

Massenspektrometrische Untersuchungen zur Aufklärung  
der Bildungsmechanismen von Oligomeren in sekundärem  
organischen Aerosol und zur Zusammensetzung von  
marinem Hintergrund-Aerosol

Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

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

vorgelegt von Mathias Schott  
geboren in Heidelberg am Neckar

Mainz, 2008

---

**Dekan:**

**1. Berichterstatter:**

**2. Berichterstatter:**

**Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2008**

## Abstract

This thesis contains results of two different projects: „POLYSOA“ and „OOMPH“. For „POLYSOA“ the reactions of  $\alpha$ -dicarbonylic compounds were investigated by preparing pure monomeric glyoxal and methylglyoxal. Further reactions with water were monitored using ESI-MS. A strong tendency towards the formation of oligomers could be observed. The composition of the oligomers was analysed by  $MS^n$  experiments. HPLC-ESI-MS measurements could exclude artefacts during this process and unambiguously showed the covalent nature of the oligomeric ions.

Our main goal for „OOMPH“ was the interpretation of AMS field data taken during the cruise MD158 with the french research vessel „RV Marion Dufresne“ across the southern atlantic ocean. To gain more information on the organic aerosol fraction a new dataprocessing method was developed. Therefore possible fragment ions were compiled and arranged by their general chemical composition. With a peak integration algorithm the fractions of the ions contributing to the raw signal were determined. Pure standards were used to elucidate the fractions corresponding to different molecular structures. The new method was applied to the „OOMPH“ dataset and used to differentiate between the organic aerosol composition of different sources. However the method is not capable of resolving the exact molecular chemical composition of the investigated aerosols.

## Zusammenfassung

Diese Arbeit präsentiert Forschungsergebnisse der beiden wissenschaftlichen Projekte „POLYSOA“ und „OOMPH“. Für das „POLYSOA“-Projekt wurde das Oligomerisationsverhalten zweier  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen untersucht. Es wurden verschiedene Herstellungsmethoden für wasserfreies Glyoxal und Methylglyoxal erprobt. Die Reaktionsprodukte mit Reinstwasser wurden massenspektrometrisch mittels Direktinfusion in ein ESI-MS untersucht. Es wurde bei den wässrigen Lösungen von Glyoxal eine starke Tendenz zur Oligomerbildung beobachtet. Die Zusammensetzung dieser Acetal-Oligomere wurde durch  $MS^2$ -Experimente analysiert. Zum Ausschluss, dass es sich bei den mittels ESI-MS gemessenen Oligomer-Ionen nicht um Ionenquellenartefakte handelte, wurde eine HPLC-Trennung vorgenommen.

Als Teil des „OOMPH“-Projekts wurden mit einem Aerodyne-HR-ToF-AMS Messungen an Bord des französischen Forschungsschiffes „RV Marion Dufresne“ durchgeführt. Um detaillierte Informationen über die hierbei im organischen Aerosol enthaltenen Moleküle zu erhalten wurde eine neue Methode entwickelt. Es wurde eine Ionenliste erstellt, die mögliche Fragment-Ionen sowie deren exakte Masse enthält. Reihen von homologen Ionen wurden in Gruppen zusammengefasst. Ein selbstentwickelter Algorithmus berechnet die Signalanteile der einzelnen Ionen aus der Ionenliste am Gesamtsignal und fasst die Signalanteile zu den Ionengruppen zusammen. Hieraus können Informationen über die im Aerosol enthaltenen Molekülbausteine erhalten werden. Im „OOMPH“-Datensatz konnten so Aerosole verschiedener chemischer Zusammensetzung unterschieden werden. Ein Rückschluss auf einzelne Moleküle kann jedoch nicht gezogen werden.



Im Andenken an meinen Vater

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
1.1	Atmosphärisches Aerosol . . . . .	9
1.1.1	Klassifizierung, Entstehung und Lebensdauer . . . . .	9
1.1.2	Auswirkungen auf das Klima . . . . .	12
1.1.3	Marines Aerosol . . . . .	13
1.1.4	Sekundäres organisches Aerosol . . . . .	15
1.2	Chemische Analyse . . . . .	17
<b>2</b>	<b>Instrumenteller Teil</b>	<b>21</b>
2.1	Massenspektrometrie . . . . .	21
2.2	API-IT-MS . . . . .	22
2.2.1	Die Ionenquelle . . . . .	22
2.2.2	Die Ionenfalle . . . . .	24
2.2.3	Der Detektor . . . . .	26
2.3	ToF-AMS . . . . .	27
2.3.1	Der Aerosoleinlass . . . . .	28
2.3.2	Die Partikelflugzeitkammer . . . . .	28
2.3.3	Die Ionenquelle . . . . .	29
2.3.4	Der Flugzeitmassenanalysator . . . . .	30
2.3.5	Der Detektor . . . . .	31
2.3.6	Betriebsmodi . . . . .	31
2.4	HPLC . . . . .	32
<b>3</b>	<b>POLYSOA</b>	<b>35</b>
3.1	Motivation . . . . .	35
3.2	Monomer-Herstellung . . . . .	36
3.2.1	Glyoxal . . . . .	36
3.2.2	Methylglyoxal . . . . .	37
3.3	Erste Oligomerisationen . . . . .	39
3.3.1	Glyoxal . . . . .	39
3.3.2	Methylglyoxal . . . . .	43
3.4	Trennungsversuche . . . . .	47

---

3.4.1	Glyoxaloligomere . . . . .	48
3.4.2	Methylglyoxaloligomere . . . . .	50
3.5	Kammerexperimente . . . . .	52
3.6	Zusammenfassung . . . . .	54
<b>4</b>	<b>OOMPH</b>	<b>55</b>
4.1	Motivation . . . . .	55
4.2	Die Messkampagne . . . . .	55
4.2.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	55
4.2.2	Meteorologie und Ozeanografie . . . . .	56
4.3	HR-ToF-Datenauswertung . . . . .	59
4.3.1	Signalintegration . . . . .	60
4.3.2	Single-Ion- und Duty-Cycle-Korrektur . . . . .	62
4.3.3	Massenkonzentrationen und Differenz . . . . .	63
4.3.4	Massenspuren . . . . .	63
4.3.5	Subtraktion des Gasphasenanteils . . . . .	64
4.3.6	Air-Beam-Korrektur . . . . .	65
4.3.7	Gruppenspuren . . . . .	65
4.3.8	Nachweisgrenzen . . . . .	66
4.3.9	Ionenliste . . . . .	67
4.3.10	Messung von Vergleichssubstanzen . . . . .	71
4.4	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	79
4.4.1	Vorbemerkungen . . . . .	79
4.4.2	Aerosol-Ereignisse während MD158 . . . . .	81
4.5	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	90
<b>A</b>	<b>Ionenliste</b>	<b>99</b>
<b>B</b>	<b>Fragmentmatrizen und Anteildiagramme</b>	<b>115</b>
<b>C</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>139</b>
<b>D</b>	<b>Verwendete Atommassen</b>	<b>141</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Atmosphärisches Aerosol

Unter einem „Aerosol“ versteht man ein heterogenes Gemisch von fein verteilten, festen oder flüssigen Teilchen (Partikeln) in einem Gas. Bei atmosphärischen Aerosolen ist das Trägergas Luft. Die Partikel können sowohl aus anorganischen Substanzen wie Salzen, Ruß, oder Wasser, als auch aus organischen Stoffen bestehen. Eine Mischung aus verschiedenen Substanzen ist ebenso möglich (Salzlösungen, Ruß mit organischen Stoffen, etc). Phänomenologisch bekannte atmosphärische Aerosole sind Stäube, Rauch, Nebel, Dunst und der anthropogene SMOG. Die Teilchen sind von mikroskopischer Größe, welche hierbei zwischen einigen Nanometern (nm) bis zu einigen Mikrometern ( $\mu m$ ) liegen kann.

Aerosole beeinflussen die Albedo (Verhältnis der reflektierten Strahlung zur einfallenden) der Erde und somit das Klima. Helle, weiße Aerosole streuen das Sonnenlicht und reflektieren es zurück ins All. Weniger Strahlung erreicht den Boden und es tritt eine Abkühlung ein. „Dunkle“ Aerosole, wie z.B. Rußpartikel, absorbieren das Sonnenlicht hingegen und führen somit zu einer Erwärmung. Eine weitere Wirkung ist die Bildung von Wolken, da Aerosole als Wolkenkondensationskeime fungieren können. Besonders Aerosole mit kleineren Partikeln, bekannt als Feinstaub, sind aufgrund ihrer gesundheitlichen Auswirkungen in das öffentliche Interesse gerückt.

#### 1.1.1 Klassifizierung, Entstehung und Lebensdauer

Aerosole spielen in zwei Schichten in der Atmosphäre eine wichtige Rolle. Dies ist zum einen die planetare Grenzschicht (0-3 km), auch Reibungsschicht genannt, und zum anderen eine Schicht in der Stratosphäre (15-25 km) (Power, 2003, [54]). Je nach ihrer Herkunft werden die Aerosole in zwei Klassen eingeteilt: Primäre Aerosole werden direkt als Aerosole von einer Quelle in die Atmosphäre emittiert, während sekundäre Aerosole sich erst in der Atmosphäre durch chemische Reaktionen von Vorläufersubstanzen bilden.

Prozesse, die primäre Aerosole in der Nähe der Erdoberfläche bilden, sind auf den Kontinenten beispielsweise Winderrosion, Verbrennung von fossilen Energieträgern und Biomasse, sowie Vulkanismus. Auf den Ozeanen sind es Prozesse wie Gischt bei Wellenbewegung („sea

spray“). Zum einen werden hierbei auf den Wellenkämmen Tröpfchen bei hohen Windstärken fortgeweht („whitecap formation“), zum anderen zerplatzen Blasen untergemischter Luft („bubble bursting“). Sekundäre Aerosole bilden sich durch Gas-Partikel-Umwandlung. Hierbei werden gasförmige Vorläufersubstanzen durch chemische Prozesse (z.B. Oxidation) verändert. Die neu gebildeten Stoffe haben einen geringeren Dampfdruck als die Vorläufersubstanzen. Diese schwerflüchtigen Substanzen kondensieren auf bestehenden Partikeln auf, oder bilden durch Nukleation neue Partikel. Wichtige Vorläufersubstanzen sind Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ), Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), Dimethylsulfid (DMS,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) und Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ). Sie bilden Sulfat- und Nitrat-Aerosole. Organische Vorläufersubstanzen sind flüchtige organische Verbindungen („volatile organic compounds“, VOC) wie z.B. Terpene und aromatische Verbindungen. Diese werden wiederum nach ihrer Herkunft in biogene und anthropogene VOCs aufgeteilt. Tabelle 1.1 zeigt die geschätzten Einträge von primären Partikeln und Vorläufersubstanzen für sekundäre Partikel in die Atmosphäre. Anthropogene Quellen für Vorläufersubstanzen von sekundären Aerosolen sind unter anderem Verkehr und Industrieprozesse. Die Emission von Kohlenwasserstoffen durch Pflanzen hingegen ist eine biogene Quelle. Die Aerosole in verschiedenen atmosphärischen Schichten haben unterschiedliche Quellen.

Bestandteil prim. Part. in Tg / a	Global
Organischer Kohlenstoff	82
Ruß	12,3
Seesalz < $1\mu\text{m}$	54
Mineralstaub < $1\mu\text{m}$	110
Vorläufersubstanz	Global
$\text{NO}_x$ (in Tg N/a)	41
$\text{NH}_3$ (in Tg N/a)	54
$\text{SO}_2$ (in Tg S/a)	88
DMS & $\text{H}_2\text{S}$ (in Tg S/a)	25
VOC (in Tg C/a)	
anthropogen	109
biogen	127

Tabelle 1.1: Emissionen primärer Partikel und Vorläufersubstanzen für sekundäre Partikel (aus Schnelle-Kreis, 2007, [57])

Die bisher genannten Quellen spielen in der Troposphäre eine Rolle. Primäre stratosphärische Aerosole hingegen entstehen durch Vulkanausbrüche und Meteore. Sekundäre Aerosole bilden sich dort durch chemische Reaktionen und Gas-Partikel-Umwandlung von Flugzeugabgasen und vulkanischen Gasen.

Neben dieser chemischen Einteilung nach der Aerosolherkunft und -zusammensetzung gibt es auch die physikalische Einteilung nach der Partikelgröße. Da die Partikel verschiedene Formen haben können, welche selten kugelförmig sind, gibt man den aerodynamischen Durchmesser an. Der aerodynamische Durchmesser  $D_{ae}$ , üblicherweise in Nanometern nm angegeben, eines Partikels entspricht dem Durchmesser einer Kugel mit der Dichte  $1g/cm^3$ , welche in ruhender Luft dieselbe Sinkgeschwindigkeit hat wie das Partikel (Schnelle-Kreis, 2007, [57]). Man teilt das Aerosol in zwei Größenklassen ein: „fine mode“ ( $D_{ae} = 1-2000$  nm) und „coarse mode“ ( $D_{ae} > 2000$  nm). Der „fine mode“ untergliedert sich in den „nucleation mode“ ( $D_{ae} = 1-100$  nm) und den „accumulation mode“ ( $D_{ae} = 100-2000$  nm). Die Partikel des „fine modes“ sind größtenteils sekundären Ursprungs. Durch chemische Reaktionen entstandene schwerflüchtige Substanzen können auf vorhandene Partikel aufkondensieren („accumulation mode“) oder neue Partikel bilden, welche sehr klein sind („nucleation mode“). Durch Verbrennungsprozesse können auch sehr kleine primäre Partikel entstehen. Die Partikel des „coarse modes“ sind jedoch größtenteils primär und durch Prozesse wie Aufwirbelung, Gischt oder Abrieb entstanden.

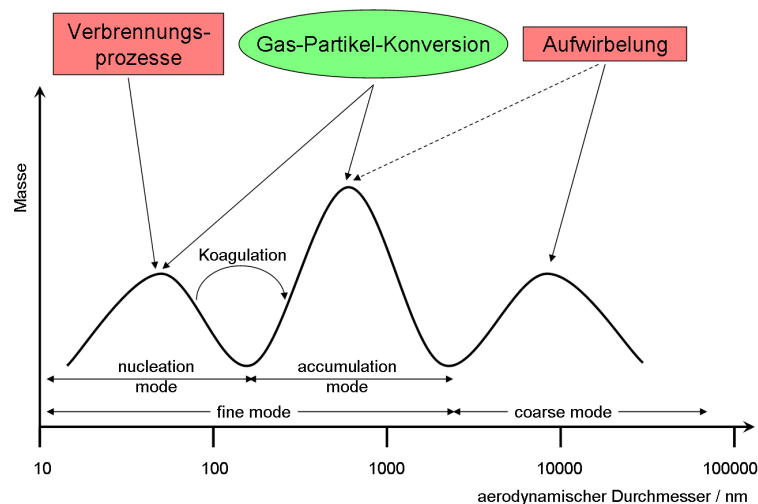


Abbildung 1.1: Vereinfachte Darstellung der Größenverteilung atmosphärischer Partikel und einiger wichtiger Prozesse (primär eckig/sekundär rund) (nach Schnelle-Kreis, 2007, [57])

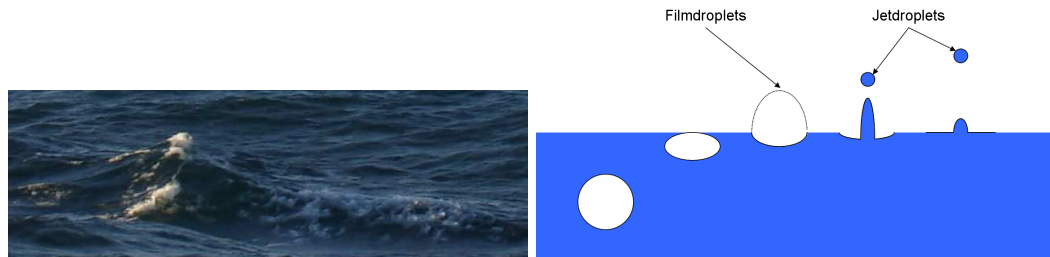
Die Lebensdauer von atmosphärischen Aerosolpartikeln hängt stark von ihrer Größe und ihrem Aufenthaltsort ab. Stratosphärische Aerosole haben eine Lebensdauer im Bereich von Jahren (Power, 2003, [54]), wohingegen Aerosole in der unteren und mittleren Troposphäre nur eine Lebensdauer von etwa einer Woche haben (Graedel und Crutzen, 1994, [20]). Typische Prozesse für das Entfernen von Partikeln aus der unteren Atmosphäre sind Sedimentation und Auswaschung. Die Partikel des „accumulation modes“ werden durch Auswaschung, d.h. Aufkondensieren von Wasser und Ausregnen, entfernt. Die Partikel des „coarse modes“ hingegen werden hauptsächlich durch Sedimentation entfernt. Durch Koagulation und Adsorption an andere Partikel können kleine Aerosolpartikel aus dem „nucleation mode“ in den „accumulation mode“ überführt werden.

### 1.1.2 Auswirkungen auf das Klima

Aerosole können eine direkte Wirkung auf das Klima haben, indem sie Licht streuen bzw. reflektieren oder aber absorbieren. Sulfat-Aerosole haben im Mittel einen negativen Strahlungsantrieb von ca.  $-0,4 \text{ W/m}^2$  ( $-0,2 \text{ W/m}^2$  für organische Aerosole). Sie kühlen die Atmosphäre durch Streuung und Rückstreuung der solaren Strahlung in den Weltraum (Verringerung der Albedo). Einen positiven Strahlungsantrieb von ca.  $0,2 \text{ W/m}^2$  hingegen haben „black carbon“-Aerosole, wie zum Beispiel Ruß, welche bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehen. Sie erwärmen die Atmosphäre, da sie die solare Strahlung absorbieren und die Wärme an die umgebende Luft abgeben (IPCC, 2001, [55]). Der Strahlungsantrieb durch die Treibhausgase wird auf  $2,43 \text{ W/m}^2$  geschätzt (Power, 2003, [54]).

Eine indirekte Wirkung auf das Klima haben die Aerosole über ihre Wirkung als Wolkenkondensationskeime („cloud condensation nuclei“, CCN) und Eiskeime („ice nuclei“, IN). Eine Zufuhr an Wolkenkondensationskeimen erhöht die Anzahl der Tropfen in einer Wolke und verringert im Gegenzug die Tröpfchengröße. Hierdurch wird die Albedo erhöht und mehr Strahlung reflektiert (Twomey, 1977, [66]). Diese Zunahme der Tropfenanzahl tritt auf, da Wolkenkondensationskeime in Abhängigkeit ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften in einer übersättigten Dampfatosphäre wachsen können (Charlson, 1992, [12]). Bei kleinen Partikeln spielt der Kelvin-Effekt eine wichtige Rolle, da über stark gekrümmten Oberflächen sich der Dampfdruck erhöht und somit ihre Fähigkeit, Wasser aus einem übersättigten Dampf aufzunehmen, sich verringert. Der Dampfdruck über einem Tropfen einer Lösung ist hingegen geringer und der Tropfen kann Wasser aufnehmen und wachsen. Somit fördern lösliche Substanzen im Aerosol, wie zum Beispiel Ammoniumnitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), das Aufkondensieren von Wasser und die Wirkung als Wolkenkondensationskeim. Ein ähnlicher Effekt wurde auch für organische Säuren bestätigt (Cruz, 1997, [13]).

## 1.1.3 Marines Aerosol



(a) „whitecap formation“ auf den Wellenbergen durch Windeinwirkung (b) Schema des Mechanismus zur Bildung von primären Partikeln (droplets) durch „bubble bursting“.

Abbildung 1.2: Entstehung von „sea spray“ durch a) „whitecap formation“ und b) „bubble bursting“

Marines Aerosol bildet eines der wichtigsten globalen Aerosolsysteme. Es setzt sich aus primären und sekundären Bestandteilen zusammen. Primäres marines Aerosol (PMA) entsteht durch „sea spray“. Bei Windeinwirkung bilden sich auf den Wellenkronen, ab einer Windgeschwindigkeit von  $4\text{m s}^{-1}$ , sogenannte „whitecaps“. Zum einen werden hierbei Tröpfchen („spume droplets“) direkt abgerissen, zum anderen erzeugt untergemischte Luft Blasen welche beim Aufsteigen und Platzen Aerosoltröpfchen freisetzen („bubble bursting“). Der „bubble bursting“-Prozess liefert zwei Arten von Partikeln: Filmtröpfchen und Jettröpfchen. Die Filmtröpfchen („film droplets“) entstehen wenn die Haut der aufgetauchten Blase zerreißt. Wenn die Blase geplatzt ist, entsteht durch den Druckabfall ein Jet in der kollabierenden Blase, der Jettröpfchen („jet droplets“) empor-schleudert. Studien belegen, dass die Hauptmenge des PMA durch „bubble bursting“, besonders in Form von Jetdroplets, entsteht (Wu, 1981, [70]). „Spume droplets“ bilden sich vermehrt bei höheren Windgeschwindigkeiten. Die Größenverteilung des „sea spray“-Aerosols variiert je nach Windstärke und relativer Luftfeuchtigkeit. Je höher die Windgeschwindigkeiten sind desto mehr größere Partikel werden gebildet. In trockener Luft schrumpfen die Partikel, da sie Wasser verlieren und eintrocknen. Das „sea spray“-Aerosol besteht größtenteils aus Natriumchlorid und kann in Bezug auf seine Größe dem „coarse mode“ zugeordnet werden (Schnelle-Kreis, 2007, [57]). Der Strahlungsantrieb dieses Aerosols wird auf  $-1,5$  bis  $-5,0\text{ W/m}^2$  geschätzt. Organische Stoffe, wie Kohlenwasserstoffe und Aminosäuren, können sich auf der Wasseroberfläche sammeln und werden durch den „sea spray“-Prozess ebenfalls in das PMA überführt.

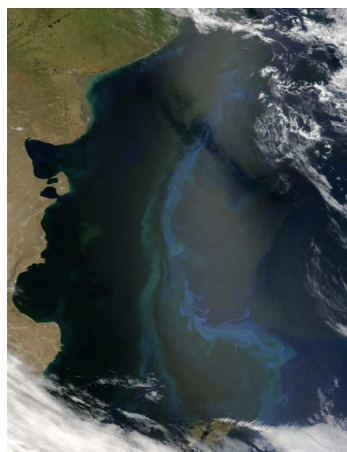


Abbildung 1.3: Phytoplankton vor der Küste Argentiniens. (30. Nov. 2001). Credit: Jacques Descoitres, MODIS Land Rapid Response Team, NASA/GSFC

Sekundäre marine Aerosole bestehen zum einen aus Schwefelspezies und zum anderen aus organischen Bestandteilen. Bei den Schwefelspezies dominieren die Oxidationsprodukte des Dimethylsulfids (DMS). Phytoplankton emittiert DMS in die marine Grenzschicht („Marine Boundary Layer“, MBL), der Luftschicht nahe der Wasseroberfläche. Das DMS wird durch photochemische Oxidation mittels OH-Radikalen zuerst in Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) umgewandelt und dieses zu Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) weiteroxidiert und hydratisiert. Während der Reaktion werden auch Dimethylsulfoxid ( $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ), Dimethylsulfon ( $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ ) und Methansulfonsäure ( $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3\text{H}$ ) gebildet. Ein schematischer Reaktionsverlauf findet sich in Abbildung 1.4. Aus dem DMS entstehen somit eine Reihe von Oxidationsprodukten, von denen jedoch aufgrund ihres Dampfdrucks nur Methansulfonsäure (MSA) und Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) in die Partikelphase wechseln können.

Durch binäre Nukleation mit Wasser bilden sich Säure-Aerosole, durch ternäre Nukleation mit Wasser und Ammoniak bilden sich Ammoniumsulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) bzw. Ammoniummethansulfonat. Auch eine Kondensation auf bestehende Partikel kommt in Betracht.

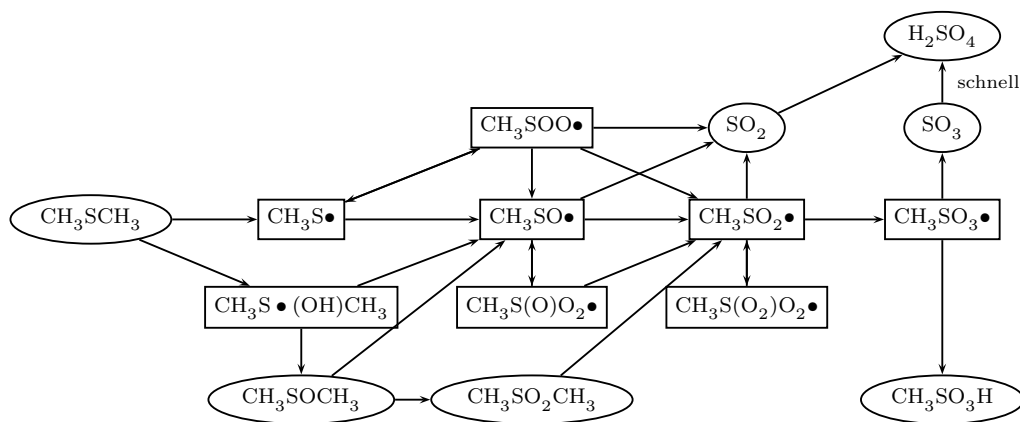


Abbildung 1.4: Schema der Oxidation des Dimethylsulfids (DMS), (nach Campolongo, 1999 [11])

### 1.1.4 Sekundäres organisches Aerosol

Durch chemische Reaktionen von Vorläufergasen bilden sich mittel- bis schwerflüchtige Substanzen und aus diesen durch Gas-Partikel-Umwandlung sekundäre Aerosole. Die Liste der bekannten organischen Vorläufergase ist lang. Meist handelt es sich um Kohlenwasserstoffe („non methane volatile organic compounds“, NMVOC) wie zum Beispiel: Isopren,  $\alpha$ -Pinen, Limonen, Benzol, Toluol, Xylole und Mesitylen. Aber auch aus anderen Stoffen, wie zum Beispiel Amininen (Murphy, 2007, [50]), kann sekundäres organisches Aerosol (SOA) entstehen. Je nach Herkunft der Vorläufergase können sie wieder anthropogenem oder biogenem Einfluss zugeordnet werden. Bis zu 88% der organischen Fraktion des urbanen Aerosols können dabei aus SOA bestehen (Lim, 2002, [43]). Urbanes SOA ist häufig anthropogenen Ursprungs. Dem größten Teil des in der Atmosphäre gebildeten SOA liegen jedoch biogene Quellen zu Grunde.

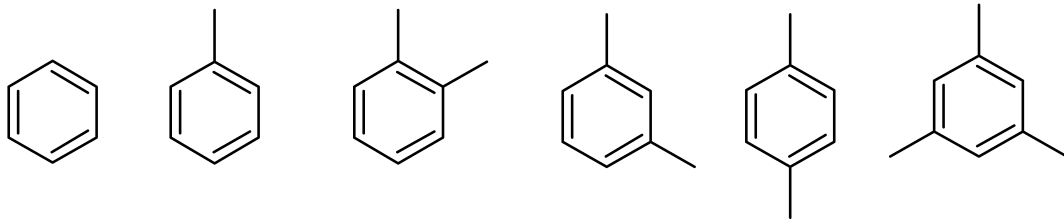


Abbildung 1.5: Zusammenstellung einiger anthropogener, aromatischer Vorläufersubstanzen für SOA; v.l.n.r Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, 1,3,5-Trimethylbenzol

Eine wichtige Gruppe biogener Vorläufersubstanzen sind, wegen ihres großen Potentials der Partikelbildung, die Terpene (Hoffmann, 1997, [27]). Terpene, wie auch ihr Grundbaustein Isopren, werden von Pflanzen zur Temperaturregulierung und als Schutz vor Ozon emittiert (Sharkey, 2008, [59]). Die Aufklärung der Bildungsmechanismen und die Zusammensetzung des durch die Reaktion von Terpenen mit Ozon entstandenen SOA ist ein aktuelles Forschungsthema (Reinmig, 2008, [56]). Zum Beispiel bilden sich aus  $\alpha$ -Pinen durch die Ozonreaktion Aldehyde und Carbonsäuren, sowie oligomere Produkte. Zu nennen sind hierbei die Pinsäure und der Pinonaldehyd. Die Zusammensetzung der oligomeren Produkte ist komplexer. Jedoch konnte gezeigt werden, dass auch Ester bei der Ozonreaktion entstehen (Muller, 2008, [49]).

Anthropogene Vorläufergase sind meist aromatische Verbindungen wie Benzol oder Toluol. Reagieren diese Vorläufergase mit OH-Radikalen, Nitratradikalen oder Ozon, bilden sich ebenfalls Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren. Im Gegensatz zu den Oxidationsprodukten aus biogenen Vorläufergasen entstehen jedoch nicht nur mittel- und schwerflüchtige Produkte, wie beispielsweise Oxalsäure, Brenztraubensäure und Ketomalonsäure, sondern auch leichtflüchtige Stoffe wie Glyoxal und Methylglyoxal. Weitere Quellen für diese leichtflüchtigen Gase existieren darüber hinaus in Kraftfahrzeugabgasen und Biomasseverbrennung. Bei Simulationsexperimenten zur Photooxidation von aromatischen Vorläufersubstanzen wurden außerdem Produkte mit hohen Molekülmassen (Polymere) gefunden (Kalberer, 2004, [37]/Liggio, 2005, [42]). Auch wenn zunächst angenommen wurde, dass die leichtflüchtigen Oxidationsprodukte keinen Beitrag zur Partikelbildung leisten können, neigen diese Stoffe, vor allem in hydratisierter Form, dazu, durch Kondensationsreaktionen Polymere zu bilden. Die gebildeten Polymere haben einen wesentlich niedrigeren

Dampfdruck als die gasförmigen Monomere und verbleiben in der Partikelphase. Von einer bestehenden Partikelphase können so nach und nach gasförmige Monomer-Moleküle (wie zum Beispiel Glyoxal) in die Partikelphase aufgenommen werden und zu geminalen Diolen hydratisiert werden, welche in der Folge oligomerisieren. Auch eine Aldolkondensation kommt bei entsprechenden Oxidationsprodukten in Frage. Ein großer Anteil (bis zu 50%) des durch Photooxidation von Aromaten entstandenen SOA entsteht durch eine solche Polymerbildung (Kalberer, 2004, [37]).

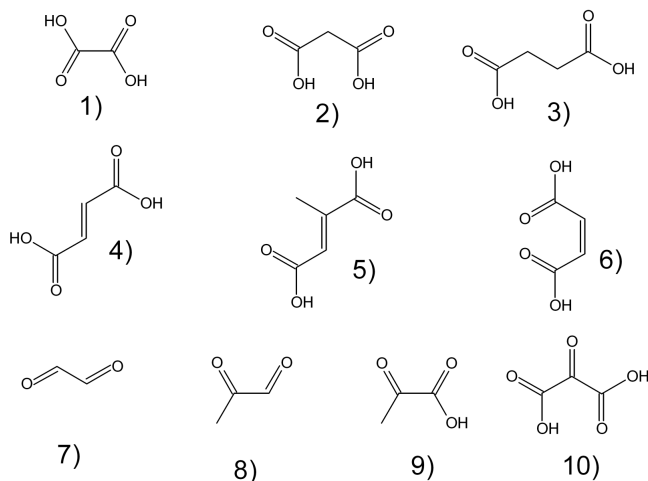


Abbildung 1.6: Wichtige Abbauprodukte von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Photooxidation: 1) Oxalsäure, 2) Malonsäure, 3) Bernsteinsäure, 4) Maleinsäure, 5) Methylnmaleinsäure, 6) Fumarsäure, 7) Glyoxal, 8) Methylglyoxal, 9) Brenztraubensäure, 10) Oxomalonsäure

Es ist daher wichtig, die Reaktionswege und Bildungsbedingungen für Oligomere im SOA zu untersuchen. Den Aldehyden Glyoxal und Methylglyoxal wird die Hauptrolle bei der Oligomerbildung zugesprochen, eine weitere Reaktion im Aerosol mit Alkoholen oder anderen Carbonylverbindungen ist jedoch auch anzunehmen. Die gebildeten Oligomermoleküle werden in Realproben wegen ihrer den Huminsäuren ähnlichen chemischen Eigenschaften als HULIS („huminsäureähnliche Substanzen“) bezeichnet. Die Stoffklasse HULIS soll wegen ihrer sehr guten Wasserlöslichkeit und der Oberflächenaktivität eine große Rolle bei der Wolkenbildung spielen. Ihr Anteil am organischen Aerosol wird auf 10 bis 50 Prozent geschätzt (Kalberer, 2006, [38]). Die Zusammensetzung und die Entstehungsmechanismen der HULIS sind jedoch bisher nicht geklärt und geben Anlass zu weiteren Forschungen. Ein Vorschlag einer Oligomerbildung durch Acetalbildung zeigt Abbildung 1.7. Hierbei werden durch Hydratisierung von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen zunächst geminale Diolen erhalten, welche in der Folge unter Kondensation oligomerisieren.

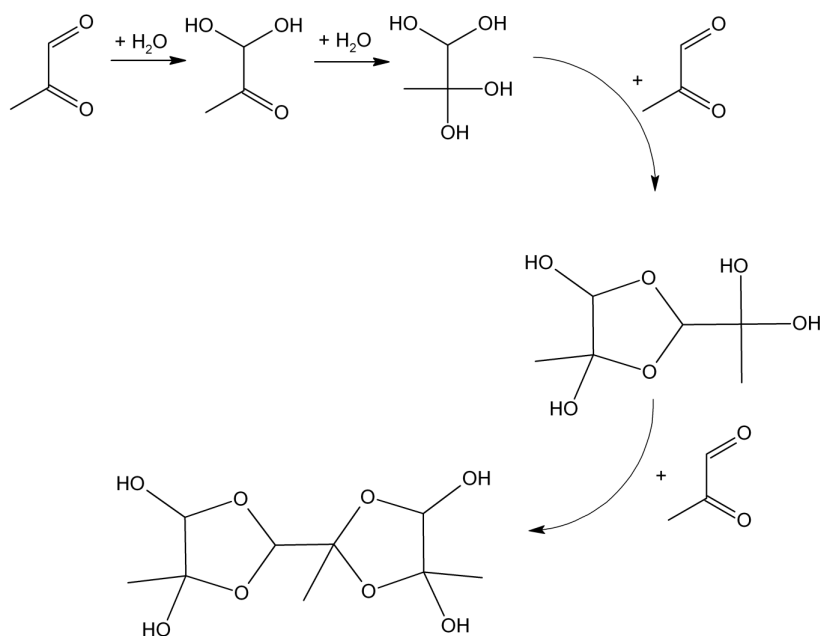


Abbildung 1.7: Vorschlag eines Mechanismus für die Bildung von Oligomeren durch Acetalbildung (nach Kalberer, 2004, [37])

## 1.2 Chemische Analyse

Die chemischen Analyseverfahren zur Anreicherung und Messung der Aerosolzusammensetzung lassen sich in Online und Offline-Verfahren einteilen. Zu den Online-Verfahren zählen die Aerosolmassenspektrometer. Das Aerosol wird durch ein Einlasssystem angereichert und in ein Vakuum überführt. Danach wird es mittels Laser, oder thermischer Verdampfung gekoppelt mit Elektronenstoßionisation, ionisiert und einem Massenspektrometer zugeführt. Leider fragmentieren viele organische Moleküle unter den Ionisationsbedingungen, so dass kaum ein Rückschluss auf die im Aerosol vorhandenen Stoffe gezogen werden kann. Für anorganische Spezies, wie zum Beispiel Ammoniumnitrat und -sulfat, leisten diese Geräte bei der Quantifizierung aber gute Ergebnisse. Eine detaillierte Beschreibung des in dieser Arbeit verwendeten Aerosol-Massenspektrometers der Firma Aerodyne findet sich in Kapitel 2.3 ab Seite 27. Ein anderes Online-Verfahren ist die Messung mittels APCI-MS („atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry“). Das zu untersuchende Aerosol wird dabei durch einen Gasphasendifusionsabscheider („denuder“) geleitet. Er besteht aus einer Röhre bei der auf die Innenfläche Adsorbentien, wie zum Beispiel Aktivkohle, angebracht wurden. Hierbei werden gasförmige Analyten aufgrund ihrer höheren Diffusion aus dem Aerosol entfernt, da sie während des Durchströmens die an der Wand angebrachten Adsorbentien erreichen können und dort gebunden werden. Die Partikel werden anschließend thermisch verdampft und die gasförmigen Analytmoleküle durch eine Korona-Entladung ionisiert. Auch hier werden die entstehenden Analytionen sofort einem Massenspektrometer zugeführt. Vorteil dieser Methode ist die relativ geringe Fragmentation der Analytionen. Somit eignet sich diese Methode besonders für organische Analytmoleküle.

Die Offline-Verfahren beruhen auf der Abscheidung von Partikeln auf Oberflächen. Es gibt zwei Hauptarten von Aerosolsammlern: Filtersammler und Impaktoren. Die Filtersammler saugen das Aerosol über Filter aus Quarz oder Teflon. Je nach ihrer Größe und dem eingestellten Fluss können verschiedene Mengen an Aerosol gesammelt werden. Leider gibt es bei der Filterprobenahme einige Möglichkeiten für Artefakte. Dies sind:

- Absorption von Gasphasen-Molekülen auf dem Filter
- Verdampfen von Bestandteilen der bereits abgeschiedenen Partikel
- Änderung der chemischen Zusammensetzung durch Reaktionen, zum Beispiel mit Ozon
- unvollständiges Rückhaltevermögen für bestimmte Partikelgrößen

Einigen Artefakten begegnet man, indem man „Back-Up“-Filter hinter dem eigentlichen Filter einsetzt. Werden Stoffe aus der Gasphase absorbiert, so geschieht dies auf beiden Filtern im gleichen Maße und man kann diesen Effekt in der Auswertung korrigieren. Eine andere Möglichkeit besteht darin, vor den Filter einen Gasphasendiffusionsabscheider zu setzen. Durch ihn werden störende Gasphasenmoleküle gebunden und können den Filter nicht mehr erreichen. Auf diesem Wege unterbindet man auch chemische Reaktionen auf dem Filter, da auch reaktive Gase, wie zum Beispiel Ozon, gebunden werden.

Impaktoren scheiden Partikel auf Metallplatten oder Filtermaterialien wie Cellulosenitrat ab. Der Partikel beinhaltende Luftstrom wird durch eine Düse beschleunigt und auf eine Platte gelenkt. Die Luft wird somit zu einem Richtungswechsel gezwungen und umströmt die Platte. Zu träge Partikel mit einem hohen Verhältnis zwischen Masse und Oberfläche können dem abknickenden Luftstrom nicht folgen und schlagen auf der Sammelplatte ein. Durch Variation der Düsenöffnung und des Abstandes zur Aufprallplatte können verschiedene Aerosolgrößen abgeschieden werden. In Kaskadenimpaktoren, wie dem Berner-Impaktor, wird so das Aerosol nach Teilchengröße sortiert und in verschiedenen Größenklassen gesammelt. Auf dem gleichen Prinzip beruhen die sogenannten Vorabscheider, welche Partikel über einer bestimmten Größe abscheiden und somit aus der Analyse entfernen. Hierbei gibt es verschiedene Standards (particulate matter, PM):

- $PM_{10}$ : Partikel, die einen gröbenselektiven Lufteinlass gemäß EN 14907 passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von  $10\mu m$  (10000 nm) eine Abscheidewirksamkeit von 50% aufweist
- $PM_{2,5}$ : Partikel, die einen gröbenselektiven Lufteinlass gemäß EN 12341 passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von  $2,5\mu m$  (2500 nm) eine Abscheidewirksamkeit von 50% aufweist

Ein weiterer gröbenselektiver Lufteinlass ist der Fliehkraftabscheider, auch Zyklonfilter genannt. Die durchströmende Luft wird in Rotation versetzt und in einen kegelförmigen Behälter geleitet. In der Mitte des Kegels befindet sich der Auslass. Die Luft rotiert im enger werdenden Kegel immer schneller, so dass die schweren Partikel durch die Fliehkraft an die Wände des Kegels gedrückt werden.

Die abgeschiedenen Partikel werden durch Extraktion der Filter oder Abwaschen der Impaktorplatten in Lösung gebracht. Diese Lösungen werden mittels HPLC-UV („high performance liquid chromatography“ mit UV-Detektor), HPLC-MS (mit massenspektrometrischem Detektor) oder ICP-MS („inductiv coupled plasma mass spectrometry“) analysiert. Hierbei hat sich die Kombination von Umkehrphasen-Säulen („reversed phase“) für die HPLC und die Verwendung einer Electrosprayionenquelle (ESI) für die Massenspektrometrie bewährt. Eine detaillierte Beschreibung der ESI-MS findet sich in Kapitel 2.2 auf Seite 22.



# Kapitel 2

## Instrumenteller Teil

### 2.1 Massenspektrometrie

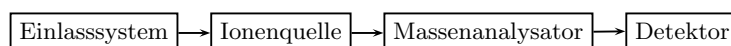


Abbildung 2.1: Schema eines Massenspektrometers

In diesem Kapitel wird zunächst der generelle Aufbau von Massenspektrometern erläutert. Danach folgt eine detailliertere Beschreibung der für diese Arbeit verwendeten Geräte.

Ein Massenspektrometer besteht prinzipiell aus vier Baugruppen (s. Abb. 2.1). Im Einlasssystem wird der Analyt zugeführt, z.B. mit einer Spritzenpumpe. In der Ionenquelle werden aus den Analytmolekülen Ionen gebildet. Hierfür gibt es eine Vielzahl von verschiedenen Ionisierungstechniken. Gebräuchliche Techniken sind EI („electron impact“), CI („chemical ionisation“), APCI („atmospheric pressure chemical ionisation“) und ESI („electrospray ionisation“). Je nach Analytmolekül und verwendeter Technik bilden sich aus den entstehenden Molekül-Ionen Fragment-Ionen. Die gebildeten Ionen werden im Massenanalysator nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) getrennt. Auch hierfür gibt es eine Vielzahl von verschiedenen Techniken. Die Trennung durch Ablenkung im magnetischen Feld verwendet man in Sektorfeldgeräten. Die Auftrennung durch unterschiedliche Fluggeschwindigkeiten bei gleicher Beschleunigung im elektrischen Feld nutzt man bei Flugzeitmassenspektrometern („time of flight“ ToF-MS). Durch Entwicklung der Ionenfalle können Ionen gespeichert werden und nach ihrem  $m/z$ -Verhältnis sortiert aus der Falle entlassen werden. Nachdem die Ionen nach ihrem  $m/z$ -Verhältnis sortiert wurden, treffen sie beim Detektor ein. Er gibt für auftreffende Ionen Elektronen ab und vervielfacht deren Anzahl in der Folge, um einen messbaren Strom zu erzeugen. Die Intensität dieses Stroms wird als Funktion des  $m/z$ -Verhältnisses aufgezeichnet und ein Massenspektrum der Ionen erzeugt. Im Folgenden wird nun näher auf die verwendeten Gerätetypen und deren bauliche Details eingegangen. Dies ist zum einen das Ionenfallen-Massenspektrometer mit einer Atmosphärendruck-Ionenquelle (API-IT-MS) und zum anderen das Aerosol-Time-of-Flight-Massenspektrometer (ToF-AMS).

## 2.2 API-IT-MS

### 2.2.1 Die Ionenquelle

#### 2.2.1.1 ESI

Die Electrospray-Ionisation (ESI) ist eine Ionisierungstechnik bei Atmosphärendruck. Sie wurde von Fenn, 1984, [71] vorgestellt. Für die moderne Analytik ist sie von großer Bedeutung. Deshalb erhielt er hierfür zusammen mit Koichi Tanaka (MALDI) und Kurt Wüthrich (NMR) 2002 den Nobelpreis für Chemie. Ein protonenabgebendes Lösungsmittel (zum Beispiel Wasser, Methanol oder Acetonitril) tritt aus einer Kapillare, an welche Hochspannung (3-5 kV) angelegt ist, aus. Liegt eine positive Spannung („Positive Ion Mode“) an der Kapillare an, setzt das Lösungsmittel Protonen frei, welche sich an die Analytionen anlagern. Die negativen Gegenionen werden an der Kapillare abgeschieden. Hierbei sind keine großen Energiemengen beteiligt, so dass die Analytionen kaum fragmentieren.

Es handelt sich folglich um eine weiche Ionisierung unter Bildung von Quasimolekülonen ( $[M + H]^+$ ). Analog bilden sich bei Verwendung einer negativen Spannung („Negative Ion Mode“) negative Quasimolekülonen ( $[M - H]^-$ ). Somit kann man Kationen und Anionen erzeugen und eine Vielzahl von Molekülen mit verschiedenen funktionellen Gruppen ionisieren.

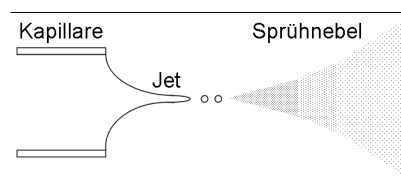


Abbildung 2.2: Taylor-Konus mit Jet und Sprühnebel

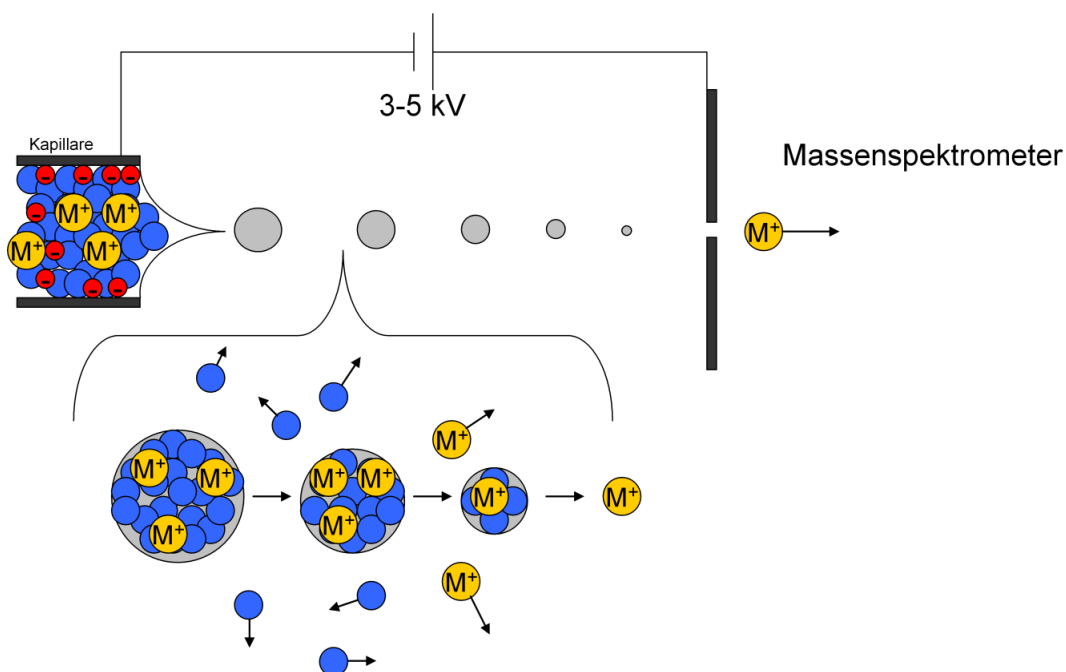


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau und Funktionsweise der „Electrospray“-Ionenquelle

Mittels eines Gasstroms um die Kapillare wird die austretende Flüssigkeit vernebelt. Am Ende der Kapillare entsteht ein Taylorkonus. Dieser entsteht aus dem Zusammenspiel von Ober-

flächenspannung und elektrostatischen Kräften. Die elektrische Feldstärke an der Kapillare beeinflusst die Stabilität des Taylorkonus. Wird eine bestimmte Feldstärke überschritten, so tritt aus dem Taylorkonus der Mitte ein Flüssigkeitsstrahl (Jet) heraus, der in eine Wolke aus hochgeladenen Tröpfchen zerfällt. Der eigentliche Prozess der Bildung einzelner Ionen findet in geladenen Tröpfchen statt. Durch den trockenen Gasstrom an der Kapillare werden stetig Lösungsmittel-Moleküle aus den Tröpfchen verdampft. Die Tröpfchen schrumpfen und die Oberflächenladung nimmt zu. Überschreitet sie einen gewissen Wert („Rayleigh-Limit“) spalten sich die Tröpfchen in mehrere mit geringerer Oberflächenladung („Coulomb-Explosion“). Aus den immer kleiner werdenden Tröpfchen treten die Analytionen in die Gasphase. Hierfür gibt es zwei konkurrierende Modelle (Kearle, 2000, [40]). Das „Charge-Residue-Model“ (CRM) geht davon aus, dass durch sukzessive Evaporation der Lösungsmittel-Moleküle schließlich einzelne Analytionen verbleiben und in die Gasphase übergehen. Dies funktioniert nur bei sehr verdünnten Lösungen ( $c < 10^{-3} \text{ mol/L}$ ), da sich sonst Cluster aus mehreren Analytmolekülen mit einem Analytion bilden würden. Das „Ion-Evaporation-Model“ (IEM) besagt, dass die geschrumpften und zerrissenen Tröpfchen ab einem Durchmesser von 20-40 nm einzelne Analytionen in die Gasphase emittieren können. Antriebskraft ist wiederum die Oberflächenladung, welche aber hierfür nicht so hoch sein muss wie für eine Coulomb-Explosion. Die gebildeten gasförmigen Analytionen werden durch ein Loch in der Gegenelektrode in das Vakuum des Massenspektrometers überführt.

