

Luftanalytik

VL – dr. M.Haider

(Zusammenfassung von P.Madl)

SS 2000

Teil I	Luft-schadstoffe der atmo	1
	a. chemie der troposphäre	3
	b. aerosole	5
	c. toxikologie v. schadstoffen	6
	d. konzentrationsangaben	7
Teil 2	Probenahme	8
	a. direkte probenahme	8
	b. asorption in liquiden	8
	c. ausfrieren, kondensieren	8
	d. adsorption an festen fasen	9
	e. staub-probenahme	10
Teil 3	Analysemethoden	11
	a. diskontinuierliche	11
	b. off-line analytik	12
	c. on-line analytik	13
	d. chromatografische verfahren ...	14
	e. klassifikation von schadstoffen	19
Teil 4	Spezielle analyseverfahren	24
Teil 5	Kalibrierung und statistik	25

TEIL I - LUFT-SCHADSTOFFE DER ATMOSFÄRE

Die energiebilanz für das system erde-atmosphäre: **sensible wärme** wird von dem erwärmten boden durch turbulente wirbel in der atmosphäre übertragen; **latente wärme** wird der atmosphäre durch die kondensation von wasserdampf zugeführt.

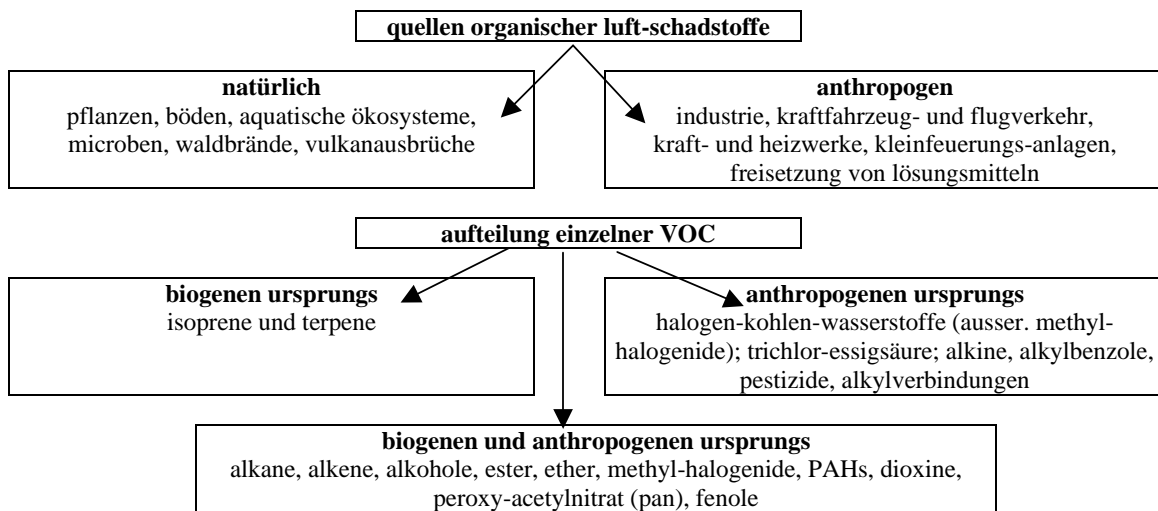
- **energie-einsstrahlung** auf die erdoberfläche beträgt ca. 157W/m^2 ;
- **hauptkomponenten**: 78% N_2 , 21% CO_2 , 0,9% Ar ;
- **nebenkomponenten**: wasserdampf, CO_2 , O_3 und andere spurengase. **ozon** absorbiert stark im bereich um $9,6\mu\text{m}$; es "schliesst" das natürliche fenster, durch das ir-strahlung die atmosphäre passieren könnte.

Obwohl **die zusammensetzung der luft** zum grossteil stabil bleibt, handelt es sich bei der atmosphäre um ein dynamisches system (ständiger austausch der meisten gase mit der vegetation, der aquatischen sfäre, sowie organismen). **spurengase** werden durch vielfältigste **chemische prozesse** innerhalb der atmosphäre, durch biologische aktivität, durch vulkaneruptionen, durch radioaktiven zerfall gebildet und sind auch anthropogenen ursprungs. Aus der atmosphäre ausgebracht werden diese gase ebenfalls durch physikalisch – chemische prozesse und biologische aktivität, sowie durch nasse und trockene deposition.

Die durchschnittliche verweilzeit von schadgas-molekülen in der atmosphäre variieren von wenigen stunden bis jahren.

- **durchmischungs-zeiten**: z.b.: 1-2 monate hemisfärisch (CO); 1-2 jahre interhemisfärisch (N_2O);
- **quellgase** sind reaktionsträge in der troposphäre (untere atmo); bilden aber eine quelle reaktiver bestandteile in der stratosphäre (höhere atmo): N_2 , CH_4 , H_2 , CO & CH_3Cl ; **anthropogene quellgase**: CO , FCCs, N_2O ;
- **chemischer zyklus**: die meisten **spurengase** befinden sich in niedrigen oxidationsstufen, zu substanzen, die durch deposition (hauptsächlich durch ausregnen) aus der atmosphäre zur erdoberfläche zurückkehren.

Herkunft von luft-schadstoffen: grundsätzlich ist zwischen natürlichen & anthropogenen luft-schadstoffen zu unterscheiden, wobei manche durchaus beiden gruppen zuzuordnen sind



Volatile Organic Compounds (VOCs) sind ein komplexes gemisch unterschiedlichster flüchtiger verbindungen. die schätzungen *biogener* VOC-emissionen (insbesondere isopren und terpene) übersteigen deutlich die *anthropogenen* gesamtmissionen an VOCs.

a. **einteilung nach enthaltenen elementen:**

- **reine kohlenwasserstoffe** (hydrocarbons HC's): flüchtige alkane, olefine, gesättigte und ungesättigte alicyclen, als auch aromaten; polyzyklische aromatische kohlen-wasserstoffe (PAHs **polycyclic aromatic hydrocarbons**) fallen auch unter diese gruppierung, auch wenn sie wegen relativ niedriger dampfdrucke und dank ihrer strukturellen beschaffenheit überwiegend partikelgebunden auftreten;
 - **stickstoffhaltige VOCs** (aminogruppen: NO₂, NO_x, NO_y): alle heterocyclischen verbindungen und VOCs mit amino – oder nitrogruppen. sämtliche stickoxide und stickstoff – wasserstoff – verbindungen sind ausgeklammert;
 - **schwefelhaltige VOCs (SO_x)**: ohne berücksichtigung von schwefeloxid- und schwefel-wasserstoff- verbindungen; neben heterozyklischen vertretern sind carbonylsulfid (COS), schwefelkohlenstoff und dimethylsulfid erwähnenswert; auch jene der mercapforgruppe (SH) gehören dazu;
 - **halogenhaltige verbindungen (Cl's)**: abgesehen von chlor-wasserstoff sind es leichtflüchtige halogenierte kohlen-wasserstoffe (LHKW), wie z.b. chlor-, brom- & jodmethan. Weiters leichtflüchtige, halogenierte alkane, olefine und aromaten (chlorbenzol), als auch chlorhaltige pestizide & **polychlorierte bifenyle (PCB)** an. Wichtig: PCBs kommen immer in kombination mit dioxinen (PCDD & PCDF) vor;
- b. **einteilung nach flüchtigkeit**: innerhalb der VOCs unterscheidet man zwischen **stark flüchtigen VOCs** (VVOOC, very volatile organic compounds), zu denen jene VOCs zu zählen sind die unter normalbedingungen gasförmig sind (z.b. methan bis butan) und **semiflüchtige VOCs** (SOC oder SVOC, semivolatile organic compounds) mit dampfdrücken im bereich 1·E⁻⁴ - 1·E⁻¹¹ atmofären. VOCs mit noch geringerem dampfdruck finden in dieser nomenklatur keine berücksichtigung;
- c. **einteilung nach polarität** (hexan, heptan ohne polarität): dabei trennt man **polare VOCs** (PVOCs, polar volatile organic compounds); wie z.b. alkohole, säuren, ester, ether, carbonylverbindungen und auch die LHKW von den übrigen VOC;
- d. **einteilung nach herkunft**: ob biogen oder anthropogen, wobei eine vielzahl an substanzen durchaus beiden quellen zuzuordnen ist. Zu den rein natürlich emittierten VOCs zählen neben isopren im wesentlichen onoterpene wie, para-cymen, α- & β-pinen, d-limonen, mycren, terpinolen und Δ³-caren;
- e. **einteilung nach substanzklassen**: neben isopren und den terpenen als rein natürlich VOCs, lassen sich die übrigen flüchtigen, organischen verbindungen in verschiedene substanzklassen einteilen.

Substanzklassen der **VOCs**: toluol (8%), n-butan (7%), ethen (15%), xylol (15%) und andere

gängige VOC-akronyme:

BTX	benzol toluol, xylol
carbonyle	alle gasförmigen aldehyde
COS	carbonyl-sulfide
di	diiso-cyanate
FCC (FCKW)	fluor-chlor-carbon (kohlen-wasserstoffe)
LHKW	leichtflüchtige halogenierte kohlen-wasserstoffe
MBO	2-methyl-3-buthen-2-ol
PAH (PAK)	polycyclic aromatic hydrocarbon (kohlen-wasserstoff)
PAN	peroxi-acetyl-nitrate
PCP	penta-chlor fenol
PCDD	poly- chlorinated dibenzo-dioxine
PCDF	poly- chlorinated dibenzo-furane
PCB	poly-chlorinated biphenyle
PVOC	petroleum volatile organic compounds (manchmal auch synonym für polare VOCs)
SVOC	semi-volatile organic compounds
VOC	volatile organic compounds
VVOOC	very volatile organic compounds

1.a - Chemie der troposphäre

das komplexe reaktionsgeschehen ergibt sich aus dem wechsellspiel der **drei komponenten OH-, NO_x-radikalen** und **VOC**. VOCs erleiden in der troposphäre folgendes schicksal:

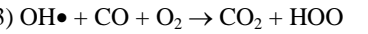
- **fotolyse**, sofern die substanz uv-licht ($\lambda > 290\text{nm}$) absorbieren kann,
- **reaktionen mit OH-radikalen** bei tageslicht,
- **reaktion mit ozon**, insbesondere wenn eine ungesättigte verbindung vorliegt,
- **reaktion mit NO₃** während der dunkelheit; $\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3$,

initiator des fotochemischen zyklus sind **OH-radikale**, die in weiterer folge durch die fotolyse von salpetriger säure und spaltung von wasser in der troposphäre (unteren atmosphäre) gebildet werden.

zerlegung durch **fotolyse von ozon**:

- | | |
|--|--|
| 1) $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}\bullet$ | 2) $\text{HNO}_2 + \text{h}\cdot\text{v} \rightarrow \text{OH}\bullet + \text{NO}$ |
| 3) $\text{OH}\bullet + \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HOO}\bullet$ | 4) $\text{HOO}\bullet + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}\bullet$ |
| 5) $\text{VOC} + \text{OH}\bullet \rightarrow \text{ROO}\bullet + \text{produkte}$ | 6) $\text{ROO}\bullet + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{RO}\bullet$ |
| | 7) $\text{RO}\bullet \rightarrow \text{OH}\bullet + \text{produkte}$ |

OH-radikale vermögen u.a. **katalytisch** zu wirken (**OH-recycling**), gemäss



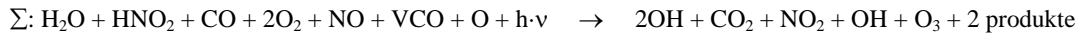
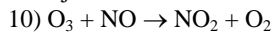
VOCs interreagieren nun wie folgt:

- | | |
|--|---|
| 5) $\text{VOC} + \text{OH}\bullet \rightarrow \text{ROO}\bullet + \text{produkte}$ | 6) $\text{ROO}\bullet + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{RO}\bullet$ |
| | 7) $\text{RO}\bullet \rightarrow \text{OH}\bullet + \text{produkte}$ |

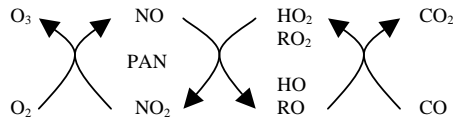
aus entstandenem stickstoff-dioxid entsteht in folge **ozon**, gemäss:



(M symbolisiert einen stosspartner (z.b. stickstoff), der die freiwerdende energie aufzunehmen vermag. Ozon kann jedoch durch NO auch wieder abgebaut werden;



the **smog machine**¹:



nun sind zwei fälle denkbar:

1. **niedrige NO_x konzentration**: limitiert die O₃ - produktion. NO_x wird im gegensatz zu VOC, deren fotochemie zu produkten führt (die ihrerseits weiter reagieren), relativ rasch aus der atmosphäre ausgebracht (aerosolbildung, nasse deposition);
2. **hohe NO_x konzentration**, inhibiert die O₃ - bildung, da die reaktion: deposition an pflanzen durch anbindung an aerosolen stellt in der atmosphärenchemie eine bedeutende (radikal-) terminationsreaktion dar: $\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 \downarrow$;

zwischen diesen extremfällen liegt ein für die ausbeute an ozon optimales verhältnis VOC / NO_x.

$$\frac{\text{VOC}}{\text{NO}_x} \approx 8 \dots \text{für eine optimale O}_3\text{-bildung}$$

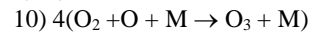
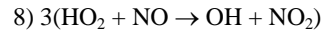
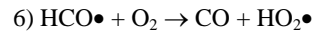
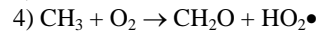
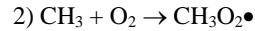
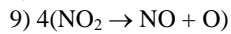
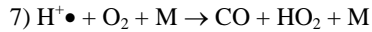
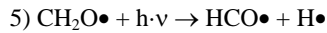
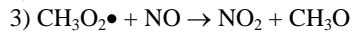
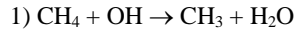
ist $c(\text{NO}_x)$ so hoch, dass es nicht vor tagesende verbraucht werden kann, so bestimmt $c(\text{VOC})$ und deren wechselwirkung mit **OH-radikalen** die reaktionskinetik. Wird dagegen NO_x vor tagesende verbraucht, so stellt dies den flaschenhals dar. Zusätzliches NO_x bewirkt auch zusätzliche ozonbildung; i.e. wird NO_x durch VOC schneller abgebaut als ohne, so hätte dies eine negative auswirkung auf die ozonproduktion.

