Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung der organischen Komponente des troposphärischen Aerosols

AFS-Abschlußbericht

Förderkennzeichen: 07AF217 / 1

Projektleiter: Priv.-Doz. Th Hoffmann
Teilnehmer: Bettina Warscheid, Walter Nigge,
Dr. Ulrich Kückelmann

Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS)
Bunsen-Kirchhoff-Str. 11, 44139 Dortmund

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

I Zusammenfassung 1
Ia Zielsetzung 1
Ib Erzielte Ergebnisse 1

II Einleitung - Stand der Wissenschaft 3
1 Atmosphärische Aerosole 3
1.1 Motivation zur Untersuchung atmosphärischer organischer Aerosolpartikel 3
1.2 Vorläufergase zur Bildung sekundärer organischer Aerosolpartikel 6
1.3 Sekundäre organische Aerosole (SOA) 8
2 Analytik luftgetragener organischer Komponenten 11
2.1 Bestimmung organischer Substanzen in der Gasphase 11
2.2 Analytik partikelgebundener organischer Substanzen 12
3 Ionisation bei Atmosphärendruck 14
3.1 Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI) 14
3.2 Mechanismus der positiven APCI 16
3.3 Mechanismus der negativen APCI 18
3.4 Clusterbildung 20
3.5 Quantifizierung 23
4 Zielsetzung und Aufgabenstellung 25

III Experimentelle Methoden 27
5 Untersuchung von sekundären organischen Aerosolen 27
5.1 SOA-Generierung 27
5.2 On-line APCI-ITMS 30
5.3 Quantitative On-line APCI-ITMS 31
5.4 CID 34
5.5 Chemikalien 34

IV Quantitative Studien mittels On-line APCI-ITMS 35

6 Studien zur Bildung von VOC-Oxidationsprodukten 35

6.1 Ozonolyse von α-Pinen 36

6.1.1 Quantifizierung von Pinonaldehyd in Abhängigkeit von der relativen Feuchte 37

6.1.2 Untersuchungen zum Mechanismus mit isotopenmarkiertem Wasser 40

6.1.3 Criegee-Intermediat-Verzweigungsverhältnis 45

6.2 Zusammenfassende Diskussion 47

7 Quantifizierung von mittel- bis schwerflüchtigen Produkten in Luft 49

7.1 Entwicklung einer Standardadditionsmethode 49

7.1.1 Nopinon in der Gasphase 49

7.1.2 Matrixeffekte 51

7.1.3 Nopinon in der Flüssigphase 57

7.1.4 Bestimmung von Nopinon mittels Standardaddition 59

7.1.5 Quantifizierung von Sabinaketon in der Gas- und Partikelphase 60

7.2 Zusammenfassende Diskussion 65

V Strukturaufklärung von multifunktionellen Carbonsäuren in SOA 66

8 Mehrstufige massenspektrometrische Analyse 66

8.1 On-line APCI(-)-ITMS-Studien sekundärer organischer Aerosole 68

8.1.1 Dicarbonsäuren 70

8.1.2 Oxocarbonsäuren 73

8.1.3 Hydroxycarbonsäuren 78

8.1.4 Hochoxidierte Produkte von α-Pinen 83

8.1.5 Hochoxidierte Produkte von Limonen 89

8.2 Zusammenfassende Diskussion 94

VI On-line MS-Studien nicht kovalent-gebundener Oxidationsprodukte 96

9 Oxidationsprodukte und Partikelneubildung in der Troposphäre 96

9.1 Untersuchungen zur Bildung von Assoziaten in der Gasphase 98

9.1.1 Unterscheidung von dimeren Reaktionsprodukten und artifiziellen Clustern 101

9.1.2 Studien zum Potential von Carbonsäuren zur Dimerbildung 109

9.1.3 Vergleich des Potentials zur Bildung von Assoziaten und Partikeln bei der Ozonolyse von α-Pinen und Sabinen 112

9.2 Chemische Charakterisierung von Assoziaten mittels On-line APCI(-)-MS^n 119
9.2.1 Dimere der α-Pinen/Ozon-Reaktion 119
9.2.2 Assoziate der Sabinen/Ozon-Reaktion 130
9.3 Zusammenfassende Diskussion 136

VII Literatur 138

I Zusammenfassung

Ia Zielsetzung

Obwohl das Wissen um die Bedeutung von luftgetragenen Partikeln für die Strahlungsbilanz der Atmosphäre in den letzten Jahren zugenommen hat, sind eine Reihe von wichtigen Aerosolbildungsmechanismen bisher nur unzureichend untersucht worden. Dies gilt insbesondere für Aerosole, die aus flüchtigen organischen Vorläufern *(volatile organic compounds*, VOCs) natürlichen wie auch antrophogenen Ursprungs im Verlauf von troposphärischen Oxidationsprozessen gebildet werden. Das mangelnde Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse und ihrer Auswirkungen beruht ursächlich auf der unzureichenden Charakterisierung der organischen Komponente des troposphärischen Aerosols. Speziell das Wissen über Aerosolkomponenten aus biogenen Vorläufern ist entscheidend für eine erweiterte Interpretation von Labor- und Feldmessungen und demzufolge für ein besseres Verständnis von Partikelbildungsprozessen in der Atmosphäre.

Ib Erzielte Ergebnisse

Die am ISAS durchgeführten Arbeiten umfaßten die Entwicklung massenspektrometrischer Methoden für qualitative wie auch für quantitative Studien der chemischen Zusammensetzung von sekundären organischen Aerosolen (SOA) aus der Ozonolyse von Monoterpenen (α-Pinen, β-Pinen, Sabinen, Δ^3-Caren, Limonen) in der Gasphase. Die Aerosolgenerierung erfolgte in verschiedenen, kontinuierlich betriebenen Reaktionskammern (2 L, 12 L, 490 L). Die Modifizierung einer kommerziellen Atmosphärendruck-Ionisationsquelle ermöglichte die direkte Kopplung der einzelnen Reaktionskammern mit einem Ionenfallenmassen-spektrometer (*ion-trap mass spectrometer*, ITMS). Unter Verwendung einer Korona-Entladung wurden die gleichbleibend in die Ionisationsquelle überführten Analyten als Folge von Ionen-Molekül-Reaktionen chemisch ionisiert und als $[M+H]^+$- bzw. $[M-H]^-$-Ionen im Massenspektrum verzeichnet.

Mit Hilfe des entwickelten On-line APCI-ITMS-Systems *(atmospheric pressure chemical ionisation,* APCI*)* konnte die Bildung von Gas- und Partikelphasenprodukten in Echtzeit (Zeitauflösung ~ 1 s) als Folge der Monoterpen-Ozonolyse beobachtet werden. Die Nachweisgrenze lag bei ca. 100 ppt(v/v) im positiven Ionenmodus. Basierend auf der Entwicklung geeigneter Standardadditionsmethoden erfolgte die unmittelbare Quantifizierung ausgewählter Oxidationsprodukte in der Gas- und Partikelphase unabhängig von der rel. Feuchte im Reaktionssystem. Während die Konzentration von leichter flüchtigen Analyten (Dampfdruck ≥ 3 Pa) unter Verwendung eines gasförmigen internen Standards bestimmt wurde, ermöglichte der Einsatz einer Standardlösung die Quantifizierung selbst schwerflüchtiger Produkte (Dampfdruck < 3 Pa) in der Partikelphase. Für carbonylische Verbindungen betrug die Bestimmungungsgrenze 300 ppt(v/v) und das Ansprechverhalten des APCI-ITMS-Systems lag zwischen 15 und 30 s. Mittels dieser Standardadditions-methoden wurde erarbeitet, daß die Ausbeuten von Pinonaldehyd und Sabinaketon (C_{10}- bzw. C_9-Carbonylverbindungen) – einer der jeweiligen Hauptoxidationsprodukte bei der Ozonolyse von α-Pinen bzw. Sabinen – sich im Bereich von ≤ 1 % bis 80 % rel. Feuchte ungefähr verdoppelten. Die Aufdeckung des zugrundliegenden Bildungsmechanismus fand mit isotopenmarkiertem Wasser ($H_2{}^{18}O$) statt. So führte bei Anwesenheit von Wasserdampf die Reaktion des stabilisierten Criegee-Intermediats mit H_2O zur Bildung eines α-Hydroxy-

Priv.-Doz. Dr. Th. Hoffmann, B. Warscheid
Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS)

hydroperoxids (α-HHP) in der Gasphase, welches unmittelbar in die entsprechende Carbonylverbindung (Pinonaldehyd, Sabinaketon) unter Verlust von Wasserstoffperoxid zerfällt.

Ein weiterer Teil der Arbeiten konzentrierte sich auf die Charakterisierung insbesondere der schwerflüchtigen Aerosolkomponenten der Monoterpen-Ozonolyse. Die chemische Charakterisierung der Einzelverbindungen wurde direkt mittels On-line APCI(-)-MS^n durchgeführt. Die MS^n-Studien ergaben, daß eine Reihe von strukturell unterschiedlichen multifunktionellen Carbonsäureprodukten, wie z. B. die C_9-Dicarbonsäuren Pinsäure und Sabinsäure, signifikante Aerosolbestandteile repräsentieren. Erstmalig erfolgte auch die chemische Charakterisierung von aziden, extrem hochoxidierten Verbindungen mit molekularen Massen zwischen 216 und 232 $g\,mol^{-1}$ mit α-Pinen und Limonen als Vorläufer wie auch von azidischen Ketenverbindungen als Oxidationsprodukte der α-Pinen- und Sabinen-Ozonolyse.

Darüber hinaus erfolgten eine Reihe von massenspektrometrisch-gestützten Untersuchungen zur Ausbildung von intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Carbonsäuren in der Gasphase. Mit Hilfe der direkten Überführung der sekundären organischen Aerosole aus der Monoterpen-Ozonolyse in die modifizierte APCI-Quelle konnte die Bildung stabiler Assoziate der primär gebildeten Carbonsäureprodukte in den Massenspektren beobachtet werden. Die Stabilität dieser Assoziate ließ sich aus der Ausbildung von bis zu vier Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei monomeren Carbonsäureprodukten ableiten. Vergleichende On-line MS-Studien zu Bildungs- wie auch Dissoziationsprozessen von artifiziellen Clustern und von dimerisierten Carbonsäure-produkten belegten sowohl die chemische Identität als auch die vergleichsweise hohen Bindungsenergien der Dimerprodukte. Die auf Basis von MS^n-Studien durchgeführte Charakterisierung der Assoziate (Dimere, Trimere) aus der Ozonolsyse von α-Pinen und Sabinen ergab, daß die bereits genannten C_9-Dicarbonsäuren die signifikantesten Bestandteile dieser nicht kovalent-gebundenen Produkte darstellen. Daneben spielte eine azidische C_9-Ketenverbindung eine wichtige Rolle bei der Clusterbildung aus der Sabinen/Ozon-Reaktion. Ein wesentliches Strukturmerkmal aller hier untersuchten Assoziate war ihre heteromolekulare Zusammensetzung.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß ein direkter Zusammenhang zwischen der Bildung von neutralen Clustern und dem Partikelneubildungspotential von Monoterpenen beobachtet wurde. Die im Abschlußbericht beschriebene Bildung von Assoziaten als Folge der Monoterpen-Ozonolyse könnte somit einen Beitrag zur Erklärung von Partikelneubildungsereignissen über bewaldeten Regionen liefern.

II Einleitung - Stand der Wissenschaft

1 Atmosphärische Aerosole

Primäre wie auch sekundäre Aerosole spielen eine wesentliche Rolle für eine Vielzahl von chemischen und physikochemischen Prozessen in der Atmosphäre. Insbesondere ihr Einfluß auf die Strahlungsbilanz der Erdatmosphäre steht im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses. Eine detaillierte Darstellung grundlegender Zusammenhänge und Entwicklungen der atmosphärischen Aerosolforschung bis zum derzeitigen Stand kann aus aktuellen Monographien [1-5] und Übersichtsartikeln [6, 7] entnommen werden. In den folgenden Abschnitten wird speziell auf die Bereiche der atmosphärischen Aerosolfoschung eingegangen, welche einen direkten Beitrag zum Thema der am ISAS durchgeführten Arbeiten – Bildung und chemische Charakterisierung sekundärer organischer Aerosole (SOA) – leisten.

1.1 Motivation zur Untersuchung atmosphärischer organischer Aerosolpartikel

Wichtige Kriterien für die Klassifizierung von Aerosolpartikeln sind deren ursprüngliche Quellen bzw. Bildungsprozesse. Primäre Aerosole, wie z. B. Stäube, Salze oder Partikel aus Verbrennungsprozessen werden dabei direkt in die Atmosphäre eingetragen, während sekundäre Aerosole erst durch Stofftransfer schwerflüchtiger Substanzen aus der Gasphase zur Partikelphase (*gas-to-particle conversion*) in der Atmosphäre gebildet werden. Zudem werden sowohl primäre als auch sekundäre Aerosole nach ihren natürlichen oder anthropogenen Quellen bzw. Vorläufern unterschieden. Für die Entstehung sekundärer Aerosole bedarf es demnach kondensierbarer Spezies, welche durch troposphärische Oxidationsprozesse aus primär freigesetzten Vorläufergasen gebildet werden. Neben Vorläufern wie SO_2, reduzierten Schwefelverbindungen (Dimethylsulfid, Schwefelwasserstoff) oder Stickoxiden, die zur Bildung von Sulfat- oder Nitrataerosolkomponenten führen, sind es insbesondere flüchtige organische Verbindungen, welche die Zusammensetzung und Dichte der troposphärischen Partikelphase beeinflussen. Die Bedeutung ausgewählter primärer und sekundärer Aerosolquellen zur Partikelbelastung der Atmosphäre läßt sich aus der Gegenüberstellung der jeweiligen abgeschätzten globalen Beiträge ansatzweise ableiten. Tabelle 1 zeigt die von einer Expertenkommision zum Klimawandel (IPCC, *Intergovernmental Panel on Climate Change*) aufgestellten Abschätzungen [8]. Beim Vergleich der verschiedenen Freisetzungsdaten treten in bezug auf sekundäre organische Aerosolbeiträge insbesondere zwei Merkmale hervor. Dies sind zum einen die hohen abgeschätzten Gesamteinträge sekundärer organischer Aerosole, insbesondere im Vergleich mit sekundären anorganischen Aerosolbeiträgen und zum anderen die relativ hohe Unsicherheit der Abschätzung in bezug auf sekundäre organische Aerosolbeiträge (vergleiche „niedrige“ und „hohe“ Abschätzungen).

Tabelle 1: Geschätzter globaler Aerosoleintrag pro Jahr in die Atmosphäre [8].

QUELLEN	**geschätzter Eintrag in die Atmosphäre [Tg / Jahr]**	
	niedrig	hoch
Sekundäre Aerosole		
natürlichen Ursprungs:		
Sulfate aus biogenen Gasen / SO_2	64	155
Nitrate aus NO_x	10	40
organische Aerosole aus biogenen VOCs	40	200
anthropogen Ursprungs:		
Sulfate aus SO_2 und Nitrate aus NO_x	140	230
organische Aerosole aus anthropogenen KWs	5	25
Total (sekundär)	**259**	**650**
Primäre Aerosole		
natürlich (Mineral-, Vulkanstaub, Seesalz, organisches Material)	2030	23080
anthropogen (Ruß, Biomasseverbrennung, industrielle Prozesse)	94	295
Total (primär)	**2125**	**23375**

Obwohl die Menge an eingetragenen Primärpartikeln (vor allem Seesalz, Mineral- und Vulkanstäube) im Vergleich zu den sekundären Beiträgen zur atmosphärischen Partikelphase signifikant höher ist, so ist ihre Verweildauer ein entscheidendes Kriterium für die Bedeutung luftgetragener Partikel für chemische oder physikochemische Prozesse in der Atmosphäre. Hierbei ist die Verweildauer von Teilchenkollektiven in der Atmosphäre stark von ihrer Größe und somit gravitationsbedingter Sedimentation abhängig. Dies führt dazu, daß Mineralstaub und Meersalzpartikel, welche im oberen Bereich des Größenspektrums atmosphärischer Aerosolpartikel auftreten (im sogenannten *coarse mode,* Partikeldurchmesser (D_p) > 1 µm), nur eine geringe mittlere Verweildauer in der Atmosphäre aufweisen, jedoch sekundäre Aerosole, welche hauptsächlich im Größenbereich zwischen 0.1 und 1 µm (D_p) (im sogenannten *accumulation mode*) oder – falls es zur Partikelneubildung durch homogene Nukleation kommt – im sogenannten Aitken-Modus ((D_p) < 0.1 µm) auftreten, durch vergleichsweise lange Verweilzeiten in der Atmosphäre charakterisiert sind. Zudem ist die Partikelanzahlkonzentration, welche eine wesentliche Bedeutung für klimarelevante Vorgänge besitzt, im Gegensatz zur Partikelmasse deutlich von den kleinen und mittleren Partikelgrößen dominiert. So vermögen z. B. größere Partikel (> 1 µm D_p) bereits bei relativ niedrigen Wasserdampfübersättigungen zu Wolkentröpfchen anzuwachsen, jedoch ist ihre Anzahlkonzentration in den meisten Fällen nicht ausreichend, um eine genügend hohe Zahl an Wolkenkondensationskeimen (*cloud condensation nuclei*, CCN) zu bilden. Wolkenbildungsprozesse charkterisieren dabei den sogenannten indirekten Strahlungsantrieb atmosphärischer Aerosolpartikel. Darüber hinaus üben Aerosolpartikel mit Durchmessern zwischen 0.1 und 1 µm einen wesentlichen, direkten Effekt auf die Strahlungsbilanz der Erdatmosphäre aufgrund von Lichtstreuung auf, da der Streuquerschnitt atmosphärischer Aerosolpartikel in diesem Größenbereich sein Maximum erreicht [9].

Neben der Größe von Aerosolpartikeln spielt deren chemische Zusammensetzung im Hinblick auf ihre optischen Eigenschaften sowie Aktivierbarkeit durch atmosphärischen Wasserdampf eine in ihrem Ausmaß noch nicht eindeutig abschätzbare Rolle [10, 11]. Ein zentraler Aspekt für das Verständnis der Klimarelevanz und des Kreislaufs organischer Aerosolpartikel ist hierbei deren Wechselwirkung mit atmosphärischem Wasserdampf. So fanden beispielsweise Novakov und Penner bei Feldmessungen in Puerto Rico [12, 13] und Kalifornien [14], daß organische Partikel nicht nur die Partikelanzahl von Aerosolen mit Durchmessern > 0.05 µm dominieren, sondern auch den Hauptteil der für die Wasserdampfkondensation aktivierbaren Teilchen ausmachen können. Zudem zeigten Messungen in der Nähe von Waldbeständen, in denen organische Aerosole durch die Oxidation freigesetzter natürlicher Kohlenwasserstoffe entstehen, eine erhöhte Anzahlkonzentration an Wolkenkondensationskernen auf [15]. Diese Ergebnisse werden durch Laboruntersuchungen von CRUZ UND PANDIS [16] gestützt, die eine vergleichbare Aktivierbarkeit für wasserlösliche Dicarbonsäuren wie für anorganische Aerosolkomponenten ($(NH_4)_2SO_4$) bestimmten. Organische Aerosolkomponenten und speziell Mono- und Dicarbonsäuren vermögen außerdem die Oberflächenspannung herabzusetzten [17], so daß ein Wachstum von Kondensationskernen schon bei relativ geringen Wasserdampfübersättigungen möglich ist. Bedingt durch die frühere Aktivierung bei Anwesenheit oberflächenaktiver organischer Komponenten von Wolkentröpfchen steigt deren Anzahlkonzentration und bewirkt durch das erhöhte Rückstreuvermögen der Wolken (Albedo) einen Strahlungsantrieb, also eine Änderung des Energiegleichgewichts der Erdatmosphäre, von bis zu -1 W m^{-2} [18].

Die zentrale Fragestellung und somit die Motivation für die im vorliegenden Abschlußbericht dargestellten Arbeiten beruht auf der Hypothese, daß Oxidationsprodukte der zuvor emittierten organischen Substanzen – insbesondere aus biogenen Quellen – nicht nur auf bereits vorhandene Aerosolpartikel kondensieren und daher lediglich die Größenverteilung atmosphärischer Partikel beeinflussen, sondern auch zur Partikelneubildung in der Troposphäre einen signifikanten Beitrag leisten. Hierbei stellt die Partikelanzahlkonzentration gerade in der industriell unbelasteten Atmosphäre eine kritische Größe für die Abschätzung der vom Menschen verursachten Aerosoldichten im Rahmen von Klimasimulationsmodellen dar [6, 19]. Dabei konzentrieren sich jedoch die derzeitigen Untersuchungen auf anorganische Komponenten. Partikelneubildungsphänomene werden daher bislang überwiegend über die Nukleation von Schwefelsäure erklärt, entweder als binäres (H_2SO_4/H_2O) [20-24] oder ternäres System ($NH_3/H_2SO_4/H_2O$) [25-27].

In den letzten Jahren zeigte sich aber, daß ein Zusammenhang zwischen der Oxidation leichtflüchtiger organischer Substanzen und Partikelneubildungsprozessen wahrscheinlich ist [28a, 28b]. So deuten kürzlich beobachtete Partikelneubildungsphänomene in borealen Waldgebieten [29] als auch in Reinluftgebieten in den USA und Kanada [30, 15] auf eine mögliche Beteiligung biogener VOCs als Vorläuferstoffe für sekundäre organischer Aerosole hin. STEPHANOU ET AL. [31, 32a, 32b] fanden zudem eine positive Korrelation zwischen den Konzentrationen der Oxidationsprodukte biogener VOCs und der gemessenen Partikelanzahlkonzentrationen bei Freilandmessungen. Die genannten Untersuchungen zeigen, daß bei der Betrachtung organischer Komponenten insbesondere Oxidationsprozesse natürlicher VOCs mit Partikelneubildungsphänomenen in der Troposphäre in Verbindung gebracht werden können, und sind somit ins Blickfeld des wissenschaftlichen Interesses gerückt. Dabei liefern lufthygienische Aspekte atmosphärischer Partikel mit

aerodynamischen Durchmessern kleiner 2.5 µm weitere Beweggründe für eine detaillierte Charakterisierung der Zusammensetzung der atmosphärischen Partikelphase [33].

1.2 Vorläufergase zur Bildung sekundärer organischer Aerosolpartikel

Als organische Vorläufergase zur Bildung sekundärer organischer Aerosole sind sowohl reine Kohlenwasserstoffe als auch sauerstoffhaltige Verbindungen zu berücksichtigen. Im Zusammenhang mit Aerosolbildungsvorgängen wird daher üblicherweise für diese Substanzen der Begriff „flüchtige organische Verbindungen“ (im Englischen *volatile organic compounds*, VOCs) verwendet, wobei Methan aufgrund wesentlicher Unterschiede bezüglich seiner Quellen und Senken davon ausgeschlossen ist. Da flüchtige organische Verbindungen von unterschiedlichsten Quellen in die Atmosphäre eingetragen werden, ist zunächst eine Unterscheidung sowohl aus atmosphärenchemischen als auch aus lufthygienischen Aspekten von natürlichen und anthropogenen Beiträgen sinnvoll. Im Hinblick auf das Potential der jeweiligen Vorläufersubstanz zur Partikelbildung ist der Dampfdruck der Oxidationsprodukte der primär emittierten VOCs ein entscheidener Parameter. Hierbei wird im allgemeinen davon ausgegangen, daß lediglich Kohlenwasserstoffe mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen im Molekülgerüst merklich zur Aerosolbildung in der Atmosphäre beitragen [1]. Im Rahmen des ersten Schritts der atmosphärischen Oxidation der Vorläufergase, also der unmittelbaren Bildung von Oxidationsprodukten (*first generation products*), ist diese Annahme sicherlich zutreffend. Die weitere Diskussion der jeweiligen Einträge an VOCs berücksichtigt daher nur höhere Kohlenwasserstoffe und speziell solche, die biogenen Ursprungs sind.

Biogene VOCs werden von einer Vielzahl von Quellen in die Atmosphäre eingetragen wie z. B. Landvegetation, Böden und Meere. Die VOC Emissionen aus den Ozeanen setzen sich jedoch hauptsächlich aus C_2-C_5-Alkanen und Alkenen [34-38], inklusive Isopren (C_5H_8) [39, 40] zusammen und stellen somit keine bedeutende Quellen für sekundäre organische Aerosole dar. Im Gegensatz dazu emittieren Böden bzw. das Laub- und Nadelstreu der obersten Bodenschichten auch höhere VOCs wie Monoterpene ($C_{10}H_{16}$) [41-43], wobei die globale jährliche Freisetzung auf ca. 13 Tg Kohlenstoff geschätzt wird [44].

Neben diesen Quellen repräsentiert die Vegetation auf den Kontinenten die Hauptemissionsquelle für VOCs. Die Nadeln und Blätter lebender Pflanzen produzieren eine Vielzahl organischer Verbindungen, von denen ein Großteil durch die Verknüpfung verzweigter C_5-Einheiten gebildet wird. Daraus abgeleitet werden diese Substanzen übergeordnet auch als Isoprenoide bzw. Terpenoide bezeichnet. Diese Grundstruktur beruht primär auf einer gemeinsamen Zwischenstufe bei der Biosynthese dieser pflanzlichen Stoffwechselprodukte - das “aktive Isopren” (Isopentenyldiphosphat) [45]. Die für den Primärstoffwechsel (Photosynthese, Atmung, Aufbau der Zellstruktur etc.) der Pflanzen ungenutzten Isoprenoide werden dabei mit einem hohen Energieaufwand gebildet [46], da sowohl Phosphorylierungsenergie (ATP) als auch Reduktionsäquivalente (NADH, NADPH) verbraucht werden. Dabei ist insbesondere die Tatsache erstaunlich, daß ein Teil der gebildeten Substanzen unmittelbar nach ihrer Synthese wieder an die Atmosphäre abgegeben werden [47]. Es wird allerdings angenommen, daß diese flüchtigen biogenen Kohlenwasserstoffe auch wichtige Funktionen zum Nutzen der Pflanze übernehmen. Diese bestehen beispielsweise in der Erhöhung der Membranstabilität bei Hitzestreß [48], in der Anlockung von tierischen Bestäubern oder in der Abwehr von Schädlingen [49].

Wie bereits erwähnt, sind biogene VOCs, die aufgrund ihres Dampfdrucks von Blättern und Nadeln an die Atmosphäre abgegeben werden, nicht nur für die Pflanze selbst, sondern auch für atmosphärenchemische Prozesse von Bedeutung. Mono- und Sesquiterpene bilden dabei die beiden wichtigsten Substanzgruppen, die für die Aerosolbildung berücksichtigt werden müssen. Eine gesicherte Abschätzung der quellenbezogenen Abgaberaten für biogene VOCs ist jedoch durch die ungenügende Kenntnis der verschiedenen Einflußfaktoren auf die Kohlenwasserstoffabgabe der Pflanzen erschwert. In bezug auf kurzzeitliche Variationen der Mono- und Sesquiterpenfreisetzungen werden insbesondere die Temperatur und Strahlung [50, 51] aber auch jahreszeitliche Einflüsse sowie Schädlingsbefall [52] oder Ozonstreß [52] genannt, welche die Höhe der Freisetzungsrate beeinflussen.

In Tabelle 2 findet sich eine Abschätzung der mittleren pro Jahr global freigesetzten Monoterpene und Sesquiterpene, die für Aerosolbildungsprozesse in Betracht gezogen werden. Demnach liegt der Gesamteintrag weltweit bei ca. 138 Tg pro Jahr, wobei eine Emission von 72 Tg pro Jahr für weitere höher-molekulare VOCs grundsätzlich hinzugezogen werden muß. Die Unsicherheit dieser Abschätzungen ist ausgesprochen hoch und liegt für Monoterpenemissionen ca. bei einem Faktor 3 [53] und für die restlichen VOCs ca. bei einem Faktor 5 [44]. Daraus ergibt sich nach heutigem Kenntnisstand ein Gesamteintrag natürlicher partikelbildender VOCs von 60 – 820 Tg Kohlenstoff pro Jahr.

Tab. 2: Abschätzung der mittleren globalen jährlichen Freisetzung aerosolbildender biogener VOCs.

Quelle	Mittlere Abgabe von Monoterpen [Tg C Jahr^{-1}]	Mittlere Abgabe von Sesquiterpen [Tg C Jahr^{-1}]
Vegetation	115	6
Böden	13	0.6
Blüten	2	1
Total	**130**	**7.6**

aus [54].

Die großen Unsicherheiten bei der Abschätzung der globalen jährlichen Emissionsraten pro Jahr ergeben sich insbesondere durch die inhomogene Verteilung ihrer Quellen über die gesamte Landfläche der Erdoberfläche als auch durch deren zum Teil jahreszeilich beinflußte Quellenstärke. Hierbei sind insbesondere die Tropen mit ihren immergrünen Regenwäldern, bei welchen die Abschätzung der Nettoprimärproduktion durch deren Florenreichtum stark erschwert ist, als die mit Abstand wichtigste Quelle für biogene VOCs zu berücksichtigen. Eine vergleichsweise leichte Abschätzung kann hingegen für gemäßigte Klimazonen aufgrund der geringeren Artenvielfalt vollzogen werden.

1.3 Sekundäre organische Aerosole (SOA)

Die Lichtstreuung an Partikeln bewirkt, daß unter geeigneten Bedingungen Aerosolbildungsprozesse in der Natur bzw. in unserer Umwelt visuell wahrgenommen werden können. Dieses aerosolspezifische Phänomen wurde im Jahre 1960 von Went mit den Terpenemissionen der Vegetation in Verbindung gebracht und in seinem Artikel *´Blue hazes in the atmosphere´* erstmalig beschrieben [55]. In direktem Zusammenhang mit diesem Phänomen werden eine Reihe von bewaldeten Bergregionen in verschiedenen Ländern wie z. B. in Australien oder den USA als *Blue Mountains, Blue Ridges* oder *Smoky Mountains* bzw. *Great Smoky Mountains* bezeichnet.

Die Hauptursache dieser regional auftretenden Aerosolbildungsphänomene ist die relativ schnelle troposphärische Oxidation natürlich freigesetzter VOCs. Hieraus ergeben sich bezogen auf VOCs mittlere atmosphärische Lebensdauern von einigen Minuten bis wenigen Stunden in Abhängigkeit von der Reaktivität der Substanzen gegenüber dem jeweiligen Oxidationsmittel in der Troposhäre [56-59]. Ein Großteil der vegetativ emittierten biogenen VOCs reagiert dabei aufgrund ihres ungesättigten Charakters nicht nur mit OH-Radikalen sondern auch mit Nitrat-Radikalen (NO_3) sowie mit Ozon in der Troposphäre. Ein zur allgemeinen Übersicht dienliches Schema troposphärischer Oxidationsprozesse wird am Beispiel der Gasphasenoxidation von α-Pinen in Abbildung 4 gezeigt.

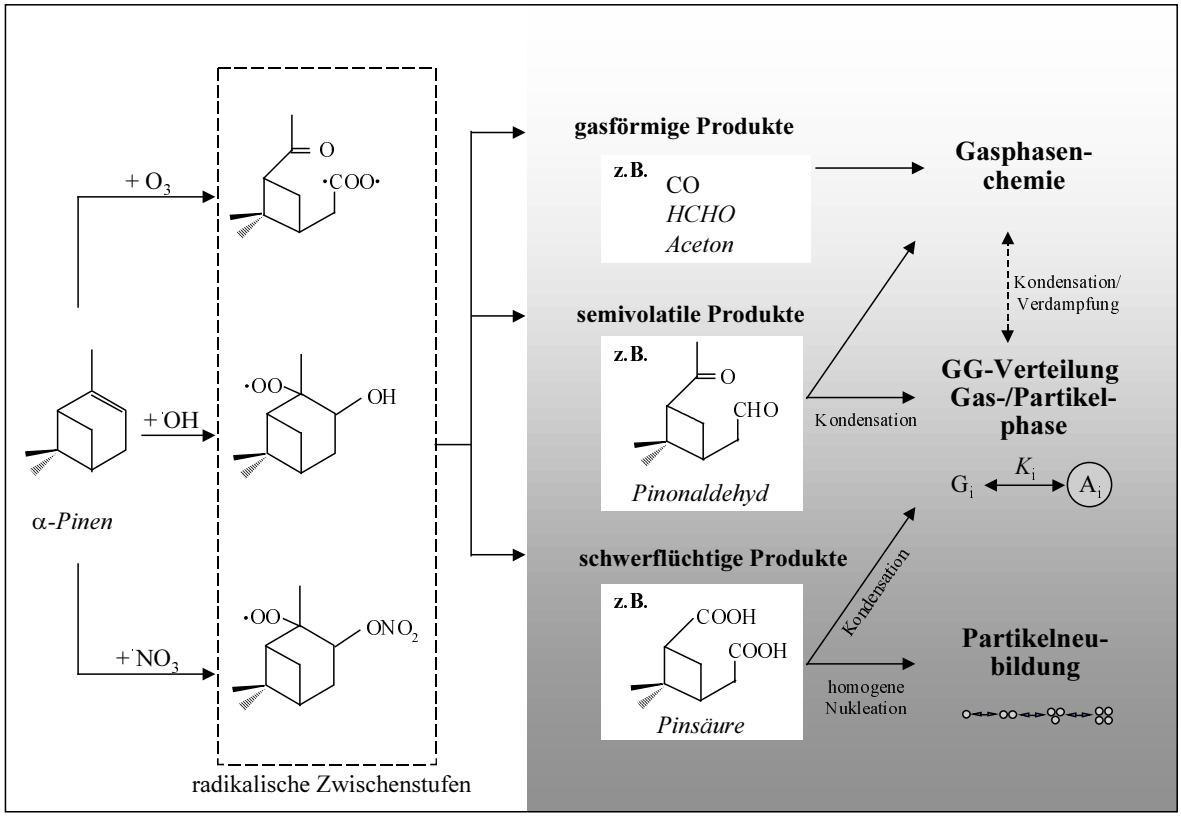


Abb. 4: Schema zur troposphärischen VOC-Oxidation am Beispiel des endocyclischen Monoterpens α-Pinen unter alleiniger Einbeziehung der jeweils wichtigsten radikalischen Zwischenstufe.

Unabhängig von den jeweiligen troposphärischen Oxidationsmitteln verläuft die Bildung der unterschiedlichen, relativ stabilen Reaktionsprodukte über kurzlebige radikalische

Zwischenstufen und deren Folgereaktionen. Auch Gasphasenprodukte wie Kohlenmonoxid, Formaldehyd, Aceton oder kurzkettige organische Peroxide [60-63] besitzen dabei einen entscheidenden Einfluß auf die Chemie der Atmosphäre, beispielsweise bei der Ozonbildung in der Troposphäre. Für Aerosolbildungsprozesse sind aber nur solche Oxidationsprodukte von Interesse, welche einen deutlich niedrigeren Dampfdruck im Vergleich zu ihrem jeweiligen Edukt aufweisen. Ein solches Produkt ist zum Beispiel die bei der Oxidation von α–Pinen gebildete C_{10}-Dicarbonylverbindung Pinonaldehyd, welche zur Gruppe der "mittelflüchtigen" Produkte (*semivolatile products*) gehört. Derartige Verbindungen, die sowohl in der Gas- als auch Partikelphase vorliegen, können durch Kondensation auf schon vorhandene Aerosolpartikel die Größenverteilung (und damit das Volumen bzw. die Masse) der existierenden Partikelphase wesentlich beeinflussen. Neben der heterogenen Kondensation kann eine Neubildung von Aerosolpartikeln durch homogene Nukleation und somit eine Erhöhung der vorhandenen Partikelanzahlkonzentration in der Atmosphäre nur durch sehr schwerflüchtige Verbindungen wie z. B. Dicarbonsäuren realisiert werden. Beide Prozesse, also heterogene Kondensation und homogene Nukleation sekundär gebildeter organischer Substanzen, stellen wichtige Kriterien für die im Rahmen des vorliegenden Abschlußberichts dargestellten Arbeiten wie auch für die Interpretation der erzielten Ergebnisse dar.

Abschließend soll noch kurz auf die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung natürlich gebildeter atmosphärischer Aerosole und damit verbundene Problematiken eingegangen werden. So kann die Konzentration partikelgebundener organischer Kohlenstoffverbindungen aufgrund vielfältiger Einflüsse stark variieren. In der Regel liegen diese aber im Konzentrationsbereich um 10 $\mu g\, m^{-3}$ in städtischen und um 1 $\mu g\, m^{-3}$ in entlegeneren Regionen, wobei der prozentuale Massenanteil organischer Verbindungen an der Gesamtaerosolmasse in emittenten-fernen Gebieten mehr als 40 % betragen kann.

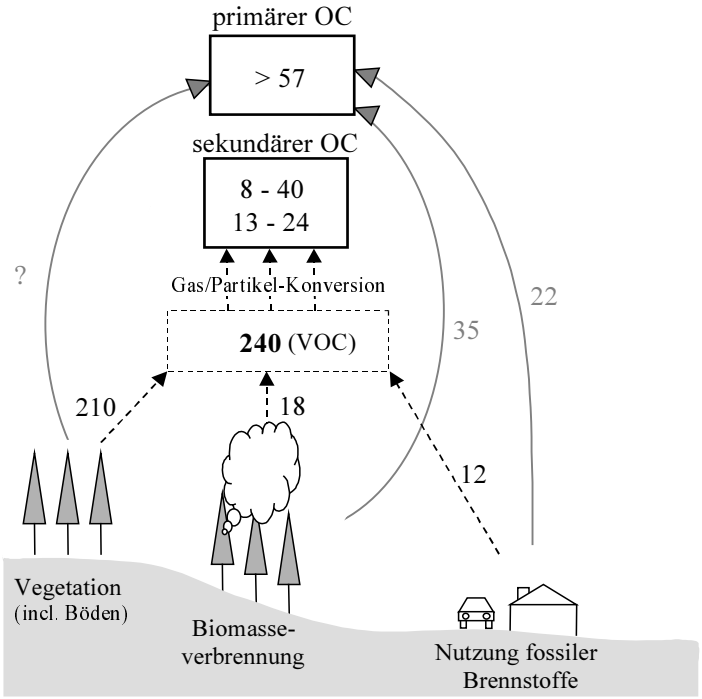


Abb. 2: Zusammenstellung der abgeschätzten globalen Beiträge zu partikelgebundenem organischen Kohlenstoff in der Atmosphäre (Zahlenangaben in Tg C Jahr $^{-1}$) aus [54].

Die Unterscheidung bzw. Quantifizierung von direkt emittierten primären und erst sekundär gebildeten organischen Aerosolkomponenten wäre dabei von wesentlicher Bedeutung, ist aber anhand von Feldmessungen derzeit nicht möglich. Der relative Beitrag sekundärer organischer Aerosolkomponenten zu den gemessenen OC-Konzentrationen wird derzeit nur über indirekte Methoden mittels Tracer [64-67] und Emissiondaten der Vorläufer in Verbindung mit Modellrechnungen [68-70] abgeschätzt. Die so erhaltenen Abschätzungen des sekundären Beitrags zur organischen Partikelphase ergeben einen SOA-Anteil im Bereich von 10 bis 40 %. Der Anteil der sekundären organischen Aerosolkomponenten kann jedoch speziell am frühen Nachmittag den primären Anteil deutlich übersteigen [71, 72]. Basierend auf dem derzeitigen Kenntnisstand sind in Abbildung 2 die abgeschätzten globalen Beiträge zu partikelgebundenem organischen Kohlenstoff vermerkt worden. Hiebei sind die Schätzungen der anthropogenen Quellen, bedingt durch eine vergleichsweise genaue Kenntnis der umgesetzten Stoffmengen, mit geringeren Unsicherheiten behaftet als die der natürlichen Quellen. Für einige natürliche Quellen, wie dem Eintrag primärer organischer Aerosolpartikel aus der Vegetation, wurde dementsprechend auf eine Zahlenangabe verzichtet.

2 Analytik luftgetragener organischer Komponenten

In den folgenden Abschnitten soll ein kurzer Überblick über aktuelle analytische Methoden zur Bestimmung und Identifizierung mittel- bis schwerflüchtiger luftgetragener organischer Komponenten gegeben werden. Im Mittelpunkt der Darstellung stehen On-line-Methoden für eine zeitlich hochaufgelöste Analyse sowie analytische Verfahren, die speziell zur Charakterisierung partikelgebundener organischer Spurenbestandteile geeignet sind.

2.1 Bestimmung organischer Substanzen in der Gasphase

Im Gegensatz zur Analyse sehr leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe werden für die diskontinuierliche Analyse von Carbonylverbindungen aufgrund ihrer geringeren Flüchtigkeit in der Regel Derivatisierungsverfahren eingesetzt. Ein gebräuchliches Reagenz für die Derivatisierung ist DNPH (2,4-Dinitrophenylhydrazin). Hierbei erfolgt die Derivatisierung der Carbonylverbindungen zumeist während ihrer Probenahme auf Adsorbentien gefolgt von einer GC-Trennung und einer MS-Detektion [73]. Um eine Minimierung der Analysenzeiten für diese Substanzklasse zu erreichen, ist jedoch eine Reduzierung der Analysenschritte (Probenahme / Trennung / Detektion) notwendig. Direkte spektroskopische Meßverfahren wie FTIR (*fourier transform infrared spectroscopy*) bieten sich hierzu an [74, 75], sind aber zum einen nur für bestimmte Substanzklassen einsetzbar und zum anderen empfindlich gegenüber Störkomponenten wie Wasserdampf.

Neuere instrumentelle Entwicklungen im Bereich der organischen Massenspektrometrie können prinzipiell sehr viele unterschiedliche organische Substanzen erfassen und erlauben zum Teil auch die quantitative Bestimmung von Einzelkomponenten aus komplexen Gemischen in Echtzeit. Im Rahmen dieser Analysenverfahren dient die Ionisationsmethode als erste Selektivitätsstufe. Eine derartige selektive Ionisationstechnik ist die Laser-induzierte Ionisation der Analyten oder auch REMPI (*resonance-enhanced multiphoton ionization*) in Kombination mit einem Flugzeitmassenspektrometer (*time-of-flight,* TOF). In der letzten Zeit wurde diese Technik für die On-line-Analytik komplexer Kohlenwasserstoffgemische weiterentwickelt und in ein mobiles System integriert um beispielsweise Dioxin Indikatoren oder PAHs in Rauchgasen bis hinunter in den ppt(v/v)-Bereich zu bestimmen [76-78].

Im weiteren eignet sich für die On-line-Analyse organischer Substanzen speziell die chemische Ionisation (*chemical ionisation*, CI), deren Prinzipien in einem eigenen Kapitel noch detailliert erläutert werden sollen. Ein analytisches Verfahren, das auf dieser Ionisationstechnik basiert ist PTR-MS (*proton transfer reaction - mass spectrometry,* PTR-MS). Hierbei werden H_3O^+ als Primär-Ionen eingesetzt, welche dann in einer Driftröhre (Reaktionszone) vor dem MS-Einlaßsystem mit den Analyten reagieren und somit die Bildung protonierter Analytmoleküle bewirken können [79-83]. Die Selektivität dieser Technik ergibt sich aus den unterschiedlichen Protonenaffinitäten der Analyten, wobei die meisten atmosphärischen Hauptkomponenten eine geringere Protonenaffinität als Wasser besitzen und folglich nicht ionisiert werden. Im Gegensatz dazu ist die Protonenaffinität einer Vielzahl organischer Verbindungen höher als die von H_3O^+, so daß es zu Protonen-Transfer-Reaktionen in der Reaktionszone und somit zur chemischen Ionisation der Analyten kommt. Diese Technik ermöglicht zeitlich hochaufgelöste Messungen von einigen Kohlenwasserstoffen bis in den unteren ppt(v/v)-Bereich hinunter. Ein sehr ähnliches On-line-System, welches ebenfalls künstlich erzeugte Primärionen mit den Analyten in einer

Reaktionszone in Kontakt bringt, beschränkt sich auf den Einsatz negativer Primärionen und somit auf die Bildung von Analytanionen [84-86].

2.2 Analytik partikelgebundener organischer Substanzen

Der Anteil organischer Substanzen in kohlenstoffhaltigen Aerosolpartikeln wird zumeist auf Basis thermischer oder thermo-optischer Verfahren bestimmt. Diese Methoden sind aber lediglich in der Lage organischen von elementarem Kohlenstoff zu unterscheiden (OC/EC) [87], da die gesammelten Aerosolpartikel einem festen Temperaturprogramm unter Zusatz verschiedener Gase (reines Helium oder N_2, später unter O_2-Zusatz) unterliegen, und somit ein Summensignal (z. B. durch Messung von freigesetzten CO_2) erhalten wird. Trotz der Einfachheit dieser Methode erschweren neben der unsicheren Festlegung der Grenztemperatur zur Unterscheidung von OC und EC vor allem Probenahmeartefakte verläßliche Aussagen zum organischen Substanzanteil [88-90]. Um aussagekräftigere Informationen als lediglich das Verhältnis zwischen organischen und elementarem Kohlenstoff über die Zusammensetzung der atmosphärischen Partikelphase zu erhalten, müssen spektroskopische Untersuchungen an den gesammelten Partikeln durchgeführt werden. So können NMR-, FTIR- und UV/VIS- spektroskopische Analysen die Bestimmung des Gehalts an makromolekularen organischen Verbindungen in luftgetragenen Partikeln erleichtern [91].

Für den Fall, daß eine eindeutige Speziation organischer Komponenten unter Nachweis von Einzelverbindungen durchgeführt werden soll, kann auf chromatographische Verfahren in Kombination mit der Massenspektrometrie in der Regel nicht verzichtet werden. Gaschromatograpische Verfahren zur Analyse der trennbaren Anteile des organischen Aerosols [92-94] sind dabei nur dann zweckmäßig, wenn geeignete Schlüsselkomponenten (Tracer) für Aerosolquellen zu Verfügung stehen. Mit Hilfe einer quantitativen Bestimmung der Tracer kann anschließend auf den Beitrag verschiedener Aerosolquellen zur atmosphärischen Partikelphase geschlossen werden. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung sekundär gebildeter organischer Aerosolkomponenten gibt es jedoch für natürliche Aerosolquellen keine eindeutigen trennbaren molekularen Marker. Die für sekundäre organische Aerosole charakteristischen Dicarbonsäuren müssen daher durch Derivatisierung in ihre Ester überführt werden, um anschließend mittels GC/MS bestimmt werden zu können [95-98].

Für die chemische Analyse sehr schwerflüchtiger oder thermisch labiler Verbindungen, für welche keine geeigneten Derivatisierungstechniken verfügbar sind, ist der Einsatz flüssigchromatographischer Trennmethoden notwendig. Im Bereich der Atmosphärenchemie sind so z. B. sowohl potentiell kanzerogen wirkendende PAHs als auch deren atmosphärische Reaktionsprodukte in oder auf luftgetragenen Partikeln mittels HPLC/APCI-MS (*pressure chemical ionisation - mass spectrometry*) bestimmt worden [99a, 99b]. Vergleichbare analytische Ansätze auf Basis der HPLC/MS werden derzeit zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung sekundär gebildeter organischer Aerosole genutzt bzw. weiterentwickelt [100, 101]. Wesentliche Nachteile dieser chromatographischen Verfahren liegen sicherlich in der zeitlich aufwendigen Probenaufarbeitung und der damit verbundenen Möglichkeit zur Einschleppung von Blindwerten.

Die Entwicklung neuer Strategien zur direkten Charakterisierung sekundärer organischer Aerosolbestandteile ist insbesondere auch für Feldmessungen von großem Interesse. Hierbei besteht ein analytischer Ansatz in der Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von einzelnen Aerosolpartikeln. Im Rahmen dieser Verfahren wird zunächst ein Lasersystem im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts genutzt um eingefangene Aerosolpartikel über Lichtstreuung zu detektieren und um dann mit einem zweiten Laser (mit Wellenlängen im UV-Bereich) die partikelgebundenen Komponenten zu desorbieren sowie zu ionisieren [102-110]. Aufgrund des gut definierten Startsignals mittels Laser Desorption/Ionisation werden Flugzeitmassenspektrometer als Analysatoren eingesetzt, die zudem durch ihre hohe Ionentransmission die Empfindlichkeit des Verfahrens erhöhen.

Über die hier genannten Verfahren hinaus existiert auch ein massenspektrometrisches On-line-System unter Verwendung der chemischen Ionisation bei Atmosphärendruck *(atmospheric pressure chemical ionisation*, APCI), welches im Rahmen der am ISAS durchgeführten Arbeiten zur Bildung und chemischen Zusammensetzung organischer Partikel aus flüchtigen Vorläufern in Reaktionskammern entwickelt wurde. Auch bei diesem analytischen On-line-Verfahren stellt die eingesetzte Ionisationstechnik ein wesentliches Kriterium hinsichtlich der Selektivität und Nachweisstärke des Verfahrens dar und soll aus diesem Grunde explizit in den folgenden Abschnitten behandelt werden.

3 Ionisation bei Atmosphärendruck

Die massenspektrometrische Beobachtung von Ionen in Flammen, erstmalig beschrieben von KNEWSTUPP UND SUDGEN [111] im Jahre 1958, stellt den Ausgangspunkt für richtungsweisende Studien zum tieferen Verständnis der Ionisationprozesse bei Atmosphärendruck dar. Mitte der sechziger Jahre nutzte KEBARLE ET AL. [112, 113] eine α-Teilchen Quelle in Kombination mit einem Quadrupol-Massenspektrometer zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten von Ionen-Molekül-Reaktionen sowie zur Messung von Protonenaffinitäten von Gasen bei nahezu Atmospärendruck. Der Hintergrund dieser Arbeiten, welche zum einen zur Aufklärung von Prozessen in den oberen Schichten der Atmosphäre (Ionosphäre) führten, aber zum anderen auch Beiträge zur Entwicklung nuklearer Waffen lieferten, ist in einer persönlichen Retrospektive von PAUL KEBARLE [114] dargestellt worden.

Im Gegensatz zu KEBARLE und seinen Mitarbeitern registrierten MUNSON UND FIELD [115-117] nicht nur die hohe Empfindlichkeit der Methode in bezug auf Verunreinigungen im Spurenbereich, sondern erkannten vielmehr das analytische Potential, welches der Prozeß der chemischen Ionisation (*chemical ionisation*, CI) beinhaltet. HORNING ET AL. [118a] forcierten dann in den siebziger Jahren, mit Hilfe eines über eine Lochblende zur Atmosphäre geöffneten Quadrupol-Massenspektrometers, die Weiterentwicklung des Verfahrens der Ionisation bei Atmosphärendruck (*atmospheric pressure ionisation*, API) und nutzten diese Methode erstmals auch für die Bearbeitung bio-medizinischer Fragestellungen [119]. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde zunächst ein β-Strahler zur Elektronenstoß-Ionisation eingesetzt, der letztendlich durch eine Korona-Entladung ersetzt wurde [120]. Für den Einsatz der API in einem breiten analytischen Umfeld war die Zumischung verschiedener Reaktandgase in den Ionisationsraum jedoch entscheidend [121], welche die Verschmelzung der CI mit der API zum gegenwärtig wohlbekannten Verfahren der chemischen Ionisation bei Atmosphärendruck (*atmospheric pressure chemical ionisation*, APCI) vervollständigte.

3.1 Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI)

APCI-Ionenquellen, in denen die primären positiven bzw. negativen Ionen mit Hilfe eines β-Strahlers aus ^{63}Ni erzeugt werden, zeichnen sich durch ein kleines Volumen (~1 cm^3) und niedrige Flußraten des Trägergasstromes (10-100 ml min^{-1}) aus [118a, 122]. Bedingt durch die genannten Quellencharakteristika muß zur Minimierung der Adsorption der Analyten an den Wandoberflächen die Ionenquelle geheizt werden. Zudem ist die Nutzung von APCI-Quellen dieser Bauart für die Analyse komplexer Gemische stark eingeschränkt, da vielfach stabile Ionen vorhandener Nebenkomponenten in hohen Ausbeuten gebildet werden, während die Ionisation der Hauptkomponenten unterdrückt ist [123, 124].

Bei Verwendung einer Korona-Entladung kann im Vergleich zu einer ^{63}Ni-Quelle die Ausbeute von Reaktandionen um ca. einen Faktor 100 erhöht werden [120]. Die APCI-Quelle ist dabei in einem großvolumigen Quellenraum eingebettet, wobei die Reaktionszone zur Erzeugung stabiler Analytionen durch das Volumen zwischen dem Punkt der Korona-Entladung und der Öffnung zum Massenanlysator definiert ist. Der Ionisationsprozeß findet folglich in einem nahezu wandfreien Reaktionsraum statt, welcher kontinuierlich von einem Trägergasstrom mit Flußraten von mehreren Litern pro Minute

durchströmt wird. Die hohen Primärionenausbeuten beim Einsatz einer Korona-Entladung wie auch die geringen Verweilzeiten der Analytionen in der Reaktionszone – letzteres bedingt durch das hohe elektrische Feld zwischen Entladungspunkt und Ioneneinlaß sowie dem hohen Trägergasstrom – verhindern weitgehend, daß einzelne Analyten während des Ionisationsprozesses diskriminiert werden [125], [126]. Die APCI unter Verwendung einer Korona-Entladung ist demnach im Vergleich zu Systemen mit ^{63}Ni Quellen durch einen wesentlich größeren dynamischen Bereich charakterisiert [120]. Dabei kann die APCI bei Einsatz einer Korona-Entladung relativ leicht mit der Flüssigchromatographie gekoppelt werden, ist aber in gleichen Maßen auch für die direkte Analyse von Probengemischen bei Nachweisgrenzen im unteren ppt-Bereich geeignet, wie sie z. B. im Rahmen der Umweltanalytik oder für die Analyse biologisch/medizinisch relevanter Substanzen benötigt wird [127]. Anfang der achtziger Jahre wurden so Echtzeit-Studien zur Ausbreitung industrieller Emissionen mit Hilfe eines mobilen APCI-MS-Systems durchgeführt [128]. Da als MS-System bis dahin nur Quadrupolmassenspektrometer eingesetzt wurden, konnten derartige Messungen nur mit Einheitsauflösung durchgeführt werden. Im Jahre 1985 erzielten GRANGE ET AL. [129] erstmalig eine Auflösung von 4800 bei Kopplung der APCI mit einem doppelt-fokussierenden Massenspektrometer.

Um das analytische Anwendungsfeld der APCI-MS aber deutlich erweitern zu können, bedurfte es der Entwicklung einer speziellen Einlaßtechnik für nicht flüchtige sowie thermisch relativ labile Substanzen, wie sie zum Beispiel Aminosäuren darstellen. Als Ergebnis dieser Arbeiten wurde eine Methode entwickelt, bei welcher die gelösten Substanzen unter Verwendung eines Gasstroms im Ionisationsraum vernebelt werden. Das derart erzeugte feuchte Aerosol wird anschließend mit Hilfe des oben genannten Gasstroms über eine Heizstrecke transportiert, getrocknet und somit schonend in die Gasphase überführt [130, 131]. Die dabei verdampften Lösungsmittelmoleküle (z. B. H_2O, MeOH) wirken anschließend als Reaktandionen zur chemischen Ionisation der Analyten.

Diese Probeneinlaßtechnik, wohlbekannt als *heated pneumatic nebulizer interface*, ermöglicht zudem die direkte Kopplung der Flüssigchromatographie (*liquid chromatographie*, LC) mit der APCI-MS. Ein wesentlicher Vorteil der LC/APCI-MS bezogen auf die Analyse einer komplexen Probemischung besteht darin, daß Matrix-Effekte beim Ionisationsprozeß verhindert und isobare Substanzen chromatographisch getrennt werden können. Erfolgt darüber hinaus die Kopplung der Flüssigkeitschromatographie mit einem APCI-Tandem-Massenspektrometer (*tandem mass spectrometry,* MS/MS) so können auch differenzierte Aussagen über die chemische Struktur der Analyten anhand von Fragmentierungsmustern – als Folge einer stoßaktivierten Dissoziation (*collision activated dissociation*, CAD bzw. *collision induced dissociation*, CID) – getroffen werden [132].

Insbesondere bei der Analyse biologischer Proben ist die substanzspezifische Isolierung und Charakterisierung von Analyten erst durch die Kombination von chromatographischen Verfahren mit MS/MS-Techniken gewährleistet. So liefert z. B. die LC/APCI-MS in Kombination mit der Ionenfallenmassenspektrometrie (*ion trap mass spectrometry,* ITMS) wertvolle Informationen zur chemischen Charakterisierung kleinerer und größerer biologisch relevanter Moleküle bei Nachweisgrenzen bis in den unteren pmol-Bereich [133-139].

3.2 Mechanismus der positiven APCI

Die APCI ist neben der Elektrosprayionisation (*electrospray ionisation*, ESI) eine der am häufigsten eingesetzten Techniken zur "weichen Ionisation" von Molekülen. Im Gegensatz zur Ionisation durch Elektronenstoß (*electron impact*, EI) liefern diese Ionisationsmethoden Molekülionen, welche kein radikalisches Zentrum (*even electron system*) besitzen und somit als Quasimolekülionen bezeichnet werden. Zudem wird in der Regel die kritische Energie zur Fragmentierung von Molekülionen bei den zugrundeliegenden Ionisationsprozessen nicht überschritten, so daß eine chemische Charakterisierung der Analyten unter Einbeziehung ihrer Nominalmasse durchgeführt werden kann. Im Falle der APCI beruht die Unversehrtheit der ionisierten Analytmoleküle auf einer Abfolge von Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase. Derartige Reaktionen, welche erstmalig in den sechziger Jahren von FIELD UND MUNSON [115-117] bei Arbeiten zur Chemie von Gasphasen-Ionen bei erhöhten Drücken entdeckt wurden, können letztlich eine schonende, sequentielle Ladungsübertragung vom Reaktandgas auf das Zielmolekül bewirken. Im Rahmen der APCI sind dabei drei übergeordnete Reaktionsschritte involviert, wie am Beispiel der Generierung von $[M+H]^+$-Ionen gezeigt werden soll:

- Erzeugung von Primärionen
- Ionen-Molekül-Reaktion
- Protonenübertragungsreaktion

Beim Anlegen einer Potentialdifferenz (≤ 10 kV) zwischen einer Metallnadel und einer Metallplatte mit geeignetem Abstand zueinander (mm-Bereich) wird eine Korona-Entladung induziert. Bei Verwendung von Stickstoff als Reaktandgas und befeuchteter synthetischer Luft als Trägergas dominiert die Bildung von $N_2^{+\bullet}$ und $O_2^{+\bullet}$ als Primärionen im Ionisationsvolumen zwischen Nadel und Platte. Ferner zeigte sich in Studien von GOOD ET AL. [140a, 140b], daß bei den nachfolgenden Reaktionen nur die gebildeten $N_2^{+\bullet}$-Primärionen ihre Ladung weitergeben, wobei diese bevorzugt mit H_2O Molekülen reagieren (Reaktionen 1-3).

$$N_2^{+\bullet} + 2N_2 \rightarrow N_4^{+\bullet} + N_2 \quad (1)$$

$$N_4^{+\bullet} + H_2O \rightarrow H_2O^{+\bullet} + 2N_2 \quad (2)$$

$$H_2O^{+\bullet} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^\bullet \quad (3)$$

Diese Ionen-Molekül-Reaktionen (1-3) stellen außerordentlich schnelle chemische Reaktionen dar [141] und führen in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck zur Bildung n-fach solvatisierter Clusterionen ($H_3O^+ \times (H_2O)_n$) (mit n ≥ 4-7 bei 21 % rel. Feuchte und T = 25°C). Derartige Clusterionen werden auch als Reaktandionen bezeichnet und dienen zur Protonierung von Analytmolekülen [140a, 140b, 142], wie im folgenden

noch dargestellt wird. Darüber hinaus werden auch NO^+ und $H^+(N_2)(H_2O)_n$ Reaktandionen mit $1 \leq n \leq 2$ gebildet, die aber aufgrund ihrer geringen Konzentrationen keinen signifikanten Einfluß auf weitere Reaktionszyklen ausüben [143].

Da Ionen-Molekül-Reaktionen bimolekulare Stoßreaktionen darstellen [115], ist ihre Effizienz proportional zum Quadrat der Teilchendichte im Ionisationsraum. Zur Erzeugung von hohen Reaktandionenausbeuten bedarf es demnach CI-Quellen, welche bei Atmosphärendruck arbeiten. Dabei kann mittels Variation von Parametern, wie z. B. der Stärke des Entladungsstroms oder aber der Temperatur der APCI-Quelle, die Effizienz der Ionen-Molekül-Reaktionen im Plasma, und somit die Ausbeute an Reaktandionen als auch deren Hydratisierungsgrad gesteuert werden [144, 145].

Befindet sich nun im "Reaktandionen-Plasma" eine zweite Komponente M in einer um ca. vier Größenordnungen geringeren Konzentration, so ist eine bimolekulare Reaktion mit $H_3O^+ \times (H_2O)_n$-Reaktandionen zu beobachten, währen eine direkte Ionisation durch Wechselwirkungen mit Elektronen bzw. Primärionen wegen der "Abschirmung" durch Reaktandionen unterdrükt ist. Die Clusterionen fungieren dabei als Brønsted-Säuren gegenüber den Analytmolekülen M und führen somit – vorausgesetzt die Protonenaffinität (PrAf) des Analyten M ist höher als die der Reaktandionen – zur Protonierung der Analyten (Gleichung 4) [146, 114].

$$H_3O^+ \times (H_2O)_n + M \rightarrow [M+H]^+ + H_2O \times (H_2O)_n \quad (4)$$

$$PrAf\,(M) > PrAf\,(H_3O^+ \times (H_2O)_n)$$

Die Effizienz der in Gleichung 4 beschriebenen Protonierungsreaktion unterliegt zudem kinetischen Parametern und wird durch die Reaktionszeit im Plasma beeinflußt. Die Aufenthaltszeit der Ionen in der Quelle, und somit die Reaktionszeit, kann über den Abstand zwischen Korona-Nadel und massenspektrometrischen Einlaßsystem variiert werden [147, 148]. Innerhalb der charakteristischen Aufenthaltszeit wird ein Teil der Anregungsenergien (Differenz der Protonenaffinitäten von Reaktandionen und Analytmolekülen) der gebildeten $[M+H]^+$-Ionen durch Stöße abgegeben. Die Abnahme der Anregungsenergie sowie das Fehlen eines radikalischen Zentrums erklärt dabei letztlich die geringe Fragmentierungswahrscheinlichkeit der Analytionen, wie bereits angedeutet wurde.

Darüber hinaus kann aber das Reaktandgas selbst einen wesentlichen Einfluß auf die Fragmentierung von Analytionen ausüben und stellt somit einen wichtigen analytischen Freiheitsgrad der Methode dar. So kann z. B. bei Verwendung von Wasserstoff eine relativ starke Tendenz zur Fragmentierung beobachtet werden, welche sich auf die niedrige Protonenaffinität (PrAf $[H_2]$ = 423 kJ mol^{-1}) von Wasserstoff und folglich auf die Übertragung von hohen Anregungsenergien von $[H_3]^+$-Ionen zurückführen läßt. Im Gegensatz dazu ist die Neigung zur Fragmentierung unter Verwendung von stickstoffhaltigen Reaktandgasen wie z. B. Ammonik (PrAf $[NH_3]$ = 841 kJ mol^{-1}) generell sehr gering. Aufgrund der oben genannten hohen Protonenaffinität von Ammoniak lassen sich jedoch nur vergleichsweise wenige organische Verbindung mittels $[NH_4]^+$-Reaktandionen ionisieren. Da jedoch eine Vielzahl von organischen Molekülen

höhere Protonenaffinitäten als Wasser (PrAf $[H_2O]$ = 707 kJ mol^{-1}) aufweisen, steht bei Einsatz von $[H_3O]^+$-Reaktandionen ein breites Spektrum analysierbarer Substanzen zur Verfügung, welche anhand ihrer $[M+H]^+$-Ionen nachgewiesen werden können.

In dem Fall, daß das Ionisierungspotential des stoßenden Reaktandions größer ist als das des neutralen CI-Substrats (Analyt), kann eine chemische Ionisierung in der Gasphase durch Ladungsaustausch stattfinden, welche wie die Elektronenstoßionisation zur Bildung von "echten" Molekülionen ($M^{+\bullet}$, *odd electron system*) führt (Gleichung 5).

$$R^{+\bullet} + M \rightarrow M^{+\bullet} + R \qquad R = \text{Edelgase, } N_2, NO, O_2, CO \qquad (5)$$

Diese Reaktion tritt insbesondere dann in den Vordergrund, wenn Reaktandgase ohne H-Atome (Edelgase, N_2, NO, O_2, CO) verwendet werden. Ein breites Anwendungsfeld der Ionisation mittels Ladungsübertragung (*charge transfer*) bei Atmosphärendruck besteht in der quantitativen Analyse von Verunreinigungen für die routinemäßige Überprüfung inerter Gase (N_2, Ar und He) im Rahmen der Halbleitertechnik. So können für Verunreinigungen wie O_2, H_2O, CH_4 und CO_2 Nachweisgrenzen im ppt(v/v)-Bereich erzielt werden [149]. Vereinzelt kann auch die Bildung von kollisionsstabilisierten Komplexen mit den Reaktandionen ($[M(R)]^+$) zur Ionisiation der Analyten führen [150, 151].

3.3 Mechanismus der negativen APCI

Die zur Bildung stabiler negativer Molekülionen führenden Prozesse basieren auf Reaktionen negativer Reaktandionen mit neutralen Analytmolekülen. Obwohl negative Ionen-Molekül Reaktionen schon während der Entwicklung sowohl der APCI- als auch der Ionenmobilitätsspektrometrie (*ion-mobility spectrometry*, IMS) entdeckt wurden [152-157], sind diese im Vergleich zu Gasphasenreaktionen positiver Ionen nur selten intensiv und systematisch untersucht worden.

Einen wichtigen Beitrag zur chemischen Charakterisierung von organischen Molekülen anhand von Massenspektren negativer Molekülionen lieferten die Arbeiten von MANFRED VON ARDENNE [158]. Ein wesentlicher Teil seiner Arbeiten konzentrierte sich zudem auf systematische Untersuchungen negativer Ionen-Molekül-Reaktionen. VON ARDENNES frühe Studien, aber auch die Arbeiten von MELTON und der Gruppe um DOUGHERTY [159-162], welche sich ebenfalls um die Aufklärung von Reaktionsmechanismen der negativen chemischen Ionisation bei erhöhten Drücken verdient gemacht haben, können daher als Pionierarbeiten für die moderne APCI(-)-MS angesehen werden. In späteren Studien wurden detaillierte Reaktionsmechanismen negativer Ionen in der Gasphase bei Atmosphärendruck häufig nur für solche Spezies beschrieben, die zum Beispiel im Rahmen der Ionenchemie der Erdatmosphäre eine tragende Funktion einnehmen [163].

Wird reine synthetische Luft als Reaktandgas in einer im negativen Ionenmodus betriebenen APCI-Quelle verwendet, so werden neben $O^{-\bullet}$-Ionen die primären Reaktandionen $O_2^{-\bullet} \times (H_2O)_n$-Clusterionen mit n = f (T, $p(H_2O_g)$) sein [146, 155, 156]. Ist ein Analytmolekül (M) zugegen, können folgende Reaktionen (6-8) im Plasma stattfinden:

I. Proton-Abstraktion

$O_2^{-\bullet} \times (H_2O)_n + M \rightarrow [M\text{-}H]^- + HO_2^\bullet + n\ H_2O$
(6)

II. Assoziation

$O_2^{-\bullet} \times (H_2O)_n + M \rightarrow M \times O_2^{-\bullet} + n\ H_2O$
(7)

III. Ladungsübertragung (charge transfer)

$O_2^{-\bullet} \times (H_2O)_n + M \rightarrow M^{-\bullet} + O_2 + n\ H_2O$
(8)

Letztendlich überwiegt aber die Bildung von OH^--Ionen für den Fall, daß das Reaktandgas Spuren von Wasser (≥ 5 %) enthält. Dabei können OH^--Ionen durch dissoziativen Einfang energetisch niedriger Elektronen direkt aus neutralen Wassermolekülen entstehen (9) [164].

$H_2O + e^- \rightarrow OH^- + H^\bullet$
(9)

Darüber hinaus kann das im Plasma vorhandene Radikalanion $O^{-\bullet}$ eine Reihe von Folgereaktionen eingehen, die gemäß der Reaktionsgleichungen 10 und 11 ebenfalls zur Generierung von OH^--Ionen führen können [162, 146].

IV. H-Atom-Abstraktion

$O^{-\bullet} + A \rightarrow OH^- + [A\text{-}H]^\bullet$ mit A = H_2O, Analyt
(10)

V. Proton-Abstraktion

$O^{-\bullet} + A \rightarrow OH^\bullet + [A\text{-}H]^-$ mit A = H_2O, Analyt
(11)

Da in früheren Studien häufig unter Ausschluß von Wasser gearbeitet wurde, erfolgte die Generierung von OH^--Ionen mittels reiner N_2O / He / H_2- oder N_2O / He / CH_4-Reaktandgasmischungen im Verhältnis von 1:1:1 bzw. in nachfolgenden Studien mittels N_2O / CH_4-Mischungen [162, 165]. Als Ergebnis dieser Arbeiten konnte gezeigt werden, daß OH^--Reaktandionen effektive Brønsted-Base Reagenzien zur Bildung von $[M\text{-}H]^-$-

Ionen von nahezu allen organischen Substanzen darstellen; Zu den Ausnahmen zählen die im wesentlichen unreaktiven alkylierten Amine und Alkane [146].

Im Jahre 1975 wurden die ersten Arbeiten zur Detektion von nicht aziden Analyten mittels negativer chemischer Ionisation unter Einsatz von Cl^--Ionen bei erhöhten Drücken (133 Pa) veröffentlicht [166, 167]. Allgemein weisen die Reagenzien F^-, Cl^-, Br^- (X^-) eine – im Vergleich zur Base OH^- – mit zunehmender Tendenz verminderte Fähigkeit zur Generierung von $[M-H]^-$-Ionen auf. Aufgrund ihrer niedrigeren Protonenaffinitäten neigen Halogenidionen vielmehr zur Adduktbildung mit den Analytionen, so daß $[M+X]^-$-Ionen gebildet werden. Weiterhin zeigte sich in ESI-MS Untersuchungen, daß sich aus diesen Adduktionen wiederum $[M-H]^-$-Ionen mittels einer kollisionsinduzierten Dissoziation generieren lassen [168]. Jedoch überwiegt aber bei Analyten mit einem oder mehreren aziden Wasserstoffatomen wie z. B. bei Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren die direkte Abstraktion eines Protons gegenüber der Adduktbildung mit Cl^- [169-171]. Im allgemeinen können aber oxidierende Spezies unabhängig von der Wahl der Brønsted-Base mit hoher Empfindlichkeit mittels negativer chemischer Ionisation bei Atmosphärendruck nachgewiesen werden.

3.6 Clusterbildung

Ein Nachteil von Ionisationsprozessen bei Atmosphärendruck ist die Möglichkeit zur Bildung von Clusterionen der Analyten [172]. Dies gilt sowohl für die chemische Ionisation mittels eines Reaktandgases als auch für die Elektrosprayionisation [114, 173-175]. Diese „verhüllten“ Analytionen erschweren oftmals die Interpretation der APCI- bzw. ESI-Massenspektren, weil sie keine direkten Informationen zur chemischen Charakterisierung eines Analyten liefern [176]. Für spezielle analytische Fragestellungen erwies sich allerdings die Bildung von Clusterionen bei der Atmosphärendruckionisation als ein Vorteil. So können z. B. in einem Gas hoher Reinheit Verunreinigungen im unteren ppt(v/v)-Bereich anhand der Bildung von Clusterionen quantitativ nachgewiesen werden [177]. Grundsätzlich ist die Bildung von Clustern bezogen auf die Ionisation bei Atmosphärendruck ein konzentrationsabhängiger Prozeß, wie z. B. die Untersuchung von Benzol-Clusterionen ($[C_6H_6+H]^+ \times C_6H_6$) in Abhängigkeit von der Konzentration von Benzol (C_6H_6) gezeigt hat [120].

Sekundäre Assoziationsreaktionen zwischen einem Ion I und einem neutralen Liganden N sind die primäre Ursache für die Bildung von Clusterionen. Im Rahmen dieses Prozesses entsteht zunächst ein angeregter Komplex $(IN)^*$, der nach Ablauf seiner charakteristischen Lebensdauer via einer unimolekularen Dissoziationsreaktion in seine ursprünglichen Komponenten I und N zerfällt. Findet jedoch eine Stabilisierung des angeregten Komplexes durch Stoß mit einem dritten Molekül Z statt, so erfolgt unter Abgabe von Energie die Bildung eines stabilen Clusterions.

Die Wahrscheinlichkeit für die Abfolge derartiger Assoziationsreaktionen ist bei der Ionisation unter Atmosphärendruck sowohl für positive als auch für negative Quasi- bzw. Molekülionen aufgrund der hohen Teilchendichten im Ionisationsraum hoch. So wurden bei der massenspektrometrischen Analyse von Benzaldehyd (B) mit Raumluft als Trägergasmatrix, bedingt durch die Bildung von $H_3O^+ \times (H_2O)_n$ Clustern ($n \geq 1$) als Reaktandionen, hydratisierte protonierte Benzaldehydionen ($[B+H]^+ \times (H_2O)_n$ mit $n \leq 3$)

nachgewiesen [178]. Dabei basiert die Entstehung derartiger Spezies auf der Übertragung eines oder mehrerer Wassermoleküle während des Ionisationsprozesses (Gleichung 12) [127].

$$H_3O^+ \times (H_2O)_n + M \rightarrow [M+H]^+ \times (H_2O)_n + H_2O \quad (12)$$

Wie SUNNER ET AL. [142] aber zeigten, werden von $[M+H]^+$-Ionen von zahlreichen organischen Substanzen (z. B. Furan, ortho-Xylol) Ionen-Wasser Cluster mit nur sehr niedrigen Stabilitäten gebildet. Die Hydratisierung der H_3O^+-Ionen ist somit favorisiert, und aufgrund der im Vergleich zur Analytkonzentration hohen Konzentration gasförmiger Wassermoleküle ist das Gleichgewicht der Protonenübertragungsreaktion auf die linke Seite der Reaktionsgleichung 12 verschoben. Letztendlich führt eine solche Verschiebung des Gleichgewichts zu einer sehr niedrigen Empfindlichkeit des Systems gegenüber den Analyten. Allerdings kann eine Dehydratisierung bzw. ein Declustering der $H_3O^+ \times (H_2O)_n$ Reaktandionen durch Heizen der APCI-Quelle (≤ 600°C) erzwungen und somit die Empfindlichkeit der Methode wiederum erhöht werden [142].