### 2.2.1.2 APCI

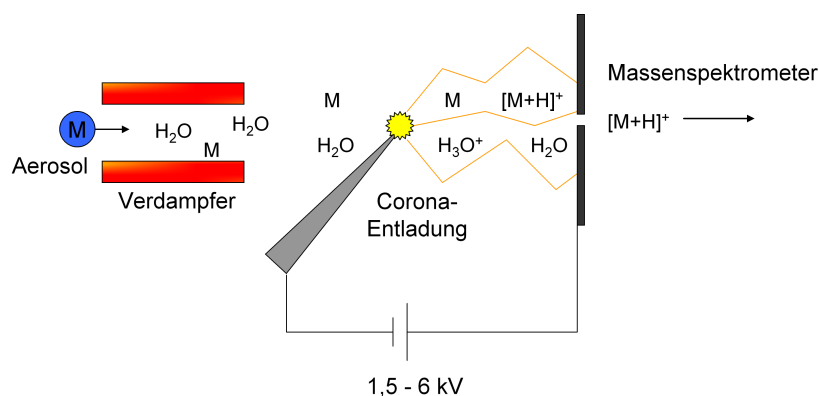


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer APCI-Ionenquelle

Die „Atmospheric Pressure Chemical Ionization“ (APCI) ist ebenfalls eine Ionisierungstechnik bei Atmosphärendruck. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Normalerweise wird aus einer Kapillare austretende Flüssigkeit mit einem Gasstrom vernebelt. Dieser Schritt entfällt wenn der Analyt ein Aerosol ist. Die Tröpfchen werden mittels eines Gasstroms durch einen Verdampfer geleitet. Hier werden die Tröpfchen bei  $350 - 550^\circ\text{C}$  verdampft. Die entstehenden Gasphasenmoleküle werden vom Gasstrom durch eine Corona-Entladung („point-to-plate“) geführt. Diese wird durch eine hohe Spannung von 3 bis 5 kV zwischen einer Nadelspitze und einer Platte erzeugt. Der Corona-Entladungsstrom beträgt hierbei bis zu  $10 \mu\text{A}$ . In dem durch die Entladung und den Gasphasenmolekülen entstehenden Plasma bilden sich aus den Wassermolekülen über

die in Tabelle 2.1 beschriebenen Reaktionen über  $N_2^+$ - und  $N_4^+$ -Ionen zunächst  $H_3O^+$ -Ionen. Der folgende Protonentransfer auf die Analytmoleküle, sofern diese eine höhere Protonenaffinität wie das Wasser haben, liefert analog dem ESI-Prozess  $[M + H]^+$  Quasimolekülionen. Jedoch kommt es wegen der Bedingungen im Plasma bei der APCI bei einigen Analytionen zur Fragmentation. Bei Abwesenheit von Analytmolekülen können sich auch protonierte Wassercluster bilden. Durch ein Loch in der Platte, auf welche die Corona-Entladung stattfindet, werden die gebildeten Ionen in das Hochvakuum des Massenspektrometers geführt.

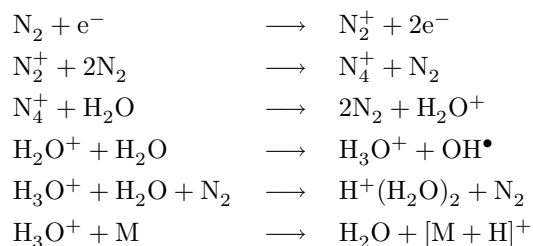


Tabelle 2.1: Reaktionen zur Bildung von Ionen in der „Atmospheric Pressure Chemical Ionisation“-Ionenquelle (nach Andrade, 2008, [5])

### 2.2.2 Die Ionenfalle

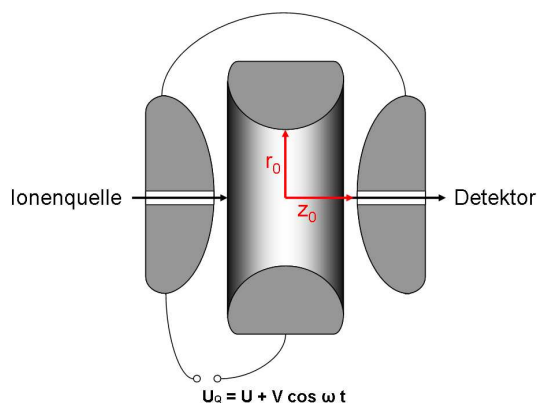


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau einer Ionenfalle

Die hier beschriebene Ionenfalle wird nach ihrem Erfinder Wolfgang Paul auch Paul-Falle genannt. Für die Entwicklung der Quadrupol-Ionenfalle wurde ihm, zusammen mit Hans G. Demelt, 1989 der Nobelpreis für Physik verliehen. Die in das Hochvakuum überführten Ionen werden durch eine Ionenoptik gebündelt und in die Ionenfalle geführt. Die Ionenoptik besteht aus zwei Oktopolen. Die an sie angelegte Spannung erzeugt ein elektrisches Feld, welches die Ionen in die Ionenfalle führt. Die Ionenfalle besteht aus zwei Elektroden in Form von parabolischen Endkappen, die entgegengesetzt angebracht werden und der zwischen ihnen platzierten Ringelektrode. In der Ionenfalle stoßen die Ionen mit Heliumatomen („damping gas“) zum Abbau von kinetischer Energie. Durch Anlegen der Spannung  $U_Q = U + V \cos \omega t$  an die Elektroden wird ein zeitveränderliches Potential erzeugt. Der zeitveränderliche Teil  $\cos \omega t$  bewirkt eine abwechselnde Fokussierung in r- und

z-Richtung, wodurch die Ionen in der Mitte der Falle gehalten werden. Die räumliche Ausdehnung der Ionenfalle beträgt typischerweise etwa 1 cm in r- und z-Richtung und die Frequenz ist hierbei  $0,76\text{MHz}$  (Wong, 1997, [69]). Es werden nur Ionen eines gewissen  $m/z$ -Bereichs in der Falle auf eingefangen und unerwünschte Ionen, wie Wasserionen und Stickstoffionen, werden gar nicht erst in der Falle gespeichert. Dadurch erhöht sich die Kapazität für die Ionen im interessanten  $m/z$ -Bereich (einstellbarer Scan-Bereich). Ob ein Ion der Masse  $m/z$  stabil in der Falle gehalten werden kann beschreiben die Mathieu-Parameter  $a_z$  und  $q_z$ . Für sie gilt:

$$a_z = \frac{-16zeU}{m_i(r_0^2 + 2z_0^2)\omega^2} \quad (2.1)$$

$$q_z = \frac{8zeV}{m_i(r_0^2 + 2z_0^2)\omega^2} \quad (2.2)$$

Hierbei ist  $z$  die Anzahl der Ladungen des Ions,  $e$  die Elementarladung,  $U$  und  $V$  die Anteile von  $U_Q$ ,  $m_i$  die Masse des Ions,  $r_0$  der Radius des Quadrupolfeldes,  $z_0$  die Ausdehnung in z-Richtung zu den Endkappen und  $\omega$  die Betriebsfrequenz. Es existiert folglich eine Massenabhängigkeit für  $a_z$  und  $q_z$ . Ionen unterschiedlicher Massen haben somit verschiedene Positionen im  $a_z/q_z$ -Raum. Für eine Massenanalyse wird im sogenannten „Massen selektiven Instabilitätsmodus“ des Massenspektrometers  $a_z = 0$  gesetzt. Durch kontinuierliche Erhöhung der Amplitude  $V$  der Wechselspannung (beispielsweise von 0 bis 8500 V) werden nacheinander die Bahn der Ionen mit verschiedenem  $m/z$  instabil und die Ionen verlassen die Ionenfalle. Somit ist es möglich, durch Scannen der Amplitude von kleinen zu großen Werten die Ionen sortiert nach ihrem  $m/z$ -Verhältnis nacheinander aus der Falle zu entlassen und sie dem Detektor zuzuführen. Um einer Amplitude ein  $m/z$ -Verhältnis zuzuordnen stellt man den Zusammenhang für  $q_z$  nach  $m/z$  um.

$$m/z = \frac{4V}{q_z r_0^2 \omega^2} \quad (2.3)$$

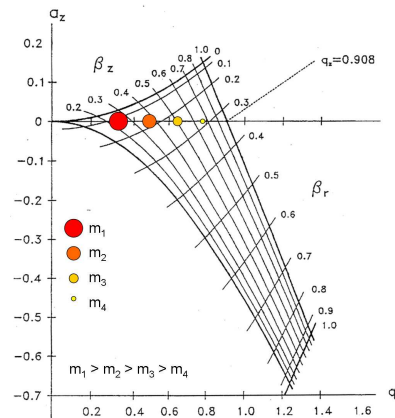


Abbildung 2.6: Stabilitätsdiagramm im  $a_z/q_z$ -Raum für die simultane Stabilität in r- und z-Richtung in der Nähe des Mittelpunktes der Ionenfalle (nach Nappi, 1997, [51])

Eine weitere Analysemöglichkeit besteht in der Durchführung von  $\text{MS}^2$ -Experimenten. Aus den in der Ionenfalle eingefangenen Ionen wird zunächst das zu untersuchende  $m/z$ -Verhältnis, ab hier „Ionenmasse“ genannt, isoliert. Analog dem normalen Vorgang werden die Ionen im Scan-Bereich

eingefangen. Danach wird durch Scannen von  $V$ , von kleinen Werten bis zu dem Wert an dem die Ionen des zu isolierende  $m/z$ -Verhältnisses noch stabil sind. Hierdurch werden alle Ionen mit kleineren  $m/z$ -Verhältnissen wie die zu isolierende Ionenmasse aus der Falle entfernt. Danach wird Spannung  $U_Q$  zusätzliche niederfrequente Anteile (zwischen 10 und 380 Hz) hinzugefügt, jedoch ohne die Resonanzfrequenz der zu isolierenden Ionenmasse. Hierdurch werden alle Ionenmassen größer als die zu Isolierende aus der Falle geworfen. Somit bleibt nur eine Ionenmasse in der Falle. Durch breitbandige Anregung wird auf die Ionen in der Falle Energie übertragen. Die Energie liegt knapp unter der Dissoziationsenergie der Bindungen in den Ionen, so dass wenn sie mit den Heliumatomen zusammenstoßen, ein Bindungsbruch auftritt („collision induced dissociation“, CID). Somit zerfallen die isolierten Ionen („parent ions“) zu Fragmentionen („daughter ions“). Je nach strukturellem Aufbau und enthaltenen funktionellen Gruppen in den Ionen können aus den Fragmenten Rückschlüsse auf die Zusammensetzung, Stoffklasse und Struktur der ursprünglichen Ionen gezogen werden. Die gebildeten Fragmentionen werden durch einen normalen Scannen nach ihrem  $m/z$ -Verhältnis sortiert aus der Falle entlassen und zum Detektor geleitet.

### 2.2.3 Der Detektor

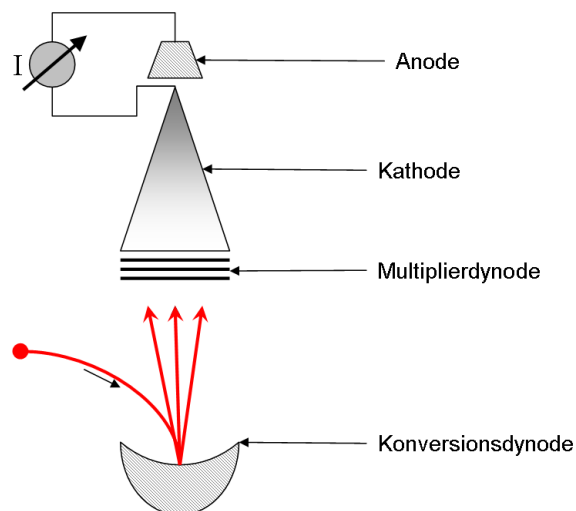


Abbildung 2.7: Aufbau des Detektors bestehend aus Konversionsdynode und Elektronenvervielfacher

Der Detektor besteht aus der Konversionsdynode, den Multiplierelektroden, sowie einer konischen Kathode und einer topfförmigen Anode. Die Konversionsdynode trägt eine negatives Potential und zieht die aus der Ionenfalle tretenden Kationen an. Beim Einschlag auf der Dynode werden Elektronen herausgelöst. Diese werden durch die positive Spannung an den Multiplierelektroden angezogen und auf sie hin beschleunigt. Beim Einschlag auf der ersten Elektrode werden zusätzliche Elektronen herausgeschlagen. Jede der folgenden Elektrode beschleunigt die Elektronen aus der vorhergehenden Elektrode stärker und es werden beim Auftreffen auf der nächsten Elektrode noch mehr Elektronen freigesetzt. Somit werden aus einem einzelnen Elektron von der Konversionsdynode etwa eine Millionen Elektronen kaskadenartig freigesetzt. An der Kathode liegt

auf der Seite der Multiplierelektroden ein negatives Potential an. Am spitzen Ende liegt kein Potential an. Hierdurch werden die Elektronen fokussiert und auf die positiv geladene Anode gelenkt. Hier treffen die Elektronen auf und der gemessene Strom liefert das Detektorsignal: die Intensität.

## 2.3 ToF-AMS

Das Aerosol-Time-of-Flight Massenspektrometer (ToF-AMS), entwickelt von Aerodyne Research Inc. (Billerica, MA, USA), kann zwei Informationen über den nicht hochschmelzenden Teil des atmosphärischen Aerosols („non refractory aerosol“) liefern: die chemische Zusammensetzung und die Größe der Partikel. Eine einführende Beschreibung findet sich in Drewnick, 2005, [17]. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2.8 zu sehen. Das Aerosol wird durch eine kritische Düse und eine aerodynamische Linse in das ToF-AMS gesaugt und zu einem Partikelstrahl fokussiert. Dieser Strahl kann durch einen Chopper manipuliert werden. Für die Bestimmung der Partikelgröße wird mit dem Chopper ein Partikelpaket aus dem Strahl ausgeschnitten und die Flugzeit bis zum Verdampfer gemessen. Für die chemische Information kann man den Strahl passieren lassen oder blockieren. Die Partikel werden auf dem Verdampfer schlagartig in die Gasphase gebracht und dort mittels „electron impact ionisation“ ionisiert. Die gebildeten Ionen werden in das Massenspektrometer extrahiert und dort gepulst analysiert. Im Folgenden wird der Aufbau und die Funktionsweise des ToF-AMS genauer erläutert.

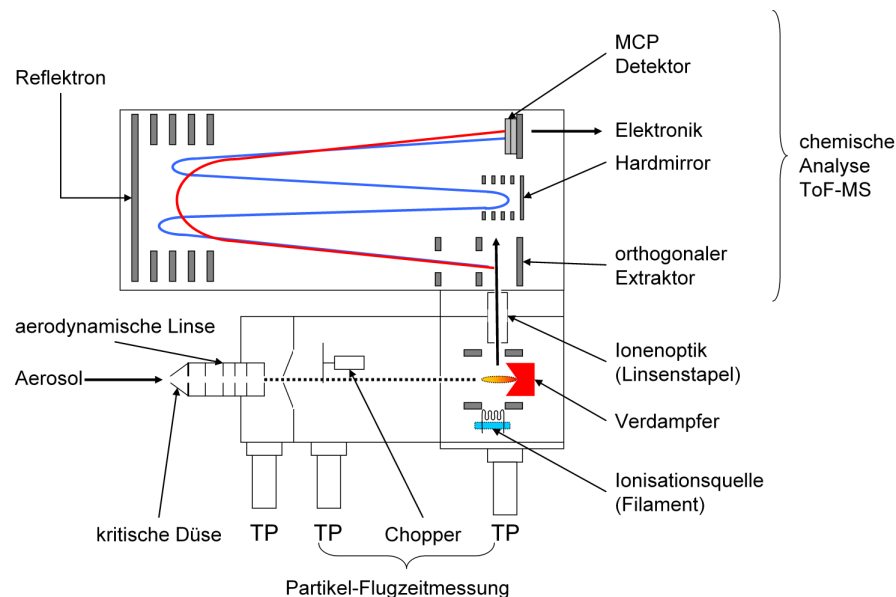


Abbildung 2.8: Aufbau des Aerosolmassenspektrometers der Firma Aerodyne Inc. (Billerica, MA, USA); TP = Turbopumpe

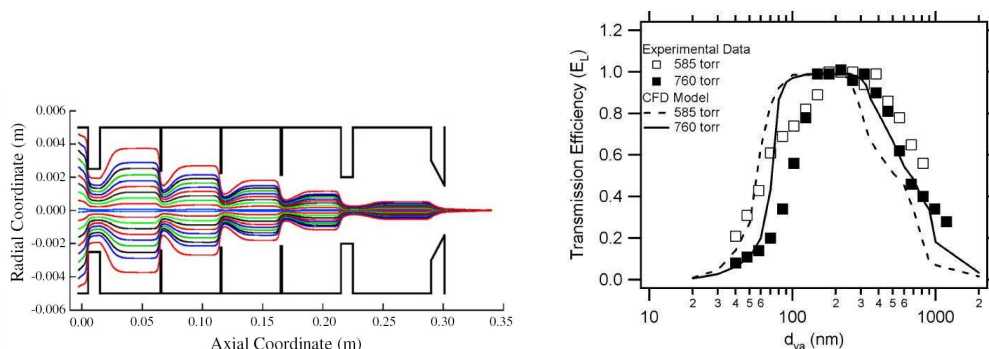


Abbildung 2.9: links: Strömungslinien in einer aerodynamischen Linse (aus Jayne, 2000, [34]); rechts: Transmissionsrate in Abhängigkeit von der Partikelgröße und dem Außendruck (aus Liu, 2007, [45])

### 2.3.1 Der Aerosoleinlass

Der Aerosoleinlass besteht aus der kritischen Düse und der aerodynamischen Linse. Die kritische Düse ist eine Metallscheibe in die eine  $100\mu\text{m}$  Bohrung eingebracht wurde. Durch sie tritt ein sehr feiner Luftstrom (Fluss ca.  $1,3\text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) hindurch. Dahinter folgt die aerodynamische Linse. Der zu analysierende Luftstrahl wird durch die lineare Anordnung von mehreren Apperturblenden geleitet. Der Luftstrahl wird beim Durchströmen der Öffnungen auf eine kleine räumliche Ausdehnung gebracht. Die dabei im Luftstrahl befindlichen Partikel werden ebenfalls, da sie der Strömung folgen, auf einen kleinen Raum fokussiert. Nach der Blende kann sich die Luft wieder ausdehnen, da die Gasmoleküle eine hohe Diffusivität aufweisen. Die Partikel hingegen können auf Grund ihrer Massenträgheit diese Ausdehnung nicht vollführen und sie bleiben auf einen kleinen Strahl gebündelt. Die Öffnungen der folgenden Blenden sind nun immer kleiner als die der Vorhergehenden (Verjüngung von 5 auf 3 mm). Somit wird der Partikelstrahl immer stärker konzentriert. Ein Problem stellt jedoch die Tatsache dar, dass sowohl zu große Partikel als auch zu kleine Partikel beim Fokussieren verloren gehen. Große Partikel können dem Luftstrom nicht durch die Öffnungen folgen und impaktieren auf den Blenden, kleine Partikel können dem Luftstrom auch bei der Ausdehnung nach dem Durchtritt durch die Öffnung folgen. Sie werden folglich nicht oder nur schlecht gebündelt. Die verwendete aerodynamische Linse fokussiert Aerosol mit einem Durchmesser von 40-600 nm mit einer Transmissionsrate von 100%. Einen Überblick über die Strömungen in der aerodynamischen Linse und die Transmissionsraten gibt Abbildung 2.9.

### 2.3.2 Die Partikelflugzeitkammer

Nach Passieren der aerodynamischen Linse tritt der Luft-Partikelstrahl durch einen Skimmer und erreicht die Vakuumregion ( $10^{-3}\text{ Pa}$ ). Hier werden die Luftmoleküle größtenteils durch die Turbopumpen abgesaugt. Die Partikel fliegen wegen ihrer Trägheit unbeeinflusst weiter. Ein Chopper-Rad (Schlitz 2% der Fläche, Umdrehungen:  $150\text{ min}^{-1}$ ) kann den Partikelstrahl in kleine Portionen zerhacken. Außerdem kann der Strahl vollständig blockiert werden, so dass alle Partikel auf dem Chopper einschlagen und der Chopper kann entfernt werden, so dass alle Partikel ihn passieren

können. Diese verschiedenen Einstellungen benötigt man für die verschiedenen Betriebsmodi. Der Partikelstrahl trifft nach Passieren des Choppers auf den Verdampfer, einen auf ca. 650°C geheizten Wolframblock. Beim Auftreffen auf dem Verdampfer werden die Moleküle der Partikel schlagartig weitgehend unzersetzt verdampft („flash vaporisation“). Da die Partikel durch die Expansion des begleitenden Gases ins Vakuum unterschiedlich stark beschleunigt werden, kann die Partikelgröße als Funktion der Flugzeit auf der Strecke (39,5 cm) vom Chopper bis zum Verdampfer gemessen werden.

### 2.3.3 Die Ionenquelle

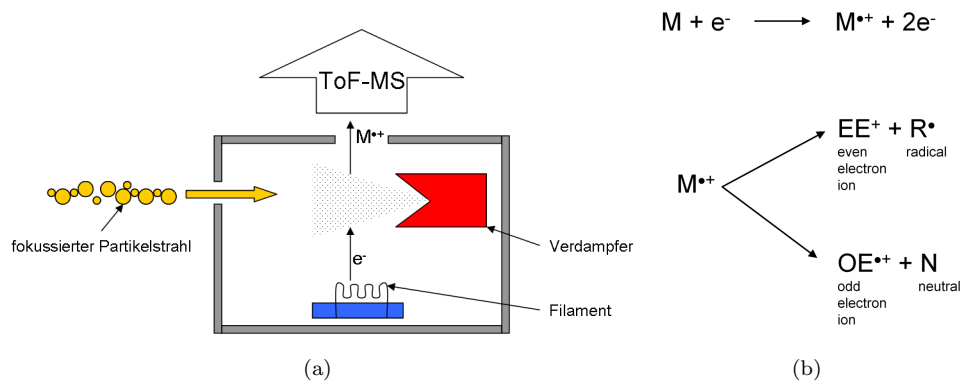


Abbildung 2.10: Aufbau der Ionenquelle (a) und Mechanismus zur Analyt-Ionenbildung bei „electron impact“-Ionisation, sowie Fragmentbildung (b)

In die beim Verdampfen entstehende Gaswolke aus Analytmolekülen wird ein aus einem Filament austretender Elektronenstrahl gerichtet. Die aus dem Filament ausgetretenen Elektronen werden durch ein elektrisches Feld auf 70 eV beschleunigt. Man verwendet die Energie von 70 eV, da hier das Maximum der Analyt-Ionenbildung liegt (vgl. Abb. 2.11).

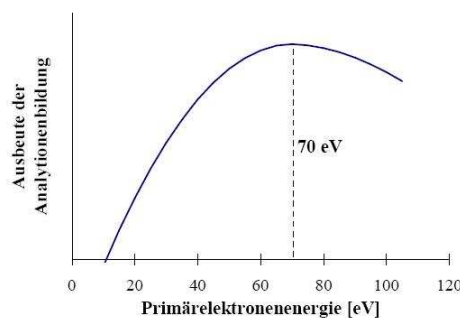


Abbildung 2.11: Ionenausbeute als Funktion der Primärelektronenenergie (aus Hoffmann, 2004, [29])

Trifft ein Elektron ein Analytmolekül („electron impact“), so wird ein Elektron herausgeschlagen und es entstehen Radikalkationen mit einer ungeraden Elektronenanzahl. Diese zerfallen

üblicherweise in verschiedene Bruchstücke. Zum einen kann sich ein Radikal abspalten und es bleibt ein Kation mit gerader Elektronenanzahl („even electron ion“). Zum anderen kann sich ein Neutralfragment abspalten unter Bildung eines neuen Radikalkations („odd electron ion“). Diese Fragmentationen können weiter zerfallen. Anhand der Fragmente und ihrer Intensität können mit Hilfe von Spektrenbibliotheken Rückschlüsse auf ionisierte Substanzen gezogen werden. Jedoch anzugeben, welche Fragmente und mit welcher Intensität ein Molekül bei der EI liefern wird, ist nicht möglich.

### 2.3.4 Der Flugzeitmassenanalysator

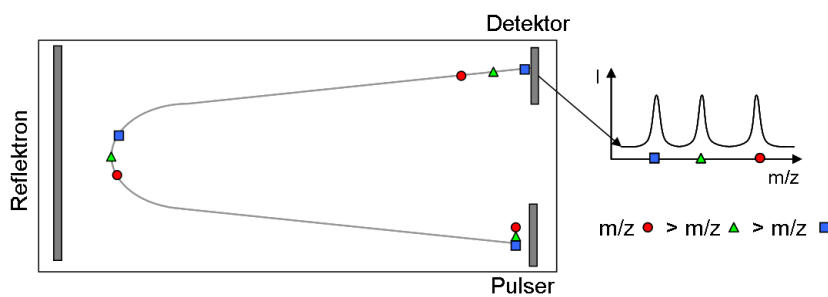


Abbildung 2.12: Schematische Funktion eines Flugzeitmassenspektrometers (nach Hoffmann, 2004, [30])

Im Flugzeitmassenspektrometer (ToF-MS) der Firma TOFWERK (Thun, Schweiz) werden die in der Ionenquelle erzeugten Ionen nach ihrem  $m/z$ -Verhältnis getrennt. Die Ionen werden aus der Ionisationsregion mit einem Extraktor (Linsenstapel) herausgezogen und dadurch beschleunigt. Je nachdem wo die Ionen in der Ionisationsregion entstanden sind werden Ionen gleicher Masse und Ladung unterschiedlich stark beschleunigt. Aus diesem kontinuierlichen Ionenstrahl wird ein Ionenpaket durch kurzzeitiges Anlegen einer Spannung auf die Pulserplatte aus der linearen Flugbahn von der Ionenquelle abgelenkt. Ionen mit höheren Massen werden hierbei auf Grund ihrer Massenträgheit dabei weniger beschleunigt. Die abgelenkten Ionen treten in das Reflektorfeld ein und werden zunächst abgebremst und danach in die entgegengesetzte Richtung beschleunigt. Hierdurch entsteht die parabolische v-förmige Flugbahn. Durch Einbringung weiterer Reflektoren kann man die Flugstrecke weiter verlängern und eine w-förmige längere Flugbahn verwirklichen. Man kann somit auf kleinem Raum lange Flugstrecken realisieren. Die schwereren Ionen wurden weniger stark beschleunigt und fliegen somit langsamer. Daher erreichen sie den Detektor zu einem späteren Zeitpunkt als die stärker beschleunigten leichteren Ionen. Das Reflektorfeld hat außerdem die Funktion, die Energiedispersion des Ionenpaketes auf Grund unterschiedlicher Anfangsgeschwindigkeiten im Ionenstrahl auszugleichen und somit die Ausschläge im Messsignal zu schärfen.

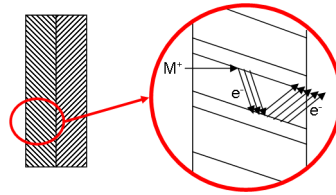


Abbildung 2.13: Funktionsweise der Multichannelplates, MCP: Die auftreffenden Ionen schlagen Sekundärelektronen aus den Platten und diese wiederum weitere Elektronen (Elektronenvervielfachung)

### 2.3.5 Der Detektor

Die Ionen treffen auf die Multikanalplatten („Multichannelplates“, MCP). Hierbei werden die Ionen in Elektronen umgewandelt und deren Anzahl vervielfacht, um einen messbaren Strom zu erhalten. Die MCPs bestehen aus einem Halbleitermaterial welches in Form vieler paralleler Röhren mit 6-8  $\mu\text{m}$  Durchmesser angeordnet ist. Die Achse der Röhren ist gegen die Platte um etwa  $10^\circ$  geneigt, damit die Ionen auftreffen müssen und nicht zufällig die Röhren passieren können. Um diesen Effekt zu verstärken, ist eine zweite Platte um  $180^\circ$  gedreht angebracht. Die Außenseiten der Platten sind metallisch beschichtet. An sie wird eine Beschleunigungsspannung angelegt. Die Ionen, die auf den Halbleiter treffen, schlagen Sekundärelektronen heraus. Diese treffen die gegenüberliegende Röhrenwand und schlagen, da sie beschleunigt wurden, mehr Elektronen heraus. Somit werden die Sekundärelektronen vervielfacht. Sie werden auf einer Anode gesammelt und liefern einen Strom, welcher als Messsignal dient.

### 2.3.6 Betriebsmodi

Das ToF-AMS hat zwei grundlegende Messmodi: PToF und MS. Im PToF-Modus („Particle Time-of-Flight Mode“) wird die mittlere Größenverteilung des verdampfaren Aerosols gemessen. Hierzu werden die eingelassenen Partikel vom Chopper in Pakete zerteilt. Da die Partikel je nach ihrer Größe und Masse bei der Expansion ins Vakuum nach der aerodynamischen Linse unterschiedlich stark beschleunigt werden, tritt eine Trennung nach ihrer Größe während des Flugs zum Verdampfer auf. Von den hier nacheinander verdampften Partikeln werden ToF-Massenspektren ausgenommen. Man erhält eine größenabhängige Information über die chemische Zusammensetzung. Als Summenparameter kann so z.B. die mittlere Größenverteilung des sulfathaltigen Aerosols bestimmt werden. Außerdem kann über eine Mittlungszeit festgelegt werden wie lange die einzelnen Messungen zu einem gemittelten PToF-Datensatz aufgesammelt werden.

Im MS-Modus („Mass Spectrum Mode“) werden mittlere Massenspektren des verdampfaren Aerosols gemessen. Er besteht aus zwei Submodi: open und closed. Zunächst wird der Chopper in die den Partikelstrahl-blockierende Position („beam blocked“/„beam closed“) gebracht und ein gemitteltes Massenspektrum des Instrumentenhintergrunds („closed“-Spektrum) aufgenommen. Danach wird der Chopper in eine nicht blockierende Position („beam open“) gefahren und erneut ein gemitteltes Massenspektrum aufgenommen. Dieses enthält die kombinierte chemische Information des Anteils des verdampfaren Aerosolpartikel, der begleitenden Luft und des Instrumentenhin-

tergrunds („open“-Spektrum). Die einzelne Information über die chemische Zusammensetzung des verdampfaren Aerosols muss noch als Differenz des open- und des closed- Spektrums berechnet werden (s. Kap. 4.3). Man kann eine gesammte Mittlungszeit angeben in der die auflaufenden „open“- und „closed“-Spektren gemittelt werden. Außerdem kann der Anteil festgelegt werden der im „beam open“- bzw. „beam closed“-Submodus verbracht werden soll. Üblicherweise verwendet man eine 50% open/50% closed Verteilung, damit die Spektren vergleichbar sind, denn sie müssen unter anderem noch zur Differenz verarbeitet werden.

Normalerweise besteht eine Messung aus einer Kombination von PToF- und MS-Daten. Man erhält somit die mittlere chemische Zusammensetzung und die Größenverteilung des verdampfaren Aerosols. Hierfür gibt es einen eigenen Modus („general alternation mode“, GenAlt). Dieser Modus erlaubt die Anteile der Zeit festzulegen in denen das Gerät PToF-Daten bzw. MS-Daten aufnimmt.

In allen drei Modi kann man zwischen dem V-ToF und dem W-ToF wählen. Auf der einen Seite kann man so einen hohen Durchsatz an Ionen erzielen (V-ToF), auf der anderen Seite kann man über die hohe Auflösung des W-ToF exakte  $m/z$ -Verhältnisse bestimmen und somit auf die atomare Zusammensetzung der Ionen Rückschlüsse ziehen. Dies macht nur für den MS-Modus Sinn. Für den P-ToF Modus ist jedoch die Verwendung des W-ToF nicht anzuraten, da das Signal zu Rauschverhältnis wegen der schlechteren Transmissionrate zu hoch ist.

## 2.4 HPLC

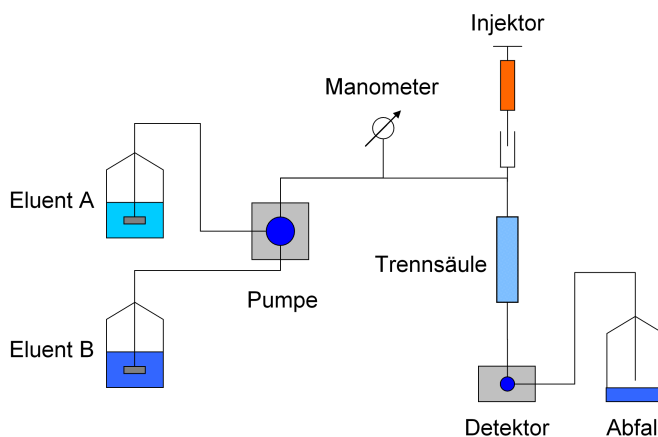


Abbildung 2.14: Schematischer Aufbau eines HPLC-Systems

Seit den Anfängen der Flüssigkeitschromatographie mit den mit Adsorbentien wie Calciumcarbonat gefüllten Glassäulen (Tsweet, 1903, [65]) haben bei dieser Trenntechnik viele technische Innovationen Einzug gehalten. Diese führten zur Entwicklung der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie („high performance liquid chromatography“, HPLC). Die Säulenabmessungen haben sich deutlich verkleinert, so dass eine Trennsäule heute eine Länge von ca. 15-25 cm und einen Innendurchmesser von einigen Millimetern hat. Durch Verkleinerung der Partikel des

Packungsmaterials auf einige Mikrometer im Durchmesser und durch leistungsstarke Pumpensysteme, die einen Druck bis zu 400 bar erreichen können, konnte auch der Zeitaufwand der chromatographischen Analyse gesenkt werden. Lag dieser in der Anfangszeit noch bei etlichen Stunden, so ist man heute in der Lage, eine Analyse im Halbstunden- bis Minutenbereich durchzuführen.

Ein modernes HPLC-System besteht aus mehreren Reservoirs für die Laufmittel (Eluenten). Diese können durch die Pumpe zu einer beliebigen Mischung vereinigt werden. Auch kann man während einer Messung die Eluentzusammensetzung variieren lassen (Gradient). Der gemischte Eluent wird mit hohem Druck durch die Trennsäule gepumpt. Vor der Säule wird durch einen Injektor, welcher auch automatisch betrieben werden kann (Autosampler), das Analytgemisch in den Eluentstrom beigegeben. Auf der Trennsäule, deren Packungsmaterial (stationäre Phase) auf den Analyten abgestimmt sein muss, trennen sich die verschiedenen Bestandteile der Mischung wegen ihrer unterschiedlichen Löslichkeit im Eluenten und der unterschiedlichen Absorption an die stationäre Phase. Im kontinuierlichen Eluentstrom verlassen die verschiedenen Bestandteile nacheinander die Säule und werden am Detektor erfasst, bevor der Strom in einem Abfallgefäß gesammelt wird. Als Detektoren kommen UV/VIS- und Brechungsindexdetektoren, in neuerer Zeit auch massenspektrometrische Detektoren, zum Einsatz. Bei den Trennsäulen sind die sogenannten „reversed phase“-Säulen (Umkehrphasensäulen) am weitesten verbreitet. Sie bestehen aus an Kieselgelpartikel gebundene Alkylreste, je nach Länge der Alkylketten werden sie als  $C_{18}$ ,  $C_8$  oder  $C_4$  bezeichnet. Unpolare Analyte werden stärker zurückgehalten wie polare Analyte. Somit eignen sich Umkehrphasensäulen für die Analyse von unpolaren bis mittelpolaren Stoffen.

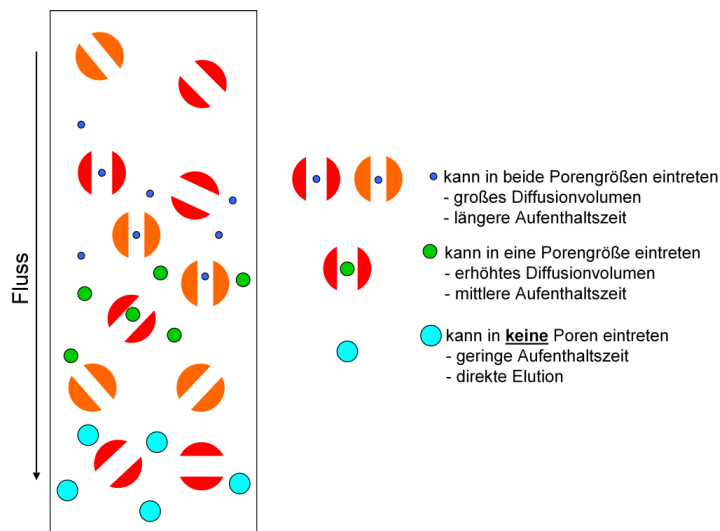


Abbildung 2.15: Illustration des Aufbaus und der Funktion einer Größenausschluss-Säule (SEC)

Ein weiterer Säulentyp sind die Größenausschluss-Säulen („size exclusion chromatography“, SEC). Die stationäre Phase besteht hierbei aus gequollenen Polymeren mit Poren einer charakteristischen Größenverteilung. Die zu trennenden Moleküle nehmen je nach ihrer Größe und Form einen unterschiedlichen Raum in der Lösung ein; sie haben ein unterschiedliches hydrodynamisches Volumen. Moleküle mit einem passenden hydrodynamischen Volumen können in einige der

Poren eintreten und werden zurückgehalten, da das Volumen für die Diffusion für sie größer ist. Damit durchlaufen sie die Säule langsamer und eluieren später. Moleküle über einer gewissen Grenzgröße („exclusion limit“) können nicht in die Poren eintreten. Sie werden von der Diffusion in das Säulenmaterial ausgeschlossen und werden mit dem Eluentstrom auf direktem Weg aus der Säule gespült. Sie eluieren als erstes. Moleküle deren hydrodynamisches Volumen kleiner als die Ausschlussgröße der Poren ist, können je kleiner sie sind in umso mehr Poren eintreten. Hierdurch ist das Volumen, welches sie mittels Diffusion ausfüllen können, größer, was zu einer längeren Verweilzeit in der Säule führt. Damit werden sie nach ihrer Größe fraktioniert. Die schematische Funktion einer SEC-Säule zeigt Abbildung 2.15. Da keine Wechselwirkung, wie beispielsweise Adsorption, zwischen der stationären Phase und dem Analyten stattfindet, spricht man auch von der sogenannten „noninteractive mode chromatography“. Der Trend bei der Entwicklung von HPLC-Systemen führt zu immer kleineren Trennsäulen und damit geringerem Lösungsmittelverbrauch. Dies stellt jedoch hohe Anforderungen an Materialien und Geräte.

# Kapitel 3

## POLYSOA

### 3.1 Motivation

Bisherige Forschungsarbeiten haben ergeben, dass sich bei der Bildung von SOA auch Oligomere bilden können (Kalberer, 2004, [37]). Da der bisherige Kenntnisstand über die Bildungswege und die Auswirkungen des oligomeren Aerosols gering ist, wurde von der Europäischen Kommission im „Sixth Framework Programme“ das POLYSOA-Projekt (**POLY**mers in **S**econdary **O**rganic **A**erosols) finanziert.



Abbildung 3.1:  
POLYSOA  
Logo

Es gilt, die Auswirkungen der Oligomere im Aerosol auf das Klima, die Luftverschmutzung und eine mögliche negative gesundheitliche Beeinflussung von Mensch und Tier zu untersuchen. Es sollen analytische Methoden entwickelt werden, um die hochmolekularen Substanzen im SOA zu messen. Hierbei sollen die chemischen und physikalischen Eigenschaften erforscht werden. Die Projekt-Partner sind das Paul-Scherrer-Institut (PSI, Villigen, Schweiz), der „Italian National Research Council“ (CNR-ISAC, Bologna, Italien), die Universität Bern (UoB, Bern, Schweiz), die Universität Mainz (UoM, Mainz, Deutschland) und die Technische Universität Wien (TUV, Wien, Österreich). Mit gemeinschaftlichen Messkampagnen an der Atmosphären-Simulations-Kammer („SMOG chamber“) des PSI sollen die Oligomere charakterisiert werden. Dies geschieht mittels verschiedener Vorläufersubstanzen von sowohl anthropogener wie auch biogener Herkunft. Die in der Kammer produzierten Oligomeren Aerosolbestandteile werden an Zellkulturen appliziert, um die Auswirkungen auf die Atemwege und die Alveolen zu untersuchen.

In dieser Arbeit werden die Grundlagenexperimente, welche die Kammer-Experimente begleiten, sowie einige eigene Kammerexperimente beschrieben. Bei den Grundlagenexperimenten wird anhand zweier Vorläufersubstanzen (Glyoxal und Methylglyoxal) aus der Photooxidation von Aromaten von Oligomerisationsverhalten von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen im SOA erforscht. Diese Modellsysteme sollen Hinweise auf Reaktionstypen und -wege liefern, sowie die für die Oligomerisation nötigen Bedingungen klären. Im Folgenden wird zunächst die Synthese der monomeren Vorläufersubstanzen beschrieben.

## 3.2 Monomer-Herstellung

### 3.2.1 Glyoxal

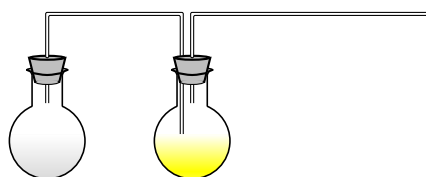


Abbildung 3.2: Apparatur zur Herstellung von monomerem Glyoxalgas

Das gasförmige Glyoxal wird in Anlehnung an Harries, 1907, [23] hergestellt. Als käufliche Verbindung kommt das Glyoxal-Trimer-Dihydrat (Sigma-Aldrich) zum Einsatz, welches sich unter Wärmeeinwirkung in monomeres Glyoxal und Wasser spaltet. Trennt man das freiwerdende Wasser mit Hilfe eines starken Trockenmittels ab, so kann das Glyoxal nicht rückläufig unter erneuter Oligomerbildung reagieren. Hierzu wird aus 8,0 g Phosphorpentoxid und 1,4 g Glyoxal-Trimer-Dihydrat eine innige Mischung hergestellt. Die Mischung wird in einen 100 mL Rundkolben gebracht und durch Erhitzen mit dem Gasbrenner die Reaktion der Mischung eingeleitet. Das entstandene Gas wird mit Hilfe eines Einleitrohres in einem zweiten Rundkolben (250 mL) aufgefangen. Die Luft wird wegen der größeren Dichte des Glyoxalgases verdrängt. Nach Beendigung der Reaktion wird dieser Rundkolben sofort mit einem Hohlglasstopfen verschlossen. Mittels Einpacken in Alufolie wird der Kolben vor Lichteinwirkung geschützt. Nach 15 Minuten Wartezeit (Absetzen des mitgerissenen Phosphorpentoxid-Staubs) kann das Gas für die Analysen und Experimente verwendet werden. Zur Qualitätskontrolle werden in einer sterilen Einwegspritze 20 mL des entstandenen gelben Gases aus dem Rundkolben entnommen und durch ca. 5 mL wasserfreies Chloroform oder Ethanol in einem Becherglas geleitet, wobei sich der Großteil des Gases löst. Diese Lösungen dienen als Analyt für die Messungen zur Überprüfung der Reinheit. Das erhaltene UV-VIS-Spektrum entspricht den Literaturspektren. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (hier nicht gezeigt) weist neben dem Signal bei 9,30 (Aldehyd-Wasserstoff) noch Signale bei 9,75 und 2,35 auf, welche auf Acetaldehyd hinweisen. Da die Probelösung im NMR-Röhrchen einige Zeit auf die Messung warten musste und nach der Messung bereits weiße Flocken ausgefallen waren, ist eine Reaktion eingetreten, vermutlich eine Oligomerisation. Somit ist nicht eindeutig geklärt, ob das Glyoxal unrein war, oder ob die entstandenen Oligomere die zusätzlichen Signale verursachen. Um dies zu klären, wurde bei der Messung des  $^{13}\text{C}$ -NMR darauf geachtet, dass die Probelösung sofort nach der Probenvorbereitung gemessen wurde. In dem Kohlenstoff-NMR werden Signale bei 77 durch das Lösungsmittel ( $\text{CDCl}_3$ ) verursacht. Das Singulett bei 188,024 kann nur durch einen Aldehyd hervorgerufen werden. Da es ein Singulett ist, gibt es nur eine „Sorte“ Kohlenstoff-

fatome in dem Aldehyd. Folglich handelt es sich um Glyoxal, in dem die beiden Kohlenstoffatome nicht unterscheidbar sind. Dies spricht für ein sehr sauberes Glyoxal-Gas, im Bezug auf organische Verunreinigungen. Bei dieser Messung nicht sichtbare Verunreinigungen wären zum Beispiel das Phosphorpentoxid.

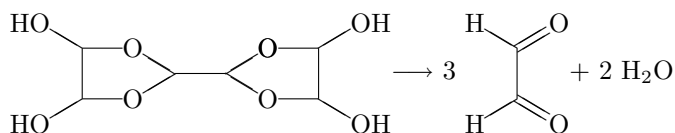


Abbildung 3.3: Schema der Spaltung von Glyoxal-Trimer-Dihydrat in monomeres Glyoxal durch thermische Einwirkung

### 3.2.2 Methylglyoxal

Die Herstellung von monomerem Methylglyoxal kann nicht auf die gleiche Weise wie bei Glyoxal erfolgen, da eine thermische Zersetzung eintritt. Außerdem kann festes Methylglyoxal-Oligomer nicht käuflich erworben werden. Als Ausgangssubstanz dient daher eine 40%ige wässrige Lösung (Sigma-Aldrich). Im ersten Schritt werden 20 mL der Lösung unter vermindertem Druck im Ölbad bei  $100^\circ\text{C}$  von dem Großteil des Wassers befreit (Aufbau siehe Abbildung 3.4). Anschließend wird in einem zweiten Schritt, ebenfalls unter vermindertem Druck, bei einer Ölbadtemperatur von  $145^\circ\text{C}$  monomeres Methylglyoxal abdestilliert und in einer Kühlfalle einkondensiert. Die zwischengeschaltete Waschflasche mit dem Phosphorpentoxid dient zur Entfernung der letzten Wasserreste aus dem überdestillierenden Methylglyoxal um eine unerwünschte Oligomerisation an dieser Stelle zu unterbinden.

Eine Probe des Methylglyoxals wurde mit Deuteriochloroform verdünnt und mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR auf seine Reinheit überprüft.