Es wird geschätzt dass ein **NO₂ - molekül** bis zu zehn moleküle ozon im fotochemischen verlauf liefern kann (hängt von ort und jahreszeit ab).

Da **die fotochemische bildung von ozon** gegenüber der emission von präkursoren zeitlich verzögert ist, stellen sich die ozon-spitzenwerte erst im laufe des nachmittags ein. aus dem selben grund werden ozonmaxima oftmals in lee von ballungszentren gemessen. Das luftpaket, in welchen sich ozon bildet, wird währenddessen aus dem ballungszentrum abtransportiert. In dem ca. 100km von Los Angeles (USA) entfernten Palm Springs, das ohne nennenswerte eigene schadstoff-emissionen ist, wurde an mehr als 100 tagen im jahr ein ozonanteil von 100ppb ($\approx 196\mu\text{g}/\text{m}^3$) gemessen; das beweist, dass fotochemischer smog über beträchtliche distanzen wirksam sein kann.

¹ <http://www.sbg.ac.at/ipk/avstudio/pierofun/mexico/air.htm>

O₃-bildung durch methan:



der begriff **smog** beschreibt jene gelbliche mischung aus **abgasen** (smoke) und **nebel** (fog). Heute versteht man unter smog ein **fotochemisches fänomen**, das vielmehr in nebelfreien ballungszentren auftritt. Wird eine mischung aus stickoxiden, kohlenmonoxid und kohlen-wasserstoffen intensiver sonnenstrahlung ausgesetzt, bildet sich ein **schadstoff-kocktail** der mitunter aus stark oxidierend wirkenden und toxischen substanzen wie ozon und **peroxy-acetylnitrat** (PAN), sowie stickoxiden, schwefeldioxid, kohlenmonoxid und aldehyden besteht. In verbindung mit schwebeteilchen ist die sichtweite dadurch oftmals herabgesetzt, einhergehend mit einer reizung der augen und der schleimhäute sowie einer schädigung empfindlicher pflanzenarten.

Ozon-vorläuferpotentiale organischer luft-schadstoffe: da der verbrauch an VOCs über die reaktion mit OH-radikalen unter bildung von HOO- und ROO- radikalen eingeleitet wird (siehe oben), schlug man für diese reaktion für die erstellung einer **reaktivitätsskala** vor. Darüber hinaus dominiert selbst bei olefinen die reaktion mit oh-radikalen diejenige mit ozon. Je schneller VOC mit OH-radikalen reagieren, desto schneller werden HOO- und ROO-radikale gebildet, um so schneller wird NO zu NO₂ oxidiert und um so rascher erfolgt die ozonproduktion.

Im allgemeinen lässt sich die reaktivität der VOCs wie folgt darstellen: alkene mit internen doppelbildungen > di- & trialkyl-aromaten & terminale alkene > ethylen > monoalkylaromaten > C₅ & höher homologe alkane > C₂ - C₅ - alkane.

die **VOCs** lassen sich gemäss ihrer geschwindigkeitskonstanten k_{OH} [cm³/molekül·s] und der reaktion mit OH-radikalen entsprechenden halbwegszeit (τ_{1/2})

$$(\text{mit } \tau_{1/2} = 1 / k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}])$$

in unterschiedliche klassen einteilen.

- das **fotochemisches ozon-bildungspotential (POCP, photochemical ozon creation potetial)**, als verhältnis von masse an entstandenem ozon zu masse an einem best. reaktionsgemisch zugesetzten, bestimmt die VOCs.

$$\text{POCP} = \frac{\text{kg O}_3}{\text{kg VOC}}$$

- als alternative und aussagekräftigste skala lässt sich die sogenannte **MIR (maximum incremental reactivity)** verwenden, nicht zuletzt weil sie in die neuen **California low emission vehicle and clean fuel regulations** eingang gefunden hat. Es stellte sich heraus, dass all jene skalen, die ozon-spitzenwerte berücksichtigen, stark vom angebot an NO_x abhängen. wird die menge an ozon wiederum integral bestimmt, so ist die abhängigkeit von der NO_x-konzentration eine geringe. Das letztere ist bei der MIR-skala der fall. Bei diesem MIR-szenarium wurden die NO_x-emissionen so gewählt, dass die enthaltenen VOCs ein maximum an ozon (integral) zur folge haben.

$$\text{MIR} = \frac{\text{g O}_3}{\text{g VOC}}$$

1.b - Aerosole

sind mehrfasige systeme von gasen (insbesondere luft) und darin dispers verteilte partikel (fest & flüssig);

- **stäube** sind disperse verteilungen fester stoffe in gasen, insbesondere luft, entstanden durch mechanische prozesse oder durch aufwirbelung;
- **faserstäube** sind disperse verteilungen anorganischer oder organischer fasern bestimmter abmessungen in gasen, insbesondere luft;
- **rauche** sind feinste disperse verteilungen fester stoffe in gasen, entstanden durch thermische oder chemische prozesse;
- **nebel** sind disperse verteilung flüssiger stoffe in gasen, insbesondere luft, entstanden durch kondensation aus der dampffase, zerstäuben von flüssigkeiten oder durch chemische prozesse;
- **ultrafeine** teilchen als bestandteil von stäuben oder rauchen sind durch einen diffusions-äquivalent-durchmesser $d_p < 100\text{nm}$ gekennzeichnet.

aerosole sind **lungengängig** bei teilchen mit einem $d_p < 2.5\mu\text{m}$:

da schwebeteilchen nicht immer eine kugelförmige gestalt besitzen, spricht man meistens von **aerodynamischen durchmesser** (durchmesser einer fiktiven kugel, die den gleichen widerstand wie das jeweilige teilchen besitzt, allerdings mit der standarddichte $\rho = 1\text{g/cm}^3$). In dem genannten bereich unterscheidet man zw. teilchen mit **mittelgrossen** $d_p 2.5\mu\text{m} < d_p < 0.08\mu\text{m}$ und den sog. **aitken nuklei** mit $d_p < 0.08\mu\text{m}$. Der grösste prozentuelle teil des schwebstaubs (nicht masseanteil), besteht aus diesen **aitken nuklei**.

Schwebeteilchen mit $d_p > 2.5\mu\text{m}$ koagulieren rasch zu teilchen mittlerer grösse und werden durch nasse und trockenen deposition aus der atmosphäre ausgetragen.

Generell unterscheidet man bei der zusammensetzung der partikel zw. **russ** und **grafit**. **Grafitisch strukturierte partikel** absorbieren den grösseren anteil des lichtes unter allen teilchen. **Urbaner staub** besteht zusätzlich aus sulfat, nitrat, silikaten, ammonium-, aluminium-, eisen-, blei- und alkalimetall-kationen.

Der partikelgehalt der luft variiert stark. In städten oszilliert der durchschnittliche gesamt-partikelgehalt (**TSP**, total suspended particles) um $80\mu\text{g/m}^3$ und hängt im wesentlichen von der jahreszeit und verkehr ab.

Der **PAH-gehalt** kann z.b. um den faktor zwei und mehr im winter ansteigen. Bei verbrennungsvorgängen befindet sich der grossteil der organischen substanzen zunächst in der gasfase. PAHs adsorbieren dabei bevorzugt, wenn sich die schwebeteilchen wieder abkühlen. Sie sind generell zu über 90% partikelgebunden, ein teil davon irreversibel, was einerseits auf deren grosse ähnlichkeit zu staub (russ, grafit) und andererseits auf deren vergleichsweise niedrige dampfdrucke zurückzuführen ist.

Interessant für die **oberflächen-eigenschaft von aerosolen** sind langkettige VOCs mit ein oder zwei polaren gruppen, die quasi als detergentien fungieren. Die apolare aussenhülle, hingegen, hat folgenden konsequenzen: geringerer wasserverlust, grössenstabil; reaktion mit OH-radikalen werden inhibiert; geringere absorption durch nebel- & regentröpfchen; i.e. erhöht drastisch die lebensdauer derselben.

Abschliessend lässt sich zusammenfassen:

- hinsichtlich toxikologischer gesichtspunkte sind insbesondere schwebkörper mit einem aerodynamischen durchmesser $d_p < 2.5\mu\text{m}$ interessant (siehe abschnitt über toxikologie);
- über die verteilung einer substanz (VOC) zwischen fester fase und gasfase entscheidet neben temperatur und dampfdruck dessen masse und molekulare eigenschaften;
- **SVOCs** sind teilweise zu erheblichen teil an schwebeteilchen adsorbiert, besonders PAHs legern sich aufgrund ihrer strukturellen ähnlichkeit bevorzugt an staubpartikeln an (grafit oder russ);
- die mengenmässige verteilung der VOCs zwischen den beiden fasen fest & gasförmig bleibt offen, doch ist aufgrund gemachter untersuchungen anzunehmen, dass sich insbesondere VVOCs mit dampfdrukken $> 1 \cdot 10^{-4}$ atm zum überwiegenden teil in der gasfase aufhalten (zu mehr als 85%);
- oberflächenaktive VOCs können das verhalten hinsichtlich reaktivität und adsorptionskinetik von partikeln deutlich ändern, sind im stande deren lebensdauer in nicht zu vernachlässigendem masse zu erhöhen.

I.c - Toxikologie von luft-schadstoffen

luftverunreinigung bezeichnet die veränderung der natürlichen zusammensetzung der luft, insbesondere durch gasförmige substanzen, aerosole, riss, rauch, dämpfe und staub:

- **emission** ist die von einer anlage ausgehende luftverunreinigung;
 - **immission** ist die auf menschen, tiere, pflanzen oder andere dinge einwirkende luftverunreinigung;
- eine substanz kann grundsätzlich reizend, gesundheitsschädlich oder gar giftig sein. Als spezielle form der giftigkeit sind noch die carcinogenität und die teratogenität zu nennen. Die wirkung eines luft-inhaltsstoffes kann durch resorption über die haut (percutan) oder durch aufnahme über die atemorgane (inhalation) erfolgen. Der ort der einwirkung toxischer substanzen innerhalb der atemwege hängt im wesentlichen von deren wasserlöslichkeit ab. Als faustregel kann man annehmen, dass die substanz um so weiter vorzudringen vermag, je hydrophober sie ist. Die wirkung eines toxins kann akut oder chronisch sein.

Das respiratorische system ist von der nase bis zu den bronchien mit einer schleimschicht ausgekleidet, die durch feine härchen (cilien) auf den zellen (flimmerepithel) im atemapparat nach oben transportiert wird. **Größere partikel** werden von dieser schicht aufgrund gravitation und impaktion aufgenommen und aus der lunge hinaus transportiert, sofern sie durch ihre größe und fysikalisch – chemischer eigenschaft so weit vordringen konnten.

Die **US-EPA** (US-umweltbehörde) hat hier partikel, die kleiner als $10\mu\text{m}$ sind, als **PM_{10}** (particulate matter) und **lungengängig** definiert. Jene partikel mit einem *aerodynamischen durchmesser* $d_p < 2.5\mu\text{m}$ (**$PM_{2,5}$**), die als **tief lungengängig** zu bezeichnen sind und als solche in den alveolaren bereich gelangen können. In den alveolen, wo der gasaustausch stattfindet, existiert keine reinigende schleimschicht, weshalb partikel und schadstoffe dieser größenordnung toxikologisch besondere bedeutung zukommen. Die dort angelangten aerosolteilchen können einerseits durch die zellwand diffundieren oder werden andererseits von makrofagen aufgezehrt. Ferner können auf den aerosolteilchen adsorbierte verbindungen desorbieren und ebenfalls diffundieren.

Den **alveolargängigen schwebstaub**-anteil bezeichnet man auch allgemein als **feinstaub**. Eine weitere wichtige größenmarke ist die abscheidungs-geschwindigkeit in abhängigkeit von partikel-durchmesser, die bei etwa $d = 0.5\mu\text{m}$ ein minimum ist (zwischen sedimentation grosser partikel und diffusion kleiner partikel).

In der medizinischen wirkstoff-forschung werden zumeist folgende untersuchungen unternommen:

- experimentelle untersuchungen (zellen);
- epidemiologische untersuchungen;
- tierexperimente;
- auswertungen von morbiditäts - & mortalitäts-statistiken;
- untersuchungen von versuchspersonen.

Biomonitoring: schwierig ist allerdings der aussagewert und die durchführbarkeit mancher untersuchungen (tier-mensch-übertragbarkeit). Eine eindeutige aussage aufgrund ermittelter **dosis-wirkung-beziehungen** zu treffen ist in anbetracht vorhandener schadstoff-mischungen ebenfalls nicht unbedingt aussagekräftig, doch meist der einzige ansatzpunkt. Eine weitere möglichkeit der beurteilung der luftgüte besteht in der überwachung des einflusses von luftschadstoffen auf das verhalten von flechten oder moosen.