Bei hohen Analytkonzentrationen können Ionen-Molekül-Reaktionen in analoger Weise zur Assoziation zwischen einem bereits ionisierten Analytmolekül (z. B. $[M+H]^+$) und einem neutralen Analytmolekül (M) führen (Gleichung 13).

$$[M+H]^+ + M \rightarrow M \times [M+H]^+ \quad (13)$$

So wurden bei der Analyse konzentrierter Dämpfe von Benzaldehyd (MW 106) neben den monomeren $[M+H]^+$-Ionen bei *m/z* 107 auch die stabilisierten dimeren $M \times [M+H]^+$-Clusterionen von Benzaldehyd bei *m/z* 213 nachgewiesen [178]. Dimere Clusterionen des Analyten Dimethyl-methylphosphonat (DMMP) wurden unlängst auch mit Hilfe der Kopplung der APCI mit einem Flugzeit-Massenspektrometer (*time of flight mass spectrometer*, TOFMS) analysiert [179]. Darüber hinaus beobachteten LAZAR ET AL. [143] ebenfalls mit Hilfe eines APCI-TOFMS Systems bei der Analyse hochkonzentrierter Pyridindämpfe (MW 79) die Bildung von $M \times [M+H]^+$-Ionen mit *m/z* 159. Aufgrund der hohen Analytkonzentration wurden $H_3O^+ \times (H_2O)$ Reaktandionen durch Protonenübertragungsreaktionen vollständig verbraucht. Diese Studie zeigte ferner, daß die rel. Häufigkeit der dimeren Clusterionen zwar primär von der Analytkonzentration abhängig ist, aber durch die richtige Wahl der Quellenparameter minimiert werden kann [143].

Waren die bisher erwähnten Untersuchungen zur Bildung von Clustern eher phänomenologischer Natur, so wird im Rahmen aktueller Studien der Einfluß der Reaktandgaskonzentration auf die Bildung von Clusterionen unter definierten Bedingungen in der Gasphase mit Hilfe der sich in den letzten Jahren stark weiterentwickelten Fourier-Transform Ionenzyklotronresonanz Massenspektrometrie *(fourier-transform ion-cyclotron resonance mass spectrometry*, FTICR-MS) in Echtzeit

untersucht. Mit Hilfe der FTICR-MS können die zugrundeliegenden Ionen-Molekül-Reaktionen bis zu 60 min kontinuierlich verfolgt werden [180].

Neben dem Prozeß der Clusterbildung, als Folge von kollisionsinduziertern Assoziationsreaktionen noch im Atmospärendruckbereich, besteht auch die Möglichkeit zur Bildung von Clusterionen innerhalb der Ionenoptik – also beim Überführen der Ionen aus der Atmosphärendruckzone der API-Quelle in den Hochvakuumbereich des Massenanalysators. Beim Übergang eines ionisierten Gases von Atmosphärendruck ins Vakuum durch eine Öffnung setzt eine adiabatischen Expansion ein, die zu einer Kondensation neutraler Restgaskomponenten (H_2O, Lösungsmittel) auf die vorhandenen Analytionen führt (Gleichung 14) [113, 129, 181].

$$[M+H]^+ + nH_2O \rightarrow [M+H]^+ \times (H_2O)_n \quad (14)$$

Modifikationen noch innerhalb der Quelle sowie im Bereich der differentiellen Pumpzone zwischen Sprayschild und Massenanlysator bieten jedoch verschiedene Ansätze zur Untedrückung von Clusterionen als Folge einer adiabatischen Expansion: So kann ein senkrecht zugeführter trockener N_2-Gasstrom (*gas-curtain*) neutrale Gaskomponenten (H_2O, Lösungsmittel) weitgehend entfernen, noch bevor die Analytionen in den Vakuumbereich eintreten [182]. Zudem wirkt die Zuführung von thermischer Energie einer Clusterbildung bedingt durch Kondensation entgegen, so daß die Überführung der Ionen ins Vakuum mittels einer heizbaren Kapillare unter erhöhten Temperaturen erfolgt [183]. Obgleich die bisher beschriebenen Techniken zumeist effektiv die Clusterbildung unterdrücken, so vermögen sie aber nicht detaillierte Informationen über die Stabilität von Clusterionen zu liefern. Hierzu kann der zur kollisionsinduzierten Assoziation inverse Effekt, die kollisionsinduzierte Dissoziation (CID), einen wichtigen Beitrag liefern.

Die Aktivierung von Clusterionen durch Stöße hat sich als eine nützliche Methode in der Massenspektrometrie etabliert. Das technische Prinzip der CID basiert auf dem Anlegen eines elektrischen Feldes im Interface des API-MS Systems. Mit Hilfe der angelegten Spannung von $\sim 10\ \mathrm{V\ cm^{-1}}$ bei einem Druck von ~ 0.1 Pa werden die Clusterionen beschleunigt und kollidieren mit neutralen Molekülen der noch verbliebenen Gasmatrix. Bei diesem Prozeß kann eine unimolekulare Dissoziation je nach Stabilität des Assoziationskomplexes durch die Umsetzung der Kollisionsenergie in Vibrationsenergie innerhalb des Clusterions stattfinden [184]. Die Gruppe um KAMBARA [174, 139] berichtete von einem drastischen Abfall der rel. Häufigkeiten von Clusterionen bei der sequentiellen Erhöhung der Driftspannung und diskutierte anhand der Ergebnisse die Beziehung zwischen der kritischen Feldstärke und der Dissoziationsenergie von Clusterionen. Mit Hilfe dieser Methode (Declustering) ist es daher möglich, Cluster- und $[M+H]^+$-Ionen von Analyten aufgrund ihrer unterschiedlichen Anregungsenergien zu differenzieren.

Darüber hinaus können unter „milden“ CID-Bedingungen nicht-kovalente Bindungen, z. B. innerhalb eines Komplexes zwischen einem Enzym und seinem Hemmstoff, aufgebrochen werden, ohne daß eine weitere Fragmentierung der Moleküle hervorgerufen

wird [185, 186]. Gleichermaßen ist mit dem differenzierten Einsatz der CID auch eine fragile Unterscheidung zwischen kovalent und nicht-kovalent gebundenen Komplexen durchführbar. Bei einer sequentiellen Erhöhung der Driftspannung kann dabei nicht nur der Zerfall der jeweils untersuchten Clusterionen (IN) bzw. nicht-kovalent gebundener Komplexe (ML) in ihre ursprünglichen Reaktionspartner I und N bzw. M und L, sondern auch deren weitere Dissoziation und somit die Bildung zusätzlicher Fragmentionen beobachtet werden. Derartige stoßaktivierten Fragmentierungen können daher auch zur chemischen Charakterisierung von Analyten genutzt werden und stellen demnach eine kostengünstige Alternative zu einem MS/MS-fähigen Instrument dar [131, 187, 99a].

In analoger Weise wurde die Methode des Declustering auch bei Atmosphärendruck zur chemischen Charakterisierung makromolekularer Komplexe in der Bioanalytik mittels ESI-MS eingesetzt [188-190]. Ein weiterführender, komplexer analytischer Ansatz zur chemischen Charakterisierung von Biomolekülen besteht in der Kopplung einer ESI-Quelle mit einem Ionenfallen-Massenspektrometer, welches wiederum über eine Driftröhre mit einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF) gekoppelt ist. Wird nun zwischen Driftröhre und dem TOFMS eine Kollisionszelle positioniert, so lassen sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Driftgeschwindigkeiten die Fragmentierungsmuster des Mutterions wie auch die Fragmentierungsmuster der mittels CID generierten Tochterionen separat untersuchen. Eine chemische Charakterisierung kann so von strukturell verschiedenartigen Tochterionen aber auch bezüglich ihrer Konfiguration unterschiedlicher Mutterionen vorgenommen werden, welche bedingt durch ihre identischen *m/z*-Verhältnisse nicht zu unterscheiden wären [191].

3.7 Quantifizierung

Idealerweise wird die quantitative Analyse ausgewählter Substanzen direkt, das heißt ohne vorherige chromatographische Trennung der Analyten, aus einer komplexen organischen Matrix durchgeführt. Ein Beispiel für diesen analytischen Ansatz unter Verwendung der Massenspektrometrie ist die quantitative Bestimmung von sieben nicht flüchtigen Reaktionsprodukten eines Anti-Krebsmittels mittels direkter Probeneinführung in eine chemische Ionisationquelle [192]. Diese zeitsparende Methode setzt aber bei zuvor nicht charakterisierten Produktmischungen die Kopplung der APCI mit einem Ionenfallen Massenspektrometer oder einem triple-Quadrupol-Massenspektrometer (*triple quadrupole mass spectrometer*) voraus. Mit Hilfe dieser Techniken kann so eine Identifizierung unbekannter Analyten anhand der Aufnahme spezifischer Tochterionenspektren (*daughter ion spectra*) vorgenommen werden.

Erfolgt eine qualitative und quantitative Analyse mit Hilfe der Kopplung der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (*high pressure liquid chromatographie*, HPLC) mit der APCI-MS, so ist zu bedenken, daß zwar Störungen aufgrund einer komplexen Probenmatrix minimiert werden können [132], aber Pufferkomponenten der mobilen Phase zum Teil einen erheblichen Einfluß auf die chemischen Ionisationsreaktionen ausüben, da sie ebenfalls als chemische Reaktandionen fungieren können [193]. Infolgedessen kann im Extremfall durch den Einsatz von sauren Pufferkomponenten eine vollständige Unterdrückung der Ionisation von Substanzen mit nur schwach elektronenziehenden funktionellen Gruppen hervorgerufen werden [194]. Unabhängig vom Einsatz einer chromatographischen Trenntechnik ist bei der quantitativen Bestimmung einzelner

Analyten mit Hilfe der APCI-MS die mögliche Bildung von Clusterionen sowie das Auftreten von Matrix-Effekten zu beachten.

Bei der quantitativen Analyse stellt die Sättigung des Ionenstroms bei vergleichsweise niedrigen Analytkonzentrationen (im unteren ppm(v/v) Bereich) ein mit der APCI häufig assoziiertes Problem dar. Eine Ursache dafür beruht auf der Tatsache, daß signifikante Unterschiede hinsichtlich der Reaktivität von Reaktandionen gegenüber Analytmolekülen bestehen. So ist z. B. eine Zunahme der Protonenaffinität mit der Größe der generierten Wassercluster ($H_3O^+ \times (H_2O)_n$ mit $1 \leq n \leq 13$) zu verzeichnen, welche zu einer verminderten Wahrscheinlichkeit hinsichtlich einer Protonenübertragungsreaktion führt. Daraus folgt, daß die maximale Konzentration der gebildeten Analytionen somit nicht prinzipiell limitiert ist durch die mittlere Häufigkeit protonierter Wassercluster von durchschnittlich ca. 10^6 Ionen s^{-1}, sondern vielmehr durch die Zahl von Clusterionen, deren Protonenaffinität niedriger ist als die der Analytmoleküle.

Bei der Analyse komplexer Probenmischungen kann dabei die Verfügbarkeit von Reaktandionen für die Protonierung eines ausgewählten Analyten weiter eingeschränkt sein, da sich hierbei der Reaktandionenstrom unter den verschiedenen Analyten aufteilt. Falls dabei das Verhältnis von Reaktandionen zu Analytionen zu klein wird, ist die relative Häufigkeit der beobachteten Quasimolekülionen des Zielanalyten nicht länger proportional zu dessen ursprünglicher Konzentration. Daraus ergibt sich für die quantitative Analyse mittels APCI-MS eine obere Grenze der Analytkonzentration von üblicherweise ca. 20 ppm(v/v) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Probe [195]. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß höher konzentrierte Proben z. B. durch eine Erhöhung des Mantelgasstroms entsprechend verdünnt werden können, und somit der lineare Konzentrationsbereich erweitert werden kann.

Ein weiteres charakteristisches Problem für die quantitative Analyse eines Mehrkomponentensystems mittels APCI-MS stellt die Anwesenheit von interferierenden Substanzen (S) dar. Hierbei kann zwischen dem bereits ionisierten Analytmolekül (A) und der interferierenden Spezie (S) eine stoßinduzierte Protonenübertragungsreaktion noch in der APCI-Quelle stattfinden und somit die relative Häufigkeit der letztlich detektierten Analytionen wesentlich vermindern (Gleichung 15).

$$[A+H]^+ + S \rightarrow [S+H]^+ + A \qquad PrAf(S) > PrAf([A+H]^+) \qquad (15)$$

Häufig läßt sich ein derartiges Quenchen des Analytionensignals ebenfalls durch eine adäquate Verdünnung der Probe minimieren. Allerdings wird dadurch die Bestimmungsgrenze auch solcher Substanzen heraufgesetzt, welche bereits in vergleichsweise niedrigen Konzentrationen in der Probenmischung vorlagen.

Wie die direkte Analyse von Atemluftproben zeigte, kann sowohl der zuerst beschriebene Effekt einer Sättigung bzw. Übersättigung als auch gleichzeitig die Verminderung des Ionenstromes des Zielanalyten (z. B. Aceton) als Ergebnis von nur einer Störkomponente (NH_3) auftreten [195]. Demzufolge ist eine Prüfung der Linearität des Antwortsignals sowie die Charakterisierung von Nebenkomponenten bei der direkten quantitativen

Analyse einer komplexen Probenmischung von essentieller Bedeutung. Gleichwohl konnte in zahlreichen Studien aber gezeigt werden, daß die APCI eine durchaus zuverlässige und gegenüber der ESI eine oftmals robustere wie auch gegenüber Matrix-Effekten unempfindlichere Ionisationstechnik darstellt [136, 137, 144, 196-199]. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß für die massenspektrometrische Analyse von stark polaren sowie thermisch labilen Substanzen das Elektospray oftmals die leistungsstärkere Ionisationstechnik darstellt. Letztendlich empfiehlt sich bei der Entwicklung eines leistungsstarken Verfahrens für die massenspektrometrisch-gestützte quantitative Analyse die anfängliche Berücksichtigung beider Ionisationstechniken (APCI und ESI). Dies gilt insbesondere auch für den Fall, daß die Zielanalyten sowohl über hydrophile als auch über hydrophobe Eigenschaften verfügen [200].

4 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Wie den Ausführungen bezüglich des aktuellen Wissenstands über die Rolle von Aerosolpartikeln in der Erdatmosphäre zu entnehmen ist, bedarf es insbesondere näherer Untersuchungen zum Bildungspotential sekundärer organischer Aerosole. Der thematische Schwerpunkt des vorliegenden Berichts bestand daher in der chemischen Charakterisierung sekundär gebildeter Aerosole einschließlich ihrer Bildungsprozesse auf Basis eines On-line massenspektrometrischen Systems. Als Modellsystem zur Bildung von SOAs in der Atmosphäre sollte die Umsetzung von Monoterpenen mit Ozon in Reaktionskammern bei Konzentrationen im unteren ppb(v/v)-Bereich dienen. Folgende Ziele boten dabei den wissenschaftlichen Rahmen für die hier durchgeführten Laborexperimente:

- Eine umfassende chemische Charakterisierung sekundärer organischer Aerosolkomponenten durchzuführen, um zum einen Aussagen über Aerosolbildungsprozesse treffen zu können und zum anderen potentielle Markersubstanzen für Aerosole biogenen Ursprungs im Hinblick auf Feldmessungen zu erhalten.

- Die Bereitstellung einer Datenbasis über die charakteristische Zusammensetzung von sekundären organischen Aerosolen aus der Ozonolyse unterschiedlicher Monoterpenvorläufer.

- Einen näheren Einblick in die Mechanismen zur Bildung von mittel- bis schwerflüchtigen Produkten aus der Gasphasenozonolyse von Monoterpenen erlangen.

- Die quantitative Bestimmung ausgewählter Oxidationsprodukte.

- Zugang zu wesentlichen physikochemischen Eigenschaften der gebildeten VOC-Oxidationsprodukte zu erhalten, um damit ihre Gas/Partikel-Verteilung und ihre Nukleationseigenschaften abschätzen zu können.

- Bestimmung von Faktoren zur Abschätzung von Aerosolbildungspotentialen unterschiedlicher Monoterpene.

- Aufklärung von Bindungsverhältnissen in organischen Aerosolpartikeln bzw. Hinweise auf nicht kovalent-gebundenen Clusterstrukturen.

- Abschätzung der Stabilität potentieller Clustereinheiten von SOAs.

Zur Umsetzung dieser atmosphärenchemisch-relevanten Zielsetzungen bedurfte es der Entwicklung geeigneter analytischer Methoden. Die am ISAS durchgeführten Arbeiten stützten sich auf die On-line-Massenspektrometrie bei Einsatz der APCI. Für diese analytisch-ausgerichteten Arbeiten wurden folgende Ziele definiert:

- Die Entwicklung einer massenspektrometrischen Methode zur direkten Quantifizierung ausgewählter mittel- bis schwerflüchtiger Aerosolkomponenten.

- Der Einsatz der On-line APCI-MS zur Untersuchung der Produktverteilung aus der Ozonolyse von Monoterpenen bei verschiedenen relativen Feuchten.

- Die Verwendung von isotopen-markierten Verbindungen zur Aufklärung von Bildungsmechanismen ausgewählter Ozonolyseprodukte biogener Vorläufersubstanzen mittels der On-line-Massenspektrometrie.

- Die chemische Charakterisierung von Aerosolkomponenten anhand von sequentiell durchgeführten, kollisionsinduzierten Fragmentierungen bei Einsatz der On-line APCI(-)-MS^n.

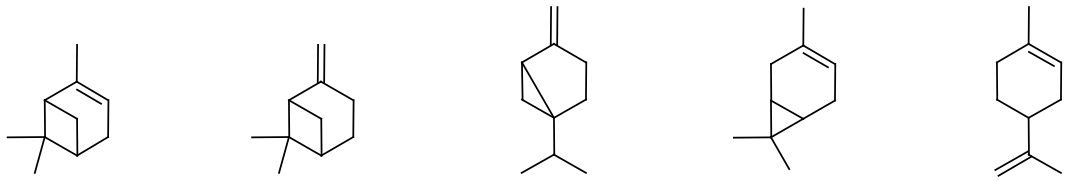
- Die Entwicklung massenspektrometrisch-gestützter Strategien zur Charakterisierung von Clusterprodukten unterschiedlicher Herkunft.

III Experimentelle Methoden

9 Untersuchung von sekundären organischen Aerosolen

9.1 SOA-Generierung

Zur Generierung sekundärer Aerosole biogenen Ursprungs wurden Reaktionskammern unterschiedlicher Größen eingesetzt. Untersuchungen in bezug auf Reaktionsmechanismen wurden in der Regel in einem 2 L Rundkolben durchgeführt. Daneben wurden ein 12 L Reaktionsrohr und eine 490 L zylindrische Reaktionskammer aus Glas insbesondere für Studien der Produktverteilung eingesetzt. Alle Versuche wurden kontinuierlich ohne zusätzliche Strahlungsquellen bei einer Temperatur von 296 ± 2 K durchgeführt, wobei vor jedem Experiment die Reaktionskammer mit trockener synthetischer Luft (20.5 % O_2, 79.5 % N_2) gespült wurde. Anschließend wurde entweder der biogene Kohlenwasserstoff oder Ozon in die Kammer geleitet, so daß sich die erforderliche Gleichgewichts-konzentration einstellen konnte. Anschließend wurde dann die Reaktion durch die Einleitung des entsprechenden Reaktionspartners (Ozon oder Terpen) gestartet. Die Zugabe der untersuchten Terpene wie α-Pinen, β-Pinen, Sabinen, Δ^3-Caren und Limonen (Abb. 3) erfolgte mittels eines N_2-gespülten, dynamisch betriebenen Diffusions-Testgasgenerators, wobei die jeweils eingestellten Konzentrationen in einem Bereich von 150 bis 550 ppb(v/v) lagen.



α-Pinen β-Pinen Sabinen Δ^3- Caren Limonen

Abb. 3: Endocyclische und exocyclische Monoterpene ($C_{10}H_{16}$), welche zur Generierung sekundärer organischer Aerosole eingesetzt wurden.

Ozon wurde durch UV-Bestrahlung von synth. Luft in einem Konzentrationsbereich von 100 bis 600 ppb(v/v) generiert. Dabei wurde die Konzentration von Ozon mit Hilfe eines Ozon-Analysators der Marke Dasibi Environmental Corp. (Model 1008-RS, Glendale, California) bestimmt. Abbildung 4 zeigt eine Schemazeichnung der 490 L Reaktionskammer und der prinzipiell zur Verfügung stehenden Meßinstrumente. So erlaubte ein GC/FID System die Bestimmung der Abreaktion der hier untersuchten biogenen Kohlenwasserstoffe für quantitative Studien. Aussagen über Partikelanzahl-konzentrationen konnten unter Einsatz von zwei Partikelzählern (TSI 3010 und TSI 3022A) (*condensation particle counter*, CPC) getroffen werden. Bei einem Gesamtgasfluß von 7.8 L min^{-1} lag die mittlere Aufenthaltszeit in der 490 L Kammer bei 63 min. Über das Verhältnis von trockener zu befeuchteter synth. Luft, welche als Mischung in die Kammer eingeleitet wurden, ließ sich die rel. Feuchte in der Reaktionskammer kontrollieren, ohne dabei den Gesamtgasfluß zu verändern. Zur Bestimmung der rel. Feuchte in der Reaktionskammer wurde ein Feuchtsensor (KPC 1/1-115) eingesetzt.

Bei den in Kapitel IV, Abschnitt 6 vorgestellten Untersuchungen zur Bildung von Pinonaldehyd in Abhängigkeit von der rel. Feuchte und zur Aufklärung der zugrundeliegenden Ozonolysemechanismen wurden definierte Mengen von unmarkiertem Wasser oder aber isotopenmarkiertem Wasser ($H_2{}^{18}O$) in den 2 L Reaktionskolben verdampft. Dabei wurde das jeweils benötigte Wasser mittels einer Spritzenpumpe durch eine deaktivierte Fused-silica Kapillare in einen kommerziellen GC-Injektor gefördert, verdampft und mit einem zusätzlichen N_2-Gasstrom von 200 ml min^{-1} zu einem synth. Luftstrom gemischt. Der somit angefeuchte Luftstrom wurde anschließend direkt in die Kammer geleitet, wobei rel. Feuchten im Bereich von 5 bis 80 % eingestellt wurden. Dabei betrug der Gesamtgasfluß durch die Kammer 1.3 L min^{-1}, so daß sich eine mittlere Aufenthaltszeit der Edukte von ca. 1.5 min ergab.

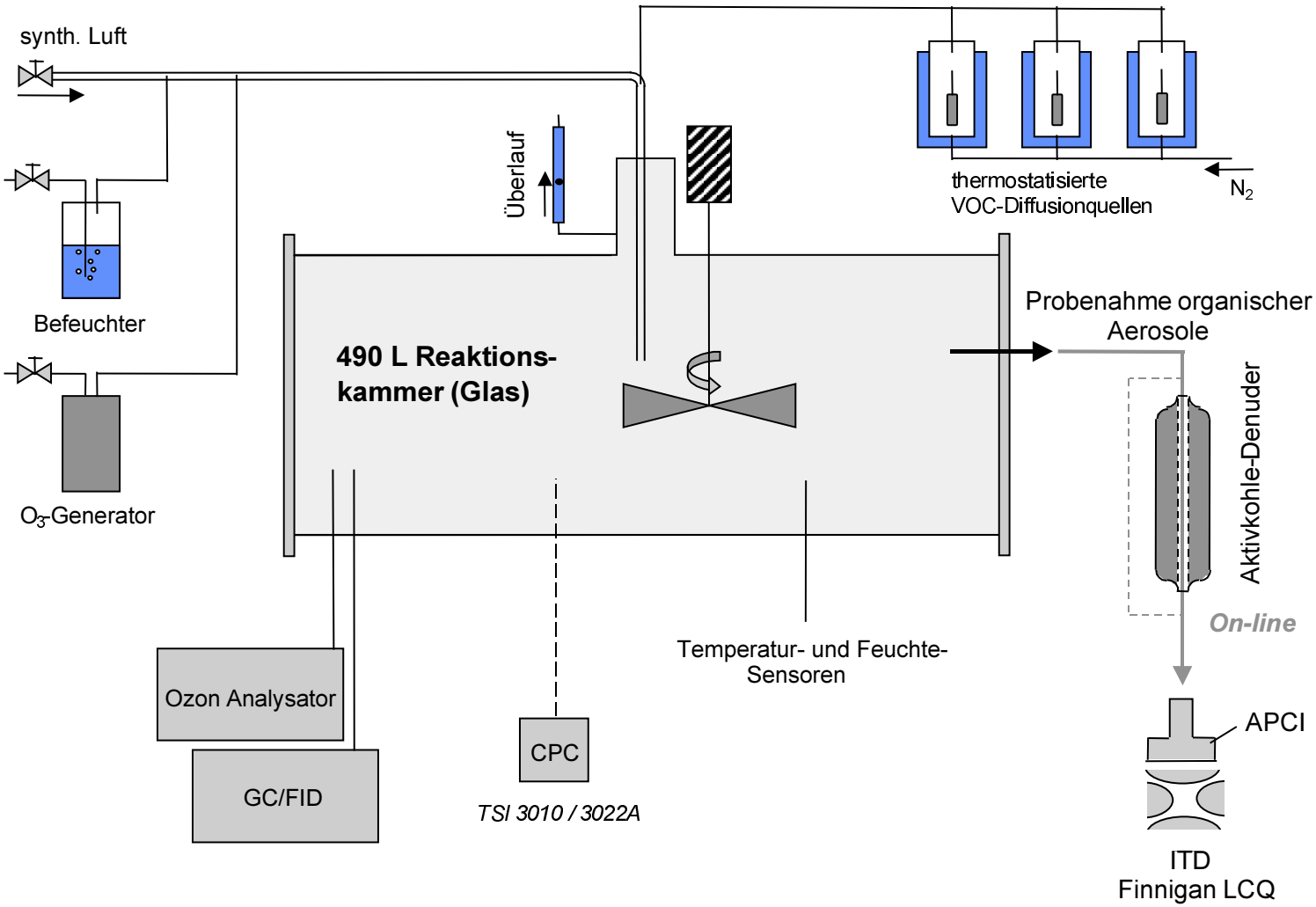


Abb. 4: Schematische Darstellung des Aufbaus der Reaktionskammer zur Bildung und Charakterisierung sekundärerer organischer Aerosole

5.2 On-line APCI-ITMS

Mit Hilfe einer massenspektrometrischen On-line-Methode können direkte Einblicke in die Produktbildung und Produktverteilung einer Reaktion erhalten werden. Eine Grundvoraussetzung dafür ist der unmittelbare Transfer der Analyten bzw. des Reaktionsgemisches in das massenspektrometrische System. Die Kopplung der einzelnen Reaktionsgefäße mit der APCI-Quelle erfolgte mittels einer Schlauchverbindung aus Teflon (i. D. 5 mm). Die Länge der Verbindung maß nur ca. 30 cm beim Einsatz eines 2 L Kolbens und wurde auf ca. 1.5 m verlängert, wenn Versuche in der 490 L Reaktionskammer durchgeführt werden sollten. Zur Einleitung gasförmiger Reaktionsmischungen mit Gasflüssen im Bereich von 1 bis 3.6 L min^{-1} war es notwendig, die APCI-Quelle im Bereich des Probeneinlaßsystems zu modifizieren (Abb. 5).

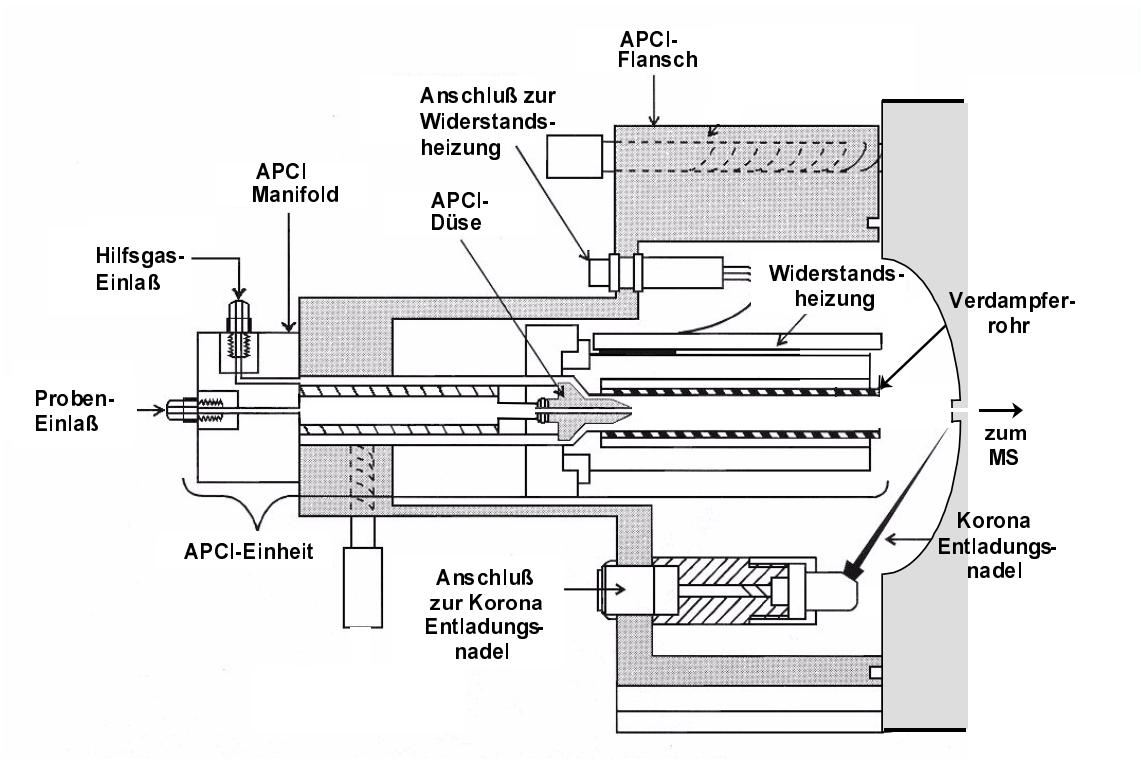


Abb. 5: Schnittzeichnung der modifizierten Atmosphärendruck-Ionenquelle zur On-line-Analyse von gasförmigen und partikelgebundenen organischen Substanzen.

So wurde zum einen ein neuer Probeneinlaßkopf gefertigt, welcher jeweils einen Anschluß sowohl für den Analytgasstrom als auch für den Hilfs- bzw. Mantelgasstrom bereitstellt. Zum anderen wurde die APCI-Düse derart modifiziert, daß Gasflüsse von mehr als 1 L min^{-1} problemlos durchgeleitet werden können. Die Bestimmung der jeweils eingestellten Analyt- und Mantelgasflüsse erfolgte über externe Kalibration. Das Maximum der Signalintensitäten von positiven wie auch negativen Ionen von Standardsubstanzen wurde bei einem Mantelgasstrom von 3.1 L min^{-1} beobachtet, während der Analytgasstrom 1.3 L min^{-1} betrug. Bei qualitativen Messungen unter Einsatz der 490 L Kammer wurde der Analytgasstrom in der Regel auf 3.6 L min^{-1} erhöht und dadurch eine Steigerung der Signalintensitäten von ca. 25 % erzielt. Da sich der Gesamtgasfluß durch

die Quelle auf nun rund 6.7 L min^{-1} belief, von welchen prinzpiell nur ca. 0.7 L min^{-1} in Richtung MS überführt werden, wurde eine externe Pumpstufe an das Sprayschild angeschlossen und somit ein konstanter Gasfluß durch die APCI-Quelle gewährleistet. Die Ionisation der Analyten erfolgte entweder im positiven oder negativen Ionenmodus mittels APCI, deren zugrundeliegenden Prozesse bereits in Kapitel II, Abschnitt 3 beschrieben wurden. Ein Maximum der Signalintensitäten von Quasimolekülionen der untersuchten biogenen Kohlenwasserstoffe wie auch ihrer Oxidationsprodukte konnte im positiven bzw. negativen Ionenmodus durch die Einstellung folgender Parameter erzielt werden (Tab. 3):

Tab. 3: Quellenparameter

Ionenmodus	Positiv	Negativ
$T_{Verdampfer}$	400 - 450°C	350°C
$T_{Transferkapillare}$	200°C	250°C
$U_{Koronanadel}$	3 kV	3 kV
I_{Plasma}	3 μA	8 μA
$U_{Transferkapillare}$	6 V	-4 V

Alle Messungen wurden mit einem Finnigan LCQ Ionenfallenmassenspektrometer (Thermo Finnigan, San Jose, CA) durchgeführt. In dem vorliegenden Bericht wird auf eine Beschreibung der Grundlagen der Ionenfallenmassenspektrometrie verzichtet und auf die entsprechende Literatur verwiesen [201-213].

Die in Kapitel V diskutierten MS^n-Spektren von $[M-H]^-$-Ionen wurden unter den im folgenden beschriebenen Bedingungen erzeugt. So erfolgte die Aufnahme der in diesem Bericht gezeigten MS/MS-Spektren bei einer RF-Spannung von 1.2 bis 1.35 V, wobei Helium als Stoßgas diente. Die daraus resultierenden rel. Häufigkeiten der dabei untersuchten $[M-H]^-$-Ionen lagen in einem Bereich von 5 bis 50 %. Die Aufnahme von MS^3-Spektren erfolgte nur in dem Fall, daß ein sehr intensives Tochterionnensignal im MS/MS-Spektrum vorlag. Zur Interpretation von Fragmentierungsmustern wurde jeweils eine Summation von 25 bis 100 MS^n-Einzelspektren durchgeführt.

5.3 Quantitative On-line APCI-ITMS

Im Rahmen der am ISAS durchgeführten Arbeiten erfolgten quantitative Analysen ausgewählter Ozonolyseprodukte von Monoterpenen mit Hilfe von Standardadditions-methoden. Der Einsatz der Standardadditionstechnik war erforderlich, da Matrix-Effekte nicht ausgeschlossen werden konnten, wie z. B. eine erhöhte Empfindlichkeit des APCI-Systems bei Untersuchungen in Anwesenheit von hohen Wasserdampf-konzentrationen. Für die in Kapitel IV diskutierte quantitative Analyse von Pinonaldehyd – eines der Hauptpodukte der α-Pinen/Ozon-Reaktion – wurde eine Additionsmethode unter Einsatz eines gasförmigen Standards durchgeführt. Bei diesen Studien wurden definierte Mengen von Pinonaldehyd mit Hilfe eines N_2-Gasstroms (max. 120 mL min^{-1}) dem Analytgasstrom als interner Standard zugemischt. Die Addition des Standards erfolgte

dabei jeweils in einem dynamischen Bereich von 0 bis 90 ppb(v/v). Um Verluste von PA an Schlauchoberflächen möglichst zu vermeiden, fand die Zumischung mittels einer desaktivierten Quarzkapillare (i. D. 0.53 mm, Länge 5 cm) unmittelbar vor dem Probeneinlaßkopf der On-line APCI-Quelle statt (siehe Abb. 5). Die schnelle Variation der zuaddierten Menge des internen Standards wurde durch Einstellung des Splitverhältnisses am Ventil V_1 erreicht, während der Ausstoß des Kalibrationsstandards zuvor durch Wägung ermittelt wurde. Unter trockenen Ionisationsbedingungen wurde so für PA eine Bestimmungsgrenze von ca. 300 ppt(v/v) mittels On-line APCI-MS bestimmt.

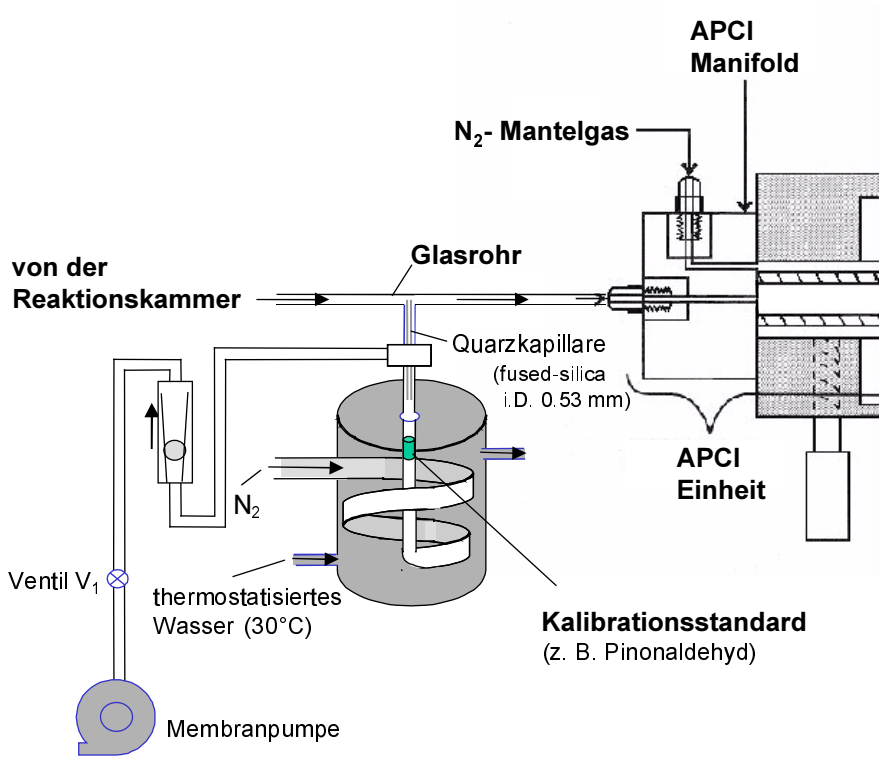


Abb. 6: Aufbau der Apparatur zur On-line-Quantifizierung von flüchtigen Analyten.

Da die oben beschriebene Standardadditionsmethode eine Überführung der Analyten in die Gasphase verlangt, sind schwerflüchtige Verbindungen wie Carbon- oder Dicarbonsäuren auf diese Weise nicht quantifizierbar. Im Hinblick auf eine direkte quantitative Analyse dieser luftgetragenen schwerflüchtigen Analyten wurde eine weitere Standardadditionsmethode entwickelt, bei welcher ein in Wasser bzw. in einer Wasser/Methanol-Mischung (50:50, v/v) gelöster Standard zum Analytgasstrom addiert werden kann. Die schnelle Variation der hinzugefügten Menge des gelösten Standards erfolgte mit Hilfe einer Spritzenpumpe. Der Standard wurde mit Flußraten in einem Bereich von 5 bis 15 µL min^{-1} mittels einer deaktivierten Quarzkapillare (i. D. 0.08 mm) direkt in die Verdampferzone der APCI-Quelle überführt (Abb. 7). Die Quarzkapillare endete dabei unmittelbar an der Öffnung der APCI-Düse, so daß die von Proben- und Hilfsgasstrom ummantelte Lösung versprüht und anschließend direkt verdampft werden konnte.

Zur Verifizierung dieser für die On-line APCI-MS entwickelten Standardadditionsmethode, welche in Kapitel IV, Abschnitt 7 noch ausführlich diskutiert wird, wurde eine quantitative Analyse von Nopinon ($C_9H_{14}O$; MW 138) durchgeführt. Hierzu wurde unter Verwendung einer dynamischen Diffusions-Testgasquelle Nopinon mit einer definierten Konzentration von 105 ± 2 ppb(v/v) mittels eines Trägergasstroms (synth. Luft) kontinuerlich in die APCI-Quelle eingeleitet. Die Quantifizierung dieses Standards, dessen Konzentration in der Gasphase zusätzlich gravimetrisch bestimmt wurde, erfolgte anschließend mit Hilfe des gelösten Nopinonstandards nach der oben beschriebenen Standardadditionsmethode.

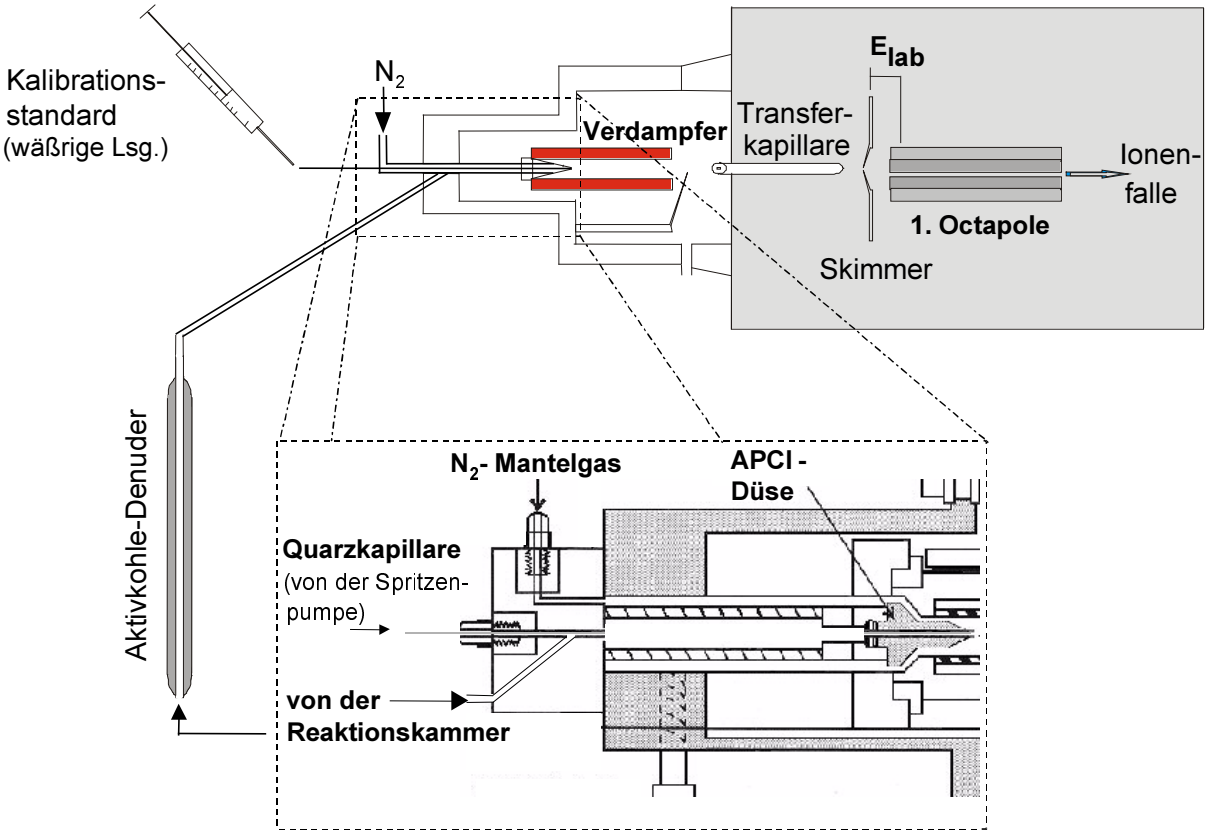


Abb. 7: Experimenteller Aufbau zur On-line-Quantifizierung schwerflüchtiger Analyten.

Die Menge des gelösten Standards wurde dabei durch die Erhöhung der Flußrate von 6 bis 15 µl min^{-1} in 3 µl Schritten in einem Bereich von 0.58 bis 1.45 µg min^{-1} variiert. Bei der nachfolgenden Bestimmung des Sabinen/Ozon-Reaktionsprodukts Sabinaketon betrug der Analytgasstrom entweder 0.45 L min^{-1} oder 1.5 L min^{-1}, während der Gesamtgasfluß bestehend aus Analyt- und Mantelgasstrom durch die APCI-Quelle bei 11.2 L min^{-1} konstant gehalten wurde. Durch die Verwendung eines Aktivkohle-gefüllten Diffusionsabscheiders konnte weiterhin die Gas- zu Partikelverteilung von Sabinaketon direkt bestimmt werden (siehe Abb. 7).

5.4 CID

Neben der Identifizierung von Einzelsubstanzen durch MS^n-Experimente in der Ionenfalle bot das eingesetzte Massenspektrometer auch die Möglichkeit Informationen über nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Analyten durch Stoßaktivierung der Ionen im Bereich der Ionenoptik zu erhalten. Einige allgemeine Grundlagen der CID wurden bereits in Kapitel II, Abschnitt 3.4 erläutert. Eine deatillierte Beschreibung der Grundlagen der CID findet sich in BUSCH ET AL. [214]. Unterschiede der Dissoziationsenergien nichtkovalent gebundener Cluster sind mittels CID-Experimente bereits ohne Tandem-MS Techniken detektierbar. Die hierzu genutze Region zwischen Skimmer und dem ersten Octapol zeichnet sich dabei durch einen relativ geringen Druck von ~ 0.1 Pa aus (siehe Abb. 7). Stabilitätsunterschiede zwischen den einzelnen Ionen wurden bei den hier durchgeführten Studien durch schrittweise Veränderung des Declustering-Potentials (2 V Schritte) zwischen 2 und 20 V bzw. zwischen 2 und 30 V anhand der beobachteten Signalintensitäten ermittelt. Die dadurch in Laboratoriumskoordinaten (lab, *laboratory frame of reference*) ermittelten Energien können in Schwerpunktskoordinaten (cm, *center of mass frame*) konvertiert werden über (Gleichung 16):

$$E_{cm} = E_{lab} \cdot \frac{m}{(M+m)} \tag{16}$$

Hierbei beschreiben E_{lab} und E_{cm} die relativen Translationsenergien des untersuchten Ions und der Stoßpartner in Laboratoriums- bzw. Schwerpunktskoordinaten. M und m stehen für die Massen des Ions bzw. der Neutralteilchen, letztere also im wesentlichen Stickstoff oder Sauerstoffmoleküle.

5.5 Chemikalien

Alle Substanzen, die im Rahmen der am ISAS durchgeführten Arbeiten verwendet wurden, wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt und waren von höchster kommerziell verfügbarer Reinheit. Die verschiedenen Monoterpene (α-Pinen, β-Pinen, Sabinen, Δ^3-Caren, Limonen) sowie deren kommerziell erhältlichen Oxidationsprodukte wie Nopinon, *cis*-Pinonsäure, *cis-, trans*-Pinsäure und *cis-, trans*-Norpinsäure wie auch Maleinsäure, Fumarsäure sowie 2-Hydroxy- und 3-Hydroxybenzoesäure wurden von Sigma Aldrich in einer Reinheit von 98 bis 99 % bezogen. Pinonaldehyd wurde gemäß der Synthesevorschritt von VINCKIER [215] in einer Reinheit von 99 % synthetisert. Methanol (Supra Solv.) wurde von Merck, Darmstadt bezogen. Isotopenmarkiertes Wasser ($H_2{}^{18}O$) wurde in einer Reinheit von 95 % von Campro Scientific erhalten und unmarkiertes Wasser mit einem Reinstwassersystem Seralpure DeltaUV (Seral-Reinstwassersysteme, Ransbach-Baumbach) hergestellt.

IV Quantitative Studien mittels On-line APCI-ITMS

Ein wesentlicher Vorteil einer massenspektrometrischen On-line-Methode ist die Möglichkeit detaillierte Informationen über die Produktzusammensetzung in Echtzeit zu erhalten, selbst wenn die Bedingungen sich im Verlauf der Reaktion relativ schnell ändern sollten. Da für die Analyse nur geringe Mengen (im ppb(v/v)- bis ppt(v/v)-Bereich) an Analyt benötigt werden, könnte der Einsatz teurer Chemikalien wie z. B. isotopenmarkierter Verbindungen selbst für Routinemessungen erwägenswert sein. Die Vermeidung einer Anreicherungs- bzw. Probenahmetechnik führt dabei zumeist zu einer Reduzierung analytischer Fehler. So kann sich im Verlauf eines diskontinuierlichen Verfahrens die Produktzusammensetzung als Folge einer sekundären Produktbildung während der Probenahme (positive Artefakte) als auch durch einen Abbau der Analyten oder unvollständige Extraktion der Probe (negative Artefakte) signifikant verändern.

Ein Kernpunkt der am ISAS durchgeführten Arbeiten bestand in der Entwicklung einer quantitativen On-line-Methode unter Einsatz der APCI-ITMS. Wie bereits in Kapitel 2, Abschnitt 3.5 ausführlich erläutert wurde, müssen hierbei begleitende Matrix-Effekte speziell für quantitative Messungen eingehend berücksichtigt werden. Aus diesem Grunde wurde eine Methode auf Basis einer Standardadditionstechnik entwickelt. Dabei ist der Einsatz der hier vorgestellten Methode aus zwei Gründen beschränkt. So sind nur wenige Oxidationsprodukte der Monoterpen/Ozon-Reaktion als Referenzsubstanzen kommerziell erhältlich oder können ohne größeren Aufwand selbst synthetisiert werden. Desweiteren können nur solche Produkte quantitativ erfaßt werden, welche den Einsatz gasförmiger Standardsubstanzen erlauben. Beide Kriterien treffen hierbei für Pinonaldehyd, ein $C_{10}H_{16}O_2$-Oxidationsprodukt der α-Pinen/Ozon-Reaktion zu. Das Potential der On-line APCI-MS zur direkten quantitativen Bestimmung mittelflüchtiger Carbonylprodukte biogener Vorläufersubstanzen sollte daher repräsentativ anhand von Untersuchungen zur Bildung dieses Produktes gezeigt werden.

6 Studien zur Bildung von VOC-Oxidationsprodukten

Derzeit werden zwei analytische Ansätze im Rahmen von Studien zur Identifizierung und Quantifizierung von VOC-Oxidationsprodukten in Reaktionskammern eingesetzt [216]. Der erste Ansatz umfasst dabei klassische Off-line-Methoden (z.B. GC/MS und HPLC/MS), welche zunächst einen Probenanreicherungschritt mittels Kryofallen [217], Kartuschen [216, 218-220] oder Denuder-, Filterpackungen [100, 221, 222] beinhalten. Entsprechend der Probenanreicherung schließt sich nachfolgend eine thermische Desorption bzw. Lösungsmittelextraktion wie auch eine chromatographische Trennung der Analyten an. Zur massenspektrometrischen Analyse einzelner Produkte bedarf es somit mehrerer analytischer Vorbereitungsschritte, bei welchen grundsätzlich Veränderungen der ursprünglichen Produktverteilung eintreten können.

Da eine Vermeidung von Probenahmeartefakten sowie langer Analysenzeiten oftmals nur durch die Anwendung analytischer On-line-Verfahren zu realisieren ist, basiert der zweite analytische Ansatz auf Echtzeitmethoden. Die FTIR-Spektroskopie repräsentiert hierbei die am meisten verwendete Technik für Reaktionskammeruntersuchungen [223, 224], wobei aufgrund ihrer charakteristischen C=O -Absorptionsbanden insbesondere carbonylische Produkte geeignete Analyten darstellen. Dennoch ist eine zuverlässige

Charakterisierung sowie Quantifizierung einzelner carbonylischer Produkte mittels FTIR häufig erschwert, da die Vielzahl der bei der Reaktion von VOCs mit troposphärisch relevanten Oxidantien (Ozon, OH-Radikale) gebildeteten Carbonylverbindungen zu Interferenzen führen können. Darüber hinaus ist der Einsatz der Infrarotspektroskopie in Anwesenheit hoher rel. Feuchten, wie sie für atmosphärisch relevante Systeme charakteristisch sind, erschwert. Speziell unter solchen Bedingungen ist die Verwendung eines massenspektrometrischen On-line-Systems zur Bestimmung einer Produktzusammensetzung in Echtzeit von großem Vorteil.

Trotz dieser Vorteile wurde die On-line APCI-MS bisher nur für wenige qualitative Studien von VOC-Oxidationsprodukten in der Gasphase genutzt [225, 226, 61]. Unter Einsatz einer der APCI sehr ähnlichen Ionisationsmethode, der PTR (*proton-transfer reaction*), sind zwar eine Reihe von Feldstudien hinsichtlich der Bestimmung luftgetragener VOCs mit Nachweisgrenzen bis zu 10 ppt(v/v) durchgeführt worden [79, 81, 227-230], nicht aber ihrer Oxidationsprodukte. PTR-MS-Geräte stellen hochspezialisierte analytische Systeme mit einem nur beschränktem Einsatzbereich dar.

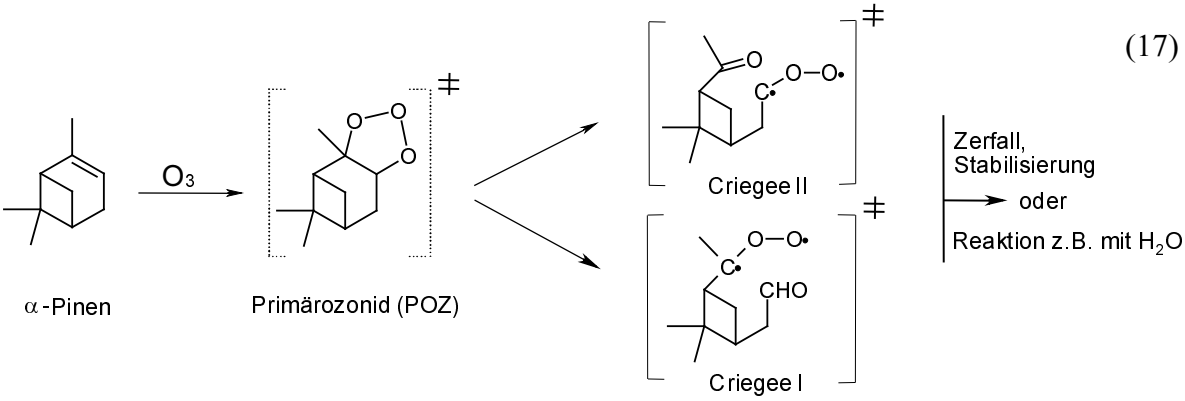
Für die am ISAS durchgeführten Studien wurde daher ein massenspektrometrisches Echtzeit-Verfahren eingesetzt, welches auf den Einsatz eines Bench-top ITMS-Instruments mit einer entsprechend modifizierten APCI-Quelle beruht. Ein wesentlicher Vorteil des entwickelten Systems gegenüber der PTR-MS beruht auf der Möglichkeit, sequentiell MS^n-Experimente im Ionenfallenanalysator durchzuführen und somit detaillierte Strukturinformationen über die untersuchten Produkte zu erzielen.

6.1 Ozonolyse von α-Pinen

Die α-Pinen/Ozon-Reaktion soll in den folgenden Untersuchungen als Modellsystem für Monoterpene dienen. Auf der einen Seite verdeutlicht dieses system die Komplexität von Ozonolysereaktionen in der Gasphase. Auf der anderen Seite steht es stellvertretend für alle Monoterpenreaktionssysteme, bei denen die Doppelbindung innerhalb eines zyklischen Kohlenstoffgerüsts (endocyclisch) lokalisiert ist. Zudem stellt α-Pinen das mengenmäßig am meisten von Pflanzen freigesetzte Monoterpen dar und ist aus diesem Grunde für troposphärische Oxidationsprozesse von besonderer Bedeutung. Daraus ergibt sich, daß eine Reihe von Studien zur Charakterisierung und Quantifizierung von Oxidationsprodukten der α–Pinen/Ozon-Reaktion bereits durchgeführt wurden. Trotz dieser zum Teil sehr detaillierten Studien bestehen derzeit aber noch immer große Unsicherheiten in Bezug auf die Identifizierung und quantitative Bestimmung einzelner Oxidationsprodukte dieser Reaktion. So wurden für Pinonaldehyd (PA), eines der Hauptprodukte der Ozonolyse von α-Pinen, sehr unterschiedliche molare Ausbeuten festgestellt, und zwar 0.06 bis 0.19 [231], 0.143 ± 0.024 [226], 0.19 ± 0.04 [218], 0.48 ± 0.05 [232] und 0.51 ± 0.06 [233]. Dabei wird angenommen, daß diese zum Teil beträchtlichen Unterschiede in den molaren Ausbeuten von PA sich auf unterschiedliche Reaktionsbedingungen während der Ozonolyse zurückführen lassen. Von besonderem Interesse, speziell für die Modellierung atmosphärenchemischer Prozesse biogener VOCs, ist der Einfluß von Wasserdampf auf die Produktverteilung.

Das derzeitige Verständis bezüglich der Gasphasenreaktion von Terpenen mit Ozon stützt sich auf die Bildung eines Primärozonids, welches jeweils in zwei unterschiedlich

substituierte Criegee-Intermediate (CI I und CI II) zerfallen kann. Diese angeregten Biradikale können nachfolgend entweder erneut zerfallen oder mit anderen Spezies in der Gasphase reagieren. Die Weiterreaktion dieser Biradikale ist allerdings nur nach Stoßstabilisierung möglich (Reaktion 17) [234].



(17)

Aufgrund der hohen troposhärischen Wasserdampfkonzentrationen wird die Reaktion der stabilisierten Criegee-Intermediate (CI I und CI II) mit Wassermolekülen allgemein als der dominierende bimolekulare Reaktionsweg dieser Verbindungen in der Troposhäre angesehen. In den folgenden Abschnitten soll daher der Einfluß von Wasserdampf auf die α-Pinen/Ozon-Reaktion detailliert untersucht und diskutiert werden.

6.1.1 Quantifizierung von Pinonaldehyd in Abhängigkeit von der relativen Feuchte

Eine Reihe von α-Pinen/Ozon-Experimenten bei rel. Feuchten im Bereich von <1 % bis ca. 80 % wurden zur Untersuchung des Einflusses von Wasserdampf auf die Bildung von Pinonaldahyd (PA) durchgeführt. Bei diesen Experimenten wurde zudem die Konzentration von Ozon in einem Bereich von 187 ppb(v/v) bis 577 ppb(v/v) und die Konzentration von α-Pinen in einem Bereich von 340 ppb(v/v) bis 515 ppb(v/v) variiert. Die Quantifizierung von PA erfolgte jeweils unter Gleichgewichtsbedingungen mittels On-line APCI-ITMS unter Verwendung der zuvor in Kapitel III, Abschnitt 5.3 beschriebenen Standardadditionsmethode. In Abbildung 8 sind die molaren Ausbeuten von PA, welches in verschiedenen α-Pinen/Ozon-Experimenten gebildet wurde, als Funktion der rel. Feuchte in einem 2 L Reaktionsgefäß (a) und in einer 490 L Reaktionskammer (b) aufgezeigt.

Der signifikante Einfluß der Wasserdampfkonzentration auf die Ausbeute von PA deutet dabei auf eine bimolekulare Reaktion von Wasser und der in der α-Pinen/Ozon-Reaktion gebildeten ersten radikalischen Zwischenstufe (Criegee-Intermediate) hin. Gestützt wird diese Hypothese durch sehr ähnliche Beobachtungen, die im Rahmen von Untersuchungen zur Bildung von Nopinon bei der Ozonolyse von β-Pinen gemacht wurden [223]. Deren Ergebnisse sind in Abbildung 8 c) dagestellt.

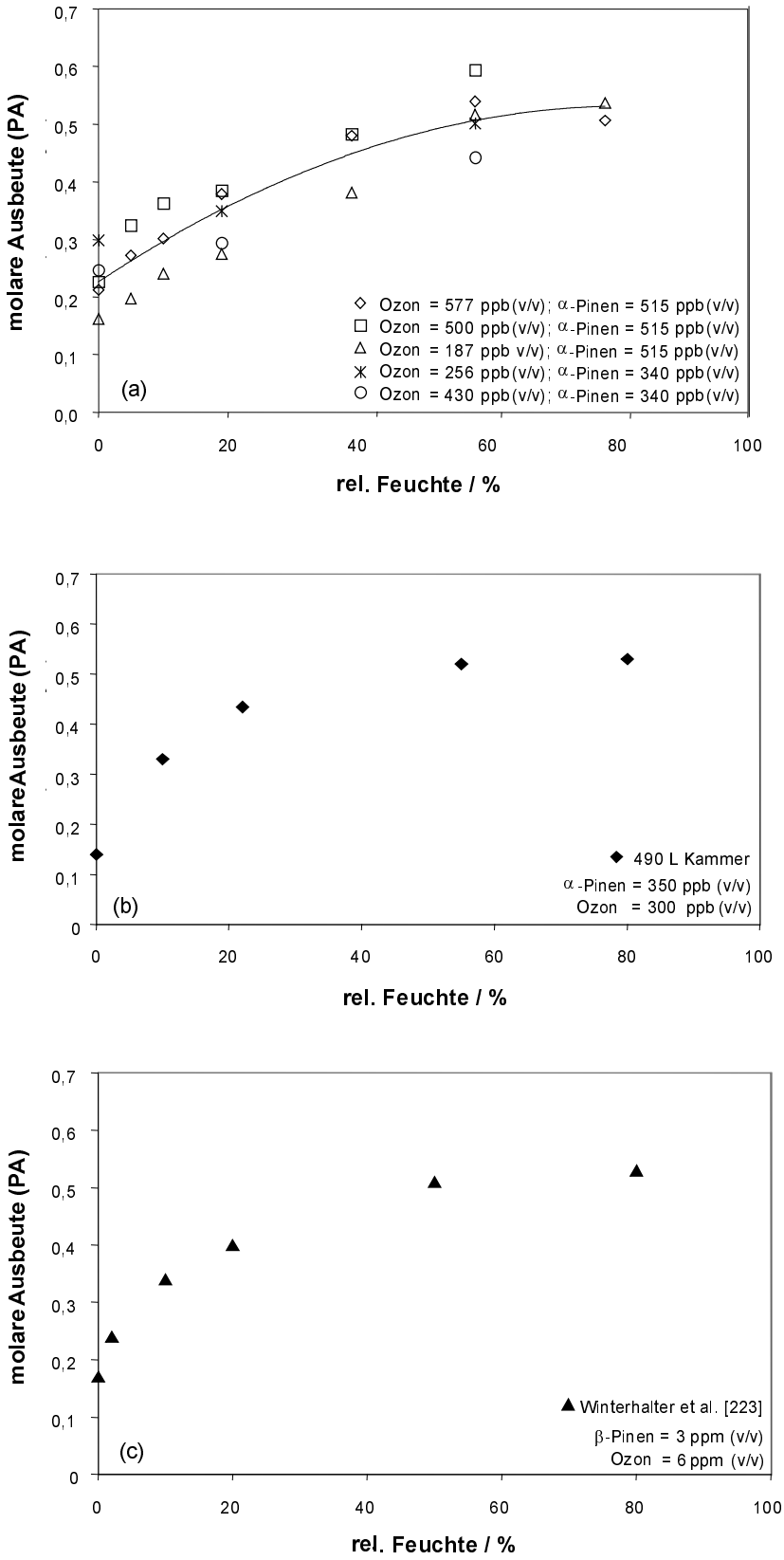
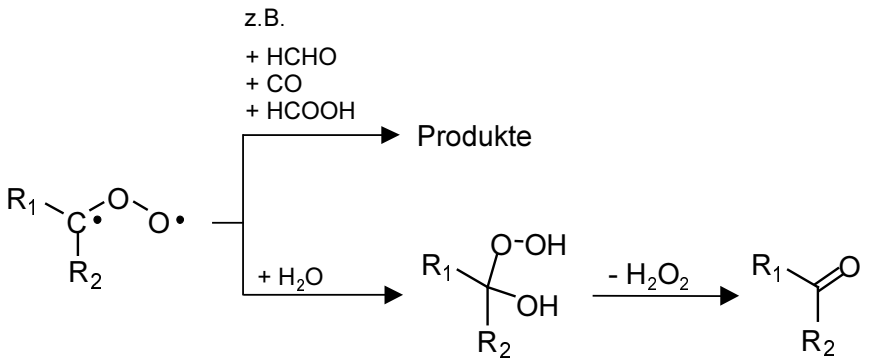


Abb. 8: Molare Ausbeuten von Pinonaldehyd als Funktion der rel. Feuchte, welche während der Ozonolyse von α-Pinen in einer (a) 2 L oder (b) 490 L Reaktionskammer eingestellt wurde. Zum Vergleich sind die entsprechenden Ergebnisse der Ausbeute von Nopinon bei der β-Pinen/Ozon-Reaktion gezeigt (c).

Die zunehmende Bildung von PA bei steigenden rel. Feuchten kann mit Hilfe der folgenden Reaktionsfolge (18) erklärt werden [223, 226, 235, 236]:



(18)

Es wird angenommen, daß bei niedrigen Feuchten die zuvor durch Stoßreaktionen stabilisierten Criegee-Intermediate vorzugsweise mit Spaltprodukten der Ozon/Alken-Reaktion wie HCHO, CO und HCOOH reagieren oder aber an den Wänden der Reaktionskammer verlorengehen. Bei Erhöhung der Konzentration von Wasserdampf wird jedoch ein zunehmender Teil der stabilisierten Criegee-Intermediate mit Wassermolekülen jeweils unter Bildung eines α–Hydroxy-hydroperoxid (α-HHP) reagieren. Für den Fall, daß α–Pinen als Edukt eingesetzt wurde, zerfällt das gebildete α-HHP sofort in H_2O_2 und PA.

Beim Vergleich der Abbildungen 8 a) und 8 b) zeichnen sich nur geringe Unterschiede in den Ergebnissen aus der 2 L und 490 L Reaktionskammer ab. So sind in der 2 L Reaktionskammer geringfügig niedrigere Ausbeuten unter trockenen Bedingungen und ein etwas steilerer Anstieg der PA-Ausbeute bei rel. Feuchten bis ca. 30 % erkennbar. Die zuletzt genannte Beobachtung kann qualitativ durch Verluste der stabilisierten Criegee-Intermediate an den Wänden der Reaktionskammer erklärt werden. Diese Verluste sind durch das größere Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis beim Einsatz der 2 L im Vergleich zur 490 L Kammer stärker ausgeprägt. Dies führt dazu, daß die Verluste an der Wand gegenüber der bimolekularen Reaktion der Criegee-Intermediate mit Wasser bei niedrigen rel. Feuchten in der 2 L Kammer größer sind.

Im Gegensatz zur Bildung von PA bei Anwesenheit von Wasserdampf ist der Mechanismus der Bildung von PA mit einer Ausbeute von 23 ± 5 % in Abwesenheit von Wasser bisher ungeklärt. Der einzige derzeit bekannte unimolekulare Reaktionsweg (19) zur Bildung von PA ist der Zerfall des angeregten Criegee-Intermediats unter Verlust eines Sauerstoffatoms (*O-atom elimination channel* bzw. $O(^3P)$-Reaktionsweg) [234, 237]:

$$[R_1\dot{C}(R_2)O\dot{O}] \longrightarrow [R_1C(O)R_2] + O(^3P) \qquad (19)$$

Obwohl für eine Reihe von VOCs relativ hohe Beiträge des $O(^3P)$-Reaktionswegs berichtet wurden, wie z. B. für 2,3-Dimethyl-2-buten und Isopren 20 bzw. 45 % [238, 239], ist dieser Reaktionsweg mit einem Beitrag von ca. 3 % von nur untergeordneter Bedeutung für die Ozonolyse von α–Pinen [226]. Die Bildung von PA aus dem $O(^3P)$-Reaktionsweg ist daher bei trockenen Reaktionsbedingungen als eher unwahrscheinlich anzusehen. Darüber hinaus existieren aber noch eine Vielzahl weiterer möglicher uni- und bimolekularer Reaktionen des Criegee-Intermediats, deren thermolabilen Reaktionsprodukte nur schwer zu analysieren sind. Zu diesen Produkten zählen z. B. instabile Sekundärozonide [240, 223] oder β-Carbonyl-hydroperoxide ($R_1C(O)C(OOH)R_2$) [241]. Daher kann die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß solche Produkte z. B. in der geheizten Region der APCI-Quelle zerfallen und somit teilweise zum detektierten Signal bei *m/z* 169 beitragen.

6.1.2 Untersuchungen zum Mechanismus mit isotopenmarkiertem Wasser

Der folgende Teil der in diesem Bericht vorgestellten Arbeiten wurde in einem 2 L Rundkolben unter kontinuierlicher Zugabe definierter Mengen an isotopenmarkiertem Wasserdampf ($H_2{}^{18}O_{(g)}$) durchgeführt. Bei diesen Experimenten betrug die rel. Feuchte innerhalb des Reaktionssystems 38 %. Der Einbau von ^{18}O-Atomen in PA Moleküle konnte mit einer Zeitauflösung von ca. einer Sekunde mittels On-line APCI-MS anhand der erwarteten Massenshifts von 2 Da in den Massenspektren beobachtet werden.

Abbildung 9 a) bis 9 d) zeigt das zeitliche Verhalten der rel. Häufigkeit von protoniertem α-Pinen ($[M+H]^+$ = *m/z* 137, Abb. 9 a) und von protonierten PA Molekülen, die als unmarkierte ($[M+H]^+$ = *m/z* 169, Abb. 9 b), einfach markierte ($[M+H]^+$ = *m/z* 171, Abb. 9 c) als auch zweifach markierte Moleküle ($[M+H]^+$ =173, Abb. 9 d) detektiert werden konnten. Die Reaktion wurde durch die kontinuierliche Zugabe von Ozon in das gasförmige α-Pinen / synth. Luft / $H_2{}^{18}O_{(g)}$-Gemisch bei t = 0 gestartet. Nach ca. zwei Minuten konnte der Abbau von α-Pinen durch Ozon verzeichnet werden. Simultan zum Abbau von α-Pinen nahmen die rel. Signalintensitäten der $[M+H]^+$-Ionen der unmarkierten wie auch der ein- oder zweifach markierten PA-Produkte bei *m/z* 169, *m/z* 171 und *m/z* 173 zu. Im Vergleich zu Experimenten mit unmarkiertem Wasser war die maximale Signalintensität der unmarkierten $[M+H]^+$-Ionen von PA (*m/z* 169) um einen Faktor 2.5 reduziert.

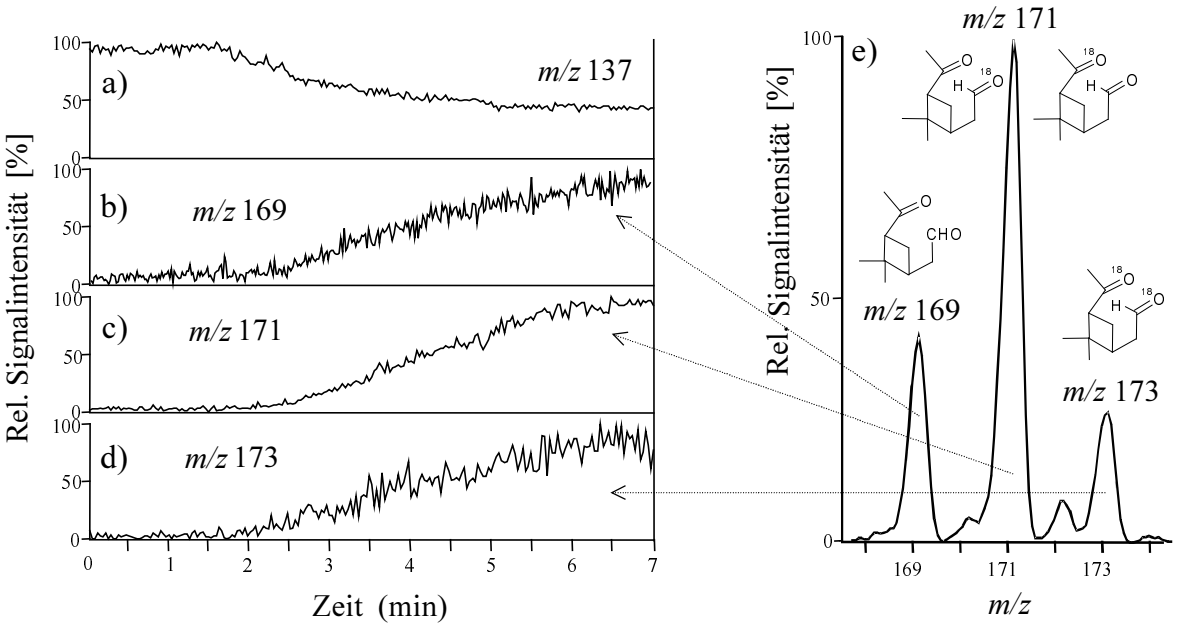


Abb. 9: Rel. Signalintensitäten von $[M+H]^+$-Ionen von Edukten und den gebildeten Produkten nachdem die α-Pinen/Ozon-Reaktion in Gegenwart von $H_2{}^{18}O$ bei t = 0 min gestartet wurde (a-d) sowie ein Ausschnitt des entsprechenden APCI-Massenspektrums bei t = 6.8 min.

Eine nähere Charakterisierung der einzelnen $[M+H]^+$-Ionen (*m/z* 169, *m/z* 171, *m/z* 173) erfolgte mittels MS^n-Experimenten. Abbildung 10 a) zeigt das MS/MS-Spektrum von PA (*m/z* 169), welches als unmarkierte Referenzsubstanz direkt in die APCI-Quelle geleitet wurde. Das beobachtete Tochterionenspektrum ist durch eine effiziente Abspaltung von H_2O (18 Da) als Neutralteilchen unter Bildung des dehydratisierten Tocherions bei *m/z* 151 charakterisiert. Daneben wird eine weniger bevorzugte, aber reproduzierbare Freisetzung von H_2O (18 Da) plus C_2H_3OH (44 Da) angenommen.

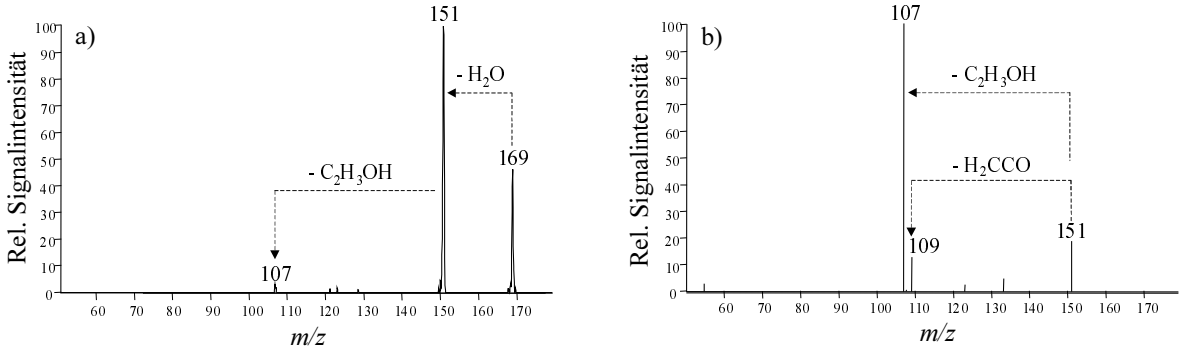


Abb. 10: MS^2- (a) und MS^3-Referenzspektrum (b) von Pinonaldehyd.

Das MS^3-Spektrum (*m/z* 169 → *m/z* 151) bestätigt die zuvor vermutete Freisetzung von C_2H_3OH (44 Da) ausgehend von $[M+H-H_2O]^+$-Fragmentionen, während die Abspaltung von H_2CCO (42 Da) einen weniger bevorzugten Fragmentierungsweg darstellt (Abb. 10 b).

In Abbildung 11 sind die Tochterionenspektren von $[M+H]^+$-Ionen bei *m/z* 171 und *m/z* 173 dargestellt. Diese zeigen in Übereinstimmung mit dem MS/MS-Spektrum der unmarkierten Referenzsubstanz eine stark bevorzugte Abspaltung von H_2O (18 Da). Darüber hinaus sind zwei zusätzliche Signale von relativ kleiner Intensität bei *m/z* 107 und *m/z* 109 zu beobachten, welche durch eine gleichzeitige oder nachfolgende Abspaltung von C_2H_3OH (44 Da) bzw. H_2CCO (42 Da) erklärt werden können.

