

Universität Ulm
Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie

**Chemische Simulation des atmosphärischen Musters
organischer Alkylnitrate in Umweltproben**



Diplomarbeit

Oliver Eberhardt

September 2003

Für Helga und meine Familie!

Allzuviel Licht hindert uns daran, die Sterne zu sehen.

Seneca

Diplomarbeit

**Chemische Simulation des atmosphärischen
Musters organischer Alkylnitrate in
Umweltproben**



vorgelegt von

Oliver Eberhardt

Universität Ulm

Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie

September 2003

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Ballschmiter
2. Gutachter: Prof. Dr. A. Lentz

Inhaltsangabe

1	<i>Einleitung und Aufgabenstellung</i>	7
2	<i>Die Atmosphäre – unsere lebenswichtige Gashülle</i>	15
2.1	Aufbau	15
2.2	Die Atmosphäre als Strahlenschutz	17
2.3	Stratosphärisches Ozon – Segen für Mensch und Natur	19
2.4	Der natürliche Treibhauseffekt	21
3	<i>Die Atmosphäre als Photoreaktor</i>	23
3.1	Das OH-Radikal	24
3.2	Stickoxide	27
3.3	Organische Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre	29
3.4	Bedeutung der Organonitrate für die troposphärische Ozonchemie	35
3.5	Smog	38
4	<i>Grundbegriffe der Chromatographie</i>	40
4.1	Definitionen	40
4.2	Detektoren in der Gaschromatographie	42
4.2.1	ECD (electron capture detector)	42
4.2.2	FID (Flammenionisationsdetektor)	43
4.2.3	Das Massenspektrometer als Detektor (MSD)	43
5	<i>Geräte und Chemikalien</i>	47
5.1	Lösungsmittel und Chemikalien	47
5.2	Geräte für Synthesen	47
5.3	Flüssigchromatographie	47
5.4	Gaschromatographie	48
5.5	Verwendete Trennphasen	49
5.6	Trennmethoden	49

6	<i>Alkylmononitrate aus der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen.....</i>	50
7	<i>Gruppentrennung durch NP-LC.....</i>	56
7.1	Grundlagen	56
7.2	Anwendung auf komplexe NO_y-Gemische.....	57
7.3	Durchführung der Gruppentrennung.....	58
8	<i>Synthese und Charakterisierung von Standardverbindungen</i>	61
8.1	Alkylmononitrate	61
8.2	Nitrierung olefinischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe.....	68
8.3	Alkylnitrite.....	72
9	<i>Synthese von Alkylnitraten aus Nitritvorläufern.....</i>	74
9.1	Photooxygenierung.....	74
9.2	Oxidation mit Fenton's Reagenz.....	77
9.3	Oxidation mit Organoperoxiden.....	79
10	<i>Untersuchungen zur Kinetik der Bildung von Alkylnitraten durch Umsetzung von Kohlenwasserstoffen in kondensierter Phase mit Cu/HNO₃.....</i>	81
10.1	Theorie	81
10.2	Versuchsdurchführung.....	84
10.3	Auswertung.....	85
10.4	Ergebnisse	87
11	<i>Photolyse von Alkylmononitraten.....</i>	92
11.1	Theorie	92
11.2	Aufbau der Photolyseexperimente.....	94
11.3	Ergebnisse	95
11.3.1	Photolyse mit Sonnenlicht.....	95
11.3.2	Photolyse bei 254 nm	96
11.3.3	Charakterisierung der Photolyseprodukte	98

12	<i>Simulation troposphärischer Alkylmononitratmuster</i>	99
12.1	Alkangehalte in der bodennahen Atmosphäre	99
12.2	Simulation durch Umsatz synthetischer Alkangemische mit Cu/(16%)HNO₃ ..	102
12.2.1	Theorie	102
12.2.2	Durchführung und Analyse	103
12.2.3	Ergebnisse	105
12.2.4	Vergleich zweier Simulationen	107
12.3	Simulation des atmosphärischen Alkylmononitratmusters durch Umsetzung unterschiedlicher Benzine mit Cu/HNO₃	111
12.3.1	Theorie	111
12.3.2	Durchführung	113
12.3.3	Ergebnisse	113
12.4	Vergleich der Simulationen mit Realproben	121
12.4.1	Theorie	121
12.4.2	Ergebnisse	122
13	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	126
14	<i>Literaturverzeichnis</i>	128
15	<i>Anhang</i>	134

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Erde, unser „blauer Planet“, ist der uns bisher einzige bekannte Himmelskörper, auf dem erwiesenermaßen Leben existiert. Dieser Umstand ist einer Fülle von günstigen Faktoren zu verdanken, die auf der Erde ideal zu sein scheinen. So ermöglicht der Abstand von ca. 150 Millionen Kilometern von der Sonne eine Durchschnittstemperatur von -18°C . Ein Leben wäre bei diesen Temperaturen in der uns bekannten Form noch nicht möglich. Im Laufe der Evolutionsgeschichte entwickelte sich jedoch um die Erde eine Atmosphäre [grch. *atmos* <Dunst>, *sphaira* <Kugel>], die Voraussetzung für die Entstehung des Lebens war. Durch den entstehenden natürlichen Treibhauseffekt wird die Durchschnittstemperatur um etwa 33°C auf insgesamt $+15^{\circ}\text{C}$ angehoben.

Die Zusammensetzung der Atmosphäre war und ist einem steten Wandel unterworfen. Die langsame Zunahme von Sauerstoff, O_2 , vor ca. 3 Milliarden Jahren wurde durch Bildung von O_2 als Stoffwechselprodukt von Bakterien und Blaualgen im Meer eingeleitet. Der im Wasser vorhandene Sauerstoff oxidierte Fe^{2+} zu Fe^{3+} und bildete auf diese Weise riesige Eisenerzlager. Vor ca. 2 Milliarden Jahren war die Kapazität der O_2 -Bindung im Wasser erschöpft so dass Sauerstoff in die Atmosphäre übergehen konnte. Durch die Anreicherung von Sauerstoff kam es in der Stratosphäre durch die harte UV-Strahlung der Sonne zur Ausbildung der Ozonschicht. Begleitet von einer starken Abnahme der CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre während der letzten 3 Milliarden Jahren durch das Lösen von CO_2 im Meerwasser und durch Photosynthese kam es so zu einer völlig veränderten Biosphäre, die auf das Leben unter diesen Bedingungen ausgelegt war [<http://www.chemievorlesung.uni-kiel.de>]. Die heutige Zusammensetzung ist im Wesentlichen durch Stickstoff (N_2 , 78,1 %), Sauerstoff (O_2 , 20,9 %) und Argon (Ar, 0,9 %) geprägt. Für alle anderen Gase, die sogenannten Spurengase, verbleibt ein Anteil von insgesamt 0,1 %. Kohlendioxid (CO_2) macht mit 0,034 % einen Hauptteil der Spurengase aus.

Die aus Eiskernbohrungen in der Antarktis und auf Grönland gewonnenen Daten lassen Schlüsse zu, dass eine Zunahme von CO_2 und Methan in der Atmosphäre stets von einer Zunahme der Temperatur begleitet wurde. Dieser Schluss macht die Relevanz der, wenn auch anteilmäßig kleinen, Gruppe der Spurengase für die Situation auf der Erde deutlich. *Arrhenius* berechnete bereits im Jahre 1896, dass eine Verdoppelung der CO_2 -Konzentration zu einem Temperaturanstieg von 5°C führen würde [Arrhenius 1896]. Seit 1850 hat die CO_2 -Konzentration durch verstärkte Feuerrodung und Verbrennung fossiler Brennstoffe wie Öl, Gas

und Kohle bereits um ca. 25 % zugenommen [Schneider 1989]. Die jährliche Emission von mehreren **Gigatonnen** CO₂ (1990: ca. 22,18 Gigatonnen, 2050 werden etwa 49,16 Gigatonnen erwartet [Bach 1996] sind ein deutlicher Eingriff des Menschen in die Natur. Die Folgen dieses Handelns sind noch nicht absehbar. Macht man sich klar, dass CO₂ mit einer geringen Konzentration von etwa 360 ppm [Ballschmiter Vorlesung Umweltchemie II, 2002] einen Anteil von 7,2°C am globalen natürlichen Treibhauseffekt hat, können die Folgen für unser Klima wohl nicht vernachlässigbar sein.

„Klimaveränderung“ und „Zunahme von Unwettern (Wetterextremen)“ sind Schlagwörter, die heute niemandem mehr fremd sind. In Zeiten von Oderfluten in Ostdeutschland (Sommer 2002), extremer Trockenheit und Flächenbränden in Mittel- und Südeuropa (Sommer 2003) oder dem Abschmelzen von Gletschern haben viele Menschen das Gefühl, dass sich unser Klimageschehen ganz offensichtlich ändert, auch wenn noch keine wissenschaftlich nachweisbaren Fakten belegen, dass hierfür der Mensch verantwortlich ist. Die sich ständig ändernde Bahn der Erde um die Sonne, die unterschiedliche Aktivität der Sonne selbst und viele weitere Faktoren müssen hierbei beachtet werden. Die Weltmitteltemperatur hat jedoch innerhalb der letzten 100 Jahre bereits um 0,3-0,6°C zugenommen. Bis zum Jahr 2100 wird eine weitere Erhöhung um 2-5°C erwartet [Grünert 2001].

Eine ganzheitliche Betrachtung der Erde als ein geschlossenes System ist aufgrund der Komplexität und Vernetzung der globalen Abläufe sehr schwierig. Die Erde kann als eine Art geschlossener Reaktionskolben gesehen werden [Ballschmiter 1992]. Für die Umweltrelevanz einer Verbindung in diesem System müssen nun Faktoren wie Einträge, Folgeprodukte (der oft langen und verzweigten Reaktionsketten), chemisch-physikalische Eigenschaften, globale Verteilung und Abbau dieser Verbindungen, berücksichtigt werden, um beispielsweise eine Abschätzung des Einflusses einer Verbindung auf die Zusammensetzung der Atmosphäre und somit auf das Klima der Erde vornehmen zu können. Diese globale Sichtweise ist jedoch für den Umweltanalytiker entscheidend.

Umweltschutz, der heute immer noch den Ruf hat, nur das „Hobby der reichen Industrieländer“ sein zu können, ist eine Notwendigkeit, die die Politik zwar erkannt hat, deren Umsetzung jedoch noch meist an den (scheinbaren) Kosten der Maßnahmen zu scheitern droht. Das am 11. Dezember 1997 auf der 3. Vertragsstaatenkonferenz der Klimarahmenkonvention der UN in Kyoto/Japan abgeschlossene Klimaschutz-Abkommen („Kyoto-Protokoll“) sollte ein erster

Schritt sein, internationale Maßnahmen zum Schutz unserer Umwelt einzuleiten. Es handelt sich um ein rechtlich verbindliches Abkommen, das die Industrienationen verpflichten soll, ihre CO₂-Emissionen bis 2010 insgesamt um 5,2 % ausgehend vom Stand von 1990 zu reduzieren. Damit das Protokoll überhaupt in Kraft tritt, muss es von mindestens 55 Staaten, die zusammen mindestens 55 % der weltweiten CO₂-Emissionen verantworten, ratifiziert werden. Eine Ratifizierung des Abkommens durch wichtige Unterzeichner wie die USA steht allerdings noch aus [www1]. US-Präsident Georg W. Bush hat sich im Präsidentschaftswahlkampf offen gegen das Kyoto-Protokoll ausgesprochen. Da die USA etwa 25 % der CO₂-Mengen, die jährlich in unsere Atmosphäre gelangen, emittieren, ist auf ein baldiges und grundsätzliches Umdenken in der amerikanischen Administration zu hoffen.

Da bereits geringe Änderungen der Zusammensetzung der Atmosphäre große Folgen haben können, ist es auch Aufgabe der Wissenschaft, diese Veränderungen zu registrieren und darauf aufmerksam zu machen. Der Ulmer 4-W-Ansatz [Ballschmiter 1985]

Was kommt Wo in Welcher Menge und Warum vor ?

dient dazu, eine umfassende analytische Fragestellung zu formulieren, die als Grundlage für eine spätere wissenschaftliche Bearbeitung dient.

Die komplexe Gruppe der reaktiven Stickstoffverbindungen NO_y spielt eine wichtige Rolle in den Auf- und Abbauprozessen des troposphärischen Ozons. Unter NO_y werden alle reaktiven Stickstoffverbindungen der Atmosphäre mit einer Oxidationszahl ≥ 2 zusammengefasst. Die Hauptkomponenten der NO_y-Gruppe sind:

NO_x (NO, NO₂), NO₃, N₂O₅, HNO₂, HNO₃, HOONO₂, PAN, RONO₂

NO und NO₂ machen dabei den Hauptteil der NO_y-Gruppe aus. Die wichtigsten Quellen für die Freisetzung von NO_x sind in **Tabelle 1.1** zusammengefasst:

Quellen	Globale Flüsse [10^6 t/a]
Verbrennung fossiler Brennstoffe	20 ± 7
Natürliche Emission aus Böden	10 ± 5
Verbrennung von Biomasse	7 ± 3
Elektrische Entladung in der Troposphäre	5 ± 3
Düngung/Gülle	4 ± 1
Photooxidation von NH_3 in der Troposphäre	3 ± 2
Transport aus der Stratosphäre	1 ± 0.5

Tabelle 1.1: Quellen von NO_x in der Troposphäre [Bliefert 1997]

Die anthropogenen Emissionen haben in etwa einen Anteil von etwa 60 % oder 32 Millionen Jahrestonnen an den jährlichen NO_x -Emissionen. Die Konzentrationen von NO_x schwanken je nach Gebiet und Belastungsgrad der Luft teilweise um mehrere Größenordnungen. So wurden in marinen Reinluftgebieten Werte von 4 ppt(v) (Pazifik) und 20-70 ppt(v) (Atlantik) gemessen [McFarland 1979]. In belasteter Luft werden im allgemeinen Konzentrationen über 500ppt(v) beobachtet. Sowohl NO als auch NO_2 sind Radikale, die eine Schlüsselstellung in den Radikalreaktionsketten in der Atmosphäre einnehmen.

Ziel dieser Arbeit war ein gezielter chemischer Nachbau, eine Simulation, des atmosphärischen Musters einer Untergruppe von NO_y , der Organonitrate. Diese komplexe Verbindungsklasse der organischen Nitrate kann weiter systematisch nach der zweiten funktionellen Gruppe im Molekül unterteilt werden. So ergeben sich vier Untergruppen:

- Alkylmononitrate (-H als zweite funktionelle Gruppe)
- Alkyldinitrate (- ONO_2 als zweite funktionelle Gruppe)
- Hydroxyalkylnitrate (-OH als zweite funktionelle Gruppe)
- Carbonylalkylnitrate (=O als zweite funktionelle Gruppe)

Die Gruppe der Organonitrate ist in den letzten Jahren eingehend untersucht worden [Luxenhofer 1994, Kastler 1995, Schneider 1996 und Fischer 1999]. Wir wissen heute sehr viel über das Was, Wo und Wieviel dieser Verbindungen. Allerdings konnte bis heute die Frage nach dem Warum noch nicht umfassend beantwortet werden.

Die vorliegende Arbeit setzt an diesem Punkt an. Sie konzentriert sich auf die Bildung der Gruppe der Alkylmononitrate $R-ONO_2$.

Auch die Gruppe der Alkylmononitrate ist durch das Auftreten von Isomeren, Enantiomeren und Diastereomeren sehr komplex, wie aus **Tabelle 1.2** entnommen werden kann.

Anzahl C-Atome	Isomerenzahl
1	1
2	1
3	2
4	4
5	8
6	17
7	39
Summe C1-C7:	72

Tabelle 1.2: Isomerenzahl der Alkylnitrate von C1-C7 [Schneider 1996]

Eine allgemeine Formel zur Berechnung der Anzahl isomerer Alkylnitrate in Abhängigkeit von der Kettenlänge konnte bisher noch nicht gefunden werden. Aus diesem Grund musste die Anzahl der Isomeren von *Schneider* in „Handarbeit“ durch Aufzeichnung und Klassifizierung jedes einzelnen Alkylnitrats ermittelt werden.

Bezieht man die Anzahl der möglichen Isomerien der Alkankette selbst mit ein, wird es sehr schnell unübersichtlich, da auch bei den verzweigten Alkylnitraten wieder Diastereomere und Enantiomere auftreten können. Die Anzahl der isomerer Alkylmononitrate ist bereits bei einer Kettenlänge von C7 auf 39 angestiegen.

Vergleicht man Mononitratmuster (Mononitratpattern) aus Luftproben unterschiedlicher Orte so stellt man zum Beispiel bei den Orten Salt Lake City und Ulm eine überraschende Ähnlichkeit der Muster fest. Vergleicht man diese Muster aber beispielsweise mit einem Pattern aus Las Vegas so erkennt man deutliche Unterschiede (s. **Abbildungen 1.1** und **1.2**). Hier stellt sich die Frage nach der Ursache der Muster im Allgemeinen und der unterschiedlichen Muster im Speziellen. Dieser Fragestellung widmet sich die vorliegende Arbeit.

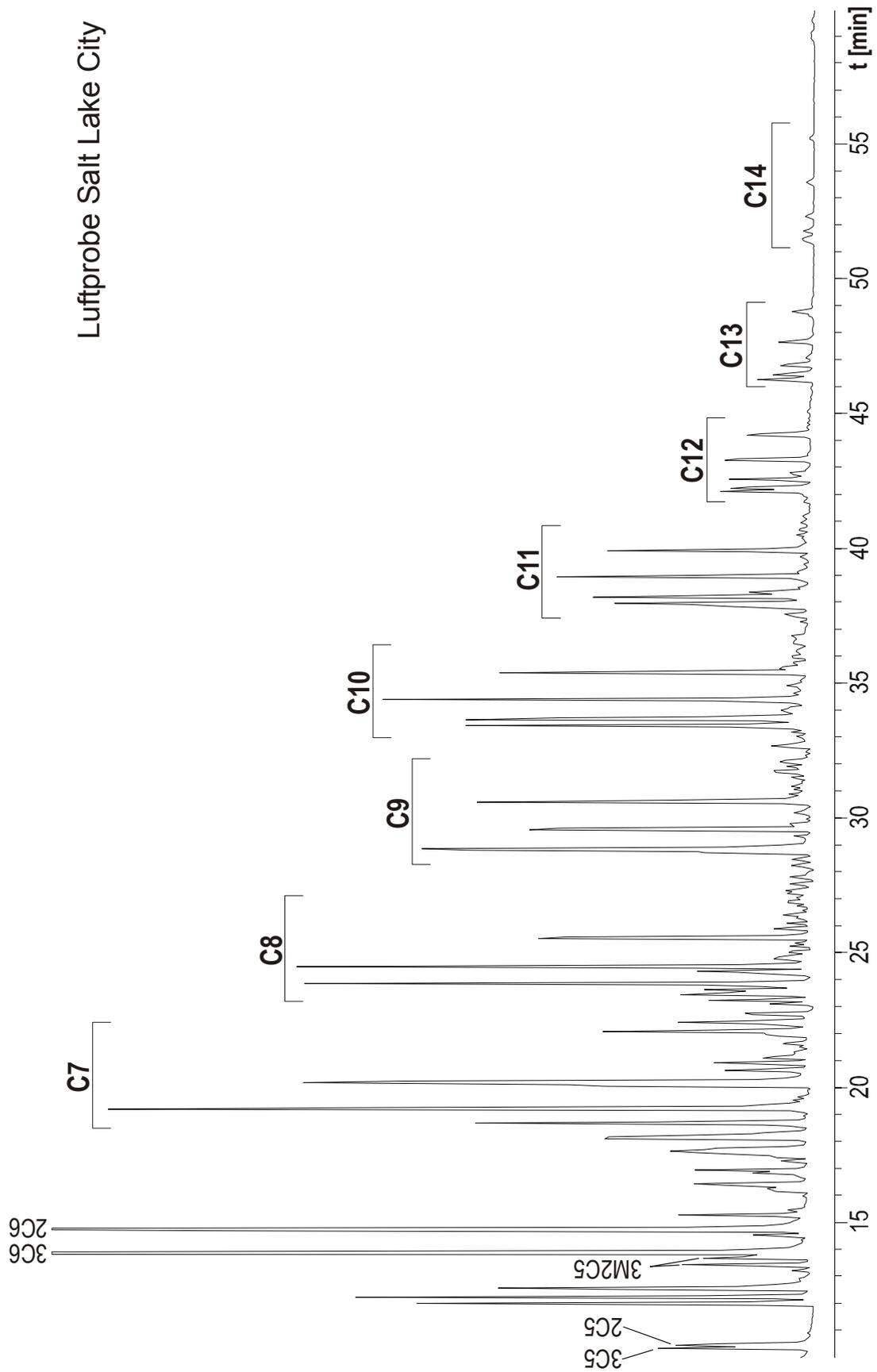


Abbildung 1.1: HRGC (DB5-MS)/(EI)MSD (SIM 46 amu): Monoalkylnitratfraktion einer Luftprobe (62 m^3) aus Salt Lake City [Kastler 1999]

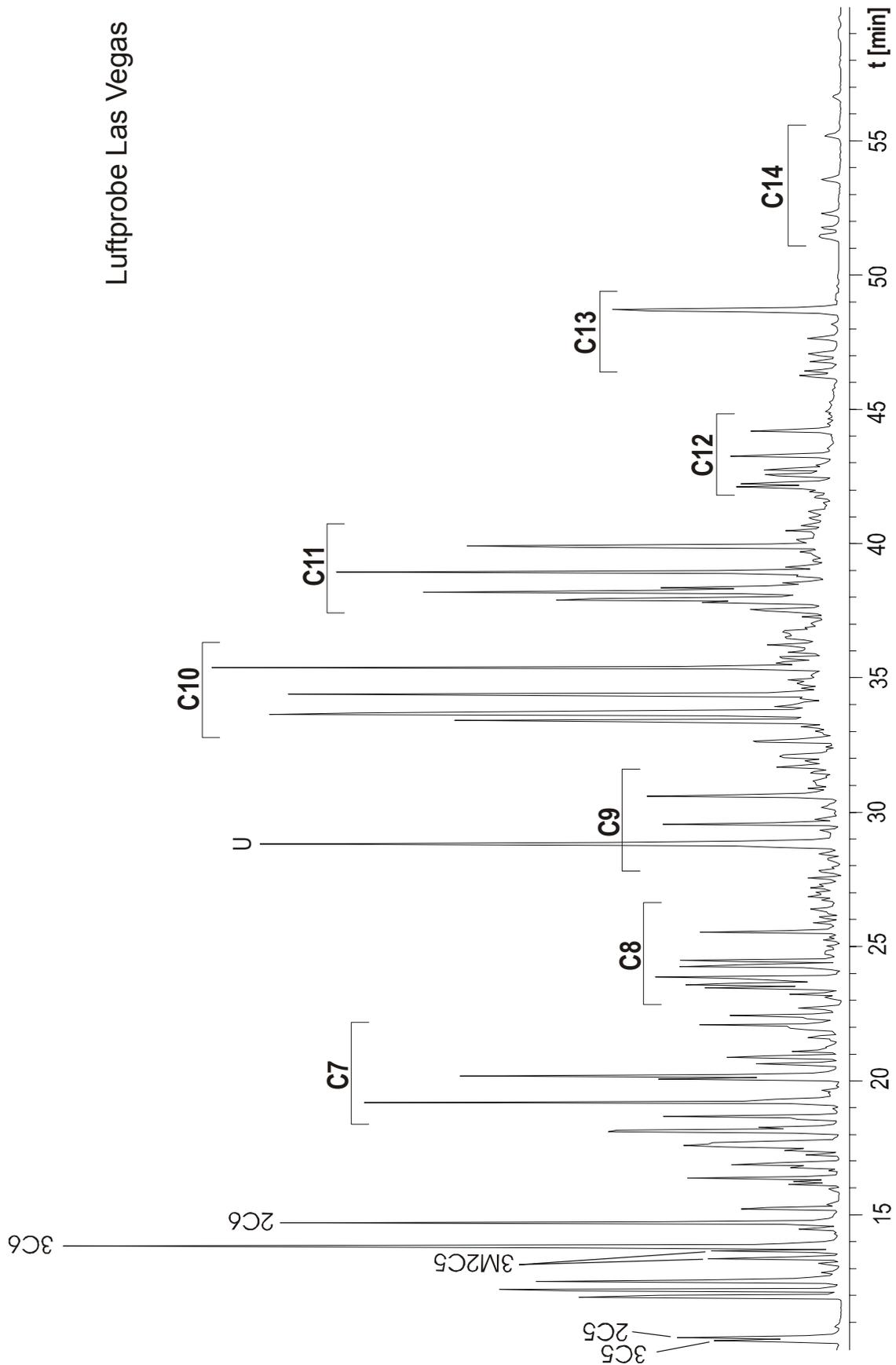


Abbildung 1.2: HRGC (DB5-MS)/(EI)MSD (SIM 46 amu): Monoalkylnitratfraktion einer Luftprobe (84 m³) aus Las Vegas [Kastler 1999]

Eingehende Untersuchungen der Bildungsreaktion wie auch von Abbaureaktionen (durch Photolyse) von Mononitraten wurden in dieser Arbeit durchgeführt. Die Bildung der Alkylnitrats durch Nitrierung von Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase, Optimierung der Reaktionsbedingungen, Aufarbeitung der erhaltenen Mischungen und Analyse der erhaltenen Probe waren Schritte in der Ausarbeitung einer Simulationsprozedur. Durch diese Prozedur sollte es möglich sein, bekannte Nitratmuster im Labor zu simulieren oder anzunähern.

Die Analyse der Proben wurde mit GC/ECD und GC/MS (Ionisierung: EI und NCI, Modus: SIM und Scan) durchgeführt, wobei eine Gruppenvortrennung durch NP-LC vorgeschaltet war.

Auch der atmosphärische Ablauf der Oxidation von Alkylnitriten zu Alkylnitraten durch Insertion von Sauerstoff konnte im Labor simuliert und das Verfahren optimiert werden.

Da bekannt ist, dass der Verkehr einen großen Beitrag zur Belastung der Luft mit Kohlenwasserstoffen und NO_x leistet, wurden auch Simulationen mit unterschiedlichen Benzinen durchgeführt. Sowohl diese Simulationen als auch Simulationen mit synthetischen Kohlenwasserstoffgemischen wurden mit den Mononitratmustern einer Realprobe aus Ulm verglichen, um Unterschiede und Ähnlichkeiten herauszuarbeiten.

2 Die Atmosphäre – unsere lebenswichtige Gashülle

2.1 Aufbau

Als Atmosphäre wird die Gashülle unseres Planeten bezeichnet. Anhand des vertikalen Temperaturprofils ist es möglich, die Atmosphäre in vier konzentrische, kugelsymmetrische Sphären aufzuteilen. Diese werden als Troposphäre, Stratosphäre, Mesosphäre und Thermosphäre bezeichnet. Sie werden voneinander durch die sogenannten „Pausen“ getrennt. Der komplexe Temperaturverlauf ist in **Abb. 2.1** dargestellt:

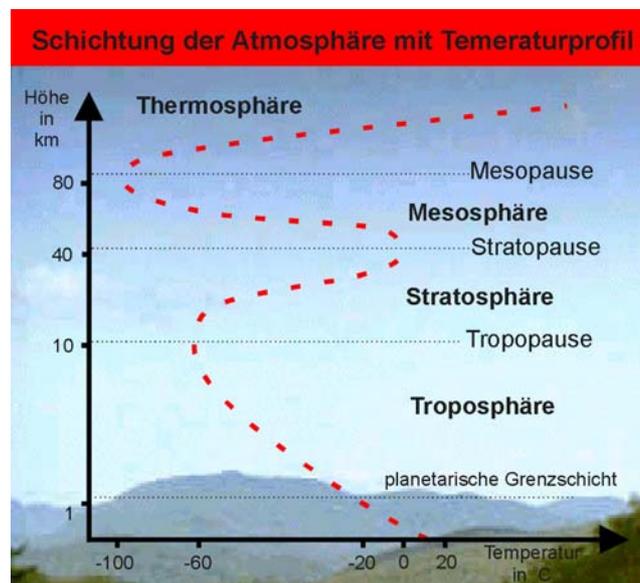


Abbildung 2.1: Temperaturverlauf in der Atmosphäre in Abhängigkeit von der Höhe über dem Erdboden [www2]

Der Druck nimmt mit zunehmender Höhe aufgrund der kleineren darüberliegenden Luftsäule stetig ab. Zur Berechnung des Drucks kann die barometrische Höhenformel [2.1] herangezogen werden:

$$p(h) = p_0 \cdot e^{-\frac{mgh}{k_B T}} \quad [2.1]$$

$$k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$p_0 = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa (Normaldruck)}$$

h: Höhe über Meeresspiegel

g: Erdbeschleunigung ($9,81 \text{ m s}^{-2}$)

Zum Verständnis der Bedeutung der einzelnen Sphären und der Ursache des zugehörigen Temperaturprofils ist es sinnvoll, die Sphären getrennt voneinander zu betrachten:

- Troposphäre (ca. 0-12 km Höhe):

Die unterste Schicht der Atmosphäre bildet die Troposphäre. Sie ist durch eine hohe Durchmischung aufgrund von Konvektionsprozessen gekennzeichnet. Die Luft in Bodennähe wird durch die Abstrahlung vom Erdboden erwärmt, sie expandiert, steigt nach oben und kühlt dabei ab. Diese Abkühlung setzt sich bis zur Tropopause fort. Über den Tropen erreicht die Troposphäre eine Höhe von 16 km, über den mittleren und hohen Breiten nur etwa 10 km. Das Wettergeschehen und ein Großteil der Atmosphärenchemie finden in der Troposphäre statt.

- Stratosphäre (ca. 12-50 km Höhe)

Die Stratosphäre wird von der Troposphäre durch die Tropopause abgetrennt. Oberhalb dieser Grenze erfolgt eine Inversion des Temperaturverlaufs durch die Absorption der UV-Strahlung von der Sonne durch das stratosphärische Ozon und der von der Erde emittierten Infrarot (IR)-Strahlung. Die Temperatur wird in einer Höhe von 50 km maximal und nimmt in größerer Höhe wieder ab. Durch diesen Temperaturverlauf innerhalb der Stratosphäre ergibt sich eine stabile Schichtung, so dass nur eine langsame Verteilung innerhalb der Sphäre und auch ein sehr langsamer Austausch mit der Troposphäre stattfindet. Für die meisten organischen Verbindungen ist die Stratosphäre aufgrund von Photolyse durch die harte UV-Strahlung und Reaktion mit reaktivem O(¹D) eine absolute Senke [Ballschmiter 1992]. Die Ozonschicht in der Stratosphäre jedoch schützt das Leben auf der Erde vor der harten UV-Strahlung der Sonne.

- Mesosphäre (ca. 50-90 km Höhe)

Nach der Stratopause nimmt die Konzentration an Ozon drastisch ab. Dies wird begleitet von einem Rückgang der Temperatur innerhalb der Mesosphäre auf beinahe -100°C in einer Höhe von 90 km.

- Thermosphäre (oberhalb von 90 km Höhe)

Oberhalb der Mesopause nimmt die Temperatur aufgrund der Absorption von UV-Strahlung sehr kurzer Wellenlängen (unter 200nm) durch Stickstoff und Sauerstoff wieder zu. Die Thermosphäre erstreckt sich bis in eine Höhe von einigen Hundert Kilometern. Allerdings hat sie für die Chemie der Atmosphäre eine untergeordnete Rolle.

Die für uns wichtige „Chemie der Atmosphäre“ findet in der Tropo- und Stratosphäre statt, denn nur sehr stabile organische Verbindungen wie CF_4 können überhaupt bis in die höheren Sphären vordringen und sogar die Atmosphäre verlassen.

2.2 Die Atmosphäre als Strahlenschutz

Unsere Sonne ist das Zentralgestirn unseres Sonnensystems. Um sie kreisen die neun Planeten. Die Erde ist mit einer Entfernung von ca. 150 Millionen Kilometern der drittinnerste Planet. Die Sonne versorgt alle Planeten mit Licht und solarer Energie, wobei mit abnehmendem Abstand zur Sonne die Temperatur der Planeten stark zunimmt. So hat die Venus als nächster innerer Nachbar der Erde einen Abstand von etwa 110 Millionen Kilometern von der Sonne. Die Venus besitzt eine effektive Strahlungstemperatur von 466°C (Erde: $+33^\circ\text{C}$), auch begründet durch einen enormen Treibhauseffekt wegen des hohen CO_2 -Anteil (98 %) in ihrer Atmosphäre. Der Mars als nächster äußerer Nachbar besitzt ein sehr viel extremeres Klima als die Erde mit Temperaturschwankungen von -80°C in der Nacht bis $+24^\circ\text{C}$ am Tage. Die Erde liegt also in den „gemäßigten Breiten“ unseres Sonnensystems.

Die durch Kernfusion im Innern der Sonne erzeugte und dann in den Weltraum emittierte Strahlungsleistung beträgt $3,9 \cdot 10^{20}$ MW. Die jährlich auf der Erde eingestrahelte Sonnenenergie beträgt $1,5 \cdot 10^{18}$ kWh, was etwa dem 20.000fachen des jährlichen globalen Primärenergieverbrauchs entspricht.

Die von der Sonne emittierte Strahlungsleistung verteilt sich nach dem *Plank*'schen Strahlungsgesetz unter der Annahme, dass die Sonne als „schwarzer Strahler“ zu betrachten ist, folgendermaßen auf die spektralen Bereiche:

UV-Strahlung ($\lambda < 400$ nm)	10 % der solaren Strahlungsenergie
VIS-Bereich ($400 \text{ nm} < \lambda < 750$ nm)	45 % der solaren Strahlungsenergie
IR-Strahlung ($\lambda > 750$ nm)	45 % der solaren Strahlungsenergie

Vergleicht man die gemessenen Spektren außerhalb der Atmosphäre mit denen auf der Erde, so tauchen signifikante Unterschiede auf, die nur durch eine Absorption der Strahlung in der Atmosphäre verursacht werden können.

Die Atmosphäre schafft es auf raffinierte Art und Weise, die Biosphäre der Erde vor der harten UV-Strahlung der Sonne zu schützen (**Abb. 2.2**).

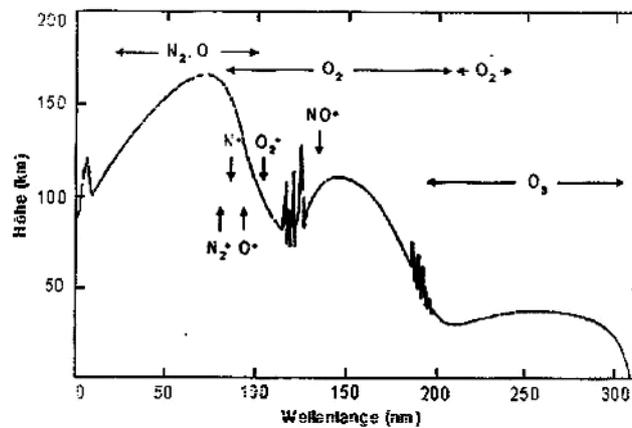


Abbildung 2.2: Eindringtiefe von Sonnenstrahlen in Abhängigkeit von der Wellenlänge
[Brasseur 1986]

Betrachtet man die Eindringtiefe der Sonnenstrahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Höhe, so erkennt man, dass die sehr harte UV-Strahlung unterhalb von 100 nm bereits in einer Höhe von 100 km über dem Erdboden komplett durch molekularen und ionisierten N₂ und O₂ absorbiert wird.

