5 Experimenteller Teil

5.1 Geräte und Chemikalien

Für die GC/ECD-Messungen wurde ein Gaschromatograph HP 6890 der Firma Hewlett-Packard (Karlsruhe) benutzt, der mit einem Autosampler, zwei Injektoren und Datenaufnahmesystem (HP Chemstation, Version A 04.02) ausgerüstet ist. Der Gaschromatograph wurde in zwei Konfigurationen eingesetzt:

GC-Konfiguration I

Injektor:	on-column, oven track, Vordruck 114 kPa
Injektionsvolumen:	5 µl
Vorsäule:	2 m x 0.53 mm ID, MeSil-desaktiviert (Alltech, Unterhaching)
Trennsäule:	60 m x 0.32 mm ID x 0.25 µm df HP-5 (Hewlett-Packard)
Trägergas:	Wasserstoff, 4.1 ml/min (60 cm/s), flußreguliert
Temp.-Programm:	70°C (1 min Halt), 70-250°C @ 6°C/min, 250-280°C @ 30°C/min (3 min Halt)
Detektor:	^{63}Ni-ECD mit (55 + 5.5) ml/min N_2 (Makeup- + Anodenspülgas)

GC-Konfiguration II

Injektor:	temperaturprogrammierbarer Injektor (PTV), methodenabhängig
Injektionsvolumen:	variabel, 25 µl - 200 µl
Vorsäule:	2 m x 0.53 mm ID, MeSil-desaktiviert (Alltech) bei Inj.Vol. ≤ 25 µl, 5 m x 0.53 mm ID, MeSil-desaktiviert (Restek, Bad Soden)
Trennsäule:	60 m x 0.32 mm ID x 0.25 µm d_f HP-5 (Hewlett-Packard)
Trägergas:	Wasserstoff, methodenabhängig
Temp.-Programm:	methodenabhängig
Detektor:	^{63}Ni-ECD mit 55 + 5.5 ml/min N_2 (Makeup- + Anodenspülgas)

Die GC/MS-Messungen wurden auf einem Hewlett-Packard Modell 5890 Series II/5970 mit folgender Konfiguration vorgenommen:

GC/MS-Konfiguration:

Injektor:	on-column, oven track
Injektionsvolumen:	5 µl
Vorsäule:	1.5 m x 0.53 mm ID, MeSil-desaktiviert (Alltech)
Trennsäule:	25 m x 0.2 mm ID x 0.33 µm d_f HP-5 (Hewlett-Packard)
Trägergas:	Helium, Vordruck 105 kPa
Temp.-Programm:	70°C (1 min Halt), 70-250°C @ 5°C/min (3 min Halt)
Ionenquelle MS:	70 eV, 300°C

Für die **Luftprobenahmen** kamen zwei Geräte der Firma Monitor Labs (Colorado, USA) zum Einsatz:

- CO-Analysator ML 9830
  Meßprinzip: Nichtdispersives Infrarotphotometer mit Gasfilterkorrelation und Nullluft-generator.
- Ozon-Analysator ML 9810
  Meßprinzip: Nichtdispersives UV-Photometer mit Nullluftgenerator (MnO_2).

Alle verwendeten **Chemikalien** wurden in p.a. Qualität eingesetzt:

- Carbonylverbindungen wurden von den Firmen Merck (Darmstadt), Fluka (Buchs, Schweiz) und Aldrich (Steinheim) in der höchst erhältlichen Reinheit (puriss./purum) bezogen.
- Das O-(2,3,4,5,6-Pentafluorbenzyl)-Hydroxylamin-Hydrochlorid (PFBHA, CAS-Nr. 57981-01-9) stammte von der Firma Fluka.
- Die Lösemittel Hexan, Toluol und Methanol waren von der Firma Merck und entsprachen speziellen ECD-Spezifikationen (SupraSolv/UniSolv) ebenso wie das für Reinigungszwecke verwendete Isopropanol.
- Das entionisierte Wasser lieferte eine MilliQ-Anlage der Firma Waters (Eschborn).
- Als Festphasenadsorptionsröhrchen wurden Sep-Pak tC_{18} -Kartuschen der Firma Waters verwendet.

