.

Während die EI eine harte Ionisierungstechnik mit starker Fragmentierung darstellt ist die CI eine weiche Ionisierungstechnik, bei der wenig Fragmentierung auftritt. Mit der CI kann somit das Molekulargewicht einer Verbindung bestimmt werden. Als Reaktandgase in der CI werden vor allem Methan und Ammoniak eingesetzt. Im Unterschied zur EI wird bei der CI zunächst das Reaktandgas ionisiert, welches anschließend über einen Protontransfer den Analyten (M) ionisiert, wodurch deutlich weniger Überschussenergie auf den Analyten übertragen wird und dadurch weniger Fragmentierung auftritt.

Um Analyten, die Elemente mit hoher Elektronenaffinität beinhalten (z.B. iodorganische Verbindungen wie CH_3I und CH_2I_2), zu untersuchen, wird die CI häufig zum Elektroneneinfang (EC=Electron capture) eingesetzt. Hierbei bremst das Reaktandgas die Elektronen ab, um einen Elektroneneinfang und somit die Bildung negativ geladener Analytionen zu ermöglichen. Der Elektroneneinfang ist möglich, wenn die Energie der Elektronen unterhalb der Ionisierungsenergie des Analyten liegt, da andernfalls die Reaktion

des Analyten mit einem Elektron zur Bildung eines positiven Radikalkations führen würde. Die Bildungsmechanismen negativer Ionen mittels EC sind im Folgenden aufgeführt (Gross, 2004).



2.2.1.2. Elektrosprayionisierung

Die Elektrospray-Ionisierung (ESI) gehört zusammen mit der chemischen Ionisierung bei Atmosphärendruck (APCI) zu den Ionisationsverfahren, die bei Atmosphärendruck durchgeführt werden und ist die dominierende Ionenquelle für die Kopplung der Flüssigchromatographie mit der Massenspektrometrie. Der allgemeine Aufbau der ESI-Quelle ist in Abbildung 7 gezeigt.

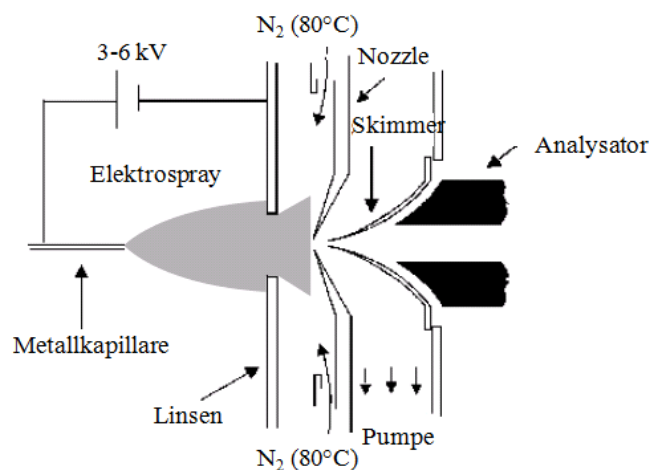


Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer Elektrospray-Ionierungsquelle (aus de Hoffmann und Stroobant, 2007)

Bei dieser Ionisierungstechnik wird der Eluent samt Analyt über eine Kapillare (ca. 0,1 mm im Durchmesser) in ein starkes elektrisches Feld versprüht. Die angelegte Spannung zwischen Kapillare und Gegenelektrode liegt zwischen 3 und 6 kV, die zur Bildung eines stabilen Sprays führt. Ein konzentrisch um die Kapillare angeordneter Inertgasstrom (N_2) verbessert die Verneblung, vor allem bei hohen Flussraten im μL - bis mL-Bereich. Damit die gebildeten Flüssigkeitstropfen vollständig desolvatieren und die Ionenbildung möglichst effektiv abläuft, wird eine beheizte Transferkapillare verwendet. Über eine Öffnung in der Gegenelektrode werden die erzeugten Ionen in den Massenanalysator überführt. Die Bildung der Ionen lässt sich prinzipiell in drei Schritte untergliedern. Im ersten Schritt werden die ladungstragenden Tröpfchen erzeugt. Während die negativen Ladungsträger zum positiv geladenen Ende der Kapillare wandern und dort entladen werden, reichern sich die positiven

Ladungsträger an der Oberfläche der Tröpfchen an und werden zur negativ geladenen Gegenelektrode gezogen. Hierdurch bildet sich ein Flüssigkeitskonus, der sogenannte Taylor-Konus, der aufgrund des Gleichgewichtes zwischen der Oberflächenspannung der Probenlösung und des elektrischen Feldes entsteht. Mit zunehmender Entfernung zum Ende der Kapillare kommt es zu einer Destabilisierung des Taylor-Konus und es werden Tröpfchen mit positiver Überschussladung in Form eines stabilen Sprays freigesetzt. Im zweiten Schritt verkleinern sich die Tropfen aufgrund der Verdampfung des Lösungsmittels. Erreichen diese Tröpfchen nun das Rayleigh-Limit, d.h. die elektrostatische Abstoßung der positiven Oberflächenladung ist größer als die Oberflächenspannung des Tröpfchens, werden kleinere Mikrotröpfchen freigesetzt. Im dritten Schritt und letzten Schritt kommt es zur Erzeugung von gasförmigen Ionen. Hierzu gibt es zwei Modelle. Beim Modell des geladenen Rückstands (CRM: Charge residue model) geht man davon aus, dass letztlich aus einem Tröpfchen mit einem Radius von ca. 1 nm, welches lediglich noch ein Analyt ion enthält, durch Verdampfung des Lösungsmittels ein gasförmiges Analyt ion entsteht. Das zweite Modell, das sogenannte Ionen-Emissionsmodell, besagt, dass die gasförmigen Analytionen aus hochgeladenen Mikrotröpfchen mit einem Radius von ca. 8 nm freigesetzt werden.

2.2.1.3. Das induktiv gekoppelte Plasma

Die Plasmafackel (Torch), welche zur Erzeugung des induktiv gekoppelten Plasmas (ICP: Inductively coupled plasma) eingesetzt wird, besteht aus drei konzentrischen Quarzrohren und ist am oberen Ende von einer wassergekühlten Induktionsspule umgeben, die typischerweise mit einer Leistung von 1,5 – 2,5 kW und einem Hochfrequenzfeld von 27 – 40 MHz betrieben wird (siehe Abbildung 8).

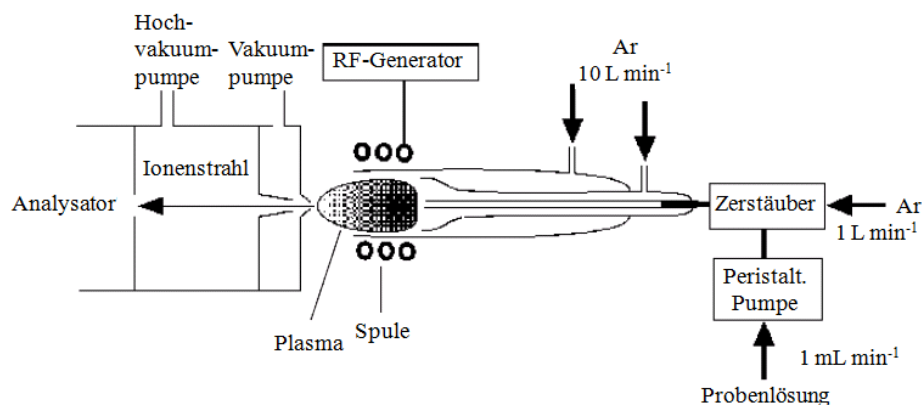


Abbildung 8: Schematischer Aufbau einer induktiv gekoppelten Plasma Quelle (aus de Hoffmann und Stroobant, 2007)

Dadurch wird ein oszillierendes magnetisches Feld erzeugt. Über das äußere Quarzrohr wird Argon mit einem Fluss von 10 - 20 L min⁻¹ als Plasma- bzw. Kühlgas und über das mittlere

Quartzrohr wird Argon als Hilfsgas mit einem Fluss von 0 - 2 L min⁻¹ in die Plasmatorch eingeleitet. Die Zündung des Plasmas erfolgt mittels eines Zündfunken, wodurch das Argongas ionisiert wird. Die daraus resultierenden Ionen und Elektronen werden innerhalb des hochfrequenten oszillierenden Magnetfeldes, das durch die Induktionsspule erzeugt wurde, beschleunigt und kollidieren mit Argonatomen, wobei diese ionisiert werden. Dieser Vorgang wiederholt so lange bis der Prozess der Ionisierung des Argons im Gleichgewicht mit der Rekombination von Argonionen mit Elektronen steht. Diese Kollisionen führen zu einer Erhitzung des Plasmas auf 5000 zu 10000 K.

Der zu untersuchende Analyt (M) wird über eine peristaltische Pumpe in den Zerstäuber transportiert, indem er mit Hilfe eines Argongasstroms von 1 L min⁻¹ in eine Sprühkammer versprüht wird. Hierbei gelangen allerdings lediglich die feinen Tröpfchen über das innere Quarzrohr in das Plasma, wohingegen die großen Tröpfchen aufgrund der Schwerkraft in der Sprühkammer abgetrennt und zum Abfallbehälter weitergeleitet werden. Aufgrund der hohen Temperatur des Plasmas wird das eingetragene Aerosol unverzüglich von Raumtemperatur auf bis zu 10000 K erhitzt, wodurch es getrocknet, verdampft, atomisiert, ionisiert und angeregt wird (De Hoffmann und Stroobant et al. 2011). Die ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse sind in Abbildung 9 gezeigt.

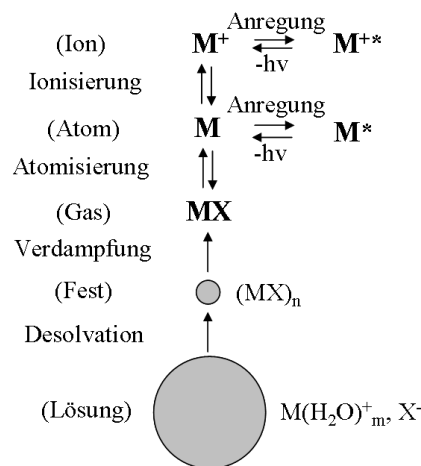


Abbildung 9: Chemische und physikalische Prozesse im Plasma, die zur Ionenbildung führen

2.2.2. Massenspektrometern

2.2.2.1. Quadrupol

Die Trennung der erzeugten Ionen nach ihrem m/z-Verhältnis erfolgt im Quadrupol aufgrund eines hyperbolischen, elektrischen Wechselfeldes zwischen vier Elektroden. Durch Überlagerung eines hochfrequenten Wechselfeldes V mit einer Frequenz ω und eines Gleichstrompotentials U wird das hyperbolische elektrische Wechselfeld erzeugt, wobei die gegenüberliegenden Stäbe auf dem gleichen Potential gehalten werden. Tritt ein Ion in z-

Richtung in den Quadrupol ein, so wird eine Anziehungskraft von einer der Elektroden mit entgegengesetzter Ladung auf dieses ausgeübt. Da sich das angelegte Potential periodisch mit der Zeit ändert, wechseln sich ebenfalls die anziehende und abstoßende Kraft, die in x- und y-Richtung auf das Ion wirken, periodisch mit der Zeit ab. Damit sich bestimmte m/z -Verhältnisse auf stabilen Flugbahnen bewegen und den Quadrupol passieren können, müssen diese die Bedingungen der Mathieu-Gleichungen erfüllen. Dies kann durch geeignete Einstellungen der Parameter U , V und ω bewerkstelligt werden. Zur Aufnahme eines Massenspektrums können durch Erhöhung der Größen U und V bei einem konstanten U/V -Verhältnisses Ionen mit zunehmendem m/z -Verhältnis den Quadrupol nacheinander passieren (Gross, 2004). Der schematische Aufbau eines Quadrupols ist in Abbildung 10 gezeigt.

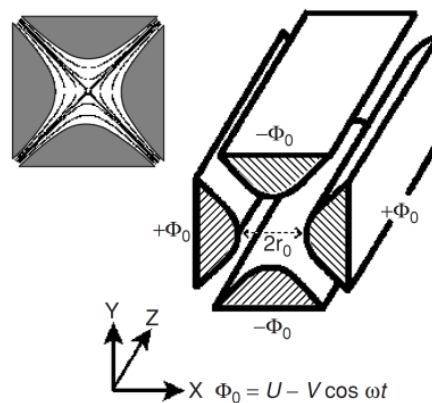


Abbildung 10: Aufbau eines Quadrupols inklusive des eingesetzten Potentials. Die Äquipotentiallinien sind in der Abbildung links oben dargestellt (aus de Hoffmann und Stroobant, 2011).

2.2.2.2. Ionenfalle

Die Ionenfalle besteht aus zwei hyperbolischen Elektroden, die als Endkappen fungieren und einer Ringelektrode (siehe Abbildung 11). Durch Überlagerung eines Gleichstrompotentials und eines hochfrequenten Wechselfeldes zwischen den Endkappen und der Ringelektrode, wird ein dreidimensionales Hochfrequenzfeld erzeugt. Hierdurch können Ionen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis bzw. m/z -Bereich innerhalb der Ionenfalle gespeichert werden. Im Unterschied zum Quadrupol, bei dem die Potentiale so angelegt werden, dass Ionen mit ausgewählten m/z -Verhältnissen den Quadrupol nacheinander passieren können, werden in der Ionenfalle Ionen mit verschiedenen m/z -Verhältnissen zunächst gleichzeitig gespeichert und anschließend nach ihrem m/z -Verhältnis ausgelesen, um das Massenspektrum aufzunehmen.

Da sich die gesammelten Ionen innerhalb der Ionenfalle abstoßen und ihre Flugbahn deshalb expandiert, wird Helium als Puffergas zugesetzt, um die kinetische Energie der Ionen durch Stöße zu verringern und Verluste zu vermeiden. Hierdurch wird eine Fokussierung der Ionen

im Zentrum der Ionenfalle erreicht und die Auflösung verbessert. Das Gesamtpotential, das auf die gespeicherten Ionen wirkt, setzt sich aus einem Gleichstrompotential U und einem überlagerten hochfrequenten Wechselfeld V mit einer Kreisfrequenz ω zusammen. Die Beschreibung der Bewegung der Ionen in der Ionenfalle in einem solchen dreidimensionalen Hochfrequenzfeld erfolgt ebenfalls über die Mathieu-Gleichungen. Damit die Ionen in der Ionenfalle gespeichert werden können, müssen diese sowohl eine stabile Trajektorie in r - als auch in z -Richtung aufweisen.

Um nun die Ionenfalle als Massenspektrometer nutzen zu können, müssen die Ionen nicht nur gespeichert werden, sondern nach ihrem m/z Verhältnis zum Detektor überführt werden. Hierzu gibt es zwei Möglichkeiten. Die erste Methode nennt sich „mass selective instability“. Da die Parameter ω , r , z konstant gehalten werden, werden durch Erhöhung der Amplitude der Wechselspannung V die Ionen mit zunehmendem m/z -Verhältnis die Ionenfalle in Richtung Detektor verlassen. Die zweite Methode heißt „resonant ejection“. Hierbei wird eine zusätzliche variable Wechselspannung an den Endkappen eingekoppelt, um die Ionen aus der Ionenfalle zum Detektor zu überführen.

Weiterhin kann mit der Ionenfalle Tandemmassenspektrometrie betrieben werden. Hierzu werden zunächst die Ionen lediglich eines einzelnen m/z -Verhältnisses in der Ionenfalle gespeichert, wohingegen alle anderen m/z -Verhältnisse aus der Ionenfalle ausgeworfen werden. Im Anschluss daran werden die gespeicherten Ionen mit ihrer Säkularfrequenz angeregt, wodurch ihre Translationsenergie erhöht wird und es zu stärkeren Stößen mit den in der Ionenfalle befindlichen Heliumatomen kommt. Hierdurch kommt es zur Fragmentierung der Ionen (CID: Collision induced dissociation). Die einzelnen Fragmente können anschließend wieder nacheinander ausgelesen werden, wodurch das Massenspektrum (MS^2) aufgenommen wird. Dieser Vorgang kann einige Male wiederholt werden, wodurch MS^n Experimente durchgeführt werden können. MS^n Experimente liefern wichtige Informationen über die Struktur der untersuchten Ionen und somit des Analyten.

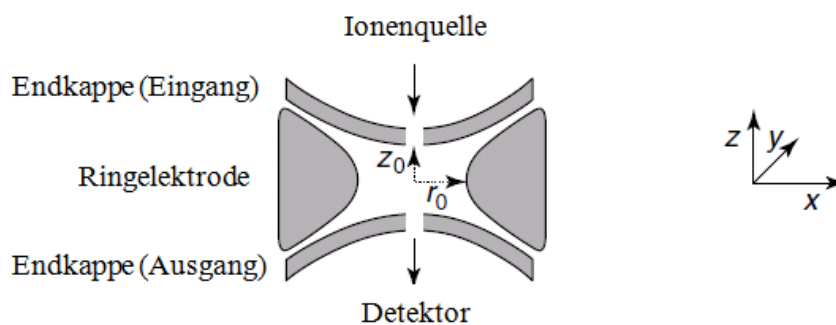


Abbildung 11: Aufbau einer dreidimensionalen Ionenfalle (aus de Hoffmann und Stroobant, 2011)

2.2.3. Sekundärelektronenvervielfacher

Heutzutage sind Sekundärelektronenvervielfacher die am weitest verbreiteten Detektoren in der Massenspektrometrie. Der schematische Aufbau eines solchen Sekundärelektronenvervielfachers (SEV) ist in Abbildung 12 zu sehen. Ein SEV besteht aus einer Serie von 12 – 20 Dynoden, deren Potential von Dynode zu Dynode weniger negativ wird. Hierbei dient die erste Dynode als Konversionsdynode und ist auf einem stark negativen Potential von – 1 bis – 5 kV gehalten. Trifft das Analytation auf die erste Konversionsdynode so schlägt es ein Elektron aus dieser heraus. Das freigesetzte Elektron wird im Anschluss aufgrund des Potentialgefälles zur nächsten Dynode beschleunigt aus der es weitere Elektronen herausschlägt. Dieser Vorgang wiederholt sich an den folgenden Dynoden. Am Ende werden die Elektronen von einer Auffanganode aufgenommen, wodurch ein elektrischer Strom entsteht, der als Messsignal verwendet werden kann. Hierdurch kann eine Signalverstärkung von bis zu 10^7 erreicht werden (de Hoffmann und Stroobant, 2011).

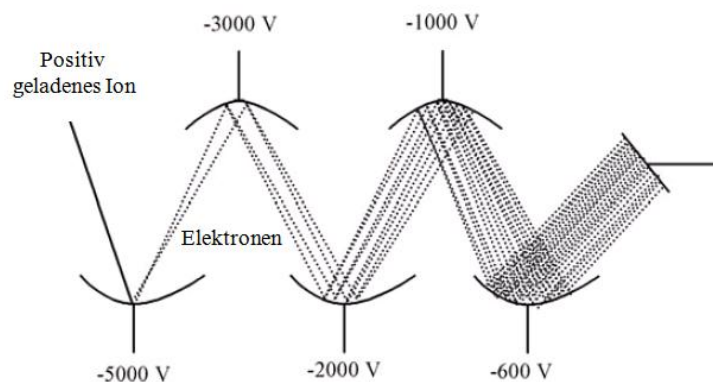


Abbildung 12: Aufbau und Funktionsweise eines Sekundärelektronenvervielfachers (aus de Hoffmann und Stroobant, 2011)

2.3. Aerosolmassenspektrometrie

Das Flugzeit-Aerosolmassenspektrometer (ToF-AMS) ist eine kürzlich entwickelte analytische Messtechnik der Firma Aerodyne Research Inc. (Billerica, MA, USA), welche die Partikelgröße, die Partikelmasse und die chemische Zusammensetzung von Aerosolen in einem Größenbereich von 30 nm bis 1000 nm in Echtzeit bestimmt (DeCarlo et al., 2006). Es kombiniert das Aerosoleinlasssystem, die Partikelflugzeitkammer und die Ionisierungstechnik des Q-AMS (Jayne et al., 2000) und c-ToF-AMS (Drewnick et al., 2005) mit einem hochauflösenden Flugzeitmassenspektrometer (ToF-MS). Der schematische Aufbau des ToF-AMS ist in Abbildung 13 gezeigt. Das Aerosol wird über eine kritische Düse in das AMS eingebracht. Ein aerodynamisches Linsensystem fokussiert den Partikelstrahl, der im Anschluss zur Größenbestimmung durch einen rotierenden Chopper in kleine Pakete

aufgeteilt wird. Anhand der Flugzeit der Partikel vom Chopper zum Verdampfer wird die Partikelgröße bestimmt. Um die chemische Zusammensetzung der Partikel zu bestimmen, werden die auf dem Verdampfer auftreffenden Partikel schlagartig in die Gasphase gebracht und mittels Elektronenstoßionisation (EI) ionisiert. Mit Hilfe eines orthogonalen Extraktors werden die erzeugten Ionen in das Flugzeit-Massenspektrometer (ToF-MS) überführt und dort analysiert. Diese aufstrebende Methode ermöglicht die quantitative Bestimmung des verdampfenden Aerosols, z.B. Sulfat, Nitrat, Ammonium, Chlorid und Organik mit hoher Empfindlichkeit. Die Nachweisgrenzen des ToF-AMS liegen für die aufgeführten Verbindungen in einem Bereich von 3 - 30 ng m⁻³. Aufgrund der großen Anzahl an verschiedenen organischen Verbindungen im atmosphärischen Aerosol und der starken Fragmentierung durch die Elektronenstoßionisation können jedoch keine individuellen organischen Verbindungen nachgewiesen werden. Allerdings kann das organische Aerosol (OA) über PMF-Analyse (PMF: positive matrix factorization) in drei Hauptgruppen eingeteilt werden: das kohlenwasserstoffähnliche organische Aerosol (HOA: hydrocarbon-like organic aerosol), das hochoxidierte OA (OOA-I) und das weniger oxidierte semi-volatile OA (OOA-II) (Ulbrich, 2008, ACPD). Anhand der chemischen Zusammensetzung des Aerosols können Rückschlüsse über Art, Herkunft und Entwicklung dieser geschlossen werden (Canagaratna et al., 2007; Jimenez et al., 2009; Kiendler-Scharr et al., 2009; Zorn et al., 2008).

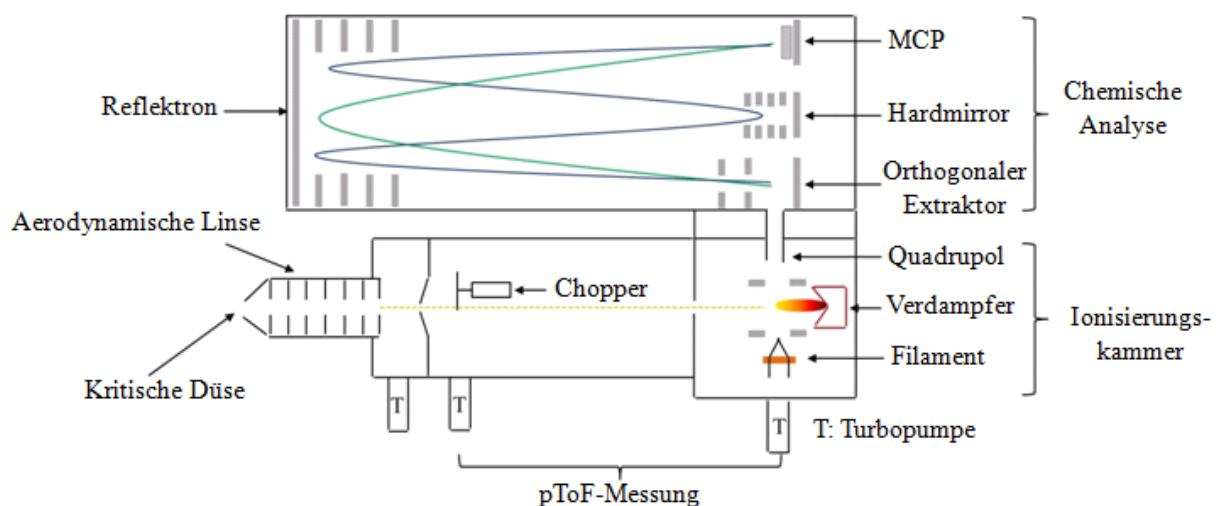


Abbildung 13: Schematischer Aufbau des Flugzeit-Aerosolmassenspektrometers

2.3.1. Das Aerosoleinlasssystem

Der Aerosoleinlass setzt sich aus einer kritischen Düse und einer aerodynamischen Linse zusammen. Die kritische Düse ist eine dünne Metallscheibe, in die eine Öffnung mit 100 µm Durchmesser eingebracht wurde. Eine Turbomolekularpumpe wird verwendet, um das Aerosoleinlasssystem auf 10⁻³ Torr zu evakuieren und einen Luftstrom von 1,3 cm³ s⁻¹ durch

das aerodynamische Linsensystem zu gewährleisten. Die aerodynamische Linse besteht aus 6 Aperturblenden, deren Öffnungen sich vom Einlass bis zum Ausgang von 5 mm auf 3 mm Innendurchmesser verjüngen. Die im ToF-AMS verwendete aerodynamische Linse fokussiert Partikel mit einem Durchmesser von 20 - 2000 nm zu einem schmalen Strahl mit einem Durchmesser von ca. 1 mm. Hierbei werden Partikel mit einem Durchmesser von 60 – 600 nm mit einer Transmissionseffizienz von nahezu 100% fokussiert, wohingegen die kleineren und größeren Partikel nur teilweise transmittiert werden. Die Gasphase dagegen wird in der aerodynamischen Linse abgetrennt, wodurch die Partikel mit einem Faktor von 10^6 - 10^7 angereichert werden (Canagaratna et al., 2007). Der Aufbau der aerodynamischen Linse sowie ein Überblick über die Strömungslinien innerhalb der aerodynamischen Linse sind in Abbildung 14 a) gezeigt. Die Transmissionseffizienz in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser ist in Abbildung 14 b) dargestellt (Jayne et al., 2000).

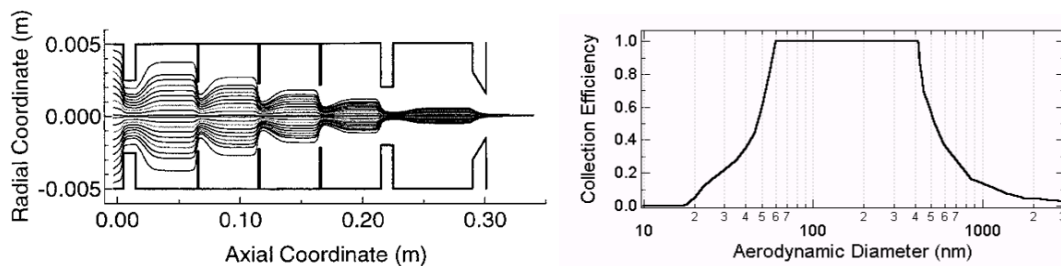


Abbildung 14: a) Strömungslinien innerhalb der aerodynamischen Linse b) Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse in Abhängigkeit vom aerodynamischen Durchmesser

2.3.2. Die Partikelflugzeitkammer

Mit einer Turbomolekularpumpe wird der Druck in der Partikelflugzeitkammer auf 10^{-5} Torr reduziert. Der fokussierte Partikelstrahl gelangt über einen 2 mm großen Skimmer in die Partikelflugzeitkammer. Ein rotierendes Chopperrad (150 Hz) mit einem Durchmesser von 5 cm und zwei radialen Schlitzen (0,13 cm breit und im Winkel von 180° verschoben) kann den Partikelstrahl in kleine Pakete zerteilen („chopped“ Position). Anschließend treffen die Partikel auf einen 600°C heißen Wolframblock, der die Partikel schlagartig verdampft („flash vaporization“). Die Distanz zwischen Chopper und Verdampfer beträgt 39,7 cm. Da die Partikel bei der Expansion ins Vakuum je nach ihrer Größe unterschiedlich stark beschleunigt werden, besitzen kleine Partikel eine größere Geschwindigkeit als große Partikel. Deshalb kann die Partikelgröße anhand der Flugzeit der Partikel vom Chopper zum Verdampfer bestimmt werden. Neben der „chopped“ Position kann der Chopper noch zwei weitere Positionen anfahren. In der „open“ Position kann der Partikelstrahl vollständig den Chopper passieren, wohingegen in der „closed“ Position der Partikelstrahl vollständig blockiert wird.

2.3.3. Verdampfungs- und Ionisationskammer

Nach dem Verdampfen der volatilen und semi-volatilen Bestandteile der Partikel auf einem beheizten Wolframblock und der damit einhergehenden Überführung in die Gasphase werden die Analytmoleküle mittels Elektronenstoßionisation (EI) ionisiert. Die eingesetzte EI (siehe Kapitel 2.2.1.1.) gehört zu den harten Ionisierungstechniken mit starker Fragmentierung, die zu charakteristischen Massenspektren führt. Für die erhaltenen EI-Spektren gibt es eine umfangreiche Spektrenbibliothek mit deren Hilfe man Rückschlüsse auf die vorhandenen Analyten ziehen kann.

2.3.4. Das Flugzeitmassenspektrometer

Die gebildeten Ionen werden mit einem orthogonalen Extraktor durch kurzzeitiges Anlegen einer Spannung auf den Pulser in das Flugzeitmassenspektrometer (ToF-MS) der Firma TOFWERK (Thun, Schweiz) eingebracht. Das Prinzip der Trennung der Ionen beruht auf unterschiedlichen Laufzeiten der verschiedenen m/z -Verhältnisse nach einer Beschleunigung in einem elektrischen Feld. Kleinere m/z -Verhältnisse erfahren eine stärkere Beschleunigung als große m/z -Verhältnisse und besitzen dadurch eine kürzere Flugzeit zum Detektor.

$$t = \sqrt{\left(\frac{m}{z}\right) \left(\frac{1}{2eV}\right) L}$$

Um die Auflösung des ToF-MS zu verbessern wird ein Reflektren eingesetzt. Hierdurch entsteht eine V-förmige Flugbahn (V-mode) der Ionen (siehe Abbildung 15).

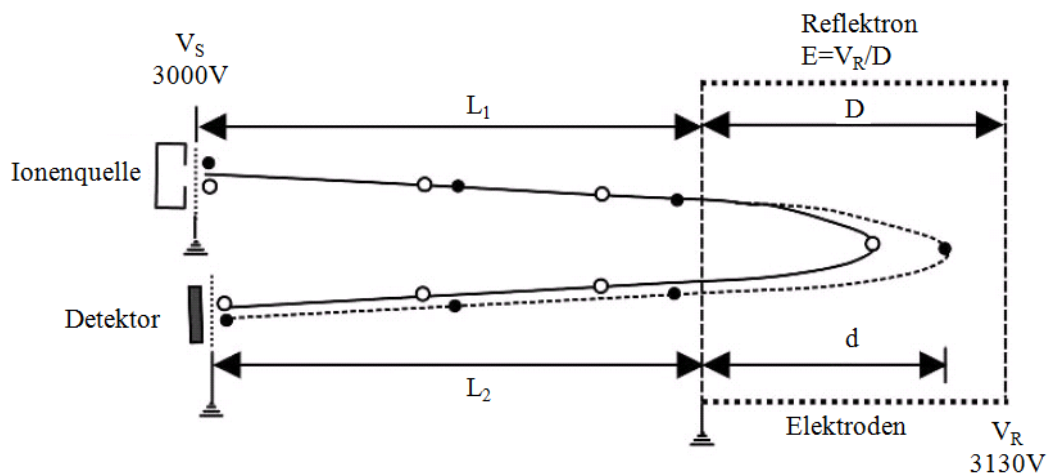


Abbildung 15: Schematischer Aufbau eines ToF-Instruments mit einem Reflektren (aus de Hoffmann und Stroobant, 2011)

Das Reflektren korrigiert die kinetische Energiedispersion der Ionen, da schnellere Ionen weiter in das Reflektrenfeld eindringen als langsamere und dadurch längere Wegstrecken zurücklegen müssen. Im V-mode wird eine Auflösung von $R = 2100$ erreicht.

Durch Einbringen eines zweiten Reflektors können die Ionen auf eine W-förmige Flugbahn (W-mode) gebracht werden, wodurch die Auflösung auf $R = 4300$ weiter verbessert werden (DeCarlo et al., 2006). Allerdings verringert sich hierbei die Empfindlichkeit, womit die Nachweisgrenze verschlechtert wird.

2.3.5. Mikrokanalplatte

Als Detektor wird eine Mikrokanalplatte (MCP: Microchannelplate) verwendet. Die MCP besteht aus einem Halbleitermaterial, in dem sich eine Vielzahl an parallelen Mikrokanälen befindet, die eine Größe von 6 bis 8 μm besitzen. Die beiden Oberflächen des Halbleiters sind metallisch beschichtet, wodurch durch Anlegen einer Spannung zwischen den beiden Oberflächen ein kontinuierliches Potentialgefälle erzeugt werden kann. Typischerweise ist die MCP um 10° geneigt, damit möglichst viele Analytione auf dem Halbleitermaterial des Mikrokanals auftreffen können. Trifft nun ein Analytione auf das Halbleitermaterial eines Mikrokanals, so wird ein Elektron aus diesem herausgeschlagen. Aufgrund der angelegten Spannung wird dieses Elektron beschleunigt und schlägt weitere Elektronen aus der Wand des Mikrokanals aus dem Halbleitermaterial heraus. Hierdurch kommt es zu einer Signalverstärkung ähnlich wie bei einem Sekundärelektronenvervielfacher (de Hoffmann und Stroobant, 2011). Ein Querschnitt durch eine Mikrokanalplatte sowie die schematische Darstellung der Elektronenvervielfachung mittels MCP ist in Abbildung 16 zu sehen.

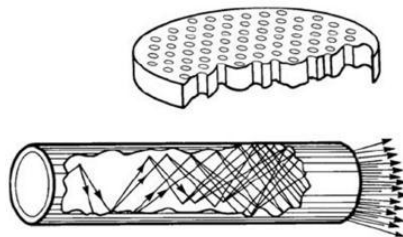


Abbildung 16: Querschnitt durch eine MCP sowie die schematische Darstellung der Elektronenvervielfachung in einem einzelnen Mikrokanal (aus de Hoffmann und Stroobant 2011)

2.3.6. Betriebsmodi des ToF-AMS

Das ToF-AMS kann prinzipiell in zwei verschiedenen Betriebsmodi betrieben werden. Im pToF-mode (particle time-of-flight-mode) befindet sich der Chopper in der „chopped“ Position. Hiermit kann die mittlere Partikelgrößenverteilung des Aerosols bestimmt werden. Das rotierende Chopperrad zerteilt den Partikelstrahl in kleine Pakete. Da nun nach Verlassen der aerodynamischen Linse die kleinen Partikel bei der Expansion ins Vakuum stärker beschleunigt werden als große Partikel, besitzen sie eine größere Flugeschwindigkeit. Anhand der Flugzeit der Partikel vom Chopper zum Verdampfer kann die Größe der Partikel

errechnet werden. Da die Flugzeit der Partikel vom Chopper zum Verdampfer im Millisekundenbereich liegt und die sich anschließende massenspektrometrische Detektion im Mikrosekundenbereich stattfindet, kann diese Methode zur Bestimmung des Vakuumaerodynamischen Partikeldurchmessers d_a verwendet werden. Der zweite Betriebsmodus ist der MS-mode, der zur Aufnahme eines mittleren Massenspektrums des verdampfenden Aerosols ohne Information über die Partikelgrößenverteilung dient. Hierzu wird der Chopper zunächst in die „closed“ Position gebracht, um den Partikelstrahl komplett zu blockieren, womit ein Massenspektrum des Gerätehintergrunds aufgenommen werden kann. Im Anschluss daran wird der Chopper in „open“ Position gebracht, wodurch der Partikelstrahl den Chopper vollständig passieren kann. Dabei wird sowohl das Massenspektrum des verdampfenden Aerosols als auch der Gerätehintergrund gemessen. Durch Bildung der Differenz aus den „open“ und „closed“ Massenspektren erhält man das Massenspektrum und somit die chemische Zusammensetzung des verdampfenden Aerosols.

2.4. Diffusionsdenuder

Ein Denuder besteht aus einem zylindrischen Rohr, dessen Innenseite mit einer aktiven Oberfläche beschichtet ist, die gasförmige Analyten aus einem Gasfluss durch physikalische Adsorption oder chemische Bindung isoliert und anreichert. Diese Probenahmetechnik wird für eine Vielzahl atmosphärischer Spurengase (z.B. Ammoniak, Schwefeldioxid, Stickoxide) eingesetzt (Kloskowski et al., 2002). Das Prinzip der Funktionsweise eines zylindrischen Diffusionsdenuders ist in Abbildung 17 dargestellt.

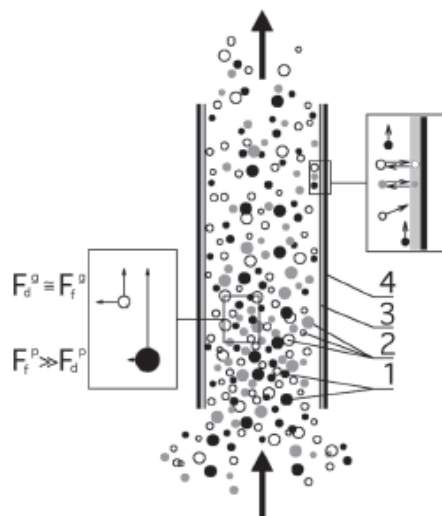


Abbildung 17: Funktionsweise eines Diffusionsdenuders zur Trennung von gasförmigen Verbindungen und Partikeln. 1) Partikel, 2) Gasförmige Verbindung, 3) Beschichtungsmaterial, 4) Denuderwand, F) Kraft, g) Gas, p) Partikel, d) Diffusion, f) Gasfluss (aus Kloskowski et al., 2002)

Die Funktionsweise eines Diffusionsdenuders beruht auf der Trennung von Gas- und Partikelphase aufgrund unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten. Während gasförmige Substanzen, die einen hohen Diffusionskoeffizienten aufweisen, mit dem Beschichtungsmaterial des Denuders in Wechselwirkung treten können, passieren die Substanzen, die sich in der Partikelphase befinden, aufgrund ihres geringeren Diffusionskoeffizienten den Denuder. Die antiproportionale Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Partikeldurchmesser wird über das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben (Hinds, 1999). Hierdurch werden gasförmige Analyten von der Partikelphase abgetrennt. Des Weiteren werden lediglich die gasförmigen Analyten angereichert, die entweder vom Beschichtungsmaterial chemisch gebunden werden oder physikalisch adsorbiert werden.

Um eine korrekte Funktionsweise der Denuder zu gewährleisten, müssen diese einige Anforderungen erfüllen, die im Folgenden aufgelistet werden.

- konstanter Druck und konstante Temperatur während der Probenahme
- stabiler und laminarer Gasfluss während der Probenahme
- im Vergleich zum Gasfluss muss die Longitudinaldiffusion der Analyten vernachlässigbar sein
- das Beschichtungsmaterial soll ein möglichst perfekte Senke für den Analyten darstellen
- der Analyt soll während der Probenahme und der anschließenden Probenborbereitung weder erzeugt noch zerstört werden
- die Analytkonzentration muss im Spurenbereich sein

2.5. Pneumatischer Zerstäuber

Ein pneumatischer Zerstäuber („Atomizer“) wird zur Erzeugung künstlicher polydisperser Aerosole verwendet. Der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte pneumatische Zerstäuber wurde in der Werkstatt des Max-Planck-Instituts für Chemie in Mainz angefertigt und ist ein Nachbau des Modells 3076 der Firma TSI (Shoreview Inc., Minnesota, USA). Über eine Düse wird ein Gasstrom in den Zerstäuberinnenraum des pneumatischen Zerstäubers eingebracht. Aufgrund des Bernoulli-Effekts bildet sich ein Unterdruck aus, der dazu führt das die Lösung aus der gefüllten Vorratsflasche angesaugt wird. Anschließend wird die Lösung vom Gasstrom mitgerissen, wodurch sich Tröpfchen bilden. Der Gasstrom, der nun als Trägergas dient, nimmt die kleinen Tröpfchen, die den Stromlinien des Trägergasstroms folgen können, mit sich, wodurch ein polydisperses Aerosol gebildet wird. Die größeren Tröpfchen dagegen

impaktieren an der Zerstäuberinnenwand, da sie den Stromlinien des Trägergasstroms nicht folgen können, und fließen zurück in die Vorratsflasche. Die Größenverteilung und Partikelanzahl des erzeugten polydispersen Aerosols kann durch den Gasstrom, die Konzentration der gelösten Substanzen und die Lösungsmittelzusammensetzung variiert werden. In Abbildung 18 ist eine schematische Zeichnung des eingesetzten pneumatischen Zerstäubers zu sehen.

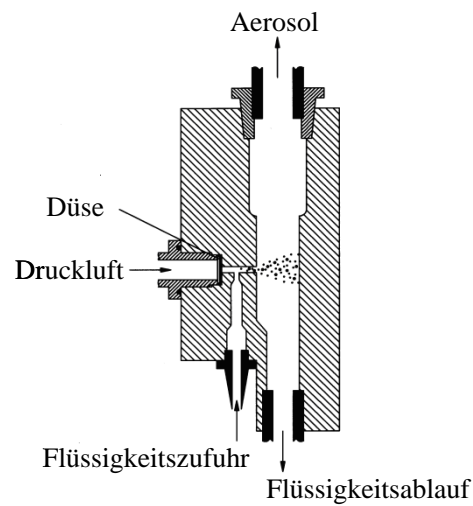


Abbildung 18: Aufbau und Funktionsweise eines TSI-Atomizers

3. Experimentelles

3.1. Aufbau der Testgasquellen

Zur Erzeugung der Testgase iodhaltiger Verbindungen und Amine wurden Diffusions- und Permeationsquellen verwendet. Bei den Diffusionsquellen (Huang und Hoffmann, 2010d) wurden 100 mg der iodhaltigen Verbindung (z.B. I_2) in ein GC-Vial eingebracht. Im Anschluss daran wurde das GC-Vial mit einem Deckel verschlossen. Mit einer 2 cm langen deaktivierten GC-Kapillare mit einem Innendurchmesser von 530 μm (CS-Chromatography Service GmbH, Langerwehe, Deutschland) wurde das Septum des Deckels durchstoßen und mit einem Spezialkleber versiegelt. Der Analyt kann nun durch GC-Kapillare aus dem Gefäß in den Gasraum außerhalb des Gefäßes diffundieren. Durch Variation der Temperatur, der Kapillarlänge und des Kapillardurchmessers kann die Emissionsrate des Analyten variiert werden.

Bei den Permeationsquellen (Tumbiolo et al., 2005) dagegen wurden 100 μL des Analyten (z.B. CH_3I , CH_2I_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$, $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$) in einen 1,5 cm – 3,0 cm langen Teflonschlauch mit einem Innendurchmesser von 3 mm und einem Außendurchmesser von 4 mm eingefüllt, dessen Enden mit Edelstahlkugeln (4 mm Durchmesser) fest verschlossen wurden. Im Vergleich zu den iodorganischen Verbindungen, die als Reinsubstanzen in die Permeationsquellen eingebracht werden, werden bei den Aminen aufgrund ihres großen Dampfdrucks wässrige Lösungen eingesetzt. Der Analyt löst sich nun in dem Teflonschlauch und kann diesen aufgrund des unterschiedlichen Partialdrucks des Analyten in der Gasphase innerhalb und außerhalb des Teflonschlauches durchdringen (Permeation). Die Emissionsrate der Permeationsquelle kann durch Variation der Temperatur verändert werden. Der Unterschied zwischen einer Diffusions- und Permeationsquelle sowie der Aufbau einer Testgasquelle ist in Abbildung 19 gezeigt.

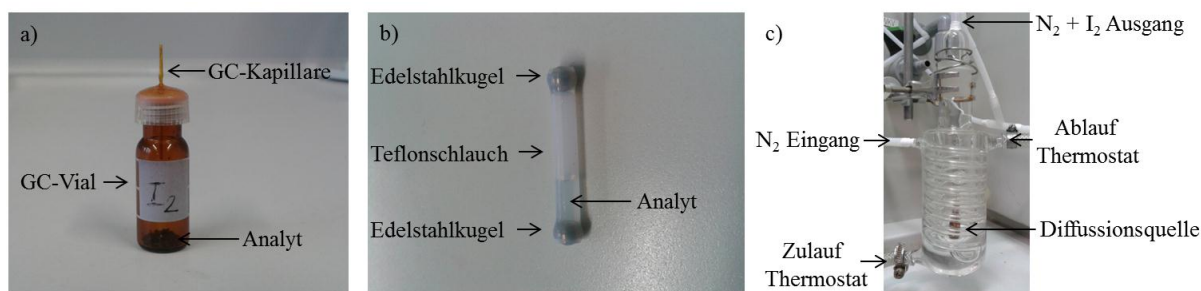


Abbildung 19: a) Aufbau einer Diffusionsquelle am Beispiel von I_2 b) Aufbau einer Permeationsquelle am Beispiel von CH_2I_2 c) Aufbau einer Testgasquelle am Beispiel I_2

Zur Herstellung eines Testgases wurden die Diffusionsquellen bzw. Permeationsquellen in ein durch einen Thermostaten (Fisherbrand FBH 604, Fisher Scientific GmbH, Schwerte,

Deutschland) temperiertes Glasgefäß eingebracht, das kontinuierlich mit einem Stickstoffstrom gespült wurde. In Abhängigkeit vom verwendeten Analyten wurde eine Temperatur zwischen 30 °C und 50 °C und ein Stickstofffluss von 100 – 750 mL min⁻¹ eingestellt. Die gesamte Testgasquelle wurde während des Betriebs mit Aluminiumfolie bedeckt, um den photolytischen Abbau der iodhaltigen Verbindungen zu verhindern. Zur Ermittlung der Emissionsraten der Analyten wurden die Diffusions- und Permeationsquellen sowie ein Referenzgefäß periodisch, d.h. im Abstand von ca. 7 Tagen, gewogen und der Massenverlust des Analytgefäßes bestimmt. Aus dem Massenverlust und der Flussrate des Stickstoffstroms durch die Testgasquelle kann das Mischungsverhältnis des Analyten in der Gasphase errechnet werden. Mit Hilfe einer Verdünnungskammer, in die ein zusätzlicher Stickstoffstrom eingeleitet werden konnte, konnten verschiedene Mischungsverhältnisse der Analyten im ppb- und ppt-Bereich hergestellt werden.