Der Bereich zwischen 100 bis 200 nm wird oberhalb der Stratopause von O₂-Molekülen absorbiert. Der Sauerstoff der Stratosphäre absorbiert ideal im Bereich zwischen 200 und 242 nm und bildet hierbei das so wichtige Ozon (**s. Kapitel 2.3**). Die Ozonschicht ihrerseits sorgt dafür, dass die Wellenlängen von 200 bis 290 nm überhaupt nicht und von 290 bis 340 nm nur in geringer Intensität auf der Erdoberfläche ankommen.

Der längerwellige Bereich oberhalb von 800 nm, die sogenannte Infrarot-Strahlung, wird durch Wasserdampf und Kohlendioxid in der Troposphäre absorbiert, so dass also letztlich nur der kleine (sichtbare) Bereich zwischen 400 und 800 nm verstärkt die Erdoberfläche erreicht [Fabian 1992]. Genau in diesem Bereich ist das menschliche Auge in der Lage, mit der ankommenden Strahlung eine Wechselwirkung einzugehen.

Könnte die von der Sonne emittierte UV-Strahlung bis zur Erdoberfläche durchdringen, hätte sich die Biosphäre in der heutigen Form nicht entwickeln können [Bliefert 1997], da die harte UV-Strahlung die DNA in ihrer sehr komplexen Form sehr schnell irreparabel denaturiert.

Möglicherweise hätte dann das Leben unter der Erdoberfläche oder in den Meeren eine andere Evolutionsgeschichte geschrieben.

2.3 Stratosphärisches Ozon – Segen für Mensch und Natur

Ozon ist ein dipolares Molekül folgender Struktur:

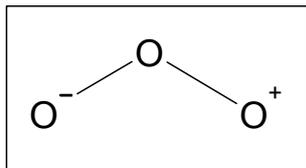
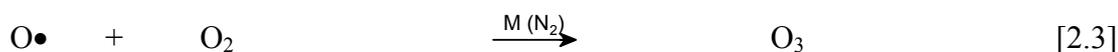
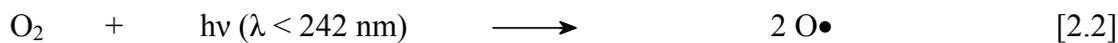


Abbildung 2.3: Dipolare Struktur von Ozon

In der Atmosphärenchemie muss bei der Bewertung des Ozons zwischen stratosphärischem und troposphärischem Ozon unterschieden werden. Etwa 95 % des gesamten global vorhandenen Ozons befindet sich in einer Höhe von 20 km bis 30 km über dem Erdboden. Würde man das gesamte Ozon der Stratosphäre unter Standardbedingungen abtrennen, so erhielte man gerade mal eine Schicht der Dicke 3 mm. Dies entspricht 300 Dobsonseinheiten, eine heute oft verwendete Einheit für die Ozonkonzentration in der Atmosphäre (1 Dobsonseinheit = $10^{-3} \text{ cm} \approx 2,7 \cdot 10^{16} \text{ Moleküle cm}^{-2}$).

Ozon wird überall dort gebildet, wo Sauerstoff unter Energiezufuhr (meist durch Strahlung) in seine Radikale zerlegt werden kann. Diese Radikale reagieren mit einem weiteren Molekül O_2 zu Ozon. Hierbei ist wichtig, dass die Energie dieser stark exothermen Reaktion an die Umgebung abgegeben werden kann, damit nicht eine sofortige Spaltung des angeregten O_3 -Moleküls erfolgt. Diese Desaktivierung findet durch Stöße meist mit Stickstoffmolekülen statt. Der Mechanismus dieser Reaktion wurde bereits 1930 von *Chapman* erstmals formuliert [Chapman 1930]:

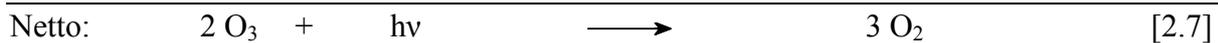


Diesem natürliehen Bildungsprozess durch Strahlung steht eine Abbaureaktion gegenüber, die wiederum durch elektromagnetische Felder eingeleitet wird:



Diese beiden Reaktionen [2.3] und [2.4] konkurrieren miteinander und es stellt sich ein Gleichgewicht ein. Je intensiver die UV-Strahlung und umso höher die Sauerstoffkonzentration, umso höher ist die Ozonkonzentration. Im vertikalen Verlauf geht die Sauerstoffkonzentration von unten nach oben zurück, die Intensität der UV-Strahlung wird größer. Aus diesem Grund durchläuft die O₃-Konzentration in etwa 30 km Höhe ein Maximum [Riedel 1994].

Die nach dem obigen Mechanismus berechnete Konzentration an Ozon ist um etwa eine Größenordnung größer als die real gemessenen Werte von ungefähr 10 ppm(v). Aus diesem Grund lag die Annahme nahe, dass es zusätzliche Abbaureaktionen geben muss, die im obigen Model von *Chapman* noch fehlen. Ein heute anerkannter und bereits 1979 formulierter Abbaumechanismus unter katalytischer Einwirkung von Radikalen sieht folgendermaßen aus:



X· und XO· sind hier Radikale (H·, OH·, NO·, Cl· und Br·) beziehungsweise die zugehörigen Radikaloxide, die den Ozonabbau katalysieren (sie gehen unverbraucht aus dem Prozess hervor). Nach Berechnungen kann Chlor den Reaktionszyklus ca. 10 000 mal durchlaufen, bevor es dem System durch eine Abfangreaktion entzogen wird. Bereits 1974 wurde von den Wissenschaftlern *Molina* und *Rowland* auf eine Gefährdung der Ozonschicht durch anthropogene Emissionen hingewiesen, die dann leider 1985 durch die Entdeckung des Ozonlochs über der Antarktis bewiesen wurde [Molina 1975, Crutzen 1979].

Die benötigten Radikale für den verstärkten Ozonabbau wurden beispielsweise aus emittierten Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs) erzeugt, die durch ihre Stabilität bis in die Stratosphäre vordringen konnten. Dort werden sie unter Einwirkung von UV-Strahlung und

Sauerstoff unter Freisetzung von Chlor oder Chlormonoxid gespalten, die dann im oben angeführten Katalysezyklus Ozon abbauen können. Die Nettoreaktion für CFCl_3 lautet:



Durch die Verwendung der FCKWs in großen Mengen beispielsweise als Treibmittel für Schaumstoffe so wie als Kühlmittel in Kühlschränken gelangten in den 70er- und 80er Jahren des 20. Jahrhunderts große Mengen dieser Verbindungen auch in die Stratosphäre (Produktion 1976: $822 \cdot 10^3 \text{t}$, Chemical and Engineering News). Die Konzentration von Chlor in der Stratosphäre wurde früher mit ca. 0,6 ppb(v) angegeben, bis 1990 hatte sich die Konzentration auf 3 ppb(v) verfünffacht [Riedel 1994].

Aber auch Stickoxiden wird eine wichtige Rolle im Ozonabbau zugesprochen. Die Bildung von NO in der Stratosphäre erfolgt durch die Umsetzung von Lachgas N_2O (aus mikrobiologischen Prozessen) mit Sauerstoffradikalen:



Als weitere Quelle für stratosphärisches NO sind Flugzeugemissionen und solarer Protonenbeschuß bekannt. Der Eintrag von NO aus der Troposphäre, wo NO in sehr viel höherer Konzentration vorliegt, kann jedoch wegen der Oxidation von NO zu NO_2 und die effektive Auswaschung der dann mit $\bullet\text{OH}$ gebildeten Salpetersäure mit dem Regen nur in sehr geringem Maße erfolgen [Kastler 1999].

2.4 Der natürliche Treibhauseffekt

Die während des Tages in Form von Wärme im Boden gespeicherte Sonnenenergie wird wieder abgestrahlt. Dadurch kühlt die Erde besonders nachts ab. Der natürliche Treibhauseffekt von 33°C (engl. green house effect) kommt durch die Absorption und das Zurückstrahlen der von der Erdoberfläche emittierten Infrarotstrahlung (Wärmestrahlung) durch eine Reihe von Spurengasen wie H_2O , CO_2 , CH_4 , O_3 und N_2O in der Troposphäre zustande.

Ein einfaches Beispiel für die Wirkung von Treibhausgasen ist der Vergleich der Temperaturabnahme in einer sternklaren Nacht und in einer Nacht mit starker Bewölkung:

In der klaren Nacht kann die Infrarotstrahlung nur durch die Treibhausgase in der Troposphäre reflektiert werden, die Nacht ist entsprechend kühl. Bei starker Bewölkung gibt es zusätzlich zu den vorhandenen Treibhausgasen meist in einer Höhe von 1-2 km eine hohe Wasserdampfansammlung die wir als Wolke kennen. Durch dieses Wasser wird sehr viel mehr Wärmestrahlung reflektiert, der Abkühlungseffekt in dieser Nacht ist also geringer.

Die verschiedenen Treibhausgase zeigen jedoch unterschiedliche Erwärmungseffekte durch ihre speziellen Absorptionseigenschaften. So ist Wasserdampf mit einer Konzentration von 2 ppm und einem Erwärmungseffekt von $20,6^{\circ}\text{C}$ ein effektives Treibhausgas. Eine geringe Erhöhung der Weltdurchschnittstemperatur kann zu einem höheren Feuchtigkeitsgehalt in der Atmosphäre führen, was wiederum auch den Treibhauseffekt erhöht. Auch die Wirkung von Ozon als Treibhausgas ist enorm. Der Anteil des Ozons am Treibhauseffekt beträgt etwa $2,4^{\circ}\text{C}$ bei einer Konzentration von nur 0,03 ppm [Ballschmiter Vorlesung Umweltchemie II, 2002].

Der anthropogene Anteil am heutigen Treibhauseffekt durch Emission von Treibhausgasen wie CO_2 ist umstritten wird aber mit etwa $0,5^{\circ}\text{C}$ [www3] beziffert.

3 Die Atmosphäre als Photoreaktor

Unsere Atmosphäre enthält im Spurenbereich eine nicht überschaubare Anzahl von Verbindungen. Die Hauptkomponenten und deren Eigenschaften sind jedoch weitgehend bekannt. Alle Verbindungen, die sich in der Atmosphäre aufhalten, sind zwei grundlegenden Prozessen unterworfen:

1. Translokation: diese erfolgt horizontal über das uns bekannte globale Windsystem (ITCZ mit Passaten und die Westwindgürtel) und vertikal über Diffusion und Konvektion sowie durch trockene und nasse Deposition. „Der globale Umlauf eines Gasmoleküls oder eines Partikels mit quasimolekularer Dynamik ($d < 2\mu\text{m}$) in der Westwindregion oder den gemäßigten Breiten der Atmosphäre erfolgt in drei bis fünf Wochen“ [Ballschmiter 1992]. Zusätzlich zum Transport tritt auch ein globaler Verdünnungseffekt auf. Die globale Verteilung einer Substanz dauert in etwa ein Jahr [Ballschmiter 1992].
2. Transformation/Abbau (Senke): neben dem Transport einer Substanz kann auch eine Reaktion derselben in der Atmosphäre erfolgen. Die Reaktionen in der Atmosphäre sind Radikalreaktionen, im ersten Schritt initiiert durch Homolyse einer photoaktiven Verbindung. Da die Anzahl reaktiver Spezies entsprechend hoch ist, können diese Gasphasenreaktionen meist nur durch ein Reaktionsnetz beschrieben werden. Die Reaktionswege hängen von der Konzentration der möglichen Reaktionspartners, und der Reaktivität des vorliegenden Radikals (oder umgekehrt von dessen Stabilität) ab.

Alle Radikalreaktionen, auch diejenigen der Atmosphäre, laufen nach folgendem Muster ab:

- Initiation (Startreaktion, meist durch Wechselwirkung mit Strahlung eingeleitet)
- Propagation (Kettenreaktion, verzweigte Reaktionswege)
- Termination (Abbruchreaktion, Bildung eines Moleküls aus zwei Radikalen)

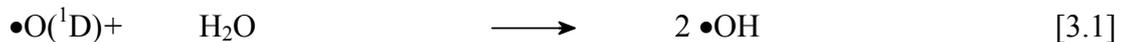
Die Reaktionswege sind kompliziert doch lassen sie sich meist auf nur wenige Grundreaktionen zurückführen.

Eine wichtige Rolle in vielen Abbau-Prozessen spielt das OH-Radikal, auf das im folgenden Kapitel gesondert eingegangen wird. Wegen ihrer Relevanz für die Entstehung von Alkylnitrat wird auch die Chemie der Stickoxide noch gesondert behandelt.

3.1 Das OH-Radikal

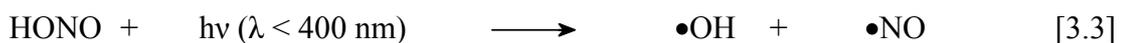
Im Laufe der Evolution hat unsere Natur ein ausgefeiltes System entwickelt, um atmosphärische Einträge durch Abbau- und Umbaureaktionen in eine austragbare Form zu überführen. Der erste Schritt in den Abbauprozessen ist meist ein Angriff eines OH-Radikals am betrachteten Molekül. Das OH-Radikal besetzt eine Schlüsselstelle in den Abbaureaktionen in der Atmosphäre. Ohne den Angriff dieser reaktiven Verbindung könnten viele Substanzen nicht in ausreichendem Maße abgebaut werden.

Es gibt große Unterschiede bei der Entstehung der OH-Radikale am Tag und bei Nacht. Die wichtigste Bildungsreaktion für das OH-Radikal unter Sonneneinstrahlung wurde 1971 von *Hiram Levy* entdeckt [Levy 1971]:



Durch Photolyse von Ozon in der Troposphäre wird ein reaktives Sauerstoffatom freigesetzt welches mit Wasserdampf reagieren kann und Hydroxyradikale bildet. Rund 50 % der OH-Radikale werden an feuchten, sonnenintensiven Tagen auf diesem Wege gebildet.

Weitere Bildungswege sind die Photolyse von Wasserstoffperoxid, salpetriger Säure und Salpetersäure:



Nach Gleichung [3.2] werden am Tag etwa 10 % der OH-Radikale gebildet.

Die Oxidation von CO zu CO₂ ist eine der wesentlichen Reaktionen, an denen OH-Radikale beteiligt sind. Die toxischen Eigenschaften von CO kommen durch die Blockade des Hämoglobin-Moleküls durch eine starke, koordinative Anbindung von CO an das Fe-Metallzentrum zustande. In höheren Konzentrationen kann es so zur Blockade des Sauerstofftransports beim Menschen und damit zu Atemnot kommen.

Deshalb ist der Abbau von CO zum im Vergleich harmlosen CO₂ eine wichtige Reaktion, deren Ablauf hier kurz skizziert werden soll:



Das bei dieser Reaktion freigesetzte Wasserstoffatom reagiert mit Sauerstoff zu einem Hydroperoxyradikal:



Dieses Hydroperoxyradikal kann nun in mehreren Reaktionen OH-Radikale bilden. Die Reaktion mit NO wurde folgendermaßen formuliert:



Diese Radikale können nun wieder in der Umkehrung von [3.4] zu Salpetersäure reagieren, welche durch nasse Deposition entfernt werden kann. Fasst man die Reaktionen [3.5] bis [3.7] in einer Netto-Gleichung zusammen, so erhält man:



Das Hydroxyradikal geht aus dieser Reaktion unverbraucht hervor und hat deshalb die Funktion eines Katalysators.

Ist die Konzentration von NO sehr viel geringer als die Konzentration von •HO₂, so ist die Reaktion von OH mit CO (und mit CH₄) eine der wichtigsten Abfangreaktionen von •OH in der Troposphäre.

Die Nachtchemie des OH-Radikals unterscheidet sich in hohem Maße von der Tagchemie. Da es keine Sonnenstrahlung für die Bildung von OH-Radikalen nach [3.1] bis [3.4] gibt, wird das OH-Radikal nachts zu rund 95 % über eine Reaktion von Hydroperoxyradikalen mit Ozon gebildet:



Die durchschnittliche Konzentration von Hydroxyradikalen in der Troposphäre wird mit $0,82 \cdot 10^6$ Moleküle cm^{-3} angegeben.

Gemessen wird die Konzentration von OH-Radikalen durch laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF), bei der eine „2-Quanten-Anregung“ dazu benutzt wird, um die OH-Radikale zu einer Emission anzuregen. Der diurnale Gang der Konzentration an OH-Radikalen entspricht dem Erwarteten (**Abb. 3.1**). So wird bei höherer Sonnenintensität eine höhere Konzentration gemessen, die beim höchsten Sonnenstand gegen 12 Uhr mittags ein Maximum durchläuft. Die Konzentration am Tage ist um etwa den Faktor 500 höher als in der Nacht [Ballschmiter Vorlesung Umweltchemie II, 1998]. Auch im Sommer sind aufgrund intensiverer Sonnenstrahlung die Konzentrationen deutlich höher als im Winter.

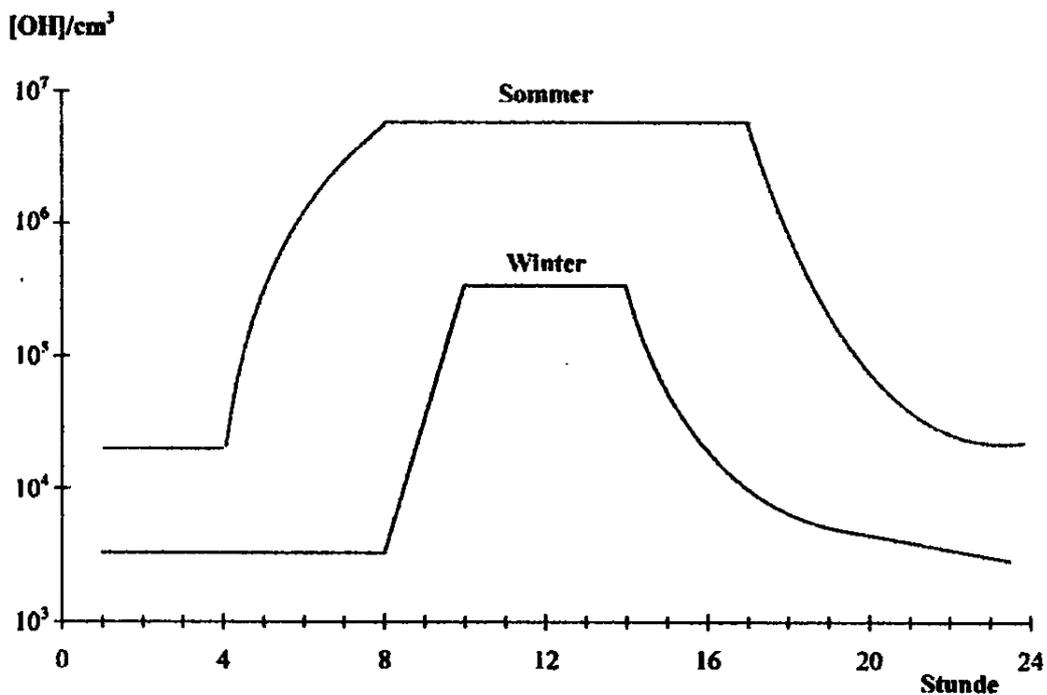


Abbildung 3.1: Tagesverlauf der OH-Radikal-Konzentration

Die chemische Stabilität oder die Lebensdauer τ einer Umweltchemikalie ist definiert als die Zeit, die vergeht, bis die Ausgangskonzentration c_0 der Chemikalie auf den Wert c_0/e abgenommen hat. Weiterhin ist τ auch als Kehrwert des Austrags dieser Chemikalie definiert. In der Atmosphäre wird der Austrag dominiert von der Reaktivität der Chemikalie gegenüber einem Angriff von $\bullet\text{OH}$ und der Austragsgeschwindigkeit durch Gaswäsche (wash out). Alle anderen Austragsmechanismen (Photolyse, Reaktion mit Ozon, NO_2 oder Wasser und trockene Deposition) sind vernachlässigbar.

Gleichung [3.10] beschreibt den Austrag einer Umweltchemikalie in einer Hemisphäre [Ballschmitter 1992]:

$$\tau_{\text{gesamt}}^{-1} = \tau_{\text{OH}}^{-1} + \tau_{\text{W}}^{-1} \quad [3.10]$$

Die unterschiedliche Lebensdauer von Kohlenwasserstoffen in der Troposphäre durch ihre spezifische Reaktivität gegenüber einem Angriff von OH-Radikalen wird in **Kapitel 10** näher betrachtet.

3.2 Stickoxide

Die Stickoxide NO , NO_2 und NO_3 und deren Addukte (N_2O_4 und N_2O_5) spielen in der Chemie der Atmosphäre eine wichtige Rolle. Die hohen Gehalte an NO_x auch durch anthropogene Emissionen wurden schon besprochen.

Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid hängen über folgende Gleichgewichtsreaktionen miteinander zusammen:



[3.11] spielt eine große Rolle bei geringen NO -Konzentrationen. Bei hohen NO -Konzentrationen wird nach [3.12] zusätzlich zur Oxidation von NO mit Sauerstoff ein

Sauerstoffatom freigesetzt, das in einer Folgereaktion Ozon bildet. Diese Reaktion ist wichtig beim Auftreten von Sommersmog (s. **Kapitel 3.5**).

•NO₃, ein Molekülradikal mit stark oxidierenden Eigenschaften, entsteht nur durch Oxidation von NO₂ mit Ozon:



Diese Reaktion hat nur in der Nacht eine Bedeutung, da die Photolysegeschwindigkeit von NO₃ durch Sonnenlicht sehr hoch ist. Die Lebensdauer am Nachmittag beträgt etwa fünf Sekunden [Fischer 1999]. NO₃ photolysiert nach folgenden Mechanismen:



NO₃ steht nach Gleichung [3.16] mit Distickstoffpentoxid im Gleichgewicht:



Bei Nacht ist die Lebensdauer von Stickstofftrioxid mit etwa zehn Minuten sehr viel länger. Die Konzentrationen dieses sekundären Schadstoffs variieren zwischen 5 und 500 ppt(v) [Jeffries 1995]. Je höher die Gehalte der Precursors NO₂ und Ozon, umso höher auch die Konzentration am Folgeprodukt NO₃. Hier können deutliche Unterschiede in den Gehalten in unbelasteten und in belasteten, urbanen Gebieten ausgemacht werden.

So wurden in Ballungsräumen wie Los Angeles sehr hohe Konzentrationen an NO₃ mit 355 ppt(v) gemessen [Platt 1980], in mariner Reinluft beispielsweise auf Rügen nur Werte von 7,8 ppt(v) [Heintz 1996].

3.3 Organische Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre

Die angesprochenen Stickoxide sind die Ausgangsverbindungen für die gesamte Gruppe der reaktiven Stickstoffverbindungen NO_y . Diese zentrale Stellung wird in **Abb. 3.2** ersichtlich:

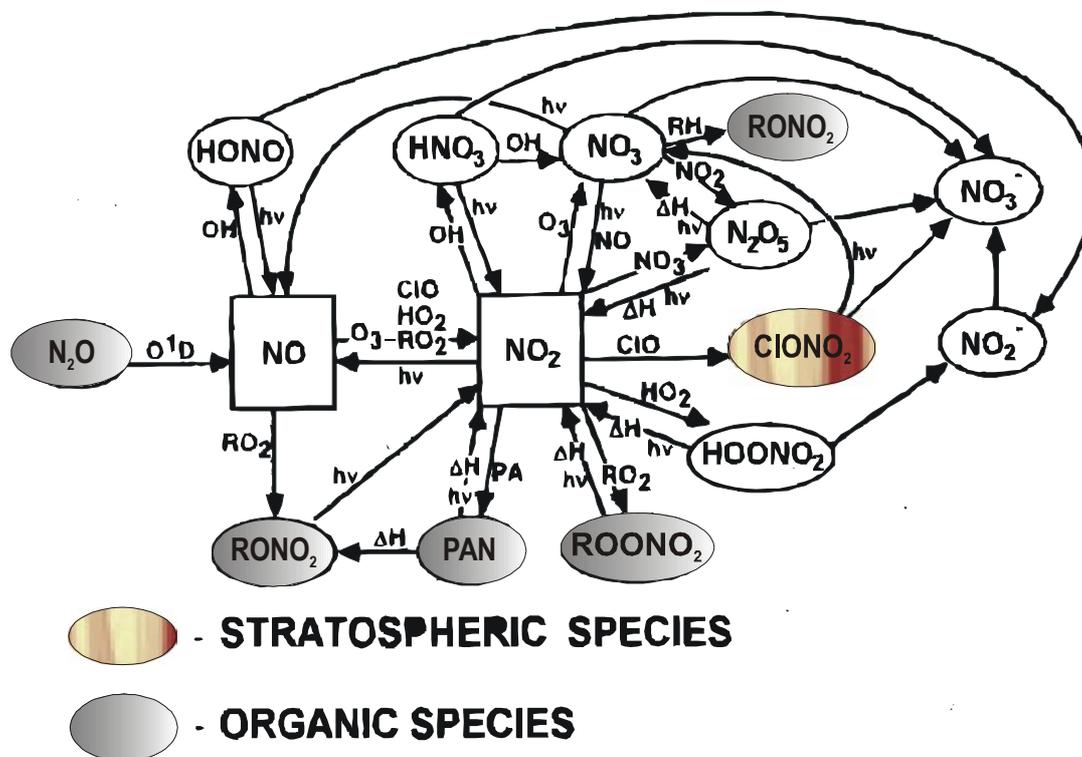


Abbildung 3.2: Troposphärische Stickoxidchemie [Roberts 1990]

Ende der 70er Jahre des 20. Jahrhunderts wurde durch Addition der Konzentration der bekannten NO_y in der Atmosphäre und einem Vergleich mit dem Gesamtgehalt an NO_y aus Chemolumineszenzmessungen ein Fehlbetrag festgestellt. Dieser fiel im Sommer aufgrund der, wie man heute weiß, höheren Intensität der Sonnenstrahlung höher aus als im Winter. Dieser Befund deutete auf das Vorhandensein einer noch nicht bekannten Gruppe von Verbindungen hin, die der Gruppe der NO_y zuzuordnen waren und die sich photochemisch in der Troposphäre bilden. Aus Smogkammerexperimenten zum photochemischen Abbau von Kohlenwasserstoffen wurde die Existenz von länger-kettigen Alkylnitrat in der Atmosphäre vorausgesagt [Darnall 1976]. In der Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie der Universität Ulm waren sehr früh bereits unbekannte Signale und Signalmuster in Luftproben gefunden worden, deren Komplexität auf ein Abstammen dieser Verbindungen von Kohlenwasserstoffen hindeutete. Der Nachweis für das Vorhandensein von Alkylnitrat in der Atmosphäre wurde von *Atlas* durch Identifizierung von Alkylnitrat in Luftproben erbracht [Atlas 1988].

Alkylnitratre sind die Ester der Salpetersäure. Die funktionelle Gruppe $-\text{ONO}_2$ wird nach IUPAC als Nitrooxy- oder seltener als Nitroxy-Gruppe bezeichnet. Die Benennung mit der Endung – nitrate hat sich trotz keiner Äquivalenz mit anorganischen Nitraten (NO_3^-) erhalten. Wegen der großen Zahl isomerer Alkylnitratre musste eine systematische Kurznomenklatur ähnlich derer der PCBs gefunden werden. Diese Nomenklatur wurde in der Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie der Universität Ulm von Luxenhofer und Ballschmiter [Luxenhofer 1994] eingeführt und von Schneider weiterentwickelt [Schneider 1996].

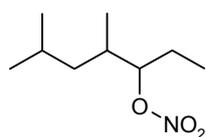
Durch ihre chemische Verwandtschaft und auch ihren Ursprung in den Kohlenwasserstoffen wurde die Nomenklatur der Kohlenwasserstoffe (KW) als Basis verwendet. Die längste Kohlenstoffkette bildet das Grundgerüst. Vorhandene Substituenten werden wie folgt abgekürzt:

M: Methyl ($-\text{CH}_3$) **E:** Ethyl ($-\text{C}_2\text{H}_6$) **OH:** Hydroxy ($-\text{OH}$) **O:** Oxo ($=\text{O}$)
c: cis **t:** trans **en:** Doppelbindung

Bei der Priorisierung der Substituenten gibt es Unterschiede zur IUPAC-Nomenklatur, es gilt :

Alkylrest > Nitrooxy > en > Oxo > Hydroxy

Die Stellung von Substituenten in cis-/trans-Position wird dem Namen durch eine Bindestrich getrennt voran gestellt. Die funktionellen Gruppen folgen im Namen entsprechend ihrer Priorität. Die Stellung der Nitrooxy-Gruppe wird durch eine Zahl angezeigt. Die längste Kohlenstoffkette erhält den Buchstaben C gefolgt von einer Zahl, die der entsprechenden C-Zahl der Kette entspricht. Hier ein Beispiel zur Illustrierung dieser Nomenklatur:



Nitrat-Nomenklatur

2,4M5C7

IUPAC

3-Nitrooxy-4,6-dimethylheptan

Diese Nomenklatur wurde bei der Namensgebung der Organonitratre in der vorliegenden Arbeit verwendet.

Alkylnitrate werden in vielen Bereichen unseres Lebens eingesetzt. So finden sie häufig in Sprengstoffen Verwendung, da sie sowohl stark exotherme Oxidationsreaktionen durchführen als auch die entsprechende Menge an gasförmigen Verbindungen bei dieser Reaktion freisetzen können. Einige der bekanntesten Vertreter wie Nitroglycerin und Nitrocellulose gehören trotz ihrer irreführenden Namen zur Gruppe der Alkylnitrate, die durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole (Glycerin und Cellulose) mit Salpetersäure gewonnen werden [Meyer 1973].

In Benzin werden Alkylnitrate als Antiklopfmittel zugesetzt. Die eingesetzten Konzentrationen sind jedoch gering. **Tabelle 3.1** zeigt einige Beispiele für diesen Verwendungsbereich:

Alkylnitrat	Menge [Vol %]
Pentylnitrate	0,25
Hexylnitrate	0,25
Oktylnitrate	0,14
iso-Oktylnitrate	1,0

Tabelle 3.1: Alkylnitratmengen als Benzinzusatz in Volumenprozent [Luxenhofer 1994]

Auch in der Pharmazie werden sie als Medikamente in der Behandlung von Herz-Kreislauf-Erkrankungen (wegen ihrer gefäßerweiternden Wirkung) eingesetzt. Hier spielt wiederum Nitroglycerin eine Rolle [Förstermann 1994].

Die primären Quellen der Alkylnitrate sind jedoch für die Troposphäre als unbedeutend anzusehen.

Die Hauptquelle für Alkylnitrate in der Troposphäre ist der photochemische Abbau von Kohlenwasserstoffen. Da Kohlenwasserstoffe zwar ständig in großen Mengen emittiert werden, sich aber nicht in dem Maße in der Troposphäre anreichern, liegt es nahe anzunehmen, dass sie durch die üblichen Abbaumechanismen ausgetragen werden.

Abbildung 3.3 gibt einen kurzen Überblick über einen Teil des Reaktionsnetzes, den die Kohlenwasserstoffe beim Abbau in der Atmosphäre durchlaufen können:

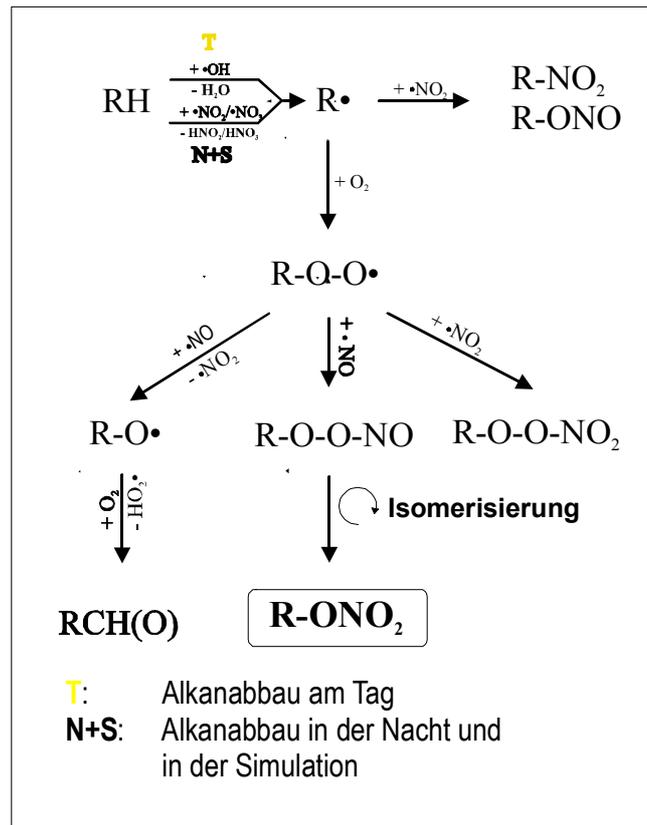


Abbildung 3.3: Reaktionsnetz des Abbaus paraffiner Kohlenwasserstoffe RH in der Troposphäre

Die Alkylnitrate bilden ein Ende des Reaktionsnetzes, allerdings gehören sie zu den Nebenprodukten. *Calvert et al.* konnten anhand von Modellrechnungen zeigen, dass Alkane in NO_x -reicher Luft durchschnittlich zu 34 % in Aldehyde, zu 45 % in Ketone, zu 12 % in Alkylnitrate und zu 9 % in Hydroxyalkylnitrate abgebaut werden [Calvert 1987]. Das Reaktionsnetz soll wegen seiner Wichtigkeit für die Nitratbildung und die sich daraus ergebenden Folgen detailliert besprochen werden:

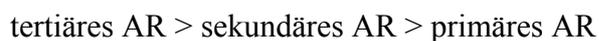
Die eigentlich reaktionsträgen, gesättigten Kohlenwasserstoffe, auf die sich diese Arbeit konzentriert, werden im ersten Schritt durch Abstraktion eines Protons aktiviert. Die Reaktionspartner können jedoch verschieden sein:



Triebkraft für diese Reaktionen ist die exotherme Bildung von H_2O und HNO_3 . Am Tage ist das OH-Radikal, in der Nacht das NO_3 -Radikal der Reaktionspartner für die Paraffine.

