

Química analítica de procesos: Aplicaciones de la espectrometría de masas al análisis ambiental

A. Muñoz Llamas, Catalina Bosch Ojeda y Fuensanta Sánchez Rojas*

Resumen: Teniendo en cuenta al mismo tiempo coste y efectividad, las técnicas espectroscópicas tienen una importancia creciente dentro de la industria química en general. Este trabajo proporciona una valiosa fuente de información sobre los adelantos tecnológicos en el área de la espectrometría de masas y su evolución histórica referente a sus aplicaciones dentro de la Química Ambiental.

Palabras clave: Espectrometría de masas, química analítica de procesos, aplicaciones medioambientales, instrumentos portátiles, revisión.

Abstract: Considering the cost and effectiveness, spectroscopic techniques have an increasing importance within the chemical industry. This review provides a valuable source of information on the technological advances in mass spectrometry and its historical evolution with applications in environmental chemistry.

Keywords: Mass spectrometry, process analytical chemistry, environmental applications, portable instrumentation, review.

Introducción

La espectrometría de masas es una de las herramientas disponibles más importante para conseguir información concierne a la composición molecular y estructura de compuestos desconocidos y la concentración de analitos en matrices complejas en tiempo real en los procesos de manufacturación.

El campo de la espectrometría de masas en la química analítica de procesos es dinámico y continuo, desarrollándose para alcanzar las demandas de esta parcela de la química analítica, es particularmente atractiva para el análisis de corrientes de procesos, debido a su inherente velocidad, sensibilidad y selectividad molecular.

Otra razón para el atractivo de la espectrometría de masas es que virtualmente cualquier muestra es susceptible de ser analizada en un espectrómetro de masas debido a la gran serie de técnicas de ionización disponibles.

Las limitaciones históricas en la implementación de la espectrometría de masas fueron el tamaño, peso y complejidad. Estos impedimentos están siendo eliminados, con una investigación creciente en la miniaturización de todos los tipos de espectrómetros de masas (trampa de iones, resonancia ciclotrónica, tiempo de vuelo, sector magnético, cuadrupolo, etc), así como el continuo desarrollo en la tecnología informática y software.

Conforme han avanzado las aplicaciones de la espectrometría de masas de procesos en la industria, se ha prestado más atención a la instrumentación y a las tecnologías de manejo de muestras. Inicialmente, los esfuerzos se han dirigido a la fabricación de espectrómetros de masas más pequeños, más simples y menos costosos para procesos y aplicaciones de campo.

La ionización química (CI) e ionización a presión atmosférica (API) están haciendo cada vez más incursiones en las aplicaciones a procesos. Para técnicas donde se requiere un gas reactivo, las condiciones de matriz de la muestra son de suma importancia. Los problemas potenciales y desventajas de estas técnicas cuando se aplican a matrices inestables se han descrito en varias publicaciones.^[1-3] Cada vez más, técnicas de introducción/ionización de la muestra están aplicándose en monitorización en continuo en laboratorio cuando se necesita fragmentación reducida e ionización de analitos térmicamente lábiles.^[4-7] Las actuaciones a largo plazo todavía exigen un escrutinio preciso antes de cambiar a instalaciones en línea permanentes ya que estas técnicas están aun siendo desarrolladas en laboratorio y tienen que ser probadas en aplicaciones de monitorización en continuo a largo plazo.

Las velocidades de muestreo en laboratorio están acercándose a las de los analizadores de proceso continuos. Como se ha descrito en una excelente revisión sobre LC/MS para la determinación de drogas por Lee y Kerns,^[8] numerosas herramientas de reducción de datos están siendo desarrolladas para convertir en información óptima el enorme volumen de datos brutos generados en laboratorios de alta producción. En muchos casos estas herramientas ayudan a desmitificar las técnicas de MS de procesos y permiten la implementación por parte de una amplia base de consumidores. Conforme la instrumentación de laboratorio imita los atributos de los analizadores on-line, la diferencia entre el MS de laboratorio y de procesos continua disminuyendo significativamente.

Las líneas de división entre la espectrometría de masas "tradicional" usada en el laboratorio y el análisis on-line son difusas, como se pone de manifiesto, por ejemplo en la determinación automática in vitro de metabolitos de indinavir usando LC-MS/MS.^[9] En este mismo campo, Zweigenbaum y Henion han demostrado la utilidad de el acoplamiento LC/MS/MS para el análisis de metabolitos en plasma humano con velocidades de muestreo de más de 1000 muestras en menos de 12 h.^[10] Estos sistemas son diferentes de los análisis convencionales de laboratorio y más parecidos a la espectrometría de masas de procesos, en que el sistema del espectrómetro de masas está configurado para la mínima intervención del operador. Otros acercamientos a la espectrometría de masas de alta producción incluyen la utilización de otros tipos de fuentes de ionización multi-canal.^[11] Liu y col. han empleado también este sistema para analizar péptidos en 96



A. Muñoz



C. Bosch



F. Sánchez

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias,
Universidad de Málaga, 29071 Málaga

C-e: fsanchezr@uma.es

Recibido: 10/01/2007. Aceptado: 25/04/2007.

muestras distintas en un MS en 480 s.^[12] En otros casos los esfuerzos dirigidos hacia la miniaturización de la instrumentación están permitiendo nuevas áreas de aplicación, como se demuestra en la determinación de isopreno en aire.^[13]

Los principios básicos y las principales aplicaciones de la espectrometría de masas en el análisis de procesos y en determinaciones medioambientales in situ han sido revisados por Kotiaho.^[14] Richardson ha realizado varias revisiones recogiendo diferentes campos de aplicación de la espectrometría de masas.^[15-19] Asimismo Wise y col.^[20] y Kelsey y col.^[21] han publicado revisiones bibliográficas sobre el empleo de la espectrometría de masas en el análisis de muestras medioambientales.

Tecnologías para la introducción de la muestra

Debido a que los espectrómetros de masas requieren de vacío para operar, una de las mayores áreas objetivo de estudio ha sido la introducción de la muestra. Para un gran número de aplicaciones puede ser introducida en la fuente del espectrómetro de masas a través de métodos simples tal como introducción por capilaridad directa o entrada de membrana. La investigación en la configuración de membranas y de los materiales para su fabricación, constituye el área más significativa de las investigaciones publicadas en este campo. Varios autores han revisado recientemente desarrollos en la espectrometría de masas con entrada de membrana (MIMS). Cabe destacar las realizadas por Creaser y Stygall sobre las entradas de membrana usando espectrometría de masas de trampa de iones.^[22,23] Otras investigaciones realizadas sobre entrada de membrana se resumen en la tabla 1.

Tabla 1. Entrada de membrana.

Aplicaciones	Comentarios	Ref.
Compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en muestras acuosas	Sistema cuadrupolar	24
Aplicaciones biológicas	Sistema de entrada de membrana miniaturizado	25
VOCs en muestra de aire	usando un adsorbente sólido y la posterior desorción con temperatura programada (TPD-MIMS)	26
VOCs en muestra de aire	Flujo de muestra líquida detenido periódicamente con resultado del calentamiento de la membrana con haz de electrones de la fuente de iones	27
Analitos en general	uso de materiales de membrana para atrapar y soltar analitos (T&R-MIMS)	28
Análisis de mezclas	Modulando el flujo de muestra a través de la superficie de la membrana, y usando la naturaleza temporal de las diferentes funciones respuesta	29
Analitos en general	Matrices de muestras purgadas con un gas y vapor enriquecido en analito pasado a través de membrana en la técnica llamada espectrometría de masas de "purga y membrana" (PAM-MS)	30

Aplicaciones	Comentarios	Ref.
VOCs en muestras de agua	Comparación de las características de tres métodos de introducción de muestras: membrana y cromatografía de gases en sus dos modalidades	31
VOCs en muestras de aire	Evaluación de las variables experimentales en el uso de membranas	32
VOCs	Combinación de la cromatografía de gases y el empleo de membranas	33
Analitos en general	Comparación de dos espectrómetros de cuadrupolo que utilizan membranas como sistema de entrada	34
Analitos en general	Nueva composición de membrana: deposición de una capa de polidimetil silicona sobre una fibra hueca microporosa de polipropileno	35
Analitos en general	Evaluación y caracterización de diferentes materiales como membranas para el análisis de inyección de flujo	36
Analitos en general	Membranas de base líquida también han sido evaluadas con la matriz líquida soportada sobre sustrato micro-poroso	37,38
Monitorización de gases disueltos en fermentadores	Instrumento MIMS esterilizable in-situ	39
Monitorización de VOCs en procesos de fermentación	Acoplamiento GC-MS	40
Analitos en general	Membranas modificadas químicamente para mejorar la selectividad, a través de la interacción con grupos funcionales específicos	41,42
Analitos en general	Aumento de la sensibilidad acoplado un sistema MIMS con una trampa fría	43
Analitos en general	Modificaciones necesarias de un espectrómetro de masas para permitir la inserción directa de una sonda de membrana	44
Compuestos organohalogenados volátiles en aguas y aire	Mejora del sistema de introducción de muestras mediante membrana	45
Medida de gases disueltos	Comparación de diferentes métodos	46,47
Determinación "in situ" de contaminantes en muestras líquidas tanto acuosas como orgánicas	Mini membrana	48
Compuestos volátiles y semi-volátiles en aire	Nuevo dispositivo de membrana	49

Una revisión realizada por Johnson y col.^[50] publicada en el año 2000 en la revista *Mass Spectrometry Reviews* describe el desarrollo y aplicaciones de la introducción de muestras con membrana. Otra revisión sobre la introducción de muestras mediante membranas, aún mas reciente, ha sido publicada por Ketola y col.^[51] en ella se resumen las principales aplicaciones de este sistema en el análisis de la contaminación

de aire, aguas y suelos. Sysoev y col.^[52] han estudiado aspectos relacionados con la difusión en las membranas. Una de las últimas propuestas sobre sistemas de entrada ha sido realizada por Kwon-Sik Oh y col.^[53] que han construido un nuevo dispositivo de entrada de membrana para el análisis de VOCs en aire. Asimismo Ketola y col.^[54] en una reciente publicación proponen un nuevo dispositivo de desorción a temperatura programada combinado con espectrometría de masas con entrada de membrana para el análisis de VOCs.