3.2. Bestimmung von I₂ und Aminen mittels GTRAP-AMS

Zur Echtzeitquantifizierung des gasförmigen I₂ wurde die neu entwickelte GTRAP-AMS-Methode (GTRAP-AMS: Gaseous compound TRapping in Artificially generated Particles-AMS) benutzt. Das GTRAP-AMS bestand prinzipiell aus einem pneumatischen Zerstäuber, einem Aktivkohledenuder, einer 0,5 L Reaktionskammer, einer Zuleitung für die gasförmigen Analyten und einem kommerziell erwerblichen ToF-AMS. Der schematische Aufbau des GTRAP-AMS ist in Abbildung 20 dargestellt.

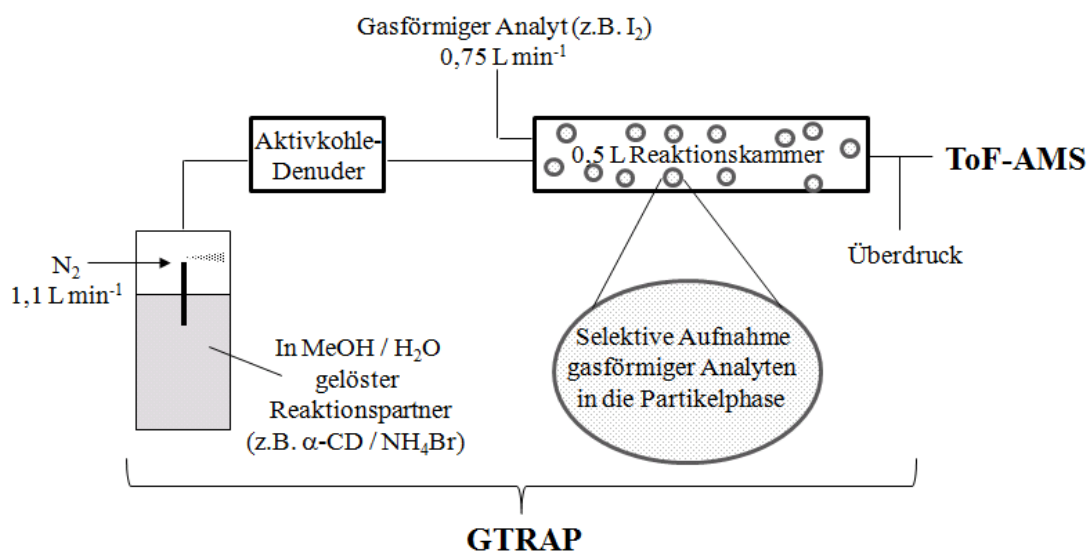


Abbildung 20: Schematischer Aufbau des GTRAP-AMS zur Bestimmung von gasförmigen Analyten nach selektiver Aufnahme in künstlich erzeugte Partikel. Als Beispiel für die Bestimmung von gasförmigen I₂. Mittels des pneumatischen Zerstäubers (Nachbau des Atomizers, Modell 3076, TSI Inc., Shoreview, Minnesota, USA), der als Aerosolquelle diente, wurde der gelöste Reaktionspartner mit einem Stickstoffstrom von 1,1 L min⁻¹ versprüht. Im Fall von I₂ bestand

die Reaktionslösung aus 60 mg α -CD und 6 mg NH_4Br , die in 990 mL Methanol und 10 mL Wasser gelöst wurden. Im Fall der Amine wurde eine Reaktionslösung aus 43 mg Phosphorsäure in 1 L Methanol angesetzt. Aufgrund der großen Oberfläche der gebildeten Partikel geht ein Großteil des Lösungsmittels in die Gasphase über. Mit einem Aktivkohledenuder (45 cm Länge), der im Anschluss an den pneumatischen Zerstäuber angebracht wurde, wurden die gasförmigen Lösungsmittelbestandteile und alle weiteren nicht Permanentgase entfernt, um das ToF-AMS zu schonen. Die erzeugten Partikel wurden anschließend über eine Teflonleitung in eine 0,5 L Reaktionskammer (40 cm Länge, 4 cm Innendurchmesser) aus Glas eingebracht. Über einen weiteren Teflonschlauch wurde der gasförmige Analyt (z.B. I_2 bzw. Amine) mit einem Fluss von $0,75 \text{ L min}^{-1}$ in die Reaktionskammer eingeleitet. Innerhalb der Reaktionskammer wurde der Analyt selektiv in die gebildeten mehrere hundert nm großen Partikel, die im Fall von I_2 aus α -CD und NH_4Br bzw. im Fall der Amine aus Phosphorsäure bestanden, aufgenommen. Anhand des errechneten Gesamtflusses von $1,85 \text{ L min}^{-1}$ und der Größe der Reaktionskammer lässt sich eine mittlere Aufenthaltsdauer des Aerosols von 16 s innerhalb der Reaktionskammer bestimmen. Um den photolytischen Abbau des I_2 zu verhindern wurden die gesamte Reaktionskammer und alle Teflonschläuche mit Aluminiumfolie bedeckt. Nach Verlassen der Reaktionskammer wird das resultierende Aerosol mit dem ToF-AMS vermessen. Das ToF-AMS wurde im MS-mode betrieben. Die Temperatur des Verdampfers wurde auf 600°C eingestellt und die Ionisierung erfolgte mittels Elektronenstoßionisation bei 70 eV im positiven Ionenmodus. Um die Massenspektren aufzunehmen und eine möglichst große Empfindlichkeit zu gewährleisten wurde der V-mode des ToF-MS verwendet. Zur Quantifizierung wurde eine externe Kalibration mit den in Kapitel 3.1. beschriebenen Testgasquellen für I_2 und Amine durchgeführt. In Kapitel 5.1 wird auf die Entwicklung des GTRAP-AMS, das in Abbildung 21 zu sehen ist, genauer eingegangen. Die Datenauswertung wurde mit Marten, einer auf Igor basierenden Auswertesoftware, durchgeführt (Ries, 2010).

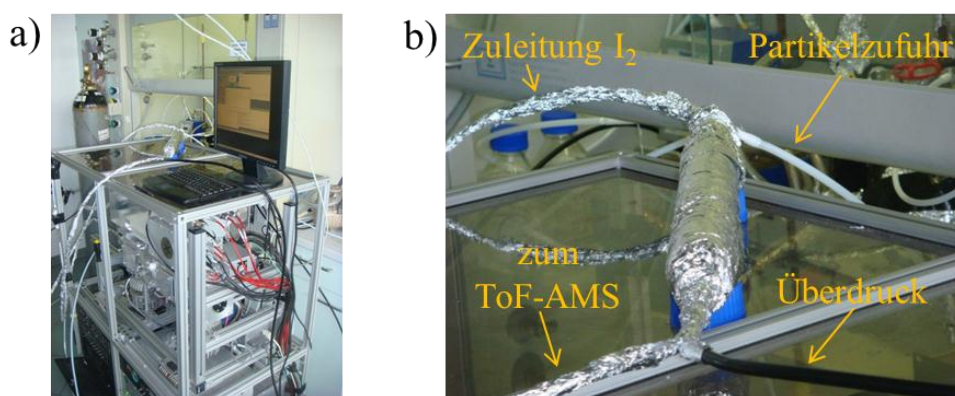


Abbildung 21: a) Das GTRAP-AMS b) Vergrößerte Aufnahme der 0,5 L Reaktionskammer

3.3. Bestimmung von I₂ mittels Denuderprobenahme und GC-MS

Eine gekoppelte Methode aus Denuderprobenahme und anschließender GC-MS-Analyse wurde zur Bestimmung des gasförmigen I₂ verwendet (Huang und Hoffmann, 2009; Huang et al., 2010). Die Denuderrohre (50 cm Länge und 6 mm Innendurchmesser) bestanden aus braunen Borosilikatglas. Bevor die Denuderrohre beschichtet werden konnten, wurden diese für mindestens 12 Stunden in ein 10%-iges Salpetersäurebad eingelegt, mit destilliertem Wasser und Reinstwasser gespült und abschließend bei 120°C im Trockenschrank ausgeheizt. Die Innenseite der Denuderrohre wurde zur Probenahme mit α -CD beschichtet. Hierzu wurde eine BeschichtungsstammLösung aus 250 mg α -CD und 100 mL Methanol hergestellt. Für die Beschichtung der Denuderinnenseite wurden 0,5 mL der BeschichtungsstammLösung in einen um ca. 10° geneigten Denuder gefüllt. Während der Beschichtungsprozedur wurde der Denuder permanent rotiert und gleichzeitig mit einem Stickstofffluss von 0,5 L min⁻¹ getrocknet. Dieser Vorgang wurde insgesamt zehnmal wiederholt, um eine homogene Beschichtung zu gewährleisten. Im Anschluss daran wurden die Denuder mit Verschlusskappen aus Polypropylen verschlossen und bis zur Probenahme tiefgekühlt gelagert. Zur Probenahme wurde ein zweites unbehandeltes Glasrohr (10 cm Länge, 6 mm Innendurchmesser) vor den Denuder angebracht, um einen laminaren Fluss durch den Denuder zu gewährleisten. Typischerweise wurden mit einer Pumpe ProbenahmeFlüsse zwischen 300 und 500 mL min⁻¹ eingestellt. Nach Beendigung der Probenahme wurden die Denuder tiefgekühlt bis zur Aufarbeitung gelagert. Die Denuderbeschichtung inklusive des darin aufgenommenen Iods wird fünfmal mit 2,0 mL Reinstwasser in einen 25 mL Messkolben eluiert. Hierzu wurden 500 μ L Phosphatpuffer (pH = 6,4), 100 μ L 2,4,6-Tribromanilin (2,5 mg L⁻¹) als interner Standard, 400 μ L 2-Iodosobenzoat (4,0 g L⁻¹) und 300 μ L Dimethylanilin (0,2 g L⁻¹) als Derivatisierungsmittel hinzugefügt. Die erhaltene Lösung wurde danach auf 23 mL mit Reinstwasser aufgefüllt, mit Aluminiumfolie abgedeckt und 120 min bei Raumtemperatur geschüttelt. Im Anschluss daran wurden 2,0 mL 20%-ige Natriumacetat-Lösung hinzugefügt und der Messkolben bis zur Eichmarke mit Reinstwasser aufgefüllt. Abschließend wird die Elutionslösung mit 100 μ L Cyclohexan extrahiert.

Die Proben wurden mit einem GC-MS-System (6850 Network GC System, Agilent, Waldbronn, Deutschland / 5973 Network Mass Selective Detector, Agilent, Waldbronn, Deutschland) untersucht. Eine Fused-Silica-Kapillare (Rtx-5MS, Restek Co., Bad Homburg, Germany) mit einer Länge von 30 m, einem Innendurchmesser von 0,25 mm und einer Filmdicke von 0,25 μ m wurde verwendet. Helium wurde mit einem Fluss von 1,0 mL min⁻¹ als Trägergas eingesetzt. Ein 1 μ L Aliquot wurde mittels eines Autosamplers (6850 Series

Auto Sampler, Agilent, Waldbronn, Deutschland) injiziert. Die Ofentemperatur wurde am Anfang für 3 min bei 50°C gehalten, im Anschluss daran mit einer Rate von 30°C min⁻¹ auf 220°C erhöht und abschließend wieder 3 min bei 220°C gehalten. Die Ionisierung wurde mittels EI bei 70 eV durchgeführt. Die Quantifizierung des gebildeten 4-Iod-N,N-Dimethylanilins fand im SIM-mode (Selected ion monitoring-mode) anhand von m/z 247 mittels externer Kalibrierung statt. Der interne Standard 2,4,6-Tribromanilin wurde anhand von m/z 329 bestimmt. Abbildung 22 zeigt die Denuderprobenahme und die Reaktionsgleichung der im Anschluss folgenden Derivatisierung.

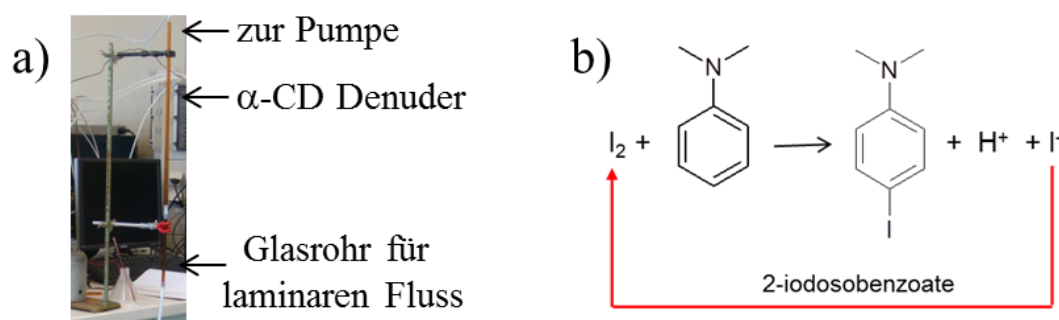


Abbildung 22: a) Denuderprobenahme und b) anschließende Derivatisierungsreaktion für die GC-MS Analyse

3.4. Bestimmung von I₂ mittels Permanentdenudern und GC-MS

Neben den in Kapitel 3.3. hergestellten einmal verwendbaren α-Cyclodextrin Denudern wurden im Rahmen dieser Arbeit Denuder mit permanenter Beschichtung hergestellt (Götz, 2012). Hierbei wurden mit α-Cyclodextrin modifizierte Kieselgelpartikel (Liu et al., 2005) per Sol-Gel-Verfahren mit der Oberfläche der Denuderinnenseite permanent verknüpft (Tsai et al., 2011). Als Denuderrohre wurden wiederum Braunglasrohre mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Länge von 25 bzw. 35 cm verwendet.

Bei der Synthese werden zunächst die mit α-Cyclodextrin modifizierten Kieselgelpartikel hergestellt. Hierzu werden 8,2 g Kieselgel mit einer Korngröße von 60 – 200 µm und einer Porengröße von 100 Å mit Chlorpropyltriethoxysilan und 1 mL Triethylamin als Katalysator in 350 mL trockenem Toluol umgesetzt. Diese Reaktion wurde in einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss mit einer Reaktionsdauer von 24 h durchgeführt. Der erhaltene weiße Feststoff wurde anschließend mit Toluol, Aceton, Methanol, Reinstwasser und wieder Aceton gewaschen und in einem Trockenofen bei 60°C getrocknet. Im Anschluss daran wurden 2 g α-Cyclodextrin mit 0,4 g Natriumhydrid in 350 mL trockenem DMF bei Raumtemperatur für eine Dauer von 70 min umgesetzt und anschließend filtriert. Zum Filtrat wurde dann der erhaltene weiße Feststoff des ersten Reaktionsschrittes hinzugegeben. Diese Mischung wurde

bei 112°C unter Stickstoffatmosphäre 3 Tage lang umgesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt mit DMF, Aceton, Methanol, Reinstwasser und wiederum Aceton gewaschen. Der erhaltene weiße Feststoff wurde dann im Anschluss bei 60°C im Trockenofen getrocknet.

Im nächsten Schritt wurden die mit α -Cyclodextrin modifizierten Kieselgelpartikel mittels Sol-Gel-Verfahren an die Glasoberfläche der Denuderrohrinnenseite fixiert. Hierzu wurden die Denuder zunächst je dreimal abwechselnd mit 1 molarer NaOH und 1 molarer HCl befüllt und 30 min lang geschüttelt. Anschließend wurden 2 g der modifizierten Kieselgelpartikel in 22,5 mL Ethanol und 7,5 mL Wasser 1,5 h lang in einem Ultraschallbad dispergiert. Zur selben Zeit wurden 10 g Tetraethoxysilan in 7 mL Wasser und 0,5 mL konzentrierter Salzsäure gelöst. Von dieser Lösung wurden 350 μ L zu der im Ultraschallbad befindlichen Dispersion gegeben und für weitere 2,5 h dispergiert.

Aufgrund der Größe des Röhrenofens konnten Permanentdenuder mit einer Länge von 25 cm und 35 cm hergestellt werden, jedoch keine längeren Permanentdenuder. Die 25 cm Denuder wurden achtmal mit 250 μ L der Dispersion unter einem leichten Stickstoffstrom beschichtet, wohingegen die 35 cm Denuder achtmal mit 350 μ L der Dispersion beschichtet wurden. Die abschließende Kondensationsreaktion wurde in einem Röhrenofen bei 500°C durchgeführt, wobei die Reaktionsdauer 2 h betrug (Tsai et al., 2011). Abbildung 23 zeigt den letzten Reaktionsschritt, der zur Fixierung der mit α -Cyclodextrin modifizierten Kieselgelpartikel an die Glasoberfläche führt.

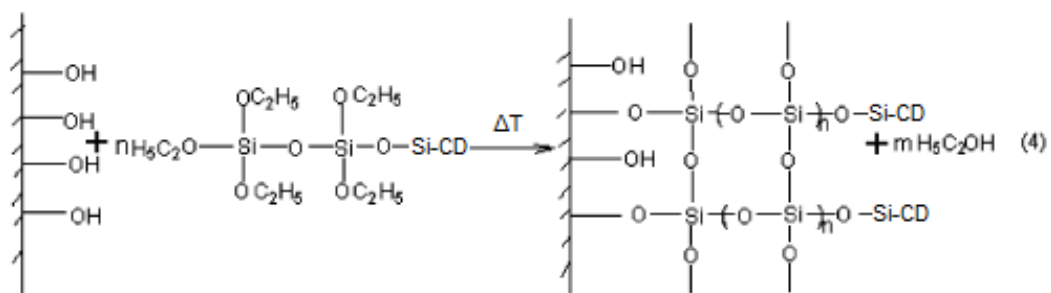


Abbildung 23: Reaktionsgleichung zur Fixierung der mit α -CD modifizierten Kieselgelpartikel mit der Glasoberfläche mittels Sol-Gel-Verfahren

Die sich anschließende Probenahme von gasförmigen I₂, die Probenvorbereitung und GC-MS-Analyse der permanent beschichteten Denuder wurde analog zu der der α -CD-Denuder in Kapitel 3.3. durchgeführt. Die einzige Änderung war, dass die Derivatisierung des I₂ direkt in den Denudern durchgeführt wurde, da die Beschichtung der Permanentdenuder nicht eluiert werden konnte.

3.5. Bestimmung der iodorganischen Verbindungen mittels TD-GC-MS

Die Thermodesorptionsröhrchen (18 cm Länge, 4 mm Innendurchmesser) wurden zur Bestimmung der iodorganischen Verbindungen mit 100 mg Tenax TA 60/80 und 150 mg Carbotrap 20/40 befüllt. Das Adsorptionsmaterial wurde mittels silanisierter Glaswolle voneinander getrennt und fixiert (siehe Abbildung 24). Zur Lagerung wurden die Adsorptionsröhrchen mit Swagelok-Blindstopfen verschlossen. Um den photochemischen Abbau der iodorganischen Verbindungen zu verhindern, wurden die Röhrchen mit Aluminiumfolie umwickelt. Zur Probenahme wurde mit einer Pumpe ein Luftfluss von 150 - 200 mL durch die Thermodesorptionsröhrchen gesogen.

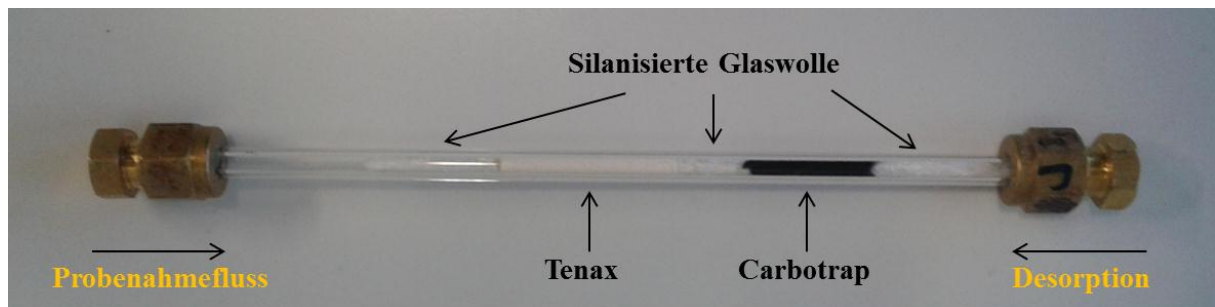


Abbildung 24: Aufbau der mit Tenax TA 60/80 und Carbotrap 20/40 befüllten Adsorptionsröhrchen

Die Messung der iodorganischen Verbindungen erfolgte mit einer selbstgebauten Thermodesorptionseinheit, an die ein kommerzielles GC-MS-System (TraceGC, Thermo Scientific, Dreieich, Deutschland; PolarisQ, Thermo Scientific, Dreieich, Deutschland) gekoppelt war. Während des 6-minütigen Desorptionsprozesses wurde die Kühlfalle auf -160°C gekühlt und anschließend zur Injektion rasch auf 270°C erhitzt. Zur Trennung der Analyten wurde eine DB624 Durabond-Säule (60 m; 0,32 mm; $1,8\ \mu\text{m}$) und Helium als Trägergas eingesetzt. Für die chromatographische Trennung wurde eine von Schwartz et al. (Schwarz und Heumann, 2002) modifizierte Methode verwendet. Hierzu wurde das Temperaturprogramm zu Beginn 4 Minuten lang bei 55°C gehalten, anschließend mit einer Rate von $5\ ^{\circ}\text{C}\ \text{min}^{-1}$ auf $120\ ^{\circ}\text{C}$ gesteigert und 4 min lang bei 120°C gehalten. In der Folge wurde die Ofentemperatur mit einer Rate von $8^{\circ}\text{C}\ \text{min}^{-1}$ auf 200°C erhöht und wieder für 4 Minuten bei 200°C gehalten. Zur massenspektrometrischen Identifizierung und Quantifizierung der iodorganischen Verbindungen wurde eine von Worton et al. (Worton et al., 2008) abgewandelte Methode verwendet. Dazu wurde das Massenspektrometer im NCI-mode (negative chemical ionization-mode) mit Methan als Reaktandgas ($2,5\ \text{mL}\ \text{min}^{-1}$) benutzt. Die Bestimmung der iodorganischen Verbindungen (CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, CH_2ICl , CH_3IBr , CH_2I_2 , 1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$, 2- $\text{CH}_3\text{H}_7\text{I}$, 1-N- $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$, 1-Iso- $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$) erfolgte im SIM-mode (single ion monitoring-mode) über das charakteristische Fragment bei $m/z\ 127$ (^{127}I). Um die

iodorganischen Verbindungen zu quantifizieren, wurde eine externe Kalibrierung in einem Bereich von 0,01 ng – 1,00 ng angewandt. Für die externe Kalibrierung wurden die Testgase der iodorganischen Verbindungen mittels Permeationsquellen erzeugt. Die Menge der auf die Adsorptionsröhrchen aufgebracht iodorganischen Verbindungen wurde durch die Probenahmedauer variiert.

3.6. Gesamtiod- und Gesamtbrombestimmung mittels ICP-MS

Die tiefgefrorenen Algenproben wurden gefriergetrocknet und mit Hilfe von flüssigem Stickstoff gemörsert. Im Anschluss daran wurden die Proben auf eine Größe von kleiner 350 µm gesiebt, um eine vollständige Extraktion zu gewährleisten.

Für die Mikrowellen unterstützte Extraktion des Iods und Broms wurde eine von Romaris-Hortas et al. (Romaris-Hortas et al., 2009) charakterisierte und optimierte Methode angewandt. 0,1 – 0,2 g des jeweiligen Algenpulvers wurden in ein Mikrowellengefäß aus PTFE eingewogen. Anschließend wurden 5 mL Reinstwasser und 5 mL TMAH hinzugefügt. Die Mikrowellenleistung wurde anhand der Temperatur der Extraktionslösung eingestellt und auf maximal 1000 W begrenzt. Innerhalb von 10 min wurde die Extraktionslösung so auf 200°C erhitzt und für 5 min bei 200°C gehalten. Nach dem Abkühlen wurden die Proben 10 Minuten lang bei 3000 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert und der Überstand abdekantiert. Der Rückstand wurde mit 5 mL Reinstwasser gespült und unter denselben Bedingungen wie zuvor beschrieben zentrifugiert. Der Überstand wurde wieder abdekantiert und mit dem vorherigen Überstand vereint. Die vereinten Überstände wurden mit einem 0,45 µm Spritzenfilter (Alltech Associates, Inc., USA) gefiltert.

Der Gesamtiod- (m/z 127) und Gesamtbromgehalt (m/z 79) wurde mittels ICP-MS (HP 4500, Agilent, Waldbronn, Deutschland) bestimmt. Zur Quantifizierung des Gesamtiod- und Gesamtbromgehaltes wurde die Standardadditionsmethode verwendet. Um die geeigneten Verdünnungen (1:5 - 1:50), Standardadditionsschritte (30, 100, 250 µg L⁻¹) und Detektionsmodi (Analog oder Puls) für die ICP-MS-Messungen einzustellen, wurden vorab Screening-Messungen durchgeführt. Ein Pd-Standard mit einer Konzentration von 15 µg L⁻¹ wurde hinzugefügt, um die Stabilität des ICP-MS Signals zu überprüfen.

Da es keine geeigneten Standardreferenzmaterialien (CRMs: Certified reference material) für die Gesamtiod- und Gesamtbrombestimmung in Algen gibt, wurden verschiedene Standardreferenzmaterialien mit ähnlicher Matrix vermessen, um die verwendete Methode zu validieren. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 4 aufgelistet. Diese zeigen eine gute Übereinstimmung mit den angegebenen Bromgehalten der untersuchten CRMs.

Tabelle 4: Bromgehalt ausgewählter Standardreferenzmaterialien

	Anzahl an Extraktionen	Bromgehalt $\mu\text{g gDw}^{-1}$	Informationswert $\mu\text{g gDw}^{-1}$
MURST-ISS-A2 (Antarktischer Krill)	4	240 ± 20	$265,7 \pm 1,1$
NIST 1570 (Spinat)	3	65 ± 5	55
BCR 61 (aquatischer Moos)	3	26 ± 4	22

3.7. Untersuchung von Alkoholen und Carbonylverbindungen mit LC-MS

Zur Trennung der organischen Alkohole und Carbonylverbindungen wurde ein HPLC System benutzt (Agilent 1100 Series, Autosampler, Gradientenpumpe, Degasser, Agilent technologies, Deutschland). Als Trennsäule kam hierzu eine Pursuit XRs C₈-Umkehrphasensäule mit einer Säulenlänge von 15 cm, einem Innendurchmesser von 2,0 mm und einer Partikelgröße von 3 μm (Varian, Deutschland) zum Einsatz. Die anschließende Ionisierung der Analyten erfolgte sowohl für die Alkohole als auch für die Carbonylverbindungen im positiven Ionenmodus mit einer Elektrospray-Ionenquelle (Bruker-Daltonics, Bremen, Deutschland). Als Massenspektrometer wurde ein HCT+-Ionenfallenmassenspektrometer (Bruker-Daltonics, Bremen, Deutschland) eingesetzt.

Für die chromatographische Trennung wurden 10 μL der Probe auf die C₈-Umkehrphasensäule injiziert. Die Flussrate der mobilen Phase betrug hierbei 200 $\mu\text{L min}^{-1}$. Zur Trennung der Analyten wurde ein Lösungsmittelgradient eingesetzt. Hierzu wurden zwei Lösungsmittel verwendet. Eluent A, der aus einem Gemisch aus 0,1% Ameisensäure in 98% Reinstwasser und 2% Acetonitril bestand sowie Eluent B, der aus einem Gemisch aus 98% Acetonitril und 2% Reinstwasser bestand. Zu Beginn der Messung wird mit einem linearen Gradienten gearbeitet, bei dem der Anteil von Eluent B von 0% auf 100% in 30 min erhöht wurde. Im Anschluss daran folgt ein isokratischer Teil mit 100% Eluent B für 5 min. Danach wird mittels eines linearen Gradienten der Anteil von Eluent B von 100% auf 0% in 5 min reduziert und die Säule 20 min lang bei 0% B reequilibriert.

3.8. Photooxidation von I₂ und CH₂I₂

Die Photooxidationsexperimente mit gasförmigen I₂ und CH₂I₂ wurden in einer 100 L Atmosphärensimulationskammer durchgeführt. Zur Erzeugung der I₂ und CH₂I₂ Testgase wurden auf 25°C temperierte Diffusionsquellen verwendet, wodurch eine I₂ Konzentration von 85 ppb und eine CH₂I₂ Konzentration von ca. 1000 ppb in der Atmosphären-

simulationskammer hergestellt wurden. Der synthetische Luftfluss durch die Testgasquelle betrug $0,6 \text{ L min}^{-1}$. Weiterhin wurde ozonhaltige synthetische Luft ($\sim 1 \text{ ppm}$) mit einem Fluss von $5,0 \text{ L min}^{-1}$ in die Atmosphärensimulationskammer eingeleitet, Das O_3 wurde durch Bestrahlung der synthetischen Luft mit UV-Licht erzeugt (Dasibi Environmental Corp. Model 1008-RS, Glendale, USA) generiert. Hieraus ergibt sich ein Gesamtfluss von $5,6 \text{ L min}^{-1}$ durch die Atmosphärensimulationskammer, was einer mittleren Aufenthaltsdauer der Reaktionspartner von 18 min entspricht. Als UV-Lichtquelle wurde eine Phillips PL-L-36 Lampe eingesetzt, die im Inneren der Atmosphärensimulationskammer angebracht war. Der gesamte experimentelle Aufbau wurde mit Aluminiumfolie bedeckt, um eine ungewollte photolytische Spaltung der iodhaltigen Verbindungen zu vermeiden. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 25 grafisch dargestellt. Der zeitliche Verlauf der partikulären Photooxidationsprodukte der iodhaltigen Verbindungen wurde mit dem ToF-AMS im MS-Modus mit einer Zeitauflösung von 3 min gemessen.

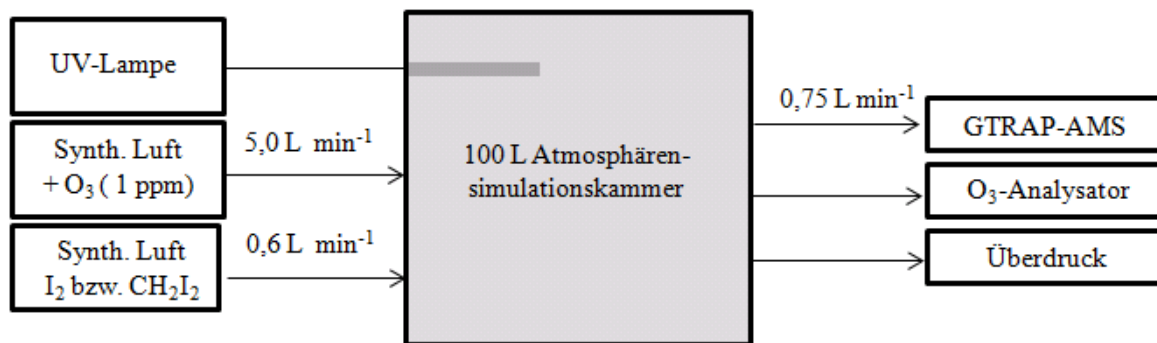


Abbildung 25: Versuchsaufbau der Photooxidationsexperimente mit I_2 und CH_2I_2

3.9. Inkubationsexperimente mit Makroalgen

Inkubationsexperimente in Mainz

Die ersten Inkubationsexperimente mit Makroalgen wurden an der Universität Mainz durchgeführt. Hierzu wurde die Braunalge *L. Saccharina* von der Sylter Algenfarm zur Verfügung gestellt. Per Expressversand wurden die lebenden *L. Saccharina*, die für den Transport in einer gut isolierten Styroporbox in Meerwasser gelagert wurden, an die Universität Mainz gesandt. Im Anschluss an den Transport wurden die *L. Saccharina* aus der Transportbox entfernt und zur Lagerung in ein 110 L Meerwasseraquarium überführt (siehe Abbildung 26). Die Temperatur des Meerwassers wurde mit einem Umlaufkühler (Neslab CFT-75, Newington, USA) auf $9 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt. Um eine ausreichende Durchmischung des Meerwassers zu gewährleisten, wurde dieses mit einer Aquariumpumpe (IN 800 Plus, Tetratec) kontinuierlich umgewälzt. Zusätzlich wurde mit einer Leuchtstoffröhre (Juwel Duolux 80, Rotenburg, Germany) ein Licht-Dunkel-Zyklus von 12:12 Stunden angewandt.



Abbildung 26: Aufbau des Meerwasseraquariums in Mainz

Inkubationsexperimente auf Helgoland

Insgesamt wurden während der Messkampagne an der Biologischen Anstalt des Alfred-Wegener-Instituts sechs verschiedene Braunalgen (*Laminaria Digitata*, *Laminaria Hyperborea*, *Laminaria Saccharina*, *Fucus Serratus*, *Fucus Vesiculosus* und *Ascophyllum Nodosum*) und zwei Rotalgen (*Chondrus Crispus* und *Delesaria Sanguinea*) in der Gezeitenzone Helgolands (54° 10' 57" N, 7° 53' 7" E) gesammelt. Alle Makroalgenproben wurden zwischen dem 13.05. und 20.05.2011 gesammelt und direkt im Anschluss daran in eines der Hälterungsbecken der Biologischen Anstalt Helgoland gegeben (siehe Abbildung 27). Dadurch wurden die Makroalgen in fließendem Meerwasser mit einer Temperatur von 10 °C gelagert. Zusätzlich wurde kontinuierlich Umgebungsluft durch das Meerwasser geleitet. Alle Makroalgen wurden innerhalb von maximal 4 Tagen vermessen.

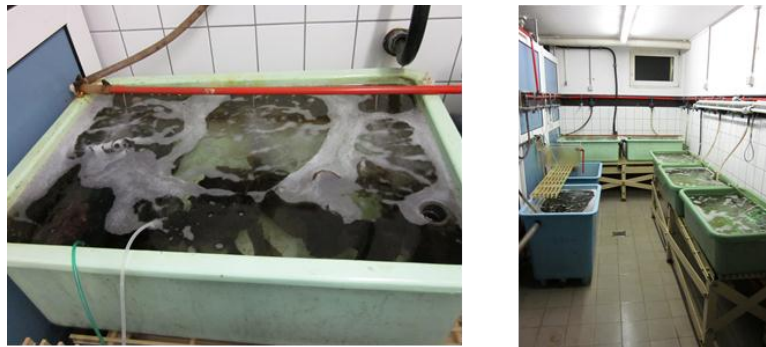


Abbildung 27: Hälterungsbecken und Hälterungsraum für Makroalgen an der Biologischen Anstalt des Alfred-Wegener-Instituts Helgoland

Durchführung der Inkubationsexperimente

Für die Inkubationsexperimente wurden ganze Makroalgen (ohne diese zu zerteilen) aus dem Meerwasseraquarium genommen, von überschüssigem Wasser entfernt und unverzüglich in eine 4 L Kammer aus Glas eingebracht. Um den photolytischen Abbau der iodhaltigen Verbindungen zu verhindern, wurde die gesamte Kammer sowie das gesamte Schlauchmaterial, das aus Teflon bestand, mit Aluminiumfolie bedeckt. Ein Fluss von

4,0 – 4,5 L min⁻¹ ozonhaltiger synthetischer Luft wurde kontinuierlich durch Kammer geleitet. Mit Hilfe eines kombinierten Ozongenerators und Ozonmessgerätes (Dasibi Environmental Corp. Model 1008-RS, Glendale, USA), der das Ozon mittels UV-Bestrahlung von synthetischer Luft erzeugte, konnten Ozonmischungsverhältnisse zwischen 0 und 150 ppb eingestellt werden. Die zeitlich aufgelösten Emissionsraten von molekularem Iod wurden mit der neu entwickelten GTRAP-AMS bestimmt (siehe Kapitel 3.2.). Zum Vergleich wurden mit der kombinierten Methode aus Denuderprobenahme und GC-MS-Analyse die I₂-Emissionsraten der Makroalgen gemessen (siehe Kapitel 3.3.). Zusätzlich wurden die Emissionsraten der iodorganischen Verbindungen mittels TD-GC-MS (siehe Kapitel 3.5.) sowie der Gesamtiodgehalt der Makroalgen mittels ICP-MS (siehe Kapitel 3.6) bestimmt. Nach Beendigung der Inkubationsexperimente wurden die Makroalgen aus der Kammer entfernt, gewogen und zurück in das Meerwasseraquarium gegeben. Der Aufbau der verwendeten Kammer für die Inkubationsexperimente ist in Abbildung 28 gezeigt.

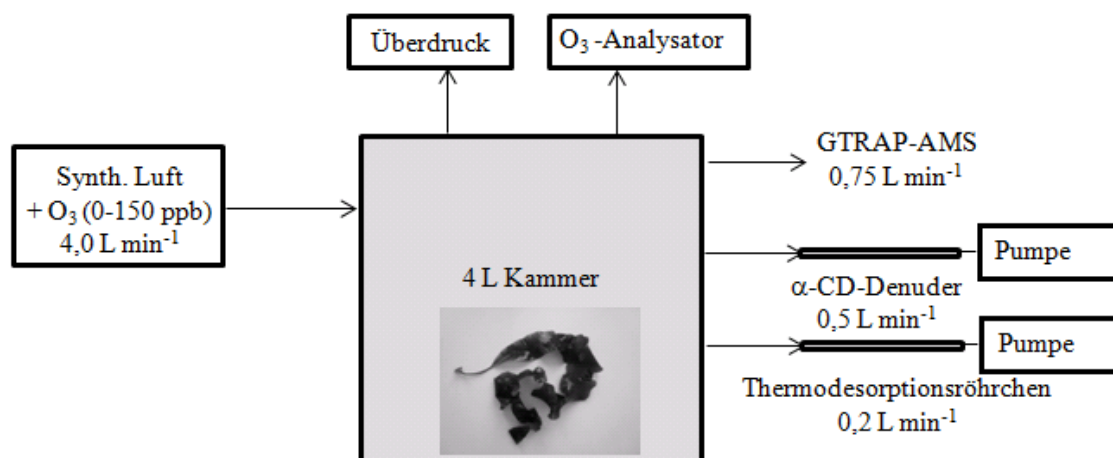


Abbildung 28: Schematischer Aufbau der Makroalgen-Inkubationskammer für die Bestimmung der Emissionsraten iodhaltiger Verbindungen

3.10. Mikroalgenkammerexperimente

Reinkulturen

An der Biologischen Anstalt des Alfred-Wegener-Instituts wurden die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Reinkulturen *Coscinodiscus Wailesii* und *Mediopyxis Helysia* gezüchtet. Hierzu wurden die Reinkulturen in gefiltertem Meerwasser mit dem f/2-Medium, das den Mikroalgen die nötigen Nährstoffe zur Verfügung stellt, inkubiert. Die Mikroalgenkonzentration der Reinkulturen wurde mittels der Utermöhl-Zählmethodik bestimmt. Hierzu wurde ein Tropfen Lugol'sche Lösung, die aus einer gesättigten Lösung von Iod in Kaliumiodid besteht, zu 10 mL der zu untersuchenden Reinkultur hinzugefügt. Dies tötet, färbt und beschwert die Mikroalgen. Im Anschluss daran werden 10 mL dieser Lösung

in eine Sedimentationskammer gegeben, worin die Algenzellen auf den Kammerboden (Utermöhlkammer) sedimentieren. Nach 24 Stunden wird die Sedimentationskammer entfernt und die Utermöhlkammer mittels eines Umkehrmikroskops (Axiovert 135, Zeiss, Oberkochen, Deutschland; Software: Axiovision LE, Image J) ausgezählt. Neben der Konzentration der Mikroalgen wird ebenfalls die Größe der Mikroalgen mittels des Mikroskops bestimmt, um den Kohlenstoffgehalt innerhalb der Reinkultur zu bestimmen.

Netzproben

Die Biologische Anstalt des Alfred-Wegener-Instituts Helgoland stellte uns 80 µm bzw. 200 µm Mikrolagennetzproben zur Verfügung, die am 13.05. und 22.05.2011 im Helgoländer Oberflächenmeerwasser in Küstennähe genommen wurden. Hierin werden alle im Oberflächenmeerwasser befindlichen Mikrolagen mit einem Durchmesser größer 80 µm bzw. 200 µm angereichert. Zur Bestimmung der Mikroalgenkonzentration in den Netzproben wurde ein Fluorometer (bbe Algae Lab Analyser, bbeMoldaenke, Kiel) eingesetzt, indem der Chlorophyllgehalt ermittelt wurde. Hierzu wurde die Netzprobensuspension 1:1 mit gefiltertem Meerwasser verdünnt. Mittels des Fluorometers werden die Mikroalgen in 4 Klassen unterteilt: Grünalgen, Blaualgen (Cyanobakterien), Braunalgen (Diatomeen und Dinoflagellaten) und Cryptophyceae.

Versuchsdurchführung

Die Experimente mit Mikroalgenreinkulturen und Netzproben wurden innerhalb einer 10 L Glaskammer, die eine Länge von 150 cm und einen Innendurchmesser 9,2 cm besaß, durchgeführt. Hierzu wurden 1,5 L der homogenisierten Reinkultur- bzw. Netzprobensuspension in die Glaskammer gegeben. In Abbildung 29 ist der experimentelle Aufbau schematisch dargestellt.

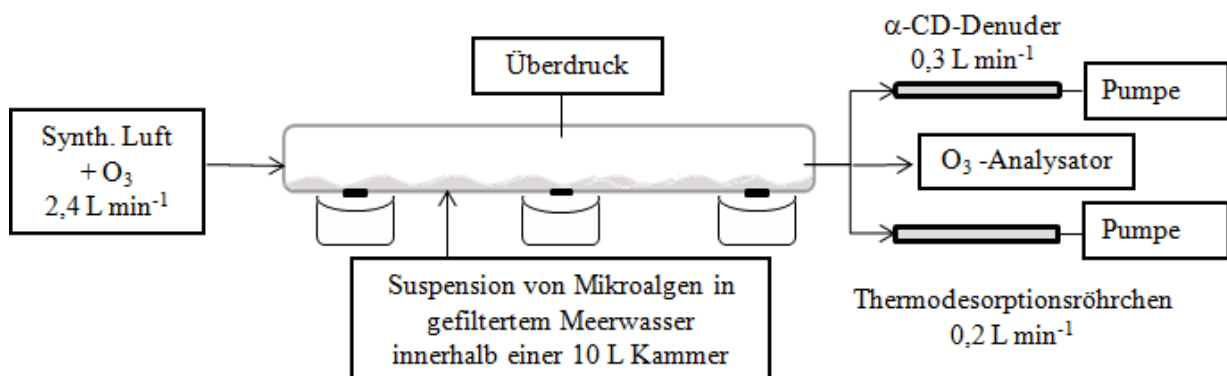


Abbildung 29: 10 L Simulationskammer zur Untersuchung der Freisetzung von iodhaltigen Verbindungen aus Mikroalgen

Um die Wellenbewegung des Meeres nachzuahmen wurde die Mikrolagensuspension mit Hilfe von drei Magnetrührern durchmischt. Zur Bestimmung der freigesetzten iodhaltigen

Verbindungen wurde kontinuierlich ein Fluss von $2,4 \text{ L min}^{-1}$ ozonhaltiger synthetischer Luft über die Oberfläche der Mikroalgensuspension geleitet. Die Versuchsdauer betrug 90 Minuten pro Mikroalgensuspensionen. Zur Probenahme des gasförmigen I_2 wurden mit α -Cyclodextrin beschichtete Denuder eingesetzt (siehe Kapitel 3.3.), wohingegen die iodorganischen Verbindungen mittels TD-GC-MS bestimmt wurden (siehe Kapitel 3.5.). Hierbei betrug die Probenahmedauer sowohl für I_2 als auch für die iodorganischen Verbindungen 2 Mal 45 min. Die Freisetzung der iodhaltigen Verbindungen wurde bei zwei unterschiedlichen Ozonkonzentration (0 und 100 ppb O_3) untersucht, um den Einfluss von Ozon auf die Emission der iodhaltigen Verbindungen zu erforschen. Hierzu wurde mit dem bereits beschriebenen Ozongenerators und Ozonmessgerätes (Dasibi Environmental Corp. Model 1008-RS, Glendale, USA) sowohl Ozon erzeugt als auch die Ozonkonzentration während der Messung überwacht.

3.11. Reduktion von Iodoxiden mit Alkoholen

Batch-Experiment

Für das Batch-Experiment wurden 275 mg I_2O_5 , 415 mg 1-Phenylethanol und 22 mg KBr in 100 mL Reinstwasser in einer 100 mL Schraubdeckelflasche gelöst. Die Reaktionslösung wurde anschließend bei Raumtemperatur für 24 Stunden durchmischt. Im Anschluss daran wurden 100 μL dieser Reaktionslösung entnommen und 10 μL hiervon mit der in Kapitel 3.7. beschriebenen RP-LC-MS-Methode untersucht.

Anschließend wurde diese Reaktionslösung mit einem pneumatischen Zerstäuber (Nachbau des Atomizers, Modell 3076, TSI Inc., Shoreview, USA) mit einem Stickstofffluss von $1,6 \text{ L min}^{-1}$ 30 min lang versprüht, mit einem 45 cm langen Diffusionstrockner, der mit Silikagel befüllt wurde, getrocknet und in eine 10 L Atmosphärensimulationskammer überführt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 30 zu sehen.

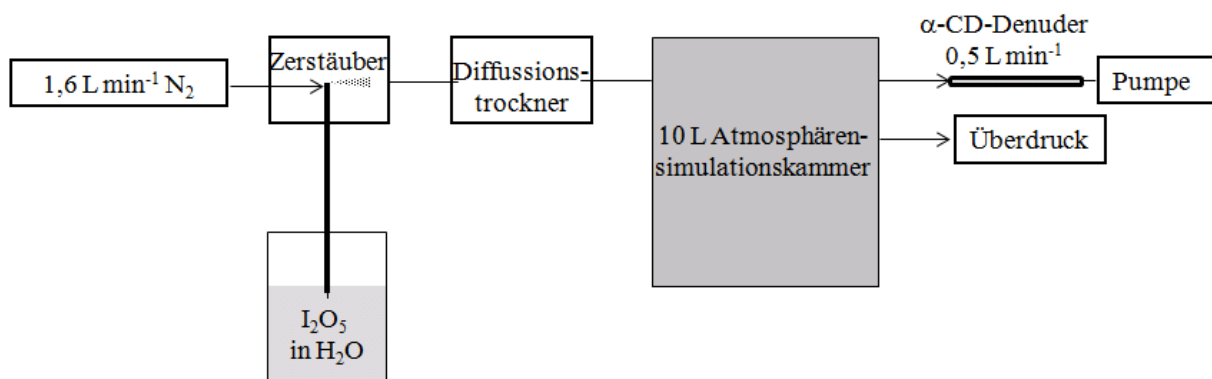


Abbildung 30: Versuchsaufbau des Batch-Experiments zur Untersuchung der Freisetzung von I_2 aus I_2O_5 , KBr und 1-Phenylethanol-Partikeln

Um zu überprüfen, ob gasförmiges I_2 aus den gebildeten Partikeln innerhalb der Atmosphärens simulationskammer entweicht, wurde das gasförmige I_2 mit einer Probenahmedauer von 30 min mittels der kombinierten Methode aus α -CD-Denuderprobenahme und GC-MS-Analyse bestimmt (siehe Kapitel 3.3.). Zur Ermittlung des Untergrundes der Atmosphärens simulationskammer wurden 100 mL Reinstwasser mit einem Stickstofffluss von $1,6 \text{ L min}^{-1}$ für 30 min in die Atmosphärens simulationskammer versprüht.