Die Position, in der die H-Abstraktion hauptsächlich stattfindet, wird durch mehrere Faktoren festgelegt:

1. Stabilität des entstehenden Alkylradikals. Es gilt: je stabiler das entstehende Alkylradikal (AR), umso eher erfolgt eine Reaktion in dieser Position. Es gilt für die Stabilitäten:

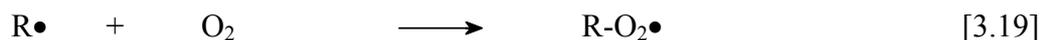


2. Abschirmung des Wasserstoffs durch sterisch anspruchsvolle Substituenten verringert die Reaktionsgeschwindigkeit an diesem C-Atom
3. Je größer die Anzahl der vorhandenen Wasserstoffe am entsprechenden Kohlenstoffatom, umso größer die Reaktionsgeschwindigkeit der H-Abstraktion an diesem C-Atom. Dies ist einfach eine Frage der Statistik: sind mehr H-Atome am Kohlenstoff, so ist die Wahrscheinlichkeit für einen wirksamen Zusammenstoß mit dem Reaktionspartner größer und damit die Reaktionsgeschwindigkeit höher

Alle diese Effekte spielen zusammen und ergeben bezogen auf das jeweilige Kohlenwasserstoffgerüst ein spezielles Isomerenmuster der Alkylnitrate.

Beispiel: bei der Nitrierung von Hexan mit Cu/HNO₃ erhält man ein Hexylmononitratgemisch mit 42 % 3C6, 53 % 2C6 und 5 % 1C6
(s. **Abbildung 10.5**)

Der nächste Reaktionsschritt ist der Angriff von Sauerstoff auf das Alkylradikal unter Bildung eines Alkylperoxyradikals:



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist sehr hoch. Jeder Zusammenstoß des Alkylradikals mit einem O₂-Molekül führt zu einer Reaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von *Atkinson* mit $k \geq 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben [Atkinson 1990].

Die so gebildeten Peroxyradikale können bei Anwesenheit von NO_x folgendermaßen weiterreagieren:

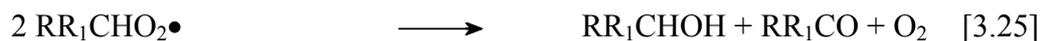


Die in [3.20] gebildeten Peroxynitrite können entweder zu NO_2 und einem Alkoxyradikal zerfallen oder nach der Bildung eines 3-Zentrenübergangszustandes zum Organonitrat

isomerisieren. Das Verzweigungsverhältnis α ist definiert durch $\alpha = \frac{k_{3.22}}{k_{3.22} + k_{3.21}}$.

α ist von mehreren Faktoren abhängig und ist ein Maß für die Ausbeute an Nitrat. Je höher der Druck und umso geringer die Temperatur desto größer wird α .

Weitere Konkurrenzreaktionen zur Bildung von Nitraten aus den Peroxyradikalen oder den Alkoxyradikalen führen zur Bildung von Carbonsäuren, Ketonen oder Aldehyden (Hauptreaktion) und zu Alkoholen:



Eine andere denkbare „Quelle“ für Alkylnitrate ist die Oxidation von Alkylnitriten R-ONO , die auch zur Gruppe der möglichen NO_y -Verbindungen beim Abbau von Paraffinen gehören. Die Konzentration der Alkylnitrite in der Atmosphäre ist sehr viel geringer als die der Nitrats [Kastler 1995]. Sie können aber als Precursormoleküle für Alkylmononitrate angesehen werden.

Alkylnitrite können nach folgenden Mechanismen entstehen:



Das in [3.26] entstehende Alkylnitrit kann die bei seiner Bildung freiwerdende Energie zu einem Bildungsbruch an anderer Stelle nutzen. Dies führt zur Bildung des Alkoxyradikals, das bei einem großen Überschuss an NO nach [3.27] zum Alkylnitrit abreagieren kann [Gray 1955].

Die Alkylnitrite werden durch Einführung eines weiteren Sauerstoffs zum Nitrat oxidiert:



Dieses Thema wird in **Kapitel 9** noch näher behandelt.

3.4 Bedeutung der Organonitrate für die troposphärische Ozonchemie

Im Gegensatz zur Abnahme der Ozonkonzentration in der Stratosphäre und der sich daraus ergebenden Folgen, nimmt die Konzentration von Ozon in der Troposphäre immer mehr zu. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts lag die O₃-Konzentration in der Nähe von Paris bei etwa 10 ppb(v). Heute werden in kontinentalen Reinluftgebieten Konzentrationen zwischen 20 und 45 ppb(v) gemessen [Volz 1988]. Ein jährlicher Anstieg von 1-2 % pro Jahr wurde über die letzten 30 Jahre hinweg verzeichnet [Janach 1989]. So stieg die jährliche Hintergrund-Ozonkonzentration auf der Mittelmeerinsel Gozo von 48,2 ppb(v) im Jahr 1997 auf 52,2 ppb(v) im Jahre 2000 an [Nolle 2003]. In Modellen des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) wurde eine Zunahme der durchschnittlichen Konzentration des bodennahen Ozons in Europa von 42,4 ppb(v) im Jahr 2000 auf 48,6 ppb(v) bis zum Jahr 2030 berechnet [Derwent 2002].

Die schädliche Wirkung hoher Ozonbelastungen für Mensch, Natur und Klima wurde bereits angesprochen. Die Mechanismen der Ozonbildung in der Troposphäre unterscheiden sich deutlich vom bereits besprochenen in der Stratosphäre. Die Bildung von O₃ kann in der Troposphäre nicht durch den *Chapman*-Mechanismus erfolgen ([2.2] und [2.3]), da die benötigte kurzwellige UV-Strahlung nicht bis in die Troposphäre durchdringt. Die Bildung des troposphärischen Ozons wird nur durch NO₂ ermöglicht. In Anwesenheit von NO₂ und Sonnenlicht läuft folgender Mechanismus ab:



Die Überschussenergie der Reaktion [3.30] muss an Moleküle in der Umgebung (meist N₂) abgegeben werden, damit nicht eine sofortige Spaltung von O₃ auftritt.

Parallel erfolgt auch ein Ozonabbau durch NO:



Die drei Gleichungen [3.29] bis [3.31] beschreiben den sogenannten *photostationären Zustand*. Der beschriebene Zyklus führt nicht zu einer Nettobildung von Ozon.

Die Ozonkonzentration kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$[\text{O}_3] = k' \cdot \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$$

Eine Netto-Erhöhung der Ozonmenge kann nur durch eine Konvertierung von NO zu NO₂ erfolgen, die nicht durch Ozon eingeleitet wird. Hierbei spielen Peroxide eine wichtige Rolle. Besonders die beim Abbau von Kohlenwasserstoffen entstehenden Alkylperoxyradikale erhöhen die Menge an vorhandenem NO₂ nach folgendem Mechanismus:



Auch durch die photolytische Zersetzung von Organonitraten in der Troposphäre kann NO₂ freigesetzt werden (s. **Kapitel 11**). Durch die Stabilität von Organonitraten ist ein Transport von NO_x in Reinluftgebiete möglich, die dann dort freigesetzt werden können. Aus diesem Grund ist es auch nachvollziehbar, dass Ozonkonzentrationen in Reinluftgebieten nicht selten höher sind als in belasteten Gebieten. Andere wichtige Peroxo-Verbindungen wie Peroxyacylnitrat (PAN) entstehen durch die Reaktion von Aldehyden mit OH, O₂ und NO₂ nach den gleichen Mechanismen.

Ozon wird als Leitsubstanz für die gesamte Gruppe der sogenannten Photooxidantien benutzt, da es in ausreichender Konzentration vorkommt, einen Großteil der Gruppe darstellt (rund 90 %) und toxikologisch relevant ist.

Nicht alle flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) tragen in gleichem Maße zur Erzeugung von Ozon bei. Einige Kohlenwasserstoffe zeigen eine höhere Reaktivität mit OH als andere (vermehrte Bildung von $\text{RO}_2\bullet$ durch größerer k_{OH}). Durch *Derwent et al.* wurde ein Verfahren zur Beschreibung der Relevanz der VOC für die Bildung von Ozon entwickelt [Derwent 1996]. Das photochemische Ozonbildungspotential (POCP) ist als die Veränderung der photochemischen Ozonerzeugung bei einer Änderung der Emission dieses VOC definiert und wird als Indexzahl im Verhältnis zu Ethylen angegeben.

Hier eine kleine Auswahl an relevanten Verbindungen für die lokale Ozonkonzentration:

Kohlenwasserstoffe Frankfurter Allee, München	POCP	Kohlenwasserstoffe Frankfurter Allee, München	POCP
Toluol	13,0	2-Methylhexan	1,1
i-Pentan	10,7	Methylcyclopentan	0,8
2-Methylpentan	4,5	Cyclopentan	0,8
n-Pentan	3,9	i-Oktan	0,6
3-Methylpentan	2,0	n-Nonan	0,5
n-Hexan	1,4	n-Dekan	0,5

Tabelle 3.2: POCP einzelner Kohlenwasserstoffe geordnet nach ihrer Wichtigkeit [Thijsse 1997]

Besonders Toluol und i-Pentan haben also eine herausragende Rolle bei der troposphärischen Ozonbildung in verkehrsbelasteten Gebieten. Auf die Konzentration von Toluol in Kraftstoffen wird in **Kapitel 12.3** bei der Besprechung der verschiedenen Benzine nochmals eingegangen.

Im Laufe eines Tages steigt die Konzentration an Ozon durch photochemische Prozesse oder durch das Absinken ozonreicher Luft an. In der Nacht wird das Ozon durch NO kontinuierlich abgebaut. Die höchsten Konzentrationen können am Nachmittag, die niedrigsten Werte am frühen Morgen gemessen werden (s. **Abbildung 3.4**). Einen Überblick über typische troposphärische Ozongehalte im Sommer gibt **Tabelle 3.3**:

Region	Ozon [ppb(v)]	Ozon [mg/m^3]
Stadt	100 – 400	200 – 850
Land	50 – 120	107 – 257
Reinluft tropischer Regenwald	20 – 40	43 – 86
Reinluft marine Gebiete	20 – 40	43 – 86

Tabelle 3.3: Typische Sommerozongehalte in ppb(v) und mg/m^3 in verschiedenen Regionen

[National Research Council, 1991]

3.5 Smog

Das Wort Smog ist ein Kunstwort aus „Smoke“ und „Fog“. Entstanden ist es in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts als die Luftbelastung in London enorme Ausmaße annahm. Die Luftbelastung wurde damals durch Rauch aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe wie Holz und Kohle geprägt [Dekant 1995]. Voraussetzung für ein Smog-Ereignis ist immer das Auftreten einer Inversionswetterlage. Diese liegt vor, wenn die normale Schichtung in der Troposphäre von kalter über warmer Luft invertiert wird und so der vertikale und horizontale Austausch der bodennahen Luft nur noch sehr langsam erfolgt. Dies führt zu einer Akkumulation der emittierten Schadstoffe über einem bestimmten Gebiet, meist über einer Stadt. Zum Teil kann ein Smogereignis sogar optisch an einer Art Glocke über einer Stadt erkannt werden. Diese bildet sich wegen der angesprochenen Anreicherung von Staub und Aerosolen, die dann in höherer Konzentration auch sichtbar sein können.

Es sind zwei Arten von Smog zu unterscheiden. Zum einen der sogenannte Wintersmog oder auch London-Smog.

Dieser tritt, wie der Name schon sagt, zumeist im Winter auf. Die Luft ist hierbei stark durch Schwefeloxide, Kohlenmonoxid und Schwebstaub aus Verbrennungsvorgängen (Kohle und Heizöl) belastet, die ihre toxische Wirkung auf den Menschen direkt entfalten können. So bildet SO_2 in der Luft oder in der Lunge mit Wasser schweflige Säure oder, nach vorheriger Oxidation zu SO_3 , Schwefelsäure, die ihre azide Wirkung dann entfalten kann. Wintersmog stellt nach Ansicht der Bundesgesundheitsamtes eine größere Belastung für den Menschen dar als der Sommersmog [Dekant 1995].

Die andere Smog-Art, der sogenannte Sommersmog oder Los Angeles-Smog, ist die heute häufiger auftretende Smog-Art. Während in Deutschland Tage mit hohen O_3 -Konzentrationen $> 240 \mu\text{g m}^{-3}$ selten sind, wird dieser Wert in belasteten Gebieten der USA an mehr als 200 Tagen im Jahr stark überschritten [Dekant 1995]. Bereits 1952 wurde die Ursache des Sommersmogs in einer Reaktion der Autoabgase unter starker Sonneneinwirkung vermutet [Kob 1997]. Die Belastung der Luft wird hier hauptsächlich durch sekundäre Schadstoffe (Photooxidantien wie Ozon, PAN,...) verursacht. Erstmals wurde diese Smog-Art 1944 in Los Angeles beobachtet. Durch die Lage der Stadt in einem Talkessel sind Inversionswetterlagen nicht selten. Das starke Verkehrsaufkommen tut sein Übriges.

Betrachtet man den täglichen Verlauf der Konzentration der Photooxidantien und der Primäremissionen in **Abbildung 3.4**, so stellt man fest, dass es eine zeitliche Verschiebung der Maxima um einige Stunden gibt :

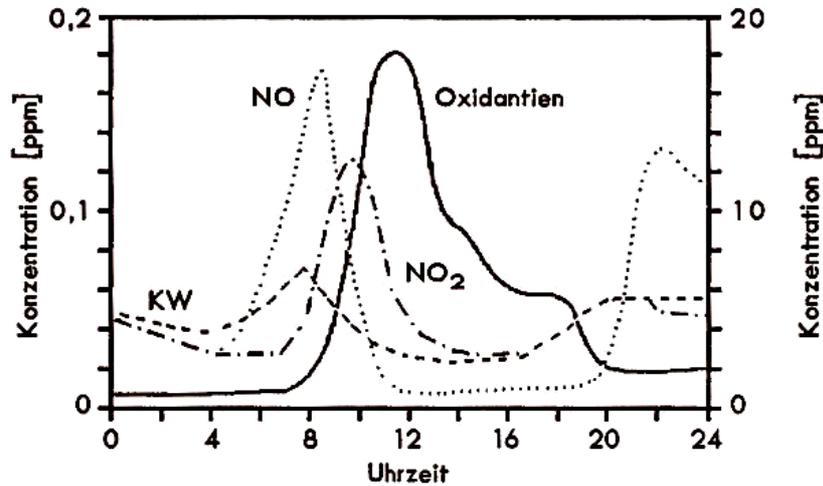


Abbildung 3.4: Tagesverlauf der primären und sekundären Schadstoffkonzentrationen in Los Angeles [Kob 1997]

Das Maximum der Kohlenwasserstoffe geht voran. Durch den Abbau der KW wird dann zuerst die NO_2 -Konzentration erhöht, die dann wiederum zu einer Erhöhung der O_3 -Konzentration führt. Aus diesem Diagramm ist ersichtlich, dass es durchaus Sinn macht, im Verkehr einen wesentlichen Grund für hohe Ozonkonzentrationen in Bodennähe zu suchen.

Diese Erkenntnisse haben sich auch schon in der Politik zumindest zaghaft niedergeschlagen. So wurde mit den §40a-e des Bundes-Immissionsschutzgesetzes ein Versuch unternommen, durch Kontrolle von Ozongehalten in Städten und einer möglichen Beschränkung des Verkehrs, als einer der wichtigen Ursachen hoher Ozonbelastungen, die O_3 -Konzentrationen nicht über ein bestimmtes Maß ansteigen zu lassen. Problematisch ist hierbei anzusehen, dass die Beschränkung erst eintritt, so bald ein Grenzwert für die O_3 -Konzentration überschritten wurde. Nach **Abbildung 3.4** ist klar, dass selbst im Falle einer sofortigen drastischen Reduzierung der Emissionen (was durch entsprechende Ausnahmeregelungen jedoch verhindert wird) die Konzentration an O_3 nicht schlagartig abnehmen kann. Viel schlimmer ist zu bewerten, dass die entsprechenden Messeinrichtungen stets an verkehrsreichen Punkten in Städten angebracht sind, eine Kontrolle der Ozonwerte in Reinluftgebieten, die ja noch höher als in Städten sein können, also gar nicht erfolgt.

4 Grundbegriffe der Chromatographie

4.1 Definitionen

Unter Chromatographie versteht man ein Trennverfahren, bei dem ein Stoffgemisch aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkungen mit einer stationären und einer mobilen Phase getrennt wird. Man unterscheidet die Chromatographiearten heute nach der Art der mobilen Phase. Die beiden Hauptarten sind die Gaschromatographie (GC) und die Flüssigchromatographie (LC). Zur Trennung vollständig und unzersetzt verdampfbarer Analyten (PCBs, Organonitrate, Kohlenwasserstoffe,...) eignet sich die Gaschromatographie. Hier erfolgt die Trennung alleine durch eine unterschiedliche Wechselwirkung der Analyten mit der stationären Phase, die mobile Phase (das Trägergas) übernimmt nur eine Transportfunktion. In der Flüssigchromatographie geht auch die mobile Phase eine Wechselwirkung mit den Analyten ein. Je besser die Löslichkeit der Analyten in der mobilen Phase und je schwächer die Wechselwirkungen mit der stationären Phase, umso schneller erfolgt der Transport durch das chromatographische System.

Die qualitative Auswertung eines Chromatogramms, also einer Auftragung eines Signals gegen die Zeit, erfolgt durch eine wichtige Größe der Chromatographie, die Bruttoretentionszeit t_R . Sie kann aus dem Chromatogramm abgelesen werden und ist folgendermaßen definiert:

$$t_R = t'_R + t_M \quad [4.1]$$

Die Nettoretentionszeit t'_R ist die Zeit, die sich der Analyt ausschließlich in oder auf der stationären Phase aufhält. Die Totzeit t_M ist die Zeit, in der sich der Analyt ausschließlich in der mobilen Phase aufhält.

Eine Identifikation, also eine qualitative Analyse, von Signalen in einem Chromatogramm erfolgt üblicherweise durch den Vergleich der Retentionszeit des Analyten mit der t_R von Standardverbindungen.

Der absolute Wert von t_R sagt jedoch sehr wenig über das Verhalten der Analyten in unterschiedlichen Trennsystemen aus. Die Retentionszeit muss normiert werden. Hierzu gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. Ein gebräuchliches Verfahren ist die Normierung auf eine Standardverbindung, die dann in jeder Probe enthalten sein muss.

So erhält man die sogenannte relative Retentionszeit r_G :

$$r_G = \frac{t_{R_X}}{t_R} \quad [4.2]$$

t_{R_X} : Retentionszeit der Komponente X

t_R : Retentionszeit des Standards

Durch diese Normierung können Ergebnisse auf unterschiedlichen Säulen miteinander verglichen werden.

Eine weitere Möglichkeit ist die Charakterisierung der Analyten durch den sogenannten Kovats' Retentionsindex RI. Dieser wird durch die Elutionsabfolge des Analyten im Vergleich zu n-Alkanen als Standards definiert. Für die meistens temperaturprogrammierten Analyseverfahren wurde der von Kovats [Kovats 1958] gemachte Ansatz von Van den Dool [van den Dool 1963] erweitert und durch folgende Gleichung beschrieben:

$$RI_{TX} = 100_n + 100 \left[\frac{(t_{R,x} - t_{R,n})}{(t_{R,n+1} - t_{R,n})} \right] \quad [4.3]$$

RI_{TX} : temperaturprogrammierter Retentionsindex der Substanz X

n: Kohlenstoffzahl des vor der Substanz X eluierenden n-Alkans

n+1: Kohlenstoffzahl des nach der Substanz X eluierenden n-Alkans

t_R : Bruttoretentionszeit

Diese Indizes können nun zur Identifikation von Substanzen auch auf unterschiedlichen analytischen Systemen genutzt werden.

Die quantitative Analyse einer Proben kann erfolgen durch:

- Messung mehrerer Standardlösungen bekannten Gehalts. Diese Standardlösungen werden als externe Standards bezeichnet, das Verfahren dann als externe Kalibrierung. Durch Auftragung des gemessenen Signals des Analyten über der Konzentration erhält man eine Gerade. Mit der Gleichung dieser Geraden berechnet man dann aus dem Signal des Analyten in der Probe die Konzentration.

- Verwendung eines internen Standards. Dieser sollte ähnliche chemisch-physikalische Eigenschaften wie die Analyten haben. Durch Analyse von Standardlösungen bekannten Gehalts, die mit einer exakten Menge des internen Standard versehen wurden, erhält man ein Verhältnis der Signale (Peakflächen) der Analyten zum Signal des internen Standards. Bei der Analyse der Proben wird die Probe nun vorher mit der gleichen Menge des internen Standards versehen (spiking). Aus den Signalverhältnissen kann nun auf die Mengen der enthaltenen Analyten geschlossen werden. Durch dieses Verfahren werden auch mögliche Fehler im Messverfahren selber (unterschiedliche Injektionsmengen, Lecks, unterschiedliche Signalstärken des Detektors,...) ausgeglichen.

Sind diese bereits quantifizierten Lösungen nicht vorhanden, so müssen die vorhandenen Lösungen zuerst selbst quantifiziert werden. Dieses Verfahren wird meist angewandt, wenn Standards selbst synthetisiert wurden und der Analytgehalt deshalb noch unbekannt ist.

Bei den durchgeführten Analysen wurde 1,1,1,2,2,3,3-Heptachlorpropan (HCP, Sdp. 166°C bei 90 mm Hg), als interner Standard zugesetzt. Die Retentionszeit dieser Verbindung liegt je nach verwendetem Trennsystem im Bereich der C10-C11-Mononitrate.

4.2 Detektoren in der Gaschromatographie

Je nach Art der zu untersuchenden Analyten ist es sinnvoll, den Detektor entsprechend auszuwählen. Umso selektiver der Detektor, umso besser können Matrixeffekte unterdrückt und das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert werden.

4.2.1 ECD (electron capture detector)

Zur Bestimmung von Analyten mit elektrophilen funktionellen Gruppen (-Cl, -Br, -ONO, -ONO₂,...) ist der ECD ein sehr geeigneter und nachweisstarker Detektor (pg-Bereich). Gegenüber Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Aminen ist der ECD sehr nachweisschwach, man kann sagen es handelt sich um einen selektiven Detektor.

Die Detektorzelle wird mit einem sogenannten „make-up“ Gas, hier Argon/Methan 90/10, gespült. Durch den β -Strahler ⁶³Ni werden schnelle Elektronen freigesetzt. Diese schnellen

Elektronen ionisieren das „make-up“ Gas und setzen dabei sogenannte langsame oder thermische Elektronen frei. Diese Elektronen werden zur Anode des Detektors gezogen und erzeugen so einen konstanten Grundstrom, den sogenannten Nullstrom. Enthält das aus der Säule kommende Eluat elektronenaffine Substanzen, so werden Elektronen aufgenommen, der Grundstrom sinkt. Diese Abnahme wird elektronisch verstärkt und als Signal ausgegeben. Dieses Signal ist in einem bestimmten Bereich proportional zur Menge der detektierten Substanz (linearer Bereich).

4.2.2 FID (Flammenionisationsdetektor)

Auch dieser Detektor wird an einen Gaschromatographen gekoppelt. Der Detektor selbst besteht aus einer Knallgasflamme, in der durch eine kontinuierliche Verbrennung von Wasserstoff (H_2) mit Sauerstoff (O_2) Elektronen freigesetzt, die einen Grundstrom erzeugen. Das aus der Kapillare ausströmende Trägergas wird in die Brennkammer geleitet und in der Flamme ebenfalls verbrannt. Enthält das Eluat nun oxidierbare, organische Verbindungen mit der funktionellen Gruppe $-CH_x$, so können diese ebenfalls oxidiert werden. Dadurch steigt der Strom an. Diese Änderung wird elektronisch verstärkt und man erhält ein Signal. Der FID wird besonders in der Kohlenwasserstoffanalytik eingesetzt. Gegenüber Verbindungen, die keine oxidierbaren Funktionen mehr aufweisen (Beispiel: CO_2), ist der FID „blind“. Aufgrund seiner im Vergleich zum ECD geringeren Nachweisstärke wird er in der Spurenanalytik meist in Kombination mit anderen Detektoren eingesetzt.

4.2.3 Das Massenspektrometer als Detektor (MSD)

Das Massenspektrometer zeichnet sich durch eine hohe Selektivität und Nachweisstärke aus. Im Gegensatz zu allen anderen Detektoren liefert es nicht nur eine Aussage über den Zeitpunkt des Signals und dessen Intensität, sondern zusätzlich Informationen über das Was. Aus diesem Grund ist es zu einem unverzichtbaren Hilfsmittel, besonders in der Umweltanalytik, geworden. Der Nachweis und die Identifizierung von Verbindungen im pg-Bereich stellt heute durch moderne GC/MS-Kopplungsmethoden kein Problem mehr dar. In **Abbildung 4.1** ist der schematische Aufbau eines GC/MS-Systems abgebildet:

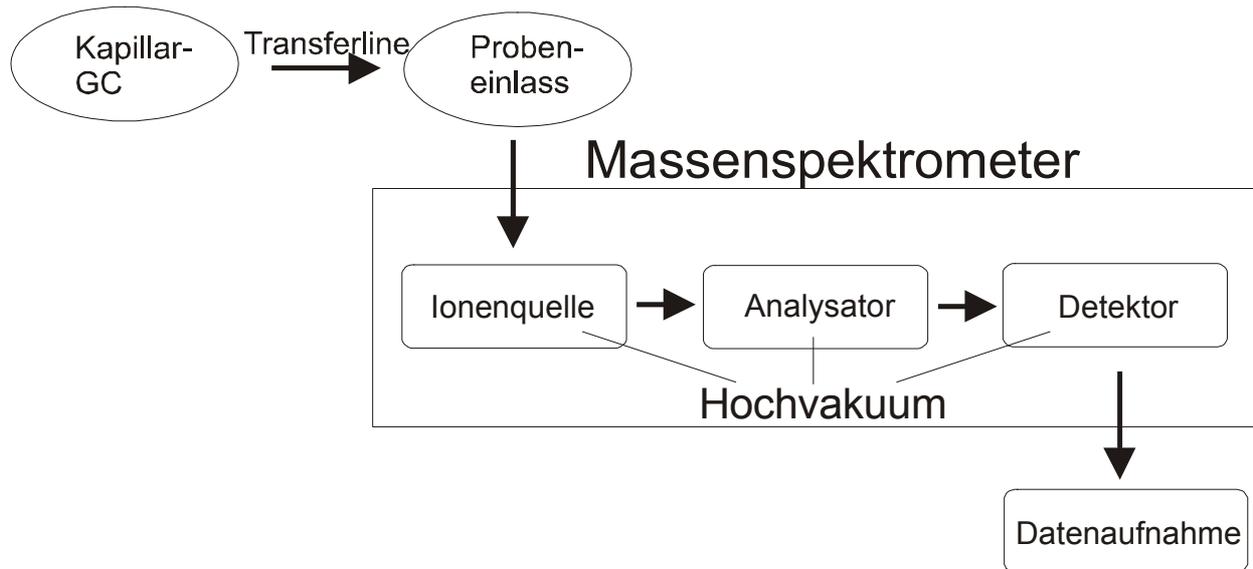


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau eines GC/MS-Systems und des MSD

Die Stärke des beschriebenen Systems liegt in der Kopplung eines Kapillar-GC als leistungsstarkem Trennsystem mit einem hochentwickelten Massenspektrometer (MS) als Detektor.

Im *Scan-Modus* kann das MS als universeller Detektor eingesetzt werden. Alle in der Ionenquelle erzeugten Ionen, die den Detektor erreichen, können erfasst werden und man erhält so ein komplettes Massenspektrum. Durch Vergleich des Spektrums mit vorhandenen Spektrenbibliotheken kann eine Identifizierung erfolgen. Ist der Analyt ausreichend charakterisiert und kennt man seine Fragmentierung, so können im *SIM* (Single Ion Monitoring)-Modus nur für diesen Analyt oder eine Gruppe charakteristische Fragmentationen erfasst werden. Dadurch kann die Nachweisstärke des MSD erhöht werden. Bei den Alkylmononitraten eignet sich das Fragmention mit $m/z = 46$ amu, welches einem $\text{NO}_2^{+/-}$ -Ion entspricht.

Durch Wahl einer geeigneten Ionisationsmethode kann die vorliegende Fragestellung (meist **Was** und **Wieviel**) oft besser beantwortet werden, da Signale anderer Verbindungen unterdrückt werden können. Es gibt verschiedene Arten von *Ionisierungstechniken*, von denen zwei hier kurz vorgestellt werden sollen:

Elektronenstoßionisation (EI):

Bei der Ionisierung durch Elektronenstoß werden die Probemoleküle in der Gasphase mit Elektronen beschossen. Die Energie der Elektronen beträgt im Regelfall 70 eV, das bedeutet das

die übertragene Energie vom Elektron auf ein Probemolekül wesentlich größer ist, als das Ionisierungspotential des Moleküls. Es wird dadurch im Regelfall ein weiteres Elektron freigesetzt, das Molekül liegt dann als M^+ ionisiert vor. Meist kann eine Stabilisierung des so angeregten Molekülions nicht durch Energieabgabe an die Umgebung oder Speicherung im Molekül selber erfolgen sondern es kommt zu einem Zerfall des Molekülions, zur Fragmentierung. Für eine definierte Energie der Elektronen zerfällt jedes Probemolekül auf eine definierte Art und Weise. Dies ist die Basis für die Verwendung von Spektrenbibliotheken. Wegen der starken Fragmentierung durch direkten Elektronenbeschuss handelt es sich bei der EI um eine sogenannte „harte“ Ionisierungsmethode. Eine weitere Stabilisierungsmöglichkeit sind Umlagerungsreaktionen. Eine sehr häufig anzutreffende Kombination einer Umlagerung und einer Fragmentierung ist die sogenannte *McLafferty-Umlagerung*. Als Voraussetzung für diese Umlagerung muss das Molekül die Möglichkeit haben, einen Sechs-Ring-Übergangszustand ausbilden zu können (s. Fragmentierungsverläufe im **Anhang**).

Bei Organonitraten wird durch EI das charakteristische NO_2^+ -Fragment mit $m/z = 46$ freigesetzt. Bei Alkylmononitraten spielt NO_2^+ nur eine untergeordnete Rolle. Hier dominiert die Fragmentierung des Kohlenwasserstoffs mit typischen $m/z = 85$ ($\text{C}_6\text{H}_{13}^+$), 71 ($\text{C}_5\text{H}_{11}^+$), 57 (C_4H_9^+), 43 (C_3H_7^+) die jeweils durch Abspaltung einer CH_2 -Gruppe aus dem Vorgängerfragment entstehen.

Negative Chemische Ionisation (NCI):

Da die Fragmentierung bei Alkylnitraten sehr stark ist, ist es manchmal sinnvoll, eine schonendere Ionisierungsmethode einzusetzen, welche eine Identifizierung erleichtert. Alle Ionisierungsmethoden, bei denen ein Hilfsgas eingesetzt wird, werden als Chemische Ionisation bezeichnet, wobei es eine Unterteilung in Negative (NCI) und Positive Chemische Ionisation (PCI) gibt. Bei der Untersuchung von Organonitraten ist der Einsatz der NCI sehr verbreitet. Durch Beschuss eines Hilfsgases (großer Überschuss), zum Beispiel CH_4 oder NH_3 , mit schnellen, primären Elektronen aus der EI-Quelle werden nach folgendem Mechanismus sekundäre Elektronen mit niedriger Restenergie gebildet:



Ähnlich wie beim ECD können nun diese Elektronen von elektrophilen Gruppen im Analytmolekül eingefangen werden. Durch das Einfangen des Elektrons entsteht ein Molekulanion M^- . Dieses M^- kann unter Fragmentierung weiter zerfallen. Allerdings ist der Anteil an Molekülionen meist sehr viel höher als in der EI. Bei Alkylmononitrat wird durch Elektroneneinfang das charakteristische NO_2^- -Ion gebildet, das als intensives Signal im Massenspektrum auftritt.

Allerdings ist der Anteil der Molekülionen der Alkylmononitrate auch in der NCI noch sehr gering, durch das selektive Nitrition NO_2^- kann aber eine deutliche Verbesserung bei der Detektion erreicht werden.

Insgesamt werden in etwa 0,1 % der Probemoleküle in der Ionenquelle des MS ionisiert. Dieser geringe Anteil ist der limitierende Faktor in der Nachweisstärke des MS als Detektor.

Analysatoren:

Die Trennung der Ionen erfolgt nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis (m/z) im Analysator. Je höher die Ladung und umso kleiner die Masse, umso höher die Beschleunigung der Ionen in elektrischen oder magnetischen Feldern. Es existieren eine ganze Reihe von Analysatoren: Quadrupol-, Flugzeit- und Sektorfeld-Analysatoren oder eine Ionenfalle um nur einige zu nennen. Verwendet wurden in der vorliegenden Arbeit Quadrupol-Analysatoren, sogenannte Massenfilter.

Detektoren:

Die Detektion der Ionen erfolgt nach der Trennung im Analysator heute meist durch einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV). Durch den Aufprall des Ions auf eine Dynode, eine Halbleiterelektrode, wird hier ein Elektron freigesetzt. Dieses Elektron wird beschleunigt und setzt beim Aufprall auf die nächste Dynode noch ein Elektron frei. In einer Kettenreaktion über 14-17 Stufen kann so eine Verstärkung des Signals um den Faktor 10^6 - 10^8 erreicht werden.