Sistemas de ionización

Otra área importante de investigación ha sido la búsqueda de nuevos modos de ionización. Aunque el impacto de electrones (EI) se ha usado en la mayoría de las aplicaciones, en gran parte debido a la habilidad de realizar búsquedas en librerías de espectros, algunas aplicaciones se benefician de la elevada sensibilidad y selectividad de otros modos de ionización. En la tabla 2 se expone un resumen de estas aplicaciones.

Tabla 2. Algunas aplicaciones según el modo de ionización.

Aplicaciones	Comentarios	Ref.
Impacto electrónico		
Análisis convencional (hasta 128 uma) y de alta resolución y baja masa, ej. determinación de helio (masa de 4,0026 uma) y deuterio (masa de 4,0282 uma)	Sistema de entrada de membrana miniaturizado	55
Ionización química		
Analitos en general	Ionización de transferencia de protones (PTR-MS); sensibilidades en el rango de partes por trillón	56,57
Detección de niveles de trazas de nitrógeno en argón	Modificada con la adición de hidrógeno purificado en la fuente de iones	58
Normalmente componentes volátiles orgánicos que posean afinidades protónicas más altas	Usando reacciones en fase gas de iones H ₃ O ⁺	59-62
Analitos en general	Utilidad de diferentes tipos de membrana acoplados a estos sistemas de ionización	63
Análisis de gases contaminantes en la atmósfera	Sistema de entrada de membrana, acoplado a un PTR-MS	64
Muestras de aire	PTR-MS para determinar la contaminación producida en el medio ambiente debido a la incineración de diferentes productos agrícolas	65
Ionización por láser		
Analitos en general	Dos revisiones de técnicas de ionización láser; incluyen métodos, instrumentación y aplicaciones	66,67
Ionización multifotónica		
Análisis a nivel de trazas de materiales orgánicos en aire	Ionización directa; resonancia aumentada con ionización multifotón (REMPI)	68-72

Aplicaciones	Comentarios	Ref.
Análisis en agua de hidrocarburos poliaromáticos	Combinación de membranas con MPI	73
Analitos en general	Acoplamiento de MIMS con ionización por intercambio de carga	74
Ionización térmica		
Analitos en general	Acoplamiento con un sistema cuadrupolar simple	75
Ionización de plasma de microondas		
Análisis isotópico en campo; mediciones de isótopos de xenón y criptón en aire	Acoplado a un espectrómetro de masas de trampa de iones	76

Aplicaciones medioambientales

La espectrometría de masas tiene una presencia significativa en aplicaciones de monitorización en procesos medioambientales. Aunque una recopilación exhaustiva de aplicaciones está fuera del objetivo de esta revisión, las siguientes referencias de aplicaciones deberían ilustrar el amplio alcance de la espectrometría de masas de procesos.

Muchas aplicaciones medioambientales de espectrometría de masas en línea utilizan extractores de membrana para proporcionar al analizador una muestra rica en analito. Los principios fundamentales de la extracción de membrana y varios diseños de estos sistemas de muestreo se han descrito en diversos y variados estudios.^[77-86]

La cromatografía de gases (GC) se utiliza a menudo en combinación con MS en aplicaciones medioambientales para tener mayor especificidad y selectividad en corrientes de muestras complejas. Las columnas cortas de GC/MS han sido utilizadas por Arnold y col.^[87] en la monitorización de los productos de combustión en un incinerador de un horno rotatorio. En esta aplicación se separaron y se detectaron hidrocarburos policíclicos aromáticos y bencenos sustituidos hasta partes por millón (ppm). Sysoev y col.^[88] utilizan la espectrometría de movilidad iónica combinada con API.

Iones inestables en fase gas en llama han sido estudiados por Axford y Hayhurst.^[89] Los iones se extraían de las llamas y se introducían en un espectrómetro de masas con un nozzle metálico de muestra y aplicando un determinado voltaje.

Los tandem de espectrometría de masas con otras técnicas y MS/MS están haciendo cada vez más incursiones en el área de la monitorización en continuo. Para muchas aplicaciones medioambientales, la ionización a presión atmosférica (API) es el método de ionización elegido debido a su alta sensibilidad y selectividad cuando las condiciones de la matriz en la fuente de ionización son estables.^[1,2]

Ketkar y col.^[90] usan un triple API-cuadrupolo para detectar niveles de ultra-trazas de agentes químicos de guerra [Sarin (GB) y O-etil S-[2-(diisopropilamino)etil] metilfosfonotiolato (VX)] en aire. Usando monitorización de iones el sistema detectó límites de 7.2 y 6 ppt para GB y VX, respectivamente, con un análisis de 15 segundos.

Sunner y col.^[91] describen que los productos de combustión del metano-aire se pueden monitorizar satisfactoriamente por API-MS/MS. Los productos detectados incluían hidrocarburos poli-cíclicos aromáticos mono-oxigenados.

Por otro lado, Ketkar y col.^[3,92] han descrito la monito-

rización de los efluentes de incineradoras con API-MS. Un sistema tándem API-MS demostró niveles de detección del orden de ppt para componentes volátiles en aire. En un modelo medioambiental simulado se demostró la competitividad de la reacción ión-molécula que reduce la sensibilidad del analito haciendo difícil cuantificar el dimetil metil fosfonato cuando está presente el diisopropil metil fosfonato como interferencia. Este grupo ha mostrado que la técnica API tiene dificultad en cuantificar GB en presencia de interferencias con afinidad protónica mayor a la del analito en un incinerador. De forma similar la sensibilidad de API-MS por un analito, en presencia de otro analito con mayor afinidad protónica, se ha usado para modelar la química ión-molécula que tiene lugar en la fuente de ionización. Estos investigadores han demostrado una mejora de la sensibilidad en la determinación de analitos a niveles de trazas cuando la fuente de iones opera con un plasma de alta densidad.

Laughlin y col.^[93] han propuesto recientemente el empleo de un sistema API-MS miniaturizado.

Para aumentar la selectividad en las mediciones se puede utilizar el exhaustivo control de la química ión-molécula en la fuente de iones API. El intercambio de carga del benceno en una fuente de iones a presión atmosférica es extremadamente sensible para la detección de compuestos en aire de baja afinidad por el protón según han investigado Ketkar y col.^[94] Se han obtenido límites de detección de 12,7 ppt para el 2-cloroetilsulfito en aire ambiental. Eisele y col.^[95] estudian la detección en tiempo real de especies atmosféricas a niveles inferiores a ppt usando un espectrómetro de masas de ionización química a presión atmosférica (APCI/MS) equipado con un reactor de flujo para aumentar la especificidad del análisis. Se dan ejemplos mostrando la detección de dimetilsulfóxido y dióxido de azufre, con límites de detección de 0,5 y 0,2 ppt, respectivamente. En posteriores trabajos del grupo con el instrumento APCI/MS se han obtenido límites de detección para el dimetilsulfóxido en aire ambiental de aproximadamente 0,5 ppt con tiempos de integración de 60s.^[96]

Slivon y col.^[97] han informado del uso de una célula de membrana de flujo con purga de helio para la monitorización en tiempo real de niveles de ppb de compuestos orgánicos regulados en agua potable municipal. El helio se usa para transportar los compuestos orgánicos a la fuente de iones a través del interior de la membrana sumergida en muestras acuosas.

Una técnica de muestreo de membrana cuantitativa ha sido desarrollada por LaPack y col.^[78] para el análisis de compuestos orgánicos, en múltiples líquidos y corrientes gaseosas, y aplicados al análisis del tratamiento de aguas residuales. Se realizaron determinaciones de balances de masa por mediciones cuantitativas de contaminantes orgánicos en la corriente influente de aguas residuales, en la corriente efluente de agua, y en la corriente efluente de aire, demostrando la biodegradabilidad de una variedad de compuestos orgánicos.