Die hauptprobleme einer toxikologisch verlässlichen aussage liegen ferner in:

- der bestimmung verlässlicher nullwerte;
- der erstellung räumlicher korrelationen zw. konzentration & wirkung (mobilität);
- der möglichkeit chronischer wirkungen aufgrund langfristiger aufnahme;

um **VOCs** in hinhlick auf die **bildung sekundärer schadstoffe** hin zu klassifizieren, wurden – wie bereits erwähnt – reaktivitätsskalen (reactivity scales) eingeführt. Es wurden unter anderem die produktion von ozon und stickstoffdioxid, die VOC-abnahme oder die bildung von ozon und PAN bei *in-vitro* tests herangezogen. Dinge wie beispielsweise zerstörung von pflanzen, augenreizung oder sehstörungen wurden auch als nützliche parameter verwendet.

VOCs in der innen-raumluft: quellen sind böden und bodenbeläge, möbel, holzschutz-mittel, haushalt-&-konsumgüter, biozide (pestizide), sekundäremissionen, mikroorganismen \leftrightarrow bioaerosole.

1.d - Konzentrationsangaben:

bei Konzentrationsangaben in Luft bezieht sich letztere Einheit jeweils auf die Volumina der betrachteten Komponenten. Somit muss bei der Berechnung von ppb aus $[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ und vice versa das Molvolumen in Betracht gezogen werden (ca. 22,414L). Unter Normalbedingungen (1 atm = 101,3kPa, 293°K) gilt:

$$c[\text{ppm}] = \text{molvolumen} / \text{molare Masse } c[\text{mg}/\text{m}^3]$$

$$c[\text{ppb}] = \text{molvolumen} / \text{molare Masse } c[\mu\text{g}/\text{m}^3]$$

$$1 \text{ ppm gas} \equiv 1 \text{ mL gas} / 1 \text{ m}^3 \text{ Luft}$$

$$1 \text{ mL gas} \equiv (22,414 \cdot 1 \cdot \text{E}^3)^{-1} \text{ mol}$$

$$1 \text{ } \mu\text{L gas} \equiv (22,414 \cdot 1 \cdot \text{E}^6)^{-1} \text{ mol}$$

$$\text{beispiel: molvolumen } V_M = 22,414 \text{ [L/mol]}$$

$$\text{massenkonzentration } \beta = 15,9 \text{ } [\mu\text{g}/\text{m}^3]$$

$$M_M \text{ Benzol} = 78 \text{ [g/mol]}$$

$$c_{\text{ppb}} = \frac{V_M}{M_M} \cdot \beta = \frac{[\text{L/mol}]}{[\text{g/mol}]} \cdot \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right] = 4,57 \cdot \text{E}^{-6} \left[\frac{\mu\text{L}}{\text{m}^3} \right] = 4,57 \text{ ppb}$$

häufig auch ppbm (**parts per billion by mass**); eine Konzentration von 1 ppb in fester Substanz bedeutet, ein Volumenanteil VOC auf einer Milliarde Volumenteile Masse: **1 ppbm \Rightarrow 1 $\mu\text{L}/\text{kg}$** .

1 ppm	part per million	1 mg / kg	milli ($1 \cdot \text{E}^{-3} / 1 \cdot \text{E}^3$) g
1 ppb	part per billion	1 μg / kg	mikro ($1 \cdot \text{E}^{-6} / 1 \cdot \text{E}^3$) g
1 ppt	part per trillion	1 ng / kg	nano ($1 \cdot \text{E}^{-9} / 1 \cdot \text{E}^3$) g
1 ppq	part per quadrillion	1 pg / kg	piko ($1 \cdot \text{E}^{-12} / 1 \cdot \text{E}^3$) g
1 ppp	part per pentillion	1 fg / kg	femto ($1 \cdot \text{E}^{-15} / 1 \cdot \text{E}^3$) g

häufig auch ppbv (**parts per billion by volume**). eine Konzentration von 1 ppb in Luft bedeutet, ein Volumenanteil VOC auf einer Milliarde Volumenteile Luft: **1 ppbv \Rightarrow 1 $\mu\text{L}/\text{m}^3$** .

1 ppm	part per million	1 mg / $1 \cdot \text{E}^3 \text{L}$	milli ($1 \cdot \text{E}^{-3} / 1 \cdot \text{E}^3$) g
1 ppb	part per billion	1 μg / $1 \cdot \text{E}^3 \text{L}$	mikro ($1 \cdot \text{E}^{-6} / 1 \cdot \text{E}^3$) g
1 ppt	part per trillion	1 ng / $1 \cdot \text{E}^3 \text{L}$	nano ($1 \cdot \text{E}^{-9} / 1 \cdot \text{E}^3$) g
1 ppq	part per quadrillion	1 pg / $1 \cdot \text{E}^3 \text{L}$	piko ($1 \cdot \text{E}^{-12} / 1 \cdot \text{E}^3$) g
1 ppp	part per pentillion	1 fg / $1 \cdot \text{E}^3 \text{L}$	femto ($1 \cdot \text{E}^{-15} / 1 \cdot \text{E}^3$) g

Versuchsplanung - messproblem so exakt wie möglich definieren:

- substanz-eigenschaften: polarität, flüchtigkeit (in Gasphase oder partikulär gebunden);
- arbeitsbereich;
- genauigkeit (semi-quantitativ o. quantitativ?);
- zeitauflösung der messungen;
- potentielle störungen;
- robustheit des verfahrens;
- zeitbedarf und kosten;

Was gibt die literatur her:

- wie kann der analyt detektiert werden bei einer geforderten empfindlichkeit?
- ist eine *in-situ* messung möglich oder muss man anreichern, i.e. welches adsorbens ist geeignet?
- wie und wo soll die probenahme erfolgen?

Begriffsdefinitionen:

- **inventory:** inventur, bestandsaufnahme (was ist in der luft vorhanden);
- **monitoring:** überwachung (eines spezifischen schadstoffes bzw. substanzgruppe);
- **screening:** durchkämmen einer probe nach bestimmten substanz;
- **selectivity:** auslese (verfahren das auf eine bestimmte substanz reagiert);
- **sensitivity:** empfindlichkeit einer methode.

TEIL II - Probenahme

probenahme und probenvorbereitung: die probenahme ist der wichtigste schritt im hinblick auf das gesamtverfahren! Fehler die hier begangen werden, können nicht wett gemacht werden. Die probenahme erfolgt diskontinuierlich wenn keine adäquate, kontinuierlich wenn *in-situ* methoden verfügbar, bzw. nicht geeignet ist.

II.a - Direkte probenahme von gasen:

- **Flexible gas-sammelbehälter:** sind plastikbeutel, die mit der zu analysierenden luftprobe gefüllt werden. Sie werden in der regel nur für die herstellung von prüfgasen verwendet und für wenige sonderfälle wie z.b. die co-bestimmung in atemluft.
- **Gasmäuse:** gasmäuse & gas-sammelrohre sind längliche glasgefäße mit absperrhähnen, durch welche luft gepumpt werden kann.
- **Kanister:** in USA erfolgt probenahme von VOCs z.b. in **edelstahl-kanister**. Diese kanister sind innen durch eine bestimmte methode (electropolishing process) besonders behandelt, um artefakte möglichst gering zu halten. Prinzipiell erfolgt die probenahme dann durch kontrolliertes einströmen lassen der zu beprobenden luft. In einer art „**purge & trap**“-verfahren werden die analyte im anschluss in einen gas-chromatografen injiziert und in aller regel mit einem massendetektor analysiert. Beprobte kanister sind in der regel ca. 7-30 tage lang stabil. Dies hängt allerdings von den jeweiligen analyten ab (hydrolyse-empfindliche substanzen können mit luftfeuchte an der wandung abreagieren).

II.b.1 - Absorption in flüssigkeiten / flüssigkeitsfilm (blasenrohr, impinger, glasfritte):

- absorption (in lösung übergehe ≠ adsorption, entspricht anhaften an einer oberfläche, e.g. denuder);
- hinreichende affinität der flüssigkeit zum analyten (löslichkeit, dampfdruck!);
- luft wird durch die absorbierende flüssigkeit in waschflasche (**impinger**) durchgesaugt.

vorteile	nachteile
relativ einfache probenahme	umgang mit flüssigkeiten
relativ preiswert	wenig empfindlich, wenn direktinjektion folgt
relativ spezifisch	erfasst nur bestimmte analyte
	kontaminationsgefahr (absorber & glasgeräte)

II.b.2 - Denuder: abscheidung an den wänden von diffusions-trennröhen, dessen innenwandung mit einem geeigneten sorbens beschichtet ist. Der denuder “beraubt“ die luft der (insbesondere) gasförmigen substanzen. Reaktive absorption in einem flüssigkeitsfilm, der ein reagens enthält. Adsorption auf einem festen adsorbens, das auf der innenwandung aufgebracht wurde.

De, liegt das prinzip der **selektiven anreicherung** kleiner spezie auf der denuderwand zugrunde; gemäss der kinetischen gastheorie ist die sogenannte **mittlere freie weglänge** von molekülen / partikeln um so grösser, je kleiner deren durchmesser. Ein weiterer wichtiger aspekt liegt in der aufrechterhaltung einer laminaren strömung in abscheiderohr. Als **faustregel** gilt die reynoldszahl – sie sollte $Re < 2000$ sein, damit ein laminarer fluss gewährleistet wird. **Für höhere laminare flüsse** sinkt die abscheide-effizienz und die abtrennung von partikeln wird weniger effektiv (turbulente strömung!).

Aufbau: prinzipiell unterscheidet man:

- i) einfach-denuder;
- i) annular –denuder;
- i) denuder mit paralleler plattenanordnung;
- i) spiralförmige denuder;
- i) thermodenuder oder denuder mit einer membrane (+ flüssigkeit oder gas als senke).

II.c - Ausfrieren / kondensieren: diese methode wird meistens in verbindung mit festen adsorbentien verwendet und ist daher als stand alone technik weniger von bedeutung (s. thermodesorption, td).

II.d - Adsorption auf festen fasen:

- **aktive adsorption:** luft wird mit einer pumpe durch das adsorptionsbett gezogen. Dies bedeutet dass die probenahme durch künstlich herbeigeführte konvektion erfolgt und nicht durch diffusion. Zu diesem zweck saugt man ein bestimmtes luftvolumen, das sich aus bekanntem probenahme-fluss und verstrichenen zeit ergibt, durch ein mit einem bestimmten adsorbens gefülltes röhren. Da **diffusion** in diesem fall unerwünscht weil schwer charakterisierbar ist und das ergebnis dadurch unreproduzierbar würde, saugt man gewöhnlich mit flüssen >10mL/min an. Dabei darf nicht vergessen werden, dass sich probenahme-fluss und volumen nicht nur nach der konzentration richten dürfen, sondern auch auf die adsorptionseigenschaften der analyte und adsorbentien, sowie siedepunkt und flüchtigkeit der substanzen abgestimmt sein müssen. Des weiteren muss bedacht werden, dass es während der probenahme zu artefakten kommen kann. Zu berücksichtigende dinge bei der **aktiven probenahme:**
 - d.1. **technische gestaltung der probenahme;** geometrie der probenahme-vorrichtung; eingesetztes material; filter \Leftrightarrow fluss; trocknen der probenahme-luft; thermostatisierung; mehrfach-probenahmen;
 - d.2. **konditionierung der adsorptionsröhren:** mehrstündiges aufheizen der röhren bei höheren temperaturen und unter vakuum;
 - d.3. **durchbruchs-verhalten:** sofern die adsorptionskapazität eines adsorbens erschöpft ist, spricht man von durchbruch. Jene luftmenge, die bis zum erreichen des durchbruchs eines speziellen analyten durch das adsorptionsröhren gesaugt wurde, nennt man das **durchbruchs-volumen**. Letzteres ist vom retentionsvolumen und vom sicheren probenahme-volumen (ssv, safe sampling volume) zu unterscheiden faktoren, von denen ein **durchbruch abhängt** (lufttemperatur, feuchte, zusammensetzung, probenahme-fluss, adsorbensmenge, geometrie des adsorptionsröhrens);
 - d.4. während beim **durchbruch** eines analyten die kapazität des adsorbens erschöpft ist und in diesem fall per definitionen die konzentration im abstrom 5% der des zustromes beträgt betrifft der abblas-effekt bereits adsorbierte substanzen. Sie werden im ungünstigsten fall wieder vom adsorbens **“abgeblasen“**, was um so mehr geschieht, je niedriger die adsorptions-enthalpie; i.e. je grösser der dampfdruck des adsorptivs und je höher der probenahme-fluss ist.
- **passive adsorption:** massentransfer zur sammelfase erfolgt aufgrund eines konzentrationsgradienten durch diffusion oder permeation. bei **diffusion** erfolgt die adsorption **direkt** auf das adsorbens, während im anderen fall (**permeation** - gilt nur für gase und dämpfe) die flüchtigen substanzen durch eine dem adsorbens vorgeschaltete membran wandern. Der zeitabhängige massentransfer bei gegebenem konzentrationsgradienten und gegebener probenahmezeit, wird demzufolge um so grösser sein, je grösser der substanzspezifische diffusionskoeffizient (d), je grösser der diffusionsquerschnitt (a) und je kleiner die diffusions-weglänge (l) ist:
 - i) bei **raschen konzentrationsänderungen** sollte der sammler so konstruiert sein, dass der adsorptionsprozess schnell erfolgen kann grosser massentransfer, kurze diffusions-weglänge (l);
 - i) **die wahl des adsorbens** sollte sich auch nach dem einfluss der luftfeuchte auf das adsorptionsverhalten der analyte richten; es sollte sich auch nach den fysikalisch-chemischen eigenschaften der zu untersuchenden substanz(en) richten (siedepunkt, flüchtigkeit, polarität);
 - i) **luftturbulenzen** können den massentransfer beeinflussen und unreproduzierbar machen, adsorption aufgrund von konvektion soll minimiert sein (permeation günstiger als reine diffusion);
 - i) **schadstoff-konzentration und expositionszeit** z.b.kann eine hohe konzentration bei zu langer probenahmezeit zu allmählicher überlastung des adsorbens führen und den massentransfer reduzieren.