5 Geräte und Chemikalien

5.1 Lösungsmittel und Chemikalien

Lösungsmittel und Chemikalien wurden von den folgenden Firmen verwendet:

- VWR international, Darmstadt
- Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim
- Promochem, Wesel
- Fluka, Taufkirchen

5.2 Geräte für Synthesen

- Schüttelgerät Vortex-Genie2, Bender & Hobein AG, Zürich
- Niederdruckquecksilberlampe, Hanau
- Niederdruckneonlampe, Camag

5.3 Flüssigchromatographie

- Geräte: Glassäulen mit Kühlmantel verschiedener Durchmesser und Längen
- Adsorbentien: Kieselgel 60: 0,2-0,5 mm (VWR international)
- Laufmittel: Pentan, nanograde (Promochem)
Aceton, nanograde (VWR international)
- LC-UV-Detektor: Diodenarray-Detektor Gynkotek UVD340S

5.4 Gaschromatographie

Geräte:

HRGC/ECD:

- Gaschromatograph HP 5890 Series II Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA
 - On-column-Injektor HP 7673 Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA
 - ⁶³Ni-ECD (constant current) Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA
 - Trägergas: Helium 4.6 MTI, Münster
 - Make-up-Gas: Argon/Methan 90/10 MTI, Münster
 - HP-Chemstation Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA

HRGC/MS:

- Gaschromatograph HP 6890 A Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA
 - On-column-Injektor HP A5 7683 Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA
 - MSD HP 5973 Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA
 - Trägergas: Helium 4.6 MTI, Münster
 - Reaktandgas NCI: Methan 5.5 MTI, Münster
 - HP-Chemstation Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA

- Gaschromatograph HP 5890 Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA
 - Manuelle Injektion
 - MSD HP 5970 Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA
 - Trägergas: Helium 4.6 MTI, Münster
 - HP-Chemstation Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA

5.5 Verwendete Trennphasen

Verwendete Abkürzungen zur Beschreibung der Phasen:

Säulentyp (X/Y/Z)

X: Säulenlänge in [m]

Y: Innendurchmesser der Kapillare in [mm]

Z: Filmdicke in [μm]

DB-5MS	(60/0.32/0.25)	5 % Phenylsiloxan, 95 % Methylsiloxan	(J & W)
DB 1301	(30/0.32/0.25)	6 % Cyanopropyl, 94 % Methylsiloxan	(J & W)
DB 1701	(30/0.32/0.25)	14 % Cyanopropyl, 86 % Methylsiloxan	(J & W)
SIL 19	(60/0.25/0.25)	14 % Cyanopropyl, 86 % Methylsiloxan	(Chrompack)

5.6 Trennmethode

Die verwendeten Temperaturprogramme und andere Bedingungen für die Trennung sind in **Tabelle 5.1** aufgeführt:

Trennbedingungen	Kapillare	GC	Trägergas	Fluss [ml/min]	Detektor	Temperaturprogramm
DB 1301-A	DB 1301	HP 5890 Series II	He	1,6	ECD	40°C(3')-2°C/min-140(1')
DB 1301-B	DB 1301	HP 5890 Series II	He	1,6	ECD	40°C(5')-1,5°C/min-150°C-20°C/min-250°C(2')
DB1701	DB1701	HP 5890	He	2,7	MSD	40°C(0,5')-4°C/min-280°C
DB5	DB5-MS	HP 5890 Series II	He	1,6	ECD	40°C(4')-1,5°C/min-150°C-10°C/min-250(3')
SIL19	SIL 19	HP 6890 A	He	2,1	MSD	40°C(3')-2°C/min-140°C(1')-5°C/min-250(4')

Tabelle 5.1: Parameter der verwendeten Trennmethode

6 Alkylmononitrate aus der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen

Als Nitratisierung (engl. nitration) bezeichnet man die Reaktion eines Moleküls und einem nitrierenden Agens unter Einführung der NO₂-Gruppe in das Molekül. Es gibt unterschiedliche Arten von Nitratisierungen [Olah 1989]:

C-Nitratisierung: Bildung von Nitroaromaten und Nitroalkanen aus Aromaten/Alkanen

O-Nitratisierung: Bildung von Alkylnitraten meist aus Alkoholen und HNO₃

N-Nitratisierung: Umbau eines sekundären Amins zu Nitroaminen =N-NO₂

Die elektrophile C-Nitratisierung/-Nitrierung von Aromaten ist eine Standardreaktion der organischen Chemie. Die C-Nitratisierung von Alkanen wurde in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts von *Hass* entwickelt. Es handelt sich dabei um eine Radikalreaktion, die technisch bei 350-450°C mit Salpetersäure in der Gasphase durchgeführt wird [Olah 1989]. Heute sind auch Verfahren zur selektiven katalytischen C-Nitrierung kurzkettiger Alkane mit NO₂ und HNO₃ bei 100°C bekannt. N-Hydroxyphthalimid wird hier als Katalysator zur Aktivierung der Kohlenwasserstoffe verwendet [Nishiwaki 2002]. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Produkte der O-Nitratisierung (im besonderen auf die organischen Mononitrate).

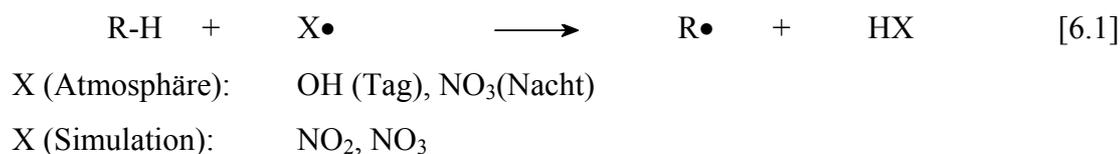
Die N-Nitratisierung soll hier nicht diskutiert werden.

Eine Nachstellung der atmosphärischen Abläufe beim Abbau von Kohlenwasserstoffen (KW) kann als Gasphasenreaktion in einem Photoreaktor erfolgen (Tageslicht-Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR, FZ Jülich) aber auch als eine Radikalreaktion in kondensierter Phase.

Die in dieser Arbeit eingesetzte Methode der Nitratisierung oder Nitrierung (im folgenden wird diese üblichere Formulierung verwendet) von Alkanen arbeitet bei Zimmertemperatur in kondensierter Phase und liefert als Ergebnis eine O-Nitratisierung des Alkans unter Bildung von Alkylnitrat und Nebenprodukten U. Der Mechanismus ist aufgrund der hohen Aktivierungsenergie der Alkane für ionische Reaktionen als Radikalmechanismus zu formulieren. Der Umsatz liegt nach einer Stunde bei etwa 0,01 %, wäre also für präparative Zwecke uninteressant. Durch diese Reaktion von Alkanen mit in situ aus Cu und 16 % HNO₃

erzeugten NO_x ist aber interessanterweise eine gute Simulation des atmosphärischen Abbaus von Alkanen in NO_x-reicher Luft möglich. Erstmals wurde dieses Verfahren von *Luxenhofer* [Luxenhofer 1994] vorgestellt und von *Hackenberg* [Hackenberg 1998] weiter untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurden bestimmte Parameter verändert, um eine weitere Optimierung zu erreichen.

Obwohl die Reaktion in kondensierter Phase sich auf den ersten Blick sehr von den Gasphasenreaktionen der Atmosphäre zu unterscheiden scheint, beweisen die erhaltenen Ergebnisse die Vergleichbarkeit der beiden Reaktionswege. Ein Mechanismus für die Nitrierung von KW wurde schon 1963 von *Titov* publiziert [Titov 1963]. Es kann bei dieser Reaktion auch zur Bildung von Nebenprodukten (Nitroalkanen, Carbonsäuren, Aldehyde, Alkohole,...), kommen, deren Anteil ist allerdings im Vergleich zu den Alkylmononitraten sehr gering (s. **Abbildung 6.1.2**). Hier werden nur die Schritte, die zum Alkylmononitrat führen, besprochen. Der erste Schritt ist wie in der Atmosphäre die Abstraktion eines H-Atoms vom Paraffin:

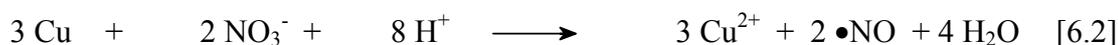


Die Abstraktion wird durch Stickoxide eingeleitet, in der Atmosphäre geschieht dies nur bei Nacht durch •NO₃. Als Produkte entstehen salpetrige Säure oder Salpetersäure. Der wesentliche Unterschied zwischen atmosphärischer Gasphasenreaktion und der Reaktion in kondensierter Phase liegt in der Art der Abstraktion eines H-Atoms und damit Aktivierung des Paraffins. Dies erklärt schon die auch gewollte Ähnlichkeit der so synthetisierten Produkte mit den Produkten der Photochemie in der Atmosphäre [Luxenhofer 1994].

Alle weiteren Reaktionen laufen analog der bereits besprochenen ab und führen schließlich zum Alkylnitrat. Ein Großteil der Nebenprodukte werden durch die Aufarbeitung entfernt und auch bedingt durch die Selektivität des ECD nicht gesehen und stören deshalb nicht weiter.

Die benötigten Stickoxide für die Reaktion müssen entweder von außen eingebracht oder in situ erzeugt werden. Nach reiflicher Abwägung der Vor- und Nachteile wurde die in situ Erzeugung für geeigneter erachtet und verwendet. Auf diese Weise kann die Reaktion in einem geschlossenen System ohne Verlust von verwendeten flüchtigen KW (wie i-Pentan,...) ablaufen.

Die Stickoxide werden durch Reaktion von mäßig konzentrierter Salpetersäure (16 %) mit Kupfer (Cu) erzeugt:



Nach *Titov* steht das so gebildete NO mit der Salpetersäure in der flüssigen Phase in folgendem Gleichgewicht:



Außerdem entsteht NO₂ in der Gasphase durch folgende Reaktion:



Das so gebildete NO₂ steht wiederum mit sich selbst in einem Gleichgewicht und kann zu N₂O₄ dimerisieren:



Dieses Gleichgewicht wird durch höhere Temperatur und niedrigeren Druck in Richtung NO₂ verschoben. Allerdings steht dies im Gegensatz zur besprochenen Bildungstendenz der Alkylnitrate, die bei höherer Temperatur und niedrigerem Druck abnehmen würde.

Durch die optimale Wahl der Parameter sollte die Bildung von Nebenprodukten bei der Umsetzung von RH mit Cu/HNO₃ minimiert werden. Da bei erhöhtem Druck und niedrigerer Temperatur eine einfache Handhabung nicht mehr möglich gewesen wäre, wurden andere Parameter verändert:

- O₂-Konzentration

Bei Durchführung der Reaktion unter Sauerstoff-Atmosphäre konnte der Anteil der Bildung von Alkylnitriten durch verstärkte NO₂-Bildung (s. [6.4]) gesenkt werden

- Art des verwendeten Kupfers

Ideal ist eine gleichbleibende, ausreichende NO-Entwicklung. Bei zu geringer Gasentwicklung hat man zu wenig Umsatz, bei zu starker Entwicklung steigt der Alkylnitritanteil an den Produkten. Deshalb wurden verschiedene Arten und Mengen von Cu verglichen. Als ideal hat sich Cu-Draht ($\varnothing = 2$ mm) erwiesen. Bei Verwendung einer geringen Menge von 0,5 g Cu-Draht konnte eine maximale Ausbeute an Alkylnitrat erzielt werden.

Durchführung der optimierten Synthese:

In einem 10 ml Zentrifugenglas werden 2 ml 16 % HNO_3 vorgelegt und ca. 0,5 g Cu-Draht zugegeben. Das Ganze wird wenige Minuten bei ca. 60-70°C im Ölbad gerührt bis eine ausreichende Gasentwicklung einsetzt (Vorsicht: Überdruck möglich!!). Dann wird das Zentrifugenglas im Eisbad auf Normaltemperatur abgekühlt. Die wässrige Phase wird dann vorsichtig mit dem jeweiligen Alkan überschichtet. Nach Spülen des Gefäßes mit Sauerstoff wird das Gefäß verschlossen und bei schwachem Rühren 5 Stunden stehen gelassen.

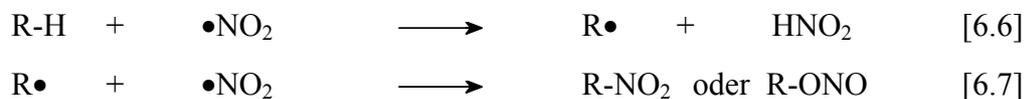
Anschließend wird die farblose organische Phase entnommen und zehn Minuten lang mit 2 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung geschüttelt (Schüttelgerät Vortex Genie2). Nach einer erneuten Phasentrennung wird die organische Phase entnommen und über wenig Na_2SO_4 (Mikrosäule in einer Pipette) getrocknet.

In einer so erhaltenen Mischung liegen als ECD-aktive Verbindungen Mononitrate, Nitrite, vielleicht Nitroalkane und bifunktionelle Nitratre vor. Die weitere Aufreinigung über SiO_2 -NP-LC wird im nächsten Kapitel besprochen.

Das Chromatogramm zur radikalischen Nitrierung von n-Hexan nach der beschriebenen Methode und ohne Spülen mit O_2 ist in **Abbildung 6.1.1** zu sehen. Deutlich erkennt man, dass ohne eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration im Reaktionsgefäß am Ende der Reaktion geringe Mengen an Hexylnitriten vorhanden sind. Dies ist bei einer Durchführung der Reaktion unter O_2 -Atmosphäre nicht mehr der Fall. Auch weitere Nebenprodukte werden minimiert (s. **Abbildung 6.1.2**). Der Umsatz liegt im Bereich von 0,01 % nach einer Stunde [Kastler 1999].

Die Zuordnung der Signale in **Abbildung 6.1** erfolgt durch Vergleich mit von *A. Grünert* und *S. Woidich* zur Verfügung gestellten 3/2/1C6-Standards und bei den Alkylnitriten über Vergleich der Retentionszeit mit der t_R von synthetisierten Alkylnitrit-Standards (3/2/1ONOC6, s. **Kapitel 8**).

Die bisher unbekanntes Spezies U könnten durch weiterführende Untersuchungen mittels HRGC/MS charakterisiert werden. Es könnte sich bei den U um Nitrohexylverbindungen handeln. Die Entstehung von Nitroalkanen in einer Reaktion von Alkanen mit NO_2 ist schon seit längerem bekannt [Titov 1963]. Als Nebenreaktion zur Bildung von Alkylmononitrat aus RH mit NO_2 werden sie nach folgendem Mechanismus gebildet:



Durch die elektronische Struktur von NO_2 , in der das ungepaarte Elektron sowohl am Stickstoff wie auch an den beiden Sauerstoffatomen lokalisiert ist, kann sich NO_2 auf zwei unterschiedliche Arten an das Alkylradikal anlagern. Auf diese Weise können sowohl Nitroalkane wie auch Alkylnitrite entstehen [Titov 1963]. Bei einer Bildung von Nitrohexylverbindungen aus Hexan und NO_2 ist, genau wie für die Hexylnitrite und die Hexylnitrate, ein Pattern zu erwarten, dass die Bildungstendenz der Alkylradikale als Vorläufermoleküle widerspiegelt (s. **Kapitel 10**). Betrachtet man in **Abbildung 6.1.2** das von U_a , U_b und U_c gebildete Muster, so ist eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Hexylmononitratmuster zu erkennen. Dieses Ergebnis unterstützt die gemachten Annahmen über die Identität der unbekanntes Verbindungen.

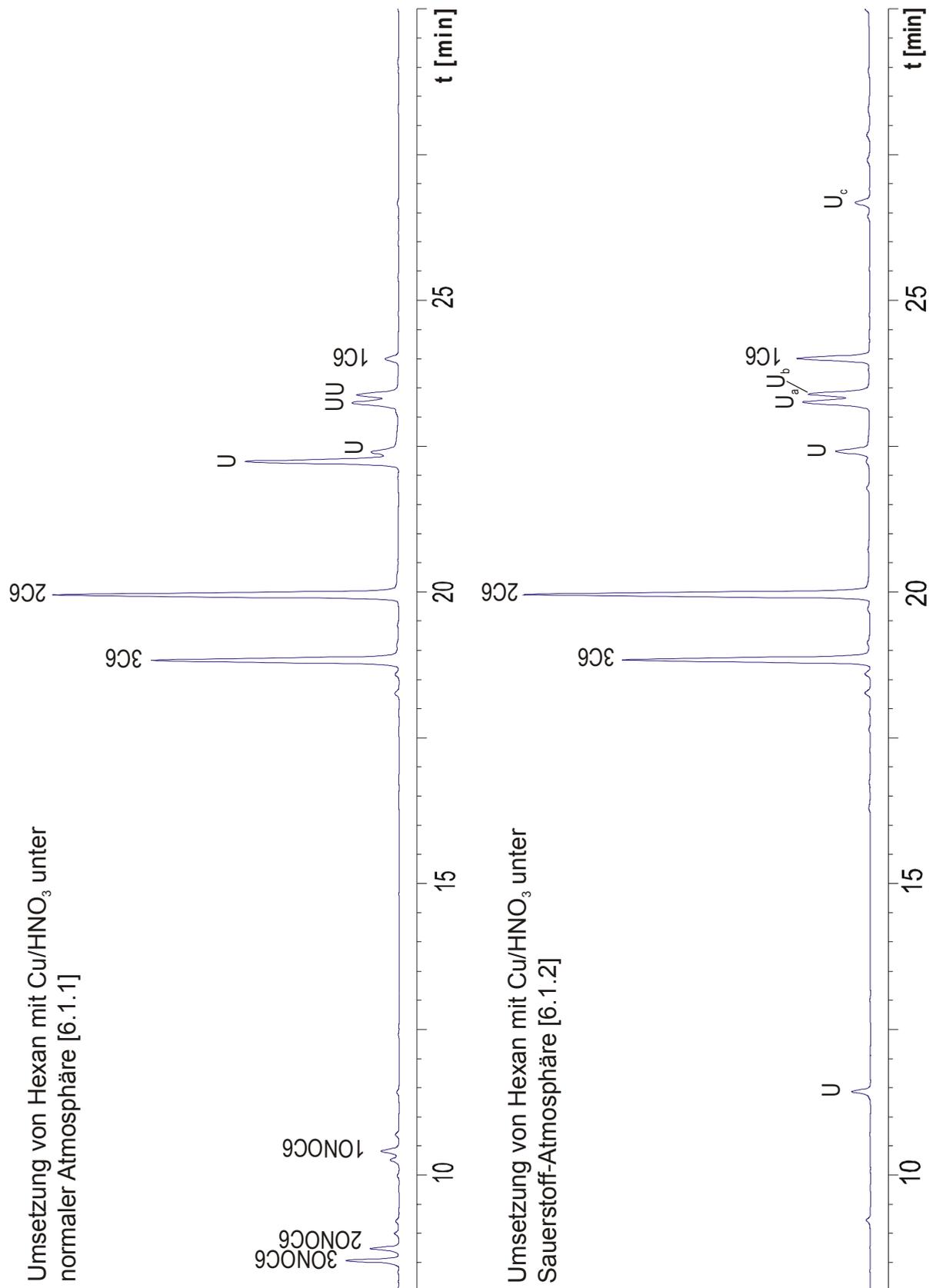


Abbildung 6.1: HRGC (DB 1301)/ECD: Radikalische Nitrierung von n-Hexan mit Cu/HNO₃ unter normaler und unter O₂-Atmosphäre (Trennbedingungen: **DB 1301-A**)

7 Gruppentrennung durch NP-LC

7.1 Grundlagen

Wie bereits besprochen werden in der Flüssigchromatographie (LC) Wechselwirkungen zwischen Analyt und sowohl stationärer als auch mobiler Phase für eine Trennung genutzt. Es sind zwei Arten von Flüssigchromatographie zu unterscheiden:

- Normalphasen (NP) -LC
- Umkehrphasen (RP) -LC

In der Normalphasen-LC werden polare stationäre Phasen wie Kieselgel, Aluminiumoxid, Florisil oder neuerdings auch Cyclodextrin verwendet. Die mobile Phase ist ein unpolares Lösungsmittel wie Pentan, Hexan oder leicht polare Lösungsmittel wie Dichlormethan und Aceton. Durch eine Veränderung der Zusammensetzung des Laufmittels kann dessen Elutionskraft verändert werden. Man beginnt meist mit einem Kohlenwasserstoff und erhöht dann üblicherweise den Anteil von Aceton oder CH_2Cl_2 , um auch die polareren Komponenten zu eluieren. Die Elutionskraft der Laufmittel wird durch die „elutrope Reihe“ beschrieben.

In der Reversed-phase-LC werden unpolare stationäre Phasen wie C2-, C8- und C18-Phasen verwendet. Das Kieselgel-Grundgerüst wurde hier chemisch unverändert belassen, jedoch wurden die aktiven OH-Gruppen an der Oberfläche der Partikel durch eine dann chemisch gebundene Phase derivatisiert und so dessen Eigenschaften verändert. Die gebräuchlichen mobilen Phasen sind: ACN, MeOH und Wasser oder deren Mischungen.

Die RP-LC wird heute sehr viel häufiger eingesetzt, da ein Großteil der Analyten eine höhere Affinität zu polaren Lösungsmitteln zeigt und deshalb mit RP-HPLC eine bessere Trennung erreicht wird. Die HPLC-Technik hat durch die sehr viel größere Trennleistung der HPLC-Säulen die Verwendung von Schwerkraftsäulen auf den präparativen Bereich eingeschränkt. Aber auch in der präparativen Chemie können schon seit längerem semipräparative oder auch präparative HPLC-Säulen eingesetzt werden.

7.2 Anwendung auf komplexe NO_y-Gemische

In der vorliegenden Arbeit wurde die NP-LC zur Matrixabtrennung bei den auftretenden komplexen Gemischen aus der radikalischen Nitrierung von Kohlenwasserstoffen benutzt. Durch die Komplexität der Mischungen und der Tatsache, dass viele der Produkte einen ähnlichen Dampfdruck aufweisen, was zu Koelution führt, ist eine vollständige Auftrennung dieser Mischungen nur mit gaschromatographischen Methoden nicht machbar. Das Problem der Koelution von Verbindungen lässt sich trotz hochauflösender GC (HRGC) nicht lösen. Im Arbeitskreis Analytische Chemie und Umweltchemie der Universität Ulm werden deshalb seit Jahren Verfahren entwickelt, die eine Vortrennung der Proben mittels flüssigchromatographischer Techniken beinhaltet. Durch diese Verfahren ist es möglich, die Matrix der zu untersuchenden Probe im Idealfall vollständig abzutrennen. Dadurch kann die Komplexität der Probe stark reduziert werden.

Die Aufgabenstellung für die LC lautete also:

- Abtrennung der nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe zur Verhinderung einer Störung der Chromatographie
- Trennung des Gemisches nach der Art der funktionellen Gruppe, hier also Abtrennung von Nitriten, Alkoholen, Aldehyden und bifunktionellen Nitraten von den gewünschten Alkylmononitraten

Außerdem mussten durch die LC präparative Mengen (bis zu 2ml Aufgabevolumen) chromatographierbar sein, eine Verwendung von HPLC-Techniken mit analytischen Säulen scheidet deshalb aus. Eine Verwendung der NP-LC bot sich für die vorliegende Aufgabenstellung an.

Von *Luxenhofer* wurde ein entsprechendes Verfahren bereits publiziert [Luxenhofer 1994]. Diese Technik wurde als Grundlage verwendet und leicht modifiziert dann auf die Synthesen angewandt. Durch das Verfahren von Luxenhofer ist es möglich, die Gruppe der Mononitrate von der Gruppe der Alkylnitrite und der polareren Gruppe der Hydroxy-, Keto- und Dinitrate zu trennen. Eine weitere Auftrennung der polareren Fraktion ist zwar auf diese Weise nicht möglich, aber für die vorliegende Arbeit reichte die Abtrennung dieser Gruppen aus.

Warum eine Trennung der Nitrite von den Nitraten überhaupt so möglich ist, zeigt ein Vergleich der gaschromatographisch bestimmten Retentionsinkremente von Nitriten und Nitraten in **Tabelle 7.1**. Das Retentionsinkrement ist nicht nur von der funktionellen Gruppe, sondern auch von deren Stellung im Molekül abhängig. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Retention der Nitrate etwa um $\Delta RI = 150$ größer ist als bei den Nitriten.

Stellung der funkt. Gruppe	ΔRI	Stellung der funkt. Gruppe	ΔRI
1-ONO ₂	385	1-ONO	217
2-ONO ₂	330	2-ONO	173
3-ONO ₂	325	3-ONO	170

Tabelle 7.1: GC-Retentionsinkremente der Nitrit- und Nitratfunktion in Abhängigkeit von ihrer Stellung
[Luxenhofer 1994, Kastler 1995]

7.3 Durchführung der Gruppentrennung

Das verwendete Laufmittel musste folgende Eigenschaften haben:

- Trennung ermöglichen
- leicht durch Abrotieren entfernbare sein (Vakuum nicht kleiner 900 mbar bei 40°C Badtemperatur) damit kein Verlust von kurzkettigen Alkylnitraten eintritt
- Lösungsmittel muss in hoher Reinheit erhältlich sein

Diese Punkte wurden ideal von n-Pentan erfüllt, weshalb dieses als mobile Phase für die ersten beiden Fraktionen verwendet wurde. Für die dritte Fraktion wurde eine Mischung aus Pentan/Aceton (4:1) verwendet, die eine größere Elutionskraft besitzt, sich aber immer noch leicht abrotieren lässt.

Als stationäre Phase wurde geglühtes (12 Stunden bei 350°C) Kieselgel 60 (0,2-0,5 mm) verwendet. Dieses wurde mit 1 Gewichtsprozent Wasser deaktiviert.

Wegen der hohen Flüchtigkeit des Laufmittels wurden Glassäulen mit Kühlmantel verwendet, um besonders im Sommer bei hohen Temperaturen ein zu starkes Verdunsten des Laufmittels

und damit auch eine eventuelle Blasenbildung in der Säule zu verhindern. **Abbildung 7.1** zeigt schematisch den Aufbau der NP-LC-Apparatur für die Gruppentrennung:

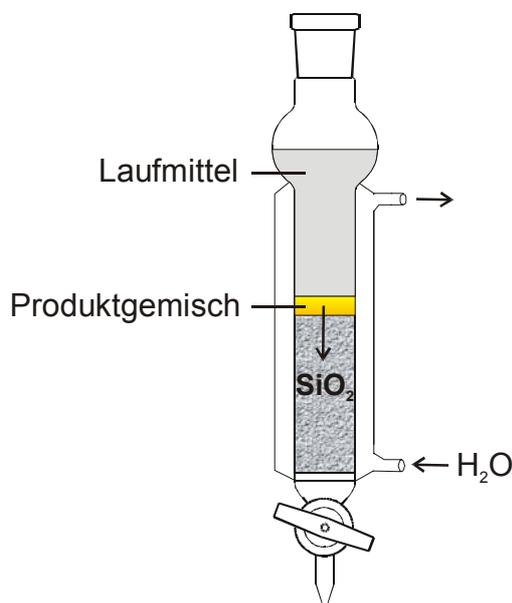


Abbildung 7.1: Glassäule mit Kühlmantel für NP-LC

Durchführung:

Die durch Wasserkühlung thermostatisierten Glassäulen (wichtig!! sonst Blasenbildung möglich) werden mit 4,5g Kieselgel (0,2-0,5 mm, 1 % H₂O) gepackt. Nach Aufgabe der Probe (0,5 – 2 ml) wird zuerst mit Pentan, später mit einem Pentan/Aceton-Gemisch eluiert.

Die Fraktionen enthalten:

<i>Fraktion</i>	<i>Volumen [ml]</i>	<i>enthält</i>
LC1	0-18	KW, Nitrite, Aldehyde,...
LC2	18-53	Mononitrate
LC3	53-88	Hydroxy-, Keto- und Dinitrate

Tabelle 7.2 : Fraktionen der NP-Gruppentrennung

Nach dem Schneiden und Sammeln der Fraktionen werden diese im leichten Vakuum (900 mbar, 40°C) eingengt. Es werden in Abhängigkeit von der für die Analyse benötigten Konzentration 0,2-1 ml n-Hexan oder iso-Oktan als Keeper zugegeben und die Fraktion dann auf dieses Volumen einrotiert.

Diese Lösungen können direkt durch HRGC/ECD analysiert werden. Für die vorliegende Arbeit wurden nur die LC1 und LC2 weiter verwendet und untersucht.

Zur Kinetik der Umsetzung von RH mit Cu/HNO₃ siehe **Kapitel 10**.

Alle synthetisierten Standards bzw. alle umgesetzten Alkanmischungen wurden nach der Synthese und Aufarbeitung noch durch SiO₂-NP-LC gereinigt. Auf diese Weise konnten saubere Alkylmononitrat-Standards des entsprechenden Kohlenwasserstoffs erhalten werden.

Die Simulationsprozedur besteht also aus zwei Teilen, der radikalischen Nitrierung mit Cu/HNO₃ und der anschließenden Aufreinigung mit NP-LC auf einer SiO₂-Schwerkraftsäule [Poster O. Eberhardt, EGS-Konferenz, Nizza 2003].

8 Synthese und Charakterisierung von Standardverbindungen

8.1 Alkylmononitrate

Im Gegensatz zum üblichen Verfahren einer gezielten Synthese einzelner Verbindungen wurde in der vorliegenden Arbeit auf eine solches Verfahren verzichtet. Stattdessen wurden die Standards unter den gleichen Bedingungen synthetisiert, unter denen später auch die Umsetzung der synthetischen KW-Gemische und Benzine erfolgen sollte (s. **Kapitel 12**). Bei diesem Verfahren wurden einzelne Kohlenwasserstoffe oder bei ausreichender Trennbarkeit mit HRGC auch Mischungen von n-Alkanen radikalisch mit Cu/HNO₃ nitriert. Dieses Verfahren hat Vor- und Nachteile.

Vorteile:

- nur die bei radikalischen Reaktionen in der Atmosphäre oder in der Simulationsprozedur wirklich entstehenden Nitrate werden so als Standard erhalten, eine große Zahl von nicht auftretenden Mononitraten muss so gar nicht erst synthetisiert werden
- auf diese Weise ist eine einfache, parallele Synthese mehrere Nitrate möglich
- viele der verwendeten Standards wären durch die üblichen Reaktionen (Substitution von Alkylhalogeniden mit Silbernitrat, Veresterung von Alkoholen,...) nicht synthetisierbar, da die benötigten Vorläufermoleküle nicht käuflich sind

Nachteile:

- keine Einzelstandards für eine einzelne Zuordnung von Signalen vorhanden
- gezielte Mischungen von einzelnen Nitraten können nicht gemacht werden
- die Konzentration der durch radikalische Nitrierung erhaltenen Standardlösungen ist sehr gering, eine Analyse mit HRGC/FID oder LC/UVD ist so meist nicht möglich

Durch das vorgestellte Verfahren konnten 71 Standardverbindungen synthetisiert werden. Eine Übersicht gibt **Tabelle 8.1**. Die Zuordnung der Signale erfolgte über Vergleich mit Literaturdaten [Schneider 1996, Woidich 1999], durch die Verknüpfung der Intensität der Signale mit der Stabilität der Vorläuferradikale, über RI-Werte oder durch Vergleich mit vorhandenen Alkylmoninitrat-Standards.

Tabelle 8.2 gibt einen Überblick über die relativen Retentionszeiten t_R der synthetisierten Standards.

n-Mononitrate	verzweigte Mononitrate	zyklische Mononitrate
3C5	2M4C4	cyC5
2C5	2M3C4	c-3McyC5
1C5	2M1C4	t-3McyC5
3C6	2M5C5	c-2McyC5
2C6	2M4C5	t-2McyC5
1C6	2M3C5	1McyC5
4C7	2M1C5	cyC6
3C7	3M3C5	c-4McyC6
2C7	3M2C5 (2 Diastereomere)	t-4McyC6
1C7	3M1C5	c-3McyC6
4C8	2,3M1C4	t-3McyC6
3C8	2M6C6	c-2McyC6
2C8	2M5C6	t-2McyC6
1C8	2M4C6	1McyC6
5C9	2M3C6	
4C9	2M1C6	
3C9	2,2,4M5C5	
2C9	2,2,4M3C5	
1C9	2,2,4M1C5	
5C10	2,3,4M1C5 (2 Diastereomere)	
4C10	2,3,4M4'C5	
3C10		
2C10		
1C10		
6C11		
5C11		
4C11		
3C11		
2C11		
1C11		
6C12		
5C12		
4C12		
3C12		
2C12		
1C12		
1PhC1*		
36	21	14

Tabelle 8.1: Synthetisierte Alkylmononitratstandards durch Umsetzung des Kohlenwasserstoffs mit Cu/HNO₃

Mit * gekennzeichnete Standards wurden freundlicherweise von *A. Grünert* und *S. Woidich* (Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie) zur Verfügung gestellt.

n-Mononitrate	r_G	cycl./verz. Mononitrate	r_G
3C5	0,26	cyC5	0,40
2C5	0,27	XMcyC5	0,46
1C5	0,34	XMcyC5	0,47
3C6	0,38	XMcyC5	0,48
2C6	0,40	1McyC5	0,54
1C6	0,49	cyC6	0,54
4C7	0,50	t-2McyC6	0,60
3C7	0,52	c-2McyC6	0,60
2C7	0,54	t-3McyC6	0,61
1C7	0,64	c-4McyC6	0,62
4C8	0,64	c-3McyC6	0,63
3C8	0,66	t-4McyC6	0,63
2C8	0,69	1McyC6	0,69
1C8	0,78	2M3C4	0,25
5C9	0,78	2M1C4	0,29
4C9	0,78	2M4C4	0,30
3C9	0,80	2M4C5	0,33
2C9	0,83	2M3C5	0,34
1C9	0,92	2M1C5	0,41
5C10	0,91	2M5C5	0,44
4C10	0,92	3M2C5	0,37
3C10	0,94	3M2C5	0,38
2C10	0,96	3M3C5	0,42
1C10	1,05	3M1C5	0,44
<i>HCP</i>	1,00	2,3M1C4	0,40
6C11	1,03	2M4C6	0,44
5C11	1,04	2M3C6	0,46
4C11	1,04	2M5C6	0,49
3C11	1,07	2M1C6	0,55
2C11	1,09	2M6C6	0,58
1C11	1,17	2,2,4M3C5	0,48
6C12	1,16	2,2,4M1C5	0,40
5C12	1,16	2,2,4M5C5	0,56
4C12	1,17	2,3,4MYC5	0,60
3C12	1,19	2,3,4MYC5	0,61
2C12	1,21	2,3,4MYC5	0,65
1C12	1,25		
1PhC1	0,69		

Tabelle 8.2: Relative Retentionszeiten der Mononitratstandards aus HRGC (DB5-MS)/ECD-Messungen mit Heptachlorpropan (HCP) als Standard (Trennbedingungen: **DB5**)

Teilweise war keine exakte Zuordnung der Signale zu den Isomeren möglich: X: c/t-2/3 Y: 1/4'

Die Alkylmoninitratgemische wurden sowohl mit HRGC/ECD als auch HRGC/MS(NCI) analysiert.

In **Abbildung 8.1** befindet sich das HRGC-Chromatogramm einer Probe aus radikalisch nitriertem Methylcyclohexan nach Aufreinigung mit SiO₂-NP-LC. Hier ist die gute Trennleistung des verwendeten HRGC/ECD-Systems zu sehen.

In **Abbildung 8.2** ist das HRGC/MS(NCI)-Chromatogramm von nitriertem 2-Methylbutan (i-Pentan) im Scan-Mode zu sehen. Aus dieser Messung heraus konnten aufgrund der Fragmentierung (NO_2^+ ($m/z = 46$) und $(M-46)^+$) eindeutig die drei Signale als i-Pentylmononitrate identifiziert werden. Exemplarisch ist in **Abbildung 8.3** das NCI(CH₄)-Massenspektrum von 2M3C4 abgebildet.