Monitorización de aire medioambiental

La espectrometría de masas se ha usado satisfactoriamente para el análisis de VOCs y otros compuestos gaseosos en aire. Un resumen de las aplicaciones en este campo se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Análisis de aire.

Analitos	Comentarios	Ref.
Monitorización de campo de dimetilsulfóxido (DMSO)	Espectrometría de masas de ionización química de iones selectiva (CI-MS); la sensibilidad de esta técnica permite la medida de DMSO y otras especies como dimetilsulfuro, SO ₂ , H ₂ SO ₄ y ácido metasulfónico en fase gas sin preconcentración; límite de detección estimado para DMSO en una señal de 60s: 0,5 ppt	98
Gases sulfurosos e hidrocarburos insaturados en aire	Reactor de flujo de ionización química de ión selectivo a alta presión fue en combinación con un espectrómetro de masas o como una interfase GC/MS; límites de detección para dimetilsulfuro, dióxido de azufre y β-cariofileno fueron de 0,5, 0,2 y 0,5 ppt, respectivamente	99
Gases tóxicos procedentes de industrias	Sistema API-MS	100
Bifenilos policlorados	Sistema API-MS	101
Componentes volátiles	Fuente de ionización por plasma de descarga luminiscente (ASGDI) combinada con un espectrómetro de masas de trampa de iones; detecciones inferiores a ppt	102
Compuestos orgánicos	ASGDI combinada con un espectrómetro de masas de trampa de iones	103
VOCs	Sistema de introducción de membrana	104
Compuestos aromáticos	Determinación en tiempo real; en gases de escape de automóviles	105
Compuestos orgánicos en fase gas	Interfase combinando una membrana de purga de helio con un separador jet con un espectrómetro de masas de trampa de iones	106, 107
VOCs	Espectrómetro de masas móvil de trampa de iones	108
Isopreno, otros alquenos	Sistema de trampa de iones de entrada multimenbrana usando CI selectivo	109
VOCs	Entradas de membrana en un estudio usando MS y MS/MS	110
Compuestos sulfurosos orgánicos volátiles	Evaluación de MIMS; límites de detección del orden de ppb/ppt	111
Hidrofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos	Con instrumentación portátil de campo GC/MS; detección a niveles de trazas	112
VOCs	Muestreador personal con Carbo-pack B; usando una desorción-preconcentración-GC/MS	113
Compuestos semi-volátiles	Usando MIMS	114-116
Compuestos gaseosos procedentes de plantas incineradoras	Empleando espectrometría de masas a tiempo real y espectrometría infrarroja con transformada de Fourier	117

Analitos	Comentarios	Ref.
Detección <i>on-line</i> de metanol en aire y agua	Usando MIMS próximo a tiempo real	118
Monitorización de gases	Producidos por motores diesel en áreas urbanas y rurales; LTOF-MS	119
Gases escape automóviles	CI con óxido nítrico acoplada en la fuente de descarga luminiscente	120, 121
Compuestos aromáticos	Ionización química a baja presión (LPCI) e ionización a presión atmosférica (API)	122
Gasolina de avión como fuente de polución	Aplicación técnicas de reconocimiento de patrones a GC/MS; en acuíferos localizados cerca de instalaciones militares	123
Compuestos orgánicos moleculares y fracciones oligoméricas y poliméricas en materia particulada en aire urbano	Nuevo sistema de desorción térmica acoplado a TOF-MS	124
Analitos en general	Sistema de acoplamiento gases-masas	125

Monitorización de aguas medioambientales

Las entradas de membrana también juegan un papel crucial en el análisis de muestras de agua potable, aguas de superficie, y aguas subterráneas con espectrometría de masas. En la tabla 4 se detallan algunas de estas aplicaciones.

Petrovic y Barceló revisan el empleo del acoplamiento LC-MS para aplicaciones medioambientales.^[144,145] Una reciente revisión ha sido realizada por Richardson y Ternes que aborda la problemática de las determinaciones de nuevos contaminantes en aguas.^[146]

Tabla 4. Análisis de aguas.

Analitos	Comentarios	Ref.
O ₂ , CH ₄ y CO ₂ disueltos	Usando una sonda fina (1,56 mm de diámetro), como membrana de entrada, conectada a un espectrómetro de masas cuadrupolar	126
Numerosas especies contaminantes	Uso de la ionización química e introducción con membrana	127
Monitorización en continuo de trazas de VOCs	Interfase de membrana para uso conjunto con un espectrómetro de masas cuadrupolar; respuesta del instrumento inferior a ppb con un tiempo de respuesta del orden de varios minutos para varias especies de importancia química significativa	128
Aldehídos de bajo peso molecular	MI-MS; en soluciones acuosas a niveles de ppb por derivación en fase acuosa con O-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)hidroxilamina y detección de captura de electrones	129
Analitos en general	Uso de una membrana microporosa de polipropileno para la introducción de muestras acuosas en espectrómetros de masas a niveles suficientes para que el vapor de agua sea usado como gas reactante en ionización química	130

Analitos	Comentarios	Ref.
VOCs	Separación de membrana; los instrumentos permitían la permeabilidad de la corriente que se mezclaba con He como gas de barrido, para ser transportado al espectrómetro de masas mediante un separador donde el He y el vapor de agua son eliminados; detección a niveles de ppt	131
Acroleína, acrilonitrilo	a niveles de 10 ppb sin preconcentración en disoluciones acuosas usando MI-MS	132
Hidrocarburos clorados y no clorados	MI-MS; monitorización en continuo	133
Compuestos orgánicos (tolueno y trans-1,2-dicloroeteno)	A niveles de ppq mediante introducción con membrana	134
N ₂ , O ₂ , y Ar disueltos	MI-MS modificado para realizar medidas rápidas y de alta precisión	135
Compuestos orgánicos	Instrumento de trampa, comparable al método purga y trampa, construido para uso en campo y GC/MS móvil	136
Compuestos orgánicos	Sonda de membrana para la medición en línea unida al GC/MS móvil	137
Compuestos orgánicos polares volátiles	Combinando membrana semipermeable con GC/MS de purga y trampa; muestra acuosa bombeada sobre un lado de la membrana para una desorción posterior.	138
Compuestos sulfurosos orgánicos volátiles; monitorización continua de gases disueltos en aguas subterráneas	Los análisis en campo de VOCs y SVOCs con entradas de membrana también han demostrado facilitar la medición de niveles bajos de los analitos mencionados	139, 140
Calidad del agua	Puede ser rápidamente ensayada con MIMS	141
Especies orgánicas contaminantes	Diseño de un nuevo dispositivo	142
Estrógenos esteroides (β-estradiol, estrona y α-etilnilestradiol)	Nuevo método basado en una extracción por inmunofinidad y posterior LC/ESI-MS; en aguas residuales	143

Monitorización de suelos

Los análisis de suelos para valoración de la contaminación también han sido descritos usando entrada de purga y membrana.^[147] Un método analítico ha sido desarrollado por Meesters y Schröder para extracciones simultáneas y determinación de dos agentes activos estrogénicos, 4-nonylfenol y bisfenol A, en fangos residuales activados y fangos residuales estabilizados anaeróbicamente. Ambos componentes fueron determinados con GC/MS en muestras de fangos residuales para indicar los niveles de contaminación. La destilación de vapor extractiva, extracción Soxhlet, extracción de fluido supercrítico, y la extracción de disolvente acelerado fueron

aplicados, y los resultados comparados.^[148] Mendes y col.^[149] proponen un sistema con entrada de membrana para determinar VOCs en suelos. Matz y Schröder realizaron una revisión bibliográfica sobre el empleo de GC-MS en el análisis de suelos.^[150]

Richter y col.^[151] determinan pesticidas en suelos empleando GC-MS después de realizar una extracción especial en agua. Díaz-Cruz y Barceló realizan un tratamiento previo de las muestras de suelo para el análisis de diversos pesticidas y sus metabolitos en suelos agrícolas.^[152] Goncalves y Alpendurada proponen un sistema de extracción ultrasónico combinado con GC-MS para el análisis de suelos contaminados con pesticidas.^[153]

Monitorización de especies procedentes de plantas incineradoras de residuos

Zimmermann y col.^[154] proponen el uso de REMPI-TOF para el control *on-line* de contaminantes aromáticos procedentes de plantas incineradoras. Asimismo, Gittins y col.^[71] proponen el uso de un sistema REMPI-TOF para la monitorización en tiempo real de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs). Oser y col.^[155] proponen la tecnología REMPI-TOF para la monitorización de especies procedentes de combustiones incompletas.

Monitorización de explosivos y agentes de guerra química

Revisiones en el análisis de explosivos^[156,157] y agentes de guerra química^[158] han tratado ampliamente la detección usando espectrometría de masas portátil.