Diskussion der einzelnen **einfluss-parameter** für die aktive und passive adsorption auf fester fase:

- a) **konzentration des analyten während probenahme & expositionszeit:** bis zur gleichgewichtseinstellung herrscht in der diffusionszone eine konzentrationsgradient. Ein sampler mit einer kurzen diffusionsstrecke und einem > diffusions-koeffizienten hat demnach eine niedrige ansprechzeit und ist für sich schnell ändernde konzentrationen gut geeignet. Liegt zwischen 0.5s und einigen minuten;
- b) **temperatur (t) & druck (p):** diese beiden parameter beeinflussen den diffusionskoeffizienten; je höher die temperatur und je kleiner der druck desto besser die diffusion;
- c) **luftfeuchte:** das ausmass des einflusses hängt von adsorbens und von den zu bestimmenden analyten ab. Faustregel: relative luftfeuchte <50% hat keinen signifikanten einfluss; ansonst luft trocknen;
- d) **turbulenzen:** turbulenzen führen zu anomalien. Adsorption bewirkt eine konzentrationsabnahme in der unmittelbaren umgebung des adsorbens (bewirkt einen erhöhten massentransfer, der langsamer ist als adsorption erfolgen kann. Abhilfe: vorschalten einer membran oder drahtnetz; d.h. adsorber- und membran-widerstände müssen gleich sein um ein optimales sammelergbnis zu erzielen;
- e) **substanzspezifische eigenschaften:** substanzen wechselwirken unterschiedlich stark mit dem adsorbens (polarität, molekülgrösse, siedepunkt). Konkurrenz um adsorptionsplätze und dementsprechende verdrängungsphänomene müssen in betracht gezogen werden.

ad II.e. **adsorbentien** zum sammeln organischer spurenschadstoffe: ein **adsorbens**, das sich zum sammeln von VOCs mit anschliessender thermodesorption eignen soll, muss folgende voraussetzungen erfüllen:

- i) **chemisch inert** gegenüber VOCs und anderen luft-inhaltsstoffen (z.b. H₂O-dampf, O₃, saure gase);
- i) **quantitative aufnahme** der zu untersuchenden substanzen (bedingt > druchbruchs-volumina);
- i) **ausreichende thermische stabilität** während der thermodesorption (keine irreversible adsorption) der gesammelten VOCs.

- **Anorganische adsorbentien** (z.b. aktiviertes aluminiumoxid, silicagel, molekularsiebe). **Molekularsiebe** zählen chemisch zu den alumosilikaten. Sie kommen in der natur vor (z.b. faujasit), werden aber auch technisch hergestellt. Durch die reguläre anordnung von SiO₄- & AlO₄-tetraeder haben die molekularsiebe porengrössen im grössenbereich von molekülen & werden daher mit erfolg auch zur trennung von gasen eingesetzt. Da auch wassermoleküle platz finden können, kann feuchtigkeit bei der thermodesorption probleme bereiten (vereisen der kryokapillare). Die hydrofobie nimmt mit dem anteil an si im gitter zu.
- **Adsorbentien auf kohlenstoff-basis: aktivkohle** ist zwar für die thermodesorption nicht geeignet, soll aber als wichtiges adsorbens für die luftanalytik und aufgrund seiner potentielle verwendbarkeit bei der mikrowellen-desorption hier erwähnt werden. Sie besitzen eine sehr grosse oberfläche (1200m²/g) mit vielen O- und OH-gruppen – sind chemisch sehr reaktiv.
Grafierte russe: werden durch pyrolyse von kohle und anthrazit in definierten porengrössen hergestellt. Ähnlich wie bei der aktivkohle besitzen die russe katalytisch aktive oberflächen-gruppen, bei denen VOCs nur mehr über dispersionskräfte haften können. Grafitisierte russe zeichnen sich durch ein geringes bluten bei der thermodesorption sowie durch grosse hydrofobie aus.
- **Poröse polymere und polymerschäume**:
Tenax besitzt mit 35m²/g eine vergleichsweise geringe oberfläche, ist aber sehr temperaturstabil (zw. 280-400°C) und hat stark hydrofoben charakter.
Porapack: man unterscheidet hier sechs typen denen jeweils eine verschiedenenes polymer, bzw. copolymersatz zugrunde liegt. Die oberflächen bewegen sich zw. 100-840m²/g, die temperaturstabil zw. 200-300°C.
Amberlite: werden auch XAD-harze genannt, bestehen aus einem styrol-divinylbenzol-copolymer, polymethyl-methacrylat, bzw. polymethacrylat. die oberflächengrössen liegen zw. 100-750m²/g. XAD-harze besitzen kleine mittlere poredurchmesser, leider aber auch niedrige temperaturmaxima (bis max. 200°C). Wesentlicher nachteil ist deren unreinheit, was eine aufwendige konditionierung erforderlich macht.
Chromosorbe: zu den chromosorben zählen acht varianten mit unterschiedlicheren polymerstrukturen; chromosorbe sind mit temperaturmaxima zw. 200-250°C nicht sehr temperaturstabil, doch sind manche VOCs effektive sorbentien. gut geeignet für polare verbindungen.
- **Multibett-adsorbentien**: darunter versteht man eine kombination mehrerer adsorbentien (max. meistens 3). Wichtig ist dabei, dass die adsorbentien nicht gemischt, sondern gestaffelt angeordnet werden und dass deren adsorbensstärke, bzw. effizienz mit der flussrichtung zunimmt. Der sinn dabei ist, zuerst durch die schwächeren sorbentien die schwereren VOCs abzufangen, und erst weiter hinten die leichter flüchtigen VOCs.

II.e. - Staub-probenahme - erfolgt immer durch aktive probenahme-verfahren (nie passiv)

a. **diskontinuierliche verfahren** in der staub-probenahme:

- **Abscheidung auf filtern** und gravimetrische erfassung; durch wahl der filter-porenweite ist eine aufteilung auf verschiedene aerodynamische durchmesser möglich (fraktionen).
- **Impaktoren-auftrennung** unterschiedlicher staub (grössen)-fraktionen durch strömungsumlenkung; die konzentration der feinfraction ist in beiden zweigen gleich, nicht aber die der grobfraction. entscheidend sind durchmesser der einlaufdüse und reynoldszahl; es gibt mehrstufige impaktoren zur abtrennung verschiedene staubfraktionen.
 - i) zyklone-einsatz für die personengetragene feinstaub-sammlung.
 - i) prinzip der zentrifugalabscheidung.
 - i) nachweisgrenzen bei 8-stündiger probenahme: 0,1 mg / m³ (= 1ppm).
 - i) starke körperbewegungen wirken sich störend aus (nachteil!).
 - i) stoffe mit starken adhäsionseigenschaften können nur eingeschränkt mit dem zyklon erfasst werden.

b. **Kontinuierliche verfahren** in der staub-probenahme:

transmissionsmessungen und streulicht-verfahren - siehe in situ-verfahren (3.4).

TEIL III - Analysemethoden

III.a - Diskontinuierliche verfahren der gas-probenahme durch adsorption;

probenvorbereitung für den **thermo-desorptions-injektor (TDI)**:

- **Elution:** ist standard - zur probenvorbereitung wird die aktivkohle (ist für thermodesorption ungeeignet) mit schwefel-kohlenstoff behandelt; apolar, löst insbesondere kohlen-wasserstoffe ausgezeichnet, gut geeignet für die injektion in den GC.

Problem: eluat kann nicht eingedickt werden, weshalb die methode - bei kurzer probenahmezeit - nicht ausreichend empfindlich ist. Mehrere [m³] probenahme-luft sind erforderlich.

- **Thermodesorption (TD):** die gesammelten analyte werden thermisch mit einen schlag auf das trenn-system gebracht, td ist daher rund 1000-fach empfindlicher als elution / flüssiginjektion.

Wichtig, das adsorptionsröhrchen muss nach aussen hin dicht in den trärgas-strom des ofens eingespannt werden und zwar so dass die desorptionsrichtung gegen die ansaugrichtung orientiert ist.

Folgende stufen werden durchlaufen: die **kühlfalle** wird auf die erforderliche temperatur vorgekühlt (-100°C). danach erfolgt bei ≈200°C die thermodesorption der adsorbierten substanzen unter trärgas-fluss in die kühlfalle. Trärgas-fluss, desorptions-temperatur und -zeit müssen so abgestimmt sein, dass quantitative desorption erfolgt und keine memory-effekte auftreten. Nach der **kryofokussierung** in der kühlfalle wird im letzten schritt die kühlkapillare sehr schnell erhitzt (flash heating auf z.b. 220°C) und auf den GC geleitet, was der injektion entspricht. Die kryofokussierung ist für eine ausreichende auflösung der substanzpeaks im chromatogramm unerlässlich.

Die erhöhte empfindlichkeit kann in zweifacher weise genutzt werden;

vorteile:

- i) die probenahme-zeit kann sehr kurz gewählt werden;
- i) bei entsprechend längerer probenahmezeit wird die lineare gasgeschwindigkeit während der probenahme herabgesetzt und damit die gefahr von durchbruchs-& abblaseeffekten reduziert;

nachteile:

- i) nur eine analyse pro röhrchen möglich;
- i) optimierung des temperatur-strömungsprofils bei der thermo-desorptionsinjektion schwierig;
- i) kalibrierung kompliziert.

- **Headspace-injektion:** sofern luft-inhaltsstoffe in einer flüssigen fase absorbiert werden, können sie durch mehrere methoden analysiert werden:

i) **direktinjektion** in den GC, sofern konzentration ausreichend hoch ist;

i) **statische headspace-technik:** die lösung, in der die relevanten analyte absorbiert wurden, wird in einem geschlossenen gefäss auf eine best. temperatur erwärmt (ggf. unter vakuum); nachdem sich ein gleichgewicht eingestellt hat, wird aus dem dampfraum eine probe entnommen (mittels gasdichter spritze direkt auf den GC);

i) **dynamische headspace-technik:** mittels eines inertgases werden die flüchtigen analyte kontinuierlich aus der lösung angetrieben (gas stripping) und dadurch die "gleichgewichts-konzentration" im gasraum erhöht. Injektion in einen GC erfolgt dann analog der statischen headspace;

i) **purge & trap-technik:** ist ein sonderfall der dynamischen headspace-technik, bei der nach gas stripping die substanzen auf einem festen adsorbens angereichert und im anschluss in aller regel thermisch desorbiert werden;

III.b – Off-Line analytik konventioneller luft-schadstoffe: als konventionelle luftschadstoffe (aussenluft) werden diejenigen gesehen dessen einhaltung überwacht werden muss;

konventionelle luft-schadstoffe - quantitative bestimmung.		
Luft-schadstoff	diskontinuierliches verfahren	kontinuierliches verfahren
CO	prüfröhrchen	IR, ECS
O ₃	prüfröhrchen absorption	UV, chemilumneszenz
O	prüfröhrchen	chemilumneszenz
NO ₂	prüfröhrchen absorption	chemilumneszenz, ECS
SO ₂	prüfröhrchen absorption	fluoreszenz, ECS, konduktometrie
staub (TSP)	filter (gravimetrie)	fotometrie, streulichtmessg., ECS
schwermetalle (Pb)	filter + AAS	-