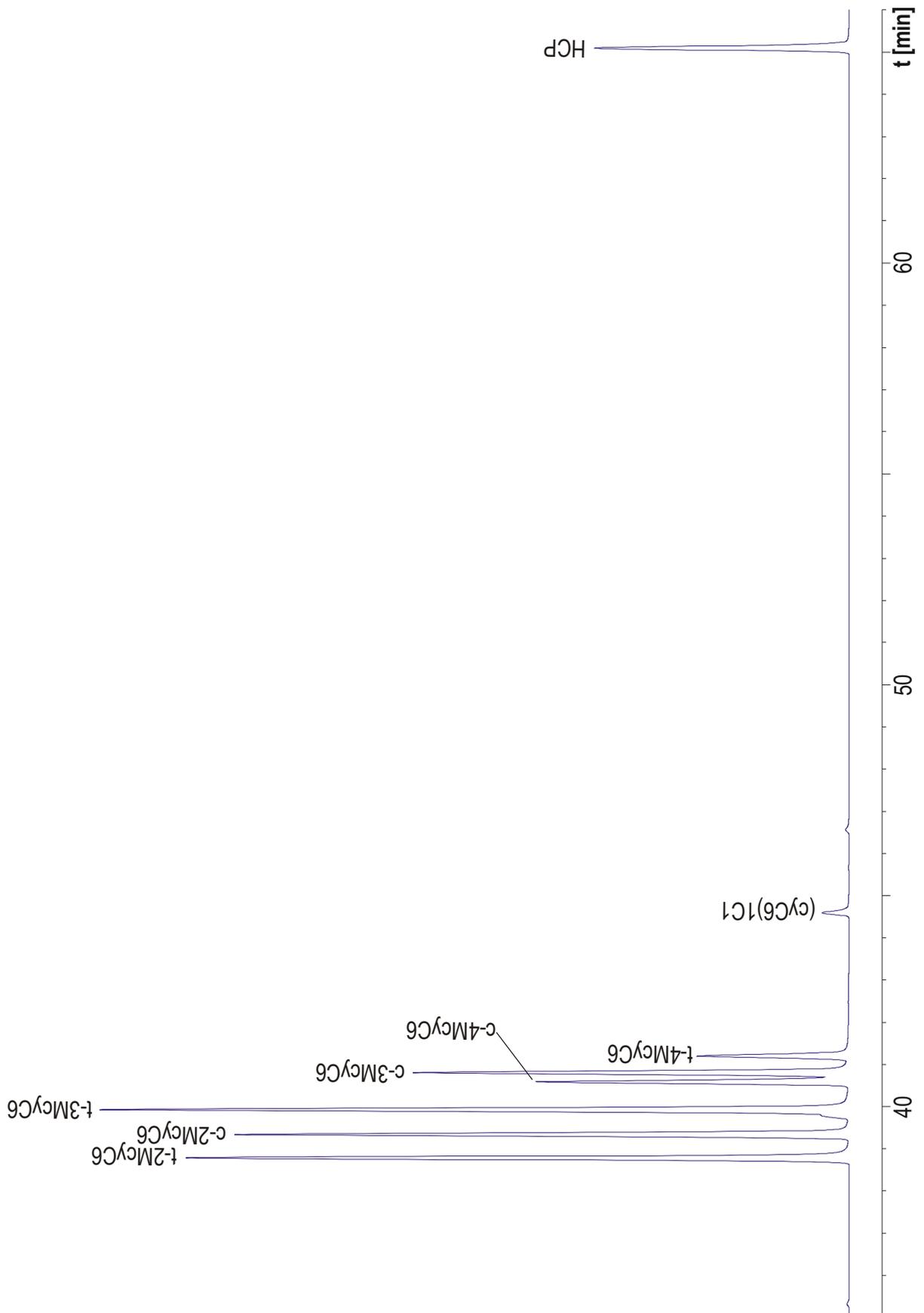


Abbildung 8.1: HRGC (DB5-MS)/ECD: Nitriertes Methylcyclohexan nach SiO₂-NP-LC (Trennbedingungen: **DB5**). Zuordnung nach [Schneider 1996]

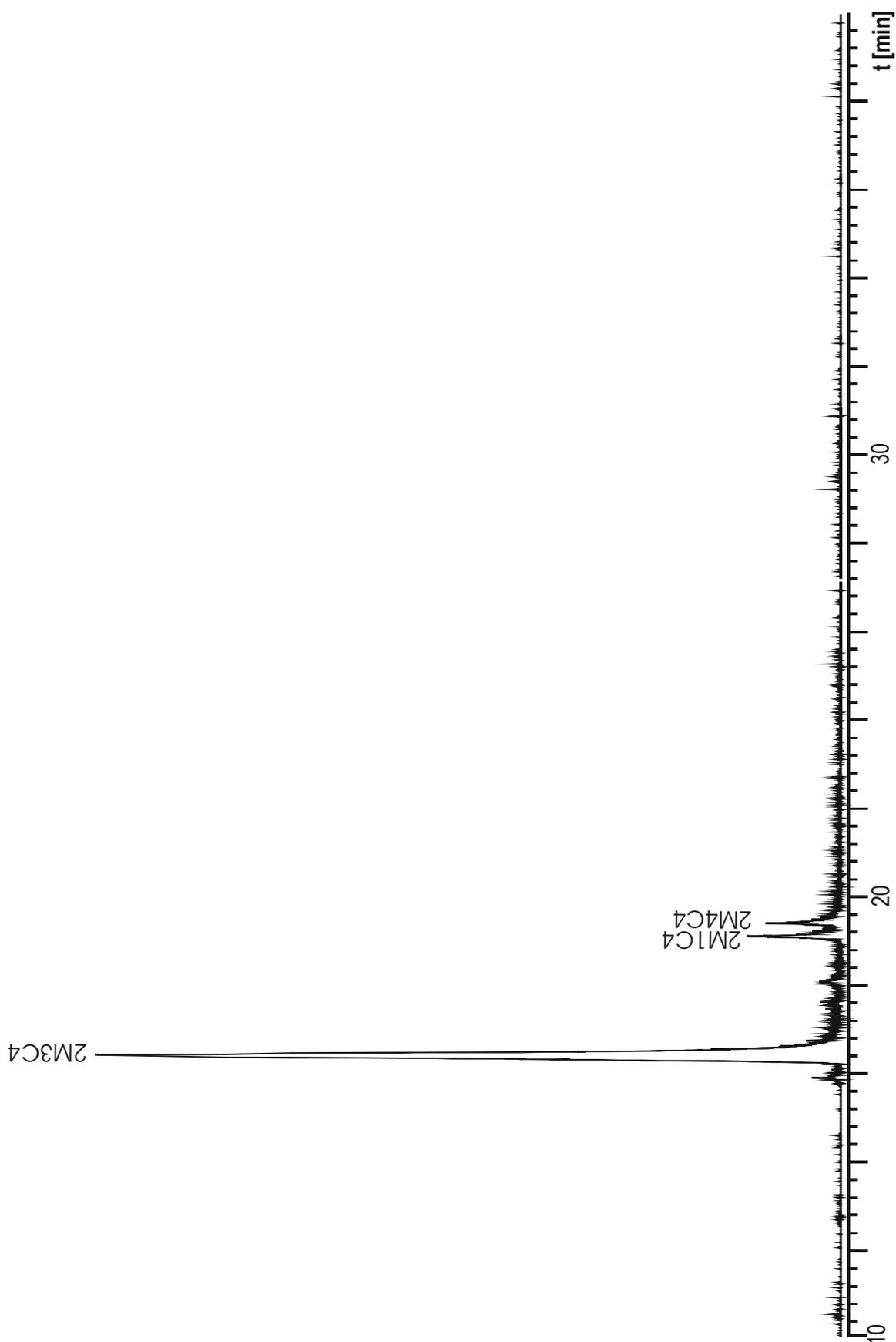


Abbildung 8.2: HRGC (SIL 19)/MSD (TIC) : Nitriertes 2-Methylbutan nach SiO₂-NP-LC
(Trennbedingungen: **SIL19**). Zuordnung der Signale durch Korrelation der auftretenden
Signalintensitäten mit der Stabilität der intermediären i-Pentylradikale.

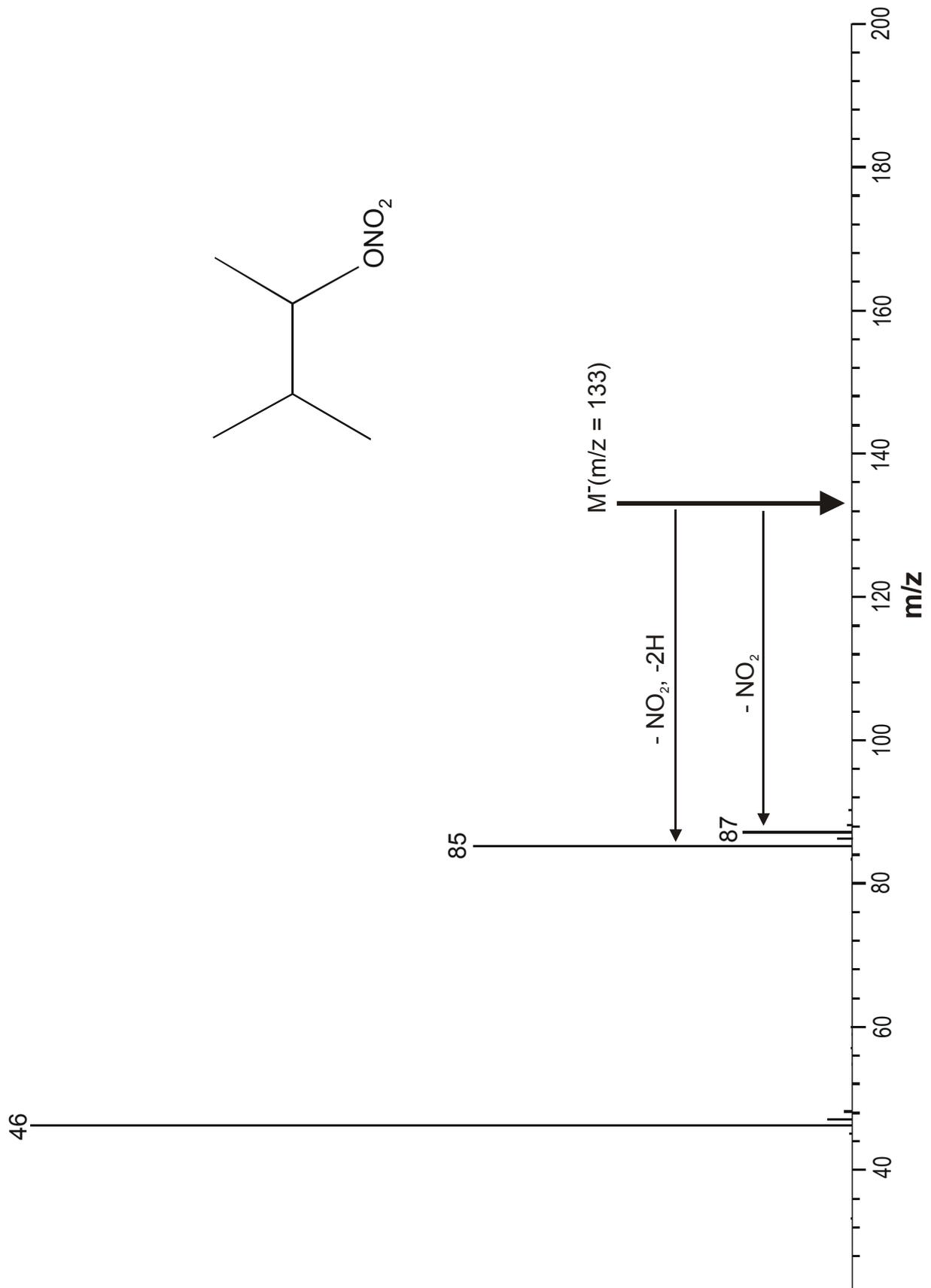


Abbildung 8.3: NCI(CH₄)-Massenspektrum von 2M3C4 (MW: 133 u)

8.2 Nitrierung olefinischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe

Bisher wurde lediglich den paraffinischen Kohlenwasserstoffen und ihren Mononitraten Beachtung geschenkt. In dieser Arbeit wurde als Teilgebiet auch die Umsetzung ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Cu/HNO₃ untersucht.

Am Beispiel von Cyclohexen und Toluol wurde untersucht, zu welchen Produkten eine Umsetzung mit Cu/HNO₃ führt. Die Umsetzung erfolgte analog der Umsetzung von gesättigten Kohlenwasserstoffen. Allerdings wurde keine Aufreinigung vorgenommen um interessierende Neben- oder Folgeprodukte nicht abzutrennen.

Der Mechanismus der Nitrierung der olefinischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Cu/HNO₃ unterscheidet sich deutlich von dem der Alkane. Aus diesem Grund sollen mögliche Mechanismen kurz skizziert werden:

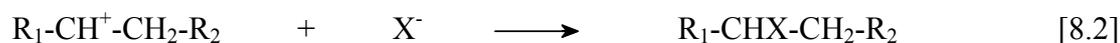
Olefine reagieren in der Atmosphäre sehr schnell durch Addition von Radikalen (OH• oder NO₃•) an die Doppelbindung unter Ausbildung einer bifunktionellen Spezies. Aufgrund der hohen Konzentration von OH-Radikalen in der Atmosphäre ist die vermehrte Bildung von Hydroxyverbindungen zu erwarten. In Anwesenheit von Sauerstoff und NO ist die Bildung von Hydroxyalkylnitraten möglich.

Für die Reaktion von Olefinen mit Cu/HNO₃ kommt folgender Mechanismus in Frage, der an der Phasengrenze zwischen organischer und wässriger, stark saurer Phase ablaufen kann. Der Mechanismus ist analog dem einer Addition von HX an eine Doppelbindung [Brückner 1996] zu betrachten:



Es handelt sich hier nicht um einen radikalischen Mechanismus. Das elektrophile Proton addiert sich an die elektronenreiche Doppelbindung des Olefins. Die Addition erfolgt so, dass das entstehende Carbokation möglichst stabil, also höher substituiert ist (Markownikow-Produkt). Bei symmetrisch substituierten Doppelbindungen ist eine Anlagerung an beiden Kohlenstoffatomen der Doppelbindung gleich wahrscheinlich.

Der nächste Schritt der Reaktion ist nun die Anlagerung eines Anions (hier NO_3^-) an das Carbokation.



Für $\text{X} = \text{NO}_3^-$ erhält man so Alkylmononitrate durch Addition von HNO_3 an die olefinische Doppelbindung. Es ist wahrscheinlich, dass auch bifunktionelle Produkte und Nitrate entstehen.

Abbildung 8.2.1 zeigt das Chromatogramm des mit Cu/HNO_3 umgesetzten Cyclohexens.

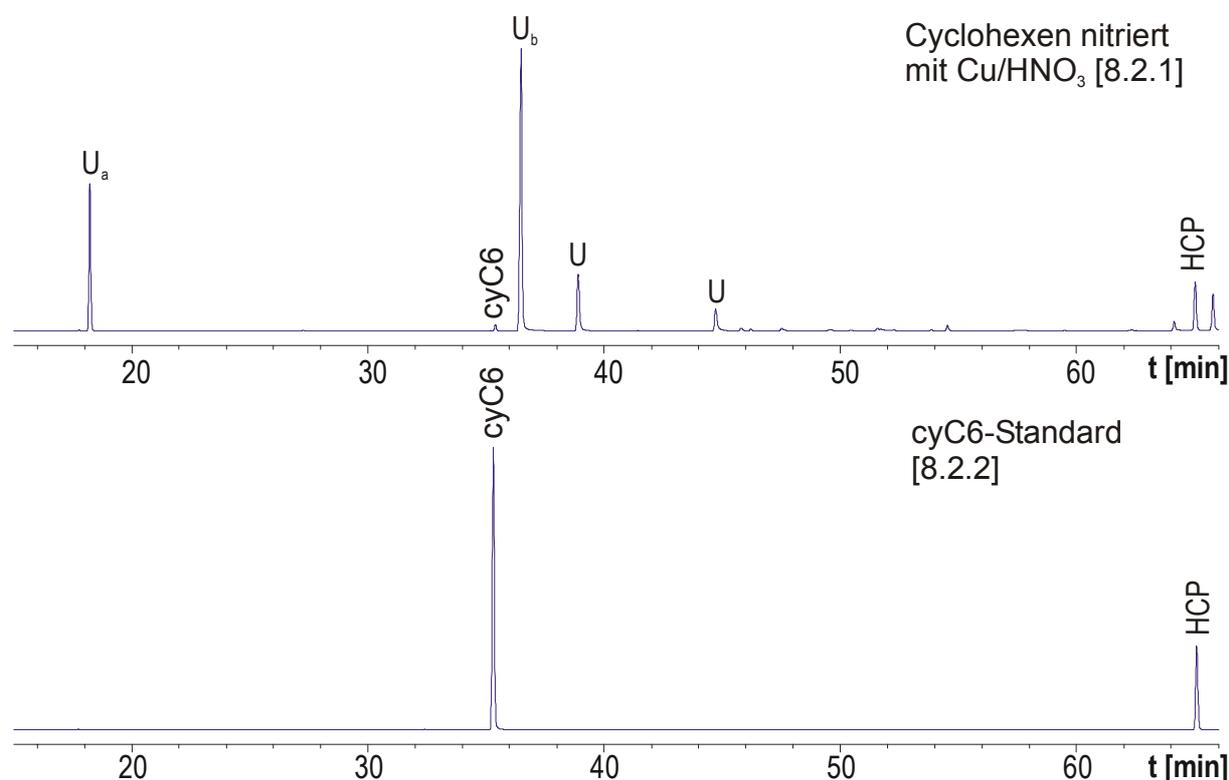


Abbildung 8.2: HRGC (DB5-MS)/ECD: Nitriertes Cyclohexen mit Cu/HNO_3 im Vergleich mit einem Cyclohexylnitratstandard (Trennmethode: **DB5**)

Die relativ zu der nach Gl. [8.1] und [8.2] erwarteten Cyclohexylnitratmenge große Menge der entstandenen Nebenprodukte U deutet darauf hin, dass andere dominierende Reaktionen parallel ablaufen müssen. Um herauszufinden, ob die formulierte Addition von HNO_3 an die Doppelbindung des Cyclohexens unter den gewählten Bedingungen überhaupt abläuft, wurde *Cyclohexen mit HNO_3 versetzt, das Ganze 24 Stunden gerührt* und anschließend mittels HRGC/ECD untersucht. Es konnte in diesem Experiment keine Bildung von cyC6 festgestellt werden. Eine einfache elektrophile Addition von HNO_3 an die Doppelbindung läuft nicht ab.

Auch eine Addition von NO_2/NO_3 an die Doppelbindung und der weitere Abbau des entstehenden Nitrooxyalkylradikal mit Sauerstoff und NO_x ist möglich. Die hierbei entstehenden Produkte (Di-, Hexhydroxy- und Ketonitrate und -nitrite) besitzen jedoch einen höheren RI als die auftretenden U, so dass es sich hier um andere Verbindungen handeln muss. Ein Vergleich des Retentionsindex von U_a mit bekannten RI aus der Literatur ergab, dass es sich bei U_a um Cyclohexylnitrit ONOCyC_6 handeln könnte. Die Struktur der anderen U ist noch unbekannt. Die geringen Mengen cyC_6 könnten durch eine radikalische Addition von $\bullet\text{NO}_3$ und $\bullet\text{H}$ an die Doppelbindung des Cyclohexen-Moleküls entstehen.

Von *Titov* wurde bereits eine Umsetzung von Cyclohexen mit NO_2 in Bromoform durchgeführt. Als Produkt wurde ein Nitrobromocyclohexan durch Addition von $\bullet\text{NO}_2$ und $\bullet\text{Br}$ an die Doppelbindung erhalten [Titov 1963]. Die Bildung von Nitrocyclohexan durch Addition von NO_2 (aus Cu/HNO_3) und eines H-Atoms (von einem anderen Cyclohexenmolekül abstrahiert) an Cyclohexen wäre analog zu formulieren. Gestützt wird diese These durch die Ergebnisse der radikalischen Nitrierung von Hexan. Das gebildete Nitrocyclohexan müsste dann ein wenig stärker retardiert werden als cyC_6 . Aus **Abbildung 8.2.1** kann man entnehmen, dass dies bei U_b der Fall ist. Eine Identifizierung von U_b steht jedoch noch aus.

Abschließend kann gesagt werden, dass alle vorgestellten Mechanismen noch durch einen Nachweis ihrer Produkte durch weitergehende Analysen zum Beispiel mit HRGC/MS bewiesen werden müssen. Dies steht noch aus und ist deshalb Gegenstand zukünftiger Forschung.

Die Struktur von Toluol lässt vermuten, dass die Nitrierung sowohl am aromatischen Kern (unter bestimmten Bedingungen) als auch an der Methylgruppe ablaufen kann. Unter den vorliegenden Bedingungen ist die Wahrscheinlichkeit einer radikalischen Reaktionsführung hoch. Unter dieser Voraussetzung wird der Angriff an der Methylgruppe (unter Bildung der gleichen Zwischenstufen und Produkte wie beim Abbau von Paraffinen) erfolgen, der aromatische Kern wird von der Radikalen nicht angegriffen. Bei der Reaktion an der Methylgruppe kommt es zur Bildung von Benzylnitrat (1PhC1). In **Abbildung 8.3** ist das ECD-Chromatogramm des nitrierten Toluols abgebildet:

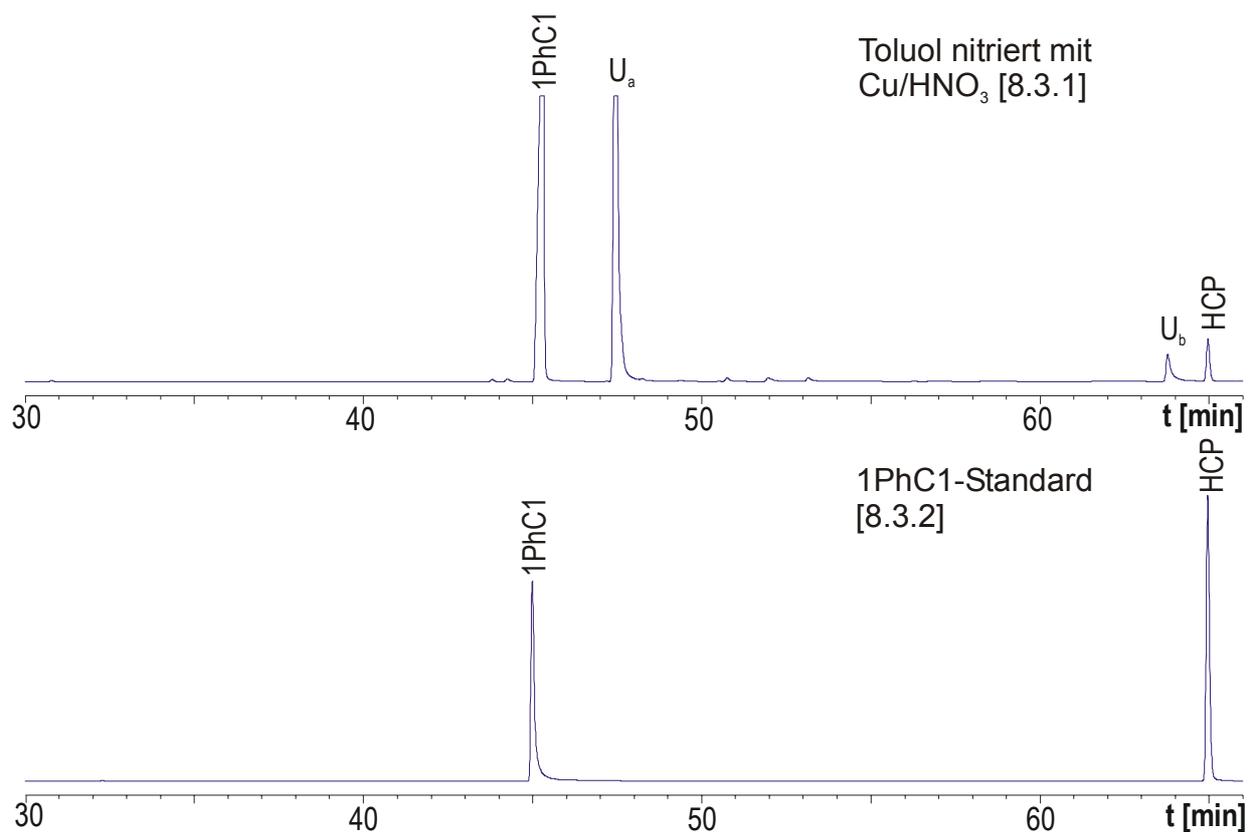


Abbildung 8.3: HRGC (DB5-MS)/ECD: Chromatogramm von nitriertem Toluol verglichen mit einem Benzylnitratstandard (Trennbedingungen: DB5)

Wie in **Abbildung 8.3.1** zu sehen ist, werden auch hier bisher nicht identifizierte Nebenprodukte U gebildet.

Durch eine Anlagerung von NO_2 an ein Benzylradikal kann Phenylnitromethan entstehen [Titov 1963]. Der kleine zeitliche Abstand der Signale von 1PhC1 und U_a macht es wahrscheinlich, dass es sich bei U_a um eine Nitroverbindung handelt. Dieser Schluss wurde auf der Basis der Erkenntnisse der Nitrierung von n-Hexan gezogen. Untersuchungen mit HRGC/MS-Techniken könnten Aufschluss über die Identität von U_a geben.

Benzylnitrat entsteht jedoch als Hauptprodukt bei dieser Umsetzung, was für eine radikalische Reaktionsführung und einen Angriff an der Methylgruppe von Toluol spricht. Die Bildung von Benzylnitrat ist im Vergleich zur Bildung von U_a als dominierend anzusehen.

Nach einer Aufreinigung durch NP-LC kann das erhaltene Arylalkylmononitrat 1PhC1 aus LC2 als Standardverbindung eingesetzt werden

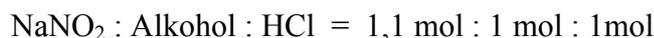
8.3 Alkylnitrite

Die Alkylnitrite RONO als Ester der salpetrigen Säure wurden nach einem bekannten Verfahren von *Kastler* synthetisiert [Kastler 1995]. Die Durchführung war apparativ unkompliziert. Die Nitrite wurden aus den jeweiligen Alkoholen durch Veresterung mit salpetriger Säure gewonnen. Wegen der geringen Stabilität der salpetrigen Säure muss diese in situ aus NaNO_2 und HCl erzeugt werden.

Die Reaktionsgleichung lautet:



Die Verhältnisse der Stoffmengen für die Eduktzusammensetzung sind wie folgt:



Durchführung:

Der Alkohol wird in einem Zentrifugenglas vorgelegt und in 4 ml Hexan gelöst. Die berechnete Menge an NaNO_2 wird in Wasser gelöst, zur vorherigen Mischung zugegeben und das Ganze dann im Eisbad abgekühlt. Nach tropfenweiser Zugabe von gekühlter, 32 %iger HCl (8,8 mol/l) wird das Gefäß nach jeder Zugabe rasch mit einem Glasstopfen verschlossen und kräftig geschüttelt. Dabei wird die bei der Verdünnung der HCl freiwerdende Reaktionswärme in kurzen Abständen durch Kühlen im Eisbad abgeführt.

Nach der Phasentrennung wurde die obere organische Phase entnommen und nach Zugabe von 4ml 10% NaHCO₃-Lösung kräftig geschüttelt und so von noch vorhandener Säure befreit. Zum Trocknen lässt man die Hexanphase über eine Na₂SO₄-Mikrosäule laufen.

Meist wurde nicht die ganze berechnete Menge an HCl zugegeben, da keine Reaktion an der Phasengrenze mehr ablief. Durch nicht umgesetzte salpetrige Säure könnten bei deren Disproportionierung nitrose Gase entstehen, die zur Bildung von hier unerwünschten Nebenprodukten wie Alkylnitrat führen könnten.

Die Reaktion der Alkohole verläuft in guter Ausbeute. Die Probe muss noch etwa um den Faktor 10³ verdünnt werden, damit die Konzentration für eine Analyse mit HRGC/ECD geeignet ist.

Nach diesem Verfahren wurden aus den entsprechenden Alkoholen folgende vier Alkylnitrite synthetisiert:

3-ONOC6 2-ONOC6 1-ONOC6 ONOCyC5

9 Synthese von Alkylnitratem aus Nitritvorläufern

Die Möglichkeit der Bildung von Alkylnitratem aus Alkylnitritem soll in diesem Kapitel erörtert werden. Die auch in der Atmosphäre mögliche photochemische Umwandlung von Nitritem zu Nitratem soll auf verschiedenen Wegen simuliert werden. Die allgemeine Reaktionsgleichung für die Oxidation eines Alkylnitrits mit Sauerstoff lautet:

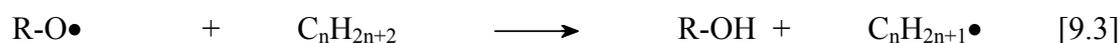
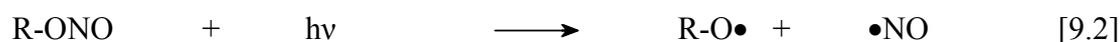


In der Atmosphäre kommt es zur Bildung von Alkylnitritem wenn NO im Überschuss vorliegt, sonst werden durch Oxidation der Alkylnitrite die sehr viel stabileren Alkylnitrate gebildet. Diese atmosphärischen Mechanismen sollen durch analoge oder chemisch ähnliche Reaktionen im Labor simuliert werden. Dies wurde auf unterschiedlichen Wegen versucht.

9.1 Photooxygenierung

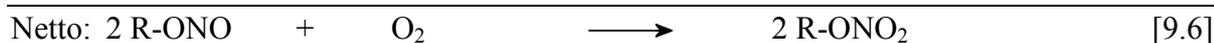
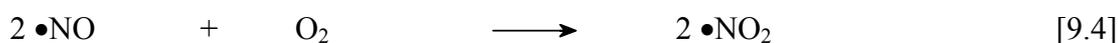
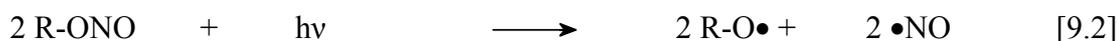
Eine bekannte Reaktion ist die Oxidation von t-Butylnitrit unter O₂-Atmosphäre und UV-Bestrahlung [Houben 2003]. Die Photolyse von Alkylnitritem ist von *Kastler* [Kastler 1995] bereits untersucht worden. Es handelt sich um eine sehr schnelle Reaktion 1. Ordnung, durch die innerhalb von 60 Minuten etwa 60 % der vorhandenen Alkylnitrite durch Bestrahlung bei $\lambda = 366 \text{ nm}$ abgebaut wurden. Mit Sonnenlicht wurde durch den Anteil der kürzerwelligen Strahlung ($\lambda \geq 290 \text{ nm}$) am Spektrum ein noch schnellerer Abbau der Nitrite erreicht. Durch diesen schnellen Abbau der photolabilen Alkylnitrite ist deren Konzentration in der Atmosphäre in der Regel unterhalb der Nachweisgrenze.

Der Mechanismus für die Photolyse von Alkylnitritem in organischen Lösungsmitteln (hier C_nH_{2n+2}) wurde von *Kastler* folgendermaßen formuliert:



Das entstehende Alkylradikal wird durch Reaktionen mit O₂ und NO weiter abgebaut. Als Produkte können dabei Alkylnitrate auftreten. Diese Alkylnitrate konnten nachgewiesen werden. Das Alkylnitrit wird auf diese Weise zum ECD-inaktiven Alkohol abgebaut.

Durch entsprechende Wahl der Reaktionsbedingungen kann nun nicht nur eine Photolyse des Alkylnitrits sondern zusätzlich eine Oxidation zum Alkylnitrat erreicht werden. Dies wird durch die Durchführung der Reaktion unter O₂-Atmosphäre erreicht. Der Mechanismus der Reaktion wird dann folgendermaßen formuliert:



Die Ergebnisse der Reaktionen sind denen des atmosphärischen Abbaus sehr ähnlich obwohl die Reaktion wiederum in kondensierter Phase abläuft.

Durchführung:

25 µmol des Alkylnitrits werden in 4ml Hexan gelöst. Die Hexanphase wird in ein Zentrifugenglas (Duranglas) gefüllt. Unter Bestrahlung mit einer Niederdruckquecksilberlampe wird 5 Stunden lang ein schwacher O₂-Strom durch die Hexanphase geblasen. Nach 5 Stunden wird die Reaktionsmischung kurz bei leichtem Vakuum von noch gelöstem Sauerstoff befreit und kann dann analysiert werden. Es hat ein fast vollständiger Umsatz stattgefunden.

Auf diese Weise konnten Nitrite vollständig zu Nitraten oxidiert werden. Ein Auftreten von Nitraten, bei denen die Nitrooxygruppe -ONO₂ an einer anderen Position sitzt als die ONO-Funktion im Alkylnitrit als Vorläufermolekül, kann durch eine H-wanderung entlang der Kohlenstoffkette erklärt werden. Das Auftreten der Isomeren (hier weniger als 5 %) konnte nachgewiesen werden. Das Experiment wurde mit einer Mischung aus 2ONOC6 und 3ONOC6 durchgeführt. In **Abbildung 9.1** ist deutlich die Abnahme der Nitritsignale und gleichzeitig eine Zunahme der Nitratsignal von 3C6 und 2C6 zu erkennen.

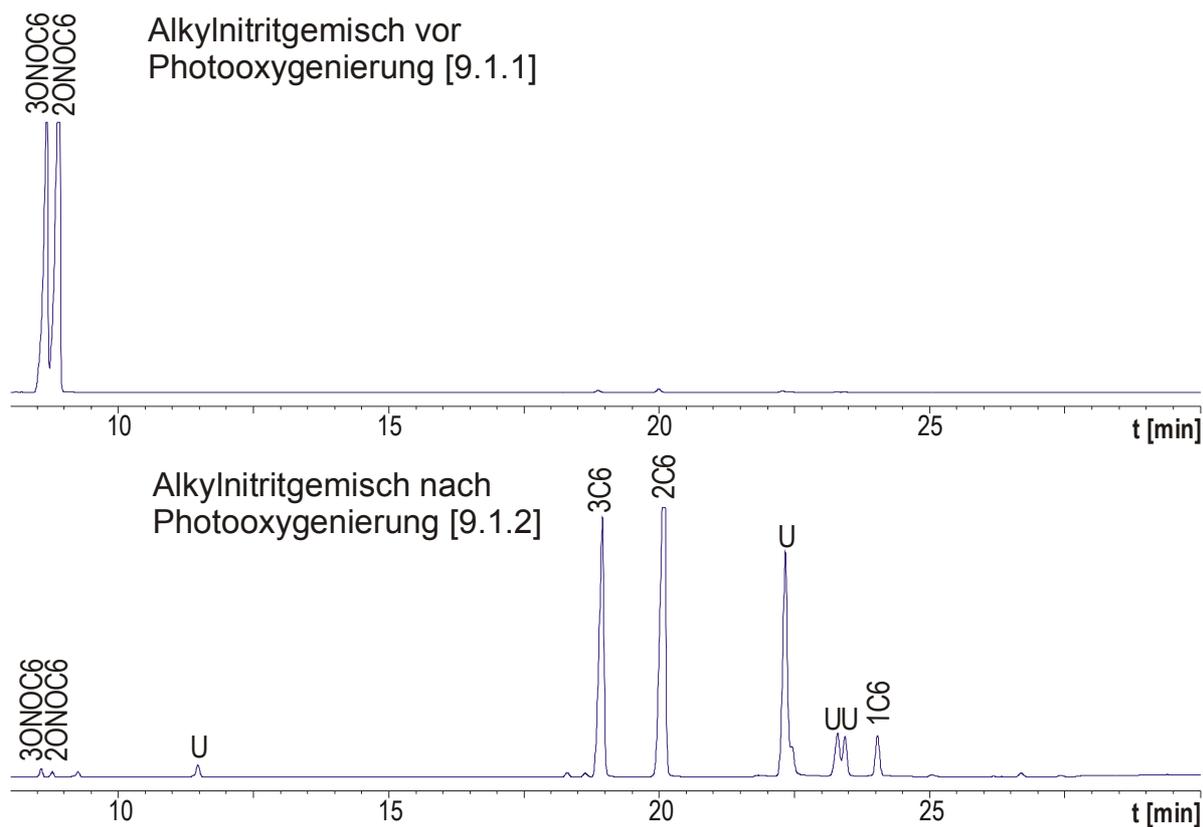


Abbildung 9.1: HRGC (DB 1301)/ECD: Alkylnitritmischung (2ONOC6/3ONOC6) vor und nach Photooxygenierung mit O₂ unter UV-Bestrahlung (Trennbedingungen: **DB 1301-A**)

Von Kastler wurde festgestellt, dass sich die Responsefaktoren von Nitriten und Nitraten nicht wesentlich unterscheiden. Aus diesem Grund kann durch Vergleich der Peakflächen der Signale der Reaktionsfortlauf und die Umsetzung abgeschätzt werden. Die Bildung von 1C6 ist nicht trivial.