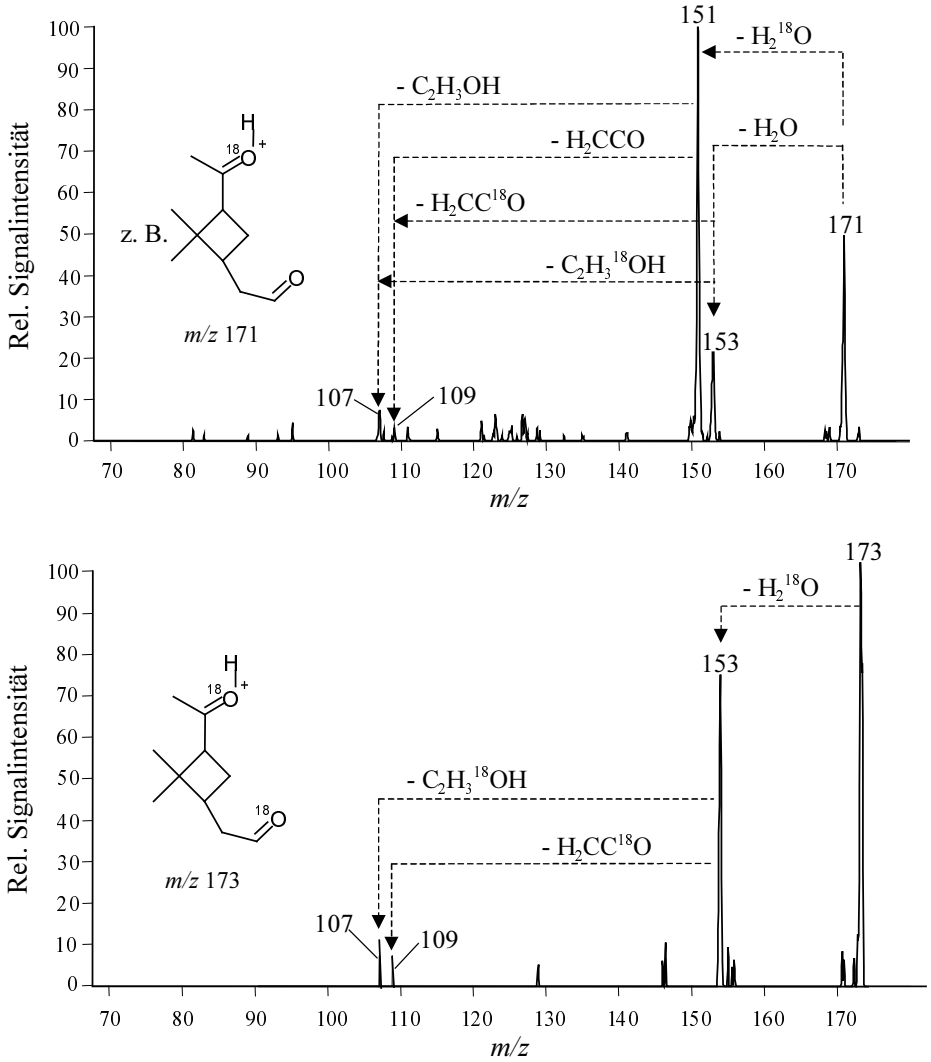


Abb. 11: MS/MS-Spektrum von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 171 (oben) und bei *m/z* 173 (unten) von isotopenmarkierten Produkten, die während der Ozonolyse von α-Pinen in der Gegenwart von $H_2{}^{18}O$ (rel. Feuchte 40 %) gebildet wurden.

Die Charakterisierung der einfach bzw. zweifach markierten PA-Produkte wird zudem durch die Tatsache gestützt, daß im MS/MS-Spektrum von $[M+H]^+$-Ionen bei *m/z* 171 (Abb. 11, oben) die Abspaltung von markiertem (20 Da) als auch unmarkiertem Wasser (18 Da) erfolgt, während im MS/MS-Spektrum von $[M+H]^+$-Ionen bei *m/z* 173 nur eine Abspaltung von markiertem Wasser (20 Da) stattfindet (Abb 11, unten). Dieses auch für

die Freisetzung von C_2H_3OH und H_2CCO als unmarkierte bzw. einfach markierte Neutralteilchen wie in Abbildung 11 dargestellt ist.

Eine Reihe von weiteren Experimenten wurde durchgeführt, um den mechanistisch bisher nicht erklärbaren Einbau eines zweiten ^{18}O-Atoms bei bzw. nach der Bildung von PA aufzuklären. Durch die Einleitung von PA als Referenzsubstanz zusammen mit $H_2{}^{18}O$ in die APCI-Quelle konnte zunächst einmal ausgeschlossen werden, daß ein Austausch von O-Atomen während der Ionisation der Analyten stattfindet. Abbildung 12 zeigt rel. Signalintensitäten von $[M+H]^+$-Ionen von α–Pinen (*m/z* 137) sowie von unmarkiertem PA (*m/z* 169), einfach markiertem PA (*m/z* 171) als auch zweifach markiertem PA (*m/z* 173), welche bei einem Ozonolyseexperiment in Anwesenheit von $H_2{}^{18}O$ aufgenommen wurden. Im Verlauf dieses Versuchs wurden unterschiedliche Mengen von PA kontinuierlich als interner Standard dem Reaktionsgemisch unmittelbar vor der APCI-Quelle hinzugefügt (Abb. 12). Da nur eine Veränderung der rel. Signalintensitäten von $[M+H]^+$-Ionen der unmarkierten Verbindung (*m/z* 169) in Übereinstimmung mit der durchgeführten Standardaddition von PA verzeichnet werden konnte (Abb. 12 b), kann somit die Bildung der markierten Verbindungen nicht auf einen Austausch von O-Atomen in der APCI-Quelle zurückgeführt werden.

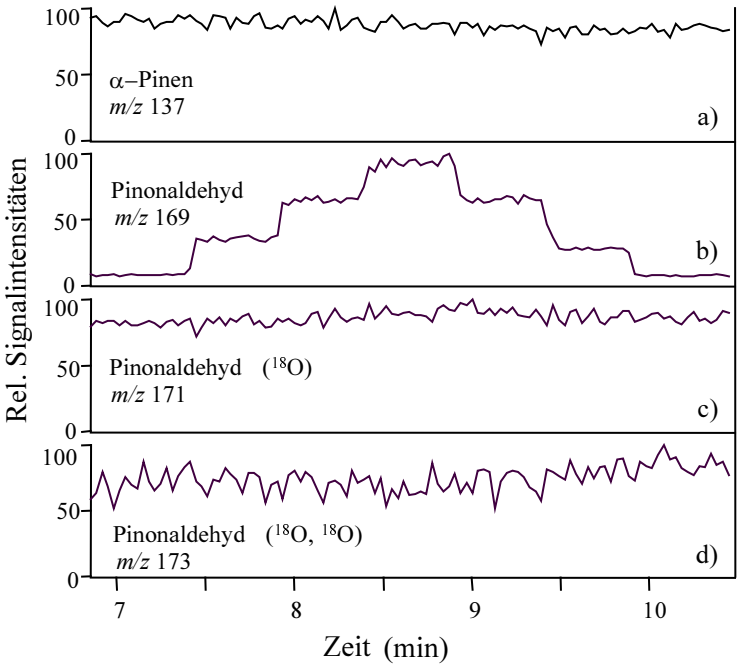


Abb. 12: Rel. Signalintensitäten von $[M+H]^+$-Ionen bei *m/z* 137 (a), *m/z* 169 (b), *m/z* 171 (c) und *m/z* 173 (d), wenn verschiedene Mengen von Pinonaldehyd als Standard (*m/z* 169) zur Reaktionsmischung vor der APCI-Quelle zuaddiert wurden.

Bei der folgenden Reihe von Experimenten wurde der gasförmige PA-Standard (*m/z* 169) zunächst direkt in das Reaktionsgefäß bei Anwesenheit von $H_2{}^{18}O$ addiert, worauf eine signifikante Bildung einfach markierter (*m/z* 171), nicht aber zweifach markierter Moleküle von PA (*m/z* 173) in den Massenspektren beobachtet werden konnte. Abbildung

13 a) zeigt das Massenspektrum, welches bei diesem Versuch unter Verwendung des 2 L Reaktionsgefäßes bei einer mittleren Aufenthaltszeit von 1.54 min für PA und einer rel. Feuchte von 38 % detektiert wurde.

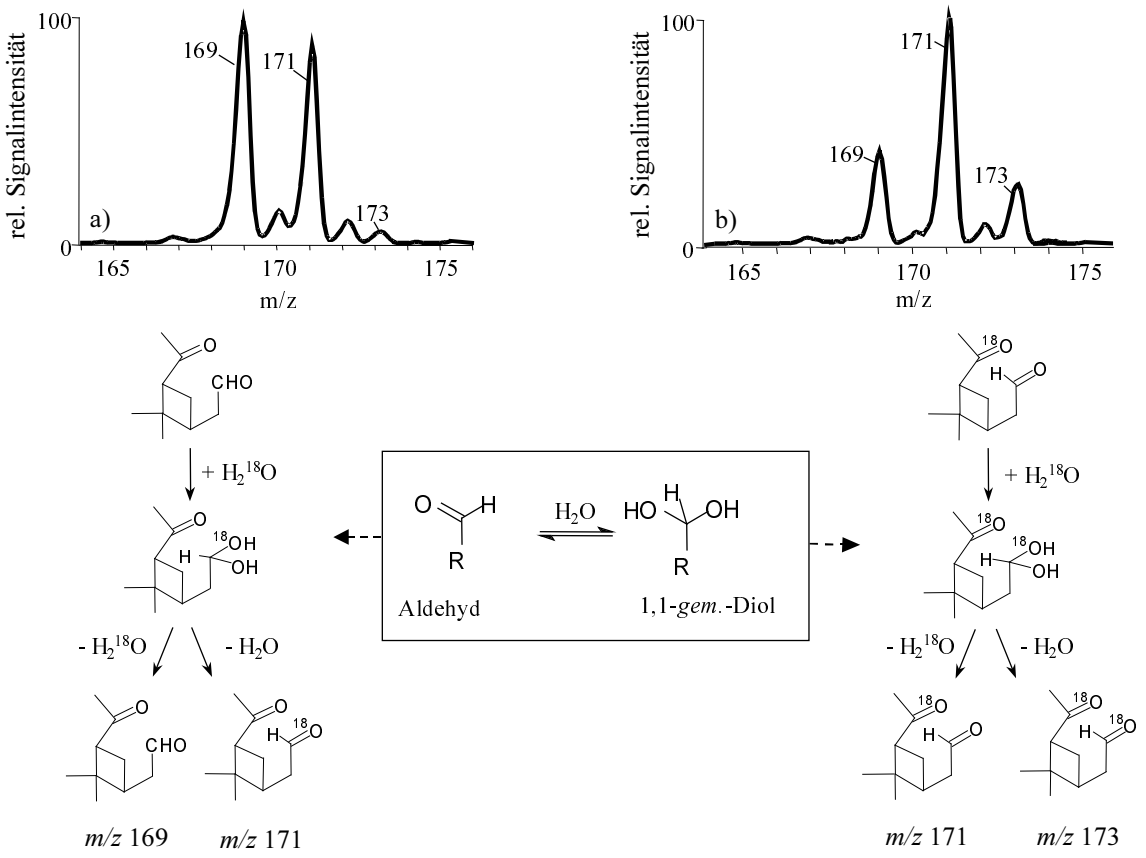


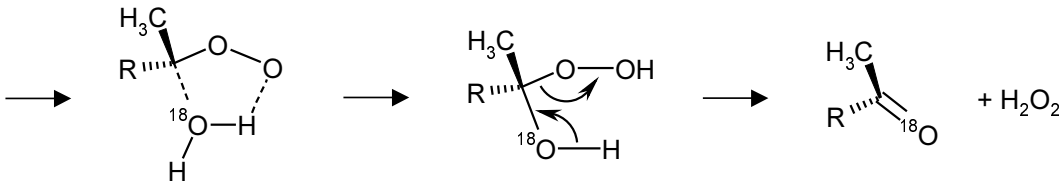
Abb. 13: a) Ausschnitt eines Massenspektrums von reinem Pinonaldehyd (~100 ppb(v/v)) in dem 2 L Reaktionsgefäß bei Anwesenheit von $H_2{}^{18}O$ (~ 38 % rel. Feuchte) und mit einer mittleren Verweilzeit von 1.54 min. b) Ausschnitt eines Massenspektrums der Produkte aus der α-Pinen/O_3-Reaktion bei Anwesenheit von $H_2{}^{18}O$ unter gleichen Reaktionsbedingungen.

Diese Beobachtung kann auf eine reversible 1,1-geminale Diol Bildung (Hydratbildung) als Folge einer Reaktion der Carbonylgruppe mit Wasser zurückgeführt werden (vergl. Abb. 13). Weiterhin wird angenommen, daß die Hydratbildung an der Aldehydgruppe wesentlich schneller erfolgt als an der Ketogruppe [242], so daß im wesentlichen der Sauerstoffaustausch an der Aldehydgruppe stattfindet. Das Verhältnis von *m/z* 169 und *m/z* 171 (Abb. 13 a) zeigt, daß ca. 50 % der zuvor unmarkierten PA Moleküle ^{18}O-Atome enthalten.

Abbildung 13 b) zeigt Resultate eines Ozonolyseexperiments mit α-Pinen bei Anwesenheit von $H_2{}^{18}O$ aber im Vergleich zu dem zuvor skizzierten Experiment ansonsten identischen Reaktionsbedingungen (2 L Rundkolben, 38 % rel. Feuchte, 1.54 min Aufenthaltszeit). Unter Berücksichtigung der reversiblen Diolbildung kann nun – basierend auf dem Einbau eines zweiten ^{18}O-Moleküls und somit der Bildung zweifach markierter PA-Moleküle (*m/z* 173) – ein wesentlicher Schritt des Alken/Ozon-Mechanismus charakterisiert werden.

Dabei wird mitberücksichtigt, daß sich ein Teil der angeregten Criegee-Intermediate (CI I, CI II) durch Kollision mit einem dritten Molekül stabilisiert und so mit $H_2{}^{18}O$ Molekülen weiterreagieren kann (siehe Gleichung 18).

Nach H_2O_2-Abspaltung aus dem intermediär gebildeten α-HHP können prinzipiell zwei unterschiedliche einfach markierte PA-Moleküle hervorgehen. Die Tatsache aber, daß das Sauerstoff-Molekül des Wassers in das PA Gerüst eingebaut wird, deutet auf folgenden Mechanismus hin (Gleichung 20):



(20)

Diese Reaktionsfolge (20) verdeutlicht, daß die H_2O_2-Abspaltung aus α-HHP voraussichtlich unter Erhalt der zuvor gebildeten ^{18}O-C-Bindung erfolgt.

6.1.3 Criegee-Intermediat-Verzweigungsverhältnis

Für die semiquantitative Abschätzung der unterschiedlichen Beiträge zu dem Isotopenmuster, welches bei der Ozonolyse von α–Pinen in Anwesenheit von $H_2{}^{18}O$ beobachtet wurde, werden die zuvor präsentierten experimentellen Ergebnisse zusammengeführt. Basierend auf den in Abbildung 13 dargestellten Ergebnissen wird PA zu 50 % ohne Beteiligung von Wasser (Φ_1 = 0.5) und zu 50 % unter Reaktion der stabilisierten Criegee-Intermediate mit Wasser ($1-\Phi_1$ = 0.5) bei einer rel. Feuchte von 40 % gebildet (Abb. 14). Unter den eingestellten Reaktionsbedingungen tauschen ungefähr 50 % der unmarkierten PA-Moleküle mit ^{18}O-Molekülen als Folge einer reversiblen Hydratbildung aus (vergl. Abb. 13 a) und werden als einfach markiertes PA bei *m/z* 171 (Φ_3 = 0.5) beobachtet. Ist bei der Hydratbildung CI II ($R_1C^{\bullet}(OO^{\bullet})H$) involviert, so wird kein Massenshift erwartet, da das ausgetausche Sauerstoffatom schon voher markiert vorlag. Wenn jedoch CI I ($R_1C^{\bullet}(OO^{\bullet})R_2$) mit $H_2{}^{18}O$ reagiert, so erfolgt die Bildung von PA-Molekülen, welche an der Ketgruppe markiert wurden. Bei der nachfolgenden Hydratbildung werden daher 50 % (Φ_3 = 0.5) dieser schon einfach markierten PA-Moleküle in zweifach markierte Produkte (*m/z* 173) umgewandelt (Abb. 14).

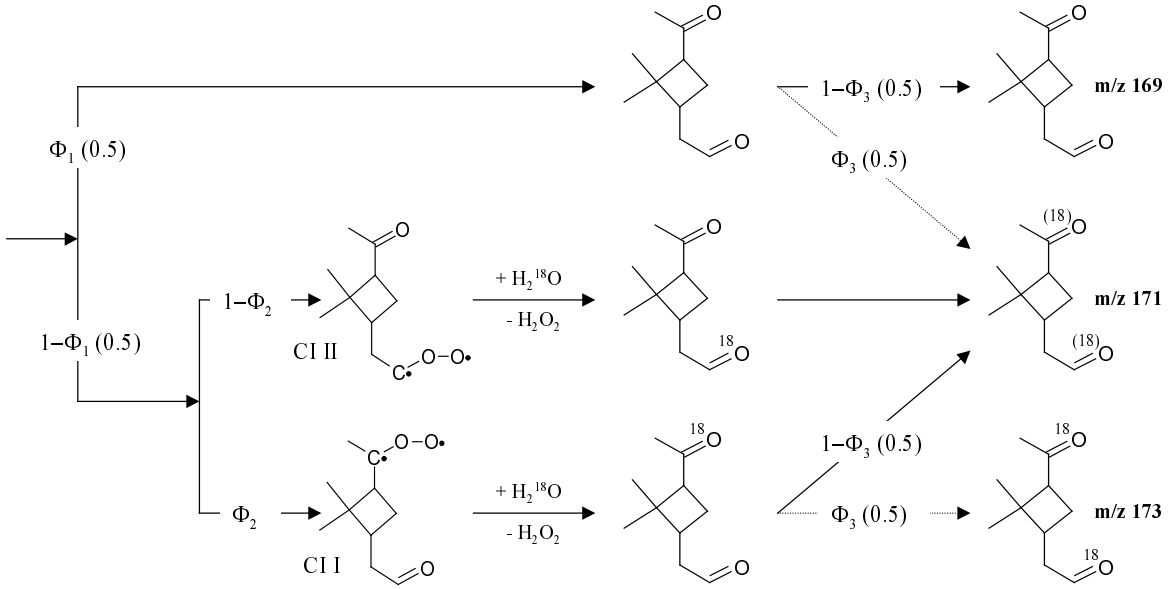


Abb. 14: Reaktionsschema für die Bildung von Pinonaldehyd bei der α-Pinen/Ozon-Reaktion in Anwesenheit von $H_2{}^{18}O$.

Diese Überlegungen lassen sich anhand der folgenden Gleichungen (21-23) für die Berechnung der zuvor experimentell beobachteten rel. Ionensignalintensitäten (I_{rel}) darstellen:

$$I_{rel(169)} = \Phi_1 \cdot (1-\Phi_3) \quad (21)$$

$$I_{rel(171)} = \Phi_1 \cdot (\Phi_3) + (1-\Phi_1) \cdot (1-\Phi_2) + (1-\Phi_1) \cdot \Phi_2 \cdot (1-\Phi_3) \quad (22)$$

$$I_{rel(173)} = (1-\Phi_1) \cdot \Phi_2 \cdot \Phi_3 \quad (23)$$

Mit $\Phi_1 = 0.5$ und $\Phi_3 = 0.5$ ergibt sich mit $\Phi_2 = 0.65$ die beste Übereinstimmung der gemessenen (vergl. Abb 13 b) und berechneten rel. Signalintensitäten $I_{(169)}:I_{(171)}:I_{(173)}$. Daraus ergibt sich ein CI I zu CI II Verzweigungsverhältnis von 0.65 (± 0.1) zu 0.35 (± 0.1).

Diese semiquantitative Abschätzung des CI I / CI II-Verzweigungsverhältnis wird unterstützt durch thermochemische Betrachtungen, welche besagen, daß das stabilere also höher substituierte Criegee-Intermediat bei der Spaltung des Primärozonids gebildet wird. Basierend auf Literaturdaten ist von ATKINSON [243] ein Verzweigungsverhältnis von 0.65/0.35, von KAMENS ET AL. [244] ein Verhältnis von 0.55/0.45 und von RICKARD ET AL. [2299] ein CI I / CI II-Verhältnis von 0.73 / 0.27 beschrieben worden. Der hier experimentell ermittelte Wert stimmt folglich gut mit diesen Literaturdaten überein.

6.2 Zusammenfassende Diskussion

Im Rahmen dieser Studie wurde der Einfluß der rel. Feuchte auf die Bildung von Pinonaldehyd (PA) bei der Ozonolyse von α-Pinen mittels On-line APCI-ITMS detailliert untersucht. Wie aus quantitativen APCI-MS-Studien hervorging, wird die Bildung von PA erheblich von der gegebenen Wasserdampfkonzentration beeinflußt, mit Ausbeuten von 0.23 ± 0.05 bei trockenen Bedingungen (≤ 1 % rel. Feuchte) und 0.5 ± 0.05 bei rel. Feuchten von ca. 80 %. Während der Bildungsweg von PA unter trockenen Reaktionsbedingungen auch nach den hier durchgeführten detaillierten Studien im unklaren bleibt, zeigen die vorgestellten Ergebnisse, daß die Reaktion des stabilisierten Criegee-Intermediats mit H_2O in der Gasphase zur erhöhten Bildung von PA in Anwesenheit von Wasserdampf führt. Mittels semiquantitativer Abschätzungen wurde eine Ausbeute des stabilisierten Criegee-Intermediats von ca. 30 % bestimmt.

Unter Berücksichtigung der hohen molaren OH-Ausbeuten von 0.7 - 0.85 [245], welche bei der Ozonolyse von α-Pinen aus dem Hydroperoxid-Reaktionsweg ermittelt wurden, kann die Gesamtausbeute an PA von ca. 50 % nur dadurch erklärt werden, daß PA aus demselben Reaktionsweg stammt. Bis heute wurde allerdings noch kein entsprechender Mechanismus zur direkten Bildung von PA aus dem Hydroperoxid-Kanal vorgeschlagen.

Die vorgestellten Ergebnisse werden dabei durch FTIR-Messungen unterstützt, mit deren Hilfe vergleichbar hohe Ausbeuten von PA bei der Ozonolyse von α–Pinen beobachtet wurden [232, 240]. Sowohl die hier erzielten Resultate als auch die fehlende inverse Korrelation zwischen den Ausbeuten des stabilisierten Criegee-Intermediats und OH-Radikalen [z. B. 246] weisen beide eindeutig darauf hin, daß bestimmte Mechansimen der Ozon/Alken-Reaktion bisher nicht verstanden bzw. aufgeklärt worden sind. Zur Aufklärung dieser Mechanismen bedarf es eventuell auch experimenteller Arbeiten, welche insbesondere Sekundärreaktionen der Ozonolyseprodukte in der Partikelphase berücksichtigen.

Unter analytischen Gesichtspunkten ist festzuhalten, daß das eingesetzte massenspektrometrische Verfahren eine Echtzeitbestimmung der Konzentrationen organischer Komponenten ermöglicht. Vergleichbare instrumentelle Ansätze wurden von anderen Arbeitsgruppen bisher nur für qualitative Produktstudien eingesetzt [225, 226]. Darüber hinaus ist der Einsatz von On-line APCI-ITMS insbesondere dann von hohem Nutzen, wenn isotopenmarkierte Verbindungen z. B. wie hier gezeigt zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen verwendet werden. Da die hier vorgestellte Quantifizierungsmethode auf die Verwendung eines gasförmigen internen Standards basierte, ist die Anwendung des so entwickelten quantitativen On-line APCI-ITMS-Verfahrens auf vergleichsweise flüchtige Analyten beschränkt. Hierbei wird als untere Grenze der Dampfdruck von PA von ca. 3 Pa (20°C) [240] angesehen. Die quantitative Analyse flüchtigerer Verbindungen als PA sollte problemlos durchzuführen und lediglich durch die untere konzentrations- bzw. massenbezogene Detektionsgrenze für Ionen seitens des MS beschränkt sein.

Da insbesondere die Bildung und chemische Charakterisierung sekundärer organischer Aerosole im Mittelpunkt der am ISAS durchgeführten Arbeiten stand, sollte die Standardadditionstechnik nach Möglichkeit auch für die Quantifizierung schwerflüchtiger Oxidationsprodukte mittels On-line APCI-MS genutzt werden. Die Entwicklung und

Beurteilung einer entsprechenden Standardadditionsmethode für mittel- bis schwerflüchtige luftgetragene Analyten ist daher Gegenstand des folgenden Kapitels.

7 Quantifizierung von mittel- bis schwerflüchtigen Produkten in Luft

Wie zuvor in Abschnitt 6 erläutert wurde, sind neben mittelflüchtigen Oxidationsprodukten biogener VOCs insbesondere deren schwerflüchtige Produkte für die Bildung sekundärer organischer Aerosole von großem Interesse. Eine wichtiger Punkt in bezug auf derartige Produkte, wie sie z. B. C_9-Dicarbonsäuren darstellen, ist die Frage ob diese Substanzen neben der Kondensation auf vorhandene Partikel auch zur Neubildung von Partikeln durch homogene Nukleationsprozesse in der Atmosphäre beitragen können. Um zuverlässige Aussagen über das Aerosolbildungspotential unterschiedlicher Oxidationsprodukte von VOCs treffen zu können, bedarf es aber Abschätzungen ihrer Dampfdrücke als auch ihrer Konzentration in der Atmosphäre. Bisher existieren aber nur wenige Arbeiten zur quantitativen Analyse polarer, schwerflüchtiger VOC-Produkte im Feld als auch im Rahmen von Reaktionskammerstudien, wobei ausschließlich zeitaufwendige mehrstufige Off-line-Techniken unter Einsatz chromatographischer Trennverfahren (Derivatisierung mit GC oder HPLC) zumeist in Kombination mit der Massenspektrometrie entwickelt wurden [100, 101, 221, 247]. Im Rahmen der in diesem Bericht vorgestellten Arbeiten sollte daher eine Echtzeitmethode entwickelt werden, welche eine direkte quantitative Bestimmung einzelner schwerflüchtiger Oxidationsprodukte biogener VOCs mittels On-line APCI-MS ermöglicht. Hierbei sollte, wie bei der zuvor beschriebene On-line-Methode für die Quantifizierung leichtflüchtiger Analyte, eine Standardadditionstechnik verwendet werden.

7.1 Entwicklung einer Standardadditionsmethode

Bei der Entwicklung einer Standardadditionsmethode für die Massenspektrometrie mittels eines gelösten internen Standards müssen bestimmte Kriterien erfüllt sein. So darf die Addition dieses Standards und der damit zugeführten Lösungsmittelmenge nicht die herrschenden Ionisationsbedingungen in der Art beeinflussen, daß die Ionisationseffizienz des Analyten verändert wird (vergl. Kapitel II 3.5). Zudem muß eine quantitative Verdampfung als auch optimale Durchmischung des internen Standards mit den luftgetragenen Analyten in der APCI-Quelle sichergestellt sein. Um dabei die Zeit pro durchgeführter Standardaddition so gering wie möglich zu halten, sollte die Konzentration des internen Standards durch Variation der Flußrate im Bereich weniger Mikroliter pro Minute mittels der im verwendeten Massenspektrometer integrierten Spritzenpumpe erfolgen. Die Entwicklung als auch Validierung einer solchen Methode sollte dabei unter Verwendung von Nopinon, einer C_9-Carbonylverbindung, erfolgen. Nopinon ist kommerziell erhältlich und repräsentiert eines der Hauptprodukte bei der Ozonolyse von β-Pinen.

7.1.1 Nopinon in der Gasphase

Abbildung 15 zeigt das On-line APCI-MS-Spektrum von Nopinon ($C_9H_{14}O$, MW 138) in der Gasphase. Nopinon wurde dabei mit Hilfe eines befeuchteten synth. Luftgasstroms kontinuierlich in die APCI-Quelle eingeleitet, wobei Ionen bei *m/z* 139, *m/z* 121 und *m/z* 277 im Massenspektrum beobachtet werden konnten (Abb. 15). Die zuvor genannten Ionen repräsentieren vermutlich $[M+H]^+$-Ionen, $[M+H-H_2O]^+$-Fragmentionen als auch

$[2M+H]^+$-Clusterionen von Nopinon (vergl. Abb. 15). Diese Hypothese konnte durch MS/MS-Experimente in der Ionenfalle bestätigt werden. So zeigt die stoßaktivierte Dissoziation von Ionen bei *m/z* 139 eine energetisch stark begünstigte Abspaltung von Wasser (18 Da) unter Bildung von $[M+H-H_2O]^+$-Fragmentionen bei *m/z* 121 (siehe Abb. 15). Die Bildung von $C_9H_{13}^+$-Ionen (*m/z* 121) im MS-Spektrum läßt sich demnach auf Stoßprozesse von Nopinon mit der vorhandenen Gasmatrix in der APCI-Quelle zurückführen. Die Bildung von Clusterionen basiert ebenfalls auf einen Stoßprozeß zwischen Ionen und neutralen Molekülen [173-175, 177, 181, 248] wie bereits in Kapitel II, Abschnitt 3.4 eingehend dargestellt wurde. Die zuvor postulierte Beobachtung von Proton-gebundenen Clustern von Nopinon bei *m/z* 277 konnte dabei durch MS^n-Experimente bestätigt werden, welche eine Dissoziation der stoßaktivierten Ionen (*m/z* 277) unter Bildung von $[M+H]^+$-Ionen von Nopinon (*m/z* 139) zeigten (nicht dargestellt).

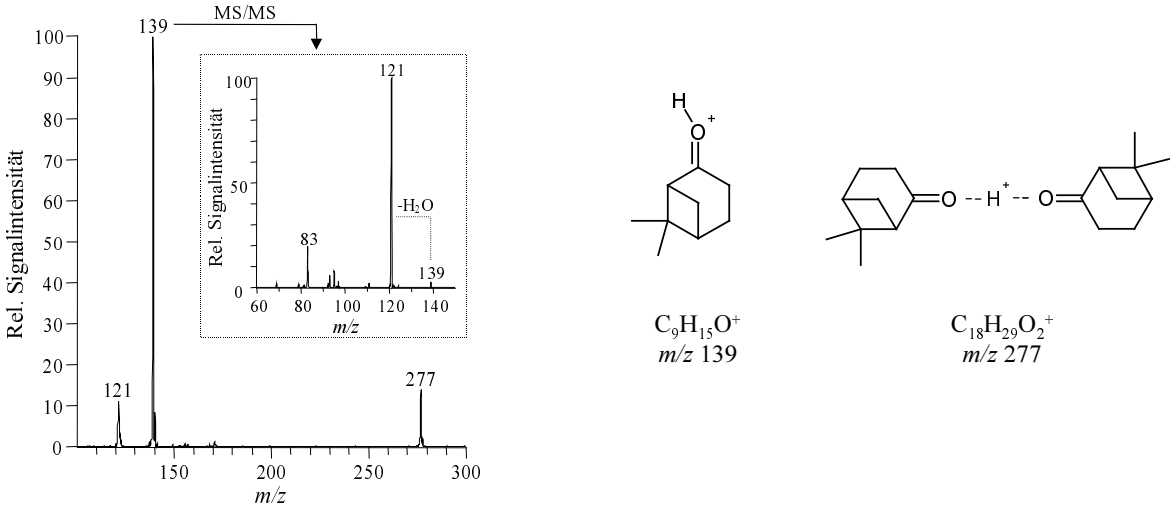


Abb. 15: MS- und MS^2-Spektrum von Nopinon ($[M+H]^+$ = *m/z* 139) in der Gasphase. Die bei *m/z* 121 und *m/z* 277 beobachtetn Ionen repräsentieren $[M+H-H_2O]^+$-Fragmentionen und $[2M+H]^+$-Clusterionen von Nopinon.

Da diese Art der Clusterbildung auf Stoßprozesse in der Ionenquelle beruhen, müßte ein Anstieg der rel. Signalintensitäten von $[2M+H]^+$-Ionen bei *m/z* 277 bei einer Erhöhung der Nopinonkonzentration im MS-Spektrum zu beobachten sein.

Dieser Zusammenhang konnte in weiteren Untersuchungen experimentell belegt werden. Allerdings zeigt Abbildung 16, daß die rel. Signalintensitäten von $[2M+H]^+$-Clusterionen bei *m/z* 277 (II) bei einer sequentiellen Erhöhung der Konzentration von Nopinon nicht linear ansteigen. Hierbei wurde die Menge von Nopinon in einem Bereich von 0.7 bis 2.2 $\mu g\ min^{-1}$(124 ppb (v/v) bis 390 ppb(v/v)) schrittweise erhöht. Die dazu komplementär beobachteten rel. Signalintensitäten von $[M+H]^+$-Ionen von Nopinon zeigen zwar einen nahezu linearen Verlauf (III), jedoch nimmt das Monomer/Dimer-Signalverhältnis von protonierten Nopinonmolekülen sukzessiv bei Erhöhung der in die APCI-Quelle zugeführten Nopinonmenge ab. Für eine quantitative Betrachtung müssen daher die

detektierten rel. Signalintensitäten von $[M+H]^+$- als auch $[2M+H]^+$-Ionen berücksichtigt werden müssen (Abb. 16, Gleichung I). Dabei ergibt sich der verwendete Faktor 2 für die Signalintensitäten der Proton-gebundenen Clusterionen von Nopinon (*m/z* 277) aus der Tatsache, daß jedes $[2M+H]^+$-Clusterion zwei monomere Nopinonmoleküle beinhaltet. Beide dieser Proton-gebundenen Nopinonmoleküle würden durch den bei den verwendeten Analytkonzentration (ppb(v/v)-Bereich) sehr hohen Überschuß von Reaktandionen prinzipiell protoniert vorliegen (wenn keine Dimerbildung stattfände) und somit zur Signalintensität beitragen.

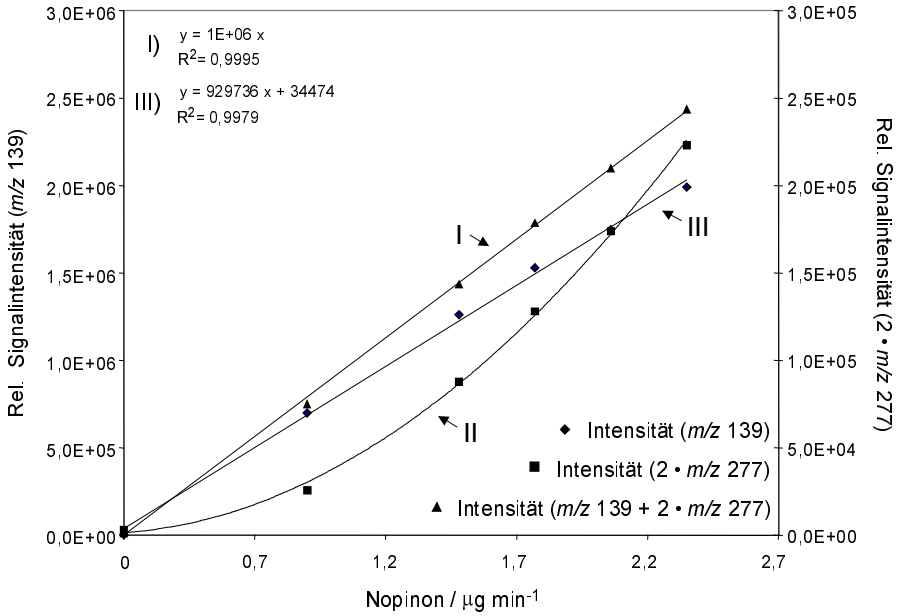


Abb. 16: Rel. Signalintensitäten von Nopinon vorliegend als protoniertes Monomer (*m/z* 139) (I) und Proton-gebundenes Dimer (*m/z* 277) (II). Die jeweilige Gesamtintensität dieser Ionen bzw. an Nopinon wurde berechnet unter Anwendung von Gleichung 24 (III).

Bei Anwendung von Gleichung 24 ergibt sich eine deutliche Verbesserung des linearen Regressionskoeffizienten der Gleichung III von $R^2 = 0.9979$ auf $R^2 = 0.9995$ (Gleichung I).

$$I_{\text{Nopinone}} = I_{m/z\ 139} + 2 \cdot (I_{m/z\ 277}) \qquad (24)$$

Die im folgenden gezeigten rel. Signalintensitäten von Nopinon wurden daher im weiteren nach Gleichung 24 berechnet.

7.1.2 Matrixeffekte

Wie bereits in Kapitel II, Abschnitt 3.5 detailliert dargestellt wurde, können chemische Ionisationsprozesse bei Atmosphärendruck sowohl durch die Art und Konzentration der generierten Reaktandionen als auch durch die chemische Zusammensetzung der Probe

signifikant beeinflußt werden. Für die Entwicklung eines quantitativen On-line-Verfahrens für luftgetragene Analyten unter Einsatz eines gelösten internen Standards ist daher eine detaillierte Charakterisierung der Ionisationsbedingungen von wesentlicher Bedeutung.

Abbildung 17 a) zeigt rel. Häufigkeiten unterschiedlicher Reaktandionen, welche bei verschiedenen Bedingungen in der APCI-Quelle im positiven Ionenmodus beobachtet wurden. Bei Verwendung eines trockenen Gasstroms synth. Luft (rel. Feuchte ≤ 1%, 20.5 % O_2, 79.5 % N_2) als Trägergas und einem reinen N_2-Gasstrom als Mantelgas in einem Verhältnis von 1:10 ist die Bildung von $H^+(H_2O)_2$-Reaktandionen (*m/z* 37) stark bevorzugt, wie das Massenspektrum in Abbildung 17 b) zeigt. Da ein hoher Überschuß von N_2-Molekülen im Ionisationsraum vorliegt, stellen dabei die bei *m/z* 46 beobachteten Ionen wahrscheinlich $N_2^{+\bullet}(H_2O)$-Primärionen dar.

Wie zuvor in Kapitel II, Abschnitt 3.2 beschrieben wurde, beruht die Bildung von $H^+(H_2O)_n$-Reaktandionen ursächlich auf der Ladungsübertragung von $N_2^{+\bullet}$- bzw. $N_4^{+\bullet}$-Primärionen auf H_2O-Moleküle, wobei *n* vom H_2O-Partialdruck bestimmt wird [249, 250, 114]. In Übereinstimmung dazu konnte ein Abfall der rel. Häufigkeiten von $H^+(H_2O)_2$-Reaktandionen wie auch der vermuteten $N_2^{+\bullet}(H_2O)$-Primärionen von jeweils ca. 25 % beobachtet werden, sobald Nopinon mit einer Konzentration von 105 ± 2 ppb(v/v) in die APCI-Quelle eingeleitet wurde. Der Abfall der rel. Häufigkeiten von $N_2^{+\bullet}(H_2O)$-Ionen (*m/z* 46) resultiert aus dem Verbrauch von $H^+(H_2O)_2$-Reaktandionen (*m/z* 37), deren Protonenaffinität (PrAf) folglich niedriger ist als die Protonenaffinität von Nopinon ($C_9H_{14}O$) (Gleichung 25).

$$H^+(H_2O)_2 + C_9H_{14}O \rightarrow C_9H_{15}O^+ + 2\,H_2O \quad (\mathrm{PrAf}(C_9H_{14}O) > \mathrm{PrAf}\,(H^+(H_2O)_2). \qquad (25)$$

Im weiteren Verlauf des in Abbildung 17 a) dargestellten Experiments erfolgte bei t = 2 min die Addition einer reinen Wasser/Methanol Lösung (50:50, v/v) mit eine Flußrate von 2 µl min^{-1} unter ansonsten gleichbleibenden Bedingungen. Als Ergebnis dieser Addition wurde die Bildung von $H^+(H_2O)_2$-Reaktandionen nahezu vollständig unterdrückt. Daneben konnten auch keine $N_2^{+\bullet}(H_2O)$-Primärionen mehr beobachtet werden (Abb. 17 a) und 17 c). Im Gegensatz dazu wurde eine signifikante Erhöhung der rel. Häufigkeiten von $[M+H]^+$-Ionen von Nopinon von ca. 30 % verzeichnet (Abb. 17 a). Die somit erzielte Steigerung der Ionisationseffizenz für Nopinon läßt sich dabei auf die signifikante Bildung von Ionen bei *m/z* 33, *m/z* 47, *m/z* 65 zurückführen, welche vermutlich $H^+(CH_3OH)$-, $H^+(N_2)(H_2O)$- und $H^+(CH_3OH)_2$-Reaktandionen repräsentieren. Unter diesen Bedingungen betrug das Verhältnis von $H^+(CH_3OH)$- zu $H^+(CH_3OH)_2$-Clusterionen ca. 2:1. Da das Verhältnis der rel. Signalintensitäten von $H^+(CH_3OH)$- zu $H^+(H_2O)_2$-Reaktandionen unter Berücksichtigung der entsprechenden Ionisationsbedingungen bei t = 2 min bzw. t = 1 min ungefär 4:1 betrug, kann die zuvor beschriebene Erhöhung der rel. Signalintensitäten von $[M+H]^+$-Ionen von Nopinon auf einer Erhöhung der Stoßrate zwischen Reaktandionen und neutralen Analytmolekülen beruhen aber auch durch eine energetisch begünstigte Protonierungsreaktion hervorgerufen sein. Letzteres soll in dem folgenden Abschnitt anhand thermochemischer Daten näher untersucht werden.

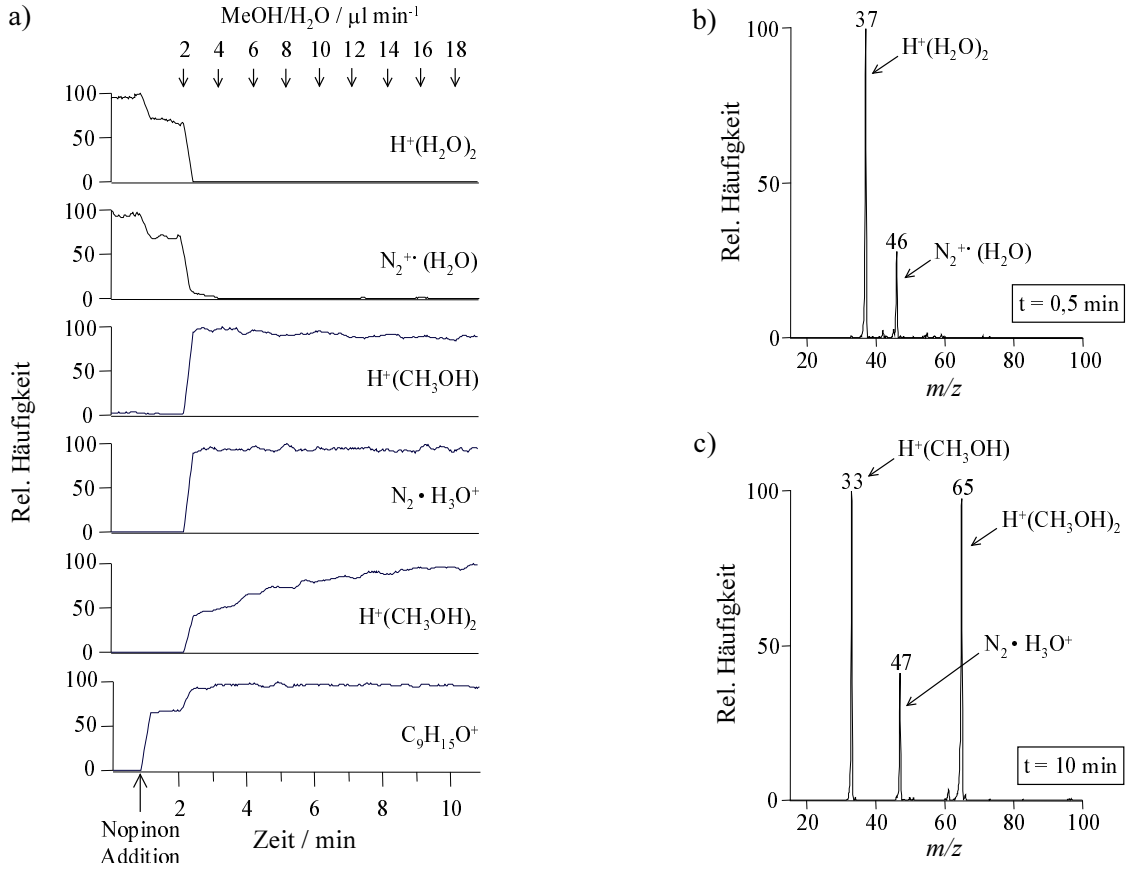


Abb. 17: a) Rel. Häufigkeiten verschiedener Clusterionen und protonierter Nopinonmoleküle (105 ± 2 ppb(v/v)) bei unterschiedlichen Ionisationsbedingungen in der APCI-Quelle, welche sich wie folgt darstellen. t = 0 - 1 min: synth. Luft mit einer rel. Feuchte von ≤ 1%, t = 1 - 2 min: synth. Luft (0 % rel. Feuchte) mit Nopinon, t = 2 - 11 min: synth. Luft (0 % rel. Feuchte) mit Nopinon wie auch einer reinen Wasser/Methanol (50:50, v/v) Lösung, welche kontinuierlich mit Flußraten von 2 bis 18 µl min^{-1} in die APCI-Quelle eingeleitet wurde. b) c) Massenspektren von Reaktand- und Primärionen zum Zeitpunkt t = 0.5 min (b) und t = 10 min (c).

Da ein entsprechender Literaturwert nicht zur Verfügung steht, wurde die PrAf von Nopinon ($C_9H_{14}O$), basierend auf den PrAf von Cyclohexanon ($C_6H_{10}O$, 841 kJ mol^{-1}), 2-Norbornanon ($C_7H_{10}O$, 847 kJ mol^{-1}) und 5,5-Dimethyl-2-cyclohexenon ($C_8H_{12}O$, 870 kJ mol^{-1}), auf 895 kJ mol^{-1} geschätzt [251]. PrAf von H_2O und CH_3OH sind mit 691 kJ mol^{-1} bzw. 754 kJ mol^{-1} in der Literatur angegeben [251]. Im weiteren ist auch die Bindungsenergie von $H^+(H_2O)$ und H_2O mit 150 kJ mol^{-1} und die Bindungsenergie von $H^+(CH_3OH)$ und CH_3OH mit 135 ± 5 kJ mol^{-1} in der Literatur [252] vermerkt. Auf Basis der hier genannten Protonenaffinitäts- und Bindungsenergiewerte wurde demnach eine PrAf von 841 kJ mol^{-1} für $H^+(H_2O)_2$-Clusterionen und 889 ± 5 kJ mol^{-1} für $H^+(CH_3OH)_2$-Clusterionen abgeschätzt.

Daraus folgt, daß die jeweiligen Protonenübertragungsreaktionen von $H^+(H_2O)_2$-, $H^+(CH_3OH)$- und $H^+(CH_3OH)_2$-Clusterionen auf neutrale Nopinonmoleküle exotherm sind, wie anhand der folgenden Reaktionsgleichungen 26 - 28 zu sehen ist:

$$H^+(H_2O)_2 + C_9H_{14}O \rightarrow C_9H_{15}O^+ + 2\ H_2O \qquad 841 - 895 = -45\ \text{kJ mol}^{-1}. \qquad (26)$$

$$H^+(CH_3OH) + C_9H_{14}O \rightarrow C_9H_{15}O^+ + CH_3OH \qquad 754 - 895 = -141\ \text{kJ mol}^{-1}. \qquad (27)$$

$$H^+(CH_3OH)_2 + C_9H_{14}O \rightarrow C_9H_{15}O^+ + 2\ CH_3OH \qquad 889 \pm 5 - 895 = -6 \pm 5\ \text{kJ mol}^{-1}. \qquad (28)$$

Auch wenn die Differenz der Reaktionsenthalphien der Protonenübertragungsreaktion von $H^+(CH_3OH)$-Ionen und Nopinon (27) und der Reaktion von $H^+(H_2O)_2$-Ionen und Nopinon (26) ca. 100 kJ mol^{-1} beträgt, so ist auch die zuletzt genannte Reaktion deutlich exotherm. Da zudem die gleiche Erhöhung der rel. Häufigkeit von $[M+H]^+$-Ionen von Nopinon bei Addition einer Wasser/Methanol Lösung (50:50, v/v) auch unter Verwendung von einer reinnen Wasser Lösung beobachtet werden konnte, wie im folgenden noch dargestellt werden soll, läßt sich eine derartige Steigerung der Analytionensignalintensität eher auf die Reaktandionenkonzentration als auf einen thermochemischen Effekt zurückführen.

Bei einer graduellen Erhöhung der Wasser/Methanol-Flußrate von 2 µl min^{-1} bis 18 µl min^{-1} (t = 2 – 11 min) konnte keine weitere Erhöhung der rel. Häufigkeiten von $[M+H]^+$-Ionen von Nopinon im Rahmen des in Abbildung 17 a) dargestellten Experiments beobachtet werden. Im Gegensatz dazu verdoppelten sich jedoch die rel. Häufigkeiten von $H^+(CH_3OH)_2$-Clusterionen und erreichten so ungefähr die gleichen rel. Häufigkeiten wie $H^+(CH_3OH)$-Ionen (Abb. 17 c), deren rel. Signalintensität dabei geringfügig abnahmen (Abb. 17 a). Da zudem die rel. Signalintensitäten von $N_2(H_3O)^+$-Clusterionen im Verlauf des Experiments konstant blieben, scheint somit nur die Bildungsrate von $H^+(CH_3OH)_2$-Clusterionen durch eine Erhöhung der Methanolkonzentration signifikant gesteigert zu sein, welches jedoch keine Auswirkungen auf die beobachteten Ionisationsprozesse zeigte. Daraus ergibt sich in Übereinstimmung mit den zuvor bestimmten Reaktionsenthalpien mit $H^+(CH_3OH)$ (27) und $H^+(CH_3OH)_2$ (28) als Reaktandionen, daß die rel. Häufigkeiten der Quasimolekülionen des Analyten durch $H^+(CH_3OH)$-Ionen, nicht aber $H^+(CH_3OH)_2$-Ionen, bei Addition einer Wasser/Methanol-Lösung (50:50, v/v) bestimmt wird.

Sehr ähnliche Beobachtungen wurden bei einem vergleichbaren Experiment als Ergebnis der Addition von Wasser mit Flußraten von 0 bis18 µl min^{-1} gemacht (Abb. 18 a). In Abbildung 18 a) sind die rel. Häufigkeiten derjenigen Ionen dargestellt, welche im Vergleich zum zuvor diskutierten Experiment (siehe Abb. 17 a) entweder unterschiedliche Verläufe zeigten oder ausschließlich unter den gegebenen Ionisationsbedingungen (trockene synth. Luft, H_2O) beobachtet wurden. Ein Ausschnitt des bei einer H_2O-Flußrate von 10 µl min^{-1} aufgenommenen Massenspektrums (t = 6 min) ist in Abbildung 18 b) zu sehen. Im Rahmen des durchgeführten Versuchs erfolgte die Addition von Nopinon zu einem trockenen synth. Luftstrom bei t = 1 min und ab t = 2 min die zusätzliche Addition von Wasser. Hierbei wurde ein stetiger Anstieg der rel. Häufigkeiten von $H^+(H_2O)_2$ und

$H^+(H_2O)_3$-Clusterionen im weiteren Verlauf des Versuchs in Abhängigkeit von der addierten H_2O-Flußrate von 2 bis18 µl min^{-1} verzeichnet (Abb.18 a).

Auf Basis der zuvor berechneten Reaktionsenthalpie der Protonenübertragungsreaktion von $H^+(H_2O)_2$-Clusterionen und neutralen Nopinonmolekülen von -45 kJ mol^{-1} (Gleichung 26), wird für $H^+(H_2O)_3$-Clusterionen eine leicht endotherme Protonenübertragungsreaktion mit Nopinon angenommen. Im Falle einer Addition von Wasser fungieren daher höchstwahrscheinlich nur $H^+(H_2O)_2$-Clusterionen als Reaktandionen gegenüber Nopinon. Darüber hinaus konnte die Bildung zusätzlicher Clusterionen bei *m/z* 33 und *m/z* 51 bei einer H_2O-Flußrate von 4 µl min^{-1} beobachtet werden (Abb.18 a). Da die rel. Signalintensitäten dieser Ionen, welche vermutlich $H^+(O_2)$ (*m/z* 33) und $H_3O^+(O_2)$ (*m/z* 51) Clusterionen repräsentieren aber vergleichsweise gering waren, wurden diese Ionen nicht weiter berücksichtigt. Zudem war ein deutlicher Abfall ihrer rel. Signalintensitäten bei Erhöhung der H_2O-Flußrate von 4 auf 6 µl min^{-1} zu beobachten, ohne daß dabei ein Einfluß auf die rel. Signalintensitäten von $[M+H]^+$-Ionen von Nopinon und $H^+(H_2O)_2$-Clusterionen beobachtet werden konnte.

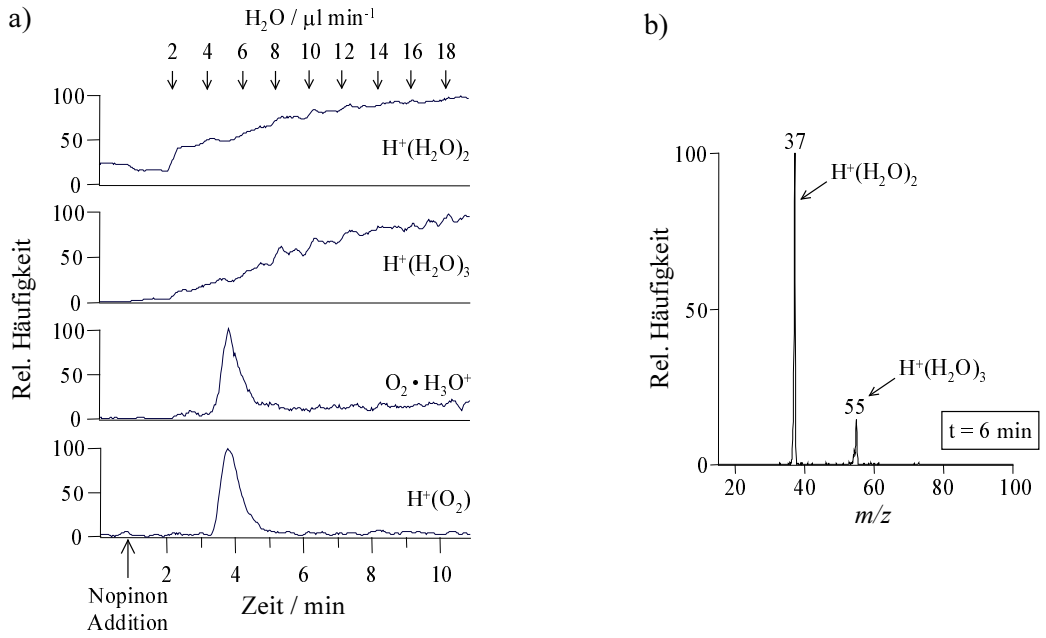


Abb. 18: a) Rel. Häufigkeiten von Clusterionen bei unterschiedlichen Ionisationsbedingungen, welche sich wie folgt darstellten. t = 0 - 1 min: synth. Luft mit einer rel. Feuchte von ≤ 1% ohne Nopinon, t = 1 - 2 min: synth. Luft (≤ 1% rel. Feuchte) mit Nopinon, t = 2 - 11 min: synth. Luft (≤ 1% rel. Feuchte) mit Nopinon bei Addition von H_2O mit Flußraten von 2 – 18 µl min^{-1}. b) Massenspektrum von Reaktandionen zum Zeitpunkt t = 6 min.

Auf Basis dieser Resultate kann die Aussage getroffen werden, daß eine Mischung von synth. Luft (Trägergas für die Analyten) und N_2 (Mantelgas) in Kombination mit einer Addition von Wasser bzw. einer Methanol/Wasser-Mischung (50:50, v/v) eine effiziente Ionisation von Nopinon gewährleistet. Dabei wird die Protonierungswahrscheinlichkeit von Nopinon durch den Einsatz flüssiger Reagenzien (H_2O, MeOH) signifikant beinflußt

bzw. erhöht. In weiteren Versuchen sollten die rel. Signalintensitäten von $[M+H]^+$-Ionen von Nopinon, welche aus den beobachteten Signalintensitäten protonierter monomerer wie auch dimerer Nopinonmoleküle nach Gleichung 24 berechnet wurden, unter Verwendung von Trägergasströmen mit unterschiedlichen Feuchten bei Addition einer Methanol/Wasser-Mischung (50:50, v/v) mit Flußraten von 0 bis 18 µl min^{-1} detailliert untersucht werden.

Abbildung 19 zeigt den zeitlichen Verlauf der rel. Signalintensitäten von Nopinon in der Gasphase bei Addition einer Methanol/Wasser-Mischung (50:50, v/v) mit Flußraten von 0 bis 18 µl min^{-1}. Die Zuführung von Nopinon erfolgte dabei mittels eines Trägergasstroms von a) trockener (rel. Feuchte ≤ 1%) oder b) befeuchteter synth. Luft (rel. Feuchte 50 %) (Abb. 19 a) und 19 b). In beiden Experimenten betrug der Trägergasstrom 1.2 L min^{-1} und der N_2-Mantelgasstrom 10.7 L min^{-1} (Abb. 19 a) oder 9.7 L min^{-1} (Abb. 19 b).

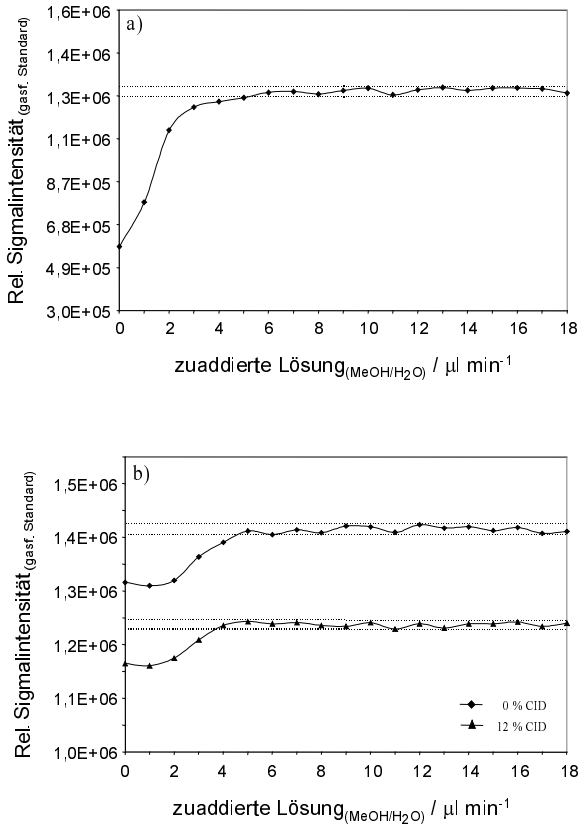


Abb. 19: Nach Gleichung 24 berechnete rel. Signalintensitäten von $[M+H]^+$-Ionen von Nopinon in Abhängigkeit von der addierten Methanol/Wasser-Mischung (50:50, v/v) mit Flußraten von 0 bis 18 µl min^{-1} bei Verwendung von synth. Luft als Trägergasstrom mit einer rel. Feuchte von a) ≤ 1 % und b) 50 %. Der Trägergasfluß betrug in beiden Versuchen 1.2 L min^{-1}, während der N_2-Mantelgasfluß a) 10.7 L min^{-1} oder b) 9.7 L min^{-1} betrug. Abbildung 19 b) zeigt zudem den Verlauf der rel. Signalintensitäten von Nopinon, wenn eine CID Spannung von 12 V (E_{lab}) angelegt wurde (entspricht der gerätespezifischen Einstellung von 12 %).

Beim Vergleich der Abbildungen 19 a) und 19 b) ergibt sich, daß die rel. Signalintensität von Nopinonionen durch Addition einer $MeOH/H_2O$-Mischung (50:50, v/v) wesentlich stärker beeinflußt wird, wenn trockene synth. Luft als Trägergasstrom verwendet wurde. Dabei wurden konstante Ionensignalintensitäten von Nopinon unter Verwendung eines trockenen Trägergasstroms ab einer $MeOH/H_2O$-Flußrate von 6 µl min^{-1} beobachtet, während gleichbleibende Signalintensitäten bei Einsatz eines befeuchteten Gasstroms (rel. Feuchte 50 %) schon bei einer Flußrate von 5 µl min^{-1} verzeichnet werden konnten. Wie zu erwarten war, zeigten sich aber die deutlichsten Unterschiede zwischen trockener

und feuchter Probenluft bei kleinen Mengen (0 bis5 µl min^{-1}) des addierten Lösungsmittels.

Zur Minimierung der rel. Häufigkeiten Proton-gebundener Dimere von Nopinon auf ca. 10 % wurde eine Kollisionsspannung (E_{lab}) von 12 V angelegt (Abb. 19 b), siehe Abb. 7). Als Ergebnis dieses Versuchs konnte prinzipiell der gleiche Verlauf der rel. Signalintensitäten von Nopinonionen wie bei den zuvor vorgestellten Experimenten beobachtet werden. Die berechnete Gesamtsignalintensität von Nopinonionen ist dabei im Vergleich zu dem identischen Experiment ohne angelegte CID-Spannung anfänglich um ca. 12 % und bei Addition der $MeOH/H_2O$-Mischung (50:50, v/v) mit Flußraten von 5 bis 18 µl min^{-1} um ca. 22 % reduziert (Abb. 19 b).

Die bisher gezeigten Versuchsergebnisse verdeutlichen, daß die rel. Feuchte des Trägergasstroms die Analytionenausbeute signifikant beeinflußt, und somit die Höhe der Ionensignalintensitäten von Nopinon mitbestimmt. Dieser Einfluß kann jedoch durch Addition einer $MeOH/H_2O$-Mischung (50:50, v/v) bei einer Flußrate von mindestens 6 µl min^{-1} vollständig ausgeglichen werden, so daß konstante Ionensignalintensitäten unabhängig von der rel. Feuchte des Trägergasstroms unter den hier gewählten experimentellen Bedingungen erzielt werden konnten. Hierzu vergleichbar wurde mittels einer direkten Addition von Wasserdampf Matrixeffekten entgegengewirkt, welche auf unterschiedliche Wassergehalte von Proben beruhten [253, 254, 148].

7.1.3 Nopinon in der Flüssigphase

Für die Durchführung der Standardaddition zur Quantifizierung von Nopinon in der Gasphase wurde eine definierte Menge von Nopinon in eine Wasser/Methanol-Mischung (50:50, v/v) gelöst. Diese Standardlösung wurde mit unterschiedlichen Flußraten direkt in die Verdampferzone der APCI-Quelle mittels einer desaktivierten Fused-silica Kapillare geleitet. Eine eingehende Beschreibung dazu findet sich im Kapitel III, Abschnitt 5.3. Da die hier eingesetzte APCI-Quelle ursprünglich als Interface für die LC/MS entwickelt wurde und daher für die Verdampfung vergleichsweise hoher Lösungsmittel- und bisweilen auch hoher Analytmengen ausgelegt ist [255-257, 119, 122, 127, 157, 173], sollte die Verwendung einer Standardlösung prinzpiell auch für eine quantitative Analyse nutzbar sein.

Abbildung 20 zeigt die Ionensignalintensitäten (berechnet nach Gleichung 24) von Nopinon als Funktion der Flußrate (0 bis 20 µl min^{-1}) der addierten Standardlösung bzw. der Menge von Nopinon, wobei jeder Wert dem Mittelwert aus drei Einzelmessungen entspricht. Bei diesen Untersuchungen betrug der Trägergasstrom (trockene synth. Luft) 3.6 L min^{-1} und der N_2-Mantelgasstrom 3 L min^{-1} oder 9 L min^{-1}. Als Ergebnis der Erhöhung des Mantelgasflusses ergab sich hierbei eine Erweiterung des linearen Bereiches von 0 bis 12.5 µl min^{-1} auf 0 bis 17.5 µl min^{-1}, welches – bezogen auf die maximal addierte Nopinonmenge – einer Erhöhung von 0.30 µg min^{-1} entspricht. Für die Diskussion dieses Ergebnisses müssen zwei Aspekte berücksichtigt werden, die im folgenden Abschnitt noch erläutert werden.

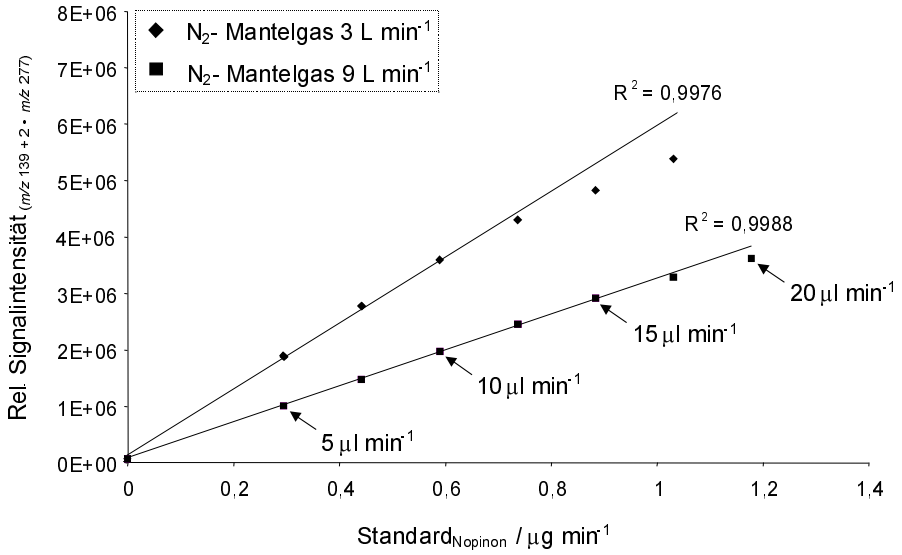


Abb. 20: Signalintensitäten protonierter Nopinonmoleküle (berechnet nach Gleichung 24) detektiert in Abhängigkeit von der zugeführten Menge von Nopinon als gelöster Standard. Hierzu wurde eine Standardlösung von 0.059 µg μl^{-1} Nopinon in MeOH/H_2O (50:50, v/v) mit Flußraten von 0 bis 20 µl min^{-1} kontinuierlich in die APCI-Quelle geleitet. Der Trägergasstrom betrug 3.6 L min^{-1}, während der N_2-Mantelgasstrom auf 3 L min^{-1} oder 9 L min^{-1} reguliert wurde.

Wie in Kapitel II, Abschnitt 3.5 dargelegt wurde, ist der lineare dynamische Bereich der APCI wesentlich bestimmt durch das Verhältnis von Reaktandionen zu Analytmolekülen. Eine Verdünnung der Probe kann daher zur Erweiterung des linearen dynamischen Bereichs führen. Unter Berücksichtigung dieser Aussage wird offensichtlich, daß die Erhöhung des Gesamtgasflusses (Träger- plus Mantelgasstrom) von 6.6 auf 12.6 L min^{-1} zu einer Verdünnung des addierten flüssigen Standards führte, und somit eine Erweiterung des linearen Bereichs erzielt werden konnte (siehe Abb. 20).

Der zweite Aspekt hinsichtlich einer Diskussion der in Abbildung 20 dargestellten Versuchsergebnisse berücksichtigt die Funktion des Mantelgasstroms beim Verdampfungprozeß des gelösten Nopinonstandards. Der Mantelgasstrom fördert dabei sowohl die Vernebelung der zuaddierten Standardlösung als auch die Desolvatisierung der Nopinonmoleküle und spielt somit eine wesentliche Rolle bei der Überführung des gelösten Standards in die Gasphase. Das Ergebnis der beiden in Abbildung 20 dargestellten Versuchsreihen spiegelt diese Funktion des Mantelgasstroms wieder.

Abbildung 21 zeigt das Ergebnis der Untersuchungen zum Verhalten der beobachteten rel. Signalintensitäten von Nopinonionen als Funktion des Gesamtgasflusses. Die Flußrate der Standardlösung betrug 5 µl min^{-1}, welches einem Probeneintrag von 0.295 µg Nopinon pro Minute entspricht. Die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Ionensignalintensitäten von Nopinon mit zunehmendem Gesamtgasfluß zeigt, daß eine ideale Verdünnung des Analyten durch den Mantelgasstrom erreicht wird (Abb. 21).

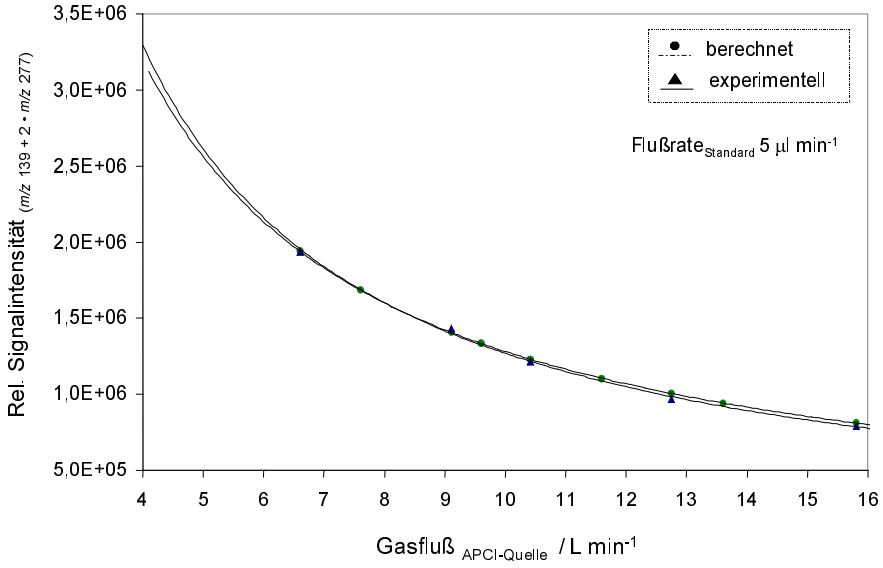


Abb. 21: Berechnete und experimentell bestimmte rel. Signalintensitäten von protonierten Nopinonmolekülen in Abhängigkeit vom Gesamtgasfluß in der APCI-Quelle und bei konstanter Addition der Standardlösung mit einer Flußrate von 5 µl min^{-1}, welches einer Konzentration von 0.295 µg Nopinon pro Minute entspricht. Die berechneten rel. Signalintensitäten wurden auf einen Gesamtgasfluß von 6.6 L min^{-1} normiert.

7.1.4 Bestimmung von Nopinon mittels Standardaddition

Für die nachfolgende Verifzierung des entwickelten Standardadditionsverfahrens wurde basierend auf den zuvor präsentierten Versuchsergebnissen ein Mantelgasfluß von 10 L min^{-1} eingestellt, während die Konzentration des gelösten Nopinonstandards durch eine graduelle Erhöhung der Flußrate von 6 auf 15 µl min^{-1} erzielt wurde. Hierbei sollte Nopinon, welches in definierter Konzentration mittels einer Testgasquelle in die Gasphase überführt wurde, quantifiziert werden (siehe Kapitel III, Abschnitt 5.3). Die direkte Überführung des so präparierten Nopinonstandards in die APCI-Quelle erfolgte dabei mittels eines N_2-Trägergasstroms von 50 % rel. Feuchte bzw. ≤ 1% rel. Feuchte.

Abbildung 22 zeigt die direkte quantitative Bestimmung von luftgetragenem Nopinon. Zur korrekten Bestimmung der rel. Signalintensitäten des gasförmigen Nopinonstandards unabhängig von der rel. Feuchte des Trägergasstrom (vergl. Abb. 19) wurde eine reine H_2O/CH_3OH-Lösung (50:50, v/v) mit einer Flußrate von 6 µl min^{-1} vor jeder durchgeführten Standardaddition in die APCI-Quelle geleitet. Unabhängig von der rel. Feuchte des Trägergastroms konnte so eine Nopinonkonzentration, bezogen auf den gasförmigen Standard, von 99 ± 4 ppb(v/v) ermittelt werden. In guter Übereinstimmung zu diesem Ergebnis wurde auf Basis gravimetrischer Messungen eine Nopinonkonzentration des gasförmigen Standards von 105 ± 2 ppb(v/v) bestimmt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der anhand der gravimetrischen Meßmethode geringfügig höher ausfallende Wert sich eventuell auf Verluste von Nopinon an Glas- und Teflonoberflächen zurückführen läßt. Zur Berechnung der Nachweisgrenze bzw. der Bestimmungsgrenze wurde die Signalintensität des Rauschens mit dem Faktor 3.29 σ bzw. 10 σ (σ entspricht der Standardabweichung des

Rauschens) multipliziert, so daß eine Nachweisgrenze von 100 ppt(v/v) und eine Bestimmungsgrenze von 300 ppt(v/v) für Nopinon – oder allgemein für Verbindungen mit ähnlichen Protonenaffinitäten wie z. B. Sabinaketon – unter Verwendung des hier entwickelten On-line APCI-MS-Verfahrens bestimmt wurde.

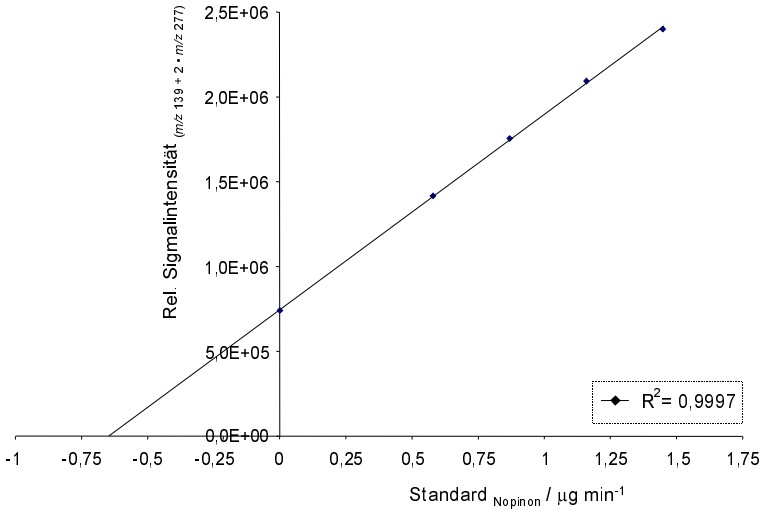


Abb. 22: Direkte quantitative Bestimmung eines gasförmigen Nopinonstandards durch Standardaddition mit einer Standardlösung von Nopinon. Die quantitative Untersuchung erfolgte unter Einsatz von befeuchteter synth. Luft (rel. Feuchte 50 %) als Trägergas für den Analyten. Die rel. Signalintensitäten von Nopinon wurden nach Gleichung 24 berechnet.