- prüfröhrchen:** dräger-röhrchen werden vornehmlich in der arbeitbereich-analytik eingesetzt (nachweisgrenzen im ppm bis %-bereich). Die probenahme erfolgt aktiv (abgesehen von ORSA-diffusionssammler) mittels manueller oder automatischer probenahme (aktivkohle, silicagel). Probenahme-volumen, umgebungsbedingungen und querempfindlichkeiten sind angegeben;

i) absorbieren der zu bestimmenden substanz in geeigneter lösung & nachfolgende titration.
 SO₂ & NO_x können beispielsweise so bestimmt werden:

$$\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H} + \text{SO}_4^{2-} \quad \text{iodometrie}$$

$$\text{NO}_x + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 \quad \text{(säure-base-tritation)}$$

i) neben „**waschflaschen**“ werden auch **denuder** verwendet;

i) auch die kolorimetrie kann auf diese weise erfolgen; die probeluft wird durch eine waschflasche geleitet welche die reagenzlösung enthält. die quantitative bestimmung erfolgt fotometrisch.
- Atom-absorption spektroskopie (AAS):** die AAS besticht durch niedrigen nachweis-grenzen und ist daher gut geeignet für die schwermetall-spurenanalyse. Bei der AAS können atome im grundzustand, gemäss der resonanzbedingung, spezifisch angeregt werden. Zu diesem zweck werden schwermetalle meist thermisch atomisiert und mit licht (zumeist aus einer hohlkathoden-lampe, deren elektroden das zu bestimmende elemente enthalten) bestrahlt. Der lichtstrahl trifft in folgenden auf den monochromator, welcher die gewählte resonanzlinie des elementsspektrums aussortiert und zu einem detektor weiterleitet, wo die intensität gemessen wird;

in der **AAS** existieren **verschiedene atomisierungsmethoden:**

i) bei der **flammenatomisierung** wird die wasserprobe zu einem aerosol zerstäubt, welches mit brenngas (luft/C₂H₂: 2300°C, N₂O/C₂H₂: 2800°C) vermischt, gezündet, verbrannt und dadurch die metalle atomisiert werden;

i) die **elektrothermische atomisierung** wird in der **grafitrohr-küvette** durch stufenweises elektrisches aufheizen erzeugt, wobei die probe zunächst getrocknet, dann verascht und zuletzt atomisiert wird. Die längere aufenthaltsdauer der probe in der küvette erhöht die nachweis-empfindlichkeit um das 1000-fache. Manche metalle (z.b. Be, B, Ca, Mo, V) neigen jedoch mit grafit zur carbid-bildung;

i) das **hydridverfahren** findet für jene metalle verwendung, die bei raumtemperatur stabile hydride bilden (z.b. As & Se). Die metalle werden reduktiv in hydride überführt und per inertgas in die messküvette befördert, wo sie thermisch oder elektrisch in die elemente zersetzt werden. Vorteil: abtrennung von störenden begleitstoffen;

i) für quecksilber (Hg) nutzt man das **kaldampf-verfahren** (ausnutzung des hohen dampfdruckes von Hg bei raumtemperatur). Die zu untersuchende lösung wird stark angesäuert und mit einem reduktionsmittel versetzt, und per inertgas in die küvette eingebracht. Die dazwischen geschaltete sorptionsfalle (z.b. goldfolie zur amalgambildung) reichert das Hg-metall an;

i) **bestimmung von blei (Pb)** in schwebstaub:
 -) die staub-probenahme erfolgt mittels cellulosenitrat-membranfilter;
 -) personal air sampling: 2 L/h; stationäre probenahme: 22.5m³/h (22500 L/h);
 -) filter werden mit bidest / HNO₃ (1:1) aufgeschlossen;
 -) diskontinuierliche bestimmung durch AAS (bei 283.3 nm).

Die konzentrationsbestimmung in der AAS erfolgt fotometrisch: die quantifizierung des schwermetalls erfolgt gemäss des lambert-beer'schen gesetzes:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d$$

A, extinktion (absorption); A = 1-T, wobei T die transmission darstellt;

ε, extinktionskoeffizient; c, konzentration des analyten; d, schichtdicke.

III.c – On-Line analytik konventioneller luft-schadstoffe mit kontinuierlichen messverfahren:

- **IR-spektroskopie** zur quantitativen bestimmung von spurenstoffen in luft müssen grosse schicht-dicken angestrebt werden (long-path cuvettes, bis 10m und mehr).

Die intensität polychromatische strahlung wird gemessen indem der IR-strahl alternierend durch die probe- und vergleichsküvette (ir-inaktives gas, e.g. N₂) abgelenkt wird. Der pneumatische, durch einen per diafragma 2-geteilten detektor ist mit einem IR-aktiven gas gefüllt. Bei IR-inaktiven analyten werden beide detektor-kompartimente gleich stark aufgeheizt. Bei IR-aktiven analyten kommt es zu temperatur und druckänderungen in einem der detektor-kompartimente und letztlich zu einer kapazitätsänderung die der konzentration proportional ist. IR-aktive substanzen wie CO und O₃, lassen sich messen. Wichtig ist, das die absorptionsbanden nicht im bereich von wasser liegen. Die nachweisgrenze hängt von extinktions-koeffizienten und der länge der gasküvette ab - siehe in situ-verfahren (siehe III.h.2).

- **Chemilumineszenz:** zur **kontinuierlichen** messung von NO_x und O₃. Dabei wird die chemische species angeregt, erst bei der relaxation (übergang vom angeregten zustand in den grundzustand) wird strahlung mit charakteristischen wellenlängen emittiert, z.b.:

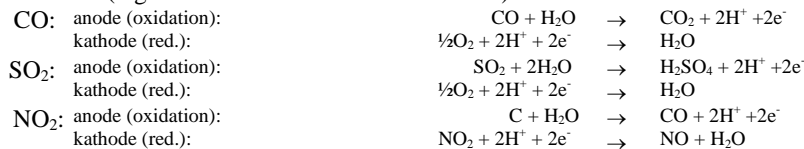


um neben no auch NO₂ zu erfassen, muss NO₂ zunächst katalytisch in no überführt werden. bestimmt werden dann zum einen nur no und summe NO + NO₂. Die differenz ergibt den NO₂-gehalt. Die ozonkonzentrationen wird indirekt durch den NO₂-umsatz bestimmt; bis 1ppb sind so bestimmbar.

Prinzip der fluoreszenz: dabei wird das molekül in einen elektronisch angeregten zustand gehoben, wobei es durch energieverluste an nachbarmoleküle (stösse) die leiter der schwingungsniveaus abwärts fällt. Sofern die relativ grosse energieportion beim übergang in den elektronischen grundzustand von den nachbarmolekülen nicht aufgenommen werden kann, kommt es nach kurzer zeit zur spontan emission von strahlung - stets mit geringerer frequenz als das anregungslicht.

- **Kolorimetrie:** ein geeignetes reagens wird auf einem papierfilter, die zu beprobende luft durch den filter oder die lösung enthaltende, waschflasche gesaugt und das farbige reaktionsprodukt mittels UV-VIS (in reflexion) gemessen. Zur quantitativen bestimmung dient das lambert-beer'sche gesetz.
- **konduktometrie:** die veränderung der leitfähigkeit einer lösung wird gemessen. Die lösung enthält eine reagens, das mit dem zu bestimmenden luft-schadstoff reagiert; e.g. SO₂, saure / basische gase, Cl₂.... problem: wenig selektiv.

- **ECS, elektrochemische sensoren:** elektrochemische messzelle bestehend aus sauren elektrolyten, arbeitselektrode (anode), gegenelektrode (kathode) und referenzelektrode. Zwischen arbeits- und referenzelektrode herrscht ein konstantes potential. Die messgas-komponente verursacht einen der konzentration proportionalen strom. an der gegenelektrode wird bei den meisten sensoren luft-sauerstoff reduziert (regeneration des verbrauchten wassers).



- **Kontinuierliche verfahren** zur staubmessung:
 - i) messung der **transmission** (z.b. in schornsteinen) → abschwächung der optischen transmission durch staubanteil eines rauchgas-analysatoren in einer müllverbrennungs-anlage. Problem: wenig selektiv, partikelgrösse beeinträchtigen messgenauigkeit;
 - i) **streichlicht-verfahren (tyndallometer)** zur bestimmung des staubanteils in rauchgasen durch die Mie-streuung (für grössere partikel; d_p>0.05µm). Die intensität des gestreuten lichtes hängt ab vom detektionswinkel (α), der wellenlänge (λ), dem partikel-durchmesser (d_p), dem brechungsindex (n) und von den chemischen eigenschaften der partikel. Zur kalibrierung des gerätes werden PSL aerosole (polystyrol-latex-spheres) herangezogen. Wichtig: isokinetische probenahme (ansonsten erfolgt an- oder abreicherung).

III.d – Chromatografische verfahren in der analytik nicht-konventioneller luft-schadstoffe:

III.d.a - Grundlagen der chromatografie: physikalisch-chemische grundlagen der chromatografie;

a.1. **Adsorption:** grenzflächenreaktion auf fester oberfläche zw. adsorbat (substanz) und adsorbens (sorptionsmittel), erfolgt auf zweierlei arten:

- **fysikalisch:** adsorption reversibel; adsorptions-enthalpie: 8-40 kJ/mol
 -) dipol-dipol wechselwirkungen
 -) van der waals-kräfte
 -) wasserstoff-brückenbindungen
 -) ladungstransfer
 -) π - komplexe
- **chemisch:** adsorptions meist irreversibel adsorptionsenthalpie: 80-600 kJ/mol.
 -) ausbildung chem. bindungen

der gleichgewichtszustand bei der adsorption lässt sich empirisch durch adsorptions-isothermen (freundlich-, langmuir-, bet-isotherme) beschreiben. Es sind nun **grundsätzlich 3 fälle denkbar**, wobei der trennvorgang im linearen bereich erfolgen soll; die chromatografische auftrennung ist durch die steigungen bestimmt:

- die zu trennenden substanzen wechselwirken beide stark mit dem adsorbens \Rightarrow mangelhafte trennung, bei hoher steigung;
- eine unterschiedliche polarität der substanzen äussert sich in einer unterschiedlichen steigung der isothermen \Rightarrow optimaler arbeitsbereich;
- liegen die konzentrationen nicht mehr im linearen bereich, so verschwimmen die banden, gekrümmte steigung (steigung nicht konstant); z.b. zu hohe konzentrationen aufgetragen.

a.2. **Verteilung:** nach Henry ist die löslichkeit eines gases druckabhängig:

$$c_i = k_i \cdot p$$

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{k_1}{k_2} = \alpha \text{ (verteilungskoeffizient)} = \frac{m_1 \cdot V_2}{m_2 \cdot V_1}$$

voraussetzung für eine optimale trennung zweier substanzen ist ein deutlicher unterschied in den verteilungskoeffizienten; d.h. wenn sich die analyte (soluten) zw. der stationären (meist flüssig) und der mobilen fase (flüssig oder gasförmig) verteilen und sich permanent (in jeder trennstufe) ein gleichgewicht einstellt:

- **tailing & fronting:** überlastungserscheinung von adsorption und verteilung. Der dampfdruck des analyten ist entscheidend ob dieser sich in der stationären oder mobilen fase befindet (beeinflusst die retentionszeiten);
- **theorien des chromatografischen trennvorganges**, haben nur modellcharakter (idealisiert). Als eine von mehreren hat sich das dynamische theorie konzept durchgesetzt. Die **van-Deemter-gleichung** gibt trenn-stufenhöhe in abhängigkeit von der linearen fluss-geschwindigkeit ab. Die trennstufen-höhe (h) ist dabei wie folgt definiert:

$$H = A + (B/u) + (C \cdot u)$$

A: dem **eddy-diffusions-term** liegt die packungs-homogenität zugrunde; teilchen haben verschiedene geschwindigkeit; der term ist klein wenn packung homogen ist und aus teilchen mit geringer korngrösse besteht;

B: der **longitudinal-diffusions-term** beschreibt die diffusion der analyten auch entgegen der flussrichtung, und ist abhängig vom diffusions-koeffizienten des analyten (term um so kleiner, je grösser die molmasse). Ist bei hohen geschwindigkeiten des trägermediums allerdings vernachlässigbar;

C: der **massenübergangs-term** beschreibt die geschwindigkeit bei gleichgewichts-einstellung. Ist klein, wenn das packungsmaterial feinkörnig ist und grosse oberfläche hat (belegung des festkörpers niedrig). Bei hohen geschwindigkeiten des trägermediums wird dieser einfluss grösser;

bei der kapillargas-GC sind die terme A, B quasi zu vernachlässigen.

a.3. **Beurteilung einer trennung:**

- **retentionzeit** (t_r): jene zeit die vom aufbringen der probe vergeht bis zum erscheinen des ersten peaks der substanz am detektor;
 $t_r = t_m + t_s$; t_m , tozeit; t_s , netto-retentionszeit
- **relative retention** (R_{21}): $R_{21} = t_{r2} / t_{r1}$
 stellt ein mass der selektivität eines systems dar (\neq empfindlichkeit);
- **auflösung r:** $R_{21} = 2 \cdot (t_{r2} - t_{r1}) / (W_1 + W_2) = 1,177 \cdot (t_{r2} - t_{r1}) / (b_1^{0,5} + b_2^{0,5})$
 für quantitative analysen sollte gelten: $R = 1$ bis 1.5

III.d.b – Gaschromatographie (GC):

b.1. **Trägergase:** sind inertgase wie z.b.: wasserstoff (H), helium (He), stickstoff (N), argon (Ar), und seltener CO₂. Folglich gibt es bei der GC keine interaktion des analyten mit dem trägergas (der analyt wechselwirkt nur mit stationären fase). Bei temperatur-programmierter arbeitsweise nimmt fluss ab, da die viskosität des gases zunimmt (⇒ druckprogrammierung erforderlich, um fluss konstant zu halten);

trärgas-fluss: für gepackte säulen 25-150mL/min; für kapillaren 1-25mL/min.

b.2. **Probegeber:** gasförmige probe bis zu 20mL direkt in den gasfluss injiziert; für feste & flüssige proben benötigt man einen einspritzblock;

einspritz-volumina: gepackte säulen 0.5 - 20µL; kapillaren 0.5 - 5µL; bei splitinjektion 1nL denkbar;

- automatische probengeber (autosampler) arbeiten mit relativen fehlern um 0.5%;
- die injektortemperatur liegt üblicherweise um ca. 50°C über dem siedepunkt der am höchsten siedenden komponente.

b.3. **Säulen:** material aus edelstahl, glas oder hochreinem quarz (fused silica), deren bruchsicherheit durch eine polyimid-ummantelung garantiert ist. man unterscheidet:

- **gepackte säulen:** stationäre fase ist auf körnigem material aufgebracht, das mittels trichter in die 1-5m lange säule (säuleninnen-durchmesser: 3 - 8mm) eingebracht wird;
- **kapillarsäulen:** flüssige, stationäre fase ist auf kapillar-innenwand ausgebracht; kapillaren können bis zu 100m lang sein (säuleninnen-durchmesser 0.15 - 1mm);
 - i) dünnfilm-kapillaren **WCOT** (wall coated open tubular) ist in der die stationäre fase als dünner film auf kapillar-innenwand aufgebracht;
 - i) dünnschicht-kapillaren **SCOT** (support coated open tubular). der film befindet sich auf einer porösen trägerschicht (z.b. kieselgur, besitzt eine höhere probekapazität, da es eine höhere oberfläche fase besitzt). Ihre effizienz ist dafür geringer.

b.4. **Trennflüssigkeiten:** folgende kriterien müssen eingehalten werden;

- thermisch & chemisch stabil;
- gering flüchtig, um säulenbluten zu vermeiden;
- siedepunkt soll etwa 100°C über max. arbeitstemperatur liegen;
- gewisse selektivität erforderlich, d.h. sinnvolle unterschiede in den verteilungskoeffizienten;

für die **adsorption-gc** werden andere feste fasen verwendet; besitzt einen grossen temperaturbereich, eine hohe basislinien-stabilität und wesentlich schnellere gleichgewichts-einstellung. **Nachteilig** sind der geringe lineare bereich der adsorptions-isothermen (unsymmetrische peaks), lange retentionszeiten aufgrund grosser adsorptionenthalpien, adsorptionsmittel zuweilen schwer reproduzierbar.

b.5. **Detektoren** der GC: als universelle detektoren haben sich der wärme-leitfähigkeits & der flammenionisations-detektor, sowie der massendetektor durchgesetzt.