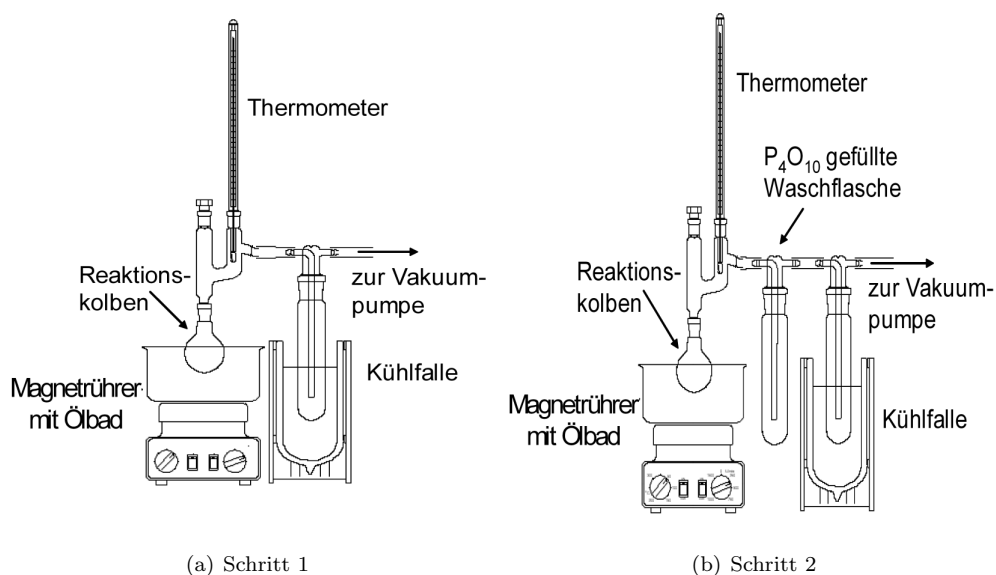
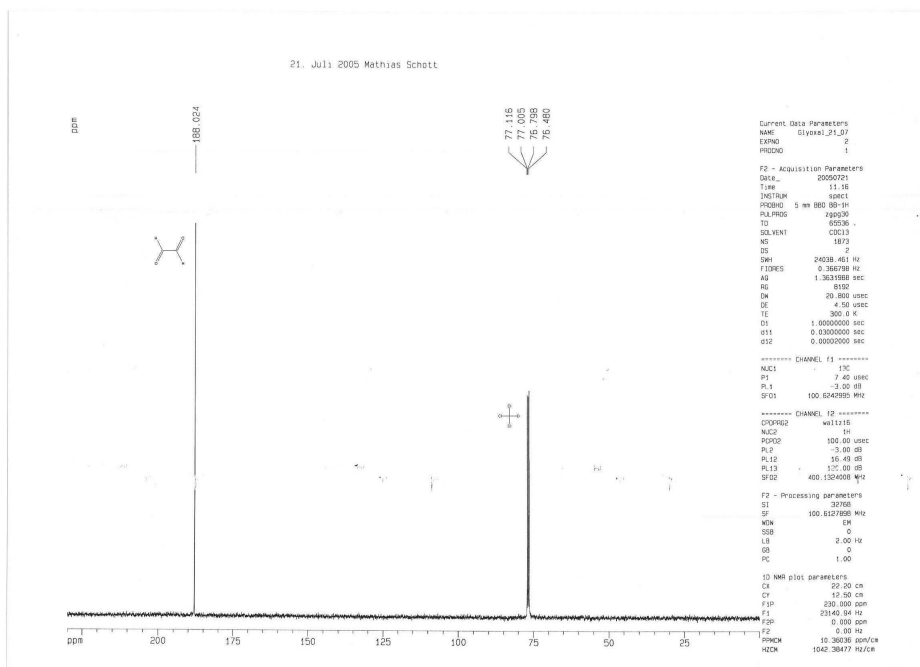
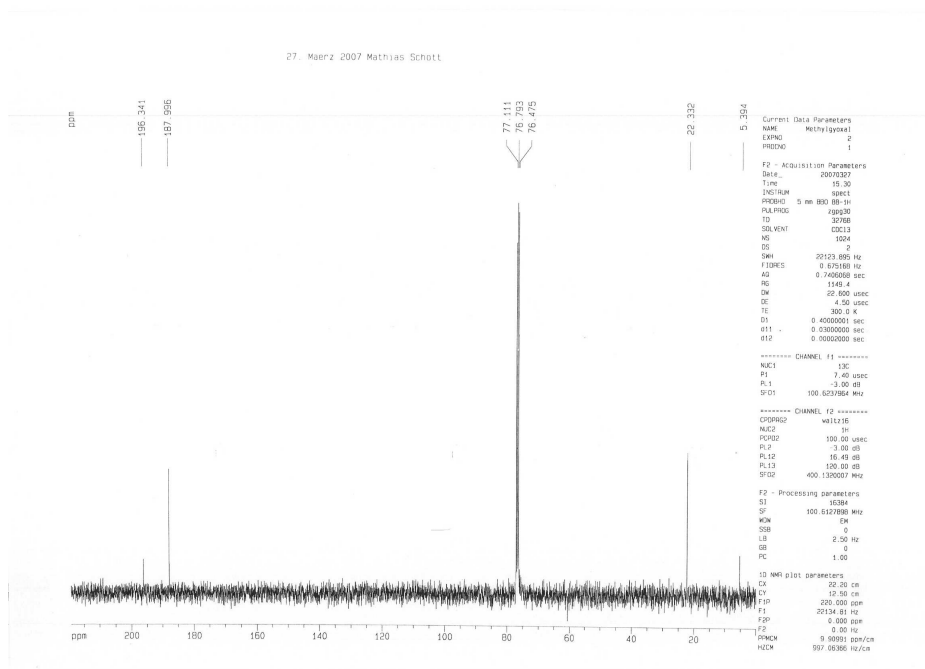


Abbildung 3.4: Experimentelle Aufbauten für die Präparation von monomerem Methylglyoxal



(a) <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von monomerem Glyoxal in Deuteriochloroform



(b) <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von monomerem Methylglyoxal in Deuteriochloroform

Abbildung 3.5: <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Glyoxal und Methylglyoxal

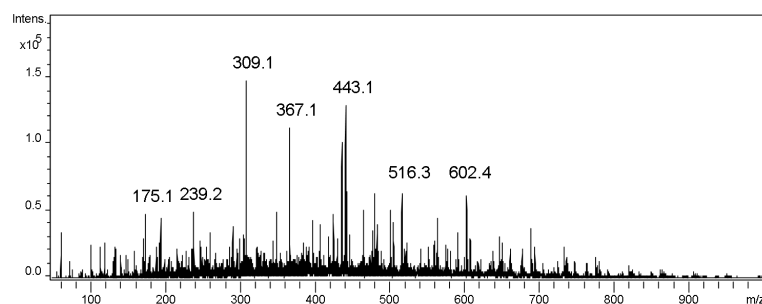


Abbildung 3.6: ESI(+)-Massenspektrum von frisch oligomerisiertem Glyoxal

### 3.3 Erste Oligomerisationen

#### 3.3.1 Glyoxal

Mit einer Glasspritze (Fortuna Optima 100 mL, Poulten & Graf GmbH, Deutschland) werden 20 mL Glyoxalgas in 2 mL Reinstwasser (MilliQ) gelöst und hierdurch oligomerisiert. Diese Methode ist keine exakte Methode, da sowohl Ablesefehler als auch Diffusion nicht berücksichtigt werden. Somit ergibt sich eine ungefähre Konzentration dieser Lösung von 0,4 mol/L. Die erhaltene Lösung wird mittels Direktinfusion in ein ESI-MS (HCTplus, Bruker Daltonics GmbH, Bremen, Deutschland) eingebracht. In Abbildung 3.6 ist ein so erhaltenes ESI(+)-Massenspektrum des frisch oligomerisierten Glyoxals zu sehen. Das Signal bei  $m/z=175$  entspricht dem Glyoxal-Trimer, das Signal bei  $m/z=309$  dem Glyoxal-Pentamer mit zwei gebundenen Wassermolekülen. Alle größeren Signale können mit Kombinationen von Glyoxal und Wassermolekülen erklärt werden. Eine Übersicht möglicher  $m/z$ -Verhältnisse von  $[M + H^+]$ -Ionen gibt Tabelle 3.1. Die  $m/z$ -Verhältnisse der in den Messungen beobachteten Signale sind fett gedruckt. Eine weitere graphische Darstellung des

		Anzahl Glyoxalmoleküle											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Anzahl Wasser- moleküle	5	149	207	265	323	381	439	497	555	613	671	729	787
	4	131	189	247	305	363	421	479	537	595	<b>653</b>	<b>711</b>	769
	3	113	171	229	287	345	403	461	<b>519</b>	<b>577</b>	<b>635</b>	<b>693</b>	751
	2	95	153	211	269	<b>327</b>	<b>385</b>	<b>443</b>	<b>501</b>	<b>559</b>	<b>617</b>	<b>675</b>	733
	1	77	135	<b>193</b>	<b>251</b>	<b>309</b>	<b>367</b>	<b>425</b>	<b>483</b>	<b>541</b>	599	657	715
	0	59	117	<b>175</b>	<b>233</b>	<b>291</b>	<b>349</b>	<b>407</b>	465	523	581	629	697
	-1	41	99	157	215	273	331	389	447	505	563	621	679
	-2		81	139	197	255	313	371	429	487	545	603	661

Tabelle 3.1:  $m/z$ -Verhältnisse von  $[M + H^+]$ -Quasimolekülonen von Glyoxal-Oligomeren mit Inkorporation von Wasser

Massenspektrums findet sich in Abbildung 3.7. Auffällig ist der diagonale Verlauf der Signale mit den höchsten Intensitäten. Die Maxima verlaufen entlang einer diagonalen Linie. Erhöht man die Anzahl der im Oligomer inkorporierten Glyoxalmoleküle um zwei, so wird automatisch ein weiteres Wassermolekül gebunden. Dies ist eine bemerkenswerte Tatsache, da bei der Oligomerbildung eine Kondensation stattfindet und man annehmen könnte, dass sämtliche Wassermoleküle

abgespalten werden können. Vermutlich aus sterischen Gründen können jedoch einige der im Oligomer vorhandenen OH-Gruppen nicht miteinander reagieren, wodurch sich die noch gebundenen Wassermoleküle im Oligomer erklären lassen. Eine schematische Darstellung zeigt Abbildung 3.8. Eine andere Erklärung für die noch vorhandenen OH-Gruppen könnten terminalen hydratisierte Aldehydgruppen sein, wobei hier keine vollständige Kondensation angenommen werden müsste.

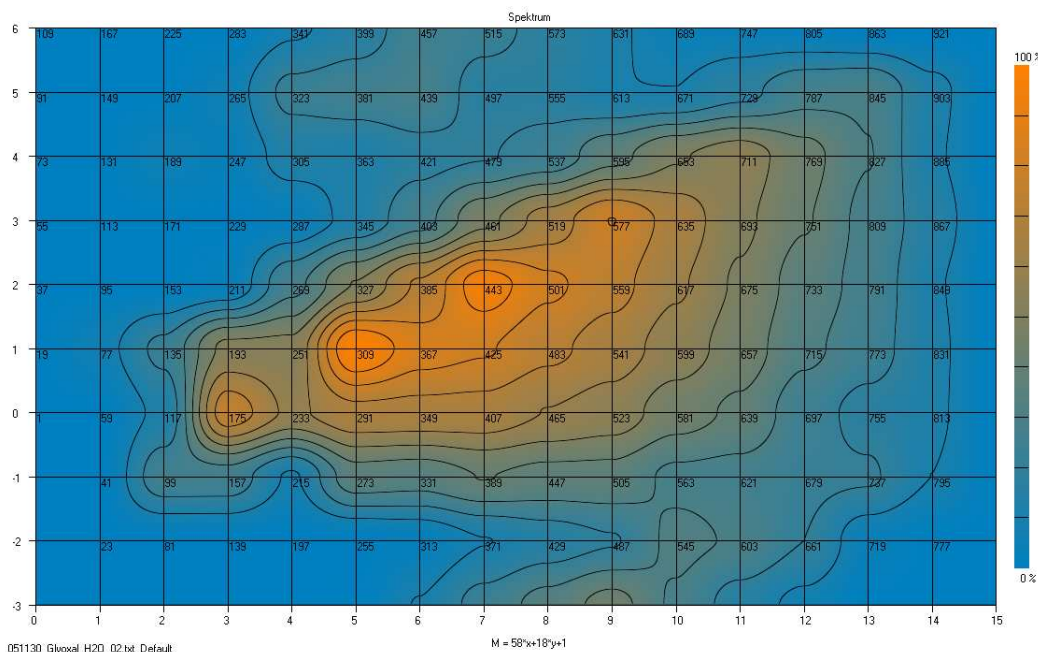


Abbildung 3.7: Zweidimensionale Auftragung des Massenspektrums von oligomerem Glyoxal (Intensität ist farbcodiert)

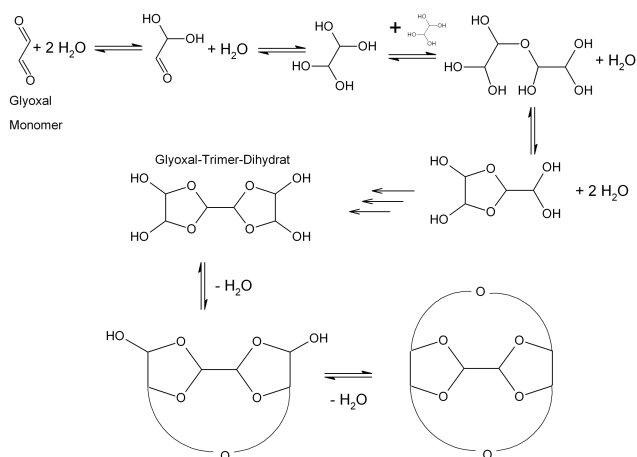


Abbildung 3.8: Vorschlag eines Reaktionsverlaufs für die Oligomerisation von Glyoxal mit Wasser

Die Oligomere enthalten folglich Glyoxal und Wasser. Wie in Abbildung 3.8 dargestellt, wird Glyoxal durch Wasseraufnahme in das geminale Diol umgewandelt. Ist das Wasser hierbei im

Überschuss vorhanden, kann dies an beiden Aldehydgruppen passieren. Sollte dies nicht schnell genug von statten gehen, könnte auch bereits das einseitig hydratisierte Glyoxal oligomerisieren. Dieser konkurrierender Ansatz ist in Abbildung 3.12 zu sehen und wird später erläutert. Nach der Hydratation bilden sich unter Kondensation die Acetaloligomere. Je nachdem wie die OH-Gruppen benachbart sind, können weitere Wassereliminierungen stattfinden, so dass man zu einem wasserfreien Glyoxaloligomer gelangen könnte. In wässriger Lösung dürfte dies nicht eintreten, jedoch beim Eintrocknen eines Glyoxaloligomere enthaltenden Aerosols könnte dies von Bedeutung sein, da das Glyoxal nicht wieder in sein Monomer zerfallen und das Aerosol-Partikel verlassen könnte. Bei der Ionisierung mit ESI, wie auch mit APCI, werden die Oligommoleküle protoniert und vermutlich Wasser eliminiert. Eine Übersicht über diesen Prozess anhand des Trimers zeigt Abbildung 3.9. In welcher Reihenfolge der Kondensations- und Ionisationsprozess abläuft, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Jedoch scheint die Protonierung immer eine Wasserelemination nach sich zu ziehen, denn die Oligomere mit dem höchsten Wassergehalt können nicht im Spektrum beobachtet werden. So sind Signale bei  $m/z=175$  und  $m/z=193$  zu sehen, jedoch keiner bei  $m/z=211$ , was dem protonierten Glyoxal-Trimer-Dihydrat entsprechen würde. Ob dies ein Artefakt der Ionenquelle ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Des Weiteren könnten die warmen und trockenen Ionisierungsbedingungen auch eine Oligomerisation in der Ionenquelle auslösen. Hierbei könnte sich die wasserentziehenden Bedingungen in der Ionenquelle auf das chemische Gleichgewicht auswirken und somit eine Gleichgewichtsverschiebung hin zu höheren Oligomeren bewirken.

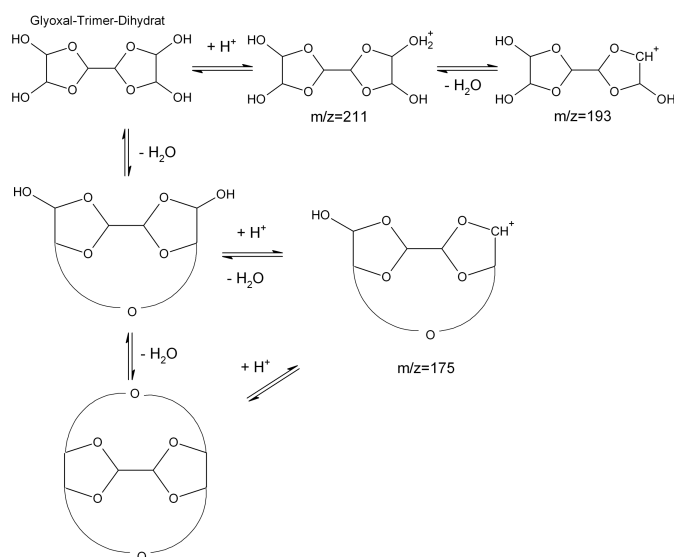


Abbildung 3.9: Vorschlag für Reaktionen bei der Ionisation von Glyoxaloligomeren

Eine Bestätigung der Zusammensetzung der Ionen bei den einzelnen  $m/z$ -Verhältnissen liefern  $MS^2$ -Messungen. Abbildung 3.10 zeigt das  $MS^2$ -Spektrum für  $m/z=309$ . Deutlich sind die Differenzen von 18 Dalton, Da (Wasser) und 58 Da (Glyoxal) zwischen den einzelnen Signalen zu sehen. Anhand des  $MS^2$ -Spektrums kann für  $m/z=309$  die Zusammensetzung aus fünf Molekülen Glyoxal, einem Molekül Wasser und einem Proton bestätigt werden. Analoge Untersuchungen wurden auch

für weitere  $m/z$ -Verhältnisse durchgeführt und analoge Ergebnisse erhalten. Jedoch wird deren Ergebnis hier nicht präsentiert. Vielmehr werden im Folgenden weitere wichtige Untersuchungen zum chemischen Gleichgewicht der Oligomere beschrieben.

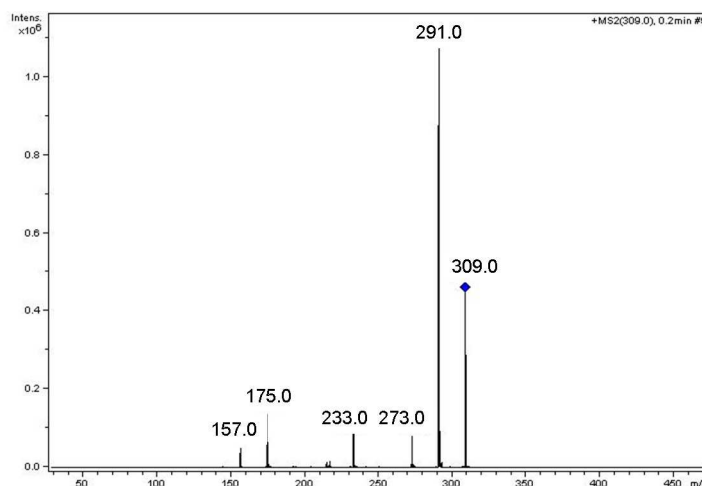


Abbildung 3.10: MS<sup>2</sup>-Spektrum von  $m/z=309$  bei der Messung von Glyoxaloligomeren

Um zu überprüfen, wie stabil die Oligomere sind, wurde eine nach der Standardprozedur hergestellte Glyoxaloligomerprobe zu einem direkt nach der Herstellung und zum anderen nach einigen Stunden erneut gemessen. Ein, im Zuge der Gleichgewichtseinstellung auftretender, Zerfall der Oligomere konnte beobachtet werden. Abbildung 3.11 zeigt die beiden gemessenen Spektren. Während im linken Spektrum deutlich auch größere Oligomere bis hin zum Undekamer zu sehen sind, ist in der erneuten Messung nur noch maximal das Heptamer zu sehen. Außerdem hat das Signal bei  $m/z=175$  stark an Intensität zugenommen. Somit scheint sich beim Einleiten des monomeren Gases in Wasser an der Phasengrenze die Oligomerisation schnell zu vollziehen, bevor sich in der Lösung ein Gleichgewicht einstellt. Diese Gleichgewichtseinstellung braucht jedoch einige Zeit, so dass die größeren Oligomere einige Zeit detektiert werden können. Die Bedingungen in der Ionenquelle bewirken jedoch, dass die Oligomerverteilung zu größeren Oligomeren verschoben wird. Jedoch ist dieser Prozess gering, denn sonst gäbe es keinen Unterschied zwischen den beiden Messungen. Wenn aber die Oligomerisation schneller abläuft als der Zerfall, dann laufen beide Prozesse vermutlich über verschiedene Mechanismen ab. Ansonsten müsste sich bereits beim Einleiten des Gases das Gleichgewicht einstellen. Die Oligomerisation findet an der Phasengrenze statt. Hier sind die Glyoxalmoleküle noch nicht vollständig hydratisiert und es könnte zu Reaktionen zwischen der Carbonylgruppe und den OH-Gruppen kommen. Es entstehen hierbei Acetale, welche wiederum mit weiteren Carbonylgruppen die Oligomerisation fortführen können. Die dabei entstehenden Oligomere haben vermutlich Alkohol- und Carbonyl-Gruppen. Somit können auch die Oligomere untereinander weiterreagieren und schnell größere Oligomere bilden. Zum Ende der Oligomerisation werden die nicht reagierten Carbonylgruppen hydratisiert und somit kommt der Oligomerisationsprozess zum Erliegen. Der Zerfall der Oligomere läuft dann darauf folgend in der flüssigen Phase ab. Es handelt sich um eine Hydrolyse der Acetalbindung. Hierbei stellt sich das Gleichgewicht in der Oligomerverteilung ein, welches je nach Menge des beteiligten Glyoxals bei

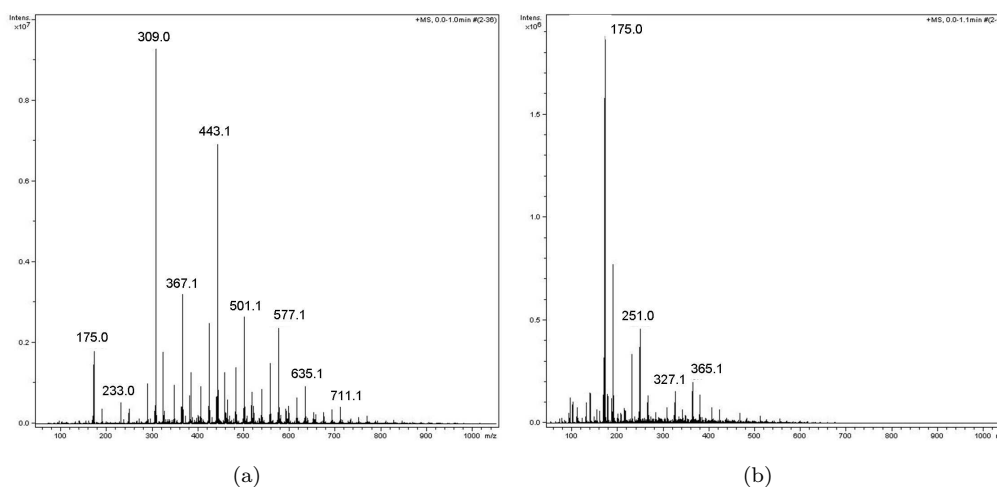


Abbildung 3.11: Spektren frischen Glyoxaloligomers (a) und gealterten Oligomers (b)

niederen oder höheren Oligomeren liegt. Details dieser Mechanismen sind in Abbildung 3.12 zu finden. Jedoch handelt es sich hierbei, genau wie bei Abbildung 3.8, nur um einen Vorschlag für einen Mechanismus. Für die Identifikation der Oligomere in den Proben sind nur die  $m/z$ -Verhältnisse der gebildeten Ionen relevant, ihre Struktur und ihre Entstehung können im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

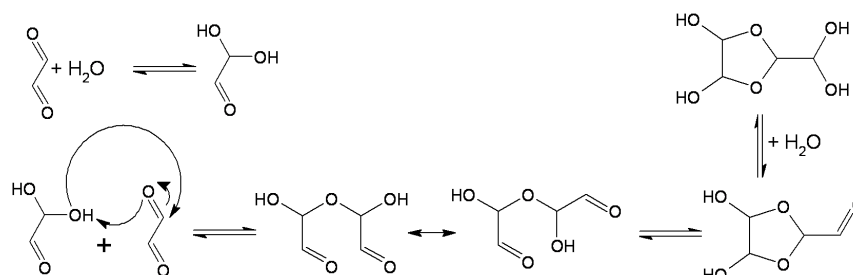


Abbildung 3.12: Verbessertes Vorschlag des Reaktionsverlaufs für die Oligomerisation von Glyoxal mit Wasser

### 3.3.2 Methylglyoxal

Mit einer Pipette (Eppendorf AG, Hamburg, Deutschland) wurden  $100 \mu\text{L}$  des frisch hergestellten monomeren Methylglyoxals in  $2 \text{ mL}$  Reinstwasser (MilliQ) gegeben. Die erhaltene Lösung hatte eine Volumenkonzentration von ca. 5%. Auch hierbei bildeten sich Acetaloligomere. Die Lösung wurde durch Direktinfusion mit ESI-MS vermessen. Hierbei zeigte sich, wie in Abbildung 3.13 zu sehen, dass die auftretenden Signale nicht durch Quasimoleküle von Methylglyoxal-Wasser-Oligomeren (Tabelle 3.2) erklärt werden konnte. Es handelt sich um Natriumaddukte die sich bei der Ionisierung mittels ESI auch bilden können. Hierbei kommt es nur darauf an, ob die Analytmoleküle eher ein Proton aufnehmen oder sich ein Natriumion anlagert. Die Addukte  $[M + \text{Na}]^+$  unterscheiden sich von den Quasimolekülen um eine Masse von  $22 \text{ Da}$ . Die zu erwartenden

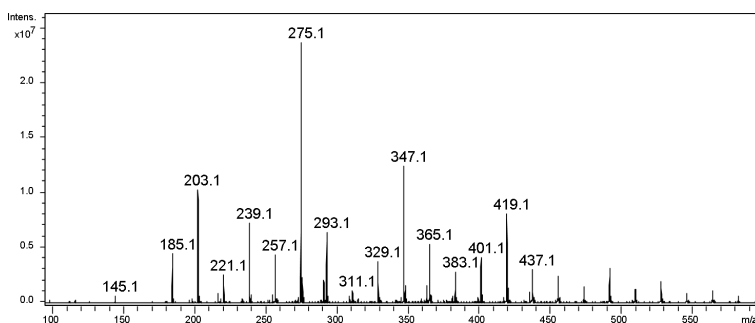


Abbildung 3.13: ESI(+)-Massenspektrum von frisch oligomerisiertem Methylglyoxal

		Anzahl Methylglyoxalmoleküle											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Anzahl Wasser- Moleküle	5	163	235	307	379	451	523	595	667	739	811	883	955
	4	145	217	289	361	433	505	577	649	721	793	865	937
	3	127	199	271	343	415	487	559	631	703	775	847	919
	2	109	181	253	325	397	469	541	613	685	757	829	901
	1	91	163	235	307	379	451	523	595	667	739	811	883
	0	73	145	<b>217</b>	<b>289</b>	<b>361</b>	<b>433</b>	505	577	649	721	793	865
	-1	55	127	199	271	343	415	487	559	631	703	775	847
-2		109	181	253	325	397	469	541	613	685	757	829	

Tabelle 3.2:  $m/z$ -Verhältnisse von  $[M + H^+]$ -Quasimolekülonen von Methylglyoxal-Oligomeren mit Inkorporation von Wasser

		Anzahl Methylglyoxalmoleküle											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Anzahl Wasser- moleküle	5	185	257	329	401	473	545	617	689	761	833	905	977
	4	167	239	311	383	455	527	599	671	743	815	887	959
	3	149	221	<b>293</b>	<b>365</b>	<b>437</b>	<b>509</b>	581	653	725	797	869	941
	2	131	<b>203</b>	<b>275</b>	<b>347</b>	<b>419</b>	<b>491</b>	563	635	707	779	851	923
	1	113	<b>185</b>	<b>257</b>	<b>329</b>	<b>401</b>	473	545	617	689	761	833	905
	0	95	167	<b>239</b>	<b>311</b>	383	455	527	599	671	743	815	887
	-1	77	149	221	293	365	437	509	581	653	725	797	869
-2		131	203	275	347	419	491	563	635	707	779	851	

Tabelle 3.3:  $m/z$ -Verhältnisse von  $[M + Na^+]$ -Adduktionen von Methylglyoxal-Oligomeren mit Inkorporation von Wasser

$m/z$ -Verhältnisse müssen um 22 Da erhöht werden, um die beobachteten  $m/z$ -Verhältnisse zu erhalten. Die zu erwartenden  $m/z$ -Werte sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Die  $m/z$ -Verhältnisse der höchsten Signale sind fett gedruckt.

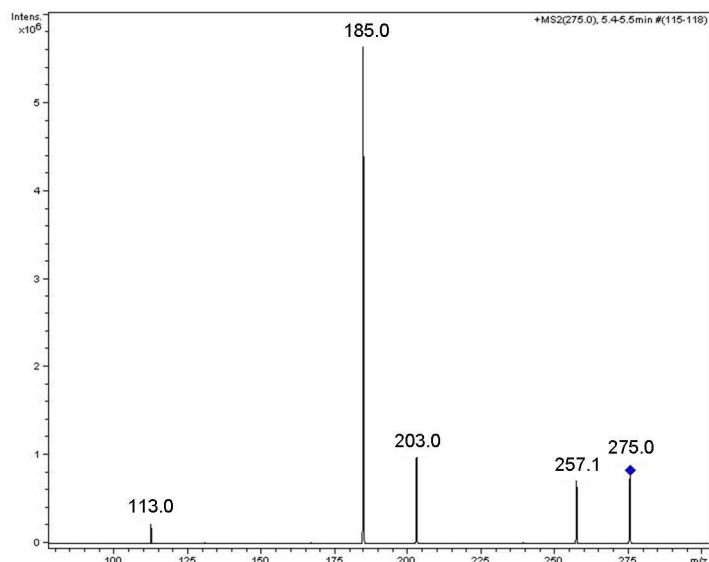


Abbildung 3.14: MS<sup>2</sup>-Spektrum von  $m/z=275$  oligomerem Methylglyoxal. Gut zu erkennen sind die Verluste von Wasser (18 Da) und Methylglyoxal (72 Da).

Interessant ist, dass nur die „wasserfreien“, keine Hydroxylgruppen tragenden, Oligomere Quasimoleküle  $[M + H]^+$  bilden, während die Anwesenheit von Hydroxylgruppen die Bildung von Natriumaddukten  $[M + Na]^+$  zu fördern scheint. Anders als beim Glyoxal ist beim Methylglyoxal-Oligomer kein ausgeprägtes Muster bei der zweidimensionalen Auftragung (Abbildungen 3.15 und 3.16) zu beobachten. Es scheint sich jedoch ein Trend von einem Wassermolekül pro inkorporiertem Molekül Methylglyoxal zu zeigen. Hier wird ein Problem des Methylglyoxal-Wasser-Oligomersystems deutlich. Die molare Masse von Methylglyoxal ist 72 g/mol und somit das Vierfache der molaren Masse von Wasser (18 g/mol). Dies führt dazu, dass die Zusammensetzung nicht eindeutig geklärt werden kann, da die Änderung der Molmasse bei einem Verlust von einem Methylglyoxal-Molekül durch die Aufnahme von vier Molekülen Wasser kompensiert werden kann. Zur Klärung der Zusammensetzung wurden MS<sup>2</sup>-Experimente durchgeführt. Hierzu wurde in der Ionenfalle des Massenspektrometers das entsprechende  $m/z$ -Verhältnis isoliert und anschließend fragmentiert. Aus den Fragmentionen konnte die Information über die chemische Zusammensetzung der Ionen erhalten werden. Die MS<sup>2</sup>-Spektrum für die Ionen mit  $m/z=275$  und  $m/z=289$  sind exemplarisch in Abbildung 3.14 dargestellt. Man erkennt gut die Abstände zwischen den Signalen die entweder 18 Da (Wasser) oder 72 Da (Methylglyoxal) betragen. Das Signal im Spektrum bei  $m/z=203$  entsteht aus  $m/z=275$  durch Verlust von 72 Da. Das Signal bei  $m/z=113$  wird durch ein Ion bestehend aus je einem Methylglyoxal, Wasser und Natriumion gebildet. Man kann somit ableiten, dass das Signal bei  $m/z=275$  aus drei Methylglyoxal, zwei Wasser und einem Natrium besteht. Analog kann für alle weiteren Signale die chemische Zusammensetzung geklärt werden. Dies sei anhand von Abbildung 3.17 noch einmal verdeutlicht. Aus dem Methylglyoxal-Trimer-Dihydrat



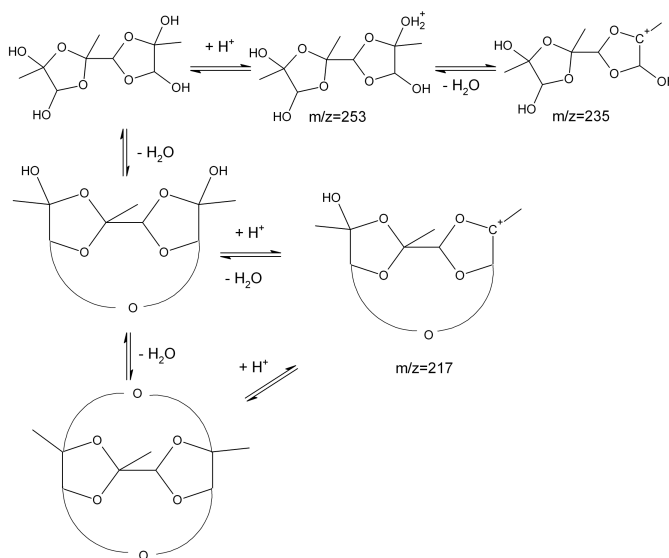


Abbildung 3.17: Vorschlag für Reaktionen bei der Ionisation von Methylglyoxal-Oligomeren mittels ESI

bilden sich durch Protonierung und Dehydratisierung die Ionen  $m/z=235$  und  $m/z=217$ . Wird das Trimer jedoch mit Natrium als Addukt ionisiert, bildet sich das Ion mit  $m/z=275$ . So entstehen immer  $[M + H]^+$ -Ionen und  $[M + Na]^+$ -Addukte nebeneinander, wobei sich bei Oligomeren mit mehr Hydroxylgruppen eher das Natriumaddukt bildet.

### 3.4 Trennungsversuche

Zum Beweis der realen Existenz der Oligomere wurden HPLC-Messungen durchgeführt. Diese hatten den Sinn, die kovalente Bindung zwischen den einzelnen Molekülen im Oligomer zu bestätigen. Wenn die Oligomere sich mittels HPLC trennen lassen, dann kann es sich nicht um Clusterverbindungen, Addukte oder andere Artefakte handeln. Allerdings wird dies nur möglich sein, wenn sich die Oligomere in ihrer Molekülgröße hinreichend unterscheiden.

Hierfür wurden die hergestellten Standards mittels SEC-HPLC-ESI-MS („size exclusion chromatography“) untersucht. Als Trennsäule diente eine SEC-Säule mit einem Innendurchmesser von 7,5 mm, einer Länge von 300 mm und einer Partikelgröße der Packung von 5  $\mu\text{m}$  (PL Aquagel.OH 20; Polymer Laboratories Ltd., Church Stretton, Shropshire, UK). Die Trennung basiert auf der unterschiedlichen Größe der Moleküle. Im Laufe der Messung verlassen zuerst die zu großen Moleküle die Säule. Nachfolgend verlassen die Moleküle nach ihrer Größe sortiert, von groß nach klein, ebenfalls die Säule. Die SEC-Säule wurde in die HPLC-Anlage der Firma Agilent (Agilent 1100 Series, Autosampler, Gradientpumpe, Online-Degasser; Agilent Technologies Deutschland GmbH, Böblingen, Deutschland) eingebaut und betrieben. Die Messungen wurden isokratisch durchgeführt. Der Eluent bestand dabei nur aus Reinstwasser. Die Flussrate betrug 2000  $\mu\text{L}/\text{min}$ , wobei der Fluss nach der Säule gesplittet wurde und nur ca. 585  $\mu\text{L}/\text{min}$  in die Ionenquelle geführt wurden. Die Splittung wurde durch ein T-Stück und einer Restriktionskapillare erreicht. Mit der

Länge der Restriktionskapillare konnte die Aufteilung des Flusses beeinflusst werden; sie wurde experimentell ermittelt. In der Tabelle 3.4 sind die Parameter für das Massenspektrometer während der Messungen dargestellt.

Capillary voltage /V	5000
Nebulizer pressure /psi	55
Dry gas flow /Lmin <sup>-1</sup>	10
Dry temperature /°C	350
Tuning auf $m/z$	1000
Scan mode	standard enhanced
Smart target	100.000
Max accu time /ms	25

Tabelle 3.4: Einstellungen der Parameter des HCTplus-Massenspektrometers bei den Messungen mit der Größenausschlussäule

### 3.4.1 Glyoxaloligomere

Unter den oben beschriebenen Bedingungen wurden Messungen von frisch oligomerisiertem Glyoxal mit SEC-HPLC-ESI-MS durchgeführt. Die Abbildung 3.18 a) zeigt das Chromatogramm im Bereich der Retentionszeit von 3,9 bis 6,1 Minuten. Deutlich sind die unterschiedlichen Verläufe der Massenspuren von typischen Glyoxaloligomeren zu erkennen. Zunächst verlassen die größten Moleküle, hier die höchsten Oligomere, die Trennsäule ( $t_R = 4,25\text{min}$ ). Nach dieser Zeit wird kein durch Glyoxal verursachtes Signal über  $m/z=501$  beobachtet, vermutlich weil sie zu groß für die Poren der SEC-Säule sind und gemeinsam am Anfang kaum zurückgehalten die Säule verlassen. Bei  $t_R = 4,6\text{min}$  überwiegt das Signal bei  $m/z=309$  im Massenspektrum und wird im Verlauf bei  $t_R = 4,9\text{min}$  vom Signal bei  $m/z=175$  überholt (vergleiche Abbildung 3.18 b) bis e). Somit werden nacheinander die verschiedenen Oligomere des Glyoxals von der Säule eluiert, und das Basissignal (basepeak) wandert von hohen  $m/z$ -Verhältnissen zu niedrigen. Nicht in dieses Schema passt jedoch die Massenspur von  $m/z=367$ . Obwohl bereits das Signal bei  $m/z=175$  die Funktion des Basissignals übernommen hat, steigt das Signal beim  $m/z$ -Verhältnis 367 trotzdem an und übernimmt die Rolle des Basissignals bei  $t_R = 5,3\text{min}$ . Dies liegt vermutlich daran, dass die  $m/z=175$  und  $m/z=309$  auch durch Artefaktbildung aus den Zerfallsprodukten der hohen bereits eluierten Oligomere entstehen und somit die eigentliche Elutionsreihenfolge verschleiern. Die großen Oligomere durchlaufen die Säule weitgehend ungetrennt, ihre Zerfallsprodukte jedoch können mit den Poren wechselwirken und werden zurückgehalten. Ein in der Trennsäule ablaufender Zerfall der Oligomere, bzw. eine Gleichgewichtseinstellung, könnte auch die unvollständige Trennung der einzelnen Signale im Chromatogramm verursachen und somit den breiten Signalberg zwischen  $t_R = 4,6$  und  $t_R = 5,4$  erklären. Die Trennbarkeit der Glyoxaloligomere bestätigt die Existenz von kovalenten Bindungen in den Oligomeren. Außerdem kann es sich nicht um durch Artefakte des Ionisierungsprozesses hervorgerufene Signale im Massenspektrum handeln. Leider erschwert jedoch die auftretende, bereits im vorherigen Abschnitt behandelte Gleichge-

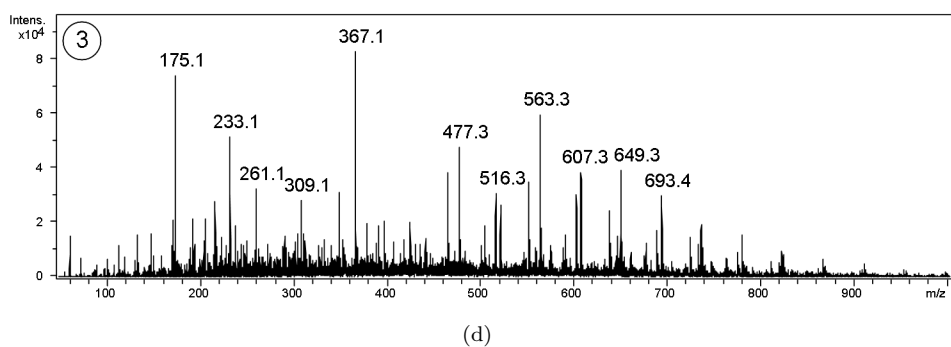
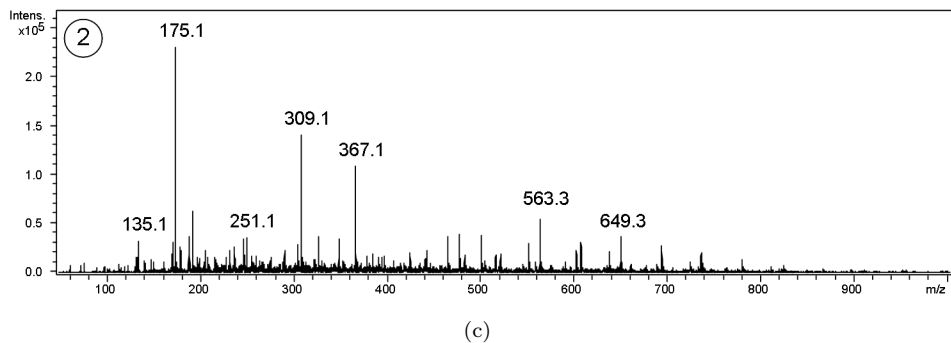
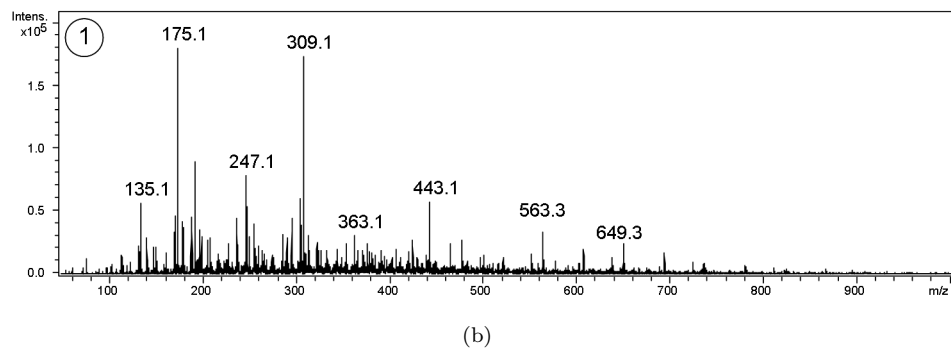
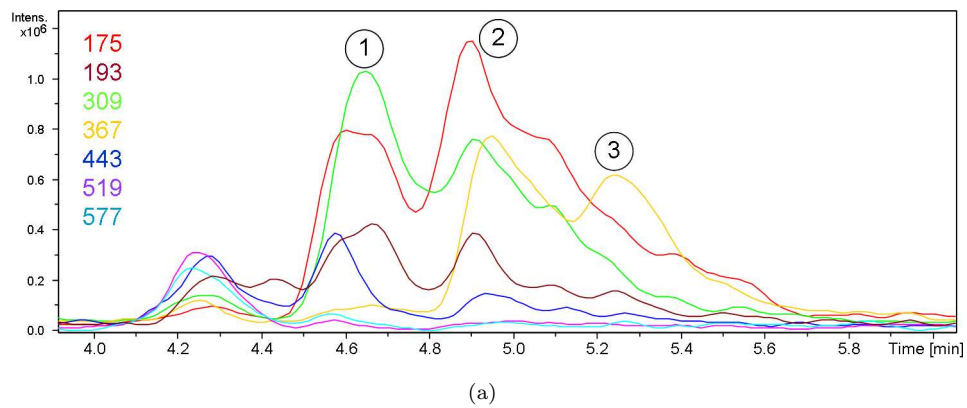


Abbildung 3.18: Massenspurenchromatogramm  $[M + H]^+$  der Trennung von oligomerem Glyoxal (a) und gemittelte Massenspektren für die Zeiträume 1-3 (b) bis (d)

wichtseinstellung die Trennung und eine exakte Aufklärung des Oligomerisationsgrads.

### 3.4.2 Methylglyoxaloligomere

Auch Methylglyoxal-Oligomer wurde mittels SEC-HPLC-ESI-MS untersucht. Das nach der Standardprozedur frisch hergestellte Oligomer wurde mit der gleichen Methode wie das Glyoxaloligomer gemessen. Betrachtet man die Massenspuren dieses Experiments (vgl. Abbildung 3.19 a), so erkennt man analog wie beim Glyoxal eine Auftrennung nach der Größe der Moleküle. Bei  $t_R = 5.2\text{min}$  dominiert das Signal bei  $m/z=275$  das Massenspektrum. Mit fortschreitender Elution wird das Signal bei  $m/z=257$  zum Basissignal. Es folgt das Signal bei  $m/z=217$  nach. Folglich können auch die Methylglyoxal-Oligomere als kovalent gebunden angesehen werden. Für die Artefaktbildung gelten die gleichen Argumente wie beim Glyoxal. Auch scheint die Gleichgewichtseinstellung bei Methylglyoxaloligomeren langsamer zu verlaufen, da die niederen  $m/z$ -Verhältnisse klare, geordnete Verläufe mit Maxima zum Ende der Messung zeigen und nicht so chaotisch verlaufen wie selbige bei den Glyoxaloligomeren.

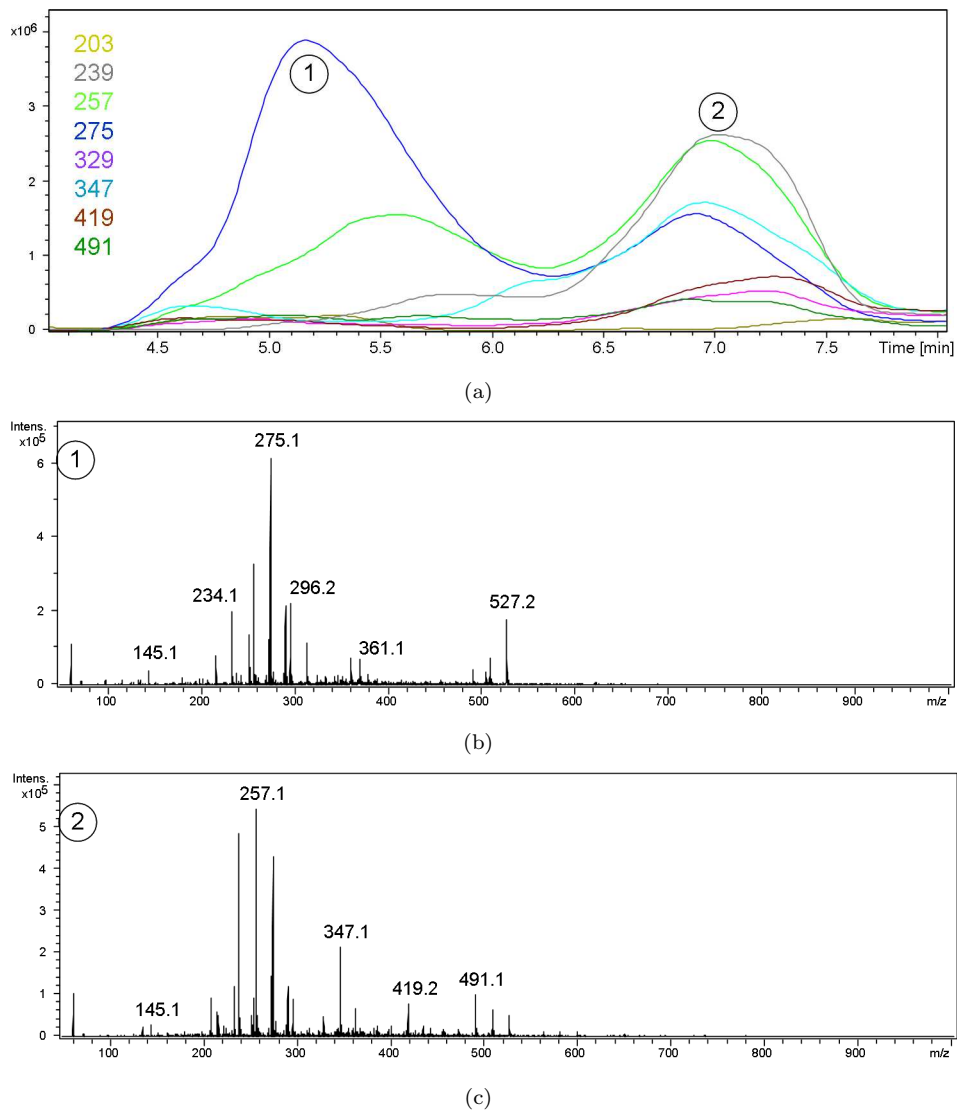


Abbildung 3.19: Massenspurenchromatogramm  $[M + H]^+$  der Trennung von oligomerem Methylglyoxal (a) und gemittelte Massenspektren für die Zeiträume 1+2 (b) und (c)

### 3.5 Kammerexperimente

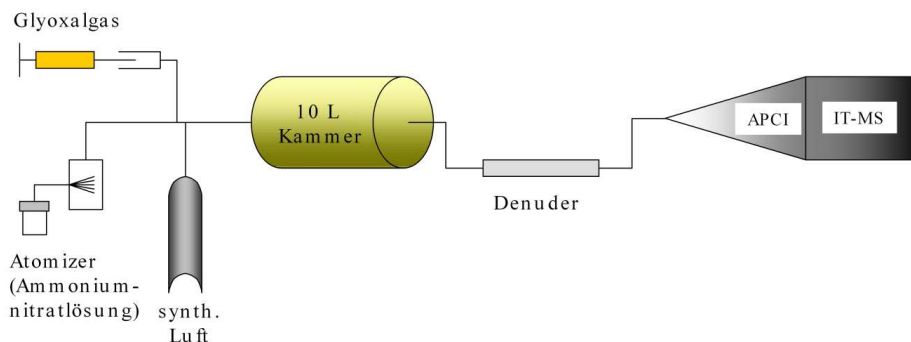
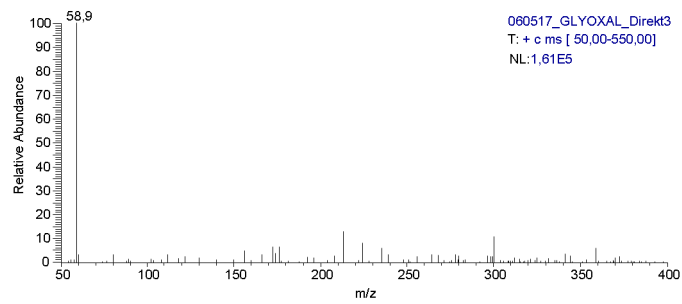


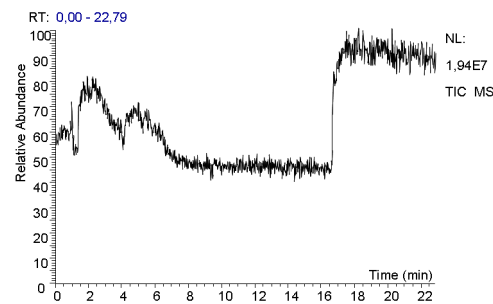
Abbildung 3.20: Schematischer Aufbau des Kammerexperiments zur Aufnahme von Glyoxal in Ammoniumnitrat-Saataerosol

Zur Untersuchung der Aufnahme von Glyoxal in die Partikelphase wurden Kammerexperimente durchgeführt. Hierzu wurde in einer 10 L Reaktionskammer aus Glas ein Ammoniumnitrat-Saataerosol, welches mit Hilfe eines pneumatischen Zerstäubers (atomizer) hergestellt wurde, mit Glyoxalgas zur Reaktion gebracht. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Online-APCI-MS (LCQ classic, Thermo Electron GmbH, Dreieich, Deutschland) überwacht. Mit einem Fluss von ca. 3 L/min an synthetischer Luft wurde das Aerosol im Atomizer erzeugt und durch die Kammer geleitet. Erst nach Einstellung eines Fluss-Gleichgewichts in der Kammer wurde das gasförmige Glyoxal zugesetzt. Die gelbe Farbe des Monomers verschwand beim Kontakt mit dem Aerosol augenblicklich. Nach Durchströmen der Kammer wurde ein Teil des Aerosols in die APCI-Ionenquelle des Massenspektrometers überführt. Hier wurden die Partikel verdampft und die Gasphasenmoleküle in der Corona-Entladung ionisiert.