Die Carbonylverbindungen wurden separat als 10 mM-Standards in Methanol eingewogen. Mischstandards beliebiger Zusammensetzung und Konzentration konnten durch geeignete Verdünnungen mit Wasser hergestellt werden. Wässrige PFBHA-Lösungen wurden eingewogen.

Die **Gase** der Firma Messer Griesheim (Frankfurt/Main) hatten folgende Qualität:

- Helium (99.999 % ≡ 5.0)
- Stickstoff (99.996 % ≡ 4.6)
- Synthetische Luft ($C_nH_m \leq 0.1$ ppm)
- Wasserstoff (99.999 % ≡ 5.0)

Der Stickstoff für die ECD-Verwendung wurde zusätzlich mit einem katalytischen Gasreiniger zur Sauerstoffentfernung (Anoxy CIL, Fa. WGA, Düsseldorf) behandelt.

5.2 Verfahrenshinweise

5.2.1 Flüssigphasenderivatisierung

Die Reaktionen in wässriger Phase wurden in teflongedichteten, konisch zulaufenden Glasgefäßen (Supelco, Deisenhofen) durchgeführt, die gerührt und temperiert werden konnten. Der Arbeitsablauf gestaltete sich wie folgt:

1. Zugabe einer wässrigen PFBHA-Lösung zu einem wässrigen Carbonylkomponentenstandard
2. 15 min Reaktion bei 70°C, Rühren
3. Extraktion des wässrigen Reaktionsgemisches mit Hexan (3x)
   Der organische Extrakt wird mit einer Pasteurpipette in ein kalibriertes Gefäß überführt und das fehlende Volumen mit Hexan aufgefüllt
4. Rückextraktion des PFBHA durch Waschen der organischen Phase mit 0.1 M Salzsäure (1-3x)
5. Analyse des Meßextraktes und Lagerung bei -20°C

5.2.2 Kartuschenbelegung

Für die Vorbereitung der PFBHA-Kartuschen wurde eine SPE-Apparatur (Supelco) mit Flußkontrollventilen eingesetzt. Der angelegte Unterdruck betrug etwa 200 mbar. Die einzelnen Arbeitsschritte sind im folgenden aufgeführt:

1. Reinigung der Kartuschen mit 6 ml Hexan
2. Trocknung der Kartuschen mit Stickstoff 4.6 (30 min, 50 ml/min)
3. Auswiegen der einzelnen Festphasenadsorptionsröhrchen
4. Konditionierung mit 2.5 ml Methanol
5. Belegung der Kartuschen mit 6 ml einer 0.075 %igen PFBHA-Lösung in Wasser
   Arbeitsgeschwindigkeit ca. 0.5 ml/min, nicht ausblasen
6. Trocknung der Kartuschen mit Stickstoff 4.6 (12h, 30 ml/min)
   wichtig: gleichmäßiger N_2-Strom durch alle Kartuschen
7. Gewichtskontrolle
   Die belegten Kartuschen sollten ein Mehrgewicht von ca. 3 mg aufweisen
8. Lagerung der PFBHA-Kartuschen bei -20°C unter Stickstoff

5.2.3 Probenahme

Für die Luftprobenahme konnte ein netzbetriebener Meßstand und ein transportabler 12V-Sammler eingesetzt werden.

Der **Meßstand** ist ausgerüstet mit einer Drehschieber-Vakuumpumpe (Pico VLT 10, Rietschle, Schopfheim), Massendurchflußreglern (Typ 1259, MKS, München) plus Steuergerät (Typ 147B, MKS) und einem Druckaufnehmer (Setra System 205-2, Mönchengladbach) im Ansaugkanal 1. Eine schematische Darstellung findet sich in Abbildung 5-1.
Alle Zuleitungen vor den Sammelsystemen sind aus Perfluoralkoxymaterial (PFA); der Probenverteiler besteht aus Teflon.