Atmosphärens simulationskammer 10 L

Für das anschließende Atmosphärens simulationskammerexperiment wurden zwei Lösungen angesetzt. Die erste Lösung bestand aus 275 mg I_2O_5 , welches in 100 mL Reinstwasser gelöst wurde. In der zweiten Lösung wurde 415 mg 1-Phenylethanol und 22 mg KBr in 100 mL Reinstwasser gelöst. Die beiden Lösungen wurden erst unmittelbar vor der Zerstäuberzelle zusammengeführt, wobei die 1-Phenylethanol/KBr-Lösung mit einer peristaltischen Pumpe (Minipuls 2, Gilson, Middleton, USA) zur ersten I_2O_5 -Lösung hinzugegeben wurde. Dies soll eine Reaktion der Reaktionspartner in Lösung verhindern. Die Mischung wurde dann mit einem Stickstofffluss von $1,6 \text{ L min}^{-1}$ 30 min lang versprüht, mit einem 45 cm langen Diffusionstrockner getrocknet und in eine 10 L Atmosphärens simulationskammer eingebracht. Zur Bestimmung des gasförmigen I_2 wurde die kombinierte Methode aus α -CD Denuderprobenahme und GC-MS (siehe Kapitel 3.3.) eingesetzt. Die Probenahmedauer betrug hierbei 30 min. Für die Bestimmung des Kammeruntergrundes wurden die beiden Lösungen durch jeweils 100 mL Reinstwasser ersetzt und unter denselben Bedingungen versprüht. Der schematische Aufbau dieses Atmosphärens simulationskammerexperiments ist in Abbildung 31 gezeigt.

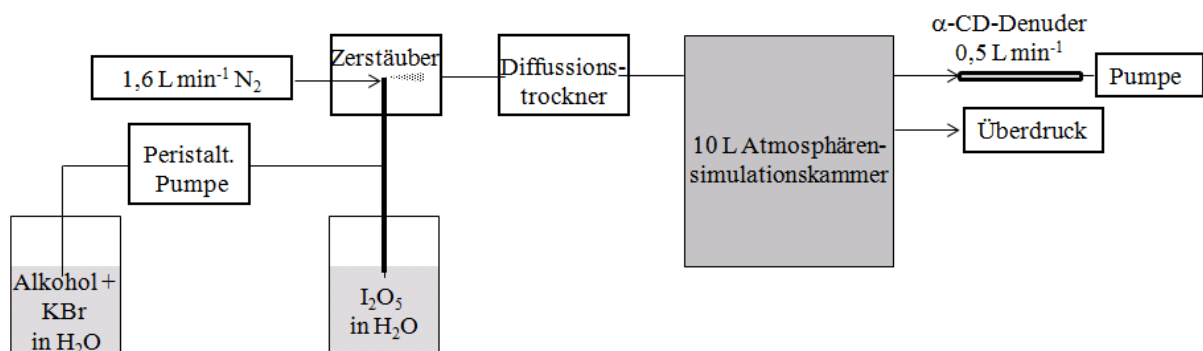


Abbildung 31: Versuchsaufbau des Atmosphärens simulationskammerexperiments zur Untersuchung der Freisetzung von I_2 aus I_2O_5 , KBr und 1-Phenylethanol-Partikeln

3.12. Chemikalien

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Acetonitril	HPLC grade	VWR
Acetophenon	99%	Sigma Aldrich
Aceton	Analytical reagent grade	Acros Organics
α -Cyclodextrin	99%	Fluka
Ameisensäure	99+%, p.a.	Acros Organics
Ammoniumbromid	99,999%	Alfa Aesar
BCR 61 (aquatischer Moos)	CRM	BCR
Benzolsulfonsäure	> 94,0%	Alfa Aesar
Carbotrap 20/40	-	Bellefonte
3-Chloropropyltriethoxysilan	97%	Acros Organics
Cyclohexan	Analytical reagent grade	Fisher Scientific
Diethylamin	> 99,5%	Carl Roth
Diiodmethan	99%	Sigma Aldrich
Diiodpentoxid	pure	Riedel de Haen
Dimethylamin	40 Gew% in Wasser	Acros Organics
Dimethylanilin	99%	Acros Organics
Dimethylformamid	99%	AnalaR Normapur
Ethanol	HPLC Grade	Roth
Helium	5.0	Westfalen
Iod	99,999%	Sigma Aldrich
Iodmethan	99%	Fluka
2-Iodosobenzoat	-	Sigma Aldrich
Kaliumbromid	Suprapur	Merck
Kaliumiodid	Suprapur	Merck
Kieselgel, 60 – 200 μ m, 60 A	Für Chromatographie	Acros Organics
Methanol	HPLC Grade	Fisher Scientific
MURST-ISS-A2 (antarkt. Krill)	CRM	ISS
Oxalsäure	> 99,0%	Sigma Aldrich
Natriumacetat	99,5%	Acros Organics
Natriumhydrid	95%, dry	Sigma Aldrich
Natriumhydroxid	> 98,0%	Acros Organics

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
NIST 1570 (Spinat)	CRM	NIST
Paladium-Standard	Certipur	Merck
1-Phenylethanol	Zur Synthese	Merck
Phosphorsäure	85 Gew%	Acros Organics
Reinstwasser	18,2 MΩ	Millipore Inc. (Hausanlage)
Salzsäure	30%, suprapure	Merck KGaA
Salpetersäure	65%, p.a.	Sigma Aldrich
Stickstoff	5.0	Westfalen
Synthetische Luft	-	Westfalen
Tenax TA 60/80	-	Bellefonte
Tetramethylammoniumhydroxid	25% in Wasser	Wako
Toluol	Puriss p.a.	Sigma Aldrich
2,4,6-Tribromanilin	98%	Acros Organics
Triethylamin	> 99,5%	Carl Roth
Trimesinsäure	> 97,0%	Fluka
Trimethylamin	50 Gew% in Wasser	Acros Organics
Zitronensäure	> 99,5%	Acros Organics

4. Motivation

Iodhaltige Verbindungen (z.B. I_2 und iodorganische Verbindungen) und aliphatische Amine spielen bei vielen atmosphärischen Prozessen eine entscheidende Rolle. Während iodhaltige Verbindungen vor allem am troposphärischen Ozonabbau und der Partikelneubildung mitwirken, sind aliphatische Amine vor allem an der Partikelneubildung beteiligt. Allerdings stellt die Quantifizierung dieser Verbindungen im Spurenbereich immer noch eine große analytische Herausforderung dar.

Deshalb war das Ziel dieser Arbeit die Entwicklung einer massenspektrometrischen Methode für die on-line Quantifizierung von gasförmigen I_2 und aliphatischen Aminen mittels eines hochempfindlichen ToF-AMS. Da aufgrund des Aerosoleinlasssystems des ToF-AMS allerdings eine direkte Bestimmung gasförmiger Spurengase nicht möglich ist, muss zunächst eine GTRAP-Einheit (Gaseous compound trapping in artificially generated aerosols) entwickelt werden und mit dem AMS gekoppelt werden (GTRAP-AMS). Hiermit werden die gasförmigen Analyten selektiv in die Partikelphase überführt, wodurch sie mit dem ToF-AMS quantifiziert werden können. Des Weiteren war die Weiterentwicklung der herkömmlichen Denuderprobenahmetechnik für gasförmiges I_2 Thema dieser Arbeit. Hierbei wurde an einer permanenten Beschichtung für die Denuder geforscht, um eine mehrmalige Nutzung der Denuder zu ermöglichen.

Im Anschluss an die Methodenentwicklung wurde die neuartige GTRAP-AMS Methode in Kammerexperimenten mit ausgewählten Makroalgen eingesetzt, um die zeitlich aufgelösten Emissionsraten von I_2 zu bestimmen und mit den Emissionsraten der iodorganischen Verbindungen und dem Gesamtiodgehalt zu vergleichen. Die Kenntnis der Emissionsraten iodhaltiger Verbindungen aus den bedeutendsten weltweit vorkommenden Makroalgen ist für die Modellierung der atmosphärischen Iodchemie von besonderer Bedeutung, da Makroalgen als Hauptquelle für iodhaltige Verbindungen in Küstengebieten angesehen werden.

Da jedoch vor allem über dem offenen Ozean nur ein geringer Anteil der IO-Konzentration (ein Oxidationsprodukt von I_2 und iodorganischen Verbindungen) durch die Oxidation iodorganischer Verbindungen erklärt werden kann, wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere mögliche Quellen für I_2 erforscht. Dabei wurde der Einfluss von Mikroalgen an der Freisetzung von I_2 in Kammerexperimenten untersucht, da bislang nur an deren Beitrag zur Freisetzung an iodorganischen Verbindungen geforscht wurde. Weiterhin wurde die Reduktion von partikulären Iodoxiden durch organische Verbindungen als mögliche Quelle für I_2 in Atmosphärensimulationskammerexperimenten untersucht.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Entwicklung eines GTRAP-AMS Systems zur Bestimmung atmosphärischer Spurengase

Das ToF-AMS wurde ursprünglich dazu entwickelt die chemische Zusammensetzung und Größenverteilung atmosphärischer Aerosole in Echtzeit mit hoher Empfindlichkeit zu bestimmen. Da der größte Teil der Gasphasenkomponenten im Einlasssystem des ToF-AMS abgetrennt wird und die Partikelphase um einen Faktor von 10^7 angereichert wird, ist eine Bestimmung gasförmiger Spurengase mit einem Mischungsverhältnis kleiner als 10 ppm nicht möglich. Lediglich die in der Atmosphäre am häufigsten vorkommenden Gase wie N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 und Ar können mit dem ToF-AMS nachgewiesen werden. Um die hohe Empfindlichkeit des ToF-AMS für die Bestimmung von Spurengasen einsetzen zu können, müssen diese zunächst von der Gasphase in die Partikelphase überführt werden. In diesem Kapitel wird auf die Entwicklung des GTRAP-AMS eingegangen, das es ermöglicht atmosphärische Spurengase in Echtzeit mit einem kommerziellen ToF-AMS zu quantifizieren. Der Fokus dieser Arbeit liegt hierbei auf der Entwicklung einer on-line Methode zur Bestimmung von gasförmigen I_2 . Des Weiteren wurde das GTRAP-AMS System für die Bestimmung von gasförmigen Aminen eingesetzt. Im Experimentalteil in Kapitel 3.2. ist der allgemeine Aufbau des GTRAP-AMS Systems am Beispiel der Bestimmung von gasförmigen I_2 wiedergegeben. Für die weiteren Analyten, die im Rahmen dieser Arbeit mittels GTRAP-AMS quantifiziert werden, ist der Aufbau sowie die verwendeten Flussraten identisch, jedoch muss für jede einzelne gasförmige Substanzklasse ein geeigneter partikulärer Reaktionspartner gefunden werden, um die Analyten selektiv in die Partikelphase überführen.

Der jeweilige Reaktionspartner, der für die Überführung der jeweiligen gasförmigen Substanzklasse in die Partikelphase verwendet wird, muss jedoch einige Anforderungen erfüllen, um als Reagenz für das GTRAP-AMS System eingesetzt werden zu können:

- Die Umwandlungsreaktion muss selektiv sein
- Die Umwandlungsreaktion muss schnell und möglichst quantitativ ablaufen
- Der Reaktionspartner muss in der Lage sein Partikel bilden zu können, die in das ToF-AMS überführt werden können, d.h. er muss einen hohen Siedepunkt besitzen
- Das Reaktionsprodukt muss bei einer Temperatur von ca. $600^\circ C$, die der Verdampfer im ToF-AMS besitzt, möglichst vollständig in die Gasphase übergehen

5.2. Entwicklung einer GTRAP-AMS Methode zur Bestimmung von gasförmigen I₂

5.2.1. Auswahl eines geeigneten Reaktionspartners

Bei der Denuderprobenahme von gasförmigen I₂ wird α-CD als Beschichtungsmaterial verwendet, um I₂ mit einer kurzen Reaktionsdauer selektiv anzureichern. α-CD ist ein Polysaccharid, das aus sechs Glucoseeinheiten besteht, die 1,4-glykosidisch miteinander verbunden sind. Aufgrund dieser Verknüpfung ergibt sich eine konusförmige Struktur des α-CDs, die einen hydrophoben Hohlraum und eine hydrophile Hülle zur Folge hat. Die Struktur des α-CDs ist in Abbildung 32 dargestellt.

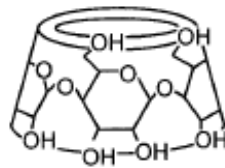


Abbildung 32: Struktur des α-Cyclodextrins mit hydrophiler Hülle und hydrophoben Hohlraum (aus Yoshida et al., 1999)

Deshalb ist α-CD in der Lage mit I₂ eine Einschlussverbindung zu bilden, wobei die Effizienz durch Zusatz von Halogeniden z.B. ¹²⁹I / ¹²⁷I erhöht werden kann und bei über 99% liegt (Huang und Hoffmann, 2009), wie aus Abbildung 33 ersichtlich ist.

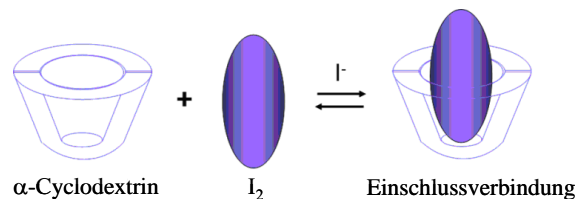


Abbildung 33: Bildung einer Einschlussverbindung aus α-Cyclodextrin und Iod in Anwesenheit von Iodid
Da α-CD zusätzlich ein weißer Feststoff ist, der in der Lage ist Partikel zu bilden und sich bei einer Temperatur von ca. 200°C zersetzt, ist es als Reaktionspartner für die Bestimmung von I₂ mittels GTRAP-AMS geeignet.

5.2.2. Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels

Als Lösungsmittel für die Zerstäubung von α-CD wurden Wasser und Methanol getestet. Während bei Wasser als Lösungsmittel ein Zerstäuberfluss von 1,6 L min⁻¹ zur Erzeugung eines stabilen α-CD/NH₄Br-Aerosols benötigt wurde, reichte bei Methanol dagegen ein Zerstäuberfluss von 1,1 L min⁻¹ aus. Sowohl für Wasser als auch für Methanol als Lösungsmittel wurde hierzu die Signalintensität des m/z-Verhältnis 69,04 (α-CD-Fragment)

über einen Zeitraum von 3 Stunden mit einer Zeitauflösung von 3 min beobachtet. Hieraus geht hervor, dass die relative Standardabweichung bei der Erzeugung des α -CD/ NH_4Br -Aerosols mit Wasser als Lösungsmittel (RSD = 18,4%) deutlich größer ist als bei der Mischung aus 990 mL Methanol / 10 mL Wasser als Lösungsmittel (RSD = 2,6%). Aus diesem Grund wird die Methanol/Wasser-Mischung als Lösungsmittel für α -CD und NH_4Br eingesetzt. Der Zusatz einer kleinen Menge Wasser ist notwendig, da das α -CD und NH_4Br zunächst in 10 mL Wasser gelöst werden bevor diese in 990 mL Methanol gegeben werden. Der zeitliche Verlauf der Signalintensität von m/z 69,04 für die beiden beschriebenen Fälle ist in Abbildung 34 dargestellt.

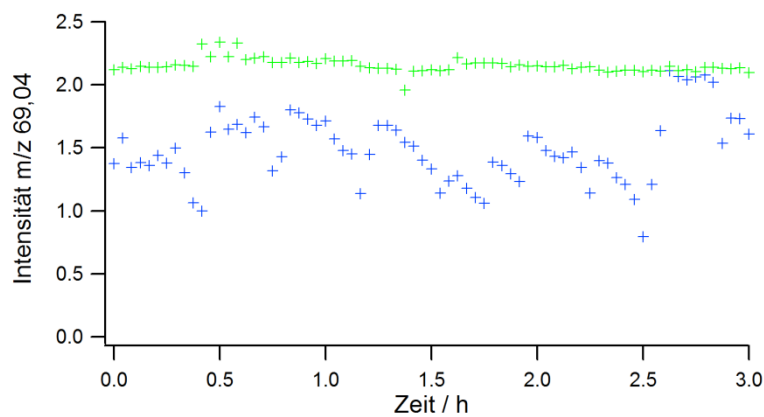


Abbildung 34: Vergleich der Erzeugung des α -CD/ NH_4Br -Aerosols mit Wasser (blau) und 990 mL Methanol / 10 mL Wasser (grün) als Lösungsmittel

5.2.3. Massenspektren und Signalintegration

In Abbildung 35 ist das EI(+)-Massenspektrum des resultierenden I_2 - α -CD/ NH_4Br -Aerosols nach Zugabe von 124 ppb I_2 gezeigt. Insgesamt sind vier Signale im Massenspektrum enthalten, die für die Quantifizierung des molekularen Iods in Frage kommen: m/z 253,81 (I_2^+), m/z 126,90 (I^+), m/z 205,82 ($^{127}\text{I}^{79}\text{Br}^+$) und m/z 207,82 ($^{127}\text{I}^{81}\text{Br}^+$).

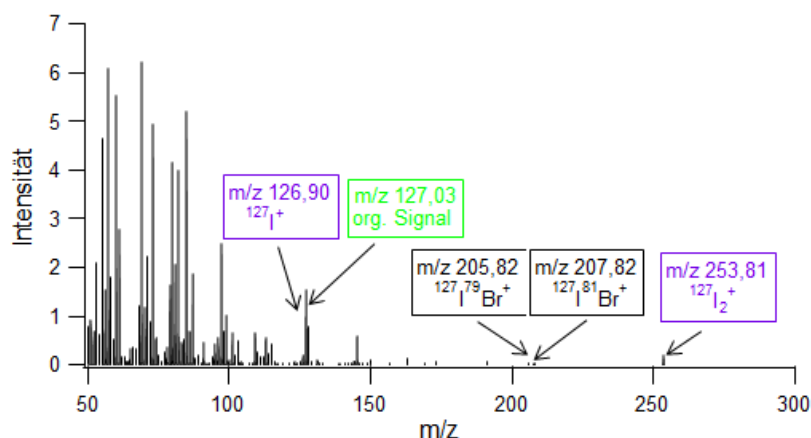


Abbildung 35: Massenspektrum des I_2 - α -CD- NH_4Br -Aerosols, gemessen mit dem GTRAP-AMS

Prinzipiell wäre eine Quantifizierung mit allen vier erhaltenen Signalen möglich. Zur Quantifizierung des I_2 wird allerdings das Signal bei m/z 253.81, das dem I_2^+ zugeordnet werden kann, verwendet. Aufgrund der hohen Auflösung des ToF-MS können die Signale bei m/z 253.81 und bei m/z 254.04, welches ein Fragment des α -CDs ist, mittels eines doppelten Gaußfits integriert werden. In diesem Fall ist das Signal des I_2^+ deutlich ausgeprägter als das organische Signal bei m/z 254.04. Im Gegensatz dazu ist das Signal bei m/z 126,90, welches I^+ zugeordnet werden, zur Quantifizierung des I_2 im ppt- und unteren ppb-Bereich nicht geeignet. Das Signal hat zwar eine höhere Intensität als das I_2^+ Signal, jedoch gibt es ein sehr viel intensiveres organisches Signal bei m/z 127,03, das eine zuverlässige Integration des I^+ -Signals verhindert. Vor allem bei geringen Konzentrationen im unteren ppb- und ppt-Bereich stellt dies ein Problem dar (siehe Abbildung 36). Die beiden Signale bei m/z 205,82 und m/z 207,82, die gemäß des Isotopenverhältnisses des Broms in einem Verhältnis von ca. 1:1 vorliegen, werden aufgrund ihrer geringen Intensität nicht für die Quantifizierung des I_2 herangezogen. Im Vergleich zum I_2^+ -Signal sind diese Signale um einen Faktor von 7 niedriger.

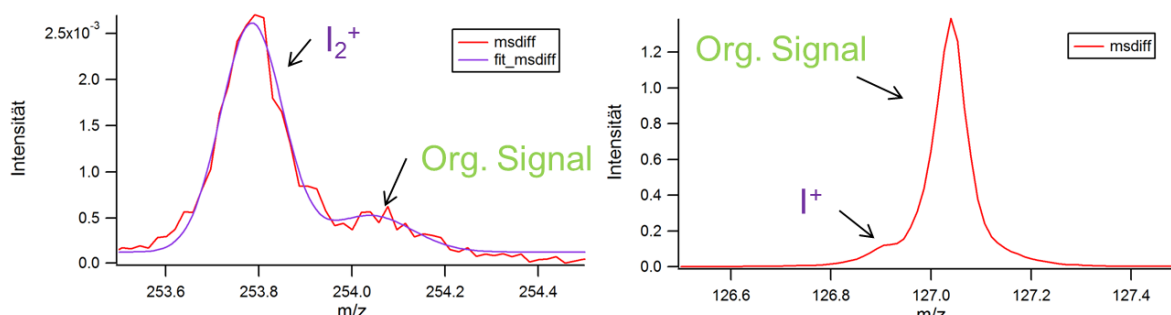


Abbildung 36: Signalintegration bei a) m/z 254 und b) m/z 127 nach Zugabe von 2,5 ppb I_2 in die Reaktionskammer

5.2.4. Einfluss von Halogeniden auf die Bildung der Einschlussverbindung

Die Bildung der I_2 - α -CD-Einschlussverbindung kann durch Zusatz von Halogenidionen verbessert werden. Bei der Denuderprobenahme wird die Bildungseffizienz der Einschlussverbindung durch Zusatz von $^{129}I^- / ^{127}I^-$ (SRM 4949 bestehend aus 85,6% $^{129}I^-$ und 14,4% $^{127}I^-$) gesteigert (Huang et al., 2010a). Da $^{129}I^-$ radioaktiv ist kam es für die Erzeugung eines α -CD/ I^- -Aerosols nicht in Frage. Vor allem die Bildung eines Aerosols, dessen Durchmesser im Nanometerbereich liegt, stellt bei Freisetzung ein erhöhtes Risiko für Umwelt und Mensch dar. Im Vergleich dazu ist die Handhabung des $^{129}I^-$ bei den Denuder GC-MS Messungen deutlich einfacher. Deshalb wurde reines $^{127}I^-$ als Zusatz zum α -CD getestet, um die Bildungseffizienz zu verbessern. Allerdings liefert das auf diese Weise erzeugte α -CD/ $^{127}I^-$ - Aerosol ein ausgeprägtes Untergrundsignal bei m/z 253,8 (I_2^+), welches

für die Quantifizierung von I_2 verwendet wird. Aufgrund der Oxidation des $^{127}I^-$ zu $^{127}I_2$ ist dieses als Zusatz nicht geeignet (siehe Abbildung 73 im Anhang).

Aus diesem Grund wurde Br^- in Form von NH_4Br mit einer hohen Reinheit von 99,999% als Zusatz verwendet, um die Bildung eines störenden Untergrundsignals bei m/z 253,8 durch Oxidation von $^{127}I^-$ zu $^{127}I_2$ zu verhindern. Es konnte gezeigt werden, dass Br^- ebenfalls die Bildung der I_2 - α -CD-Einschlussverbindung verbessert, vermutlich über die Formation von gemischten Polyhalogenidionen (z.B. I_2Br^-)- α -CD-Komplexen. NH_4^+ (m/z 18) wurde anstelle von Na^+ (m/z 23) und K^+ (m/z 39) als Gegenion ausgewählt, da mit Hilfe eines kleinen Quadrupols zwischen Ionisationskammer und ToF-MS alle Signale kleiner als m/z 20 ausgeblendet werden können. Abbildung 37 zeigt das gemessene I_2^+ -Signal in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge an NH_4Br zur α -CD-Lösung. Aus Abbildung 37 geht hervor, dass ein Maximum der I_2^+ -Signalintensität ab einem molaren Verhältnis von NH_4Br / α -CD von 1:1 erreicht wird, was einer Zugabe von ca. 6 mg NH_4Br entspricht. Dies deutet drauf hin, dass die Bildung des I_2Br^- - α -CD-Komplexes eine entscheidende Rolle beim Aufnahmeprozess spielt.

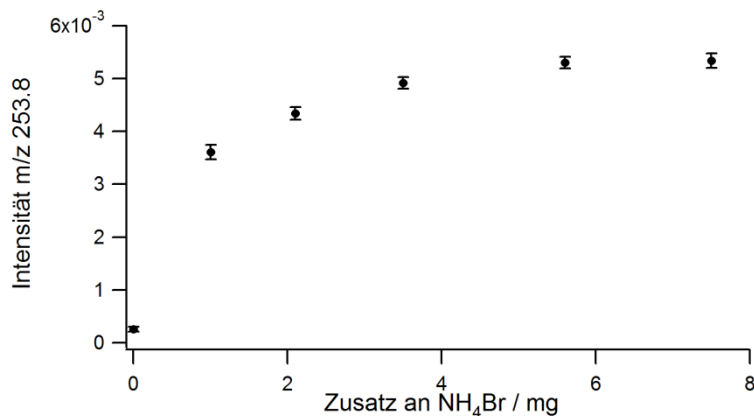


Abbildung 37: Einfluss von Br^- auf die I_2^+ -Signalintensität

5.2.5. Einfluss der Temperatur des Verdampfers

Der I_2 - α -CD-Komplex ist lediglich bis zu einer Temperatur von ca. $200^\circ C$ stabil. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt sich das α -Cyclodextrin. Deshalb wird in diesem Kapitel der Einfluss der Temperatur des Verdampfers auf die Ionisierung des I_2 - α -CD-Komplexes untersucht, um die Einwirkung der Temperatur auf die thermische Dissoziation des detektierten I_2 -Signals bei m/z 253,8 zu analysieren. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Temperatur im untersuchten Bereich nur einen geringen Einfluss auf die I_2 -Signalintensität besitzt. Zwischen 500 und $600^\circ C$ ist der Einfluss der Verdampfertemperatur vernachlässigbar klein. Aus diesem Grund wurde die für AMS-Messungen übliche

Temperatur des Verdampfers von 600°C belassen. In Abbildung 38 ist die Abhängigkeit der I₂-Signalintensität von der Temperatur des Verdampfers dargestellt.

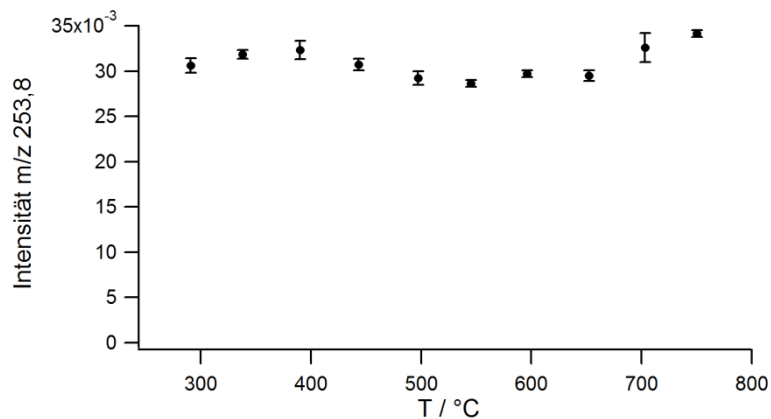


Abbildung 38: Einfluss der Verdampfer-Temperatur auf die Intensität des I₂⁺-Signals bei m/z 253,8

5.2.6. Partikelgrößenverteilung des Probenahmematerials

Die gemessene Partikelgrößenverteilung von charakteristischen α -CD- (m/z 60 und m/z 69) und NH₄Br-Fragmenten (m/z 79) ist in Abbildung 39 dargestellt. Hierbei zeigt das verwendete Probenahmematerial eine breite Partikelgrößenverteilung zwischen 20 nm und 700 nm, deren Maximum bei ca. 110 nm liegt. Da ein gewisser Anteil der Partikel in einem Größenbereich (< 60 nm) vorliegt, der nicht vollständig von der aerodynamischen Linse ins AMS fokussiert wird, kann ein Teil des in die Partikelphase übergegangenen Iods verloren gehen und nicht vom AMS detektiert werden. Allerdings werden diese Verluste bei der externen Kalibration mit berücksichtigt und beeinflussen somit nicht die Richtigkeit des GTRAP-AMS, sofern sich die Partikelgrößenverteilung nicht ändert. Deshalb muss die Partikelgrößenverteilung routinemäßig überprüft werden, um systematische Fehler zu vermeiden.

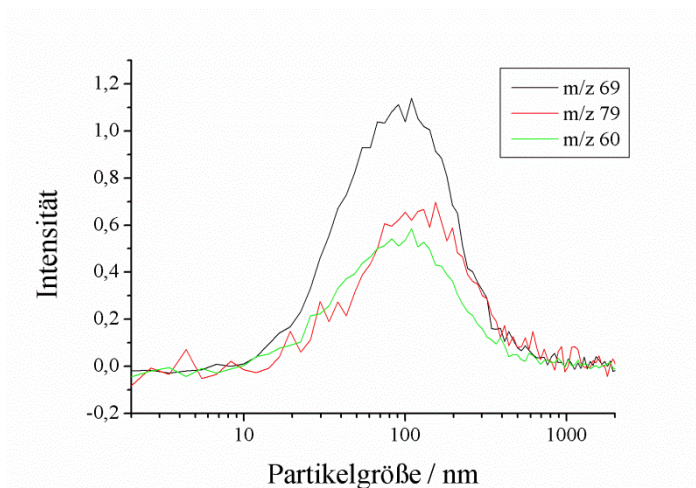


Abbildung 39: Partikelgrößenverteilung der α -CD/NH₄Br-Markerfragmente (m/z 60, m/z 69 und m/z 79)

5.2.7. Aufnahmeeffizienz des Probenahmematerials

Um die Aufnahmeeffizienz des Probenahmematerials zu bestimmen, wurde mittels der gekoppelten Methode aus Denuderprobenahme und GC-MS Analyse das I₂-Mischungsverhältnis in der Gasphase vor und nach der Reaktionskammer bestimmt. Hiermit wurde eine Aufnahmeeffizienz des α-CD/NH₄Br-Aerosols von 69,6% bei einem I₂-Mischungsverhältnis von 0,87 ppb und 60,9% bei einem I₂-Mischungsverhältnis von 31,32 ppb ermittelt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Aufnahmeeffizienz des α-CD/NH₄Br-Aerosol bei verschiedenen I₂-Mischungsverhältnissen

I ₂ vor ppb	I ₂ nach ppb	Effizienz %
0,87	0,27	69,6
31,32	12,24	60,9

5.2.8. Zeitliches Ansprechverhalten des GTRAP-AMS

Um das entwickelte GTRAP-AMS System für on-line Messungen von gasförmigen I₂ benutzen zu können, ist das zeitliche Ansprechverhalten auf Konzentrationsänderungen von besonderer Bedeutung. Die m/z Verhältnisse 69,04 (α-CD-Fragment) und 60,02 (α-CD-Fragment) sowie 78,92 (⁷⁹Br⁺) werden hierbei als Marker für eine stabile Erzeugung des α-CD/NH₄Br-Aerosols verwendet. Abbildung 40 zeigt den zeitlichen Verlauf der Signalintensitäten von m/z 253.81 (I₂⁺), m/z 69.04, m/z 60.02 und m/z 78.92 nach Zugabe von gasförmigen I₂ in die Reaktionskammer.

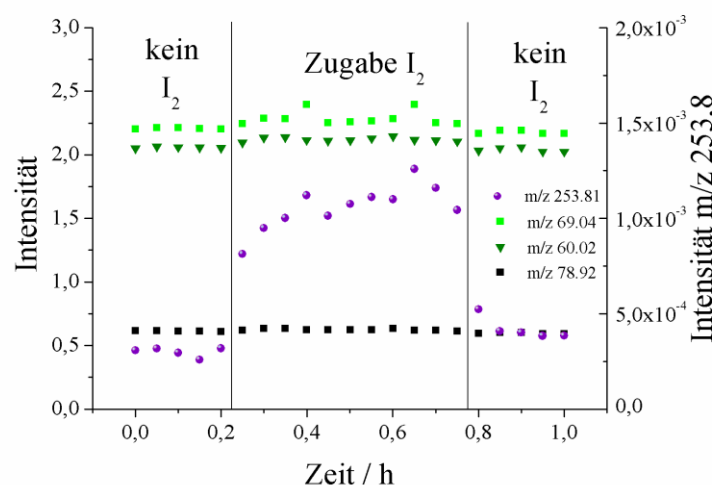


Abbildung 40: Zeitliches Ansprechverhalten des GTRAP-AMS System nach Zugabe von I₂ in die Reaktionskammer

Die relativen Standardabweichungen (RSD) für die untersuchten Markerfragmente betragen hierbei über die Messdauer von einer Stunde bei einer Zeitauflösung von 3 min 2,8% für

m/z 69,04, 1,9% für m/z 60,02 und 2,0% für m/z 78,92. Im Zeitraum von 0,0 – 0,21 Stunden wird zur Bestimmung des Untergrunds lediglich reiner Stickstoff zum erzeugten α -CD/NH₄Br-Aerosol in die Reaktionskammer eingeleitet. Nach 0,21 Stunden wird schließlich gasförmiges I₂ mit einem Mischungsverhältnis von 1,0 ppb in die Reaktionskammer zugegeben. Das Signal bei m/z 253,81 steigt in der Folge unverzüglich an und bleibt über den gesamten Zugabezeitraum konstant (RSD = 11,0%). Wird die Zugabe des I₂ nach 0,75 Stunden gestoppt und wieder reiner Stickstoff in die Reaktionskammer eingeleitet, sinkt das Signal bei m/z 253,81 unverzüglich auf den Untergundwert ab. Aufgrund des gezeigten zeitlichen Ansprechverhaltens auf Konzentrationsänderungen des gasförmigen I₂ kann das GTRAP-AMS System für Messungen in Echtzeit mit hoher Zeitauflösung eingesetzt werden.

5.2.9. Kalibrierung, Präzision und Nachweisgrenze des GTRAP-AMS

Die Kalibrierung des GTRAP-AMS Systems erfolgte mittels einer externen Kalibrierung mit einer I₂ Testgasquelle (siehe Kapitel 3.1.). Eine Übersicht über die durchgeführten Wägungen zur Bestimmung des Ausstoßes der I₂-Diffusionsquelle befindet sich im Anhang in Tabelle 19 und Tabelle 20. Zur Herstellung verschiedener I₂-Mischungsverhältnisse im ppb- und ppt-Bereich wurde eine Verdünnungskammer, in die ein zusätzlicher Stickstoffstrom eingeleitet werden konnte, verwendet. Hiermit wurde das GTRAP-AMS System in einem Bereich von 700 ppt bis 124 ppb mit einer Zeitauflösung von 3 min kalibriert, was in Abbildung 41 grafisch dargestellt ist. Der hohe Korrelationskoeffizient ($R^2 = 0,997$) demonstriert den linearen Zusammenhang zwischen der Analytkonzentration und der Signalintensität von m/z 253,81 (I₂⁺).

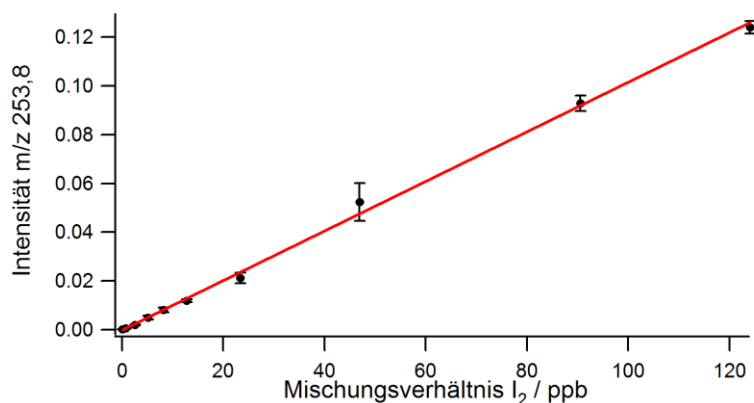


Abbildung 41: Kalibrierung des GTRAP-AMS Systems zur Bestimmung von gasförmigen I₂

Die Präzision der Methode wurde durch mehrmalige Quantifizierung einer Analytkonzentration an einem Tag (intraday precision) und an mehreren Tagen (interday

precision) bestimmt. Dabei lag die intraday Präzision berechnet als RSD zwischen 1,0% und 11,0%, wohingegen die interday Präzision zwischen 2,1% und 22,3% lag (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Vergleich der Intraday precision und der Interday Precision

I₂	Intraday precision	Interday precision
ppb	%	%
0,00	22,8	21,9
0,71	11,0	22,3
2,48	5,8	7,8
5,03	2,2	14,9
8,09	2,0	12,0
12,71	1,6	4,4
23,33	4,5	10,0
46,9	1,0	14,6
90,53	3,8	3,5
124,01	2,1	2,1

Die Nachweisgrenze des ToF-AMS hängt vor allem von der Ionenzählstatistik ab und ist deshalb proportional zu $1/\sqrt{t}$ (t = Mittelungsdauer der ToF-Spektren). Darum kann durch Verlängerung des Zeitintervalls, indem die ToF-Spektren gemittelt werden, die Nachweisgrenze (LOD: Limit of detection) des ToF-AMS verbessert werden. Hierfür wurde der Blindwert des α -CD/ NH_4Br -Aerosols bei sechs verschiedenen Mittelungsdauern zwischen 1 min und 30 min gemessen. Die Nachweisgrenze für die einzelnen Mittelungsdauern wurde mit folgender Gleichung berechnet:

$$LOD = y_b + 3\sigma_b$$

$$y_b = \text{Mittelwert des Blindwerts}$$

$$\sigma_b = \text{Standardabweichung des Blindwerts}$$

In Abbildung 42 ist die Abhängigkeit der Nachweisgrenze des GTRAP-AMS Systems von der Mittelungsdauer der ToF-Spektren aufgezeigt. Hierbei erhält man mittels linearer Regression einen linearen Zusammenhang mit einem Korrelationskoeffizienten von $R^2=0,968$. Die Nachweisgrenze des GTRAP-AMS Systems kann somit durch Verlängerung der Mittelungsdauer der ToF-Spektren von 1 min auf 5 min von 260 ppt auf 130 ppt halbiert werden. Erhöht man die Mittelungsdauer weiter auf 30 min erhält man eine Nachweisgrenze 64 ppt. Da der Probenahmeffluss der I_2 -haltigen Luft von $0,75 \text{ L min}^{-1}$ innerhalb der Reaktionskammer durch den N_2 -Fluss des Aerosolgenerators von $1,1 \text{ L min}^{-1}$ verdünnt wird,

erhält man eine instrumentelle Nachweisgrenze von 138 ppt für eine Zeitauflösung von 1 min und 35 ppt für eine Zeitauflösung von 30 min. Eine kürzere Mittelungsdauer verbessert somit die Zeitauflösung, geht aber andererseits mit einer Verschlechterung der Nachweisgrenze einher.

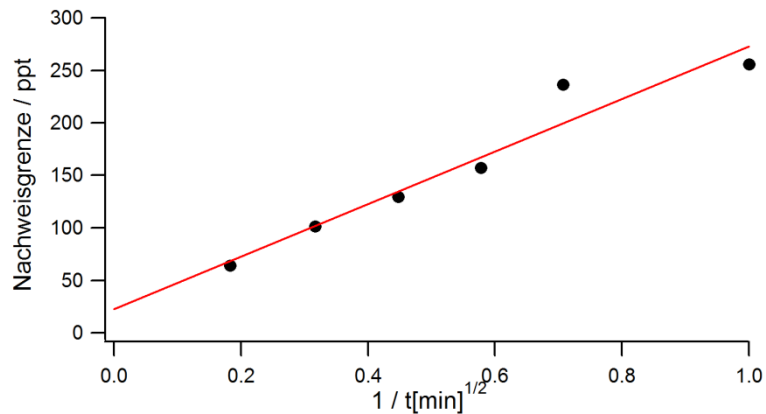


Abbildung 42: Nachweisgrenze des GTRAP-AMS Systems zur Quantifizierung von gasförmigen I_2 in Abhängigkeit von der Mittelungsdauer der ToF-Spektren

5.2.10. Vergleichsmessreihe mit GTRAP-AMS und Denuder GC-MS

Abschließend wurde eine Vergleichsmessreihe zwischen der neu entwickelten GTRAP-AMS Methode und der bereits validierten gekoppelten Methode aus Denuderprobenahme und GC-MS Analyse durchgeführt. Hierzu wurden fünf verschiedene unbekannte I_2 -Mischungsverhältnisse im ppt- und ppb-Bereich mit beiden Methoden gemessen und im Anschluss daran miteinander verglichen. Abbildung 43 zeigt die erhaltenen Ergebnisse der Vergleichsmessreihe.

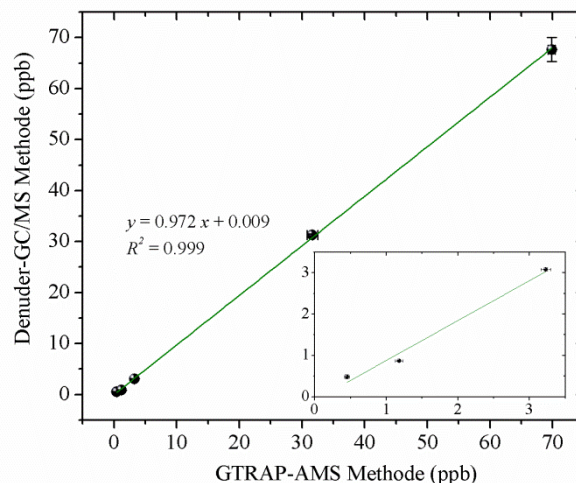


Abbildung 43: Vergleichsmessreihe zwischen Denuder GC-MS und GTRAP-AMS

Die Denuderprobenahme wurde für jedes I_2 -Mischungsverhältnis dreimal wiederholt und ein Mittelwert gebildet. Mit dem GTRAP-AMS wurden mit einer Zeitauflösung von 3 min zehn

Messpunkte aufgenommen und der Mittelwert daraus gebildet. Der Korrelationskoeffizient von $R^2 = 0,999$ und die Steigung von 0,972 zeigt die ausgezeichnete Übereinstimmung der beiden Methoden. Die prozentualen Abweichungen der beiden Methoden liegen in einem Bereich von 1,0% - 26,3%.

5.2.11. Vermeidung von Interferenzen

Die bisherigen Messungen mit dem GTRAP-AMS zur Bestimmung von molekularem Iod wurden alle unter Laborbedingungen durchgeführt. Diese neu entwickelte Methode soll nun aber für die Ermittlung von zeitlich aufgelösten I_2 Emissionsraten von Makroalgen und in Zukunft in Feldmessungen in Küstengebieten oder auf dem offenen Ozean eingesetzt werden. Deshalb stellt sich die Frage welche möglichen Interferenzen bei diesen Messungen auftreten können.

Da das ToF-AMS dazu entwickelt wurde die partikuläre Phase des Aerosols zu untersuchen ist es von besonderer Bedeutung für die Bestimmung des gasförmigen I_2 mit dem GTRAP-AMS, dass keine iodhaltigen Partikel in das GTRAP-AMS eingetragen werden, die zu einem Signal bei m/z 253,8 (I_2^+) führen würden. Bei Feldmessungen muss deshalb ein zusätzliches Gerätebauteil (z.B. Filtersysteme) eingesetzt werden, welches die in der Atmosphäre vorhandenen partikulären Bestandteile abtrennt, bevor die atmosphärische I_2 -haltige Luft in das GTRAP-AMS überführt wird.

Des Weiteren muss die Photooxidation (in Gegenwart von Ozon und UV-Licht) von I_2 oder iodorganischen Verbindungen wie CH_3I , CH_2I_2 verhindert werden. Hierbei entstehen höhere schwerflüchtige Iodoxide z.B. I_2O_5 , die sich aufgrund der Partikelneubildung nicht mehr in der Gas- sondern der Partikelphase befinden und somit mit dem ToF-AMS gemessen werden. Das Massenspektrum der Photooxidationsprodukte von I_2 und CH_2I_2 ist in Abbildung 44 a) bzw. Abbildung 74 im Anhang gezeigt. Der Vergleich der Massenspektren der Photooxidationsprodukte von gasförmigen I_2 und CH_2I_2 zeigt, dass beide Vorläufersubstanzen dieselben iodhaltigen Signale, die auf das Vorhandensein von Iodoxiden schließen lassen, bei m/z 126,9 (I^+), m/z 127,9 (HI^+), m/z 142,9 (IO^+), m/z 158,9 (IO_2^+), m/z 175,9 (HIO_3^+), m/z 269,8 (I_2O^+), m/z 301,8 ($I_2O_3^+$) sowie m/z 253,8 (I_2^+) liefern (Jimenez et al., 2003), welches für die Quantifizierung des gasförmigen I_2 mittels des GTRAP-AMS genutzt wird. In Abbildung 44 b) ist zusätzlich exemplarisch der zeitliche Verlauf des Signals des m/z Verhältnisses 253,8 während des Photooxidationsexperiments mit I_2 zu sehen. Hieraus geht hervor, dass sowohl wenn lediglich gasförmiges I_2 als auch gasförmiges I_2 und O_3 in der Atmosphärensimulationskammer vorhanden sind keine Partikelbildung stattfindet und somit keine partikulären iodhaltigen Signale zu sehen sind, die die GTRAP-AMS Messung des

gasförmigen I_2 beeinflussen würden. Erst wenn gasförmiges I_2 , O_3 und UV-Licht in der Atmosphärensimulationskammer vorhanden sind kommt es zur Bildung von iodhaltigen Partikeln, die mit dem ToF-AMS bestimmt werden können. Dadurch kommt es zu einer Interferenz bei dem für die Bestimmung des gasförmigen I_2 mittels GTRAP-AMS eingesetzten Signals bei m/z 253,8, was zu einer Überbestimmung des gasförmigen I_2 führen würde. Deshalb muss sowohl bei Feldmessungen als auch bei der Bestimmung der I_2 -Emissionsraten von Makroalgen in Algenkammerexperimenten darauf geachtet werden, dass der gesamte experimentelle Aufbau des GTRAP-AMS mit Aluminiumfolie bedeckt ist, um die photolytische Spaltung der iodhaltigen Verbindungen durch UV-Licht zu vermeiden und die Photooxidation der iodhaltigen Verbindungen innerhalb des GTRAP-AMS Systems zu verhindern, da diese Messungen immer unter dem Einfluss von O_3 durchgeführt werden.