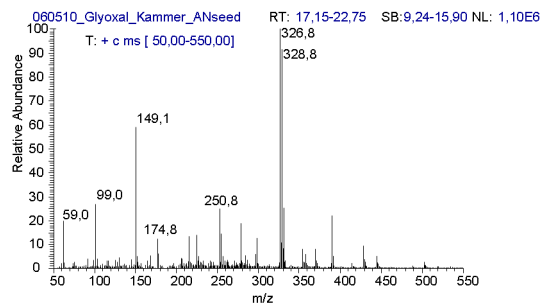
Betrachtet man zunächst ein APCI(+)-Spektrum von Glyoxalgas (Abbildung 3.21 a), so fällt auf, dass nur das protonierte Monomer mit  $m/z=59$  zu sehen ist. In Abbildung 3.21 b) ist der Verlauf des Totalionenstroms („total ion current“, TIC) zu sehen. Zunächst gibt es einige Schwankungen, doch dann stellt sich ein stabiler Fluss von Ammoniumnitrataerosol in das Massenspektrometer ein. Nach etwa 15 Minuten wurde begonnen das Glyoxalgas mit Hilfe einer 100 mL Spritze einzuleiten. Der folgende Anstieg im TIC ist auf das Glyoxal, welches das Massenspektrometer erreicht, zurückzuführen. Erstellt man für den Zeitraum von 17 bis 23 Minuten ein gemitteltes Massenspektrum (Abbildung 3.21 c), so sieht man ein Monomersignal bei  $m/z=59$ , aber auch Oligomersignale bei  $m/z=99$ , 175, 251 und  $m/z=327$  (Basissignal). Um sicherzustellen, dass diese Oligomere sich auch im Aerosol befinden und nicht erst durch die Reaktion des gasförmigen Glyoxals in der Ionenquelle entstehen, wurde das Experiment wiederholt und ein Gasphasendiffusionsabscheider („denuder“) zwischen die Kammer und das Massenspektrometer geschaltet. Nicht vom Aerosol aufgenommenes Glyoxalgas wird im Denuder zurückgehalten. Ein gemitteltes APCI(+)-Massenspektrum findet sich in Abbildung 3.21 d. Man sieht, vor allem im Vergleich mit Abbildung 3.21 c, dass nur die Signale bei  $m/z=99$ , 175 und 251 im Spektrum verbleiben. Das Signal bei  $m/z=149$  wird durch eine Verunreinigung der Ionenquelle hervorgerufen. Interessanter-



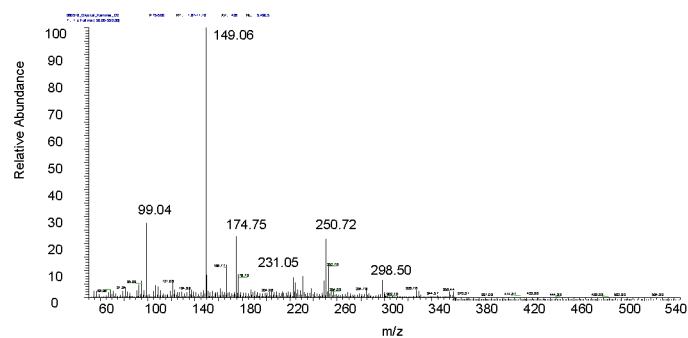
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 3.21: APCI(+)-Massenspektrum von Glyoxalgas (a), Verlauf des Totalionenstroms TIC während des Kammerexperiments (b), gemitteltetes Massenspektrum (17-23 min) nach dem Einleiten des Glyoxal-gases (c), APCI(+)-Massenspektrum mit Gasphasendiffusionsabscheider (d)

weise befindet sich das Signal bei  $m/z=327$  nur in den Spektren die ohne den Einsatz des Denuders gewonnen wurden.

Monomeres gasförmiges Glyoxal wird folglich von Ammoniumnitrat-Saataerosol aufgenommen und bildet dort Hydrate, vermutlich sogar Oligomere. Auch eine thermische Behandlung in der Ionenquelle erzeugt nicht wieder das gasförmige Monomer, sondern die Hydrate/Oligomere werden getrocknet und ionisiert.

### 3.6 Zusammenfassung

Für das POLYSOA-Projekt sollten im Rahmen dieser Arbeit zunächst die Grundlagen gelegt werden, um die Modellsysteme von Glyoxal und Methylglyoxal für Oligomere im SOA bearbeiten zu können. Hierzu wurden Synthesen und Experimente durchgeführt. Als Ergebnisse sind bisher zu nennen:

- chemisch reine Herstellung der Monomere von Glyoxal und Methylglyoxal
- Identifikation der Zusammensetzung der Oligomere aus (Methyl-)Glyoxal und Wasser
- $m/z$ -Tabellen möglicher Oligomerionen
- Depolymerisation von Glyoxaloligomeren im Wasserüberschuss
- Natriumadduktbildung bei Methylglyoxaloligomeren
- Bestätigung der kovalenten Bindungen im Acetal-Oligomer
- Trennung der Acetal-Oligomere mittels SEC-HPLC in einzelne Oligomergruppen sowohl bei Glyoxal, wie auch Methylglyoxal
- Bestätigung der Aufnahme von Glyoxal in wässriges Saataerosol unter Oligomerbildung

Weitere Untersuchungen müssen folgen, um die atmosphärische Relevanz der Oligomere im Aerosol zu prüfen. Einzelne Schritte sind zum Beispiel:

- Verwendung anderer Säulentypen für die Trennung („reversed phase“/“normal phase“)
- Bestimmung der Nachweisgrenzen für Glyoxal und Methylglyoxal bei ESI-MS
- Weitere Kammerexperimente unter atmosphärischen Konzentrationen
- Extraktion von Filterproben von Kammerexperimenten und Realproben

Diese weiteren Untersuchungen werden zur Zeit in unserer Arbeitsgruppe<sup>1</sup> durchgeführt. In einer Diplomarbeit sind bereits die Ergebnisse eines Teils dieser Untersuchungen beschrieben (Kampf, 2007, [39]).

---

<sup>1</sup>AK Hoffmann; Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg Universität Mainz (D77)

# Kapitel 4

## OOMP

### 4.1 Motivation



Abbildung 4.1:  
OOMPH Logo

Bisherige Schätzungen der in die Atmosphäre eingetragenen Menge an organischem Kohlenstoff (organic carbon, OC) weisen neben den Emissionen an Land auch auf Quellen für OC auf den Ozeanen hin. Field, 1998, [18], erhält mit seiner Modellierung Werte für die Netto-Primär-Produktion (net primary production, NPP) von organischem Kohlenstoff von insgesamt 104,9 Pg pro Jahr. Diese unterteilen sich in 56,4 Pg OC pro Jahr von Quellen an Land und 48,5 Pg pro Jahr aus den Emissionen der Ozeane. Somit gehen diesen Werten zu Folge fast die Hälfte der Emissionen von organischem Kohlenstoff von den

Ozeanen aus. Die emittierten Stoffe können ebenso wie die von der Vegetation an Land emittierten Stoffe zur Bildung von Aerosolen beitragen. Im Rahmen des „OOMPH“-Projektes (**O**rganics over the **O**cean **M**odifying **P**articles in both **H**emispheres) wurden schiffgestützte Feldmessungen durchgeführt, um die emittierten Spezies und ihre Auswirkungen auf das marine Aerosol zu erforschen. Hierbei sollte ein Vergleich zwischen dem nördlichen, anthropogen beeinflussten, Atlantik und dem unberührten südlichen atlantischen Ozean gezogen werden. Hierfür wurden zwei Schiffsmesskampagnen durchgeführt. Über die zweite Kampagne auf dem französischen Forschungsschiff „RV Marion Dufresne“ (Fahrt: MD158) wird im Rahmen dieser Arbeit berichtet.

### 4.2 Die Messkampagne

#### 4.2.1 Experimenteller Aufbau

Für die Forschungsfahrt MD158 mit der „RV Marion Dufresne“ im südlichen atlantischen Ozean wurde ein Aerodyne-HR-ToF-AMS an Bord in einem Container auf dem Vordeck installiert. Über eine 15 Meter lange 1/2 Zoll starke Edelstahl-Rohrleitung wurde das Aerosol unter Zuhilfenahme einer zusätzlichen Pumpe angesaugt. Der Fluss in der Ansaugleitung betrug 16,7 Liter pro Minute. Das HR-ToF-AMS bezog lediglich einen Fluss von 0,1 Liter pro Minute. Auf den Einlass der Ansaugleitung wurde ein Partikelvorabscheider (Cyclon PM1.0) gesetzt, um die größeren

Seesalzpartikel abzuscheiden und nicht in das HR-ToF-AMS gelangen zu lassen. Der Einlass mit dem Partikelvorabscheider befand sich an einem Probenahmemast auf dem Vorschiff (Abbildung: 4.3). Während der Überfahrt wurden 10-minütige Mittelwerte gemessen. Einen Überblick über die erhaltenen Daten, insbesondere in Bezug auf die Schwefelkomponenten, findet man in Zorn, 2008, [75]. In der hier vorliegenden Arbeit wird näher auf die Zusammensetzung des organischen Anteils des Aerosols der marinen Grenzschicht eingegangen. Hierfür wurde eine spezielle Datenauswertungsroutine entwickelt.

### 4.2.2 Meteorologie und Ozeanografie

Die Fahrt führte von Kapstadt (Republik Südafrika, 18,42°O, 33,91°S) westwärts über den südlichen atlantischen Ozean nach Punta Arenas (Republik Chile, 70,85°W, 53,12°S). Die Finanzierung der Überfahrt wurde vom Institut Polaire Français Paul Émile Victor (IPEV) übernommen. Die „RV Marion Dufresne“ lief am 19. Januar 2007 aus Kapstadt aus. Es wurde nicht der direkte Weg genommen, sondern eine spezielle Route gewählt, um Zonen verschiedener biologischer Aktivität zu durchfahren. Zunächst wurde zwischen dem 35°S und 45°S Breitengrad westwärts gefahren. In dieser Region, wegen der rauen See als „Roaring Foursies“ (40°S) bekannt, dominieren die Westwinde und es wurden abwechselnd Hoch- und Tiefdruckgebiete durchfahren. Danach ging es in der Nähe der südamerikanischen Küste, entlang des kontinentalen Schelfs, südwärts und schließlich durch die Magellanstraße nach Punta Arenas. Das Einlaufen in Punta Arenas fand am 05. Februar 2007 statt. Die Fahrtroute während der Überfahrt zeigt Abbildung 4.4. Auf der Fahrt wurden eine Zone erhöhter meeresbiologischer Aktivität, eine sogenannte Planktonblüte, durchfahren. Dies geschah im Zeitraum vom 31. Januar bis zum 02. Februar. Während der Überfahrt wurden Windstärke und lokale Windrichtung gemessen. Diese Messwerte wurden vom IPEV zur Verfügung gestellt. Aufgrund der dominierenden Westwinde befand sich der Probenahmemast meistens luvseitig der Schiffsabgase. Somit bestand nur selten das Problem, dass die Messergebnisse durch die Schiffsabgase beeinflusst wurden, was es ermöglicht, diese mit Schiffsabgas kontaminierten Messwerte herauszufiltern. Die warmen über den Tropen mit Luftfeuchtigkeit gesättigten Luftmassen werden in der Region der Überfahrt abgekühlt, was eine Wolkenbildung verursacht. Um durch Rückstreuung eines Laserstrahls Informationen über Wolken und Aerosole in der Atmosphäre zu erhalten, wurden LIDAR-Messungen durchgeführt. Ebenso wurden mehrmals täglich Meerwasserproben gezogen, um die Zusammensetzung des Planktons (Anteil der verschiedenen Planktonarten) zu bestimmen. Ebenfalls wurde der Salzgehalt und die Temperatur der Meeresoberfläche gemessen. In der Luft wurden der Gehalt an CO<sub>2</sub>, Halogenkohlenwasserstoffen und VOCs (mittels GC-MS und PTR-MS) bestimmt sowie zeitweise die NO<sub>x</sub>- und die Konzentrationen an Radikalen (OH, HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>) ermittelt. Zur Untersuchung des „fine modes“ der Partikelphase des marinen Aerosols diente ein PILS-IC (Particle into Liquid Sampler gekoppelt mit einer Ionenchromatographie). Um Informationen über die ultrafeinen Partikel zu erhalten wurde das HR-ToF-AMS verwendet. Des Weiteren standen zur Auswertung sogenannte Rückwärts-Trajektorien zur Verfügung, welche die Herkunft der Luftmassen beschreiben durch die die Reise führte. Ein Beispiel ist in Abbildung 4.5 zu sehen. Diese Trajektorien wurden mittels meteorologischen Modellen und mit Hilfe von meteorologischen Daten berechnet. Der für diese Ar-



Abbildung 4.2: „RV Marion Dufresne“ in Punta Arenas am 06.02.2007. Auf dem Vorderdeck sind der AMS-Container und der Probenahmemast zu erkennen.

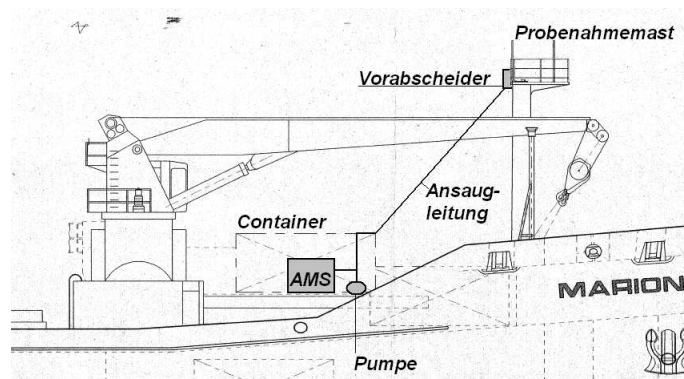


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus an Bord der „RV Marion Dufresne“

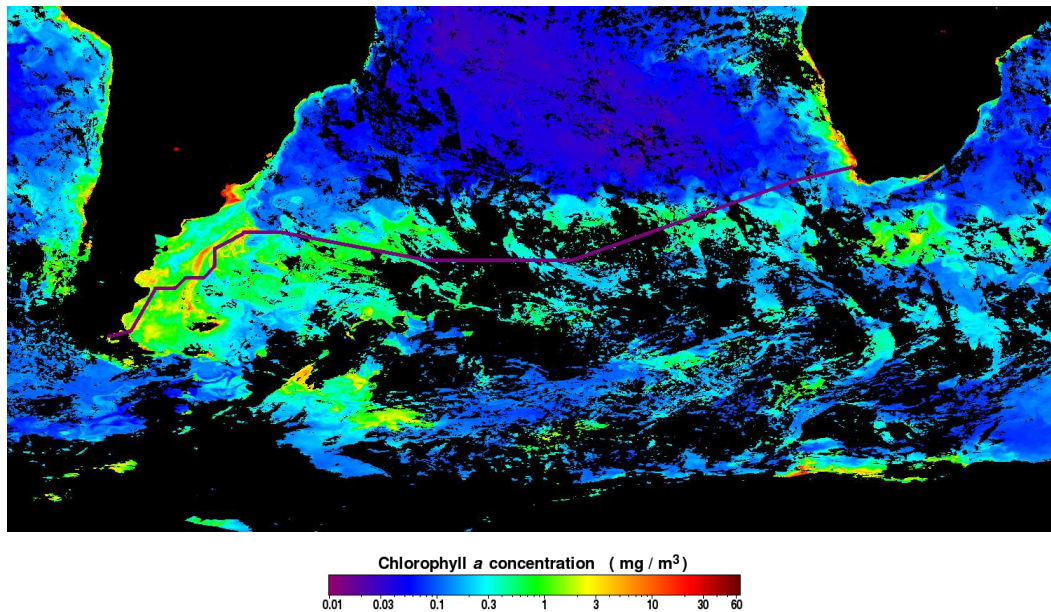


Abbildung 4.4: Fahrtroute (violett) und Konzentration von Chlorophyll a im südlichen atlantischen Ozean gemittelt zwischen dem 25.01. und 01.02.2007 (Bild zur Verfügung gestellt von SeaWiFS Project, NASA/Goddard Space Flight Center and GeoEye; [oceanocolor.gsfc.nasa.gov/cgi/l3](http://oceanocolor.gsfc.nasa.gov/cgi/l3) (23.10.2008))

beit verwendete, zehn Tage zurückreichende, Trajektorien-Satz wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Heini Wernli (Universität Mainz, Deutschland) zur Verfügung gestellt. Er wurde mit Hilfe des Computerprogramms „Lagrangian Analysis Tool“ (LAGRANTO) (Wernli, 1997, [67]/Stohl, 2001, [62]), das mit Hilfe eines Lagrangeschen Ansatzes den Luftmassenaustausch beschreibt, berechnet. Hierfür wurde eine Gruppe von zehn Trajektorien alle 3 Stunden innerhalb eines Zeitfensters von 30 Minuten in der Nähe der Schiffsposition gestartet. Mittels der dreidimensionalen Windfelder, erhalten vom European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF), wurden die Pfade der Trajektorien in der Folge berechnet. Für diese Analyse wurden 6-stündliche Globale Analysen (T799L91) mit 3-stündlichen Vorhersagen komplettiert und auf ein Raster mit je  $1^\circ$  Längengrad und Breitengrad interpoliert. Die horizontale Auflösung betrug 25 km in 91 vertikalen Stufen. Der Abstand der Rechenschritte im Trajektorienpfad betrug 30 Minuten. Diese Trajektorien stellen ein wichtiges Hilfsmittel für die Beurteilung der Herkunft der Luftmassen dar in denen sich das gemessene Aerosol befand.

Die Überfahrt MD158 lässt sich in zwei Abschnitte unterteilen. Zuerst wurde bei der Fahrt westwärts der offene Ozean durchfahren, danach folgte die Annäherung an die Küste Südamerikas und das patagonische Schelf vor der Küste Argentiniens. Hier treffen sich der warme Brasilstrom und der kalte Falklandstrom wodurch kaltes, nährstoffreiches Wasser an die Oberfläche gefördert wird. Dies liefert ideale Bedingungen für das Wachstum von Plankton. Die gleichen nährstoffreichen Bedingungen finden sich ebenfalls etwas weiter südlich an der Schelfkante. Diese Zonen erhöhter biologischer Aktivität zeigen sich sehr deutlich an dem Chlorophyll-Gehalt im

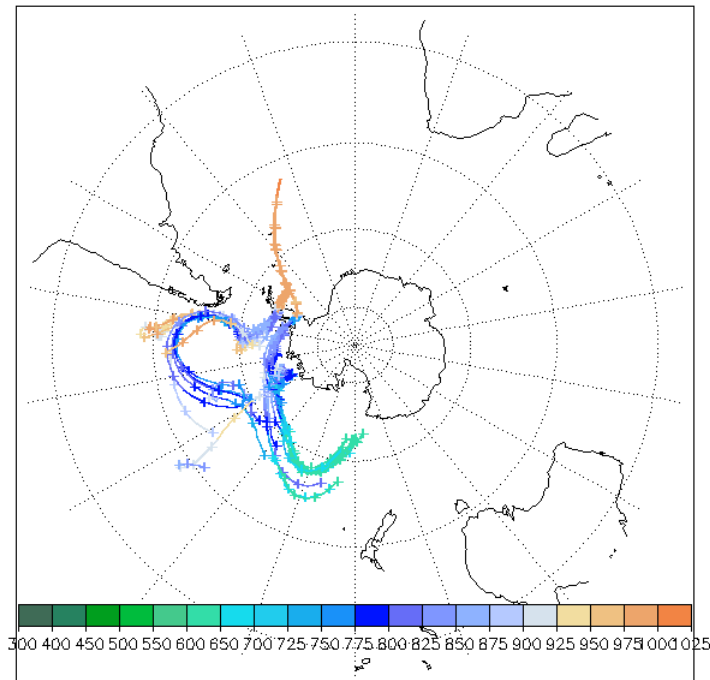


Abbildung 4.5: Rückwärts-Trajektorie (10 Tage) für den 27.01.2007 9:00 Uhr. Höhenangaben farb-codiert in mbar (1013 mbar entspricht 0m über Meereshöhe), gezeichnet mit ITOSA, eines IGOR gestützten Programms, entwickelt von Dr. Stefanie Wong-Zehnpfennig am Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz.

Wasser, welcher mit Hilfe von Satellitenbildern gemessen werden kann. Abbildung 4.4 zeigt für den Zeitraum vom 25.01. bis 01.02.2007 die Konzentration und Verteilung des Chlorophyll a im südlichen atlantischen Ozean. Die rote Fläche an der Küste Argentiniens ist hierbei die biologisch aktive Region des Zusammentreffens der beiden Meeresströmungen, wohingegen die langezogenen orange-gelben Bereiche vor der Küste den aktiven Bereich an der Schelfkante des patagonischen Schelfs darstellt. Durch den zuletzt genannten Bereich führte die Fahrt MD158.

### 4.3 HR-ToF-Datenauswertung

Die während der Reise mit Hilfe des HR-ToF-AMS gewonnenen Massenspektren wurden automatisiert mit einem eigens hierfür ausgearbeiteten Algorithmus verarbeitet, welcher mit Hilfe der Software IGOR Pro (Version 6.0, Wavemetrics Inc., Portland, USA) realisiert wurde. Es werden jeweils die rohen „open“- und „closed“-Spektren verarbeitet. In ihnen findet sich die Intensität des Detektorsignals (in bits) als Funktion der Flugzeit (in ns). Sämtliche Berechnungen erfolgen für beide Spektrentypen, bevor im Anschluss die Differenz gebildet wird, welche die eigentliche Information über das gemessene Aerosol trägt. Einen Überblick über die Datenverarbeitung verschafft Abbildung 4.6. Im ersten Schritt wird die Massenachse für das Massenspektrum rekonstruiert. Hierbei werden gespeicherte Parameter verwendet, die während der  $m/z$ -Kalibrierung des AMS

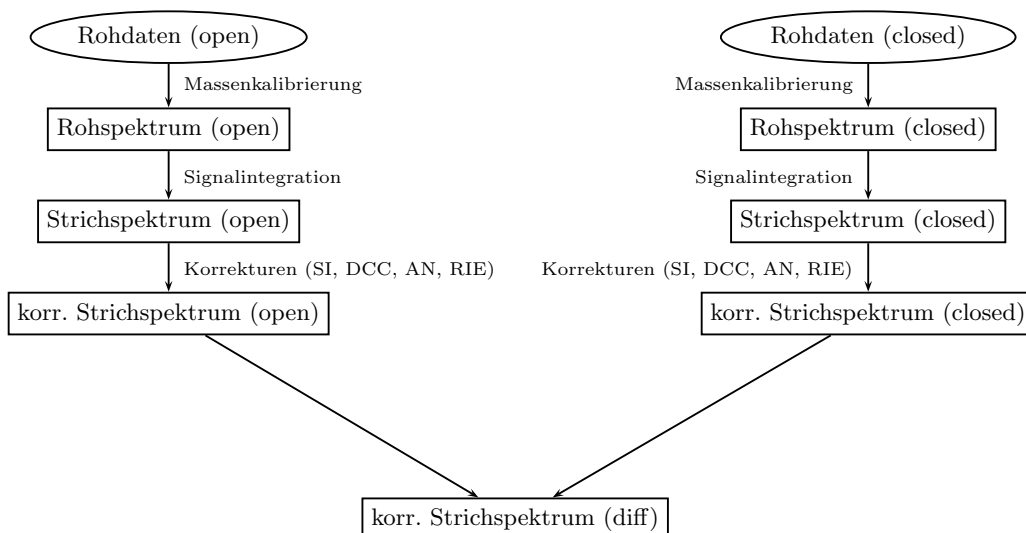


Abbildung 4.6: Flussdiagramm des Signalintegrations-Algorithmus

erhalten wurden. Es werden hierfür aus einem gemessenen Massenspektrum für drei bekannte Signale ihre Flugzeit  $t$  in ns abgelesen und ihnen die exakten Massen zugeordnet. Aus diesen drei Stützstellen werden die Kalibrierungsparameter für Achsenabschnitt  $Int$  und Steigung  $S$  der Massenkalibrierungsfunktion durch lineare Regression mit Hilfe der folgenden Gleichung bestimmt.

$$t = \sqrt{\frac{m}{z}} \cdot S + Int \quad (4.1)$$

Man verwendet typischerweise die Signale der Luft-Ionen oder des Wolframs aus dem Filament, wie beispielsweise  $N^+$  ( $m/z=14.0031$ ),  $N_2^+$  ( $m/z=28.0062$ ) und  $^{184}W^+$  ( $m/z=183.95093$ ). Aus den vor Beginn einer Messreihe festgelegten Werten für Achsenabschnitt  $Int$  und Steigung  $S$  der Massenkalibrierungsfunktion, welche in jedem Datensatz enthalten sind, wird gemäß Gleichung 4.2 zu jedem Datenpunkt im Spektrum anhand seiner Flugzeit  $x$ , die der Nummer des Datenpunktes entspricht, das zugehörige  $m/z$ -Verhältnis errechnet:

$$\frac{m}{z} = \left( \frac{x - Int}{S} \right)^2 \quad (4.2)$$

Somit existiert hiernach für das Rohmassenspektrum eine  $m/z$ -Achse, was das Auffinden von Signalen und die Interpretation des Spektrums erleichtert.

### 4.3.1 Signalintegration

Es folgt die Signalintegration, welche die Fläche der Signale liefert und an die Messdaten bei jeder Nominalmasse eine Kurve anpasst, die aus einer Kombination mehrerer Gauss-Funktionen besteht. Hierfür wurde der in IGOR bereits implementierte Levenberg-Marquardt-Algorithmus verwendet. Aus den einzelnen Gauss-Funktionen können dann im Folgenden die einzelnen Signalflächen und die zugehörigen Massenkonzentration (in  $\mu g/m^3$ ) der Substanz im Aerosol errechnet werden. Aus wievielen einzelnen gaussförmigen Signalen das Messsignal an der Nominalmasse zusammengesetzt werden soll, wird Anhand der „Ionenliste“, die dem Algorithmus eingebettet ist,

vorgegeben. Sowohl die Anzahl wie auch die Positionen der Maxima der Gauss-Kurven für alle numerischen Anpassungen werden durch die „Ionenliste“ vorgegeben. Nähere Informationen zur „Ionenliste“ und ihrer Beschaffenheit sind in Kapitel 4.3.9 zu finden. Diese numerische Anpassung an das Messsignal wird für alle Nominalmassen in allen Roh-Massenspektren durchgeführt.

Sollten hierbei Probleme auftreten und einzelne Signalfächen nicht korrekt berechnet werden, so kann in einer Maske festgelegt werden welche Ionen von der Anpassungs-Prozess ausgenommen werden sollen. Dies macht einen erneuten Durchlauf nötig. Um Ionen zu sperren, wird bei Abarbeitung des Algorithmus zunächst eine Sicherheitskopie der „Ionenliste“ angelegt und in der zu verarbeitenden Version die entsprechenden Ionen entfernt. Somit gehen sie im Folgenden nicht mehr in die Kombination der Gaussfunktionen ein, sind aber in der allgemeinen „Ionenliste“ weiterhin vorhanden. Beispielsweise wird an der Nominalmasse 32 nur das Signal von  $O_2^+$  ( $m/z=31.9898$ ) berücksichtigt, da dieses um Größenordnungen höher ist als das Signal von  $CH_4O^+$  ( $m/z=32.02621$ ). Hierfür wird in der Zeile von  $CH_4O^+$  in der „Ionenliste“ in der Spalte „Maske“ eine 1 eingetragen. Beim erneuten Durchlaufen der Signalintegration hat dies zur Folge, dass die Signalintensität nicht aufgeteilt wird. Versucht man jedoch die Signalintensität auf zwei, sich in der Intensität um mehrere Größenordnungen unterscheidende, Signale aufzubrechen, treten häufig negative Werte oder sehr hohe positive Werte auf.

Für die Berechnung der angepassten Funktion müssen zunächst die Eingabewerte errechnet werden. In Gleichung 4.3 und 4.4 sind die Funktionen für die Signale angegeben, von denen angenommen wird, dass sie aus einem Ion bzw. zwei Ionen bestehen. Der allgemeine Fall für n Komponenten ist in Gleichung 4.5 beschrieben. Der für diese Arbeit verwendete Algorithmus berücksichtigt zusammengesetzte Signale bis n=5.

$$f_1(x) = y_0 + \frac{A_1}{\sqrt{\pi} \cdot \sigma_1} \cdot e^{\left(-\frac{x-\mu_1}{\sigma_1}\right)^2} \quad (4.3)$$

$$f_2(x) = y_0 + \frac{A_1}{\sqrt{\pi} \cdot \sigma_1} \cdot e^{\left(-\frac{x-\mu_1}{\sigma_1}\right)^2} + \frac{A_2}{\sqrt{\pi} \cdot \sigma_2} \cdot e^{\left(-\frac{x-\mu_2}{\sigma_2}\right)^2} \quad (4.4)$$

$$f_n(x) = y_0 + \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{\sqrt{\pi} \cdot \sigma_i} \cdot e^{\left(-\frac{x-\mu_i}{\sigma_i}\right)^2} \quad (4.5)$$

Hierbei sind  $y_0$  die anzunehmende Basislinie, hier meist null gesetzt,  $A_i$  die Fläche des einzelnen Signals der Komponente i,  $\sigma_i$  die Signalbreite auf 60% der maximalen Höhe und  $\mu_i$  das Maximum des einzelnen Signals. Dieser wird über die rückwärtige Anwendung der Gleichung 4.2 berechnet.

$$\mu_i = \sqrt{\left(\frac{m}{z}\right)_i} \cdot S + Int \quad (4.6)$$

Als erste Schätzwerte wird für  $A_i$  die Intensität an der Stelle  $\mu_i$  angenommen und  $\sigma_i = 3$  ns gesetzt. Lediglich für die großen Luftsignale im Spektrum wird  $\sigma_i = 10$  ns angenommen. Dies alles sind empirisch ermittelte Werte mit denen die in IGOR implementierte Anpassungsfunktion die besten Resultate liefert.

Außerdem wird mit Hilfe der „Ionenliste“ festgestellt, wieviele Komponenten für die zu verarbeitende Nominalmasse anzunehmen sind. Hiernach wird die entsprechende Funktion gewählt. Die ersten Schätzwerte werden an die Funktion übergeben und die ebenfalls empirisch ermittelten

Nebenbedingungen festgelegt. Dies sind:

$$0 \leq A_i < 1000 \quad (4.7)$$

$$0 < \sigma_i \leq 5 \quad (4.8)$$

Sowohl  $y_0$  als auch die verschiedenen  $\mu_i$  dürfen von der Funktion nicht verändert werden. Die Ergebnisse der Anpassung der Funktion werden, nachdem der Prozess konvergiert ist, als Werte im Strichspektrum gespeichert. Dies wird für alle Nominalmassen im Bereich von 14 bis 300 wiederholt. Man erhält für alle in der „Ionenliste“ vorgegebenen Signal-Komponenten in jedem Spektrum eine Signalfäche mit der Einheit [*bits · ns*], da die Anpassung auf den Rohdaten (Intensität [bits] gegen Zeit [ns]) arbeitet. Um die Massenkonzentration im Aerosol der Komponente  $i$  zu erhalten, werden einige Korrekturschritte durchgeführt.

### 4.3.2 Single-Ion- und Duty-Cycle-Korrektur

Die erste Korrektur wandelt die Signalfächen  $A_i$  in Ionen pro Sekunde um. Diese sogenannte Single-Ion-Korrektur (SI) geschieht anhand der Gleichung:

$$Ions_{(m/z)} = \frac{A_i}{SI_{Area}} \cdot \frac{1}{t_{Ext}} \cdot 10^6 \quad (4.9)$$

Es ist hierbei  $SI_{Area}$  die gemittelte Signalfäche, die durch ein einzelnes, auf den Detektor auftretendes, Ion erzeugt wird. Dieser Wert wird während der Kalibrierung des AMS vor der Messung festgelegt. Details hierzu finden sich im ToF-AMS-Manual ([http://cires.colorado.edu/~jimenez-group/ToFAMSResources/ToFSoftware/Downloads/Supplemental/ToF-AMS\\_DAQ\\_UM\\_v30\\_draft.pdf](http://cires.colorado.edu/~jimenez-group/ToFAMSResources/ToFSoftware/Downloads/Supplemental/ToF-AMS_DAQ_UM_v30_draft.pdf)).  $t_{Ext}$  ist die Zeitperiode einer ToF-Extraktion mittels Pulser in Mikrosekunden ( $\mu s$ ). Somit erhält man mit  $Ions_{(m/z)}$  die Anzahl der Ionen pro Sekunde.

Eine weitere Korrektur ist notwendig, da nicht alle erzeugten Ionen gleichmäßig im ToF-MS detektiert werden. Lediglich eine Teilmenge der Ionen die erzeugt werden, wird durch Anlegen einer Spannung auf die Pulserplatte in die Flugkammer des ToF-MS gezwungen (Ion duty cycle). Da dieser Pulser-Bereich eine endliche Ausdehnung hat, benötigen die Ionen unterschiedliche Zeiten um diesen Bereich zu passieren. Leichtere und damit schnellere Ionen passieren häufiger die Pulser-Region, ohne dass sie vom Pulser in die Flugkammer gezwungen werden. Somit gehen sie für die Analyse verloren. Die Verlustrate ist abhängig von der Geometrie des Massenspektrometers, jedoch ist der Verlust  $m/z$ -abhängig. Er kann durch die Duty-Cycle-Korrektur (DCC) korrigiert werden, die analog zu Hings, 2006, [26] verwendet wird.

$$Ions_{(m/z,DCC)} = Ions_{(m/z)} \cdot \sqrt{\frac{m/z_{norm}}{m/z}} \quad (4.10)$$

Die korrigierte Ionenanzahl eines  $m/z$ -Wert  $Ions_{(m/z,DCC)}$  errechnet sich aus der Ionenanzahl  $Ions_{(m/z)}$  bei diesem  $m/z$ -Verhältnis gewichtet mit der Quadrat-Wurzel des  $m/z$ -Verhältnisses  $m/z_{norm}$ , auf welches normalisiert wird (hier  $N_2$  mit  $m/z=28.0061$ ) und des zu korrigierenden  $m/z$ -Verhältnisses  $m/z$ .

### 4.3.3 Massenkonzentrationen und Differenz

Für die Umrechnung der korrigierten Ionenanzahl in die Ammoniumnitrat-Äquivalenz-Konzentration (AN) verwendet man folgende Formel aus Jimenez, 2003, [35]:

$$C_{(m/z)} = \frac{Ions_{(m/z,DCC)} \cdot MW_{NO_3^-}}{N_A \cdot F_{in} \cdot IE_{NO_3^-}} \cdot 10^{12} \quad (4.11)$$

Hierbei ist  $MW_{NO_3^-} = 62 \text{ g/mol}$  das Molekulargewicht von Nitrat,  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} / \text{mol}$  die Avogadro-Konstante,  $F_{in}$  die Einlass-Flussrate in  $\text{cm}^3/\text{s}$  und  $IE_{NO_3^-}$  die Ionisierungseffizienz von Nitrat. Sie wird ebenfalls, wie die  $SI_{Area}$ , bei der Kalibrierung des AMS bestimmt. Aus den so erhaltenen korrigierten „open“- und „closed“-Strichspektren wird die Differenz nach Gleichung 4.12 gebildet.

$$C_{(m/z,diff)} = C_{(m/z,open)} - C_{(m/z,closed)} \quad (4.12)$$

Für eine Eintragung in das neue Differenzspektrum, im Folgenden kurz „diff“-Spektrum genannt,  $C_{(m/z,diff)}$  wird die Differenz aus der Massenkonzentration dieses Ions im „open“-Spektrum  $C_{(m/z,open)}$  und im „closed“-Spektrum  $C_{(m/z,closed)}$ . Dies wird für alle  $m/z$ -Verhältnisse aus der „Ionenliste“ durchgeführt. Diese neuen „diff“-Strichspektren tragen jetzt die Konzentrationsinformationen der verschiedenen aus den Molekülen des Aerosols gebildeten Ionen. Da eine Differenz gebildet wird, können die einzelnen Werte negativ werden, da die „open“- und „closed“-Daten im Wechsel aufgenommen werden und nicht immer den selben Instrumentenhintergrund enthalten. Im Folgenden werden solche negativen Werte in Differenzspektren als nicht enthalten interpretiert und auf Null gesetzt.

Am Beispiel des zusammengesetzten Signals bei  $m/z=55$  sei die Signalintegration im Folgenden veranschaulicht. Das Messsignal setzt sich hier aus zwei Komponenten zusammen:  $m/z=55.018 \text{ C}_3\text{H}_3\text{O}^+$  und  $m/z=55.055 \text{ C}_4\text{H}_7^+$ . Man kann in Abbildung 4.7 erkennen, dass die Gauss-Funktionen die Rohdaten gut reproduzieren. Die Flächen unter den einzelnen Gauss-Funktionen werden als Striche in das neue Spektrum geschrieben. So wird aus jedem Rohspektrum ein Strichspektrum berechnet. Am Ende der Signalintegration liegen somit die einzelnen Differenzspektren vor. Für jedes Ion aus der „Ionenliste“ gibt es im „diff“-Strichspektrum eine Eintragung (Strich).

### 4.3.4 Massenspuren

Aus allen „diff“-Strichspektren werden für einen  $m/z$ -Wert eines Ions aus der „Ionenliste“ die jeweiligen Werte herausgeholt und in der zeitlichen Abfolge zu einer sogenannten Massenspur neu gruppiert. Man kann somit die Veränderung einzelner  $m/z$ -Verhältnisse während der Messzeit darstellen. Für die graphische Darstellung werden aus dem Datensatz auch die Messzeitpunkte entnommen und in Form einer Zeitachse aufbereitet. Somit kann man den zeitlichen Verlauf der Massenkonzentration für ein  $m/z$ -Verhältnis betrachten. Für die Extraktion aller Massenspuren werden die „diff“-Strichspektren zu einer Matrix kombiniert und diese Matrix transponiert und wieder ausgelesen. So erhält man je eine Massenspur pro  $m/z$ -Verhältnis aus der „Ionenliste“.

Um diese Messergebnisse mit chemischen Hintergrund zu versehen, folgt die Gruppensortierung, bei der die einzelnen Massenspuren zu Gruppen summiert werden und die unterschiedliche

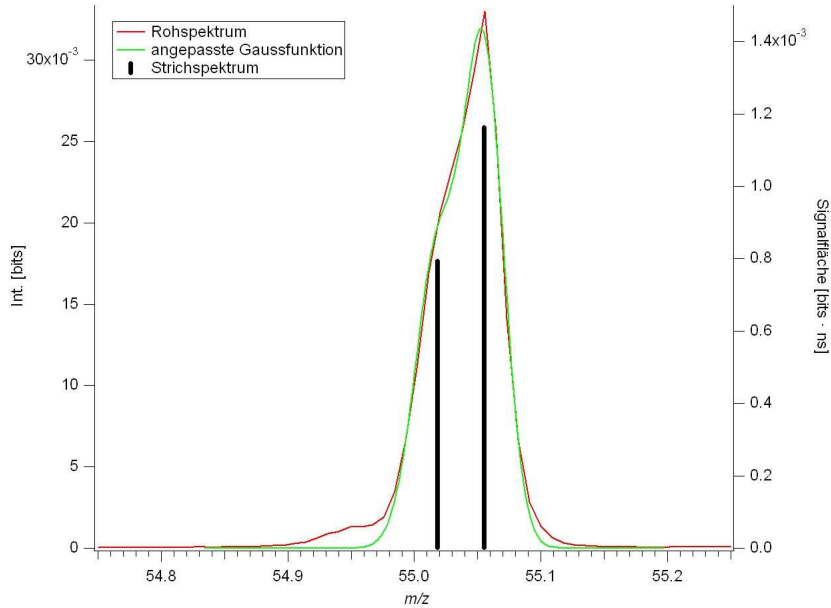


Abbildung 4.7: Vergleich des Rohsignals mit dem angepassten Signalverlauf, sowie dem daraus resultierenden Strichspektrum für  $m/z=55$

Ionisierbarkeit der chemischen Stoffklassen in Form der relativen Ionisierungseffizienzen  $RIE_x$  berücksichtigt wird. Wie die in der „Ionenliste“ enthaltenen Ionen sinnvoll zu Gruppen zusammengefasst werden wird in Kapitel 4.3.9 dargelegt.

### 4.3.5 Subtraktion des Gasphasenanteils

Bevor die Massenspuren weiterverarbeitet werden können, müssen die Massenspuren von  $m/z=29,003$  ( $\text{CHO}^+$ ) und  $m/z=43,99$  ( $\text{CO}_2^+$ ) korrigiert und von den Einflüssen der isobaren Ionen aus Luftbestandteilen bereinigt werden. Bei  $m/z=29,003$  ( $\text{CHO}^+$ ) stört Stickstoff  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  ( $m/z=29,0032$ ). Der Anteil des  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  wird mit Hilfe der relativen Isotopenhäufigkeiten abgeschätzt. Das häufigste Isotop ist  $^{14}\text{N}$  mit einer Häufigkeit von 99,64%. Das Isotop  $^{15}\text{N}$  tritt mit 0,36% Häufigkeit auf. Somit ist der Anteil des  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  mit

$$p(^{14}\text{N}^{15}\text{N}) = (0,9964 \cdot 0,0036) \cdot 2 = 0,007174 \quad (4.13)$$

gegeben. Der Anteil des „normalen“ Stickstoffs  $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$  ergibt sich zu

$$p(^{14}\text{N}_2) = (0,9964 \cdot 0,9964) = 0,992813. \quad (4.14)$$

Somit kann der Anteil des  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  am Signal bei  $m/z=29,003$  wie folgt errechnet werden:

$$C(^{14}\text{N}^{15}\text{N}) = \frac{p(^{14}\text{N}^{15}\text{N})}{p(^{14}\text{N}_2)} \cdot C(^{14}\text{N}_2) = 0,007225 \cdot C(^{14}\text{N}_2) \quad (4.15)$$

Dieser Anteil muss vom Signal bei  $m/z=29,003$  abgezogen werden, so dass nur die Massenkonzentration des  $\text{CHO}^+$ -Ions übrig bleibt. In dieser Arbeit wird jedoch mit dem empirischen Wert

von 0,0058 gearbeitet, da offensichtlich der Anteil an  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  überschätzt wird, und sonst die Massenkonzentration von  $\text{CHO}^+$  negative Werte annehmen würde.

Die Massenspur des  $\text{CO}_2^+$  aus dem Aerosol bei  $m/z=43,99$  wird von  $\text{CO}_2^+$ -Ionen aus dem in der Luft mit etwa 370 ppm enthaltenen Kohlendioxid überlagert. Zur Subtraktion dieses Gas-Anteils an der Massenspur wird der Signal-Anteil des Gasphasen-Kohlendioxid errechnet.

$$C(\text{GasCO}_2) = k \cdot 370 \times 10^{-6} \cdot F_{in} \cdot 1,4592 \cdot C(^{14}\text{N}_2) \quad (4.16)$$

Auch hier wird die Massenkonzentration des Stickstoffs zugrunde gelegt.  $F_{in}$  ist die bereits erwähnte Einlass-Flussrate, 1,4592 ist ein von Allen (2004, [4]) bestimmter Korrekturfaktor, der in Analogie zu den bisher existierenden Auswerteprogrammen „TADA“ und „SQUIRREL“ verwendet wird. Der Faktor  $k$  ist ein Korrekturfaktor, der erwartungsgemäß auf 1,0 gesetzt werden müsste, wenn der Zusammenhang erfüllt ist. Wie auch bei der vorherigen Korrektur entstehen jedoch negative Werte und es wurde der empirisch ermittelte Wert für  $k$  von 0,8 verwendet.

#### 4.3.6 Air-Beam-Korrektur

Um die nachlassende Detektorempfindlichkeit und die damit verbundene Abnahme der Signalintensität in den Rohdaten zu berücksichtigen, wird die sogenannte „air beam correction“ ausgeführt. Als „Air Beam“ wird die Summe der Massenkonzentrationen von  $\text{N}_2$  ( $m/z=28.006$ ) und  $\text{O}_2$  ( $m/z=31.99$ ) bezeichnet. Der „Air Beam“ sollte in jedem Spektrum den gleichen Wert aufweisen. Abweichungen, z.B. wegen der nachlassenden Detektorempfindlichkeit, werden für alle Datenpunkte  $i$  der Massenspur  $C(m/z)$  wie folgt korrigiert:

$$C_i(m/z)_{AB} = C_i(m/z) \cdot \frac{AB_{ref}}{AB_i} \quad (4.17)$$

Der Referenz-„Air Beam“  $AB_{ref}$  wird bei der Kalibrierung des AMS festgelegt. Der „Air Beam“-Wert am Datenpunkt  $i$  wird aus der „Air Beam“-Massenspur, die durch Addition der Massenspuren von  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  entstanden ist, entnommen.

#### 4.3.7 Gruppenspuren

Die einzelnen Massenspuren werden zu Summenmassenspuren, ab hier als Gruppenspuren bezeichnet, addiert. Jedoch wird ein Datenpunkt einer Massenspur nur zur Gruppenspur addiert, wenn sein Wert größer als Null ist und es sich um keinen Ausreißer, einem Ergebnis eines aufgetretenen Fehlers bei der Signalintegration, handelt. Ob es sich bei einem Datenpunkt  $i$  um einen Ausreißer handelt, wird mit Hilfe des folgenden Kriteriums untersucht:

$$\frac{C_{i-1} + C_i + C_{i+1}}{3} \cdot 1,5 < C_i \quad (4.18)$$

Ist das Kriterium erfüllt, ist der Datenpunkt als Ausreißer zu behandeln und wird nicht auf die entstehende Gruppenspur addiert.

Da die chemische Herkunft der Spur bekannt ist, kann nun die Spur mit der relativen Ionisierungseffizienz (RIE) gewichtet werden. Dies geschieht, um die Verlustprozesse bei der Ionisierung zu berücksichtigen. Jeder Datenpunkt der Gruppenspur für Sulfat wird durch die RIE von Sulfat

( $RIE_{SO_4^{2-}} = 1, 2$ ) geteilt. Analog wird für alle anderen Gruppenspuren vorgegangen. Für sämtliche organische Stoffe wird  $RIE_{org} = 1, 4$  angenommen. Einzige Ausnahme ist die Methansulfonsäure, die eine gemittelte  $RIE_{MSA} = 1, 3$  zugewiesen bekommt, da sie eine „Mischung“ aus Sulfat und organischem Molekül darstellt. Diese Werte für die RIE sind durch Vergleichsmessungen zwischen dem AMS und anderen Aerosolmessgeräten, wie beispielsweise einem PILS, in Laboren ermittelt worden (beispielsweise in Alfara, 2004, [2]).

Nach Beendigung dieser Berechnungen liegen für jede in der „Ionenliste“ definierten Ionen-Gruppe eine Gruppenspur vor. Diese Gruppenspuren enthalten die zeitlichen Verläufe der Summe der Massenspuren der Ionen die zu einer Gruppe zusammengefasst wurden.