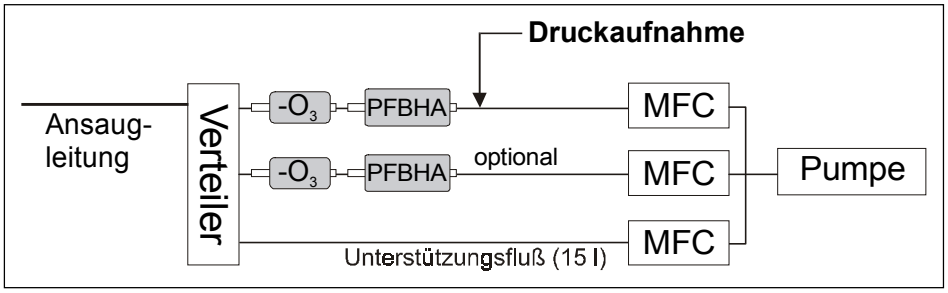


Abbildung 5-1: Schema Meßstand

Der **12V-Sammler** besteht aus einer Radialgebläsepumpe (Brey, Memmingen), deren Sammelfluß über einen Massenflußmesser (Veri-Flow 500, Humonics, USA) und ein Nadelventil reguliert werden kann.

Bei der Probenahme werden die PFBHA-Kartuschen mit vorgeschaltetem Ozonabscheider bei einem Fluß von 500 ml/min betrieben. Verwendet man Kaliumiodid-Ozonscrubber, müssen diese vor der ersten Verwendung mit Sammelluft konditioniert werden. Sammelkartuschen und Ozonabscheider werden im gleichen Rhythmus ausgetauscht. Um Adsorptionseffekte in der Ansaugleitung und im Verteiler zu minimieren, wird beim Arbeiten mit dem Meßstand ein Spülfluß von 15 l/min während der gesamten Probenahme aufrecht erhalten.
Die beprobten PFBHA-Kartuschen werden in ihren Gefäßen mit Stickstoff überschichtet und bis zur Aufarbeitung bei -20°C gelagert.

5.2.4 Probenvorbereitung und Analyse

Die Aufarbeitung der beprobten PFBHA-Kartuschen besteht aus drei Schritten:

1. Elution der Festphasenadsorptionsröhrchen mit 1 ml Hexan in ein kalibriertes Volumengefäß. Arbeitsgeschwindikeit ungefähr 0.25 ml/min.
2. Rückextraktion von PFBHA.
   Das Hexan-Eluat wird dreimal mit 1 ml 0.1 M Salzsäure gewaschen.
3. Trocknen des organischen Meßextraktes mit ca. 25 mg Natriumsulfat.

Die Meßlösung kann in einem Autosampler-Glas bei -20°C bis zur Analyse aufbewahrt werden.

5.3 Durchführung der Feldexperimente

5.3.1 Labormessungen an der BUGH Wuppertal

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Professor Becker wurden am Institut für Physikalische Chemie Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal (BUGH) zwei Meßkampagnen durchgeführt:

- BUGH-Meßkampagne 1: Produktstudien/Kinetik (11/97)
- BUGH-Meßkampagne 2: Gasphasenkalibrierung (5/99) – QS-Maßnahme III

Für die Gasphasenreaktionen in der **Meßkampagne 1** wurde ein 405 l Duranglasreaktor verwendet, in den ein FT-IR-System mit einem Lichtweg von 52 Metern eingekoppelt ist.
Für die Simulation der Sonnenstrahlung ist der Reaktor mit 24 Vis-Lampen (Philips TL05/40 W; λ_{max} = 360 nm) und drei UV-Lampen (Philips TUV/40 W; λ_{max} = 254 nm) ausgerüstet (siehe Abbildung 5-2).