Der Reaktionsverlauf, der zur Bildung dieser unbekanntem Verbindungen U führt, ist noch nicht vollständig aufgeklärt und kann deshalb noch nicht kommentiert werden.

9.2 Oxidation mit Fenton's Reagenz

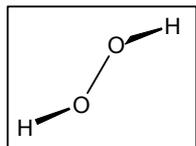


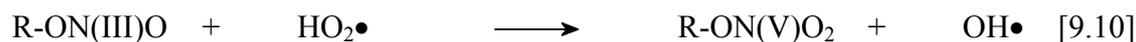
Abbildung 9.2: Struktur von Wasserstoffperoxid H_2O_2

Wasserstoffperoxid ist eine farblose, stark oxidierende, metastabile Verbindung. Sie besitzt eine starke thermodynamische Triebkraft zu H_2O und O_2 zu zerfallen, der Bruch der O-O-Bindung ist jedoch kinetisch gehemmt. Unter normalen Bedingungen kann H_2O_2 deshalb nicht alleine zur Oxidation genutzt werden. Allerdings kann H_2O_2 durch Zusatz von Katalysatoren aktiviert werden.

Unter dem Namen *Fenton's Reagenz* ist eine Mischung aus Fe(II)-Salzen und Wasserstoffperoxid bekannt. Fe(II) aktiviert H_2O_2 und ermöglicht so den Einsatz als oxidierendes Agens. *Fenton's Reagenz* wird auch in der organischen Chemie zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Aus H_2O_2 bilden sich mit Fe(II) und durch dessen Oxidation entstandenes Fe(III) mehrere reaktive Spezies [Holleman 1995]:



Mit diesen gebildeten Spezies kann nun eine Oxidation des Alkylnitrits auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Der Angriff erfolgt jedoch immer durch ein Sauerstoffatom am Stickstoff des Alkylnitrits:



Der Angriff auf die Nitritfunktion durch das Hydroperoxyradikal in [9.10] oder das aktivierte H_2O_2 in [9.11] entspricht der atmosphärischen Oxidation von NO zu NO_2 durch Peroxyradikale. Eine dritte Möglichkeit ist die Abspaltung von NO, Oxidation von NO zu NO_2 durch Sauerstoff und anschließende Rekombination der Radikale unter Bildung eines Alkylnitrats R-ONO_2 .

Durchführung:

1 mmol Alkylnitrit wird in einem 10 ml Rundkolben vorgelegt. Dann werden 2,5 ml einer 2 % FeSO_4 -Lösung zugegeben. Anschließend erfolgt langsame Zugabe von 2,5 ml einer 4 % Wasserstoffperoxidlösung. Der pH-Wert wird, wenn nötig, mit verdünnter Schwefelsäure auf etwa 3-4 eingestellt. Das Ganze wird 48 Stunden gerührt. Dann wird die wässrige Phase dreimal mit 2 ml Pentan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird dreimal mit 3 ml demineralisierten Wassers gewaschen und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Unter leichtem Vakuum wird die Lösung dann bis auf etwa 1 ml einrotiert (Keeper: *i*-Oktan) und anschließend per NP-LC aufgereinigt. Da das Verhältnis von Nitrit zu Nitrat von Interesse ist, wurden die Fraktionen LC1 und LC2 vereinigt, eingeeengt und dann mit HRGC/ECD analysiert.

Wie in **Abbildung 9.3** zu sehen ist, konnte das eingesetzte 1-Pentylnitrit auf diese Weise vollständig oxidiert oder abgebaut werden. Es kommt anders als bei der Photooxygenierung zu keiner Isomerisierung jedoch zur Bildung eines noch unbekanntes ECD-aktiven Nebenprodukts U, das aber durch die NP-LC vom Nitrat abgetrennt werden kann. Auch mit dieser Methode kann also der atmosphärische Ablauf simuliert werden.

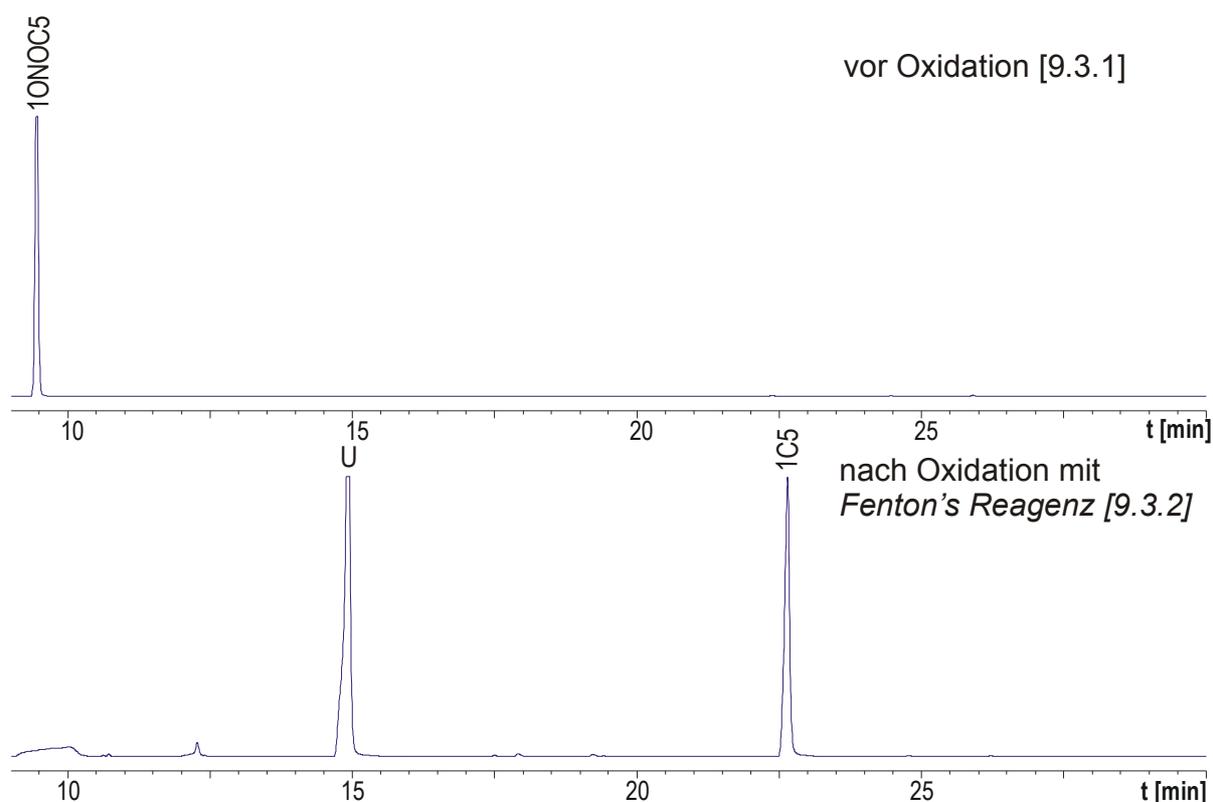


Abbildung 9.3: HRGC (DB5-MS)/ECD: 1-Pentylnitritlösung vor und nach der Reaktion mit *Fenton's* Reagenz (Trennbedingungen: **DB5**)

9.3 Oxidation mit Organoperoxiden

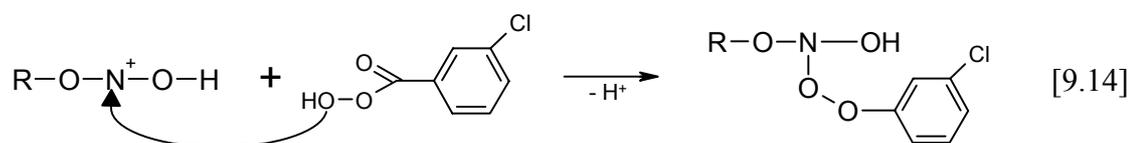
Die Bedeutung von Alkylperoxyradikalen für die Konversion von NO zu NO₂ wurde bereits besprochen. Aus diesen Überlegungen heraus wurde nun versucht, durch Reaktion eines Alkylnitrits mit einer Peroxyverbindung diesen Abbau zu simulieren.

Als Organoperoxid wurde m-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) verwendet. Der vielseitige Einsatz von MCPBA ist aus der organischen Chemie bekannt. Es wird hier u.a zur Oxidation von Ketonen zu Estern in der sogenannten *Baeyer-Villiger-Oxidation* verwendet. Ein analoger Mechanismus ist für die Oxidation von Nitriten zu Nitraten zu erwarten:

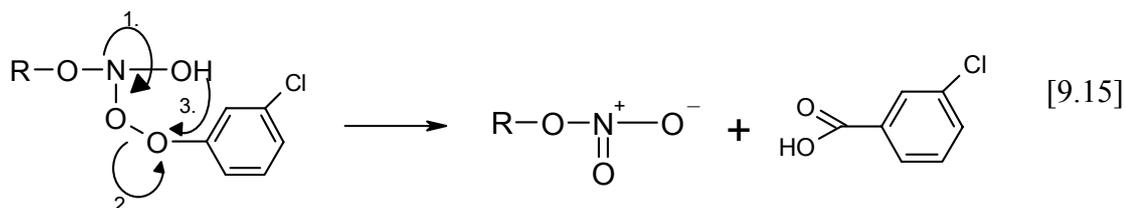
1. Protonierung des terminalen Sauerstoffs der Nitritfunktion zur Erhöhung des elektrophilen Charakters des Stickstoffs



2. Nukleophiler Angriff von MCPBA am Stickstoff unter Abspaltung eines Protons



3. Abspaltung von m-Chlorbenzoesäure unter Bildung des Alkylnitrats



Durch Einsatz von MCPBA gelingt es ebenfalls, Alkylnitrite quantitativ zu Alkylnitraten zu oxidieren. In **Abbildung 9.4** ist sehr gut die Abnahme des Signals von 1-Pentylnitrit und die Zunahme des 1C5-Signals zu erkennen.

Die Reaktionsführung ist sehr einfach und der Anteil an möglichen Nebenprodukten ist gering und kann durch eine anschließende Aufreinigung größtenteils entfernt werden.

Durchführung:

1 μmol MCPBA wird in 2 ml CH_2Cl_2 unter Rühren gelöst. Dann erfolgt die Zugabe von 0,5 μmol des Alkylnitrits. Das Ganze wird bei Raumtemperatur unter Rückfluss 48 Stunden gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und die organische Phase zweimal mit 2 ml 25 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und einmal mit 2 ml demineralisiertem Wasser gewaschen um die restliche Säure und MCPBA zu entfernen. Dann wird über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird über NP-LC aufgereinigt, LC1 und LC2 werden vereinigt und nach Einengen auf 1 ml Volumen (Keeper: *i*-Oktan) durch HRGC/ECD analysiert.

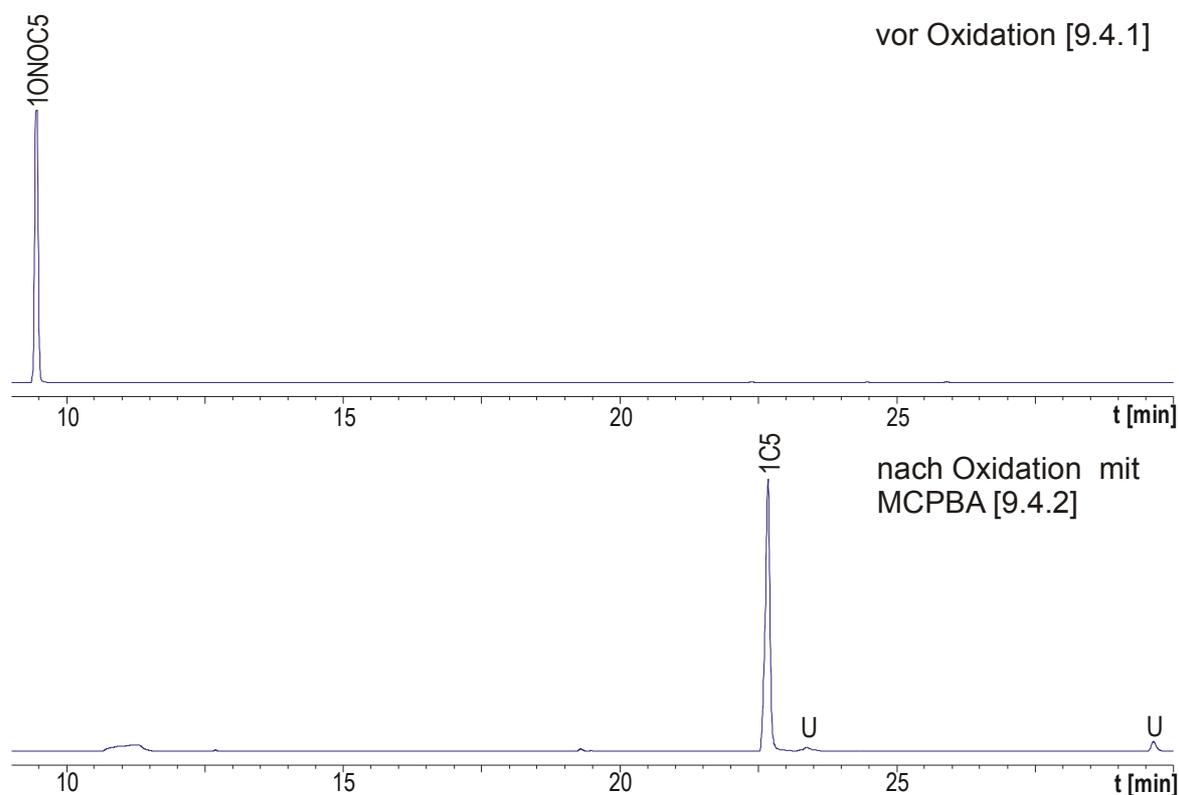


Abbildung 9.4: HRGC (DB5-MS)/ECD: 1-Pentylnitritlösung vor und nach der Reaktion mit MCPBA
(Trennbedingungen: DB5)

Durch alle drei durchgeführten Reaktionen konnte der oxidative atmosphärische Abbau der Alkylnitrite simuliert werden. Durch die Oxidation mit MCPBA konnte bei geringstem Aufwand eine maximale Ausbeute an Alkylnitrat erreicht werden. Durch weitere Optimierung der Reaktionsführung ist auch ein präparativer Einsatz beispielsweise zur Synthese schwer zugänglicher Dinitrate aus Nitritnitraten denkbar. Generell ist damit ein einfacher Weg gegeben, eine OH-Funktion über einen Nitritester in eine Nitratfunktion umzuwandeln.

10 Untersuchungen zur Kinetik der Bildung von Alkylnitrat durch Umsetzung von Kohlenwasserstoffen in kondensierter Phase mit Cu/HNO₃

10.1 Theorie

Kinetische Untersuchungen beschäftigen sich mit der Geschwindigkeit von Reaktionen und deren mathematischer und theoretischer Beschreibung.

Die Geschwindigkeit der Reaktion



ist definiert durch:

$$v_{R-ONO_2} = \frac{1}{\nu_J} \frac{d[R-ONO_2]}{dt} = - \frac{1}{\nu_J} \frac{d[R-H]}{dt} \quad [10.1]$$

ν_J : stöchiometrischer Koeffizient der Substanz J

wobei sie einmal als Bildungsgeschwindigkeit und einmal als Abbaugeschwindigkeit definiert ist, die jedoch identisch sein müssen.

In den meisten Fällen ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu einer Potenz n und m der Reaktanden:

$$v_{R-ONO_2} = k[R-H]^n [NO_x]^m \quad [10.2]$$

Die Potenz, in der die Konzentration einer Komponente in das Geschwindigkeitsgesetz eingeht, ist die Ordnung der Reaktion bezüglich dieser Komponente. Die Gesamtordnung der Reaktion erhält man durch Summation über alle Potenzen n,m,... . k ist die Proportionalitätskonstante der Beziehung und wird als Geschwindigkeitskonstante bezeichnet.

Das Geschwindigkeitsgesetz muss experimentell ermittelt werden und kann nicht aus der Reaktionsgleichung abgelesen werden. Liegt bei einer Reaktion einer der Reaktanden (hier R-H)

in großem Überschuss vor, so dass seine Konzentration während der gesamten Reaktion als konstant angesehen werden kann, so kann das Geschwindigkeitsgesetz umformuliert werden:

$$v_{R-ONO_2} = k'[NO_x]^m \quad \text{mit } k' = k \cdot [R-H] \quad [10.3]$$

Diese Reaktion ist dann „pseudo m-ter Ordnung“. Bei der vorliegenden Reaktion ist zusätzlich noch die Konzentration an NO_x durch die kontinuierliche Gasentwicklung während der Reaktion als konstant anzusehen. So erhält man ein Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion pseudo 0. Ordnung, was jedoch noch durch das Experiment belegt werden muss:

$$v_{R-ONO_2} = k'' \quad \text{mit } k'' = k \cdot [R-H][NO_x] \quad [10.3]$$

Aus der Integration des Geschwindigkeitsgesetzes 0. Ordnung erhält man für die Abhängigkeit der Konzentration an Alkylnitrat von der Zeit t folgende Gesetzmäßigkeit:

$$[R - ONO_2] = kt \quad [10.4]$$

Die Geschwindigkeitskonstante k wird graphisch ermittelt. Für eine bestimmte Auftragung (bei 0. Ordnung: $[R-ONO_2]$ gegen t) von Konzentration gegen Zeit ergibt sich näherungsweise eine Gerade durch lineare Regression. Das Bestimmtheitsmaß R^2 dieser Regressionsgerade ist ein Maß dafür, wie gut die Reaktion durch die gewählte Reaktionsordnung beschrieben wird. Je näher R^2 an 1 liegt, umso besser stimmt die Beschreibung.

Die weiteren zentralen Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich durch die Gleichung von *Arrhenius* beschreiben:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad [10.5]$$

k: Geschwindigkeitskonstante

A: Frequenzfaktor oder präexponentieller Faktor

E_A : Aktivierungsenergie der Reaktion

Besonders die Abhängigkeit der Reaktionskonstante von der Temperatur ist zu beachten. Aus Messung von k bei unterschiedlichen Temperaturen, kann die Aktivierungsenergie E_A der Reaktion ermittelt werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Gesamtreaktion ist durch die Geschwindigkeit des langsamsten Schrittes bestimmt. Bei der Bildung der Alkylnitrate ist das die Bildung des Alkylradikals durch H-Abstraktion. Sind über diesen Schritt kinetische Daten bekannt, so kann die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion gut abgeschätzt werden. Zum Abbau von Kohlenwasserstoffen liegen gesicherte Daten vor. In **Tabelle 10.1** ist die Lebensdauer τ_{OH} verschiedener Kohlenwasserstoffe (Alkane, Alkene und BTX) enthalten. Hier wird nur der Austrag durch Transformation durch OH-Radikale betrachtet:

Kohlenwasserstoff	τ_{OH}	Kohlenwasserstoff	τ_{OH}
Alkane		BTX-Aromaten	
Propan	10 d	Benzol	9,4 d
n-Butan	4,7 d	Toluol	1,9 d
n-Oktan	3,2 d	m-Xylol	5,9 h
2,2,4-Trimethylpentan	1,3 d		
Alkene		Alkylnitrate	
Ethen	1,4 d	Ethylnitrat	66 d
Propen	5,3 h	2-Butylnitrat	13 d
Isopren	1,4 h		

Tabelle 10.1: Vergleich berechneter Lebensdauern verschiedener Kohlenwasserstoffe und Alkylnitrate bei Abbau durch OH-Radikale ($c_{OH} = 2,0 \cdot 10^6$ Moleküle cm^{-3}) [Atkinson 2000]

Die Reaktionsgeschwindigkeit der H-Abstraktion durch ein OH-Radikal ist für jeden Kohlenwasserstoff unterschiedlich. Trotzdem ist eine Tendenz zu erkennen:

- die niedrigsten k_{OH} und damit die höchsten Lebensdauern τ_{OH} erhält man für kurze Kohlenwasserstoffe (k_{OH} (Methan) = $8,36 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
- bei längeren Ketten ist die Geschwindigkeit des Abbaus um mehr als drei Größenordnungen größer (k_{OH} (Hexadekan) = $25 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Diese Tendenzen sind auch in den Chromatogrammen in **Abbildung 10.4** zu sehen. Zwar nimmt die Konzentration der einzelnen Isomeren bei längeren Kohlenwasserstoffen leicht ab, da die Anzahl der Isomere aber steigt nimmt die Gesamtmenge an gebildetem Alkylnitrat mit der Kettenlänge zu. Das bedeutet, der Kohlenwasserstoff wird schneller umgesetzt.

10.2 Versuchsdurchführung

Es wurde eine äquimolare Mischung der n-Alkane von C6-C12 mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Kohlenwasserstoff	Masse [g]	Kohlenwasserstoff	Masse [g]
n-Hexan	1,724	n-Dekan	2,846
n-Heptan	2,004	n-Undekan	3,126
n-Oktan	2,284	n-Dodekan	3,406
n-Nonan	2,566		

Tabelle 10.2: Zusammensetzung der äquimolaren KW-Mischung

In einem 100 ml Rundkolben wurden 25 ml HNO₃ (16 %) und 5 g Kupferdraht vorgelegt. Nach zehn Minuten Erhitzen bei 70°C hat sich eine ausreichende Gasentwicklung ergeben. Das Ganze wird im Eisbad wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die NO-Entwicklung am Cu hält jedoch an. Die Alkanmischung wird nun kurz im Ultraschallbad behandelt, um mögliche Schichtungseffekte der Alkane zu vermeiden und für eine gute Durchmischung zu sorgen. Die Salpetersäure wird nun mit 20 ml dieser KW-Mischung überschichtet. Nach Spülen des Gefäßes mit Sauerstoff wird das Ganze unter leichtem Rühren stehen gelassen. Es wurden neun Proben mit dem Volumen 2 ml nach verschiedenen Zeitabständen von 0 bis 48 Stunden entnommen. Es konnte so ein weiter zeitlicher Bereich abgedeckt werden.

Die Proben wurden alle identisch aufgearbeitet um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu ermöglichen. Sie werden mit 2 ml einer gesättigten NaHCO₃-Lösung gewaschen und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet.

Die Aufreinigung erfolgt mittels NP-LC wie bereits beschrieben. Es wurde sowohl die eingesetzte Masse der Probe (0,5 g) wie auch das Endvolumen der Probe (400 µl) notiert, um eine spätere Normierung zu ermöglichen.

100 µl der Probe werden mit 5 µl des internen Standards 1,1,1,2,2,3,3-Heptachlorpropan (HCP) versetzt, um Schwankungen bei der anschließenden Analyse mittels HRGC/ECD (Injektionsvolumen, ECD-Signalstärke,...) auszugleichen.

10.3 Auswertung

Das Interesse lag bei diesen Untersuchungen auf der Fragestellung, ob die angesprochene Tendenz der vermehrten Bildung von Alkylnitrat bei steigender Kettenlänge über den Bereich von Hexan bis Dodekan erhalten bleibt oder ob bestimmte Alkane besonders schnell oder langsam reagieren. Weiterhin ist zu betrachten, ob bestimmte Isomere verstärkt oder überhaupt nicht gebildet werden. Dabei wurde den terminalen Alkylnitrat eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Üblicherweise erfolgen kinetische Untersuchungen durch Messung der Abbaugeschwindigkeit eines Reagenz. Dieser Weg kann hier nicht beschritten werden, da die Umsätze der Alkane sich im Bereich von Bruchteilen von Prozent bewegen. Diese Abnahme mittels HRGC/FID zu messen ist schwer möglich, da die Fehler durch das Analysenverfahren wahrscheinlich deutlich höher liegen. Deshalb wurden die Bildungsgeschwindigkeiten der Alkylnitrate durch Analyse der Proben mit HRGC/ECD ermittelt.

Da keine quantitativen Standards für die C6-C12-n-Alkylmononitrate vorlagen, wurden hier relative Konzentrationen bestimmt und diese relativen Ergebnisse dann verglichen. Die Normierung erfolgte auf die in der LC eingesetzte Probenmasse, das Endvolumen der Probe und das Signal von HCP.

Der molare Response MR einer Substanz i ist folgendermaßen definiert:

$$MR_i = \frac{S_i}{n_i} \quad [10.6]$$

S_i: Signal der Komponente i

n_i: eingesetzte Stoffmenge der Komponente i

Die verwendeten Signale sind die Peakflächen der Analyten. Zu den molaren Responsefaktoren der Alkylmononitrat isomeren ist zu sagen:

Aus Untersuchungen von *Luxenhofer* [Luxenhofer 1994] ist bekannt, dass der MR bei Alkylnitrat sowohl von der Länge der Kohlenstoffkette als auch von der Position der Nitrooxygruppe abhängt. Die Abhängigkeit von der Länge der Kohlenstoffkette ist vernachlässigbar klein. Vergleicht man jedoch den MR von 1- und 2-Alkylnitrat treten hier doch große Unterschiede auf. So ist der MR der 1-Alkylnitrate immer etwa um 30 % kleiner als bei den zugehörigen 2-Alkylnitrat. Dies wurde bei der Auswertung berücksichtigt. Die MR-faktoren der nicht-terminalen Alkylnitrate sind sehr ähnlich.

Die Geschwindigkeitskonstante k für die Bildungsreaktion der unterschiedlichen Alkylnitrate wurde graphisch durch Auftragung der relativen Konzentration (normierte Peakfläche) des Analyten über der Zeit t erhalten. Aus der Steigung der sich ergebenden Regressionsgeraden der Form

$$[\textit{relativeKonzentration}] = kt \quad [10.7]$$

[relative Konzentration]: normierte Peakfläche

erhält man k (bei Annahme einer Reaktion 0. Ordnung).

10.4 Ergebnisse

In **Abbildung 10.1** sind die Regressionsgeraden der sechs Undekylmononitrate (1C11-6C11) abgebildet:

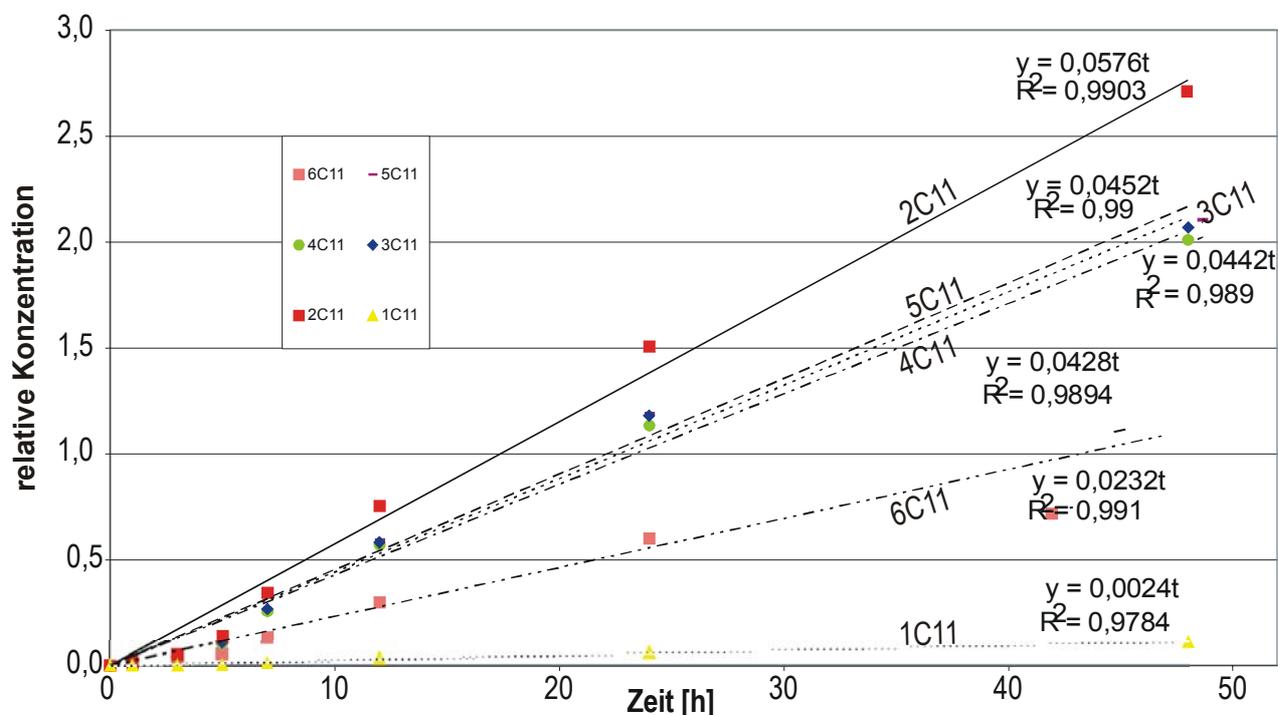


Abbildung 10.1: Bildungsgeschwindigkeiten der Undekylmononitrat-Isomere

Man erkennt deutlich, dass die Bildung der nicht-terminalen (inneren) Nitrate um einen Faktor 10-30 schneller verläuft als die des terminalen 1C11. Grund hierfür ist die geringere Stabilität des intermediären, primären Alkylradikals $\bullet\text{CH}_2\text{-R}$. Diese geringere Stabilität ist verbunden mit einer höheren Dissoziationsenthalpie der C-H-Bindung zur Bildung dieses Radikals [Brückner 1996], was dazu führt, dass verstärkt sekundäre Alkylradikale gebildet werden.

Weiterhin ist abzulesen, dass die ONO_2 -Gruppe bevorzugt in der 2-Position plaziert ist. Auch dies hängt wieder mit der Stabilität des sekundären Alkylradikals $\text{CH}_3\text{-CH}\bullet\text{-CH}_2\text{-C}_8\text{H}_{17}$ in 2-Stellung zusammen. Die Stabilisierung des Alkylradikals erfolgt durch Hyperkonjugation, den sogenannten β -H-Effekt (Abgabe von Elektronendichte aus einer α -C-H-Bindung in das halbgefüllte p_z -Orbital des Radikalzentrums). Je mehr β -Wasserstoffe vorhanden sind, umso besser ist die Stabilisierung möglich. Das Radikal in 2-Position besitzt 5 β -Wasserstoffe, alle anderen inneren Alkylradikale besitzen nur 4 β -Wasserstoffe. Die bessere Stabilisierung

ermöglicht eine verstärkte Bildung von 2C11. Dieser Effekt des zusätzlichen β -H kann herausgerechnet werden:

$$\text{So ist } k_{2C11} = \frac{5}{4} k_{3C11} \quad [10.8]$$

Dasselbe gilt für die Geschwindigkeitskonstanten von 4C11 und 5C11. Normiert man die k-Werte von 2C11 bis 5C11 auf die Anzahl der β -Wasserstoffe, so stellt man fest, dass sie identisch sind. Die Erklärung der unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten der Isomeren über die Stabilisierbarkeit der Alkylradikalvorläufer gelingt also sehr gut.

In **Tabelle 10.3** sind die k-Werte der C6-C12-Monoalkylnitrate zu sehen:

Analyt	k [1/h]	Analyt	k [1/h]
3C6	0,0428	5C10	0,0441
2C6	0,0515	4C10	0,0445
1C6	0,0034	3C10	0,0444
4C7	0,0249	2C10	0,0594
3C7	0,0448	1C10	0,0016
2C7	0,0563	6C11	0,0232
1C7	0,0032	5C11	0,0452
4C8	0,0440	4C11	0,0428
3C8	0,0451	3C11	0,0442
2C8	0,0589	2C11	0,0576
1C8	Koel	1C11	0,0024
5C9	0,0225	6C12	0,0460
4C9	0,0458	5C12	0,0452
3C9	0,0452	4C12	0,0431
2C9	0,0580	3C12	0,0444
1C9	Koel	2C12	0,0584
		1C12	0,0015

Tabelle 10.3: Geschwindigkeitskonstanten k der C6-C12-Mononitrate aus linearer Regression

Das Bestimmtheitsmaß ist mit $R^2 \geq 0,98$ bei allen Alkylnitrat bis auf 1C10 (mit $R^2 = 0,90$) sehr nahe an 1, so dass die Beschreibung der Bildungsreaktion durch eine Reaktion 0.Ordnung als sinnvoll erachtet wird.

Vergleicht man die k-Werte der Alkylnitrate, die alle die Nitrooxy-Gruppe in der gleichen Position haben, so kann man feststellen, dass sich die k-Werte aller 2CX, 3CX, 4CX, 5CX und 6CX kaum merklich unterscheiden.

Bei den 1CX überspannen die k-Werte jedoch einen größeren Bereich. Da die Alkylnitrate 1C8 und 1C9 mit anderen Alkylmononitrat unter den gegebenen Bedingungen koeluiieren, können für eine tendenzielle Aussage nur die anderen terminalen Nitrate herangezogen werden. Eine Abnahme von k bei einer Verlängerung der C-Kette kann abgelesen werden. Dies ist dadurch zu erklären, dass bei einer längeren unverzweigten Kohlenstoffkette die Wahrscheinlichkeit eines Angriffs in der 1-Position immer mehr abnimmt da die Anzahl der inneren Wasserstoffatome (an sekundären C-Atomen gebundene H-Atome) mit der Kettenlänge zunimmt, die Anzahl der terminalen Wasserstoffe aber gleich bleibt. Das Verhältnis **TI** von terminalen zu inneren Wasserstoffen

$$\mathbf{TI} = (\text{Anzahl terminaler Wasserstoffatome}) : (\text{Anzahl innerer Wasserstoffatome}) [10.9]$$

sinkt von Hexan mit $TI = 0,75$ bis Dodekan mit $TI = 0,33$ stark ab, wird mehr als halbiert. Aus diesem Grund ist k (1C12) ebenfalls um einen Faktor 2,3 kleiner als k(1C6).