### 4.3.8 Nachweisgrenzen

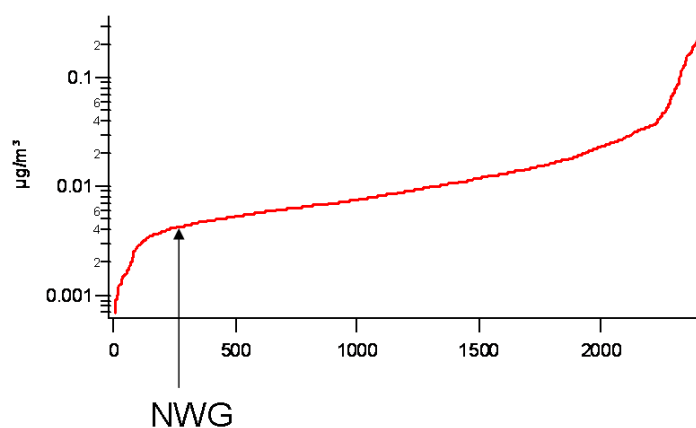


Abbildung 4.8: Ergebnisgraph der NWG-Bestimmungssubroutine: Auf der Abszisse sind die Nummern der einzelnen NWG nach der Sortierung aufgetragen.

Um ein Kriterium dafür zu erhalten, ob eine bestimmte Massenkonzentration in einer Gruppenspur relevante Informationen über das Aerosol trägt oder nur beispielsweise elektronisches Rauschen zeigt, wurden Nachweisgrenzen (NWG) gemäß Gleichung 4.19 berechnet.

$$NWG = 3 \cdot \sigma \quad (4.19)$$

Hierbei wurde jedoch nicht wie üblich die Standardabweichung  $\sigma$  des entsprechenden gesamten Datensatzes verwendet, hier die entsprechenden Massenspuren bzw. Gruppenspuren aus den Differenz-Strichmassenspektren, sondern aus den „Closed“-Strichspektren zunächst die „Closed“-Gruppenspuren berechnet. Somit wird die Varianz des Instrumentenhintergrunds berücksichtigt. Des Weiteren wird nicht die Standardabweichung für die gesamte closed-Gruppenspur benutzt. Es wird für jeden Datenpunkt in der closed-Gruppenspur eine eigene Standardabweichung ermittelt, indem jeweils 4 Nachbardatenpunkte auf beiden Seiten hinzugezogen werden, und die Standardabweichung für diesen Teilbereich der closed-Gruppenspur berechnet wird. Es wird folglich für jeden Datenpunkt in der closed-Gruppenspur unter Berücksichtigung seiner Nachbardatenpunkte ein individueller Wert für die Standardabweichung berechnet. Diese Werte werden wie bereits

erwähnt mit 3 multipliziert und man erhält die individuellen Nachweisgrenzen. Die so erhaltene „closed-NWG-spur“ wird nach aufsteigenden Werten sortiert und grafisch dargestellt (siehe Abbildung 4.8). Am Graphen wird dann manuell jeweils der linke Endpunkt des linearen Bereichs in der Mitte der sortierten Spur gesucht. Dies ist das niedrigste physikalisch sinnvolle NWG. Oberhalb der NWG sind mit hoher Sicherheit die mit dem Aerosol in das Gerät eingebrachten Moleküle für das beobachtete Signal verantwortlich.

### 4.3.9 Ionenliste

Mit der Weiterentwicklung des Quadrupol-AMS zum ToF-AMS wurde das Auflösungsvermögen, vor allem im W-Mode, soweit verbessert, dass nicht mehr nur der organische Anteil am Signal an einer Nominalmasse angegeben werden konnte, sondern einzelne organische Spezies voneinander unterschieden werden konnten. Beispielsweise kann nun das Signal eines Ions der Formel  $C_4H_9^+$  ( $m/z=57,07043$ ) von dem Ion  $C_3H_5O^+$  ( $m/z=57,03404$ ) unterschieden werden. Dies macht es möglich, eine detailliertere chemische Information über die Aerosolbestandteile zu bekommen. Ziel ist es nun aus der Vielzahl der möglichen Ionen eine sinnvolle Untergruppe auszuwählen und ihre Massenkonzentrationen und Massenspuren zu berechnen. Zum einen kann man die Ionen in „kohlenwasserstoffähnliche“ ( $C_xH_y^+$ ) und „oxidierte“ ( $C_xH_yO_z^+$ ) Ionen trennen, zum anderen kann man sie in Familien einteilen. Beispiele sind die „CHO-Familie“ und die „CHN-Familie“, welche alle Ionen mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, bzw. Stickstoff enthalten. Für eine chemische Interpretation sind diese Systeme für die Gruppierung von Ionensignalen jedoch zu grob. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein verfeinertes System zur Gruppierung von Ionensignalen entwickelt, das einen besseren Rückschluss auf die Art und Funktionalitäten der ionisierten Moleküle zulässt.

Alle beteiligten Ionen wurden in einer „Ionenliste“ zusammengefasst und die darin enthaltenen Ionen zu Gruppen zusammengefasst. Grundidee der Gruppierung in dieser Arbeit ist, dass sich die EI-Spektren von zwei homologen Reinsubstanzen, wie beispielsweise Ethanol und Propan-1-ol, sich nur durch die Anzahl der  $CH_2$ -Gruppen in den entstehenden Ionen unterscheiden. Im EI-Spektrum eines Alkohols wird immer ein Signal der allgemeinen Zusammensetzung  $C_nH_{2n+1}O^+$  vorgefunden. Für verschiedene Werte für  $n$  erhält man so eine Gruppe von Ionen die hauptsächlich von Alkoholen gebildet wird. Mit Hilfe der exakten Massen der einzelnen Atome kann für jedes Ion die exakte Masse berechnet werden. Da die organischen Ionen bei Ionisation durch EI meist nur einfach positiv geladen sind, gibt diese exakte Masse das  $m/z$ -Verhältnis an, bei dem das Ion im Spektrum auftreten müsste. In Tabelle 4.1 sind die Ionen der  $C_nH_{2n+1}O^+$ -Gruppe mit ihren exakten Massen aufgelistet.

Betrachtet man EI-Spektren von verschiedenen Ketonen, so fällt auf, dass meist die Ionen der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n-1}O^+$  enthalten sind. Hieraus kann auch wieder analog zu den Alkoholen eine Ionengruppe erstellt werden. Sie ist in Tabelle 4.2 zu finden.

Man erkennt, dass diese beiden Gruppe sich nur in der Anzahl der Wasserstoffatome in den Ionen unterscheiden. Es gibt folglich eine Schar von Gruppen mit der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n+x}O^+$ . Eine Obergrenze für die Werte von  $x$  liegt bei +3, da dies den protonierten Quasimolekülonen entspricht (entstanden durch selbsttätige chemische Ionisation). Mehr Wasserstoffa-

n	chem. Formel	exakteMasse
1	CH <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	31,01839
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	45,03404
3	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	59,04969
4	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	73,06534
5	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O <sup>+</sup>	87,08099
6	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O <sup>+</sup>	101,09664
7	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O <sup>+</sup>	115,112289
8	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O <sup>+</sup>	129,127939

Tabelle 4.1: Mögliche Ionen der allgemeinen Zusammensetzung C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O<sup>+</sup>

n	chem. Formel	exakteMasse
1	CHO <sup>+</sup>	29,00274
2	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	43,01839
3	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	57,03404
4	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	71,04969
5	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	85,06534
6	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sup>+</sup>	99,08099
7	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O <sup>+</sup>	113,0961
8	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sup>+</sup>	127,1117

Tabelle 4.2: Mögliche Ionen der allgemeinen Zusammensetzung C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>O<sup>+</sup>

tome können die Ionen nicht aufnehmen, da sonst Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen gebrochen werden müssten. Eine Untergrenze kann jedoch nicht angegeben werden, da für Werte für x von -6 bis etwa -10 sauerstoffhaltige aromatische Verbindungen für die Ionen verantwortlich gemacht werden können. Bei Werten von x < -10 erzeugen teilweise sauerstoffhaltige PAHs die Ionen. Je mehr aromatische Ringe diese PAHs haben, desto höher ist den Grad der Ungesättigtheit und umso weniger Wasserstoffatome sind im Molekül. Somit ist es schwer, eine untere Grenze für den Wasserstoffgehalt anzugeben. Jedoch haben Messungen von Vergleichssubstanzen gezeigt, dass Gruppen mit x < -12 fast keine Intensität mehr aufweisen und somit die Gruppe mit x = -12 als untere Grenze angesehen werden dürfte. Nur PAHs liefern Intensitäten bei noch geringeren Werten von x, da sie einen noch geringeren Wasserstoffgehalt haben. Diese werden gemeinsam bestimmt und als eine gemeinsame Gruppe „PAH“ erfasst.

Analog zu dieser Schar von Gruppen mit der Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n+x</sub>O<sup>+</sup> kann man weitere Scharen definieren, indem man die Anzahl der Sauerstoffatome variiert. So erhält man die Schar aller „kohlenwasserstoffartigen“ Ionengruppen: C<sub>n</sub>H<sub>2n+x</sub><sup>+</sup>. Ebenso kann man für eine Anzahl von 2 und 3 Sauerstoffatomen im Ion die Scharen der Ionengruppen C<sub>n</sub>H<sub>2n+x</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> und C<sub>n</sub>H<sub>2n+x</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> erhalten. Auch hier gelten dieselben Überlegungen bezüglich der möglichen und sinnvollen Werte für x. Die Anzahl der verschiedenen Ionengruppen und ihre systematischen Namen in dieser Arbeit zeigt Tabelle 4.3.

x	$C_n H_{2n+x}^+$	$C_n H_{2n+x} O_1^+$	$C_n H_{2n+x} O_2^+$	$C_n H_{2n+x} O_3^+$
+3	—	P_3_1	P_3_2	P_3_3
+2	—	P_2_1	P_2_2	P_2_3
+1	P_1_0	P_1_1	P_1_2	P_1_3
0	P_0_0	P_0_1	P_0_2	P_0_3
-1	M_1_0	M_1_1	M_1_2	M_1_3
-2	M_2_0	M_2_1	M_2_2	M_2_3
-3	M_3_0	M_3_1	M_3_2	M_3_3
-4	M_4_0	M_4_1	M_4_2	M_4_3
-5	M_5_0	M_5_1	M_5_2	M_5_3
-6	M_6_0	M_6_1	M_6_2	M_6_3
-7	M_7_0	M_7_1	M_7_2	M_7_3
-8	M_8_0	M_8_1	M_8_2	M_8_3
-9	M_9_0	M_9_1	M_9_2	M_9_3
-10	M_10_0	M_10_1	M_10_2	—
-11	M_11_0	M_11_1	—	—
-12	M_12_0	—	—	—
-13	—	—	—	—

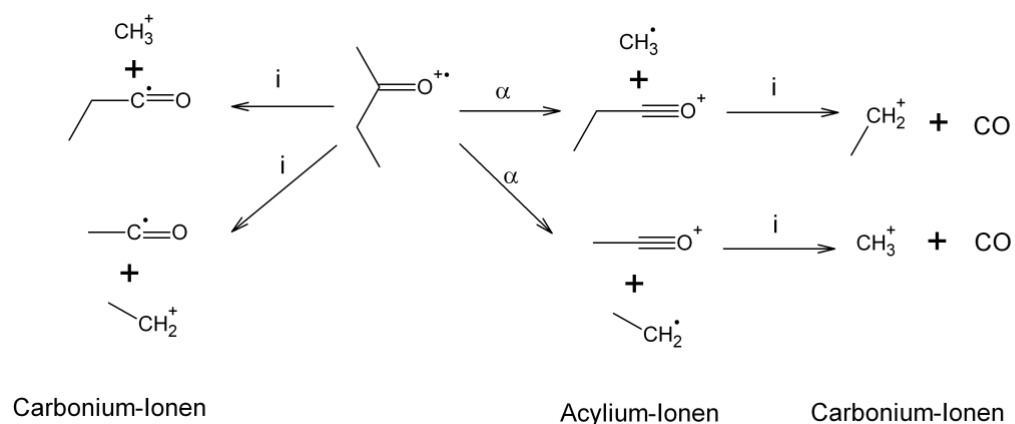
Tabelle 4.3: Übersicht über die Gruppennamen der Ionengruppen (organische Gruppenspuren)

Die in der Tabelle mit „—“ markierten Gruppen werden vom Gruppensortierungs-Algorithmus nicht berücksichtigt, da sie nicht in der „Ionenliste“ vorkommen. Zum einen besitzen die Ionen dieser Gruppen hohe  $m/z$ -Verhältnisse, so dass nur wenige Massenspuren in sie aufgenommen würden, da nur bis zu einem  $m/z$ -Verhältnis von 140 die homologen Ionen einer Gruppe in der „Ionenliste“ erfasst werden. Zum anderen liegen in diesem Bereich nur Ionen die aus PAHs oder sauerstoffhaltigen PAHs entstehen können. Diese Ionen werden in einer eigenen Gruppe zusammengefasst. Die Zusammensetzung dieser Gruppe basiert auf NIST-Referenzspektren und Referenzmessungen mit dem AMS. Von allen gelisteten Gruppen werden die möglichen Ionen bis  $m/z=140$  ermittelt und die exakten Massen in die „Ionenliste“ (siehe Anhang A) eingetragen. Zusammen mit der Gruppe der PAH-Ionen bilden sie das Rückgrat für die Signalintegration. Besondere Sorgfalt muss man bei der Erstellung der restlichen Gruppen für die anorganischen Aerosolkomponenten walten lassen. Diese Gruppen bestehen aus bekannten Fragment-Ionen des Sulfats, Nitrats, des Ammoniums, sowie den Halogeniden Chlorid, Bromid und Iodid. Für Sulfat (siehe Tabelle 4.4) und Chlorid wird je eine eigene Gruppe angelegt. Die restlichen Ionen werden zu einer allgemeinen Anorganik-Gruppe zusammengefasst. Auch für die Ionen, die aus Luftbestandteilen gebildet werden, wird eine eigene Luft-Gruppe angelegt. In ihr sind Ionen wie  $N_2^+$  und  $O_2^+$ , aber auch die Ionen der Argonisotope zu finden. Aus allen organischen Gruppen und den anorganischen Gruppen wird die „Ionenliste“ aufgebaut. Sie stellt somit eine universelle Liste aller Ionen dar, die Kohlenstoff und Wasserstoff sowohl mit wie auch ohne Sauerstoff beinhalten, als auch die „gängigen“ Fragmentionen von anorganischen Aerosolbestandteilen.

Sulfat-Fragment	exakteMasse
$\text{H}_2\text{SO}_4^+$	97,9674
$\text{HSO}_4^+$	96,9595
$\text{SO}_4^+$	95,9517
$\text{H}^{32}\text{SO}_3^+$	82,9694
$^{32}\text{SO}_3^+$	81,9526
$\text{HSO}_3^+$	80,9646
$\text{SO}_3^+$	79,9568
$\text{H}^{34}\text{SO}_2^+$	66,9656
$^{34}\text{SO}_2^+$	65,9577
$\text{HSO}_2^+$	64,96972
$\text{SO}_2^+$	63,9618993
$^{34}\text{SO}^+$	49,9628
$\text{HSO}^+$	48,9628
$\text{SO}^+$	47,967

Tabelle 4.4: Übersicht über die Fragmente der Schwefelsäure/Sulfate

Ein Problem stellt jedoch die Tatsache dar, dass Moleküle einer Stoffgruppe bei der Ionisation mittels EI nicht nur eine Sorte von Ionen bilden, sondern sich unterschiedliche Ionen durch Fragmentation bilden können. Beispielsweise bilden Ketone unter alpha-Spaltung Acylium-Ionen. Diese können wiederum unter Kohlenmonoxid-Abspaltung zu Alkyl-Ionen fragmentieren (vergleiche Abbildung 4.9). Somit kommen in EI-Spektren von Ketonen immer Signale aus der Acylium-Ionen-Gruppe ( $\text{M}_1-1$ ;  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}^+$ ), wie auch aus der Carbonium-Ionen-Gruppe ( $\text{P}_1-0$ ;  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ ) vor. Dies erschwert die Aufbereitung der chemischen Information aus den Gruppenspuren der verschiedenen Ionengruppen. Die Aufarbeitung der Daten wird ebenfalls erschwert durch die Tatsache,

Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Fragmentation von Ketonen ( $\alpha$  = alpha-Spaltung;  $i$  = induktive Spaltung)

dass verschiedene Stoffe Ionen in der selben Gruppe bilden können und es somit nicht trivial ist zu bestimmen, woher die Signale in einer Ionengruppe kommen. Um diese Probleme zumindest annähernd zu lösen, wurden Messungen von Vergleichssubstanzen durchgeführt, um das Fragmentationsverhalten und somit die Erzeugung von Intensitäten in den verschiedenen Ionengruppen zu untersuchen.

#### 4.3.10 Messung von Vergleichssubstanzen

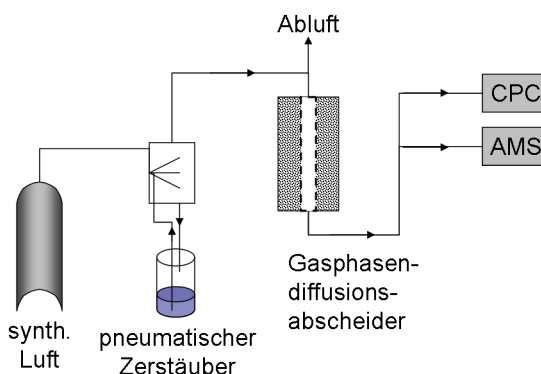


Abbildung 4.10: Aufbau der Aerosolerzeugung für die Messung der Vergleichssubstanzen

Es wurden 70 Vergleichssubstanzen gemessen, um ihr Fragmentationsverhalten zu studieren. Hierfür wurde nacheinander mittels eines pneumatischen Zerstäubers, der mit synthetischer Luft als Sprühgas betrieben wurde, aus einer methanolischen Lösung der Vergleichssubstanz ein Aerosol erzeugt. Dieses Aerosol wurde durch einen Gasphasendiffusionsabscheider geleitet, um das Aerosol zu trocknen und vom Methanol zu befreien. Danach wurde der Luftstrom geteilt und mittels eines Kondensationspartikelzählers (condensation particle counter, CPC) die Partikelanzahl pro Volumen bestimmt. War diese nach einem Wechsel der Substanz konstant, so wurde mit dem HR-ToF-AMS ein über eine Minute gemittelter Datensatz aufgenommen. Die erhaltenen Datensätze wurden mittels der entwickelten Datenauswertungsroutine bearbeitet. Für die bessere Darstellung wurden zweidimensionale Darstellungen angefertigt. Hierfür wurden die Massenkonzentrationen in den einzelnen Ionengruppen mit der Summe aller organischen Ionengruppen gewichtet, so dass der Anteil der einzelnen Ionengruppe am Gesamtsignal erhalten wurde. Diese prozentualen Anteile werden analog der Anordnung der Ionengruppen in Tabelle 4.3 in einem zweidimensionalen Graphen, der Fragmentmatrix, dargestellt. Der prozentuale Anteil wird mittels Graustufen codiert. Anhand der Verteilung der Anteile auf die verschiedenen Ionengruppen wurden Bereiche definiert, in denen die Anteile zusammen addiert werden. So gibt es beispielsweise Bereiche in denen nur Ionen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen zu sehen sind, wie die Bereiche der Gruppen P\_1\_0 und P\_0\_0. Man erhält verschiedene Bereiche in denen verschiedene Molekülstrukturteile, so sie nach der Ionisation die Ladung tragen, Anteile erzeugen. Eine Übersicht über die hier verwendeten Bereiche und die neuen chemischen Klassen zeigt Tabelle 4.5. Bei der Addition wurden nur Gruppen berücksichtigt, welche die gewählte Schwelle von 1.5 % in der Fragmentmatrix überschreiten. Dies

dient zur Hervorhebung der Hauptgruppen in dem entstehenden Anteildiagramm. Man erhält so eine Information über die wichtigsten Molekülbausteine, wie beispielsweise aliphatischer Alkohol oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Diese Information wird in den Anteilen an verschiedene Klassen von Molekülbausteinen an der Gesamtmassenkonzentration aller Ionen in den Ionengruppen dargestellt.

x	$C_n H_{2n+x}^+$	$C_n H_{2n+x} O_1^+$	$C_n H_{2n+x} O_2^+$	$C_n H_{2n+x} O_3^+$
CO2	—	—	CO2	—
+3	—	ger. Sauerstoffh.	hoch Sauerstoffh.	hoch Sauerstoffh.
+2	—	ger. Sauerstoffh.	hoch Sauerstoffh.	hoch Sauerstoffh.
+1	Aliphaten	ger. Sauerstoffh.	hoch Sauerstoffh.	hoch Sauerstoffh.
0	Aliphaten	ger. Sauerstoffh.	hoch Sauerstoffh.	hoch Sauerstoffh.
-1	Aliphaten	ger. Sauerstoffh.	hoch Sauerstoffh.	hoch Sauerstoffh.
-2	Aliphaten	ger. Sauerstoffh.	hoch Sauerstoffh.	hoch Sauerstoffh.
-3	Aliphaten	ger. Sauerstoffh.	hoch Sauerstoffh.	hoch Sauerstoffh.
-4	Aliphaten	ger. Sauerstoffh.	hoch Sauerstoffh.	hoch Sauerstoffh.
-5	Aliphaten	ger. Sauerstoffh.	hoch Sauerstoffh.	hoch Sauerstoffh.
-6	Aromaten	sauerstoffh. Aromaten	sauerstoffh. Aromaten	sauerstoffh. Aromaten
-7	Aromaten	sauerstoffh. Aromaten	sauerstoffh. Aromaten	sauerstoffh. Aromaten
-8	Aromaten	sauerstoffh. Aromaten	sauerstoffh. Aromaten	sauerstoffh. Aromaten
-9	Aromaten	sauerstoffh. Aromaten	sauerstoffh. Aromaten	sauerstoffh. Aromaten
-10	Aromaten	sauerstoffh. Aromaten	sauerstoffh. Aromaten	—
-11	Aromaten	sauerstoffh. Aromaten	—	—
-12	Aromaten	—	—	—
-13	PAH	—	—	—

Tabelle 4.5: Übersicht über die Zugehörigkeit der Ionengruppen zu den chemischen Klassen

Die neuen definierten chemischen Klassen der Ionengruppen sind „Aliphaten“, „Aromaten“ und „PAHs“, für die kohlenwasserstoffähnlichen Ionengruppen, sowie „gering Sauerstoffhaltige“, „hoch Sauerstoffhaltige“, „sauerstoffhaltige Aromaten“ und „CO2“ für die Ionengruppen aus sauerstoffhaltigen Molekülen. In der Klasse „Aliphaten“ werden die Ionengruppen addiert die von gesättigten und leicht ungesättigten Kohlenwasserstoffen gespeist werden. In der Klasse „Aromaten“ zeigen sich besonders deutlich die Fragmente des Benzolrings auf  $m/z=77,0913$  ( $C_6H_5^+$ ) und  $m/z=51,02348$  ( $C_4H_3^+$ ) und stark ungesättigte Verbindungen. Bei noch stärkerer Ungesättigtheit liegt vermutlich ein PAH mit kondensierten Benzolringen vor und der Anteil wird der Klasse „PAH“ zugeordnet. Analog zu den kohlenwasserstoffähnlichen Ionengruppen ist die Zuordnung bei den Ionengruppen mit Sauerstoffatomen in den Ionen. Im Bereich der weitgehend gesättigten Ionen ( $3 > x > -5$ ) wird Anhand der Anzahl der enthaltenen Sauerstoffatome in zwei Klassen unterschieden. „Gering Sauerstoffhaltige“ repräsentiert die Ionen mit nur einem Sauerstoffatom, die hauptsächlich aus Stoffen wie beispielsweise Alkoholen erzeugt werden. Analog gibt es „hoch Sauerstoffhaltige“ mit zwei beziehungsweise drei Sauerstoffatomen. Im rechten unteren Bereich

der Fragmentmatrix sind Anteile von Phenolen und Fragmentionen mit Sauerstoffatomen in der Seitenkette zu finden. Diese Anteile werden zur Klasse „sauerstoffhaltige Aromaten“ addiert. Hier finden sich Anteile, wenn der Analyt eine aromatische Carbonsäure, Keton, Alkohol oder ein Phenol ist. Die Klassen werden in Form eines Tortendiagramms gezeigt. Abbildung 4.11 zeigt die hierbei verwendete farbliche Codierung für die einzelnen Klassen. In Grün- und Blautönen zeigen sich die Anteile der Aliphaten und der sauerstoffhaltigen Aliphaten (gering und hoch), sowie der Anteil des CO<sub>2</sub>. In rot und orange hingegen werden aromatische Verbindungen angezeigt. Rot steht für kohlenwasserstoffartige aromatische Verbindungen - orange hingegen für sauerstoffhaltige, aromatische Verbindungen. Die so entstehenden Anteildiagramme dienen in erster Linie der Übersicht über die grobe Zusammensetzung des Aerosols, für eine detaillierte Betrachtung sollte immer die Fragmentmatrix herangezogen werden.

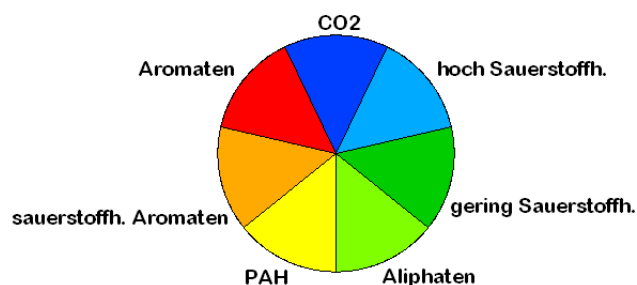


Abbildung 4.11: Allgemeines Anteildiagramm der chemischen Klassen mit Farbcodierung

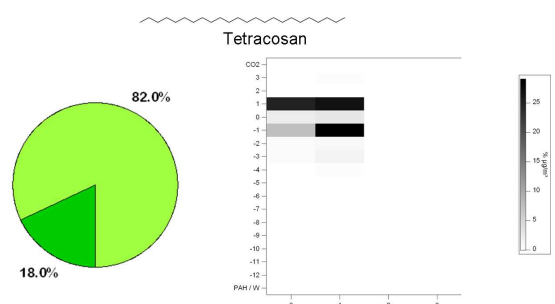


Abbildung 4.12: Fragmentmatrix und Anteildiagramm von Tetracosan

Im Folgenden werden die Fragmentmatrizen und die Anteildiagramme einer Auswahl der gemessenen Vergleichssubstanzen gezeigt. In Abbildung 4.12 sieht man in der Fragmentmatrix von Tetracosan deutlich die Ballung der Anteile im oberen linken Bereich. Im Anteildiagramm überwiegt deshalb auch das hellgrüne Tortenstück, welches für „Aliphaten“ steht. Jedoch gibt es auch ein dunkelgrünes Kreissegment, welches auf eine sauerstoffhaltige Verbindung hinweist. Da in Tetracosan keine Sauerstoffatome vorhanden sind, haben sich diese vermutlich durch Reaktionen von Fragmentionen mit dem Sauerstoff im Gerät oder durch Prozesse auf dem Wolfram-Verdampfer

des AMS gebildet. Eine andere mögliche Sauerstoffquelle ist das Lösungsmittel Methanol. Denn bereits durch die Wahl eines anderen sauerstofffreien Lösungsmittels im pneumatischen Zerstäuber, wie beispielsweise Hexan, kann der Anteil an sauerstoffhaltigen Ionen zurückgedrängt werden. Dies spricht für eine chemische Beeinflussung der Moleküle bzw. Ionen und nicht für eine Verunreinigung im Tetracosan. Die selben Beobachtungen konnten für Eicosan (siehe Anhang B) gemacht werden. In Abbildung 4.13 zeigen sich in der Fragmentmatrix von 1-Octadecanol deutlich Anteile im gesättigten Bereich mit einem Sauerstoffatom im Ion. Dies ist bei einem Molekül mit einem Sauerstoffatom im Molekül nicht verwunderlich. Im Anteildiagramm zeigt sich dies im großen dunkelgrünen Kreissegment. Das hellgrüne Kreissegment rührt von Ionen her, welche die Hydroxylgruppe bei der Fragmentierung verloren haben. Bei Pyren, gezeigt in Abbildung 4.14, ist in der Fragmentmatrix nur eine Gruppe mit deutlichem Anteil auszumachen: die PAH-Gruppe. Daher ist im Anteildiagramm ein sehr großes gelbes Kreissegment, welches die PAHs repräsentiert, zu sehen. Leider gibt es auch hier wieder kleine andere Kreissegmente, welche von den Fragmentionen des Pyrens bzw. aus den zweifach geladenen Molekülionen gespeist werden. Somit gibt es fast immer kleine Anteile an anderen Molekülbausteine, welche nicht im Analyten vorhanden sind, die eine andere chemische Zusammensetzung vortäuschen. Trotzdem wird bei deutlich unterschiedlichen Analyten sowohl eine deutlich unterschiedliche Fragmentmatrix als auch ein unterschiedliches Anteildiagramm erhalten.

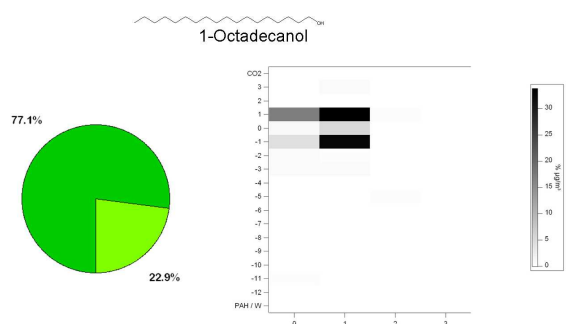


Abbildung 4.13: Fragmentmatrix und Anteildiagramm von 1-Octadecanol

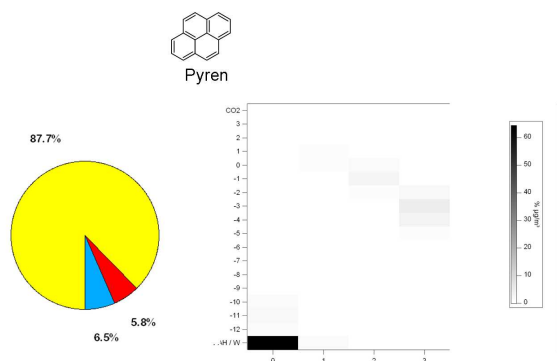


Abbildung 4.14: Fragmentmatrix und Anteildiagramm von Pyren

Beim Vergleich der Abbildungen 4.15, 4.16, 4.17 und 4.18 sieht man in den Fragmentmatrizen eine Verschiebung der Anteile von rechts nach links bei steigender Kettenlänge. In Oxalsäure gibt es keine „alkanartigen“ Kohlenstoffatome, da jedes Kohlenstoffatom mit zwei Sauerstoffatomen gebunden ist. Somit gibt es keinen „Aliphaten“-Anteil und die Anteile von „gering Sauerstoffhaltigen“ und besonders „CO<sub>2</sub>“ dominieren. Bei der Malonsäure verschieben sich die Anteile zwischen „gering Sauerstoffhaltigen“ und „CO<sub>2</sub>“. Diese Verbindung ist weniger oxidiert als Oxalsäure, da es ein Kohlenstoffatom gibt, an dem kein Sauerstoff gebunden ist. Dies hat Auswirkungen auf die

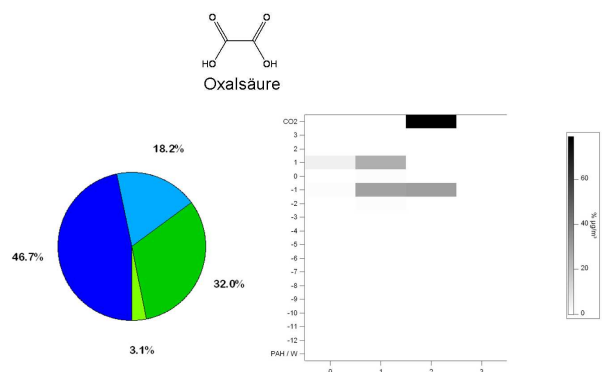


Abbildung 4.15: Fragmentmatrix und Anteildiagramm von Oxalsäure

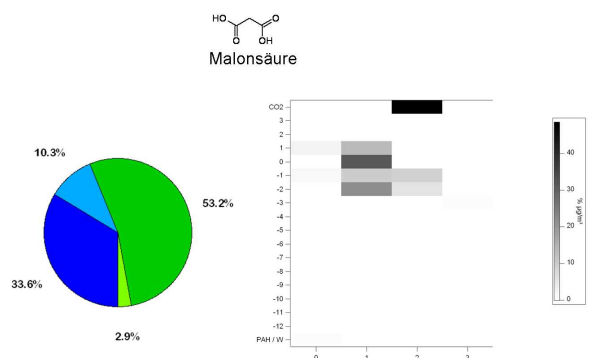


Abbildung 4.16: Fragmentmatrix und Anteildiagramm von Malonsäure

Fragmentierung und somit auch auf das Aussehen der Fragmentmatrix und des Anteildiagramms. Bei der Glutarsäure sind deutlich „alkanartige“ Fragmentionen in der Fragmentmatrix zu sehen. Dies wirkt sich auch auf das Anteildiagramm aus, in dem ein deutlich sichtbares hellgrünes Kreissegment enthalten ist und die blauen Anteile „hoch Sauerstoffhaltige“ und „CO<sub>2</sub>“ weiter zurück gedrängt werden. Der Sauerstoffgehalt eines Analyten, und somit auch die mittlere Oxidationszahl der Kohlenstoffatome, tritt somit auch in den Anteildiagrammen zu Tage. Je sauerstoffhaltiger ein Analyt ist, desto mehr blaue Anteile gibt es, je sauerstoffärmer der Analyt ist, desto mehr grüne Anteile gibt es. Diese Beobachtungen gelten jedoch nur für aliphatische Verbindungen.

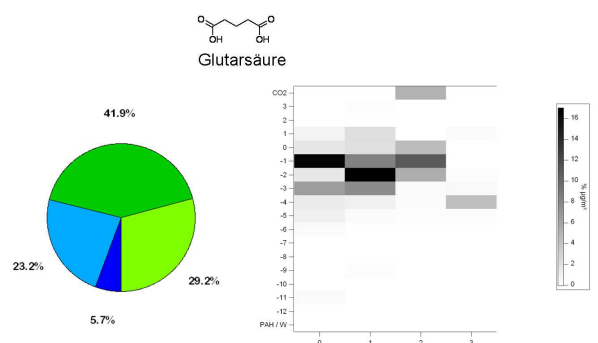


Abbildung 4.17: Fragmentmatrix und Anteildiagramm von Glutarsäure

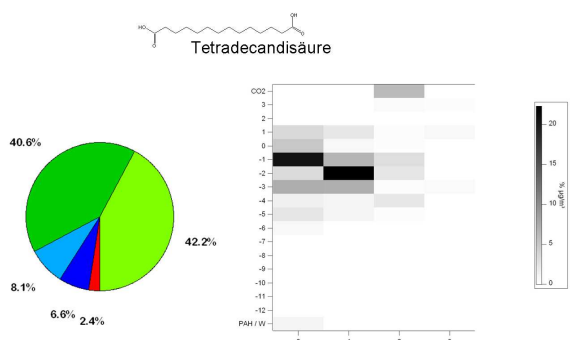


Abbildung 4.18: Fragmentmatrix und Anteildiagramm von Tetradecandisäure

Enthält ein Analyt 1-2 Doppelbindungen, so zeigt sich dies in einem starken Anteil bei  $x = -3$  in der Fragmentmatrix und hierdurch in einem hellgrünen Tortenstück im Anteildiagramm. Dies zeigt Abbildung 4.19 für Sorbinsäure. Enthält der Analyt einen Benzolring, so zeigt sich dies in Anteilen im Bereich von  $(-5 \leq x < -8)$  in der Fragmentmatrix und in einem roten Kreissegment im Anteildiagramm. Enthält der Analyt neben dem Benzolring auch noch direkt gebundene OH- oder Säuregruppen, so gibt es auch stark ungesättigte Fragmente mit gebundenen Sauerstoffatomen. Diese zeigen sich als orangene Kreissegmente im Anteildiagramm. Dies sieht man gut in Abbildung 4.20 für Benzoesäure. Leider tritt hier auch ein Problem auf, da auch ein Anteil von „hoch Sauerstoffhaltigen“ angezeigt wird, obwohl der Analyt nur zwei Sauerstoffatome und nicht, wie aus der Fragmentmatrix zu vermuten, drei Sauerstoffatome trägt. Dies zeigt, dass die Auflösung des Massenspektrometers in diesem Fall nicht ausreicht, damit die Auswertungsroutine diese Fragmente korrekt trennt. Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden im V-Modus durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit mit den ebenfalls im V-Modus aufgenommenen Daten der OOMPH-Kampagne zu gewährleisten. Die Anteile im Bereich von Fragmenten mit drei Sauerstoffatomen werden fälschlicherweise dort erzeugt, da Ionen dieser Ionengruppen auf denselben Nominalmassen liegen wie die Ionengruppen der „Aromaten“ (beispielsweise  $m/z=77$  bei P\_1.3 und M\_7.0). Ein weiteres Problem der neuen Methode zeigt sich beim Vergleich der Abbildungen 4.20 und 4.21 von Benzoesäure und Benzoesäurebutylester. Während die Fragmentmatrix und das Anteildiagramm

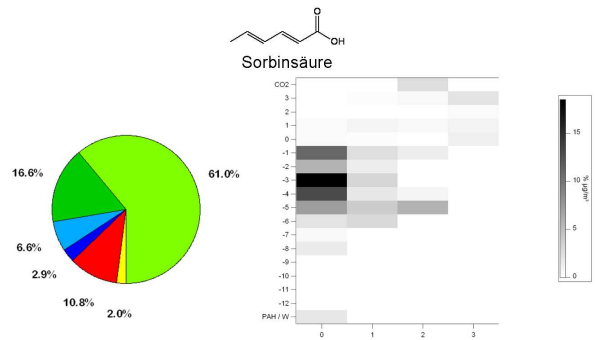


Abbildung 4.19: Fragmentmatrix und Anteildiagramm von Sorbinsäure

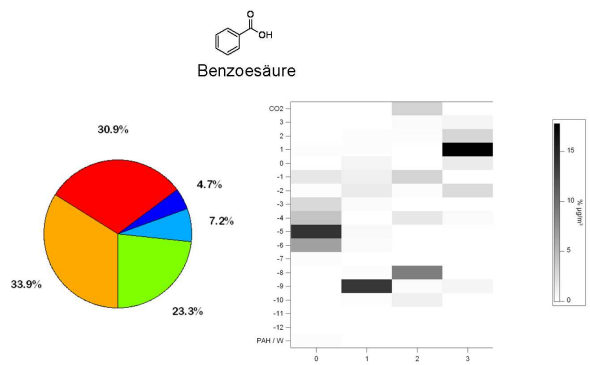


Abbildung 4.20: Fragmentmatrix und Anteildiagramm von Benzoesäure

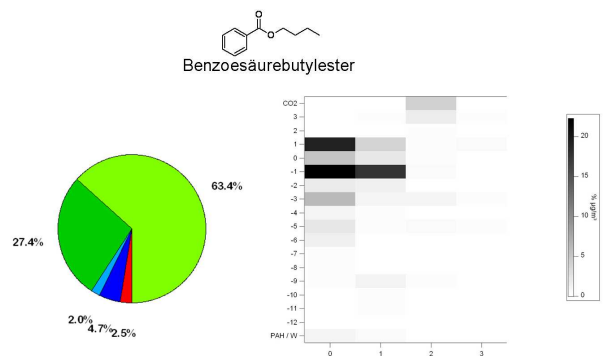


Abbildung 4.21: Fragmentmatrix und Anteildiagramm von Benzoessäurebutylester

von Benzoesäure deutlich einen aromatischen Stoff mit Sauerstoffatomen anzeigen, so fehlt diese aromatische Information in den Diagrammen des Benzoesäurebutylesters fast vollständig. Die Fragmentmatrix ähnelt eher einer gering sauerstoffhaltigen aliphatischen Verbindung als einem Aromaten. Durch die Fragmentierung und den Verlust des Benzolrings in Form eines Radikals geht diese Information über den Molekülaufbau leider verloren, da man hauptsächlich Alkyl- und aliphatische Acyliumionen erhält. Somit kann die Anwesenheit eines aromatischen Rings verschleiert werden, was in einer falschen Interpretation der Molekülbausteine resultieren würde.

Generell zeigt sich jedoch, dass verschiedene funktionelle Gruppen, wie auch aromatische Ringe und Alkanketten, bei der Ionisation mittels EI unterschiedliche Fragmentationen bilden und diese sich in unterschiedliche Gruppen sortieren lassen. Hierdurch kann eine qualitative Angabe über die Beschaffenheit des durchschnittlichen Moleküls einer Analytmischung gemacht werden. Damit können Veränderungen der gemittelten Zusammensetzung des organischen Aerosolmoleküle erkannt werden und tendenzielle Veränderungen während einer realen Messung von atmosphärischem Aerosol aufgezeigt werden. Der hierfür getätigten Aufteilung der Fragmentmatrix in verschiedene Anteile liegen alle Fragmentmatrizen der Vergleichssubstanzen zu Grunde. Diese können, ebenso wie die zugehörigen Anteildiagramme, im Anhang B dieser Arbeit eingesehen werden.

## 4.4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.4.1 Vorbemerkungen

Die während der Überfahrt MD158 gemessenen Massenspektren (10-minütige Mittelwerte) wurden der HR-ToF-Datenauswertungsroutine unterzogen. Zunächst wurden die einzelnen Signalfächen der verschiedenen Ionen bestimmt, zu Massenspuren zusammengefasst und korrigiert. Anschließend wurden die einzelnen Massenspuren zu den Gruppenspuren addiert und die daraus resultierenden Fragmentmatrizen und Anteildiagramme erstellt. Im Folgenden sollen nun die erhaltenen Daten interpretiert werden. Hierzu werden die in der Summe aller Gruppenspuren (siehe Abbildung 4.22) zu Tage tretenden Ereignisse einzeln diskutiert und, wenn möglich, wird versucht eine plausible Erklärung für Herkunft und Zusammensetzung des gemessenen Aerosols zu geben.

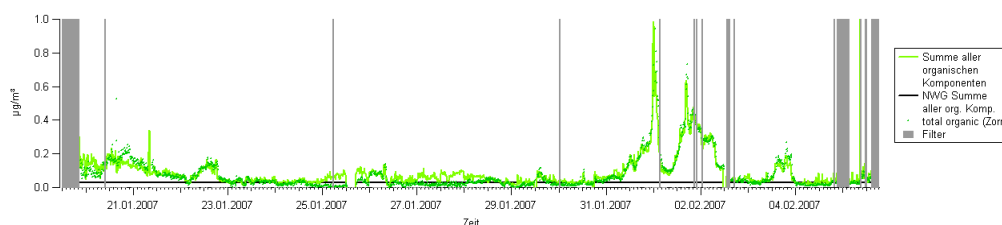


Abbildung 4.22: Summe aller organischen Gruppenspuren im Vergleich mit „total organic“-Zeitreihe und „Abgas-Filter“ aus Zorn, 2008, [75]

Abbildung 4.22 zeigt den zeitlichen Verlauf der Summe aller organischen Gruppenspuren (ohne MSA). Der Bereich vom 19.01.-21.01.2007 wird von der Interpretation ausgenommen, da das Instrument aufgrund des Transports im abgeschalteten Zustand und vorhergegangener Messungen als verunreinigt angesehen werden muss. Dies belegt Abbildung 4.23, welche das Signal der summierten Gruppenspuren des „closed“-Modus zeigt und Informationen über den Instrumentenhintergrund liefert. Deutlich sind ebenso die Anstiege im Instrumentenhintergrund nach den Kalibrierungen am 25.01.2007 und am 30.01.2007 zu erkennen. Daher werden Sprünge in den Gruppenspuren, die an diesen Zeitpunkten auftreten, nicht bei der Interpretation herangezogen.

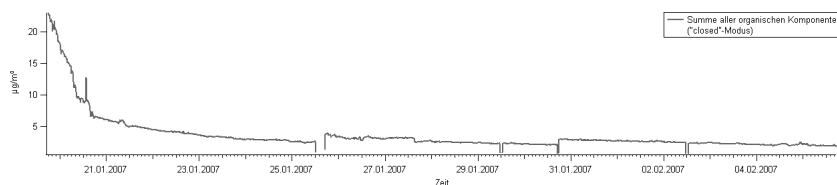


Abbildung 4.23: Summe aller organischen Gruppenspuren (nur „closed“-Modus)

Zur Überprüfung der berechneten Gruppenspuren wurde ein Vergleich mit den mittels TADA erhaltenen Zeitreihen von Sulfat und MSA, sowie der Summe aller organischen Komponenten (siehe Abbildung 4.22) durchgeführt. Die Abbildung 4.24 zeigt den Vergleich zwischen der für diese Arbeit berechneten Sulfat-Gruppenspur und der Zeitreihe für Sulfat aus Zorn, 2008 [75]. Analog zeigen die Abbildungen 4.25 und 4.22 die Vergleiche für Methansulfonsäure und die Summe

aller organischen Komponenten. Die Zeiten, in denen graue Bereiche auftreten, wurden von einer anderen Arbeitsgruppe am MPI für Chemie erfasst und als unter anderem durch Schiffsabgas kontaminiert erkannt. Deshalb werden diese Zeiten in diesen Abbildungen ausgeblendet.

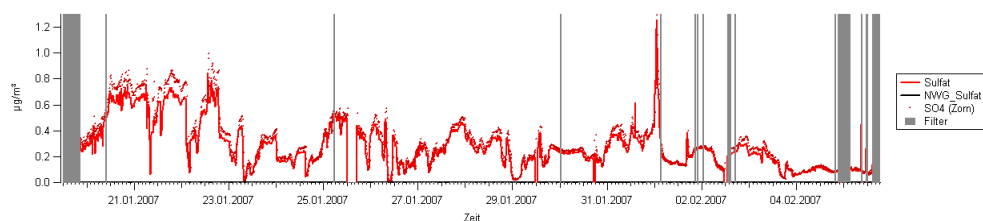


Abbildung 4.24: Sulfat Gruppenspur im Vergleich mit Sulfat-Zeitreihe und „Abgas-Filter“ aus Zorn, 2008, [75]

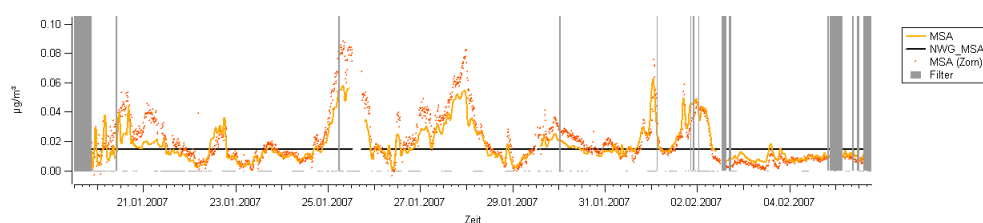


Abbildung 4.25: MSA Gruppenspur im Vergleich mit MSA-Zeitreihe und „Abgas-Filter“ aus Zorn, 2008, [75]

In allen drei Abbildungen kann man erkennen, dass die Verläufe und die Massenkonzentration relativ gut reproduziert werden. Generell wird jedoch durch die hier neu entwickelte HR-ToF-AMS-Datenauswertung die Massenkonzentration leicht unterschätzt. Dies liegt unter anderem daran, dass an die Signale in den Rohdaten Gauss-Funktionen angepasst werden, welche jedoch nicht exakt der Signalforn entsprechen. So wird insbesondere der Teil des Detektorabklings nicht berücksichtigt. Einen Vergleich zwischen der allgemeinen Signalforn des HR-ToF-AMS (extrahiert aus den Daten) und der angenommenen gaussförmigen Signalforn zeigt Abbildung 4.26.

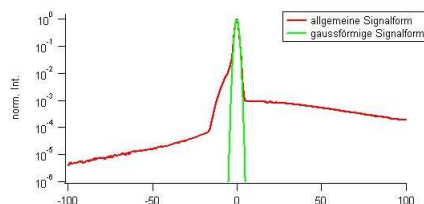


Abbildung 4.26: Vergleich der gemessenen Signalforn mit der für die Signalintegration angenommenen gaussförmigen Signalforn

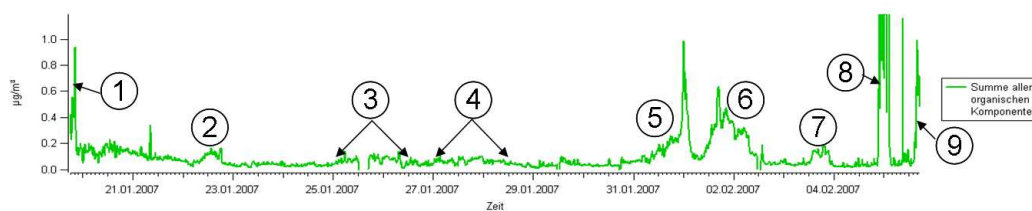


Abbildung 4.27: Summe aller organischen Gruppenspuren (ohne MSA); einzelne Aerosol-Ereignisse sind mit Nummer gekennzeichnet

#### 4.4.2 Aerosol-Ereignisse während MD158

Abbildung 4.27 zeigt den zeitlichen Verlauf der Summe aller organischen Gruppenspuren (ohne MSA), welche in die Fragmentmatrizen und die Anteildiagramme eingehen. Die im Folgenden diskutierten Ereignisse sind mit Nummern gekennzeichnet. Hierbei handelt es sich um eine Auswahl von Zeiträumen, in denen verschiedene chemische Aerosolzusammensetzungen gemessen wurden. Durch Interpretation und Heranziehen von meteorologischen Daten wird im Folgenden versucht, die Aerosolherkunft und -zusammensetzung während der verschiedenen Zeiträume der Ereignisse zu klären.