7.1.5 Quantifizierung von Sabinaketon in der Gas- und Partikelphase

Die hohe Zeitauflösung (~1 s) der hier eingesetzten On-line APCI-ITMS stellt einen wesentlichen Vorteil gegenüber Off-line-Methoden dar, da detaillierte Informationen über Reaktionsverläufe von chemischen Reaktionen und deren Produktverteilungen selbst unter schnell wechselnden Reaktionsbedingungen erhalten werden können. Durch die Verwendung eines Denuders vor der Einführung der Analyten in die On-line APCI-Quelle können zudem Aussagen über bestimmte physikochemische Eigenschaften von luftgetragenen Produkten wie z. B. deren Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase getroffen werden [258, 259]. Dieses Verfahren ist insbesondere dann nützlich, wenn Produkte von einer mittleren Flüchtigkeit (*semi-volatility*) untersucht werden sollen. Ein solches Produkt stellt z. B. Sabinaketon (C_9-Carbonylverbindung) dar, welches eines der Hauptprodukte der Sabinen/Ozon-Reaktion ist.

Das Potential der On-line APCI-ITMS für die direkte quantitative Bestimmung von Einzelsubstanzen aus komplexen organischen Matrizes sollte anhand der Quantifizierung des oben genannten Ozonolyseproduktes Sabinaketon untersucht werden. Unter Verwendung der im vorherigen Abschnitt vorgestellten Standardadditionsmethode sollte hierbei die Gesamtausbeute von Sabinaketon in Gas- und Partikelphase, aber auch nur der Partikelphasenteil von Sabinaketon quantifiziert werden. Die dazu notwendigen Ozonolyseexperimente wurden in einer 490 L Reaktionskammer durchgeführt (siehe Abb. 4), wobei die Anfangskonzentration von Ozon 300 ppb(v/v) und die von Sabinen 280 ppb(v/v) betrug. Unter den hier eingestellten Versuchsbedingungen lag die mittlere

Aufenthaltszeit der Edukte bei 63 min in der Reaktionskammer. Anhand zeitaufgelöster Untersuchungen zur Produktverteilung mittels On-line APCI-MS konnte ein Reaktionsgleichgewicht nach einer Reaktionszeit von ca. 300 min beobachtet werden.

Abbildung 23 a) zeigt die mittels On-line APCI-ITMS aufgenommenen rel. Häufigkeiten von $[M+H]^+$-Ionen von Sabinen (*m/z* 137), Sabinaketon (*m/z* 139) wie auch Proton-gebundener Clusterionen von Sabinaketon (*m/z* 277) in Abhängigkeit vom zeitlichen Verlauf des hier durchgeführten Ozonolyseexperiments. Da bei diesem Experiment Ozon in der Reaktionskammer vorgelegt wurde, konnte die Abnahme der Ozonkonzentration als Folge der kontinuierlichen Zumischung von Sabinen vom Zeitpunkt t = 0 min beobachtet werden (Abb. 23 a). Das bei einer Reaktionszeit von 120 min aufgenommene On-line APCI-MS-Spektrum zeigt $[M+H]^+$-Ionen von Sabinaketon (*m/z* 139) mit der höchsten rel. Häufigkeit und Proton-gebundene Clusterionen von Sabinaketon (*m/z* 139) mit einer rel. Häufigkeit von ca. 5 % (Abb. 23 b). Daneben sind $[M+H]^+$-Ionen von Sabinen bei *m/z* 137 und $[M+H-H_2O]^+$-Fragmentionen von Sabinaketon bei *m/z* 121 im MS-Spektrum zu beobachten. Im Verlauf der Reaktion konnte eine signifikante Bildung von Sabinaketon nach einer Reaktionszeit von ca. 5 min mittels On-line APCI-MS verzeichnet werden (Abb 23 a), mitte), während die konzentrationsabhängige Bildung Proton-gebundener Cluster von Sabinaketon nach ca. 15 min im Massenspektrum wahrgenommen werden konnte (Abb 23 a), unten).

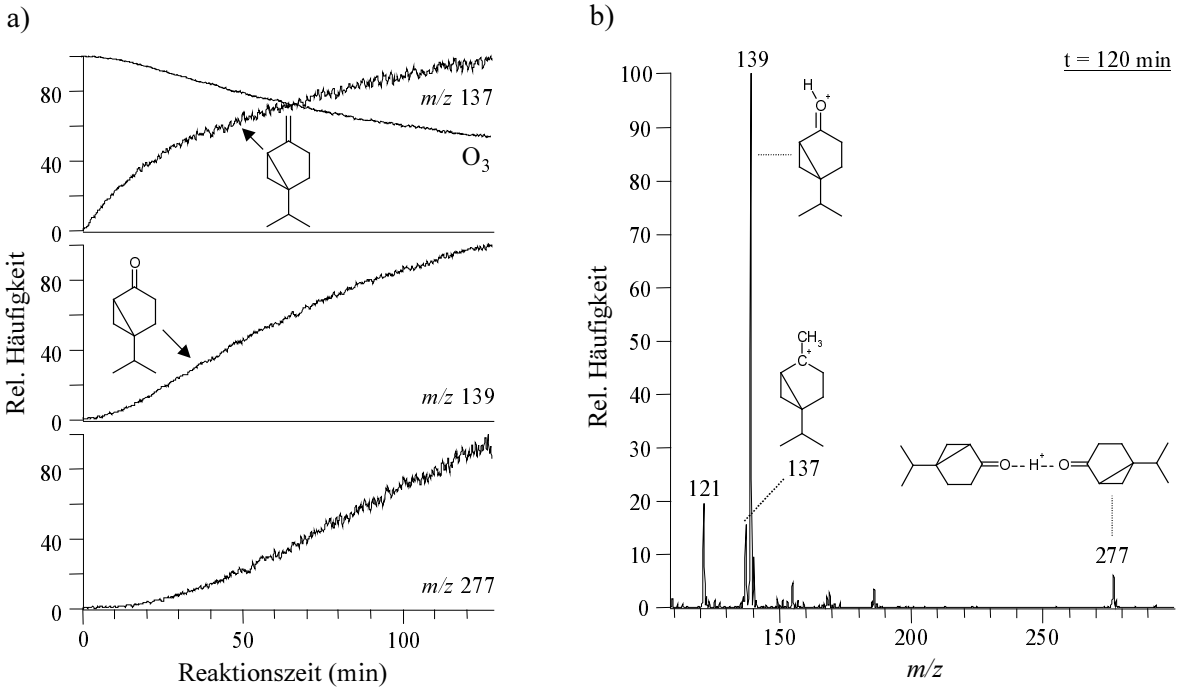


Abb. 23: a) Rel. Häufigkeiten von $[M+H]^+$-Ionen von Sabinen (*m/z* 137), Sabinaketon (*m/z* 139) und $[2M+H]^+$-Clusterionen von Sabinaketon (*m/z* 277) als Funktion der Reaktionszeit der Ozonolysereaktion. Die Reaktion wurde durch eine kontinuierliche Zugabe von Sabinen in die Reaktionskammer bei t = 0 gestartet. b) Ausschnitt des bei einer Reaktionszeit von t = 120 min aufgenommenen Massenspektrums.

Unter Berücksichtigung der zuvor diskutierten Ergebnisse wurde im Rahmen der folgenden Quantifizierung von Sabinaketon eine Standardlösung mit Flußraten im Bereich von 5 bis 15 µl min^{-1} bei einem Mantelgasfluß von 9 L min^{-1} eingesetzt. Dabei wurde Nopinon als Standardverbindung eingesetzt, da Sabinaketon kommerziell nicht erhältlich ist. Beide Verbindungen sind zyklische Ketone, welche die gleiche chemische Zusammensetzung ($C_9H_{14}O$, MW 138) besitzen, so daß von sehr ähnlichen Protonen-affinitätswerten und somit Ionisationseffizienzen ausgegangen werden kann.

Als Beispiel soll die mittels Standardaddition erfolgte Quantifizierung von Sabinaketon aus der Ozonolyse von Sabinen bei einer rel. Feuchte von 50 % gezeigt werden, wobei keine Trennung von Gas- und Partikelphase vorgenommen wurde. Abbildung 24 a) zeigt die rel. Häufigkeiten von *m/z* 139 bei Addition der Standardlösung. Komplementär dazu sind in Abbildung 24 b) die gleichzeitig aufgenommen rel. Häufigkeiten von Proton-gebundenen Dimeren (*m/z* 277) dargestellt. Zudem ist in Abbildung 24 a) das Ansprechverhalten des hier eingesetzten analytischen Systems bei Addition eines flüssigen Standards eingezeichnet. So betrug die durchnittliche 5 bis 95 %ige Steigzeit der Ionensignalintensitäten ca. 40 s und die Fallzeit der Ionensignalintensitäten nur ca. 30 s. Die gegenüber der Fallzeit leicht erhöhte Steigzeit ist dabei durch das Totvolumen der zur Addition der Standardlösung eingesetzten Fused-silica Kapillare zu erklären. Demgegenüber betrug die 5 bis 95 % Steigzeit für gasförmige Standards nur ca. 15 s.

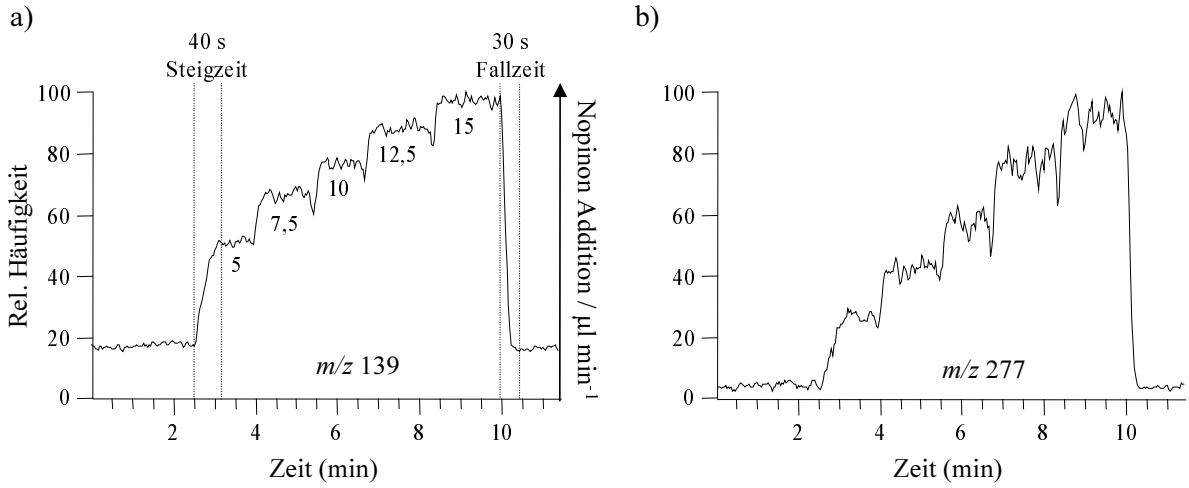


Abb. 24: Direkte quantitative Bestimmung von Sabinaketon aus der Sabinen/Ozon-Reaktion bei einer rel. Feuchte von 50 %. Die Standardaddition erfolgte unter Zuführung von Nopinon, wobei keine Trennung von Gas- und Partikelphase vorgenommen wurde.

Unter Einbeziehung der rel. Häufigkeiten monomerer (*m/z* 137) wie auch dimerer Ionen (*m/z* 277) von Sabinaketon (bzw. Nopinon bei Addition des Standards) nach Gleichung 24 wurde so eine Konzentration von 111 ppb(v/v) bzw. 0.283 µg Sabinaketon pro Minute bestimmt. Dabei wurde jeder in Abbildung 25 dargestellte Meßwert anhand von vier aufeinanderfolgenden Standardadditionen ermittelt.

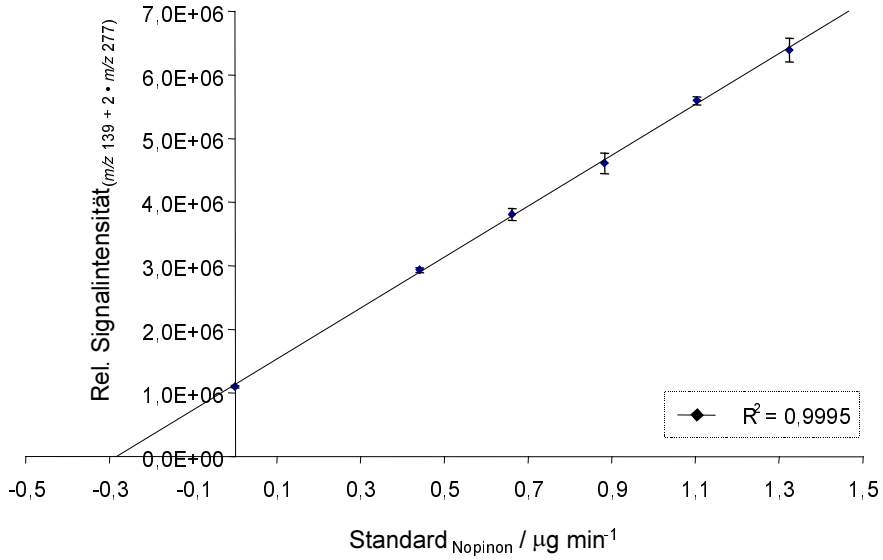


Abb. 25: Rel. Ionensignalintensitäten von Sabinaketon in Abhängigkeit von der addierten Nopinonmenge. Die Quantifizierung von Sabinaketon erfolgte dabei ohne Trennung von Gas- und Partikelphasenprodukten, welche bei der Sabinen/Ozon-Reaktion bei 50 % rel. Feuchte gebildet werden.

Mit Hilfe des oben beschriebenen Standardadditionsverfahrens wurde die Bildung von 55 ppb(v/v) Sabinaketon aus der Sabinen/Ozon-Reaktion bei trockenen Reaktionsbedingungen (rel. Feuchte ≤ 1 %) bestimmt. Bezogen auf die abreagierte Menge von 175 ppb(v/v) Sabinen betrug die molare Ausbeute von Sabinaketon 0.33 ± 0.05 (Tab. 4). Bei einer Feuchte von 50 % ergab sich eine molare Ausbeute von Sabinaketon von 0.64 ± 0.08. Als weiteres Ergebnis dieser Untersuchungen läßt sich nahezu eine Verdopplung der Ausbeute von Sabinaketon bei der Sabinen/Ozon-Reaktion als Folge einer Erhöhung der rel. Feuchte von ca. 1 auf 50 % ableiten. Anhand zusätzlicher Untersuchungen unter Verwendung eines Aktivkohledenuders konnte die Konzentration von Sabinaketon in der Partikelphase bei den oben genannten Feuchten bestimmt werden. Daraus ergaben sich für die Partikelphase molare Ausbeute von Sabinaketon von 0.14 ± 0.02 bei 50 % rel. Feuchte und von 0.10 ± 0.01 bei einer rel. Feuchte von ≤ 1 % (Tab. 4).

Tab. 4: Molare Ausbeuten von Sabinaketon bezogen auf die Gas- bzw. Partikelphase sowie die Gesamtausbeute (Gas- und Partikelphase) bei rel. Feuchten von ≤ 1 % oder 50 %.

Sabinaketon $C_9H_{14}O$	**Molare Ausbeute 50 % rel. Feuchte**	**Molare Ausbeute ≤1 % rel. Feuchte**
Gas- and Partikelphase (I)	0.64 ± 0.08	0.33 ± 0.05
Partikelphase (II)	0.14 ± 0.02	0.10 ± 0.01
Gasphase (I-II)	0.50	0.23

Auf Basis der in Tabelle 4 angegebenen molaren Ausbeuten von Sabinaketon bei unterschiedlichen Feuchten kann ein Reaktionsschema in bezug auf die Bildung von Sabinaketon bei der Sabinen/Ozon-Reaktion erarbeitet werden (Abb. 26). Das in Abbildung 26 dargestellte Reaktionsschema steht in Einklang zum derzeitigen Verständis der Ozonolysemechanismen von Terpenen [234]. Zudem wurden die schon in Kapitel IV, Abschnitt 6.1.2 diskutierten Ozonolysemechanismen zur Bildung von Pinonaldehyd aus α-Pinen und Nopinon aus β-Pinen mit in die hier vorgestellten Betrachtungen einbezogen.

Die Bildung eines Primärozonids (POZ) wird allgemein als erster Reaktionsschritt der Gasphasenozonolyse von einfach ungesättigen VOCs angenommen (Abb. 26). Dieses Primärozonid kann nachfolgend entweder a) in das angeregte C_9-Criegee-Biradikal und Formaldehyd oder b) in das angeregte C_1-Criegee-Biradikal unter Bildung von Sabinaketon zerfallen. Bei den folgenden Reaktionsschritten können die angeregten Criegee-Intermediate wiederum zerfallen oder aber durch Kollision mit einem Stoßpartner stabilisiert werden. Das so gebildete stabilisierte C_9-Criegee-Biradikal kann nun als Folge einer bimolekularen Reaktion mit Wasser ein α-Hydroxy-hydroperoxid bilden, welches unmittelbar zu H_2O_2 und Sabinaketon zerfällt (Abb. 26, Reaktionsweg c). Wie aus den unterschiedlichen molaren Ausbeuten von Sabinaketon bei trockenen und feuchten Bedingungen hervorgeht, wird Sabinaketon bei 50 % rel. Feuchte über beide Reaktionswege gleichermaßen effizient gebildet.

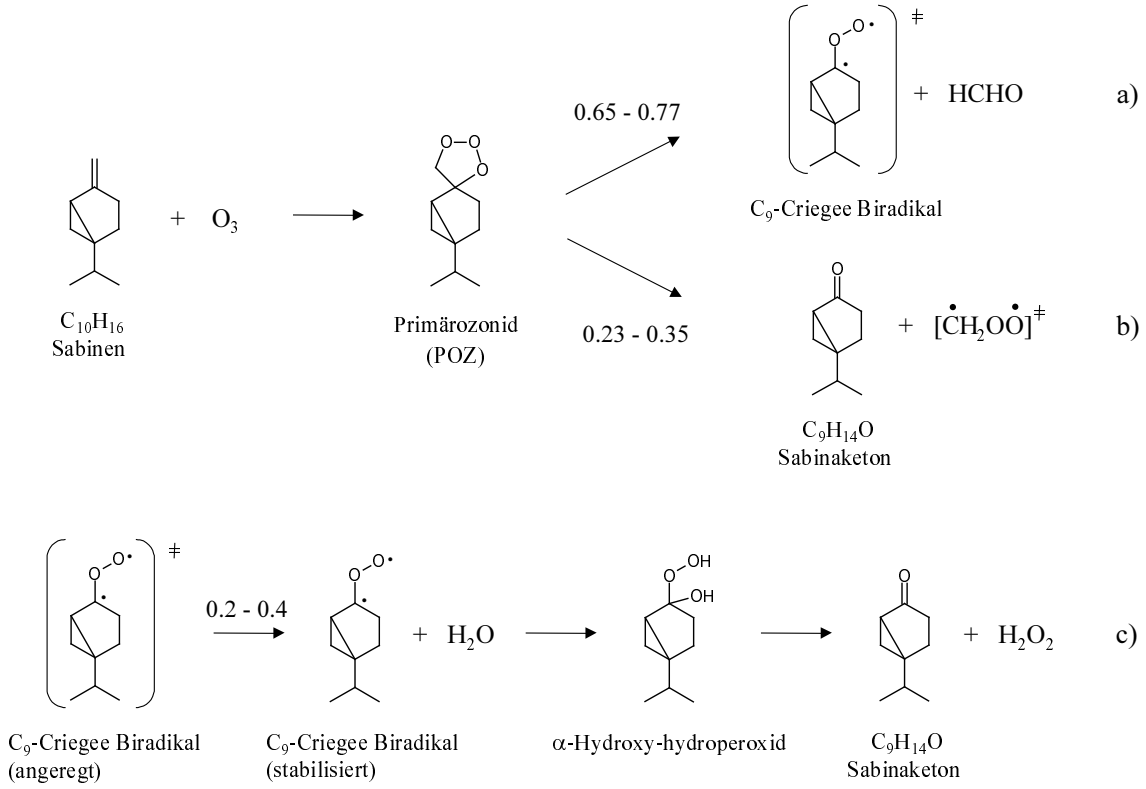


Abb. 26: Vorgeschlagener Mechanismus der Sabinen/Ozon-Reaktion zur Sabinaketon-Bildung. Durch den Zerfall des POZ wird entweder a) das angeregte C_9-Criegee-Biradikal und Formaldehyd oder b) das angeregte C_1-Criegee-Biradikal und Sabinaketon gebildet. Das stoßstabilisierte C_9-Criegee-Biradikal kann anschließend mit Wasser reagieren und somit ebenfalls zur Bildung von Sabinaketon führen. Angegebene molare Ausbeuten aus [223, 237, 260].

7.2 Zusammenfassende Diskussion

Die Entwicklung eines Standardadditionsverfahrens zur direkten quantitativen Bestimmung von mittel- bis schwerflüchtigen Substanzen in der Gas- und Partikelphase stand im Mittelpunkt der in Abschnitt 7 dargestellten experimentellen Arbeiten. Hierzu wurde eine Methode erarbeitet, welche auf den Einsatz einer Standardlösung beruht und somit unabhängig vom Dampfdruck der eingesetzten Standardverbindung ist. Die Konzentration des direkt in die APCI-Quelle addierten und in einer H_2O/MeOH-Lösung (50:50, v/v) gelösten Standards kann dabei durch die jeweils eingestellte Flußrate variiert werden. Da durch die Addition einer solchen Standardlösung eine Veränderung der Ionisationsbedingungen in der APCI-Quelle hervorgerufen werden kann bzw. wird, stellte die Charakterisierung potentieller Matrixeffekte anhand von Reaktandionenstudien einen wesentlichen Schwerpunkt der vorgestellten Arbeiten dar.

Als Ergebnis der oben genannten Studien konnte gezeigt werden, daß sowohl reines Wasser als auch eine Wasser/Methanol-Mischung (50:50, v/v) eine effiziente sowie gleichbleibende Ionisation der untersuchten Analyten ermöglichen. Dabei ist der lineare dynamische Bereich der entwickelten Standardadditionsmethode durch das Konzentrationsverhältnis von Reaktandionen zu Analytmolekülen wie auch durch die vollständige Überführung des gelösten Standards in die Gasphase festgelegt. Empfindlichkeit und Schnelligkeit des hier vorgestellten quantitativen On-line-Verfahrens wurden mit einer Nachweisgrenze von 100 ppt(v/v), einer Bestimmungsgrenze von 300 ppt(v/v) bestimmt. Das Anspechverhalten des analytischen Systems war mit einer Steigzeit der Ionensignalintensitäten von 40 s und einer entsprechenden Fallzeit von 30 s charakterisiert.

Als Beispiel für das Potential des am ISAS entwickelten Standardadditionsverfahrens für mittel- bis schwerflüchtige Analyten wurde die Bildung von Sabinaketon in der Gasphasenozonolyse von Sabinen bei verschiedenen rel. Feuchten quantitativ untersucht. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurde eine um Faktor 1.9 erhöhte Ausbeute von Sabinaketon bei einer rel. Feuchte von 50 % im Vergleich zu trockenen Reaktionsbedingungen (≤ 1 % rel. Feuchte) bei der Sabinen/Ozon-Reaktion bestimmt. Hierbei lagen durchschnittlich 26 % des gebildeten Sabinaketons in der Partikelphase vor, wie On-line APCI-MS-Studien unter Verwendung eines Aktivkohledenuders ergaben. Die Gesamtausbeute von Sabinaketon in Gas-und Partikelphase betrug 0.64 ± 0.08 bei 50 % rel. Feuchte und 0.33 ± 0.05 bei einer rel. Feuchte von ≤ 1 %. Daraus resultiert, daß rund 50 % des gebildeten Sabinaketons durch die bimolekulare Reaktion des stabilisierten C_9-Criegee-Intermediats mit Wasser bei einer rel. Feuchte von 50 % gebildet werden, während die restlichen 50 % der Sabinaketonausbeute unmittelbar aus dem Zerfall der Primärozonids hervorgehen.

V Strukturaufklärung von multifunktionellen Carbonsäuren in SOA

Ein wesentlicher Teil der hier vorgestellten Studien zur Aufklärung der Bildungsprozesse sekundärer organischer Aerosole bestand in der chemischen Charakterisierung insbesondere der schwerflüchtigen Ozonolyseprodukte von Monoterpenen ($C_{10}H_{16}$) wie α-Pinen, β-Pinen, Sabinen, Δ^3-Caren und Limonen (siehe Abb. 3). In diesen Arbeiten sollten massenspektrometrische On-line Untersuchungen die direkte Strukturaufklärung der im Spurenbereich (< 10 ppb(v/v)) gebildeten Aerosolkomponenten ermöglichen. Da keine chromatographische Trennung der einzelnen Aerosolkomponenten der Detektion vorgeschaltet wurde, mußte untersucht werden, ob die Selektivität der APCI in Kombination mit stoßinduzierter Dissoziation in einer Ionenfalle eine chemische Charakterisierung von Einzelkomponenten erlaubt.

8 Mehrstufige massenspektrometrische Analyse

Die chemische Charakterisierung organischer Analyten kann mittels verschiedener massenspektrometrischer Techniken erfolgen, wobei die Methode der stoßinduzierten Dissoziation (*collision-induced dissociation*, CID) als grundlegendes Prinzip erhalten bleibt. So können Strukturinformationen durch eine Stoßaktivierung der Analyten entweder in der Ionisationsquelle (*in-source* CID) [99a, 261], im Bereich der Ionenoptik (z. B. *transfer-octapole* CID) oder in einer separaten Kollisionszelle [262] bei Verwendung von Tandemmassenspektrometern erzielt werden. Unter diesen Methoden wird die *transfer-octapole* CID vornehmlich zum sogenannten Declustering von Ionen bei Variation der Driftspannung [174, 188, 189] eingesetzt oder zur Bestimmung von rel. Translationsenergien von Clusterionen [259, 214] genutzt. Für die chemische Charakterisierung von makromolekularen Komplexen sind sowohl die Atmosphärendruckregion der Ionisationsquelle [190] als auch Kollisionszellen [263] aufgrund ihrer hohen Stoßeffizienzen im besonderen Maße nützlich.

Im Gegensatz dazu wird für CID-Prozesse, welche bei niedrigen Stoßraten stattfinden sollen und sich somit durch geringe Energieübertragungen auszeichen, bevorzugt die Ionenfallenmassenspektrometrie eingesetzt. Dies beruht auf der Tatsache, daß sequentielle CID-Experimente (MS^n) an einzelnen Ionen nicht räumlich, sondern zeitlich getrennt in einem Massenanalysator, der sogenannten *ion-trap* (IT) vergleichsweise einfach durchgeführt werden können. Ein charakteristisches Merkmal von Ionenfallen ist die Gegenwart von Helium mit einem relativ hohen Gasdruck von ca. 1 mTorr, welches die Ionenbewegungen in der Ionenfalle zu dämpfen vermag und so eine Erhöhung der Massenauflösung wie auch der Empfindlichkeit bewirkt [210]. Darüber hinaus fungieren die Heliumatome auch als Stoßgas für die Analytionen und bewirken deren Fragmentierung.

Bei der stoßaktivierten Fragmentierung eines Analytions werden ein Fragmention sowie ein Neutralteilchen gleichzeitig gebildet, wobei nur die jeweils ionisierte Spezie detektiert werden kann. Die co-produzierten Neutralteilchen – und somit deren mechanistischen und strukturspezifischen Information – sind demnach im Rahmen einer klassischen massenspektrometrisch gestützten Strukturanalyse nicht unmittelbar zugänglich. Eine Ausschöpfung dieser Resourcen kann nur mittels einer Reionisation der gebildeten neutralen Fragmente unter Anwendung einer spezifischen Variante der Neutralisation-

Reionisation-Massenspektrometrie (*neutralisation-reionisation mass spectrometry,* NRMS) erfolgen [264]. Da diese spezielle Technik instrumentell sehr aufwendig ist und nur selten genutzt wird, muß die chemische Struktur neutraler Fragmente auf Basis der molekularen Masse der beobachteten Fragmentionen und anhand von Überlegungen hinsichtlich energetisch bevorzugter Fragmentierungswege hergeleitet werden. Daraus resultiert, daß die Aufklärung von Molekülstrukturen unbekannter Verbindungen durch eine bisweilen zweifelhafte Bestimmung der freigesetzten Neutralteilchen erschwert sein kann. Zudem existieren bis heute nur wenige Beispiele für eine detaillierte Interpretation von Fragmentierungsmustern, insbesondere von negativ geladenen Quasimolekülionen.

Darüber hinaus ist die Entwicklung abrufbarer Datenbanken für CID-Massenspektren von organischen Substanzen derzeit noch in ihren Anfängen [265, 266]. In zahlreichen Studien konnte aber gezeigt werden, daß wertvolle Strukturinformationen mittels APCI-/ESI-MS^n-Untersuchungen (mit n = 1 - 6) für die chemische Charakterisierung von Substanzen erzielt werden können, wie z. B. Hydrofolsäurederivate [3084], Hemiterpen- [267] und Triterpenderivate [3083]. Daneben konnten Einblicke in die stereochemischen Eigenschaften einer Reihe von Verbindungen mittels Quellen-CID (*in-source* CID), Ionenfallen-CID (*ion-trap* CID) oder anhand spezifischer Ionen-Molekül-Reaktionen in einer Kollisionszelle gewonnen werden [268-270].

8.1 On-line APCI(-)-MS-Studien sekundärer organischer Aerosole

In einer Reihe von aktuellen Studien konnten wertvolle Informationen über die chemische Zusammensetzung sekundärer organischer Aerosole, welche durch die Reaktion von Monoterpenen mit Ozon in Reaktionskammern generiert wurden, mittels unterschiedlicher analytischer Methoden wie HPLC/ESI(-)-MS^n, HPLC/APCI-MS^n, GC/CI-MS, GC/EI-MS und FTIR erzielt werden [100, 101, 221, 233, 247, 271, 272]. In diesen Arbeiten wurde die Bildung von schwerflüchtigen multifunktionellen Carbonsäuren bei der Ozonolyse von α-Pinen, β-Pinen, Sabinen, Δ^3-Caren und Limonen (siehe Abb. 3) übereinstimmend nachgewiesen (Tab. 5):

Tab. 5: Auflistung der anhand von Off-line-Studien zur Ozonolyse von Monoterpenen (α-Pinen, β-Pinen, Sabinen, Δ^3-Caren und Limonen) charakterisierten multifunktionellen Carbonsäuren-produkte.

Carbonsäure	α-Pinen	β-Pinen	Sabinen	Δ^3-Caren	Limonen
C_9-Dicarbonsäure MW 186	x	x	x	x	x
C_{10}-Hydroxyketocarbonsäure, MW 200	x	x	x	x	x
C_9-Ketocarbonsäure+Isomere, MW 170	x	x	x	x	x
C_8-Dicarbonsäure, MW 172	x	x		x	x
C_{10}-Ketocarbonsäure, MW 184	x	x		x	x
Keto-Dicarbonsäure, MW 188					x
Keto-Ketocarbonsäure, MW 186					x
Keto-Aldocarbonsäure, MW 172					x

In Abbildung 27 sind die aufgenommenen On-line APCI(-)-MS-Spektren der Oxidationsprodukte dargestellt, welche bei der Ozonolyse der oben genannten Monoterpene bei rel. Feuchten zwischen 5 % und 40 % gebildet wurden. Wie bereits in Kapitel II, Abschnitt 3 erläutert wurde, entspricht in der Regel jedes im APCI-Spektrum beobachtete Signal den $[M-H]^-$-Ionen eines Oxidationsprodukts [258]. Daraus ergibt sich, daß für alle in Tabelle 5 aufgelisteten Carbonsäureprodukte übereinstimmende $[M-H]^-$-Ionen in den On-line APCI(-)-MS-Spektren prinzipell wiedergefunden werden. Darüber hinaus sind Signale von $[M-H]^-$-Ionen weiterer Oxidationsprodukte mit einem Masse zu Ladungsverhältnis von 215 und 231 in den Spektren von z. B. α-Pinen und Limonen zu erkennen. Entsprechende Carbonsäureprodukte wurden in den oben zitierten Off-line-Studien nicht detektiert.

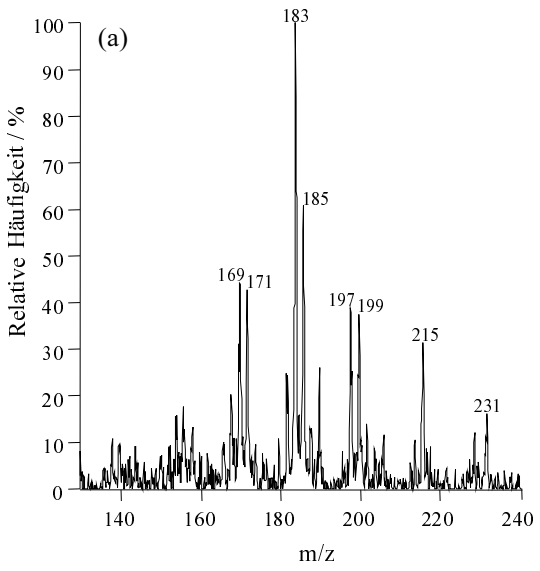
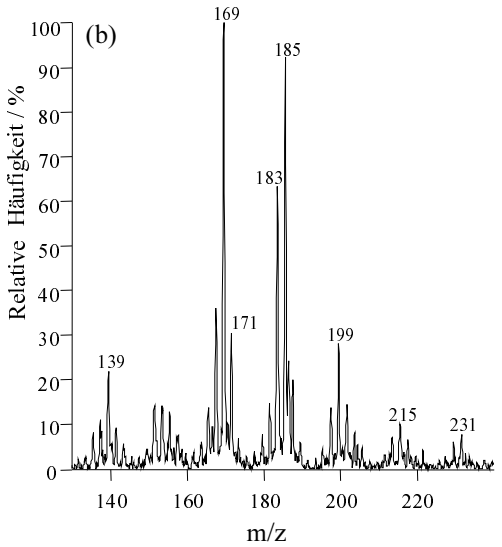
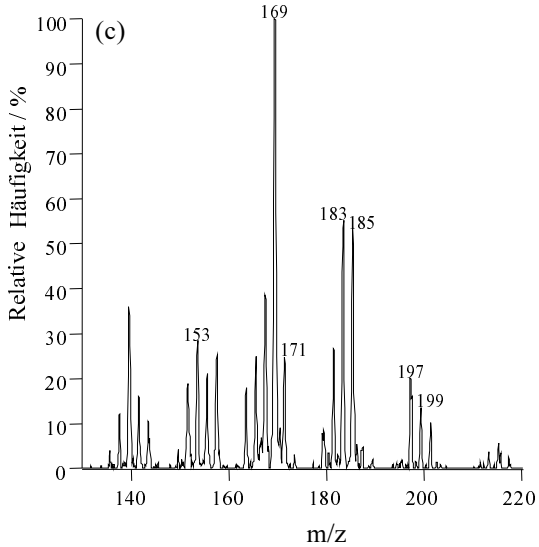
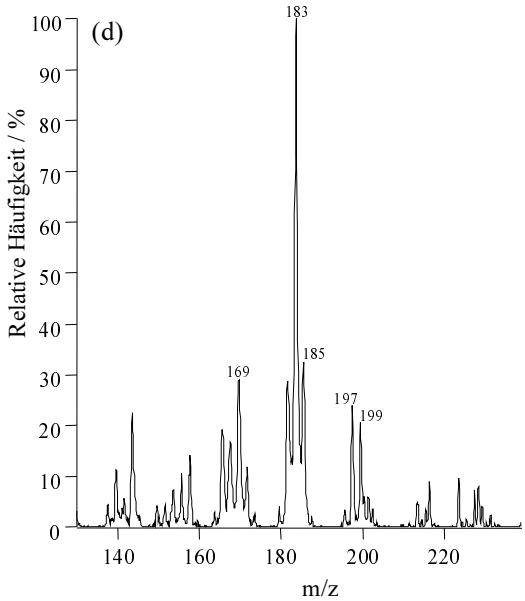
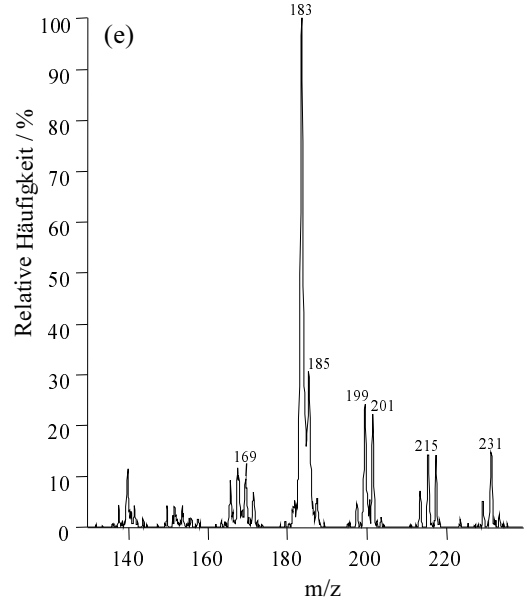


Abb. 27: Auschnitte von APCI-Massenspektren von mittelflüchtigen bis schwerflüchtigen Oxidationsprodukten, die bei der Ozonolyse von α-Pinen (a), β-Pinen (b), Sabinen (c), Δ^3-Caren (d) und Limonen (e) mittels On-line APCI(-)-ITMS detektiert wurden.









Zunächst aber werden die bisher bekannten drei unterschiedlichen Produktklassen (Dicarbonsäuren, Oxocarbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren) im Hinblick auf ihre jeweils charakteristischen Fragmentierungsmuster untersucht. Eine detaillierte Diskussion einzelner Fragmentierungswege soll dabei zu einem besseren Verständnis der Zerfallsprozesse negativer Ionen unter Ionenfallenbedingungen führen. Aufbauend auf diesen Studien wird im Anschluß die chemische Charakterisierung der bisher unbekannten Oxisationsprodukte mit molaren Massen von 216 g mol^{-1} und 232 g mol^{-1} anhand ihrer MS^n-Spektren erfolgen. Die im weiteren vorgestellten Produkte wurden gemäß dem Nomenklaturvorschlag von LARSEN ET AL. [273] bezeichnet. Die Oxidationsprodukte können den jeweiligen biogenen Vorläufersubstanzen anhand der ersten oder zweiten Wortsilbe ihrer Trivialnamen wie folgt zugeordet werden: “pin” für α-Pinen und β-Pinen, “sabin” für Sabinen, “car” für Δ^3-Caren und “limo” für Limonen.

8.1.1 Dicarbonsäuren

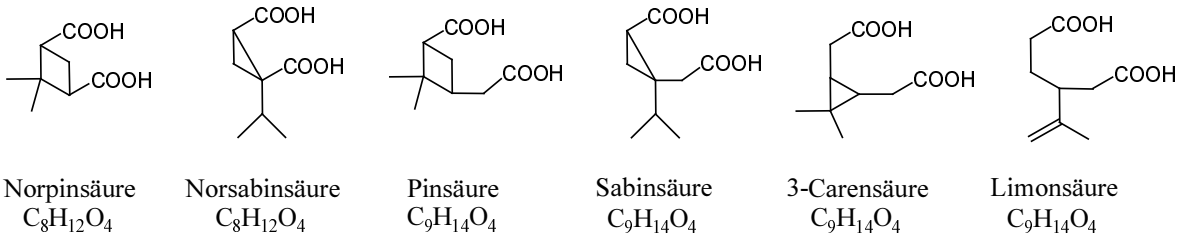


Abb. 28: Dicarbonsäuren aus der Gasphasenozonolyse verschiedener Monoterpene, die mittels On-line APCI(-)-MS^n detektiert und chemisch charakterisiert wurden.

Die durchgeführten On-line APCI(-)-MS^n-Untersuchungen zeigten bei der Ozonolyse von allen untersuchten VOCs die Bildung von Dicarbonsäuren (Abb. 28). Die Beobachtung von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 171 deutete auf die Bildung der C_8-Dicarbonsäuren Norpin- und Norsabinsäure, während $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 185 vermutlich die C_9-Dicarbonsäuren Pin- , Sabin-, Δ^3-Caren- und Limonsäure darstellen. Da einzelne Produkte sowohl von α-Pinen als auch von β-Pinen gebildet wurden, wurden entsprechende Verbindungen mit P bzw. P´ im folgenden gekennzeichnet. Nicht speziell gekennzeichnet Produkte der Pinenoxidation beziehen sich nur auf α-Pinen. Die im weiteren diskutierten Fragmente deprotonierter C_8- und C_9-Dicarbonsäuren, welche bei MS/MS-Experimenten beobachtet wurden, sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die rel. Häufigkeiten der in den MS/MS-Spektren beobachteten Fragmentionen sind anhand der Verluste der entsprechenden Neutralteilchen mit x ≤ 25 %, xx ≤ 50 %, xxx ≤ 75 %, xxxx ≤ 99 % and xxxxx = 100 % (Basissignal) rel. Signalintensität dargestellt. Die Stoßenergien wurden so gewählt, daß die rel. Häufigkeiten der $[M-H]^-$-Elternionen in einem Bereich von 5 bis 50 % bezogen auf das Basissignal im MS/MS-Spektrum lagen.

Tab. 6: Zusammenstellung der On-line APCI(-)-MS/MS-Daten zur Charakterisierung von Dicarbonsäuren mit unterschiedlichen Monoterpenvorläufern.

MS/MS-Spektren von Dicarbonsäuren	$[M-H]^-$	$-H_2O$	$-CO_2$	$-H_2O$ $-CO_2$	m/z 57
Norpinsäure	171	x	xxxxx	x	x
Norsabinsäure	171	x	xxxxx	x	x
Pinsäure (P)	185	xxx	xxxxx	x	x
Pinsäure (P´)	185	xx	xxxxx	x	
Sabinsäure	185	xx	xxxxx	x	
3-Carensäure	185	xx	xxxxx	x	

Von den verschiedenen in Tabelle 6 aufgelisteten Dicarbonsäuren wurden die $[M-H]^-$-Ionen von Norpinsäure (*m/z* 171) und Pinsäure (*m/z* 185) auf Basis der MS^n-Spektren ihrer Referenzsubstanzen identifiziert. Wie in Tabelle 6 zu sehen ist, zeigten die MS/MS-Spektren deprotonierter Dicarbonsäuren der verschiedenen Monoterpene übereinstimmend eine moderate Abspaltung von H_2O (18 Da) wie auch eine geringfügig weniger effiziente Abspaltung von H_2O (18 Da) plus CO_2 (44 Da), während das jeweils intensivste Tochterionensignal durch den Verlust von CO_2 (44 Da) gebildet wurde. Die Abspaltung von H_2O war im allgemeinen weniger effizient für die deprotonierten C_8-Dicarbonsäuren als für $[M-H]^-$-Ionen der untersuchten C_9-Dicarbonsäuren. In einigen MS/MS-Spektren wurden zudem charakteristische Fragmentionen bei *m/z* 57 beobachtet, welche durch die Bildung von $[M-H]^-$-Ionen von Aceton (57 Da) in seiner Enol-Form erklärt wurden.

Für die Entwicklung eines besseren Verständisses von Fragmentierungswegen deprotonierter Dicarbonsäuren biogenen Ursprungs wurden die stoßinduzierten Dissoziationsmechanismen von $[M-H]^-$-Ionen von Pinsäure mittels MS^2- und MS^3-Experimenten detailliert untersucht. Die MS^3-Spektren von $[M-H-H_2O]^-$-Tochterionen bei *m/z* 167 der Pinsäure waren durch eine starke Abspaltung von CO_2 (44 Da) charakterisiert. Beide MS^n-Spektren sind in Abbildung 29 dargestellt. Auf Basis der beobachteten Fragmentionen konnte ein vollständiger Dissoziationsweg für $[M-H]^-$-Ionen der Pinsäure hergeleitet werden, der nachfolgend in Abbildung 30 dargestellt ist.

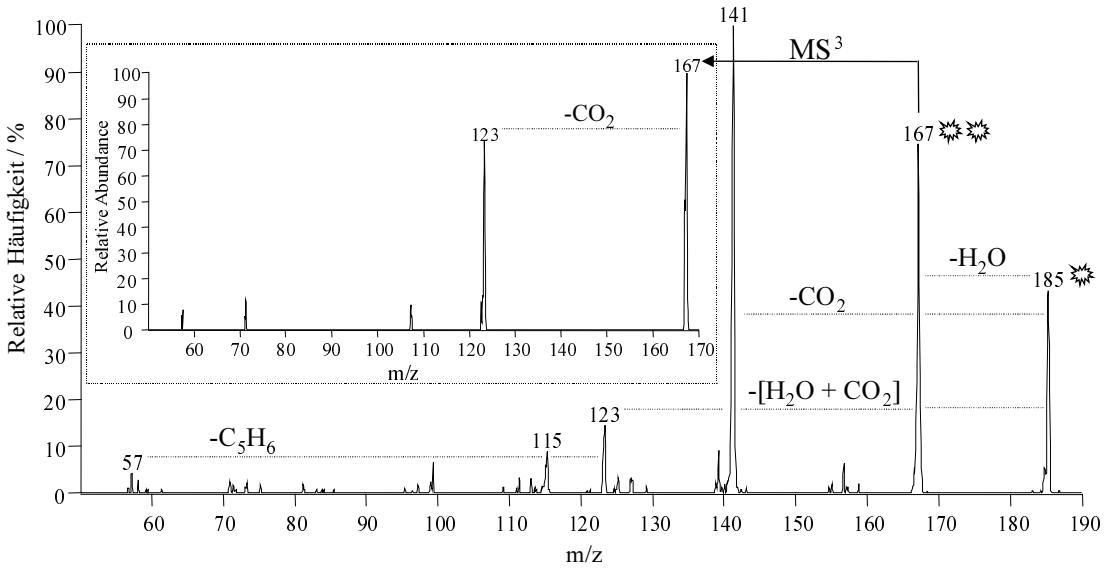


Abb. 29: On-line APCI(-)-MS^2- und -MS^3-Spektren von deprotonierter Pinsäure ($C_9H_{13}O_4^-$).

Zur Aufklärung der jeweiligen Dissoziationsverläufe ausgehend von H_2O- (18 Da) und CO_2- (44 Da) Abspaltungen wurden Fragmentierungswege vorgeschlagen, bei welchen eine Deprotonierung prinzipiell an beiden Carboxylgruppen von Pinsäure stattfinden kann (Abb. 30). Bei Abspaltung von CO_2 (44 Da) vollzieht sich eine weitere Fragmentierung von $[M\text{-}H\text{-}CO_2]^-$-Ionen von Pinsäure unter Freisetzung von H_2O (18 Da) (Abb. 30). Die Stabiliserung der gebildeten $C_8H_{11}O^-$-Ionen (*m/z* 123) kann mittels einer Cyclisierungsreaktion unter Bildung von Anionen von 4,4-Dimethlycyclohexan-dien-on (nicht dargestellt) oder aber durch die Abspaltung von Cyclopentadien (C_6H_5) unter Bildung von Acetonanionen (*m/z* 57) erfolgen. Darüber hinaus kann eine Stabilisierung ebenso als Folge der Deprotonierung von Pinsäure an der $-CH_2$-COOH Gruppe erfolgen, wobei zunächst durch Abspaltung von H_2O eine $C_9H_{11}O_3^-$-Ketenverbindung (*m/z* 167) gebildet wird und durch Freisetzung von CO_2 nachfolgend die Bildung von $C_8H_{11}O^-$-Ionen (*m/z* 123) stattfindet (Abb. 30, vergl. Abb.29).

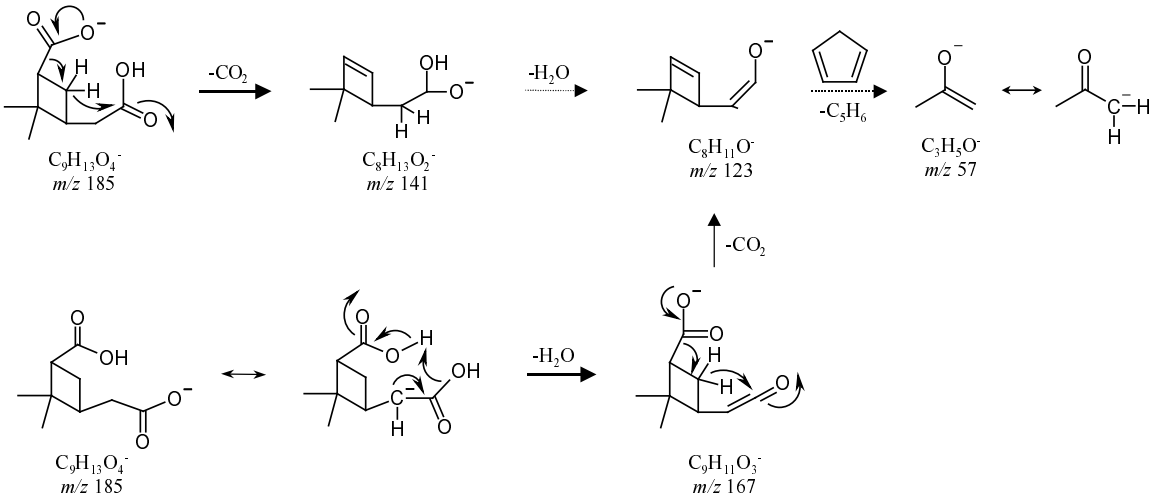


Abb. 30: Auf Basis von MS^2- und MS^3-Studien vorgeschlagene Fragmentierungswege deprotonierter stoßaktivierter Moleküle von Pinsäure ($C_9H_{13}O_4^-$).

8.1.2 Oxocarbonsäuren

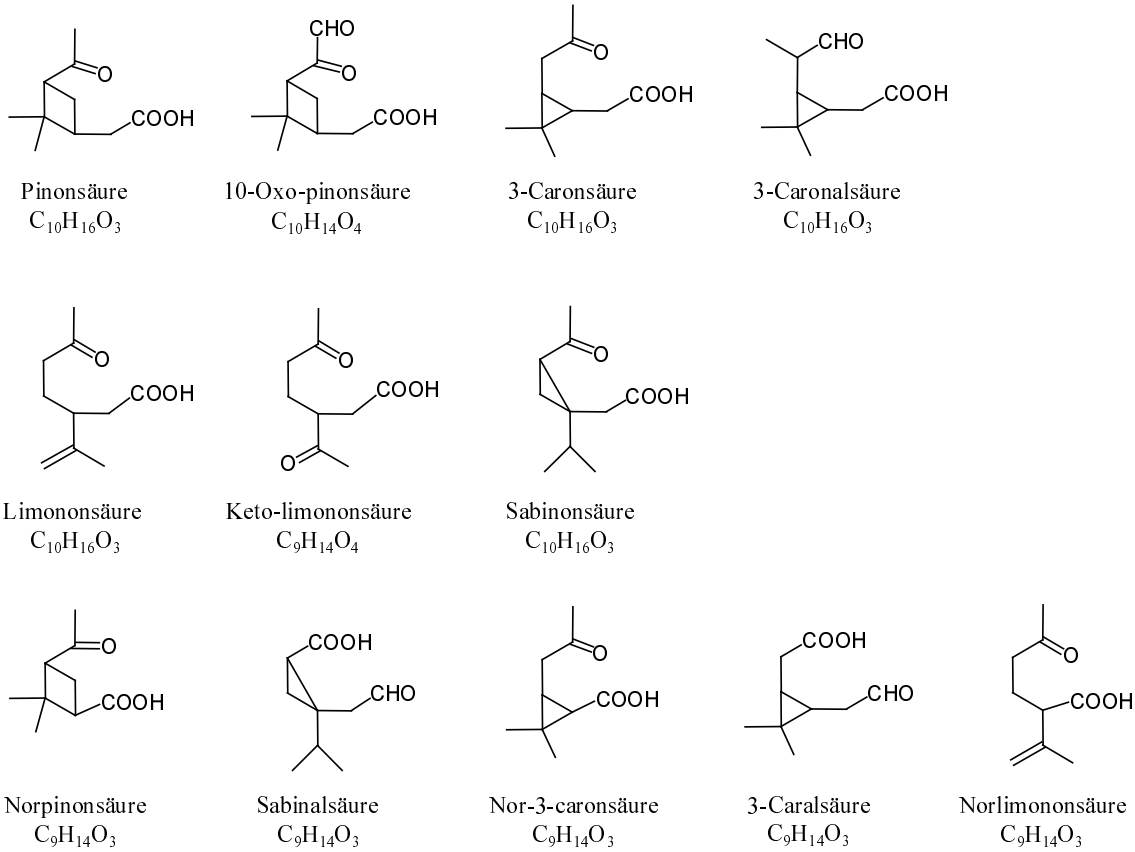


Abb. 31: Oxocarbonsäuren aus der Gasphasenozonolyse verschiedener Monoterpene, die mittels On-line APCI(-)-MS^n detektiert und chemisch charakterisiert wurden.

Die größte Gruppe der bei der Ozonolyse von Monoterpenen gebildeten Carbonsäureprodukte stellen die Oxocarbonsäuren dar. Die am ISAS durchgeführten On-line APCI(-)-MS-Studien deuten auf die Bildung von Pinonsäure (P, P´), Sabinonsäure, 3-Caronal/3-Caronsäure und Limononsäure sowie entsprechender C_9-Oxocarbonsäuren (Abb. 31). Für diese Oxidationsprodukte wurden entsprechende $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 183 bzw. *m/z* 169 in den Massenspektren der untersuchten Reaktionsmischungen der Monoterpen-Ozonolyse detektiert (siehe Abb. 27). In analoger Weise deuten die MS-Spektren auf die Bildung weitere Ketocarbonsäuren, wie 10-Oxo-pinonsäure (*m/z* 197) und Keto-limononsäure (*m/z* 185) bei der Ozonolyse von α-Pinen und β-Pinen bzw. von Limonen (Abb. 31). Von den genannten Oxidationsprodukten konnte allerdings nur Pinonsäure anhand der kommerziell verfügbaren Referenzsubstanz eindeutig identifiziert werden. Die Bildung von Sabinonsäure wurde hier erstmalig vorgeschlagen.

Wie aus Tabelle 7 zu entnehmen ist, weist ein typisches Fragmentierungsmuster von $C_{10}H_{15}O_3^-$-Oxocarbonsäureanionen ein sehr intensives Signal für die Abspaltung von CO_2 (44 Da) und schwächere Signale für die Freisetzung von H_2O (18 Da) und bisweilen von CO (28 Da) auf. Für den Fall, daß kein CO von den jeweiligen $[M-H]^-$-Elternionen

abgespalten wird, kommt es zur Bildung charakteristischer Fragmentionen bei *m/z* 57 (Tab. 7).

Tab. 7: Zusammenstellung der On-line APCI(-)-MS/MS-Daten zur Charakterisierung von Oxocarbonsäuren mit unterschiedlichen Monoterpenvorläufern.

MS/MS-Spektren von Oxocarbonsäuren	**$[M-H]^-$**	**$-H_2O$**	**-CO**	**$-CO_2$**	**$-C_2H_2O_2$**	**$-H_2O$ $-CO_2$**	**$-C_4H_6O$**	**$-CO_2$ -CO**	**m/z 57**
Pinonsäure (P)	183	x		xxxxx					xxx
Pinonsäure (P´)	183	x	x	xxxxx					x
Norpinonsäure (P)	169	x	x	xxxxx					xxx
Norpinonsäure (P´)	169	x	x	xxxxx					x
Sabinonsäure	183	x	x	xxxxx					x
Limononsäure	183	x		xxxxx					xx
Norlimononsäure	169	x	x	xxxxx		x			
10-Oxo-pinonsäure (P´)	197	x	x	xxxxx	x	x		x	
10-Oxo-pinonsäure (P)	197	x	x	xxxxx	x	x		x	
3-Caron/-alsäure	183	x		xx		xxxxx			x
Nor-3-caron/-alsäure	169	xx		xxxxx		xxxx			xx
Sabinalsäure	169	x	x			xxxxx			
Keto-limononsäure	185	xxx		xx	x	x	xxxxx		

Als Beispiel sind die MS^2- und MS^3-Spektren der Pinonsäure in Abbildung 32 dargestellt. Durch die stoßinduzierte Dissoziation von $[M-H-CO_2]^-$-Tochterionen der Pinonsäure wurden Hinweise auf die chemische Struktur der im MS/MS-Spektrum beobachteten Tochterionen bei *m/z* 57 erhalten. Da diese Fragmentionen (*m/z* 57) als Folge einer unmittelbaren Freisetzung von C_6H_{10}-Neutralteilchen (82 Da) gebildet werden, wird die Bildung von Acetonanionen (*m/z* 57) angenommen.

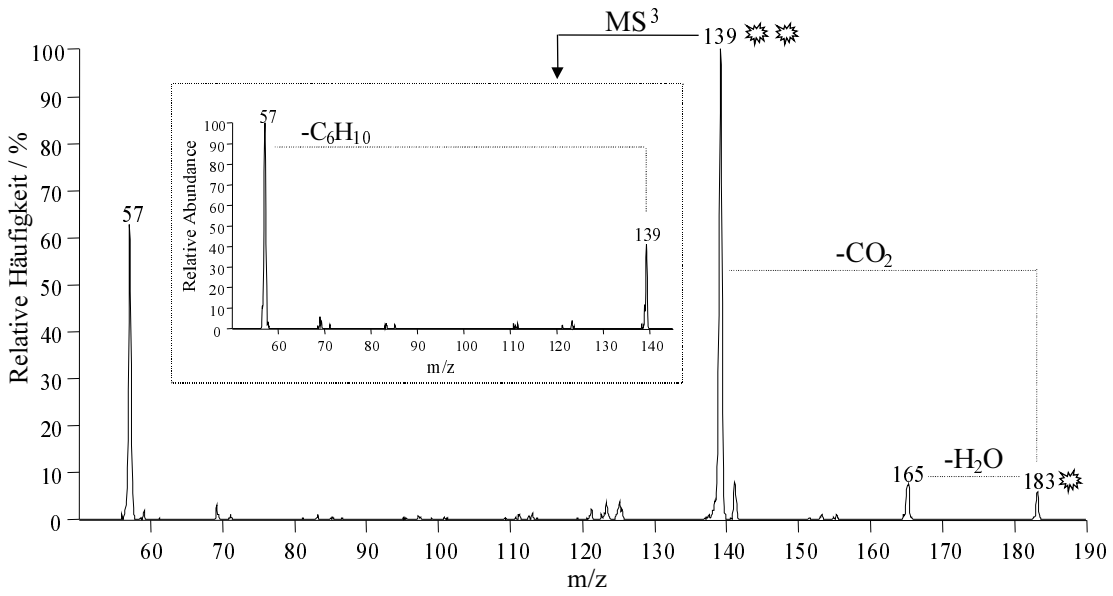


Abb. 32: On-line APCI(-)-MS^2- und -MS^3-Spektren von deprotonierter Pinonsäure ($C_{10}H_{15}O_3^-$).

Anhand der in Abbildung 32 dargestellten Ergebnisse der MS^n-Untersuchungen wurden detaillierte Fragmentierungswege deprotonierter Pinonsäuremoleküle (*m/z* 183) erarbeitet (vergl. Abb. 33). Gemäß der höheren Gasphasenazidität der Carboxylgruppe im Vergleich zur Ketogruppe wird eine Deprotonierung der Pinonsäure zur Bildung von $[M-H]^-$-Ionen (*m/z* 183) überwiegend an der Carbonsäurefunktion stattfinden. Dementsprechend ist in Übereinstimmung mit dem beobachteten Fragmentierungsmuster die Abspaltung von CO_2 (44 Da) unter Bildung von $[M-H-CO_2]^-$-Fragmentionen bei *m/z* 139 stark bevorzugt. Als Folge einer weiteren Stabilisierung der gebildeten $C_9H_{15}O_1^-$-Ionen – wahrscheinlich mittels einer ladungsinduzierten Ringschlußreaktion – kann ein weiterer Zerfall unter Freisetzung stabiler Cyclobutenspezies erfolgen. Als Ergebnis dieser ladungsinduzierten Dissoziation liegen wiederum deprotonierte Acetonmoleküle bei *m/z* 57 vor, wobei Keto-Enol-Tautomerie die Delokalisierung der negativen Ladung und somit die Stabilisierung des Moleküls ermöglicht (Abb. 33).

Die weniger bevorzugte aber signifikante Abspaltung von H_2O (18 Da) von $[M-H]^-$-Ionen der Pinonsäure ist hingegen leichter zu erklären, wenn angenommen wird, daß die Carbonylgruppe deprotoniert vorliegt (Abb. 33). Alternativ könnte auch eine Umlagerung der deprotonierten Carboxylgruppe mit einer Ladungswanderung durch Stoßaktivierung vorliegen. Unabhängig davon deutet die chemische Struktur der Pinonsäure auf eine ladungsinduzierte interne Cyclisierung hin, welche zum einen die Freisetzung eines H_2O-Moleküls erleichtert und zum anderen die Voraussetzung für eine Delokalisierung der negativen Ladung und demnach einer Stabilisierung der gebildeten $C_{10}H_{13}O_2^-$-Ionen (*m/z* 165) schafft (Abb. 33).

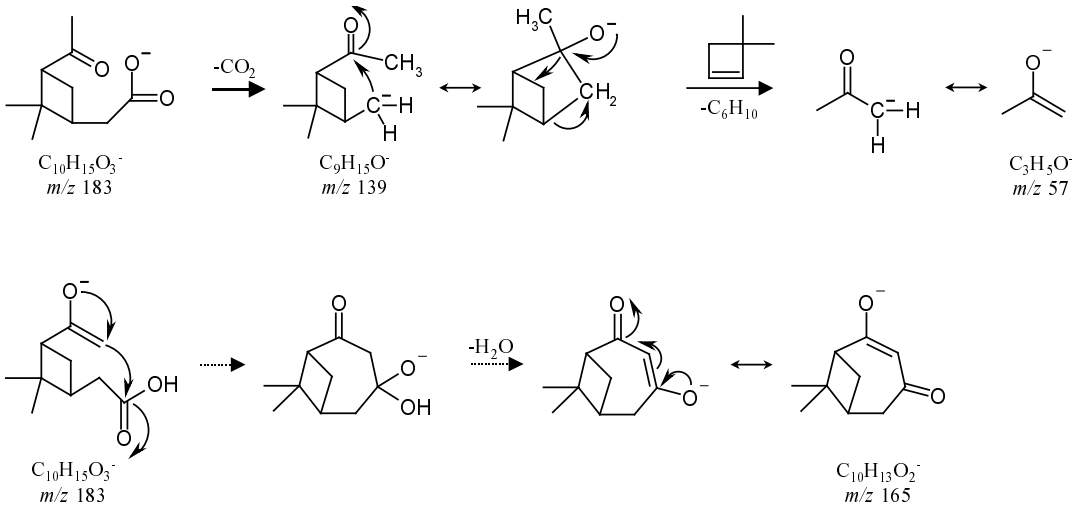


Abb. 33: Auf Basis von MS^2- und MS^3-Studien vorgeschlagene Fragmentierungswege deprotonierter stoßaktivierter Moleküle von Pinonsäure ($C_{10}H_{15}O_3^-$).

Als ein weiteres Produkt der Ozonolyse von α-Pinen (P) wie auch von β-Pinen (P´) wurde 10-Oxo-pinonsäure identifiziert. Die MS^n-Spektren der deprotonierten 10-Oxo-pinonsäure (*m/z* 197) sind in Abbildung 34 gezeigt. In Übereinstimmung mit Fragmentierungsmustern der bereits diskutierten $[M-H]^-$-Ionen von C_{10}-Ketocarbonsäuren dominiert die Abspaltung von CO_2 (44 Da) das MS/MS-Spektrum dieser Verbindung (vergl. Tab 7 und Abb. 32).

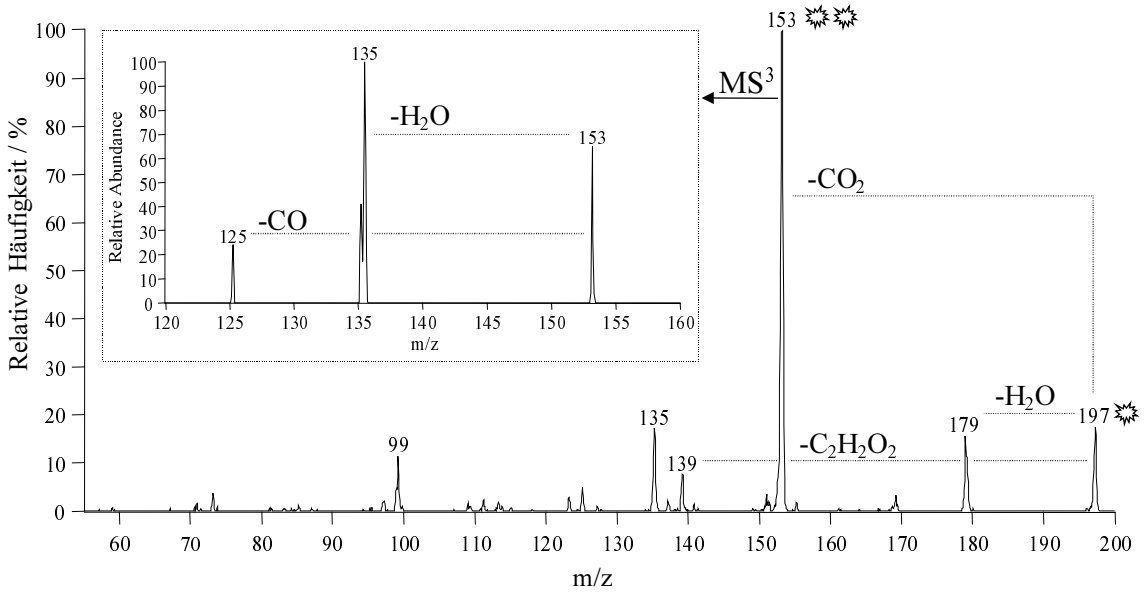


Abb. 34: On-line APCI(-)-MS^2- und -MS^3-Spektren deprotonierter 10-Oxo-pinonsäure ($C_{10}H_{13}O_4^-$).

Im Gegensatz zu den C_{10}-Ketocarbonsäuren wurde eine effektivere Freisetzung von H_2O (18 Da) wie auch der Verlust eines Neutralteilchens von 58 Da ($C_2H_2O_2$) für $[M-H]^-$-Ionen der 10-Oxo-pinonsäure im MS/MS-Spektrum beobachtet. Im ebenfalls in Abbildung 34 dargestellten MS^3-Spektrum (*m/z* 197 → *m/z* 153) zeigt sich eine stark bevorzugte

Abspaltung von H_2O (18 Da) sowie der Verlust von CO (28 Da). Anhand dieser spezifischen Fragmentierungen läßt sich belegen, daß neben der Ketogruppe eine zusätzliche Aldehydgruppe im Molekül vorliegt.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Freisetzung von H_2O bzw. von H_2O plus CO_2 bei Anwesenheit einer Aldehydgruppe stark begünstigt ist, deutet im Fall von Δ^3-Caren das MS/MS-Spektrum von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 183 auf die bevorzugte Bildung von 3-Caronalsäure und nicht der entsprechenden C_{10}-Ketocarbonsäure 3-Caronsäure hin (vergl. Tab 7). Im Vergleich dazu wurde z. B. für α-Pinen und β-Pinen nur die Bildung der C_{10}-Ketocarbonsäuren nachgewiesen. Darüber hinaus deuten die Fragmentierungsmuster von C_9-Oxocarbonsäure $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 169 von Δ^3-Caren und Sabinen (siehe Tab. 7) ebenfalls auf eine bevorzugte Bildung der jeweils mit einer Aldehydgruppe substituierten Carbonsäuren hin. YU ET AL. [231] berichteten zuerst über die Bildung isomerer Säurespezies als Produkte der Ozonolyse von α-Pinen, β-Pinen, Sabinen und Δ^3-Caren, wie z. B. Norpinon-, Pinal-4- und Pinal-3-säure von α-Pinen und GLASIUS ET AL. [100] charakerisierten z. B. Norlimononsäure und Limonalsäure auf Basis von HPLC/MS-Untersuchungen der Ozonolyseprodukte von Limonen.

Ein vergleichsweise ungewöhnliches Fragmentierungsmuster wurde bei der stoßinduzierten Dissoziation eines Ozonolyseprodukts von Limonen mit $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 185 beobachtet (vergl. Tab. 7). Basierend auf den vorliegenden MS^n-Spektren wird für die chemische Struktur dieses Produkts die der Keto-limononsäure vorgeschlagen (vergl. Abb. 31). Bei der Bildung dieses Produkts erfolgt ein zweiten Angriff von Ozon an der exozyklischen Doppelbindung von Limonen [274]. Das entsprechende MS/MS-Spektrum zeigt eine stark bevorzugte Neutralteilchenabspaltung von 70 Da, die mit der vorgeschlagenen Struktur übereinstmmt (Abb. 35). Als Folge der Stoßaktivierung der $[M-H]^-$-Ionen der Keto-limononsäure findet eine ladungsinduzierte Ringschlußreaktion statt, welche zur Freisetzung von Cyclobutanon (70 Da) führt. Die starke Bevorzugung dieses markanten Fragmentierungswegs kann durch die offensichtlich hohe Stabilität des gebildeten Neutralteilchens wie auch des $[M-H-70]^-$-Tochterions (*m/z* 115) in der Gasphase erklärt werden.

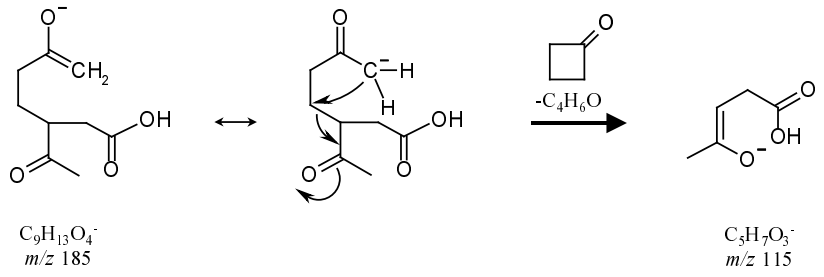
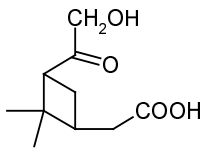
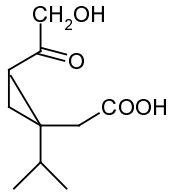


Abb. 35: Auf Basis von On-line APCI-MS/MS-Studien vorgeschlagener Hauptfragmentierungsweg deprotonierter stoßaktivierter Moleküle von Keto-limononsäure ($C_{10}H_{15}O_3^-$).

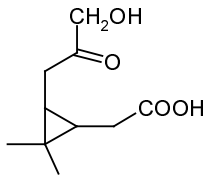
8.1.3 Hydroxycarbonsäuren



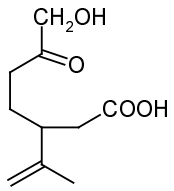
10-Hydroxy-pinonsäure
$C_{10}H_{16}O_4$



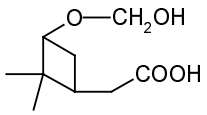
7-Hydroxy-sabinonsäure
$C_{10}H_{16}O_4$



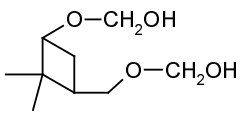
10-Hydroxy-3-caronsäure
$C_{10}H_{16}O_4$



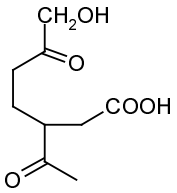
7-Hydroxy-limononsäure
$C_{10}H_{16}O_4$



9-Hydroxy-oxo-pinsäure
$C_9H_{16}O_4$



1,9-Dihydroxy-pindiether
$C_9H_{18}O_4$



7-Hydroxy-keto-limononsäure
$C_9H_{14}O_5$

Abb. 36: Hydroxycarbonsäuren aus der Gasphasenozonolyse verschiedener Monoterpene, die mittels On-line APCI(-)-MS^n detektiert und chemisch charakterisiert wurden.

Die Bildung von C_{10}-Hydroxycarbonsäuren wurde erst kürzlich in Arbeiten zur Gasphasenozonolyse von Monoterpenen unter Verwendung von Reaktionskammern berichtet [100, 221]. Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeiten wurden erstmalig eine C_9-Hydroxy-oxo-carbonsäure und ein C_9-Dihydroxydiether als Produkte der α-Pinen/Ozon-Reaktion vorgeschlagen (Abb. 36). Ähnliche Verbindungen ($C_{10}H_{16}O_3$- und $C_{10}H_{14}O_4$- substituierte Cyclobutylformiate) wurden auf Basis von GC/MS-Daten von YU ET AL. [231] als Produkte der α-Pinen-Ozonolyse charakterisiert.

Die MS/MS-Daten aller hier untersuchten Hydroxycarbonsäuren und Hydroxyetherverbindungen sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Bei der Dissoziation deprotonierter Hydroxycarbonsäuren biogener Vorläufersubstanzen sind Abspaltungen von H_2O (18 Da) unter Bildung von $[M-H-H_2O]^-$-Tochterionen mit den jeweils höchsten rel. Häufigeiten in den MS/MS-Spektren signifikant (Tab. 8). Die Freisetzung von CO_2 (44 Da) oder von CO_2 plus H_2O repräsentiert hingegen jeweils einen nur untergeordneten Fragmentierungsweg. Ferner wurde eine charakteristische Abspaltung von zwei H_2O-Molekülen unter Bildung von $[M-H-36]^-$-Tochterionen bei *m/z* 165 für $[M-H]^-$-Ionen von 7-Hydroxy-keto-limononsäure (*m/z* 201) beobachtet. Neben der effizienten Freisetzung von H_2O oder CO_2 zeigten $[M-H]^-$-Ionen der beiden hier vorgeschlagenen Etherverbindungen charakteristische Abspaltungen von $C_2H_2O_2$ (58 Da) bzw. H_2O plus $C_2H_2O_2$ (Tab. 9).

Tab. 8: Zusammenstellung der On-line APCI(-)-MS/MS-Daten zur Charakterisierung von Hydroxycarbonsäuren mit unterschiedlichen Monoterpenvorläufern.

MS/MS-Spektren von Hydroxycarbonsäuren	$[M-H]^-$	$-H_2O$	$-H_2O$ $-H_2O$	$-CO_2$	$-C_2H_2O_2$	$-H_2O$ $-CO_2$	$-H_2O$ $-C_2H_2O_2$
10-Hydroxy-pinonsäure (P)	199	xxxxx		xx		x	
10-Hydroxy-pinonsäure (P`)	199	xxxxx		xxx		x	
7-Hydroxy-sabinonsäure	199	xxxxx		xxx		xx	
10-Hydroxy-3-caronsäure	199	xxxxx		xx		x	
7-Hydroxy-limononsäure	199	xxxxx		x			
7-Hydroxy-keto-limononsäure	201	xxxxx	xx	x		xx	
9-Hydroxy-oxo-pinsäure	187	xxxxx		xxx	xx	xx	x
1,9-Dihydroxy-pindiether	189	xxxxx		xxx		xx	x

Um die vorgeschlagenen Strukturen einzelner Hydroxycarbonsäuren weiter zu stützen sowie die intrinsischen Eigenschaften ihrer $[M-H]^-$-Ionen in bezug auf ihre mittels Stoßaktivierung induzierten Dissoziationsprozesse näher zu charakterisieren, wurden zusätzliche On-Line APCI-MS^3-Studien durchgeführt. Im MS^3-Spektrum isolierter $[M-H-H_2O]^-$-Fragmentionen (*m/z* 181) der 10-Hydroxy-pinonsäure wurden Signale mit hohen rel. Häufigkeiten als Folge der Abspaltungen von CO (28 Da), $C_2H_2O_2$ (58 Da), H_2O (18 Da) und CO_2 (44 Da) beobachtet. In Abbildung 37 sind die aufgenommenen MS^n-Spektren deprotonierter Moleküle von 10-Hydroxy-pinonsäure dargestellt.