Cotte-Rodriguez y col.^[159] determinan una gran cantidad de explosivos en superficies mediante DESI. Estos mismos autores proponen dos sistemas de introducción de muestra en serie (introducción con membrana y extracción en fase sólida) para el análisis de agentes de guerra química en aire.^[160]

También mediante DESI se han llevado a cabo, recientemente por Mulligan y col.,^[161] determinaciones de agentes de guerra química y otros compuestos en diferentes tipos de muestras medioambientales.

Cornish y col.^[162] han construido un nuevo instrumento TOF-MS multicanal que permite la determinación de agentes de guerra química. Erickson y col.^[163] analizan contaminadas por agentes de guerra química utilizando una combinación GC-IMS. Hart y col.^[164] diseñan un instrumento portátil para el análisis de campo de agentes químicos y biológicos. Otra propuesta realizada recientemente por Sekiguchi y col.^[165] y Smith y col.,^[166] utiliza un instrumento portátil para el análisis de gases tóxicos.

Monitorización de aerosoles

Otra área de aplicación que ha sido extensamente revisada es el análisis de aerosoles y partículas.^[167,168] Las aplicaciones potenciales de esta tecnología van desde la monitorización de emisiones de partículas de gases de escape de automóviles hasta el seguimiento de uranio en partículas transportadas por aire en instalaciones de producción nuclear. La mayoría de los sistemas descritos en la literatura están basados en análisis de masas con TOF.^[169,170]

Noble y col. revisaron el papel que la espectrometría de masas juega en el análisis de muestras medioambientales.^[171,172] Los avances en caracterización de aerosoles permiten ahora el análisis *in situ* de partículas que proporciona información sobre el tamaño de partícula y composición química simultáneamente para partículas sencillas.

Diversos estudios han descrito el desarrollo de sistemas de espectrómetros de masas de tiempo de vuelo para permitir la caracterización "in situ" del tamaño y composición química de partículas de aerosoles. El sistema, con capacidad de monitorizar hasta 200 partículas simples por minuto, está siendo desarrollado para analizar muestras atmosféricas, humos de tabaco, emisiones de automóviles y partículas de reacciones heterogéneas.^[173]

Carson y col.^[174] han estudiado la formación de aerosoles, a partir de gases atmosféricos, usando RSMS (Rapid single-particle mass spectrometry).

Hinz y col.^[175] realizan un análisis *on-line*, usando un LTOF-MS, de partículas inorgánicas, orgánicas y biológicas en aerosoles. Zimmermann y col.^[176] emplean un sistema similar. Bezabeh y col.^[177] utilizan este mismo tipo de instrumento para la determinación directa y selectiva de PAHs y nitro-PAHs en partículas de aerosoles.

Reilly y col.^[178] desarrollan un nuevo instrumento MS-MS con trampa de iones para la determinación de micro-partículas en aire.

Gard y col.^[179] diseñan un instrumento portátil para el análisis de aerosoles a tiempo real.

Johnston^[180] y Suess y Prather^[181] han realizado sendas revisiones bibliográficas muy interesantes sobre los distintos aspectos de la espectrometría de masas aplicada al análisis de aerosoles.

Instrumentación portátil para aplicaciones de campo

Los instrumentos de campo han sido desarrollados para extender el rango de aplicaciones y utilidad de la técnica.^[182] Ha habido un mayor empuje en este campo debido al desarrollo de espectrómetros de masas, pequeños y portátiles para la monitorización tanto cuantitativa como cualitativa de procesos industriales y vertederos.

La configuración de estos pequeños sistemas está cambiando continuamente con modificaciones hechas en sus sistemas de muestreo para adaptarse a los distintos casos en los que se aplican.

Hay una investigación tan activa en este campo que la American Society of Mass Spectrometry (ASMS) realizó un taller de espectrometría de masas portátil de campo y miniaturizada. Una revisión del taller realizada por Sparkman^[183] reiteró las mayores deficiencias de los sistemas existentes (de laboratorio y comerciales) referidas principalmente a los componentes auxiliares (e.g., bombas de vacío, entradas, y alimentación) y la operabilidad (todavía requiere un especialista como operador). Una mayor y más detallada valoración técnica del desarrollo en el campo de MS miniaturizada realizada por Badman y Cooks^[184] describió los atributos y méritos realizados por los analizadores de masa basados en sector magnético, TOF, cuadrupolo, trampa de iones, e instrumentos híbridos. Este artículo señalaba los ejemplos en los que el rendimiento de la instrumentación puede ser aumentada con una disminución del tamaño. En la tabla 5 se recogen algunos de los principales instrumentos portátiles desarrollados.

Tabla 5. Instrumentos portátiles.

Aplicaciones	Comentarios	Ref.
Para purga y trampa de VOCs en agua y suelo; determinación de la eficiencia de la eliminación de VOCs de un sistema piloto de purificación de agua; aplicaciones militares	Espectrómetro de masas de trampa de iones / cromatógrafo de gases portátil con distintos módulos de muestra para la inyección directa y muestreo directo de aire; límites de detección del orden de ppt para tricloroetileno en agua, requiriéndose para la mayoría de los análisis aproximadamente 20 min	185
Determinación directa de compuestos tóxicos en aire	Espectrómetro portátil	186
O ₂ , N ₂ , CO ₂ y CH ₄ e identificar componentes volátiles en el suelo	Espectrómetro de masas portátil	187
Muestras líquidas y gaseosas	Sistema portátil GC-MS para análisis rápidos en tiempo real	188
Muestras líquidas y gaseosas	Sistema miniaturizado basado en APCI	189
Análisis de contaminantes en suelo	Columna corta de GC/trampa de iones MS; límites de detección de unas pocas ppb para análisis que requieren menos de un minuto	190
Estudios de campo	Espectrómetro de masas miniaturizado de plano focal magnético que cubre un rango desde 25 a 500 umas equipado con un cromatógrafo de gases con columnas de micro boro	191
Estudios de campo	Utilización de nuevos materiales para reducir el peso total del equipo	192
Composición atmosférica	Revisión de mediciones en tiempo real con MS; se discute el uso del espectrómetro de masas a bordo de un cohete o satélite	193
Estudios de campo	Revisión de desarrollos y aplicaciones en espectrómetros de masas de campo incluyendo ventajas de los métodos analíticos de campo, CG y cromatografía/MS; comparación de datos tomados sobre el terreno y en laboratorio de bifenil policloratos e hidrocarburos policíclicos aromáticos en diferentes emplazamientos; análisis de campo comparados con los de laboratorio comercial indican que la precisión y la exactitud de las medidas son estadísticamente equivalentes	194
Estudios de campo	Sistema GC/MS basado en un detector matriz usando cromatografía de columna capilar de microboro para minimizar los requisitos de bombeo del espectrómetro de masas; mediciones realizadas usando un espectrómetro de masas de plano focal miniaturizado con un detector integrado	195

Aplicaciones	Comentarios	Ref.
Estudios de campo	Espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF-MS) portátil, miniaturizado y automático	196
Aplicaciones de salud ocupacional	Bomba de vacío de criosorción compacta, ligera y de bajo consumo para instrumentos portátiles de GC/MS	197
Identificación rápida y determinación semicuantitativa de compuestos orgánicos en aire, agua y suelos	Sistema GC/MS móvil robusto; el sistema puede operar bajo condiciones meteorológicas extremas y consiste en un conjunto de muestreadores especialmente diseñados	198
Estudios medioambientales y determinaciones analíticas de emergencia	Revisión del desarrollo y aplicaciones de un espectrómetro de masas cuadrupolar móvil y un GC/MS	199-201
Estudios de campo	Espectrómetro de masas atómico de tiempo de vuelo láser (análisis elemental e isotópico), espectrómetro de masas molecular de tiempo de vuelo láser (análisis molecular) y espectrómetro de emisión atómica de cavidad calentada con láser (análisis elemental) para análisis rápidos de muestras con poca o ninguna preparación de muestra	202
Análisis on-line de partículas atmosféricas	Utilizando un espectrómetro de masas láser portátil	203
Estudios de campo y laboratorio en respuesta a un aumento de la necesidad de métodos para análisis medioambientales en suelos, superficies, aguas subterráneas, aire, corrientes de procesos, etc, más rápidos y menos caros con un rango de ppb.	Espectrómetro de masas de trampa de iones de muestra directa (DSITMS); DSITMS presenta ventajas en sensibilidad (límite de detección de 1–10 ppb) y especificidad sobre la proporcionada por ITMS para eliminar la preparación de muestra y la separación cromatográfica de constituyentes previa al análisis de masas; sistema modular de introducción de muestra consistente en una interfase restrictiva por capilaridad, una entrada de monitorización de aire en tiempo real, y un dispositivo de purga desarrollado para permitir la rápida conversión del instrumento de un modo de muestreo a otro sin necesidad de ventilarlo	204
Estudios de campo	Diseño de un nuevo instrumento de trampa de iones portátil	205
Compuestos en fase gas	Medida y modelación de las características de permeabilidad de un amplio rango de compuestos usando membranas de silicona	206
Estudios de campo	Estudio del efecto de las presiones de la muestra hasta 6 bares usando MI-MS para membranas de goma de silicona	207