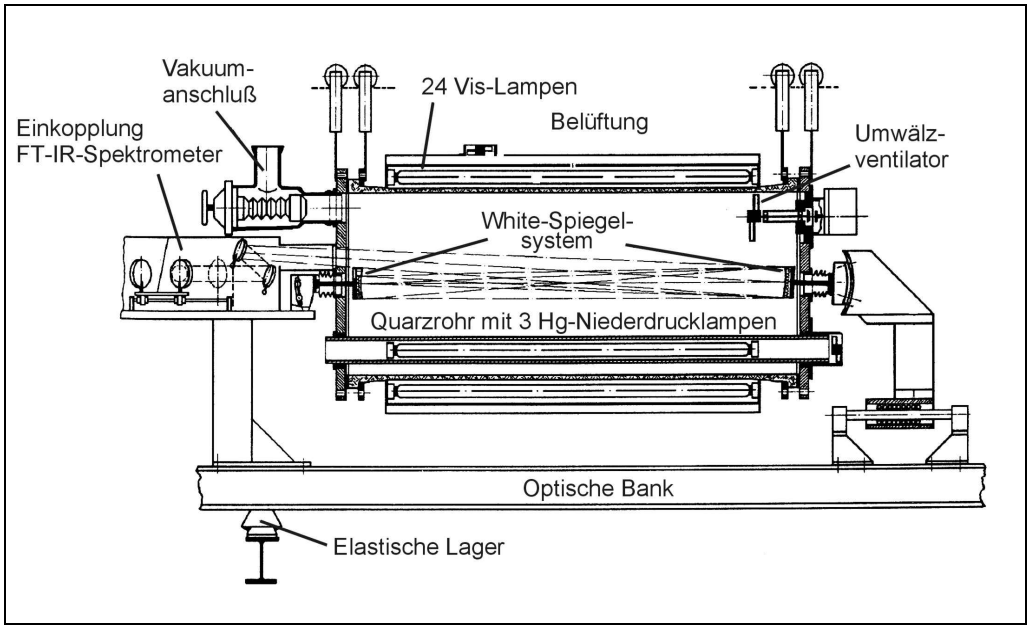


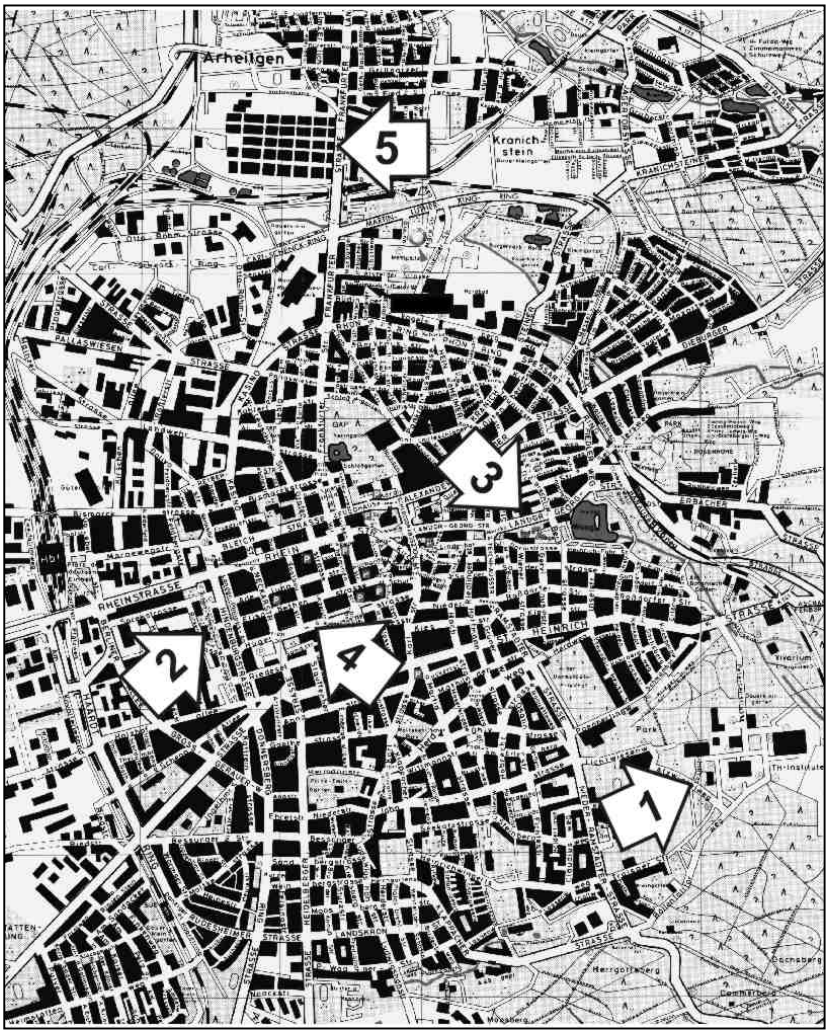
Abbildung 5-2: 405 l Gasphasenreaktor (BUGH Wuppertal)