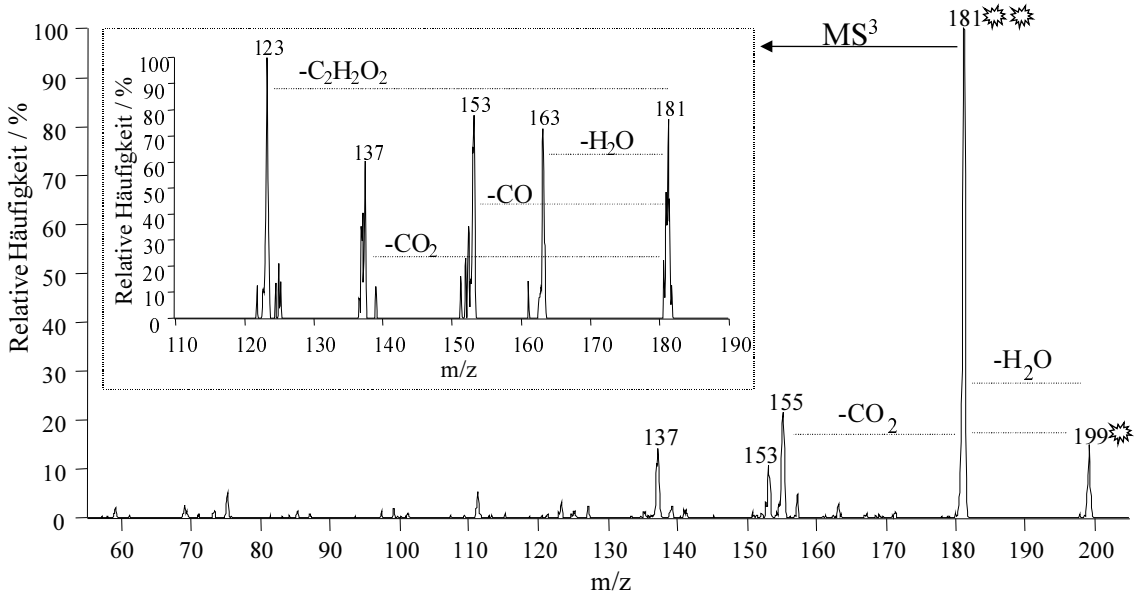


Abb. 37: On-line APCI(-)-MS^2- und -MS^3-Spektren von deprotonierter 10-Hydroxy-pinonsäure ($C_{10}H_{15}O_4^-$).

Da die im MS^3-Spektrum (*m/z* 199 → *m/z* 181) beobachteten Abspaltungen sowohl von CO (28 Da) als auch von CO_2 (44 Da) bereits im MS/MS-Spektrum in Kombination mit der Freisetzung von H_2O (18 Da) auftraten, wird vermutet, daß beide Fragmentionen ($[M-H-46]^-$ bei *m/z* 153 und $[M-H-62]^-$ bei *m/z* 137) über ein hohes Stabilisierungspotential verfügen und deren Bildung somit energetisch begünstigt ist. In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen wurden für deprotonierte substituierte Hydroxyfettsäuren die gleichen zuletzt genannten Abspaltungen berichtetet [275]. Unter Verwendung von O^{18}-markierten Hydroxyfettsäuren durchgeführte Untersuchungen zeigten, daß eine gleichzeitige Freisetzung von H_2O und CO stattfindet und somit eine Abspaltung von C_2H_5OH (46 Da) ausgeschlossen werden kann. Auf Basis dieser Ergebnissse und den im MS^3-Spektrum (*m/z* 199 → *m/z* 181) beobachteten Fragmentionen wurde ein detailliertes Fragmentierungsschema für $[M-H]^-$-Ionen und $[M-H-H_2O]^-$-Tochterionen der 10-Hydroxypinonsäure (*m/z* 181) erarbeitet (Abb. 38).

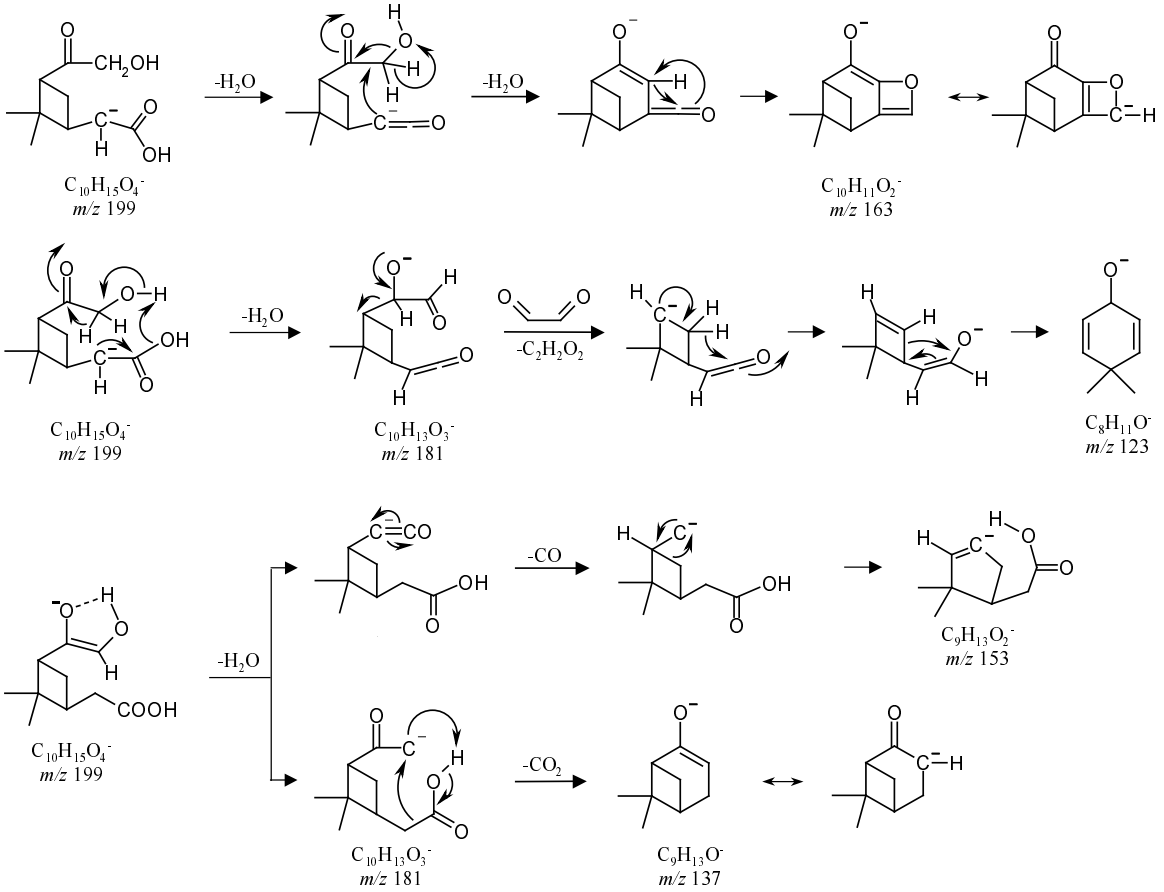


Abb. 38: Auf Basis von On-line APCI-MS^2- und APCI-MS^3-Studien vorgeschlagene Fragmentierungswege von $[M-H]^-$-Ionen und $[M-H-H_2O]^-$-Tochterionen bei *m/z* 199 ($C_{10}H_{15}O_4^-$) bzw. *m/z* 181 ($C_{10}H_{13}O_3^-$) der 10-Hydroxy-pinonsäure.

Unter Berücksichtigung der hier vorgeschlagenen Fragmentierungswege werden $C_{10}H_{13}O_3^-$-Tochterionen (*m/z* 181) vermutlich durch die Freisetzung von H_2O (18 Da) von der deprotoniert vorliegenden Hydroxylgruppe wie auch von der Carboxylgruppe von $[M-H]^-$-Ionen der 10-Hydroxypinonsäure (*m/z* 199) gebildet (Abb. 38). Effiziente Verluste von H_2O (18 Da) wurden zuvor von LEENHEER ET AL. [276] für deprotonierte Hydroxycarbonsäuren wie Galacturonsäure und von MURPHY UND FIEDLER [275] für Carboxylatanionen von Hydroxyfettsäuren berichtet.

Falls die $-CH_2OH$ Gruppe deprotoniert vorliegt, könnte die Freisetzung von H_2O durch die potentielle Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen Keto- und Hydroxylgruppe erleichtert sein. Entsprechend der bereits diskutierten H_2O-Abspaltung deprotonierter Dicarbonsäuren wird eine ladungsinduzierte Dehydratisierung von $[M-H]^-$-Ionen von 10-Hydroxypinonsäure vorgeschlagen, wenn die Carboxylgruppe deprotoniert vorliegt. Jedoch setzt die Abspaltung eines zweiten H_2O-Moleküls zur Bildung von Fragmentionen bei *m/z* 163 vermutlich eine nicht ladungsinduzierte Freisetzung des ersten H_2O-Moleküls unter Bildung einer deprotonierten Ketenspezies (*m/z* 181) voraus.

Weiterhin wird angenommen, daß die gebildeten $[M-H-H_2O-H_2O]^-$-Fragmentionen (*m/z* 163) durch eine Umlagerung der Ketengruppe einen heterozyklischen 4-Ring formen und somit eine effektivere Stabilisierung erreichen können. Ein vergleichbarer Stabilisationsprozeß wird bei der Bildung von $C_8H_{11}O^-$-Ionen (*m/z* 123) als Folge der Abspaltungen von H_2O (18 Da) und $C_2H_2O_2$ (58 Da) angenommen. Nach der Freisetzung von Glyoxal erfolgt hier wahrscheinlich eine ladungsinduzierte Ringerweiterung unter Bildung eines 4,4-Dimethyl-cyclohexa-dien-olats. Im Rahmen der in Abbildung 38 detailliert dargestellten Erklärungsansätze für stoßinduzierte Dissoziationsprozesse der $[M-H-H_2O]^-$-Ionen von 10-Hydroxy-pinonsäure unter Abspaltung von H_2O plus CO oder H_2O plus CO_2 werden erneut sowohl Umlagerungen als auch Ringschlußreaktionen – zur Erweiterung des Ringsystems bzw. Delokalisierung der negativen Ladung – vorgeschlagen.

Im folgenden soll geprüft werden, ob sich analoge Fragmentierungsmechanismen auch auf eine stoßinduzierte Dissoziation von $[M-H]^-$-Ionen der vorgeschlagenen 9-Hydroxy-oxo-pinsäure ($C_9H_{15}O_4^-$) übertragen lassen. Die entsprechenden MS^n-Spektren sind in Abbildung 39 dargestellt. In diesen Spektren stellen Abspaltungen von H_2O, CO_2 und H_2O plus CO_2 Fragmentierungswege von hoher Effizienz dar. Darüber hinaus kann anhand des Fragmentierungsmuster im MS^2-Spektrum eine Freisetzung von $C_2H_2O_2$ (58 Da) wie auch die Bildung von deprotonierten Propanolmolekülen bzw. eventuell von deprotonierter Essigsäure (*m/z* 59) angenommen werden.

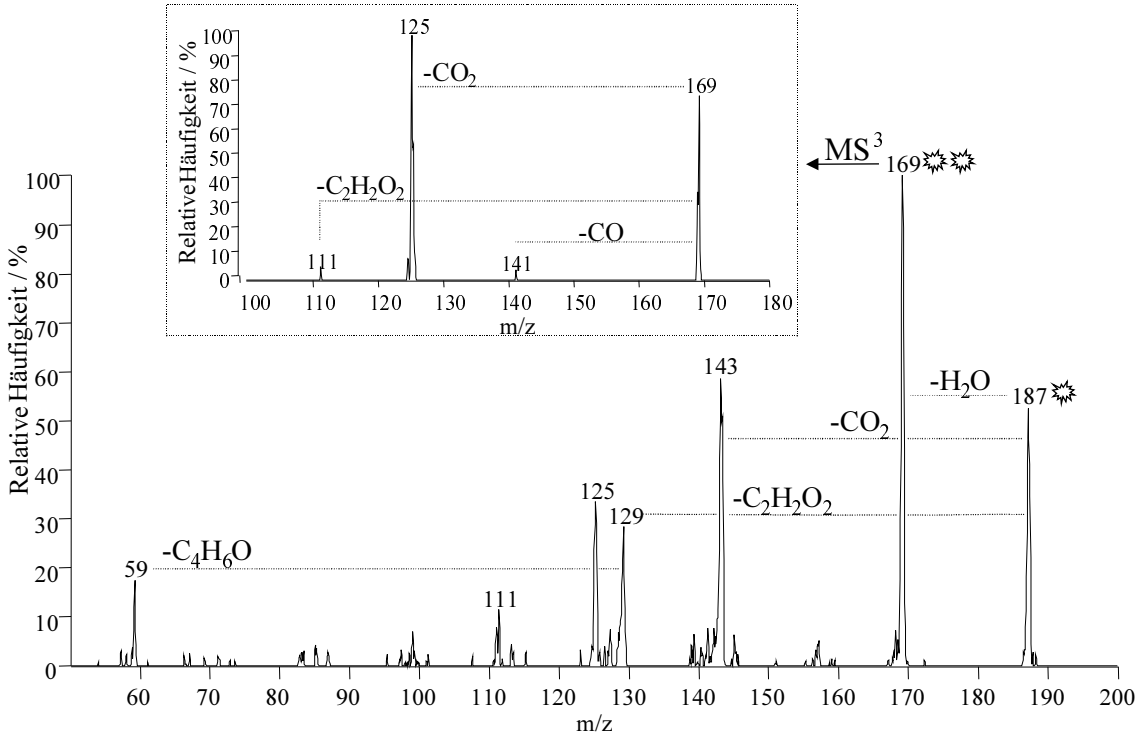


Abb. 39: On-line APCI(-)-MS^2- und -MS^3-Spektren von deprotonierter 9-Hydroxy-oxo-pinsäure ($C_9H_{15}O_4^-$).

Ausgehend von einer Deprotonierung der Hydroxylgruppe oder der Carboxylgruppe sind mögliche Fragmentierungswege von 9-Hydroxy-oxo-pinsäure (*m/z* 187) in Abbildung 40 aufgezeigt. Bei den hier erarbeiteten Fragmentierungswegen zeichnet sich erneut ab, daß ladungsinduzierte interne Cyclisierungsreaktionen eine effektive Stabilisierung der gebildeten Fragmentionen bewirken. Für die Bildung deprotonierter Propanolmoleküle kann ein diesbezüglich einleuchtenden Fragmentierungsweg nicht gegeben werden.

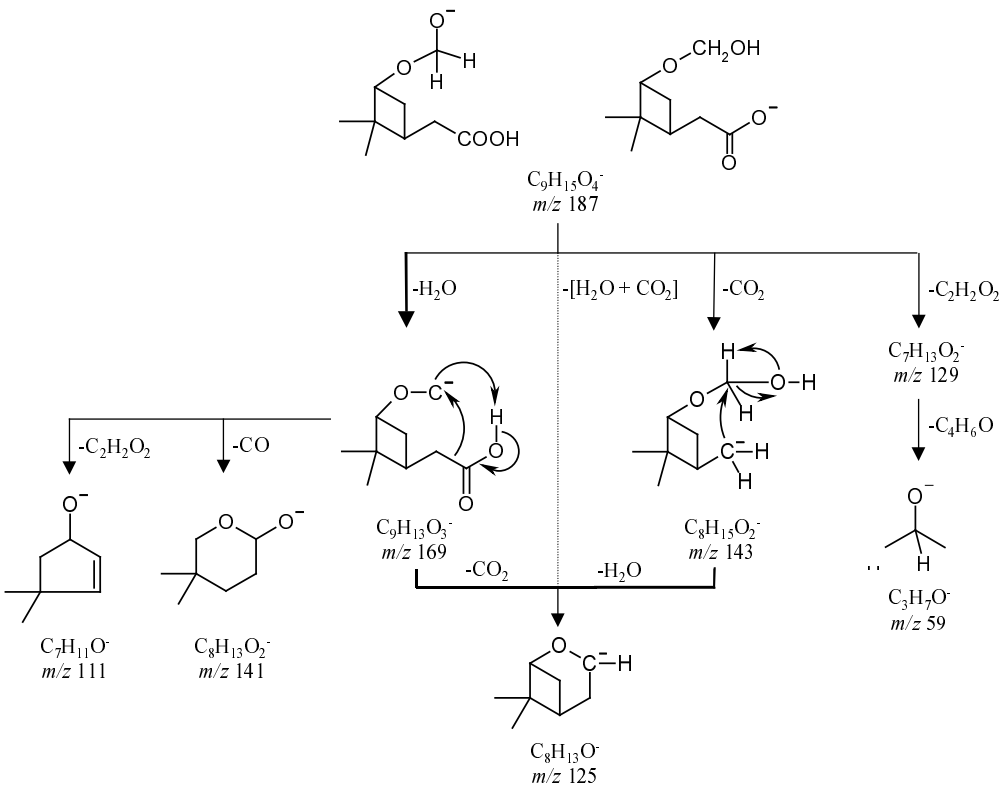
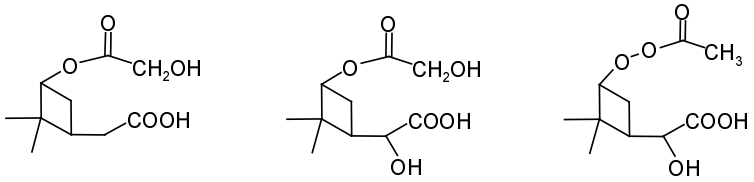


Abb. 40: Auf Basis von On-line APCI-MS^n-Studien vorgeschlagene Fragmentierungswege deprotonierter stoßaktivierter Moleküle von 9-Hydroxy-oxo-pinsäure ($C_9H_{15}O_4^-$).

8.1.4 Hochoxidierte Produkte von α-Pinen



PO5 $C_{10}H_{16}O_5$ | PO6 $C_{10}H_{16}O_6$ | PO6´ $C_{10}H_{16}O_6$

Abb. 41: Vorgeschlagene Strukturen von hochoxidierten Produkten aus der Ozonolyse von α-Pinen in der Gasphase. Die chemische Charakterisierung der Oxidationsprodukte (PO5, PO6, PO6´) erfolgte auf Basis von On-line APCI(-)-MS^n-Untersuchungen.

Die Bildung von Oxidationsprodukten mit nominalen Molekülmassen von 216 g mol^{-1} und 232 g mol^{-1} ist im vorangegangenen Abschnitt 8.1 im Rahmen der Untersuchungen zur Gasphasenozonolyse von α-Pinen mittels On-line APCI(-)-ITMS kurz beschrieben worden. Die molekulare Struktur dieser Produkte soll nun mit Hilfe von MS^n-Studien auf Basis der bisher gewonnenen Kenntnisse über Fragmentierungswege von Di-, Oxo- und Hydroxycarbonsäuren biogenen Ursprungs untersucht werden. Da die maximale Größe des

Kohlenstoffgerüsts bei der Ozonolyse von Monoterpenen auf 10 C-Atome festgelegt ist, müssen 5 bzw. 6 Sauerstoffatome zur Bildung dieser vergleichsweise hochmolekularen Ozonolyseprodukte (216 g mol^{-1} und 232 g mol^{-1}) in die ursprüngliche Verbindung eingebaut werden. Auf Basis dieser Überlegung sowie einer detaillierten Diskussion ihrer MS^n-Spektren, welche in den nachfolgenden Absätzen noch präsentiert werden, wird die Bildung einer $C_{10}H_{16}O_5$-azidischen Esterverbindung (PO5) und von zwei strukturell verschiedenen multifunktionellen $C_{10}H_{16}O_6$-Carbonsäurespezies (PO6, PO6´) vorgeschlagen (Abb. 41). Es wird angenommen, daß eines der $C_{10}H_{16}O_6$-Produkte eine azidische Esterverbindung (PO6) ist, während die zweite Carbonsäureverbindung (PO6´) eine Peroxyacetyl-Gruppe beinhaltet.

Abbildung 42 zeigt das MS/MS-Spektrum von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 215 (PO5) sowie das MS^3-Spektrum (*m/z* 215 → *m/z* 157) von $[M-H-58]^-$-Tochterionen mit der höchsten Signalintensität im MS^2-Spektrum.

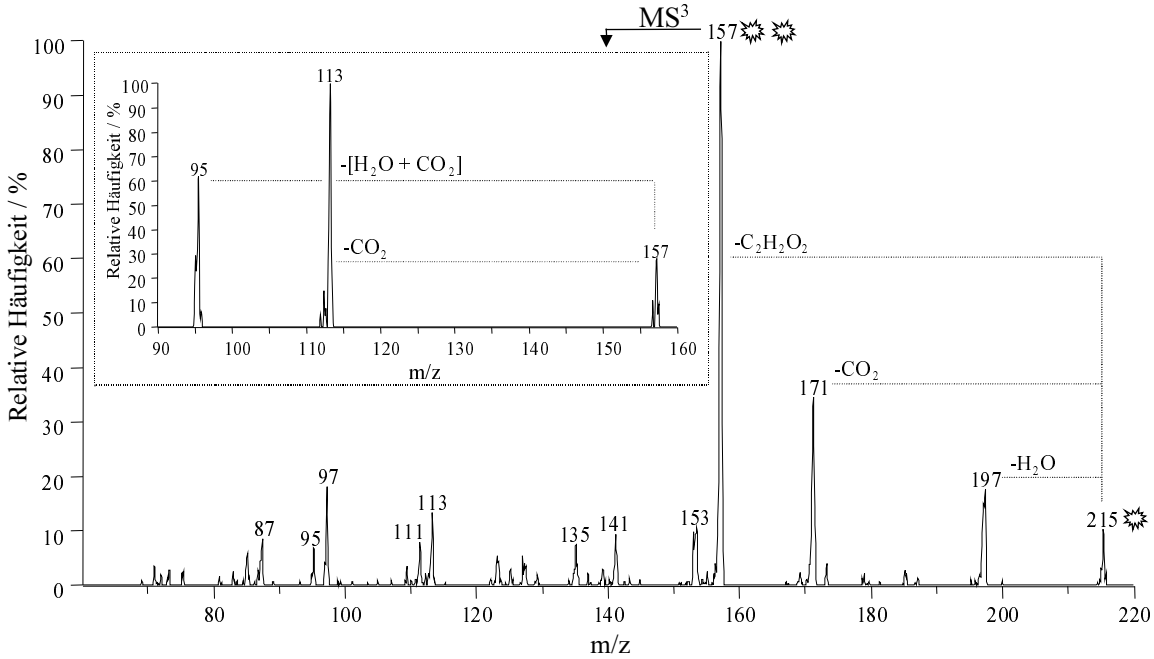


Abb. 42: On-line APCI(-)-MS^2- und -MS^3-Spektren von $[M-H]^-$-Ionen von PO5 ($C_{10}H_{15}O_5^-$).

Die bei der stoßaktivierten Dissoziation von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 215 und von $[M-H-58]^-$-Tochterionen bei *m/z* 157 vermutlich abgespaltenen Neutralteilchen sind in Tabelle 10 aufgeführt. Bei den folgenden CID-Studien an sehr hochoxidierten VOC-Oxidationsprodukten wurde die Höhe der jeweiligen Stoßenergie so gewählt, daß die beobachtete rel. Signalintensität von $[M-H]^-$-Ionen im Vergleich zum Fragmentionensignal mit 100 % rel. Häufigkeit (Basissignal) zwischen 5 und 20 % im MS/MS-Spektrum betrug.

Tab. 9: On-line APCI(-)-MS^n-Daten zur Charakterisierung eines Produkts der α-Pinen-Ozonolyse mit $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 215.

Produkt	MS^n	$[M-H]^-$	$-H_2O$	$-CO_2$	$-C_2H_2O_2$	$-H_2O$ $-CO_2$	$-C_2H_2O_3$	$-C_2H_2O_3$ $-CO_2$
PO5	MS^2	215	x	xx	xxxxx	x	x	x
PO5	MS^3	215 → 157		xxxxx		xxx		

Unter der Annahme, daß eine Deprotonierung von PO5 sowohl an der Carboxylgruppe als auch der Hydroxylgruppe stattfinden kann, wurden unterschiedliche Fragmentierungswege a) - c) auf Basis der beobachteten Fragmentierungsmuster erarbeitet (Abb. 43). So wird die stark bevorzugte Bildung von $[M-H-58]^-$-Fragmentionen bei *m/z* 157 durch eine ladungsinduzierte Abspaltung von Glyoxal bzw. des von Glyoxal abgeleiteten Hydroxyketens ($C_2H_2O_2$) erklärt (Abb. 43, Weg c). Die nachfolgende stoßinduzierte Dissoziation (*m/z* 215 → *m/z* 157) des gebildeten Tochterions (*m/z* 157) vollzieht sich unter Freisetzung von CO_2 bzw. CO_2 plus H_2O. Eine Erweiterung des Ringsystems wird zur Stabilisierung des letztlich gebildeten $C_7H_{11}^-$-Fragmentions (*m/z* 95) der zweiten Generation vorgeschlagen (Abb 43, Weg c).

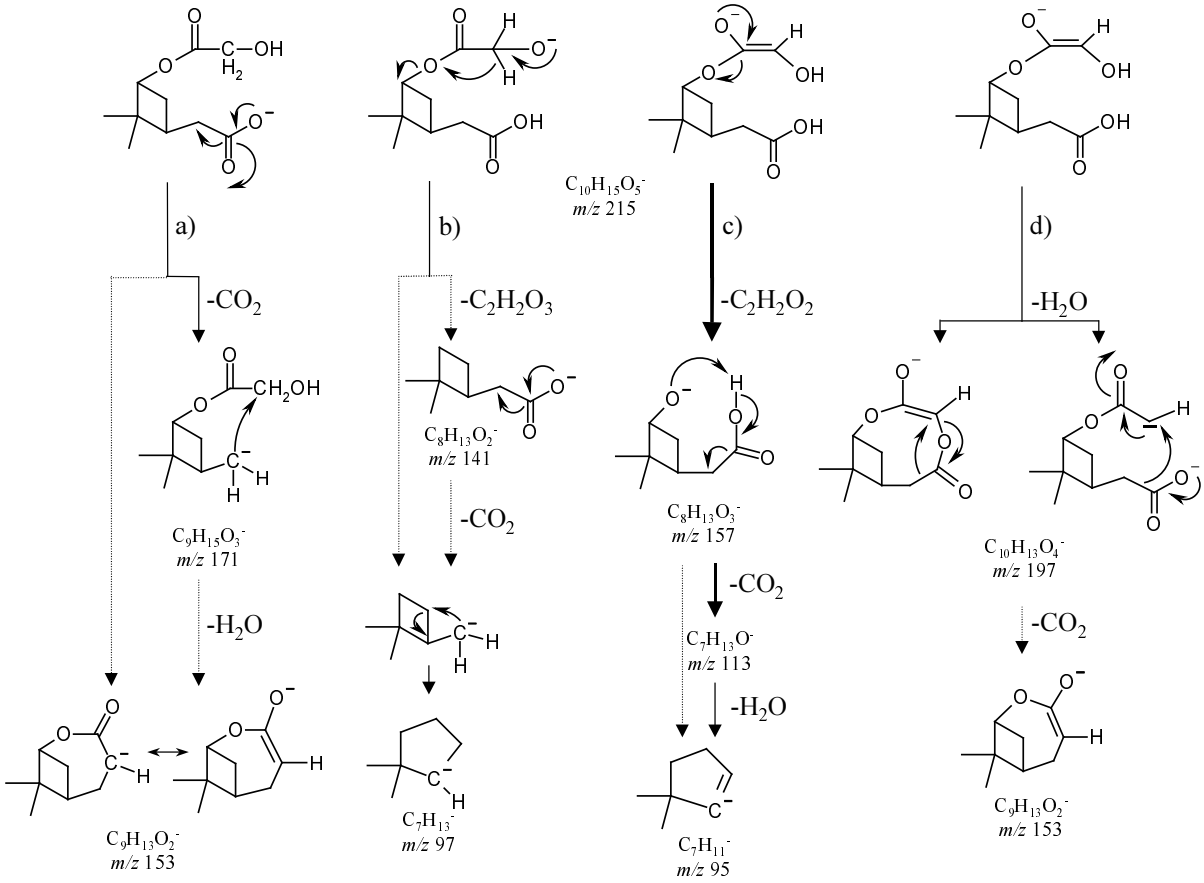


Abb. 43: Auf Basis von On-line APCI-MS^n-Studien vorgeschlagene Fragmentierungswege von $[M-H]^-$-Ionen von PO5 (*m/z* 215).

Der Strukturvorschlag einer azidischen Esterverbindung (PO5) wird zusätzlich durch Neutralteilchenverluste von 74 Da ($C_2H_2O_3$) und 118 Da ($C_2H_2O_3$ plus CO_2) gestützt, wie in Abbildung 43, Weg b) verdeutlicht ist. Dieser Fragmentierungsweg endet schließlich mit der Bildung eines $C_7H_{13}^-$-Ions, für welches erneut eine 5-gliedrige Ringstruktur vorgeschlagen wird. Glyoxalsäure wird als Strukturvorschlag für das zuerst abgespaltene Neutralteilchen von 74 Da vorgelegt.

Darüber hinaus entsprechen die Abspaltungen von CO_2 (44 Da) (Weg a), H_2O (18 Da) (Weg d) wie auch beider Neutralteilchen (H_2O plus CO_2) weiteren charakteristischen Fragmentierungswegen von $[M-H]^-$-Ionen von PO5 (*m/z* 215) (Abb. 43). Die Abspaltung von H_2O ist vermutlich nicht ladungsinduziert und zudem erscheinen verschiedene Fragmentierungswege diesbezüglich möglich. Trotz wahrscheinlich unterschiedlicher Dissoziationsmechanismen zur Freisetzung von H_2O (Weg d) wird aber als Folge einer anschließenden Abspaltung von CO_2 die Bildung von $[M-H_2O-CO_2]^-$-Fragmentionen (*m/z* 153) mit nur einer spezifischen Struktur angenommen (Abb. 43).

Anhand der MS^n-Spektren von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 231 ist zu erkennen, daß die molekulare Struktur des zweiten sehr hoch oxidierten Ozonolyseprodukts von α-Pinen sich signifikant von den bereits behandelten multifuktionellen Carbonsäureprodukten unterscheidet. Das in Abbildung 44 dargestellte MS/MS-Spektrum zeigt die Bildung einer Reihe von signifikanten Tochterionen, welche die Dissoziation von zwei unterschiedlichen Reaktionsprodukten mit derselben Nominalmasse vermuten läßt.

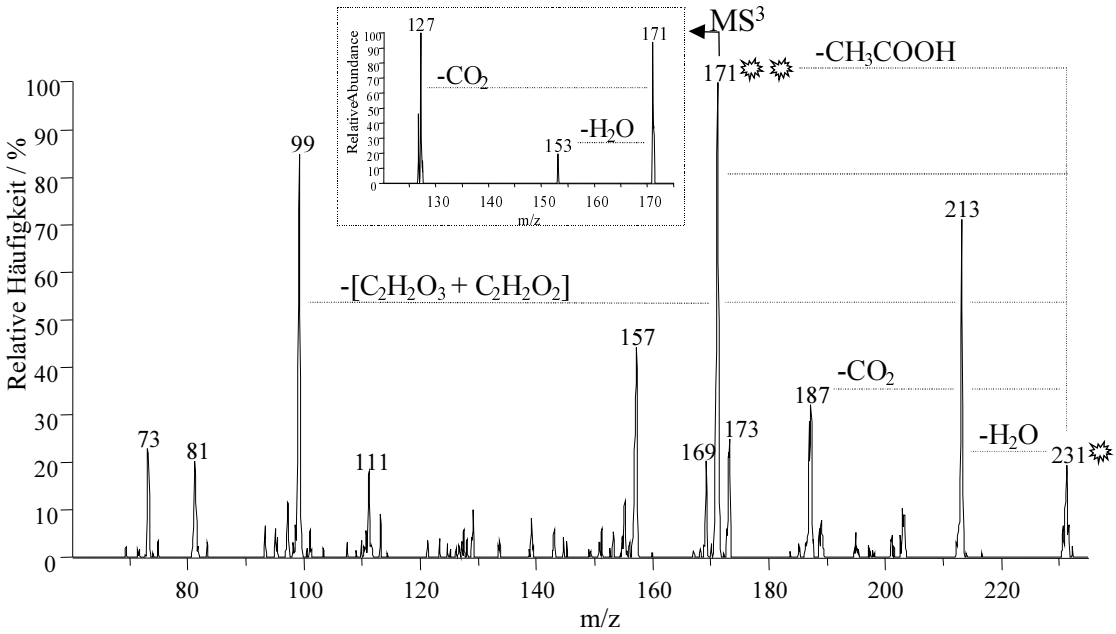


Abb. 44: On-line APCI(-)-MS^2- und -MS^3-Spektren von $[M-H]^-$-Ionen (*m/z* 231), auf Basis welcher die Strukturvorschläge PO6 und PO6´ ($C_{10}H_{15}O_6^-$) erarbeitet wurden. (siehe Abb. 41).

Auf Basis der beobachteten Massendifferenzen zwischen $[M-H]^-$-Ionen (*m/z* 231) und der gebildeten Tochterionen wird die Abspaltung von Neutralteilchen wie z. B. H_2O (18 Da), CO_2 (44 Da) oder Glyoxalsäure (74 Da) vorgeschlagen. Die gemeinsame Freisetzung von H_2O und CO_2 ist dabei nur wenig effizient. Im Gegensatz dazu stellt die vermutete Abspaltung von Glyoxalsäure ($C_2H_2O_3$) plus Glyoxal ($C_2H_2O_2$) einen stark bevorzugten Fragmentierungsweg im MS/MS-Spektrum dar, wie an der hohen rel. Häufigkeit von $[M-H-132]^-$-Tochterionen bei *m/z* 99 zu erkennen ist (Abb. 44). Daneben existiert ein weiterer Hauptfragmentierungsweg, welcher durch den Verlust eines Neutralteilchens von 60 Da unter Bildung von $[M-H-60]^-$-Tochterionen bei *m/z* 171 gekennzeichnet ist. Die anschließende stoßaktivierte Dissoziation dieser Fragmentionen (*m/z* 231 → *m/z* 171) bewirkt lediglich eine Freisetzung von CO_2 sowie H_2O (Abb. 44). Eine Auflistung der abgespaltenen Neutralteilchen von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 231 liegt in Tabelle 10 vor.

Tab. 10: Auflistung der On-line APCI(-)-MS^n-Daten zur Charakterisierung von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 231, welche als Produkte der α-Pinen/Ozon-Reaktion detektiert wurden.

Produkt	MS^n	$[M-H]^-$	$-H_2O$	$-CO_2$	$-C_2H_2O_2$	-60	$-H_2O$ $-CO_2$	$-C_2H_2O_3$	$-C_2H_2O_3$ $-C_2H_2O_2$
PO6/PO6´	MS^2	231	xxx	xx	xx	xxxxx	x	xx	xxxx
PO6/PO6´	MS^3	231 → 171	x	xxx					

Effiziente Verluste neutraler Fragmente von 60 Da wurden zuvor bei MS^n-Studien von protonierten azidischen Estern auf Basis der Freisetzung von Essigsäure (CH_3COOH) diskutiert [267]. Bei weiteren CID-Untersuchungen an $[M+H]^+$-Ionen von Lavanduylacetat [277] und 4-Acetyloxy-heptandisäure [278] wurde ebenfalls eine Abspaltung von Essigsäure berichtet. Im Gegensatz dazu erscheint die Freisetzung von Essigsäure für deprotonierte azidische Esterverbindungen fragwürdig. Zudem wurde bei der stoßindzierten Dissoziation von $[M-H]^-$-Ionen des zuvor charakterisierten azidischen Esterprodukts (PO5) von α-Pinen keine Abspaltung von Neutralteilchen von 60 Da verzeichnet. Diese Beobachtung sowie die Ergebnisse der oben zitierten Arbeiten führten zur Einführung einer Peroxyacetylgruppe (vergl. Abb. 41, Struktur PO6´), mit welcher eine bevorzugte Abspaltung von Essigsäure von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 231 erklärt werden kann. Die im MS^3-Spektrum (*m/z* 231 → *m/z* 171) beobachtete effiziente Abspaltung von CO_2 (44 Da) steht in Einklang zur α-Hydroxy-carboxylfunktion der hier vorgeschlagenen Verbindung PO6´ (vergl. Abb. 41).

Aufgrund der Beobachtung eines zweiten, sehr intensiven Signals von $[M-H-132]^-$-Tochterionen bei *m/z* 99 im MS/MS-Spektrum von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 231 wird die Bildung eines weiteren Produkts mit der zu PO6´gleichen Nominalmasse vermutet (siehe Abb. 44). Es wird angenommen, daß die gemeisame Abspaltung von Glyoxalsäure (74 Da) und von $C_2H_2O_2$ (58 Da) zur Bildung der oben genannten Tochterionen bei *m/z* 99 führt. Da die effiziente Freisetzung von $C_2H_2O_2$ (58 Da) charakteristisch für die stoßinduzierte Dissoziation von $[M-H]^-$-Ionen des hier charakterisierten azidischen Esterprodukts PO5 ist, erscheint die Bildung einer weiteren azidischen Esterverbindung (PO6) als sehr wahrscheinlich (siehe Abb. 41). Das

vorgeschlagene Ozonolyseprodukt PO6 ($C_{10}H_{16}O_6$) unterscheidet sich lediglich vom Produkt PO5 ($C_{10}H_{16}O_5$) durch eine zusätzlich Hydroxylgruppe in α-Stellung zur Carbonsäurefunktion, welche letztlich die effiziente Abspaltung von Glyoxalsäure (74 Da) hervorruft.

In Abbildung 45 sind mögliche Fragmentierungswege von $[M-H]^-$-Ionen der vorgeschlagenen α-Pinen/Ozon-Reaktionsprodukte PO6´ und PO6 aufgezeigt. Konventionelle Abspaltungen von Neutralteilchen wie H_2O (18 Da), CO_2 (44 Da) sowie deren gemeinsame Freisetzung wurden nicht berücksichtigt.

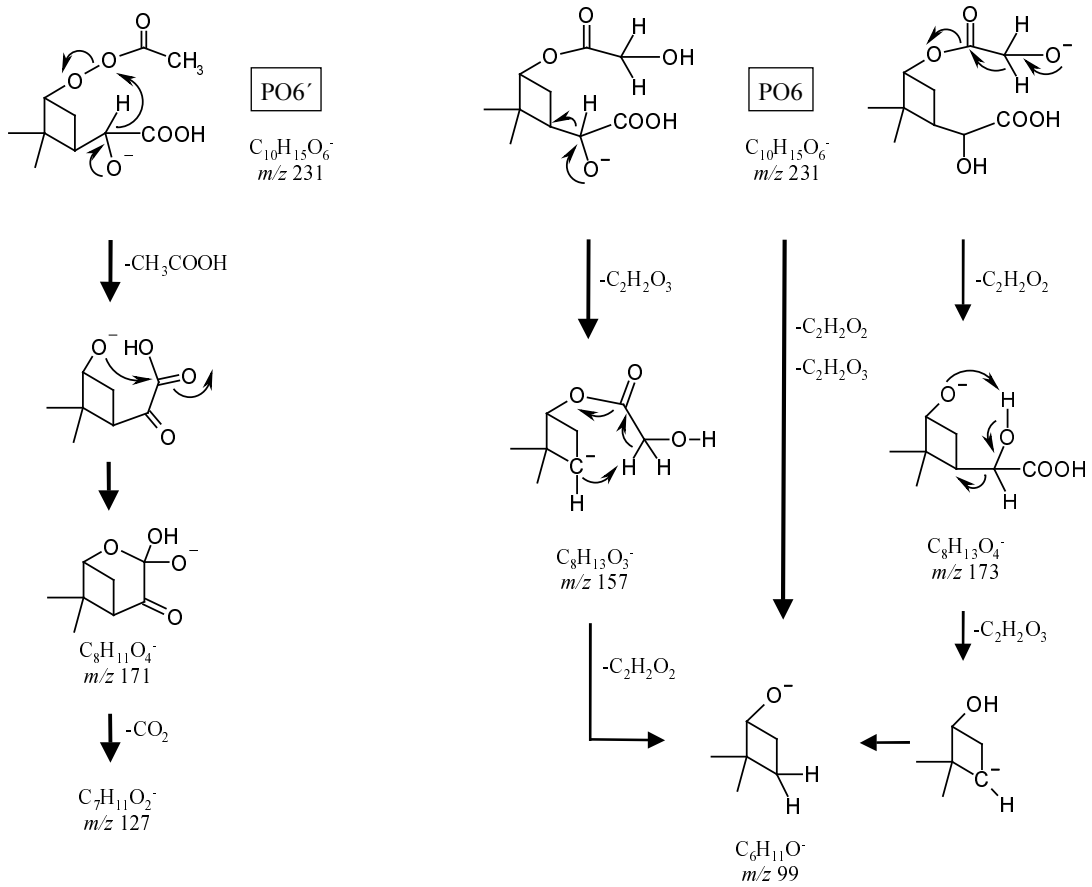


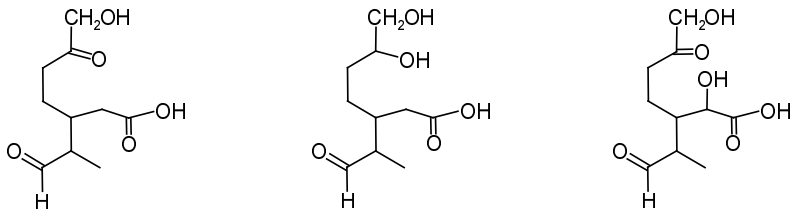
Abb. 45: Auf Basis von On-line APCI-MS^n-Studien vorgeschlagene Fragmentierungswege von $[M-H]^-$-Ionen von PO6 und PO6´ (*m/z* 231).

Ein jeweils ladungskontrollierter Dissoziationsmechanismus von $[M-H]^-$-Ionen von PO6 wurde in Abhängigkeit von der deprotonierten Stelle für die Bildung von $[M-H-132]^-$-Tochterionen bei *m/z* 99 durch die gemeinsamen Abspaltung von Glyoxalsäure (74 Da) und $C_2H_2O_2$ (58 Da) angenommen (Abb. 45). Die im MS/MS-Spektrum von PO6 beobachteten Tochterionen bei *m/z* 157 and *m/z* 173 entsprechen vermutlich den dargestellten Intermediaten ($C_8H_{13}O_3^-$ und $C_8H_{13}O_4^-$). Die hohe Effizienz der Bildung von $[M-H-60]^-$-Tochterionen bei *m/z* 171 von $[M-H]^-$-Ionen von PO6´ wird durch den hier vorgeschlagenen, ebenfalls ladungskontrollierten, Fragmentierungsweg erklärt (Abb. 45). Die starke Bevorzugung des zuletzt genannten

Fragmentierungswege von PO6´ resultiert aus dem vermutlich hohen Stabilisierungspotential des hier vorgeschlagenen heterozyklischen $C_8H_{11}O_4^-$-Fragmentions wie auch aus der hohen Bildungsenthalpie von Essigsäure.

8.1.5 Hochoxidierte Produkte von Limonen

Das monozyklische Monoterpen Limonen enthält sowohl eine exozyklische als auch eine endozyklische Doppelbindung im Molekülgerüst. Aufgrund der höheren Reaktivität der endozyklischen Doppelbindung gegenüber Ozon findet die Bildung des Primärozonids (POZ) überwiegend am 6-Ring statt, wobei ein Angriff von Ozon prinzipiell auch an der endozyklischen Doppelbindungen erfolgen kann [279]. Unter Berücksichtigung dieser potentiellen Ozonolysezentren wird die Bildung von 7-Hydroxy-aldo-limononsäure ($C_{10}H_{16}O_5$; MW 216), welche im folgenden als LO5 bezeichnet wird, durch die On-line APCI(-)-MS-Spektren mit deutlichen Ionen ($[M-H]^-$ = *m/z* 215) gestützt (siehe Abb. 27). Darüber hinaus wurden im selben Massenspektrum $[M-H]^-$-Ionen weiterer hochoxidierter Produkte sowohl bei *m/z* 217 als auch bei *m/z* 231 beobachtet. Auf Basis zusätzlicher MS^n-Untersuchungen, deren Ergebnisse im folgenden noch detailliert erläutert werden, wird erstmalig die Bildung von 7-Hydroxy-aldo-limonolsäure (LO5´) sowie von 2,7-Dihydroxy-aldo-limononsäure (LO6) in den hier vorgestellten Arbeiten zur Ozonolyse von Limonen vorgeschlagen (Abb. 46).



LO5 $C_{10}H_{16}O_5$ LO5´ $C_{10}H_{18}O_5$ LO6 $C_{10}H_{16}O_6$

Abb. 46: Vorgeschlagene Strukturen von hochoxidierten Produkten der Ozonolyse von Limonen. Die chemische Charakterisierung der Oxidationsprodukte (LO5, LO5´, LO6) erfolgte auf Basis von MS^n-Untersuchungen an $[M-H]^-$-Ionen.

Eine Auflistung der in den MS^n-Spektren beobachteten Neutralteilchenabspaltungen von $[M-H]^-$- und $[M-H-X]^-$-Ionen der hier untersuchten hochoxidierten Produkte (LO5, LO5´, LO6) von Limonen ist in Tabelle 11 zu finden.

Tab. 11: Auflistung der On-line APCI(-)-MS^n-Daten zur Charakterisierung von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 215, *m/z* 217 und *m/z* 231, welche als Produkte der Limonen/Ozon-Reaktion aufgezeichnet wurden.

Produkt	MS^n	$[M-H]^-$	$-H_2O$	$-H_2O$ $-H_2O$	$-CO_2$	$-H_2O$ $-CO_2$	$-C_2H_2O_3$	$-H_2O$ $-H_2O$ $-CO_2$
LO5	MS^2	215	xxxxx		x	x		xx
LO5´	MS^2	217	xxxxx					
LO5´	MS^3	217 → 199	xxxx		xx	xxxxx		
LO6	MS^2	231	xxxxx	x	x		xxxx	x
LO6	MS^3	231 → 213	xxxxx			xx		

In Übereinstimmung mit den zuvor diskutierten MS^n-Daten deprotonierter α-Hydroxy-ketocarbonsäureprodukte biogener Vorläufersubstanzen zeigten die MS/MS-Spektren von $[M-H]^-$-Ionen der hier vorgeschlagenen Hydroxycarbonsäurederivate (LO5, LO5´, LO6) ebenfalls äußerst effiziente Abspaltungen von H_2O (18 Da). Ferner berichteten LEENHEER ET AL. [276] die sequentielle oder gleichzeitige Freisetzung von zwei oder sogar drei Wassermolekülen im Rahmen von ESI(-)-MS^n-Studien von Fulvinsäuren. Die hier beobachtete Abspaltung von vermutlich zwei neutralen H_2O-Molekülen plus CO_2 (44 Da) im Falle einer stoßinduzierten Dissoziation von $[M-H]^-$-Ionen von LO5 (*m/z* 215) unterstützt die Existenz der Aldehydgruppe des hier vorgeschlagenen Ozonolyseprodukts 7-Hydroxy-aldo-limononsäure ($C_{10}H_{16}O_5$) (Tab. 11, vergl. Abb. 46). Vergleichbare Abspaltungen wurden weder für 7-Hydroxy-limononsäure ($C_{10}H_{16}O_4$) noch für Keto-limononsäure ($C_9H_{14}O_4$) als Folge einer stoßaktivierten Dissoziation verzeichnet (siehe Tab. 8).

Bei der stoßaktivierten Fragmentierung von $[M-H]^-$-Ionen der vorgeschlagenen 7-Hydroxy-aldo-limonolsäure (LO5´) ist aufgrund von zwei Hydroxyl- und einer Aldehydgruppe die Freisetzung von H_2O (18 Da) derart bevorzugt, daß ausschließlich $[M-H-H_2O]^-$-Tochterionen bei *m/z* 199 im MS/MS-Spektrum beobachtet wurden (Tab. 11, vergl. Abb. 46). Erst im MS^3-Spektrum (*m/z* 217 → *m/z* 199) dieser Verbindung wurde neben der Abspaltung von H_2O auch der Verlust von CO_2 bzw. von CO_2 plus H_2O verzeichnet, und somit ein charakteristischer Fragmentierungsweg für die Carboxylfunktion von LO5´ gefunden (Tab. 12).

Abschließend soll aufgrund der Spezifität des in Abbildung 47 dargestellten MS/MS-Spektrums von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 231 das beobachtete Fragmentierungsmuster anhand von Fragmentierungswegen der 2,7-Dihydroxy-aldo-limononsäure (LO6) diskutiert werden (vergl. Abb. 46). Dieses CID-Spektrum ist insbesondere durch die stark bevorzugte Bildung von zwei verschiedenen Tochterionen bei *m/z* 213 und *m/z* 157 charakterisiert, welche sich in Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag PO6 auf Abspaltungen von H_2O (18 Da) bzw. Glyoxalsäure (74 Da) zurückführen lassen.

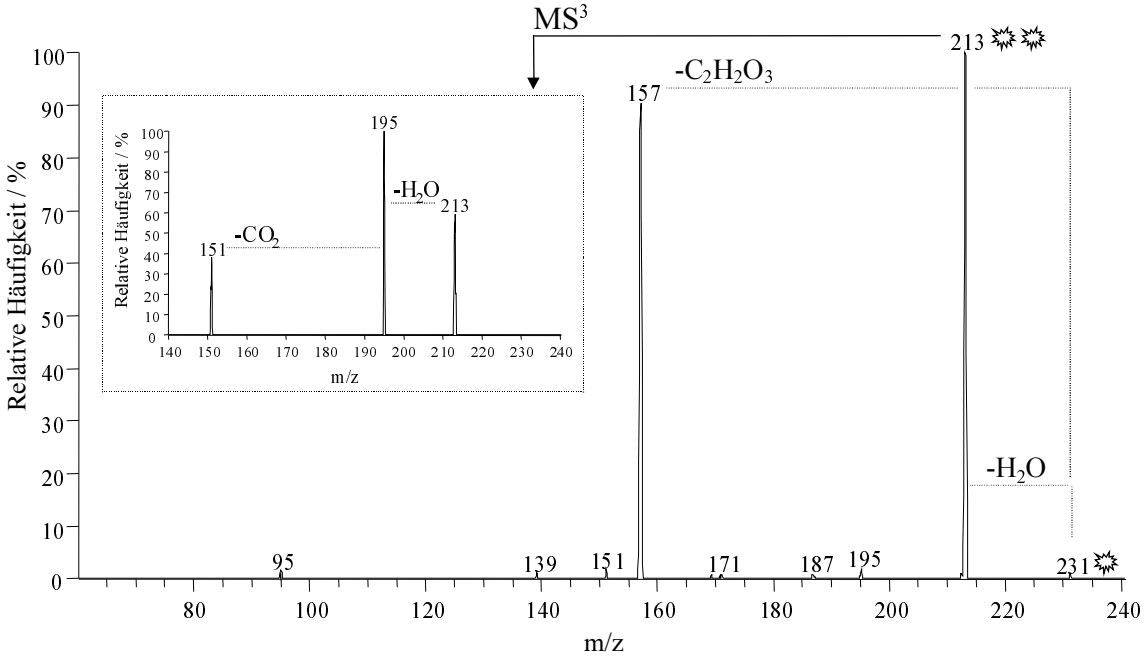


Abb. 47: On-line APCI(-)-MS^n-Spektren von $[M-H]^-$-Ionen von LO6 ($C_{10}H_{15}O_6^-$).

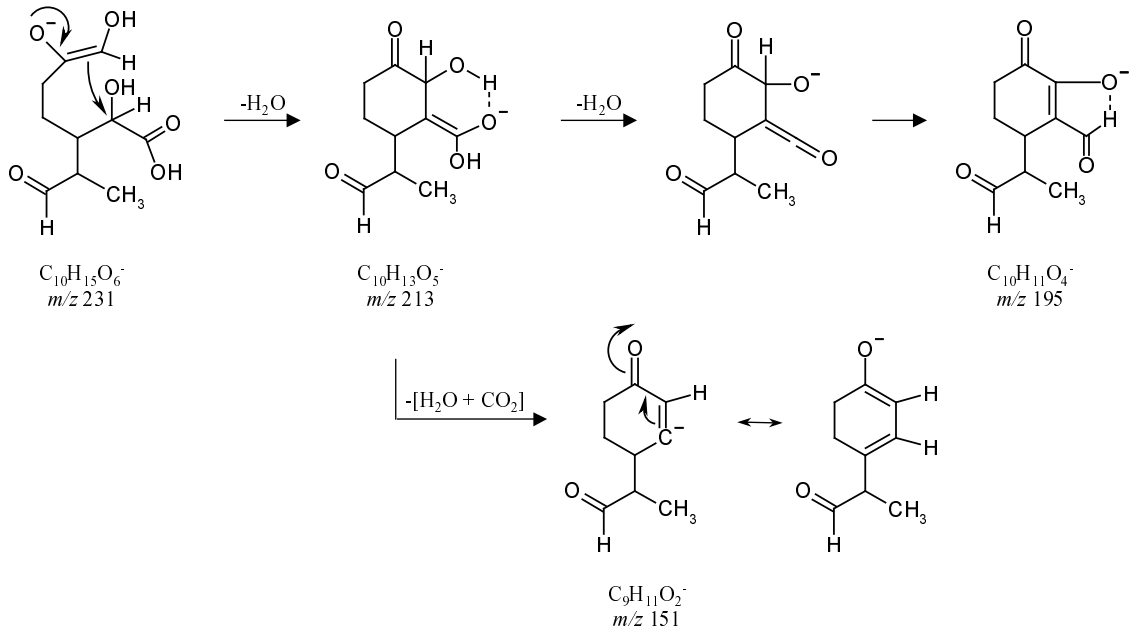
Darüber hinaus wurden Tochterionen mit vergleichsweise geringen rel. Häufigkeiten bei *m/z* 195, *m/z* 187, *m/z* 171 und *m/z* 151 im MS/MS-Spektrum verzeichnet werden. Im Rahmen der hier durchgeführten CID-Experimente an $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 231 konnte eine zeitliche Beobachtung der rel. Häufigkeiten dieser Ionen deren charakteristische Bildung belegen.

Im Hinblick auf die Bildung der oben genannten Tochterionen werden, den *m/z*-Werten entsprechend, Abspaltungen von CO_2, H_2O plus CO_2, zwei neutralen H_2O-Molekülen, sowie von Essigsäure angenommen. In Übereinstimmung mit $[M-H-H_2O-H_2O]^-$- und $[M-H-H_2O-H_2O-CO_2]^-$-Fragmentionen der ersten Generation wurden im MS^3-Spektrum von $[M-H-H_2O]^-$-Ionen (*m/z* 231 → *m/z* 213) Fragmentionen bei *m/z* 195 und *m/z* 151 als Folge weiterer Abspaltungen von H_2O (18 Da) und H_2O plus CO_2 (44 Da) beobachtet (Abb. 47). Es wird vermutet, daß die im MS/MS-Spektrum detektierten Tochterionen bei *m/z* 139 und *m/z* 95 aus den gebildeten $[M-H-C_2H_2O_3]^-$-Ionen bei *m/z* 157 hervorgehen, welche unter Verlust von H_2O (18 Da) oder von H_2O plus CO_2 (44 Da) dissoziieren. Auf Basis dieser Ergebnisse wurden Fragmentierungswege von $[M-H]^-$-Ionen der hier vorgeschlagenen 2,7-Dihydroxy-aldo-limononsäure (LO6) erarbeitet. Diese in den Abbildungen 48 und 49 dargestellten Fragmentierungswege werden im folgenden kurz erläutert.

Die Dehydratisierung von $[M-H]^-$-Ionen von LO6 erfolgt unter Bildung eines 6-Rings, der unter Berücksichtigung einer möglichen Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung die Stabilität der gebildeten $[M-H-H_2O]^-$-Fragmentionen bei *m/z* 213 und somit die hohe Effizienz dieses Fragmentierungsweges erklärt (Abb. 48, Weg a). Die nachfolgende Abspaltung von H_2O (18 Da) führt zu der Bildung einer $C_{10}H_{11}O_4^-$-Ketenverbindung (*m/z* 195), welche sich erneut durch eine Umlagerung weiter

stabilisieren kann. Bei der Freisetzung von H_2O plus CO_2 wird angenommen, daß der vorgeschlagene 6-Ring von $C_{10}H_{13}O_5^-$-Fragmentionen (*m/z* 213) bei der Bildung von $[M\text{-}H\text{-}H_2O\text{-}H_2O\text{-}CO_2]^-$-Ionen (*m/z* 151) erhalten bleibt.

a)



b)

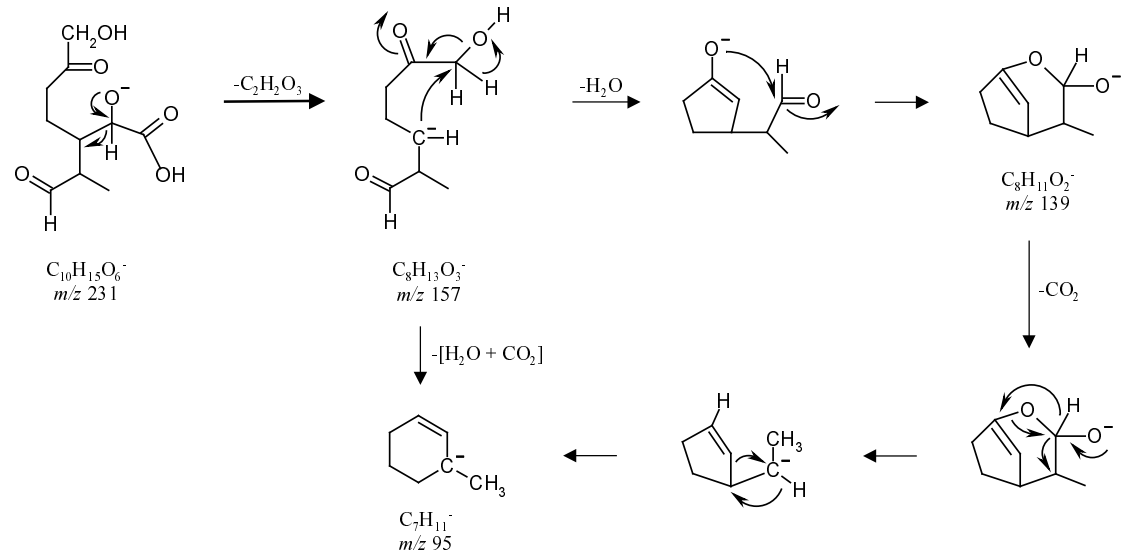


Abb. 48: Auf Basis von On-line APCI-MS^n-Studien vorgeschlagene Hauptfragmentierungswege von $[M\text{-}H]^-$-Ionen von LO6 (*m/z* 231).

Der zweite Hauptfragmentierungsweg von $[M-H]^-$-Ionen des vorgeschlagenen α-Hydroxycarbonsäurederivats LO6 läßt sich auf effiziente Abspaltungen von Glyoxalsäure (74 Da) unter Bildung von $[M-H-C_2H_2O_3]^-$-Tochterionen (*m/z* 157) zurückführen (Abb. 48, Weg b). Dabei kann die Stabilisierung der so gebildeten $C_8H_{13}O_3^-$-Ionen (*m/z* 157) durch eine Ladungswanderung zur Ketogruppe unter Bildung eines 4-Rings erklärt werden (nicht abgebildet). Im Gegensatz dazu würde eine Stabilisierung als Folge einer 5-gliedrigen Ringbildung vermutlich eine weitere Freisetzung von H_2O (18 Da) wie auch von CO_2 (44 Da) ermöglichen und würde die beobachtete Bildung von Tochterionen bei *m/z* 139 und bei *m/z* 95 erklären (siehe Abb. 48, Weg b).

Die Abspaltung von CO_2 (44 Da) stellt ein charakteristisches Merkmal für deprotonierte Carbonsäurederivate dar (Abb. 49). Im Rahmen der Decarboxylierung von $[M-H]^-$-Ionen von LO6 wird zur Stabilisierung der so gebildeten $C_9H_{15}O_4^-$-Ionen (*m/z* 187) die Bildung eines 5-Rings vorgeschlagen. Eine Delokalisierung der negativen Ladung scheint durch die potentielle Bildung von zwei intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen besonders effizient zu sein. Lediglich für die Freisetzung von Neutralteilchenen von 60 Da unter Bildung von $C_8H_{11}O_4^-$-Tochterionen (*m/z* 171) konnte auf Basis der vorgeschlagenen Struktur von LO6 kein plausibler Fragmentierungsmechanismus erarbeitet werden. Diese Abspaltung könnte jedoch auch auf die Bildung eines weiteren Reaktionsprodukts aus der Ozonolyse von Limonen mit der gleichen Nominalmasse wie LO6 (MW 232) hinweisen.

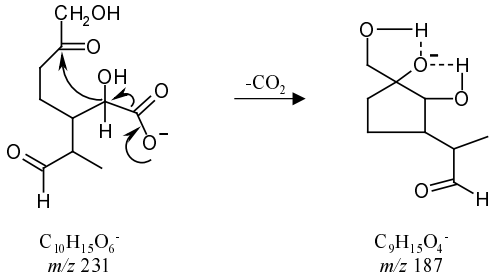


Abb. 49: Auf Basis von On-line APCI-MS^n-Studien vorgeschlagener Fragmentierungsweg für die Abspaltung von CO_2 (44 Da) von $[M-H]^-$-Ionen von LO6 (*m/z* 231).

8.2 Zusammenfassende Diskussion

Die in Kapitel V dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die direkte massenspektrometrische Analyse organischer Aerosole mittels On-line APCI-ITMS wertvolle Informationen zur chemischen Identifizierung partikelförmiger Spezies in Luft liefert. Da multifunktionelle Carbonsäureprodukte die signifikantesten Bestandteile sekundärer organischer Aerosole repräsentieren, erfolgte die Durchführung der On-line APCI-ITMS-Untersuchungen im negativen Ionenmodus unter Nutzung der Möglichkeiten zur sequentiellen Fragmentierung ausgewählter Analytionen. Im Rahmen der MS^n-Studien wurde *n* im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt: Die Konzentration der Probe bzw. die Empfindlichkeit der Methode und das Molekulargewicht der Analyten.

Um möglichst atmospährenschemisch-relevante Prozesse und deren Produkte zu untersuchen, lagen die Eduktkonzentrationen jeweils unter 500 ppb(v/v). Daraus ergeben sich Ausbeuten für die hier untersuchten schwerflüchtigen Carbonsäureprodukte im unteren ppb(v/v)- bis ppt(v/v)-Bereich. Die Molekulargewichte derartiger Produkte liegen in einem Bereich von 170 bis 232 g mol^{-1}. Sowohl die niedrigen Konzentrationen als auch die vergleichsweise niedrigen Molekulargewichte der Produkte führten dazu, daß aussagekräftige Informationen zur chemischen Struktur der Aerosolkomponenten nur bis zur dritten Isolationsstufe (MS^3) der Analyt- bzw. Tochterionen erzielt wurden. Es ist jedoch zu bemerken, daß weitere Dissoziationsstufen wahrscheinlich keinen wesentlichen Informationsgewinn aufgrund der bereits generell niedrigen Massen von Ionen der zweiten Generation geliefert hätten.

Die umfassende Auswertung der hier aufgenommenen MS/MS-Spektren von $[M-H]^-$-Ionen multifunktioneller Carbonsäureprodukte verschiedener Monoterpenvorläufer ergab, daß auf Basis der beobachteten Fragmentierungsmuster detaillierte Aussagen über die Struktur der Produkte getroffen werden konnten. Basierend auf eingehenden Überlegungen zu Fragmentierungswegen und ihren Mechanismen wurde gezeigt, daß ladungsgerichtete Dissoziationsprozesse vermutlich ein grundlegendes Prinzip für die stoßinduzierte Fragmentierung von $[M-H]^-$-Ionen gesättigter Carbonsäurederivate biogenen Ursprungs darstellen.

Signifikante Abspaltungen von H_2O (18 Da), CO_2 (44 Da) wie auch deren gemeinsame Freisetzungen wurden für die hier untersuchten Dicarbonsäuren, Oxocarbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren beobachtet, wobei die Effizienz der einzelnen Dissoziationsprozesse und somit die rel. Signalintensitäten der Fragmentionen entscheidend für die chemische Charakterisierung der hier untersuchten Produkte war. Daneben unterstützte auch die Auswertung von Fragmentionen wie z. B. CO (28 Da) oder $C_2H_2O_2$ (58 Da) mit geringen rel. Häufigkeiten die Identifizierung der untersuchten Reaktionsprodukte.

Die chemische Charakterisierung sehr hoch oxidierter Ozonolyseprodukte von α-Pinen und Limonen mit molekularen Massen von 215, 217 und 232 g mol^{-1}, welche erstmalig in dieser wurden, basierte im wesentlichen auf der Beobachtung effizienter Abspaltungen verschiedener Neutralteilchen von 58 Da, 60 Da, 74 Da oder 132 Da in den MS^n-Spektren. Die molekularen Strukturen dieser relativ großen Neutralteilchen werden wahrscheinlich durch ein $H_2C_2O_2$-Hydroxyketen (58 Da), Essigsäure (60 Da), Glyoxalsäure (74 Da), und Glyoxalsäure (74 Da) plus H_2O (18 Da) repräsentiert. Auf Basis dieser Strukturinformationen wurde die Bildung von strukturell verschiedenen $C_{10}H_{16}O_5$- und $C_{10}H_{16}O_6$-

azidischen Esterverbindungen sowie einer $C_{10}H_{16}O_6$-Peroxyacetylcarbonsäure-verbindung von α-Pinen wie auch von $C_{10}H_{16}O_5$-, $C_{10}H_{18}O_5$- und $C_{10}H_{16}O_6$-α-Hydroxy-ketocarbonsäuredrivaten von Limonen hergeleitet. Die vorgeschlagenen Molekülstrukturen wurden durch die Aufstellung detaillierter Fragmentierungswege weiter gestützt.

Bei der in diesem Bericht vorgestellten Interpretation von CID-Spektren von $[M-H]^-$-Ionen multifunktioneller Carbonsäureprodukte biogenen Ursprungs stellt sowohl die Generierung als auch die Erweiterung vorhandener Ringstrukturen ein entscheidendes Prinzip zur Stabilisierung der Fragmentionen dar. Darüber hinaus bestimmt die ladungskontrollierte Bildung von 5-gliedrigen Ringstrukturen die Fragmentierungswege dieser deprotonierten Carbonsäureprodukte. Allgemein ist die Effizienz der Zyklisierung abhängig von der Ringgröße, wobei sich 5-gliedrige Ringsysteme im Vergleich zu anderen Ringstrukturen am schnellsten schließen. Gleichwohl erscheinen 6-gliedrige Ringstrukturen wie auch 7-gliedrige bizyklische Ringsysteme als ebenso effektive Instrumentarien für die Herleitung von plausiblen Fragmentierungswegen der hier untersuchten $[M-H]^-$-Ionen. Eine weitere Bestätigung bzw. Verifizierung der hier erarbeiteten Ansätze zur Interpretation von CID-Spektren deprotonierter multifunktioneller Carbonsäureprodukte aus der Monoterpen-Ozonolyse würde die Anwendung alternativer Methoden wie z. B. FT-ICRMS für die exakte Massenbestimmung von Eltern- und Fragmentionen, NRMS für die Strukturaufklärung neutraler Fragmente sowie MS/MS-Experimente unter Verwendung von isotopenmarkierten Verbindungen oder aber Modellierungen unimolekularer Dissoziationsprozesse erfordern, und demnach die Ziele der hier vorgestellten Arbeiten zweifellos überschreiten.

VI On-line MS Studien nicht kovalent-gebundener Oxidationsprodukte

9 Oxidationsprodukte und Partikelneubildung in der Troposphäre

Wie in Kapitel II, Abschnitt 1.1 bereits dargelegt wurde, ist vermutlich ein signifikanter Teil von sekundären organischen Aerosolen biogenen Ursprungs. Bis zum heutigen Zeitpunkt blieb diesbezüglich jedoch die Frage offen, ob die aus der Umsetzung von Terpenen mit atmosphärischen Oxidationsmitteln wie Ozon oder OH-Radikalen [57, 280, 281] gebildeten Oxidationsprodukte zur Bildung von neuen Partikeln in der Atmosphäre durch homogene Nukleationsprozesse beitragen können. Auf Basis von Modellrechnungen zur Bildung von SOAs aus biogenen Vorläufersubstanzen ergab sich [282], daß Produkte mit Dampfdrücken niedriger als 1.3×10^{-7} Pa gebildet werden müssen, um homogene Nukleationsereignisse – unter Bedingungen wie sie in unbelasteten Waldgebieten vorliegen – zu induzieren.

In aktuellen Feldmessungen konnten typische Oxidationsprodukte von Monoterpenen wie z. B. Pinon- und Pinsäure aus der Ozonolyse von α-Pinen und β-Pinen als signifikante Bestandteile der Partikelphase über Waldgebieten charakterisiert werden [31, 231, 283a, 283b]. Insbesondere die C_9-Dicarbonsäure Pinsäure wird als eine potentielle Vorläufersubstanz für Partikelneubildungsprozesse in der Atmosphäre angesehen [271]. Jedoch ist der Dampfdruck von Pinsäure von ca. 3×10^{-5} Pa bei 296 K – unter Berücksichtigung der Ergebnisse der oben genannten Modellrechnungen – vergleichsweise hoch [284]. Folglich lassen sich die beobachteten Nukleationsereignisse über Waldgebieten mit dieser Substanz alleine nicht schlüssig erklären.

Die in Kapitel V erstmalig charakterisierten, sehr hochoxidierter Carbonsäureprodukte von α-Pinen und Limonen (MW > 215) könnten den Dampfdruck von Pinsäure unterschreiten und somit geeignete Verbindungen für homogene Nukleationsprozesse repräsentieren. Vermutlich ist aber die Gasphasenkonzentration dieser Produkte zu gering, um letztendlich eine Partikelneubildung herbeiführen zu können. Ein weiterer Erklärungsansatz für Partikelneubildungsphänomene basiert auf der Charakterisierung von peroxidischen Verbindungen, die bei der Ozonolyse von 1-Tetradecen in Gegenwart eines hohen Überschusses einer Carbonsäure bzw. eines Alkohol beobachtet werden konnten [285]. TOBIAS ET AL. [286, 287] nehmen an, daß die zugrundeliegende Reaktion des stabilisierten Criegee-Radikals mit einer Carbonsäure bzw. mit einem Alkanol eine wichtige Rolle bei homogenen Nukleationsprozessen in der Atmosphäre spielen könnte.

Die im Rahmen dieses Berichts in Kapitel IV vorgestellten Studien gestützt durch Arbeiten von WINTERHALTER ET AL. [223, 288] zeigen jedoch, daß die bei der Ozonolyse von α-Pinen und β-Pinen gebildeten stabilisierten Criegee-Radikale vermutlich vollständig mit Wasser unter Bildung eines instabilen α–Hydroxy-hydroperoxids (α-HHP) (siehe Reaktionsgleichung 18) bei atmospärisch-relevanten Bedingungen (rel. Feuchten von 60 bis 80 %) reagieren. Aus dieser Reaktion werden aber letztlich Ozonolyseprodukte (Pinonaldehyd, Nopinon) mit vergleichsweise hohen Dampfdrücken in der Größenordnung von 10^{-2} Pa bei 296 K gebildet.

Ein weiterer Erklärungsansatz zur Partikelneubildung beruht auf der Annahme, daß sich Sekundärozonide als nukleationsfähige Spezies bei der Ozonolyse von ungesättigten VOCs in der Gasphase bilden [244, 289, 290]. Eine chemische Charakterisierung derartiger Produkte oder ihrer Zerfallsprodukte konnte im Rahmen der oben zitierten Arbeiten jedoch

nicht erzielt werden. Im Gegensatz dazu konnte bei der Ozonolyse von Monoterpenen in einer Reihe von Reaktionskammerstudien, wie auch als Ergebnis der am ISAS durchgeführten Arbeiten, eine Vielzahl unterschiedlicher multifunktioneller Carbonsäureprodukte als signifikante Bestandteile der Partikelphase charakterisiert werden [100, 101, 221, 247, 291].

HOFFMANN ET AL. [292] beobachteten erstmalig die Bildung eines stabilen Dimerprodukts (MW 358) aus der Ozonolyse von α-Pinen mittels HPLC/ESI(-)-MS wie auch On-line APCI(-)-ITMS, welches aus den beiden primären Dicarbonsäureprodukten Pin- (MW 186) und Norpinsäure (MW 172) zusammengesetzt ist. An dieser Stelle ist darauf zu verweisen, daß bei der Betrachtung von Partikelneubildungsprozessen die Bildung von stabilen Clustereinheiten als ein entscheidender Schritt für die Phasenumwandlung angesehen wird [293, 294]. Starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Spezies – z. B. hervorgerufen durch Wasserstoffbrückenbindungen – bewirken dabei die notwendige Verschiebung des Monomer/Dimer Gleichgewichts und beeinflussen so den ersten Schritt der Phasenneubildung. Folglich ist das Potential zur Partikelneubildung dimerisierter Substanzen im Vergleich zu nicht-assozierten Spezies deutlich erhöht [295, 297]. Die Bildung von Clustern (in diesem Fall insbesondere von neutralen Clustern) spielt damit eine fundamentale Rolle in der Atmosphärenchemie. Die Akkumulationen von Dimeren, Trimeren usw. sowie die Aufkondensation von weiteren Monomeren würden dann den weiteren Verlauf von Partikelneubildungsprozessen bestimmen [298].

Im Rahmen der am ISAS durchgeführten Arbeiten wurde insbesondere der zuletzt genannte Erklärungsansatz zur Partikelneubildung aus der Oxidation von biogenen VOCs näher untersucht. Eine Übersicht der hierzu durchgeführten, massenspektrometrisch-gestützten Arbeiten findet sich nachstehend:

1. Untersuchungen zur Bildung und chemischen Charakterisierung von Assoziaten aus gasförmigen Referenzsubstanzen von Carbonsäureprodukten der α-Pinen/Ozon-Reaktion (in Abschnitt 9.1).
2. Vergleich von Clustern aus der α-Pinen/Ozon-Reaktion mit den zuvor charakterisierten Assoziaten aus gasförmig vorliegenden Referenzsubstanzen (in Abschnitt 9.1.1).
3. Unterscheidung von Assoziaten aus der Ozonolysereaktion und "künstlichen" Clustern aus einer wässrigen Lösung von Referenzsubstanzen (in Abschnitt 9.1.1).
4. Studien zum Bildungspotential von inter- wie auch intramolekularen Wechselwirkungen bei Einsatz von Modellsubstanzen (in Abschnitt 9.1.2).
5. Untersuchungen zur Bildung, Struktur und Gas-zu-Partikel Verteilung von Carbonsäureassoziaten aus der Ozonolyse von α-Pinen und Sabinen (in Abschnitt 9.1.3).
6. Durchführung einer umfassenden chemischen Charakterisierung von Dimerprodukten aus der Ozonolyse von α-Pinen und Sabinen (in Abschnitt 9.2.1 bzw. 9.2.2).