- **Flame ionization detector (FID):** in einer flamme werden eluiierende organische verbindungen pyrolysiert und oxidiert. Die dabei entstehenden ionen gelangen zur sammelelektrode und ergeben ein signal. Der FID spricht insbesondere auf C-C & C-H bindungen an und ist unempfindlich gegenüber carbonyl-, alkoholischen-, halogen- oder amino-gruppen, als auch nicht brennbare gase wie wasserdampf, kohlendioxid, schwefeldioxid und stickoxid.
- **Elektron capture detector (ECD):** mit einem β -strahler (⁶³Ni oder tritium) wird im detektorraum eine elektronenwolke erzeugt (ionengeneration führt zu einem konstanten grundstrom). Dieser nimmt ab, wenn substanzen mit elektronenziehenden gruppen wie halogenen, peroxide, chinone oder nitrogruppen eluieren. Verwendung insbesondere für LHKW (leichtflüchtige halogenierte kohlen-wasserstoffe) und halogenierte insektizide.
- **Nitrogen-phosphor-detector (NPD):** empfindlichkeit 10-E³-fach höher. Im detektorraum wird eine wasserstoffarme, nicht mehr zündfähige flamme unterhalten, die zu einem plasma um eine rubidiumhaltige glasperle führt, in welchem N- oder P-haltige verbindungen radikale bilden (z.b. CN- radikale). Diese reagieren mit Rb-radikalen unter bildung von CN⁻ und Rb⁺ ionen. Letztere werden von der negativen perle wieder eingefangen.

b.6. der **massendetektor** = **mass spectroscopy (MS)** ist ein besondes sensitiver detektor für die GC: apparative grundlagen: ein MS besteht aus den folgenden einheiten

- i) einlass-system, zur probeneinführung (hier GC);
- i) ionenquelle, wo die ionisierung erfolgt;
- i) analysator (trennsystem), zur trennung der ionen nach m/z (bzw. m/e: quadrupol);
- i) registriereinheit, zur ausgabe der messdaten;

• ionisierungsverfahren für GC-MS:

- i) **Elektronstoss-ionisation (EI)**: erfordert energie um aus neutralen atomen oder molekülen elektron zu entfernen. Das abgespaltene elektron wird durch ein radikalkation unter anionbildung aufgenommen (potentialdifferenz zw. den elektroden 70eV). Bei GC-MS werden manchmal auch 20eV und darunter gewählt, um die ionisierung von He (ionisations-potential, IP = 24.5eV) zu vermeiden (fragmentierung wird geringer).

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \cdot 1.6 \cdot E^{19} \quad [\text{eV}]$$

h, Planck'sche konstante	6.63·E ⁻³⁴ [J·s]
c, lichtgeschwindigkeit	3·E ⁸ [m/s]
λ, wellenlänge der strahlung	[m]

- i) **Chemische ionisation (CI)**: ionisation kann auf zweifache weise erfolgen

- modifizierte ionenquelle;
- überschuss eines reaktandgases;
- dabei erfolgt die ionisation durch reaktion mit reaktandgas-ionen; bsp.: methan als reaktandgas:

$$\text{CH}_4^+ \bullet + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_5^+ + \text{CH}_3 \bullet$$

$$\text{CH}_4^+ \bullet \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H} \bullet$$

$$\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2$$

CH₅⁺ und C₂H₅⁺ machen ca. 80% der reaktandgas-ionen des methanplasmas aus.

- ladungsübertragung R⁺• + M → R + M⁺•;
- ist IP_R ≈ IP_M, so kommt es kaum zu fragmentationen; ist IP_R > IP_M, so gleicht das spektrum einem durch elektronen-stoss ionisation entstandenem;
- ionen-molekül-reaktionen (echte chemische ionisation); erhalt von molekül-kationen [M+H]⁺.

• **Trennsystem / analysator (MS):**

- i) beschleunigung der ionen (durch linsensystem) auf eine bestimmte ausgangsgeschwindigkeit;
- i) strahlbündelung durch blende;
- i) geschwindigkeit hängt ab von verhältnis m/z (e);
- trennung der ionen**: ablenkung in einem magnetfeld durch gleichsetzen von lorenz- & zentrifugalkraft ergibt:

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 \cdot r^2}{2 \cdot V} \quad [\text{s}^2/\text{m}^2]$$

m, masse des molekülfragmentes	[g]
v, geschwindigkeit des --"--	[m/s]
z, anzahl der ladung pro fragment	[-]
B, magnet. feldstärke	[Vs/m ²] = [T]
V, angelegte spannung	[V]

wichtig: ionen werden nach verhältnis masse zu ladung (m/z oder m/e) aufgetrennt;

- i) **flugzeit –MS (ToF) time of flight**: beschleunigte ionen treten in ein flugrohr ein wobei leichtere ionen das ende schneller erreichen als schwerere - können somit getrennt registriert werden; ionisation erreicht man mittels eines gepulsten lasers (heute MALDI-TOF);

- i) **doppelt-fokussierende geräte**: ionen mit ihrer endlichen eigengeschwindigkeit v' (nach allen raumrichtungen), rufen eine energiedispersion hervor. das bewirkt:
 - ⇒ unterschiedliche ablenkung im magnetfeld;
 - ⇒ verbreiterung des ionenstrahls (verminderte auflösung);
 durch vorschalten eines elektrostatischen analysators (wirkt richtungsfokussierend- & energiedispersierend), kann dispersion kompensiert werden.

Auflösung: austritts- & kollektorspalt determinieren die endliche breite eines ionenstrahls. Um unterschiedliche massen getrennt voneinander registrieren zu können, dürfen strahlen sich nicht oder kaum überlappen.

⇒ auflösung über 60·E³; auflösungsvermögen: **A = m/Δm**;

- i) **hochauflösend**: auflösung von C, H, N, O-multiplets gestattet (A>10·E³).

- i) **niedrigauflösend**: A<1500

- **Quadrupol-MS:** ist ein trennsystem das aus vier zylindrischen stäben aufgebaut ist, wobei zwei sich gegenüberliegende leitend verbunden sind; die potentiale der beiden stabpaare haben relativ zur feldachse den gleichen betrag, aber entgegengesetztes vorzeichen (180° fasenverschoben). Ionen werden mit geringer neigung zur z-achse (verkanntet) in z-richtung eingeschossen, wo sie einer gleichspannung (DC) die mit einer hochfrequenten wechselfspannung (AC) überlagert ist, ausgesetzt werden (die AC zwingt die ionen zu sinusförmigen schwingungen um die z-achse). Folgendes antwortverhalten ist dabei möglich:
 - i) dominiert die AC über die DC, so oszillieren die ionen mit zunehmender amplitude und kollidieren letztlich an den stäben (werden ausgeschieden);
 - i) **x-richtung:** sogenannter high pass-massenfilter, nur grosse massen vermögen durchzutreten;
 - i) **y-richtung:** sogenannter low pass-massenfilter, schwere massen können der AC nicht folgen und werden durch die DC an die stäbe gezogen (auf leichtere ionen wirkt die frequenz korrigierend).

Registriereinheiten:

- fotoplatte: ionen mit verschiedenen ablenkungsgradienten treffen auf und schwärzen die selbe;
- auffänger: am analysatorende montiert, gelten jeweils für ein bestimmtes m/z-ion;
- kollektorspalt: der den durchtritt von ionen mit bestimmten ablenkradius (r) ermöglicht; damit ionen mit verschiedenen massen registrierbar sind, werden diese nacheinander so abgelenkt, dass deren ablenkradius gleich (r) wird (kontinuierliche änderung von U und/oder B).

- **Punkt und array ionenkollektoren:**

- **punkt-kollektor:** ionenstrahl wird in einem punkt fokussiert & die ionen mit verschiedenen m/z werden sequentiell auf den kollektor geleitet (zeitdomäne);
- **array-kollektor:** ionenstrahl wird nach verschiedenen m/z dispergiert und alle ionen werden simultan auf m/z-spezifische kollektoren geleitet (ortsdomäne);
- **szintillationsdetektor:** ionen treffen auf geerdeter platte auf, setzen elektronen frei, die mittels sekundär-elektronenverstärker (SEV) verstärkt werden und auf szintillationsdetektor auftreffen, der fotonen freisetzt, die über fotomultiplier wiederum verstärkt und in ein elektrisches signal konvertiert werden.

- **Ausgabe der messdaten:**

- total-ionenstrom = summe oder integral über alle ionen, die durch analysator treten;
- selected ion monitoring = auswahl nur bestimmter ionen (molekülionen oder fragmente), was voraussetzt dass der analyt & dessen spektrum bekannt sind;

Interpretation von ei-massenspektren:

- basispeak = höchster oder intensivster peak im spektrum (referenzpeak);
- molekülpeak = ionisiertes, unfragmentiertes molekül (radikalkation);
- isotope: aus einer chemisch reinen verbindung erhält man ein gemisch von massenspektren, weil ihre elemente aus mehreren isotopen bestehen.

Die substanzidentifizierung erfolgt durch vergleich mit einer spektrenbibliothek; **achtung:** die gemachten vorschläge müssen stets auf plausibilität geprüft werden.

III.d.c - Ionen-Chromatografie (IC): zur erfassung von z.b. HCl & Cl₂ in wässriger lösung.

- i) **packungsmaterial:** synthetische ionenaustauscher aus glas oder polymerkügelchen (durchmesser 30-40µm); oder sparsame beschichtung mit porösen kieselgel mit flüssigen ionen-austauschern;
- i) zur detektion wird die **konduktometrie** herangezogen - leitfähigkeits-detektor; **problem:** zu hohe grundleitfähigkeit (basislinie zu hoch) daher suppressorsäulen;
- i) **suppressorsäulen** und gezielte auswahl der mobilen fase:
 - ➔ **anionenbestimmung:** eluent enthält NaHCO₃/Na₂CO₃; nach auftrennung der anionen werden kationen durch undissoziierter kohlenensäure gebunden → anionen werden empfindlich detektiert;
 - ➔ **kationenbestimmung:** eluent enthält HCl → nach auftrennung der ionen werden anionen durch undissoziierten wasser gebunden → kationen werden empfindlich detektiert.