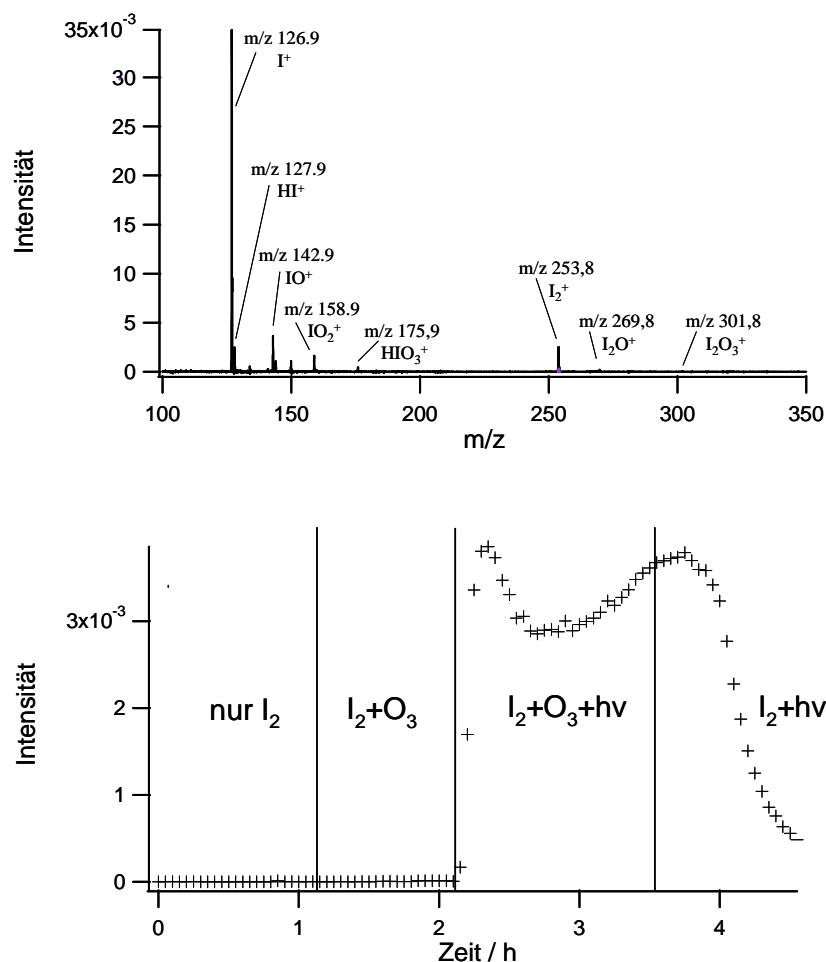
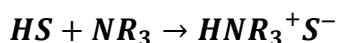


Abbildung 44: a) Massenspektrum des resultierenden Aerosols der Photooxidation von I_2 , gemessen mit dem ToF-AMS b) Zeitlicher Verlauf des Signals bei m/z 253,8 während des Photooxidationsexperiments mit I_2

5.3. Entwicklung eines GTRAP-AMS Systems zur Bestimmung von Aminen

5.3.1. Auswahl eines geeigneten Reaktionspartners

Der Aufbau des GTRAP-AMS Systems zur Bestimmung gasförmiger Amine ist identisch mit dem GTRAP-AMS System, das für die Bestimmung von gasförmigen I_2 eingesetzt wird (siehe Kapitel 3.2.). Lediglich ein anderer partikulärer Reaktionspartner muss verwendet werden, um die Amine von der Gasphase in Partikelphase zu überführen. Als Reaktionspartner hierfür kommen Säuren in Frage. Über eine Säure-Base-Reaktion bilden sich aus den leichtflüchtigen Aminen (MA, DMA, TMA, EA, DEA, TEA) schwerflüchtige Salze, die in das Vakuumsystem des ToF-AMS überführt werden und dieses passieren können ohne dabei in die Gasphase überzugehen. Die allgemeine Reaktionsgleichung, die zur Salzbildung führt, ist im Folgenden dargestellt, wobei R für einen Kohlenwasserstoffrest bzw. ein Wasserstoffatom steht und S das Säureanion darstellt.



Hierzu wurden fünf verschiedene Säuren getestet, die auch schon von Kallinger et al. 1999 als Denuderbeschichtungsmaterial mit guten Wiederfindungsraten zur Probenahme von gasförmigen Aminen eingesetzt worden sind. Die guten Wiederfindungsraten deuten auf effektive und schnelle Bildung des Salzes sowie auf eine hohe Stabilität des gebildeten Salzes hin. Die Strukturformeln sowie die pK_s -Werte dieser Säuren sind in Abbildung 45 dargestellt.

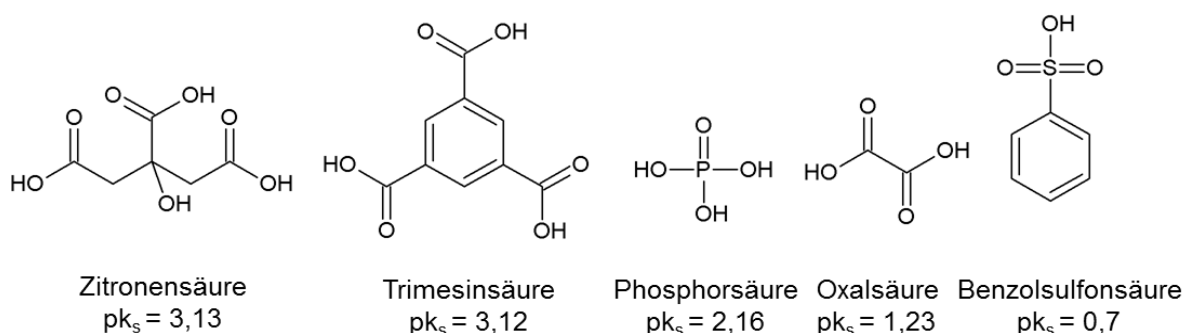


Abbildung 45: Strukturformeln und pK_s -Werte der getesteten Säuren, die als partikuläre Reaktionspartner zur Überführung der gasförmigen Amine in die Partikelphase eingesetzt wurden

Trimesinsäure, Zitronensäure und Benzolsulfonsäure

Als erstes wurden die organischen Säuren Trimesinsäure ($C_9H_6O_6$), Zitronensäure ($C_6H_8O_7$) und Benzolsulfonsäure ($C_6H_6O_3S$) als Reaktionspartner getestet. Die dazugehörigen Massenspektren der im Rahmen dieser Arbeit getesteten organischen Säuren sind in Abbildung 75 a) b) c) im Anhang gezeigt.

Zwar besitzen die organischen Säuren eine hohe exakte Masse von 210,02 Da für Trimesinsäure, 192,03 Da für Zitronensäure und 158,00 Da für Benzolsulfonsäure, die oberhalb der exakten Massen der zu analysierenden Amine DMA (45,06 Da), TMA (59,07 Da), DEA (73,09 Da), TEA (101,12 Da) liegen, allerdings eignen sich diese Säuren nicht als Reaktionspartner zur Überführung der gasförmigen Amine in die Partikelphase. Aufgrund der starken Fragmentierung der organischen Säuren durch die harte Elektronenstoßionisation gibt es zahlreiche isobare Interferenzen, die mit dem ToF-AMS nicht ausreichend aufgelöst werden können, um eine akkurate Quantifizierung der Amine zu gewährleisten.

Oxalsäure

Als nächste Säure wurde Oxalsäure getestet, um die gasförmigen Amine in die Partikelphase zu überführen. Zur Untersuchung von Oxalsäure als partikulärer Reaktionspartner wurde eine Lösung von 60,2 mg Oxalsäure in 1 L Wasser mittels des pneumatischen Zerstäubers versprüht und mit dem GTRAP-AMS System vermessen. In diesem Fall wurde die Oxalsäure in Wasser gelöst, wodurch ein höherer Zerstäuberfluss von $1,6 \text{ L min}^{-1}$ eingesetzt werden musste, um ein stabiles Oxalsäureaerosol zu erzeugen. Methanol kann bei Oxalsäure nicht als Lösungsmittel verwendet werden, da Oxalsäure mit Methanol ohne Zusatz eines Katalysators und bei Raumtemperatur einen Diester bildet und somit als Reagenz zur Überführung der Amine nicht mehr geeignet ist. Das resultierende Massenspektrum der in Wasser gelösten Oxalsäure ist in Abbildung 75 d) dargestellt.

Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) liefert ein einfaches Massenspektrum mit wenigen ausgeprägten Signalen. Hierin sind lediglich drei ausgeprägte Signale bei m/z 43,99 (CO_2^+), m/z 45,00 (HCO_2^+) und m/z 46,01 (H_2CO_2^+) zu sehen. Signale im höheren m/z -Bereich, wie z.B. das Signal des Molekülions von Oxalsäure bei m/z 89,99 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4^+$) sind nur mit sehr geringer Intensität bzw. gar nicht zu beobachten und sind deshalb zum Überprüfen eines konstanten Eintrags an Oxalsäure in das ToF-AMS ungeeignet. Ein weiterer Nachteil der Oxalsäure sind die sehr ausgeprägten Signale bei m/z 43,99 und m/z 45,00 im Massenspektrum. Bei Zusatz von DMA, welches seine beiden intensivsten Signale bei m/z 45,06, das dem Molekülion von DMA entspricht, und m/z 44,05 besitzt, kommt es zu isobaren Interferenzen mit den Oxalsäuresignalen. Aufgrund der großen Intensität der Oxalsäuresignale bei m/z 43,99 und m/z 45,00 können diese Signale nicht von DMA-Signalen bei m/z 44,05 und m/z 45,06 getrennt werden. Hierdurch kann DMA nicht mittels des GTRAP-AMS System bestimmt werden, falls Oxalsäure als Reaktionspartner eingesetzt wird. Für die Bestimmung von TMA, DEA und TEA eignet sich Oxalsäure jedoch ausgezeichnet. In Abbildung 46 ist beispielhaft

eine Kalibriergerade für TMA mit Oxalsäure als Reaktionspartner gezeigt, wobei zur Quantifizierung das Molekülion von TMA bei m/z 59,07 verwendet wurde.

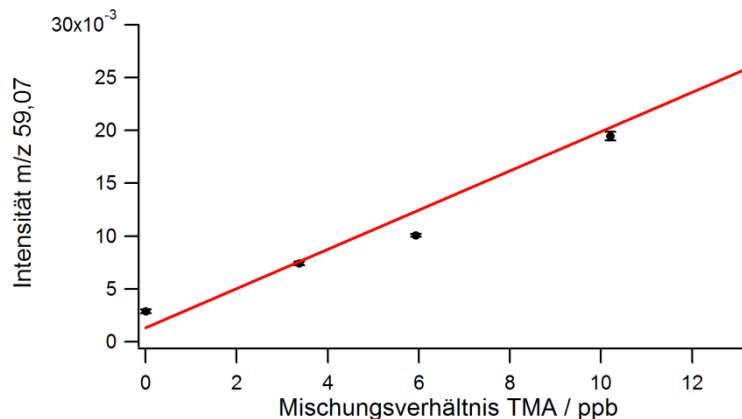


Abbildung 46: Kalibriergerade für TMA mit Oxalsäure als partikulärem Reaktionspartner

Aus der aufgenommenen Kalibriergeraden für TMA in einem Konzentrationsbereich zwischen 3,3 und 13,3 ppb mit einem Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0,986$ folgt eine Nachweisgrenze von 337 ppt für TMA. Die Zeitauflösung des GTRAP-AMS betrug bei der Aufnahme der Kalibriergeraden 3 min.

Phosphorsäure

Abschließend wurde Phosphorsäure als partikulärer Reaktionspartner für die Überführung der gasförmigen Amine in die Partikelphase getestet. Hierzu wurden 43 mg Phosphorsäure in 1 L Methanol gelöst, mit Hilfe des pneumatischen Zerstäubers versprüht und anschließend mit dem GTRAP-AMS gemessen. Hierbei zeigt Phosphorsäure ein verhältnismäßig einfaches Massenspektrum (siehe Abbildung 47). Die Hauptsignale der Phosphorsäure bei m/z 97,98 (Molekülion der Phosphorsäure, H_3PO_4^+), m/z 80,97 (H_2PO_3^+), m/z 79,97 (HPO_3^+), m/z 63,97 (HPO_2^+), m/z 62,96 (PO_2^+) und m/z 46,97 (PO^+) liefern keine isobaren Interferenzen mit den Hauptsignalen der zu untersuchenden Amine.

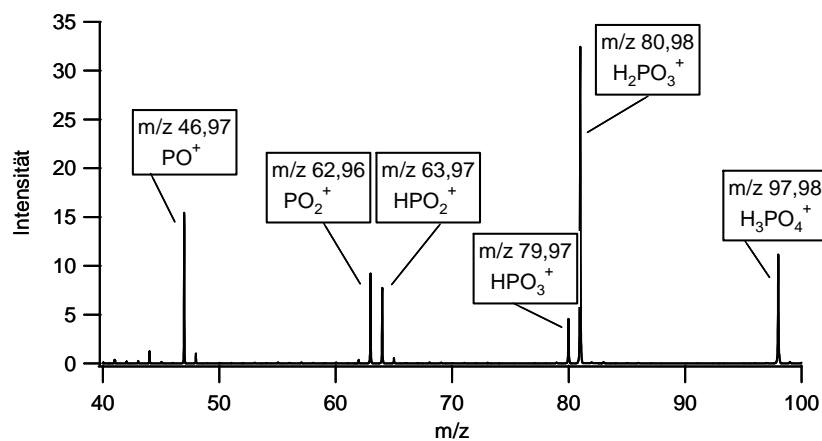


Abbildung 47: Massenspektrum des Phosphorsäureaerosols, welches zur Überführung der Amine aus der Gas- in die Partikelphase eingesetzt wurde

In den folgenden Kapiteln wird das GTRAP-AMS System zur Quantifizierung von gasförmigen Aminen mit Phosphorsäure als partikulärem Reaktionspartner genauer untersucht.

5.3.2. Massenspektren

Exemplarisch ist das Massenspektrum der Phosphorsäurepartikel nach Zugabe von 126 ppb TMA in das GTRAP-AMS System in Abbildung 48 gezeigt. Das Massenspektrum enthält vor allem zwei Signale, die zur Quantifizierung des TMA in Frage kommen. Das Molekülion $[M]^+$ bei m/z 59,07 ($C_3H_9N^+$) und das $[M-H]^+$ -Signal bei m/z 58,07 ($C_3H_8N^+$). Da das $[M-H]^+$ -Ion, das durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms entsteht, bei aliphatischen Aminen stabilisiert ist, besitzt es eine größere Intensität als das $[M]^+$ -Ion.

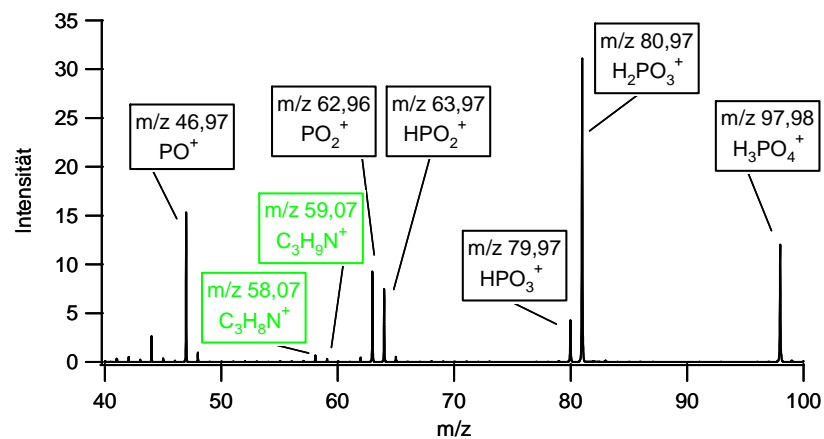


Abbildung 48: Massenspektrum des resultierenden Aerosols nach Zugabe von 126 ppb TMA zur Phosphorsäure; Signale des TMA in grün, Signale der Phosphorsäure in schwarz

Bei den weiteren untersuchten Aminen werden ebenfalls das Molekülion und das $[M-H]^+$ -Ion zur Quantifizierung benutzt. Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die verwendeten Ionen, die zur Bestimmung der verschiedenen Amine DMA, TMA, DEA und TEA benutzt wurden.

Tabelle 7: Übersicht über die zur Quantifizierung verwendeten m/z -Verhältnisse der einzelnen aliphatischen Amine

Amin	$[M]^+$	Summenformel	$[M-H]^+$	Summenformel
DMA	m/z 45,06	$C_2H_7N^+$	m/z 44,05	$C_2H_6N^+$
TMA	m/z 59,07	$C_3H_9N^+$	m/z 58,07	$C_3H_8N^+$
DEA	m/z 73,09	$C_4H_{11}N^+$	m/z 72,08	$C_4H_{10}N^+$
TEA	m/z 101,12	$C_6H_{15}N^+$	m/z 100,11	$C_6H_{14}N^+$

5.3.3. Partikelgrößenverteilung

In Abbildung 49 ist die Größenverteilung der eingesetzten Phosphorsäurepartikel dargestellt. Hierzu wurde die Partikelgrößenverteilung des Molekülions der Phosphorsäure bei m/z 97,98

ohne Zusatz und nach Zusatz von 212 und 534 ppt TEA gemessen. Die ermittelte Partikelgrößenverteilung erstreckt sich in allen drei Fällen über einen Größenbereich von 40 bis 900 nm, wobei das Maximum bei einem aerodynamischen Durchmesser von ca. 250 nm liegt. Nur ein sehr geringer Anteil der Phosphorsäurepartikel befindet sich in einem Größenbereich unter 50 nm, die vom ToF-AMS nicht vollständig fokussiert werden. Die Partikelgrößenverteilung des $[M-H]^+$ -Signals des TEA bei m/z 100,12 ($C_6H_{14}N^+$) zeigt dagegen ein etwas anderes Verhalten. Neben dem Maximum der Partikelgrößenverteilung bei ca. 150 nm, ist nach Zugabe von TEA in das GTRAP-AMS System ein zweites Maximum bei ca. 20 nm zu beobachten, welches mit zunehmender Aminkonzentration immer größer wird und bei der Messung des Untergrundes nicht vorhanden ist. Hierbei kann es sich jedoch nicht um gasförmiges TEA handeln, da die Signale der gasförmigen Substanzen, wie z.B. N_2 und CO_2 , die zu einem gewissen Teil in das ToF-AMS eingetragen werden, nach passieren der Partikelflugzeitkammer deutlich früher den Detektor erreichen. Allerdings überführt das Einlasssystem des ToF-AMS lediglich Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von über 50 nm quantitativ in das ToF-AMS. Deshalb muss man davon ausgehen, dass ein Teil des TEA nicht in das ToF-AMS gelangt.

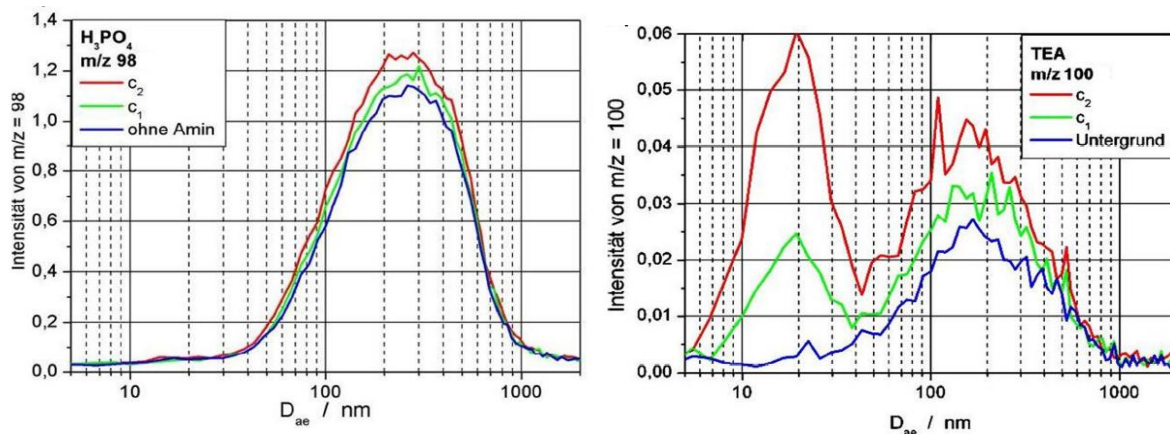


Abbildung 49: Partikelgrößenverteilung des Moleküliens der Phosphorsäure bei m/z 98 ($H_3PO_4^+$) und des $[M-H]^+$ -Signals von TEA bei m/z 100 ($C_6H_{14}N^+$) ohne Zugabe von TEA (blau), nach Zugabe von 212 ppt TEA (c_1 , grün) und nach Zugabe von 534 ppt TEA (c_2 , rot)

Genauso wie bei der Bestimmung des gasförmigen I_2 mittels α -CD/ NH_4Br Partikeln berücksichtigt die externe Kalibrierung des GTRAP-AMS allerdings diese Verluste und beeinflusst dadurch nicht die Richtigkeit der Ergebnisse, sofern sich die Partikelgrößenverteilung nicht ändert. Um systematische Fehler zu vermeiden muss deshalb die Partikelgrößenverteilung des eingesetzten Aerosols regelmäßig kontrolliert werden. In der Zukunft könnte dieses Problem durch Verwendung eines Partikelgenerators, der eine weniger breite Partikelgrößenverteilung – im besten Fall ein monodisperses Aerosol – liefert, behoben werden.

5.3.4. Zeitliches Ansprechverhalten des GTRAP-AMS

Damit das GTRAP-AMS System zur Bestimmung von gasförmigen Aminen nach Aufnahme in Phosphorsäurepartikel zur on-line Quantifizierung eingesetzt werden kann, muss das GTRAP-AMS unverzüglich auf Konzentrationsänderungen der gasförmigen Amine reagieren. Abbildung 50 gibt den zeitlichen Verlauf Signale von m/z 59,07 ($C_3H_9N^+$) und m/z 97,98 ($H_3PO_4^+$) nach Zugabe von gasförmigen TMA mit einer Zeitauflösung von 3 min wieder.

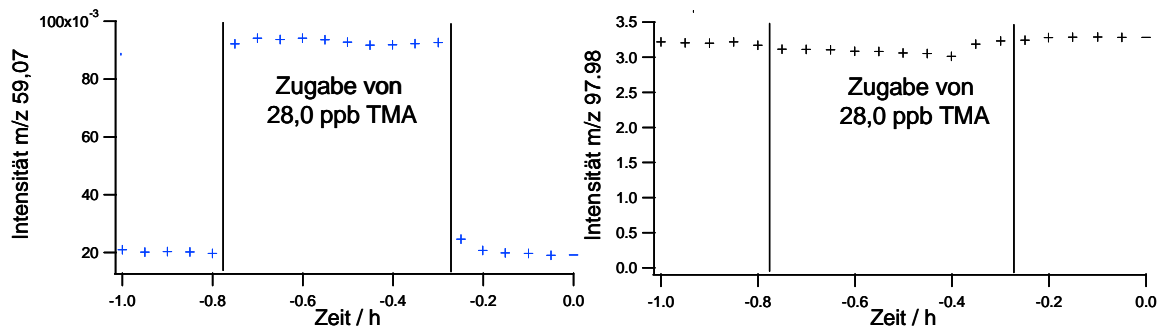


Abbildung 50: Zeitliches Ansprechverhalten des GTRAP-AMS. Links ist das TMA-Signal bei m/z 59,07 und rechts das Phosphorsäuresignal bei m/z 97,98 vor und nach Zugabe von TMA in das GTRAP-AMS System zu sehen

Zur Überprüfung einer konstanten Phosphorsäureaerosolerzeugung wird der zeitliche Verlauf des Signals des Moleküliions der Phosphorsäure bei m/z 97,98 betrachtet. Der RSD beträgt 2,8% für das beobachtete Markerfragment im untersuchten Messzeitraum des Phosphorsäuresignals. Der Nachweis des TMA erfolgt über sein Moleküliion bei m/z 59,07. Zu Beginn der Messung, also zwischen 0 und 0,21 Stunden, wird zur Bestimmung des Untergrunds lediglich reiner Stickstoff zu den produzierten Phosphorsäurepartikeln hinzugegeben. Nach 0,21 Stunden wird dann gasförmiges TMA mit einem Mischungsverhältnis von 28,0 ppb in das GTRAP-AMS System eingeleitet. Als Folge steigt das TMA-Moleküliionensignal bei m/z 59,07 unverzüglich an und erreicht direkt nach Zugabe sein Maximum. Dieses Signal bleibt über den gesamten Zugabezeitraum mit einem RSD von 1,1% konstant. Nach 0,75 Stunden wird das GTRAP-AMS System wieder mit reinem Stickstoff gespült. Auch dieses Mal sinkt das Signal unverzüglich ab und erreicht umgehend das Untergrundniveau des TMA-Moleküliionensignals. Dieses zeitliche Ansprechverhalten ermöglicht die Nutzung des GTRAP-AMS Systems zur Bestimmung der Amine in Echtzeit.

5.3.5. Kalibrierung und Nachweisgrenze einzelner Amine

Zur externen Kalibrierung des GTRAP-AMS Systems zur Bestimmung von gasförmigen Aminen wurden Amin-Testgasquellen auf Basis von Permeationsquellen verwendet (siehe Kapitel 3.1.). Die Wägeprotokolle der eingesetzten Amine, welche zur Bestimmung des Amin-Ausstoßes aus der Permeationsquelle verwendet wird, ist in den Tabellen 21- 24 im

Anhang zu finden. Mittels einer Verdünnungskammer, in die ein zusätzlicher Stickstoffstrom eingeleitet werden kann, können Aminkonzentrationen im ppb- und ppt-Bereich hergestellt werden. Die Amine werden hierbei anhand des Signals ihres Moleküls $[M]^+$ bzw. des Signals $[M-H]^+$ quantifiziert. Abbildung 51 zeigt die Kalibriergeraden für das Molekülsignal bei m/z 45,06 von DMA in einem Bereich von 0,9 bis 8,6 ppb. Der Korrelationskoeffizient der Kalibriergerade von $R^2 = 0,993$ für m/z 45,06 weist auf eine hohe Linearität hin. Hierbei erhält man für das Signal bei m/z 45,06 eine Nachweisgrenze von 105 ppt, wohingegen für das Signal bei 44,06 eine Nachweisgrenze von lediglich 370 ppt bei einer Zeitauflösung von 3 min errechnet wurde. Gründe hierfür ist der erhöhte Untergrund bei m/z 44, der durch ein ausgeprägtes Signal von CO_2 bei m/z 43,99 hervorgerufen wird und die Integration des DMA-Signals bei m/z 44,06 negativ beeinflusst. Deshalb wird für DMA das Signal des Moleküls bei m/z 45,06 zur Quantifizierung von DMA eingesetzt. In Abbildung 51 ist die Kalibriergerade für TMA in einem Bereich von 1,0 bis 13,3 ppb dargestellt. Aus dieser Kalibriergerade mit einem Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0,995$ erhält man eine Nachweisgrenze von 250 ppt bei einer Zeitauflösung von 3 min. Die Quantifizierung erfolgte hierbei über das Molekülion bei m/z 59,07.

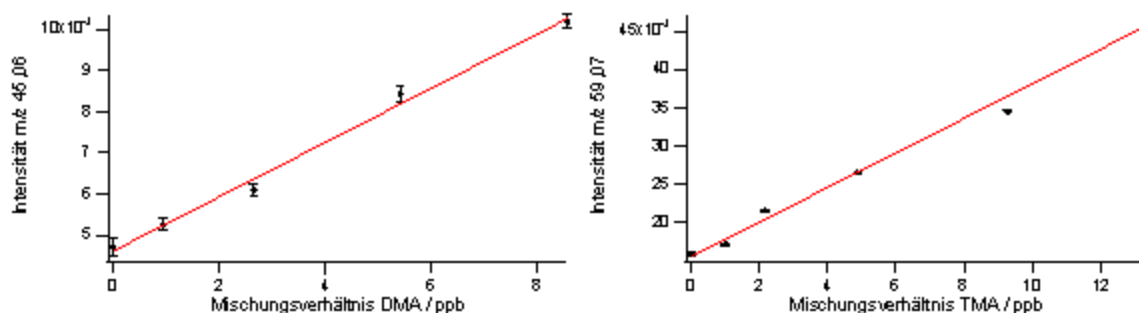


Abbildung 51: Kalibriergeraden für DMA (links) und TMA (rechts)

Weiterhin wurden Kalibriergeraden für DEA und TEA aufgenommen (siehe Abbildung 52). Die Quantifizierung von DEA erfolgt über die beiden Signale bei m/z 73,09 ($[M]^+$) und m/z 72,08 ($[M-H]^+$). Auch hier zeigt die Kalibriergeraden eine hohe Linearität ($R^2 = 0,993$) im untersuchten Konzentrationsbereich von 0,7 und 4,8 ppb. Für beide Signale erhält man eine vergleichbare Nachweisgrenze von 510 ppt für m/z 73,09 bzw. 450 ppt für m/z 72,08 bei einer Zeitauflösung von 3 min. Die beste Nachweisgrenze wird allerdings für TEA erreicht. Die Kalibriergeraden von TEA besitzt einen Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0,990$ im untersuchten Messbereich von 0,7 und 17,8 ppb. Anhand des Signals bei m/z 101,12, dem Molekülion von TEA, wurde eine Nachweisgrenze von 70 ppt bei einer Zeitauflösung von 3 min errechnet. Hiermit konnte gezeigt werden, dass sich das GTRAP gasförmiger Amine im oberen ppt- und ppb-Bereich eignet.

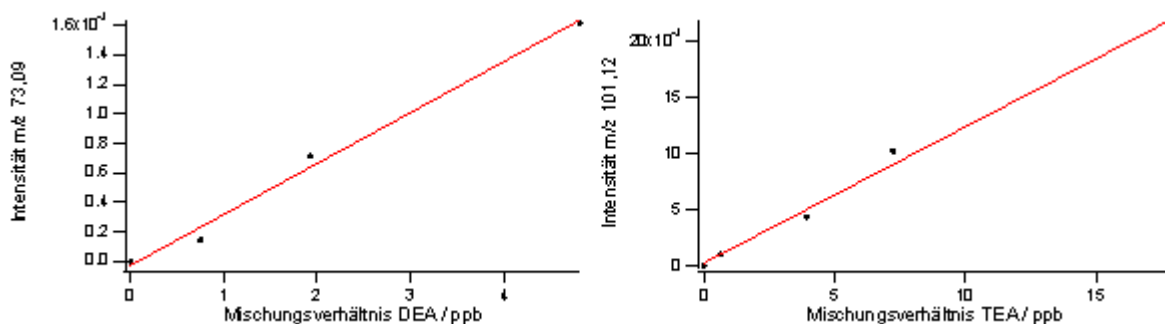


Abbildung 52: Kalibriergeraden für DEA (links) und TEA (rechts)

Da die Nachweisgrenzen des ToF-AMS hauptsächlich wie in Kapitel 5.2.9. bereits beschrieben wurde von der Ionenzählstatistik abhängen, wurde der Einfluss der Mittelungsdauer der ToF-Spektren auf die Nachweisgrenze für die einzelnen Amine genauer untersucht. Hierzu wurden die Blindwerte des Phosphorsäureaerosols bei den zur Quantifizierung der einzelnen Amine herangezogenen m/z Verhältnissen bei fünf verschiedenen Mittelungsdauern der ToF-Spektren zwischen 0,5 und 5 min gemessen und hieraus die entsprechenden Nachweisgrenzen der einzelnen Amine berechnet. In Abbildung 53 ist die Nachweisgrenze der einzelnen Amine gegen den Kehrwert der Wurzel der Mittelungsdauer der ToF-Spektren zu sehen.

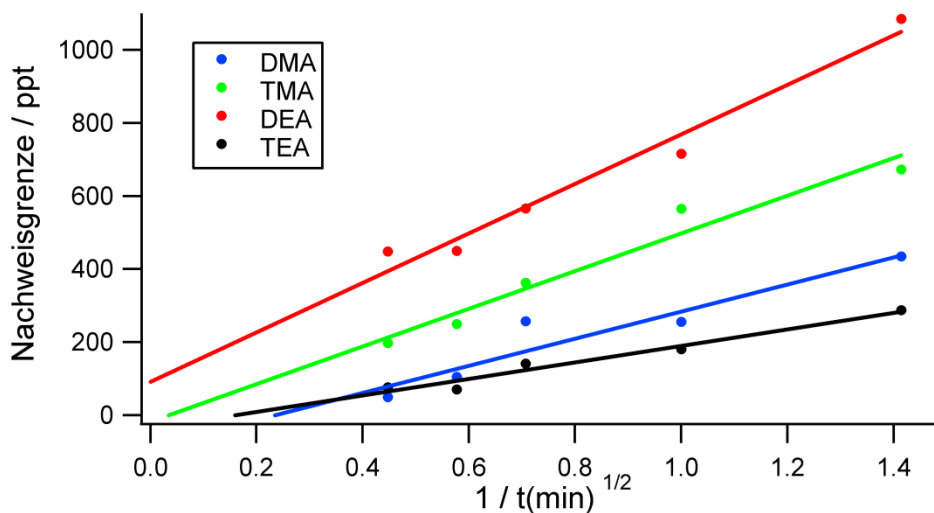


Abbildung 53: Nachweisgrenzen der einzelnen Amine in Abhängigkeit von der Mittelungsdauer der ToF-Spektren.

Mittels linearer Regression erhält man einen linearen Zusammenhang für alle untersuchten Amine mit einem Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0,950$ für DMA, $R^2 = 0,978$ für TMA, $R^2 = 0,986$ für DEA und $R^2 = 0,987$ für TEA. Durch Verlängerung der Mittelungsdauern der ToF-Spektren von 1 min auf 5 min wird die Nachweisgrenze für DMA von 255 auf 49 ppt, des TMA von 565 auf 197 ppt, des DEA von 716 auf 447 ppt und des TEA von 180 auf

70 ppt verbessert. Eine verbesserte Nachweisgrenze geht ebenso wie bei der Bestimmung des gasförmigen I₂ mit einer Verschlechterung der Zeitauflösung einher.

5.3.6. Gleichzeitige Bestimmung mehrerer gasförmiger Amine

In diesem Kapitel wird auf die parallele Bestimmung mehrerer Amine eingegangen. Wirft man einen genauen Blick auf die Massenspektren der einzelnen Amine, erkennt man, dass die vier untersuchten DMA, TMA, DEA und TEA zum Teil identische Signale in den Massenspektren besitzen können und es somit zu einem Beitrag verschiedener Amine zu ein und demselben Signal kommen kann. Aus diesem Grund wurden die relativen Intensitäten der einzelnen Signale in den Massenspektren der einzelnen Amine bestimmt. Diese sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Relative Intensitäten der zur Quantifizierung verwendeten Signale von TEA, DEA, TMA und DMA (jeweils normiert auf das Basissignal des betrachteten Amins)

Fragment	C ₆ H ₁₅ N ⁺	C ₆ H ₁₄ N ⁺	C ₄ H ₁₁ N ⁺	C ₄ H ₁₀ N ⁺	C ₃ H ₉ N ⁺	C ₃ H ₈ N ⁺	C ₂ H ₇ N ⁺	C ₂ H ₆ N ⁺
m/z	101,12	100,11	73,09	72,08	59,07	58,07	45,06	44,05
Amin	Relative Intensität / %							
TEA	17,7	92,0	0,7	8,9	3,2	100	3,0	44,3
DEA	0	0	29,0	51,0	0	0	75,4	100
TMA	0	0	0	0	43,5	100	0	0
DMA	0	0	0	0	0	0	55,6	100

Hieraus geht hervor, dass die TEA-Konzentration direkt über die Signale bei m/z 101,12 und m/z 100,11 quantifiziert werden, da diese m/z-Verhältnisse nicht durch die Amine mit kleinerem Molekulargewicht beeinflusst werden. Die Quantifizierung von DEA mit Hilfe der Signale bei m/z 73,09 und m/z 72,08 kann jedoch nicht so einfach durchgeführt werden, da TEA ebenfalls ein Fragment bei m/z 73,09 und m/z 72,08 besitzt. Da allerdings die TEA-Konzentration über m/z 101,12 und m/z 100,11 bestimmt wurde und die relativen Intensitäten der Fragmente von TEA bekannt sind, kann der Anteil von TEA am Signal bei m/z 73,09 und 72,08 errechnet werden. Nach Abzug des TEA-Anteils, kann nun die Konzentration von DEA bestimmt werden. Auch die Konzentration von TMA anhand seines Molekülions bei m/z 59,07 und seines Signal bei m/z 58,07 ist nicht direkt möglich, da TEA dort ebenfalls Fragmente besitzt. Deshalb muss der Anteil von TEA an den Signalen m/z 59,07 und m/z 58,07 zunächst bestimmt werden, um TMA zu erfassen. DEA liefert dagegen keine Fragmente bei m/z 59,07 und m/z 58,07. Bei der Quantifizierung von DMA anhand seines Molekülions m/z 45,06 und seines Signals bei m/z 44,05 müssen sowohl die Anteile von TEA als auch von DEA an

diesen Signalen berücksichtigt werden. TMA besitzt allerdings keines der beiden Fragmente, die zur Quantifizierung von DMA verwendet werden.

Sind alle vier Amine bei einer Messung anwesend muss sukzessive – beginnend mit dem Amin mit dem höchsten Molekulargewicht - die Konzentration der einzelnen Amine bestimmt werden, da die Amine mit einem höheren Molekulargewicht Fragmente besitzen können, die den Molekülonen und Signalen bei $[M-H]^+$ der Amine mit niedrigerem Molekulargewicht entsprechen. Deshalb müssen die Signale der Amine, die zur Quantifizierung herangezogen werden, zunächst immer von den Beiträgen der schwereren Amine bereinigt werden, bevor diese zur Quantifizierung benutzt werden können.

In Abbildung 54 ist eine Kalibriergerade zu sehen, bei der gleichzeitig TMA und TEA in das GTRAP-AMS System eingebracht wurden. Die Mischungsverhältnisse von TMA lagen im Bereich von 0,9 bis 15,5 ppb und von TEA in einem Bereich von 0,3 bis 4,7 ppb.

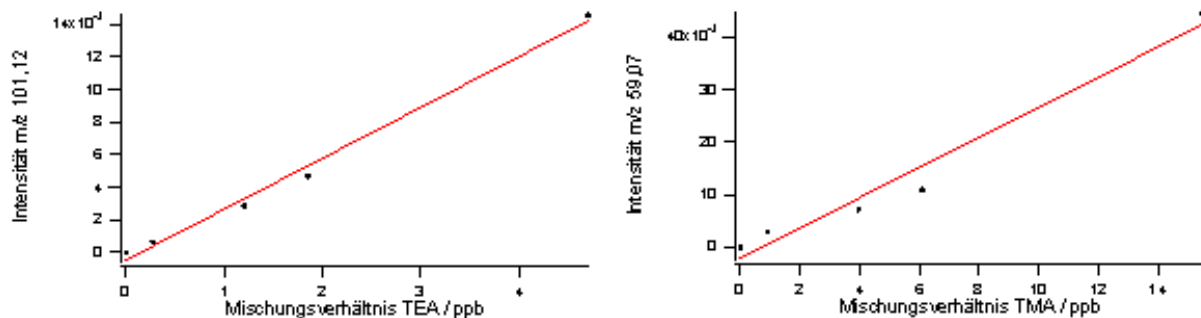


Abbildung 54: Kalibriergerade von TEA (links) und TMA (rechts) bei der parallelen Bestimmung der beiden Amine.

Auch bei der parallelen Bestimmung der beiden Amine zeigen die Kalibriergeraden eine hohe Linearität von $R^2 = 0,985$ für TMA und $R^2 = 0,997$ für TEA. Die daraus ermittelten Nachweisgrenzen von 250 ppt für TMA und 95 ppt für TEA für eine Zeitauflösung von 3 min sind vergleichbar mit den bestimmten Nachweisgrenzen, die aus den Einzelkalibrierungen der jeweiligen Amine ermittelt wurden. Somit können also mehrere Amine parallel quantifiziert werden ohne dass die Nachweisgrenze negativ beeinflusst wird.

5.4. Anwendung des GTRAP-AMS zur Charakterisierung von Permanentdenudern

Die herkömmlichen α -Cyclodextrin Denuder zur Probenahme von gasförmigen I_2 mit anschließender GC-MS Analyse besitzen eine ausgezeichnete Nachweisgrenze im sub-ppt-Bereich bei einer Probenahmedauer von 180 min und einem Probevolumen von 180 L (Huang und Hoffmann, 2009). Allerdings sind diese 50 cm langen Denuder lediglich einmal anwendbar und die Denuderbeschichtung sowie Aufarbeitung sind zeitaufwendig. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit permanent beschichtete Denuder zur Probenahme von molekularem Iod hergestellt. Allerdings ist es aufgrund der Größe des Röhrenofens lediglich möglich Permanentdenuder mit einer Länge von maximal 35 cm herzustellen. Um den Einfluss der Denuderlänge auf die die Aufnahmeeffizienz zu testen wurden Permanentdenuder mit einer Länge von 25 cm und 35 cm hergestellt.

Die Abhängigkeit der Aufnahmeeffizienz E eines Diffusionsdenuders von seiner Länge L , dem Diffusionskoeffizienten D des Analyten ($D_{Iod} = 0,07737 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) (Smith und Loyalka, 2010) und der Flussrate bei der Probenahme F ($F = 8,33 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) wird durch die Gormley-Kennedy Gleichung (Gormley und Kennedy, 1949) beschrieben, wobei c_0 die Ausgangskonzentration des Analyten und c die Konzentration des Analyten nach Verlassen des Diffusionsdenuders darstellt (Huang und Hoffmann, 2008).

$$E(\%) = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) = \left(1 - 0,819 \exp\left(-\frac{7,314\pi DL}{2F}\right)\right) * 100$$

Damit die Gormley-Kennedy Gleichung zur Beschreibung eines Diffusionsdenuders zur Probenahme von gasförmigen I_2 jedoch herangezogen werden kann, muss dieser einige Anforderungen erfüllen:

- der Diffusionsdenuder muss eine perfekte Senke für I_2 darstellen
- es muss ein laminarer Fluss durch den Diffusionsdenuder gewährleistet sein
- die Kapazität des Beschichtungsmaterial sollte im Vergleich zur Analytmenge unendlich sein

Aus der Gormley-Kennedy-Gleichung ergibt sich die in Abbildung 55 dargestellte Abhängigkeit der Aufnahmeeffizienz für die Probenahme von I_2 von der Länge des Diffusionsdenuders. Daraus geht hervor, dass bereits bei einer Länge von 25 cm die Aufnahmeeffizienz von I_2 94,3% und bei einer Länge von 35 cm auf 98,0% gesteigert werden kann. Eine Diffusionsdenuderlänge von 50 cm würde theoretisch zu einer quantitativen Anreicherung des gasförmigen I_2 mit einer Aufnahmeeffizienz von 99,6% ausreichen. Bei

einem perfekten I_2 -Denuder sollte somit bereits eine Länge von 25 cm bzw. 35 cm ausreichen um I_2 nahezu quantitativ anzureichern.

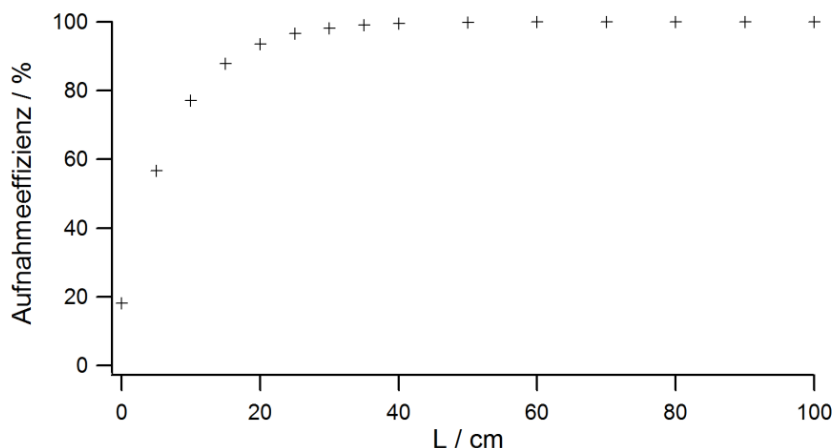


Abbildung 55: Aufnahmeeffizienz eines perfekten I_2 -Denuders in Abhängigkeit von seiner Länge

Zur besseren Vergleichbarkeit der neuen Permanentdenuder mit den herkömmlichen α -Cyclodextrin Denudern wurden auch α -Cyclodextrin Denuder mit einer Länge von 25 und 35 cm erzeugt. Normalerweise besitzen die α -Cyclodextrin Denuder eine Länge von 50 cm.

Zur Charakterisierung der hergestellten Permanentdenudern wurde die neu entwickelte GTRAP-AMS Methode zur Quantifizierung von molekularem Iod in Echtzeit verwendet. Hieraus sollen wertvolle Erkenntnisse über die Effizienz der I_2 -Aufnahmefähigkeit der Permanentdenuder im Vergleich zu den herkömmlichen einmal verwendbaren α -Cyclodextrin-Denuder, die Wiederverwendbarkeit der Permanentdenuder und die Effizienz der nachfolgenden Derivatisierung des molekularen Iods mit DMA liefern.