Die PFBHA-Kartuschen wurden auf der Injektor-abgewandten Stirnseite beprobt. Für die Versuche zur Produktermittlung betrug die Sammelzeit etwa 30 min, bei den Untersuchungen zur Kinetik wurden die Kartuschen im 4-Minuten-Takt gewechselt. Ein Ozonscrubber mußte nicht vorgeschaltet werden.

Die Versuche zur Gasphasenkalibrierung **(Meßkampagne 2)** wurden in einem 1080 l Quarzglasreaktor vorgenommen. Für das FT-IR stand eine optische Weglänge von 492 m zur Verfügung. Der detaillierte Versuchsaufbau ist in Kapitel 6.5.3 beschrieben.

5.3.2 Feldmessungen an der TU Darmstadt und im Citytunnel

Für die Probenahmen in Darmstadt diente das Gebäude der Anorganischen Chemie auf der Lichtwiese (Südosten Darmstadt) als Meßstandort. Die Luftproben wurden in ca. 10 m Höhe auf der westlichen Seite des Gebäudes gesammelt. Als weitere Parameter wurden Kohlenmonoxid und Ozon sowie Temperatur und relative Luftfeuchte aufgezeichnet (**Position 1**).



Die Emissionsmessungen wurden im Citytunnel durchgeführt (**Position 2**). Der Tunnel wird mit Außenluft versorgt und nur bei Überschreiten einer kritischen CO-Konzentration belüftet. Für die CO-Werte wurde auf die tunneleigenen Meßgeräte zurückgegriffen.

Die Meßstandorte sind in der Karte verzeichnet (Abbildung 5-3):

Abbildung 5-3: Lage der Meßstandorte in Darmstadt

Weitere Daten stammten von:

Hessische Landesanstalt für Umwelt:

- Rudolf-Müller-Anlage (**Position 3**): CO, NO, NO_2, O_3
- Hügelstraße (**Position 4**): CO, NO, NO_2

Fa. Merck:

- Frankurter Straße (**Position 5**):
  Strahlung, Temperatur, rel. Luftfeuchte, Windrichtung und -geschwindigkeit

5.3.3 Feldmeßkampagne BERLIOZ

Im Rahmen des BMBF-Forschungsprojektes fand im Sommer 1998 die Feldmeßkampagne BERLIOZ (*Berlin Ozonexperiment*) statt. Das Experiment verfolgte das Ziel die photochemische Entwicklung einer städtischen Abluftfahne zu verfolgen. Die Meßstationen wurden daher entlang einer Achse durch Berlin angeordnet, die sich über eine Länge von 125 km von Südosten nach Nordwesten erstreckte (Abbildung 5-4).