III.d.d - High pressure liquid chromatography (HPLC):

- **Allgemeines zur methode:** die HPLC (high performance liquid chromatography) ist eine methode zur analytik fester und flüssiger substanzgemische (qualitativ). Die HPLC wird in aller regel dann angewandt, wenn eine verdampfung der relevanten analyte ohne zersetzung und damit eine auftrennung mittels GC nicht möglich ist. Zusätzlich zu den trennprinzipien der adsorption und verteilung, sind bei der flüssigchromatografie *ionenaustausch* und (größen-) *ausschluss* wichtig;
 - i) dabei erzielt man eine trennung von gemischen;
 - i) ermöglicht eine identifizierung von komponenten (qualitative analyse);
 - i) und ermöglicht eine mengenmässige (quantitative) bestimmung von komponenten.
- **Prinzipieller aufbau:** die anlage besteht aus folgenden komponenten:
 1. **Eluensvorrat** - flaschen mit solvenzien.
 2. **Hochdruck-förderpumpe** - druckgenerierung bis zu 15MPa bei geringer respulsion; die pumpe muss chemische resistent sein und soll eine konstante förderleistung im bereich 0.1 - 10mL/min aufweisen. Es werden **langhub-, kurzhub- & kolben-membranpumpen** eingesetzt.
 3. **Injektor - injektionssystem:** als probeneinlass werden sixport-ventile verwendet. Bei beladener probeschleife drückt das eluens zur säule und nimmt dabei die probe mit.
 4. **Trennsäulen** - HPLC säulen bestehen aus edelstahl, in selteneren fällen aus glas oder kunststoffen. Es wird stets eine vorsäule zum schutz der trennsäule eingesetzt.
 5. **Säulenfüllung:** je poröser das material, je enger die poren sind, desto grösser ist die spezifische oberfläche (100m²/g), desto höher ist auch die retentionszeit der soluten. Kleine teilchen setzen die trennstufen-höhe herab und erhöhen somit die trennleistung.
 6. **Säulendimensionen:** säulen mit innen-Ø zw. 1 - 3 mm werden als narrowbore säulen, mit geringeren durchmessern als microbore säulen bezeichnet. Mittlerweile werden auch schon nanobore säulen eingesetzt, letztere reduzieren lösungsmittel-bedarf. Weiters werden durch die geringere peakverdünnung die peaks schärfer, also die signale höher.
Bei der **adsorptions-chromatografie** werden kieselgel oder aluminiumoxid als stationäre fasen eingesetzt. Das laufmittel muss möglichst wasserfrei sein. Die adsorptions-chromatografie wird zur trennung apolarer substanzen verwendet (schlecht wasserlöslich).
Bei der **verteilungs-chromatografie** dienen entweder immobilisierte flüssigkeiten oder chemisch gebundenen fasen als stationäre fasen. Je nachdem, ob die fase polar oder unpolar ist, spricht man von normalfasen- oder von umkehrfasen- HPLC.
 7. **Laufmittel:** im gegensatz zur GC treten bei der HPLC signifikante wechselwirkungen zw. mobiler und stationärer fase auf. Die entscheidende eigenschaft einer mobilen fase ist deren polarität, die der stationären fase ähnlich ist (optimierung der verteilung und retentionszeiten). Man verwendet stets lösungsmittel-gemische (wasser, methanol, ethanol & acetonitril, etc).
 8. **Detektor:** man detektiert die eigenschaft der mobilen fase (brechungsindex- oder leitfähigkeits-änderung) oder jene des solutes (UV-absorption, fluoreszenz, diffusionsstrom an elektrode);
fotometrischer detektor: das laufmittel wird durch eine durchfluss-küvette gepumpt, wobei ein uv-spektrum aufgenommen wird;
fluoreszenz-detektor: empfindlicher als obiger. Beispiele sind "polyzyklische aromatischer kohlenwasserstoffe" (PAHs), von denen nahezu alle fluoreszieren;
brechungsindex-detektor: universeller detektor - weniger empfindlich als der UV-detektor. Er besteht aus einer mess- und einer vergleichszelle. Dient als ergänzung für soluten, die im UV-bereich nicht ansprechen. Erfordert eine exakte thermostatisierung;
elektrochemischer detektor: als detektionsprinzipien finden die voltammetrie, amperometrie, coulometrie und die konduktometrie anwendung, wobei die amperometrie der voltammetrie vorgezogen wird;
spektroskopische detektoren: hierzu zählen neben den bereits erwähnten UV- & IR-detektoren die atomemissions- & massendetektoren. Da der massendetektor spezielle einlass-systeme erfordert, wird letzterer hier gesondert betrachtet;
massendetektor: dabei muss die kopplung von LC (unter atmosphärischem druck) und massenspektrometers (MS quasi unter vakuum) erfolgen. Dabei wird die lösung in der eine ionensorte überwiegt, einem unterdruck ausgesetzt der den tröpfchenradius schrumpfen lässt. Ab einem gewissen radius erfolgt elektrostatische abstossung und ionen werden freigesetzt. Die ionen entstammen einem - dem eluens zugesetzten flüchtigen puffer (z.b. ammonium-acetat). Als analysatoren werden in aller regel quadrupole eingesetzt. Am häufigsten im bereich der luftanalytik finden der UV- & der fluoreszenzdetektor anwendung.
 9. **Signalverarbeitung:** weiterverarbeitung per computerunterstützter software mit der entsprechenden spektrenbibliothek.

III.e - Klassifikation nicht konventionelle schadstoffe:**1. VOCs-volatile organische HCs:**

- alifatische & aromatische kohlen-wasserstoffe;
- aldehyde, ketone = carbonyle;
- alkohole;
- amine;
- diisocyanate (di);
- leichtflüchtige halogenierte kohlen-wasserstoffe (LHKW).
- organische säuren.

2. SVOCs-semivolatile organische HCs (zu beträchtlichen teil oder gar weit überwiegend partikelgebunden):

- chlorierte dibenzldioxine und dibenzofurane (PCDD; PCDF);
- polyzyklische aromatische kohlen-wasserstoffe (PAHs);
- nitrierte PAHs (NO₂-PAHs);
- phtalate;
- polychlorierte bifenyle (PCBs);
- pyrethroide, bzw. pestizide allgemein;
- schwermetalle (v.a. quecksilber);

3. pcp (s. alkohole unter VOCs):

- partikelanalyse (exemplarisch);
- faserbestimmung (asbest);
- bioaerosole;

VOCs - alifatische, aromatische kohlen-wasserstoffe	
toxikologische relevanz	akut oder chronische toxisch, reizend, carcinogen ozonvorläufer;
probenahme	adsorber - röhrrchen (e.g. tenax, aktivkohle für VOCs inkl. VVOCs) oder multibett-adsorbentien; edelstahlkanister (hauptsächlich 6 und 15L fassungsvermögen); passive probenahme (v.a. aktivkohle, tenax);
aufarbeitung / analyse	elution mit schwefel-kohlenstoff; thermodesorption (für sämtliche sorbentien ausser für aktivkohle);
detektion	GC-FID, MS;
kalibrierung	extern oder intern;

aldehyde, ketone = carbonyle	
toxikologische relevanz	akut oder chronische toxisch, reizend, carcinogen; bedeutende smog-bestandteile;
probenahme	absorption in flüssigkeit, die das jeweilige reagenz enthält (auch unter verwendung von denuder); kartusche mit trägermaterial, das mit reagenz imprägniert wurde (ca. 6h 0.5-1L/h) oder aktives sammeln auf tenax;
aufarbeitung / analyse / detektion	kolorimetrische messung; elution mit acetonitril & HPLC-UV/FD; thermodesorption GC-FID;
kalibrierung	extern oder intern;

alkohole	
toxikologische relevanz	in der regel gering toxisch, reizend, carcinogen (PCPs);
probenahme	adsorber-röhrrchen (silicagel, aktivkohle, carbosieve); absorption (alkal. lösung); passive probenahme prinzipiell möglich (aktivkohle);
aufarbeitung / analyse	elution; derivatisierung (alkohole mit höheren siedepunkt);
detektion	GC-FID, ECD, MS; HPLC-UC/FD IR (z.b. für iPrOH, charakteristische bande zw. 850 & 1150cm ⁻¹)
kalibrierung	extern oder intern;

amine	
toxikologische relevanz	akut oder chronische toxisch, reizend; carcinogen (vorläufer);
probenahme	adsorber -röhrchen (aktivkohle, silicagel); denuder (adsorption auf aktivkohle oder silicagel-röhrchen);
aufarbeitung / analyse	derivatisierung (NBD-C1, DNFB, FMOC-C1 und viele andere mehr); extraktion der röhrchen mit DMSO;
detektion	HPLC-UV/FD; GC-NPD, FID, MS; headspace GC-FID;
kalibrierung	Extern;

diisocyanate (Di, hauptsächlich HDI, 2,4-TDI, 2,6-TDI)	
toxikologische relv.	reizend;
probenahme	absorption in lösung mit N-4-nitrobenzyl-N-n-propylamin als derivatisierungsreagenz; röhrchen mit glaswolle und glasstaub (imprägniert mit reagenz);
aufarbeitung / analyse	extraktion mit tuluol, einengen & aufnahme in acetonitril; filter oder röhrchen extrahieren / eluieren mit acetonitril;
detektion	HPLC-UV/FC;
kalibrierung	Extern;

LHKW (inkl. FCKW)	
toxikologische relevanz	carcinogen (zum teil); fotochemisch relevant;
probenahme	adsorber-röhrchen (grafitisierte russe, carbosieve, aktivkohle); edelstahlkanister oder absorption in geeignetem solvens;
aufarbeitung / analyse	elution mit n-pentan, mit aceton oder mit schwefel-kohlenstoff; kryo-trapping; thermodesorption (ausser aktivkohle); headspace (purge & trap);
detektion	GC-ECD, MS oder IR (als <i>in-situ</i> methode unter vorbehalt);
kalibrierung	extern oder intern;

organische säuren	
toxikologische relevanz	ätzend (auf schleimhäute); und als solche bedeutende smog-bestandteile;
probenahme	scrubbing mittels nebelkammer und ausfrieren; in beiden fällen verursachen filter artefakte; absorption im koh-beschichteten denuder;
aufarbtg. / analyse	elution (aufnahme mit bidest (8 mL für denuder);
detektion	IC;
kalibrierung	extern oder intern;

SVOCs semivolatile				
toxikologische relevanz	chronische toxisch; carcinogen;			
analytik von SVOCs				
spezies	probenahme	aufarbeitung	clean-up	detektion
PCDD/F	staub	soxhlet (tuluol)	ja	GC-HRMS
PAHs	glasfaser-filter ag-membran filter	soxhlet (CH ₂ Cl ₂)	ja 0.45µm filter	HPLC-FD GC-FID, MS
NO ₂ -PAHs	diselruss staub	soxhlet (CH ₂ Cl ₂) ultraschall (CH ₂ Cl ₂)	präp. HPLC	GC-MS; HPLC-FD (red. zu NH ₂)
PCB	florisil	extraktion mit n-hexan	ja	GC.ECD, MS
phtalate	pu-schaum xad	extraktion mit (CH ₂ Cl ₂)	nein	GC-MS
pyrethroid e	tenax	extraktion mit aceton	nein	GC-MS (CIMS, i- butan)
kalibrierung	extern oder intern			

schwermetalle	
toxikologische relevanz	akut oder chronisch toxisch; carcinogen;
probenahme	cellulosenitrat-filter in kombination mit waschflaschen; gasförmiges Hg an KCl-denuder;
aufarbeitung / analyse	aufschluss der filter mit HNO ₃ ; therm. desorption bei 450°C, komplette reduktion zu Hg ⁰ bei 900°C und anreicherung auf "goldfalle";
detektion	AAS (ICP-AES & AAS für alle fraktionen ausser permanganat; GFAAS für Ar, Cd, Pb, Sb, Se, Ti falls noch niedrigere nachweisgrenzen erforderlich sein sollten);
kalibrierung	extern oder intern;

fasern (asbest)	
toxikologische relevanz	Carcinogen;
probenahme	cellulosenitrat-filter (durchmesser 25mm, porenweite 0.8-1.2µm);
aufarbeitung / analyse	sichtbarmachung des filters durch kondensierend; lösungsmittel-dampf (filter polymerisiert & wird transparent);
detektion	lichtmikroskopie oder elektronenmikroskopie (REM_EDX); qualitative analyse mittels IR (KBr pressling);
auswertung	gezählt werden fasern mit >5µm länge und durchmesser <3µm; längen- zu durchmesser-verhältnis >3 pro zufällig gewähltem flächenelement;

bioaerosole	
toxikologische relevanz	krankheitserreger, allergene; carcinogene;
probenahme	culture-based: impaktoren (auf agar), impinger (AGI, all glass impinger mit nährlösung), abscheidung auf filter;
aufarbeitung / analyse	culture-based: aufbringen auf nährmedium; non-culture-based: FL (fluorescent labeling), PCR, FISH (fluorescent <i>in-situ</i> hybridization);
detektion	lichtmikroskopie oder fluoreszenzmikroskopie;
kalibrierung	auszählung des nährmediums; automatische auswertemethoden;

III.f - Automatische & semi-kontinuierliche verfahren der VOC-analytik:

i. CMS-dräger (chip-mess-system)

- direktanzeigendes vor-ort-mess-system zur konzentrationsbestimmung von gasen und dämpfen;
- es besteht aus schadstoff-spezifischen chips & einem analyzer;
- luftprobe wird durch eine mit reagenzien gefüllte kapillare im chip gesaugt und erzeugt farbreaktion; farbänderung wird opto-elektronisch verfolgt und in eine konzentration umgewandelt, die am display ausgegeben wird;
die wanderungs-geschwindigkeit der farbzone ist konzentrationsabhängig, d.h. bei höheren schadstoff-konzentrationen ist die messdauer kürzer (ca.30-60sec zur messung im MAK-bereich = maximale arbeitsplatz konzentration in [ppm] der arbeitsluft);

ii. BTX & VOC-monitore zur vor-ort-analytik: ist ein automatischer thermodesorptions-GC-FID;

III.g - Sensoren - künstliche nasen als kontinuierliche messverfahren:

- sensor aus dotierten metalloxiden in verbindung mit leitfähigen polymeren;
- messprinzip basiert auf der änderung der leitfähigkeit oder der masse;
- schwingquarze: durch adsorption von luft-inhaltsstoffen ändert sich deren schwingungsfrequenz (nachweisgrenzen im ppm-bereich);
- akustische oberflächenwellen (SAW): änderung der piezoelektrischen resonanzfrequenz;
- sensor arrays: mehrere sensoren (mit unterschiedlichem ansprechverhalten) zusammengeschaltet ergeben ein sensorkollektiv (sensorchips);
- molecularly imprinted polymers (MIPs), kovalente oder nicht-kovalente werden durch polymerisation, bzw. polykondensation in gegenwart einer molekularen druckvorlage gefertigt. Als druckvorlage (matrize) wird die später zu bestimmende substanz gewählt. Die detektion erfolgt z.b. gravimetrische, d.h. mittels quartzcrystal-mikrowaagen (QCM) oder durch surface acoustic waves (SAW) im fg-bereich!