Hierzu wurde zunächst der I_2 -Ausstoß einer Testgasquelle mit dem GTRAP-AMS bestimmt. Die Flussrate durch die I_2 -Testgasquelle betrug bei allen Messungen 500 mL min^{-1} . Im Anschluss daran wurde ein herkömmlicher beschichteter α -Cyclodextrin Denuder bzw. Permanentdenuder zwischen die Testgasquelle und das GTRAP-AMS System eingebracht, um die Menge an I_2 zu bestimmen, die von den verschiedenen Denudertypen aufgenommen wurde. Die I_2 -Probenahmedauer betrug hierbei 5 oder 10 min, wobei das GTRAP-AMS mit einer Zeitauflösung von 1 min betrieben wurde. Auf den Zusatz von Br^- oder I^- zur Steigerung der Aufnahmeeffizienz wurde bei diesen Messungen verzichtet, da eine dauerhafte Beschichtung der Permanentdenuder mit Br^- oder I^- nicht möglich ist. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden deshalb auch die herkömmlichen α -Cyclodextrin Denuder nicht mit Br^- oder I^- beschichtet. Die Ergebnisse der jeweiligen Einzelmessungen aller eingesetzten Denudertypen mittels GTRAP-AMS und GC-MS sind in Tabelle 25 bzw. 26 im Anhang zusammengefasst.

5.4.1. Vergleich von Permanentdenudern und α -Cyclodextrin Denudern (25 cm)

Die Aufnahmeeffizienz von 25 cm langen Permanentdenudern verschiedenen Alters und eines 25 cm langen herkömmlichen α -Cyclodextrin Denuder wurde mittels GTRAP-AMS bestimmt. In Abbildung 56 ist deshalb der zeitliche Verlauf der I_2 -Konzentration gezeigt nachdem ein Denuder zwischen I_2 -Testgasquelle und das GTRAP-AMS System eingebracht wurde. Insgesamt wurden vier verschiedene 25 cm lange Permanentdenuder unterschiedlichen Alters vermessen: Ein neuer Permanentdenuder (violett) sowie ein 2 (rot), 6 (grün) und 11 Mal (blau) verwendeter Permanentdenuder. Des Weiteren wurde zum Vergleich der zeitliche Verlauf der Aufnahmeeffizienz eines 25 cm langen herkömmlicher α -Cyclodextrin Denuder (schwarz) bestimmt. Von jedem Denudertyp wurden jeweils vier Replikate vermessen von der in Abbildung eine Messung exemplarisch gezeigt wird.

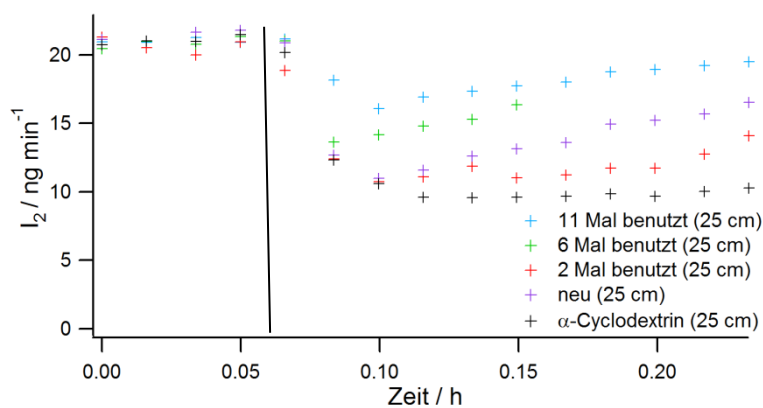


Abbildung 56: Zeitlicher Verlauf der I_2 -Konzentration nach Einbringen eines 25 cm langen Denuders oder Permanentdenuder zwischen Testgasquelle und GTRAP-AMS

Aus Abbildung 56 geht hervor, dass die herkömmlichen einmal verwendbaren α -Cyclodextrin Denuder das I_2 -Signal von $21,27 \text{ ng } I_2 \text{ min}^{-1}$ auf $9,95 \text{ ng } I_2 \text{ min}^{-1}$ vermindern und somit die beste Aufnahmeeffizienz von $53,2 \pm 0,6\%$ aller vermessenen 25 cm langen Denudertypen zeigen. Weiterhin wird die I_2 -Aufnahme über den beobachteten Messzeitraum auf einem konstanten Wert gehalten. Die neuen Permanentdenuder weisen dagegen lediglich eine Aufnahmeeffizienz von $39,0 \pm 3,2\%$ auf. Aus den zeitlichen Verläufen der I_2 -Aufnahme der Permanentdenuder geht hervor, dass die I_2 -Aufnahme direkt nach Einbringen der Permanentdenuder maximal ist und im Anschluss daran mit der Zeit abnimmt. Weiterhin nimmt die Aufnahmeeffizienz der Permanentdenuder prinzipiell mit zunehmender Benutzungsanzahl kontinuierlich ab. Während die neuen und 2 Mal verwendeten Permanentdenuder eine Aufnahmeeffizienz von $39,0 \pm 3,2\%$ bzw. $43,0 \pm 4,1\%$, besitzen die 6 Mal und 10 Mal benutzten Permanentdenuder nur noch eine Aufnahmeeffizienz von $26,9 \pm 2,5\%$ und $19,3 \pm 2,6\%$. Diese Ergebnisse zeigen, dass die 25 cm Permanentdenuder mit

der benutzten Aufarbeitungsmethode, bei der die Derivatisierung direkt im Permanentdenuder durchgeführt wurde, nicht für eine häufige Wiederverwendung geeignet ist, da wahrscheinlich das Beschichtungsmaterial durch die Derivatisierung beschädigt wird. Die Ergebnisse der Aufnahmeeffizienzen der einzelnen Messungen der unterschiedlichen Denudertypen sowie deren Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: I₂ Aufnahmeeffizienzen (E) der 25 cm langen herkömmlichen α -CD Denuder sowie der 25 cm langen Permanentdenuder (PD) in Abhängigkeit von deren Nutzungshäufigkeit

Denudertyp	Nutzungs- Häufigkeit	E1 %	E2 %	E3 %	E4 %	MW %	SD %	RSD %
α -CD	Neu	53,7	53,0	53,7	52,5	53,2	0,6	1,1
PD	Neu	36,6	37,1	43,5	38,5	38,9	3,1	8,1
PD	2	43,9	42,5	43,0	45,9	43,8	1,5	3,5
PD	6	26,9	29,0	28,5	23,4	26,9	2,5	9,4
PD	11	15,7	19,5	22,0	19,9	19,3	2,6	13,7

5.4.2. Vergleich von Permanentdenudern und α -Cyclodextrin Denudern (35 cm)

Die Experimente, die die Aufnahmeeffizienz der 35 cm langen Permanentdenuder im Vergleich zu den 35 cm langen herkömmlichen α -Cyclodextrin untersuchen, wurden analog zur Untersuchung der 25 cm langen Denuder in Kapitel 5.4.1. durchgeführt. Insgesamt wurden Permanentdenuder mit drei unterschiedlichen Altersstufen (neu (violett), 2 (rot) und 4 (grün) Mal verwendet) sowie ein herkömmlicher α -Cyclodextrin Denuder (schwarz) untersucht. In Abbildung 57 ist der zeitliche Verlauf der I₂-Konzentration vor und nach Einbringen der Permanentdenuder bzw. α -Cyclodextrin Denuder zwischen die I₂-Testgasquelle und dem GTRAP-AMS System gezeigt. Wiederum wurden von jedem Denudertyp 4 Replikate vermessen, wobei lediglich ein zeitlicher Verlauf der I₂-Konzentration nach Einbringen der Denuder in Abbildung 57 exemplarisch gezeigt. Auch hier zeigt sich, dass die herkömmlichen einmal verwendbaren α -Cyclodextrin Denuder mit $54,5 \pm 2,6\%$ die höchste Aufnahmeeffizienz für I₂ besitzen und die Aufnahmeeffizienz der Denuder über den beobachteten Zeitraum auf einem konstanten Level bleibt. Die neuen Permanentdenuder dagegen haben eine etwas geringere Aufnahmeeffizienz von $47,9 \pm 3,2\%$. Die zusätzlichen 10 cm Länge bei den 35 cm Permanentdenudern im Vergleich zu den 25 cm Permanentdenudern führen somit zu einem Anstieg der Aufnahmeeffizienz um ca. 5%. Im Unterschied zu den 25 cm langen Permanentdenudern zeigen sowohl der 2 Mal als auch der 4 Mal verwendete 35 cm lange Permanentdenuder allerdings ähnliche Aufnahmeeffizienzen

von $46,2 \pm 1,6\%$ bzw. $45,8 \pm 5,0\%$. Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass die 35 cm langen Permanentdenuder immerhin 4 Mal wieder verwendet werden können. Eine längere Benutzungsdauer ist allerdings unwahrscheinlich, da die 25 cm langen Denuder bereits eine verminderte I₂-Aufnahmeeffizienz bei einer sechsfachen Verwendung aufgrund der Beschädigung des Beschichtungsmaterials zeigten.

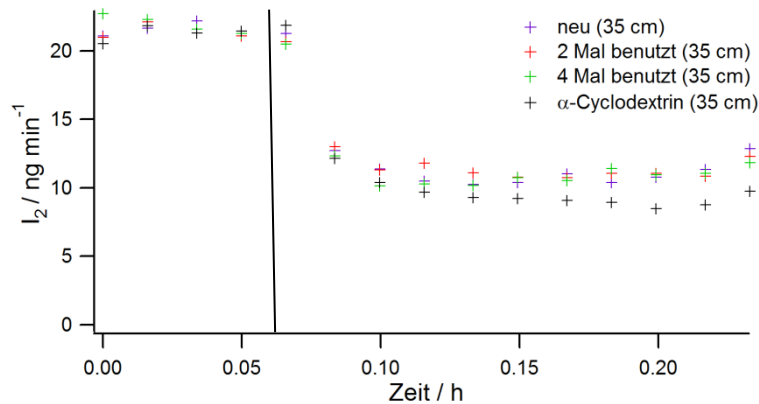


Abbildung 57: Zeitlicher Verlauf der I₂-Konzentration nach Einbringen eines 35 cm langen Denuders oder Permanentdenuders zwischen Testgasquelle und GTRAP-AMS

Ein weiterer Unterschied zu den gemessenen I₂-Signalverläufen der 25 cm Permanentdenuder ist, dass die I₂-Aufnahmeeffizienz aller 35 cm Permanentdenuder wie bei den herkömmlichen α -Cyclodextrin Denudern auf einem konstanten maximalen Level über den gesamten beobachteten Messzeitraum bleibt. Die Ergebnisse aller Aufnahmeeffizienzen der Einzelmessungen der unterschiedlichen Denudertypen sowie deren Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Aufnahmeeffizienzen (E) der 35 cm langen herkömmlichen α -CD Denuder sowie der 35 cm langen Permanentdenuder (PD) in Abhängigkeit von deren Nutzungshäufigkeit

Denudertyp	Nutzungs- Häufigkeit	E1 %	E2 %	E3 %	E4 %	MW %	SD %	RSD %
α -CD	Neu	55,1	51,4	56,8	54,5	54,5	2,3	4,2
PD	Neu	50,0	43,8	46,8	50,9	47,8	3,2	6,7
PD	2	47,9	44,2	45,8	46,9	46,2	1,6	3,5
PD	4	41,2	50,8	49,4	41,7	45,8	5,0	11,0

5.4.3. Charakterisierung von α -Cyclodextrin Denudern mit 50 cm Länge

Abschließend wurde die Aufnahmeeffizienz der typischen 50 cm langen α -Cyclodextrin Denuder bestimmt. Abbildung 58 zeigt den zeitlichen Verlauf der mit dem GTRAP-AMS gemessenen I₂-Signals nach Einbringen der 50 cm langen α -Cyclodextrin Denudern zwischen

Testgasquelle und GTRAP-AMS. Das I₂-Signal sinkt bei dieser exemplarisch gezeigten Messung hierbei von 21,79 ng min⁻¹ auf ein konstantes Level von 9,67 ng min⁻¹ ab.

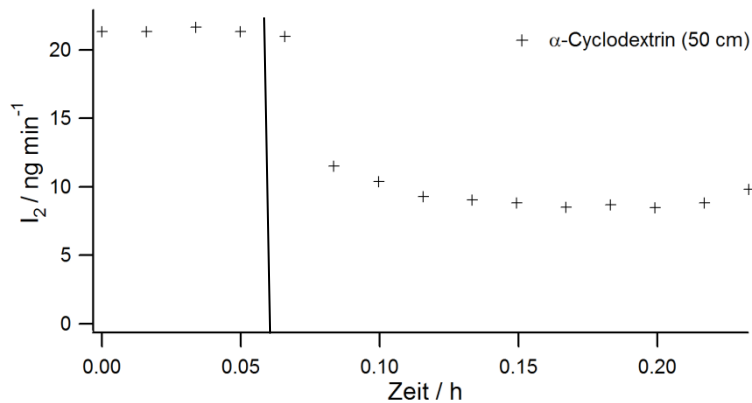


Abbildung 58: Zeitlicher Verlauf der I₂-Konzentration nach Einbringen eines 50 cm langen herkömmlichen α-CD-Denuders zwischen Testgasquelle und GTRAP-AMS

Im Mittel von acht durchgeführten Messungen besitzt dieser Denudertyp eine Aufnahmeeffizienz von $56,0 \pm 2,8\%$. Damit zeigen die 50 cm langen α-Cyclodextrin Denuder die größte Aufnahmeeffizienz aller untersuchten α-Cyclodextrindenuder. Allerdings ist die Aufnahmeeffizienz dieser Denuder nur geringfügig größer als die der 25 cm ($53,2 \pm 0,6\%$) und 35 cm ($54,5\% \pm 2,6\%$) langen α-Cyclodextrin Denuder. Zwar sagen die theoretischen Berechnungen über die Gormley-Kennedy-Gleichung auch nur einen Anstieg der Aufnahmeeffizienz um 5,3% von 94,3% für einen 25 cm langen Denuder auf 99,6% für einen 50 cm langen Denuder voraus, allerdings wird bei der Gormley-Kennedy-Gleichung davon ausgegangen, dass der Denuder eine perfekte Senke für I₂ darstellt. Die α-Cyclodextrindenuder ohne Zusatz von I⁻, Br⁻ stellen jedoch wie aus diesen Untersuchungen hervorgeht keine perfekte Senke für die Probenahme von I₂ dar, was eine Anwendung der Gormley-Kennedy-Gleichung für die Beschreibung dieser Denudertypen unmöglich macht.

5.4.4. Vergleich der GTRAP-AMS mit den Denuder-GC-MS Messungen

Die in den Kapiteln 5.4.1. bis 5.4.3. beprobten Permanentdenuder und α-Cyclodextrin Denuder wurden im Anschluss aufgearbeitet, mittels GC-MS analysiert und die erhaltenen Ergebnisse mit denen der GTRAP-AMS Messungen verglichen. Hieraus sollen Aufschlüsse über die Effizienz der Aufarbeitung der Denuder und der Derivatisierung des I₂ geschlossen werden. Zur besseren Vergleichbarkeit der 5 min und 10 min andauernden Messungen wurde die Gesamtmenge an bestimmten I₂ auf den verschiedenen Denudertypen in Aufnahmezeiten (ng I₂ min⁻¹) umgerechnet. In Abbildung 59 sind die mit GTRAP-AMS und GC-MS bestimmten Aufnahmezeiten von I₂ mittels den herkömmlichen 25 cm, 35 cm und 50 cm langen α-Cyclodextrin Denudern gegenübergestellt. Daraus folgt, dass die Messergebnisse

der beiden Methoden im Rahmen der Messfehler gut miteinander übereinstimmen. Dies bedeutet, dass sowohl die Elution der Denuderbeschichtung als auch die nachfolgende Derivatisierung quantitativ abläuft. Allerdings ist die Standardabweichung der einzelnen Messungen des jeweiligen Denudertyps bei der Denuder-GC-MS Methode mit 2,8 - 26,1% in den meisten Fällen deutlich größer als bei der GTRAP-AMS Methode mit 2,9 - 7,8%.

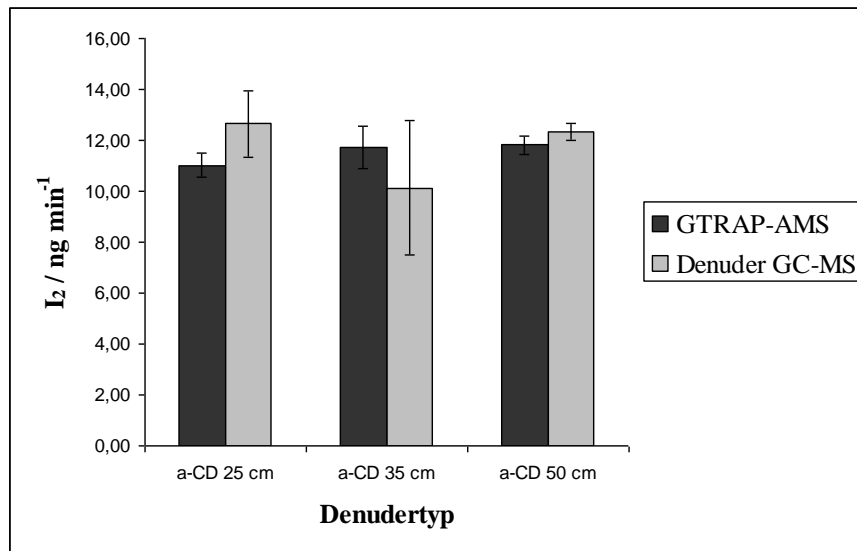


Abbildung 59: Vergleich zwischen den I₂-Aufnahmeraten, die mit dem GTRAP-AMS System und der Denuder GC-MS Methode bestimmt wurden

Bei den Vergleichsmessungen zwischen dem GTRAP-AMS und der gekoppelten Methode aus Permanentdenuderprobenahme und anschließender GC-MS Analyse ergibt sich jedoch ein ganz anderes Bild. Die mit den beiden Methoden ermittelten Aufnahmeraten für I₂ weichen in den meisten Fällen voneinander ab (siehe Abbildung 60). Hierbei liefert die Permanentdenuder-GC-MS Methode meist zum Teil deutlich niedrigere I₂-Aufnahmeraten als das GTRAP-AMS System. Lediglich bei dem 6 und 11 Mal verwendeten 25 cm langen Permanentdenuder stimmen die ermittelten I₂-Aufnahmeraten im Rahmen der Messfehler überein, wohingegen die Messungen des 2 Mal verwendeten 25 cm langen Permanentdenuders und des 2 und 4 Mal verwendeten 35 cm langen Permanentdenuders deutlich voneinander abweichen. Allgemein kann man abermals festhalten, dass die Standardabweichungen der einzelnen Messungen des jeweiligen Permanentdenudertyps bei der GTRAP-AMS Methode mit 5,2 – 14,1% deutlich niedriger als bei der Permanentdenuder-GC-MS Methode mit 15,4 – 39,3% ausfallen. Daraus folgt, dass die I₂-Aufnahmeraten, die mit den herkömmlichen α -Cyclodextrin Denudern bestimmt wurden, sowohl deutlich besser mit den GTRAP-AMS Messungen übereinstimmen als auch deutlich reproduzierbarer bestimmt werden können. Als Gründe hierfür kommen die Aufarbeitung und Derivatisierung des I₂ innerhalb der Permanentdenuder in Frage. Da eine Elution des Beschichtungsmaterials

wie bei den herkömmlichen α -Cyclodextrin Denudern nämlich nicht möglich ist, muss bei den Permanentdenudern die Aufarbeitung und Derivatisierung des I_2 direkt im Denuder erfolgen. Allerdings ist dies wie aus unseren Untersuchungen hervorgeht nicht quantitativ möglich. Deshalb muss in Zukunft auf eine andere Aufarbeitungsmethode für die Permanentdenuder zurückgegriffen werden, um diese für die Quantifizierung von gasförmigen I_2 einsetzen zu können.

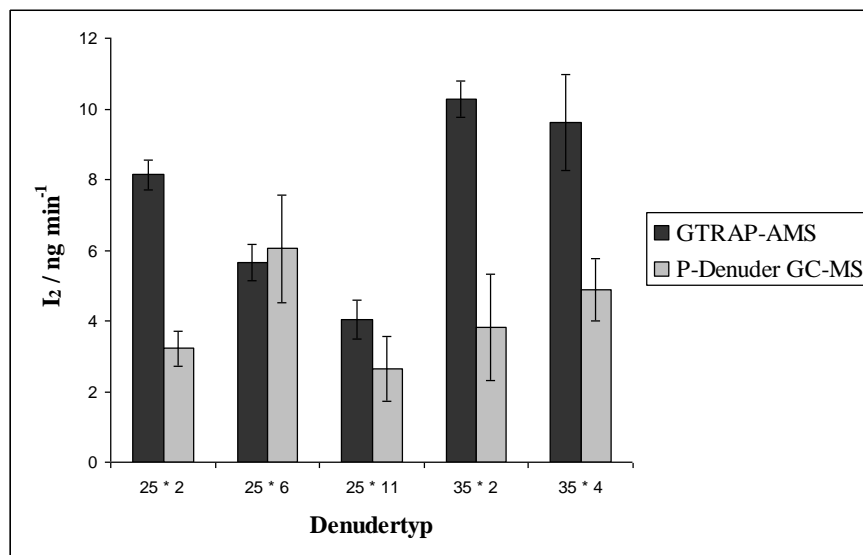


Abbildung 60: Vergleich zwischen den I_2 -Aufnahmeraten, die mit dem GTRAP-AMS System und der Permanentdenuder GC-MS Methode bestimmt wurden

5.5. Anwendung des GTRAP-AMS zur Bestimmung der I₂-Emissionsraten von Makroalgen

5.5.1. Allgemeine Hinweise zu den Inkubationsexperimenten

Das neu entwickelte GTRAP-AMS System wurde zum ersten Mal in Inkubationsexperimenten mit Makroalgen eingesetzt, um ein mögliches Anwendungsbeispiel zu demonstrieren. Hierbei wurde der zeitliche Verlauf der I₂-Emissionsraten der Makroalgen bei atmosphärisch relevanten Ozonkonzentrationen (0 - 150 ppb O₃) gemessen. Zum Methodenvergleich wurde neben dem GTRAP-AMS auch die gekoppelte Methode aus Denuderprobenahme und GC-MS eingesetzt, um die I₂-Gesamtemissionsrate innerhalb der ersten Stunde der O₃-Exposition zu bestimmen. Die gemessenen I₂-Mischungsverhältnisse wurden in I₂ Emissionsraten (pmol min⁻¹ gFw⁻¹) umgerechnet. Hierbei wurde somit das Frischgewicht der Makroalgen sowie die Flussrate der ozonhaltigen synthetischen Luft durch die Inkubationskammer berücksichtigt, um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den Messungen zu gewährleisten.

Um eine möglichst schnelle Durchmischung innerhalb der Inkubationskammer zu gewährleisten wurde eine Flussrate 4,5 L min⁻¹ durch die 4 L Inkubationskammer geleitet, wodurch eine mittlere Aufenthaltsdauer von 53 s berechnet werden kann. Aufgrund der photochemischen Instabilität des gasförmigen I₂ wurde der komplette Versuchsaufbau mit Aluminiumfolie abgedeckt und das zeitlich aufgelöste I₂-Emissionsprofil von *L. Saccharina* im Dunkeln aufgenommen. Weiterhin muss sichergestellt werden, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen die Dunkel- oder thermische Reaktion von I₂ mit O₃ in der Gasphase keine Rolle spielt (Vikis und MacFarlane, 1985), da dies die erhaltenen Ergebnisse der I₂-Emissionsraten beeinflussen würde. Der theoretische Abbau des I₂-Mischungsverhältnisses kann unter Einbeziehung der Geschwindigkeitskonstante der I₂/O₃-Reaktion, der mittleren Aufenthaltsdauer in der Inkubationskammer und der Ozonkonzentration mit folgender Formel berechnet werden:

$$\frac{c}{c_0} = \exp(-k[O_3]t)$$

$c = I_2$ – Konzentration in der Kammer bei einer bestimmten O₃ – Konzentration

$c_0 = I_2$ – Konzentration in der Kammer bei [O₃] = 0

$k =$ Geschwindigkeitskonstante der I₂/O₃ – Reaktion ($5,72 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

$t =$ mittlere Aufenthaltsdauer in der Kammer (53s)

Hieraus ergibt sich, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen bei einer Ozonkonzentration von 50 ppb 0,06%, bei 100 ppb O₃ 0,13% und bei 150 ppb O₃ 0,19% des gasförmigen I₂ durch die Dunkelreaktion abgebaut werden. Dies entspricht einem Prozentsatz, der vernachlässigbar ist.

5.5.2. Zeitlich aufgelöste Emissionsraten von *L. Saccharina* (Sylt)

Abbildung 61 zeigt nun die zeitlich aufgelösten I₂-Emissionsraten von *L. Saccharina* bei 50 und 100 ppb O₃. Hierzu wurde sowohl bei der 100 ppb O₃-Messung als auch bei der 50 ppb O₃-Messung jeweils eine ganze und frische *L. Saccharina* Pflanze mit einem Gewicht von 26 g bzw. 67 g vermessen. In beiden Fällen zeigen die I₂-Emissionsraten qualitativ dasselbe zeitliche Verhalten. Direkt nach dem Einbringen der *L. Saccharina* in die Inkubationskammer steigt die gemessene I₂-Emissionsrate unverzüglich an und erreicht nach 6 Minuten ihr Maximum. Allerdings ist die maximale Freisetzungsrate bei 100 ppb O₃ mit 1,05 pmol I₂ min⁻¹ gFw⁻¹ höher als bei 50 ppb O₃ mit 0,84 pmol I₂ min⁻¹ gFw⁻¹. Danach fällt die I₂-Emissionsrate bei beiden Ozonkonzentrationen in den folgenden 30-40 Minuten kontinuierlich ab bis eine stabile Emissionsrate für die restliche Zeit erreicht wird. Diese liegt bei 100 ppb O₃ im Mittel mit 0,50 pmol I₂ min⁻¹ gFw⁻¹ etwas höher als bei 50 ppb O₃ mit 0,42 pmol I₂ min⁻¹ gFw⁻¹. Deshalb ist auch die I₂-Gesamtemissionsrate innerhalb der ersten Stunde der O₃-Exposition mit 36,5 pmol I₂ min⁻¹ gFw⁻¹ bei 100 ppb O₃ leicht höher als bei 33,4 pmol I₂ min⁻¹ gFw⁻¹ bei 50 ppb O₃. Die parallel genommenen Denuderproben, die mit GC-MS bestimmt wurden, lieferten mit 41,6 pmol I₂ min⁻¹ gFw⁻¹ für 100 ppb O₃ und 32,6 pmol I₂ min⁻¹ gFw⁻¹ für 50 ppb O₃ vergleichbare Ergebnisse mit prozentualen Abweichungen von 10,6% bzw. 2,5%.

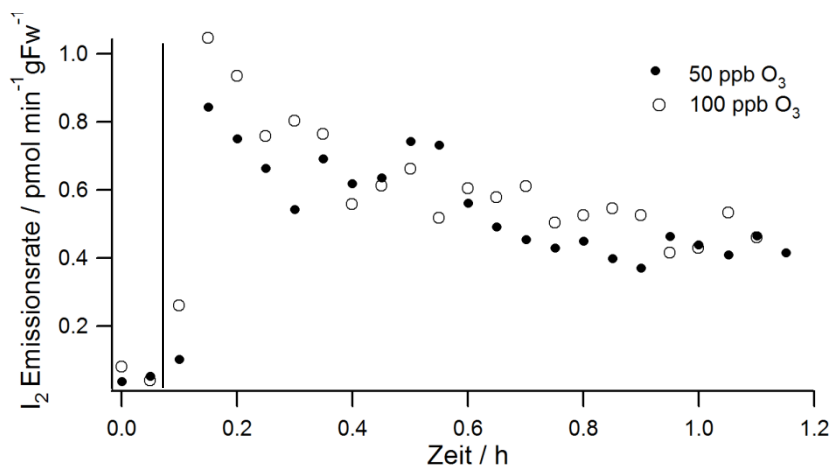


Abbildung 61: Zeitlich aufgelöste I₂-Emissionsprofile von *Laminaria Saccharina* bei 50 und 100 ppb O₃

Im Anschluss daran wurden die in dieser Studie erhaltenen Emissionsraten und Emissionsprofile von gasförmigen I₂ mit einer früheren Studie von Ball et al., 2010 verglichen, die mittels BBCEAS (Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy) durchgeführt wurden. Obwohl die Ball et al. Studie an einem anderen Ort (Roscoff, Frankreich) mit unterschiedlichen Probenahme- (tagsüber während Ebbe) und Lagerungs- (in fließendem Meerwasser, natürliches Licht, innerhalb von 8 Tagen gemessen) und Versuchsbedingungen (ca. 3 ppb O₃) durchgeführt wurde, war die erhaltene I₂-Emissionsrate von 33 pmol I₂ h⁻¹ gFw⁻¹ sehr ähnlich zu den in dieser Studie ermittelten I₂-Emissionsraten. Die Ergebnisse der beiden Studien sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Vergleich der I₂-Emissionsraten von *Laminaria Saccharina* bei unterschiedlichen O₃-Konzentrationen sowie ein Vergleich zu früheren Studien

O ₃ ppb	<i>L. Saccharina</i> gFw	GTRAP-AMS	GC-MS pmol I ₂ h ⁻¹ gFw ⁻¹	BBCEAS	Referenz
50	67	33,4	32,6		Diese Studie
100	26	36,5	41,6		Diese Studie
3	60			33,0	Ball et al. 2010

5.6. Messkampagne Helgoland

Nachdem durch die Messungen in Mainz gezeigt werden konnte, dass das GTRAP-AMS zur Ermittlung zeitlich aufgelöster I_2 -Emissionsraten ausgewählter Makroalgen verwendet werden kann, wurde diese Analysetechnik im Rahmen einer Messkampagne auf der Nordseeinsel Helgoland an der biologischen Anstalt des Alfred-Wegener-Instituts eingesetzt. Helgoland ist die einzige deutsche Hochseeinsel und liegt ca. 70 km entfernt vom deutschen Festland (siehe Abbildung 62).



Abbildung 62: Lage der Nordseeinsel Helgoland sowie das Helgoländer Felswatt

Dieser Standort bietet den großen Vorteil, dass die Makroalgen direkt in der Gezeitenzone Helgolands gesammelt werden können und vor Ort vermessen werden können. Dadurch ist kein aufwändiger Transport der lebenden Makroalgen notwendig, der die Makroalgen unter Stress setzt, und möglicherweise die Analyseergebnisse im Vergleich zu den frischen Makroalgen verfälscht. Weiterhin liefert die Lagerung der Makroalgen in den Hälterungsbecken der biologischen Anstalt, die kontinuierlich mit frischem natürlichem Meerwasser durchspült wurden, deutlich bessere Lebensbedingungen für die Makroalgen als das Meerwasseraquarium an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz.

Im Rahmen dieser Messkampagne wurde neben den zeitlich aufgelösten I_2 -Emissionsraten ausgewählter Makroalgen, die Emissionsraten an iodorganischen Verbindungen unter dem Einfluss von atmosphärischen relevanten Ozonkonzentrationen bestimmt sowie der Gesamtiodgehalt der Makroalgen ermittelt. Eine Übersicht über alle durchgeführten Experimente ist in Tabelle 27 im Anhang zu finden.

Die Kenntnis der Emissionsraten iodhaltiger Verbindungen aus den wichtigsten Makroalgen ist für die Modellierung der Iodchemie in der marinen Grenzschicht von besonderer Bedeutung, da Makroalgen als eine der Hauptquellen für iodhaltige Verbindungen angesehen werden. Hierfür wurden verbreitete Makroalgen aus dem Helgoländer Felswatt vermessen,

die in unterschiedlichen Zonen des Felswatt zu finden sind (siehe Abbildung 63). In Rot sind die vermessenen Rotalgen und in braun die vermessenen Braunalgen eingezeichnet.

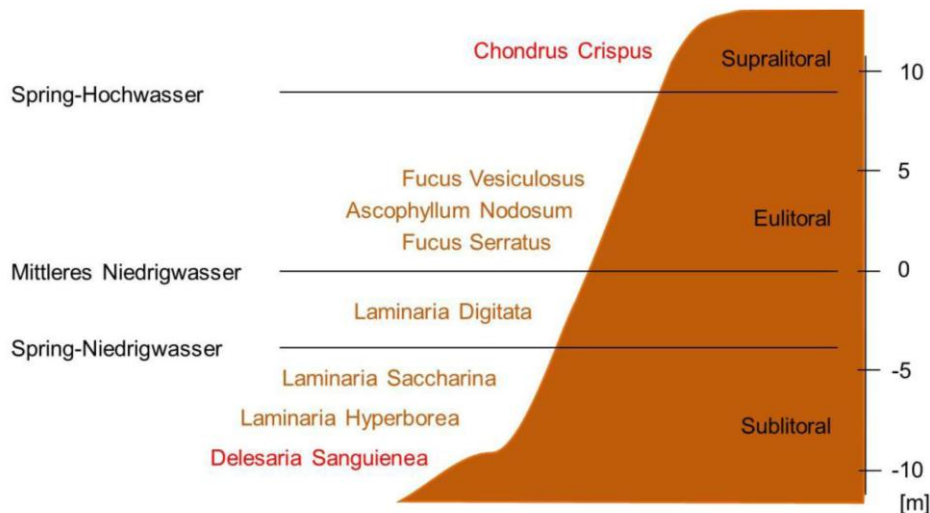


Abbildung 63: Übersicht über die untersuchten Makroalgen sowie deren Lage im Helgoländer Felswatt

Mit Hilfe dieser Untersuchungen sollen folgende Fragen beantwortet werden:

- Welche Makroalgen besitzen den größten Gesamtiodgehalt
- Gibt es Unterschiede im zeitlichen Emissionsverhalten von I_2 der ausgewählten Makroalgen?
- Welche Makroalgen sind die wichtigsten Emittier von I_2 bzw. Iodorganik?
- Wie ist das Verhältnis zwischen freigesetzten I_2 und Iodorganik?
- Welcher Anteil an I_2 wird aus dem Gesamtiodreservoir der ausgewählten Makroalgen freigesetzt?
- Gibt es einen Zusammenhang zwischen dem Gesamtiodgehalt der Makroalgen und dem freigesetzten I_2 ?
- Gibt es eine Ozonabhängigkeit der I_2 -Emission aus Makroalgen?

5.6.1. Gesamtiodgehalt ausgewählter Makroalgen

Der Gesamtiodgehalt der acht untersuchten Makroalgen variierte zwischen $110 \mu\text{g g}^{-1}$ und $1946 \mu\text{g g}^{-1}$. Die höchsten Iodgehalte wurden hierbei bei den 3 untersuchten *Laminarien*, die sich in der sublitoralen Zone befinden, gefunden. Dabei hatte *L. Hyperborea* mit $1946 \mu\text{g gDw}^{-1}$ den höchsten Gesamtiodgehalt (Frischgewicht der einzelnen Makroalge zwischen 279 und 280 gFw), gefolgt von *L. Digitata* mit $1886 \mu\text{g gDw}^{-1}$ (Frischgewicht der einzelnen Makroalge zwischen 83 und 453 gFw) und *L. Saccharina* mit $1281 \mu\text{g gDw}^{-1}$ (Frischgewicht der einzelnen Makroalge zwischen 52 und 111 gFw). Im Vergleich zu den *Laminarien* hatten die weiteren Braunalgen, die in der eulitoralischen Zone wachsen, einen geringeren Gesamtiodgehalt. *A. Nodosum* enthielten $553 \mu\text{g gDw}^{-1}$ (Frischgewicht zwischen

1063 und 1232 gFw), *F. Vesiculosus* 494 $\mu\text{g gDw}^{-1}$ (Frischgewicht zwischen 1074 und 1099 gFw) und *F. Serratus* 365 $\mu\text{g gDw}^{-1}$ (Frischgewicht zwischen 743 und 758 gFw). Der geringste Gesamtiodgehalt wurde jedoch für die beiden untersuchten Rotalgen ermittelt. *C. Crispus* enthielten 271 $\mu\text{g gDw}^{-1}$ (Frischgewicht zwischen 637 und 772 gFw) und *D. Sanguinea* 110 $\mu\text{g gDw}^{-1}$ (Frischgewicht zwischen 788 und 971 gFw). Tabelle 12 fasst die ermittelten Gesamtiodgehalte der untersuchten Makroalgenspezies zusammen.

Tabelle 12: Gesamtiodgehalt ausgewählter Makroalgen

Makroalge	Gesamtiodgehalt $\mu\text{g gDw}^{-1}$
<i>L. Digitata</i> (n=10)	1886±544
<i>L. Hyperborea</i> (n=2)	1946±914
<i>L. Saccharina</i> (n=3)	1281±206
<i>A. Nodosum</i> (n=3)	553±186
<i>F. Serratus</i> (n=3)	365±31
<i>F. Vesiculosus</i> (n=3)	494±175
<i>C. Crispus</i> (n=2)	271±77
<i>D. Sanguinea</i> (n=2)	110±17

5.6.2. Zeitlich aufgelöste I₂-Emissionsraten ausgewählter Algen bei 50 ppb O₃

Insgesamt wurden für acht verschiedene Makroalgen aus der Gezeitenzone Helgolands die zeitlich aufgelösten I₂-Emissionsraten bei einer atmosphärisch relevanten Ozonkonzentration von 50 ppb bestimmt. Alle Messungen wurden zwischen dem 14. und 23. Mai 2011 an der Biologischen Anstalt des Alfred-Wegener-Instituts in Helgoland durchgeführt. Die dabei ermittelten I₂-Mischungsverhältnisse innerhalb der Algenkammer wurden in I₂-Emissionsraten ($\text{pmol min}^{-1} \text{gFw}^{-1}$) umgerechnet. Hierbei werden nämlich die Flussrate der ozonhaltigen synthetischen Luft sowie das Gewicht der jeweiligen Makroalgenprobe berücksichtigt. Dies ermöglicht sowohl eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den Messungen unterschiedlicher Makroalgenspezies als auch eine bessere Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Studien.

Laminaria Digitata

Das mit einer Zeitauflösung von 2,5 min aufgenommene I₂-Emissionsprofil der Braunalge *L. Digitata* ist in Abbildung 64 a) gezeigt. Hierbei ist direkt nach Einbringen der *L. Digitata* (Frischgewicht 343 gFw) in den 4 L Glaskolben ein starker Anstieg der I₂-Emissionsrate mit einem Maximum von 20,2 $\text{pmol min}^{-1} \text{gFw}^{-1}$ zu erkennen. Im Anschluss daran fällt die I₂-Emissionsrate exponentiell ab. Nach 17,5 min ist ein zweiter Ausstoß mit einer Emissionsrate

von $13,4 \text{ pmol I}_2 \text{ min}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$ zu beobachten, der von einem dritten Ausstoß mit einer Intensität von $6,1 \text{ pmol I}_2 \text{ min}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$ nach 37,5 min gefolgt wird. Der zweite und dritte I_2 -Ausstoß zeigt wie der erste Ausstoß einen exponentiellen Abfall.

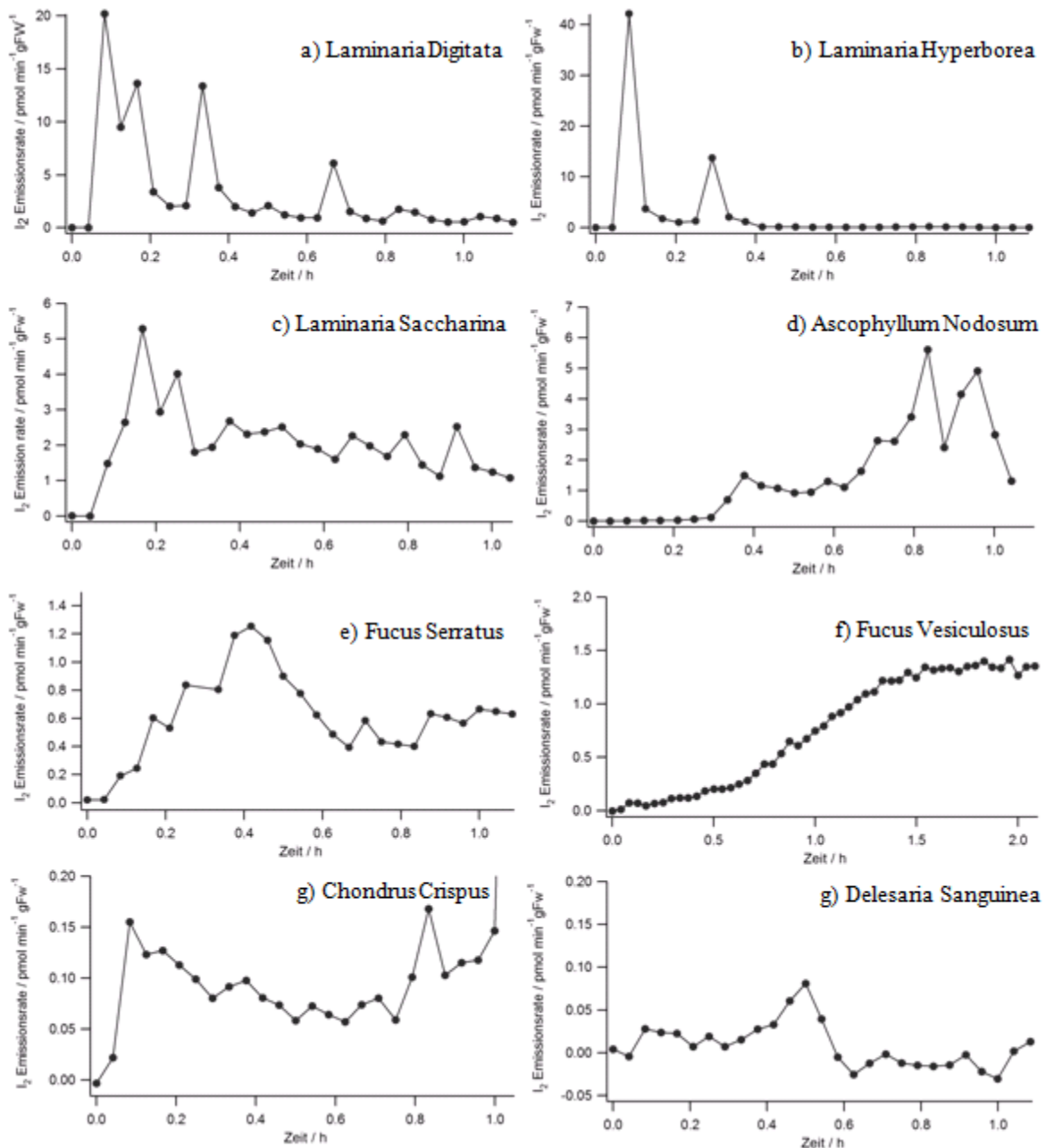


Abbildung 64: Zeitlich aufgelöste I_2 -Emissionsprofile ausgewählter Helgoländer Makroalgen, gemessen bei einer Ozonkonzentration von 50 ppb a) *Laminaria Digitata* b) *Laminaria Hyperborea* c) *Laminaria Saccharina* d) *Ascophyllum Nodosum* e) *Fucus Serratus* f) *Fucus Vesiculosus* g) *Chondrus Crispus* h) *Delesaria Sanguinea*.

Um das beobachtete I_2 -Emissionsprofil mit mehreren intensiven I_2 -Ausstößen zu überprüfen wurden zwei weitere *L. Digitata* Pflanzen untersucht. Die dazugehörigen zeitlich aufgelösten I_2 -Emissionsprofile sind in den Abbildungen 76 und 77 im Anhang dargestellt. Bei der zweiten Messung (Frischgewicht 175 gFw) war wiederum ein starker I_2 -Ausstoß

(5,19 pmol min⁻¹ gFw⁻¹) direkt nach Einbringen der *L. Digitata* Pflanze in die Inkubationskammer zu beobachten, der ebenfalls von einem exponentiellen Abfall gefolgt wurde. Allerdings war bei dieser Messung kein weiterer schlagartiger und intensiver I₂-Ausstoß innerhalb der ersten Stunde erkennbar. Bei der dritten Messung (Frischgewicht 302 gFw) hatte der anfängliche I₂ Ausstoß eine Intensität von 5,92 pmol min⁻¹ gFw⁻¹. Nach dem exponentiellen Abfall war bei dieser Messung jedoch wieder ein zweiter und dritter intensiver I₂-Ausstoß nach 32,5 min und 50,0 min mit einer Intensität von 8,24 pmol min⁻¹ gFw⁻¹ und 4,14 pmol min⁻¹ gFw⁻¹ zu beobachten. In der Folge zeigte der zweite und dritte I₂-Ausstoß abermals einen exponentiellen Abfall der I₂-Emissionsrate. Aufgrund des komplexen I₂-Emissionsverhalten mit einer unterschiedlichen Anzahl an I₂-Ausstößen, die sich auch in ihrer Intensität stark unterscheiden, variieren die ermittelten I₂-Gesamtemissionsraten, die eine Stunde lang ozonhaltiger Luft (50 ppb O₃) ausgesetzt waren, zwischen 62,7 pmol h⁻¹ gFw⁻¹ und 228,9 pmol h⁻¹ gFw⁻¹. Hierbei ist der Einfluss des Alters und des physiologischen Zustands der jeweiligen *L. Digitata* Pflanze eine mögliche Erklärung für die beobachteten Unterschiede in den I₂-Emissionsraten.

Die erhaltenen zeitlichen I₂-Emissionsprofile der *L. Digitata* stimmen sehr gut mit früheren Studien von Dixneuf et al., 2009, die mit Umgebungsluft bei einer Ozonkonzentration von 15 ppb durchgeführt wurden, und Ball et al., 2010, die mit Umgebungsluft und 3 ppb O₃ durchgeführt wurde, überein. Beide Studien berichteten über einen intensiven I₂-Ausstoß direkt nach Einbringen der *L. Digitata* in die Inkubationskammer, der von einem exponentiellen Abfall gefolgt wurde. Während Ball et al., 2010 keine weiteren I₂-Ausstöße in ihren Versuchen feststellen konnte, beobachteten Dixneuf et al., 2009 weitere I₂-Ausstöße mit einer komplexen Zeitstruktur.