Muchos de los desarrollos en toma de muestras se dirigen hacia la mejora en la sensibilidad sin sacrificar la velocidad de los análisis en tiempo real. Los desarrollos de analizadores y

sistemas de muestreo han progresado en pocos años disminuyendo los límites de detección en tiempo real desde ppm a ppb e incluso hasta partes por cuatrillón (ppq). Muchos instrumentos portátiles utilizan mecanismos de introducción de muestra de membrana, ya que estos mecanismos son pequeños, simples y normalmente ofrecen buenas separaciones y concentración de analitos de la matriz de muestra. Por otro lado, aunque el mayor volumen de trabajos publicados en instrumentación miniaturizada involucra el analizador TOF, casi cualquier tecnología de espectrómetro de masas ha sido estudiada como candidata a su miniaturización. Un instrumento portátil de sector magnético con unas dimensiones de 17 x 37 x 57 cm y un peso de 20 kg, excluyendo el ordenador ha sido investigado como candidato a la miniaturización.^[208] Otras aplicaciones han evaluado la aplicabilidad potencial de pequeños espectrómetros de masas con transformada de Fourier.^[209]

Baykut ha realizado una revisión muy interesante sobre los sistemas modulares de muestreo e introducción de muestras medioambientales para su análisis por MS utilizando instrumentos portátiles.^[210]

Arkin y col.^[211] diseñan un pequeño instrumento para el análisis "in-situ" de gases. Díaz y col.^[212,213] desarrollan dos sistemas portátiles para el análisis de gases. En este mismo sentido, Eckenrode propone la aplicación de un sistema portátil de campo multifuncional integrado de GC/MS.^[214] El desarrollo de instrumentación portátil para respuestas de emergencia (fuegos y accidentes químicos) también ha sido establecido.^[215,216]

Chambers y col.^[217] detallan el desarrollo de un instrumento TOF/trampa de iones, con aplicaciones potenciales en la monitorización de la calidad del aire.

Butcher y col.^[218] realizan el análisis de los gases de escape de automóviles en tiempo real, usando una trampa de iones. El modo de ionización fue elegido para discriminar los analitos (oxigenados y aromáticos) del resto de la matriz de los gases de escape, mientras se minimiza la fragmentación molecular que podría complicar el análisis.

Syage y col.^[219,220] presentaron un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo de trampa de iones cuadrupolar portátil con una nueva fuente de fotoionización. La unidad prototipo pesaba sólo 30 lb y aun así daba límites de detección del rango de 10–100 ppb. La fotoionización evita la interferencia de la matriz en la monitorización de aire ambiental, ya que el potencial de ionización de la fuente es selectivo para los constituyentes orgánicos a niveles de trazas. Se proponen aplicaciones de este instrumento para el análisis de agentes de guerra química en aire ambiental, igualmente se hace referencia a la potencial compatibilidad del sistema con GC para un incremento de la especificidad. En este mismo sentido de las aplicaciones de la espectrometría de masas al análisis de agentes de guerra química u otras situaciones de emergencia, Chen y col.^[221–223] y Smith^[224] han publicado varios artículos en las revistas *Journal of Hazardous Materials* y en la revista *Analytical Chemistry*, sobre el empleo de la instrumentación portátil en este campo. Short y col.^[225–230] y Camilli y Hemond^[231] desarrollan un espectrómetro de masas portátil aplicable para análisis de campo bajo agua.

Conclusiones

Hoy día la espectrometría de masas es la técnica analítica más poderosa que existe, la generalización de su utilización en los últimos años es debida a los espectaculares avances instrumentales y a la simplificación de su manejo.

En el presente trabajo se ha realizado una revisión bibliográfica, sobre el desarrollo y aplicación de la misma en el análisis medioambiental, quedando reflejada la importancia actual de esta técnica en este campo.

Bibliografía

- [1] G. J. Kailos, V. Caldecowt, J. C. Tou, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 1313–1316.
- [2] S. A. McLuckey, G. L. Glish, K. G. Asano, B. C. Grant, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 2220–2227.
- [3] S. N. Ketkar, S. M. Penn, W. L. Fite, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 924–925.
- [4] H. Budzikiewicz, *Mass Spectrom. Rev.*, **1992**, *11*, 153–153.
- [5] E. C. Huang, T. Wachs, J. J. Conboy, J. D. Henion, *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 713A–725A.
- [6] A. P. Bruins, *J. Chromatogr.*, **1991**, *554*, 39–46.
- [7] P. Arpino, *Mass Spectrom. Rev.*, **1990**, *9*, 631–669.
- [8] M. S. Lee, E. H. Kerns, *Mass Spectrom. Rev.*, **1999**, *18*, 187–279.
- [9] X. Yu, D. Cui, M. R. Davis, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1999**, *10*, 175–183.
- [10] J. Zweigenbaum, J. Henion, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 2446–2454.
- [11] Q. Xue, F. Foret, Y. M. Dunayevskiy, P. M. Zavracky, N. E. McGruer, B. L. Karger, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 426–430.
- [12] H. Liu, C. Felten, Q. Xue, B. Zhang, P. Jedrzejewski, B. L. Karger, F. Foret, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 3303–3310.
- [13] J. Taucher, A. Hansel, A. Jordan, R. Fall, J. H. Futrell, W. Lindinger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1997**, *11*, 1230–1234.
- [14] T. J. Kotiaho, *Mass Spectrom.*, **1996**, *31*, 1–15.
- [15] S. D. Richardson, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 4477–4496.
- [16] S. D. Richardson, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 2719–2741.
- [17] S. D. Richardson, *Anal. Chem.*, **2004**, *76*, 3337–3364.
- [18] S. D. Richardson, *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, 4021–4045.
- [19] S. D. Richardson, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 211–254.
- [20] M. B. Wise, C. V. Thompson, R. Merriweather, M. R. Guerin, *Field Anal. Chem. Technol.*, **1997**, *1*, 251–276.
- [21] K. D. Cook, K. H. Bennett, M. L. Haddix, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, *38*, 1192–1204.
- [22] C. S. Creaser, J. W. Stygall, *Trends Anal. Chem.*, **1998**, *17*, 583–593.
- [23] C. S. Creaser, D. G. Lamarca, J. Brum, C. Werner, A. P. New, L. M. F. Santos, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 300–304.
- [24] D. Ristoiu, C. Cosma, A. Voros, T. Ristoiu, *Vacuum*, **1998**, *50*, 359–362.
- [25] E. V. Trushina, N. J. Clarke, L. M. Benson, A. J. Tomlinson, C. T. McMurray, S. Naylor, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1998**, *12*, 985–987.
- [26] R. A. Ketola, C. Gron, F. Lauritsen, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1998**, *12*, 773–778.
- [27] M. Leth, F. Lauritsen, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1995**, *9*, 591–596.
- [28] F. R. Lauritsen, R. A. Ketola, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 4917–4922.
- [29] F. L. Overney, C. Enke, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*,