III.h - Kontinuierliche oder in-situ verfahren = remote sensing: probenahme & probenaufarbeitung entfallen hier, denn die zu erfassenden luft-inhaltsstoffe werden direkt in der atmosphäre nachgewiesen;

1. streuchlichtverfahren:

- **Raman-spektroskopie (RS)** detektion der inelastischen streustrahlung. Bei der raman-spektroskopie ändert sich die polarisierbarkeit eines moleküls = "molekülvolumen". Dabei wird licht in die zu messende substanz eingestrahlt (rayleigh-streuung). Erst das gestreute licht kann (schwingungs-) energie der moleküle aufgenommen haben (stokes) oder energie an moleküle abgegeben haben und diese in einen anderen schwingungszustand versetzen (anti-stokes);
 - raman & IR sind komplementäre methoden;
 - problem des raman-effektes ist dessen geringe empfindlichkeit;
 - ausblenden der rayleigh-strahlung mit notch-filtern (➔ besseres SNR = signal to noise ratio).
- **Laser induzierte fluoreszenz (LIF):**
 - fluoreszenz-maximum & **abklingzeit** lassen eine eindeutige zuordnung zu (PAHs);
 - nachweisgrenzen im ng/m³-bereich (PAHs);
 - problem: quenching und kleine "cross sections" (vgl. mit raman) für viele luftinhaltsstoffe (PAHs) bilden hier eher die ausnahme).

2. Absorptions-spektroskopie:

- **Infrared (IR) spektroskopie:** durch elektromagnetische strahlung in IR-bereich werden moleküle zur rotation & schwingung angeregt. Um IR-aktiv zu sein müssen moleküle dipolmomente besitzen;

dipolmoment :

$$\mu = q \cdot d \quad [A \cdot s \cdot m]$$

die signalintensität (S) ist direkt proportional der dipoländerung bei einem schwingungsübergang. Je nach temperatur befindet sich ein molekül in einem gewissen schwingungszustand. Die energieabstände zw. den einzelnen schwingungsniveaus sind gequantelt. Über die besetzung dieser schwingungszustände gibt die boltzman-verteilung auskunft. Als einfaches modell dient der harmonischer oszillator → parabelförmiger energie-potentialverlauf (siehe VL Riepe seite 56; *innenraum-luftanalytik*):

$$E_v = (v + 1/2) \cdot \hbar \cdot \omega \quad [eV]$$

v, schwingungs-quantenzahl; $\hbar = h/2\pi$;

ω , frequenz = $\sqrt{k/\mu}$;

k, kraftkonstante der bindung;

μ , reduzierte masse;

in der realität handelt es sich um einen **anharmonischer** oszillator (potentialverlauf ist nicht parabelförmig = morse-potential). Die energiedifferenz benachbarter niveaus werden zu höheren ordnungen hin immer kleiner bis letztendlich ionisation erfolgt. Übergänge zw. höheren niveaus sind allerdings bei raumtemperatur kaum zu sehen, da die höheren zustände nicht oder kaum besetzt sind. Die moleküle werden bei der bestrahlung mit IR-licht naturgemäss auch zur rotation angeregt;

die **maximale** anzahl der schwingungen beträgt:

3n-6 für nicht-lineare moleküle;

3n-5 für lineare moleküle;

n: anzahl der atome eines moleküls.

Aufbau eines ir-spektrometers kann dispersiv (beweglicher monochromator) sein, ist jedoch in den meisten fällen als FT-IR-spektrometers realisiert. dabei wird ein interferogramm aufgenommen; durch die fourier transformation aus Σ von sinus & cosinus-funktionen mit ganzzahligen vielfachen der grundfrequenz erhält man ein spektrum. Frequenzangaben erfolgen in wellenzahlen:

$$\nu^* = 1 \cdot E^4 / \lambda \quad [1/cm]$$

FT-geräte haben mehre vorteile:

- i) rasche spektrenaufnahme (dispersive geräte benötigen das vielfache an zeit);
- i) höhere wellenzahl-genauigkeit (connes-vorteil);
- i) konstante auflösung;
- i) besseres signal-rausch-verhältnis (SNR); (multiplex-/Fellget-vorteil);
- i) erhöhter lichtdurchsatz (Jaquinot-vorteil);

- **Differential optical absorption-spektroskopie (DOAS)**
 - hauptsächlich im bereich uv-vis, aber auch ir (mikrowellen-banden führen bei den relativ hohen atmosphärischen drücken zur linienverbreiterung).
 - der extinktionskoeffizient eines beliebigen moleküls besteht zum einen teil aus einem sich rasch mit der wellenlänge ändernden (σ_1) und einem trägen teil (σ_{i0}).
 - der träge teil verursacht eine "generelle" neigung der basislinie.
 - zum trägen teil gehören rayleigh und mie-streuung
 - massgebend ist das betrachtete "energiefenster" (i.e. wellenlängenbereich).
- **Light detection & ranging (LIDAR):** dabei nutzt man das prinzip der rückstreuung durch die luftmoleküle (echoeffekt). Die anregungs-wellenlänge liegt dabei meist im UV-VIS. lidar wird in folgende disziplinen unterteilt:
 - topographic target LIDAR: messung über km weg wenn reflektion an einer fels-mauerwand möglich ist;
 - mie scattering LIDAR: mit abstimmbarem laser kann man aufgrund des reflektierten strahlungsanteils auf die partikelgröße des aerosols ($= \lambda_{\text{laser}}$) schliessen;
 - fluorescence LIDAR: zur bestimmung von fluorophoren (Na, PSCs, etc.) im niederen druckbereich der atmosphäre (mesosphäre und stratosphäre);
 - raman scattering LIDAR: zur messung von atmosphärischen hauptkomponenten O_2 , N_2 , CO_2 ;
 - differential absorption LIDAR (DIAL): backscattering erfolgt normalerweise nach einer e-funktion; DIAL misst daher die abweichungen des rückgestreuten lichtes von dieser e-funktion.

Remote sensing unterteilt man in: - long-path absorptions-monitoring;
- light detection & ranging (lidar);

passiv: hier macht man sich die natürliche solarstrahlung zunutze (sonne, blauer himmel);

aktiv: hier nutzt man eine künstliche strahlungsquelle (hochleistungs-lampen, laser, UV-VIS-IR).

- **Photoacoustic-spektroskopie (PAS):**
 - luft absorbiert strahlung (im ir-bereich), was sich in einer erwärmung äussert; diese erwärmung resultiert in akustischen signalen, die mit einem mikrofon wahrgenommen werden können;
 - auftrieb der PAS durch die entwicklung des laser und empfindlicher mikrofone;
 - pas macht sich den vorteil zunutze, dass die strahlungslose relaxation (kollisionen, translation \rightarrow akustisches signal) sehr viel schneller abläuft erfolgt als fluoreszenz;
 - erfolgreiche anwendung zur quantitativen bestimmung von mehrkomponenten-gemischen in luft bis in den ppb-bereich hinein; für NO , NO_2 , ethen, SF_6 , NH_3 , ozon, benzol, SO_2 , freone (FCKWs), H_2S ,...

IV - Spezielle analyseverfahren

ersten drei dienen der bestimmung von gasförmigen luft-bestandteilen;

- **Solid phase microextraktion (SPME)**: eine mit einem speziellen polymer beschichtete quarzglas-faser wird im zu untersuchenden medium exponiert (flüssig oder gasförmig). Die faser steckt in einer führungshülse eines faserhalters;
 - substanzen mit ausreichender affinität adsorbieren auf der faserbeschichtung;
 - das adsorptions-desorption-gleichgewicht stellt sich in aller regel rasch ein (<1min bei probenahme aus luft; wenige minuten bei probenahme aus gewässern);
 - nach injektion in den GC wird die faser der hohen injektortemperatur (GC) oder dem solvens (HPLC) exponiert; dabei erfolgt rasche desorption von der faser.
- **Resonance enhanced multi-photon ionization time of flight MS (REMPI-ToF-MS)**;
 - zur on-line bestimmung von VOCs (z.b. benzol, chlorbenzol, fenol, usw.) und SVOCs (PAHs, PCDD/F) in abgasen, rauchgasen von mva-emissionen etc;
 - luftprobe wird in probenahme-system (z.b. aus quarzglas) gesaugt;
 - durch einstrahlen von laserlicht mit resonanzfrequenz (im UV-VIS bereich) werden die zu bestimmenden komponenten desorbiert / verdampft und ionisiert;
 - analyse erfolgt mit einem MS oder besser noch im ToF;
 - bestimmungsgrenzen im ppb bis in den ppt-bereich konnten erreicht werden.
- **Protonen transfer massenspektrometrie (PT-MS)**; bestimmung gasförmiger luft-bestandteile nach dem prinzip der MS mit chemischer ionisierung; H_3O^+ dient als ionisierungs-reagenz (vorteil: H_3O^+ ionisiert alle spurenkomponenten der luft und lässt die haupt-komponenten der luft unangetastet);
 - das reaktandgas wird in einer hohkathoden-ionenquelle erzeugt (> 99.5% reinheit);
 - über ein venturi einlass-system werden die reaktandionen in das driftrrohr eingespeist. Das driftrrohr enthält die zu untersuchende luft (helium dient als puffergas):

$$\text{R} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{RH}^+ + \text{H}_2\text{O};$$
 - die einzelnen ionen haben auf grund unterschiedlicher ionenbeweglichkeiten verschiedene driftzeiten im driftrrohr und können so unterschieden werden (auch bei gleich grosser masse, bzw. m/z); bestimmungsgrenzen im unteren ppb-bereich.

Folgende zwei messverfahren dienen der bestimmung partikulärer luft-bestandteile:

- energiedispersive on-line **röntgenspektrometrie**: zur bestimmung von metallischen bestandteilen in aerosolen;
 - partikel in abgas werden auf quarzfilter, welches teil eines filterbandes ist, niedergeschlagen (z.b. 30-60min bei $2\text{m}^3/\text{h}$ auf 7cm^2 niederschlags-fläche);
 - das filterband wird bis zur messposition vorgespult;
 - messung metallischen bestandteile mit röntgenspektrometer (im sub-ppb-bereich).
- **Aerosol-massenspektrometer(AMS)**; ist ein in-situ verfahren zur bestimmung partikulärer luftbestandteile in dem sowohl die masse als auch die einzelkomponenten des aerosols bestimmt werden können;
 - aerosol-einlass-system (hochleistungs-evakuationspumpe) fokussiert die partikel zu einem schmalen strahl;
 - mittels ToF analysators werden die einzelnen aerodynamischen durchmesser der aerosolkomponenten ermittelt (flugzeit \approx masse);
 - am ende des ToF analysators werden flüchtige bestandteile der partikel verdampft & über einen quadrupol aufgetrennt;
 - arbeitsbereich eignet sich für partikel-durchmesser zw. 70-500nm (100% transmission); $c \geq 0.25\mu\text{g}/\text{m}^3$.

V - Kalibrierung von methoden und statistik

V.1 - Kalibrierung:

a) Herstellung *externer standards*:

- verdünnungsreihe in einem geeigneten lösungsmittel und injektion der jeweiligen standardlösungen in den HPLC bzw. GC;
- herstellung von prüfgasen (statisch): statische herstellungsmethoden arbeiten bei überdruck (gravimetrisch durch beladen eines träger röhrchens in einem gasdilutor) oder bei atmosphärendruck (diffusions-beladung eines passiv-probenahmen-röhrchens in einem starren behälter); injektion des analyten in eine gasmaus, tedlar bag, etc. bei bekannten volumen und abziehen eines definierten gasgemisches mittels gasdichter spritze;
- herstellung von prüfgasen (dynamisch): dynamische herstellungsverfahren beschränken sich auf das mischen von gasströmen durch injektion, permeation, diffusion, etc; mischen von gasen bei bekannten volumsströmen und beimischen des analyten durch injektion oder permeation.

Erzeugung von **prüfgasen**: als **grundgas** wird das zur verdünnung verwendete gas bezeichnet, welches rein und inert sein sollte. Dadurch lassen sich reale bedingungen einstellen (luftkomponenten; z.b. CO₂, H₂O). Die beimengungen der analyten müssen ausreichend rein sein und im geforderten arbeitsbereich löslich sein.

Anforderungen an die apparatur: dichtigkeit, inertheit, keine wandeffekte, sauberkeit, temperturkonstanz, gleichgewichtseinstellung, richtigkeit der messparameter (flüsse, drücke,...) und reproduzierbarkeit. Das prüfgas muss stabil, ausreichend verfügbar sein und darf nur geringen konzentrationsschwankungen unterliegen (<5%).

b) Herstellung *interner standards*:

- zugabe zur probe während oder vor der
 - a) probenahme,
 - b) probenaufarbeitung oder
 - c) analyse;
- vorteil: bei aufgabe während probenahme: kontrolle über das gesamte verfahren;
- anforderungen:
 - a) standard muss vergleichbare fysikalisch-chemische eigenschaften besitzen;
 - b) es darf mit dem/n analyt(en) nicht reagieren;
 - c) es muss von den analyten gut zu unterscheiden sein (z.b. hinreichend verschiedene retentionszeit, massenspektrum...);
 - d) es muss hohe reinheit aufweisen;
 - e) es darf die probenahme nicht beeinträchtigen.
 - f) oftmals eignen sich deuterierte verbindungen als interne standards.

V.2 - **Statistik**: nicht weiter ausgeführt....(siehe Riepe VL seite 80 – *innenraun-luftanalytik*)