In **Abbildung 10.2** sind die Gesamtmengen der Alkylnitrate für jeden Kohlenwasserstoff normiert auf den Summengehalt der Hexylnitrate aufgetragen. Die erwartete Zunahme der Alkylnitratmenge mit steigender Kettenlänge ist deutlich erkennbar. Die gebildete Menge der Dodekylnitrate ist mehr als doppelt so groß wie die gebildete Stoffmenge der Hexylnitrate.

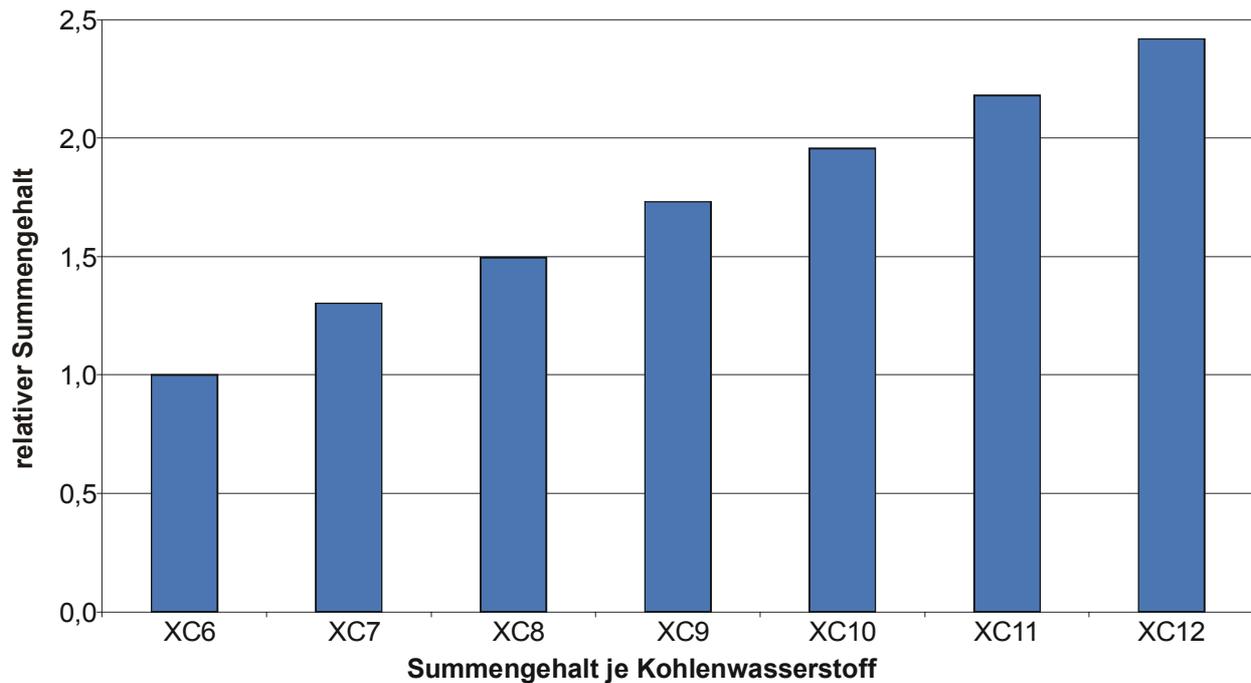


Abbildung 10.2: Relative Summehalte der Mononitrate je Kohlenwasserstoff

Abbildung 10.3 veranschaulicht die Bildung der Alkylnitrate über einen Zeitraum von 48 Stunden hinweg. Insgesamt wurden neun Proben genommen, von denen vier in der Abbildung chronologisch aufgereiht sind. Die Zunahme aller Mononitratsignale ist deutlich zu sehen. Das aufwendige Verfahren zur Untersuchung der Kinetik der Bildungsreaktion zahlt sich hier aus. Ein Vergleich der Proben ist direkt möglich und sehr anschaulich.

Die teilweise Koelution des internen Standards HCP mit 2C11 ist unproblematisch da eine ausreichende Trennung der Peaks eine separate Integration ermöglicht.

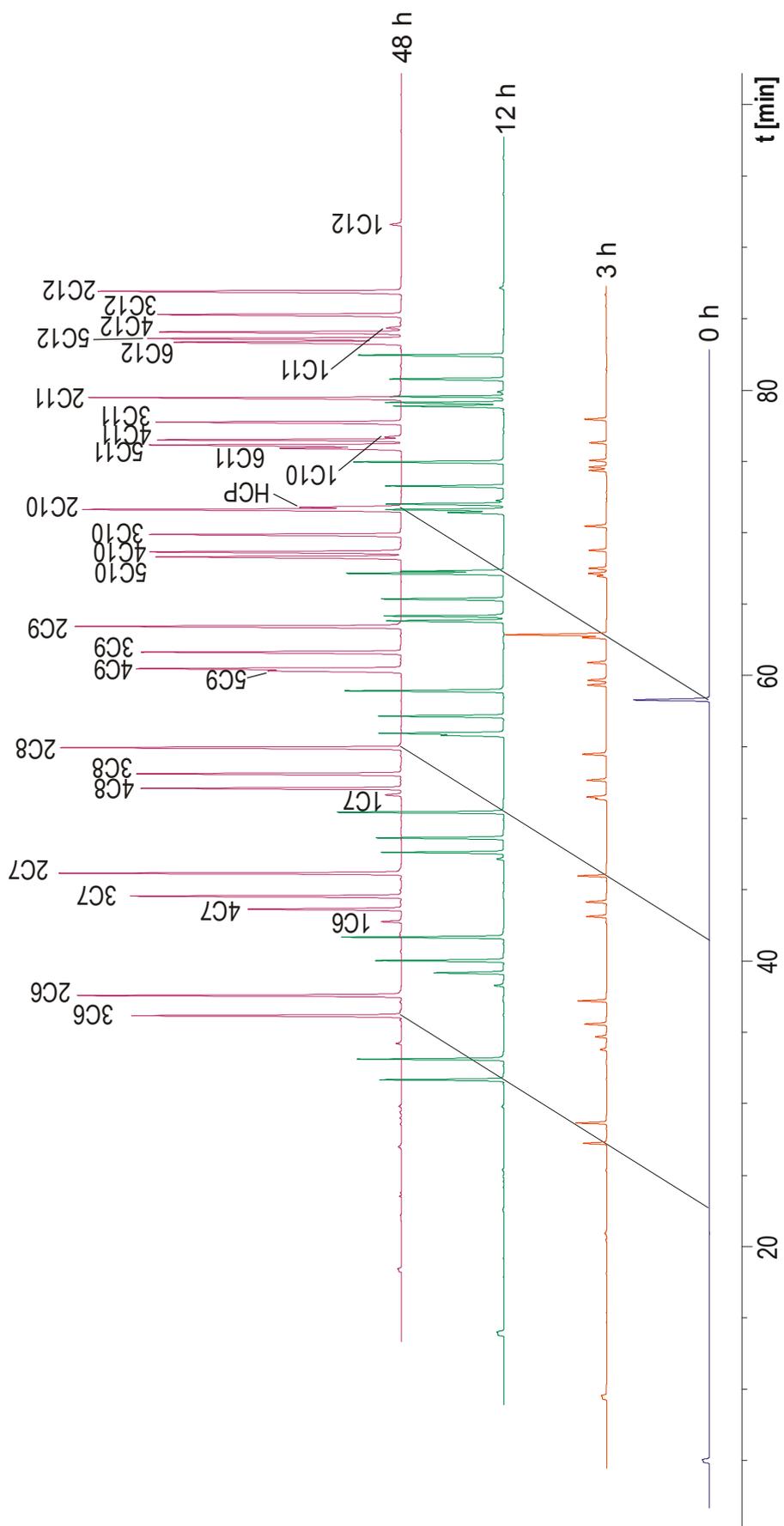


Abbildung 10.3: HRGC (DB 1301)/ECD: Kinetik der Umsetzung einer äquimolaren n-Alkan-Mischung (C6-C12) mit Cu/HNO₃ (Trennbedingungen: **DB 1301-B**)

11 Photolyse von Alkylmononitraten

11.1 Theorie

Durch den Anteil des Sonnenspektrums, der durch die Ozonschicht der Stratosphäre hindurchkommt ($\lambda > 290$ nm) werden Moleküle in der Troposphäre durch Absorption dieser Strahlung angeregt und können zerfallen. Diesen Prozess nennt man Photolyse. Durch längere und verzweigtere Alkylreste ergibt sich ein sogenannter *bathochromer Effekt*, das heißt, die Absorption des Moleküls verschiebt sich in den längerwelligen Bereich des elektromagnetische Spektrums [Roberts 1989]. Dies führt dazu, dass diese Moleküle schneller abgebaut werden, da die Strahlungsintensität in den längerwelligen Bereichen größer ist und so mehr Moleküle pro Zeiteinheit angeregt werden können.

Alkylnitrate zeigen im Bereich oberhalb 290 nm eine schwache Absorption. Aus diesem Grund sind sie überhaupt in der Lage, NO_x über längere Zeit zu binden, über weite Strecken zu transportieren und letztendlich wieder durch Photolyse frei zu setzen. **Abbildung 11.1** zeigt das UV-Spektrum von 2C6 in Pentan.

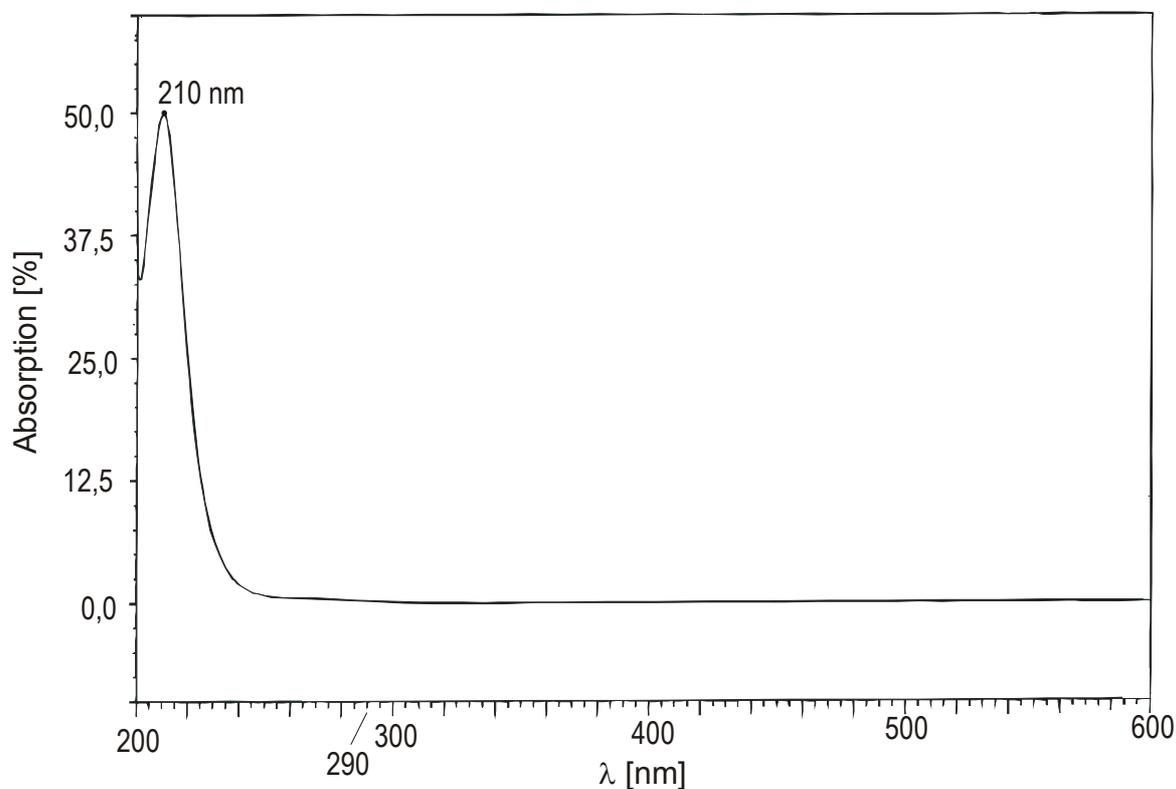
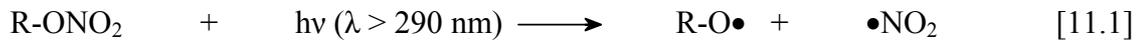
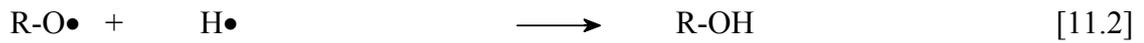


Abbildung 11.1: (Diodenarray-) UV-Spektrum von 2C6 in Pentan

Bei der Photolyse handelt es sich um eine unimolekulare (nur ein Molekül ist beteiligt) Reaktion 1. Ordnung. Der Mechanismus des Abbaus sieht folgendermaßen aus:



Nach der Absorption stabilisiert sich das Molekül durch Spaltung der schwächsten Bindung, der RO–NO₂-Bindung. Das entstehende Alkoxyradikal stabilisiert sich nach bekanntem Schema



durch Bildung von Alkoholen mit vorhandenen Wasserstoffatomen (diese können auch von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Wasser... abstrahiert werden!) oder durch Abgabe eines H-Atoms an O₂ unter Bildung von Aldehyden oder Ketonen.

11.2 Aufbau der Photolyseexperimente

Die Photolyse von Alkylnitraten in der Atmosphäre soll nun im Labor simuliert werden. Als Probe wird jeweils eine C6-C12-Mononitratmischung in Hexan als Lösungsmittel verwendet. Durch die Verwendung dieser Proben sollen auch Aussagen über Abhängigkeiten der Abbaugeschwindigkeit von den Alkylsubstituenten ermöglicht werden.

Beim 1. Experiment wird die Probe mit einer Niederdruck-Neonlampe bei 254 nm bestrahlt. Diese Bedingungen ähneln denen in der *Stratosphäre*. Die Probe wird in einer Quarzküvette (QS 1.000) aufbewahrt und im Abstand von 5cm von der Quelle bestrahlt. Nach bestimmten Zeitabständen werden Proben genommen (Volumen jeweils 100 µl), dann mit 3µl HCP versetzt und mit HRGC/ECD analysiert. Da die Produkte vom ECD nicht gesehen werden, wird der Abbau der Alkylnitrate registriert.

Im nächsten Experiment wurden *troposphärische* Bedingungen für den Abbau genutzt. Die Probe wird in einer Quarzküvette aufbewahrt und längere Zeit intensiver Sonnenstrahlung (fast wolkenloser Himmel) ausgesetzt. Auch hier werden nach bestimmten Zeitabständen Proben genommen, allerdings sind die Zeitabstände sehr viel größer da der Abbau wegen der geringeren Intensität und der geringeren Energie der Strahlung langsamer abläuft. Die Proben werden wieder mit internem Standard HCP versetzt und mit HRGC/ECD analysiert.

Da in beiden Fällen Hexan als Lösungsmittel für die Mononitratmischung verwendet wird, können die Hexylnitrate nicht in die Photolysebetrachtungen mit einbezogen werden da durch Reaktion des Lösungsmittels mit den freigesetzten NO_x Hexylnitrate entstehen können. Hier läuft Photolyse und Bildung der Nitrate gleichzeitig ab. Da bei Nutzung anderer Lösungsmittel wie i-Oktan der Abbau nicht beobachtet werden konnte, musste diese Einschränkung in Kauf genommen werden.

Im dritten Experiment sollen die bei der Photolyse entstehenden Produkte charakterisiert werden. Mit dem ECD als Detektor ist das, wie schon besprochen, nicht möglich. Aus diesem Grund wurden die Proben hier mit dem Massenspektrometer als Detektor analysiert. Die Probe wurde in einer Quarzküvette mit einer Niederdruckquecksilberlampe kurze Zeit (1 Stunde, wegen der hohen Strahlungsleistung dieser Lampe) bestrahlt und dann analysiert.

11.3 Ergebnisse

11.3.1 Photolyse mit Sonnenlicht

Die Photolyse der Alkylnitratre durch Sonnenlicht ist ein sehr langsamer Prozess. Mit einer photolytischen Lebensdauer in der Troposphäre von 4-20 Tagen [Luxenhofer 1994] vergeht bis zu einem merklichen Abbau einige Zeit. Der Photo-Abbau der C7-C12-Alkylnitratre (in Hexan) wurde über 15 Stunden intensiver Bestrahlung (am 14. und 15. Juli 2003 auf dem Dach der Universität Ulm) hinweg beobachtet und durch drei Stichproben quantitativ vermessen. Die Abnahme ist für die Summengehalte in **Abbildung 11.2** dargestellt:

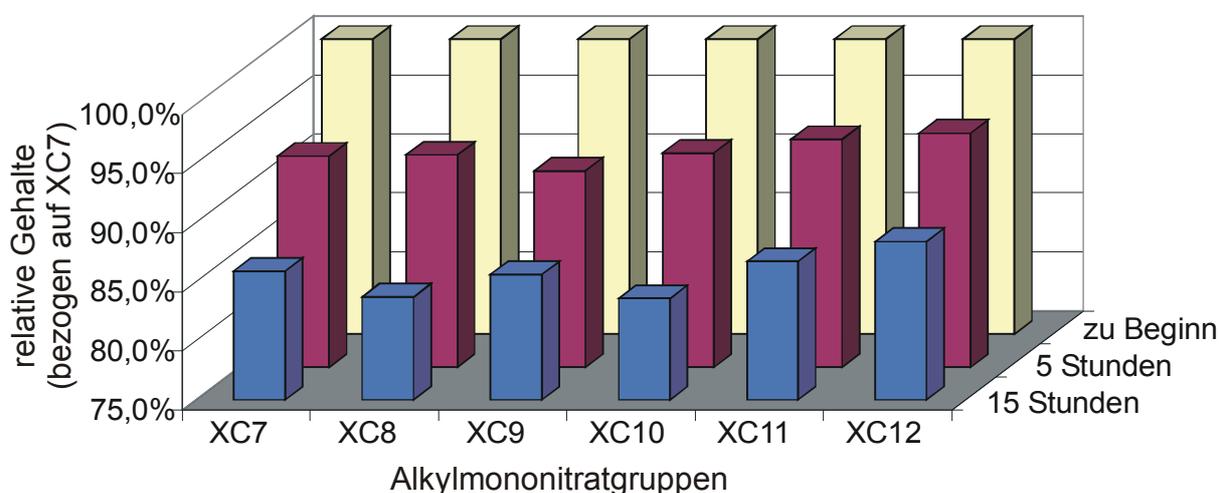


Abbildung 11.2: Abnahme der Summengehalte der C7-C12-Mononitratre (in Hexan) durch Bestrahlung mit Sonnenlicht

Die Wetterdaten der beiden Tage, an denen die Photolyse durchgeführt wurde, sind in **Tabelle 11.1** angegeben:

Datum	Druck [mbar]	Temperatur [°C]	Verschiedenes
14. Juli 2003	1012	25	sonnig, wolkenlos
15. Juli 2003	1013	25	sonnig, wolkenlos

Tabelle 11.1: Wetterdaten Universität Ulm (48°N/10°O)

Die Abnahme ist bei allen Mononitratgruppen ähnlich, die Tendenz, dass längere Alkylmononitratre schneller abgebaut ist nicht erkennbar. Nach 15 Stunden sind im Durchschnitt rund 15 % der Alkylnitratre photolysiert worden.

11.3.2 Photolyse bei 254 nm

Bei der Durchführung der Photolyse mit einer Niederdruckneonlampe wurden die Mononitrate innerhalb von vier Stunden vollständig abgebaut. Dies wurde aufgrund der höherenergetischen Strahlung so erwartet. Nun sollen die Abbaugeschwindigkeiten noch detailliert untersucht werden, um herauszufinden, ob Unterschiede in der Abbaugeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Stellung der Nitrooxygruppe auftreten. Hierzu wurden wieder die Undekylnitrate untersucht.

In **Abbildung 11.3** ist die Abbaugeschwindigkeit der einzelnen Isomere dargestellt:

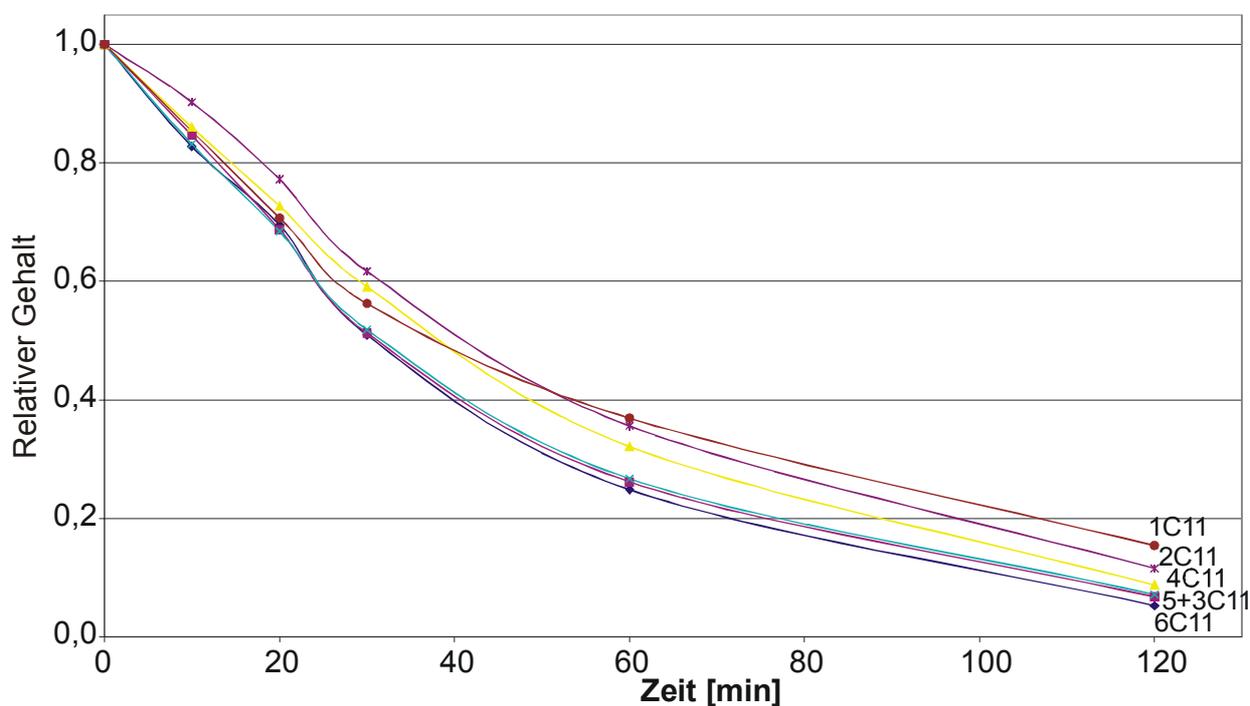


Abbildung 11.3: Photolyseverlauf der sechs Undekylmononitrate durch Bestrahlung bei 254 nm

Der relative Gehalt ist für jedes Isomer folgendermaßen definiert:

$$\text{relativer Gehalt} = \frac{\text{Gehalt}(t)}{\text{Gehalt}(t = 0)} \quad [11.4]$$

Wie man aus **Abbildung 11.3** ablesen kann, sind nach 120 Minuten Bestrahlung bei 254 nm bereits mehr als 80 % der Ausgangsmenge der Alkylmononitrate photolytisch abgebaut.

Aus der Auftragung von $\lg ([\text{Alkylnitrat}(t=0)]/[\text{Alkylnitrat}(t)])$ gegen t erhält man eine Gerade. Das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden liegt für alle Isomere mit $R^2 > 0,99$ sehr nahe an 1. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei der Photolyse wie erwartet um eine Reaktion 1.Ordnung handelt.

In **Abbildung 11.4** sind die Regressionsgeraden exemplarisch für 1C11, 2C11, 4C11 und 6C11 abgebildet.

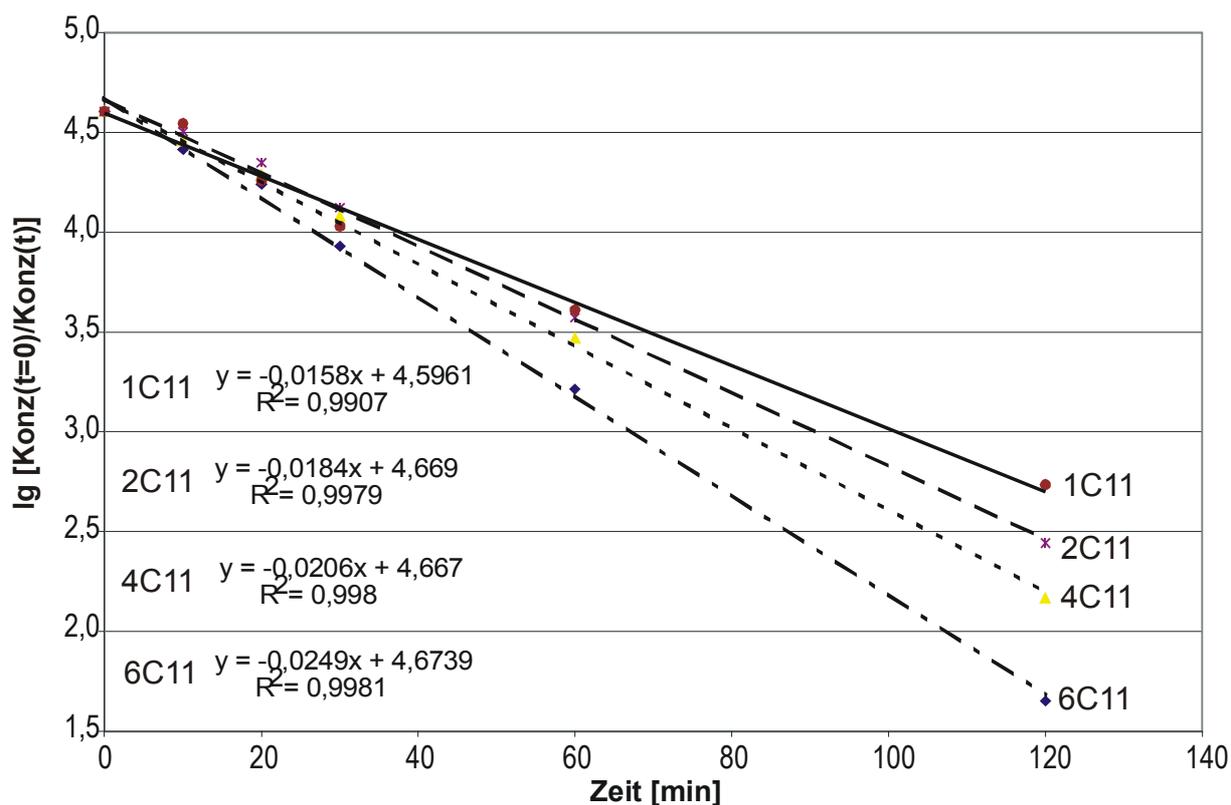


Abbildung 11.4: Logarithmische Auftragung der relativen Gehalte von vier Undekylmononitratisomeren im Verlauf der Photolyse bei 254 nm

Je negativer die Steigung der Regressionsgerade in **Abbildung 11.4** ist, umso schneller wird das zugehörige Isomer photolytisch abgebaut. Der Abbau von 6C11 geht also bedeutend schneller als der Abbau der übrigen Isomere. 1C11 wird am langsamsten abgebaut, nimmt also hier eine Sonderstellung ein. Die Abbauraten der anderen Isomere liegen im Bereich zwischen 1C11 und 6C11. Eine Abhängigkeit der Photolysegeschwindigkeit von der Stellung der Nitrooxygruppe ist also gegeben. Diese Erkenntnis könnte eine Erklärung neben anderen (Bildung aus Aldehyden) dafür sein, dass in Luftproben stets unerwartet hohe Konzentration der 1-Alkylmononitrate gemessen werden.

11.3.3 Charakterisierung der Photolyseprodukte

Für die Charakterisierung der Photolyseprodukte wurde eine konzentrierte 1C8-Lösung mit Hexan als Lösungsmittel mit einer Niederdruckquecksilberlampe bestrahlt. Nach 30 Minuten wurde die Probe direkt mit HRGC/MS(EI) (Scan-Mode) analysiert. In **Abbildung 11.5** ist das Chromatogramm der analysierten Probe zu sehen:

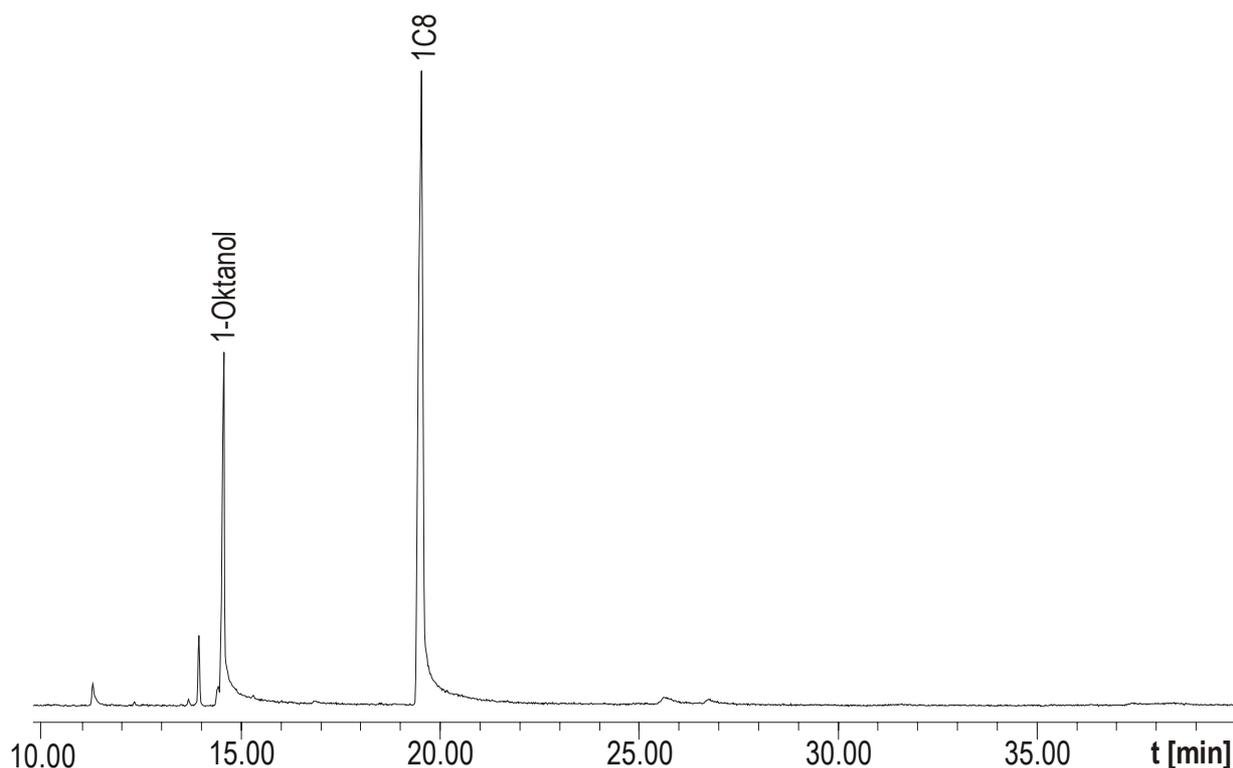


Abbildung 11.5: HRGC (DB 1701)/MS(EI): Photolyseprodukte von 1C8 nach 30 min Bestrahlung
(Trennbedingungen: DB 1701)

Es ist bei diesen Bedingungen kein Oktylaldehyd nachzuweisen. Durch die hohe Konzentration an verfügbaren (abstrahierbaren) H-Atomen in der kondensierten Phase reagieren die entstehenden Alkoxyradikale sehr schnell zum Alkohol ab. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte über die Massenspektren und deren Vergleich mit Spektrenbibliotheken. Die angestellten Vermutungen über den Mechanismus der Photolyse und die sich bildenden Produkte konnten durch die Messungen bestätigt werden. 1-Oktanol wurde als Produkt des photolytischen Abbaus von 1C8 identifiziert.

In den **Abbildungen 11.6** und **11.7** im **Anhang** sind die Massenspektren von 1C8 und 1-Oktanol und die Fragmentierungswege der beiden Analyten abgebildet.

12 Simulation troposphärischer Alkylmononitratmuster

12.1 Alkangehalte in der bodennahen Atmosphäre

Die Belastung unserer bodennahen Atmosphäre mit Kohlenwasserstoffen führt zu Problemen wie hoher Ozonbelastung und Smog. Die **Tabellen 12.1 und 12.2** veranschaulichen die globalen jährlichen Kohlenwasserstoff-Emissionen durch den Menschen und die Natur:

anthropogene Quellen	Global [Tg/a]
Transportvorgänge	22
Industrielle Prozesse	17
Verbrennung fossiler Brennstoffe (in KfZ, Kraftwerken und Heizungsanlagen)	4
Biomassenverbrennung	45
Verwendung als Lösemittel	15

Tabelle 12.1: Schätzung der globalen anthropogenen NMHC-Emissionen in Teragramm pro Jahr [Singh 1992]

biogene Quellen	Global [Tg/a]
Ozeane, kurz- und langkettige KW	6-36
Mikroorganismen	17
Pflanzen:	
• Isopren	350-450
• Terpene	480

Tabelle 12.2: Schätzung der globalen, biogenen NMHC-Emissionen in Teragramm pro Jahr [Singh 1992]

Die Menge des emittierten Methans, das in diesen Schätzungen nicht auftaucht (NMHC: Non-methane-hydrocarbons) ist außerdem sehr hoch. Der jährliche Methaneintrag in die Atmosphäre wird mit etwa 150 Tg [C]/a aus natürlichen Quellen (Feuchtgebiete, Termiten, Meere) und mit 360 Tg [C]/a aus anthropogenen Quellen (Kohle- und Gasförderung, Reisanbau, Wiederkäuer, Biomassenverbrennung) angegeben [Graedel 1994]. Es erfolgt also jährlich ein enormer Eintrag von Kohlenwasserstoffen in die Atmosphäre.

Aus der Fülle von Quellen (s. **Abbildung 12.6**) ergibt sich für jeden Ort ein spezielles Kohlenwasserstoffmuster. Diese variieren für unterschiedliche Ort teilweise signifikant, da eben eine andere Quellensituation vorherrscht. Dies ist in den **Abbildungen 12.1** und **12.2** zu erkennen. Hier wurden die Konzentrationen bestimmter Kohlenwasserstoffe, die an unterschiedlichen Orten in den USA und Europa gemessen wurden, gegeneinander aufgetragen.

Da man die Alkylnitrate in der Troposphäre als Produkte des photochemischen Abbaus von Kohlenwasserstoffen ansehen muss, ist es wichtig, Daten über das Was, Wo und Wieviel dieser Vorläufermoleküle (Precursor) der Alkylnitrate zu haben.