- 1996, 7, 93–100.
- [30] R. Kostianinen, T. Kotiaho, I. Mattila, T. Mansikka, M. Ojala, R. Ketola, *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 3028–3032.
- [31] R. A. Ketola, V. T. Virkki, M. Ojala, V. Komppa, T. Kotiaho, *Talanta*, **1997**, 44, 373–382.
- [32] R. A. Ketola, M. Ojala, H. Sorsa, T. Kotiaho, R. K. Kostianinen, *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 349, 359–365.
- [33] C. S. Creaser, D. J. Weston, B. Smith, *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 2730–2736.
- [34] R. A. Ketola, J. T. Kiuru, V. Tarkiainen, T. Kotiaho, A. A. Sysoev, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2003**, 17, 753–756.
- [35] M. E. Cisper, P. H. Hemberger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1997**, 11, 1454–1456.
- [36] N. Kasthurikrishnan, R. G. Cooks, S. Bauer, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1996**, 10, 751–756.
- [37] R. C. Johnson, K. Koch, N. Kasthurikrishnan, W. Plass, J. S. Patrick, R. G. Cooks, *J. Mass Spectrom.*, **1997**, 32, 1299–1304.
- [38] J. E. Baumgardner, J. A. Quinn, G. R. Neufeld, *J. Mass Spectrom.*, **1995**, 9, 563–571.
- [39] M. Schou, T. Graf, H. Degn, *Biotechnol. Bioeng.*, **1997**, 4, 535–542.
- [40] G. Matz, M. Loogk, F. Lennemann, *J. Chromatog. A*, **1998**, 819, 51–60.
- [41] C. Xu, J. Patrick, R. G. Cooks, *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 724–728.
- [42] P. S. Wong, R. G. Cooks, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 310, 387–398.
- [43] M. A. Mendes, R. S. Pimpim, T. Kotiaho, M. N. Eberlin, *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 3502–3506.
- [44] S. Bauer, T. Griffin, J. Bauer, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1996**, 155, 107–121.
- [45] P. Bocchini, R. Pozzi, C. Andalo, G. C. Galletti, *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 3824–3827.
- [46] D. Lloyd, K. Thomas, D. Price, B. O'Neil, K. Oliver, T. N. Williams, *J. Microbiol. Methods*, **1996**, 25, 145–151.
- [47] K. Thomas, D. Price, D. Lloyd, *J. Microbiol. Methods*, **1995**, 24, 191–198.
- [48] C. Janfelt, H. Frandsen, F. R. Lauritsen, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2006**, 20, 1441–1446.
- [49] L. S. Riter, Z. Takáts, L. Charles, R. G. Cooks, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2001**, 15, 1520–1524.
- [50] R. C. Johnson, R. G. Cooks, T. M. Allen, M. E. Cisper, P. H. Hemberger, *Mass Spectrometry Reviews*, **2000**, 19, 1–37.
- [51] R. A. Ketola, T. Kotiaho, M. E. Cisper, T. M. Allen, *J. Mass Spectrom.*, **2002**, 37, 457–476.
- [52] A. A. Sysoev, R. A. Ketola, I. Mattila, V. Tarkiainen, T. Kotiaho, *Inter. J. Mass Spectrom.*, **2001**, 212, 205–217.
- [53] K. S. Oh, Y. M. Koo, K. W. Jung, *Inter. J. Mass Spectrom.*, **2006**, 253, 65–70.
- [54] R. A. Ketola, J. T. Kiuru, V. Tarkiainen, J. T. Kokkonen, J. Jaakko Räsänen, T. Kotiaho, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 562, 245–251.
- [55] C. Day, *Vacuum*, **1998**, 51, 21–30.
- [56] T. Karl, R. Fall, A. Jordan, W. Lindinger, *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 2926–2931.
- [57] C. Ammann, C. Spirig, A. Neftel, M. Steinbacher, M. Komenda, A. Schaub, *Inter. J. Mass Spectrom.*, **2004**, 239, 87–101.
- [58] E. J. Hunter, A. R. Homyak, S. N. Ketkar, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1998**, 16, 3127–3130.
- [59] W. Lindinger, A. Hansel, A. Jordan, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1998**, 173, 191–241.
- [60] W. Lindinger, A. Jordan, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 347–354.
- [61] A. Hansel, A. Jordan, C. Warneke, R. Holzinger, W. Lindinger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1998**, 12, 871–875.
- [62] A. Wisthaler, N.R. Jensen, R. Winterhalter, W. Lindinger, *J. Horth, Atmospheric Environ.*, **2001**, 35, 6181–6191.
- [63] M. Alexander, E. Boscaini, W. Lindinger, T. D. Märk, *Inter. J. Mass Spectrom.*, **2003**, 223–224, 763–770.
- [64] J. Gouw, C. Warneke, T. Karl, G. Eerdeken, C. Van der Veen, R. Fall, *Inter. J. Mass Spectrom.*, **2003**, 223–224, 365–382.
- [65] J. Gouw, C. J. Howard, T. G. Custer, B. M. Baker, R. Fall, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 2640–2648.
- [66] K. W. D. Ledingham, R. P. Singhal, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1997**, 163, 149–168.
- [67] R. Zenobi, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1995**, 145, 51–77.
- [68] R. Thanner, H. Oser, H.H. Grotheer, *Eur. Mass Spectrom.*, **1998**, 4, 215–222.
- [69] H. J. Heger, *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 46–57.
- [70] H. Oser, R. Thanner, H.H. Grotheer, *Chem. Eng. Technol.*, **1998**, 21, 487–491.
- [71] C. M. Gittins, M. J. Castaldi, S. M. Senkan, E. A. Rohlfing, *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 288–293.
- [72] T. Uchimura, *Anal. Sci.*, **2005**, 21, 1395–1400.
- [73] M. H. Soni, A. P. Baronavski, S. W. McElvany, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1998**, 12, 1635–1638.
- [74] M. E. Cisper, A. W. Garrett, D. Cameron, P. H. Hemberger, *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 2097–2101.
- [75] Y. Duan, E. P. Chamberlin, J. A. Olivares, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1997**, 161, 27–39.
- [76] M. E. Cisper, A. W. Garrett, Y. X. Duan, J. A. Olivares, P. H. Hemberger, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1998**, 178, 121–128.
- [77] F. R. Lauritsen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1990**, 95, 259–268.
- [78] M. A. LaPack, J. C. Tou, C. G. Enke, *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 1631–1637.
- [79] T. Kotiaho, F. R. Lauritsen, T. K. Choudhury, R. G. Cooks, G. T. Tsao, *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 875–883.
- [80] N. Srinivasan, R. C. Johnson, N. Kasthurikrishnan, P. Wong, R. G. Cooks, *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 350, 257–271.
- [81] J. S. Patrick, P. Wong, C. Xu, M. Soni, N. Kasthurikrishnan, N. Srinivasan, R. G. Cooks, *Process Control Qual.*, **1995**, 7, 117–131.
- [82] S. Bauer, *Trends Anal. Chem.*, **1995**, 14, 202–213.
- [83] P. S. H. Wong, R. G. Cooks, M. E. Cisper, P. H. Hemberger, *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29, 215A–218A.
- [84] K. F. Hansen, H. Degn, *Biotechnol. Tech.*, **1996**, 10, 485–490.
- [85] N. Srinivasan, N. Kasthurikrishnan, R. G. Cooks, M. S. Krishnan, G. T. Tsao, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 316, 269–276.
- [86] R. C. Johnson, N. Srinivasan, R. G. Cooks, D. Schell, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1997**, 11, 363–367.
- [87] N. S. Arnold, W. H. McClennen, H. L. C. Meuzelaar, *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 299–304.
- [88] A. Sysoev, A. Adamov, J. Viidanoja, R. A. Ketola, T. Kostianinen, T. Kotiaho, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2004**, 18, 3131–3139.
- [89] S. D. T. Axford, A. N. Hayhurst, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1991**, 110, 31–65.
- [90] S. N. Ketkar, S. M. Penn, W. L. Fite, *Anal. Chem.*, **1991**,