##### 4.4.2.1 Ereignis 1 und 9

Die beiden Ereignisse, die eine erhöhte Massenkonzentration in der Summe aller organischen Komponenten zeigen, sind auf die Hafenaufenthalte, bzw. das An- und Ablegen, zurückzuführen. Das Aerosol wird vermutlich sowohl durch den erhöhten Einsatz von Verbrennungsmaschinen in den Häfen, wie auch durch präsentem kontinentalem Aerosol bestimmt. Abbildung 4.28 zeigt die Fragmentmatrizen und Anteildiagramme dieser beiden Zeiträume. Deutlich sind in den Anteildiagrammen die vorherrschenden Anteile von „Aliphaten“ zu erkennen. Dies zeigt sich auch bei der Betrachtung der Fragmentmatrizen, da hier Signale nur in den Gruppen der oberen linken Ecke zu sehen sind, welche von Alkanen und Alkenen stammen können. Bis auf kleinere Unterschiede in den Anteilen „hoch Sauerstoffhaltige“ und „CO<sub>2</sub>“ ähneln sich die Anteildiagramme. Somit lässt sich das Aerosol zu diesen Zeitpunkten als von gesättigten Kohlenwasserstoffen und zu einem kleinen Teil auch aromatischen Kohlenwasserstoffen dominiert beschreiben.

##### 4.4.2.2 Ereignis 2

Am 22.01.2007 zwischen 8 Uhr und 21 Uhr wurde eine erhöhte Massenkonzentration an Organik gemessen. Abbildung 4.29 zeigt den Verlauf verschiedener Anteile über den entsprechenden Zeitraum. Die Anteile sind nicht normiert und entsprechen somit den Massenkonzentrationen. Die Fragmentmatrix und das Anteildiagramm für dieses Ereignis sind in Abbildung 4.30 zu sehen. Es dominieren die „Aliphaten“, „gering Sauerstoffhaltigen“ und „hoch Sauerstoffhaltigen“. Auffällig ist der gleichförmige zeitliche Verlauf der vorgenannten Anteile. Es scheint sich somit um eine konstante Quelle zu handeln. Die Unterschiede in den Intensitäten können durch Verdünnung der Luftmassen auf dem Weg zum Schiff entstanden sein. Der Verlauf im linken Bereich der Abbildung

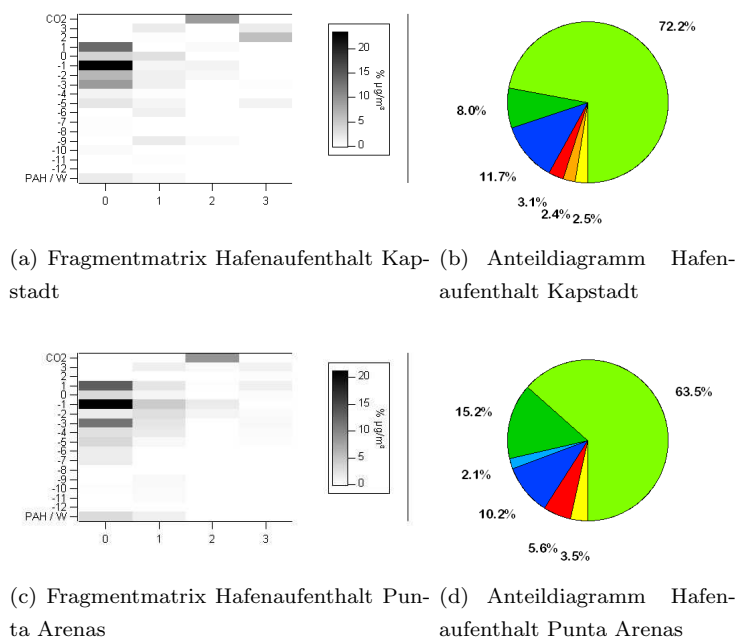


Abbildung 4.28: Fragmentmatrizen und Anteildiagramme für die Hafenaufenthalte

rührt noch aus der Verunreinigung der HR-ToF-AMS zu Beginn der Kampagne her. Außerdem fällt auf, dass die Zu- und Abnahme der Intensität am 22.01. mit dem Sonnenaufgang und Sonnenuntergang zusammenfällt. Dies lässt, zusammen mit den erhöhten Werten für MSA, die Vermutung zu, dass es sich um photochemisch gebildetes SOA handelt. Die in Abbildung 4.31 dargestellte Rückwärts-Trajektorie gibt für die Herkunft der Luftmassen den tropischen Atlantischen Ozean an. In dieser Region gibt es keine biologisch hochaktiven Zonen, wie beispielsweise Küsten und Kontinentalschelfe, weshalb hier die Herkunft der Organik nicht auf diese Weise erklärt werden kann. Deutlich ist jedoch der gleichförmige Verlauf der hell- und dunkelgrünen, sowie der blauen, Kurve in Abbildung 4.29. Diese dreigeteilte Zusammensetzung, welche sich auch in dem Anteilendiagramm in Abbildung 4.30 zeigt, wurde während der Reise jedoch wiederholt gemessen und an diesen Zeitpunkten konnten die dort vorherrschenden Luftmassen eindeutig als kontinental beein-

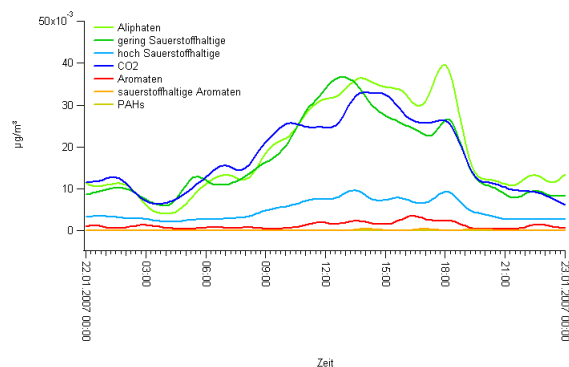


Abbildung 4.29: Zeitlicher Verlauf der Anteile aus den Anteilendiagrammen

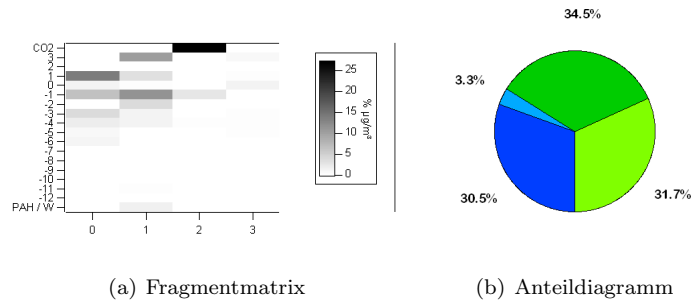


Abbildung 4.30: Fragmentmatrix und Anteildiagramm für das 2. Ereignis (22.01.2007 14:20 Uhr)

flusst erkannt werden. Dies führt zu dem Schluss, dass auch hier Luft mit kontinentalem Aerosol an das Schiff herangeführt wurde.

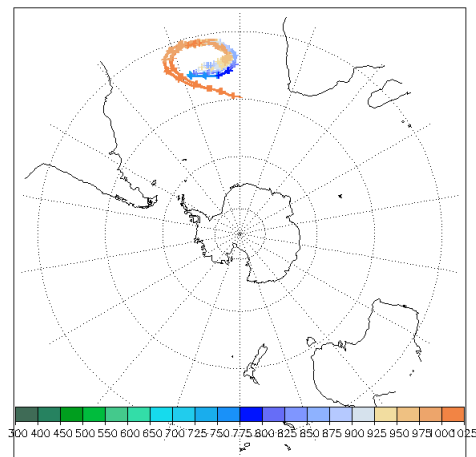


Abbildung 4.31: Trajektorie für den 22.01.2007 18:00 Uhr; Höhenangaben farbcodiert in mbar

#### 4.4.2.3 Ereignisse 3 und 4

Im Zeitraum vom 24.01.2007 23:00 Uhr bis zum 29.01.2007 01:00 Uhr sind zwei langgestreckte Erhöhungen in der Massenkonzentration der Summe aller organischen Komponenten zu erkennen (siehe Abbildung 4.27 auf Seite 81). Die Länge der Zeiträume passt nicht zum Sonnenstand. Somit kann ein frisches SOA (nur maximal einen Tag alt) ausgeschlossen werden. Betrachtet man jedoch den Verlauf von MSA zur selben Zeit (siehe Abbildung 4.25 auf Seite 80) so sieht man hohe Massenkonzentrationen für diese Spezies. Da MSA durch photochemische Prozesse aus Dimethylsulfid (DMS) gebildet wird, ist dies ein Zeichen dafür, dass es sich, während dieser Zeitspanne, dennoch um ein sekundäres Aerosol handelt. Die Herkunft der Luftmassen ist die Küste der Antarktis (siehe Abbildung 4.33). In diesem Bereich gibt es biologisch aktive Zonen (siehe Abbildung 4.4 auf Seite 58). Somit ist anzunehmen, dass die dort emittierten VOCs, wie auch das DMS, auf dem Weg zum Schiff oxidiert wurden und als organischer Anteil in die Partikelphase auftreten. Es handelt sich bei dem Aerosol in diesem Zeitraum um ein gealtertes, sekundäres, biogenes Aero-

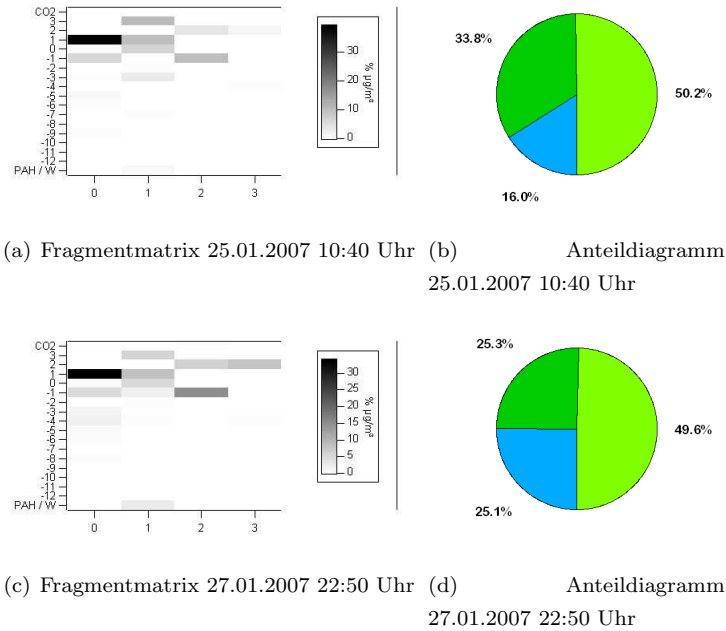


Abbildung 4.32: Fragmentmatrizen und Anteildiagramme für die Ereignisse 3 (a und b) und 4 (c und d)

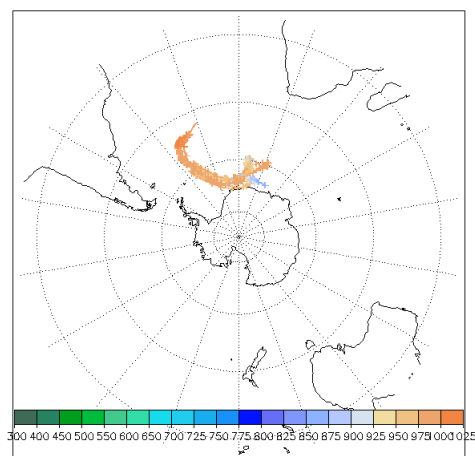


Abbildung 4.33: Trajektorie für den 26.01.2007 15:00 Uhr; Höhenangaben farbcodiert in mbar

sol. Die Fragmentmatrizen für diesen Zeitraum, zu sehen in Abbildung 4.32, zeigen den größten Anteil der Ionen in der Gruppe P\_1\_0. Hierfür ist das Fragmentation  $\text{CH}_3^+$  aus dem MSA verantwortlich. Ebenso resultieren daraus die großen Anteile für „Aliphaten“ in den Anteildiagrammen, ebenfalls in Abbildung 4.32. In den Fragmentmatrizen sieht man des Weiteren, dass fast die gesamten restlichen Anteile sich im oberen Bereich der Fragmentmatrix befinden. Dies spricht für sauerstoffhaltige aliphatische Fragmentationen. Generell sind diese Fragmentmatrizen, wenn man von dem durch das MSA erhöhten Anteil absieht, Fragmentmatrizen von Stoffen wie Decansäure, Oxalsäure und Malonsäure ähnlich. Dennoch muss hier beachtet werden, dass es sich um ein Gemisch verschiedener Stoffe handelt und somit die Vergleichssubstanzen lediglich für eine grobe Charakterisierung herangezogen werden können.

#### 4.4.2.4 Ereignisse 5 und 6

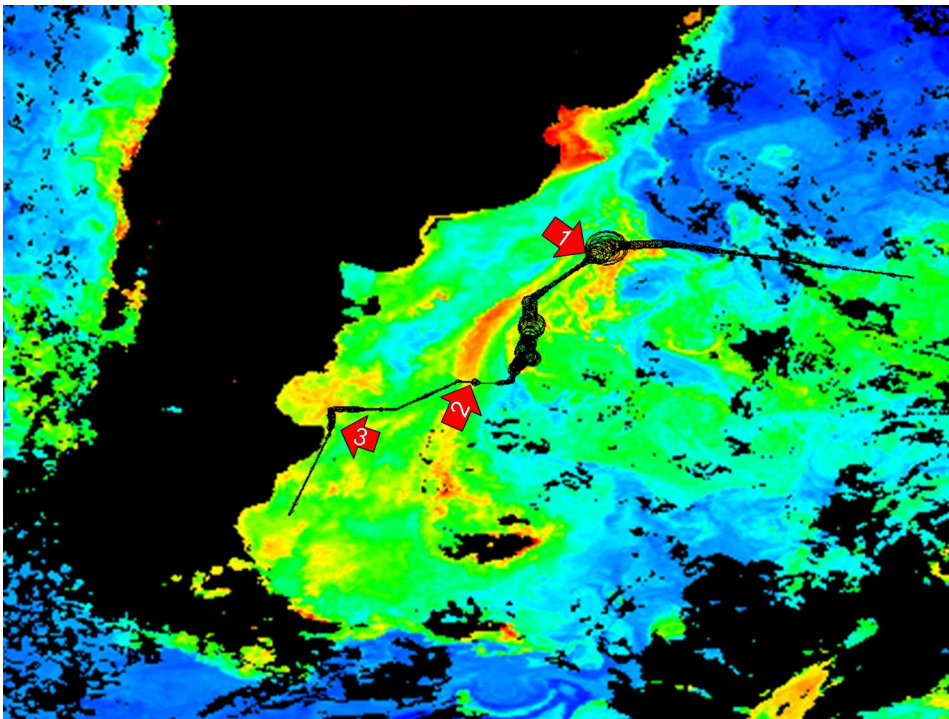


Abbildung 4.34: Überlagerte Darstellung der Chlorophyllkarte aus Abbildung 4.4 und der Fahrtroute der „RV Marion Dufresne“. Auf die Route ist die Intensität der Summe aller organischen Komponenten in Form von Kreisen aufgesetzt: Hohe Intensitäten entsprechen große Kreise, während niedrige Intensitäten kleinen Kreisen entsprechen

Die beiden Ereignisse 5 und 6 gehen auf dieselbe Ursache zurück; eine sogenannte Planktonblüte an der Schelfkante des patagonischen Schelfs. Es handelt sich hierbei jedoch nicht um eine zusammenhängende Fläche von Plankton, sondern vielmehr, wie auch in Abbildung 4.34 zu sehen, um einzelne langgezogene Zonen mit Verwirbelungen. Bei vorherrschendem Westwind ist mit Messsignalen aus biologischer Aktivität zu rechnen, solange westlich von der Schiffsposition eine Region mit erhöhten Planktonkonzentrationen vorhanden ist. Wird eine solche Zone bis zu ihrer

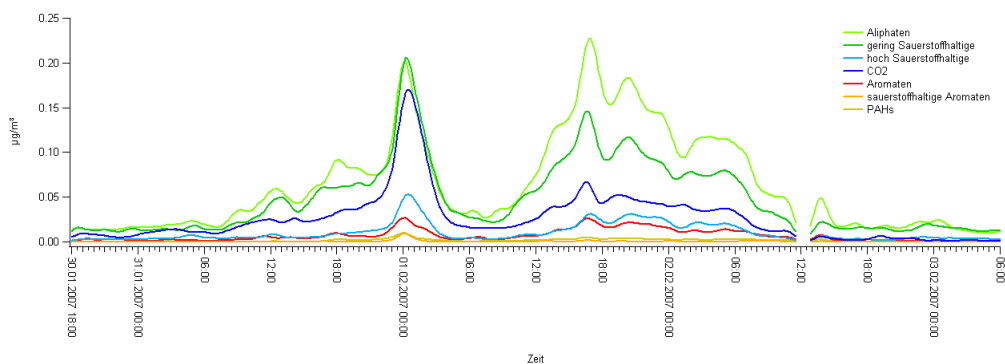


Abbildung 4.35: Zeitlicher Verlauf der Anteile aus den Anteildiagrammen

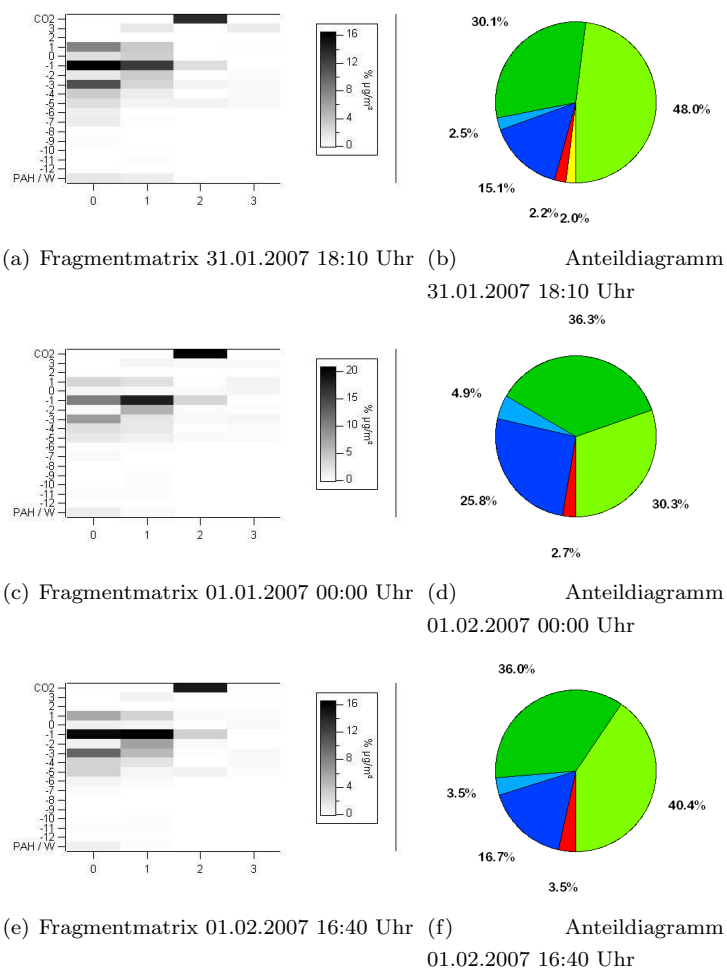


Abbildung 4.36: Fragmentmatrizen und Anteildiagramme für die Ereignisse 5 (a bis d) und 6 (e und f)

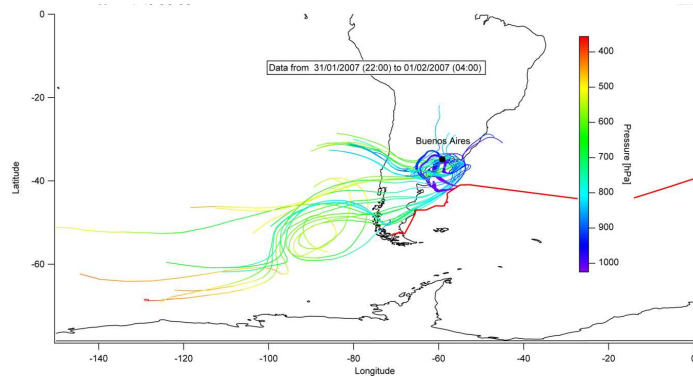


Abbildung 4.37: Rückwärts-Trajektorie für den 01.02.2007 00:00 Uhr; Höhenangaben farbcodiert in mbar

westlichen Kante „durchstoßen“, so sollten danach keine bzw. nur niedrige Messsignale biologischen Ursprungs mehr vorhanden sein. Dies sieht man sehr deutlich an den Punkten 1 und 2 in der Abbildung 4.34. Hier sieht man, dass beim Nähern und Durchfahren der biologisch aktiven Gebiete organisches Aerosol detektiert wurde. Sobald jedoch nach Westen aus den Gebieten gefahren wurde, wurde aufgrund fehlender Quellen deutlich weniger Aerosol detektiert. Interessant ist die hohe Intensität im Signal der Summe aller organischen Komponenten am 01.02.2007 um 00:00 Uhr. Beim Vergleich der Fragmentmatrizen und Anteildiagramme in diesem Zeitraum fällt auf, dass die Matrizen und die Diagramme um 00:00 Uhr sich von denen vorher und nachher unterscheiden, wobei sich die Vorgänger und die Nachfolger stark ähneln. Ein solcher Vergleich ist in Abbildung 4.36 zu sehen.

Die Fragmentmatrix in Abbildung 4.36 (a) zeigt Anteile im Bereich der „Aliphaten“ sowie im Bereich von „gering Sauerstoffhaltigen“ und einen großen Anteil an  $\text{CO}_2$ . Insgesamt liegen die Anteile erneut im oberen Bereich der Matrix, was wieder für aliphatische Verbindungen spricht. Dies schlägt sich auch im Anteildiagramm (Abbildung 4.36 (b)) für diese Zeit nieder. Hier dominieren die „Aliphaten“- neben „gering Sauerstoffhaltige“ und „ $\text{CO}_2$ “-Anteilen. Sehr ähnlich sehen die Fragmentmatrix (e) und das Anteildiagramm (f) für den 01.02.2007 16:40 Uhr aus. Davon unterscheiden sich die Abbildungen für den 01.02.2007 00:00 Uhr. Hier dominieren in der Fragmentmatrix die Gruppen M.1.1 und  $\text{CO}_2$ , was in einer Erhöhung der Anteile von „gering Sauerstoffhaltigen“ und „ $\text{CO}_2$ “ in dem Anteildiagramm resultiert. Die Anteile in der Fragmentmatrix (c) die gegenüber der Fragmentmatrix (a) verringert sind sind die Anteile welche dem gealterten SOA aus Abbildung 4.32 entsprechen. Somit handelt es sich bei dem Aerosol vom 01.02.2007 00:00 Uhr um eine Mischung aus biogenem Aerosol, eventuell erzeugt durch Plankton, mit Aerosol einer anderen Quelle. In Abbildung 4.37 ist die Herkunft der Luftmassen zu diesem Zeitpunkt dargestellt. Man erkennt, dass die Trajektorien über Südamerika reichen und somit kontinentales Aerosol das Schiff erreichte. Außerdem gehen die Trajektorien über den Bereich um Buenos Aires, wobei mit Sicherheit anthropogene Verunreinigungen in die Luftmassen aufgenommen wurden. Es handelt sich folglich um eine Mischung aus biogenem marinen Aerosol und anthropogenem Aerosol vom südamerikanischen Kontinent. Deutlich zeigt sich dieser kontinentale Einfluss wieder

in der Dreiteilung des Anteildiagramms (vgl. Abbildung 4.30 auf Seite 83). Dass sich während des Einflusses der Luftmassen aus Buenos Aires die „Aliphaten“- , „gering Sauerstoffhaltige“- und „hoch Sauerstoffhaltige“-Anteile die Waage halten, sieht man sehr gut in Abbildung 4.38. Dort ist die zeitliche Änderung der Anteile aus den Anteildiagrammen dargestellt. Sowohl vor wie auch nach dem Bereich um den kontinental beeinflussten Zeitraum dominiert der „Aliphaten“-Anteil, gefolgt vom „gering Sauerstoffhaltigen“- und „CO<sub>2</sub>“-Anteil. Nur in dem kontinental beeinflussten Zeitraum halten sich diese drei Anteile die Waage, weshalb dies zur Erkennung von Kontinentalluft bei der Auswertung dieses Datensatzes eingesetzt werden kann.

#### 4.4.2.5 Ereignis 7

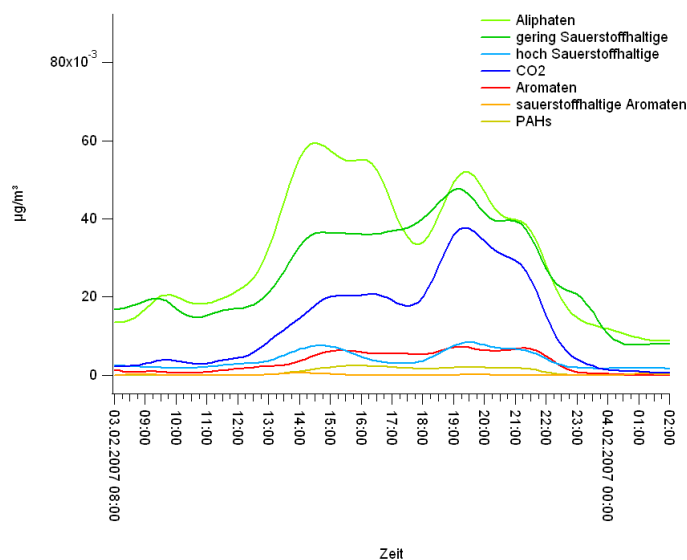


Abbildung 4.38: Zeitlicher Verlauf der Anteile aus den Anteildiagrammen

Bei dem Ereignis 7 fällt der „m-förmige“ Verlauf der Summe aller organischer Komponenten in Abbildung 4.27 auf. Dieser resultiert zum einen aus einer Kursänderung des Schiffs und zum anderen aus der Nähe zur Küste im zweiten Teil dieses Ereignisses. Diese Zweiteilung sieht man in Abbildung 4.34 am Punkt 3. Die erste Hälfte des Ereignisses liegt auf dem Weg westwärts, die zweite Hälfte hingegen auf dem Weg nach Süden. Nach der Kursänderung ändert sich auch das Gebiet über das die Luftmassen zum Schiff herangetragen wurden. Vorher war es Luft, die über die biologisch aktive Zone nahe der Küste geströmt ist, danach strömte die Luft über argentinisches Festland. Die sich daraus ergebende Änderung der Zusammensetzung des Aerosols ist in Abbildung 4.38 dargestellt. In der ersten Hälfte dominieren die Ionengruppen die kohlenwassertstoffähnlich sind, erst in der zweiten Hälfte sind sie annähernd gleich stark vertreten wie die Ionengruppen mit einem Sauerstoffatom in den Fragmenten. Besonders deutlich ist diese Veränderung der Aerosolzusammensetzung beim Kohlendioxid zu sehen, dessen Massenkonzentration sich ungefähr verdoppelt. Auch die Fragmentmatrizen und Anteildiagramme in Abbildung 4.39 zeigen diese Veränderung im Aerosol an. In der ersten Hälfte ähneln sowohl Fragmentmatrix (a) wie auch An-

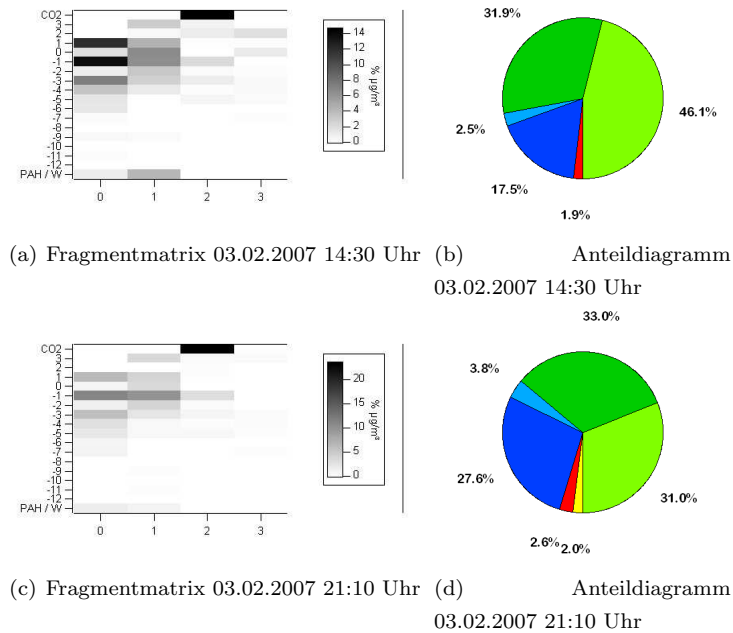


Abbildung 4.39: Fragmentmatrizen und Anteildiagramme

teildiagramm (b) Abbildung 4.36 (e) und (f). Somit handelt es sich wahrscheinlich wiederum um sekundäres biogenes Aerosol, welches durch die Emissionen des Planktons entstanden ist. Fragmentmatrix (c) aus der zweiten Hälfte unterscheidet sich von Matrix (a) vor allem durch den erhöhten Anteil der Gruppe „CO2“. Außerdem nähern sich die Anteile von „Aliphaten“, „gering Sauerstoffhaltigen“ und „CO2“ wieder einander an. Dies spricht wiederum dafür, dass es sich zu diesem Zeitpunkt um kontinental beeinflusste Luftmassen handelt. Jedoch überwiegen noch die Anteile von „Aliphaten“ und „gering Sauerstoffhaltigen“, so dass hier eine Mischung aus biogenem, marinen Aerosol und hauptsächlich kontinentalem Aerosol vorliegt.

4.4.2.6 Ereignis 8

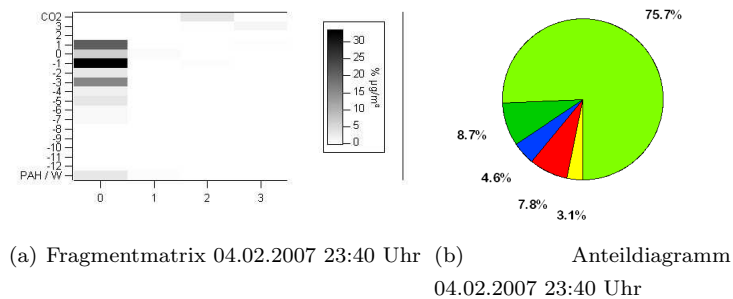


Abbildung 4.40: Fragmentmatrix und Anteildiagramm für Ereignis 8

Das 8. Ereignis zeigt die höchsten Signale der gesamten Überfahrt MD158. Beim Blick in die Fragmentmatrix in Abbildung 4.40 fällt auf, dass es fast nur Anteile im linken Bereich der koh-

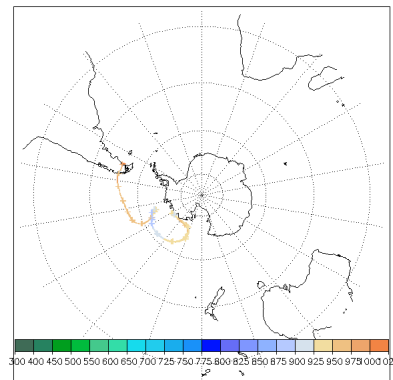


Abbildung 4.41: Rückwärts-Trajektorie für den 05.02.2007 00:00 Uhr; Höhenangaben farbcodiert in mbar

lenwasserstoffähnlichen Ionengruppen gibt. Somit ist es nicht verwunderlich, dass diese auch im Anteildiagramm der „Aliphaten“-Anteile dominieren. Die Aerosolzusammensetzung ähnelt keiner anderen während der Kampagne gemessenen Zusammensetzung, sondern denen von Vergleichssubstanzen wie beispielsweise Eicosan und Paraffin. Eine mögliche Erklärung sind Emissionen der Erdölindustrie. Betrachtet man die Rückwärts-Trajektorie in Abbildung 4.41, so sieht man, dass die Luftmassen über Chile und Argentinien gewandert sind. Somit herrschte während dieser Zeit, wie auch davor und danach vom Kontinent ausströmende Luft vor. Am 05.02.2007 gegen 0 Uhr wurde jedoch die Mündung des Rio Gallegos passiert. Hinter der Mündung liegt die Stadt Rio Gallegos, die Hauptstadt der Provinz Santa Cruz, mit ca. 80.000 Einwohnern. Die Stadt besitzt einen Hafen in dem Kohle und Erdöl verladen werden. Möglicherweise führte die Route des Schiffes durch einen räumlich begrenzten Ausfluss von durch die Industrie kontaminierter Luft. Jedoch ist auch eine Kontamination mit dem Abgas der „RV Marion Dufresne“ möglich. Sowohl die hohe Massenkonzentration, wie auch die sehr einseitige Zusammensetzung spricht dafür, dass es sich nicht um Aerosol aus natürlichen Quellen handelt.

## 4.5 Zusammenfassung und Ausblick

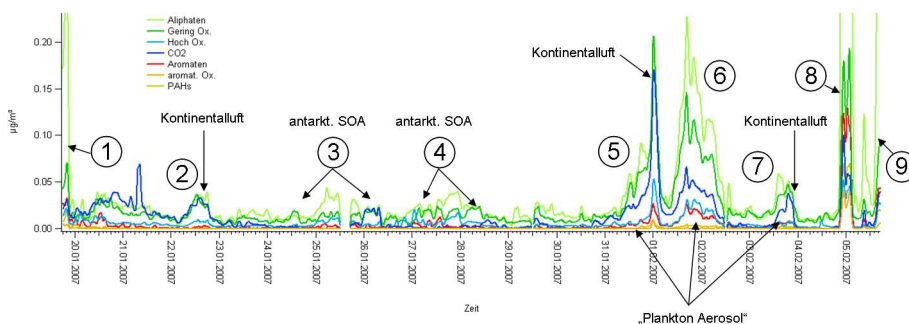


Abbildung 4.42: Zeitlicher Verlauf der Anteile aus den Anteildiagrammen

In der Abbildung 4.42 werden alle im vorhergehenden Abschnitt gewonnenen Erkenntnisse zusammenfassend dargestellt. Im Zeitraum des Ereignisses 2, in der zweiten Hälfte von Ereignis 7 und am Ende des Ereignisses 5 wurde das gemessene Aerosol durch kontinentale Einflüsse dominiert. Dies zeigt sich deutlich in den etwa gleich großen Anteilen von „Aliphaten“, „gering Sauerstoffhaltigen“ und „CO<sub>2</sub>“. Während Ereignis 3 und 4 wurde gealtertes Aerosol aus dem Bereich der Eiskante der Antarktis gemessen. Hier dominieren die „Aliphaten“, vor allem wegen des MSA und seines CH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Fragments. Der Großteil von Ereignis 5, Ereignis 6 und die erste Hälfte von Ereignis 7 lässt sich auf Aerosol aus der Planktonblüte vor der Küste Argentiniens zurückführen. Bei Ereignis 8 wurde anthropogenes Aerosol gemessen. Hierfür sprechen sowohl die extrem hohen Konzentrationen, wie auch größtenteils aus „Aliphaten“ bestehende Zusammensetzung. Die „Aliphaten“ treten hier in Konzentrationen von etwa 1 bis 4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  auf und befinden sich außerhalb des dargestellten Bereichs. Ereignis 1 und 9 sind die Hafenaufenthalte mit dem Aerosolgemisch aus Verbrennungsabgasen und kontinentalem Aerosol. Mit Hilfe der neu entwickelten Datenauswertungsroutine konnten so verschiedene Aerosol-Zusammensetzungen während MD158 aufgezeigt werden. Leider ist es mit dem jetzigen Stand der Methode nicht möglich genauere Aussagen über die funktionellen Gruppen, bzw. ihren qualitativen Anteil am organischen Aerosol zu bestimmen. Dies liegt zum einen daran, dass die Daten von MD158 im V-Modus des HR-ToF-AMS aufgenommen wurden und die Auflösung der Massenspektren nicht für eine zweifelsfreie Trennung einzelner Stoffklassen und funktioneller Gruppen ausreicht. Zum anderen liegen die gemessenen Massenkonzentrationen während MD158 oft nahe oder unter der Nachweisgrenze (NWG), weshalb hierdurch keine verlässliche Aussage über die quantitative Zusammensetzung getroffen werden kann. Eine einfache Möglichkeit zur Verbesserung der Methode wäre der Einsatz des W-Modus mit seiner höheren Auflösung. Dies würde, wegen der damit verbundenen besseren massenspektrometrischen Trennung der Ionen, die numerische Trennung der isobaren Fragmentionen erleichtern.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei der Auswertung der während der Überfahrt MD158 des OOMPH-Projektes gewonnenen AMS-Daten folgende Ergebnisse erzielt wurden:

- Programmierung einer Signalintegrationsroutine für HR-ToF-AMS Massenspektren
- Erstellung einer allgemeinen Liste von möglichen Ionen und Gruppierung von homologen Ionen
- Messung von Vergleichssubstanzen zur Überprüfung der Gruppierung
- Anwendung der neuen Methode auf die OOMPH-Massenspektren
- Aufschlüsselung der Zusammensetzung des organischen Aerosolanteils während MD158 (unter Zuhilfenahme von meteorologischen Daten)

Für eine Verbesserung der neuen Methode wäre es notwendig, weitere Substanzen mit dem HR-ToF-AMS zu vermessen. Wichtiger ist jedoch, wie bereits erwähnt, die Erweiterung der Methode auf den W-Modus des HR-ToF-AMS durchzuführen. Alle bisherigen Auswertungsschritte wurden für den V-Modus optimiert, da mittels diesem die Massenspektren während der OOMPH-Kampagne gewonnen wurden. Wegen der geringeren Empfindlichkeit des W-Modus wurde dieser

aufgrund der erwarteten geringen Aerosolkonzentrationen nicht verwendet. Bei kontinentalen Aerosolen, bzw. bei Kammerexperimenten, reicht die Empfindlichkeit des W-Modus jedoch aus. Eine Anwendung der Methode auf solche Aerosole aus verschiedensten Quellen, und somit eine weitere Überprüfung der Methode, ist zu überlegen.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Größenverteilung atmosphärischer Partikel . . . . .	11
1.2	Entstehungsmechanismen marinen Aerosols . . . . .	13
1.3	Plankton vor Argentinien . . . . .	14
1.4	Oxidation von Dimethylsulfid . . . . .	14
1.5	Aromatische Vorläufersubstanzen . . . . .	15
1.6	Abbauprodukte von aromatischen Kohlenwasserstoffen . . . . .	16
1.7	Mechanismus der Acetal-Oligomer-Bildung . . . . .	17
2.1	Schema eines Massenspektrometers . . . . .	21
2.2	Taylorkonus . . . . .	22
2.3	Schema der ESI-Ionenquelle . . . . .	22
2.4	Schema der APCI-Ionenquelle . . . . .	23
2.5	Aufbau einer Ionenfalle . . . . .	24
2.6	Stabilitätsdiagramm . . . . .	25
2.7	Aufbau des Detektors . . . . .	26
2.8	Aufbau Aerodyne-AMS . . . . .	27
2.9	Aerodynamische Linse . . . . .	28
2.10	Ionenbildung im AMS . . . . .	29
2.11	Ionenausbeute . . . . .	29
2.12	Funktionsweise ToF-MS . . . . .	30
2.13	Funktionsweise MCP . . . . .	31
2.14	Aufbau eines HPLC-Systems . . . . .	32
2.15	Aufbau und Funktion der SEC-Säule . . . . .	33
3.1	POLYSOA Logo . . . . .	35
3.2	Glyoxal-Apparatur . . . . .	36
3.3	Thermische Spaltung von Glyoxal . . . . .	37
3.4	Methylglyoxal-Apparatur . . . . .	37
3.5	NMR-Spektren von Glyoxal und Methylglyoxal . . . . .	38
3.6	ESI-(+)-MS: Glyoxal . . . . .	39
3.7	2d-Darstellung des Spektrums von Glyoxal-Oligomeren . . . . .	40
3.8	Vorschlag eines Reaktionsverlaufs . . . . .	40

3.9	Reaktionen bei der Ionisation . . . . .	41
3.10	MSMS-Spektrum ( $m/z$ 309) von Glyoxal . . . . .	42
3.11	Vergleich von frischem und altem Oligomer . . . . .	43
3.12	Verbesserter Vorschlag des Oligomerisationsverlaufs . . . . .	43
3.13	ESI-(+)-MS von Methylglyoxal . . . . .	44
3.14	MSMS-Spektrum ( $m/z$ 275) von Methylglyoxal . . . . .	45
3.15	2d-Darstellung des Spektrums von Methylglyoxal-Oligomeren ( $M + H$ ) <sup>+</sup> . . . . .	46
3.16	2d-Darstellung des Spektrums von Methylglyoxal-Oligomeren ( $M + Na$ ) <sup>+</sup> . . . . .	46
3.17	Ionisation von Methylglyoxal-Oligomeren . . . . .	47
3.18	Trennung von oligomerem Glyoxal . . . . .	49
3.19	Trennung von oligomerem Methylglyoxal . . . . .	51
3.20	Aufbau des Kammerexperiments . . . . .	52
3.21	Messdaten Kammerexperiment . . . . .	53
4.1	OOMPH Logo . . . . .	55
4.2	Foto von „RV Marion Dufresne“ . . . . .	57
4.3	Aufbau an Bord . . . . .	57
4.4	Fahrtroute und Chlorophyll a . . . . .	58
4.5	Beispiel Trajektorie . . . . .	59
4.6	Schema der Signalintegration . . . . .	60
4.7	Vergleich Profilspektrum und Strichspektrum . . . . .	64
4.8	Bestimmung NWG . . . . .	66
4.9	Fragmentation von Ketonen . . . . .	70
4.10	Aufbau der Aerosolerzeugung . . . . .	71
4.11	Legende Anteildiagramm . . . . .	73
4.12	Graphen für Tetracosan . . . . .	73
4.13	Graphen für 1-Octadecanol . . . . .	74
4.14	Graphen für Pyren . . . . .	74
4.15	Graphen für Oxalsäure . . . . .	75
4.16	Graphen für Malonsäure . . . . .	75
4.17	Graphen für Glutarsäure . . . . .	76
4.18	Graphen für Tetradecandisäure . . . . .	76
4.19	Graphen für Sorbinsäure . . . . .	77
4.20	Graphen für Benzoessäure . . . . .	77
4.21	Graphen für Benzoessäurebutylester . . . . .	77
4.22	Vergleich der Summe aller organischen Komponenten mit andere Zeitreihen . . . . .	79
4.23	Summe der „Closed“-Gruppenspuren . . . . .	79
4.24	Vergleich der Sulfatzeitreihen . . . . .	80
4.25	Vergleich der MSA-Zeitreihen . . . . .	80
4.26	Signalform vs. Gaussverteilung . . . . .	80
4.27	Aerosol-Ereignisse . . . . .	81
4.28	Graphen für das 1. Ereignis . . . . .	82

4.29	Anteilspuren für Ereignis 2 . . . . .	82
4.30	Graphen für das 2. Ereignis . . . . .	83
4.31	Trajektorie 22.01.2007 18 h . . . . .	83
4.32	Graphen für das 3. und 4. Ereignis . . . . .	84
4.33	Trajektorie 26.01.2007 15 h . . . . .	84
4.34	Chlorophyllkarte mit Route und Daten . . . . .	85
4.35	Anteilspuren für die Planktonblüten . . . . .	86
4.36	Graphen für das 5. und 6. Ereignis . . . . .	86
4.37	Trajektorie 01.02.2007 0 h . . . . .	87
4.38	Anteilspuren für das 7. Ereignis . . . . .	88
4.39	Graphen für das 7. Ereignis . . . . .	89
4.40	Graphen für das 8. Ereignis . . . . .	89
4.41	Trajektorie 05.02.2007 0 h . . . . .	90
4.42	Übersicht Anteilspuren . . . . .	90
B.1	Graphen für n-Eicosan . . . . .	115
B.2	Graphen für n-Tetracosan . . . . .	115
B.3	Graphen für Paraffin . . . . .	116
B.4	Graphen für 1,2,4,5-Tetramethylbenzol . . . . .	116
B.5	Graphen für Biphenyl . . . . .	116
B.6	Graphen für Fluoren . . . . .	117
B.7	Graphen für Pyren . . . . .	117
B.8	Graphen für Phenanthren . . . . .	117
B.9	Graphen für Anthracen . . . . .	118
B.10	Graphen für Ölsäure . . . . .	118
B.11	Graphen für Sorbinsäure . . . . .	118
B.12	Graphen für Palmitinsäure . . . . .	119
B.13	Graphen für Oxalsäure . . . . .	119
B.14	Graphen für Malonsäure . . . . .	119
B.15	Graphen für Glutarsäure . . . . .	120
B.16	Graphen für Sebacinsäure . . . . .	120
B.17	Graphen für Dodecandisäure . . . . .	120
B.18	Graphen für Tetradecandisäure . . . . .	121
B.19	Graphen für Dimethylmalonsäure . . . . .	121
B.20	Graphen für Maleinsäure . . . . .	121
B.21	Graphen für Fumarsäure . . . . .	122
B.22	Graphen für $\alpha$ -Ketoglutarsäure . . . . .	122
B.23	Graphen für Lävulinsäure . . . . .	122
B.24	Graphen für Äpfelsäure . . . . .	123
B.25	Graphen für Citronensäure . . . . .	123
B.26	Graphen für 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure . . . . .	123
B.27	Graphen für Huminsäure . . . . .	124

B.28	Graphen für cis-Pinonsäure . . . . .	124
B.29	Graphen für Pinsäure . . . . .	124
B.30	Graphen für trans-Norpinsäure . . . . .	125
B.31	Graphen für Monopercamphersäure . . . . .	125
B.32	Graphen für Camphersäureanhydrid . . . . .	125
B.33	Graphen für 9,10-Phenanthrenchinon . . . . .	126
B.34	Graphen für Campher . . . . .	126
B.35	Graphen für Laurophenon . . . . .	126
B.36	Graphen für Benzophenon . . . . .	127
B.37	Graphen für Benzil . . . . .	127
B.38	Graphen für Phenylglyoxal . . . . .	127
B.39	Graphen für Dimethylglyoxal . . . . .	128
B.40	Graphen für Methaldehyd . . . . .	128
B.41	Graphen für oligomeres Glyoxal . . . . .	128
B.42	Graphen für oligomeres Methylglyoxal . . . . .	129
B.43	Graphen für Ascorbinsäure . . . . .	129
B.44	Graphen für Ethylmandelat . . . . .	129
B.45	Graphen für Dibutylphthalat . . . . .	130
B.46	Graphen für Benzoessäurebutylester . . . . .	130
B.47	Graphen für 4-Hydroxybenzoessäurepropylester . . . . .	130
B.48	Graphen für 4-Hydroxybenzoessäure . . . . .	131
B.49	Graphen für Benzoessäure . . . . .	131
B.50	Graphen für Mandelsäure . . . . .	131
B.51	Graphen für Zimtsäure . . . . .	132
B.52	Graphen für Vanillin . . . . .	132
B.53	Graphen für Phthalsäure . . . . .	132
B.54	Graphen für Trimesinsäure . . . . .	133
B.55	Graphen für 1-Octadecanol . . . . .	133
B.56	Graphen für 5-Phenyl-1-ethanol . . . . .	133
B.57	Graphen für Glycerin . . . . .	134
B.58	Graphen für cis-1,2-Cyclohexandiol . . . . .	134
B.59	Graphen für PEG 1000 . . . . .	134
B.60	Graphen für $\alpha$ -Cyclodextrin . . . . .	135
B.61	Graphen für 4-Hydroxybenzaldehyd . . . . .	135
B.62	Graphen für Resorcin . . . . .	135
B.63	Graphen für Naphthol-2 . . . . .	136
B.64	Graphen für 2,3-Dihydroxybenzaldehyd . . . . .	136
B.65	Graphen für Eugenol . . . . .	136
B.66	Graphen für 4-Carboxybenzaldehyd . . . . .	137
B.67	Graphen für Benzoylperoxid . . . . .	137
B.68	Graphen für Dilauroylperoxid . . . . .	137

# Tabellenverzeichnis

1.1	Emissionsvergleich: Primäre Partikel gegen Vorläufersubstanzen . . . . .	10
2.1	Reaktionen in der APCI-Quelle . . . . .	24
3.1	Ionen von Glyoxal-Oligomeren . . . . .	39
3.2	Quasimolekülonen von Methylglyoxal-Oligomeren . . . . .	44
3.3	Natriumaddukte von Methylglyoxal-Oligomeren . . . . .	44
3.4	Parameter des Massenspektrometers . . . . .	48
4.1	Mögliche Ionen der allgemeinen Zusammensetzung $C_nH_{2n+1}O^+$ . . . . .	68
4.2	Mögliche Ionen der allgemeinen Zusammensetzung $C_nH_{2n-1}O^+$ . . . . .	68
4.3	Übersicht über die Gruppennamen . . . . .	69
4.4	Fragmente Schwefeläure/Sulfat . . . . .	70
4.5	Klasenzugehörigkeit der Ionengruppen . . . . .	72
A.1	Ionenliste . . . . .	113



# Anhang A

## Ionenliste

$m/z$	Ion	Gruppe	Maske
14.0031	N <sup>+</sup>	Luft	0
15.0001	<sup>15</sup> N <sup>+</sup>	Luft	0
15.02348	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	P_1_0	0
15.9949	O <sup>+</sup>	Luft	0
17.0027	OH <sup>+</sup>	Luft	0
17.0266	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Anorg	0
18.0106	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	Luft	0
19.01839	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	P_3_1	0
19.9984	<sup>20</sup> Ne <sup>+</sup>	Luft	1
21.9914	<sup>22</sup> Ne <sup>+</sup>	Luft	1
22.9898	Na <sup>+</sup>	Anorg	0
27.02348	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	M_1_0	0
28.0061	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Luft	0
29.00274	CHO <sup>+</sup>	M_1_1	0
29.03913	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	P_1_0	1
29.998	NO <sup>+</sup>	Anorg	0
30.010564	CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	P_0_1	0
31.01839	CH <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	P_1_1	0
31.9898	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Luft	0
32.026214	CH <sub>4</sub> O <sup>+</sup>	P_2_1	1
32.99765	HO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	P_1_2	0
33.03404	CH <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	P_3_1	0
34.0055	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Anorg	0
34.9688	<sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>	Anorg	0
			...