Laminaria Hyperborea

L. Hyperborea zeigen ein sehr ähnliches zeitliches I₂-Emissionsprofil wie die *L. Digitata*. Direkt nach Einbringen der *L. Hyperborea* Pflanze (Frischgewicht 279 gFw) in die Inkubationskammer war ein sehr starker I₂-Ausstoß von 42,1 pmol min⁻¹ gFw⁻¹ nach 2,5 min zu erkennen, der von einem exponentiellen Abfall gefolgt wurde. Dies war der stärkste I₂-Ausstoß der in allen Inkubationskammerexperimenten beobachtet werden konnte. Weiterhin konnte ein zweiter ausgeprägter I₂-Ausstoß mit einer Intensität von 13,8 pmol min⁻¹ gFw⁻¹ nach 15 min wahrgenommen werden, der abermals von einem exponentiellen Abfall gefolgt wurde. Im Vergleich zu den *L. Digitata* war der anfängliche I₂-Ausstoß ausgeprägter und der exponentielle Abfall steiler. Die I₂-Gesamtemissionsrate innerhalb der ersten Stunde nach

Exposition mit ozonhaltiger Luft betrug $167,1 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$. Abbildung 64 b) zeigt die ermittelten zeitlich aufgelösten I_2 -Emissionsraten der Braunalge *L. Hyperborea*.

Laminaria Saccharina

Das zeitlich aufgelöste I_2 -Emissionsprofil der Braunalge *L. Saccharina* ist in Abbildung 64 c) dargestellt. Im Vergleich zu *L. Hyperborea* und *L. Digitata*, zeigt *L. Saccharina* (Frischgewicht 111 gFw) ein leicht unterschiedliches Emissionsverhalten. Die I_2 -Emissionsrate steigt zu Beginn von $1,5 \text{ pmol min}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$ nach $2,5 \text{ min}$ auf ein Maximum von $5,3 \text{ pmol min}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$ nach $7,5 \text{ min}$ an. Innerhalb der nächsten 15 min fällt die I_2 -Emissionsrate auf $1\text{-}2 \text{ pmol min}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$ ab und bleibt im Anschluss daran für die restliche Messdauer konstant. Hieraus lässt sich eine I_2 -Gesamtemissionsrate innerhalb der ersten Stunde nach Exposition mit ozonhaltiger Luft von $131,3 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$ berechnen

Ascophyllum Nodosum

Die zeitlich aufgelösten I_2 -Emissionsraten der Braunalge *A. Nodosum* (Frischgewicht 1232 gFw) sind in Abbildung 64 d) gezeigt. Im Vergleich zu den *Laminarien* besitzt *A. Nodosum* ein vollständig anderes I_2 -Freisetzungverhalten. Innerhalb der ersten 15 min nach Einbringen der *A. Nodosum* in die Inkubationskammer wird I_2 lediglich mit einer durchschnittlichen Emissionsrate von $0,04 \text{ pmol min}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$ freigesetzt. Im weiteren Verlauf steigt die I_2 -Emissionsrate kontinuierlich an bis eine durchschnittliche Rate von $2,3 \text{ pmol min}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$ nach $22,5 \text{ min}$ erreicht wird. In früheren Studien (Ball et al., 2010) wurde das zeitliche Emissionsverhalten von I_2 untersucht. Allerdings wurde lediglich eine Messdauer von 17 min verwendet. Die dabei erhaltene durchschnittliche I_2 -Emissionsrate von $0,06 \text{ pmol min}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$ ist in guter Übereinstimmung mit der von uns beobachteten I_2 -Emissionsrate von $0,04 \text{ pmol min}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$ innerhalb der ersten 15 min . Um das erhaltene I_2 -Emissionsprofil von *A. Nodosum* zu bestätigen wurde am nächsten Tag eine zweite Messung (Frischgewicht 1063 gFw) durchgeführt. Das hierbei aufgenommene zeitlich aufgelöste I_2 -Emissionsprofil der zweiten Messung (siehe Abbildung 78 im Anhang) stimmt mit dem aus der ersten Messung überein. Der Mittelwert der I_2 -Emissionsrate innerhalb der ersten 15 min beträgt $0,01 \text{ pmol min}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$ ist jedoch niedriger als in der ersten Messung. Anschließend steigt die I_2 -Emissionsrate wieder kontinuierlich an bis eine konstante I_2 -Emissionsrate von $0,38 \text{ pmol min}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$ erhalten wird. Weiterhin ist die Gesamtemissionsrate von I_2 mit $14,3 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$ in der zweiten Messung deutlich kleiner als die $123,1 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$ in der ersten Messung. Dies deutet wiederum auf eine große Variabilität der I_2 -Emissionsraten hin, die vor allem vom physiologischen Zustand der Algen abhängt.

Fucus Serratus

F. Serratus zeigt einen ähnlichen zeitlichen Verlauf der I₂-Emissionsraten wie *L. Saccharina*. Allerdings ist die gemessene I₂-Gesamtemissionsrate innerhalb der ersten Stunde nach Exposition mit ozonhaltiger Luft mit 38,7 pmol h⁻¹ gFw⁻¹ niedriger als die der *L. Saccharina* mit 131,3 pmol h⁻¹ gFw⁻¹. Das dazugehörige zeitlich aufgelöste I₂-Emissionsprofil der Braunalge *F. Serratus* (Frischgewicht 743 gFw) ist in Abbildung 64 e) dargestellt. Innerhalb der ersten 25 Minuten nach Einbringen der *F. Serratus* in die Algenkammer steigt die I₂-Emissionsrate kontinuierlich von 0,02 pmol min⁻¹ gFw⁻¹ nach 2,5 min auf ein Maximum von 1,26 pmol min⁻¹ gFw⁻¹ nach 25 min an. Danach fällt die I₂-Emissionsrate in den folgenden 10 Minuten kontinuierlich auf einen durchschnittlichen Wert von 0,53 pmol min⁻¹ gFw⁻¹ ab und bleibt für die restliche Messdauer nahezu konstant.

Fucus Vesiculosus

Die zeitlich aufgelösten I₂-Emissionsraten der Braunalge *F. Vesiculosus* über einen Zeitraum von Stunden sind in Abbildung 64 f) dargestellt. Das dabei ermittelte I₂-Emissionsprofil zeigt einen ähnlichen zeitlichen Verlauf wie bei den *A. Nodosum*. In den ersten 20 Minuten nach Einbringen der *F. Vesiculosus* in die Algenkammer steigt die gemessene I₂-Emissionsrate lediglich auf 0,09 pmol min⁻¹ gFw⁻¹ an. In der Folge jedoch erhöht sich die gemessene I₂-Emissionsrate kontinuierlich bis ein Maximum von ungefähr 1,35 pmol min⁻¹ gFw⁻¹ nach 80 Minuten erreicht wird. Im Anschluss daran bleibt die beobachtete I₂-Emissionsrate für die restliche Messdauer konstant bei ca. 1,2-1,4 pmol min⁻¹ gFw⁻¹. Innerhalb der ersten Stunde nach Exposition mit ozonhaltiger Luft wird eine I₂-Gesamtemissionsrate von 18,5 pmol h⁻¹ gFw⁻¹ ermittelt.

Chondrus Crispus

In Abbildung 64 g) ist das zeitlich aufgelöste I₂-Emissionsprofil der Rotalge *C. Crispus* gezeigt. Nach Einbringen der *C. Crispus* in die Inkubationskammer steigt das Signal der I₂ Emissionsrate unverzüglich auf 0,16 pmol min⁻¹ gFw⁻¹ an. Insgesamt ist bei dieser Rotalge eine relativ niedrige und konstante Freisetzung von I₂ zwischen 0,06 und 0,17 pmol min⁻¹ gFw⁻¹ zu beobachten (durchschnittlich ca. 0,095 pmol min⁻¹ gFw⁻¹). Die I₂-Gesamtemissionsrate innerhalb der ersten Stunde nach Exposition mit ozonhaltiger Luft beträgt deshalb 5,7 pmol h⁻¹ gFw⁻¹.

Delesaria Sanguinea

Die Rotalge *D. Sanguinea* zeigt die geringste I₂-Emissionsrate aller untersuchten Makroalgen. Hierbei ist die erhaltene I₂-Emissionsrate unterhalb bzw. nahe der Nachweisgrenze des GRAP-AMS Systems. Die I₂-Gesamtemissionsrate innerhalb der ersten Stunde der Exposition

mit ozonhaltiger Luft dieser Rotalge beträgt lediglich $0,5 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$. Abbildung 64 h) stellt das erhaltene zeitlich aufgelöste I_2 -Emissionsprofil von *D. Sanguinea* dar.

5.6.3. Vergleich der I_2 -Emissionsraten ausgewählter Makroalgen

Aus den zeitlich aufgelösten I_2 -Emissionsprofilen der ausgewählten Makroalgen wurden die I_2 -Gesamtemissionsraten innerhalb der ersten Stunde nach Exposition mit ozonhaltiger Luft ermittelt und miteinander verglichen. In Tabelle 13 sind die erhaltenen Ergebnisse sowie der Anteil des Gesamtiods der jeweiligen Makroalge, der in Form von gasförmigen I_2 freigesetzt wird, zusammengefasst. Die beobachtete I_2 -Gesamtemissionsrate nimmt in folgender Reihenfolge ab: *L. Hyperborea* ($167,1 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$) \sim *L. Digitata* ($159,3 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$) $>$ *L. Saccharina* ($131,3 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$) $>$ *A. Nodosum* ($68,7 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$) $>$ *F. Serratus* ($38,7 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$) $>$ *F. Vesiculosus* ($18,5 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$) $>$ *C. Crispus* ($5,7 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$) $>$ *D. Sanguinea* ($0,5 \text{ pmol h}^{-1} \text{ gFw}^{-1}$). Hieraus ist eindeutig erkennbar, dass die Braunalgen vom Typ der *Laminarien*, die sich im sublitoral befinden, die höchste I_2 -Emissionsrate aller untersuchten Makroalgen aufweisen. Küpper et al., 1998 und Dixneuf et al., 2009 schlagen vor, dass die ausgeprägten I_2 -Ausstöße der *Laminarien* durch Stressinduzierte Bildung von H_2O_2 ausgelöst werden, die zu einer Oxidation von I^- zu I_2 durch H_2O_2 führt. Weiterhin besitzen die *Laminarien* ein spezielles Vanadium Iodperoxidase Enzym, welches spezifisch Iodid oxidiert (Colin et al., 2005). Die meisten anderen Makroalgen benutzen das Vanadium Bromperoxidase Enzym, das sowohl Bromid als auch Iodid oxidieren kann. Deshalb setzen die weiteren Braunalgen *A. Nodosum*, *F. Serratus* und *F. Vesiculosus*, die sich alle in der eulitoral Zone befinden, deutlich weniger I_2 in die Atmosphäre frei. Des Weiteren zeigen diese Makroalgen auch ein anderes zeitliches I_2 -Emissionsverhalten, was auf einen anderen Freisetzungsmechanismus hindeutet. Im Vergleich zu der von Ball et al., 2010 durchgeführten Studie wird dieselbe Reihenfolge der I_2 -Emissionsraten der Braunalgen gefunden, allerdings sind die ermittelten I_2 -Emissionsraten für *A. Nodosum*, *F. Serratus* und *F. Vesiculosus* deutlich höher in unserer Untersuchung. Mögliche Gründe hierfür sind die erhöhte O_3 -Konzentration von 50 ppb in dieser Studie im Vergleich zu der Ball et al., 2010 Studie mit 3 ppb O_3 . Weiterhin ist die Messdauer von einer Stunde in dieser Untersuchung länger als die in der Ball et al. 2010 Untersuchung, was zu einem erhöhten Stresslevel aufgrund zunehmender Trockenheit der Makroalgen führen könnte. Da die genannten Braunalgen *A. Nodosum*, *F. Serratus* und *F. Vesiculosus*, die vorzugsweise in der eulitoral Zone wachsen, kontinuierlicher I_2 emittieren und zusätzlich deutlich häufiger der Atmosphäre ausgesetzt sind als die *Laminarien* in der sublitoral Zone, könnten diese einen weitaus größeren Einfluss auf den I_2 -Haushalt besitzen als bislang

erwartet. Vor allem während eines Niedrigwassers bei dem die sublitoralen Makroalgen (z.B. *Laminarien*) nicht der Atmosphäre ausgesetzt sind, könnten die Braunalgen *A. Nodosum*, *F. Serratus* und *F. Vesiculosus* einen bedeutenden Beitrag zur I₂-Emission in die Atmosphäre leisten. Des Weiteren könnten die erhaltenen I₂-Emissionsraten für *A. Nodosum*, *F. Serratus* und *F. Vesiculosus* möglicherweise die Partikelneubildung in Küstengebieten erklären, in denen sich vorzugsweise *A. Nodosum* und *F. Vesiculosus* ansiedeln (z.B. in Mweenish Bay, Irland (Huang et al., 2010b)). Im Vergleich zu den bereits diskutierten Braunalgen setzen die untersuchten Rotalgen *C. Crispus* und *D. Sanguinea* am wenigsten I₂ frei.

5.6.4. Zusammenhang zwischen der I₂-Emissionsrate und dem Gesamtiodgehalt der Makroalgen

In Abbildung 65 ist der Zusammenhang zwischen der ermittelten I₂-Gesamtemissionsrate innerhalb der ersten Stunde nach Exposition mit 50 ppb ozonhaltiger Luft und dem Gesamtiodgehalt der Makroalgen grafisch dargestellt. Hierzu wurden zur besseren Vergleichbarkeit die Emissionsraten von pmol h⁻¹ gFw⁻¹ in pmol h⁻¹ gDw⁻¹ umgerechnet. Obwohl sich das zeitliche I₂-Emissionsverhalten der einzelnen Makroalgen teilweise stark unterscheidet, kann ein linearer Zusammenhang zwischen der I₂-Gesamtemissionsrate und dem Gesamtiodgehalt gefunden werden, wobei der Korrelationskoeffizient $R^2 = 0,97$ beträgt.

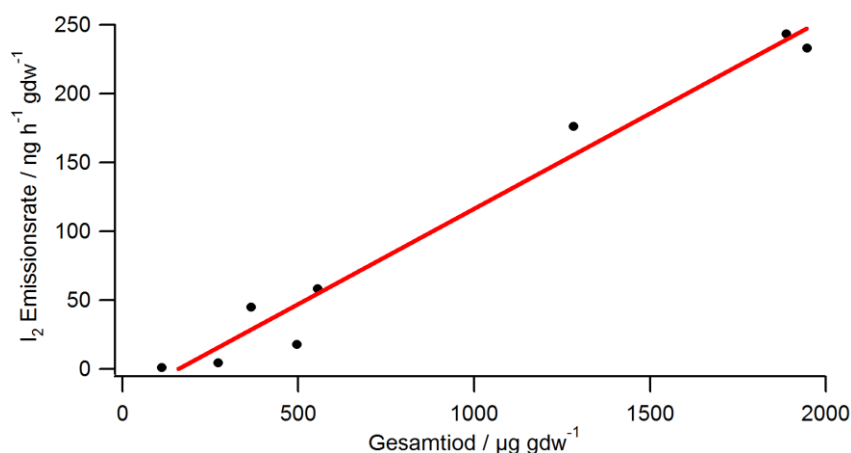


Abbildung 65: Abhängigkeit der I₂-Emissionsrate vom Gesamtiodgehalt der Makroalgen

Somit emittieren die Makroalgen das meiste I₂, die am meisten Iod speichern. Wahrscheinlich ist das Vanadium Iodoperoxidase Enzym dafür verantwortlich, dass die *Laminarien* besonders gut Iod in seine Zellwände aufnehmen kann und bei oxidativem Stress durch Oxidation von I⁻ mit H₂O₂ wieder I₂ freisetzen kann. Allerdings kann ebenfalls gezeigt werden, dass die Makroalgen lediglich einen kleinen Teil ihrer Iodreserven innerhalb der Stunde der

Exposition mit ozonhaltiger Luft in die Atmosphäre freisetzen (0,0009% - 0,0138%). Den größten Prozentsatz aller Makroalgen setzen die *Laminarien*, die sich im sublitoral befinden, frei (0,0119% - 0,0138%), gefolgt von den eulitoralen Braunalgen *A. Nodosum*, *F. Serratus* und *F. Vesiculosus* (0,0036% - 0,0123%) und den Rotalgen *C. Crispus* und *D. Sanguinea*, die nur zwischen 0,0009% und 0,0017% ihres Gesamtiodgehalts in Form von I₂ freisetzen (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: I₂ Emissionsraten ausgewählter Makroalgen sowie der prozentuale Anteil an I₂ der aus dem Iodreservoir der Makroalge innerhalb der ersten Stunde nach Exposition mit 50 ppb O₃ freigesetzt wird

Makroalge	I ₂ pmol h ⁻¹ gFw ⁻¹	I ₂ ng h ⁻¹ gDw ⁻¹	% von Gesamtiod
<i>L. Digitata</i> (n=3)	159,3	243,5	0,0129
<i>L. Hyperborea</i> (n=1)	167,1	233,0	0,0119
<i>L. Saccharina</i> (n=1)	131,3	176,3	0,0138
<i>A. Nodosum</i> (n=2)	68,7	58,5	0,0106
<i>F. Serratus</i> (n=1)	38,9	44,9	0,0123
<i>F. Vesiculosus</i> (n=1)	18,5	17,9	0,0036
<i>C. Crispus</i> (n=1)	5,7	4,5	0,0017
<i>D. Sanguinea</i> (n=1)	0,5	1,0	0,0009

5.6.5. Vergleich zwischen den I₂-Emissionsraten und den Emissionsraten iodorganischer Verbindungen

Neben den Emissionsraten von molekularem Iod sind auch die Emissionsraten von 10 verschiedenen iodorganischen Verbindungen mittels TD-GC-MS gemessen worden. Tabelle 14 fasst sowohl die Emissionsraten der einzelnen iodorganischen Verbindungen als auch die Gesamtemissionsrate an iodorganischen für die untersuchten Makroalgen zusammen. Hierbei muss darauf hingewiesen werden, dass lediglich 5 der untersuchten iodorganischen Verbindungen (CH₃I, C₂H₅I, CH₂ICl, CH₂IBr und CH₂I₂) oberhalb der Nachweisgrenze detektiert werden konnten. Die Gesamtemissionsrate der iodorganischen Verbindungen nimmt in folgender Reihenfolge ab: *L. Digitata* (14,14 pmol h⁻¹ gFw⁻¹) ~ *L. Hyperborea* (13,91 pmol h⁻¹ gFw⁻¹) > *L. Saccharina* (5,40 pmol h⁻¹ gFw⁻¹) > *A. Nodosum* (1,23 pmol h⁻¹ gFw⁻¹) > *F. Vesiculosus* (0,42 pmol h⁻¹ gFw⁻¹) > *C. Crispus* (0,23 pmol h⁻¹ gFw⁻¹) ~ *D. Sanguinea* (0,21 pmol h⁻¹ gFw⁻¹) ~ *F. Serratus* (0,15 pmol h⁻¹ gFw⁻¹). Damit ist die erhaltene Reihenfolge der Emissionsraten der iodorganischen nahezu identisch mit Reihenfolge der Emissionsraten von I₂, mit Ausnahme von *F. Serratus*. Die *Laminarien* sind die stärksten Emittler für iodorganische Verbindungen,

gefolgt von den Braunalgen *A. Nodosum*, *F. Vesiculosus* und *F. Serratus*. Die geringste Emissionsrate der iodorganischen Verbindungen besitzen die Rotalgen *C. Crispus* und *D. Sanguinea*.

Tabelle 14: Emissionsraten iodorganischer Verbindungen ausgewählter Makroalgen sowie der prozentuale Anteil an iodorganischen Verbindungen, die aus dem Iodreservoir der Makroalge innerhalb der ersten Stunde nach Exposition mit 50 ppb O₃ freigesetzt wird (Daten wurden von U. Thorenz, Universität Mainz, zur Verfügung gestellt)

Makroalge	CH ₃ I	C ₂ H ₅ I	CH ₂ ICl	CH ₂ I ₂	CH ₂ I ₂	∑I-Organik	∑I-Organik
							ng h ⁻¹ gDw ⁻¹
							pmol h ⁻¹ gFw ⁻¹
							ng h ⁻¹ gDw ⁻¹
<i>L. Digitata</i> (n=3)	1,142	0,250	2,258	2,557	7,938	14,142	11,21
<i>L. Hyperborea</i> (n=1)	5,079	1,324	0,981	1,509	5,021	13,914	9,61
<i>L. Saccharina</i> (n=1)	1,867	0,330	0,651	1,274	1,280	5,402	3,39
<i>A. Nodosum</i> (n=2)	0,276	0,014	0,217	0,335	0,388	1,229	0,82
<i>F. Vesiculosus</i> (n=1)	0,179	0,004	0,027	0,045	0,163	0,419	0,29
<i>F. Serratus</i> (n=1)	0,024	0,007	0,012	0,028	0,079	0,151	0,12
<i>C. Crispus</i> (n=1)	0,178	0,038	0,010	0,004	0,001	0,231	0,12
<i>D. Sanguinea</i> (n=1)	0,176	0,002	0,009	0,007	0,018	0,205	0,11

Im Rahmen dieser Studie konnte somit gezeigt werden, dass die stärksten I₂-Emitter ebenfalls die stärksten Emitter der iodorganischen Verbindungen sind. Allerdings sind die ermittelten I₂-Emissionsraten der untersuchten Makroalgen eine bis zwei Größenordnungen größer als die der iodorganischen Verbindungen. Der relative Anteil der I₂-Emission an der Gesamtemission iodhaltiger Verbindungen beträgt in Abhängigkeit von der Makroalge zwischen 90,0% und 99,7% (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15: Prozentualer Anteil von I₂ an der Gesamtemission der iodhaltigen Verbindungen

Makroalge	I ₂	∑I-organic	% I ₂ an
	ng h ⁻¹ gDw ⁻¹	ng h ⁻¹ gDw ⁻¹	Gesamtemission
<i>L. Digitata</i> (n=3)	243,5	11,21	95,6
<i>L. Hyperborea</i> (n=1)	233,0	9,61	96,0
<i>L. Saccharina</i> (n=1)	176,3	3,39	98,1
<i>A. Nodosum</i> (n=2)	58,5	0,82	98,6
<i>F. Serratus</i> (n=1)	44,9	0,29	98,4
<i>F. Vesiculosus</i> (n=1)	17,9	0,12	99,7
<i>C. Crispus</i> (n=1)	4,5	0,12	90,0
<i>D. Sanguinea</i> (n=1)	1,0	0,11	97,5

Dies zeigt, dass I_2 die am meisten emittierte flüchtige iodhaltige Verbindung ist, die von den Makroalgen während Ebbe in die Gasphase freigesetzt wird. Des Weiteren ist die photolytische Lebensdauer von molekularem Iod, die tagsüber ca. 10 s beträgt, deutlich kürzer als die der iodorganischen Verbindungen, die in einem Bereich zwischen einigen Minuten (CH_2I_2) und einigen Tagen (CH_3I) liegen. Diese Ergebnisse bestätigen die Annahme, dass I_2 die dominierende flüchtige iodhaltige Verbindung ist, die während der Ebbe von den Makroalgen emittiert wird und somit den wichtigsten Vorläufer zur Bildung reaktiver Iodatome in der marinen Grenzschicht darstellt (McFiggans et al., 2004; Palmer et al., 2005).

5.6.6. Einfluss der Ozonkonzentration auf die I_2 -Emissionsrate und das zeitlich aufgelöste I_2 -Emissionsprofil

Die zeitlich aufgelösten I_2 -Emissionsprofile von *L. Digitata* wurden bei vier unterschiedlichen Ozonkonzentrationen zwischen 0 und 150 ppb O_3 gemessen. *L. Digitata* wurden ausgewählt, da diese als Hauptquelle für I_2 in Küstengebieten angesehen werden. Hierzu wurden deshalb insgesamt sechs Messungen durchgeführt. Qualitativ zeigen alle durchgeführten Messungen wie in Abbildung 66 zu sehen ist einen ähnlichen zeitlichen Verlauf der I_2 -Emissionsrate.

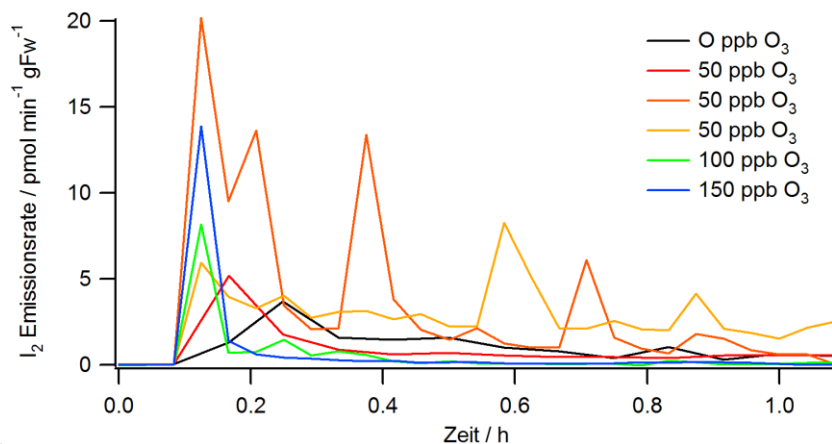


Abbildung 66: Zeitlich aufgelöste I_2 -Emissionsprofile der Braunalge *Laminaria Digitata* bei unterschiedlichen Ozonkonzentrationen (0 - 150 ppb)

Die größte I_2 -Emissionsrate wird in allen Messungen zu Beginn, also direkt nach Einbringen der *L. Digitata* Pflanzen in die Algenkammer, gemessen. Sogar bei der Messung bei 0 ppb O_3 , wenn also kein Ozon in der Algenkammer vorhanden ist, ist der erste ausgeprägte I_2 -Ausstoß zu beobachten. Dies lässt den Schluss zu, dass für den ersten I_2 -Ausstoß direkt zu Beginn der Messung kein Ozon notwendig ist, um diesen zu verursachen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Bildung von I_2 durch die Oxidation von I^- mit H_2O_2 in Gegenwart des in *Laminarien* nachgewiesenen Vanadium Iodoperoxidase Enzyms. Für diesen Reaktionsweg ist

kein Ozon notwendig. In zwei der sechs Messungen mit *L. Digitata* sind weitere ausgeprägte I₂-Ausstöße, wie sie auch von Dixneuf et al., 2009 beobachtet wurden, zu sehen. Die Gründe für diese weiteren I₂-Ausstöße sind jedoch noch ungeklärt.

Aufgrund der geringen Anzahl an Replikaten und der starken Schwankung in der I₂-Gesamtemissionsrate innerhalb der ersten Stunde nach Exposition mit ozonhaltiger Luft, kann jedoch keine Aussage über den Einfluss von Ozon auf die I₂-Gesamtemissionsrate getroffen werden. Hierzu sind deutlich mehr Wiederholungsmessungen bei den jeweiligen unterschiedlichen Ozonkonzentrationen notwendig, um die Variabilität der I₂-Gesamtemissionsrate, die z.B. durch den physiologischen Zustand und das Alter der *L. Digitata* beeinflusst werden, zu berücksichtigen.

Im Vergleich zu früheren Studien von Ball et al., 2010 wurde im Rahmen dieser Arbeit ein deutlich höhere I₂-Emissionsraten für *F. Serratus*, *F. Vesiculosus* und *A. Nodosum* gefunden. Der Hauptunterschied der Studie von Ball et al., 2010 und dieser Arbeit liegt in den verschiedenen Ozonkonzentrationen, die in den Experimenten verwendet wurden. Ball et al., 2010 führten die Messungen bei einer niedrigen Ozonkonzentration von 3 ppb durch, wohingegen in dieser Untersuchung 50 ppb O₃ verwendet wurden. Vor allem bei *A. Nodosum* und *F. Vesiculosus* sind die ermittelten I₂-Emissionsraten zunächst in den ersten 15 bzw. 20 Minuten vergleichbar mit den Messungen von Ball et al., 2010. Erst dann steigt die I₂-Emissionsrate, möglicherweise aufgrund der erhöhten Ozonkonzentration und des damit erhöhten Stresslevels kontinuierlich an, bis wieder eine konstante I₂-Freisetzung auf einem höheren Plateau erreicht wird (siehe Abbildung 65 d) und f)). Das I₂ wird hierbei an der Pflanzenoberfläche durch Oxidation von Iodid mit Ozon gebildet. Folglich können sowohl die enzymatische Oxidation von Iodid als auch die abiotische Oxidation Iodid durch Ozon an der Pflanzenoberfläche bei der Freisetzung von I₂ während Ebbe eine entscheidende Rolle.

5.7. Beitrag von Mikroalgen zur Freisetzung iodhaltiger Verbindungen

Neben den Versuchen mit verschiedenen Makroalgen wurden während der Messkampagne auf Helgoland auch Experimente mit Mikroalgen durchgeführt, um deren Beitrag an der Freisetzung iodhaltiger Verbindungen in die Atmosphäre zu untersuchen. Erste Studien mit Reinkulturen (Manley und de la Cuesta 1997, Hughes et al., 2008) haben bereits gezeigt, dass Mikroalgen als Quelle für iodorganische Verbindungen dienen können. Jedoch können die Konzentrationen der gemessenen iodorganischen Verbindungen nur einen geringen Anteil von 10 - 25% der beobachteten IO-Konzentration über dem tropischen Atlantischen Ozean erklären (Mahajan et al., 2010, Jones et al., 2010). Hieraus folgt, dass es zusätzliche Quellen für reaktive Iodatome, aus denen sich IO bilden kann, geben muss. In neueren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Mikroalgen Iodat zu Iodid reduzieren können (Wong et al., 2002, Bluhm et al., 2010), was zu einer Anreicherung von Iodid in Oberflächenwasser führt (Bluhm, 2011). Im Rahmen dieser Arbeit soll nun untersucht werden, ob eine nachfolgende Oxidation des Iodids durch Ozon an der Meerwasser Oberfläche zu einer Freisetzung von I_2 in die Gasphase führen kann. Hierzu wurden deshalb sowohl Versuche mit angereicherten Reinkulturen (*Coscinodiscus Wailesii* und *Mediopyxis Helysia*) als auch mit Netzproben, die vor der Küste Helgolands im Mai 2011 gesammelt wurden, durchgeführt. Diese Experimente wurden sowohl mit 100 ppb O_3 als auch ohne O_3 ausgeführt, um die Ozonabhängigkeit auf die ermittelte Freisetzung von I_2 zu untersuchen. Weiterhin wurden die ermittelten I_2 -Emissionsraten mit den Emissionsraten der iodorganischen Verbindungen verglichen. Ein detaillierter Messplan der durchgeführten Mikroalgenkammerexperimente ist in Tabelle 28 im Anhang zu sehen.

5.7.1. Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der Mikroalgensuspensionen

Zur besseren Vergleichbarkeit der Messergebnisse wurde in der vorliegenden Arbeit die Emissionsrate der iodhaltigen Verbindungen auf den Kohlenstoffgehalt der Mikroalgenprobe normiert. Deshalb musste zunächst der Kohlenstoffgehalt der untersuchten Mikroalgenreinkulturen und Netzproben bestimmt werden.

5.7.1.1. Reinkulturen

Bei den Reinkulturen *Coscinodiscus Wailesii* und *Mediopyxis Helysia* wurde für die Ermittlung des Kohlenstoffgehaltes der untersuchten Mikroalgenprobe zunächst die Zellenanzahl mit der Utermöhl-Zählmethodik mittels Umkehrmikroskopie bestimmt (siehe Kapitel 3.10.) (Lund et al., 1958). Hierbei wurden des Weiteren je nach Geometrie der

Mikroalgen die notwendigen Parameter zur Bestimmung des Zellvolumens aufgenommen (siehe Abbildung 67). Da *Coscinodiscus Wailesii* eine zylindrische Form besitzen, musste der Zelldurchmesser ($d=2r$) und die Zellhöhe (h) vermessen werden, um das Zellvolumen zu berechnen.

$$V_{\text{Zylinder}} = \pi r^2 h$$

Dagegen besitzen *Mediopyxis Helysia* die Form einer elliptischen Säule, weshalb die Breite (b) und Höhe (h) der elliptischen Grundfläche sowie Zelllänge (L) bestimmt werden musste.

$$V_{\text{Elliptische Säule}} = \pi \left(\frac{b}{2}\right)^2 \left(\frac{h}{2}\right)^2 L$$

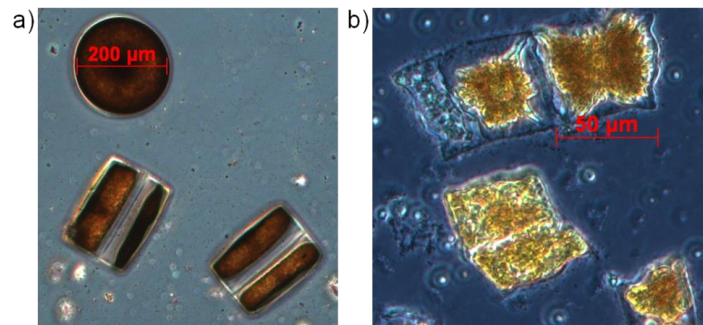


Abbildung 67: Bestimmung des Zellvolumens und der Mikroalgenanzahl in den Reinkulturen a) *Coscinodiscus Wailesii* und b) *Mediopyxis Helysia*

Da die beiden untersuchten Mikroalgenreinkulturen zu den Diatomeen zählen, kann der Kohlenstoffgehalt pro Zelle (pg C Zelle^{-1}) aus dem Zellvolumen (V) wie folgt berechnet werden (Menden-Deuer und Lessard, 2000).

$$\text{pg C Zelle}^{-1} = 0,288 \cdot V^{0,811}$$

Anhand der Mikroalgenanzahl der jeweiligen Reinkultur und dem Kohlenstoffgehalt pro Zelle, kann der Kohlenstoffgehalt der Mikroalgensuspension in $\mu\text{g C L}^{-1}$ errechnet werden. In Tabelle 16 sind die zur Berechnung des Kohlenstoffgehalts der Mikroalgensuspensionen benötigten Parameter zusammengefasst.

Tabelle 16: Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der Mikroalgensuspensionen der Reinkulturen

<i>Coscinodiscus Wailesii</i>		<i>Mediopyxis Helysia</i>	
Zelldurchmesser (d)	219,97	Breite elliptische Grundfläche (b) / μm	37,95
Zellhöhe (h)	167,99	Höhe elliptische Grundfläche (h) / μm	9,49
		Länge (L) / μm	54,94
Volumen Zelle / μm^3	6786839,34	Volumen Zelle / μm^3	15538,71
pg C / Zelle	95131,07	pg C / Zelle	722,13
Zellenanzahl / 10 mL	242	Zellenanzahl / 10 mL	40020
$\mu\text{g C / L}$	2302,17	$\mu\text{g C / L}$	2889,99

5.7.1.2. Netzproben

Bei den untersuchten Netzproben wurde zur Ermittlung des Kohlenstoffgehalts zunächst der Chlorophyllgehalt gemessen, da hier aufgrund der Zelldichte und der Variabilität der enthaltenen Kulturen die genauere Methode der Auszählung nicht angewandt werden konnte. Anhand des Chlorophyllgehalts der untersuchten Meerwasserprobe können Rückschlüsse auf den Kohlenstoffgehalt der darin befindlichen Mikrolagen geschlossen werden. Über die folgende Formel kann der Kohlenstoffgehalt der Mikroalgensuspension (C_p) aus dem Chlorophyllgehalt der Mikrolagensuspension CHL, der mittels Fluorometer bestimmt wurde, berechnet werden (Sathyendranath et al., 2009).

$$\log(C_p) = 1,81 + 0,63 * \log(CHL)$$

Da die untersuchte Netzprobe für die Bestimmung des Chlorophyllgehalts 1:1 mit gefiltertem Meerwasser verdünnt wurde, muss der ermittelte C_p -Wert mit einem Faktor von 2 multipliziert werden, um den Kohlenstoffgehalt der jeweiligen Netzprobe zu ermitteln. Tabelle 17 fasst die Ergebnisse dieser Berechnungen zusammen.

Tabelle 17: Berechnung des Kohlenstoffgehaltes der Netzprobenmikrolagensuspensionen

	Netzprobe 1	Netzprobe 2
Chlorophyll $\mu\text{g} / \text{L}$	32,7	27,4
C_p $\mu\text{g} \text{C} / \text{L}$	581,3	520,2
Netzprobe $\mu\text{g} \text{C} / \text{L}$	1162,6	1040,4

Hierbei besitzen die Netzproben 1 und 2 eine ähnliche prozentuale Zusammensetzung und setzen sich wie folgt zusammen: 40,7% bzw. 37,7% Grünalgen, 0,0% bzw. 1,9% Blaualgen, 59,3% bzw. 58,0% Diatomeen und Dinoflagellaten und 0,0% bzw. 2,4% Cryptophyceae.

5.7.2. I_2 -Emissionsraten der untersuchten Mikroalgensuspensionen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die I_2 -Emissionsraten verschiedener Mikroalgensuspensionen unter dem Einfluss von 0 und 100 ppb Ozon gemessen. Hierzu wurde zunächst je ein Blankexperiment mit gefiltertem Meerwasser und dem Nährmedium bei 0 und 100 ppb O_3 durchgeführt, um deren Beitrag an der I_2 -Freisetzung zu bestimmen. Im Anschluss wurde der ermittelte Untergrund von den gemessenen I_2 -Emissionsraten der Mikroalgensuspensionen subtrahiert. Aus den Messungen bei 0 ppb O_3 geht hervor, sowohl für die Reinkulturen *Coscinodiscus Wailesii* und *Mediopyxis Helysia*, als auch für die Netzproben keine Steigerung der I_2 -Emission im Vergleich zum Blankexperiment beobachtet werden konnte. Daraus kann gefolgert werden, dass bei den untersuchten Mikroalgensuspensionen keine direkte Freisetzung von I_2 durch die Mikrolagen in die

Gasphase erfolgt. Eine Oxidation des Γ durch O_3 ist aufgrund der Abwesenheit von O_3 nicht möglich. Die zweite Messung der Netzprobe bei 0 ppb O_3 ist fehlgeschlagen und deshalb nicht aufgeführt.

Die Ergebnisse der Experimente mit Mikrolagensuspensionen bei einer Ozonkonzentration von 100 ppb zeigen dagegen ein anderes Bild. Bei der Reinkultur *Coscinodiscus Wailesii* ist ein Anstieg der Emissionsrate um $47,8 \text{ ng I}_2 \text{ min}^{-1} \text{ gC}^{-1}$ im Vergleich zum Blankexperiment zu beobachten, wohingegen die Messungen mit *Mediopyxis Helysia* keinen Anstieg der I_2 -Emissionsrate zur Folge haben. Die beiden Reinkulturen zeigen somit ein unterschiedliches Verhalten. Die höchsten I_2 -Emissionsraten von $224,0 \text{ ng I}_2 \text{ min}^{-1} \text{ gC}^{-1}$ bzw. $329,6 \text{ ng I}_2 \text{ min}^{-1} \text{ gC}^{-1}$ werden jedoch für die untersuchten Netzproben, die aus einer Vielzahl verschiedener Mikroalgenarten (ca. 40% Grünalgen und 60% Diatomeen und Dinoflagellaten in beiden Fällen) bestanden, ermittelt. In Abbildung 68 sind die erhaltenen I_2 -Emissionsraten, die auf den Kohlenstoffgehalt der Mikrolagensuspension normiert wurden ($\text{ng I}_2 \text{ min}^{-1} \text{ gC}^{-1}$), zusammengestellt.

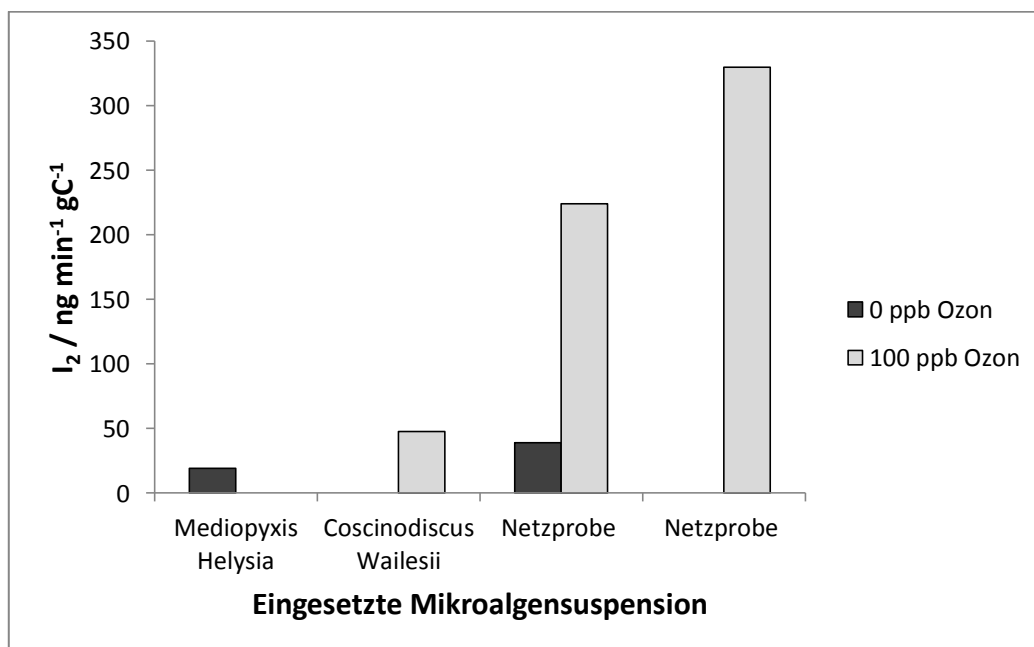


Abbildung 68: Durch Mikrolagen verursachte Zunahme der I_2 -Emissionsrate aus Meerwasser

Eine mögliche Erklärung für die erhöhte Freisetzung an I_2 ist die mögliche Reduktion von IO_3^- zu Γ durch Mikrolagen, in deren Anschluss das gebildete Γ in einer Folgereaktion an der Wasseroberfläche mit O_3 zu I_2 oxidiert werden kann. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass *Coscinodiscus Wailesii* eine Mikroalgenart darstellen, die in der Lage ist, einen Anstieg der I_2 -Freisetzungsrates aus Meerwasser in Gegenwart von 100 ppb O_3 herbeizuführen. Zukünftige Arbeiten bei denen neben der I_2 -Emissionsrate auch die IO_3^- und Γ Konzentration innerhalb des Meerwassers bestimmt werden sollen, sollen Aufschluss über

den vorgeschlagenen Mechanismus geben. Des Weiteren müssen diese ersten Versuche auf andere Reinkulturen ausgedehnt werden, um die dominierenden Mikroalgen, die für die Reduktion von IO_3^- zu I^- verantwortlich sind, herauszufinden. Ebenso muss die Abhängigkeit der Reduktion von IO_3^- zu I^- von der Wachstumsphase der untersuchten Mikroalgen berücksichtigt werden (siehe Bluhm et al., 2010). Diese Experimente geben einen ersten Eindruck, dass Mikroalgen zu einer erhöhten Freisetzung von I_2 aus dem Meerwasser in die Atmosphäre beitragen können. Allerdings muss dieser Prozess in Zukunft genauer untersucht werden, um die dazugehörige vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen und die atmosphärenchemische Relevanz zu ermitteln.

5.7.3. Vergleich der I_2 -Emissionsrate mit der Emissionsrate iodorganischer Verbindungen

Neben dem Zuwachs der I_2 -Emissionsraten aus den untersuchten Mikroalgensuspensionen wurde ebenfalls die Zunahme der Emissionsraten der iodorganischen Verbindungen im Vergleich zum Blankexperiment, bei dem lediglich gefiltertes Meerwasser untersucht wurde, ermittelt und mit den erhaltenen I_2 -Emissionsraten verglichen. Da I_2 jedoch lediglich unter dem Einfluss von Ozon signifikant gebildet wurde, wird im Rahmen dieses Kapitels jedoch nur auf die Messungen eingegangen, bei denen die Mikroalgensuspensionen kontinuierlich mit 100 ppb O_3 überströmt wurde. Tabelle 18 stellte die erhaltenen Ergebnisse dieser Messreihe zusammen.

Tabelle 18: Vergleich der durch Mikroalgen verursachten Zunahme der Emissionsraten von I_2 und der iodorganischen Verbindungen aus Meerwasser unter dem Einfluss von 100 ppb O_3 (Daten der Messungen der iodorganischen Verbindungen mittels TD-GC-MS wurden von U. Thorenz, Universität Mainz, zur Verfügung gestellt)

	$\text{ng min}^{-1} \text{gC}^{-1}$	
	I_2	$\Sigma\text{Iodorganik}$
<i>Mediopyxis Helysia</i>	-	7,5
<i>Coscinodiscus Wailesii</i>	47,8	16,9
Netzprobe 1	224,0	6,0
Netzprobe 2	329,6	15,5

Die iodorganischen Verbindungen werden zum Vergleich mit dem freigesetzten I_2 als Summenparameter angegeben, wobei diese sich hauptsächlich aus Iodmethan, Diiodmethan, Iodchlormethan und Iodbrommethan zusammensetzen. Durch Zugabe von Mikroalgen in Meerwasser wird immer eine Zunahme der Freisetzung der iodorganischen Verbindungen in

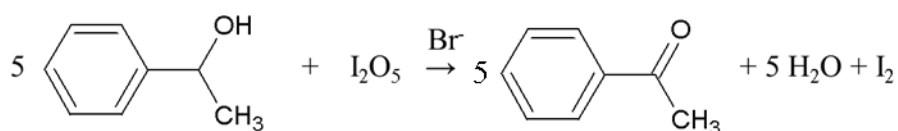
die Gasphase beobachtet. Für die Reinkulturen *Mediopyxis Helysia* und *Coscinodiscus Wailesii* betrug dieser Zuwachs $7,5 \text{ ng min}^{-1} \text{ gC}^{-1}$ bzw. $16,9 \text{ ng min}^{-1} \text{ gC}^{-1}$. Dagegen hängt der Zuwachs der I_2 Emissionsrate davon ab, ob die Mikrolagen in der Lage sind Iodat zu Iodid zu reduzieren, welches in der Folge durch Ozon zu I_2 an der Meerwasseroberfläche oxidiert wird. Deshalb wird zum Beispiel für *Mediopyxis Helysia* keine Zunahme der I_2 -Emissionsrate beobachtet, wohingegen *Coscinodiscus Wailesii* eine Steigerung um $47,8 \text{ ng I}_2 \text{ min}^{-1} \text{ gC}^{-1}$ verursachte, was 73,9% der Gesamtemission der iodhaltigen Verbindungen entspricht. Bei den Netzproben ist der ermittelte Zuwachs der iodorganischen Verbindungen im selben Größenbereich wie bei den untersuchten Reinkulturen und liegt zwischen 6,0 und $15,4 \text{ ng min}^{-1} \text{ gC}^{-1}$. Die I_2 -Emissionsrate der Netzproben zeigt jedoch ein anderes Bild. Im Vergleich zu den Reinkulturen ist der Zuwachs der I_2 -Emissionsrate mit 224,0 und $329,6 \text{ ng min}^{-1} \text{ gC}^{-1}$ deutlich größer als bei untersuchten Reinkulturen und stellt somit einen Anteil von 97,4% bzw. 95,5% an der Gesamtemission der iodhaltigen Verbindungen dar und ist damit deutlich größer als bei den untersuchten Reinkulturen. Dies legt den Schluss nahe, dass in den Netzproben Mikroalgen oder Mikroorganismen vorhanden sein müssen, die zu einer erhöhten Freisetzung von I_2 aus dem Meerwasser in die Atmosphäre führen.