- 63, 457–459.
- [91] J. Sunner, K.H. Gahm, M. Ikonomu, P. Kebarle, *Combust. Flame*, **1988**, *73*, 147–161.
- [92] S. N. Ketkar, J. G. Dulak, W. L. Fite, J. D. Buchner, S. Desheandhanoo, *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 260–264.
- [93] B. C. Laughlin, C. C. Mulligan, R. G. Cooks, *Anal. Chem.*, **2005**, *77*, 2928–2939.
- [94] S. N. Ketkar, J. G. Dulak, S. Dheandhanoo, W. L. Fite, *Anal. Chim. Acta*, **1991**, *245*, 267–270.
- [95] F. L. Eisele, H. Berresheim, *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 283–288.
- [96] H. Berresheim, D. J. Tanner, F. L. Eisele, *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 84–86.
- [97] L. Slivon, M. R. Bauer, J. S. Ho, W.L. Budde, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 1335–1340.
- [98] H. Berresheim, F. L. Eisele, D. J. Tanner, L. M. McInnes, D. C. Ramsey-Bed, D. S. Covert, *J. Geophys. Res. Atmos.*, **1993**, *98*, 701–712.
- [99] H. Berresheim, D. J. Tanner, F. L. Eisele, *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 3168–3170.
- [100] I. Cotte-Rodríguez, D. R. Justes, S. G. Nanita, R. J. Noll, C. C. Mulligan, N. L. Sanders, R. G. Cooks, *Analyst*, **2006**, *131*, 579–589.
- [101] M. Yamada, M. Suga, I. Waki, M. Sakamoto, M. Morita, *Inter. J. Mass Spectrom.*, **2005**, *244*, 65–71.
- [102] D. M. Chambers, S. A. McLuckey, G. L. Glish, *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 778–783.
- [103] H. M. Moon, K. Kyuwon Kim, S. C. Lee, *H. Kim, Microchem. J.*, **1999**, *63*, 172–186.
- [104] T. K. Kim, K. H. Jung, S. K. Yoo, K. W. Jung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2005**, *26*, 303–308.
- [105] D. J. Butcher, D. E. Goeringer, G. B. Hurst, *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 489–496.
- [106] M. E. Cisper, C. O. Gill, L. E. Townsend, P. H. Hemberger, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 1413–1417.
- [107] C. L. Kok, M. E. Cisper, P. H. Hemberger, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1996**, *7*, 1172–1176.
- [108] J. Moxom, P. T. A. Reilly, W. B. Whitten, J. M. Ramsey, *Anal. Chem.*, **2003**, *75*, 3739–3743.
- [109] A. Colorado, D. J. Jr. Barket, J. M. Hurst, P. B. Shepson, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 5129–5135.
- [110] S. M. Gordon, P. J. Callahan, D. V. Kenny, J. D. Pleil, J. D. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1996**, *10*, 1038–1046.
- [111] R. A. Ketola, T. Mansikka, M. Ojala, T. Kotiaho, R. Kos-tiainen, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 4536–4539.
- [112] P. G. Simmonds, S. O'Doherty, G. Nickless, G. A. Sturrock, R. Swaby, P. Knight, J. Ricketts, G. Woffendin, R. Smith, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 717–723.
- [113] N. Yamamoto, T. Matsubasa, N. Kumagai, S. Mori, K. Suzuki, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 484–487.
- [114] M. E. Cisper, P. H. Hemberger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1997**, *11*, 1449–1453.
- [115] L. S. Riter, Z. Takáts, R. G. Cooks, *Analyst*, **2001**, *126*, 1980–1984.
- [116] C. S. Creaser, D. G. Lamarca, L. M. Freitas dos Santos, A. P. New, P. A. James, *Analyst*, **2003**, *128*, 1150–1156.
- [117] T. Streibel, K. Hafner, F. Mühlberger, T. Adam, R. Warnecke, R. Zimmermann, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, *384*, 1096–1106.
- [118] T. M. Allen, T. M. Falconer, M. E. Cisper, A. J. Borgerding, C. W. Wilkerson, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 4830–4835.
- [119] R. Vogt, U. Kirchner, V. Scheer, K.P. Hinz, A. Trimborn, B. Spengler, *J. Aerosol Science*, **2003**, *34*, 319–337.
- [120] M. A. Dearth, K. G. Asano, K. J. Hart, M. V. Buchanan, D. E. Goeringer, S. A. McLuckey, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 5121–5129.
- [121] M. A. Dearth, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, *38*, 2203–2209.
- [122] M. A. Dearth, C. Gierczak, W. Siegel, *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, *26*, 1573–1580.
- [123] B. K. Lavine, X. Qin, A. Stine, H. T. Mayfield, *Process Control Qual.*, **1992**, *2*, 347–355.
- [124] T. Streibel, J. Weh, S. Mitschke, R. Zimmermann, *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, 5354–5361.
- [125] S. Mitschke, W. Welthagen, R. Zimmermann, *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, 6364–6375.
- [126] J. Benstead, D. Lloyd, *Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol.*, **1994**, *83*, 233–240.
- [127] T. Aggerholm, F.R. Lauritsen, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2001**, *15*, 1826–1831.
- [128] B. J. Harland, P. J. Nicholson, *Sci. Total Environ.*, **1993**, *135*, 37–54.
- [129] T. K. Choudhury, T. Kotiaho, R. G. Cooks, *Talanta*, **1992**, *39*, 573–580.
- [130] F. R. Lauritsen, T. K. Choudhury, L. E. Dejarme, R. G. Cooks, *Anal. Chim. Acta*, **1992**, *266*, 1–12.
- [131] L. E. Dejarme, S. J. Bauer, R. G. Cooks, F. R. Lauritsen, T. Kotiaho, T. Graf, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1993**, *7*, 935–942.
- [132] T. K. Choudhury, T. Kotiaho, R. G. Cooks, *Talanta*, **1992**, *39*, 1113–1120.
- [133] R. J. B. Peters, H. A. Bakkeren, *Analyst*, **1994**, *119*, 71–74.
- [134] M. Soni, S. Bauer, J. W. Amy, P. Wong, R. G. Cooks, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 1409–1412.
- [135] T. M. Kana, C. Darkangelo, M. D. Hunt, J. B. Oldham, G. E. Bennett, J. C. Cornwell, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 4166–4170.
- [136] G. Matz, P. Kesners, *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 2366–2371.
- [137] G. Matz, P. Kesners, *Analisis*, **1992**, *20*, 53–54.
- [138] J. A. Shoemaker, T. A. Bellar, J. W. Eichelberger, W. L. Budde, *J. Chromatogr. Sci.*, **1993**, *31*, 279–284.
- [139] M. Ojala, R. Ketola, T. Mansikka, T. Kotiaho, R. Kos-tiainen, *J. High Resolut. Chromatogr.*, **1997**, *20*, 165–169.
- [140] N. Takahata, G. Igarashi, Y. Sano, *Appl. Geochem.*, **1997**, *12*, 377–382.
- [141] P. D. Tortell, *Limnol. Oceanogr. Methods*, **2005**, *3*, 24–37.
- [142] P. Peeraprasompong, P. Thavarungkul, P. Kanatharana, *P. J. Environ. Sci. and Health Part B*, **2006**, *41*, 807–819.
- [143] P. L. Ferguson, C. R. Iden, A. E. McElroy, B. J. Brownawell, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 3890–3895.
- [144] M. Petrovic, D. Barceló, *J. Mass Spectrom.*, **2006**, *41*, 1259–1267.
- [145] C. N. McEwen, R. G. McKay, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2005**, *16*, 1730–1738.
- [146] S. D. Richardson, T. A. Ternes, *Anal. Chem.*, **2005**, *77*, 3807–3838.
- [147] M. Ojala, I. Mattila, T. Särme, R. A. Ketola, T. Kotiaho, *Analyst*, **1999**, *124*, 1421–1424.
- [148] R. J. W. Meesters, H. F. Schroeder, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 3566–3574.
- [149] M. A. Mendes, R. Sparrapan, M. N. Eberlin, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 2166–2170.
- [150] G. Matz, W. Schröder, *Field Anal. Chem. Technol.*, **1996**, *1*, 77–85.
- [151] P. Richter, B. Sepulveda, R. Oliva, K. Calderon, R. Se-