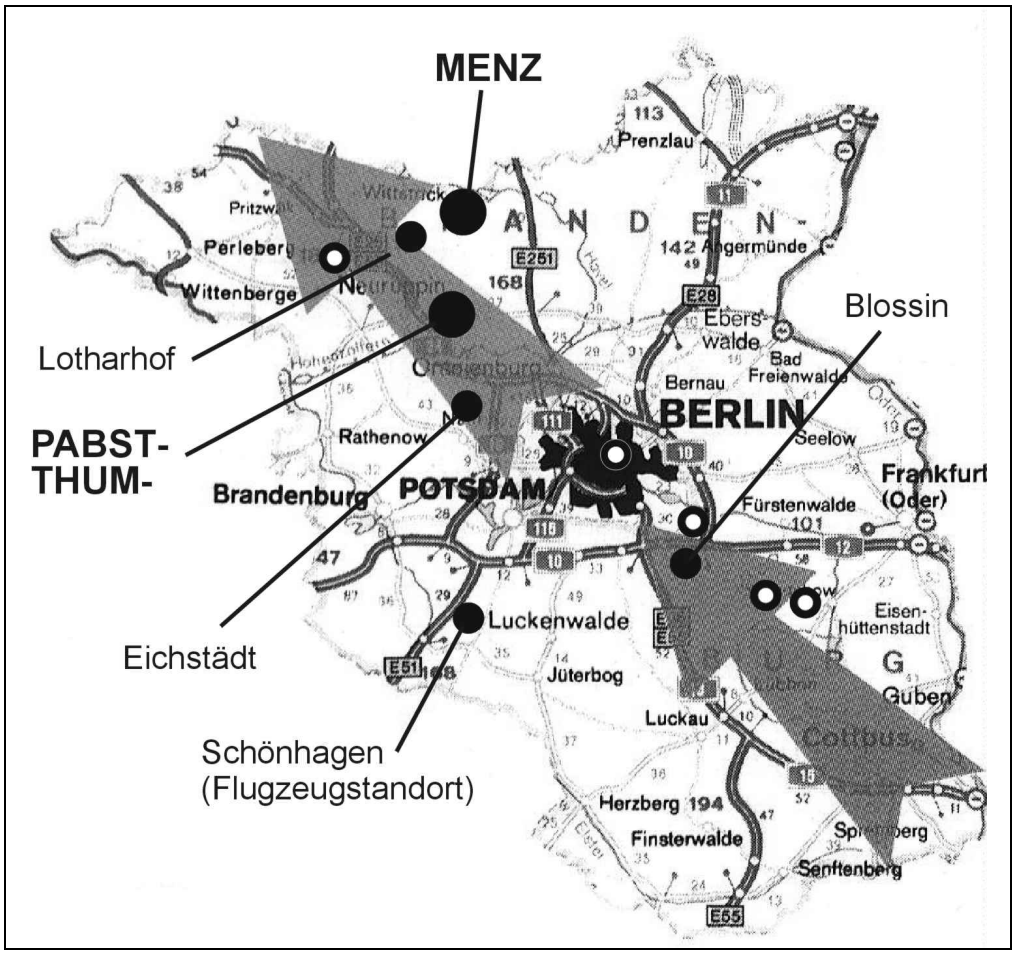


Abbildung 5-4: **Meßanordnung BERLIOZ-Experiment**
schwarze Kreise:
Stationen mit Meßeinrichtungen für Carbonylverbindungen

Zusätzlich zu den Bodenstationen waren fünf Flugzeuge und ein Fesselballon im Einsatz. Für die Messung von Carbonylverbindungen waren 5 Stationen und 2 Flugzeuge vorgesehen (Tabelle 5-1). Während die Formaldehyd-Meßgeräte hauptsächlich kontinuierlich betrieben wurden, beschränkte sich die Probenahme von höheren Aldehyden & Ketonen auf die Intensivmeßphasen.

Alle Verfahren wurden einer externen Qualitätssicherung unterworfen (Ausnahmen: DOAS-Geräte, DNPH-Kartuschen in Menz).