5.8. Reduktion von Iodoxiden durch organische Verbindungen in Aerosolen

Bislang wurden im Rahmen dieser Arbeit Prozesse untersucht, die zum Eintrag von molekularem Iod in die Atmosphäre führen, an denen lebende Organismen wie Makro- und Mikroalgen in den Küstengebieten und den Ozeanen beteiligt sind. Allerdings können diese Prozesse allein nicht die in der Atmosphäre beobachteten Iodkonzentrationen erklären. Zwischen gemessenen und modellierten I₂-Konzentrationen in Küstengebieten, die anhand der I₂-Emissionsraten der dominanten Makroalgenpezies errechnet werden, werden erhebliche Abweichungen erhalten. Weiterhin können die gemessenen iodorganischen Verbindungen, von denen bislang davon ausgegangen wird, dass sie die Hauptquelle für reaktive Iodatome über dem offenen Ozean sind, lediglich 10 - 25% der gemessenen IO-Konzentration über dem tropischen Atlantischen Ozean erklären (Mahajan et al., 2010, Jones et al., 2010). Neben dem möglichen Beitrag von Mikroalgen, die zu einer Anreicherung von Iodid in Oberflächennähe des Meerwasser führen können, in deren Folge I₂ durch Oxidation von Iodid mit Ozon gebildet werden kann, wurde nach weiteren möglichen Quellen für I₂ geforscht.

Hierzu kommen Redoxreaktionen innerhalb des Aerosols in Frage, bei denen die Iodoxide durch organische Verbindungen, z.B. Alkohole reduziert werden können und in deren Folge I₂ gebildet wird. Dies würde einen Recycling-Mechanismus für I₂ darstellen, in dessen Folge zum einen das produzierte I₂ wieder aus dem Aerosol in die Gasphase übergehen kann, wodurch dieses für Gasphasenreaktionen wieder zur Verfügung steht oder zum anderen durch Hydrolyse im Aerosol HOI entsteht, welches durch Reaktion mit partikulären organischen Verbindungen zur Bildung von iodorganischen Verbindungen führen kann.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wird I₂O₅ als Modellsubstanz für die Iodoxide verwendet. In wässrigen Lösungen bildet I₂O₅ Iodsäure (HIO₃). Als Reaktionspartner für I₂O₅ werden Alkohole eingesetzt, da ca. 50% aller organischen Verbindungen im primären marinen Aerosol Hydroxylgruppen enthalten (Russell et al., 2010). Als Modellalkohol für die Reduktion von I₂O₅ wird in den folgenden Experimenten 1-Phenylethanol eingesetzt (Liu et al., 2007).



Hierzu wurden sowohl Batch-Experimente als auch Atmosphärensimulationsexperimente durchgeführt.

5.8.1. Batch-Experimente

Als erstes wurde ein Batch-Experiment mit 275 mg I_2O_5 , 415 mg 1-Phenylethanol und 22 mg KBr, die in 100 mL Reinstwasser gelöst wurden, durchgeführt. Die Reaktion wurde in einer 100 mL Schraubdeckelflasche ausgeführt, wobei die Reaktionsdauer 24 Stunden betrug. Im Anschluss daran wurden 10 μ L dieser Reaktionslösung mittels RP-LC-MS untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 69 zu sehen. Hieraus geht hervor, dass 1-Phenylethanol zu Acetophenon oxidiert wurde. 1-Phenylethanol wurde im positiven Ionenmodus über sein $[M-OH]^+$ -Ion ($C_8H_9^+$), das durch Abspaltung eines Wassermoleküls entsteht, im Massenspektrum nachgewiesen. Des Weiteren stimmt die Retentionszeit von 18,6 min mit der der 1-Phenylethanol Referenzsubstanz überein. Das Acetophenon dagegen wurde anhand seines $[M+H]^+$ -Quasimoleküliions ($C_8H_9O^+$) im Massenspektrum im positiven Ionenmodus bestimmt, wobei die Retentionszeit von 21,1 min mit der der Acetophenon Referenzsubstanz übereinstimmt

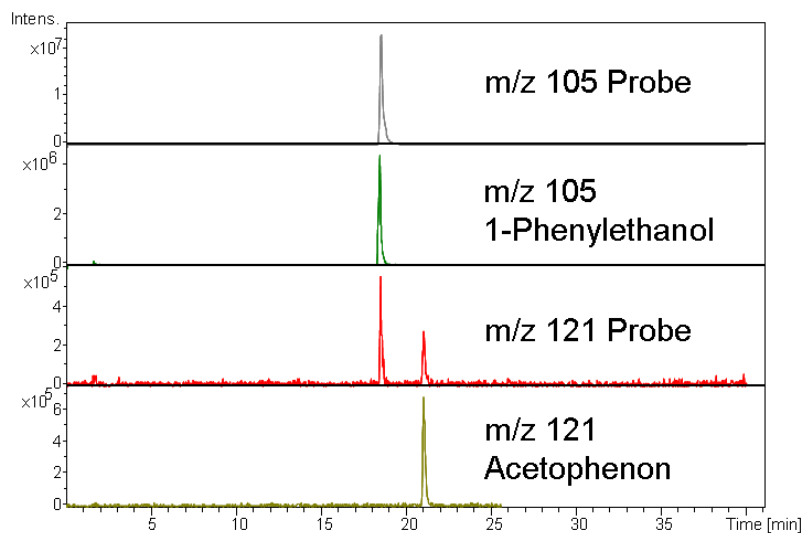


Abbildung 69: LC-MS Messungen zur Überprüfung der Oxidation von 1-Phenylethanol zu Acetophenon. Gezeigt sind die Massenspuren, die zum Nachweis von 1-Phenylethanol (m/z 105) und Acetophenon (m/z 121) im positiven Ionenmodus verwendet wurden

Allerdings wurden die LC-MS-Messungen lediglich qualitativ durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Oxidation unter den gewählten Bedingungen abläuft. Im Anschluss daran wurde mittels eines pneumatischen Zerstäubers 30 min lang kontinuierlich ein feines Aerosol dieser Reaktionslösung erzeugt und in eine 10 L Atmosphärens simulationskammer überführt. Um zu überprüfen, ob innerhalb der Simulationskammer möglicherweise gebildetes I_2 aus den Partikeln in die Gasphase entweicht, wurde ein α -CD-Denuder mit anschließender GC-MS Analyse zur Bestimmung des gasförmigen I_2 eingesetzt. In Abbildung 70 ist das Ergebnis dieser Messung sowie eines Referenzexperimentes zu sehen, bei dem lediglich Reinstwasser zerstäubt wurde, um den Simulationskammeruntergrund zu bestimmen. Aus diesen

Messungen geht eindeutig hervor, dass I_2 innerhalb der Reaktionslösung gebildet wird und nach dem Zerstäuben innerhalb der Atmosphärensimulationskammer von der Partikel- in die Gasphase übergeht.

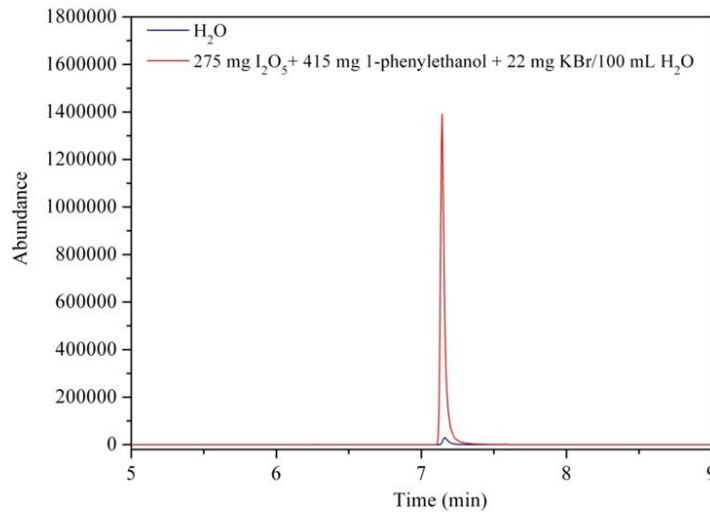


Abbildung 70: Bestimmung des in die Gasphase übergegangenen I_2 . Simulationskammeruntergrund (blau), 275 mg I_2O_5 + 415 mg 1-Phenylethanol + 22 mg KBr (rot)

5.8.2. Atmosphärensimulationskammer

Im nächsten Schritt wurden die I_2O_5 -Lösung (415 mg in 100 mL Reinstwasser) und die 1-Phenylethanol / KBr Lösung (275 mg / 22 mg in 100 mL Reinstwasser) getrennt voneinander hergestellt und erst direkt vor dem Zerstäuben über ein T-Stück zusammengeführt und in die 10 L Atmosphärensimulationskammer eingeleitet. Dies soll eine Reaktion der Reaktionspartner vor dem Zerstäuber möglichst ausschließen, damit lediglich die Reaktion von I_2O_5 , 1-Phenylethanol und KBr in der Partikelphase innerhalb der Atmosphärensimulationskammer untersucht werden kann. Dieses Experiment wurde zweimal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Weiterhin wurde der Untergrund der Atmosphärensimulationskammer bestimmt, indem lediglich das verwendete Reinstwasser zerstäubt wurde. Anhand der Ergebnisse, die in Abbildung 71 zusammengefasst sind ist klar erkennbar, dass I_2 durch Reduktion von I_2O_5 mit 1-Phenylethanol und KBr gebildet wurde und zu einem gewissen Anteil aus der Partikel- in die Gasphase übergegangen ist. Da die Reaktionsdauer nun deutlich kürzer ist (ca. 6 min) als in den Batch-Experimenten zuvor, nämlich nur so lange wie sich das Aerosol in der Atmosphärensimulationskammer befindet, ist das erhaltene I_2 -Signal deutlich kleiner. Allerdings zeigen die beiden Messungen, die jeweils mit einer Probenahmedauer von 30 min durchgeführt wurden, eine gute Reproduzierbarkeit, was für zukünftige quantitative Betrachtungen von großer Bedeutung ist.

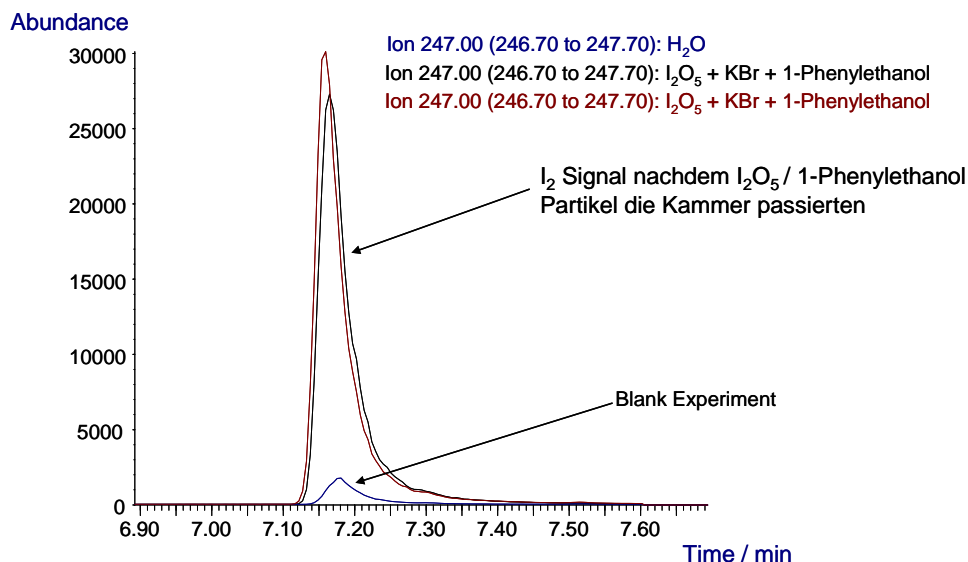


Abbildung 71: Bestimmung des in die Gasphase übergegangenen I_2 , I_2O_5 + 1-Phenylethanol + KBr (schwarz), I_2O_5 + 1-Phenylethanol + KBr (rot), Untergrund (blau)

Der Simulationskammeruntergrund, der durch Zerstäuben von Reinstwasser in die Simulationskammer bestimmt wurde, ist dagegen vernachlässigbar klein. Außerdem ist der Chemikalienuntergrund, der durch die eingesetzten Chemikalien entsteht, ebenfalls vernachlässigbar klein. Hierzu wurden wässrige Lösungen jeder einzelnen Chemikalie (I_2O_5 , 1-Phenylethanol und KBr) mit derselben Konzentration wie in dem durchgeführten Atmosphärensimulationskammerexperiment hergestellt, in die Simulationskammer zerstäubt und der Untergrund an I_2 bestimmt. Der hierbei ermittelte Untergrund war für alle eingesetzten Chemikalien vernachlässigbar klein.

Dieser Prozess stellt somit einen Recycling-Mechanismus für I_2 dar, bei dem I_2O_5 durch eine Mischung aus 1-Phenylethanol und KBr zu I_2 in der Partikelphase reduziert wird, aus der ein gewisser Anteil des I_2 wieder in die Gasphase übergehen kann und somit für Gasphasenreaktionen zur Verfügung steht. Auf der anderen Seite wird hierbei der Alkohol zur Carbonylverbindung oxidiert. Des Weiteren kann das gebildete I_2 innerhalb der Partikelphase mit vorhandenem Wasser hydrolysieren, wodurch HOI und I^- entstehen. In einer Folgereaktion kann das so produzierte HOI mit organischen Verbindungen reagieren, wodurch iodorganische Verbindungen gebildet werden können (Thorenz et al., 2011). Diese neuen Erkenntnisse der Iodchemie wurden deshalb in das von von Glasow et al. 2007 entwickelte Reaktionsschema der halogenhaltigen Verbindungen in der MBL eingefügt (siehe Abbildung 72). In Zukunft müssen nun verschiedene Einflussfaktoren wie der pH-Wert, das Verhältnis von Alkohol zu I_2O_5 , die zugesetzte Menge an KBr sowie der eingesetzte Alkohol auf die Freisetzung von gasförmigen I_2 und iodorganischen Verbindungen quantitativ

6. Ausblick

Das neu entwickelte GTRAP-AMS System zeigt ein großes Potential für die Bestimmung atmosphärischer Spurengase. Um das GTRAP-AMS jedoch in Atmosphärenmessungen einsetzen zu können, muss noch ein System entwickelt, welches effektiv die Partikelphase abtrennt, bevor die Atmosphärenluft in die GTRAP-Einheit zugeführt wird, um Interferenzen mit den partikulären Bestandteilen der Luft zu vermeiden. Weiterhin muss die Nachweisgrenze des GTRAP-AMS weiter verbessert, um z.B. I_2 über dem offenen Ozean bestimmen zu können. Dort liegen die Konzentrationen im unteren ppt-Bereich. Deshalb soll in Zukunft an einer Anreicherungseinheit für gasförmiges I_2 geforscht werden. Ein Beispiel hierfür könnten die vorgestellten Permanentdenuder sein, die im ersten Schritt das gasförmige I_2 anreichern und dieses im nächsten Schritt z.B. durch Ausheizen des Permanentdenuders in die GTRAP-Einheit freisetzen. In Zukunft kann die Anwendung des GTRAP-AMS auf die Bestimmung weiterer atmosphärischer Spurengase ausgedehnt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Emissionsraten iodhaltiger Verbindungen der Makro- und Mikroalgen sollen in Zukunft in Klimamodelle eingerechnet werden, um deren Einfluss auf die Iodchemie zu untersuchen. Zusätzliche Untersuchungen unter verschiedenen Versuchsbedingungen (z.B. durch Variation der Ozonkonzentration, der Temperatur, der Lichtintensität oder der Wachstumsphase im Fall der Mikrolagen) mit weiteren Makro- und Mikrolagen sind jedoch erforderlich, um deren Beitrag an der Freisetzung iodhaltiger Verbindungen genauer zu quantifizieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Emissionsraten der iodhaltigen Verbindungen für eine schlagartige Änderung von Flut zu Ebbe untersucht. Allerdings wäre für eine exaktere Imitation der Gezeiten eine Atmosphärensimulationskammer wünschenswert in der das Wasser nach und nach entfernt bzw. zugeführt werden kann.

Neben den biotischen Quellen müssen auch weitere Experimente zu den abiotischen Bildungswegen von I_2 und den iodorganischen Verbindungen durchgeführt werden. Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse geben einen ersten Eindruck, dass gasförmiges I_2 aus partikulärem I_2O_5 durch Reduktion mit Alkoholen freigesetzt werden kann. Allerdings muss dieser Prozess zukünftig quantitativ untersucht werden, um dessen atmosphärenchemische Relevanz zu überprüfen.

7. Anhang

7.1. Zusatzmaterial

Tabelle 19: I₂-Diffusionsquelle bei einer Temperatur von 30 °C, einer Stickstoffflussrate von 0,75 L min⁻¹ und einer deaktivierten 2 cm langen GC-Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,530 µm

Datum	Uhrzeit	Δt h	m g	m(Ref) g	Δm g	Δm(korr.) g	c(Δm/Δt) g h ⁻¹	c ng min ⁻¹
19.05.2010	13:30	0	2,93298	2,6779	0,25508			
25.05.2010	17:00	147,5	2,93268	2,67789	0,25479	0,00029	1,97E-06	32,8
31.05.2010	17:00	144	2,93224	2,67777	0,25447	0,00032	2,22E-06	37,0
07.06.2010	13:30	164,5	2,93211	2,67797	0,25414	0,00033	2,01E-06	33,4
15.06.2010	15:00	193,5	2,93155	2,67775	0,25380	0,00034	1,76E-06	29,3
22.06.2010	10:00	163	2,93117	2,67775	0,25342	0,00038	2,33E-06	38,9
							MW	34,3
							SD	3,8
							RSD %	11,0

Tabelle 20: I₂-Diffusionsquelle bei einer Temperatur von 50 °C, einer Stickstoffflussrate von 0,75 L min⁻¹ und einer deaktivierten 2 cm langen GC-Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,530 µm

Datum	Uhrzeit	Δt h	m g	m(Ref) g	Δm g	Δm(korr.) g	c(Δm/Δt) g h ⁻¹	C ng min ⁻¹
02.07.2010	10:30	0	2,90972	2,67772	0,23200			
06.07.2010	11:30	97	2,9086	2,67764	0,23096	0,00104	1,07E-05	178,7
12.07.2010	14:00	146,5	2,90702	2,6778	0,22922	0,00174	1,19E-05	197,9
15.07.2010	14:00	72	2,90613	2,67783	0,22830	0,00092	1,28E-05	212,9
							MW	196,5
							SD	14,0
							RSD %	7,1

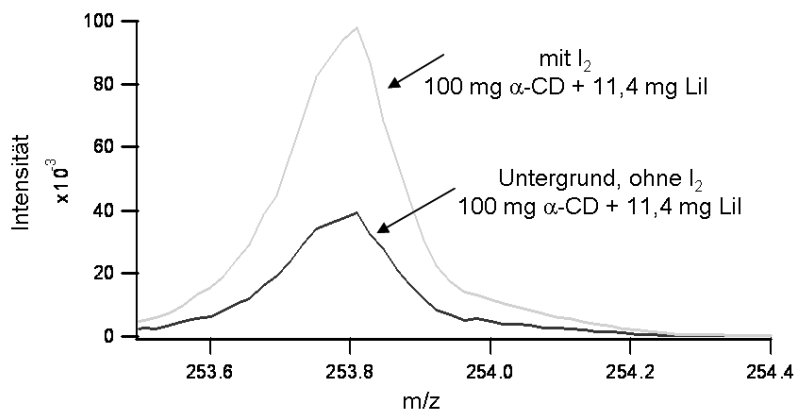


Abbildung 73: Einfluss von I_2 auf das gemessene I_2^+ -Signal. Schwarz: ohne Zugabe von I_2 (Untergrund), grau: mit Zugabe von I_2

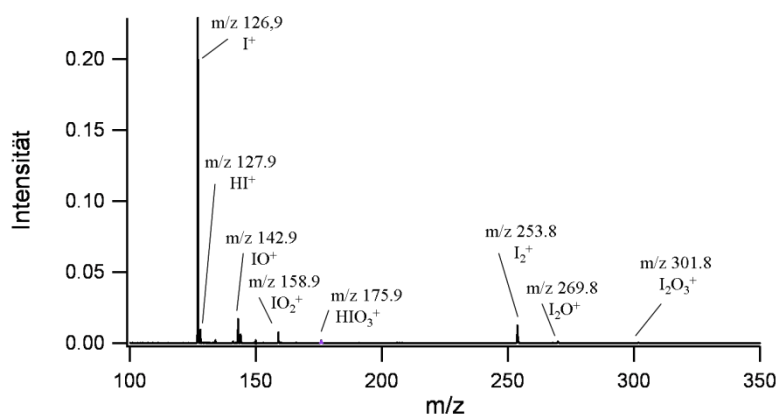


Abbildung 74: Massenspektrum des resultierenden Aerosol, das bei der Photooxidation von CH_2I_2 entsteht, gemessen mit dem ToF-AMS im positiven Ionenmodus

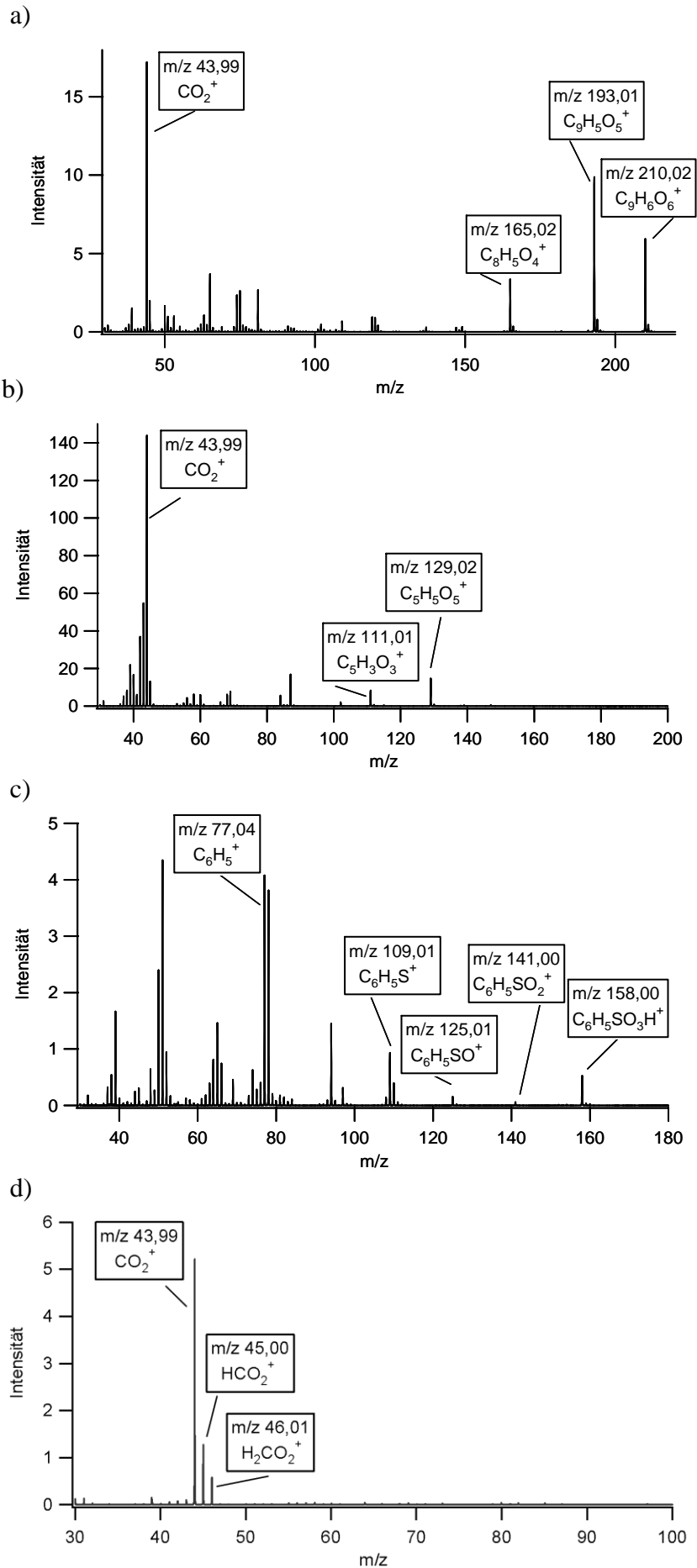


Abbildung 75: Massenspektren von a) Trimesinsäure b) Zitronensäure c) Benzolsulfonsäure d) Oxalsäure

Tabelle 21: DMA-Permeationsquelle bei einer Temperatur von 30 °C und einem Stickstoffflussrate von 0,75 L min⁻¹

Datum	Uhrzeit	Δt h	m g	m(Ref) g	Δm g	$\Delta m(\text{korr.})$ g	$c(\Delta m / \Delta t)$ g h ⁻¹	c ng min ⁻¹
15.07.2011	13:45	0	0,9378	0,9115	0,0263			
16.08.2011	17:00	771	0,9347	0,9097	0,025	0,0013	1,69E-06	28,1
23.09.2011	13:00	908	0,9298	0,9075	0,0223	0,0027	2,97E-06	49,6
26.10.2011	14:00	793	0,9267	0,9057	0,021	0,0013	1,64E-06	27,3
24.11.2011	13:30	696	0,9234	0,9043	0,0191	0,0019	2,73E-06	45,5
02.01.2012	15:30	938	0,9189	0,9025	0,0164	0,0027	2,88E-06	48,0
03.02.2012	16:30	763	0,9156	0,9005	0,0151	0,0013	1,70E-06	28,4
23.02.2012	17:30	487	0,9137	0,8995	0,0142	0,0009	1,85E-06	30,8
							MW	36,8
							SD	10,3
							RSD %	28,0

Tabelle 22: TMA-Permeationsquelle bei einer Temperatur von 30 °C und einem Stickstoffflussrate von 0,75 L min⁻¹

Datum	Uhrzeit	Δt h	m g	m(Ref) g	Δm g	$\Delta m(\text{korr.})$ g	$c(\Delta m / \Delta t)$ g h ⁻¹	c ng min ⁻¹
15.07.2011	13:45	0	0,9252	0,9115	0,0137			
16.08.2011	17:00	771	0,9215	0,9097	0,0118	0,0019	2,46E-06	41,1
23.09.2011	13:00	908	0,9167	0,9075	0,0092	0,0026	2,86E-06	47,7
26.10.2011	14:00	793	0,9135	0,9057	0,0078	0,0014	1,77E-06	29,4
24.11.2011	13:30	696	0,9101	0,9043	0,0058	0,002	2,87E-06	47,9
02.01.2012	15:30	938	0,9058	0,9025	0,0033	0,0025	2,67E-06	44,4
03.02.2012	16:30	763	0,902	0,9005	0,0015	0,0018	2,36E-06	39,3
23.02.2012	17:30	487	0,8998	0,8995	0,0003	0,0012	2,46E-06	41,1
							MW	41,6
							SD	6,3
							RSD %	15,2

Tabelle 23: DEA-Permeationsquelle bei einer Temperatur von 30 °C und einem Stickstoffflussrate von 0,75 L min⁻¹

Datum	Uhrzeit	Δt h	m g	m(Ref) g	Δm g	$\Delta m(\text{korr.})$ g	$c(\Delta m/\Delta t)$ g h ⁻¹	c ng min ⁻¹
15.07.2011	13:45	0	0,9473	0,9115	0,0358			
16.08.2011	17:00	771	0,944	0,9097	0,0343	0,0015	1,95E-06	32,4
23.09.2011	13:00	908	0,9393	0,9075	0,0318	0,0025	2,75E-06	45,9
26.10.2011	14:00	793	0,9363	0,9057	0,0306	0,0012	1,51E-06	25,2
24.11.2011	13:30	696	0,9329	0,9043	0,0286	0,002	2,87E-06	47,9
02.01.2012	15:30	938	0,9279	0,9025	0,0254	0,0032	3,41E-06	56,9
03.02.2012	16:30	763	0,9244	0,9005	0,0239	0,0015	1,97E-06	32,8
23.02.2012	17:30	487	0,9224	0,8995	0,0229	0,001	2,05E-06	34,2
							MW	39,3
							SD	11,1
							RSD %	28,2

Tabelle 24: TEA-Permeationsquelle bei einer Temperatur von 30 °C und einem Stickstoffflussrate von 0,75 L min⁻¹

Datum	Uhrzeit	Δt h	m g	m(Ref) g	Δm g	$\Delta m(\text{korr.})$ g	$c(\Delta m/\Delta t)$ g h ⁻¹	c ng min ⁻¹
15.07.2011	13:45	0	0,8962	0,9115	-0,0153			
16.08.2011	17:00	771	0,8925	0,9097	-0,0172	0,0019	2,46E-06	41,1
23.09.2011	13:00	908	0,8879	0,9075	-0,0196	0,0024	2,64E-06	44,1
26.10.2011	14:00	793	0,8846	0,9057	-0,0211	0,0015	1,89E-06	31,5
24.11.2011	13:30	696	0,8819	0,9043	-0,0224	0,0013	1,87E-06	31,1
02.01.2012	15:30	938	0,8774	0,9025	-0,0251	0,0027	2,88E-06	48,0
03.02.2012	16:30	763	0,8742	0,9005	-0,0263	0,0012	1,57E-06	26,2
23.02.2012	17:30	487	0,8723	0,8995	-0,0272	0,0009	1,85E-06	30,8
							MW	36,1
							SD	8,2
							RSD %	22,6

Tabelle 25: Mittels GTRAP-AMS bestimmte Menge an I₂ auf den getesteten Denudertypen. Grau 5 min Probenahmedauer, schwarz 10 min Probenahmedauer. PD=Permanentdenuder, α -CD=herkömmlicher α -Cyclodextrin Denuder

Denuder Typ	I ₂ GTRAP-AMS								MW ng/min	SD ng/min
	ng	ng/min	ng	ng/min	ng	ng/min	ng	ng/min		
25_ α -CD	58,3	11,7	110,6	11,1	53,7	10,7	53,2	10,6	11,0	0,5
35_ α -CD	63,4	12,7	56,3	11,3	121,6	12,2	54,3	10,9	11,7	0,8
50_ α -CD	121,2	12,1	113,7	11,4	120,5	12,1	117,0	11,7	11,8	0,3
25_neu_PD	78,7	7,9	79,0	7,9	43,8	8,8	40,2	8,0	8,1	0,4
25_2_PD	90,2	9,0	91,5	9,1	95,1	9,5	103,5	10,3	9,5	0,6
25_6_PD	29,0	5,8	30,3	6,1	29,4	5,9	24,4	4,9	5,7	0,5
25_11_PD	33,0	3,3	20,5	4,1	23,1	4,6	20,5	4,1	4,0	0,5
35_neu_PD	107,5	10,7	96,4	9,6	100,9	10,1	53,2	10,6	10,3	0,5
35_2_PD	102,1	10,2	95,6	9,6	100,2	10,0	98,8	9,9	9,9	0,3
35_4_PD	42,3	8,5	110,1	11,0	52,8	10,6	42,7	8,5	9,6	1,3

Tabelle 26: Mittels GC-MS bestimmte Menge an I₂ auf den getesteten Denudertypen. Grau 5 min Probenahmedauer, schwarz 10 min Probenahmedauer. PD=Permanentdenuder, α -CD=herkömmlicher α -Cyclodextrin Denuder. n.g.=nicht gemessen

Denuder Typ	I ₂ Denuder GC-MS								MW ng/min	SD ng/min
	ng	ng/min	ng	ng/min	ng	ng/min	ng	ng/min		
25_ α -CD	53,6	10,7	134,5	13,5	64,4	12,9	67,6	13,5	12,6	1,3
35_ α -CD	62,6	12,5	n.g.	n.g.	105,5	10,6	36,5	7,3	10,1	2,6
50_ α -CD	122,3	12,2	126,5	12,6	118,8	11,9	125,3	12,5	12,3	0,3
25_neu_PD	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
25_2_PD	30,0	3,0	28,6	2,9	n.g.	n.g.	37,8	3,8	3,2	0,5
25_6_PD	24,0	4,8	35,7	7,1	37,8	7,6	23,3	4,7	6,0	1,5
25_11_PD	13,4	1,3	13,8	2,8	17,6	3,5	14,6	2,9	2,6	0,9
35_neu_PD	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
35_2_PD	n.g.	n.g.	36,5	3,6	24,2	2,4	54,1	5,4	3,8	1,5
35_4_PD	29,1	5,8	47,2	4,7	n.g.	n.g.	20,4	4,1	4,9	0,9

Tabelle 27: Versuchsbeschreibung der Makroalgenkammerexperimente auf der Insel Helgoland

Datum	Beschreibung	Gewicht gFw	O₃ ppb	Kammerfluss mL min⁻¹	TD-Röhrchen A mL min⁻¹	TD- Röhrchen B mL min⁻¹
14.05.2011	<i>L. Saccharina</i>	52	107	4000	148	149
15.05.2011	<i>L. Digitata</i>	221	0-5	4000	193	152
15.05.2011	<i>L. Digitata</i>	175	56	4000	156	140
15.05.2011	<i>L. Digitata</i>	181	104	4000	151	152
15.05.2011	<i>L. Digitata</i>	83	104	4000	156	128
15.05.2011	<i>L. Digitata</i>	145	155	4000	153	173
16.05.2011	<i>L. Digitata</i>	453	154	4000	153	148
16.05.2011	<i>L. Digitata</i>	354	102	4000	181	153
16.05.2011	<i>L. Digitata</i>	343	51	4000	145	150
16.05.2011	<i>L. Digitata</i>	390	0-8	4000	158	130
18.05.2011	<i>L. Saccharina</i>	111	59	4000	186	138
18.05.2011	<i>L. Digitata</i>	302	58	4000	141	140
18.05.2011	<i>A. Nodosum</i>	1232	58	4000	153	146
18.05.2011	<i>A. Nodosum</i>	1159	103	4000	160	136
19.05.2011	<i>F. Vesiculosus</i>	1099	60	4000	143	144
19.05.2011	<i>F. Serratus</i>	743	60	4000	146	147
19.05.2011	<i>A. Nodosum</i>	1063	60	4000	152	147
20.05.2011	<i>C. Crispus</i>	637	60	4000	175	187
20.05.2011	<i>C. Crispus</i>	772	100	4000	159	153
20.05.2011	<i>Untergrund</i>	----	----	4000	150	----
20.05.2011	<i>D. Sanguinea</i>	788	50	4000	164	153
20.05.2011	<i>D. Sanguinea</i>	971	100	4000	146	163
21.05.2011	<i>L. Hyperborea</i>	279	50	4000	153	182
21.05.2011	<i>L. Hyperborea</i>	280	100	4000	168	135
21.05.2011	<i>Blindwert</i>	----	----	4000	181	----
21.05.2011	<i>F. Vesiculosus</i>	1074	100	4000	197	158
21.05.2011	<i>F. Serratus</i>	758	100	4000	132	192

Tabelle 28: Versuchsbeschreibung der Mikroalgenkammerexperimente auf der Insel Helgoland

Datum	Beschreibung	O₃	Kammerfluss	TD-Röhrchen	TD Röhrchen	Denuder
		ppb	mL min⁻¹	mL min⁻¹	mL min⁻¹	mL min⁻¹
12.05.2011	gefiltertes Meerwasser	0	2400	140	138	300
12.05.2011	gefiltertes Meerwasser	100	2400	139	149	300
12.05.2011	<i>Mediopyxis Helysia</i>	0	2400	187	151	300
12.05.2011	<i>Mediopyxis Helysia</i>	100	2400	151	152	300
13.05.2011	Netzprobe Mikroalgen	0	2400	157	149	300
13.05.2011	Netzprobe Mikroalgen	100	2400	164	189	300
13.05.2011	<i>Coscinodiscus Wailesii</i>	0	2400	148	152	300
13.05.2011	<i>Coscinodiscus Wailesii</i>	100	2400	197	189	300
22.05.2012	Netzprobe Mikroalgen	0	2400	173	181	300
22.05.2012	Netzprobe Mikroalgen	100	2400	156	169	300

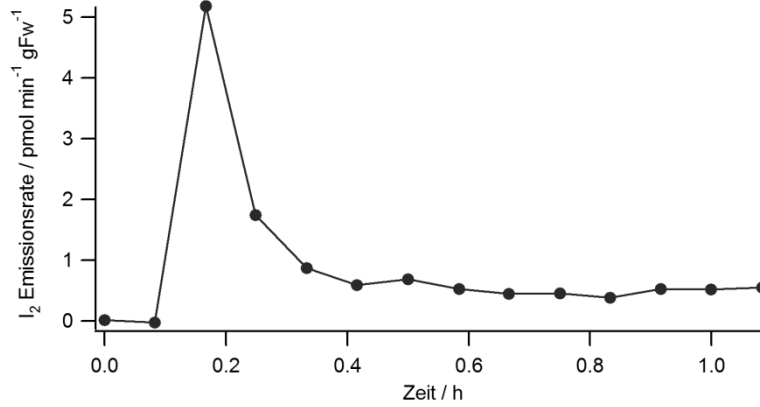


Abbildung 76: Zeitlich aufgelöstes I₂-Emissionsprofil von *Laminaria Digitata* bei 50 ppb O₃ (2. Messung)

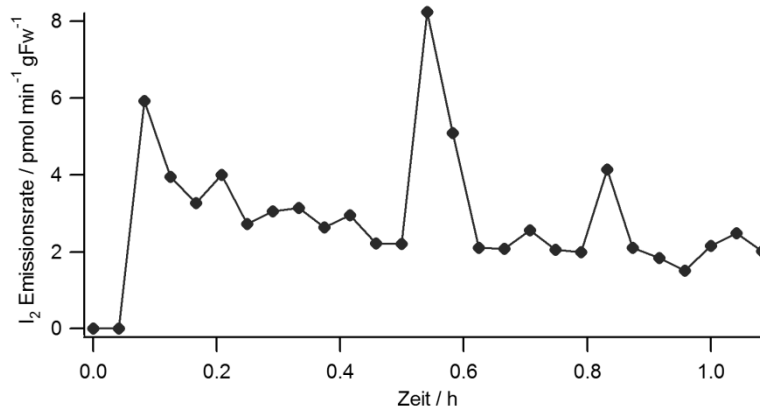


Abbildung 77: Zeitlich aufgelöstes I₂-Emissionsprofil von *Laminaria Digitata* bei 50 ppb O₃ (3. Messung)

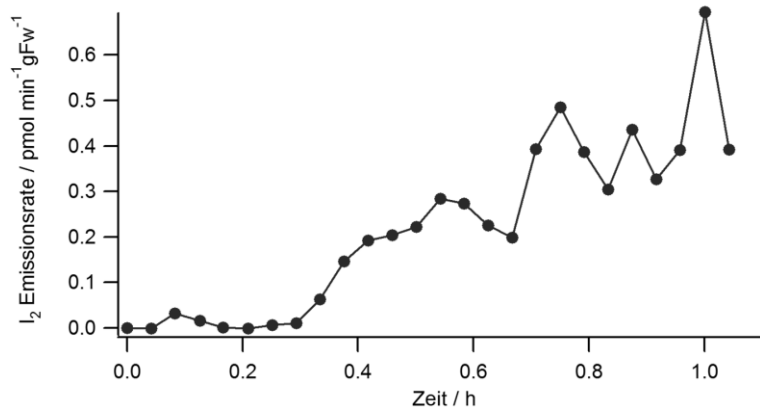


Abbildung 78: Zeitlich aufgelöstes I₂-Emissionsprofil von *Ascophyllum Nodosum* bei 50 ppb O₃ (2. Messung)

7.2. Verwendete Atommassen

Atom	Masse / Da
¹ H	1,007825
¹² C	12
¹⁴ N	14,003074
¹⁶ O	15,994915
³¹ P	30,973763
³² S	31,972072
³⁵ Cl	34,968853
³⁷ Cl	36,965903
⁷⁹ Br	78,918336
⁸¹ Br	80,916289
¹²⁷ I	126,904476

7.3. Abkürzungsverzeichnis

AMS	Aerosol mass spectrometry – Aerosolmassenspektrometrie
BBCRDS	Broad-Band Cavity Ring-Down Spectroscopy
CCN	Cloud condensation nuclei – Wolkenkondensationskeime
CI	Chemical ionization – Chemische Ionisierung
CRM	Certified Reference Material – Zertifiziertes Referenzmaterial
DOAS	Differential optical absorption spectroscopy – Differentielle optische Absorptionsspektroskopie
EI	Electron impact – Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Electrospray ionization – Elektrospray-Ionisation
GC	Gas chromatography – Gaschromatographie
gDw	Gram dry weight – Gramm Trockengewicht
gFw	Gram fresh weight – Gramm Frischgewicht
GTRAP	Gaseous compound trapping in artificially-generated particles – Einfangen einer gasförmigen Verbindung in künstlich erzeugte Partikel
HOA	Hydrocarbon-like organic aerosol – Kohlenwasserstoffähnliches organisches Aerosol
HPLC	High performance liquid chromatography – Hochleistungsflüssigchromatographie
ICP	Inductively coupled plasma – Induktiv gekoppeltes Plasma
LC	Liquid chromatography – Flüssigchromatographie
LOD	Limit of detection - Nachweisgrenze
MBL	Marine boundary layer – Marine Grenzschicht
MCP	Micro channel plate - Mikrokanalplatte
MS	Mass spectrometry – Massenspektrometrie
NCI	Negative chemical ionization – Negative chemische Ionisation
OA	Organic aerosol – Organisches Aerosol
OOA-1	oxidized organic aerosol – Oxidiertes organisches Aerosol
OOA-2	highly-oxidized organic aerosol – Hochoxidiertes organisches Aerosol
PTFE	Polytetrafluorethylen
pToF	Particle time-of-flight – Partikelflugzeit
RSD	Relative standard deviation – Relative Standardabweichung
SD	Standard deviation - Standardabweichung
TD	Thermodesorption - Thermodesorption
ToF	Time-of-flight – Flugzeit
VOC	Volatile organic compounds – Flüchtige organische Verbindungen
VOI	Volatile organic iodine – Flüchtige organische Iodverbindungen

7.4. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Halogenchemie in der Gas-, Partikel- und wässrigen Phase).....	14
Abbildung 2: Tiefenprofil der Iodid- und Iodatkonzentration in Meerwasser	17
Abbildung 3: a) Verteilung des Iodgehalts in <i>L. Digitata</i> b) Anreicherung von Iodid im Apoplasten und nicht im intrazellulären Bereich des peripheren Gewebes von <i>L. Digitata</i>	18
Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen	29
Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer HPLC Systems	30
Abbildung 6: Allgemeiner Aufbau eines Massenspektrometers	31
Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer Elektrospray-Ionisierungsquelle	33
Abbildung 8: Schematischer Aufbau einer induktiv gekoppelten Plasma Quelle	34
Abbildung 9: Chemische und physikalische Prozesse im Plasma, die zur Ionenbildung führen.....	35
Abbildung 10: Aufbau eines Quadrupols	36
Abbildung 11: Aufbau einer dreidimensionalen Ionenfalle.	37
Abbildung 12: Aufbau und Funktionsweise eines Sekundärelektronenvervielfachers	38
Abbildung 13: Schematischer Aufbau des Flugzeit-Aerosolmassenspektrometers	39
Abbildung 14: a) Strömungslinien innerhalb der aerodynamischen Linse b) Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse in Abhängigkeit vom aerodynamischen Durchmesser.....	40
Abbildung 15: Schematischer Aufbau eines ToF-Instruments mit einem Reflektron	41
Abbildung 16: Querschnitt durch eine MCP sowie die schematische Darstellung der Elektronenvervielfachung in einem einzelnen Mikrokanal.....	42
Abbildung 17: Funktionsweise eines Diffusionsdenuders zur Trennung von gasförmigen Verbindungen und Partikeln	43
Abbildung 18: Aufbau und Funktionsweise eines TSI-Atomizers.....	45
Abbildung 19: a) Aufbau einer Diffusionsquelle am Beispiel von I ₂ b) Aufbau einer Permeations- quelle am Beispiel von CH ₂ I ₂ c) Aufbau einer Testgasquelle am Beispiel I ₂	46
Abbildung 20: Schematischer Aufbau des GTRAP-AMS zur Bestimmung von gasförmigen Analyten nach selektiver Aufnahme in künstlich erzeugte Partikel. Als Beispiel für die Bestimmung von gasförmigen I ₂	47
Abbildung 21: a) Das GTRAP-AMS b) Vergrößerte Aufnahme der 0,5 L Reaktionskammer	48
Abbildung 22: a) Denuderprobenahme und b) Derivatisierungsreaktion für die GC-MS Analyse.....	50
Abbildung 23: Reaktionsgleichung zur Fixierung der mit α -CD modifizierten Kieselgelpartikel mit der Glasoberfläche mittels Sol-Gel-Verfahren.....	51
Abbildung 24: Aufbau der mit Tenax TA 60/80 und Carbotrap 20/40 befüllten Adsorptionsröhrchen	52
Abbildung 25: Versuchsaufbau der Photooxidationsexperimente mit I ₂ und CH ₂ I ₂	55
Abbildung 26: Aufbau des Meerwasseraquariums in Mainz	56
Abbildung 27: Hälterungsbecken und Hälterungsraum für Makroalgen	56