Fortsetzung Ionenliste			
$m/z$	Ion	Gruppe	Maske
35.9767	$\text{H}^{35}\text{Cl}^+$	Anorg	0
36.9659	$^{37}\text{Cl}^+$	Anorg	0
37.9627	$^{38}\text{Ar}^+$	Luft	0
38.01565	$\text{C}_3\text{H}_2^+$	M.4.0	0
38.96371	$^{39}\text{K}^+$	Anorg	0
39.02348	$\text{C}_3\text{H}_3^+$	M.1.0	0
39.9613	$^{40}\text{Ar}^+$	Luft	0
40.03115	$\text{C}_3\text{H}_4^+$	M.2.0	0
40.9618	$^{41}\text{K}^+$	Anorg	0
41.03913	$\text{C}_3\text{H}_5^+$	M.1.0	0
42.01056	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$	M.2.1	0
42.04695	$\text{C}_3\text{H}_6^+$	P.0.0	0
43.01839	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$	M.1.1	0
43.05478	$\text{C}_3\text{H}_7^+$	P.1.0	0
43.9898	$\text{CO}_2^+$	Luft	0
44.02621	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$	P.0.1	0
44.99765	$\text{CHO}_2^+$	M.1.2	0
45.03404	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$	P.1.1	0
45.9929	$\text{NO}_2^+$	Anorg	0
46.041864	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}^+$	P.2.1	0
47.0007	$\text{HNO}_2^+$	Anorg	0
47.0133	$\text{CH}_3\text{O}_2^+$	P.1.2	0
47.04969	$\text{C}_2\text{H}_7\text{O}^+$	P.3.1	0
47.96699	$\text{SO}^+$	Sulfat	0
48.021128	$\text{CH}_4\text{O}_2^+$	P.2.2	0
48.97478	$\text{HSO}^+$	Sulfat	0
49.028953	$\text{CH}_5\text{O}_2^+$	P.3.2	0
49.9628	$^{34}\text{SO}^+$	Sulfat	0
50.01565	$\text{C}_4\text{H}_2^+$	M.6.0	0
51.02348	$\text{C}_4\text{H}_3^+$	M.5.0	0
52.0313	$\text{C}_4\text{H}_4^+$	M.4.0	0
53.00273	$\text{C}_3\text{HO}^+$	M.5.1	0
53.03913	$\text{C}_4\text{H}_5^+$	M.3.0	0
54.0106	$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}^+$	M.4.1	0
54.04695	$\text{C}_4\text{H}_6^+$	M.2.0	0
55.01839	$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$	M.3.1	0
			...

Fortsetzung Ionenliste			
$m/z$	Ion	Gruppe	Maske
55.05478	$C_4H_7^+$	M_1.0	0
56.02621	$C_3H_4O^+$	M_2.1	0
56.0626	$C_4H_8^+$	P_0.0	0
56.997653	$C_2HO_2^+$	M_3.2	0
57.03404	$C_3H_5O^+$	M_1.1	0
57.07043	$C_4H_9^+$	P_1.0	0
58.005478	$C_2H_2O_2^+$	P_0.2	0
58.04186	$C_3H_6O^+$	P_0.1	0
59.0133	$C_2H_3O_2^+$	M_1.2	0
59.04969	$C_3H_7O^+$	P_1.1	0
59.967	$COS^+$		0
60.02113	$C_2H_4O_2^+$	M_2.2	0
60.057514	$C_3H_8O^+$	P_2.1	0
60.9748	$HCOS^+$		0
61.02895	$C_2H_5O_2^+$	P_1.2	0
61.06534	$C_3H_9O^+$	P_3.1	0
61.9862	$CH_2SO_2^+$	Sulfat	0
62.000392	$CH_2O_3^+$	P_0.3	0
62.036778	$C_2H_6O_2^+$	P_2.2	0
62.9905	$CH_3SO^+$	Sulfat	0
63.00817	$CH_3O_3^+$	P_1.3	0
63.02348	$C_5H_3^+$	M_7.0	0
63.044603	$C_2H_7O_2^+$	P_3.2	0
63.9618993	$SO_2^+$	Sulfat	0
63.9956	$HNO_3^+$	Anorg	1
64.016042	$CH_4O_3^+$	P_2.3	0
64.0313	$C_5H_4^+$	M_6.0	0
64.96972	$HSO_2^+$	Sulfat	0
65.023867	$CH_5O_3^+$	P_3.3	0
65.03913	$C_5H_5^+$	M_5.0	0
65.9577	$^{34}SO_2^+$	Sulfat	0
66.04695	$C_5H_6^+$	M_4.0	0
66.9656	$H^{34}SO_2^+$	Sulfat	0
67.018389	$C_4H_3O^+$	M_5.1	0
67.05478	$C_5H_7^+$	M_3.0	0
68.026214	$C_4H_4O^+$	M_4.1	0
			...

Fortsetzung Ionenliste			
$m/z$	Ion	Gruppe	Maske
68.0626	$C_5H_8^+$	M_2.0	0
68.997653	$C_3HO_2^+$	M_5.2	0
69.03404	$C_4H_5O^+$	M_3.1	0
69.07043	$C_5H_9^+$	M_1.0	0
70.00548	$C_3H_2O_2^+$	M_4.2	0
70.04186	$C_4H_6O^+$	M_2.1	0
70.07825	$C_5H_{10}^+$	P_0.0	0
70.9955	$C_3H_3S^+$		1
71.013303	$C_3H_3O_2^+$	M_3.2	0
71.04969	$C_4H_7O^+$	M_1.1	0
71.08608	$C_5H_{11}^+$	P_1.0	0
71.984742	$C_2O_3^+$	M_4.3	0
72.021128	$C_3H_4O_2^+$	P_0.2	0
72.05751	$C_4H_8O^+$	P_0.1	0
73.02895	$C_3H_5O_2^+$	M_1.2	0
73.06534	$C_4H_9O^+$	P_1.1	0
74.000392	$C_2H_2O_3^+$	M_2.3	0
74.01565	$C_6H_2^+$	PAH	0
74.03678	$C_3H_6O_2^+$	M_2.2	0
74.073164	$C_4H_{10}O^+$	P_2.1	0
75.008217	$C_2H_3O_3^+$	M_1.2	0
75.02348	$C_6H_3^+$	M_9.0	0
75.0446	$C_3H_7O_2^+$	P_1.2	0
75.08099	$C_4H_{11}O^+$	P_3.1	0
75.9618	$CO_2S^+$		0
76.016042	$C_2H_4O_3^+$	P_0.3	0
76.0313	$C_6H_4^+$	M_8.0	0
76.052428	$C_3H_8O_2^+$	P_2.2	0
77.02387	$C_2H_5O_3^+$	P_1.3	0
77.03913	$C_6H_5^+$	M_7.0	0
77.060253	$C_3H_9O_2^+$	P_3.2	0
77.9775	$CH_2SO_2^+$	MSA	0
78.031692	$C_2H_6O_3^+$	P_2.3	0
78.04695	$C_6H_6^+$	M_6.0	0
78.9183	$^{79}Br^+$	Anorg	0
78.9854	$CH_3SO_2^+$	MSA	0
			...

Fortsetzung Ionenliste			
$m/z$	Ion	Gruppe	Maske
79.039517	$C_2H_7O_3^+$	P_3_3	0
79.05478	$C_6H_7^+$	M_5_0	0
79.9568	$SO_3^+$	Sulfat	0
80.0626	$C_6H_8^+$	M_4_0	0
80.9646	$HSO_3^+$	Sulfat	0
81.034039	$C_5H_5O^+$	M_5_1	0
81.07043	$C_6H_9^+$	M_3_0	0
81.9526	$^{34}SO_3^+$	Sulfat	0
81.9725	$H_2SO_3^+$	Sulfat	0
82.04186	$C_5H_6O^+$	M_4_1	0
82.07825	$C_6H_{10}^+$	M_2_0	0
82.9694	$H^{34}SO_3^+$	Sulfat	0
83.013303	$C_4H_3O_2^+$	M_5_2	0
83.04969	$C_5H_7O^+$	M_3_1	0
83.08608	$C_6H_{11}^+$	M_1_0	0
83.91150663	$^{84}Kr^+$	Luft	0
84.02113	$C_4H_4O_2^+$	M_4_2	0
84.05751	$C_5H_8O^+$	M_2_1	0
84.0939	$C_6H_{12}^+$	P_0_0	0
84.91178934	$^{85}Rb^+$	Anorg	1
84.992567	$C_3HO_3^+$	M_5_3	0
85.028953	$C_4H_5O_2^+$	M_3_2	0
85.06534	$C_5H_9O^+$	M_1_1	0
85.10173	$C_6H_{13}^+$	P_1_0	0
86.000392	$C_3H_2O_3^+$	M_4_3	0
86.036778	$C_4H_6O_2^+$	P_0_2	0
86.07316	$C_5H_{10}O^+$	P_0_1	0
86.90918347	$^{87}Rb^+$	Anorg	1
87.008217	$C_3H_3O_3^+$	M_3_3	0
87.02348	$C_7H_3^+$	M_11_0	0
87.0446	$C_4H_7O_2^+$	M_1_2	0
87.08099	$C_5H_{11}O^+$	P_1_1	0
88.016042	$C_3H_4O_3^+$	M_2_3	0
88.0313	$C_7H_4^+$	M_10_0	0
88.05243	$C_4H_8O_2^+$	M_2_2	0
88.088814	$C_5H_{12}O^+$	P_2_1	0
			...

Fortsetzung Ionenliste			
$m/z$	Ion	Gruppe	Maske
89.002739	$C_6HO^+$	M.11.1	0
89.023876	$C_3H_5O_3^+$	M.1.2	0
89.039125	$C_7H_5^+$	M.9.0	0
89.06025	$C_4H_9O_2^+$	P.1.2	0
89.09664	$C_5H_{13}O^+$	P.3.1	0
90.010564	$C_6H_2O^+$	M.10.1	0
90.031692	$C_3H_6O_3^+$	P.0.3	0
90.04695	$C_7H_6^+$	M.8.0	0
90.068078	$C_4H_{10}O_2^+$	P.2.2	0
90.9741	$^{182}W^{2+}$	W	0
91.03952	$C_3H_7O_3^+$	P.1.3	0
91.05478	$C_7H_7^+$	M.7.0	0
91.075903	$C_4H_{11}O_2^+$	P.3.2	0
91.4751	$^{183}W^{2+}$	W	1
91.9754	$^{184}W^{2+}$	W	0
92.02621	$C_6H_4O^+$	M.8.1	0
92.047342	$C_3H_8O_3^+$	P.2.3	0
92.0626	$C_7H_8^+$	M.6.0	0
92.9772	$^{186}W^{2+}$	W	0
93.034039	$C_6H_5O^+$	M.7.1	0
93.055167	$C_3H_9O_3^+$	P.3.3	0
93.07043	$C_7H_9^+$	M.5.0	0
93.9725	$CH_2SO_3^+$	MSA	0
94.041864	$C_6H_6O^+$	M.6.1	0
94.07825	$C_7H_{10}^+$	M.4.0	0
94.9803	$CH_3SO_3^+$	MSA	0
95.049689	$C_6H_7O^+$	M.5.1	0
95.08608	$C_7H_{11}^+$	M.3.0	0
95.9517	$SO_4^+$	Sulfat	0
95.9881	$CH_3SO_3H^+$	MSA	0
96.057514	$C_6H_8O^+$	M.4.1	0
96.0939	$C_7H_{12}^+$	M.2.0	0
96.9595	$HSO_4^+$	Sulfat	0
97.029953	$C_5H_5O_2^+$	M.5.2	0
97.06534	$C_6H_9O^+$	M.3.1	0
97.10173	$C_7H_{13}^+$	M.1.0	0
			...

ANHANG A. IONENLISTE

Fortsetzung Ionenliste			
$m/z$	Ion	Gruppe	Maske
97.9674	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Sulfat	0
98.03678	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	M.4.2	0
98.07316	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sup>+</sup>	M.2.1	0
98.10955	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>	P.0.0	0
99.008217	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	M.5.3	0
99.02348	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	PAH	0
99.044603	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	M.3.2	0
99.08099	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sup>+</sup>	M.1.1	0
99.11738	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	P.1.0	0
100.016042	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	M.4.3	0
100.0313	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	M.12.0	0
100.052428	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	P.0.2	0
100.08881	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sup>+</sup>	P.0.1	0
101.023867	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	M.3.3	0
101.03913	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	M.11.0	0
101.06025	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	M.1.2	0
101.09664	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O <sup>+</sup>	P.1.1	0
102.031692	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	M.2.3	0
102.04695	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	M.10.0	0
102.06808	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	M.2.2	0
102.104464	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sup>+</sup>	P.2.1	0
103.018389	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	M.11.1	0
103.01839	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sup>+</sup>	P.3.1	0
103.039517	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	M.1.2	0
103.05478	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	M.9.0	0
103.0759	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	P.1.2	0
104.026214	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup>	M.10.1	0
104.047342	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	P.0.3	0
104.0626	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	M.8.0	0
104.083728	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	P.2.2	0
105.03404	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	M.9.1	0
105.055167	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	P.1.3	0
105.07043	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	M.7.0	0
105.091553	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	P.3.2	0
106.005478	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	M.10.2	0
106.04186	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	M.8.1	0
			...

Fortsetzung Ionenliste			
$m/z$	Ion	Gruppe	Maske
106.062992	$C_4H_{10}O_3^+$	P_2.3	0
106.07825	$C_8H_{10}^+$	M_6.0	0
107.013303	$C_6H_3O_2^+$	M_9.2	0
107.049689	$C_7H_7O^+$	M_7.1	0
107.070817	$C_4H_{11}O_3^+$	P_3.3	0
107.08608	$C_8H_{11}^+$	M_5.0	0
108.021128	$C_6H_4O_2^+$	M_8.2	0
108.057514	$C_7H_8O^+$	M_6.1	0
108.0939	$C_8H_{12}^+$	M_4.0	0
109.028953	$C_6H_5O_2^+$	M_7.2	0
109.065339	$C_7H_9O^+$	M_5.1	0
109.10173	$C_8H_{13}^+$	M_3.0	0
110.036778	$C_6H_6O_2^+$	M_6.2	0
110.073164	$C_7H_{10}O^+$	M_4.1	0
110.10955	$C_8H_{14}^+$	M_2.0	0
111.044603	$C_6H_7O_2^+$	M_5.2	0
111.08099	$C_7H_{11}O^+$	M_3.1	0
111.11738	$C_8H_{15}^+$	M_1.0	0
112.0313	$C_9H_4^+$	PAH	0
112.05243	$C_6H_8O_2^+$	M_4.2	0
112.08881	$C_7H_{12}O^+$	M_2.1	0
112.1252	$C_8H_{16}^+$	P_0.0	0
113.023867	$C_5H_5O_3^+$	M_5.3	0
113.03913	$C_9H_5^+$	PAH	0
113.060253	$C_6H_9O_2^+$	M_3.2	0
113.0961	$C_7H_{13}O^+$	M_1.1	0
113.13303	$C_8H_{17}^+$	P_1.0	0
114.031692	$C_5H_6O_3^+$	M_4.3	0
114.04695	$C_9H_6^+$	M_12.0	0
114.068078	$C_6H_{10}O_2^+$	P_0.2	0
114.10446	$C_7H_{14}O^+$	P_0.1	0
115.039517	$C_5H_7O_3^+$	M_3.3	0
115.054775	$C_9H_7^+$	M_11.0	0
115.0759	$C_6H_{11}O_2^+$	M_1.2	0
115.112289	$C_7H_{15}O^+$	P_1.1	0
116.047342	$C_5H_8O_3^+$	M_2.3	0
			...

Fortsetzung Ionenliste			
$m/z$	Ion	Gruppe	Maske
116.0626	$C_9H_8^+$	M.10.0	0
116.083728	$C_6H_{12}O_2^+$	M.2.2	0
116.120114	$C_7H_{16}O^+$	P.2.1	0
117.034039	$C_8H_5O^+$	M.11.1	0
117.055167	$C_5H_9O_3^+$	M.1.2	0
117.07043	$C_9H_9^+$	M.9.0	0
117.09155	$C_6H_{13}O_2^+$	P.1.2	0
117.12794	$C_7H_{17}O^+$	P.3.1	0
118.041864	$C_8H_6O^+$	M.10.1	0
118.062992	$C_5H_{10}O_3^+$	P.0.3	0
118.07825	$C_9H_{10}^+$	M.8.0	0
118.099378	$C_6H_{14}O_2^+$	P.2.2	0
119.04969	$C_8H_7O^+$	M.9.1	0
119.070817	$C_5H_{11}O_3^+$	P.1.3	0
119.08608	$C_9H_{11}^+$	M.7.0	0
119.107203	$C_6H_{15}O_2^+$	P.3.2	0
120.021128	$C_7H_4O_2^+$	M.10.2	0
120.05751	$C_8H_8O^+$	M.8.1	0
120.078642	$C_5H_{12}O_3^+$	P.2.3	0
120.0939	$C_9H_{12}^+$	M.6.0	0
121.028953	$C_7H_5O_2^+$	M.9.2	0
121.06534	$C_8H_9O^+$	M.7.1	0
121.086267	$C_5H_{13}O_3^+$	P.3.3	0
121.10173	$C_9H_{13}^+$	M.5.0	0
122.036778	$C_7H_6O_2^+$	M.8.2	0
122.073164	$C_8H_{10}O^+$	M.6.1	0
122.10955	$C_9H_{14}^+$	M.4.0	0
123.008217	$C_6H_3O_3^+$	M.9.3	0
123.044603	$C_7H_7O_2^+$	M.7.2	0
123.080989	$C_8H_{11}O^+$	M.5.1	0
123.11738	$C_9H_{15}^+$	M.3.0	0
124.016042	$C_6H_4O_3^+$	M.8.3	0
124.0313	$C_{10}H_4^+$	PAH	0
124.052428	$C_7H_8O_2^+$	M.6.2	0
124.088814	$C_8H_{12}O^+$	M.4.1	0
124.1252	$C_9H_{16}^+$	M.2.0	0
			...

Fortsetzung Ionenliste			
$m/z$	Ion	Gruppe	Maske
125.023867	$C_6H_5O_3^+$	M.7.3	0
125.03913	$C_{10}H_5^+$	PAH	0
125.060253	$C_7H_9O_2^+$	M.5.2	0
125.09664	$C_8H_{13}O^+$	M.3.1	0
125.13303	$C_9H_{17}^+$	M.1.0	0
126.031692	$C_6H_6O_3^+$	M.6.3	0
126.04695	$C_{10}H_6^+$	PAH	0
126.06808	$C_7H_{10}O_2^+$	M.4.2	0
126.10446	$C_8H_{14}O^+$	M.2.1	0
126.141	$C_9H_{18}^+$	P.0.0	0
126.9044684	$^{127}I^+$	Anorg	0
127.039517	$C_6H_7O_3^+$	M.5.3	0
127.05478	$C_{10}H_7^+$	PAH	0
127.0759003	$C_7H_{11}O_2^+$	M.3.2	0
127.1117	$C_8H_{15}O^+$	M.1.1	0
127.148675	$C_9H_{19}^+$	P.1.0	0
128.047342	$C_6H_8O_3^+$	M.4.3	0
128.0626	$C_{10}H_8^+$	M.12.0	0
128.083728	$C_7H_{12}O_2^+$	P.0.2	0
128.12011	$C_8H_{16}O^+$	P.0.1	0
129.055167	$C_6H_9O_3^+$	M.3.3	0
129.070425	$C_{10}H_9^+$	M.11.0	0
129.091553	$C_7H_{13}O_2^+$	M.1.2	0
129.127939	$C_8H_{17}O^+$	P.1.1	0
130.062992	$C_6H_{10}O_3^+$	M.2.3	0
130.07825	$C_{10}H_{10}^+$	M.10.0	0
130.099378	$C_7H_{14}O_2^+$	M.2.2	0
130.135764	$C_8H_{18}O^+$	P.2.1	0
131.049689	$C_9H_7O^+$	M.11.1	0
131.070817	$C_6H_{11}O_3^+$	M.1.2	0
131.08608	$C_{10}H_{11}^+$	M.9.0	0
131.107203	$C_7H_{15}O_2^+$	P.1.2	0
131.143589	$C_8H_{19}O^+$	P.3.1	0
132.057514	$C_9H_8O^+$	M.10.1	0
132.078642	$C_6H_{12}O_3^+$	P.0.3	0
132.0939	$C_{10}H_{12}^+$	M.8.0	0
			...

Fortsetzung Ionenliste			
$m/z$	Ion	Gruppe	Maske
132.115028	$C_7H_{16}O_2^+$	P_2.2	0
133.06534	$C_9H_9O^+$	M_9.1	0
133.086467	$C_6H_{13}O_3^+$	P_1.3	0
133.10173	$C_{10}H_{13}^+$	M_7.0	0
133.122853	$C_7H_{17}O_2^+$	P_3.2	0
134.036778	$C_8H_6O_2^+$	M_10.2	0
134.07316	$C_9H_{10}O^+$	M_8.1	0
134.094292	$C_6H_{14}O_3^+$	P_2.3	0
134.10955	$C_{10}H_{14}^+$	M_6.0	0
135.044603	$C_8H_7O_2^+$	M_9.2	0
135.080989	$C_9H_{11}O^+$	M_7.1	0
135.102117	$C_6H_{15}O_3^+$	P_3.3	0
135.11738	$C_{10}H_{15}^+$	M_5.0	0
136.0313	$C_{11}H_4^+$	PAH	0
136.052428	$C_8H_8O_2^+$	M_8.2	0
136.088814	$C_9H_{12}O^+$	M_6.1	0
136.1252	$C_{10}H_{16}^+$	M_4.0	0
137.023867	$C_7H_5O_3^+$	M_9.3	0
137.060253	$C_8H_9O_2^+$	M_7.2	0
137.096639	$C_9H_{13}O^+$	M_5.1	0
137.133025	$C_{11}H_5^+$	PAH	0
137.13303	$C_{10}H_{17}^+$	M_3.0	0
138.031692	$C_7H_6O_3^+$	M_8.3	0
138.04695	$C_{11}H_6^+$	PAH	0
138.068078	$C_8H_{10}O_2^+$	M_6.2	0
138.104464	$C_9H_{14}O^+$	M_4.1	0
138.14085	$C_{10}H_{18}^+$	M_2.0	0
139.039517	$C_7H_7O_3^+$	M_7.3	0
139.05478	$C_{11}H_7^+$	PAH	0
139.075903	$C_8H_{11}O_2^+$	M_5.2	0
139.11229	$C_9H_{15}O^+$	M_3.1	0
139.14868	$C_{10}H_{19}^+$	M_1.0	0
140.047342	$C_7H_8O_3^+$	M_6.3	0
140.08373	$C_8H_{12}O_2^+$	M_1.2	0
140.12011	$C_9H_{16}O^+$	M_2.1	0
140.1565	$C_{10}H_2O^+$	P_0.0	0
			...

Fortsetzung Ionenliste			
$m/z$	Ion	Gruppe	Maske
141.070425	$C_{11}H_9^+$	PAH	0
142.07825	$C_{11}H_{10}^+$	PAH	0
148.0313	$C_{12}H_4^+$	PAH	0
149.02387	$C_6H_4C_2O_3H$		0
149.039125	$C_{12}H_5^+$	PAH	0
150.04695	$C_{12}H_6^+$	PAH	0
151.054775	$C_{12}H_7^+$	PAH	0
152.0626	$C_{12}H_8^+$	PAH	0
153.070425	$C_{12}H_9^+$	PAH	0
154.07825	$C_{12}H_{10}^+$	PAH	0
155.086075	$C_{12}H_{11}^+$	PAH	0
156.0939	$C_{12}H_{12}^+$	PAH	0
157.101725	$C_{12}H_{13}^+$	PAH	0
165.070425	$C_{13}H_9^+$	PAH	0
166.07825	$C_{13}H_{10}^+$	PAH	0
167.086075	$C_{13}H_{11}^+$	PAH	0
174.04695	$C_{14}H_6^+$	PAH	0
176.0626	$C_{14}H_8^+$	PAH	0
177.070425	$C_{14}H_9^+$	PAH	0
178.07825	$C_{14}H_{10}^+$	PAH	0
179.086075	$C_{14}H_{11}^+$	PAH	0
181.94821	$^{182}W^+$	W	1
182.95022	$^{183}W^+$	W	1
183.95093	$^{184}W^+$	W	1
185.95436	$^{186}W^+$	W	1
189.070425	$C_{15}H_9^+$	PAH	0
197.9431	$^{182}WO^+$	W	0
198.9451	$^{183}WO^+$	W	0
199.9458	$^{184}WO^+$	W	0
200.0626	$C_{16}H_8^+$	PAH	0
201.070425	$C_{16}H_9^+$	PAH	0
201.9493	$^{186}WO^+$	W	0
202.07825	$C_{16}H_{10}^+$	PAH	0
203.086075	$C_{16}H_{11}^+$	PAH	0
213.070425	$C_{17}H_9^+$	PAH	0
213.938	$^{182}WO_2^+$	W	0
			...

Fortsetzung Ionenliste			
$m/z$	Ion	Gruppe	Maske
214.94	$^{183}\text{WO}_2^+$	W	0
215.086075	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}^+$	PAH	0
215.9407	$^{184}\text{WO}_2^+$	W	0
216.0939	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}^+$	PAH	0
216.9171	$^{182}\text{W}^{35}\text{Cl}^+$	W	0
217.101725	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}^+$	PAH	0
217.9191	$^{183}\text{W}^{35}\text{Cl}^+$	W	0
217.9442	$^{186}\text{WO}_2^+$	W	0
218.9141	$^{182}\text{W}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
218.9198	$^{184}\text{W}^{35}\text{Cl}^+$	W	0
219.9161	$^{183}\text{W}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
220.9168	$^{184}\text{W}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
220.9233	$^{186}\text{W}^{35}\text{Cl}^+$	W	0
222.9203	$^{186}\text{W}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
224.0626	$\text{C}_{18}\text{H}_8^+$	PAH	0
225.070425	$\text{C}_{18}\text{H}_9^+$	PAH	0
226.07825	$\text{C}_{18}\text{H}_{10}^+$	PAH	0
228.0939	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}^+$	PAH	0
229.101725	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}^+$	PAH	0
229.195625	$\text{C}_{17}\text{H}_{25}^+$	PAH	0
230.10955	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}^+$	PAH	0
232.912	$^{182}\text{WO}^{35}\text{Cl}^+$	W	0
233.914	$^{183}\text{WO}^{35}\text{Cl}^+$	W	0
234.909	$^{182}\text{WO}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
234.9147	$^{184}\text{WO}^{35}\text{Cl}^+$	W	0
235.911	$^{183}\text{WO}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
236.9117	$^{184}\text{WO}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
236.9182	$^{186}\text{WO}^{35}\text{Cl}^+$	W	0
238.9152	$^{186}\text{WO}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
248.0626	$\text{C}_{20}\text{H}_8^+$	PAH	0
248.9069	$^{182}\text{WO}^{35}\text{Cl}^+$	W	0
249.9089	$^{183}\text{WO}^{35}\text{Cl}^+$	W	0
250.07825	$\text{C}_{20}\text{H}_{10}^+$	PAH	0
250.9039	$^{182}\text{WO}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
250.9096	$^{184}\text{WO}^{35}\text{Cl}^+$	W	0
251.086075	$\text{C}_{20}\text{H}_{11}^+$	PAH	0
			...

Fortsetzung Ionenliste			
$m/z$	Ion	Gruppe	Maske
251.886	$^{182}\text{W}^{35}\text{Cl}_2^+$	W	0
251.9059	$^{183}\text{WO}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
252.0939	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}^+$	PAH	0
252.888	$^{183}\text{W}^{35}\text{Cl}_2^+$	W	0
252.9066	$^{184}\text{WO}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
252.9131	$^{186}\text{WO}^{35}\text{Cl}^+$	W	0
253.101725	$\text{C}_{20}\text{H}_{13}^+$	PAH	0
253.883	$^{182}\text{W}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
253.8887	$^{184}\text{W}^{35}\text{Cl}_2^+$	W	0
254.885	$^{183}\text{W}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
254.9101	$^{186}\text{WO}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
255.88	$^{182}\text{W}^{37}\text{Cl}_2^+$	W	0
255.8857	$^{184}\text{W}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
255.8922	$^{186}\text{W}^{35}\text{Cl}_2^+$	W	0
256.882	$^{183}\text{W}^{37}\text{Cl}_2^+$	W	0
257.8827	$^{184}\text{W}^{37}\text{Cl}_2^+$	W	0
257.8892	$^{186}\text{W}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
259.8862	$^{186}\text{W}^{37}\text{Cl}_2^+$	W	0
267.8809	$^{182}\text{WO}^{35}\text{Cl}_2^+$	W	0
268.8829	$^{183}\text{WO}^{35}\text{Cl}_2^+$	W	0
269.8779	$^{182}\text{WO}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
269.8836	$^{184}\text{WO}^{35}\text{Cl}_2^+$	W	0
270.8799	$^{183}\text{WO}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
271.8749	$^{182}\text{WO}^{37}\text{Cl}_2^+$	W	0
271.8806	$^{184}\text{WO}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
271.8871	$^{186}\text{WO}^{35}\text{Cl}_2^+$	W	0
272.0626	$\text{C}_{22}\text{H}_4^+$	PAH	0
272.8769	$^{183}\text{WO}^{37}\text{Cl}_2^+$	W	0
273.8776	$^{184}\text{WO}^{37}\text{Cl}_2^+$	W	0
273.8841	$^{186}\text{WO}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	W	0
274.07825	$\text{C}_{22}\text{H}_{10}^+$	PAH	0
275.086075	$\text{C}_{22}\text{H}_{11}^+$	PAH	0
275.8811	$^{186}\text{WO}^{37}\text{Cl}_2^+$	W	0
276.0939	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}^+$	PAH	0
277.101725	$\text{C}_{22}\text{H}_{13}^+$	PAH	0
278.10955	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}^+$	PAH	0
			...

Fortsetzung Ionenliste			
$m/z$	Ion	Gruppe	Maske
279.117375	$C_{22}H_{15}^+$	PAH	0
280.1252	$C_{22}H_{16}^+$	PAH	0
283.8758	$^{182}WO^{35}Cl_2^+$	W	0
284.8778	$^{183}WO^{35}Cl_2^+$	W	0
285.8728	$^{182}WO^{35}Cl^{37}Cl^+$	W	0
285.8785	$^{184}WO^{35}Cl_2^+$	W	0
286.8748	$^{183}WO^{35}Cl^{37}Cl^+$	W	0
287.8698	$^{182}WO^{37}Cl_2^+$	W	0
287.8755	$^{184}WO^{35}Cl^{37}Cl^+$	W	0
287.882	$^{186}WO^{35}Cl_2^+$	W	0
288.8718	$^{183}WO^{37}Cl_2^+$	W	0
289.8725	$^{184}WO^{37}Cl_2^+$	W	0
289.879	$^{186}WO^{35}Cl^{37}Cl^+$	W	0
291.876	$^{186}WO^{37}Cl_2^+$	W	0
296.0626	$C_{24}H_8^+$	PAH	0
297.070425	$C_{24}H_9^+$	PAH	0
298.07825	$C_{24}H_{10}^+$	PAH	0
299.086075	$C_{24}H_{11}^+$	PAH	0
300.0939	$C_{24}H_{12}^+$	PAH	0

Tabelle A.1: Ionenliste für die Signalintegration: Maske=0 bedeutet, dass das Ion bei der Signalintegration berücksichtigt wird; Maske=1 heißt, dass das Ion nicht berücksichtigt wird - Dies ermöglicht eine Flexibilität für den Integrations-Algorithmus



## Anhang B

# Fragmentmatrizen und Anteildiagramme

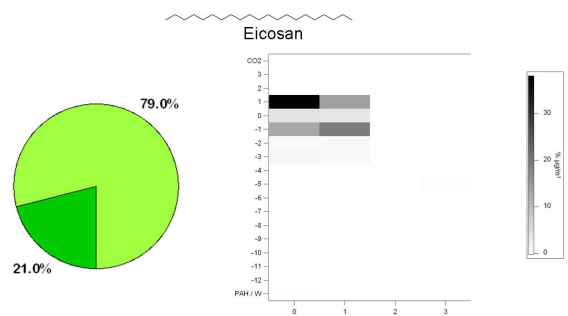


Abbildung B.1: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von n-Eicosan

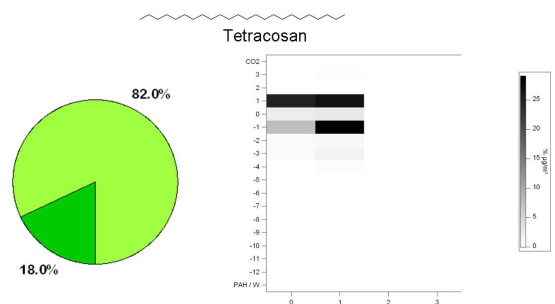


Abbildung B.2: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von n-Tetracosan

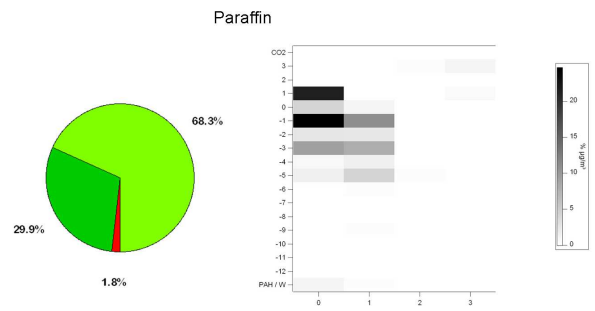


Abbildung B.3: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Paraffin

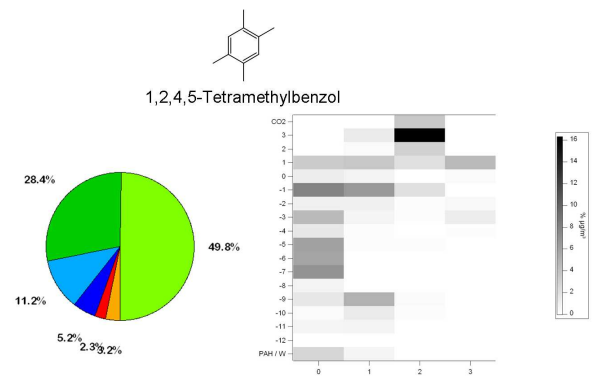


Abbildung B.4: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol

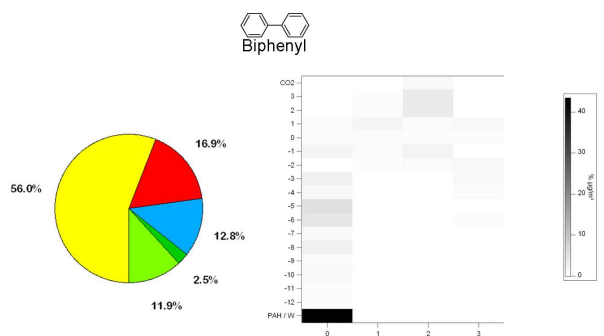


Abbildung B.5: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Biphenyl

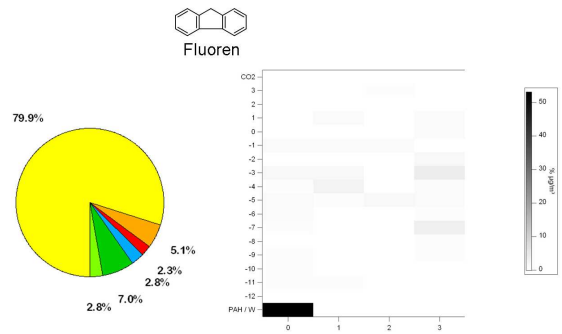


Abbildung B.6: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Fluoren

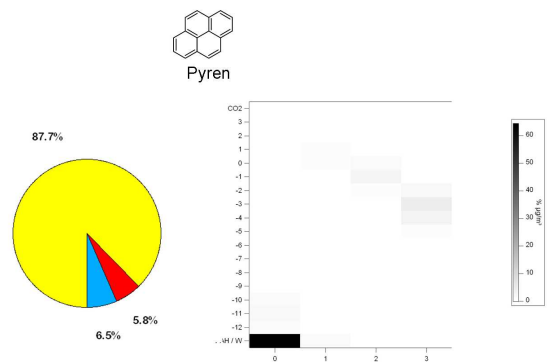


Abbildung B.7: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Pyren

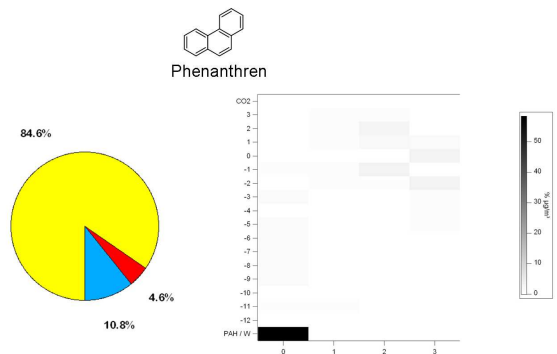


Abbildung B.8: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Phenanthren

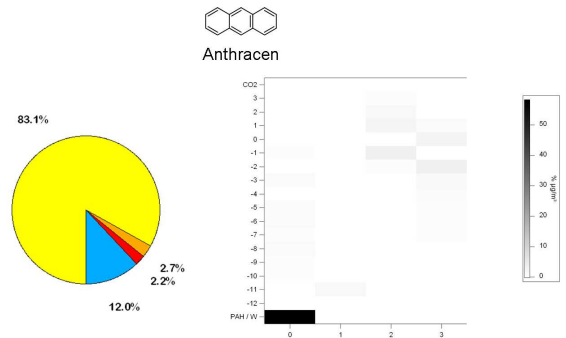


Abbildung B.9: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Anthracen

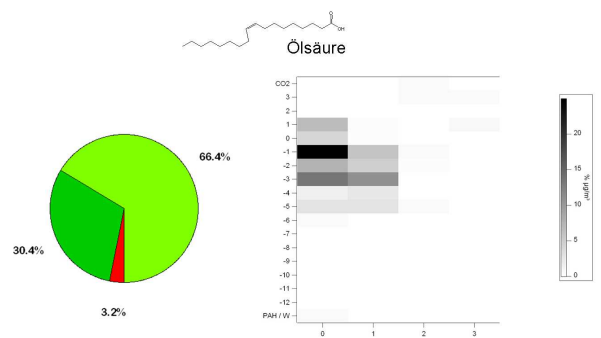


Abbildung B.10: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Ölsäure

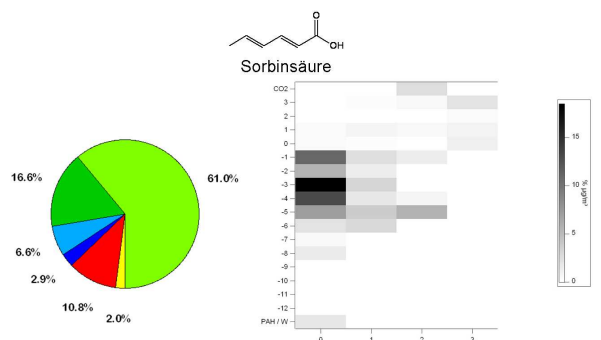


Abbildung B.11: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Sorbinsäure

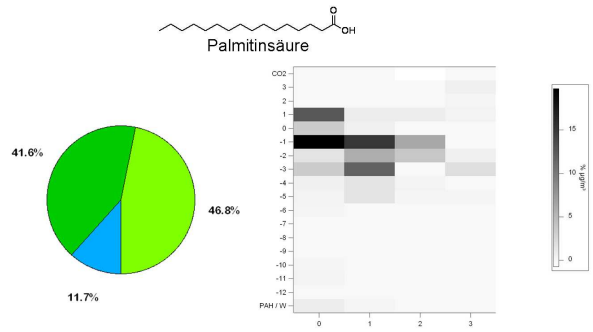


Abbildung B.12: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Palmitinsäure

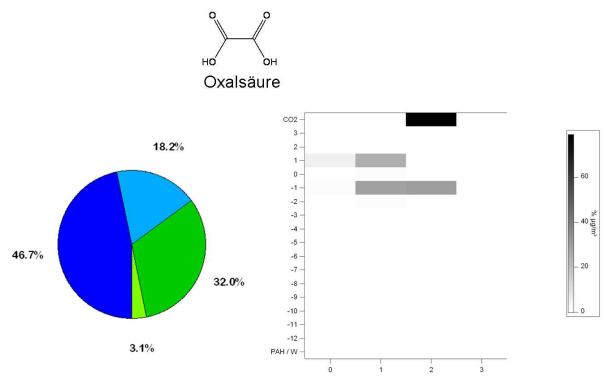


Abbildung B.13: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Oxalsäure

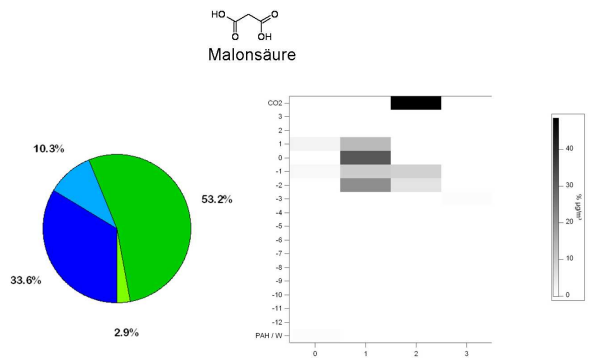


Abbildung B.14: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Malonsäure

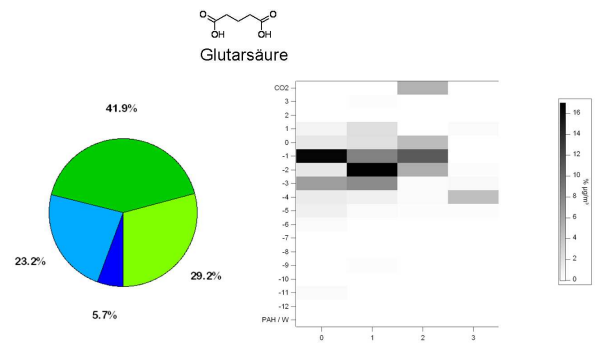


Abbildung B.15: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Glutarsäure

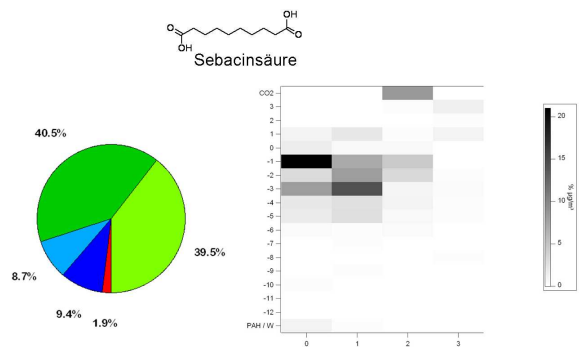


Abbildung B.16: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Sebacinsäure

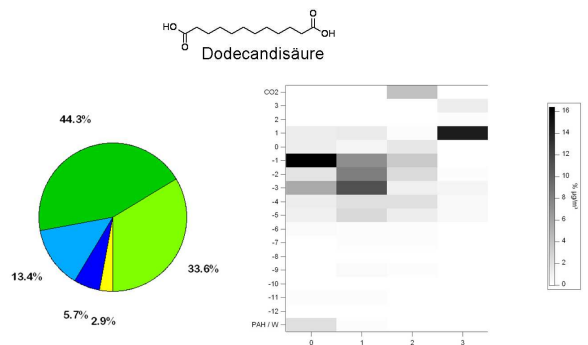


Abbildung B.17: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Dodecandisäure

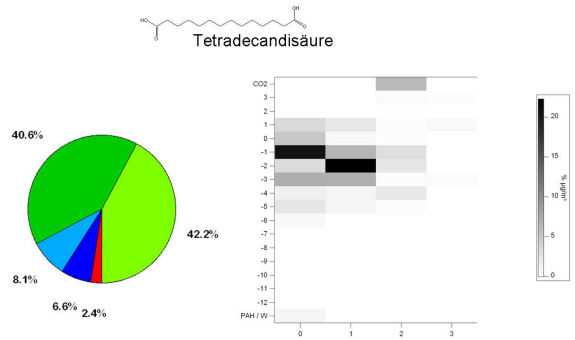


Abbildung B.18: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Tetradecandisäure

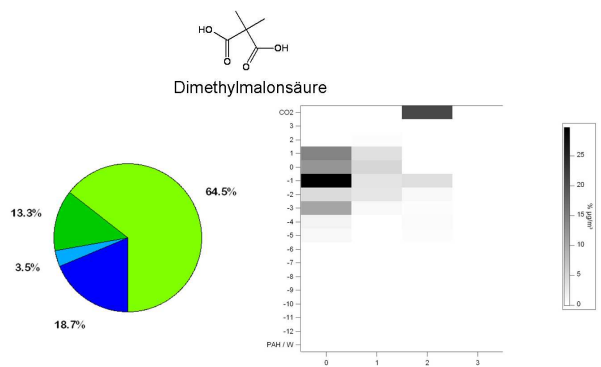


Abbildung B.19: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Dimethylmalonsäure

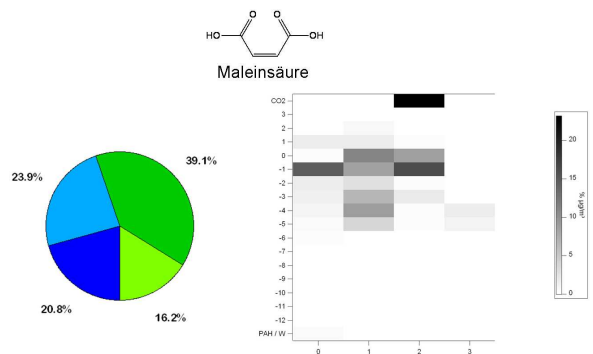


Abbildung B.20: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Maleinsäure

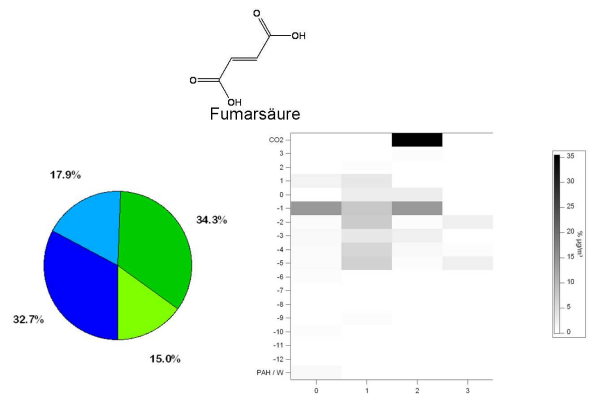


Abbildung B.21: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Fumarsäure

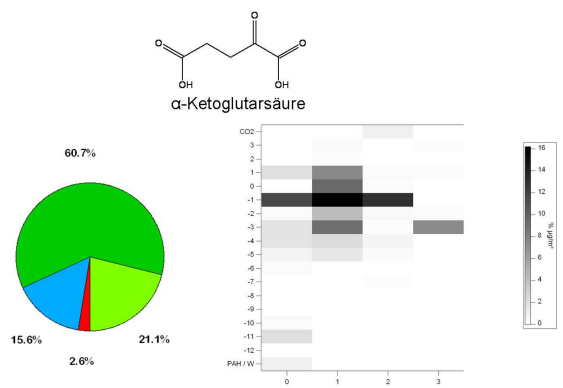


Abbildung B.22: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von  $\alpha$ -Ketoglutaräure