Tabelle 5-1: Messungen von Carbonylverbindungen in BERLIOZ

Station	**Analyten**	**Analyseverfahren**
Blossin	Formaldehyd Carbonylverbindungen	DOAS DNPH-Kartuschen
Eichstädt	Formaldehyd	DOAS
Pabstthum	Formaldehyd Carbonylverbindungen	DOAS, Hantzsch PFBHA-Kartuschen
Lotharhof	Formaldehyd Carbonylverbindungen	Hantzsch Kryofalle-GC/MS
Menz	Formaldehyd Carbonylverbindungen	Hantzsch PFBHA-, DNPH-Kartuschen
Flugzeuge: BERLIOZ 3/5	Carbonylverbindungen Formaldehyd	DNPH-Kartuschen Hantzsch

Die Station **Pabstthum (+2)** lag ca. 60 km nordwestlich von Berlin auf einer nach Südosten freien Wiese. In der weiteren Umgebung herrschen landwirtschaftlich genutzte Flächen mit einzelnen kleinen Waldgebieten vor. Die Station bestand aus mehreren Meßwagen sowie aus Containern, von denen einige auf einem Gerüst standen (Abbildung 5-5):

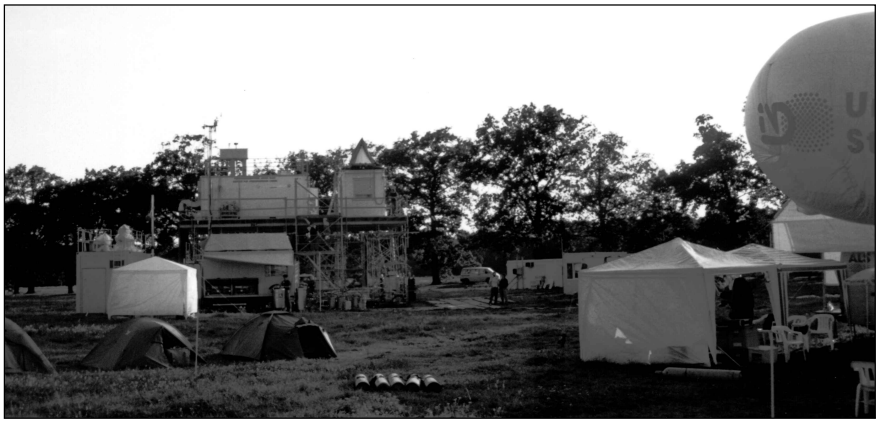


Abbildung 5-5:
Meßstation Pabstthum

oberes Bild:
Blick von Südosten

Im Vordergrund ist der Ballon der Universität Stuttgart zu sehen; im Hintergrund die Gerüstkonstruktion mit den Meßcontainern.

unteres Bild:

Blick nach Südosten Richtung Berlin

Auf den Containern sind die Ansaugaufbauten zu sehen.
Am linken Bildrand befindet sich der Ausleger für das DOAS-Spiegelsystem.

In Tabelle 5-2 sind die Parameter aufgeführt, die an Station +2 gemessen wurden (inklusive Mehrfachbestimmungen):

Tabelle 5-2: Meßcharakeristik Pabstthum

Substanzklassen	• Kohlenwasserstoffe • H_2O_2 und organische Peroxide • Carbonylverbindungen und Carbonsäuren • Aromaten • NO_x, NO_y
Einzelsubstanzen	O_3, $^{13/14}CO$, PAN, HNO_3, SO_2
Radikale	NO, NO_2, NO_3, OH, HO_2, RO_2
Vertikalprofil	Kohlenwasserstoffe, O_3, NO_2, Meteorologie
plus Partikel und meteorologische Parameter	

Der nordöstlichste Standort auf der Fahnenachse war die Station **Menz (+3B**). Die Entfernung nach Berlin betrug ca. 90 km. Die Station befand sich auf einer Wiese mit freier südöstlicher Anströmrichtung und überwiegend bewaldeter Umgebung.
Die PFBHA-Kartuschen wurden durch die Arbeitsgruppe von Prof. Becker (BUGH Wuppertal) beprobt. Der Probenahme lag eine Standardarbeitsanweisung zugrunde, die sich am beschriebenen Arbeitsablauf aus Kapitel 5.2.3 orientiert.