Abbildung 28: Schematischer Aufbau der Makroalgen-Inkubationskammer für die Bestimmung der Emissionsraten iodhaltiger Verbindungen.....	57
Abbildung 29: 10 L Simulationskammer zur Untersuchung der Freisetzung von iodhaltigen Verbindungen aus Mikroalgen	58
Abbildung 30: Versuchsaufbau des Batch-Experiments zur Untersuchung der Freisetzung von I ₂ aus I ₂ O ₅ , KBr und 1-Phenylethanol-Partikeln	59
Abbildung 31: Versuchsaufbau des Atmosphärensimulationskammerexperiments zur Untersuchung der Freisetzung von I ₂ aus I ₂ O ₅ , KBr und 1-Phenylethanol-Partikeln.....	60
Abbildung 32: Struktur des α-Cyclodextrins mit hydrophiler Hülle und hydrophoben Hohlraum	65
Abbildung 33: Bildung einer Einschlussverbindung aus α-Cyclodextrin und Iod.....	65
Abbildung 34: Vergleich der Erzeugung des α-CD/NH ₄ Br-Aerosols mit Wasser und 990 mL Methanol / 10 mL Wasser als Lösungsmittel	66
Abbildung 35: Massenspektrum des I ₂ -α-CD-NH ₄ Br-Aerosols, gemessen mit dem GTRAP-AMS	66
Abbildung 36: Signalintegration bei a) m/z 254 und b) m/z 127 nach Zugabe von 2,5 ppb I ₂ in die Reaktionskammer	67
Abbildung 37: Einfluss von Br ⁻ auf die I ₂ ⁺ -Signalintensität	68
Abbildung 38: Einfluss der Verdampfer Temperatur auf die Intensität des I ₂ ⁺ -Signals bei m/z 253,8....	69
Abbildung 39: Partikelgrößenverteilung der α-CD/NH ₄ Br-Markerfragmente	69
Abbildung 40: Zeitliches Ansprechverhalten des GTRAP-AMS System nach Zugabe bzw. Entnahme von I ₂ in die Reaktionskammer	70
Abbildung 41: Kalibrierung des GTRAP-AMS Systems zur Bestimmung von gasförmigen I ₂	71
Abbildung 42: Nachweisgrenze des GTRAP-AMS Systems zur Quantifizierung von gasförmigen I ₂ in Abhängigkeit von der Mittelungsdauer der ToF-Spektren	73
Abbildung 43: Vergleichsmessreihe zwischen Denuder GC-MS und GTRAP-AMS.....	73
Abbildung 44: a) Massenspektrum des resultierenden Aerosols der Photooxidation von I ₂ , gemessen mit dem ToF-AMS b) Zeitlicher Verlauf des Signals bei m/z 253,8 während des Photooxidationsexperiments mit I ₂	75
Abbildung 45: Strukturformeln und pKs-Werte der getesteten Säuren	76
Abbildung 46: Kalibriergerade für TMA mit Oxalsäure als partikulärem Reaktionspartner	78
Abbildung 47: Massenspektrum des Phosphorsäureaerosols.....	78
Abbildung 48: Massenspektrum des resultierenden Aerosols nach Zugabe von 126 ppb TMA	79
Abbildung 49: Partikelgrößenverteilung des Molekülions der Phosphorsäure bei m/z 98 (H ₃ PO ₄ ⁺) und des [M-H] ⁺ -Signals von TEA bei m/z 100 (C ₆ H ₁₄ N ⁺)	80
Abbildung 50: Zeitliches Ansprechverhalten des GTRAP-AMS.	81
Abbildung 51: Kalibriergeraden für DMA (links) und TMA (rechts).....	82
Abbildung 52: Kalibriergeraden für DEA (rechts) und TEA (rechts)	83
Abbildung 53: Nachweisgrenzen der einzelnen Amine in Abhängigkeit von der Mittelungsdauer ...	83

Abbildung 54: Kalibriergerade von TEA und TMA bei der parallelen Bestimmung der beiden Amine. ...	85
Abbildung 55: Aufnahmeeffizienz eines perfekten I ₂ -Denuders in Abhängigkeit von seiner Länge	87
Abbildung 56: Zeitlicher Verlauf der I ₂ -Konzentration nach Einbringen eines 25 cm langen Denuders oder Permanentdenuder zwischen Testgasquelle und GTRAP-AMS.....	88
Abbildung 57: Zeitlicher Verlauf der I ₂ -Konzentration nach Einbringen eines 35 cm langen Denuders oder Permanentdenuder zwischen Testgasquelle und GTRAP-AMS.....	90
Abbildung 58: Zeitlicher Verlauf der I ₂ -Konzentration nach Einbringen eines 50 cm langen herkömmlichen α-CD-Denuders zwischen Testgasquelle und GTRAP-AMS	91
Abbildung 59: Vergleich zwischen den I ₂ -Aufnahmeraten, die mit dem GTRAP-AMS System und der Denuder GC-MS Methode bestimmt wurden.....	92
Abbildung 60: Vergleich zwischen den I ₂ -Aufnahmeraten, die mit dem GTRAP-AMS System und der Permanentdenuder GC-MS Methode bestimmt wurden.....	93
Abbildung 61: Zeitlich aufgelöste I ₂ -Emissionsprofile von <i>L. Saccharina</i> bei 50 und 100 ppb O ₃	95
Abbildung 62: Lage der Nordseeinsel Helgoland sowie das Helgoländer Felswatt.....	97
Abbildung 63: Übersicht über die untersuchten Makroalgen sowie deren Lage im Helgoländer Felswatt.....	98
Abbildung 64: Zeitlich aufgelöste I ₂ -Emissionsprofile ausgewählter Helgoländer Makroalgen.....	100
Abbildung 65: Abhängigkeit der I ₂ -Emissionsrate vom Gesamtjodgehalt der Makroalgen.....	105
Abbildung 66: Zeitlich aufgelöste I ₂ -Emissionsprofile der Braunalge <i>L. Digitata</i> bei unterschiedlichen Ozonkonzentrationen (0 - 150 ppb).....	108
Abbildung 67: Bestimmung des Zellvolumens und der Mikroalgenanzahl in den Reinkulturen	112
Abbildung 68: Durch Mikroalgen verursachte Zunahme der I ₂ -Emissionsrate aus Meerwasser	113
Abbildung 69: LC-MS Messungen zur Überprüfung der Oxidation von 1-Phenylethanol zu Acetophenon.....	117
Abbildung 70: Bestimmung des in die Gasphase übergegangenen I ₂	118
Abbildung 71: Bestimmung des in die Gasphase übergegangenen I ₂	119
Abbildung 72: Halogenchemie in der MBL. Beinhaltet nun die neuen Erkenntnisse des möglichen I ₂ - Recyclings und der somit möglichen Folgereaktionen.	120
Abbildung 73: Einfluss von I auf das gemessene I ₂ ⁺ -Signal.....	123
Abbildung 74: Massenspektrum des resultierenden Aerosol, das bei der Photooxidation von CH ₂ I ₂ entsteht, gemessen mit dem ToF-AMS im positiven Ionenmodus	123
Abbildung 75: Massenspektren von a) Trimesinsäure b) Zitronensäure c) Benzolsulfonsäure d) Oxalsäure	124
Abbildung 76: Zeitlich aufgelöstes I ₂ -Emissionsprofil von <i>L. Digitata</i> bei 50 ppb O ₃ (2. Messung) .	130
Abbildung 77: Zeitlich aufgelöstes I ₂ -Emissionsprofil von <i>L. Digitata</i> bei 50 ppb O ₃ (3. Messung) .	130
Abbildung 78: Zeitlich aufgelöstes I ₂ -Emissionsprofil von <i>A. Nodosum</i> bei 50 ppb O ₃ (2. Messung)	130

7.5. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Mischungsverhältnisse iodhaltiger Verbindungen an der irischen Küste.....	19
Tabelle 2: Mischungsverhältnisse von aliphatischen Aminen in der Atmosphäre	26
Tabelle 3: Geschätzte jährliche Emission an Ammoniak und Methylaminen	27
Tabelle 4: Bromgehalt ausgewählter Standardreferenzmaterialien.....	54
Tabelle 5: Aufnahmeeffizienz des α -CD/ NH_4Br -Aerosol	70
Tabelle 6: Vergleich der Intraday precision und der Interday Precision	72
Tabelle 7: Übersicht über die zur Quantifizierung verwendeten m/z-Verhältnisse der einzelnen aliphatischen Amine	79
Tabelle 8: Relative Intensitäten der zur Quantifizierung verwendeten Signale von TEA, DEA, TMA und DMA (jeweils normiert auf das Basissignal des betrachteten Amins)	84
Tabelle 9: I_2 Aufnahmeeffizienzen der 25 cm langen herkömmlichen α -CD Denuder sowie der 25 cm langen Permanentdenuder in Abhängigkeit von deren Nutzungshäufigkeit.....	89
Tabelle 10: Aufnahmeeffizienzen der 35 cm langen herkömmlichen α -CD Denuder sowie der 35 cm langen Permanentdenuder in Abhängigkeit von deren Nutzungshäufigkeit.....	90
Tabelle 11: Vergleich der I_2 -Emissionsraten von <i>L. Saccharina</i> bei unterschiedlichen O_3 - Konzentrationen sowie ein Vergleich zu früheren Studien	96
Tabelle 12: Gesamtiodgehalt ausgewählter Makroalgen	99
Tabelle 13: I_2 -Emissionsraten ausgewählter Makroalgen	106
Tabelle 14: Emissionsraten iodorganischer Verbindungen ausgewählter Makroalgen	107
Tabelle 15: Prozentualer Anteil von I_2 an der Gesamtemission der iodhaltigen Verbindungen.....	107
Tabelle 16: Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der Mikroalgensuspensionen der Reinkulturen ...	111
Tabelle 17: Berechnung des Kohlenstoffgehaltes der Netzprobenmikroalgensuspensionen.....	112
Tabelle 18: Vergleich der durch Mikroalgen verursachten Zunahme der Emissionsraten von I_2 und der iodorganischen Verbindungen aus Meerwasser unter dem Einfluss von 100 ppb O_3	114
Tabelle 19: I_2 -Diffusionsquelle bei einer Temperatur von 30 °C.....	122
Tabelle 20: I_2 -Diffusionsquelle bei einer Temperatur von 50 °C.....	122
Tabelle 21: DMA-Permeationsquelle bei einer Temperatur von 30 °C	125
Tabelle 22: TMA-Permeationsquelle bei einer Temperatur von 30 °C	125
Tabelle 23: DEA-Permeationsquelle bei einer Temperatur von 30 °C	126
Tabelle 24: TEA-Permeationsquelle bei einer Temperatur von 30 °C.....	126
Tabelle 25: Mittels GTRAP-AMS bestimmte Menge an I_2 auf den getesteten Denudertypen.	127
Tabelle 26: Mittels GC-MS bestimmte Menge an I_2 auf den getesteten Denudertypen.....	127
Tabelle 27: Versuchsbeschreibung der Makroalgenkammerexperimente auf der Insel Helgoland.....	128
Tabelle 28: Versuchsbeschreibung der Mikroalgenkammerexperimente auf der Insel Helgoland ...	129

7.6. Literaturverzeichnis

- Abbatt, J., Nowak, J., 1997. Heterogeneous Interactions of HBr and HOCl with cold sulfuric acid solutions: Implications for arctic boundary layer bromine chemistry. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A* (101), 2131–2137.
- Alicke, B., Hebestreit, K., Stutz, J., Platt, U., 1999. Iodine oxide in the marine boundary layer. *NATURE* (397), 572–573.
- Aranda, A., Bras, G.L., Verdet, G.L., and Poulet, G., 1997. The BrO + CH₃O₂ reaction: kinetics and role in the atmospheric ozone budget. *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS* (24), 2745–2748.
- Baker, J.M., Sturges, W.T., Sugier, J., Sunnenberg, G., Lovett, A.A., Reeves, C.E., NIGHTINGALE, P.D., Penkett, S.A., 2001. Emissions of CH₃Br, organochlorines, and organoiodines from temperate macroalgae. *Chemosphere - Global Change Science* 3 (1), 93–106.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1465997200000210>.
- Bale, C.S.E., Ingham, T., Commane, R., Heard, D.E., Bloss, W.J., 2008. Novel measurements of atmospheric iodine species by resonance fluorescence. *JOURNAL OF ATMOSPHERIC CHEMISTRY* 60 (1), 51–70.
- Ball, S.M., Am Hollingsworth, Humbles, J., Leblanc, C., Potin, P., McFiggans, G., 2010. Spectroscopic studies of molecular iodine emitted into the gas phase by seaweed. *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS* 10 (13), 6237–6254.
- Bloss, W.J., Lee, J.D., Heard, D.E., Salmon, R.A., Bauguitte, S.J.-B., Roscoe, H.K., and Jones, A.E., 2007. Observations of OH and HO₂ radicals in coastal Antarctica. *Atmos. Chem. Phys.* (7), 4171–4185.
- Bluhm, 2011. The influence of marine phytoplankton on iodine speciation in the Tropical and Southern Atlantic Ocean. Doktorarbeit, Kiel, 139 pp.
- Bluhm, K., Croot, P., Wuttig, K., Lochte, K., 2010. Transformation of iodate to iodide in marine phytoplankton driven by cell senescence. *AQUATIC BIOLOGY* 11 (1), 1–15.
- Braban, C.F., Adams, J.W., Rodriguez, D., Cox, R.A., Crowley, J.N., and Schuster, G., 2007. Heterogeneous reactions of HOI, ICl and IBr on sea salt and sea salt proxies. *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS* (9), 3136–3148.
- Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Jimenez, J.L., Allan, J.D., Alfarra, M.R., Zhang, Q., Onasch, T.B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L.R., Trimborn, A.M., Northway, M.J., DeCarlo, P.F., Kolb, C.E., Davidovits, P., Worsnop, D.R., 2007. Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer. *MASS SPECTROMETRY REVIEWS* 26 (2), 185–222.
- Carpenter, L.J., Sturges, W.T., Penkett, S.A., Liss, P.S., Alicke, B., Hebestreit, K., Platt, U., 1999. Short-lived alkyl iodides and bromides at Mace Head, Ireland: Links to biogenic sources and halogen oxide production. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH-ATMOSPHERES* 104 (D1), 1679–1689.

- Carpenter, L.J., Malin, G., Liss, P.S., Kupper, F.C., 2000. Novel biogenic iodine-containing trihalomethanes and other short-lived halocarbons in the coastal East Atlantic. *GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLES* 14 (4), 1191–1204.
- Carpenter, L.J., 2003. Iodine in the marine boundary layer. *CHEMICAL REVIEWS* 103 (12), 4953–4962.
- Chance, R.J., Shaw, M., Telgmann, L., Baxter, M., Carpenter, L.J., 2010. A comparison of spectrophotometric and denuder based approaches for the determination of gaseous molecular iodine. *ATMOSPHERIC MEASUREMENT TECHNIQUES* 3 (1), 177–185.
- Claeson, A., Ostin, A., Sunesson, A., 2004. Development of a LC-MS/MS method for the analysis of volatile primary and secondary amines as NIT (naphthylthiocyanate) derivatives. *ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY* 378 (4), 932–939.
- Colin, C., Leblanc, C., Michel, G., Wagner, E., Leize-Wagner, E., van Dorsselaer, A., Potin, P., 2005. Vanadium-dependent iodoperoxidases in *Laminaria digitata*, a novel biochemical function diverging from brown algal bromoperoxidases. *JOURNAL OF BIOLOGICAL INORGANIC CHEMISTRY* 10 (2), 156–166.
- DeCarlo, P.F., Kimmel, JR, Trimborn, A., Northway, M.J., Jayne, J.T., Aiken, A.C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K.S., Worsnop, Jimenez, J.L., 2006. Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer. *ANALYTICAL CHEMISTRY* 78 (24), 8281–8289.
- Dixneuf, S., Ruth, A.A., Vaughan, S., Varma, R.M., Orphal, J., 2009. The time dependence of molecular iodine emission from *Laminaria digitata*. *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS* 9 (3), 823–829.
- Drewnick, F., Hings, S.S., DeCarlo, P., Jayne, J.T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J.L., Demerjian, K.L., Borrmann, S., Worsnop, 2005. A new time-of-flight aerosol mass spectrometer (TOF-AMS) - Instrument description and first field deployment. *AEROSOL SCIENCE AND TECHNOLOGY* 39, 637–658.
- Fan, S.-M., Jacob, D., 1992. Surface ozone depletion in Arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols. *NATURE* (359), 522–524.
- Farman, J., Gardiner, B., and Shanklin, J., 1985. Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction. *NATURE* (315), 207–210.
- Fickert, S., Adams, J.W., and Crowley, J.N., 1999. Activation of Br₂ and BrCl via uptake of HOBr onto aqueous salt solutions. *J. Geophys. Res.-Atmos.* (104), 23719–23728.
- Finlayson-Pitts, B., Ezell, M., Pitts, J., 1989. Formation of chemically active chlorine compounds by reactions of atmospheric NaCl particles with gaseous N₂O₅ and ClONO₂. *NATURE* (337), 241–244.
- Gall, E.A., Kupper, F.C., Kloareg, B., 2004. A survey of iodine content in *Laminaria digitata*. *BOTANICA MARINA* 47 (1), 30–37.

- Ge, X.L., Wexler, A.S., Clegg, S.L., 2011a. Atmospheric amines - Part I. A review. *Atmos. Environ.* 45 (3), 524–546.
- Ge, X.L., Wexler, A.S., Clegg, S.L., 2011b. Atmospheric amines - Part II. Thermodynamic properties and gas/particle partitioning. *Atmos. Environ.* 45 (3), 561–577.
- Gershenzon, M.Y., Il'in, S.F., N. G., G., Y. M., Aparina, E.V., Zelenov, W., 1999. The mechanism of reactive NO₃ uptake on dry NaX (X=Cl, Br). *JOURNAL OF ATMOSPHERIC CHEMISTRY* (34), 119–135.
- Glasow, R. von, Crutzen, P.J., 2007. Tropospheric Halogen Chemistry, in: Heinrich D. Holland, Karl K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Pergamon, Oxford, pp. 1–67.
- Gormley, P., Kennedy, M., 1949. Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube. *Proc. R. Ir. Acad.*, 1949, 163 - 169 Sect. A.
- Götz, S., 2012. Entwicklung eines Diffusionsdenuder mit permanenter, iodselektiver Beschichtung zur quantitativen Bestimmung von molekularem Iod in der Atmosphäre mittels einer GC-MS-Methode, Diplomarbeit, Mainz, 89 pp.
- Graedel, T.E., Crutzen, P.J., 1994. *Chemie der Atmosphäre: die Bedeutung für Klima und Umwelt*. Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg.
- Grönberg, L., Lovkvist, P., Jonsson, J.A., 1992. Determination of aliphatic amines in air by membrane enrichment directly coupled to a Gas-Chromatograph. *Chromatographia* 33 (1-2), 77–82.
- Gross, J.H., 2004. *Mass spectrometry: A textbook*. Springer, Berlin.
- Hamano, T., Mitshashi, Y., Matsuki, Y., 1980. Improved gas-chromatographic method for the quantitative-determination of secondary-amines as sulfonamides formed by reaction with benzenesulfonyl chloride. *JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY* 190 (2), 462–465.
- Hillebrand, H., Dürselen, C.D., Kirschtel, D., Pllingher, U., Zohary, T., 1999. Biovolume calculation for pelagic and benthic microalgae. *Journal of Phycology*, 35, 403-424.
- Hoffmann, E. de, Stroobant, V., 2011. *Mass spectrometry: Principles and applications*, 3rd ed. Wiley, Chichester, 489 pp.
- Hoffmann, T., O'Dowd, C.D., Seinfeld, J.H., 2001. Iodine oxide homogeneous nucleation: An explanation for coastal new particle production. *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS* 28 (10), 1949–1952.
- Hinds, W.C., 1999. *Aerosol technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles*, 2nd ed. Wiley, New York, NY.
- Huang, R.-J., Hoffmann, T., 2008. A denuder-impinger system with in situ derivatization followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of gaseous iodine-containing halogen species. *JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A* 1210 (2), 135–141.
- Huang, R.-J., Hoffmann, T., 2009. Development of a Coupled Diffusion Denuder System Combined with Gas Chromatography/Mass Spectrometry for the Separation and Quantification of Molecular

- Iodine and the Activated Iodine Compounds Iodine Monochloride and Hypoiodous Acid in the Marine Atmosphere. *ANALYTICAL CHEMISTRY* 81 (5), 1777–1783.
- Huang, R.-J., Hou, X., Hoffmann, T., 2010a. Extensive Evaluation of a Diffusion Denuder Technique for the Quantification of Atmospheric Stable and Radioactive Molecular Iodine. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY* 44 (13), 5061–5066.
- Huang, R.J., Seitz, K., Buxmann, J., Pohler, D., Hornsby, K.E., Carpenter, L.J., Platt, U., Hoffmann, T., 2010b. In situ measurements of molecular iodine in the marine boundary layer: the link to macroalgae and the implications for O-3, IO, OIO and NO_x. *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS* 10 (10), 4823–4833.
- Huang, R.J., Seitz, K., Neary, T., O'Dowd, C.D., Platt, U., Hoffmann, T., 2010c. Observations of high concentrations of I-2 and IO in coastal air supporting iodine-oxide driven coastal new particle formation. *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS* 37.
- Huang, R.-J., Hoffmann, T., 2010d. Diffusion technique for the generation of gaseous halogen standards. *JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A* 1217 (13), 2065–2069.
- Hughes, C., Malin, G., Turley, C.M., Keely, B.J., Nighttingale, P.D., Liss, P.S., 2008. The production of volatile iodocarbons by biogenic marine aggregates. *LIMNOLOGY AND OCEANOGRAPHY* 53(2), 867-872
- Jayne, J.T., Leard, D.C., Zhang, X.F., Davidovits, P., Smith, K.A., Kolb, C.E., Worsnop, 2000. Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *AEROSOL SCIENCE AND TECHNOLOGY* 33 (1-2), 49–70.
- Jimenez, J.L., Bahreini, R., Cocker, Zhuang, H., Varutbangkul, V., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., O'Dowd, C.D., Hoffmann, T., 2003. New particle formation from photooxidation of diiodomethane (CH₂I₂). *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH-ATMOSPHERES* 108 (D10).
- Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Donahue, N.M., Prevot, A.S.H., Zhang, Q., Kroll, J.H., DeCarlo, P.F., Allan, J.D., Coe, H., Ng, N.L., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Grieshop, A.P., Robinson, A.L., Duplissy, J., Smith, J.D., Wilson, K.R., Lanz, V.A., Hueglin, C., Sun, Y.L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J.M., Collins, D.R., Cubison, M.J., Dunlea, E.J., Huffman, J.A., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Williams, P.I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Dzepina, K., Kimmel, J.R., Sueper, D., Jayne, J.T., Herndon, S.C., Trimborn, A.M., Williams, L.R., Wood, E.C., Middlebrook, A.M., Kolb, C.E., Baltensperger, U., Worsnop, D.R., 2009. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *SCIENCE* 326 (5959), 1525–1529.

- Jones, C.E., Hornsby, K.E., Sommariva, R., Dunk, R.M., von Glasow, R., McFiggans, G., Carpenter, L.J., 2010. Quantifying the contribution of marine organic gases to atmospheric iodine. *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTER* 37, L18804
- Kallinger, G., Niessner, R., 1999. Laboratory investigation of annular denuders as sampling system for the determination of aliphatic primary and secondary amines in stack gas. *Mikrochim. Acta* 130 (4), 309–316.
- Kaltsayannis, N., and Plane, J.M.C., 2008. Quantum chemical calculations on a selection of iodine-containing species (IO, OIO, INO₃, (IO)₂, I₂O₃, I₂O₄ and I₂O₅) of importance in the atmosphere. *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS* (10), 1723–1733.
- Kiendler-Scharr, A., Wildt, J., Dal Maso, M., Hohaus, T., Kleist, E., Mentel, T.F., Tillmann, R., Uerlings, R., Schurr, U., Wahner, A., 2009. New particle formation in forests inhibited by isoprene emissions. *NATURE* 461 (7262), 381–384.
- Kloskowski, A., Pilarczyk, M., Namieśnik, J., 2002. Denudation — A Convenient Method of Isolation and Enrichment of Analytes. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 32 (4), 301–335.
- Kupper, F.C., Carpenter, L.J., McFiggans, G.B., Palmer, C.J., Waite, T.J., Boneberg, E.M., Woitsch, S., Weiller, M., Abela, R., Grolimund, D., Potin, P., Butler, A., Luther, G.W., Kroneck, P.M., Meyer-Klaucke, W., Feiters, M.C., 2008. Iodide accumulation provides kelp with an inorganic antioxidant impacting atmospheric chemistry. *PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA* 105 (19), 6954–6958.
- Kupper, F.C., Schweigert, N., Gall, E.A., Legendre, J.M., Vilter, H., Kloareg, B., 1998. Iodine uptake in Laminariales involves extracellular, haloperoxidase-mediated oxidation of iodide. *PLANTA* 207 (2), 163–171.
- LeBras, G., and Platt, U., 1995. A possible mechanism for combined chlorine and bromine catalyzed destruction of tropospheric ozone in the Arctic. *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS* (22), 599–602.
- Leigh, R.J., Ball, S.M., Whitehead, J., Leblanc, C., Shillings, A.J.L., Mahajan, A.S., Oetjen, H., Lee, J.D., Jones, C.E., Dorsey, J.R., Gallagher, M., Jones, R.L., Plane, J.M.C., Potin, P., McFiggans, G., 2010. Measurements and modelling of molecular iodine emissions, transport and photodestruction in the coastal region around Roscoff. *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS* 10 (23), 11823–11838.
- Liekefeld, R., Schuster, R., Wunsch, G., 1991. Methods for the determination of n-nitosamines in air, vulcanizates and vulcanization fumes. *KAUTSCHUK GUMMI KUNSTSTOFFE* 44 (6), 514–521.
- Lindahl, R., Levin, J., Andersson, K., 1993. Determination of volatile amines in air by diffusive sampling, thioureaformation and high-performance liquid-chromatography. *JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY* 643 (2), 35–41.

- Liu, M., Da, S.-L., Feng, Y.-Q., Li, L.-S., 2005. Study on the preparation method and performance of a new β -cyclodextrin bonded silica stationary phase for liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta* 533 (1), 89–95.
- Liu, Z-Q, Zhao, Y., Luo, H., Chai, L., Sheng, Q. 2007. I_2O_5 : mild and efficient reagents for the oxidation of alcohols in water. *TETRAHEDRON LETTERS* 48 (17), 3017-3019.
- Loukonen, V., Kurten, T., Ortega, I.K., Vehkamäki, H., Padua, A.A.H., Sellegri, K., Kulmala, M., 2010. Enhancing effect of dimethylamine in sulfuric acid nucleation in the presence of water - a computational study. *Atmos. Chem. Phys.* 10 (10), 4961.
- Lund, J.W.G., Kipling, C., Le Cren, E.D., 1958. The inverted microscope method of estimating algal numbers and the statistical basis of estimations by counting.
- Mahajan, A.S., Oetjen, H., Saiz-Lopez, A., Lee, J.D., McFiggans, G.B., Plane, J.M.C., 2009. Reactive iodine species in a semi-polluted environment. *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS* 36.
- Mahajan, A.S., Plane, J.M.C., Oetjen, H., Mendes, L., Saunders, R.W., Saiz-Lopez, A., Jones, C.E., Carpenter, L.J., McFiggans, G.B., 2010. Measurement and modeling of tropospheric reactive halogen species over the tropical Atlantic Ocean 10 (10), 4611-4624
- Manley, S.L., de la Cuesta, J., 1997. Methyl iodide production from marine phytoplankton cultures. *LIMNOLOGY AND OCEANOGRAPHY* 42 (1), 142-147
- Martino M., Mills G.P, Woeltjen J, Liss P.S, 2009. A new source of volatile organoiodine compounds in surface water. *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS* (36), L01609.
- McFiggans, G., Artaxo, P., Baltensperger, U., Coe, H., Facchini, M.C., Feingold, G., Fuzzi, S., Gysel, M., Laaksonen, A., Lohmann, U., Mentel, T.F., Murphy, D.M., O'Dowd, C.D., Snider, J.R., Weingartner, E., 2006. The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation. *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS* 6, 2593–2649.
- McFiggans, G., Bale, C.S.E., Ball, S.M., Beames, J.M., Bloss, W.J., Carpenter, L.J., Dorsey, J., Dunk, R., Flynn, M.J., Furneaux, K.L., Gallagher, M.W., Heard, D.E., Hollingsworth, A.M., Hornsby, K., Ingham, T., Jones, C.E., Jones, R.L., Kramer, L.J., Langridge, J.M., Leblanc, C., LeCrane, J.P., Lee, J.D., Leigh, R.J., Longley, I., Mahajan, A.S., Monks, P.S., Oetjen, H., Orr-Ewing, A.J., Plane, J.M.C., Potin, P., Shillings, A.J.L., Thomas, F., Glasow, R. von, Wada, R., Whalley, L.K., Whitehead, J.D., 2010. Iodine-mediated coastal particle formation: an overview of the Reactive Halogens in the Marine Boundary Layer (RHAMBLE) Roscoff coastal study. *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS* 10 (6), 2975–2999.
- McFiggans, G., Coe, H., Burgess, R., Allan, J., Cubison, M., Alfarra, Saunders, R., Saiz-Lopez, A., Plane, J.M., Wevill, D.J., Carpenter, L.J., Rickard, A.R., Monks, P.S., 2004. Direct evidence for coastal iodine particles from *Laminaria* macroalgae - linkage to emissions of molecular iodine. *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS* 4, 701–713.

- McFiggans, G., Plane, J.M., Allan, B.J., Carpenter, L.J., Coe, H., O'Dowd, C., 2000. A modeling study of iodine chemistry in the marine boundary layer. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH-ATMOSPHERES* 105 (D11), 14371–14385.
- Menden-Deuer, S., Lessard, E.J., 2000. Carbon to volume relationship for dinoflagellates, diatoms, and other protist plankton. *Limnology and Oceanography*, 45 (3), 569-579.
- Meszáros, E., 1999. *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Molina, M.J., Rowland, F., 1974. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature* (249), 810–812.
- Murphy, S.M., Sorooshian, A., Kroll, J.H., Ng, N.L., Chhabra, P., Tong, C., Surratt, J.D., Knipping, E., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2007. Secondary aerosol formation from atmospheric reactions of aliphatic amines. *Atmos. Chem. Phys.* 7 (9), 2313–2337. <http://www.atmos-chem-phys.net/7/2313/2007/> <http://www.atmos-chem-phys.net/7/2313/2007/acp-7-2313-2007.pdf>.
- Nadykto, A.B., Yu, F.Q., Jakovleva, M.V., Herb, J., Xu, Y.S., 2011. Amines in the Earth's Atmosphere: A Density Functional Theory Study of the Thermochemistry of Pre-Nucleation Clusters. *Entropy* 13 (2), 554–569.
- Nitschke, U., Ruth, A.A., Dixneuf, S., Stengel, D.B., 2011. Molecular iodine emission rates and photosynthetic performance of different thallus parts of *Laminaria digitata* (Phaeophyceae) during emersion. *PLANTA* 233 (4), 737–748.
- O'Dowd, C.D., Hameri, K., Makela, J., Vakeva, M., Aalto, P., Leeuw, G. de, Kunz, G.J., Becker, E., Hansson, H.C., Allen, A.G., Harrison, R.M., Berresheim, H., Geever, M., Jennings, S.G., Kulmala, M., 2002a. Coastal new particle formation: Environmental conditions and aerosol physicochemical characteristics during nucleation bursts. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH-ATMOSPHERES* 107 (D19).
- O'Dowd, C.D., Hoffmann, T., 2005. Coastal new particle formation: A review of the current state-of-the-art. *ENVIRONMENTAL CHEMISTRY* 2 (4), 245–255.
- O'Dowd, C.D., Jimenez, J.L., Bahreini, R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Hameri, K., Pirjola, L., Kulmala, M., Jennings, S.G., Hoffmann, T., 2002b. Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions. *NATURE* 417 (6889), 632–636.
- O'Dowd, C., McFiggans, G., Creasey, D.J., Pirjola, L., Hoell, C., Smith, M.H., Allan, B.J., Plane, J.M., de Heard, Lee, J.D., Pilling, M.J., Kulmala, M., 1999. On the photochemical production of new particles in the coastal boundary layer. *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS* 26 (12), 1707–1710.
- O'Dowd, C.D., Hameri, K., Makela, J.M., Pirjola, L., Kulmala, M., Jennings, S.G., Berresheim, H., Hansson, H.C., Leeuw, G. de, Kunz, G.J., Allen, A.G., Hewitt, C.N., Jackson, A., Viisanen, Y., Hoffmann, T., 2002. A dedicated study of New Particle Formation and Fate in the Coastal Environment (PARFORCE): Overview of objectives and achievements. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH-ATMOSPHERES* 107 (D19).

- Palmer, C.J., Anders, T.L., Carpenter, L.J., Kupper, F.C., McFiggans, G.B., 2005. Iodine and halocarbon response of *Laminaria digitata* to oxidative stress and links to atmospheric new particle production. *ENVIRONMENTAL CHEMISTRY* 2 (4), 282–290.
- Peters, C., Pechtl, S., Stutz, J., Hebestreit, K., Honninger, G., HEUMANN, K.G., Schwarz, A., Winterlik, J., Platt, U., 2005. Reactive and organic halogen species in three different European coastal environments. *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS* 5, 3357–3375.
- Platt, U., and Janssen, C., 1995. Observation and role of the free radicals NO₃, ClO, BrO and IO in the troposphere. *Faraday Discuss.* (100), 175–198.
- Pöschl, U., 2005. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie-International Edition* 44 (46), 7520.
- Possanzini, M., Dipalo, V., 1990. Improved HPLC determination of aliphatic amines in air by diffusion and derivatization techniques. *Chromatographia* 29 (3-4), 151–154.
- Rampfl, M., Mair, S., Mayer, F., Sedlbauer, K., Breuer, K., Niessner, R., 2008. Determination of Primary, Secondary, and Tertiary Amines in Air by Direct or Diffusion Sampling Followed by Determination with Liquid Chromatography and Tandem Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol* 42 (14), 5217–5222.
- Ries, M., 2010. Identifizierung von Carbonylverbindungen der Gasphase und Carboxylverbindungen der Partikelphase nach on-line Derivatisierung mittels Aerosolmassenspektrometrie. Diplomarbeit, Mainz, 84 pp.
- Romaris-Hortas, V., Moreda-Pineiro, A., Bermejo-Barrera, P., 2009. Microwave assisted extraction of iodine and bromine from edible seaweed for inductively coupled plasma-mass spectrometry determination. *TALANTA* 79 (3), 947–952.
- Rosenfeld, L., 2000. Discovery and early uses of iodine. *JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION* 77 (8), 984–987.
- Russell, L. M., Hawkins, L. N., Frossard, A. A., Quinn, P. K., & Bates, T. S., 2010. Carbohydrate-like composition of submicron atmospheric particles and their production from ocean bubble bursting. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 107, 6652–6657.
- Sacher, F., Lenz, S., Brauch, H., 1997. Analysis of primary and secondary aliphatic amines in waste water and surface water by gas chromatography mass spectrometry after derivatization with 2,4-dinitrofluorobenzene or benzenesulfonyl chloride. *JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A* 764 (1), 85–93.
- Saiz-Lopez, A., Plane, J.M., 2004. Novel iodine chemistry in the marine boundary layer. *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS* 31 (4).
- Saiz-Lopez, A., Plane, J.M., McFiggans, G., Williams, P.I., Ball, S.M., Bitter, M., Jones, R.L., Hongwei, C., Hoffmann, T., 2006a. Modelling molecular iodine emissions in a coastal marine environment: the link to new particle formation. *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS* 6, 883–895.

- Saiz-Lopez, A., Shillito, J.A., Coe, H., Plane, J.M., 2006b. Measurements and modelling of I-2, IO, OIO, BrO and NO₃ in the mid-latitude marine boundary layer. *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS* 6, 1513–1528.
- Sathyendranath, S., Stuart, V., Nair, A., Oka, K., Nakane, T., Bouman, H., Forget, M.H., Maass, H., Platt, T., 2009. Carbon-to-chlorophyll ratio and growth rate of phytoplankton in the sea. *MARINE ECOLOGY PROGRESS SERIES* 383, 73-84.
- Saunders, R., and Plane, J., 2005. Formation pathways and composition of iodine oxide ultra-fine particles. *Environmental Chemistry-Collingwood* 2 (4), 299–303.
- Schade, G.W., Crutzen, P.J., 1995. Emission of aliphatic-amines from animal husbandry and their reactions - potential source of N₂O and HCN. *JOURNAL OF ATMOSPHERIC CHEMISTRY* 22 (3), 319–346.
- Schnelle-Kreis, J., Sklorz, M., Herrmann, H., Zimmermann, R., 2007. Atmosphärische Aerosole: Quellen, Vorkommen, Zusammensetzung. *Chem. Unserer Zeit* 41 (3), 220–230.
- Schwarz, A., Heumann, K.G., 2002. Two-dimensional on-line detection of brominated and iodinated volatile organic compounds by ECD and ICP-MS after GC separation. *ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY* 374 (2), 212–219.
- Schweitzer, F., Mirabel, P., George C., 1999. Heterogeneous Chemistry of Nitryl Halides in Relation to Tropospheric Halogen Activation. *JOURNAL OF ATMOSPHERIC CHEMISTRY* (34), 101–117.
- Seinfeld, J., Pandis, S., 1998. Atmospheric chemistry and physics. John Wiley & Sons, Inc; ISBN 0-471-17815-2.
- Sellegri, K., Loon, Y.J., Jennings, S.G., O'Dowd, C.D., Pirjola, L., Cautenet, S., Chen, H.W., Hoffmann, T., 2005. Quantification of coastal new ultra-fine particles formation from in situ and chamber measurements during the BIOFLUX campaign. *ENVIRONMENTAL CHEMISTRY* 2 (4), 260–270.
- Smith, Z.M., Loyalka, S.K., 2010. Evaporation of an Iodine Sphere: Hindered Diffusion and Langmuir's Conjecture. *LANGMUIR* 26 (2), 894–898.
- Thorenz, U.R., Kundel, M., Petersen, J., Bings, N.H., Hoffmann, T. (2011). Volatile short-lived iodocarbons from biotic and abiotic sources effecting atmospheres chemistry. Posterbeitrag auf der Goldschmidt Tagung in Prag.
- Tsai, M.-Y., Hsu, C.-C., Chen, P.-H., Lin, C.-S., Chen, A., 2011. Surface modification on a glass surface with a combination technique of sol-gel and air brushing processes. *Applied Surface Science* 257 (20), 8640–8646.
- Tumbiolo, S., Vincent, L., Gal, J.F., Maria, P.C., 2005. Thermogravimetric calibration of permeation tubes used for the preparation of gas standards for air pollution analysis. *ANALYST* 130 (10), 1369–1374.

- Vaughan, S., Gherman, T., Ruth, A.A., Orphal, J., 2008. Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy of the marine boundary layer species I-2, IO and OIO. *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS* 10 (30), 4471–4477.
- Verhaeghe, E.F., Frayssé, A., Guerquin-Kern, J.-L., Wu, T.-D., Deves, G., Mioskowski, C., Leblanc, C., Ortega, R., Ambroise, Y., Potin, P., 2008. Microchemical imaging of iodine distribution in the brown alga *Laminaria digitata* suggests a new mechanism for its accumulation. *JOURNAL OF BIOLOGICAL INORGANIC CHEMISTRY* 13 (2), 257–269.
- Vikis, A.C., MacFarlane, R., 1985. REACTION OF IODINE WITH OZONE IN THE GAS-PHASE. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY* 89 (5), 812–815.
- Vogt, R., Sander, R., Glasow, R. von, Crutzen, P.J., 1999. Iodine chemistry and its role in halogen activation and ozone loss in the marine boundary layer: A model study. *JOURNAL OF ATMOSPHERIC CHEMISTRY* 32 (3), 375–395.
- Wayne, R., Poulet, G., Biggs, P., Burrows, J., Cox, R., Crutzen, P.J., Hayman, G.J.M., Le Bras, G., Moortgat, G.K., Platt, U., Schindler R.N., 1995. Halogen oxides: radicals, Sources and reservoirs in the laboratory and in the atmosphere. *Atmos. Environ.* (29), 2677–2881.
- Wennberg, P.O., 1999. Bromine explosion. *NATURE* (397), 299–301.
- Went, F.W., 1960. Blue Hazes in the Atmosphere. *Nature* 187 (4738), 641–643.
- Whitehead, J.D., McFiggans, G.B., Gallagher, M.W., Flynn, M.J., 2009. Direct linkage between tidally driven coastal ozone deposition fluxes, particle emission fluxes, and subsequent CCN formation. *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS* 36.
- Wong, G.T., Piumsomboon, A.U., Dunstan, W.M., 2002. The transformation of iodate to iodide in marine phytoplankton cultures. *MARINE ECOLOGY-PROGRESS SERIES* 237, 27–39.
- Worton, D.R., Mills, G.P., Oram, D.E., Sturges, W.T., 2008. Gas chromatography negative ion chemical ionization mass spectrometry: Application to the detection of alkyl nitrates and halocarbons in the atmosphere. *JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A* 1201 (1), 112–119.
- Yoshida, K.-i., Shimomura, T., Ito, K., Hayakawa, R., 1999. Inclusion Complex Formation of Cyclodextrin and Polyaniline. *LANGMUIR* 15 (4), 910–913.
- Zorn, S.R., Drewnick, F., Schott, M., Hoffmann, T., Borrmann, S., 2008. Characterization of the South Atlantic marine boundary layer aerosol using an aerodyne aerosol mass spectrometer. *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS* 8 (16), 4711–4728.

8. Posterbeiträge, Vorträge und Publikationen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht.

8.1. Posterbeiträge

- 21.08. – 26.08.2011 *On-line monitoring of molecular iodine emissions from seaweed using a new mass spectrometric method*
M.Kundel, U.R.Thorenz, J.Petersen, R.J. Huang N.H.Bings und T.Hoffmann
Goldschmidt 2011, Prag
- 21.08. – 26.08.2011 *Volatile short lived iodocarbons from biotic and abiotic sources effecting atmospheres chemistry*
U.R.Thorenz, M.Kundel, J.Petersen, N.H.Bings und T.Hoffmann
Goldschmidt 2011, Prag
- 22.03. - 25.03.2011 *Methodenentwicklung zur Quantifizierung gasförmiger Amine in Echtzeit mittels Aerosolmassenspektrometrie*
M.Mann, M.Kundel und T.Hoffmann
ANAKON 2011, Zürich
- 02.05. - 07.05.2010 *Time-of-flight aerosol mass spectrometry: Measuring gaseous iodine species after selective uptake in lab-generated aerosols*
M.Kundel, M.Ries, M.Schott und T.Hoffmann
European Geoscience Union Assembly 2010, Wien
- 15.09. - 18.09.2009 *Development of an on-line method for the determination of I₂ using time-of-flight aerosol mass spectrometry*
M.Kundel, M.Ries, M.Schott und T.Hoffmann
Tracespec 2009, Mainz (**Posterpreis**)
- 06.09. - 11.09.2009 *Application of on-line time-of-flight aerosol mass spectrometry for the determination of molecular iodine*
M.Kundel, M.Ries, M.Schott und T.Hoffmann
European Aerosol Conference 2009, Karlsruhe
- 17.03. – 20.03.2009 *Charakterisierung von Organosulfaten im sekundären organischen Aerosol*
M.Kundel und T.Hoffmann
ANAKON 2009, Berlin

8.2. Vorträge

- 16.10. - 18.10.2011 *Mass spectrometric investigation of biotic and abiotic sources of molecular iodine in the atmosphere*
M.Kundel und T.Hoffmann
GRK-Jahresseminar 2011, Bad Münster am Stein
- 22.03. - 25.03.2011 *Entwicklung und Anwendung eines Aerosolmassenspektrometers zur on-line Messung von gasförmigen Iodspezies in der Atmosphäre*
M.Kundel, R.J.Huang, J.Bosle, U.R.Thorenz, M.Mann und T.Hoffmann
Anakon 2011, Zürich, Schweiz
- 07.11. - 09.11.2010 *Iodine chemistry in the marine boundary layer: Determination of gaseous iodine species using ToF-AMS and Denuder GC-MS*
M.Kundel und T.Hoffmann
GRK-Jahresseminar 2010, Oberwesel
- 04.09. - 06.09.2010 *On-line measurement of gaseous I₂ and activated iodine compounds after selective uptake in lab-generated aerosols using time-of-flight aerosol mass spectrometry*
M.Kundel M.Ries, J.Bosle; U.R.Thorenz, R.J.Huang, M.Schott und T.Hoffmann
AMS User Meeting 2010, Hyytiala, Finnland
- 29.08. - 03.09.2010 *On-line measurement of gaseous I₂ and activated iodine compounds after selective uptake in lab-generated aerosols using time-of-flight aerosol mass spectrometry*
M.Kundel, M.Ries, J.Bosle; U.R. Thorenz, R.J.Huang, M.Schott und T.Hoffmann
International Aerosol Conference 2010, Helsinki, Finnland
- 18.10. - 20.10.2009 *Real-time measurement of gaseous iodine by time-of-flight aerosol mass spectrometry: method development*
M.Kundel und T.Hoffmann
GRK-Jahresseminar, Bad Münster am Stein

8.3. Publikationen

Application of Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry for the Online Measurement of Gaseous Molecular Iodine

Michael Kundel, Ru-Jin Huang, Ute R. Thorenz, Janine Bosle, Moritz J. D. Mann, Marco
Ries und Thorsten Hoffmann

Analytical Chemistry 2012, 84, 1439-1445

In der elektronischen Version gelöscht

In der elektronischen Version gelöscht

In der elektronischen Version gelöscht

In der elektronischen Version gelöscht

In der elektronischen Version gelöscht

In der elektronischen Version gelöscht

In der elektronischen Version gelöscht

**Application of mass spectrometric techniques for the trace
analysis of short-lived iodine-containing volatiles emitted by
seaweed**

Michael Kundel, Ute R. Thorenz, Jan H. Petersen, Ru-Jin Huang, Nicolas H. Bings and
Thorsten Hoffmann

Analytical and Bioanalytical Chemistry 2012, DOI: [10.1007/s00216-011-5658-z](https://doi.org/10.1007/s00216-011-5658-z)

In der elektronischen Version gelöscht

In der elektronischen Version gelöscht

In der elektronischen Version gelöscht

In der elektronischen Version gelöscht

In der elektronischen Version gelöscht

In der elektronischen Version gelöscht

In der elektronischen Version gelöscht

In der elektronischen Version gelöscht

In der elektronischen Version gelöscht

In der elektronischen Version gelöscht

In der elektronischen Version gelöscht

In der elektronischen Version gelöscht

In der elektronischen Version gelöscht

9. Danksagung

In der elektronischen Version gelöscht

10. Lebenslauf

In der elektronischen Version gelöscht