9.1 Untersuchungen zur Bildung von Assoziaten in der Gasphase

Der direkte Verdampfung von Standardsubstanzen ausgewählter Carbonsäuresprodukte der α-Pinen/Ozon-Reaktion in ein 2 L Reaktionsgefäß sollte die Bildung von neutralen Assoziaten in der Gasphase ermöglichen. Bei diesen Versuchen konnte die Bildung von Partikeln mittels eines Partikelzählers (*condensation particle counter*, CPC) verfolgt werden, noch bevor die im unteren ppt(v/v) Bereich liegende Nachweisgrenze des eingesetzten On-line APCI-ITMS Systems überschritten wurde.

Zur Erklärung des hohen Partikelneubildungspotentials der hier untersuchten multifunktionellen Carbonsäuren, wie z. B. die C_9-Dicarbonsäure Pinsäure, wird die Bildung und Akkumulation von Assoziaten angenommen, welche die Nukleationseffizienz dieser Verbindungen wesentlich erhöhten [298, 299]. Im Rahmen der Untersuchungen zur Bildung und chemischen Charakterisierung derartiger Assoziate mittels APCI-MS ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Bildung von künstlichen Clusterionen durch Ionen-Molekül-Reaktionen in der APCI-Quelle prinzipiell nicht ausgeschlossen werden kann, wie in Kapitel II, Abschnitt 3.4 bereits beschrieben.

On-line APCI-MS Untersuchungen von Pinonsäure ($C_{10}H_{16}O_3$) in der Gasphase zeigten $[M+H]^+$-Ionen der untersuchten C_{10}-Ketocarbonsäure bei *m/z* 185 mit den höchsten rel. Häufigkeiten im MS-Spektrum (Abb. 50 a). Daneben wurden eine Reihe von Fragmentionen, z. B. bei *m/z* 167 und *m/z* 107 beobachtet. Die Bildung von protonierten Fragmentionen läßt sich auf stoßinduzierte Dissoziationsprozesse in der APCI-Quelle zurückführen. Die im MS-Spektrum (Abb. 50 a) beobachteten Fragmentionen stimmen dabei mit den Tochterionen von $[M+H]^+$-Ionen der Pinonsäure überein, welche durch MS^2- und MS^3- (*m/z* 185 → *m/z* 167) Experimente in der Ionenfalle durch Abspaltungen von Neutralteilchen wie H_2O (18 Da), H_2O plus CO (28 Da) und $C_2H_4O_2$ (60 Da) verzeichnet wurden (Abb. 50 b).

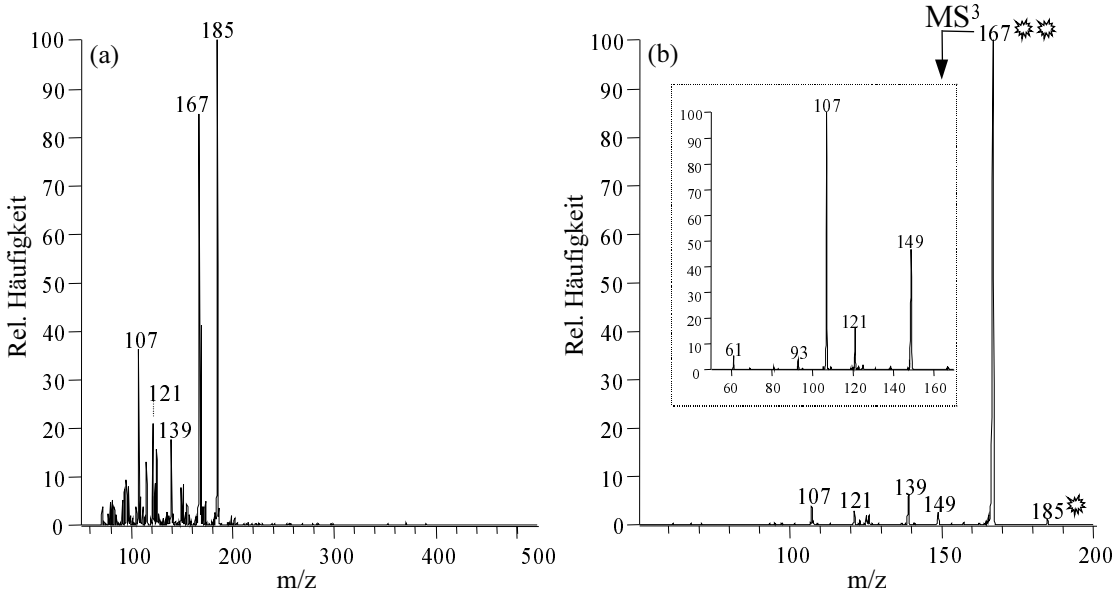


Abb. 50: a) On-line APCI-MS-Spektrum von Pinonsäure ($C_{10}H_{16}O_3$), welche zuvor in einen 2 L Kolben verdampft wurde. b) MS^2- und MS^3- (*m/z* 185 → *m/z* 167) Spektren von protonierter Pinonsäure.

Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen, daß bei Untersuchungen im positiven Ionenmodus die Bildung von Gasphasenassoziaten nicht nachgewiesen kann. Zudem konnte keine Clusterbildung als Folge von Ionen-Molekül-Reaktionen in der APCI-Quelle beobachtet. Eine Bildung von Assoziaten in der Gasphase kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, da die eventuell vorhandenen Dimere (Trimere, ect.) eventuell während oder nach der Ionisation dissoziieren.

Im Gegensatz dazu zeigten die On-line APCI(-)-MS Studien im negativen Ionenmodus deutlich die Bildung höherer Assoziate. So weiste das On-line MS-Spektrum von Pinonsäure in der Gasphase nicht nur $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 183, sondern auch die entsprechenden $[(M+M)-H]^-$-Dimerionen bei *m/z* 367 auf (Abb. 51 a). Da keine Fragmentionen von Pinonsäure im negativem MS-Spektrum verzeichnet wurden, kann ein zur Protonierung vergleichsweise schonender chemischer Ionisationsprozeß zur Deprotonierung des Analyten angenommen werden. Das Verhältnis der rel. Häufigkeiten von $[(M+M)-H]^-$-Ionen zu $[M-H]^-$-Ionen von Pinonsäure betrug ungefähr 1:1 (Abb. 51 a). Die chemische Charakterisierung von $[(M+M)-H]^-$-Ionen bei *m/z* 367 erfolgte auf Basis der in Abbildung 51 b) dargestellten MS^2- und MS^3- (*m/z* 367 → *m/z* 183) Spektren. Als Ergebnis konnte die chemische Zusammensetzung des vorgeschlagenen Pinonsäuredimers (*m/z* 367) bestätigt werden, da die im MS/MS-Spektrum beobachteten $[M-H-184]^-$-Fragmentionen bei *m/z* 183 anhand ihres Fragmentierungsmuster als $[M-H]^-$-Ionen der Pinonsäure identifiziert wurden (Abb. 51 b, vergl. Abb. 32),.

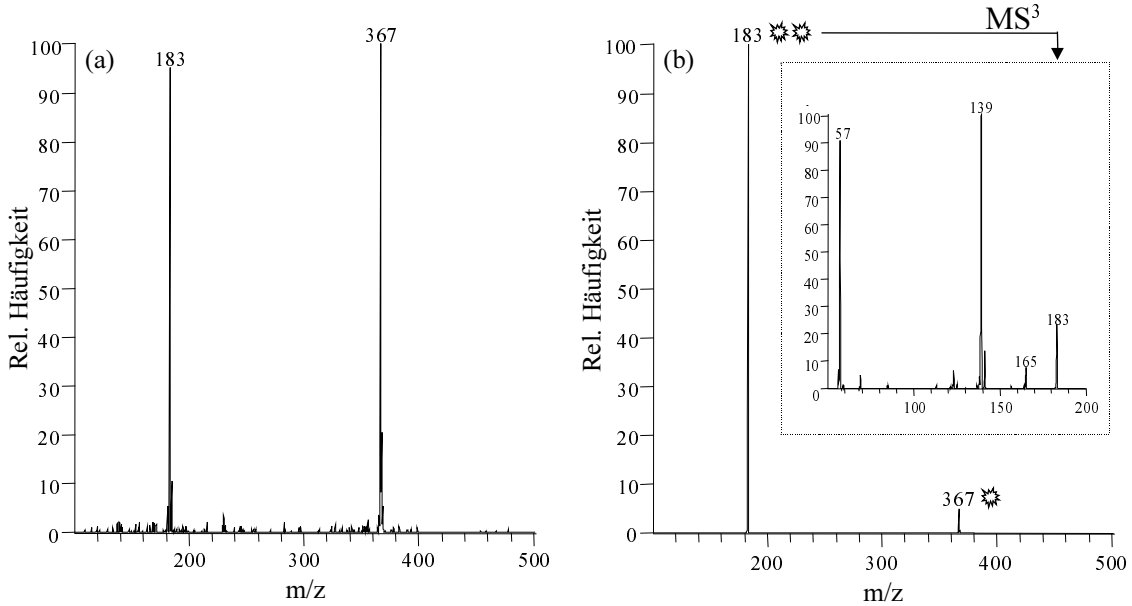


Abb. 51: a) On-line APCI(-)-MS-Spektrum von Pinonsäure ($C_{10}H_{16}O_3$), welche zuvor in einen 2 L Kolben verdampft wurde. b) MS^2- und MS^3- (*m/z* 367 → *m/z* 183) Spektren protonierter Pinonsäuredimere.

Zur Erhöhung der Komplexität des Systems wurden bei dem im folgenden diskutierten Versuch zwei unterschiedliche Dicarbonsäuren Norpin- (MW 172) und Pinsäure MW 172)

direkt in das 2 L Reaktionsgefäß verdampft. Als Resultat konnten neben den erwarteten $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 171 und *m/z* 185 der C_8- bzw. C_9-Dicarbonsäure drei unterschiedliche deprotonierte Dimere bei *m/z* 344, *m/z* 357 und *m/z* 371 im MS-Spektrum beobachtet werden (Abb. 52 a). Unabhängig von den rel. Ionensignalintensitäten der monomeren Verbindungen wurden die höchsten Signalintensitäten für $[(M+M)-H]^-$-Ionen bei *m/z* 357 im On-line APCI(-)-MS-Spektrum beobachtet (Abb. 52 a). Diese Ionen repräsentieren aus Pin- und Norpinsäure zusammengesetzte Dimere. Entsprechend konnten im MS/MS-Spektrum der $[(M+M)-H]^-$-Ionen bei *m/z* 357 die deprotonierten Carbonsäurespezies Pin- und Norpinsäure bei *m/z* 185 und *m/z* 171 als Tochterionen beobachtet werden (Abb. 52 b). Darüber hinaus war auch die Bildung von Fragmentionen bei *m/z* 339 und *m/z* 313 mit geringen, aber signifikanten rel. Häufigkeiten zu verzeichnen. Diese Fragmentionen lassen sich vermutlich auf Abspaltungen von H_2O (18 Da) bzw. CO_2 (44 Da) unter Erhalt von intermolekularen Wechselwirkungen zurückführen. Fragmentionen bei *m/z* 153 und *m/z* 127 repräsentieren wahrscheinlich $[M-H-H_2O]^-$- bzw. $[M-H-CO_2]^-$-Fragmentionen von $[M-H]^-$-Ionen der Norpinsäure (*m/z* 171). Die stark unterschiedlichen rel. Häufigkeiten der beobachteten deprotonierten Monomere bei *m/z* 171 und *m/z* 185 im MS/MS-Spektrum von $[(M+M)-H]^-$-Ionen bei *m/z* 357 weisen auf eine höhere Gasphasenazidität von Norpinsäure (*m/z* 171) im Vergleich zu Pinsäure (*m/z* 185). Derartig begründete Unterschiede in den rel. Signalintensitäten von Tochterionen spielen auch bei der Interpretation von MS/MS-Spektren der Assoziate aus der Ozonolyse von Monoterpenen eine wesentliche Rolle, wie noch in Abschnitt 9.2 gezeigt wird.

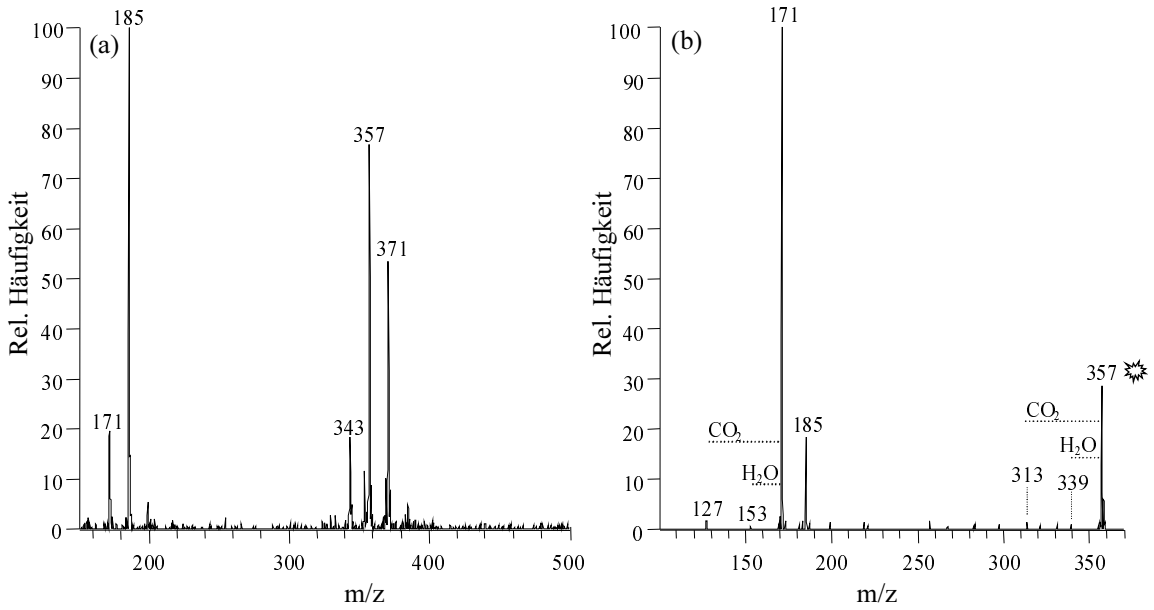


Abb. 52: a) On-line APCI(-)-MS-Spektrum von Pin- (*m/z* 185) und Norpinsäure (*m/z* 171), welche zuvor in einen 2 L Kolben verdampft wurden. b) MS^2-Spektrum des heteromole-kularen – aus Pin- und Norpinsäure zusammengesetzten – deprotonierten Dimers (*m/z* 357) mit der höchsten rel. Häufigkeit im MS-Spektrum.

Die bevorzugte Bildung des heteromolekular zusammengesetzten Dimers (*m/z* 357) gegenüber den beiden homomolekularen Assoziaten (*m/z* 341, *m/z* 371) der Dicarbonsäuren Pin- (MW 186) und Norpinsäure (MW 172) deutet sowohl auf ein höheres Bildungspotential als auch auf eine höhere Stabilität dieser Dimerspezies hin. Die Stabilität der Assoziate resultiert aus der Anzahl der intermolekularen Wechselwirkungen wie auch deren Bindungsstärken. Prinzipiell können sich zwischen zwei zyklischen Dicarbonsäuren, welche jeweils in ihrer *cis*-Konfiguration vorliegen, vier Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, wie das in Abbildung 53 gezeigte Norpinsäure-Pinsäure Dimermodell verdeutlicht.

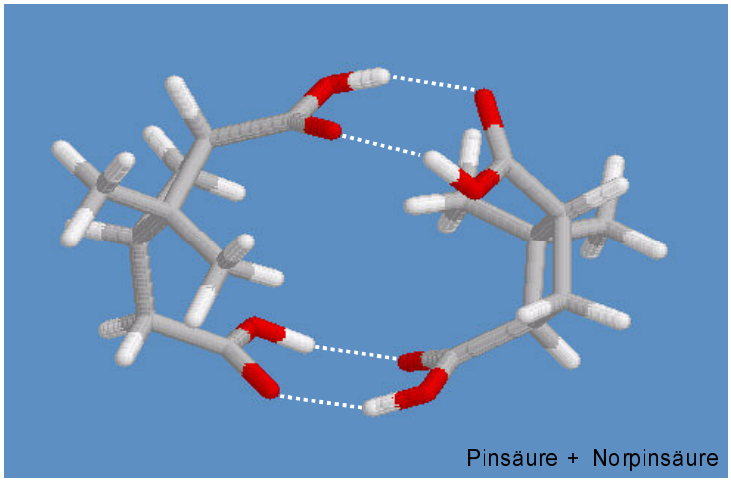


Abb. 53: Ergebnis der Simulationsrechnungen (PM3/AM3) zur Molekülgeometrie eines Dimers (MW 358) von Pinsäure (MW 186) und Norpinsäure (MW 172), welches vermutlich durch die Ausbildung von vier intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in der Gasphase gebildet wird.

9.1.1 Unterscheidung von dimeren Reaktionsprodukten und artifiziellen Clustern

Zur Untersuchung der Clusterbildung aus Referenzsubstanzen wurden zwei in ihrer *cis*-Konfiguration zur Verfügung stehende Verbindungen, Pinsäure (P) und Pinonsäure (Po), in Form von wäßrigen Lösungen in die Ionenquelle überführt (siehe Abb. 7). Wie aus der Literatur bekannt ist, können ionisierte Dimere bei der Atmosphärendruck-Ionisation von Carbonsäuren gebildet werden [300, 301]. In Übereinstimmung mit den oben zitierten Arbeiten wurden neben $[M-H]^-$-Ionen der hier eingesetzten Referenzsubstanzen Pinsäure (P) und Pinonsäure (Po) auch deren homo- wie auch heteromolekularen Clusterionen mittels APCI(-)-MS wie folgt beobachtet: $[2P-H]^-$ bei *m/z* 371, $[2Po-H]^-$ bei *m/z* 367 und $[P+Po-H]^-$ bei *m/z* 369. Die rel. Häufigkeiten dieser Clusterionen waren von der pro Zeiteinheit in die Ionenquelle überführten Menge der beiden Säuren abhängig (Abb. 53). Dabei zeigte sich, daß mit steigender Konzentration der Säuren in den jeweils zugeführten Lösungen bei konstantem Fluß auch die rel. Signalintensitäten der entsprechenden Clusterionen $[2P-H]^-$, $[2Po-H]^-$ und $[P+Po-H]^-$ anstiegen. Bei einer Carbonsäurekonzentration von kleiner 0.25 µg min^{-1} lagen die rel. Signalintensitäten der Clusterionen im Bereich von 10^2 und bewegten sich somit im Bereich des Rauschens.

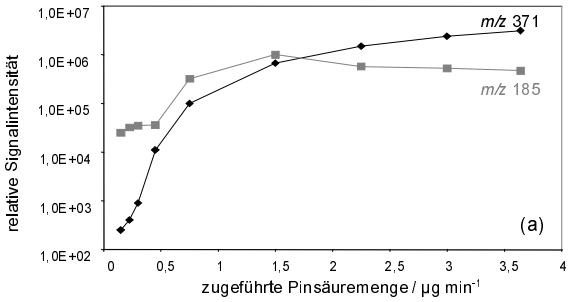
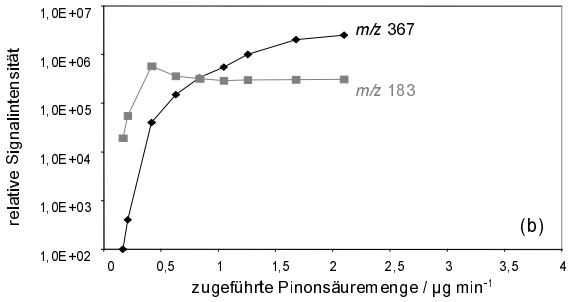
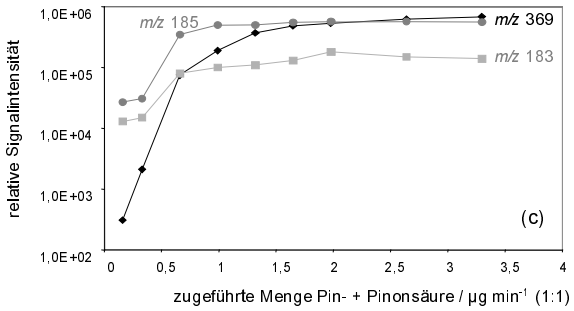


Abb. 53: Rel. Signalintensitäten deprotonierter Monomere (*m/z* 183, *m/z* 185) und Cluster (*m/z* 367, *m/z* 369, *m/z* 371) als Funktion der in die Quelle überführten Carbonsäuremengen: (a) Pinsäure (*m/z* 185), (b) Pinonsäure (*m/z* 183), (c) Mischung von Pinsäure und Pinonsäure.





Im Rahmen dieser Versuche konnte eine signifikante Bildung deprotonierter Oligomere (Tri- oder Tetramere) selbst bei sehr hohen in die APCI-Quelle überführten Carbonsäuremengen nicht beobachtet werden. Bei einem neutralen Heterodimer von Pin- und Pinonsäure, welches zuvor in der Gasphase gebildet wurde, bilden sich vermutlich drei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Carbonyl-, den Carboxyl- und carboxylischen OH-Gruppen. Im Gegensatz dazu liegt bei den hier beobachteten artifiziellen Clusterionen ein wahrscheinlich deutlich schwächerer intermolekularer Bindungstyp vor, wie in weiteren Versuchen noch näher untersucht wird.

Abbildung 54 a) zeigt das Massenspektrum, wenn *cis*-Pin- und *cis*-Pinonsäure in die APCI-Quelle des Massenspektrometers als Mischung der Referenzsubstanzen in wässriger Lösung direkt überführt wurden. Im Vergleich dazu zeigte sich, daß ein typisches On-line APCI(-)-MS-Spektrum partikelgebundener Produkte der α-Pinen/Ozon-Reaktion im Massenbereich über 240 Da eine Vielzahl verschiedener Dimere aufweist. Bei der folgenden Diskussion werden aber weiterhin nur die homo- und heteromolekularen Cluster (*m/z* 371 bzw. *m/z* 369) der *cis*-Pinonsäure (*m/z* 183) und *cis*-Pinsäure (*m/z* 185) berücksichtigt, die zuvor auf Basis von MS/MS-Experimenten charakterisiert wurden (nicht dargestellt).

In bezug auf ihre rel. Häufigkeiten wie auch ihrer allgemeinen Produktverteilung ähneln die Dimere aus zur Ozonolyse von α-Pinen stark den in der Gasphase generierten Dimeren aus den Referenzsubstanzen Pin- und Norpinsäure (Abb. 54 b), siehe Abb. 52). Im Gegensatz dazu betragen die rel. Häufigkeiten der Dimere (*m/z* 367, *m/z* 369), welche aus den Lösungen von Pin- und Pinonsäure hergestellt wurden, nur ca. 10 % im Vergleich zur rel. Signalintensität der $[M-H]^-$-Ionen der Pinsäure (*m/z* 185) (Abb. 54 a). Darüber hinaus wurde keine signifikante Bildung des homomolekularen Pinsäuredimers (*m/z* 371) unter den gewählten Bedingungen beobachtet.

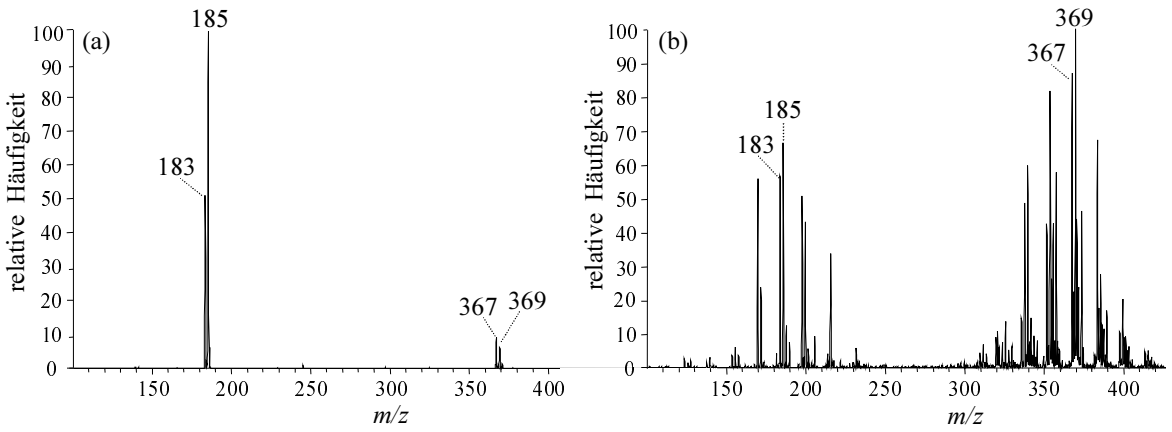


Abb. 54: a) APCI-MS-Spektren einer Pinsäure/Pinonsäurelösung (künstliche Clusterbildung) im Vergleich mit b) dem Massenspektrum der α-Pinen/Ozon-Reaktionsprodukte. In beiden Fällen betragen die absoluten Signalintensitäten der $[M-H]^-$-Ionen der Monomere ca. 2 bis $3 \cdot 10^4$.

Bei der Bildung von Dimeren aus der α-Pinen/Ozon-Reaktion wurde eine Konzentrationsabhängigkeit (wie in Abb. 53 gezeigt für die gelösten Standardsubstanzen) nicht beobachtet. So weisen die in den Abbildungen 54 a) und 54 b) gezeigten $[M-H]^-$-Ionen der Pinsäure beide die gleichen Signalintensitäten auf, während die $[M-H]^-$-Ionen ihrer entsprechenden homo- (*m/z* 371) wie auch heteromolekularen Dimere (*m/z* 369) stark unterschiedliche rel. Häufigkeiten aufweisen. Diese Ergebnisse verdeutlichen nicht nur die signifikanten Unterschiede zwischen den beiden verschieden generierten deprotonierten Dimeren, sondern sprechen auch gegen eine artifizielle Clusterbildung im Falle der bei der Ozonolyse von α–Pinen beobachteten Dimere. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung einer effizienten Dimerisierung der in die Gasphase als Referenzsubstanzen überführten Carbonsäuren Pin-, Pinon- und Norpinsäure (siehe Abb. 51 und Abb. 52).

Energetische Unterschiede zwischen den beobachteten Assoziaten unterschiedlicher Herkunft können mittels des Einflusses der Temperatur auf die beobachteten rel. Häufigkeiten der $[M-H]^-$-Ionen der künstlich gebildeten Cluster wie auch der dimerisierten Reaktionsprodukte näher charakterisiert werden. So erhöht sich die Wahrscheinlichkeit zur Clusterbildung von Quasimolekülionen bei Reduzierung der im Bereich der Quelle sowie innerhalb der Ionenoptik zugeführten thermischen Energie [301]. Umgekehrt kann die Clusterbildung in der APCI-Quelle durch eine Erhöhung der Temperatur effizient unterdrückt werden [302, 303]. Abbildung 55 a) zeigt die rel. Häufigkeiten von künstlich hergestellten Clusteranionen bei *m/z* 369 und *m/z* 371 wie auch der deprotonierten monomeren Säuren bei *m/z* 183 und *m/z* 185, wenn die Verdampfertemperatur in der APCI-Quelle sequentiell von 100°C auf 600°C erhöht wird.

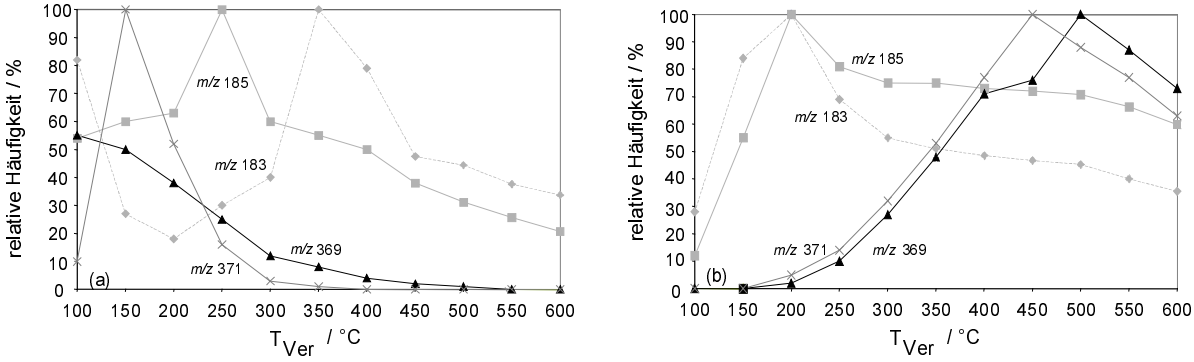


Abb. 55: Rel. Häufigkeiten der Ionen *m/z* 183 ([Po-H]$^-$), *m/z* 185 ([P-H]$^-$), *m/z* 369 ([Po+P-H]$^-$) und *m/z* 371 ([2P-H]$^-$) als Funktion der Verdampfertemperatur (T_{Ver}) bei a) künstlich hergestellten Clusterionen und bei b) α-Pinen/Ozon-Reaktionsprodukten.

Nach Erreichen einer Verdampfertemperatur von ca. 350°C waren die rel. Häufigkeiten der artifiziellen Clusterionen auf Werte nahe dem Rauschen gesunken, wohingegen die Intensitäten der [M-H]$^-$-Ionen der monomeren Säuren bis zum Erreichen dieser Temperatur anstiegen (Abb. 55 a). Abbildung 55 b) stellt den Einfluß der Temperatur auf die Monomer/Dimer-Verhältnisse für den Fall dar, daß das Gemisch der Oxidationsprodukte von α-Pinen aus der Reaktionskammer in die APCI-Quelle überführt wurde. Dabei steigen die rel. Häufigkeiten der deprotonierten Dimere mit steigender Temperatur bis etwa 500°C an, während die rel. Häufigkeiten von [M-H]$^-$-Ionen der monomeren Säuren nahezu konstant bleiben. Zwischen 500°C und 600°C beginnen schließlich die rel. Häufigkeiten der derprotonierten Monomere und Dimere zu sinken (Abb. 55 b).

Wird zunächst berücksichtigt, daß die Verdampfertemperatur insbesondere die Vorgänge vor der Ionisierung beeinflußt, so kann mit Hilfe des temperaturabhängigen Verhaltens der [M-H]$^-$-Ionen der Monomere bei *m/z* 183 und *m/z* 185 ein näherer Einblick in die zugrundeliegenden Bildungsprozesse erlangt werden. Bei Betrachtung der artifiziellen Cluster deuten die zwischen 200 und 350°C ansteigenden rel. Ionensignalintensitäten der Monomere bei abnehmenden rel. Häufigkeiten der Clusterionen darauf hin, daß sich deren Bildung höchstwahrscheinlich nicht auf einen Assoziationsprozeß in der Gasphase zurückführen läßt. Wenn die Assoziatbildung auf Prozesse in der Gasphase beruhten, sollten diese einer Kinetik erster Ordnung folgen [304] und die rel. Häufigkeiten der [M-H]$^-$-Ionen von monomeren und dimeren Produkten wären demzufolge nicht anti-korreliert. In diesem Falle würden die zugrundeliegenden Prozesse in der APCI-Quelle wie folgt stattfinden: Die wäßrigen Lösungen von Pin- und Pinonsäure werden in der geheizten Region der Quelle versprüht, das Lösungsmittel verdampft und neutrale Monomere sowie neutrale Dimere gelangen desolvatisiert zur Ionisationszone. Die Konzentration der gebildeten Dimeren hängt unmittelbar von den Konzentrationen der organischen Säuren in Lösung ab. Die Bildung der Dimere könnte unter diesen Bedingungen in der Lösung wie auch nach dem Verdampfen der Monomere stattgefunden haben.

Da aber die im Temperaturbereich von 200 bis 350°C beobachtete deutliche Abnahme der rel. Häufigkeiten der Clusterionen auch durch eine Erhöhung der inneren Energie wegen der erhöhten Zufuhr thermischer Energie hervorgerufen werden kann, könnten auch Ionen-

Molekül-Reaktionen zur Generierung der hier beobachteten artifiziellen Dimeranionen beitragen (Abb. 55 a). Unter diesen Bedingungen führte die erhöhte Stoßrate zwischen Analytmolekülen und Ionen dazu, daß die durch Ionen-Molekül-Reaktionen gebildeten Clusterionen unmittelbar durch erneute Stöße wieder in ihre Monomere zerfallen. Die rel. Häufigkeiten der monomeren Ionen erhöhten sich somit bei gleichzeitig abnehmenden rel. Häufigkeiten ihre Clusterionen. Letztendlich fällt eine abschließende Bewertung aufgrund der Komplexität der Bildungsmöglichkeiten von Clusterionen im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen jedoch schwer. Es ist aber festzuhalten, daß aufgrund der niedrigen Konzentrationen von Carbonsäureprodukten und der üblicherweise eingestellten Verdampfertemperaturen von mindestens 350°C eine artifizelle Bildung von Clustern keine signifikante Rolle bei den On-line APCI(-)-MS-Studien von Assoziaten der Monoterpen/Ozon-Reaktion zu spielen vermag.

Die Resultate der hier durchgeführten On-line APCI(-)-MS-Untersuchungen zeigen, daß Dimere einen wesentlichen Teil der organischen Partikelphase aus der α-Pinen/Ozon-Reaktion darstellen. Das beobachtete Verhältnis der deprotonierten monomeren und dimeren Reaktionsprodukte ist nahezu unabhängig von der Konzentrationen der Reaktanden, und $[M-H]^-$ Ionen von Dimeren traten selbst bei Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze von einigen ppt(v/v) auf. Da ein thermischer Zerfall (*thermal declustering*) der Dimerionen erst bei Temperaturen oberhalb von 500°C eine Rolle spielt (Abb. 55 b), müssen die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den untersuchten Carbonsäuren vergleichsweise stark sein und deren thermische Stabilität sehr hoch sein. Zudem sind Temperaturen > 250°C notwendig, um die Dimere effektiv in die Gasphase zu überführen und damit zur Ionisation zugänglich zu machen. Die Tatsache, daß keine $[M-H]^-$-Ionen von Oligomerionen (z. B. Trimere) als Reaktionsprodukte der α-Pinen/Ozon-Reaktion beobachtet wurden, deutet auf vergleichsweise schwache Wechselwirkungen zwischen Monomeren und Dimeren in der Gasphase hin. Ein solches Verhalten steht im Einklang zur simulierten Molekülgeometrie von Dimeren der Ozonolyse von α-Pinen, wie z. B. das in Abbildung 56 dargestellte *cis*-Pinonsäure-*cis*-Pinsäure-Dimer, bei welchem die funktionellen Gruppen durch die ausgebildeten intermolekularen Wechselwirkungen effektiv abgeschirmt sind (siehe auch Abb. 53).

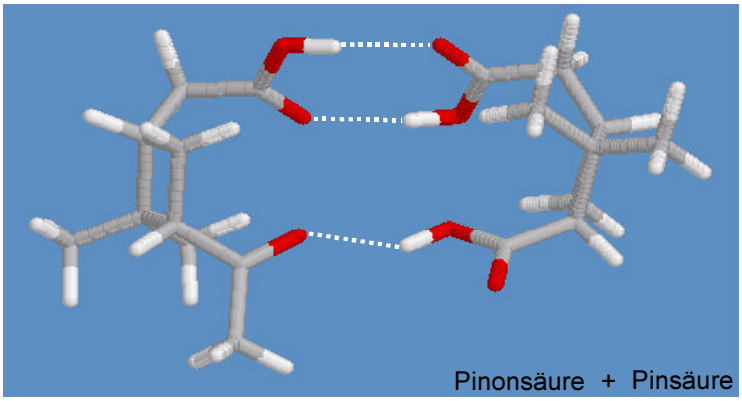


Abb. 56: Ergebnis der Simulationsrechnungen (PM3/AM3) zur Molekülgeometrie eines Dimers (MW 369) von Pinonsäure (MW 184) und Pinsäure (MW 186), welches vermutlich durch die Ausbildung von drei intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in der Gasphase gebildet wird.

Die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten und daraus abgeleiteten Stabilitäten von artifiziellen Clusterionen und den deprotonierten dimerisierten Reaktionsprodukten ließen sich in weiteren Studien zur Bestimmung von rel. Translationsenergien näher charakterisieren. Hierzu wurde der Verlauf der rel. Häufigkeiten von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 369 und *m/z* 371 in Abhängigkeit von der angelegten CID-Spannung innerhalb der Ionenoptik aufgezeichnet (Abb. 57, vergl. Abb. 7).

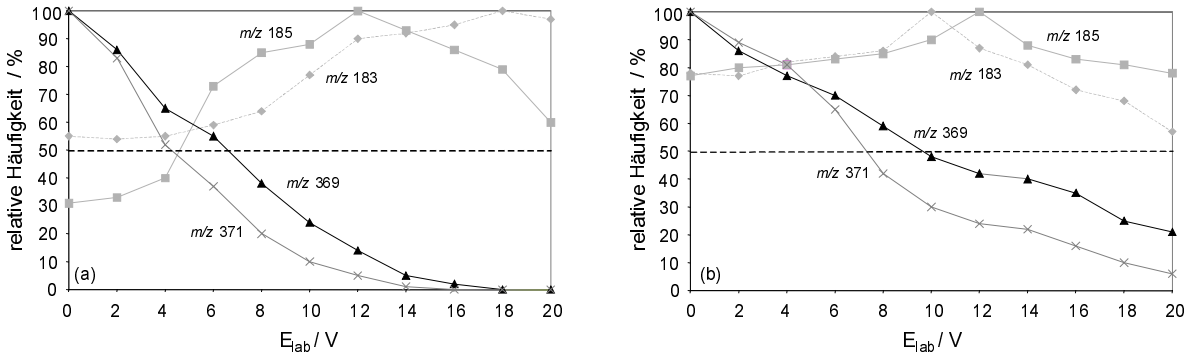


Abb. 57: Rel. Häufigkeiten der Quasimolekülionen *m/z* 183 ($[Po-H]^-$), *m/z* 185 ($[P-H]^-$), *m/z* 369 ($[Po+P-H]^-$) und *m/z* 371 ($[2P-H]^-$) als Funktion der CID-Spannung innerhalb der Ionenoptik (E_{lab}), a) Quasimolekülionen künstlich hergestellter Cluster und b) der Oxidationsprodukte.

Die Dissoziation der Assoziate in ihre monomeren Spezies wird durch Kollision mit der noch vorhandenen Restmatrix hervorgerufen. Im Falle der künstlichen Cluster nahmen die rel. Häufigkeiten der deprotonierten monomeren Spezies, $[Po-H]^-$ und $[P-H]^-$, bei sequentieller Erhöhung der CID-Spannung im Bereich zwischen 0 und 12 V deutlich zu, während die rel. Häufigkeiten der deprotonierten Dimere (*m/z* 369 und *m/z* 371) abnahmen (Abb. 57 a). Diese Zunahme der monomeren Ionen mit zunehmender Beschleunigung durch das angelegte Potential war hingegen wesentlich schwächer ausgeprägt für die aus der Reaktion gebildeten Produkte, wobei auch die Dissoziation der Dimerionen deutlich schwächer verlief. Übereinstimmend wurde für beide Systeme ein Abfall der rel. Häufigkeiten der monomeren $[M-H]^-$-Ionen ab ca. 12 V beobachtet. Die im folgenden durchgeführte quantitative Nutzung dieser Daten beruht im wesentlichen auf zwei Annahmen:

1. Die bei *m/z* 369 und *m/z* 371 beobachteten Ionen sind $[M-H]^-$-Mutterionen, welche hauptsächlich in ihre Monomere dissoziieren, so daß andere Fragmentierungswege vernachlässigt werden können.

2. Unter dem im Bereich der Ionenoptik herrschendem Gasdruck von ca. 0.1 Pa wird eine Stoßaktivierung als Folge von Einzelstößen angenommen. Diese Annahme erlaubt die Konversion der Translationsenergien E_{lab} zu E_{cm} [214, 305].

Mit dem Ziel Informationen über Energiedifferenzen bei gleichen Bedingungen zu ermitteln, wurde die angelegte Spannung (E_{lab}) bei 50 % Transmission der Mutterionen über Gleichung 16 in rel. Translationsenergien in Schwerpunktskoordinaten umgerechnet. Die Resultate sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Tab. 12: Ermittelte rel. Translationsenergien in Schwerpunktskoordinaten bei 50 % Transmission der Mutterionen.

Ionen	$E_{cm\ 50}$ (dimere Produkte) / eV	$E_{cm\ 50}$ (künstliche Cluster) / eV	ΔE_{cm} / eV
$[Po+P-H]^-$	0.63	0.42	0.21
$[2P-H]^-$	0.49	0.28	0.21

Bindungsenergien in assoziierten Carbonsäurespezies liegen im Bereich zwischen 100 und 150 kJ mol^{-1} (Dissoziation bei Aktivierungsenergien von 1-1.5 eV E_{cm}) [300, 301]. Unter Berücksichtigung dieser Werte sind die beobachteten Unterschiede der rel. Translationsenergien (Tabelle 12) vergleichsweise niedrig (0.21 eV oder 20 kJ mol^{-1}). Ursache für die vorliegenden Unterschiede könnten sich aus den vollkommen verschiedenen Matrizes ergeben, aus welchen die verschiedenen deprotonierten Assoziate hervorgingen [306, 307]. So kann durch die Verwendung protonenhaltiger Lösungsmitteln die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen durch eine Blockierung der funktionellen Gruppen erschwert sein. Zusätzlich verhindert eine Dissoziation in Lösung die Bildung neutraler Moleküle. Bei den in der Gasphase gebildeten Monomeren aus der α-Pinen/Ozon-Reaktion ist der Einfluß von Wasser offenbar unbedeutend (60 % rel. Feuchte) und es kommt zu einer ungestörten Stabilisierung der Wasserstoffbrücken-bindungen. Die höhere Stabilität der in der Gasphase aus der α-Pinen/Ozon-Reaktion gebildeten Dimere ließe sich gegebenenfalls auch auf eine Resonanzstabilisierung wie auch höher symmetrisch ausgerichteten O-H···O Bindung zurückführen [308].

Für die Interpretation der vorgestellten Ergebnisse ist bereits an dieser Stelle auf die nachfolgend in Abschnitt 9.2 dargestellten Studien zur chemischen Charakterisierung von $[M-H]^-$-Ionen der Dimere aus der α-Pinen/Ozon-Reaktion zu verweisen. Als ein Ergebnis dieser Studien zeigte sich, daß diese Ionen eine oftmals sehr komplexe chemische Zusammensetzung aufweisen, welche sich vermutlich auf die Bildung strukturell unterschiedlicher Dimere mit gleichen Nominalmassen zurückführen läßt. Desweiteren konnten für bestimmte deprotonierte Dimere durchaus signifikante Abspaltungen kleinerer Neutralteilchen wie z. B. H_2O verzeichnet werden, so daß die oben getroffene erste Annahme (1.) nicht uneingeschränkt zutrifft. Die aus den rel. Translationsenergien bestimmten Bindungsenergien von nur 61 kJ mol^{-1} für das heteromolekulare (*m/z* 369) und 47 kJ mol^{-1} für das homomolekulare deprotonierte Dimer (*m/z* 371) aus der α-Pinen/Ozon-Reaktion könnten demnach ein Resultat dieser nur schwer quantitativ zu erfassenden Eigenschaften von Dimeren biogenen Ursprungs sein. Wie sich in weiteren CID-Studien jedoch zeigte, existieren zum Teil deutliche Unterschiede in den rel. Translationsenergien zwischen einzelnen $[M-H]^-$-Ionen der Dimere aus der Ozonolyse von α-Pinen. Dies ist in Abbildung 58 an ausgewählten Dimerionen gezeigt.

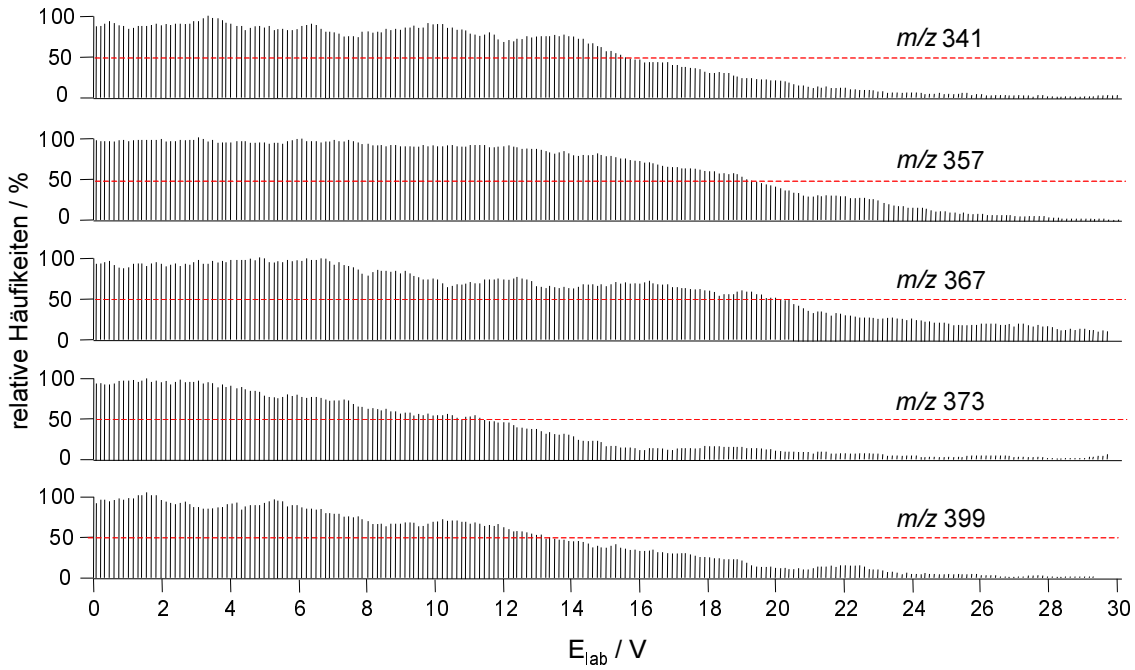


Abb. 58: Beobachtete rel. Häufigkeiten von $[M-H]^-$-Ionen von Dimeren aus der α-Pinen/Ozon-Reaktion als Funktion der CID-Spannung innerhalb der Ionenoptik (E_{lab}).

Die nach Gleichung 16 berechneten rel. Translationsenergien bei 50 % Transmission der Mutterionen sind in Tabelle 13 aufgelistet.

Tab. 13: Ermittelte rel. Translationsenergien in Schwerpunktskoordinaten bei 50 % Transmission der Mutterionen unterschiedlicher deprotonierter Dimere der α-Pinen/Ozon-Reaktion.

$[M-H]^-$	$E_{cm\ 50}$ / eV	$E_{Dissoziation}$ / kJ mol^{-1}	$\Delta E_{Dissoziation}$ / kJ mol^{-1}
m/z 357	1.47 ± 0.04	140	—
m/z 367	1.44 ± 0.03	137	3
m/z 341	1.29 ± 0.04	123	17
m/z 373	1.09 ± 0.06	104	36
m/z 399	0.91± 0.1	87	53

Als Ergebnis dieser Untersuchungen zeigte sich, daß für einzelne der hier untersuchten Dimerionen multifunktioneller Carbonsäuren aus der α-Pinen/Ozon-Reaktion Bindungsenergien bestimmt wurden, die mit den bereits zitierten Literaturwerten von 100 - 150 kJ mol^{-1} für assoziierte Carbonsäurespezies in guter Übereinstimmung stehen. Die $[M-H]^-$-Ionen (*m/z* 357) mit der höchsten Stabilität repräsentieren deprotonierte – aus Pin- und Norpinsäure zusammengesetzte – Dimere, welche bereits bei Untersuchungen zur Assoziation von Carbonsäurestandards in der Gasphase beobachtet wurden (siehe Abb. 52 und Abb. 53). Zur Erklärung der in Tabelle 13 aufgezeigten Stabilitätsunterschiede zwischen den unterschiedlichen Dimerionen wäre eine nähere Kenntnis ihrer chemischen

Zusammensetzung bzw. der Dimerstrukturen notwendig. Aufgrund der hohen Komplexität des hier untersuchten Systems wurden daher zunächst grundlegende Studien zum Potential von Carbonsäuren zur Dimerisierung mittels einfacher Modellsysteme durchgeführt.

9.1.2 Studien zum Potential von Carbonsäuren zur Dimerbildung

Zur detaillierten Studie von intermolekularen Wechselwirkungen zwischen unterschiedlich funktionalisierten Carbonsäuren wurden Modellsubstanzen wie z. B. Maleinsäure oder 2-Hydroxy-benzoesäure zunächst in die Gasphase eines 2 L Glasgefäßes überführt und anschließend mit Hilfe eines Trägergasstroms (synth. Luft) direkt in die APCI-Quelle des Massenspektrometers überführt.

Abbildung 59 zeigt die On-line APCI(-)-MS-Spektren der in die Gasphase überführten Verbindungen 2-Hydroxy-benzoesäure und 3-Hydroxy-benzoesäure. Dabei konnte für 2-Hydroxy-benzoesäure (MW 138) keine Bildung von Dimeren nachgewiesen werden, wohingegen im Massenspektrum von 3-Hydroxy-benzoesäure (MW 138) ein intensives Signal der entsprechenden deprotonierten Assoziate bei *m/z* 275 beobachtet wurde. Die mit Hilfe von Simulationsrechnungen (PM3/AM3) optimierte Geometrie von 2-Hydroxy-benzoesäure verdeutlicht, daß bei der ortho-substituierten Hydroxy-benzoesäure die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung begünstigt ist (Abb. 59). Wegen der daraus resultierenden Abschirmung der Carboxylfunktion ist wahrscheinlich die Bildung stabiler Assoziate von 2-Hydroxy-benzoesäure unterbunden. Im Gegensatz dazu wird eine vergleichsweise bevorzugte Bildung von intermolekularen Wechselwirkungen für 3-Hydroxy-benzoesäure auf Basis von Simulationsrechnungen angenommen. Die Stabilisierung der Dimere der 3-Hydroxy-benzoesäure kann mittels zwei intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen (Abb 59).

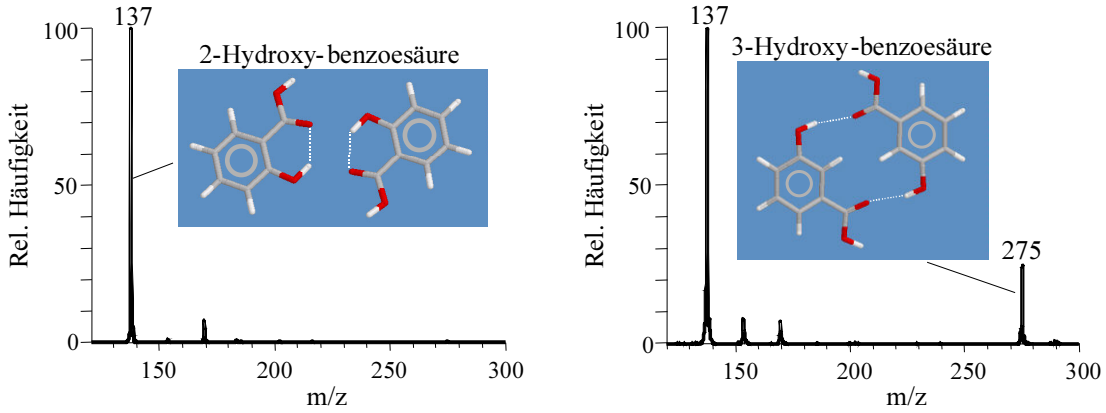


Abb. 59: On-line APCI(-)-MS-Spektren von $[M-H]^-$-Ionen der in die Gasphase überführten Verbindungen 2-Hydroxy- und 3-Hydroxy-benzoesäure (*m/z* 137) und die Ergebnisse der Simulationsrechnungen (PM3/AM3) zur Molekülgeometrie der jeweiligen monomeren bzw. assoziierten Carbonsäuren in der Gasphase.

Nähere Untersuchungen von Malein- und Fumarsäure, zwei C_4-Dicarbonsäuren in *cis*- bzw. *trans*-Konfiguration, unterstützen die Hypothese, daß intramolekulare Wasserstoff-

brückenbindungen die Neigung zur Dimerbildung von Carbonsäuren in der Gasphase deutlich abschwächen. So zeigt Maleinsäure (*m/z* 115) eine verstärkte Tendenz zur Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung und weist demnach nur geringe rel. Häufigkeiten ihrer deprotonierten Dimere bei *m/z* 231 im MS-Spektrum auf (Abb. 60). Die in Abbildung 60 dargestellten Ergebnisse der PM3/AM3-Simulationsrechnungen zeigen, daß zwei assoziierte Maleinsäuremoleküle, welche über intramolekulare Wechselwirkungen verfügen, nur über eine Wasserstoffbrückenbindung binden. Im Falle des *trans*-Isomers (Fumarsäure, *m/z* 115) wird dagegen eine Dimerisierung über zwei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen angenommen (Abb. 60). In Übereinstimmung dazu, wurden vergleichsweise hohe rel. Häufigkeiten deprotonierter Dimere der Fumarsäure (*m/z* 231) im MS-Spektrum beobachtet (Abb. 60).

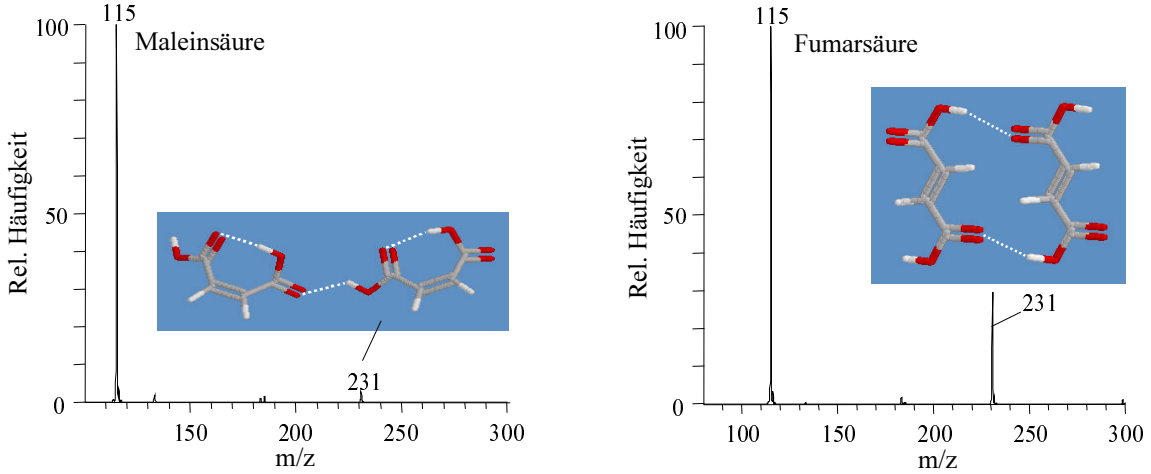


Abb. 60: On-line APCI-MS-Spektren von Malein- und Fumarsäure (*m/z* 115) in der Gasphase sowie das Ergebnis von Simulationsrechnungen (PM3/AM3) zur Molekülgeometrie der jeweils assoziierten Carbonsäuren.

Die rel. Häufigkeiten der detektierten $[M-H]^-$-Ionen der verschiedenen Dimere lassen jedoch nur eingeschränkte Aussagen über die ursprünglichen Monomer/Dimer-Verhältnisse in der Gasphase zu. So besteht die Möglichkeit, daß bei der thermischen Verdampfung der Analyten speziell solche Assoziate durch die Erhöhung der inneren Energie dissoziieren, welche nur über verhältnismäßig schwache intermolekulare Wechselwirkungen verfügen. Um nähere Aussagen über die Stabilität der oben genannten deprotonierten homomolekularen Dimere der Fumar- und Maleinsäure treffen zu können, wurden CID-Experimente durchgeführt. Im Rahmen der in Abbildung 61 gezeigten Untersuchungen dissoziierten die deprotonierten Dimere (*m/z* 231) ausschließlich in ihre monomeren Bestandteile (*m/z* 115), so daß die zur Bestimmung rel. Translationsenergien in Abschnitt 9.1.1 genannte erste Voraussetzung erfüllt ist.

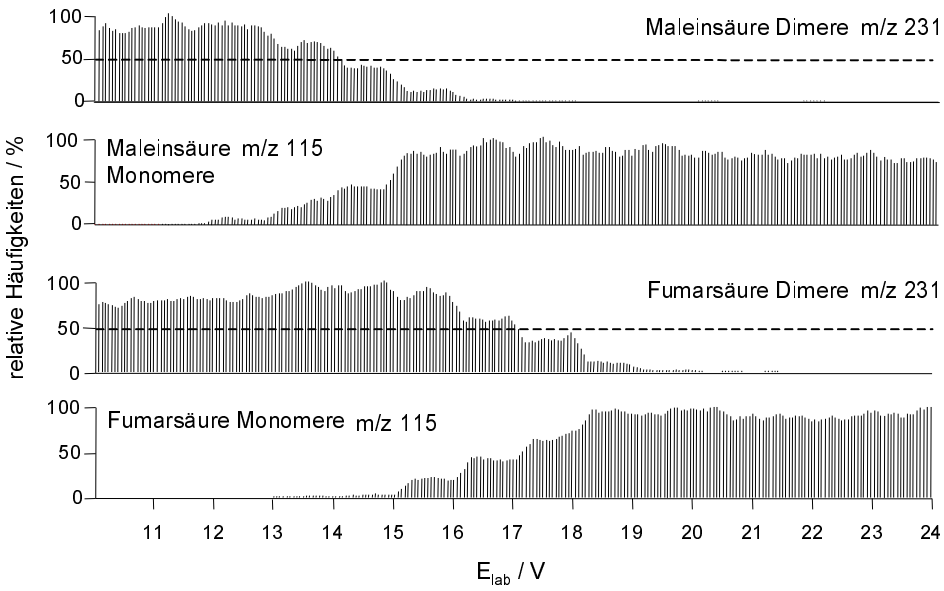


Abb. 61: Mittels On-line APCI-MS aufgenommene rel. Haufigkeiten von Dimerionen der Malein- und Fumarsäure bei *m/z* 231 sowie deren Fragmentionen (*m/z* 115) als Funktion der CID-Spannung innerhalb der Ionenoptik (E_{lab}).

Als ein Ergebnis der CID-Studien zeigte sich, daß eine Fragmentierung der deprotonierten Maleinsäuredimere bei einer Kollisionsenergie von 12 V einsetzte, wohingegen die Dissoziation deprotonierter Fumarsäuredimere erst bei 14 V beobachtet wurde. Wie erwartet, wiesen die rel. Häufigkeiten der Tochterionen (*m/z* 115) ein dazu inverses Verhalten auf. Zur Ermittlung der Energiedifferenz zwischen den untersuchten Dimeren der *cis*- und *trans*-C_4-Dicarbonsäuren wurde die angelegte Spannung (E_{lab}) bei 50 % Transmission der Mutterionen über Gleichung 16 in rel. Translationsenergien in Schwerpunktskoordinaten umgerechnet [305]. Die so ermittelten rel. Translationsenergien in Schwerpunktskoordinaten der deprotonierten Fumar- und Maleinsäureassoziate sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Tab. 14: Ermittelte rel. Translationsenergien in Schwerpunktskoordinaten bei 50 % Transmission der Mutterionen der deprotonierten Dimerionen der Malein- und Fumarsäure.

deprotonierte Dimere	$E_{cm\ 50}$ / eV	$E_{Dissoziation}$ / kJ mol^{-1}	$\Delta E_{Dissoziation}$ / kJ mol^{-1}
Maleinsäure	1.61 ± 0.6	153	27
Fumarsäure	1.89 ± 0.6	180	—

In Übereinstimmung mit den unterschiedlichen rel. Häufigkeiten der Dimerionen von Fumar- und Maleinsäure in den Massenspektren bzw. der jeweils vorgeschlagenen Bindungskomplexität, konnte eine um 27 kJ mol^{-1} höhere Dissoziationsenergie für Fumarsäure gegenüber Maleinsäure bestimmt werden (Tab. 14, vergl. Abb. 60). Im Vergleich zu den bereits ermittelten rel. Dissoziationsenergien für Dimere

multifunktioneller Carbonsäuren aus der Ozonolyse von α-Pinen von bis zu 140 kJ mol^{-1} (vergl. Tab. 13) wie auch den Literarturwerten von 100 –150 kJ mol^{-1} für assoziierte Carbonsäurespezies [300, 301] sind jedoch die Energiewerte für Dimerionen von Malein- und Fumarsäure von 153 bzw. 180 kJ mol^{-1} unerwartet hoch. Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich bis zu vier intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carbonsäureprodukten von α-Pinen ausbilden können, wohingegen sich die Dimere von Fumarsäure nur über zwei Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren können.

Da keine Kontrolle des Drucks in der CID-Zone während der Experimente erfolgte, fallen detaillierte Aussagen über die zugrundeliegenden Stoßprozesse schwer. Daher können auch leicht Dissoziationsenergien bestimmt werden, die um Faktor 2 vom wahren Wert abweichen, und somit die zu hoch bestimmten Dissoziationsenergien der Assoziate der Fumar- und Maleinsäure erklären würden. Weiterhin kann vermutet werden, daß die hier ermittelten rel. Translationsenergien der Dimere biogenen Ursprungs wahrscheinlich zu niedrig bestimmt wurden, da die Abspaltung kleinerer Neutralteilchen wie z. B. H_2O oder CO_2 beobachtet wurde. Bei der alleinigen Abspaltung dieser Fragmente bleiben intermolekulare Wechselwirkungen erhalten, während gleichzeitig aber eine Erniedrigung der rel. Häufigkeiten der Mutterionen beobachtet wird. Übereinstimmend zeigten die hier präsentierten CID-Studien jedoch, daß die intrinsischen Eigenschaften der Monomere wie auch die geometrische Struktur der Assoziate wesentlich für deren Stabilität in der Gasphase ist.

9.1.3 Vergleich des Potentials zur Bildung von Assoziaten und Partikeln bei der Ozonolyse von α-Pinen und Sabinen

Untersuchungen zur Partikelbildung bei der Ozonolyse von α-Pinen und Sabinen belegen, daß Sabinen eine wesentlich effizientere Vorläufersubstanz zur Generierung von neuen Partikeln im Vergleich zu α-Pinen darstellt [309]. In Übereinstimmung mit den zitierten Arbeiten konnte als Ergebnis der hier durchgeführten Reaktionskammerstudien eine um ca. Faktor 2 höhere maximale Partikelanzahlkonzentration für das Sabinen/Ozon- im Vergleich zum α-Pinen/Ozon-Reaktionssystem bestimmt werden (Abb. 62), und daß obwohl beide Monoterpene vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gegenüber Ozon besitzen [260, 245]. Zudem ist der Einsatz der Partikelbildung wie auch das Maximum der Partikelanzahlkonzentration des α-Pinen/Ozon-Systems zu späteren Reaktionszeiten verschoben. Nach einer Reaktionszeit von ca. 2 h wurden für beide Systeme gleiche Partikelanzahlkonzentrationen von ca. 2000 Partikel pro cm^3 gemessen. Dabei deutet die weitaus effizientere Partikelneubildung bei der Ozonolyse von Sabinen darauf hin, daß trotz des geringeren Umsatzes von Sabinen insbesondere die Bildung von schwerflüchtigen Oxidationsprodukten im Vergleich zum α-Pinen/Ozon-System bevorzugt ist.

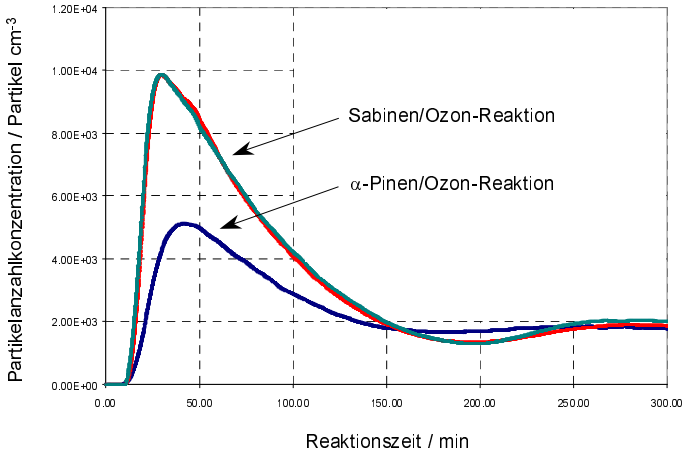


Abb. 62: Partikelanzahlkonzentrationen aus der Ozonolyse von Sabinen und α-Pinene als Funktion der Reaktionszeit (Start der Reaktion bei t = 0 min). Die Experimente wurden dabei unter vergleichbaren Bedingungen in der 490 L Reaktionskammer bei einer rel. Feuchte von ≤ 1 % durchgeführt. Die Anfangskonzentrationen betrugen für Ozon jeweils 266 ppb(v/v), für Sabinen 167 ppb(v/v) und für α-Pinen 303 ppb(v/v).

Um einen näheren Einblick in die zugrundeliegenden physikochemischen Prozesse bei der Partikelneubildung als Folge der Ozonolyse von Sabinen und α-Pinen zu erlangen, wurde die Bildung schwerflüchtiger Reaktionsprodukte in Echtzeit mittels On-line APCI(-)-MS untersucht. Die Abtrennung der Gasphasenprodukte von der Partikelphase erfolgte dabei noch vor Einführung des Reaktionsgasstroms in die APCI-Quelle mittels eines Denuder-Systems (vergl. Abb. 7).

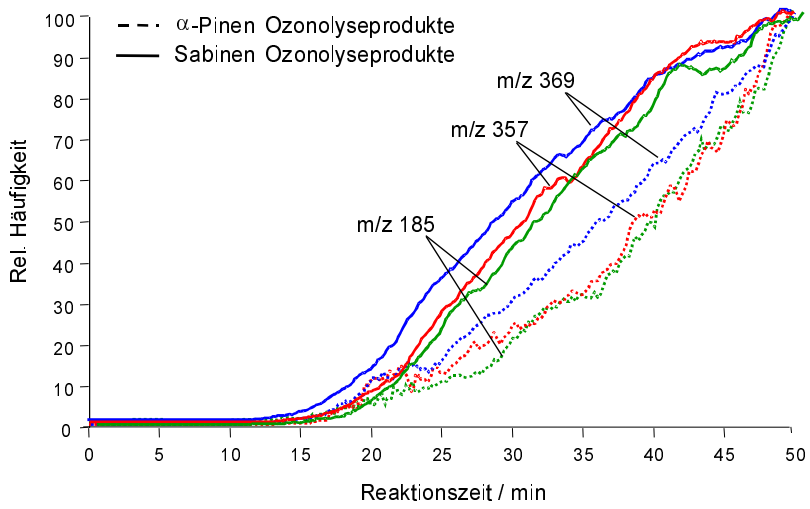


Abb. 63: Mittels On-line APCI(-)-MS aufgenommenen rel. Häufigkeiten von ausgewählten schwerflüchtigen Oxidationsprodukten aus der Ozonolyse von Sabinen und α-Pinen als Funktion der Reaktionszeit der Ozonolyseexperimente (Start der Reaktion bei t = 0 min).

Wie in Abbildung 63 anhand der rel. Häufigkeiten von Pin- und Sabinsäure (*m/z* 185) wie auch unterschiedlicher Carbonsäuredimere bei *m/z* 357 und *m/z* 369 zu sehen ist, nahmen die Ionensignalintensitäten eine Reihe von schwerflüchtigen Oxidationsprodukten bei der Sabinen-Ozonolyse eher zu als bei der α-Pinen-Ozonolyse. Diese Unterschiede zwischen den Ionensignalintensitäten der α-Pinen- und Sabinen-Oxidationsprodukten könnten eine wesentlich Rolle sowohl für die beobachteten zeitlich verschiedenen Einsätze der Partikelneubildung als auch für die unterschiedlichen maximalen Partikelanzahlkonzentration der beiden Reaktionssysteme spielen (siehe Abb. 62). Unter der Annahme, daß Dimerprodukte sehr niedrige Dampfdrücke aufweisen, könnte die beobachtete hohe Bildungstendenz der Carbonsäuredimere bei der Ozonolyse von Sabinen zwischen 15 und 35 min Reaktionszeit das vergleichsweise hohe Partikelneubildungspotential der Sabinen-Ozonolyse erklären.

Zur relativen Abschätzung der Verteilung unterschiedlicher monomerer und dimerer Oxidationsprodukte wurden zwei verschieden Versuchsreihen durchgeführt. So wurden die rel. Signalintensitäten der $[M-H]^-$-Ionen ausgewählter Oxidationsprodukte aus der Ozonolyse von α-Pinen zunächst unter Verwendung eines Aktivkohle-gefüllten Diffusionsabscheiders (siehe Abb. 7) und anschließend ohne Denudersystem mittels On-line APCI(-)-MS aufgenommen. In Abbildung 64 sind die während dieser Versuche beobachteten rel. Ionensignalintensitäten exemplarisch für einzelne monomere Oxidationsprodukte dargestellt.

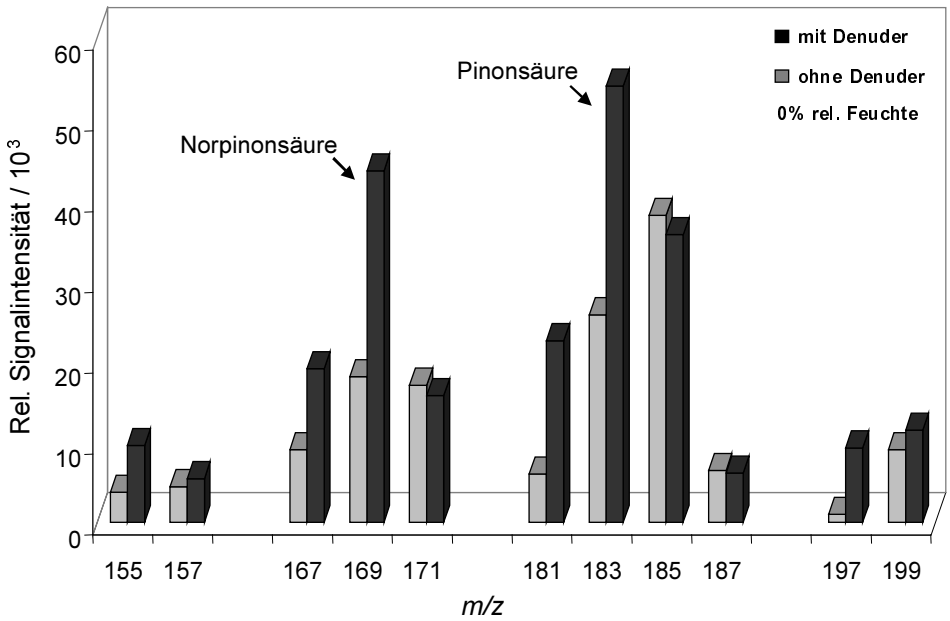


Abb. 64: Mit und ohne Einsatz eines Aktivkohle-gefüllten Diffusionsabscheiders beobachtete rel. Signalintensitäten der $[M-H]^-$-Ionen ausgewählter monomerer Oxidationsprodukte aus der Ozonolyse von α–Pinen bei einer rel. Feuchte von 0 %.

Über das Verhältnis der rel. Signalintensitäten der Oxidationsprodukte der α-Pinen/Ozon-Reaktion in der Gas- und Partikelphase bzw. nur in der Partikelphase wurde anschließend die Verteilung einzelner Produkte zwischen Gas- und Partikelphase relativ zueinander abgeschätzt (Abb. 65).

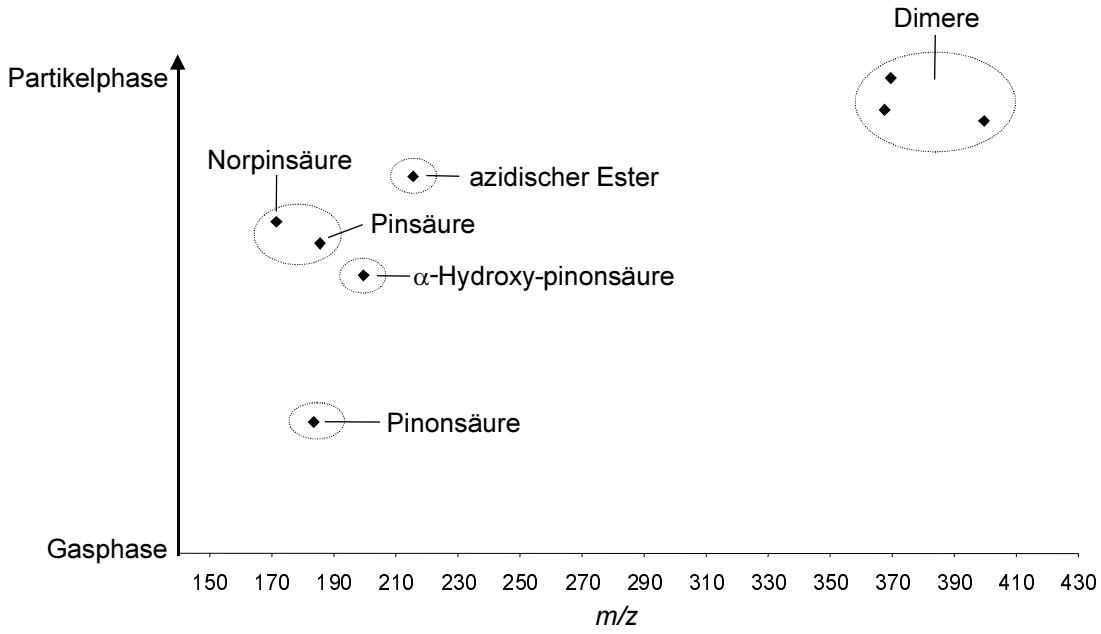


Abb. 65: Abschätzung der relativen Verteilung ausgewählter Oxidationsprodukte der α-Pinen/Ozon-Reaktion zwischen Gas- uns Partikelphase.

Bei dieser Auftragung ergab sich zum einen, daß eine Gruppierung der Produkte hinsichtlich ihre Verteilung zwischen Gas-und Partikelphase als Funktion ihrer funktionellen Gruppen zu beobachten ist (Abb. 65). Zum anderen zeigte sich, daß Dimere vermutlich reine Partikelphasenprodukte der Ozonolyse von Monoterpenen darstellen. Aufgrund ihrer somit sehr niedrigen Dampfdrücke stellen sie wahrscheinlich die entscheidenden Komponenten für eine Gas-zu-Partikel-Phasenumwandlung dar. Eine höhere Bildungrate dieser Assoziate führte demnach zu einer effizienteren Nukleation bzw. zu einer höheren maximalen Partikelanzahlkonzentration. Das hier beobachtete deutlich höhere Partikelneubildungspotential für Sabinen im Vergleich zu α-Pinen (siehe. Abb. 62) läßt sich daher vermutlich auf die effizientere Bildung von Dimeren bei der Ozonolyse von Sabinen am Anfang der Reaktion (15 bis 35 min Reaktionszeit) zurückführen (vergl. Abb. 63).