- guel, *J. Chromatogr. A*, **2003**, *994*, 169–177.
- [152] M. S. Díaz-Cruz, D. Barceló, *J. Chromatogr. A*, **2006**, *1132*, 21–27.
- [153] C. Goncalves, M.F. Alpendurada, *Talanta*, **2005**, *65*, 1179–1189.
- [154] R. Zimmermann, H. J. Heger, M. Blumenstock, R. Dorfner, K. W. Schramm, U. Boesl, A. Kettrup, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1999**, *13*, 307–314.
- [155] H. Oser, R. Thanner, H. H. Grotheer, *Chemosphere*, **1998**, *37*, 2361–2374.
- [156] J. I. Steinfeld, J. Wormhoudt, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1998**, *49*, 203–232.
- [157] S. A. McLuckey, D. E. Goeringer, K. G. Asano, G. Vaidyanathan, J. L. Jr. Stephenson, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1996**, *10*, 287–298.
- [158] Ch. E. Kientz, *J. Chromatogr. A*, **1998**, *814*, 1–23.
- [159] I. Cotte-Rodríguez, Z. Takáts, N. Talaty, H. Chen, R. G. Cooks, *Anal. Chem.*, **2005**, *77*, 6755–6764.
- [160] I. Cotte-Rodríguez, E. Handberg, R. J. Noll, D. P. A. Kilgour, R. G. Cooks, *Analyst*, **2005**, *130*, 679–686.
- [161] C. C. Mulligan, N. Talaty, R. G. Cooks, *Chem. Commun.*, **2006**, 1709–1711.
- [162] T. J. Cornish, M. D. Antoine, S. A. Ecelberger, P. A.; Demirev, *Anal. Chem.*, **2005**, *77*, 3954–3959.
- [163] R. P. Erickson, A. Tripathi, W. M. Maswadeh, A. P. Snyder, P. A. Smith, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, *556*, 455–461.
- [164] K. J. Hart, M. B. Wise, W. H. Griest, S. A. Lammert, *Field Anal. Chem. Technol.*, **2000**, *4*, 93–110.
- [165] H. Sekiguchi, K. Matsushita, S. Yamashiro, Y. Sano, Y. Seto, T. Okuda, A. Sato, *Forensic Toxicol.*, **2006**, *24*, 17–22.
- [166] P. A. Smith, C. R. J. Lepage, D. Koch, H. D. M. Wyatt, G. L. Hook, G. Betsinger, R. P. Erickson, B. A. Eckenrode, *Trends Anal. Chem.*, **2004**, *23*, 296–306.
- [167] S. H. Wood, K. A. Prather, *Trends Anal. Chem.*, **1998**, *17*, 346–356.
- [168] W. Jambers, L. DeBock, R. Van Grieken, *Analyst*, **1995**, *120*, 681–692.
- [169] M. M. Alvarez, I. Vezmar, R. L. Whetten, *J. Aerosol Sci.*, **1998**, *29*, 115–127.
- [170] J. Franzen, R. Frey, H. Nagel, *J. Mol. Struct.*, **1995**, *347*, 143–151.
- [171] C. A. Noble, T. Nordmeyer, K. Salt, B. Morrical, K. A. Prather, *Trends Anal. Chem.*, **1994**, *13*, 218–222.
- [172] C. A. Noble, K. A. Prather, *Mass Spectrom. Rev.*, **2000**, *19*, 248–274.
- [173] K. A. Prather, T. Nordmeyer, K. Salt, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 1403–1407.
- [174] P. Carson, K. R. Neubauer, M. V. Johnston, A. S. Wexler, *J. Aerosol Sci.*, **1995**, *26*, 535–545.
- [175] K. P. Hinz, M. Greweling, F. Drews, B. Spengler, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1999**, *10*, 648–660.
- [176] R. Zimmermann, T. Ferge, M. Gälli, R. Karlsson, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2003**, *17*, 851–859.
- [177] D. Z. Bezabeh, A. D. Jones, L. L. Ashbaugh, P. B. Nelly, *Aerosol Sci. Technol.*, **1999**, *30*, 288–299.
- [178] P. T. A. Reilly, R. A. Gieray, M. Yang, W. B. Whitten, J. M. Ramsey, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 36–39.
- [179] E. Gard, J. E.; Mayer, B. D. Morrical, T. Dienes, D. P. Fergenson, K. A. Prather, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 4083–4091.
- [180] M. V. Johnston, *J. Mass Spectrom.*, **2000**, *35*, 585–595.
- [181] D. T. Suess, K. A. Prather, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 3007–3035.
- [182] C. M. Henry, *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 264A–265A.
- [183] O. D. Sparkman, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2000**, *11*, 468–471.
- [184] E. R. Badman, R. G. Cooks, *J. Mass Spectrom.*, **2000**, *35*, 659–671.
- [185] P. H. Hemberger, J. E. Alarid, D. Cameron, C. P. Liebman, T. M. Cannon, R. E. Kaiser, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1991**, *106*, 299–313.
- [186] C. C. Mulligan, D. R. Justes, R. J. Noll, N. L. Sanders, B. C. Laughlin, R. G. Cooks, *Analyst*, **2006**, *131*, 556–567.
- [187] M. Betz, *Vak. Tech.* **1988**, *37*, 107–110.
- [188] A. L. Makas, M. L. Troshkov, *J. Chromatogr. B*, **2004**, *800*, 55–61.
- [189] A. L. Makas, M. L. Troshkov, A. S. Kudryavtsev, V. M. Lunin, *J. Chromatogr. B*, **2004**, *800*, 63–67.
- [190] W. H. McClennen, N. S. Arnold, K. A. Roberts, H. L. C. Meuzelaar, J. S. Lighty, E. R. Lindgreen, *Combust. Sci. Technol.*, **1990**, *74*, 297–309.
- [191] M. P. Sinha, G. Gutnikov, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 2012–2016.
- [192] M. P. Sinha, A. D. Tomassian, *Rev. Sci. Instrum.*, **1991**, *62*, 2618–2620.
- [193] N. W. Spencer, G. Carignan, *Adv. Space Res.*, **1988**, *8*, 107–117.
- [194] W. C. McDonald, M. D. Erickson, B. M. Abraham, A. Jr Robbat, *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, *28*, 336A–343A.
- [195] M. P. Sinha, G. Gutnikov, *J. Microcolumn Sep.*, **1992**, *4*, 405–410.
- [196] I. L. Fedechkin, V. T. Zhdan, A. V. Kozlovskii, V. T. Mikhailyuk, V. M. Dubenskii, S. N. Markovskii, *Prom. Teplotekh.*, **1992**, *14*, 42–47.
- [197] H. V. Piltingsrud, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **1994**, *12*, 235–240.
- [198] A. G. Loudon, G. Rubel, *Analisis*, **1992**, *20*, 55–57.
- [199] G. Baykut, J. Franzen, *Trends Anal. Chem.*, **1994**, *13*, 267–275.
- [200] B. Noelke, G. Baykut, *Rev. Sci. Instrum.*, **1994**, *65*, 363–365.
- [201] G. Baykut, *Rev. Sci. Instrum.*, **1992**, *63*, 3196–3200.
- [202] A. Zigler, G. Managadze, T. Wallace, R. Short, R. Shanny, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **1994**, *2093*, 322–331.
- [203] A. Trimbom, K.P. Hinz, B. Spengler, *Aerosol Sci. Technol.*, **2000**, *33*, 191–201.
- [204] M. B. Wise, C. V. Thompson, M. V. Buchanan, R. Merrweather, M. R. Guerin, *Spectroscopy*, **1993**, *8*, 19–22.
- [205] L. Gao, Q. Song, G. E. Patterson, R. G. Cooks, Z. Ouyang, *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, 5994–6002.
- [206] M. A. LaPack, J. C. Tou, L. McGuffin, C. G. Enke, *J. Membr. Sci.*, **1994**, *86*, 263–280.
- [207] I. Futo, H. Degn, *Anal. Chim. Acta*, **1994**, *294*, 177–184.
- [208] V. T. Kogan, A. K. Pavlov, Y. V. Chichigov, Y. V. Tuboltsev, G. Y. Gladkov, A. D. Kazanskii, V. A. Nikolaev, R. A. Pavlichkova, *Field Anal. Chem. Technol.*, **1997**, *1*, 331–342.
- [209] E. R. Badman, J. M. Wells, H. A. Bui, R. G. Cooks, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 3545–3547.
- [210] G. Baykut, *Trends Anal. Chem.*, **1995**, *14*, 10–23.
- [211] C. R. Arkin, T. P. Griffin, J. A. Diaz, D. W. Follistell, C. H. Curley, D. P. Floyd, G. R. Naylor, W. D. Haskell, M. Blalock, F. W. Adams, *Trends Anal. Chem.*, **2004**, *23*, 322–330.
- [212] J. A. Diaz, C. F. Giese, W. R. Gentry, *Field Anal. Chem. Technol.*, **2001**, *5*, 156–167.
- [213] J. A. Diaz, P. Daley, R. Miles, H. Rohrs, D. Polla, *Trends*

- Anal. Chem.*, 2004, 23, 314–321.
- [214] B. A. Eckenrode, *Field Anal. Chem. Technol.*, 1998, 2, 3–20.
- [215] G. Matz, W. Schroeder, A. Harder, A. Schillings, P. Rechenbach, *Field Anal. Chem. Technol.*, 1997, 1, 181–194.
- [216] H. L. C. Meuzelaar, J. P. Dworzanski, N. S. Arnold, W. H. McClenen, D. J. Wager, *Field Anal. Chem. Technol.*, 2000, 4, 3–13.
- [217] D. M. Chambers, L. I. Grace, B. D. Andresen, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 3780–3790.
- [218] D. J. Butcher, D. E. Goeringer, G. B. Hurst, *Anal. Chem.*, 1999, 71, 489–496.
- [219] J. A. Syage, M. A. Hanning-Lee, K. A. Hanold, *Field Anal. Chem. Technol.*, 2000, 4, 204–215.
- [220] J. A. Syage, B. J. Nies, M. D. Evans, K. A. Hanold, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2001, 12, 648–655.
- [221] Q. F. Chen, R. K. Milburn, G. B. DeBrou, N. S. Karellas, *J. Hazardous Materials B*, 2002, 91, 271–284.
- [222] N. S. Karellas, Q. F. Chen, G. B. De Brou, R. K. Milburn, *J. Hazardous Materials B*, 2003, 102, 105–120.
- [223] Q. F. Chen, R. K. Milburn, N. S. Karellas, *J. Hazardous Materials B*, 2006, 132, 261–268.
- [224] W. D. Smith, *Anal. Chem.*, 2002, 462A–466A.
- [225] R. T. Short, D. P. Fries, S. K. Toler, C. E. Lembke, R. H. Byrne, *Meas. Sci. Technol.*, 1999, 10, 1195–1201.
- [226] D. P. Fries, R. T. Short, L. L. Langebrake, J. T. Patten, M. L. Kerr, G. Kibelka, D. C. Burwell, J. C.; Jalbert, *Field Anal. Chem. Technol.*, 2001, 5, 121–130.
- [227] R. T. Short, S. K. Toler, G. P. G. Kibelka, D. T. Rueda Roa, R. J. Bell, R. H. Byrne, *Trends Anal. Chem.*, 2006, 25, 637–646.
- [228] R. T. Short, D. P. Fries, M. L. Kerr, C. E. Lembke, S. K. Toler, P. G. Wenner, R. H. Byrne, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2001, 12, 676–682.
- [229] P. G. Wenner, R. J. Bell, F. H. W. Van Amerom, S. K. Toler, J. E. Edkins, M. L. Hall, K. Koehn, R. T. Short, R. H. Byrne, *Trends Anal. Chem.*, 2004, 23, 288–295.
- [230] G. P. G. Kibelka, R. T. Short, S. K. Toler, J. E. Edkins, R. H. Byrne, *Talanta*, 2004, 64, 961–969.
- [231] R. Camilli, H. F. Hemond, *Trends Anal. Chem.*, 2004, 23, 307–313.

4th EuCheMS Conference on

NITROGEN LIGANDS

in COORDINATION CHEMISTRY,
METAL-ORGANIC CHEMISTRY,
BIOINORGANIC CHEMISTRY
& HOMOGENEOUS CATALYSIS

Garmisch-Partenkirchen, Germany
August 24 – 28, 2008
www.nligands.uni-dortmund.de