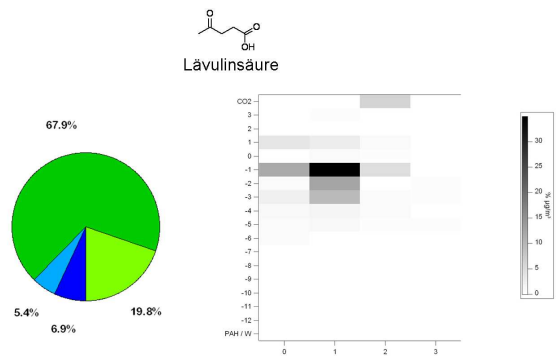


Abbildung B.23: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Lävulinsäure

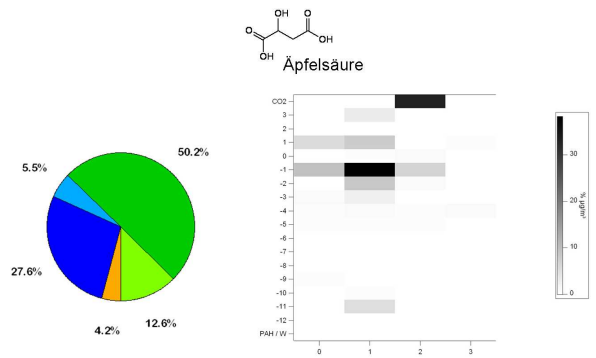


Abbildung B.24: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Äpfelsäure

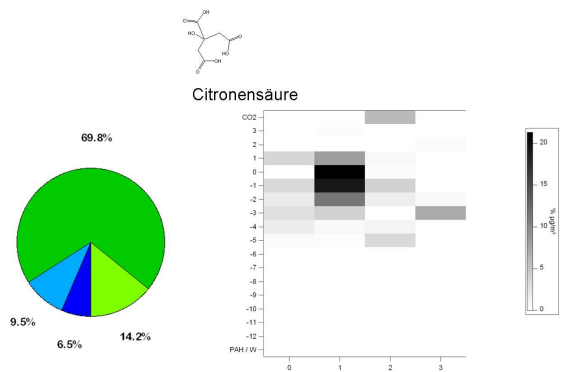


Abbildung B.25: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Citronensäure

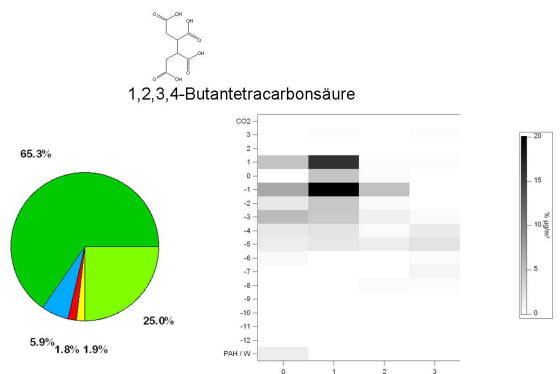


Abbildung B.26: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure

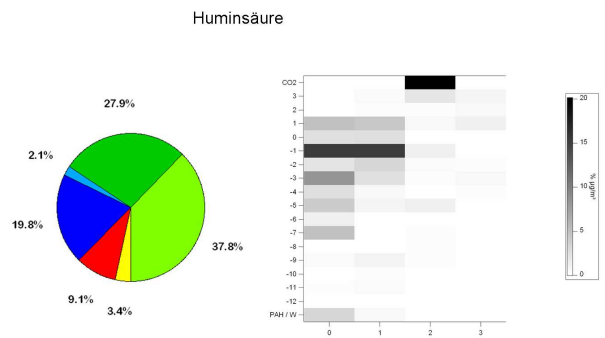


Abbildung B.27: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Huminsäure

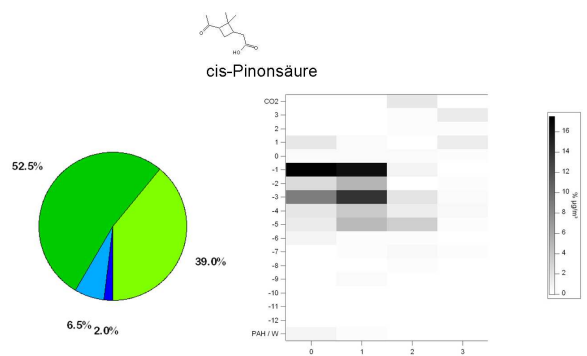


Abbildung B.28: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von cis-Pinonsäure

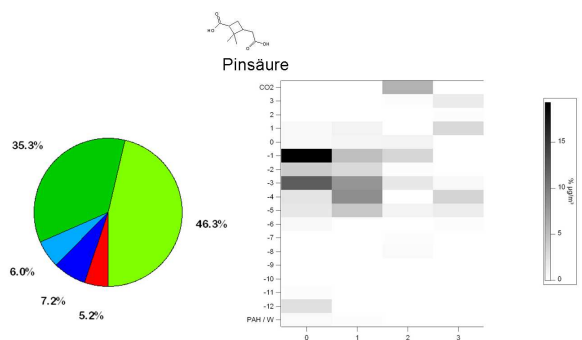


Abbildung B.29: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Pinsäure

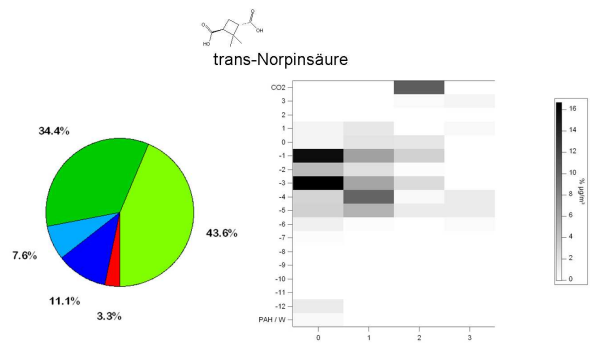


Abbildung B.30: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von trans-Norpinsäure

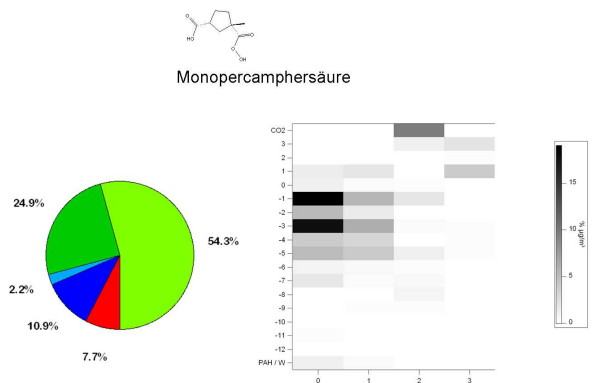


Abbildung B.31: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Monopercamphersäure

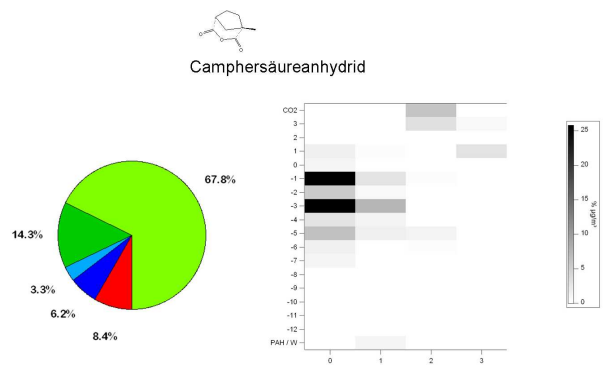


Abbildung B.32: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Camphersäureanhydrid

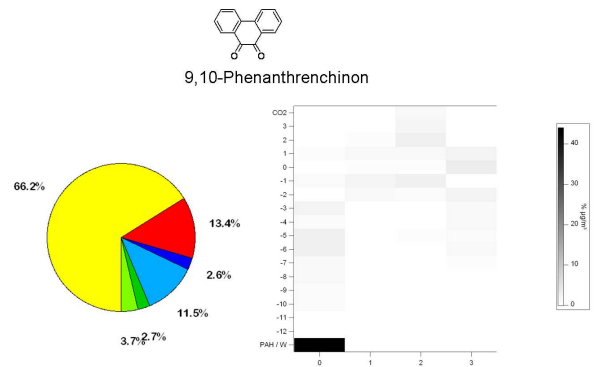


Abbildung B.33: Anteilendiagramm und Fragmentmatrix von 9,10-Phenanthrenchinon

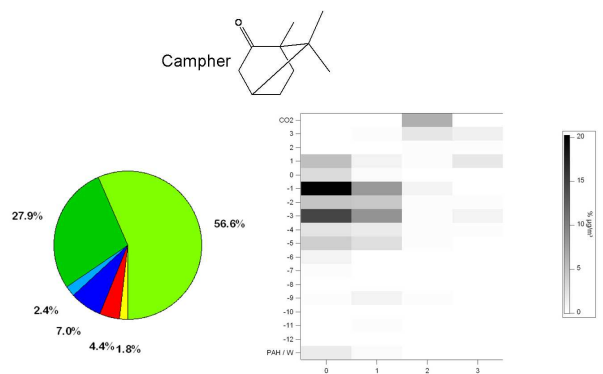


Abbildung B.34: Anteilendiagramm und Fragmentmatrix von Campher

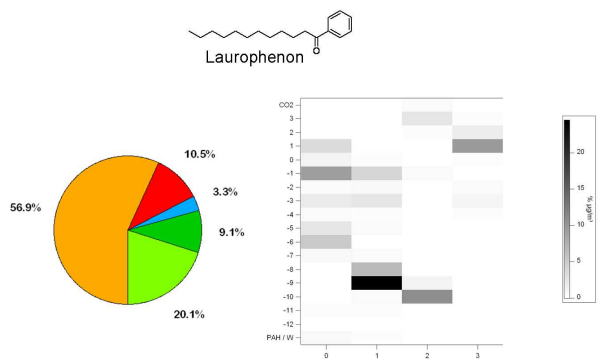


Abbildung B.35: Anteilendiagramm und Fragmentmatrix von Laurophenon

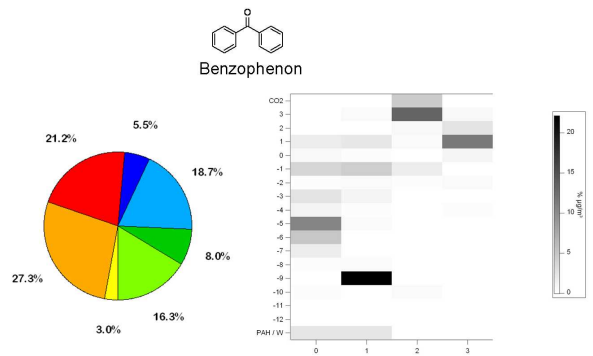


Abbildung B.36: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Benzophenon

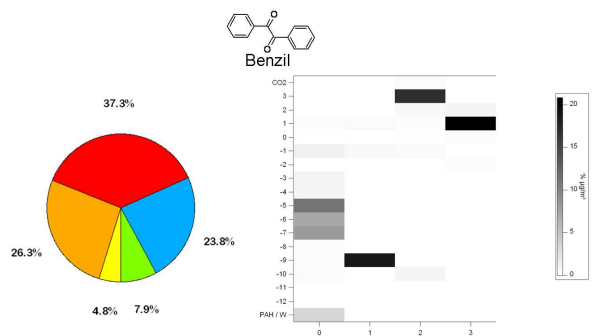


Abbildung B.37: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Benzil

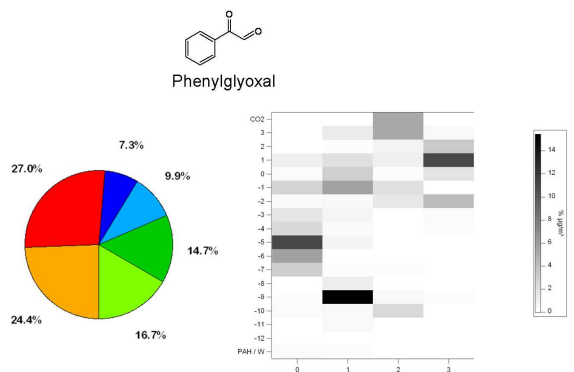


Abbildung B.38: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Phenylglyoxal

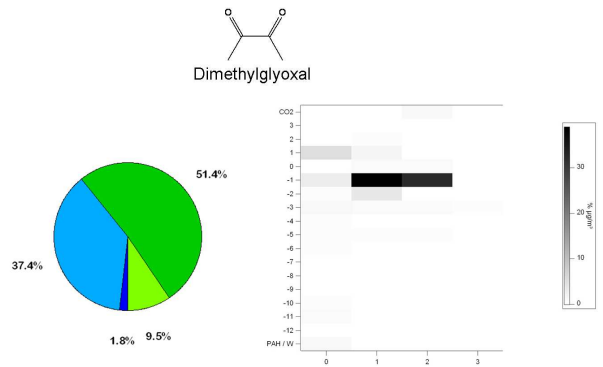


Abbildung B.39: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Dimethylglyoxal

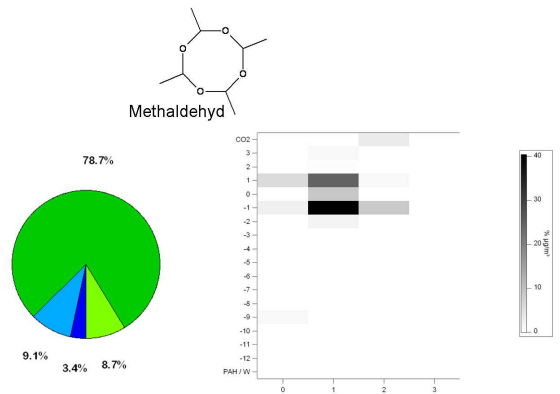


Abbildung B.40: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Methaldehyd

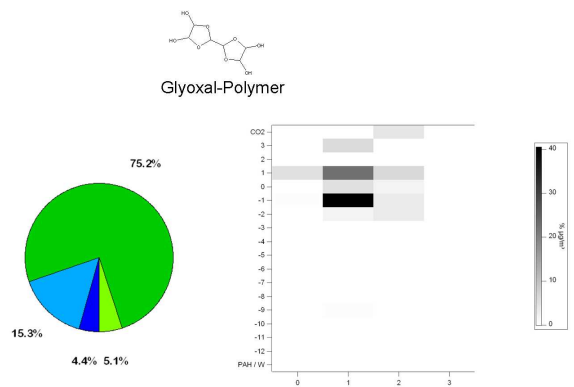


Abbildung B.41: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von oligomerem Glyoxal

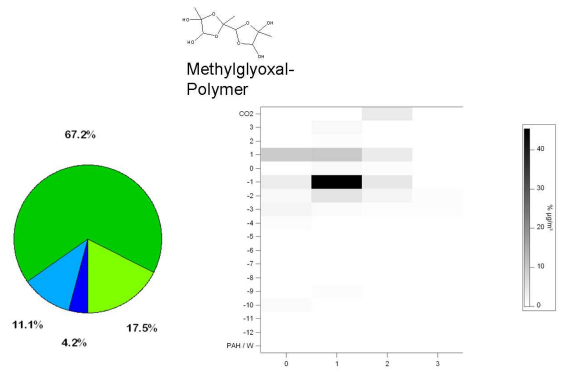


Abbildung B.42: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von oligomerem Methylglyoxal

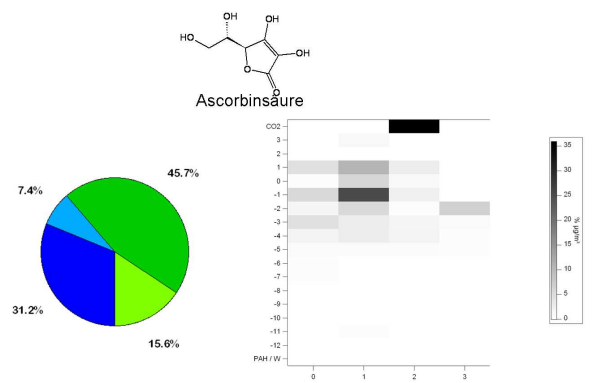


Abbildung B.43: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von L-Ascorbinsäure

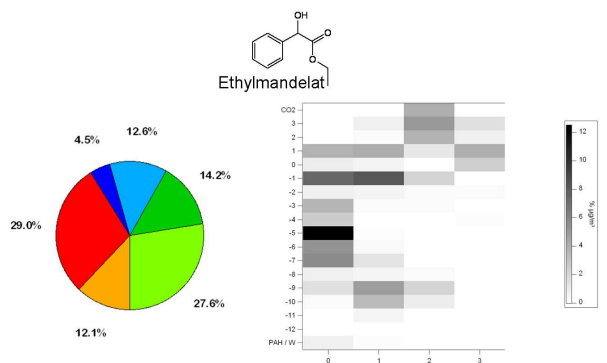


Abbildung B.44: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Ethylmandelat

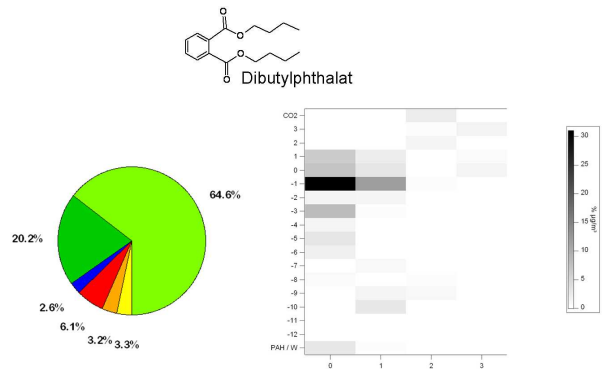


Abbildung B.45: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Dibutylphthalat

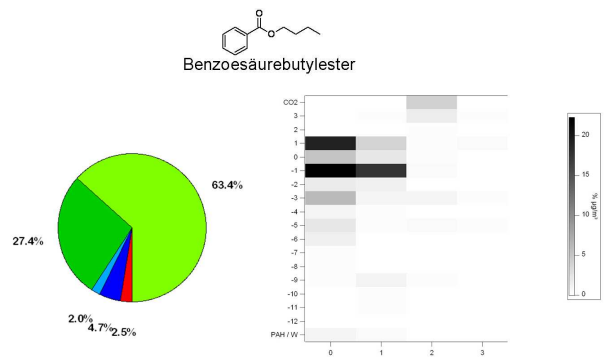


Abbildung B.46: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Benzoessäurebutylester

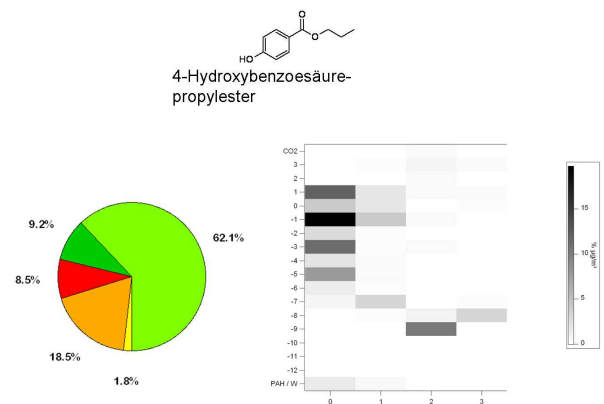


Abbildung B.47: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von 4-Hydroxybenzoessäurepropylester

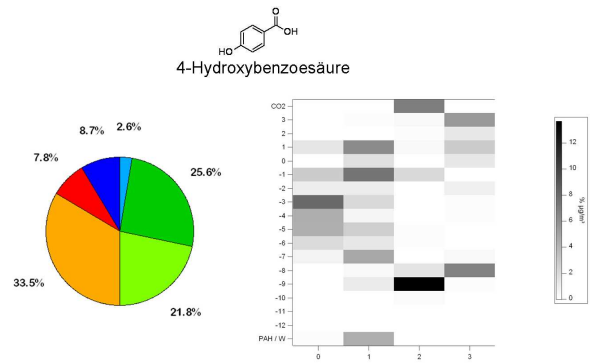


Abbildung B.48: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von 4-Hydroxybenzoesäure

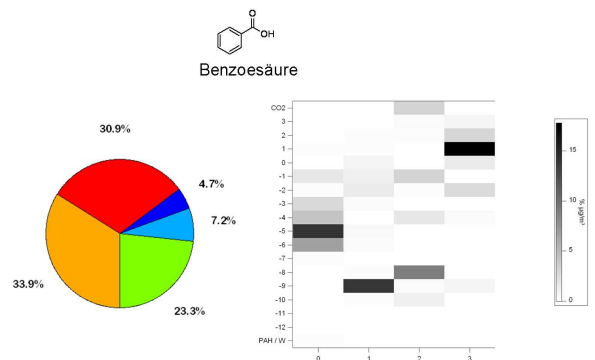


Abbildung B.49: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Benzoesäure

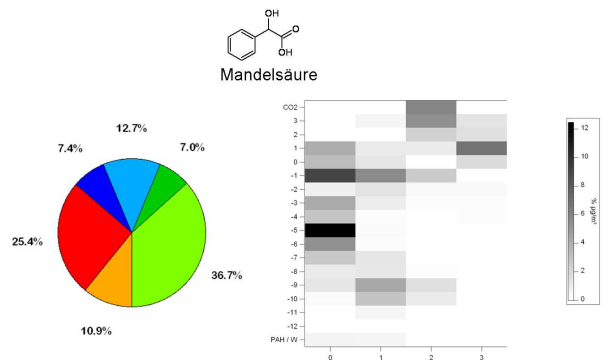


Abbildung B.50: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Mandelsäure

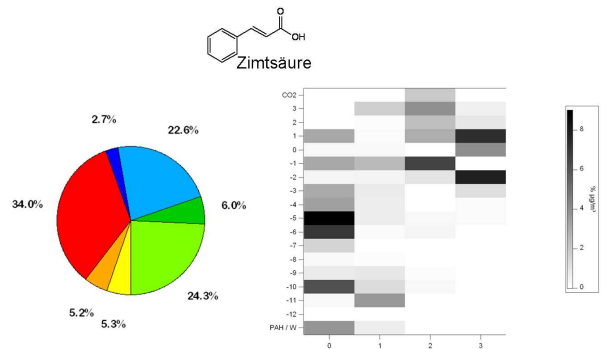


Abbildung B.51: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Zimtsäure

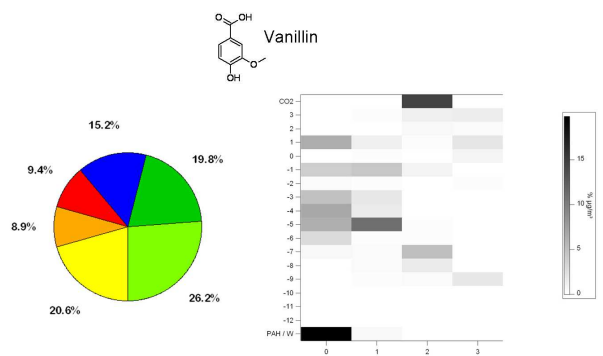


Abbildung B.52: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Vanillin

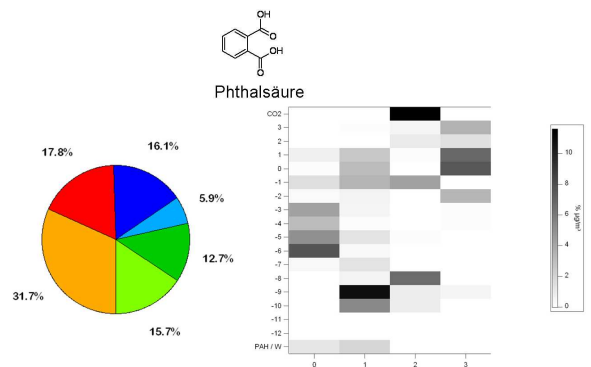


Abbildung B.53: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Phthalsäure

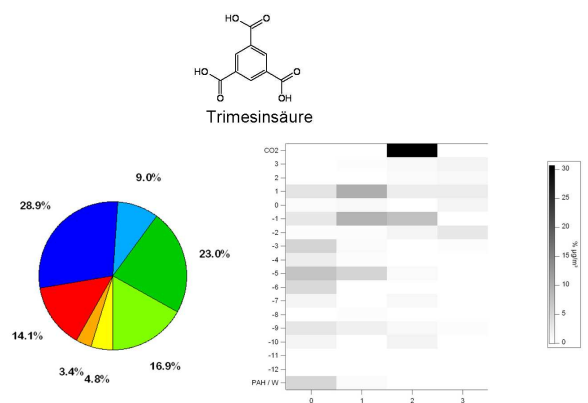


Abbildung B.54: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Trimesinsäure

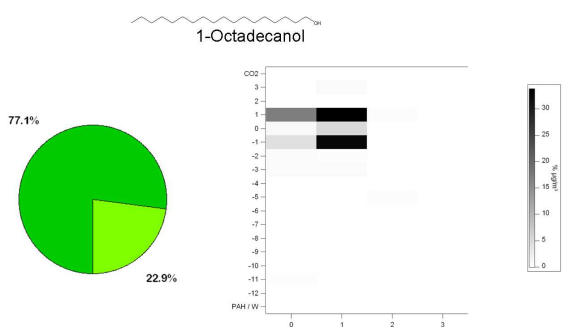


Abbildung B.55: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von 1-Octadecanol

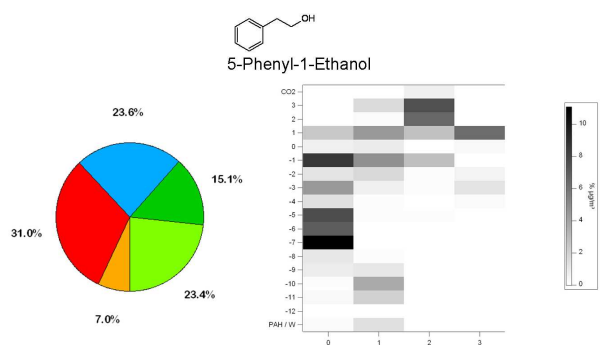


Abbildung B.56: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von 5-Phenyl-1-ethanol



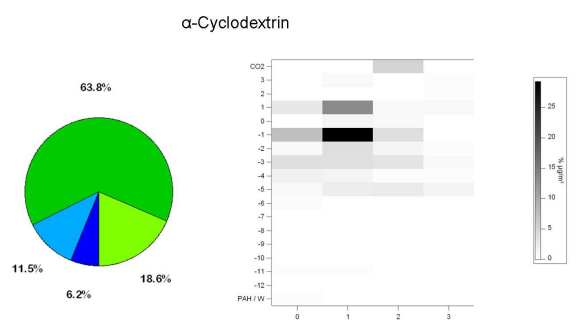


Abbildung B.60: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von  $\alpha$ -Cyclodextrin

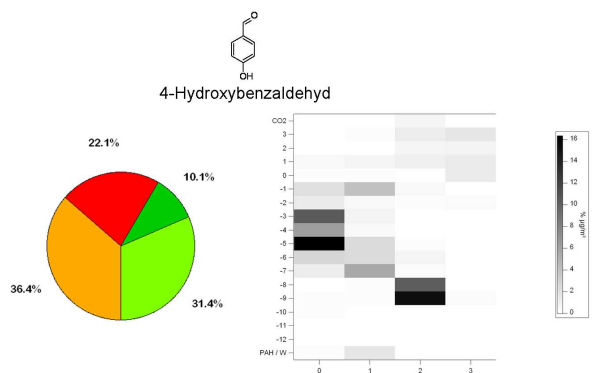


Abbildung B.61: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von 4-Hydroxybenzaldehyd

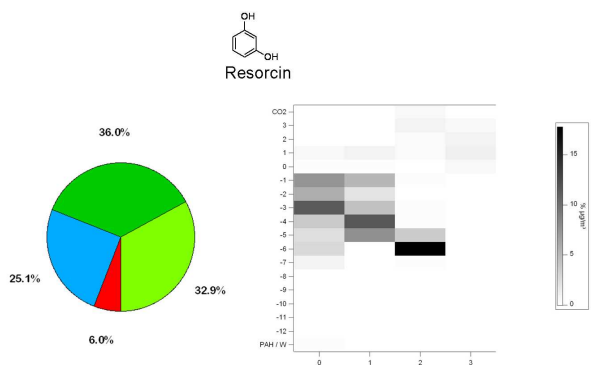


Abbildung B.62: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Resorcin

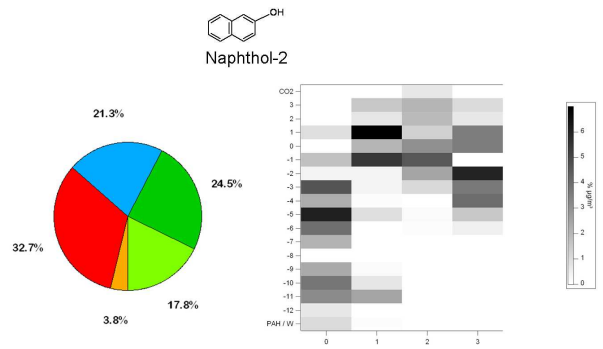


Abbildung B.63: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von 2-Naphthol

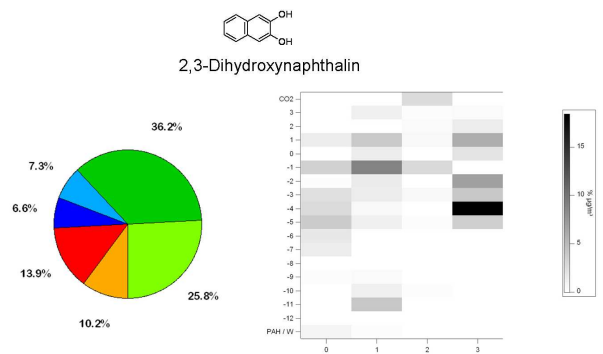


Abbildung B.64: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von 2,3-Dihydroxynaphthalin

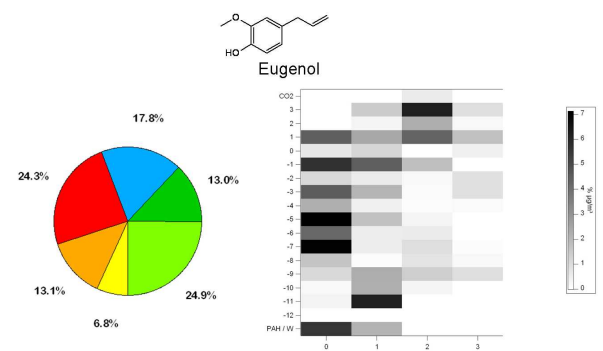


Abbildung B.65: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Eugenol

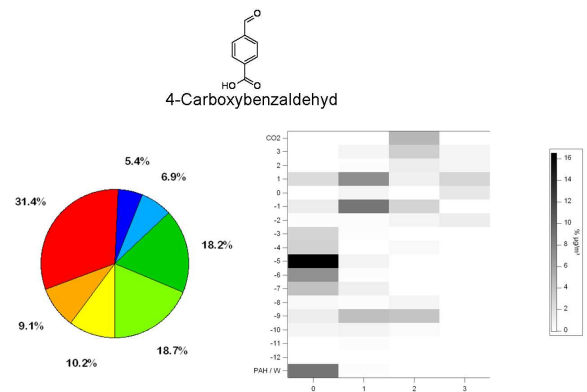


Abbildung B.66: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von 4-Carboxybenzaldehyd

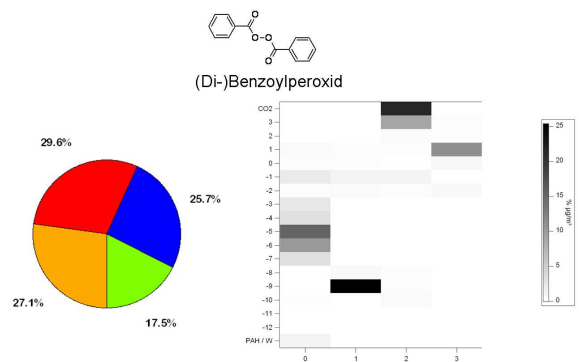


Abbildung B.67: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von (Di-)Benzoylperoxid

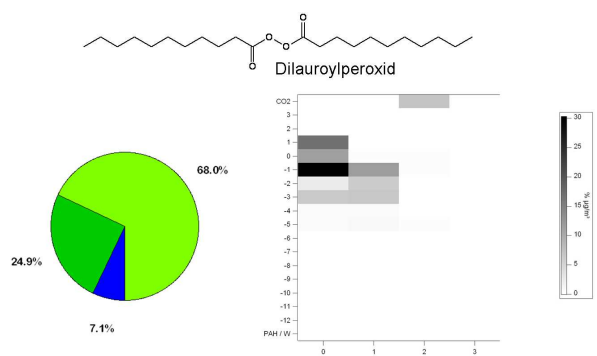


Abbildung B.68: Anteildiagramm und Fragmentmatrix von Dilauroylperoxid



## Anhang C

# Abkürzungsverzeichnis

AMS	Aerosol Massenspektrometer
AN	Ammoniumnitrat (-äquivalente)
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (atmospheric pressure chemical ionisation)
CCN	Wolkenkondensationskeim (cloud condensation nuclei)
CI	Chemische Ionisation
CID	Collision induced dissociation
CPC	Kondensationspartikelzähler (condensation particle counter)
Da	Dalton
DCC	Duty cycle correction
DMS	Dimethylsulfid
EI	Elektronenstoß Ionisation (electron impact)
ESI	Electrospray Ionenquelle (electrospray ionisation)
HPLC	Flüssigchromatografie (high performance liquid chromatography)
HULIS	Huminstoff (humic like substance)
IC	Ionenchromatografie
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma (inductively coupled plasma)
IN	Eiskondensationskeim (ice nuclei)
LOD	Limit of detection
MALDI	Matrix associated laser desorption ionisation
MBL	Marine Grenzschicht (marine boundary layer)
MCP	Multi channel plate
MD158	Messfahrt 158 der „RV Marion Dufresne“
MS	Massenspektrometrie/Massenspektrometer

*wird fortgesetzt...*

*Fortsetzung Abkürzungsverzeichnis*

MSA	Methansulfonsäure (methane sulfonic acid)
NIST	National Institute of Standards and Technology
NMR	Kernspinanalyse (nuclear magnetic resonance)
NMVOC	Nicht-Methan-Kohlenwasserstoff (non methane volatile organic compound)
NWG	Nachweisgrenze
PAH	Polyaromatic hydrocarbon
OC	Organischer Kohlenstoff (organic carbon)
OOMPH	Projekt: „Organics over the ocean modifying particles in both hemispheres“
PILS	Particle into liquid sampler
PM	Partikelphase (particulate matter)
POLYSOA	Projekt: „Polymers in secondary organic aerosols“
PMA	Primäres marines Aerosol
PToF	Partikle time of flight
PTRMS	Proton transfer mass spectrometry
RIE	Relative ionisierungseffizienz
SEC	Größenausschlusschromatografie (size exclusion chromatography)
SI	Single ion
SOA	Secundäres organisches Aerosol
TIC	Totalionenstrom (total ion current)
ToF	Time of flight (Massenanalysator)
UV/VIS	Detektor für ultraviolettes und sichtbares Licht
VOC	Flüchtige organische Verbindung (volatile organic compound)

## Anhang D

### Verwendete Atommassen

$^1\text{H}$	1,007825
$^{12}\text{C}$	12,000000
$^{14}\text{N}$	14,003074
$^{15}\text{N}$	15,000100
$^{16}\text{O}$	15,994914
$^{32}\text{S}$	31,972071
$^{34}\text{S}$	33,967900
$^{35}\text{Cl}$	34,968800
$^{37}\text{Cl}$	36,965900
$^{38}\text{Ar}$	37,962700
$^{39}\text{K}$	38,963710
$^{40}\text{Ar}$	39,961300
$^{41}\text{K}$	40,961800
$^{79}\text{Br}$	78,918300
$^{81}\text{Br}$	80,916300
$^{127}\text{I}$	126,904470



# Literaturverzeichnis

- [1] Aiken, A.C.: *Elemental Analysis of Organic Species with Electron Ionization High-Resolution Mass Spectrometry*; Analytical Chemistry, Vol. 6, Nr. 21, (2007), 8350-8358.
- [2] Alfarra, A.C.: *Characterization of Urban and Regional Organic Aerosols In the Lower Fraser Valley Using Two Aerodyne Aerosol Mass Spectrometers*; Atmospheric Environment, 38, (2004), 5745-5758.
- [3] Alfarra, M.R.: *A mass spectrometric study of secondary organic aerosols formed from the photooxidation of anthropogenic and biogenic precursors in a reaction chamber*; Atmospheric Chemistry and Physics, 6, (2006), 5279-5293.
- [4] Allen, J.D.: *A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data*; Aerosol Science, 35, (2004), 909-922.
- [5] Andrade, F.J.: *Atmospheric Pressure Chemical Ionization Source. 1. Ionization of Compounds in the Gas Phase*; Analytical Chemistry, 80, 8, (2008), 2646-2653.
- [6] Baltensperger, U.: *Secondary organic aerosols from anthropogenic and biogenic precursors*; Faraday Discussion, 130, (2005), 265-278.
- [7] Barsanti, K.C.: *Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions-Part 1: aldehydes and ketones*; Atmospheric Environment, 38, (2004), 4371-4382.
- [8] Barsanti, K.C.: *Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions-2. Dialdehydes, methylglyoxal, and diketones*; Atmospheric Environment, 39, (2005), 6597-6607.
- [9] Brady, W.T.: *Polymerization Of Glyoxal*; Polymer Letters, Vol. 2, (1964), 647-648.
- [10] Brady, W.T.: *Synthesis and Structure of Polyglyoxal*; Journal Of Polymer Science: Part A, 3, (1965), 2337-2341.
- [11] Campolongo, F.: *The Role of Multiphase Chemistry in the Oxidation of Dimethylsulphide (DMS). A Latitude Dependend Analysis*; Journal of Atmospheric Chemistry, 32, (1999), 327-356.
- [12] Charlson, R.J.: *Climate Forcing by Anthropogenic Aerosols*; Science, 255, (1992), 423-430.

- [13] Cruz, C.N.: *A Study of the Ability of Pure Secondary Organic Aerosol to Act as Cloud Condensation Nuclei*; Atmospheric Environment, 31, (1997), 2205-2214.
- [14] Debus, H.: *Ueber einige Oxydationsproducte des Alkohols*; Annalen der Chemie und Pharmacie, Band C (100), Heft 1, (1856), 1-19.
- [15] Debus, H.: *Ueber einige Oxydationsproducte des Alkohols II*; Annalen der Chemie und Pharmacie, Band XXVI, (1857), 20-34.
- [16] Denkenberger, K.A.: *Real-Time, Single-Particle Measurements of Oligomers in Aged Ambient Aerosol Particles*; Environmental Science & Technology, 41, 15, (2007), 5439-5446.
- [17] Drewnick, F.: *A New Time-of-Flight Mass Spectrometer (TOF-AMS)- Instrument Description and First Field Deployment*; Aerosol Science & Technology, 39, (2005), 637-658.
- [18] Field, C.B.: *Primary Production of the Biosphere: Integrating Terrestrial and Oceanic Components*; Science, 281, (1998), 237-240.
- [19] Fratzke, A.R.: *Thermodynamic and Kinetic Analysis of the Dimerization of Aqueous Glyoxal*; International Journal of Chemical Kinetics, 18, (1986), 775-789.
- [20] Graedel, T. and Crutzen, P.J.: *Chemie der Atmosphäre*; Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, (2004).
- [21] Gurnick, M.: *Vibrational and rotational spectroscopy of the first electronically allowed transition of  $\alpha$ -dicarbonyls*; Journal of Chemical Physics, Vol. 74, 1, (1981), 99-105
- [22] Hansen, J.E.: *Climate Effects of Atmospheric Aerosols*; Annals New York Academy of Sciences, 338, (1980), 575-587.
- [23] Harries, C.: *Über monomolekulares und trimolekulares Glyoxal*; Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40 Jg., Bd. I, (1907), 165-172.
- [24] Hay, J.M.: *The Gas Phase Polymerization Of Glyoxal*; Polymer Letters, Vol. 3, (1965), 19-21.
- [25] Hings, S.S.: *Comparison of a Quadrupole and a Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer during the Feldberg Aerosol Characterization Experiment 2004*; Aerosol Science and Technology, Technology, 41, (2007), 679-691.
- [26] Hings, S.S.: *Characterisation and Field Deployment of a Novel Quantitative Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (ToF-AMS)*; Dissertation, Universität Mainz, (2006).
- [27] Hoffmann, T.: *Formation of Organic Aerosols from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons*; Journal of Atmospheric Chemistry, 26, (1997), 189-222.
- [28] Hoffmann, T.: *Atmosphärenchemie biogener Kohlenwasserstoffe*; Chemie in unserer Zeit, 32. Jahrg. Nr. 4, (1998), 182-191.
- [29] Hoffmann, T.: *Vorlesungsskript „Spurenanalytik organischer Verbindungen“ WS03/04*, Universität Mainz, IV, (2004), 138.

- [30] Hoffmann, T.: *Vorlesungsskript „Spurenanalytik organischer Verbindungen“ WS03/04*, Universität Mainz, V, (2004), 210-211.
- [31] IPCC 2007: Zusammenfassung für politische Entscheidungsträger. In: *Klimaänderung 2007: Wissenschaftliche Grundlagen. Beitrag der Arbeitsgruppe I zum vierten Sachstandsbericht des Zwischenstaatlichen Ausschusses für Klimaänderung (IPCC)*, Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor und H.L. Miller, Eds., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom und New York, NY, USA. Deutsche Übersetzung durch ProClim-, österreichisches Umweltbundesamt, deutsche IPCC-Koordinationsstelle, Bern/Wien/Berlin, 2007.
- [32] M. Jang: *Heterogeneous Atmospheric Aerosol Production by Acid-Catalyzed Particle-Phase Reactions*; *Science*, Vol. 298, (2002), 814-817.
- [33] Jang, M.: *Particle Growth by Acid-Catalyzed Heterogeneous Reactions of Organic Carbonyls on Preexisting Aerosols*; *Environmental Science & Technology*, 37, (2003), 3828-3837.
- [34] Jayne, J.T.: *Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles*; *Aerosol Science & Technology*, 33, (2000), 49-70.
- [35] Jimenez, J.L.: *Ambient Aerosol Sampling Using the Aerodyne Mass Spectrometer*; *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, 108, (2003), 8425.
- [36] Julian, K.R.: *Multiparticle Simulation of Ion Motion in the Ion Trap Mass Spectrometer: Resonant and Direct Current Pulse Excitation*; *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 6, (1995), 57-70.
- [37] Kalberer, M.: *Identification of Polymers as Major Components of Atmospheric Organic Aerosols*; *Science*, 303, (2004), 1659-1662.
- [38] Kalberer, M.: *Analysis of Oligomers in Atmospheric Aerosol Particles - Analytical Challenges*; *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385, (2006), 22-25.
- [39] Kampf, C.: *Massenspektrometrische Verifizierung und Charakterisierung von Oligomeren der reaktiven Aldehyde Glyoxal und Methylglyoxal in wässrigen Lösungen und Modellaerosolen mittels Elektrospray-Ionisierung und Hochleistungs-Flüssigchromatographie, sowie Aerosol-massenspektrometrie*; Diplomarbeit, Universität Mainz, (2007).
- [40] Kebarle, P.: *A brief overview of the present status of the mechanisms involved in electrospray mass spectrometry*; *Journal of Mass Spectrometry*, 35, (2000), 804-817.
- [41] Liggio, J.: *Reactive uptake of glyoxal by particulate matter*; *Journal of Geophysical Research*, Vol. 110, (2005), D10304.
- [42] Liggio, J.: *Heterogeneous Reactions of Glyoxal on Particulate Matter: Identification of Acetals and Sulfate Esters*; *Environmental Science & Technology*, 39, (2005), 1532-1541.

- [43] Lim, H.: *Origins of Primary and Secondary Organic Aerosol in Atlanta: Results of Time-Resolved Measurements during Atlanta Supersite Experiment*; Environmental Science & Technology, 36, (2002), 4489-4496.
- [44] Limbeck, A.: *Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles*; Geophysical Research Letters, 30, 19, (2003), 1996.
- [45] Liu, P.S.K.: *Transmission Efficiency of an Aerodynamic Focusing Lens System: Comparison of Model Calculations and Laboratory Measurements for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer*; Aerosol Science and Technology, 41, (2007), 721-733.
- [46] Loeffler, K.W.: *Oligomer Formation in Evaporating Aqueous Glyoxal and Methyl Glyoxal Solutions*; Environmental Science & Technology, 40, (2006), 6318-6323.
- [47] March, R.E.: *Quadropole ion trap mass spectrometry: a view at the turn of the century*; International Journal of Mass Spectrometry, 200, (2000), 285-312.
- [48] Methven, J.: *Offline trajectories: Calculation and accuracy*; Tech. Rep., 44, (1997), University of Reading, Reading, U.K.
- [49] Muller, L.: *Unambiguous Identification of Esters as Oligomers in Secondary Organic Aerosol formed from Cyclohexene and Cyclohexene/Alpha-Pinene Ozonolysis*; Atmospheric Chemistry and Physics, 8, 5, (2008), 1423-1433.
- [50] Murphy, S.M.: *Secondary Aerosol Formation from Atmospheric Reactions of Aliphatic Amines*; Atmospheric Chemistry and Physics, 7, 9, (2007), 2313-2337.
- [51] Nappi, M.: *Visual representations of simulated three-dimensional ion trajectories in an ion trap mass spectrometer*; International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 161, (1997), 77-85.
- [52] Nemet, I.: *Spectroscopic studies of methylglyoxal in water and dimethylsulfoxide*; Bioorganic Chemistry, 32, (2004), 560-570.
- [53] Plum, C.N.: *OH Radical Rate Constants and Photolysis Rates of  $\alpha$ -Dicarbonyls*; Environmental Science & Technology, 17, (1983), 479-484
- [54] Power, H.C.: *The geography and climatology of aerosols*; Progress in Physical Geography, 27, 4, (2003), 502-547.
- [55] Ramaswamy, V.; O. Boucher, J. Haigh, D. Hauglustaine, G. Myhre, T. Nakajima, G.Y. Shi, S. Solomon, 2001: Radiative Forcing of Climate Change. In: Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881pp.

- [56] Reinnig, M.C.: *Characterization of selected organic compound classes in secondary organic aerosol from biogenic VOCs by HPLC/MSn*; Analytical And Bioanalytical Chemistry, 391, 1, (2008), 171-182.
- [57] Schnelle-Kreis, J.: *Quellen, Vorkommen, Zusammensetzung: Atmosphärische Aerosole*; Chemie in unserer Zeit, 41, (2007), 200-230.
- [58] Schweitzer, F.: *Uptake Rate Measurements of Methanesulfonic Acid and Glyoxal by Aqueous Droplets*; Journal of Physical Chemistry, 102, 3, (1998), 593-600.
- [59] Sharkey, T.D.: *Isoprene Emissions from Plants: Why and How*; Annals of Botany, 101, (2008), 5-18.
- [60] Spracklen D.V.: *Globally significant oceanic source of organic carbon aerosol*; Geophysical Research Letters, Vol. 35, (2008), L12811, 1-5.
- [61] Steacie, E.W.R.: *The Kinetics of the Decomposition of Gaseous Glyoxal*; Journal of Chemical Physics, Vol. 3, (1935), 291-295.
- [62] Stohl, A.: *An intercomparison of results from three trajectory models*; Meteorological Applications, 8, (2001), 127-135.
- [63] Stone, R.: *Volcanology: Iceland's Doomsday Scenario?*; Science, 306, (2004), 1278-1281.
- [64] Tadic, J.: *Photolysis of glyoxal in air*; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 177, (2006), 116-124.
- [65] Tsweet, M.S.: *O Novoi Kategorii Adsorbtsionnykh Yavlenii i o Primenenii ikh k Biokhimi-cheskomu Analizu (On a New Category of Adsorption Phenomena and their Application to Biochemical Analysis)*; Lecture at the March 8 (21), (1903), meeting of the Biological Section of the Warsaw Society of Natural Sciences. Trudy Varshavskogo Oshchestva Estestvoispytatelei; Otdelenie Biologii, 14, (1905), 20-39.
- [66] Twomey, S.: *The Influence of Pollution on the Shortwave Albedo of Clouds*; Journal of Atmospheric Sciences, 34, (1977), 1149-1152.
- [67] Wernli, H.: *A Lagrangian-based analysis of extratropical cyclones. I: The method and some applications*; Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 123, (1997), 467-489.
- [68] Whipple, E.B.: *The Structure of Glyoxal in Water*; Journal of the American Chemical Society, 92, (1970), 7183-7186.
- [69] Wong P.S.H.: *Ion Trap Mass Spectrometry*; Currentseparations.com and Drug Development, Vol. 16, No.3, (1997).
- [70] Wu, J.: *Evidence of Sea Spray Produced by Bursting Bubbles*; Science, 212, (1981), 324-326.
- [71] Yamashita, M., Fenn, J.B.: *Electrospray Ion Source: Another Variation on th Free-Jet Theme*; Journal of Physical Chemistry, 88, (1984), 4451-4459.

- [72] Yu, S.: *Role of organic acids in the formation of cloud condensation nuclei (CCN): a review*; Atmospheric Research, 53, (2000), 185-217.
- [73] Zhao, J.: *Heterogeneous chemistry of octanal and 2, 4-hexadienal with sulfuric acid*; Geophysical Research Letters, 32, (2005), L09802.
- [74] Zhao, J.: *Heterogeneous Reactions of Methylglyoxal in Acidic Media: Implications for Secondary Organic Aerosol Formation*; Environmental Science & Technology, 40, (2006), 7682-7687.
- [75] Zorn, S.R.: *Characterization of the South Atlantic marine boundary layer aerosol using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer*; Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 8, (2008), 4831-4876.

# Danksagung

(In dieser Version gelöscht.)