Darüber hinaus zeigen die in Abbildung 66 dargestellten On-line APCI(-)-MS-Spektren der Produktverteilungen aus der Ozonolyse von α-Pinen und Sabinen bei Gleichgewichtsbedingungen (rel. Feuchte ≤ 1%), daß neben dimeren Reaktionsprodukten auch stabile Trimere im Massenbereich von 480 bis 560 Da bei der Sabinen-Ozonolyse beobachtet werden konnten.

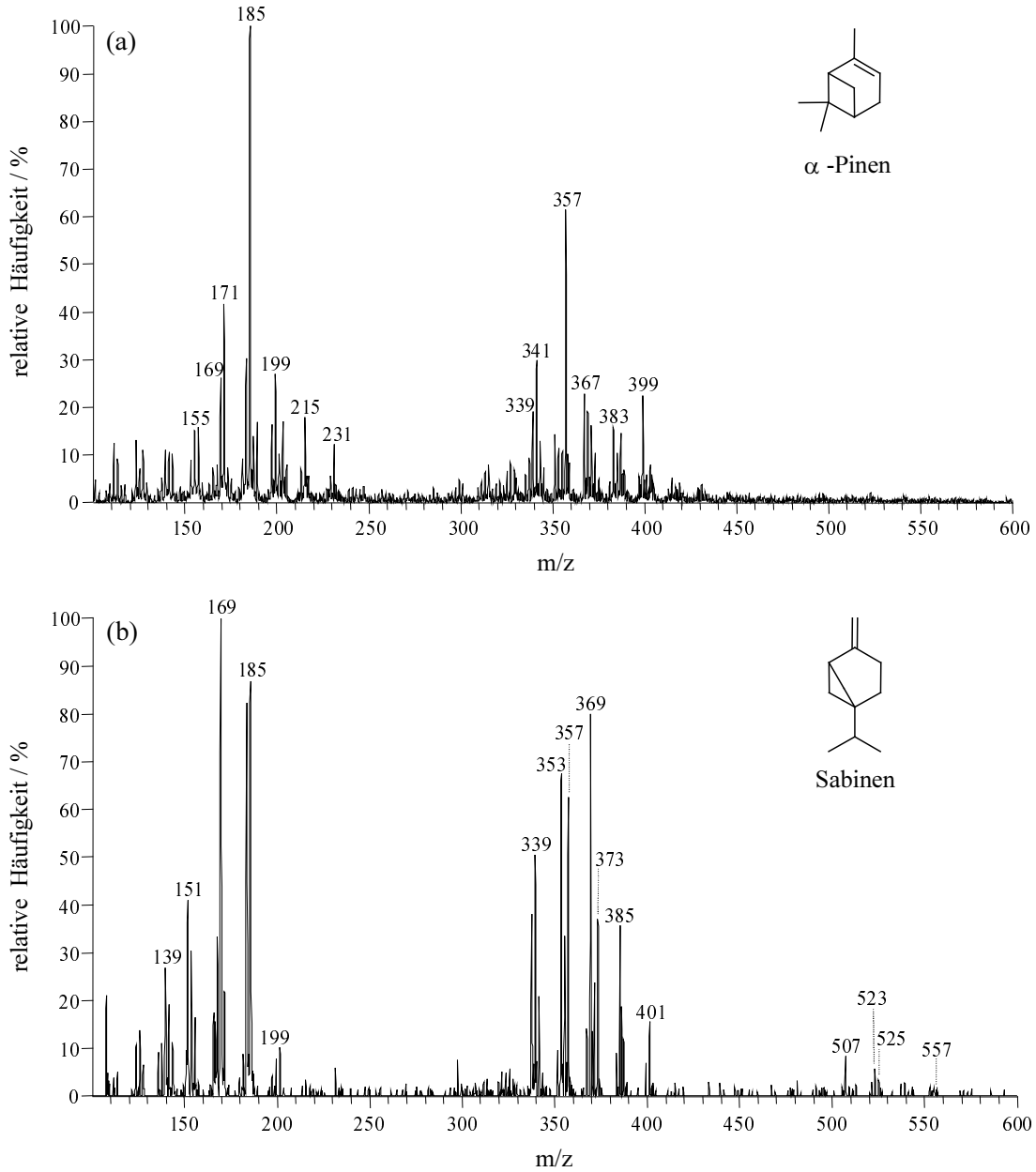


Abb. 66: On-line APCI(-)-MS-Spektren sekundärer organischer Aerosolkomponenten mit α-Pinen (a) und Sabinen (b) als Vorläufersubstanzen.

Der massenspektrometrische Nachweis stabiler Trimere aus den primär gebildeten Oxidationsprodukten von Sabinen stellt dabei sicherlich einen Umstand dar, welcher zum einen homogene Nukleationsprozesse wesentlich begünstigt und zum anderen einen deutlichen Hinweis auf ein mögliches Wachstum der Assoziate (Dimere, Trimere, Tetramere ect.) in der Gasphase bzw. in der bereits neu ausgebildeten Partikelphase liefert. Neben der effizienteren Bildung von schwerflüchtigen Oxidationsprodukten wie z. B Dicarbonsäuren und verschiedener Dimere bei der Ozonolyse von Sabinen, bietet die Bildung trimerer Strukturen eine weitere Erklärung für die im Vergleich zum α-Pinen/Ozon-System höhere maximale Partikelanzahlkonzentration. Die Möglichkeit zur Bildung von stabilen trimeren

Assoziaten scheint – analog zu der vorher diskutierten Dimerbildung – durch die chemische Struktur der Carbonsäureprodukte festgelegt zu sein, wobei hier die Größe der Ringstruktur der monomeren Struktureinheiten vermutlich eine entscheidende Rolle spielt.

Einfache Simulationsrechnungen (PM3/AM3) zeigen, daß aufgrund des 4-gliedrigen Ringsystems multifunktioneller *cis*-Carbonsäuren aus der α-Pinen/Ozon-Reaktion die Dimerisierung unter Ausbildung einer Käfigstruktur stark bevorzugt ist. Dies ist in Abbildung 67 am Beispiel eines Dimers zusammengesetzt aus α-Hydroxy-pinonsäure (MW 200) und Pinsäure (MW 186) dargestellt (vergl. auch Abb. 53 und Abb. 56). Die *cis*-Konfiguration der Carbonsäuren erschwert eine Vergrößerung der Assoziatstruktur unter Einbeziehung einer dritten Carbonsäure, welches die spezifische Bildung stabiler Dimere bei der Ozonolyse von α-Pinen rückblickend erklärt. Obwohl Aussagen über absolute Bindungsenergien der Dimere hier nicht getroffen werden konnten, läßt sich die beträchtliche Stabilität der beobachteten Dimere aus der räumlichen Anordung wie auch der Anzahl der ausgebildeten intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen ableiten.

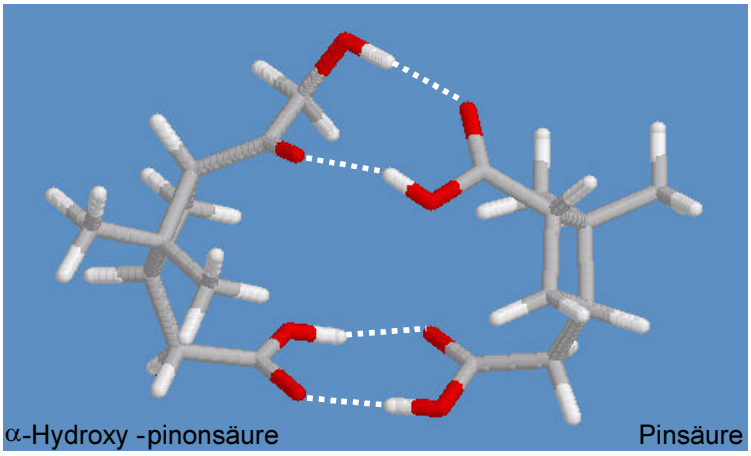


Abb. 67: Ergebnis der Simulationsrechnungen (PM3/AM3) zur Molekülgeometrie eines Dimers von α-Hydroxy-pinonsäure und Pinsäure aus der Ozonolyse von α-Pinen.

Ein charakteristisches Merkmal der monomeren Reaktionsprodukte der Ozonolyse von Sabinen stellt die 3-gliedrige Ringstruktur dar, wobei die funktionellen Gruppen in 1,2-Stellung zueinander angeordnet sind (vergl. Abb. 68 I). Basierend auf den Ergebnissen der PM3/AM3 Simulationsrechnungen am Beispiel von *cis*-Sabinsäure (MW 186) wird gezeigt, daß die effektive Bildung intermolekularer Wechselwirkungen sowohl zwischen zwei Molekülen als auch drei Molekülen der C_9-Dicarbonsäure möglich ist. Das homomolekulare Dimer (MW 372) verfügt über vier intermolekulare Wasserstoffbrücken-bindungen, während die Stabilität des hier präsentierten homomolekularen Trimers (MW 558) der Sabinsäure sich auf die Ausbildung von sechs intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zurückführen läßt (Abb. 68).

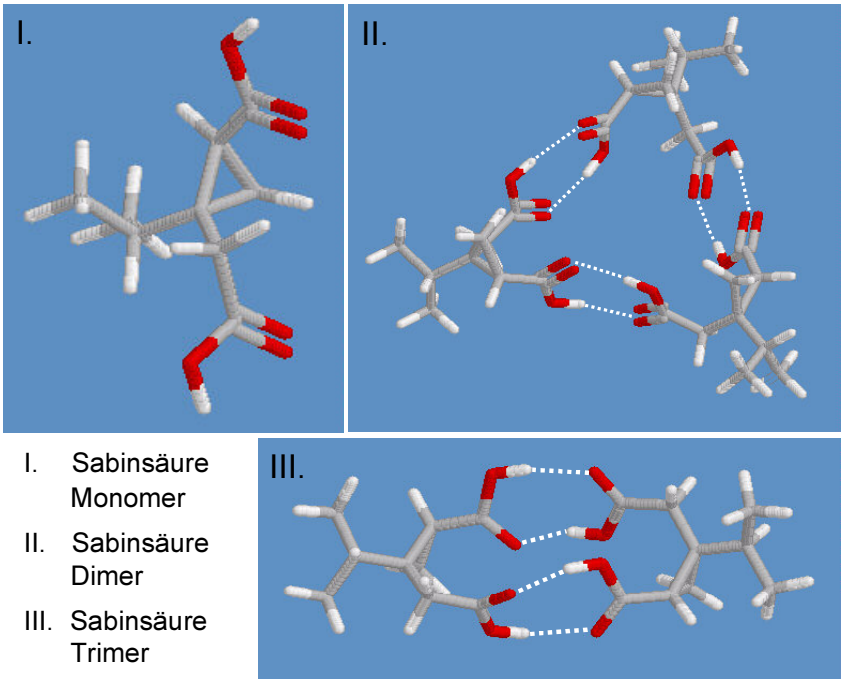


Abb. 68: Ergebnis der Simulationsrechnungen (PM3/AM3) zur Molekülgeometrie von cis-Sabinsäure (MW 186) wie auch der homomolekularen Dimere (MW 371) und Trimere (MW 558) von Sabinsäure aus der Ozonolyse von Sabinen (MW 136).

In bezug auf die Neubildung von Partikeln ist festzuhalten, daß insbesondere das Vermögen multifunktioneller Oxidationsprodukte zur Assoziation in der Gasphase eine entscheidende Rolle für Nukleationsprozesse bei Monoterpen/Ozon-Reaktionssystemen zu spielen scheint. Demzufolge ließe sich aus dem Verhältnis zwischen monomeren, dimeren und trimeren Oxidationsprodukten unterschiedlicher Vorläufersubstanzen (z. B. α-Pinen und Sabinen) direkt auf das Potential zur Partikelneubildung der einzelnen biogenen Kohlenwasserstoffe schließen. Aufgrund der angedeuteten bevorzugten Bildung heteromolekularer Assoziate ist grundsätzlich selbst in stark verdünnten Systemen eine sehr hohe Tendenz zur Partikelneubildung zu erwarten.

9.2 Chemische Charakterisierung von Assoziaten mittels On-line APCI(-)-MS^n

9.2.1 Dimere der α-Pinen/Ozon-Reaktion

Bei der Ozonolyse von α-Pinen konnten eine Reihe von schwerflüchtigen Oxidationsprodukten im Massenbereich von 300 bis 400 Da im On-line APCI(-)-MS-Spektrum beobachtet werden (siehe Abb. 66 a). Dabei wiesen insbesondere $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 357 sehr hohe rel. Signalintensitäten auf. In Abbildung 69 a) ist das MS^2- wie auch MS^3- (*m/z* 357 → *m/z* 339) Spektrum dieser Ionen (*m/z* 357) dargestellt. In guter Übereinstimmung mit dem zuvor in Abschnitt 9.1 präsentierten MS/MS-Spekrum der Dimerionen (*m/z* 357) der Pin- und Norpinsäure als Referenzsubstanzen (siehe Abb. 52 b), zeigt das MS^2-Spektrum von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 357 Tochterionen bei *m/z* 185 und *m/z* 171 mit den höchsten rel. Häufigkeiten (Abb. 69 a). Darüber hinaus konnten weitere Tochterionen bei *m/z* 169 und *m/z* 187 verzeichnet werden. Auf Basis der in Kapitel V, Abschnitt 8.1 charakterisierten monomeren Oxidationsprodukte wird vorgeschlagen, daß diese Tochterionen nicht nur $[M-H]^-$-Ionen von Pinsäure (MW 186) und Norpinsäure (MW 171) darstellen, sondern gleichzeitig auch von Norpinonsäure (MW 170) und 9-Hydroxy-oxo-pinsäure (MW 188). Die hier untersuchten $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 357 aus der α-Pinen/Ozon-Reaktion stammen demnach vermutlich von zwei verschiedenen, jeweils heteromolekular zusammengesetzten Dimeren mit denselben Nominalmassen. Die exakte Massendifferenz des vorzugsweise gebildeten dimeren Produkts aus Pin- ($C_9H_{14}O_4$) und Norpinsäure ($C_8H_{12}O_4$) und des Dimers bestehend aus Norpinonsäure ($C_9H_{14}O_3$) und 9-Hydroxy-oxo-pinsäure ($C_9H_{16}O_4$) beträgt dabei 0.036375 Masseneinheiten und würde nur mittels hochauflösender Massenspektrometrie direkt zugänglich sein.

Darüber hinaus konnte im MS/MS-Spektrum von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 357 eine signifikante Abspaltung von H_2O unter Bildung von Fragmentionen bei *m/z* 339 beobachtet werden (Abb. 69 a). Das entsprechende MS^3-Spektrum (*m/z* 357 → *m/z* 339) zeigte erneut Fragmentionen bei *m/z* 169 sowie bei *m/z* 295, wobei erstere vermutlich $[M-H]^-$-Ionen von Norpinonsäure darstellen und letztere wahrscheinlich durch die Abspaltung von CO_2 gebildet wurden (Abb. 69 a). Die Beobachtung von Fragmentionen bei *m/z* 125 im MS^3-Spektrum stützt die Struktur von Norpinonsäure (*m/z* 169), da eine sehr effiziente Abspaltung von CO_2 (44 Da) charakteristisch für Ketocarbonsäuren ist (siehe Tab. 7).

MS/MS-Studien zur Charakterisierung der chemischen Zusammenstzung von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 341 deuten erneut auf zwei unterschiedliche, heteromolekular zusammengesetzte Dimere mit gleichen Nominalmassen (Abb. 69 b). So weisen Tochterionen bei *m/z* 169 and *m/z* 171 auf eine Dimerspezies hin, welche aus Norpinsäure ($C_8H_{12}O_4$) und Norpinonsäure ($C_9H_{14}O_3$) zusammengesetzt ist. Die wesentlich höhere rel. Häufigkeit von $[M-H]^-$-Ionen von Norpinsäure bei *m/z* 171 ergibt sich wahrscheinlich aus der höheren Gasphasenazidität der C_8-Dicarbonsäure gegenüber der C_9-Ketocarbonsäure. Bei der Dissoziation des zweiten deprotonierten dimeren Produkts (*m/z* 341) bestehend aus Pinsäure ($C_9H_{14}O_4$) und einer Verbindung mit einem Molekulargewicht von 156 Da bleibt die negative Ladung bei der C_9-Dicarbonsäure unter Bildung von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 185 (Abb. 69 b).

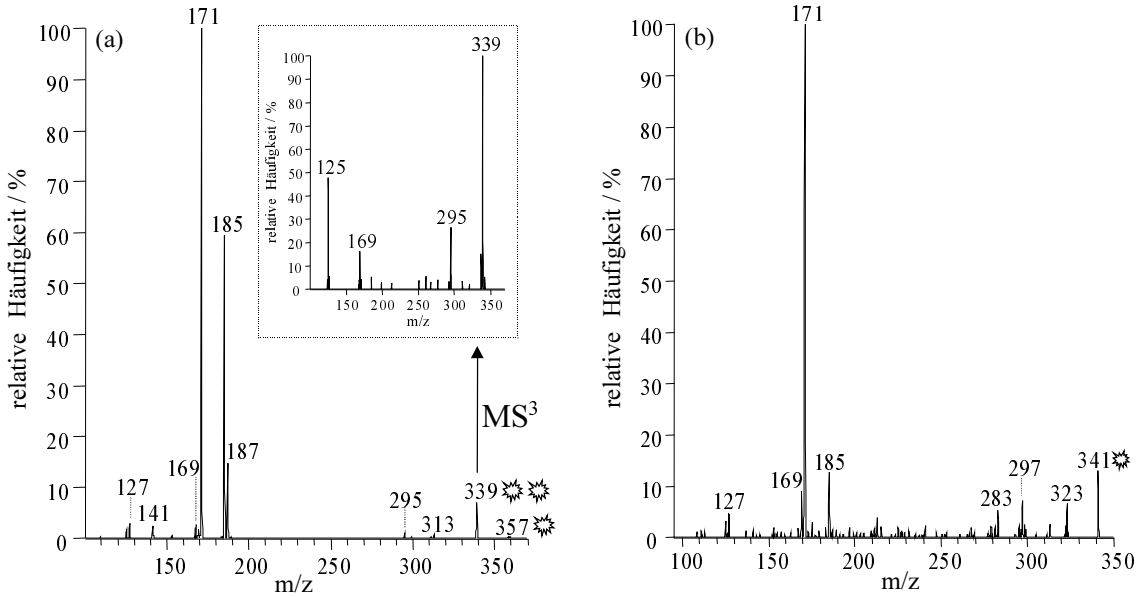


Abb. 69: MS^2- und MS^3- (*m/z* 357 → *m/z* 339) Spektren von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 357 aus der Ozonolyse von α-Pinen (a) und MS^2-Spektrum von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 341 aus der Ozonolyse von α-Pinen (b). Die MS/MS-Spektren beider $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 357 und *m/z* 341 deuten auf die Bildung von zwei jeweils heteromolekular zusammengesetzten Dimerspezies.

Die chemischen Charakterisierung der bisher unbekannten Substanz mit der Masse von 156 Da basiert auf dem MS/MS-Spektrum von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 155 (Abb. 70), welche als monomere Reaktionsprodukte der Ozonolyse von α-Pinen beobachtet wurden (siehe Abb 66 a). Da im MS/MS-Spektrum charakteristische Abspaltungen von H_2O (18 Da), CO (28 Da) und CO_2 (44 Da) unter Bildung von Tochterionen bei *m/z* 137, *m/z* 127 und *m/z* 111 beobachtet werden konnten, wird eine C_8-Aldocarbonsäure vorgeschlagen (Abb. 70). Diese Carbonsäure wurde erstmalig von YU ET AL. [310] als α-Pinen-Reaktionsprodukt beschrieben.

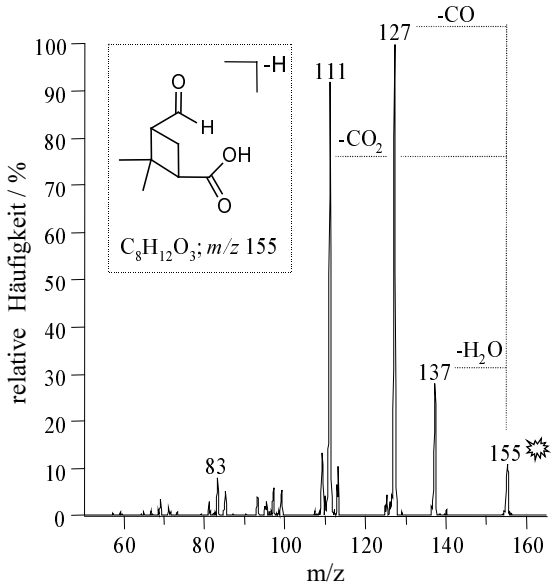


Abb. 70: MS/MS-Spektrum von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 155 aus der α-Pinen-Ozonolyse. Die effizienten Abspaltungen von CO (28 Da) and CO_2 (44 Da) weisen auf die Bildung einer C_8-Aldocarbonsäure. wie dargestellt.

Die bereits in Abschnitt 9.1.1 beschriebene heteromolekulare Zusammensetzung von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 369 aus der α-Pinen-Ozonolyse mit Pinsäure ($C_9H_{14}O_4$) und Pinonsäure ($C_{10}H_{16}O_3$) als monomere Komponenten konnte mittels der hier durchgeführten MS^n-Studien bestätigt werden (Abb. 71, siehe Abb. 56). Die im MS/MS-Spektrum von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 369 beobachtete niedrigen Intensitäten der $[M-H]^-$-Ionen der Pinonsäure (*m/z* 183) lassen sich auf eine im Vergleich zu Pinsäure (*m/z* 185) niedrige Gasphasenazidität zurückführen (Abb. 71 a). Das in Abbildung 71 b) präsentierte MS^3-Spektrum (*m/z* 369 → *m/z* 185) zeigt das charakteristische Fragmentierungsmusters der Pinsäure (siehe Abb. 29 und Abb. 30), hier aber als eine monomere Komponente des deprotonierten Dimers (*m/z* 369).

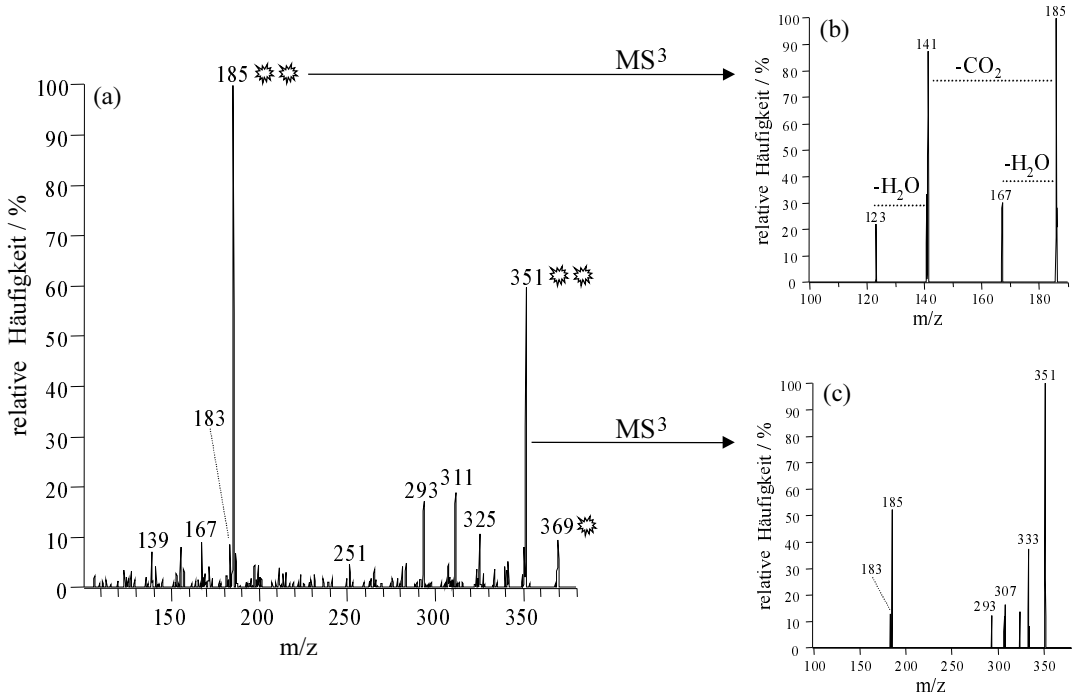


Abb. 71: MS^2-Spektrum von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 369 aus der Ozonolyse von α-Pinen (a) und MS^3-Spektren (*m/z* 369 → *m/z* 185 und *m/z* 369 → *m/z* 351) von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 369 (b), (c). Die gezeigten MS^2- wie auch MS^3-Spektren weisen auf die Bildung eines aus Pin- (*m/z* 185) und Pinonsäure (*m/z* 183) zusammengesetzten Dimers.

Darüber hinaus wurde für das deprotonierte Dimer aus Pin- und Pinonsäure (*m/z* 369) eine effiziente Abspaltung von H_2O (18 Da) unter Bildung von Fragmentionen bei *m/z* 351 im MS/MS-Spektrum beobachtet (Abb. 71 a). Eine Abspaltung von kleinen Neutralteilchen wie z. B. hier H_2O kann nur unter Erhalt intermolekularer Wechselwirkungen stattfinden und liefert daher einen Hinweis auf die hohe Stabilität dieser Assoziate. Die im entsprechenden MS^3-Spektrum (*m/z* 369 → *m/z* 351) beobachteten Fragmentionen bei *m/z* 185 und *m/z* 183 stimmen mit der vorgeschlagenen chemischen Zusammensetzung der hier untersuchten Dimerionen aus Pin- und Pinonsäure überein (Abb 71 c).

Als Folge der kollisionsinduzierten Dissoziation von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 367 konnte ebenfalls eine effiziente Abspaltung von H_2O (18 Da) unter Bildung von Fragmentionen bei *m/z* 349 verzeichnet werden (Abb. 72 a). Daneben zeigt das MS/MS-Spektrum unterschiedlich intensive Tochterionen bei *m/z* 167, *m/z* 181, *m/z* 185 and *m/z* 199 (Abb. 72 a). Auf Basis dieser Tochterionen wurde die Bildung von zwei heteromolekularen Dimeren ([186+182] und [200+168]) mit gleichen Nominalmassen angenommen. Zwei der beobachteten Tochterionen (*m/z* 199, *m/z* 185) können den bereits in Kapitel V, Abschnitt 8.1 charakterisierten Produkten Pinsäure ($C_9H_{14}O_4$, MW 186) und 10-Hydroxy-pinonsäure ($C_{10}H_{16}O_4$, MW 200) zugeordnet werden.

Im MS^3-Spektrum (*m/z* 367 → *m/z* 349) konnten die unbekannten Tochterionen bzw. die $[M-H]^-$-Ionen der ergänzenden monomeren Verbindungen bei *m/z* 167 und *m/z* 181 erneut als Fragmentionen mit sehr hohen rel. Häufigkeiten beobachtet werden (Abb. 72 b). Darüber hinaus wurden Fragmentionen bei *m/z* 331 und *m/z* 305 verzeichnet, welche sich vermutlich auf Abspaltungen von Neutrateilchen wie H_2O (18 Da) und CO_2 (44 Da) zurückführen lassen.

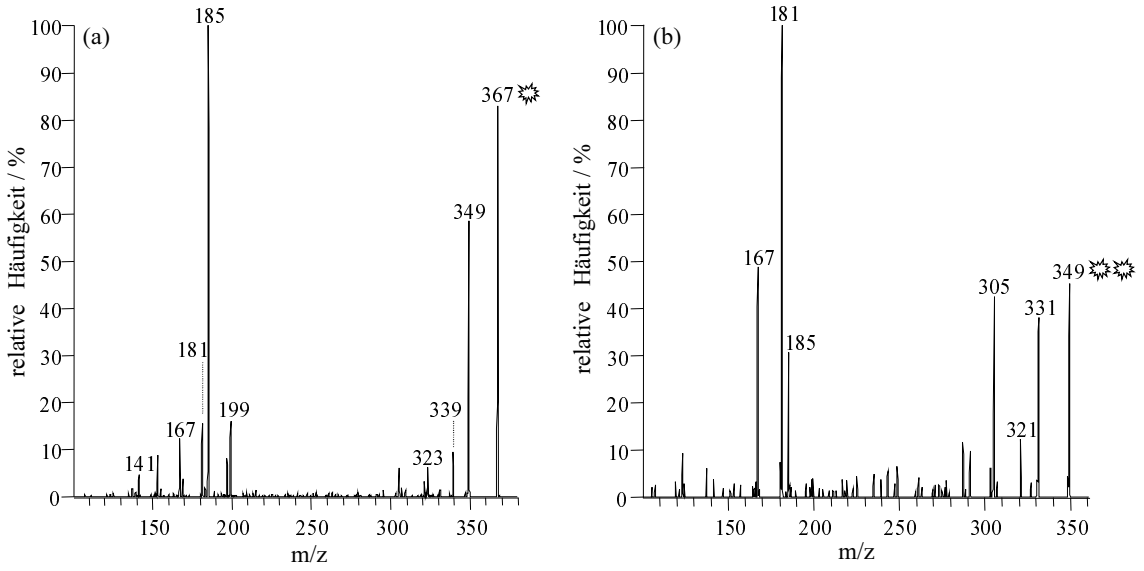


Abb. 72: MS^2-Spektrum von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 367 aus der Ozonolyse von α-Pinen (a) wie auch das entsprechende MS^3-Spektrum (*m/z* 367 → *m/z* 349) der dehydratisierten $[M-H]^-$-Ionen (b). Beide Spektren deuten auf die Bildung von zwei heteromolekularen Dimeren.

Im Hinblick auf eine Erklärung der beobachteten Fragmentierungsmuster von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 367 und von $[M-H-H_2O]^-$-Ionen bei *m/z* 349 ist eine chemische Charakterisierung der bei *m/z* 181 und *m/z* 167 beobachteten Fragmentionen unerläßlich. Da die im MS/MS-Spektrum beobachteten niedrigen rel. Häufigkeiten dieser Ionen eine weitere Isolierung und Fragmentierung (*m/z* 367 → *m/z* 181 bzw. *m/z* 367 → *m/z* 167) nicht zuließen, wurde eine chemische Charakterisierung auf Basis der MS/MS-Spektren von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 167 und *m/z* 181 durchgeführt, welche als monomere Produkte der α-Pinen/Ozon-Reaktion mittels On-line APCI(-)-MS beobachtet wurden (siehe Abb. 66 a).

Die in Abbildung 73 dargestellten MS/MS-Spektren von [M-H]$^-$-Ionen bei *m/z* 167 und *m/z* 181 weisen sehr ähnliche Fragmentierungsmuster auf, die sich auf effiziente Abspaltungen von H_2O (18 Da), CO (28 Da), H_2C_2O (42 Da) sowie CO_2 (44 Da) zurückführen lassen. Als ein Ergebnis dieser Beobachtung wird angenommen, daß die hier untersuchten [M-H]$^-$-Ionen von strukturell sehr ähnlichen Produktspezies stammen, welche sich lediglich durch eine $-CH_2$ Gruppe (14 Da) voneinander unterscheiden. Da die beobachteten Fragmentierungsmuster der stoßaktivierten [M-H]$^-$-Ionen bei *m/z* 167 und *m/z* 181 eine ungewöhnlich hohe Komplexität aufweisen (Abb. 73), kann zudem die Bildung strukturell verschiedener Produktspezies mit jeweils gleichen Nominalmassen angenommen werden.

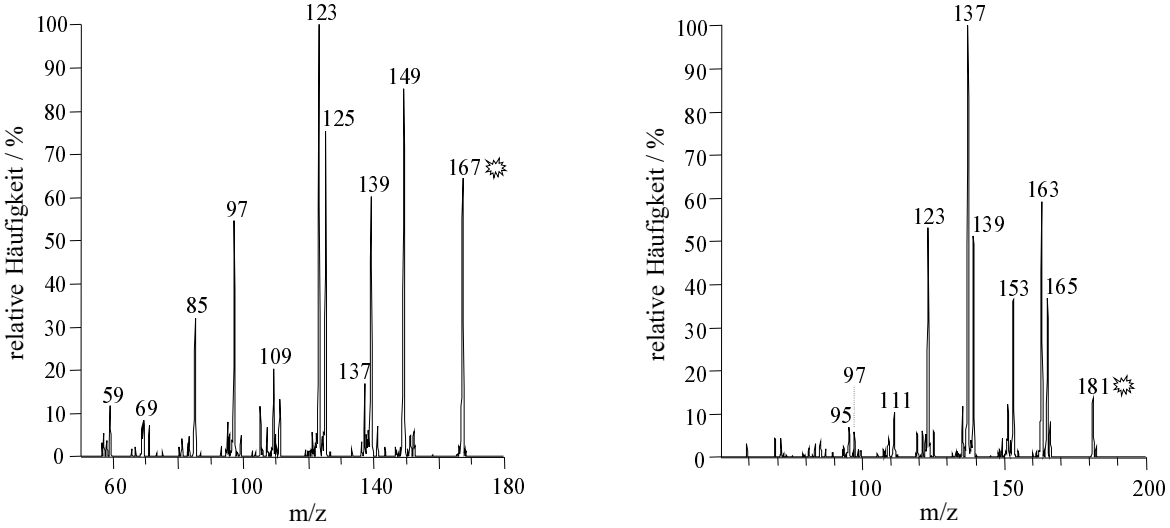
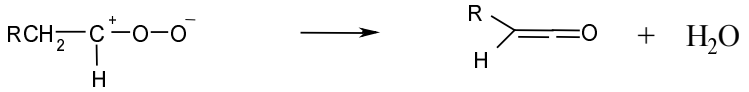


Abb. 73: MS/MS-Spektren von Produkten der α-Pinen Ozonolyse mit [M-H]$^-$-Ionen bei *m/z* 167 und *m/z* 181. Aufgrund der ähnlichen Fragmentierungsmuster wird die Bildung von strukturell gleichartigen Ozonolyseprodukten ($C_9H_{12}O_3$ und $C_{10}H_{14}O_3$) angenommen, welche sich durch eine $-CH_2$ Gruppe voneinander unterscheiden.

Neben der hohen Komplexität der dargestellten Spektren von [M-H]$^-$-Ionen der beiden unbekannten Verbindungen mit 167 Da und 181 Da sind insbesondere die effizienten Abspaltungen von H_2C_2O-Neutralteilchen auffällig und weisen auf strukturelle Eigenschaften hin, die sich deutlich von den bisher bei der Ozonolyse von Monoterpenen beobachteten Produkten unterscheiden (siehe Kapitel V, Abschnitt 8.1). Da CID-Studien deprotonierter Oxidationsprodukte zeigten, daß die beobachteten Fragmentierungsmuster Rückschlüsse auf funktionellen Gruppen zulassen, müssen die hier untersuchten deprotonierten Produkte (*m/z* 167, *m/z* 181) eine bisher nicht charakterisierte funktionelle Gruppe beinhalten. Unter Berücksichtigung der in der Literatur [279] beschriebenen Kondensationsreaktion des Criegee-Carbonyloxids in der Gasphase (Geichung 29) wird daher die Bildung von $C_9H_{12}O_3$- (MW 168) und $C_{10}H_{14}O_3$- (MW 182) Ketenverbindungen als Produkte der Ozonolyse von α-Pinen vorgeschlagen.



(29)

Mögliche Stukturen dieser multifunktionellen Ketenspezies sind in Abbildung 74 dargestellt. Dabei stellen die in den MS/MS-Spektren beobachteten effizienten Verluste von z. B. CO (28 Da) und H_2C_2O (42 Da) spezifische Neutralteilchenabspaltungen für die hier gezeigten Ketenverbindungen dar. Aufgrund der Carboxylfunktion ist vermutlich jeweils der erste in Abbildung 74 a) und 74 b) gezeigte Strukturvorschlag bevorzugt bei der Bildung stabiler Carbonsäureassoziate. So können sich jeweils drei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den vorgeschlagenen azidischen Ketenspezies ($C_9H_{11}O_3^-$ und $C_{10}H_{13}O_3^-$) und α-Hydroxy-Pinonsäure (*m/z* 199) bzw. Pinsäure (*m/z* 185) ausbilden.

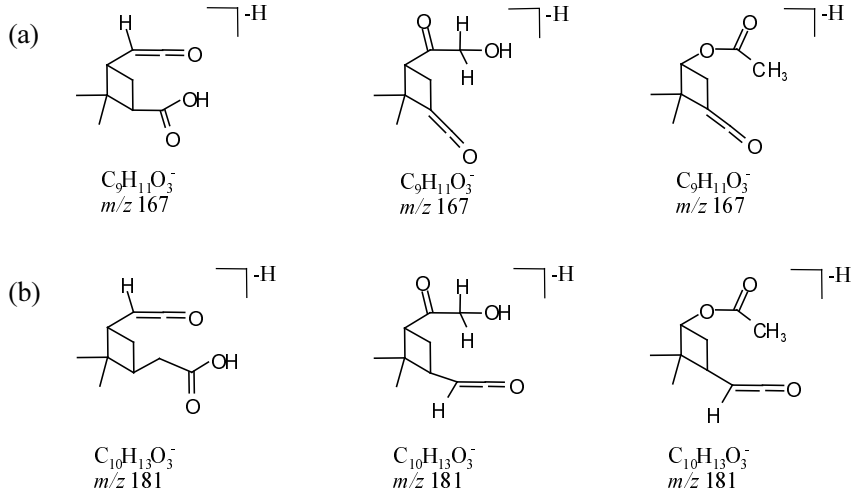


Abb. 74: Auf Basis von Fragmentierungsmustern von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 167 and *m/z* 181 durchgeführte Struturvorschläge für bisher nicht charakterisierte Oxidationsprodukte aus der α-Pinen-Ozonolyse.

Basierend auf den oben vorgeschlagenen Dimerzusammenstzungen mit gleichen Nominalmassen lassen sich Fragmentierungsschemata entwickeln, welche gut mit den bereits in Abbildung 72 dargestellten MS^2- und MS^3- (*m/z* 367 → *m/z* 349) Spektren der $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 367 übereinstimmen (Abb. 75).

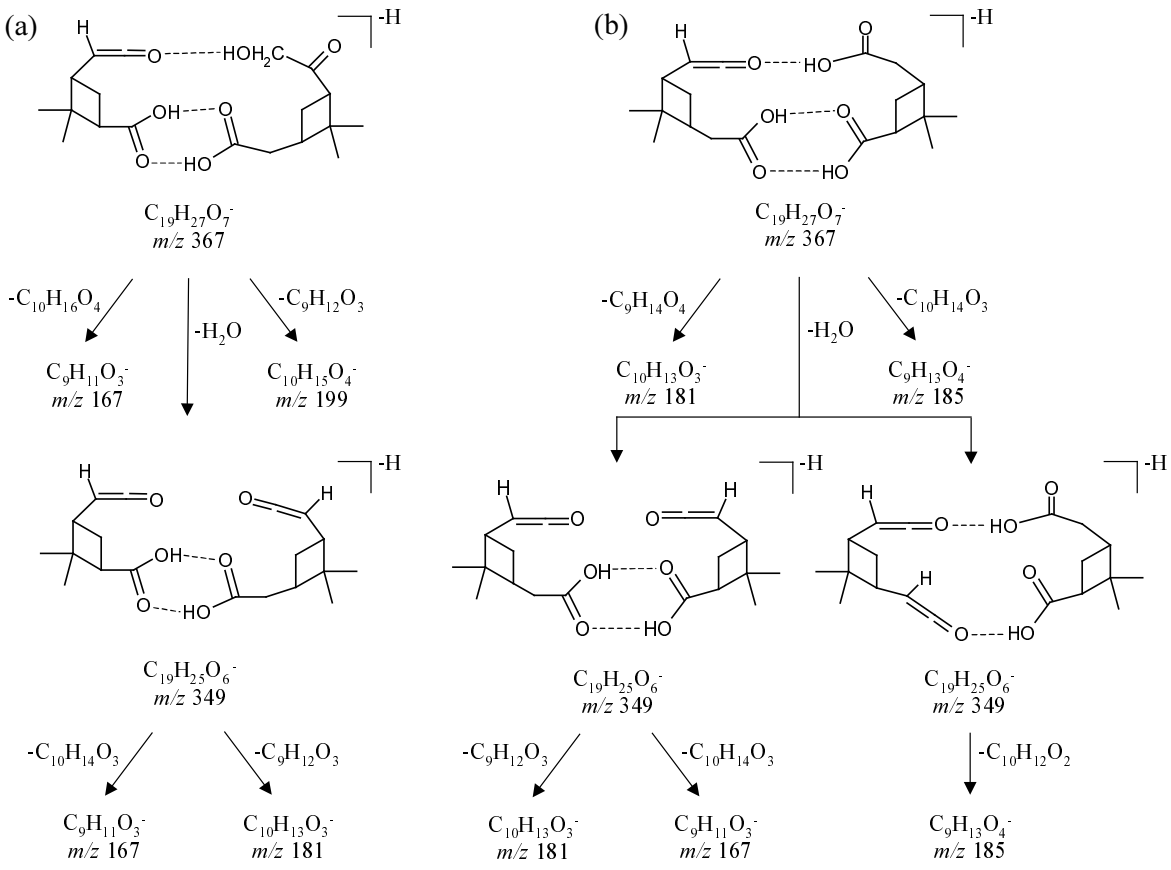


Abb. 75: Vorgeschlagene Fragmentierungswege von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 367, welche zwei isobare $C_{19}H_{28}O_7$-Dimere aus der α-Pinen-Ozonolyse darstellen.

Basierend auf den in Abbildung 75 dargestellten Fragmentierungsvorschlägen der beiden isobaren Dimere dissoziieren diese aus α-Hydroxy-pinonsäure (MW 200) und einer azidischen C_9-Ketenverbindung (MW 168) (a) wie auch aus Pinsäure (MW 186) und einer azidischen C_{10}-Ketenverbindung (MW 182) (b) bestehenden Assoziate entweder in ihre jeweiligen monomeren Bestandteile oder stabilisieren sich durch Abspaltungen von H_2O (18 Da) unter Bildung von $[M-H-H_2O]^-$-Fragmentionen (*m/z* 349). Die im MS^2-Spektrum beobachteten höheren rel. Häufigkeiten der Tochterionen bei *m/z* 199 und *m/z* 185 im Vergleich zu Tochterionen bei *m/z* 167 und *m/z* 181 lassen sich auf vermutlich höhere Gasphasenaziditäten der α-Hydroxy-pinonsäure (MW 200) und Pinsäure (MW 186) gegenüber den vorgeschlagenen $C_9H_{12}O_3$- (MW 168) und $C_{10}H_{14}O_3$- (MW 182) Ketenverbindungen zurückführen.

Da eine effiziente Freisetzung von H_2O bei der Dimerverbindung (a) vermulich nur an der $-CH_2OH$ Gruppe von α-Hydroxy-pinonsäure stattfindet, führt die weitere stoßinduzierte Dissoziation (MS^3, *m/z* 367 → *m/z* 349) der gebildeten $[M-H-H_2O]^-$-Tochterionen bei *m/z* 349 letztendlich zur Bildung von Fragmentionen bei *m/z* 167 und *m/z* 181 (Abb. 75, siehe Abb. 72). Im Gegensatz dazu ist bei dem zweiten heteromolekularem Dimer (b) die Abspaltung von H_2O an der $-CH_2-COOH$ Gruppe sowohl von Pinsäure als auch von der vorgeschlagenen $C_{10}H_{14}O_3$-Ketenverbindung denkbar, so daß zwei strukturell unterschied-

liche $[M-H-H_2O]^-$-Tochterionen (*m/z* 349) gebildet werden können. Die Dissoziation dieser dehydratisierten Tochterionen (MS^3, *m/z* 367 → *m/z* 349) kann zur Bildung von Fragmentionen bei *m/z* 167, *m/z* 181 und *m/z* 185 führen (Abb. 75).

Die in diesem Bericht gezeigten Fragmentierungsmuster von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 357, *m/z* 341, *m/z* 369, *m/z* 367 aus der Ozonolyse von α-Pinen stärken die Hypothese, daß die im On-line APCI(-)-MS-Spektrum im Massenbereich von 300 bis 400 Da beobachteten Ionen Assoziate der monomeren multifunktionellen Carbonsäureprodukte von α-Pinen darstellen (vergl. Abb. 66). Die Tendenz zur Dimerbildung wie auch die hohe Stabilität dieser Assoziate beruht demnach auf der Ausbildung von bis zu vier intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den monomeren Carbonsäureprodukten.

Die Komplexität der hier beobachteten Dimere aus der α-Pinen-Ozonolyse spiegelt sich in Tabelle 15 wieder. In dieser Tabelle sind die anhand von MS^2-Experimenten beobachteten Fragmentionen der $[M-H]^-$-Ionen von Dimerprodukten im Massenbereich von 340 bis 400 Da aufgelistet. Die registrierten rel. Häufigkeiten der Fragmentionen bzw. die jeweilige Effizienz der Abspaltungen kleinerer Neutralteilchen wie z. B. H_2O (18 Da) oder CO_2 (44 Da) sind in Tabelle 15 wie folgt wiedergegeben: x ≤ 25 %, xx ≤ 50 %, xxx ≤ 75 %, xxxx < 99 %, xxxxx = 100 % (Basissignal). Alle aufgelisteten Fragmentionen stellen $[M-H]^-$-Ionen der in Kapitel V diskutierten monomeren Carbonsäureprodukte dar. Auf Basis dieser MS/MS-Daten werden in Tabelle 16 die Zusammensetzungen der wichtigsten Dimere aus der α-Pinen/Ozon-Reaktion gezeigt. In dieser Tabelle steht *M* für Monomere, deren $[M-H]^-$-Ionen nicht in den MS/MS-Spektren der jeweiligen Dimere beobachtet wurden. Zum besseren Verständnis der in Tabelle 15 wie auch in Tabelle 16 präsentierten Ergebnisse sind die chemischen Strukturen der monomeren Bestandteile der hier untersuchten Dimere zusammenfassend in Abbildung 76 dargestellt.

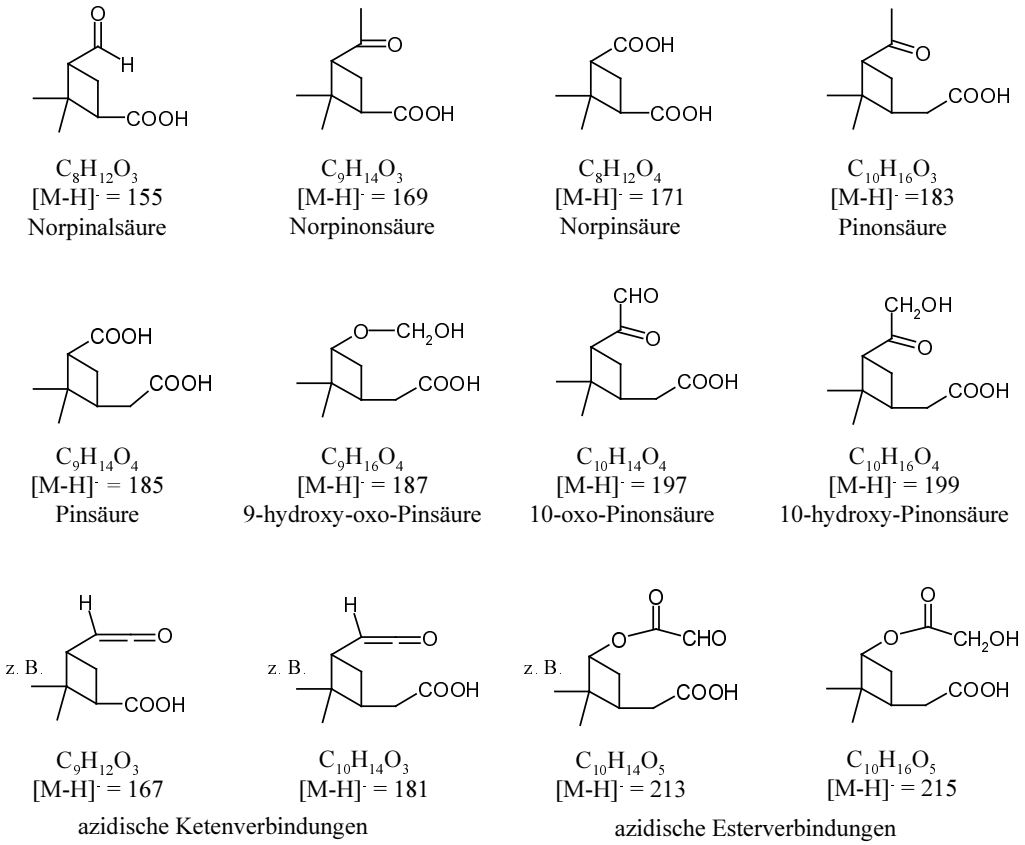


Abb. 76: Auflistung multifunktioneller Carbonsäureprodukte, die monomere Bestandteile der Dimere aus der Ozonolyse von α-Pinen repräsentieren.

Aus der Vielzahl der in Tabelle 15 und 16 präsentierten Informationen über die chemische Zusammensetzung der Assoziate aus der α-Pinen-Ozonolyse lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Die Dicarbonsäuren Pinsäure (*m/z* 185) und Norpinsäure (*m/z* 172) spielen eine wesentliche Rolle bei der Bildung dieser außergewöhnlich stabilen, nicht kovalent-gebundenen Produkte, da diese die signifikantesten monomeren Bestandteile der hier untersuchten Assoziate darstellen.
- Die Bildung von heteromolekularen gegenüber homomolekularen Dimeren ist außergewöhnlich stark begünstigt.
- Die Vielzahl der aus den MS/MS-Spektren einzelner $[M-H]^-$-Ionen charakterisierten Tochterionen belegt die Bildung strukturell unterschiedlicher Dimere mit gleichen Nomonalmassen.
- Die Stabilität der untersuchten Dimere bzw. ihrer $[M-H]^-$-Ionen läßt sich aus den beobachteten signifikanten Abspaltungen kleinerer Neutralteilchen wie z. B. H_2O (18 Da) oder CO_2 (44 Da) ableiten, da diese unter Erhalt bestehender intermolekularer Wechselwirkungen stattfinden.

Tab. 15: Auflistung von Neuralteilchenabspaltungen wie auch Tochterionen von $[M-H]^-$-Ionen von Dimeren aus der Ozonolyse von α-Pinen. Die rel. Häufigkeiten der beobachteten Produktionen bzw. die jeweilige Effizienz der Neutralteilchenabspaltungen sind wie folgt wiedergegeben: x ≤ 25 %, xx ≤ 50 %, xxx ≤ 75 %, xxxx ≤ 99 %, xxxxx = 100 % (Basispeak). Die aufgelisteten Tochterionen stellen $[M-H]^-$-Ionen der monomeren Verbindungen der hier untersuchten Dimere dar.

$[M-H]^-$ α**-Pinen**	**$-H_2O$**	**$-CO_2$**	**$-C_2H_2O_2$**	**$-H_2O$ $-CO_2$**	***m/z* 215**	***m/z* 213**	***m/z* 199**	***m/z* 197**	***m/z* 187**	***m/z* 185**	***m/z* 183**	***m/z* 181**	***m/z* 171**	***m/z* 169**	***m/z* 167**	***m/z* 155**
341	x	x	x	x						x			xxxx	x		
351	xxx	xx	x				x							xxxxx	x	
353	x	x	x					x		xxxxx			x		x	
355	x	x		x			x			xxxxx	x		x	x		x
357	xxx			x					x	xxx			xxxxx	x		
367	xxx	x	x				xx			xxxxx		xx			x	
369	xx	x	x							xxxxx	x				x	
371	xx					x	x		x	xxxxx			xx	x		
373	xx	x	x		x				xxxxx	x				xx		
383	xxx	x	xx	x	x	x		xx		xxxxx	x			x		
385	x	x	x		xx	xx	x		x	xxxxx			x	x	xx	x
399										xxxxx					x	

Tab. 16: Auflistung der Molekulargewichte der dimerbildenden Einzelmoleküle, welche auf Basis der in Tabelle 15 zusammengestellten MS/MS-Daten der $[M-H]^-$-Ionen von Dimerprodukten aus der Ozonolyse von α-Pinen hergeleitet wurden. *M* steht für Monomere, deren $[M-H]^-$-Ionen nicht in den MS/MS-Spektren der jeweiligen deprotonierten Dimere beobachtet wurden.

$[M-H]^-$	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***
α-Pinene	**341**	**351**	**353**	**355**	**357**	**367**	**369**	**371**	**373**	**383**	**385**	**399**
heteromolekulare Dimere	172+170	200+M	186+168	200+156	188+170	200+168	186+184	200+172	188+186	214+170	216+170	186+M
	186+M	170+M	198+M	186+170	186+172	186+182		214+M	216+M	198+186	214+172	
		168+M	172+M	184+172				188+M	170+M	216+M	200+186	
								170+M		184+M	188+M	
homomolekulare Dimere								186+186				

9.2.2 Assoziate der Sabinen/Ozon-Reaktion

Wie in Kapitel V, Abschnitt 8.1 beschrieben wurde, konnten bei der Ozonolyse von Sabinen multifunktionelle Carbonsäureprodukte anhand von MS^n-Studien charakterisiert werden, die sehr ähnliche funktionellen Gruppen wie die Ozonolyseprodukte von α-Pinen tragen. Lediglich Produkte mit Nominalmassen von mehr als 200 Da konnten mit Sabinen als Vorläufersubstanz nicht beobachtet werden (siehe Abb. 66). Im Gegensatz zum On-line APCI(-)-MS-Spektrum schwerflüchtiger Produkte der α-Pinen/Ozon-Reaktion, zeigte das On-line APCI(-)-MS-Spektrum von sekundären organischen Aerosolkomponenten aus der Sabinen/Ozon-Reaktion nicht nur Produkte im Massenbereich von ca. 330 bis 400 Da, sondern auch Produkte mit Massen von 500 bis 580 Da (siehe Abb. 66 und Abb. 68). Die Stabilisierung der beobachteten trimeren Strukturen erfolgt vermutlich – wie auch bei den dimeren Assoziationsprodukten – durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen multifunktionellen Carbonsäureprodukten.

Um einen näheren Einblick in die chemische Zusammensetzung der beobachteten dimeren wie auch trimeren Assoziate aus der Sabinen/Ozon-Reaktion zu erhalten, wurden eine Reihe von MS/MS-Studien durchgeführt, die im folgenden präsentiert werden. Da die mittels On-line APCI(-)-MS aufgenommenen rel. Signalintensitäten von $[M-H]^-$-Ionen trimerer Oxidationsprodukte vergleichsweise niedrig waren, konnten zuverlässige Strukturinfomationen nur für wenige dieser Assoziate auf Basis ihrer Fragmentierungsmuster erhalten werden. Zudem ist anzunehmen, daß die beobachteten $[M-H]^-$-Ionen verschiedene trimere Produkte mit gleichen Nominalmassen repräsentieren, so daß eine Vielzahl von Tochterionen mit niedrigen rel. Signalintensitäten als Folge einer stoßaktivierten Dissoziation gebildet werden, welche die Interpretation der MS/MS-Spektren erschweren. Als Beispiel ist in Abbildung 77 das MS/MS-Spektrum von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 539 aus der Ozonolyse von Sabinen dargestellt. In diesem Spektrum kann zwischen drei unterschiedlichen Gruppen von Tochterionen unterschieden werden. So führen Abspaltungen kleinerer Neutralteilchen wie z. B. H_2O (18 Da) und CO_2 (44 Da) zur Bildung von Fragmentionen von 521 bis ca. 480 Da. Als Folge von Abspaltungen einzelner monomerer Verbindungen werden zum anderen eine Reihe von Tochterionen bzw. $[M-H]^-$-Ionen von dimeren Bestandteilen der hier untersuchten deprotonierten Trimere im Massenbereich 320 bis 400 Da gebildet. Analog führen vermutlich die Abspaltungen von zwei monomeren Verbindungen bzw. von neutralen dimeren Bestandteilen zur Bildung von $[M-H]^-$-Ionen monomerer Produkte im Massenbereich von 160 bis 220 Da. Die Vielzahl der gebildeten Tochterionen von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 539 wie auch deren charakteristische Massen wie z. B. *m/z* 185 oder *m/z* 371, welche vermutlich Sabinsäure (MW 186) bzw. das homomolekulare Dimer von Sabinsäure (MW 372) repräsentieren, belegen die Bildung strukturell unterschiedlicher Trimere mit gleichen Nominalmassen (*m/z* 539) (Abb. 77). Auf Basis des hier beobachteten Fragmentierungsmusters wird als Hauptkomponente von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 539 ein Trimer bestehend aus zwei Molekülen Sabinsäure (MW 186) und einer azidischen C_9-Ketenverbindung (MW 168) vorgeschlagen.

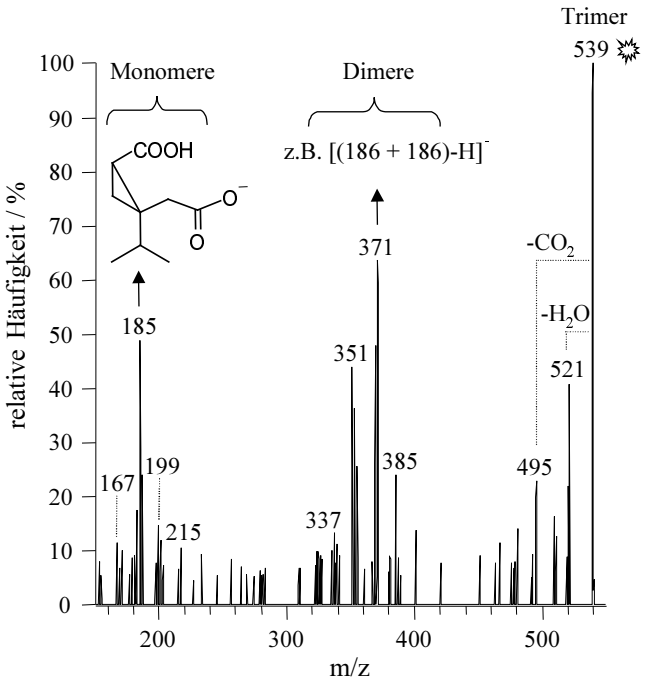


Abb. 77: MS/MS-Spektrum von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 539 aus der Ozonolyse von Sabinen. Tochterionen bei *m/z* 185 und *m/z* 371 repräsentieren vermutlich deprotonierte Sabinsäure (MW 186) bzw. das homomolekulare Dimer von Sabinsäure (MW 372). Daneben sind Abspaltungen kleinerer Neutralteilchen wie H_2O (18 Da) und CO_2 (44 Da) unter Bildung von Tochterionen bei *m/z* 521 und *m/z* 495 zu sehen.

Die chemische Charakterisierung der oben vorgeschlagenen azidischen C_9-Ketenverbindung mit Sabinen als Vorläufersubstanz fand auf Basis des MS/MS-Spektrums von $[M-H]^-$-Ionen des monomeren Produkts bei *m/z* 167 statt und ist vergleichbar mit der Charakterisierung von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 167 aus der α-Pinen-Ozonolyse (siehe Abb. 73 und Abb. 74). Die Bildung von Ketenverbindungen aus der Ozonolyse von Monoterpenen konnte erstmalig auf Basis der am ISAS durchgeführten Arbeiten vorgeschlagen werden.

CID-Studien von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 353 deuten auf die Bildung eines heteromolekular zusammengesetzten Dimers, während das MS/MS-Spektrum von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 369 die Bildung von zwei verschiedenen heteromolekularen Dimeren mit gleichen Nominalmassen vermuten läßt (Abb. 78 a und 78 b). Beide Spektren weisen Tochterionen bei *m/z* 167 mit ausgesprochen hohen rel. Häufigkeiten auf, welche vermutlich $[M-H]^-$-Ionen der oben vorgeschlagenen azidische C_9-Ketenverbindung repräsentieren (Abb. 78 a). Im Fall von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 353 wird die Bildung eines Dimers bestehend aus Sabinsäure (MW 186) und der C_9-Ketenverbindung (MW 168) vorgeschlagen. Die im MS/MS-Spektrum beobachteten Fragmentionen bei *m/z* 123 lassen sich vermutlich auf eine effiziente CO_2-Abspaltung von der deprotonierten Ketenverbindung zurückführen (Abb. 78 a). Das Fragmentierungsmuster von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 369 zeigt die Bildung von zwei strukturell unterschiedlichen Dimeren. Eines dieser Assoziate ist vermutlich aus Sabinsäure (MW 186) und Sabinonsäure (MW184) zusammengesetzt. Darüber hinaus wird angenommen, daß die zweite Dimerstruktur als Folge der Assoziation der hier vorgeschlagenen azidischen C_9-Ketenverbindung (MW 168) und einer unbekannten Verbindung mit $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 201 gebildet wird (Abb 78 b).

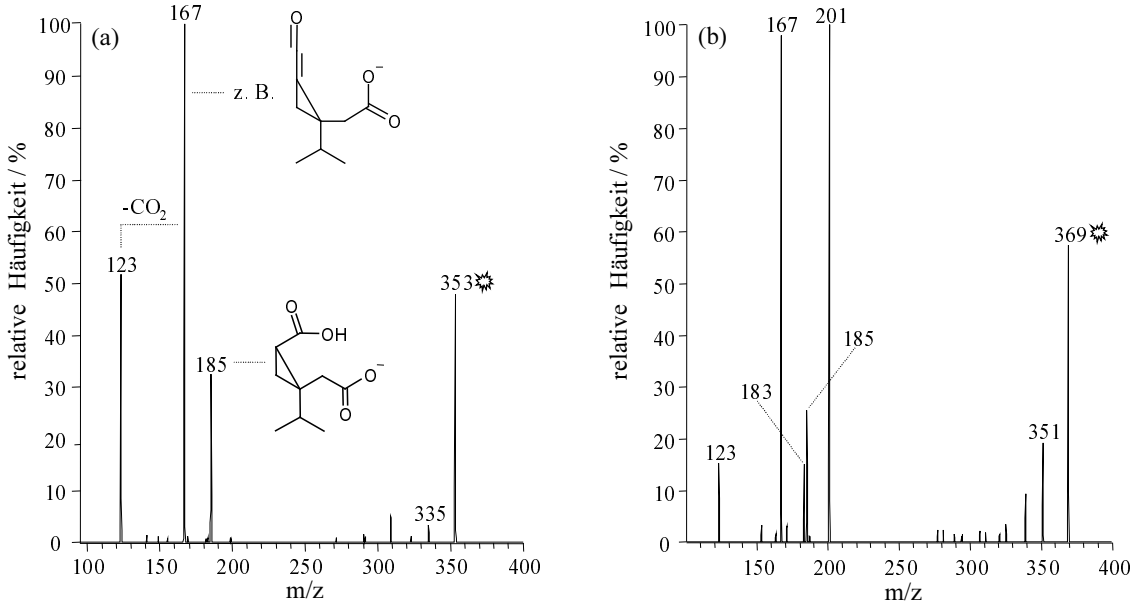


Abb.78: MS/MS-Spektren von [M-H]$^-$-Ionen bei *m/z* 353 (a) und *m/z* 369 (b) aus der Ozonolyse von Sabinen. Im Fall von [M-H]$^-$-Ionen bei *m/z* 353 (a) deuten Tochterionen bei *m/z* 168 und *m/z* 185 auf die Bildung eines heteromolekularen Dimers, welches aus der hier vorgeschlagenen azidischen C_9-Ketenverbindung (MW 168) und Sabinsäure (MW 186) besteht. Auf Basis von Tochterionen bei *m/z* 167, *m/z* 183, *m/z* 185 und *m/z* 201 von [M-H]$^-$-Ionen bei *m/z* 369 (b) wird die Bildung von zwei hetermomolekularen Dimeren angenommen. Ein Dimerprodukt besteht aus Sabinsäure (MW 186) und Sabinonsäure (MW 184), während das zweite Dimer vermutlich aus der azidischen C_9-Ketenverbindung (MW 168) und einer unbekannten Verbindung mit [M-H]$^-$-Ionen bei *m/z* 201 zusammengesetzt ist.

Eine Auflistung der am ISAS durchgeführten MS/MS-Studien von [M-H]$^-$-Ionen dimerer Oxidationsprodukte aus der Sabinen-Ozonolyse und der dadurch erzielten Ergebnisse ist in Tabelle 17 und Tabelle 18 zu finden. In Tabelle 17 sind die in den MS/MS-Spekten beobachteten Tochterionen von [M-H]$^-$-Ionen mit Nominalmassen von ca. 330 bis 380 Da aufgelistet. Die rel. Häufigkeiten der Tochterionen sind wie folgt wiedergegeben: x ≤ 25 %, xx ≤ 50 %, xxx ≤ 75 %, xxxx < 99 %, xxxxx = 100 % (Basissignal). Wie auch im α-Pinen-System sind die in Tabelle 17 aufgelisteten Fragmentionen [M-H]$^-$-Ionen der primär gebildeten multifunktionellen Carbonsäuren. Auf Basis dieser MS/MS-Daten konnten Aussagen über die Zusammensetzung der hier untersuchten [M-H]$^-$-Ionen hergeleitet werden, wie in Tabelle 18 dargestellt ist. In dieser Tabelle steht *M* wiederum für Monomere, deren [M-H]$^-$-Ionen nicht in den MS/MS-Spektren der jeweiligen Dimere beobachtet wurden.

Als Resümee der in Tabelle 17 und Tabelle 18 präsentierten Ergebnisse von MS/MS-Studien einer Reihe von Dimeren aus der Ozonolyse von Sabinen wird festgehalten, daß neben Sabinsäure (*m/z* 185) die hier erstmalig vorgeschlagene azidische C_9-Ketenverbindung (*m/z* 168) eine wesentliche Rolle bei der Bildung dieser außergewöhnlich stabilen, nicht kovalent-gebundenen Produkte spielt. Wie für Dimere aus der α-Pinen/Ozon-Reaktion zeigen die Fragmentierungsmuster der Assoziate mit Sabinen

als Vorläufersubstanz, daß die Bildung von heteromolekularen Dimeren gegenüber homomolekularen Dimeren außergewöhnlich stark begünstigt ist (Tab. 18). Darüber hinaus tragen strukturell unterschiedliche Dimere mit gleichen Nominalmassen zu den beobachteten rel. Häufigkeiten der $[M-H]^-$-Ionen im Massenbereich von 330 – 400 Da bei (Tab. 17 und Tab. 18). Im Gegensatz zu Dimeren aus der Ozonolyse von α-Pinen besitzen die hier untersuchten Assoziate der Sabinen/Ozon-Reaktion nur eine vergleichsweise geringe Neigung zur Abspaltung von kleineren Neutralteilchen wie z. B. H_2O (18 Da) oder CO_2 (44 Da) als Folge der stoßaktivierten Dissoziation (vergl. Abb. 78). Derartige Neutralteilchen wurden daher in Tabelle 17 nicht weiter berücksichtigt. Desweiteren zeigten die MS/MS-Spektren eine Reihe von Tochterionen bei *m/z* 205, *m/z* 203, *m/z* 201 und *m/z* 189 auf, die nicht charakterisiert werden konnten. Es wird aber angenommen, daß diese Ionen ebenfalls $[M-H]^-$-Ionen dimergebundener azidischer Verbindungen darstellen. Daneben konnten aber auch bekannte $[M-H]^-$-Ionen multifunktioneller Carbonsäureprodukte wie Sabinalsäure (*m/z* 169), Norsabinsäure (*m/z* 171) und 7-Hydroxy-sabinonsäure (*m/z* 199) als Tochterionen in den MS/MS-Spektren der hier untersuchten Dimere beobachtet werden.

Tab. 17: Auflistung von Tochterionen von $[M-H]^-$-Ionen von Dimeren aus der Ozonolyse von Sabinen. Die rel. Häufigkeiten der beobachteten Produktionen bzw. die jeweilige Effizienz der Neutralteilchenabspaltungen sind wie folgt wiedergegeben: x ≤ 25 %, xx ≤ 50 %, xxx ≤ 75 %, xxxx ≤ 99 %, xxxxx = 100 % (Basispeak). Die aufgelisteten Tochterionen stellen $[M-H]^-$-Ionen der monomeren Verbindungen der hier untersuchten Dimere dar.

$[M-H]^-$	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***
Sabinen	**205**	**203**	**201**	**199**	**189**	**187**	**185**	**183**	**181**	**171**	**169**	**167**	**153**
337							x					xxxxx	
339							xxxxx			x		x	x
353							xx					xxxxx	
357					xxxxx	xxx	xxx			xx	x	x	
367				xxxxx			xx		xx			xxx	
369			xxxxx				xx	x				xxxx	
371		xxxxx					x					x	
373	xxxx					xxxx	xxxxx						

Tab. 18: Auflistung der Molekulargewichte der dimerbildenden Einzelmoleküle, welche auf Basis der in Tabelle 17 zusammengestellten MS/MS-Daten der $[M-H]^-$-Ionen von Dimerprodukten aus der Ozonolyse von Sabinen hergeleitet wurden. *M* steht für Monomere, deren $[M-H]^-$-Ionen nicht in den MS/MS-Spektren der jeweiligen deprotonierten Dimere beobachtet wurden.

$[M-H]^-$	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***	***m/z***
Sabinen	**337**	**339**	**353**	**357**	**367**	**369**	**371**	**373**
heteromolekulare Dimere	186+M 168+M	186+154 172+168	186+168	190+168 188+170 186+172	200+168 186+182	202+168 186+184	204+168 202+M	206+M 188+186
homomolekulare Dimere							186+186	

9.3 Zusammenfassende Diskussion

Aktuelle Studien zur Dimerisierung von einfachen Carbonsäuren wie z. B. Essigsäure oder Ameisensäure zeigten, daß in der Gasphase die Bildung von zyklischen Dimeren mit symmetrischen Zentren unter Ausbildung von jeweils zwei intermolekularen O─H···O Wasserstoffbrückenbindungen stark bevorzugt ist [311, 312]. Analoge Dimerstrukturen von multifunktionellen Carbonsäureprodukten der Monoterpen/Ozon-Reaktion in der Gasphase wurden auf Basis der in Kapitel VI präsentierten On-line APCI(-)-MS^n-Studien vorgeschlagen, wobei sich – je nach Zusammensetzung der Assoziate – bis zu vier intermolekulare O─H···O Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Sowohl die am ISAS durchgeführten Untersuchungen unter Verwendung von Referenzsubstanzen (Pinon-, Pin- und Norpinsäure) als auch die On-line MS^n-Studien zur chemischen Charakterisierung der beobachteten Assoziate aus der Ozonolyse von Sabinen und α-Pinen belegen, daß die Bildung von hetermolekular zusammengesetzten Clusterstrukturen – unabhängig von der Gasphasenkonzentration der Monomere – wesentlich begünstigt ist.

Die Ausildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen kann eine stabile Assoziation von Carbonsäuren erheblich einschränken bzw. verhindern, wie sich aus Untersuchungen zur Dimerisierung von Modellsubstanzen wie z. B. Fumar- und Maleinsäure ergab. Aufgrund der sehr effizienten Bildung stabiler Assoziate aus der Monoterpen-Ozonolyse scheint bei den entsprechenden monomeren Carbonsäureprodukten die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen sekundär zu sein. Im Fall von *cis*-Carbonsäureprodukten der bizyklischer Monoterpenvorläufer α-Pinen und Sabinen konnte zudem gezeigt werden, daß deren charakteristische Ringgrößen die Assoziatbildung entscheidend beeinflußt. So konnte auf Basis der charakteristischen 3-gliedrigen Ringstruktur der Sabinenprodukte die Bildung von stabilen Trimeren neben der von Dimeren erklärt werden. Diese Trimere weisen vermutlich eine zyklischen Struktur auf. Der 4-gliedrige Ring von α-Pinenprodukten bedingt die Bildung von Dimeren, welche eine käfigartige Struktur aufweisen, und verhindert somit vermutlich die Bildung stabiler trimerer Strukturen.

Die als Reaktionsprodukte gebildeten Assoziate weisen höhere Stabilitäten im direkten Vergleich zu künstlich generierten Carbonsäureclustern auf. Jedoch sind auf Basis von CID-Studien ermittelten Dissoziationsenergien der hier untersuchten Assoziate mit relativ großen Unsicherheiten versehen, die sich im wesentlichen auf Druckschwankungen in der Kollisionszone zurückführen lassen. Daraus ergibt sich, daß Ergebnisse verschiedener Experimente und insbesondere mit unterschiedlichen Reaktionssystemen sich nur bedingt vergleichen lassen. Innerhalb eines Experiments lassen sich aber durchaus Aussagen über die Stabilität strukturell unterschiedlicher Assoziate auf Basis der bestimmten rel. Translationsenergien treffen. In guter Übereinstimmung mit der in der Literatur angegebenen Bindungsenergien für assoziierte Carbonsäuren von 100 bis 150 kJ mol^{-1} konnten die höchsten Bindungsenergien für $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 357 mit 140 kJ mol^{-1} bestimmt werden. Die mittels On-line APCI-MS^n vollzogene chemische Charakterisierung dieser Ionen ergab, daß diese überwiegend aus Pin- und Norpinsäure zusammengesetzt sind. Die Stabilisierung dieses Dimers erfolgt wahrscheinlich über vier Wasserstoffbrückenbindungen. Die chemische Charakterisierung dieses Dimerprodukts aus der α-Pinen-Ozonolyse konnte auf Basis von HPLC/ESI(-)-MS-Studien [292] wie auch LDI(-)-TOFMS-Untersuchungen in Echtzeit abgesichert werden [313].

Die chemische Charakterisierung weiterer Dimere aus der Ozonolyse von α-Pinen und Sabinen wie auch eines Trimers von Sabinen konnte auf Basis einer Reihe von On-line APCI(-)-MS^n-Studien durchgeführt werden. In den MS/MS-Spektren der Dimerionen wurden die $[M-H]^-$-Ionen der primär gebildeten Carbonsäureprodukte beobachtet. Unterschiede in den Gasphasenaziditäten der monomeren Komponenten erschwerten jedoch die Aufdeckung der Zusammensetzung der deprotonierten Dimere. In diesen Fällen wurden zumeist nur die $[M-H]^-$-Ionen der azideren monomeren Dimerkomponente im MS/MS-Spektrum beobachtet. Darüber hinaus zeigten die Fragmentierungsmuster der hier untersuchten $[M-H]^-$-Ionen im Massenbereich von 330 bis 540 Da aus der Ozonolyse von Sabinen und α-Pinen, daß bis zu vier verschiedene, jeweils heteromolekular zusammengesetzte Dimere mit gleichen Nominalmassen zu den beobachteten rel. Häufigkeiten dieser Ionen beitragen. Die vielfach in den MS/MS-Spektren verzeichneten Abspaltungen kleinerer Neutralteilchen wie z. B. H_2O oder CO_2 weisen auf die hohe Stabilität dieser nicht-kovalent gebundenden Ozonolyseprodukte.

Erstmalig wurde in dem vorliegendem Bericht die Bildung von azidischen $C_9H_{12}O_3$- und $C_{10}H_{14}O_3$-Ketenverbindungen aus der Ozonolyse von α-Pinen und Sabinen auf Basis von MS/MS- Studien zur chemischen Charakterisierung von $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 167 und *m/z* 181 vorgeschlagen. Als ein Ergebnis der MS^n-Studien an $[M-H]^-$-Ionen bei *m/z* 367 aus der α-Pinen-Ozonolyse ergab sich, daß die oben genannten azidischen Ketenverbindungen auch als stabile Assoziate mit 10-Hydroxy-pinonsäure bzw. Pinsäure vorliegen. Die vorgeschlagene $C_9H_{12}O_3$-Ketenverbindung aus der Ozonolyse von Sabinen repräsentiert neben Sabinsäure ($C_9H_{14}O_4$) die signifikanteste Komponente der Dimerprodukte dieser Reaktion. Für die Bildung der Dimere aus der α-Pinen/Ozon-Reaktion spielen die beiden Dicarbonsäuren Pin- und Norpinsäure eine entscheidende Rolle, wie auf Basis einer Vielzahl von MS/MS-Daten gezeigt wurde.

Die hier diskutierten dimeren bzw. trimeren Assoziate der primär gebildeten multifunktionellen Carbonsäureprodukte stellen signifikante Bestandteile von sekundären organischen Aerosolen aus der Monoterpen/Ozon-Reaktion dar. Darüber hinaus zeigten die am ISAS durchgeführten Unterschungen der Gas-zu-Partikel-Verteilung von monomeren Carbonsäureprodukten wie auch von Assoziaten der α–Pinen/Ozon-Reaktion, daß Dimere im Vergleich zu allen hier untersuchten monomeren Produkten deutlich niedrigere Dampfdrücke aufweisen. Es kann daher angenommen werden, daß derartige Cluster die Grundlage für Partikelneubildungsprozesse bieten.

VII Literatur

[1] Seinfeld, J.H. und Pandis, S.N. **(1998)** Atmospheric chemistry and physics, *John Wiley & Sons, Inc.; ISBN 0-471-17815-2*

[2] Georgii, H.W. und Warneck, P. **(1999)** Chemistry of the tropospheric aerosol and of clouds, *in: Global aspects of atmospheric chemistry (ed. by Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V., guest editor R. Zellner), Springer, New York, ISBN 3-7985-1127-6* 111-180.

[3] Harrison, edited by R.M. und Van Grieken, R. **(1998)** Atmospheric particles, *IUPAC series on analytical and physical chemistry of environmental systems, ISBN 0-471-95935-9*

[4] Warneck, P. **(1988)** Chemistry of the natural atmosphere. International Geophysics Series, Vol. 41, ISBN 0-12-735630-4.

[5] Hobbs, P.V. **(1993)** Aerosol-cloud-climate interactions. International Geophysics Series, Vol. 54, ISBN 0-15-569299-3.

[6] Andreae, M.O. und Crutzen, P. **(1997)** Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science* **276:** 1052-1058.

[7] Heintzenberg, J. **(1999)** The role of aerosols in the climate, *Chemie in Unserer Zeit* **33:** 158-164.

[8] Jonas, P.R.; Charlson, R.J. und Rohde, H. **(1995)** Aerosols: in Climate Change 1994, IPCC special report (Eds.: J.T. Houghton; L.G. Meira Filho; J. Bruce; H. Lee; B.A. Callander; E. Haites; N. Harris; K. Maskell). Cambridge University Press, 129-162.

[9] Schwartz, S.E. **(1996)** The whitehouse effect - Shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: An overview, *J. Aerosol Sci.* **27:** 359-383.

[10] Hegg, D.A.; Hobbs, P.V.; Gasso, S.; Nance, J.D. und Rango, A.L. **(1997)** Chemical apportionment and aerosol column optical depths off the mid-Atlantic coast of the United States, *J. Geophys. Res.* **102:** 25293-25303.

[11] Rodhe, H.; Bates, T.; Charlson, R.; Heintzenberg, J.; Huebert, B. und Hobbs, P.V. **(1998)** Comment and reply on "Sulfate versus carbonaceous materials on the East coast of the United States: Results from TARFOX", *IGACtivities Newsletter* **Issue No. 13:** 18-19.

[12] Novakov, T. und Penner, J. E. **(1993)** Large Contribution of Organic Aerosols to Cloud-Condensation- Nuclei Concentrations, *Nature* **365:** 823-826.

[13] Novakov, T.; Corrigan, C.E.; Penner, J.E.; Chuang, C.C.; Rosario, O. und Mayol, O.L. **(1997)** Organic aerosols in the Caribbean trade winds: A natural source?, *J. Geophys. Res.* **102:** 21307-21313.

[14] Rivera-Carpio, C.A.; Corrigan, C.E.; Novakov, T.; Penner, J.E.; Rogers, C.F. und Chow, J.C. **(1996)** Derivation of contributions of sulfate and carbonaceus aerosols to cloud condensation nuclei from mass size distributions, *J. Geophys. Res.* **101:** 19483-19493.

[15] Leaitch, W.R.; Bottenheim, J.W.; Biesenthal, T.A.; Li, S.M.; Liu, S.K.; Asalien, K.; Dryfhout-Clark, H.; Hopper, F. und Brechtel, F. **(1999)** A case study of gas-to-particle conversion in an eastern Canadian forest, *J. Geophys. Res.* **104:** 8095-8111.

[16] Cruz, C.N. und Pandis, S.N. **(1997)** A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei, *Atmos. Environ.* **31:** 2205-2214.

[17] Shulman, M.; Jacobson, M.; Charlson, R.J.; Synovec, R.E. und Young, T.E. **(1996)** Dissolution behavior and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets, *Geophys. Res. Lett.* **23:** 277-280.

[18] Facchini, M.C.; Mircea, M.; Fuzzi, S. und Charlson, R.J. **(1999)** Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets, *Nature* **401:** 257-259.

[19] Penner, J.E.; Chuang, C.C. und Liousse, C. **(1996)** The contribution of carbonaceous aerosols to climate change, *in: Nucleation and Atmospheric Aerosols (M. Kulmala and P.E. Wagner (Eds.)), Proceedings of the 14th International Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosols* 759-769.

[20] Nilsson, E. D. und Kulmala, M. **(1998)** The potential for atmospheric mixing processes to enhance the binary nucleation rate, *J. Geophys. Res.* **103:** 1381-1389.

[21] Kulmala, M.; Laaksonen, A. und Pirjola, L. **(1998)** Parameterizations for sulfuric acid/water nucleation rates, *J. Geophys. Res.* **103:** 8301-8307.

[22] Kusaka, I.; Wang, Z.-G. und Seinfeld, J.H. **(1998)** Binary nucleation of sulfuric acid-water: Monte Carlo simulation, *J. Chem. Phys.* **108:** 6829-6848.

[23] Clarke, A.D.; Kapustin, V.N.; Eisele, F.L.; Weber, R.J. und McMurry, P.H. **(1999)** Particle production near Marine Clouds: Sulfuric acid and predictions from classical binary nucleation, *Geophys. Res. Lett.* **26:** 2425-2428.

[24] Clarke, A. D.; Eisele, F.; Kapustin, V. N.; Moore, K.; Tanner, D.; Mauldin, L.; Litchy, M.; Lienert, B.; Carroll, M. A. und Albercook, G. **(1999)** Nucleation in the equatorial free troposphere: Favorable environments during PEM-Tropics, *J. Geophys. Res.* **104:** 5735-5744.

[25] O'Dowd, C.D.; Kulmala, M. und Hoffmann, T. **(1999)** New particle formation, *IGACtivities, International Global Atmospheric Chemistry Project Newsletter* **18:** 2-3.

[26] Ball, S.M.; Hanson, D.R.; Eisele, F.L. und McMurry, P.H. **(1999)** Laboratory studies of particle nucleation: Initial results for H_2SO_4, H_2O, and NH_3 vapors, *J. Geophys. Res.* **104:** 23709-23718.

[27] Weber, R. J.; Mcmurry, P. H.; Mauldin, R. L.; Tanner, D. J.; Eisele, F. L.; Clarke, A. D. und Kapustin, V. N. **(1999)** New particle formation in the remote troposphere: A comparison of observations at various sites, *Geophysical Research Letters* **26:** 307-310.

[28a] Hoffmann, T. **(1999)** Laboratory studies on new particle formation processes induced by hydrocarbon oxidation, *IGACtivities* **Issue No. 18:** 9-11.

[28b] Hoffmann, T. **(1999)** Atmospheric chemistry of biogenic hydrocarbons: The contribution of vegetation to secondary organic aerosols , *EUROTRAC Newsletter* 12-21.

[29] Kulmala, M.; Toivonen, A.; Mäkelä, J.M. und Laaksonen, A. **(1999)** Analysis of the growth of nucleation mode particles observed in Boreal forest, *Tellus B-Chem Phys Meteoro*l, **5**: 449-462.

[30] Marti, J.J.; Weber, R.J.; McMurry, P.H.; Eisele, F.L.; Tanner, D.J. und Jefferson, A. **(1997)** New particle formation at a remote continental site: Assessing the contribution of SO_2 and organic precursors, *J. Geophys. Res.* **102:** 6331-6339.

[31] Kavouras, I.G.; Mihalopoulos, N. und Stephanou, E.G. **(1998)** Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests, *Nature* **395:** 683-686.

[32a] Kavouras, I.G.; Mihalopoulos, N. und Stephanou E.G. **(1999)** Formation and gas/particle partitioning of monoterpenes photo-oxidation products over forests, *Geophys. Res. Lett.* **26:** 55-58.

[32b] Kavouras, I.G.; Mihalopoulos, N. und Stephanou, E.G. **(1999)** Secondary organic aerosol formation vs primary organic aerosol emission: In situ evidence for the chemical coupling between monoterpene acidic photooxidation products and new particle formation over forests, *Environ. Sci. Technol.* **33:** 1028-1037.

[33] Friedlander, S.K. und Lippman, M. **(1994)** Revising the particulate ambient air quality standard, *Environ. Sci. Technol.* **28:** 148A-150A.

[34] Plass-Dülmer, C.; Koppmann, R.; Ratte, M. und Rudolph, J. **(1995)** Light nonmethane hydrocarbons in sea water, *Glob. Biochem. Cycles* **9:** 79-100.

[35] Bonsang, B. und Bonsang, C. **(1999)** Global distribution of reactive hydrocarbons in the atmosphere, *in: Reactive hydrocarbons in the atmosphere (ed. by N. Hewitt), Academic Press, London, ISBN 0-12-346240-1* 210-267.

[36] Gros, V.; Martin, D.; Poisson, N.; Kanakidou, M.; Bonsang, B.; Leguern, F. und Demont, E. **(1998)** Ozone and C-2-C-5 hydrocarbon observations in the marine boundary layer between 45 degrees S and 77 degrees S, *Tellus Series B - Chemical and Physical Meteorology* **50:** 430-448.

[37] Pszenny, A. A. P.; Prinn, R. G.; Kleiman, G.; Shi, X. und Bates, T. S. **(1999)** Nonmethane hydrocarbons in surface waters, their sea-air fluxes and impact on OH in the marine boundary layer during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1), *J. Geophys. Res.* **104:** 21785-21801.

[38] Bonsang, B.; Kanakidou, M.; Lambert, G. und Monfray, P. **(1988)** The marine source of C_2-C_6 aliphatic hydrocarbons, *J. Atmos. Chem.* **6:** 3-20.

[39] Bonsang, B.; Polle, C. und Lambert, G. **(1992)** Evidence for Marine Production of Isoprene, *Geophys. Res. Lett.* **19:** 1129-1132.

[40] Milne, P.J.; D.D; Riemer; Zika, R.G. und Brand, L.E. **(1995)** Measurement of vertical distribution of isoprene in surface seawater, its chemical fate, and its emission from several phytoplankton monocultures, *Marine Chem.* **48:** 237-244.

[41] Janson, R.; DeServes, C. und Romero, R. **(1997)** BVOC emissions from the boreal ecosystem, *Proceedings of the "Workshop on biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer", American Meteorological Society, Charlottesville, Virginia, USA.*

[42] Steinbrecher, R.; Hauff, K.; Rabong, R. und Steinbrecher, J. **(1997)** Isoprenoid emission of oak species typical for the Mediterranean area: Source strength and controlling variables, *Atmos. Environ.* **31:** 79-88.

[43] Wood, S.E.; Gaskin, J.F. und Langenheim, J.H. **(1995)** Loss of monoterpenes from Umbellularia californica leaf litter, *Biochem. System. Ecol.* **23:** 581-591.

[44] Guenther, A. **(1999)** Modeling biogenic volatile organic compound emissions to the atmosphere, *in: Reactive hydrocarbons in the atmosphere (ed. by N. Hewitt), Academic Press, London, ISBN 0-12-346240-1* 98-119.

[45] Gershenzon, J. und Croteau, R. **(1993)** Terpenoid biosynthesis: The basic pathway and formation of monoterpenes, sesquiterpenes and diterpenes, *in: Lipid metabolism in plants, (T.S. Moore (Edt.)), Vol. 11, CRC Press Inc., Boca Raton.*

[46] Berryman, A.A. **(1988)** Towards a unified theory of plant defense, *in: Mechanisms of Woody Plant Defenses Against Insects - Search for Pattern (Eds.: W.J. Mattson, J. Levieux and C. Bernard-Dagan), Springer Verlag* 39-56.

[47] Kahl, J.; Hoffmann, T. und Klockow, D. **(1999)** Differentiation between de novo synthesized and constitutively released terpenoids from Fagus sylvatica, *Phytochemistry* **51:** 383-388.

[48] Loreto, F.; Forster, A.; Durr, M.; Csiky, O. und Seufert, G. **(1998)** On the monoterpene emission under heat stress and on the increased thermotolerance of leaves of Quercus ilex L. fumigated with selected monoterpenes, *Plant Cell Environ.* **21:** 101-107.

[49] Hoffmann, T. und Klockow, D. **(1998)** Atmosphärenchemie biogener Kohlenwasserstoffe, *Chemie in unserer Zeit* **32:** 182-191.

[50] Staudt, M. und Bertin, N. **(1998)** Light and temperature dependence of the emission of cyclic and acyclic monoterpenes from holm oak (Quercus ilex L.) leaves, *Plant Cell and Environment* **21:** 385-395.

[51] Kesselmeier, L. und Staudt, M. **(1999)** Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology, *J. Atmos. Chem.* **33:** 23-88.

[52] Heiden, A.C.; Hoffmann, T.; Kahl, J.; Kley, D.; Klockow, D.; Langebartels, C.; Mehlhorn, H.; Sandermann Jr., H.; Schraudner, M.; Schuh, G. und Wildt, J. **(1999)** Emission of volatile organic compounds from ozone-exposed plants, *Ecological Applic.* **9:** 1160-1167.

[53] Guenther, A.; Hewitt, C.N.; Erickson, D.; Fall, R.; Geron, C.; Graedel, T.; Harley, P.; Klinger, L.; Lerdau, M.; McKay, W.A.; Pierce, T.; Scholes, B.; Steinbrecher, R.; Tallamraju, R.; Taylor, J. und Zimmerman, P. **(1995)** A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.* **100:** 8873-8892.

[54] T. Hoffmann **(2000)**; Analytische Untersuchungen zur Bildung sekundärer organischer Aerosolpartikel in der Troposphäre, *Habilitationsschrift, Universität Dortmund.*

[55] Went, F.W. **(1960)** Blue hazes in the atmosphere, *Nature* **187:** 641-643.

[56] Atkinson, R. **(2000)** Atmospheric chemistry of VOCs and NOx, *Atmos. Environ.* **34:** 2063-2101.

[57] Alvarado, A.; Arey, J. und Atkinson, R. **(1998)** Kinetics of the gas-phase reactions of OH and NO_3 radicals and O_3 with the monoterpene reaction products pinonaldehyde, caronaldehyde, and sabinaketone, *J. Atmos. Chem.* **31:** 281-297.

[58] Atkinson, R. **(1994)** Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data (Monograph No.2)* 1-216.

[59] Shu, Y. und Atkinson, R. **(1994)** Rate constants gor the gas-phase reactions of O_3 with a series of terpenes and OH radical formation from the O_3 reactions with sesquiterpenes at 296 +- 2K, *Intern. J. Chem. Kinet.* **28:** 1193-1205.

[60] Rockmann, T.; Brenninkmeijer, C. A. M.; Neeb, P. und Crutzen, P. J. **(1998)** Ozonolysis of nonmethane hydrocarbons as a source of the observed mass independent oxygen isotope enrichment in tropospheric CO, *J. Geophys. Res.* **103:** 1463-1470.

[61] Aschmann, S. M.; Reissell, A.; Atkinson, R. und Arey, J. **(1998)** Products of the gas phase reactions of the OH radical with alpha- and beta-pinene in the presence of NO, *J. Geophys. Res.* **103:** 25553-25561.

[62] Reissell, A.; Harry, C.; Aschmann, S.M.; Atkinson, R. und Arey, J. **(1999)** Formation of acetone from OH radical- and O3-initiated reactions of a series of monoterpenes, *J. Geophys. Res.* **104:** 13869-13879.

[63] Gäb, S.; Turner, W.V. und Kurth, H.-H. **(1990)** Formation of hydrogen peroxide and organic peroxides in the gas-phase ozonolysis of biogenic and anthropogenic olefins; In: Atmosperic oxidation processes (K.H. Becker, Edt.). *Commission of the European Communities*, 41-44.

[64] Chu, L.C. und Macias, E.S. **(1981)** Carbonaceous urban aerosol: Primary or secondary?, *in: Atmospheric aerosol: Source/air quality relationships (edited by E.S. Macias, P.K. Hopke), American Chemical Society, Washington, DC* 251-268.

[65] Gray, H.A.; Cass, G.R.; Huntzicker, J.J.; Heyerdahl, E.K. und Rau, J.A. **(1986)** Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles, *Environ. Sci. Technol.* **20:** 580-589.

[66] Turpin, B.J.; Huntzicker, J.J.; Larson, S.M. und Cass, G.R. **(1991)** Los Angeles summer midday particulate carbon: Primary and secondary Aerosol, *Environ. Sci. Technol.* **25:** 1788-1793.

[67] Turpin, B.J. und Huntzicker, J.J. **(1991)** Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: A desciptive analysis of organic and elemental carbon, *Atmos. Environ.* **25:** 207-215.

[68] Pandis, S.N.; Harley, R.A.; Cass, G.R. und Seinfeld, J.H. **(1992)** Secondary organic aerosol formation and transport, *Atmos. Environ.* **26A:** 2269-2282.

[69] Pandis, S.N.; Wexler, A.S. und Seinfeld, J.H. **(1993)** Secondary organic aerosol formation and transport 2. Predicting the ambient secondary organic aerosol size distribution, *Atmos. Environ.* **27:** 2403-2416.

[70] Barthelmie, R.J. und Pryor, S.C. **(1999)** Biogenic and primary and secondary components of summertime ambient aerosols in the Fraser valley, *J. Aerosol Sci.* **30 (SI):** S193-S194.

[71] Strader, R.; Lurmann, F. und Pandis, S.N. **(1999)** Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter, *Atmos. Environ.* **33:** 4849-4863.

[72] Turpin, B.J. und Huntzicker, J.J. **(1995)** Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS, *Atmos. Environ.* **29:** 3527-3544.

[73] Grosjean, E. und Green, P., Grosjean, D. **(1999)** Liquid Chromatography Analysis of Carbonyl (2,4-Dinitrophenyl)hydrazones with Detection by Diode Array Ultraviolet Spectroscopy and by Atmospheric Pressure Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **71:** 1851-1861.

[74] Sigrist (Edt.), M.W. **(1994)** Air monitoring by spectroscopic techniques, *Chemical Analysis* **127:** 112-130.

[75] Müller, U.; Heise, H.M.; Mosebach, H.; Gärtner, A. und Häusler, T. **(1999)** Improved strategies for quantitative evaluation of atmospheric FTIR-spectra obtained in open-path monitoring, *Field Anal. Chem. and Technology* **3:** 141-159.

[76] Heger, H.J.; Zimmermann, R.; Dorfner, R.; Beckmann, M.; Griebel, H.; Kettrup, A. und Boesl, U. **(1999)** On-line emission analysis of PAHs down to pptv concentration levels in the flue gas of an incineration pilot plant with a mobile resonance-enhanced multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometer, *Anal. Chem.* **71:** 46-57.

[77] Zimmermann, R.; Heger, H.J. und Kettrup, A. **(1999)** On-line monitoring of traces of aromatic-, phenolic- and chlorinated components in flue gases of industrial scale incinerators and cigarette smoke by direct-inlet laser ionization-mass spectrometry (REMPI-TOFMS), *Fresenius J. Anal. Chem.* **363:** 720-730.

[78] Schmidt, S.; Appel, M. F.; Garnica, R. M.; Schindler, R. N. und Benter, Th. **(1999)** Atmospheric Pressure Laser Ionization. An Analytical Technique for Highly Selective Detection of Ultralow Concentrations in the Gas Phase, *Anal. Chem.* **71:** 3721-3729.

[79] Lindinger, W.; Hansel, A. und Jordan, A. **(1998)** On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) - Medical applications, food control and environmental research, *Inter. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **173:** 191-241.

[80] Hansel, A.; Jordan, A.; Warneke, C.; Holzinger, R.; Wisthaler, A. und Lindinger, W. **(1999)** Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at volume mixing ratios of a few pptv, *Plasma Sources Science & Technology* **8:** 332-336.

[81] Lindinger, W.; Hansel, A. und Jordan, A. **(1998)** Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels, *Chemical Society Reviews* **27:** 347-354.

[82] Hansel, A.; Jordan, A.; Warneke, C.; Holzinger, R. und Lindinger, W. **(1999)** Improved detection limit of the Proton-Transfer-Reaction Mass-Spectrometry (PTR-MS): On-line monitoring of volatile organic compounds at mixing ratios of 10 pptv, *Rapid Communications in Mass-Spectrometry* **12**: 871-875.

[83] Fall, R.; Karl, T.; Hansel, A.; Jordan, A. und Lindinger, W. **(1999)** Volatile organic compounds emitted after leaf wounding: On-line analysis by proton-transfer-reaction mass spectrometry, *J. Geophys. Res.* **104:** 15963-15974.

[84] Viidanoja, J.; Reiner, T. und Arnold, F. **(1998)** Laboratory investigations of negative ion molecule reactions of formic and acetic acids: implications for atmospheric measurements by ion-molecule reaction mass spectrometry, *Intern. J. Mass Spectrom.* **181:** 31-41.

[85a] Reiner, T.; Hanke, M.; Arnold, F.; Ziereis, H.; Schlager, H. und Junkermann, W. **(1999)** Aircraft-borne measurements of peroxy radicals by chemical conversion/ion molecule reaction mass spectrometry: Calibration, diagnostics and results, *J. Geophys. Res.* **104:** 18647-18659.

[85b] Reiner, T.; Mohler, O. und Arnold, F. **(1999)** Measurements of acetone, acetic acid, and formic acid in the northern midlatitude upper troposphere and lower stratosphere, *J. Geophys. Res.* **104:** 13943-13952.

[86] Wohlfrom, K.H.; Hauler, T.; Arnold, F. und Singh, H. **(1999)** Acetone in the free troposphere and lower stratosphere: Aircraft-based CIMS and GC measurements over the North Atlantic and a first comparison, *Geophys. Res. Lett.* **26:** 2849-2852.

[87] Cachier, H. **(1998)** Carbonaceous combustion aerosols, *IUPAC Ser. Anal. Phys. Chem,. Environ. Syst.* **5:** 295-348.

[88] Turpin, B.J.; Huntzicker, J.J. und Hering, S.V. **(1994)** Investigation of organic aerosol sampling artifacts in the Los Angeles basin, *Atmos. Environ.* **28:** 3061-3071.

[89] McMurry und PH **(2000)** A review of atmospheric aerosol measurements, *Atmos. Environ.* **34:** 1959-1999.

[90] McMurry, P.H.; Zhang, X.Q. und Lee, C.T. **(1996)** Issues in aerosol measurement for optic assessments, *J. Geophys. Res.* **101:** 19189-19197.

[91] Havers, N.; Burba, P.; Lambert, J. und Klockow, D. **(1998)** Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter, *J. Atmos. Chem.* **29:** 45-54.

[92] Pelzing, M. und Hermann, H. **(1999)** Application of Curie point pyrolysis-GC-MS for characterization of organic compounds in airborne particulate matter, *Proceedings of the EUROTRAC Symposium 1998, edited by P.M. Borell and P. Borell, WIT Press, Southampton, UK, ISBN 1-85312-743-4* **1:** 634-638.

[93] Alves, C.; Pio, C. und Duarte, A. **(1999)** The organic composition of air particulate matter from rural and urban Portuguese areas, *Physics and Chemistry of the Earth Part B - Hydrology Oceans and Atmosphere* **24:** 705-709.

[94] Alves, C.A.; Pio, C.A. und Duarte, A.C. **(2000)** Particulate size distributed organic compounds in a forest atmosphere, *Environ. Sci. Technol.* **34:** 4287-4293.

[95] Limbeck, A. und Puxbaum, H. **(1999)** Organic acids in continental background aerosols, *Atmos. Environ.* **33:** 1847-1852.

[96] Kawamura, K. und Gagosian, R.B. **(1988)** Identification of aliphatic oxo-carboxylic acids in marine aerosols using capillary GC/MS, *J. Chromatogr.* **438:** 299-307.

[97] Kawamura, K. und Sakaguchi, F. **(1999)** Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics, *J. Geophys. Res.* **104:** 3501-3509.

[98] Rosenfeld, J.M. **(1999)** Solid-phase analytical derivatization: Enhancement of sensitivity and selectivity of analysis, *J. Chromatogr. A* **843:** 19-27.

[99a] Letzel, T.; Pöschl, U.; Rosenberg, E.; Grasserbauer, M. und Niessner, R. **(1999)** In-source fragmentation of partially oxidized mono- and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry coupled to liquid chromatographie, *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* **13:** 2456-2468.

[99b] Letzel, T.; Rosenberg, E.; Wissiack, R.; Grasserbauer, M. und Niessner, R. **(1999)** Separation and identification of polar degradation products of benzo[a]pyrene with ozone by atmospheric pressure chemical ionisation mass spectromety after optimized column chromatographic clean-up, *J. Chromatogr. A* accepted.

[100] Glasius, M.; Lahaniati, M.; Calogirou, A.; Di Bella, D.; Jensen, N.R.; Hjorth, J.; Kotzias, D. und Larsen, B.R. **(2000)** Carboxylic acids in secondary aerosols from oxidation of cyclic monoterpenes by ozone, *Environ. Sci. Technol.* **34:** 1001-1010.

[101] Glasius, M.; Duane, M. und Larsen, B.R. **(1999)** Determination of polar terpene oxidation products in aerosols by liquid chromatography - ion trap mass spectrometry, *J. Chromatogr.* **A 833:** 121-135.

[102] Morrical, B. D.; Fergenson, D. P. und Prather, K. A. **(1998)** Coupling two-step laser desorption/ionization with aerosol time-of-flight mass speetrometry for the analysis of individual organic particles, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **9:** 1068-1073.

[103] Wood, S. H. und Prather, K. A. **(1998)** Time-of-flight mass spectrometry methods for real time analysis of individual aerosol particles, *TRAC - Trends in Anal. Chem.* **17:** 346-356.

[104] Murphy, D. M.; Thomson, D. S.; Middlebrook, A. M. und Schein, M. E. **(1998)** In situ single-particle characterization at Cape Grim, *J. Geophys. Res.* **103:** 16485-16491.

[105a]Murphy, D.M. und Thomson, D.S. **(1997)** Chemical composition of single aerosol particles at Idaho Hill: Negative ion measurements, *J. Geophys. Res.* **102:** 6353-6368.

[105b]Murphy, D.M. und Thomson, D.S. **(1997)** Chemical composition of single aerosol particles at Idaho Hill: Positive ion measurements, *J. Geophys. Res.* **102:** 6341-6352.

[106] Hinz, K. P.; Greweling, M.; Drews, F. und Spengler, B. **(1999)** Data processing in on-line laser mass spectrometry of inorganic, organic, or biological airborne particles, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **10:** 648-660.

[107] Trimborn, A.; Hinz, K.-P. und Spengler B. **(2000)** Online Analysis of atmospheric particles with a transportable laser mass spectrometer, *Aerosol Science and Technology* **33:** 191-201.

[108] Lazar, A.C.; Reilly, P.A.; Whitten, W.B. und Ramsey, I.M. **(1999)** Real-time surface analysis of individual airborne environmental particles, *Environ. Sci. Technol.* **33:** 3993-4001.

[109] Silva, P.J.; Liu, D.-Y.; Noble, C.A. und Prather, K.A. **(1999)** Size and chemical characterization of individual particles resulting from biomass burning of local Southern California species, *Environ. Sci. Technol.* **33:** 3068-3078.

[110] Silva P.J., Prather K. **(2000)** Interpretation of mass spectra from organic compounds in aerosol time-of-flight mass spectrometry, *Anal. Chem.* **15:** 3553-3562.

[111] Knewstupp, P.F. und Sugden, T.M. **(1958)** Mass-spectrometric observations of ions in flames, *Nature* **181:** 474-475.

[112] Kebarle, P. und Godbole, E.W. **(1963)** Mass-spectrometric study of ions from particle irradiation of gases at near atmospheric pressure, *J. Chem. Phys.* **39:** 1131-1132.

[113] Kebarle P.; Searles, A.; Zolla, A.; Scarborough, J. und Arshadi, M. **(1967)** The solvation of the hydrogen ion by water molecules in the gas phase. Heats and entropies of solvation of individual reactions: $H^+(H_2O)^{n-1} + H_2O$ to $H^+(H_2O)_n$, *J. Am. Chem. Soc.* **89:** 6393-6399.

[114] Kebarle, P. **(1992)** Ion-molecule equilibria, how and why, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **3:** 1-9.

[115] Munson, M.S.B. und Field, F.H. **(1966)** Chemical ionization mass spectrometry. I. General introduction, *J. Am. Chem. Soc.* **88:** 2621.

[116] Field, F.H. **(1961)** Reactions of gaseous ions. VIII. Multiple order ion-molecule reactions and the ultra-high pressure mass spectrum of ethylene, *J. Amer. Chem. Soc.* **83:** 1523-1534.

[117] Field, F.H. und Munson, M.S.B. **(1965)** Reactions of gaseous ions. XIV. Mass spectrometric studies of methane at pressures to 2 torr, *J. Amer. Chem. Soc.* **87:** 3289-3294.

[118] Horning, E.C.; Horning, M.G.; Carroll, D.I.; Dzidic, I. und Stillwell, R.N. **(1973)** New picogram Detection system based on a mass spectrometer with an external ionization source, *Anal. Chem.* **45:** 936-943.

[119] Horning, E.C.; Horning, M.G.; Carroll, D.I.; Dzidic, I. und Stillwell, R.N. **(1973)** Chemical ionization mass spectrometry, *Advances in Biochemical Psychopharmacology* **7:** 15-31.

[120] Carroll, D.I.; Dzidic, I.; Stillwell, R.N.; Haegele, K.D. und Horning, E.C. **(1975)** Atmospheric pressure ionisation mass spectrometry: Corona discharge ion source for use in liquid chromatograph - mass spectrometer - computer analytical system, *Anal. Chem.* **47:** 2369-2373.

[121] Dzidic, I.; Carroll, D.I.; Stillwell, R.N. und Horning, E.C. **(1976)** Comparison of positice ion formed in Nickel-63 and corona discharge ion sources using Nitrogen, Argon, Isobutane, Ammonia and Nitric oxide as reagents in atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* **48:** 1763-1767.

[122] Horning, E.C.; Carroll, D.I.; Dzidic, I.; Haegele, K.D.; Horning, M.G. und Stillwell, R.N. **(1974)** Atmospheric Pressure Ionization (API) mass spectrometry. Solvent-mediated ionization of samples introduced in solution and in aliquid chromatograph effluent stream, *J.Chromatog. Sci.* **12:** 725-729.

[123] Siegel, M.W. und Fite, W.L. **(1976)** Terminal ions in weak atmospheric pressuer plasma. Applications of atmospheric pressure ionization to trace impurity analysis in gases, *J. Phys. Chem.* **80:** 2871-2881.

[124] Siegel, M.W. und McKeown, M.C. **(1976)** Ions and electrons in the electron capture detector. Quantitative detection by atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *J. Chromatogr.* **122:** 397.

[125] French, J.B. und Reid, N.M. **(1981)** Real-time targed compound monitoring in air using the TAGATM 3000 atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometer. In: in Dynamic Mass Spectrometry. eds: D. Price; J.F.J. Todd, Heyden and Son, London.

[126] French, J.B.; Thomson, B.A..; Davidson, W.R; Reid, N.M. und Buckley, J.A. **(1985)** Atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. In: in Mass Spectrometry in Environmental Sciences. ed: O. Hutzinger, S. Safe F.W. Karasek, Plenum Press, New York.

[127] Proctor, C.J. und Todd, J.F.J. **(1983)** Atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *Org. Mass Spectrom.* **18:** 509.

[128] Lane, D.A.; Thomson, B.A.; Lovett, A.M. und Reid, N.M. **(1976)** Real-time measurements by atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *J. Chromatogr.* **122:** 397.

[129] Hayes, J.M. und Small, G.J. **(1983)** Supersonic jets, rotational cooling and analytical chemistry, *Anal. Chem.* **55:** 565A-574A.

[130] Kambara, H. **(1982)** Sample introduction system for atmospheric pressure ionization mass spectrometry of nonvolatile compounds, *Anal. Chem.* **54:** 143-146.

[131] Sakairi, M. und Kambara, H. **(1988)** Characteristics of a liquid chromatography/atmospheric pressure ionization mass spectrometer, *Anal. Chem.* **60:** 776-780.

[132] Covey, T.R.; Lee, E.D. und Henion, J.D. **(1986)** High-speed liquid chromatography/tandem mass spectrometry for the determination of drugs in biological samples, *Anal. Chem.* **58:** 2453-2460.

[133] Henion, J.D.; Thomson, B.A.. und Dawson, P.H **(1982)** Determination of sulfa drugs in biological fluids by liquid chromatography/mass spectrometry/mass spectrometry, *Anal. Chem.* **54:** 451.

[134] Berkel, G.J. van; Glish, G.L. und McLuckey, S.A. **(1990)** Electrospray ionization combined with ion trap mass spectrometry, *Anal. Chem.* **62:** 1284.

[135] Huang, E.C.; Wachs, T.; Conboy, J.J. und Henion, J.D. **(1990)** Atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* **62:** 713A-724A.

[136] Wang, Y.; Xu, X.; Lieshout, M. van; West, C.E; Lugtenburg, J.; Verhoeven, M.A.; Creemers, A.; Muhila, F.L und Breemen, R.B. van **(2000)** A liquid chromatography-mass spectrometry method for the quantification of biovailability and bioconversion of b-carotene to retionol in humans, *Anal. Chem.* **72:** 4999-5003.

[137] Matuszewski, B. K.; Constanzer, M. L. und Chavez-Eng, C. M. **(1998)** Matrix Effect in Quantitative LC/MS/MS Analyses of Biological Fluids: A Method for the Determination of Finasteride in Human Plasma at Picogram Per Milliliter Concentrations, *Anal. Chem.* **70:** 882-889.

[138] Herderich, M.; Richling, E.; Roscher, R.; Schneider, C.; Schwab, W.; Humpf, H.-U. und Schreier, P. **(1997)** Application of atmospheric pressure ionization HPLC-MS-MS for the analysis of natural products, *Chromatographia* **45:** 127-132.

[139] Kambara, H. und Kanomata, I. **(1977)** Determination of impurities in gases by atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* **49:** 270-275.

[140a]Good, A.; Durden, D.A. und Kebarle, P. **(1970)** Ion-molecule reactions in pure nitrogen and nitrogen containing traces of water at total pressures of 0.5-4.0 Torr. Kinetics of clustering reactions forming $H^+(H_2O)_n$, *J. Chem. Phys.* **52:** 212.

[140b]Good, A.; Durden, D.A. und Kebarle, P. **(1970)** Mechanism and rate constants of ion-molecule reactions leading to $H^+(H_2O)_n$ formation in most oxygen and air, *J. Chem. Phys.* **52:** 222.

[141] Melton, C.E. **(1963)** Ion-molecule reactions. In: *Mass spectrometry of organic ions, McLafferty. ed: Academic Press, New York.*

[142] Sunner, J.; Ikonomou, M.G. und Kebarle, P. **(1988)** Sensitivity enhancements obtained at high temperatures in atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* **60:** 1308-1313.

[143] Lazar, I.M.; Lee, M.L. und Lee, E.D. **(1996)** Design and optimization of a corona discharge ion source for supercritical fluid chromatography time-of-flight mass spectrometry, *Anal. Chem.* **68:** 1924-1932.

[144] Eiceman, G. A.; Kremer, J. H.; Snyder, A. P. und Tofferi, J. K. **(1988)** Quantitative assessment of a corona discharge ion source in atmospheric pressure ionization mass spectrometry for ambient air monitoring, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **33:** 161-83.

[145] Dearth, M.A. und Korninski, T.J. **(1994)** Corona discharge ion source in atmospheric pressure ionization mass spectrometry *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **5:** 1107-1114.

[146] Harrison, A.G. **(1992)** Chemical ionisation mass spectrometry, *Anal. Chem.* **2:** 5.

[147] Zook, D.R. **(1990)** Mass spectrometric sampling from the atmospheric pressure ion source. In: Ph.D. Dissertation. ed: Bozeman, MT Montana State University.

[148] Sunner, J.; Nicol, G. und Kebarle, P. **(1988)** Factors determining relative sensitivity of analytes in positive mode atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* **60:** 1300-1307.

[149] Siefering, K.; Berger, H. und Whitlock, W.J. **(1994)** Determination of inert gas contaminations by charge transfer ionisation. *Vac. Sci. Technol. A.* **11:** 156-160.

[150] Richter, W.J. von und Schwarz, H. **(1978)** Chemische Ionisation - ein stark Bedeutung gewinnendes massenspektrometrisches Analysenverfahren, *Angew. Chem.* **90:** 449-469.

[151] Lehmann, W.D. und Schulten, H.-R. **(1976)** Physikalische Methoden in der Chemie: Massenspektrometrie II, *Chemie in unserer Zeit* **10:** 163-174.

[152] Dzidic, I.; Carroll, D.I.; Stillwell, R.N. und Horning, E.C. **(1974)** Gas phase reactions. Ionization by proton transfer to superoxide anions, *J. Amer. Chem. Soc.* **96:** 5258-5259.

[153] Dzidic, I.; Carroll, D.I.; Stillwell, R.N. und Horning, E.C. **(1975)** Atmospheric pressure ionization (API) mass spectrometry: Formation of phenoxide ions from chlorinated aromatic compounds, *Anal. Chem.* **47:** 1308-1312.

[154] Karasek, F.W. **(1971)** Plasma chromatography of the polychlorinated biphenyls, *Anal. Chem.* **43:** 1982-1986.

[155] Karasek, F.W. und Tatone, O.S. **(1972)** Plasma chromatography of the mono-halogenated benzenes, *Anal. Chem.* **44:** 1758-1763.

[156] Karasek, F.W.; Tatone, O.S. und Kane, D.M. **(1973)** Study of electron capture behavior of substituted aromatics by plasma chromatography, *Anal. Chem.* **45:** 1210-1214.

[157] Horning, E.C.; Carroll, D.I.; Dzidic, I.; Lin, S.-N.; Stillwell, R.N. und Thenot, J.-P. **(1977)** Atmospheric pressure ionization mass spectrometry. Studies of negative ion formation for detection and quantification purposes, *J. Chromatogr.* **142:** 481.

[158] Ardenne, M. von; Steinfelder, K. und Tümmler, R. **(1971)** In: *Elektronenanlagerungs-massenspektrographie organischer Substanzen.* ed: Berlin Springer.

[159] Melton, C.E. **(1970)** In: *Principles of mass spectrometry and negative ions*. ed: M. Dekker: New York.

[160] Dougherty, R.C. und Weisenberger, C.R. **(1968)** Negative ion mass spectra of benzene, naphthalene, and anthracene. A new technique for optaining relatively intense and reproducible negative ion mass spectra, *J. Am. Chem. Soc.* **90:** 6570-6571.

[161] Dougherty, R.C. **(1969)** Ion-molecule reaction of negativ ions, *J. Chem. Phys.* **50:** 1869.

[162] Dougherty, R.C. **(1981)** Negative chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* **53:** 625A-636A.

[163] Ferguson, E.E.; Fehsenfeld, F.C. und Albbritton, D.L. **(1979)** In: *Ion chemistry of the earth´s atmosphere, in Gas Phase Ion Chemistry*. ed: New York Academic Press, Bowers, M.T.

[164] Bond, G.; Houriet, R. und Gäumann, T. **(1980)** OH^- negative chemical ionization *Adv. Mass. Sectrom.* **8:** 238.

[165] Smit, A.L.C. und Field, F.H. **(1977)** Gaseous anion chemistry. Formation and reaction of OH^-. Reactions of anions with N_2O, *J. Am. Chem. Soc.* **99:** 6471.

[166] Tannenbaum, H.P.; Roberts, J.D. und Dougherty, R.C. **(1975)** Negative chemical ionization mass spectrometry -chloride attachment spectra, *Anal. Chem.* **47:** 49-54.

[167] Dougherty, R.C.; Roberts, J.D. und Biros, F.J. **(1975)** Positive and negative chmeical ionization mass spectra of some aromatic chlorinated pesticides, *Anal. Chem* **47:** 54-59.

[168] Cole, R.B. und Zhu, J. **(1999)** Chloride anion attachment in negative ion electrospray ionization mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **13:** 607-611.

[169] Tiernan, T.O.; Chang, C. und Cheng, C.C. **(1980)** Formation and reactions of ions relevant to chemical ionization mass spectrometry. I. CI mass spectra of organic compounds produced by F- reactions, *Env. Health Perspect.,* **36:** 47.

[170] Vairamani, M. und Saraswathi, M. **(1989)** Negative ion chemical ionization (Br^-) mass spectra of dicarboxylic acids, *Org. Mass. Spectrom.* **24:** 355.

[171] Vairamani, M.; Srinivas, R. und Viswanaha Rao, G.K. **(1988)** Negative ion chemical ionization (Cl^-) mass spectra of amino acids, *Biomed. Environ. Mass Spectrom.* **17:** 299.

[172] Bruins, A.P. **(1991)** Mass Spectrometry with ion sources operating at atmospheric pressure, *Mass Spectrom. Reviews* **10:** 53-77.

[173] Covey, T.R.; Lee, E.D.; Bruins, A.P. und Henion, J.D. **(1986)** Liquid chromatography / mass spectrometry, *Anal. Chem.* **58:** 1451A-1461A.

[174] Kambara, H.; Mitsiu, Y. und Kanomata, I. **(1979)** Identification of clusters produced in an atmospheric pressure ionization process by a collisional dissociation method, *Anal. Chem.* **51:** 1447-1452.

[175]Kambara, H. und Kanomata, I. **(1977)** Determination of impurities in gases atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* **49:** 270-275.

[176] Thomson, B.A. **(1997)** Declustering and fragmentation of protein ions from an electrospray ion source, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **8:** 1053-1058.

[177] Scott A.D. Jr.; Hunter, E.J. und Ketkar, S.N. **(1998)** Use of clustering reaction to detect low levels of moisture in bulk oxygen using an atmospheric pressure ionization mass spectrometer, *Anal. Chem.* **70:** 1802-1804.

[178] Grange, A.H.; O'Brien, R. J. und Barofsky, D.F. **(1988)** Medium resolution atmospheric pressure ionization mass spectrometer, *Rev. Sci. Instrum.* **59:** 573-579.

[179] Sin, C.H.; Lee, E.D. und Lee, M.L. **(1991)** Atmospheric pressure ionization time-of-flight mass spectrometry with a supersonic ion beam, *Anal. Chem.* **63:** 2897-2900.

[180] Guan, Z.; Drader, J.J.; Campell, V.L. und Laude, D.A. **(1995)** Real-time monitoring of the gas phase reactions of a single ion population using the remeasurement experiment in fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Anal. Chem.* **67:** 1453-1458.

[181] Märk, T.D. **(1987)** Cluster ions: Production, detection and stability, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **79:** 1-59.

[182] French, J.B.; Reid, N.M. und Poon, C.C. **(1977)** *Twenty-Fifth Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Washington, DC.*

[183] Bruins, A.P. **(1994)** Atmospheric-pressure-ionization mass spectrometry I. Instrumentation and ionization techniques, *trends in analytical chemistry* **13:**345-351.

[184] Castleman, A.W. und Keesee, R.G. **(1986)** Gas-phase ion-molecule association and clustering reactions, *Chem. Rev.* **86:** 589-618.

[185] Baca, M.; Kent und B.H. **(1992)** Direct observations of a ternary complex between the dimeric enzyme HIV-1 Protease and a substrate-based inhibitor, *J. Am. Chem. Soc.* **114:** 3992-3993.

[186] Douglas, D.J.; Collings, B.A.; Numao, S. und Nesatyy, V.J. **(2001)** Detection of noncovalent complex between α–amylase and its microbial inhibitor tendamistat by electrospray ionization mass spectrometry, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **15:** 89-96.

[187] Nelson, C.C. und McCloskey, J.A. **(1992)** Collision-induced dissociation of adenine, *J. Am. Chem. Soc.* **114:** 3661-3668.

[188] Smith, R.D.; Loo, J.A.; Orgorzalek-Loo, R.R.; Busman, M. und Udseth, H.R. **(1991)** ESI-MS for direct analysis of large biomolecules *Mass Spectrom. Rev.* **10:** 359.

[189] Smith, R.D. und Light-Wahl, K.J. **(1993)** The observation of non-covalent interactions in solution by electrospray ionization mass spectrometry: promise, pitfalls and prognosis, *Biol. Mass Spectrom.* **22:** 493-512.

[190] Przybylski, M. und Glocker, M.O. **(1996)** Elektrospray-Massenspektrometrie von Biomakromolekülen mit nichtkovalenten Wechselwirkungen - neue analytische Perspektiven für supramolekulare Chemie und molekulare Erkennungsprozesse, *Angew. Chem.* **108:** 878-899.

[191] Hoaglund-Hyzer, C.S.; Li, J. und Clemmer, D.E. **(2000)** Mobility labeling for parallel CID of ion mixtures, *Anal. Chem.* **72:** 2737-2740.

[192] Weinkam, R.J. und Lin, H.-S **(1979)** Direct reaction mixture analysis by probe insertion chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* **51:** 972-975.

[193] Sakairi, M. und Kambara, H. **(1989)** Atmospheric pressure spray ionization for liquid chromatography/mass spectrometry, *Anal. Chem.* **61:** 1159-1164.

[194] Schaefer, W.H. und Dixon, F.Jr. **(1996)** Effect of high-performance liquid chromatography mobile phase components on sensitivity in negative atmospheric pressure chemical ionization liquid chromatography-mass spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **7:** 1059-1069.

[195] Benoit, F.M.; Davidson, W.R.; Lovett, A.M.; Nacson, S. und Ngo, A. **(1983)** Breath analysis by atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* **55:** 805-7.

[196] Breemen, R.B. van; Nikoloc, D.; Xu, X.; Xiong, Y.; Lieshout, M. van; West, C.E. und Schilling, A.B. **(1998)** Development of a method for quantitation of retinol and retinyl palmitate in human serum using high-performance liquid chromatography atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* **794:** 245-251.

[197] Jewett, B.N.; Ramaley, L. und Kwak, J.C.T. **(1999)** Atmospheric pressure ionization mass spectrometry techniques for the analysis of alkyl ethoxysulfate mixtures, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **10:** 529-536.

[198] Taylor, L.E.C.; Johnson, R.L. und Raso, R. **(1995)** Atmospheric pressure ionization mass spectrometry for quantitative analysis, *J. AM. Soc. Mass Spectrom* **6:** 387.

[199] Lagerwerf, F.M.; Dongen, W.D. van; Steenvoorden, R.J.J.M.; Honing, M. und Jonkman, J.H.G. **(2000)** Exploring the boundaries of bioanalytical quantitative LC-MS-MS, *Trends Anal. Chem.* **19:** 418-427.

[200] Prokai, L.; Zharikova, A.D.; Janaky, T. und Prokai-Tatrai, K. **(2000)** Exploratory pharmacokinetics and brain distribution study of a neuropeptide FF antagonist by liquid chromatography/atmospheric pressure ionization tandem mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **14:** 2412-2418.

[201] Todd, J.F.J. und Penman, A.D. **(1991)** The recent evolution of the quadrupole ion trap mass spectrometer - an overview, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **106:** 1-20.

[202] March, R.E.; Hughes, R.J.; J und Todd, F.J. **(1989)** Quardrupole storage mass spectrometry. Wiley-Interscience.

[203] Burlingame, A.L.; Millington, D.S.; Norwood, D.L. und Russell, D.H. **(1990)** Mass spectrometry, *Anal. Chem.* **62:** 268R-303R.

[204] Cooks, R.G.; Glish, G.L.; McLuckey, S.A. und Kaiser, R.E. **(1991)** Ion trap mass spectrometry, *C&EN* 26-41.

[205] Johnson, J.V.; Yost, R.A.; Kelley, P.E. und Bradford, D.C. **(1990)** Tandem-in-space and tandem-in-time mass spectrometrie: Triple quadrupoles and quadrupole ion traps, *Anal. Chem.* **62:** 2162-2172.

[206] Paul, W. und Steinwedel, H. **(1953)** A new mass spectrometer without a magnetic field, *Z. Naturforsch.* **8A:** 448-450.

[207] Todd, J.F.J. **(1989)** Historical review of the development of the quadrupole ion trap , *Chem. Anal. (N. Y.)* **102:** 1-30, 445-9 .

[208] Paul, W. **(1990)** Elektromagnetische Käfige für geladene und neutrale Teilchen (Nobel-Vortrag), *Angew. Chem.* **102:** 780-789.

[209] Griffiths, I.W. **(1990)** Recent advances in ion-trap technology, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **4:** 69-73 .

[210] March, R.E. **(1997)** An introduction to quadrupole ion trap mass spectrometry, *Journal of Mass Spectrometry* **32:** 351-369.

[211] March, R. E. **(1998)** Quadrupole ion trap mass spectrometry: Theory, simulation, recent developments and applications, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **12:** 1543-1554.

[212] Ethan R. Badman, Rudolph C. Johnson, Wolfgang R. Plass, and R. Graham Cooks **(1998)** A Miniature Cylindrical Quadrupole Ion Trap: Simulation and Experiment, *Anal. Chem.* **70:** 4896-4901.

[213] Allision, J. und Stepnowski, R.M. **(1987)** The hows and whys of ion trapping, *Anal. Chem.* **59:** 1072A-1088A.

[214] Busch, K.L.; Glish, G.L. und McLuckey, S.A. **(1988)** Mass Spectrometry /Mass Spectrometry: Techniques and application of tandem mass spectrometry, *VCH Publishers, New York.*

[215] Vinckier, C.; Compernolle, F. und Saleh, A. M. **(1997)** Qualitative determination of the non-volatile reaction products of the alpha-pinene reaction with hydroxyl radicals, *Bulletin Des Societes Chimiques Belges* **106:** 501-513.

[216] Calogirou, A.; Kotzias, D. und Kettrup, A. **(1996)** Product analysis of the gas-phase reaction of beta-caryophyllene with ozone, *Atmos. Environ.* **31:** 283-285.

[217] Yokouchi, Y. und Ambe, Y. **(1985)** Aerosols formed from the chemical reaction of monoterpenes and ozone , *Atmos. Environ.* **19:** 1271-6 .

[218] Hakola, H.; Arey, J.; Aschmann, S.A. und Atkinson, R. **(1994)** Product formation from the gas-phase reactions of OH-radicals and O3 with a series of monoterpenes, *J. Atmos. Chem.* **18:** 75-102.

[219] Grosjean, D.; Williams, E.L. und Seinfeld, J.H. **(1992)** Atmospheric oxidation of selected terpenes and related carbonyls: Gas-phase carbonyl products, *Environ. Sci. Technol.* **26:** 1526-1533.

[220] Kotzias, D.; Nicollin, B.; Duane, M.; Daiber, R.; Eijk, J. V.; Rogora, L. und Schlitt, H. **(1991)** Carbonyls in the forest atmosphere - evidence for the monoterpene/ozone reaction, *Naturwissenschaften* **78:** 38-40.

[221] Yu, J.; Cocker III, D.R.; Griffin, R.J.; Flagan, R.C. und Seinfeld, J.H. **(1999)** Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products, *J. Atmos. Chem.* **34:** 207-258.

[222] Glasius, M.; Duane, M. und Larsen, B. R. **(1999)** Determination of polar terpene oxidation products in aerosols by liquid chromatography-ion trap mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* **833:** 121-135.

[223] Winterhalter, R.; Neeb, P.; Grossmann, D.; Kolhoff, A.; Horie, O. und Moortgat, G.K. **(2000)** Products and mechanism of the gas-phase reaction of ozone with ß-pinene, *J. Atmos. Chem.* **35:** 165-197.

[224] Orlando, J.J.; Noziere, B.; Tyndall, G.S.; Orzechowska, G.E.; Paulson, S.E. und Rudich, Y. **(2000)** Product studies of the OH- and ozone-initiated oxidation of some monoterpenes, *J. Geophys. Res.* **105:** 11561-11572.

[225] Aschmann, S.M.; Shu, Y.; Arey, J. und Atkinson, R. **(1997)** Products of the gas-phase reactions of cis-3-hexen-1-ol with OH radicals and ozone, *Atmos. Environ.* **31:** 3551-3560.

[226] Alvarado, A.; Tuazon, E. C.; Aschmann, S. M.; Atkinson, R. und Arey, J. **(1998)** Products of the gas-phase reactions of O(3P) atoms and O3 with alpha-pinene and 1,2-dimethyl-1-cyclohexene, *J. Geophys. Res.* **103:** 25541-25551.

[227] Reiner, T.; Möhler, O. und Arnold, F. **(1998)** Improved atmospheric trace gas measurements with an aircraft-based tandem mass spectrometer: Ion identification by mass-selected fragmentation studies, *J. Geophys. Res.* **103:** 31309-31320.

[228] Crutzen, P.J.; Williams, J.; Poeschl, U.; Hoor, P.; Fischer, H.; Warneke, C.; Holzinger, R.; Hansel, A.; Lindinger, W.; Scheeren, B. und Lelieveld, J. **(2000)** High spatial and temporal resolution measurements of primary organics and their oxidation products over the tropical forests of Surinam, *Atmos. Environ.* **34:** 1161-1165.

[229] Karl, T.; Fall R.; Jordan, A. und Lindinger, W. **(2001)** On-Line Analysis of Reactive VOCs from Urban Lawn Mowing, *Environ. Sci. Technol.* **35:** 2926-2931.

[230] DeGauw, J.; Howard, C.J.; Custer, T.G.; Baker, B.M. und Field, R. **(2000)** Proton-Transfer Chemical-Ionization Mass Spectrometry Allows Real-Time Analysis of Volatile Organic Compounds Released from Cutting and Drying of Crops, *Environ. Sci. Technol.* **34:** 2640-2648.

[231] Yu, J. Z.; Griffin, R. J.; Cocker, D. R.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. und Blanchard, P. **(1999)** Observation of gaseous and particulate products of monoterpene oxidation in forest atmospheres, *Geophysical Research Letters* **26:** 1145-1148.

[232] Wirtz, K.; Hjorth, J.; Jensen, N.; Virkkula, A.; van Dingenen, R.; Horie, O.; Neeb, P.; Winterhalther, R.; Ruppert, L. und Plagens, H. **(1998)** Product and aerosol formation from the ozonolysis of monoterpenes, *Euphore Report 1997 (Eds. I. Barnes and J. Wenger)* 70-82.

[233] Hatakeyama, S.; Izumi, K.; Fukuyama, T. und Akimoto, H. **(1989)** Reactions of ozone with alpha-pinene and ß-pinene in air: Yields of gaseous and particulate products, *J. Geophys. Res.* **94:** 13013-13024.

[234] Calvert, J.G.; Atkinson, R.; Kerr, J.A.; Madronich, S.; Moortgat, G.K.; Wallington, T.J. und Yarwood, G. **(2000)** The mechanisms of atmospheric oxidation of alkenes, *Oxford University Press, New York, ISBN 0-19-513177-0.*

[235] Wolff, S.; Boddenberg, A.; Thamm, J.; Turner, W.V. und Gaeb, S. **(1997)** Gas-phase ozonolysis of ethene in the presence of carbonyl-oxide scavengers, *Atmos. Environ.* **31:** 2965-2969.

[236] Sauer, F.; Schafer, C.; Neeb, P.; Horie, O. und Moortgat, G. K. **(1999)** Formation of hydrogen peroxide in the ozonolysis of isoprene and simple alkenes under humid conditions, *Atmos. Environ.* **33:** 229-241.

[237] Hatakeyama, S. und Akimoto, H. **(1994)** Reactions of Criegee intermediates in the gas phase, *Res. Chem. Intermed.* **20:** 503-524.

[238] Martinez, R.I. und Herron, J.T. **(1987)** Stopped-flow studies of the mechanisms of O_3-alkene reactions in the gas-phase: Tetramethylethylene, *J. Phys. Chem.* **91:** 946-953.

[239] Paulson, S.E.; Flagan, R.C. und Seinfeld, J.H. **(1992)** Atmospheric photooxidation of isoprene. 2. The ozone-isoprene reaction, *Int. J. Chem. Kin.* **24:** 103-125.

[240] Hjorth, J.; Wirtz, K.; Moortgat, G.; E; Ljungström; Becker, K.H. und Hayman, G. **(1998)** Degradation mechanisms of biogenic VOC, *Final report on the EU Project BIOVOC ENV4-CT95-0059.*

[241] Jenkin, M.E., Shallcross D.E., Harvey, J.N. **(2000)** Development and application of a possible mechanism for the generation of cis-pinic acid from the ozonolysis of alpha- and betha- pinene, *Atmos. Environ.* **34:** 2837-2850.

[242] March, J. **(1977)** Advanced organic chemistry: Reactions, mechanisms, and structure, *McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry.*

[243] Atkinson, R. **(1997)** Gas phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **26:** 215-290.

[244] Kamens, R.; Jang, M.; Chien, C.-J. und Leach, K. **(1999)** Aerosol formation from the reaction of alpha-pinene and ozone using a gas phase kinetics-aerosol partitioning model, *Environ. Sci. Technol.* **33:** 1430-1439.

[245] Finlayson-Pitts, B.J. und Pitt Jr., J.N. **(2000)** Reactions of Alkenes, *in: Chemistry of the upper and lower atmosphere, Academic Press (London), ISBN 0-12-257060.*

[246] Paulson, S.E.; Chung, M.Y. und Hasson, A.S. **(1999)** OH radical formation from the gas phase reaction of ozone with terminal alkenes and relationship between structure and mechanism, *J. Phys. Chem. A* **103:** 8125-8138.

[247] Jang, M. und Kamens, R.M. **(1999)** Newly characterized products and composition of secondary aerosol from the reaction of alpha-pinene with ozone, *Atmos. Environ.* **33:** 459-474.

[248] Herrmans, C.E.M.; van der Hoeven, R.A.M.; Niessen, W.M.A. und Tjaden, U.R., van der Greef, U.R.J. **(1989)** Acetic acid cluster ions for tuning and calibration in thermospry liquid chromatography/mass spectrometry, *Organic Mass Spectrometry* **24:** 109-112.

[249] Good, A.; Durden, D.A. und Kebarle, P. **(1970)** Mechanism and rate constants of ion-molecule reaction leading to formation of $H^+(H_2O)n$ in moist oxygen and air, *J. Chem. Phys.* **52:** 222-230.

[250] Pavlik, M. und Skalny, J.D. **(1997)** Generation of $[H_3O]^+$ $(H_2O)_n$ clusters by positive corona discharge in air, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1757-1766.

[251] Hunter, E. P. L. und Lias, S. G. **(1998)** Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: An update, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **27:** 413-656.

[252] Keesee, R.G. und Castleman, A.W. **(1986)** Thermochemical data on Gas-phase ion-molecule association and clustering reactions, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **15:** 1011-1071.

[253] Taylor, A.J.; Linforth, R.S.T.; Harvey, B.A. und Blake, A. **(2000)** Atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry for in vivo analysis of volatile flavour release, *Food Chem.* **71:** 327-338.

[254] Zehentbauer, G.; Krick, T. und Reineccius, G.A. **(2000)** Use of humidified air in optimizing APCI-MS response in breath analysis, *J. Agric. Food Chem.* **48:** 5389-5395.

[255] Bruins, A.P. **(1994)** Atmospheric-pressure-ionization mass spectrometry II. Applications in pharmacy, biochemistry and general chemistry, *trends in analytical chemistry* **13:** 81-90.

[256] Vestal, M.L. **(2001)** Methods of ion generation, *Chem. Rev.* **101:** 361-375.

[257] Horning, E.C.; Carroll, D.I.; Dzidic, I.; Haegele, K.D.; Horning, M.G. und Stillwell, R.N. **(1974)** Liquid chromatograph-mass spectrometer-computer analytical system: A continuous-flow system based on atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *J. Chromatogr.* **99:** 13-21.

[258] Hoffmann, T.; Bandur, R.; Marggraf, U. und Linscheid, M. **(1998)** Molecular composition of organic aerosols formed in the alpha-pinene/ozone reaction: Implications for new particle formation processes, *J. Geophys. Res.* **103:** 25569-25578.

[259] Kückelmann, U.; Warscheid, B. und Hoffmann, T. **(2000)** On-line characterization of organic aerosols formed from biogenic precursors using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* **72:** 1905-1912.

[260] Atkinson, R. **(1997)** Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and Alkenes, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **26:** 215-290.

[261] Brum, J. und Hannah, R. **(1997)** Differentiation of Two Geometric Isomers of the Pharmaceutical Eprosartan Using Atmospheric Pressure Chemical Ionization, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **11:** 1430-1434.

[262] N. Hue, L. Serani, O. Laprevote **(2001)** Structural investigation of cyclic peptidolipids from Bacillus subtilis by high-energy tandem mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15:** 203-209.

[263] Selva, A.; Redenti, E.; Ventura, P.; Zanol, M. und Casetta, B. **(1998)** Study of β−Cyclodextrin - Ketoconazole – Tartaric Acid Multicomponent Non-covalent Association by Positive and Negative Ionspray Mass Spectrometry, *J. Mass Spectrom.* **33:** 729-734.

[264] Polce, M.J.; Beranova, S.; Nold, M.J. und Wesdemiotis, C. **(1996)** Characterization of Neutral Fragments in Tandem Mass Spectrometry: A Unique Route to Mechanistic and Structural Information, *J. Mass Spectrom.* **31:** 1073-1085.

[265] Baumann, Ch.; Cintora, M.A.; Eichler, M.; Lifante, E.; Cooke, M.; Przyborowska, A. und Halket, J.M. **(2000)** A library of atmospheric pressure ionization daughter ion mass spectra base on wideband exication in an ion trap mass spectrometer, *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* **14:** 349-356.

[266] Yates, J.R.; Morgan, S.F.; Gatlin, C.L.; Griffin P.R. und Eng, J.K. **(1998)** Method to compare collision-induced dissociation spectra of peptides: Potential for Library searching and substractive analysis, *Anal. Chem.* **70:** 3557-3565.

[267] Concannon, S.; Ramachandran, V. N. und Smyth, W. F. **(2000)** A study of the electrospray ionisation and ion trap fragmentation of hemiterpenoid and dimeric coumarin derivates, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **14:** 2260-2270.

[268] Kite, G.C. **(1999)** Differentiation of Epimeric Mono- and Dihydroxypipecolic Acids by Negative Ion Sequential Mass Spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **13:** 1063-1066.

[269] Cole, R.B. und Tabert, J-C. **(1997)** Stereospecific Ion–Molecule Reactions of Nucleophilic Gas-phase Reagents with Protonated Bifunctional Tetracyclic Terpene Epimers in the Triple Quadrupole Collision Cell, **32:** 413-419.

[270] Wada, K.; Mori, T. und Kawahara, N. **(2000)** Stereochemistry of norditerpenoid alkaloids by liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.* **35:** 432-439.

[271] Christoffersen, T.S.; Hjorth, J.; Horie, O.; Jensen, N.R.; Kotzias, D.; Molander, L.L.; Neeb, P.; Ruppert, L.; Winterhalter, R.; Virkulla, A.; Wirtz, K. und Larsen, B.R. **(1998)** Cis-pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from the ozonolysis of alpha-pinene, *Atmos. Environ.* **32:** 1657-1661.

[272] Calogirou, A.; Larsen, B.R. und Kotzias, D. **(1999)** Gas-phase terpene oxidation products: a review, *Atmos. Environ.* **33:** 1423-1439.

[273] Larsen, B.R.; Lahaniati, M.; Calogirou, A. und Kotzias, D. **(1998)** Atmospheric oxidation products of terpenes: A new nomenclature, *Chemosphere* **37:** 1207-1220.

[274] Bailey, P.S. **(1978)** Ozonation in organic chemistry, Volume I - Olefinic compounds, *Academic Press.*

[275] Murphy, R.C.; Fiedler, J. und Hevko, J. **(2001)** Analysis of Nonvolatile Lipids by Mass Spectrometry, *Chem. Rev.* **101:** 479-526.

[276] Leenheer, J.A.; Rostad, C.E.; Gates, P.M.; Furlong, E.T. und Ferrer, I. **(2001)** Molecular resolution and fragmentation of fulvic acid by electrospray ionization/multistage tandem mass spectrometry, *Anal. Chem.* **73:** 1461.

[277] McLafferty, F.W. und Turecek, F. **(1993)** Interpretation of Mass Spectra, *4th edn, University Science Books, Mill Valley, California.*

[278] Zdráhál, Z.; Vermeylen, R.; Claeys, M.; Maenhaut, W.; Guyon, P. und Artaxo, P. **(2001)** Characterization of novel di- and tricarboxylic acids in the fine tropical aerosols , *J. Mass Spectrom.* **36:** 403-416.

[279] Bailey, P.S. **(1978)** Ozonation in organic chemistry, Volume I - Olefinic compounds, Academic Press.

[280] Atkinson, R. und Arey, J. **(1998)** Atmospheric chemistry of biogenic organic compounds, *Acc. Chem. Res.* **31:** 574-583.

[281] Fuentes, J.D.; Lerda, M.; Atkinson, R.; Baldocchi, D.; Bottenheim, J.W.; Ciccioli, P.; Lamb, B.; Geron, C.; Gu, L.; Guenther Sharkey, A.; Stockwell, TD und W **(2000)** Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: A review, *Bull. Amer. Meteorol. Soc.* **81:** 1537-1575.

[282] Kerminen, V.-M; Virkkua, A.; Hillamo, R.; Wexler, A.S. und Kulmala, M. **(2000)** Secondary organics and atmospheric cloud condensation nuclei production, *J. Geophys. Res.* **105:** 9255-9264.

[283a]Kavouras, I.G.; Mihalopoulos, N. und Stephanou E.G. **(1999)** Secondary Organic Aerosol Formation vs Primary Organic Aerosol Emission: In Situ Evidence for the Chemical Coupling between Monoterpene Acidic Photooxidation Products and New Particle Formation over Forests, *Environ. Sci. Technol.* **33:** 1028-1037.

[283b]Kavouras, I.G.; Mihalopoulos, N. und Stephanou, E.G. **(1999)** Formation and gas/particle partitioning of monoterpenes photo-oxidation products over forests, *Geophys. Res. Lett.* **26:** 55-58.

[284] Bilde, M. und Pandis, S.N. **(2001)** Evaporation Rates and Vapor Pressures of Individual Aerosol Species Formed in the Atmospheric Oxidation of a-Pinene and b-Pinene , *Environ. Sci. Technol.* **35:** 3344-3349.

[285] Tobias, H.J. und Ziemann, P.J. **(2000)** Thermal Desorption Mass Spectrometric Analysis of Organic Aerosol Formed from Reactions of 1-Tetradecene and O3 in the Presence of Alcohols and Carboxylic Acids, *Environ. Sci. Technol.* **34:** 2105-2115.

[286] Tobias, H.J. und Ziemann, P.J. **(2001)** Kinetics of the Gas-Phase Reactions of Alcohols, Aldehydes, Carboxylic Acids, and Water with the C13 Stabilized Criegee Intermediate Formed from Ozonolysis of 1-Tetradecene, *J. Phys. Chem. A* **105:** 6129-6135.

[287] Tobias, H.J. und Ziemann, P.J. **(1999)** Compound Identification in Organic Aerosols Using Temperature-Programmed Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **71:** 3428-3435.

[288] Warscheid B., Hoffmann T. **(2001)** On-line measurements of α–pinene ozonolysis products using an atmospheric pressure chemical ionisation ion-trap mass spectrometer, *Atmos. Environ.* **35:** 2927-2940.

[289] Kalberer, M.; Yu, J.; Cocker, D.R.; Flagan, R.C. und Seinfeld, J.H. **(2000)** Aerosol Formation in the Cyclohexene-Ozone System, *Environ. Sci. Technol.* **34:** 4894-4901.

[290] Bonn, B.; Schuster, G. und Moortgat, G.K. **(2001)** Influence of water vapour on the process of new particle formation during monoterpene ozonolysis, *J. Phys. Chem. A* submitted.

[291] Schrader, W.; Geiger, J.; Godejohann, M.; Warscheid, B. und Hoffmann, T. **(2001)** An analytical approach for a comprehensive speciation of organic aerosols, *Angewandte Chemie Intern.Edition* 40 **21**: 3998-4006.

[292] Hoffmann, T.; Bandur, R.; Marggraf, U. und Linscheid, M. **(1998)** Molecular composition of organic aerosols formed in the alpha-pinene/ozone reaction: Implications for new particle formation processes, *J. Geophys. Res.* **103:** 25,569-25,578.

[293] Kulmala, M.; Pirjola, L. und Mäkelä, J.M. **(2000)** Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles, *Nature* **404:** 66-69.

[294] Tenwolde, P. R.; Oxtoby, D. W. und Frenkel, D. **(1999)** Chain formation in homogeneous gas-liquid nucleation of polar fluids, *J. Chem. Phys.* **111:** 4762-4773.

[295] Katz, J.L.; Fisk, J.A. und Rudek, M.M. **(1996)** Nucleation of single component supersaturated vapors, *in: Nucleation and Atmospheric Aerosols (M. Kulmala and P.E. Wagner (Eds.)), Proceedings of the 14th International Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosols* 1-10.

[296] Russell, Y.G. und Heist, R.H. **(1978)** Homogeneous nucleation in associated vapors. II Formic acid and propanoic acids, *J. Chem. Phys.* **69:** 3723-3728.

[297] Heist, R.H.; Colling, K.M. und DuPuis, C.S. **(1976)** Homogeneous nucleation in associated vapors. I Acetic acid, *J. Chem. Phys.* **65:** 5147-5154.

[298] Lushnikov, A. A. und Kulmala, M. **(1998)** Dimers in nucleating vapors, *Physical Review E* **58:** 3157-3167.

[299] Bauer, S. H.; Zhang, Y. X. und Wilcox, C. F. **(1999)** Kinetic mechanism for condensation from supersaturated vapors that incorporate high levels of dimers, *J. Chem. Phys.* **110:** 7926-7934.

[300] Graul, S.T.; Schnute, M.E. und Squires, R.R. **(1990)** Gas-phase acidities of carboxylic acids and alkohols from collision-induced dissociation of dimer cluster ions, *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **96:** 181-198.

[301] Meot-Ner, M. und Sieck, L.W. **(1986)** The ionic hydrogen bond and ion solvation. 5-OH...O- bonds. Gas phase solvation and clustering of alkoxide and carboxylate anions, *J. Am. Chem. Soc.* **108:** 7525-7529.

[302] Guevremont, R.; Siu, K.W.M.; Wang, J. und Ding, L. **(1997)** Combined ion mobility / time-of-flight mass spectrometry study of electrospray-generated ions, *Anal. Chem.* **69:** 3959-3965.

[303] Chen, S. und Carvey P.M. **(2001)** Validation of liquid-liquid extraction followed by flow-injection negative ion electrospray mass spectrometry assay to Topiramate in human plasma, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15:** 159-163.

[304] Emary, W.B.; Cooks, R.G. und Toren, P.C. **(1986)** Binding of first and subsequent Glycerol molecules to organic and inorganic cations studied by desolvation in the mass spectrometer, *Anal. Chem.* **58:** 1218-1221.

[305] Kenttämaa, H.I. und Cooks, R.G. **(1985)** Inrenal energy distributions acquired through collisional activation at low and high energies, *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **64:** 79-83.

[306] Garcia-Vilosa, M.; Gonzales-Lafont, A. und Lluch, J.M. **(1997)** Theoretical study of the low-barrier hydrogen bond in the hydrogen maleate anion in the gas phase, *J. Am. Chem. Soc.* **119:** 1081-1086.

[307] Perrin, C.L. **(1994)** Symmetries of hydrogen bonds in solution, *Science* **266:** 1665.

[308] Gilli, P.; Bertolasi, V.; Ferretti, V. und Gilli, G. **(1994)** Covalent nature of the strong homonuclear hydrogen bond. Study of the O-H-O system by crystal structure correlation methods, *J. Am. Chem. Soc.* **116:** 909-915.

[309] Koch, S.; Winterhalter, R.; Uherek, E.; Kolloff, A.; Neeb, P. und Moortgat, G.-K. **(2000)** Formation of new particles in the gas phase ozonolysis of monoterpenes, *Atmospheric Environment* **34:** 4031-4042.

[310] Yu, J.; Flagan, R.C. und Seinfeld, J.H. **(1998)** Identification of Products Containing -COOH, -OH, and -C=O in Atmospheric Oxidation of Hydrocarbons, *Environ. Sci. and Technol.* **32:** 2357-2370.

[311] Burneau, A., Genin, F. und Quiles, F. **(2000)** Ab initio study of the vibrational properties of acetic acid monomers and dimers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2:** 5020-5029.

[312] Minary, P.; Jedlovszky, P.; Mezei, M. und Turi, L. **(2000)** A comprehensive liquid simulation study of neat formic acid, *J. Phys. Chem. B* **104:** 8287-8294.

[313] Warscheid, B.; Trimborn, A; Berger, L.; Hoffmann, T.; Hinz, K.-P. und Spengler, B. **(2001)** Real-time particle laser mass spectrometry (LDI-TOFMS) and on-line atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry (APCI-MS) for the characterisation of organic aerosols, *Proc. of the 49th ASMS; Chicago, Illinois, USA, May 27 - 31* in press.

[314] Noble, C. A. und Prather, K. A. **(1999)** Aerosol time-of-flight mass spectrometry. *In Analytical Chemistry of Aerosols*, 353-376.

[315] Noble, C. A. und Prather, K. A. **(2000)** Real-time single particle mass spectrometry: A historical review of a quarter century of the chemical analysis of aerosols, *Mass Spectrometry Reviews* **19:** 248-274.