Aufgrund der großen Zahl an Kohlenwasserstoffen ist ein Vergleich der Muster meist schwierig, da nicht in allen Messkampagnen die gleichen Kohlenwasserstoffe untersucht werden. Zudem muss die Messsituation (Tunnel- oder Freiluftexperiment, Windrichtung, Wettergeschehen an den Vortagen,...) beachtet werden, durch die die Werte auch am gleichen Ort sehr unterschiedlich werden können. So werden in Tunnelexperimenten wegen der geringeren Verdünnung der Emissionen stets sehr viel höhere Werte an Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen gemessen als in einem Freiluftexperiment.

Für die vorliegende Arbeit ist jedoch weniger der absolut-quantitative Aspekt wichtig sondern eher das Verhältnis der Konzentrationen der einzelnen Kohlenwasserstoffe untereinander von großer Bedeutung.

Treten bestimmte Alkylmononitrate in unterschiedlichen Luftproben gar nicht oder verstärkt auf, sind also die Nitratmuster (Pattern) unterschiedlich, so macht es Sinn, den Grund hierfür in der unterschiedlichen Belastung der untersuchten Luft mit Kohlenwasserstoffen zu suchen.

Simulation troposphärischer Mononitratmuster

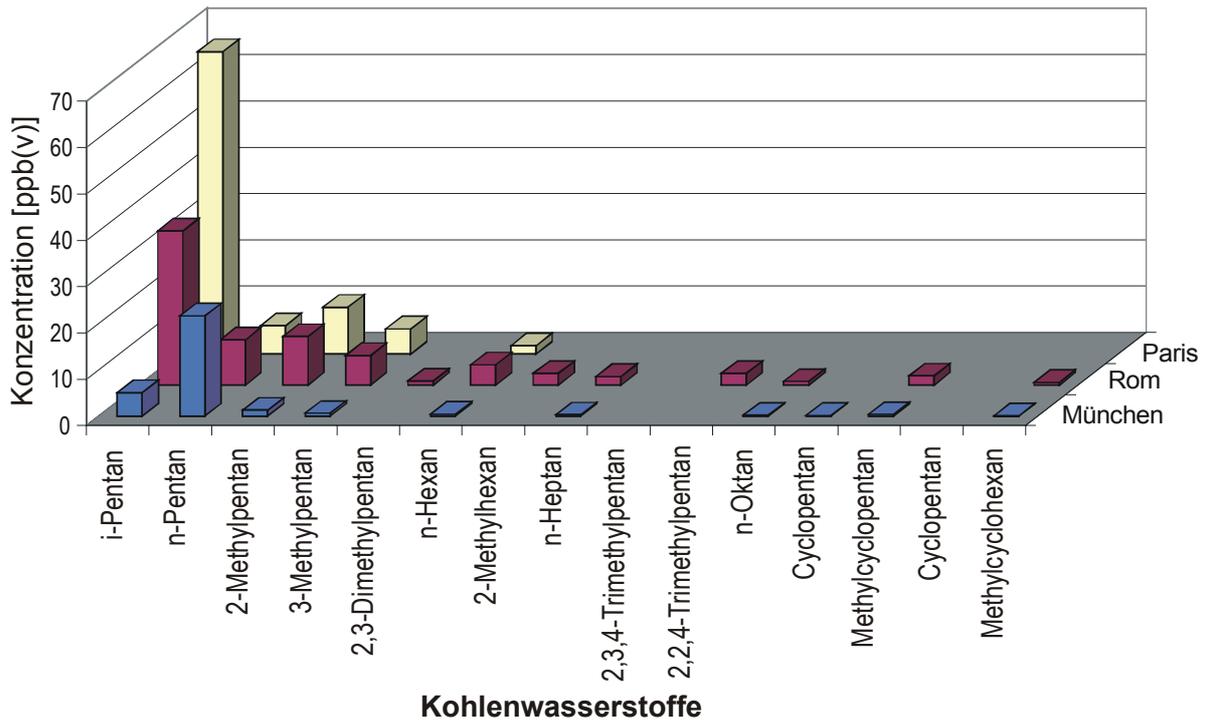


Abbildung 12.1: C5-C8-KW-Konzentrationen in mittel-, süd- und westeuropäischen Städten

[Ciccioli 1992, Touaty 2000, Rabl 1994]

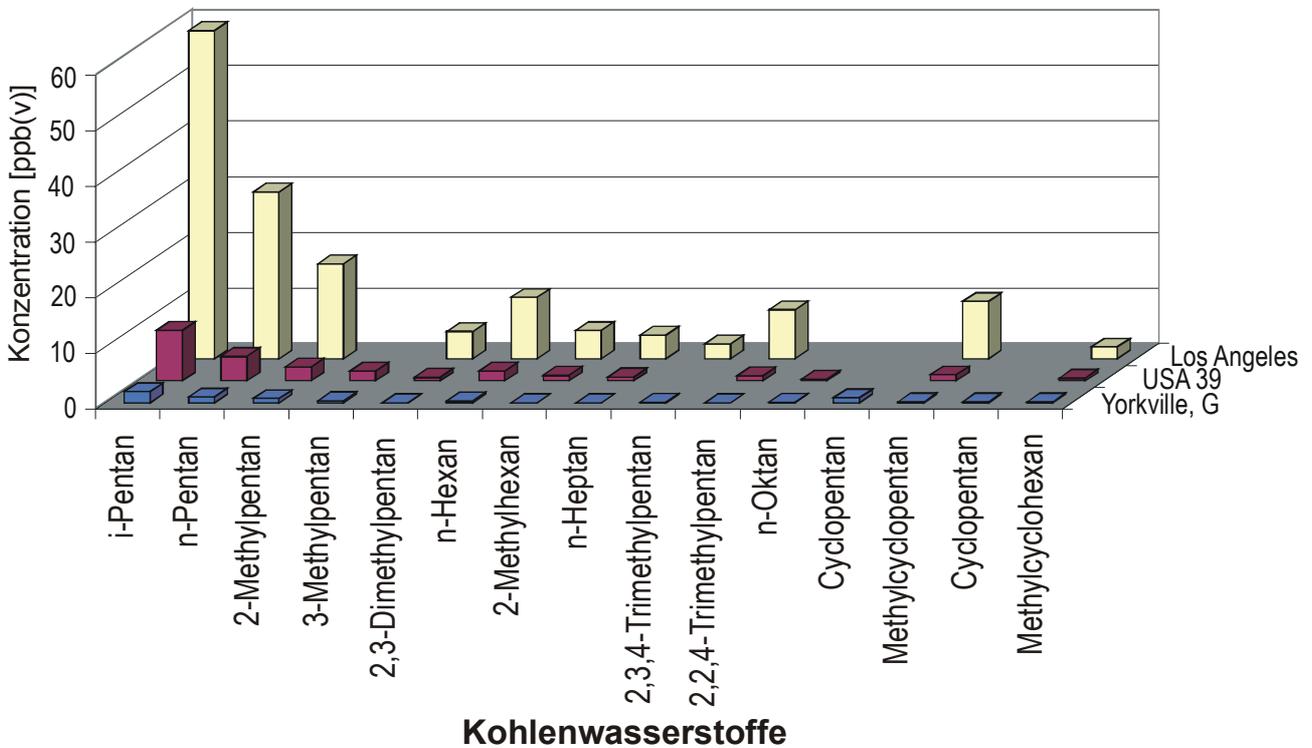


Abbildung 12.2: C5-C8-KW-Konzentrationen im Südosten und Westen der USA und einem Durch-

schnitt aus 39 amerikanischen Städten [Singh 1992, Hagerman 1997, Zielinska 1994]

12.2 Simulation durch Umsatz synthetischer Alkangemische mit Cu/(16%)HNO₃

12.2.1 Theorie

Aufgrund der vorgestellten Erkenntnisse liegt es nahe zu versuchen, durch eine Nachstellung der lokalen Kohlenwasserstoffsituation in der Troposphäre und eine entsprechende Umsetzung dieses Gemisches das Alkylnitratmuster zu simulieren. Wegen der angesprochenen großen Zahl an auftretenden gesättigten Kohlenwasserstoffen war es nötig, sich auf bestimmte Alkane, sogenannte Schlüssel- oder Indikatorkohlenwasserstoffe, zu konzentrieren. Diese müssen bestimmte Eigenschaften aufweisen:

- sollten überall (Idealfall) in messbarer Konzentration vorhanden sein
- Konzentration dieser Indikator-KW muss im Vergleich zu anderen KW hoch sein
- Daten aus entsprechenden Messungen zu KWs müssen vorhanden sein
- sie müssen für eine Simulation in kondensierter Phase geeignet sein (Siedepunkt ausreichend hoch und kommerziell in hoher Reinheit erhältlich)

Obwohl sie in ausreichend hoher Konzentration vorkommen, konnten Alkane wie Methan, Ethan, Propan und Butan nicht verwendet werden, da es sich bei Zimmertemperatur um Gase handelt, die für die durchgeführte Simulation in kondensierter Phase nicht in Frage kommen.

In **Tabelle 12.3** sind die für Umsetzung mit Cu/HNO₃ verwendeten 17 Kohlenwasserstoffe zusammengestellt:

n-Alkane	verzweigte Alkane	cyklische Alkane
n-Pentan	i-Pentan	Cyclopentan
n-Hexan	2-Methylpentan	Methylcyclopentan
n-Heptan	3-Methylpentan	Cyclohexan
n-Oktan	2,3-Dimethylbutan	Methylcyclohexan
n-Nonan	2-Methylhexan	
n-Dekan	2,2,4-Trimethylpentan	
	2,3,4-Trimethylpentan	

Tabelle 12.3: Verwendete Indikator-KW für Umsetzung mit Cu/(16 %)HNO₃

Die Konzentration der KW an dem Ort, für den das Nitratpattern simuliert werden soll, werden von der üblichen Einheit ppb(v) in $\mu\text{g m}^{-3}$ umgerechnet, so dass man die Konzentration des KW in einer Einheit erhält, aus der die einzusetzende Menge in Gramm für die Simulation leicht zu ersehen ist. Ein Beispiel für die Umrechnungen befindet sich im **Anhang**.

12.2.2 Durchführung und Analyse

Die verwendeten KW-Mischungen werden nach den berechneten Massen für jede Komponente zusammengestellt. Dann erfolgt die Umsetzung mit Cu und HNO_3 (16 %) unter den bekannten Bedingungen. Nach der Aufarbeitung erfolgt die Matrixabtrennung durch SiO_2 -NP-LC. Die Fraktion LC2 wird dann auf ein Volumen von 0,5 ml einrotiert (Keeper: i-Oktan). Dann werden 100 μl der Probe mit 3 μl HCP gespiked und mit HRGC/ECD analysiert.

In den **Tabellen 12.4** und **12.5** sind die Zusammensetzungen der KW-Mischungen für Rom, München, San Francisco und ein Durchschnittsprofil von 39 US-Städten aufgelistet. Für die durchgeführten Simulationen der Alkylnitratmuster wurden diese synthetischen Gemische wie beschrieben umgesetzt.

Ort	München		KW-Mischg	Rom		KW-Mischg
	ppb(v)	µg/m ³	KW	ppb(v)	µg/m ³	g
Kohlenwasserstoff						
n-Pentan	21,68	69,80	0,698	9,80	31,51	0,315
n-Hexan	0,42	1,60	0,016	4,40	16,90	0,169
n-Heptan	0,31	1,40	0,014	1,90	8,48	0,085
n-Oktan	0,22	1,10	0,011	0,80	4,07	0,041
iso-Pentan	5,13	16,50	0,165	33,30	107,06	1,071
2-Methylpentan	1,33	5,10	0,051	10,50	40,32	0,403
3-Methylpentan	0,65	2,50	0,025	6,40	24,58	0,246
2,3-Dimethylbutan				0,90	3,46	0,035
2-Methylhexan				2,50	11,16	0,112
2,3,4-Trimethylpentan						
2,2,4-Trimethylpentan				2,50	12,73	0,127
Cyclopentan	0,19	0,60	0,006			
Methylcyclopentan	0,39	1,50	0,015	2,00	7,50	0,075
Cyclohexan						
Methylcyclohexan	0,09	0,40	0,004	0,60	2,63	0,026

Tabelle 12.4: Kohlenwasserstoffgehalte nach Komponenten in München und Rom

Ort	39 Städte USA		KW-Mischg	San Francisco		KW-Mischg
	ppb(v)	µg/m ³	g	ppb(v)	µg/m ³	KW
Kohlenwasserstoff						
n-Pentan	4,40	14,15	0,141	32,09	103,17	1,032
n-Hexan	1,80	6,91	0,069	16,99	65,26	0,653
n-Heptan	0,70	3,13	0,031	5,90	26,35	0,263
n-Oktan	0,30	1,53	0,015			
iso-Pentan	9,10	29,26	0,293	91,59	294,46	2,945
2-Methylpentan	2,50	9,60	0,096	30,29	116,33	1,163
3-Methylpentan	1,80	6,91	0,069	18,11	69,56	0,696
2,3-Dimethylbutan	0,60	2,30	0,023	9,05	34,75	0,348
2-Methylhexan	1,00	4,47	0,045	9,72	43,42	0,434
2,3,4-Trimethylpentan		0,00	0,000	4,40	22,38	0,224
2,2,4-Trimethylpentan	0,90	4,58	0,046	10,83	55,11	0,551
Cyclopentan						
Methylcyclopentan	1,10	4,13	0,041	18,85	70,70	0,707
Cyclohexan		0,00	0,000			
Methylcyclohexan	0,50	2,19	0,022			

Tabelle 12.5: Kohlenwasserstoffgehalte nach Komponenten in San Francisco und 39 US-Städten

12.2.3 Ergebnisse

Die erhaltenen Alkylnitratmuster aus HRGC/ECD-Analysen sind sehr komplex. Eine Zuordnung war nur durch Vergleich der (relativen) Retentionszeiten mit denen der bekannten Standards möglich. In **Abbildung 12.3** ist die Zuordnung für das simulierte Alkylnitratpattern "Rom" zu sehen.

Deutlich stechen die Signale der kurzen Alkylnitrate bis C6 hervor. Ihr Anteil überwiegt auch bei den Konzentrationen der gemessenen Kohlenwasserstoffe um ein Vielfaches. Dieser Zusammenhang konnte also bestätigt werden.

Obwohl nur eine geringe Anzahl von 12 Kohlenwasserstoffen umgesetzt wurde, erhält man ein komplexes Muster an Alkylnitrat. Diese Komplexität der Alkylmononitratmuster ist auch aus Luftproben bekannt.

Ein Vergleich der simulierten Muster mit Mustern aus Realproben wird in **Kapitel 12.4** durchgeführt.

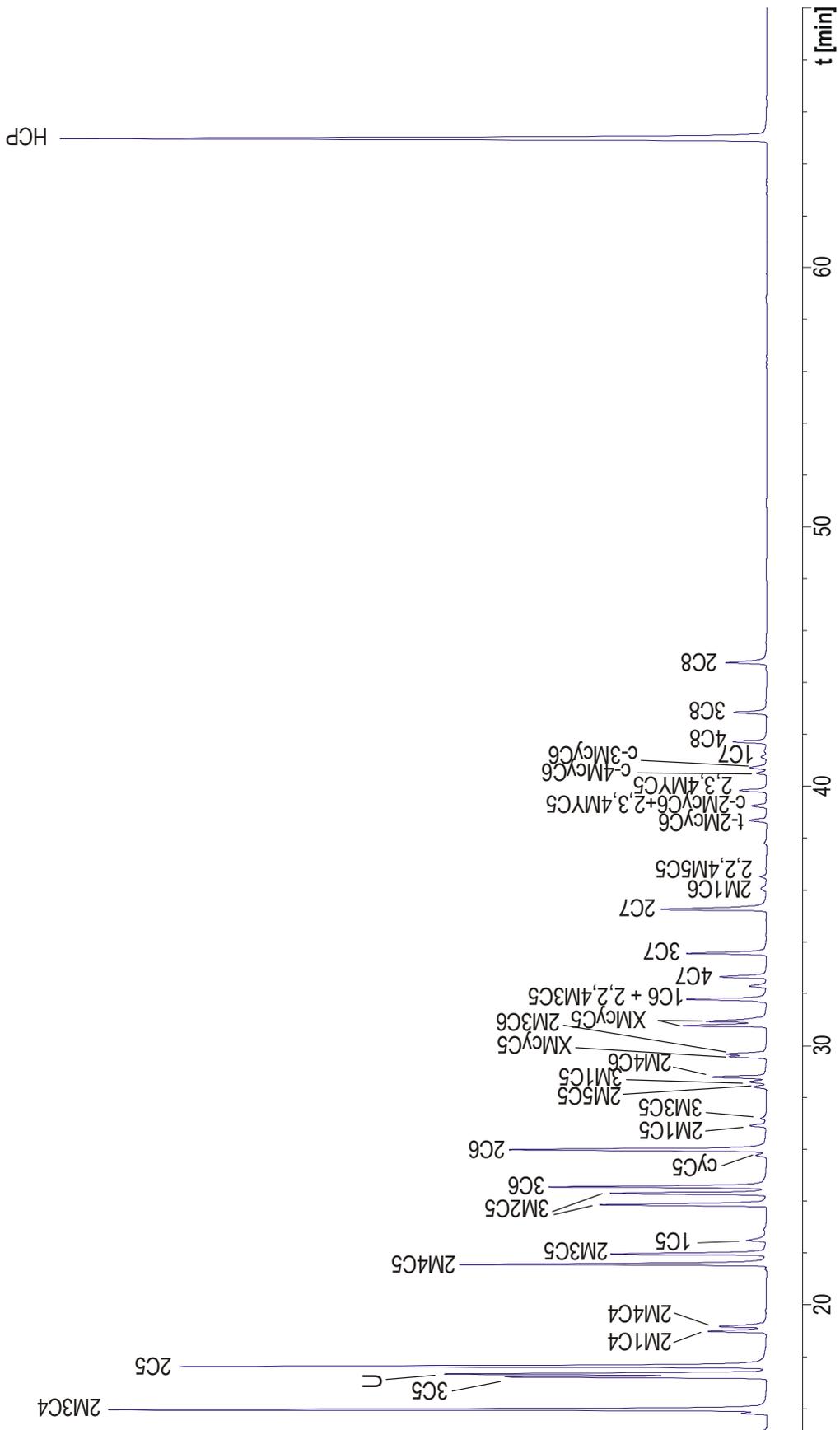


Abbildung 12.3: HRGC (DB5-MS)/ECD: Zuordnung der Alkylmononitrate nach Umsetzung einer synthetischen KW-Mischung „Rom“ mit Cu/(16%)(HNO₃) (Trennbedingung: DB5)

12.2.4 Vergleich zweier Simulationen

Ein Vergleich der erzeugten Mononitratmuster zweier Städte mit unterschiedlichen Kohlenwasserstoffgehalten sollte deutliche Unterschiede ergeben. Dies wurde mit den Alkangemischen "München" und "San Francisco" durchgeführt. In den **Abbildungen 12.4** und **12.5** sind die beiden zugeordneten Alkylmononitratmuster der Umsetzung dieser Mischungen mit $\text{Cu}/(16\%)\text{HNO}_3$ abgebildet. In **Abbildung 12.6** werden die beiden Muster verglichen.

Es ist sehr deutlich zu sehen, dass bei der Simulation "München" n-Pentylnitrate aufgrund der hohen Konzentration an n-Pentan das Nitratmuster dominieren. Diese Dominanz ist umso deutlicher, da im Retentionsbereich zwischen 22 und 40 Minuten durch die geringe Konzentration von n-Hexan, 2-Methylpentan und 3-Methylpentan kaum Signale der entsprechenden Mononitrate auftauchen. Die geringe Konzentration an iso-Pentan macht sich im Retentionsbereich unterhalb von 20 Minuten bemerkbar. Die Daten der KW-Konzentrationen in München, Infanteriestrasse, unterscheiden sich in einem Punkt deutlich von den anderen [Rabl 1994]: die Konzentration an iso-Pentan ist hier um den Faktor 4 kleiner als die Konzentration an n-Pentan. Üblich ist eine deutlich höhere Konzentration des leichter-flüchtigen iso-Pentans. Wäre zum Zeitpunkt der Bestimmung eine Analyse des Mononitratmuster in der Infanteriestrasse vorgenommen worden, wäre dieser Sachverhalt sicherlich an dem erhaltenen Muster ablesbar gewesen. Die Ursachen für diese spezielle Situation in München sind nicht geklärt und müssten genauer untersucht werden.

Aus den allgemein niedrigeren KW-Konzentrationen in München im Vergleich zu San Francisco ist zu schließen, dass der Eintrag in München entweder kleiner sein muss (weniger Verkehr oder Belastung durch andere Quellen) oder der Austrag größer. Wahrscheinlich spielen beide Faktoren eine Rolle, da San Francisco sowohl durch seine Größe und den auftretenden Verkehr, als auch die ungünstige topographische Situation einer größeren Belastung ausgesetzt ist. Die Alkylmononitrate von i-Pentan sind im Muster "San Francisco" wieder stärker vertreten. Dies wurde aufgrund der Konzentration von i-Pentan zu erwarten. Die höhere Belastung der bodennahen Atmosphäre in San Francisco mit 2-Methylpentan, n-Hexan und Methylcyclohexan im Vergleich zu München führt zu stärkeren Mononitrat-Signalen dieser Komponenten.

Alle Erkenntnisse bestätigen die Annahme, dass sowohl aus dem Mononitratmuster ein Rückschluss auf die zugrunde liegende Kohlenwasserstoffbelastung wie auch der Umkehrschluss möglich sind.

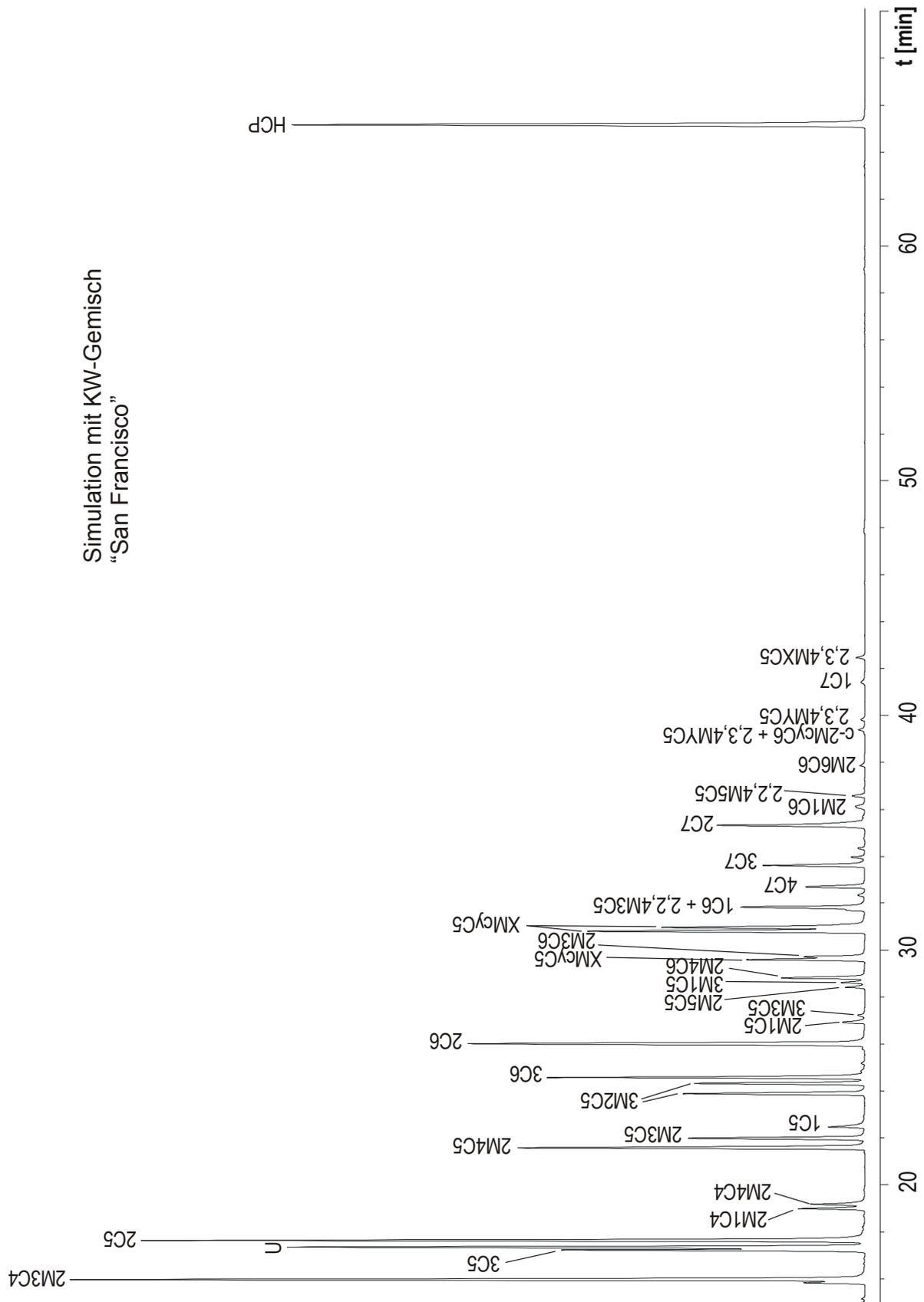


Abbildung 12.4: HRGC (DB5-MS)/ECD: Simuliertes Mononitratmuster durch Umsetzung des synthetischen KW-Gemisches " San Francisco" (Trennbedingungen: **DB5**)

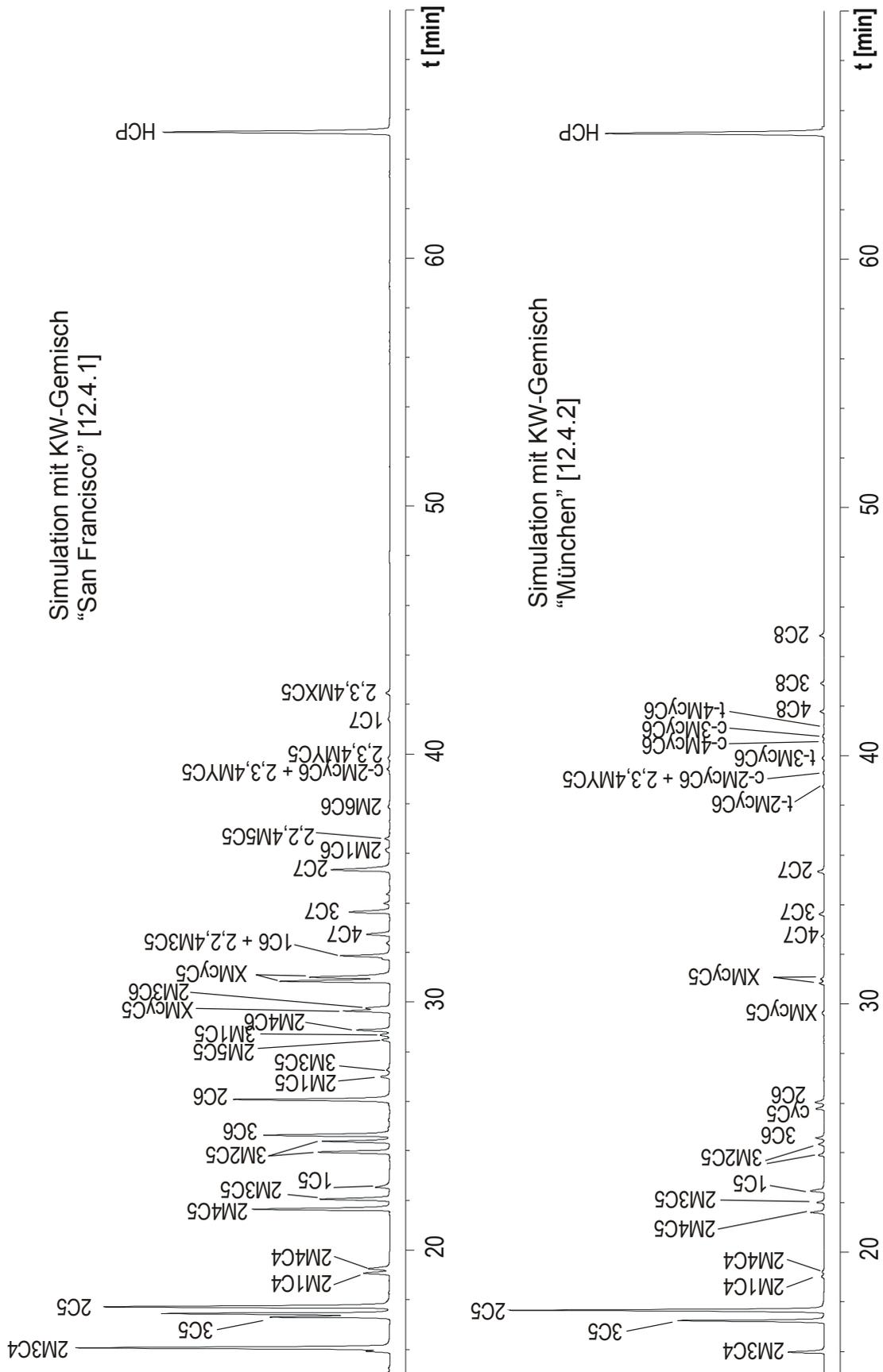


Abbildung 12.6: HRGC (DB5-MS)/ECD: Vergleich der simulierten Mononitratmuster KW- Mischung "San Francisco," und KW-Mischung "München," (Trennbedingungen: **DB5**)

12.3 Simulation des atmosphärischen Alkylmononitratmusters durch Umsetzung unterschiedlicher Benzine mit Cu/HNO₃

12.3.1 Theorie

Benzin ist ein Gemisch niedrigsiedender, unter Normalbedingungen flüssiger Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich zwischen 20 und 220°C. Die Benzine werden aus Erdöl durch Destillation gewonnen und dann je nach Bedarf gemischt bzw. Komponenten zugesetzt. Es wird zwischen Normal-, Super-, SuperPlus-Benzinen und Diesel unterschieden. Die Zusammensetzung des Benzins hängt sowohl von der Benzinart als auch vom Hersteller ab. So enthält beispielsweise ein Superbenzin n-, iso- und cyclo-Alkane mit einem Anteil von ca. 42 Vol%, Aromaten mit ca. 46 Vol% und einen geringen Anteil Olefine (ca. 4 Vol%) [Schmitz 1999]. Eine allgemeine Gütezahl für Benzine ist die sogenannte Oktanzahl. Die Oktanzahl (OZ) gibt den prozentualen iso-Oktan-Anteil eines iso-Oktan-n-Heptan-Gemisches an, das in einem definierten Prüfmotor unter definierten Prüfbedingungen die gleiche Klopfestigkeit (keine Frühzündungen) aufweist wie der untersuchte Kraftstoff. Die Extreme für die OZ sind:

n-Heptan: OZ = 0 (sehr zündwillig)

iso-Oktan: OZ = 100 (sehr zündunwillig)

Eine wichtige und auf den Zapfsäulen an Tankstellen immer angegebene Oktanzahl ist die sogenannte *Research-Oktanzahl* (ROZ), die bei 600 Umdrehungen pro Minute, konstanter Zündeneinstellung und unter Luftvorwärmung des Kraftstoffs auf 52°C gemessen wird [www4]. Normalbenzin weist mindestens eine ROZ von 91, Superbenzin von 95 und SuperPlus-Benzin von 98 auf.

Man muss beachten, dass der Verkehr selbst nur ca. 10 % der KW-Emissionen verursacht (nach Einführung der katalytischen Konverter enthält das Abgas kaum noch unverbrannte KW). Der Hauptteil der KW-Emissionen durch Kraftstoffe (21 % der Gesamtemissionen) entsteht bei der Produktion und dem Transport der Benzine (s. **Abbildung 12.7**). Insgesamt beträgt der Anteil der durch Benzine verursachten KW-Emissionen rund 30 % der Gesamt-KW-Emissionen in Deutschland.

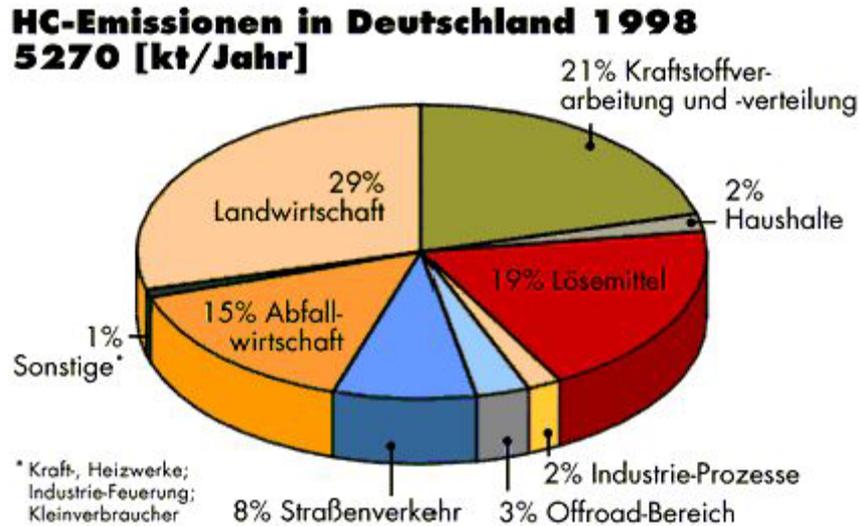


Abbildung 12.7: Jährliche Kohlenwasserstoffemissionen und Quellen in Deutschland [www5]

In verkehrsreichen Gebieten ist es als wahrscheinlich anzunehmen, dass die KW-Zusammensetzung der bodennahen Luftschichten von Kraftstoffemissionen dominiert wird. Aus diesem Grund werden diese Zusammenhänge hier näher untersucht.

Der resultierende Eintrag an Kohlenwasserstoffen aus dem Verkehr ist wegen der großen Zahl unterschiedlicher Benzine und Hersteller und der Abhängigkeit der Emission von der Verkehrssituation als eine Summation über alle Einzelemissionen anzusehen. Diesen Eintrag abzuschätzen ist aufgrund unterschiedlicher Fahrzeuge, Verkehrssituationen und äußeren Bedingungen (Temperatur) sehr schwierig. Durchgeführte Untersuchungen geben jedoch Aufschluss über die Komplexität der Fragestellung [Schmitz 1999]. Aus diesem Grund musste eine Vereinfachungen getroffen werden:

Es wurde angenommen, dass der KW-Eintrag aus den Abgasen in seiner Zusammensetzung dem Ausgangsbenzin ähnlich ist.

Das lokale Alkylnitratmuster durch Umsetzung eines einzelnen Benzins vollständig im Labor nachzustellen ist nicht möglich. Es sollte aber eine Annäherung an die Situation in Realproben durch dieses Vorgehen möglich sein.

12.3.2 Durchführung

Es wurden Simulationen mit unterschiedlichen Benzintypen von 3 Herstellern durchgeführt. Alle wurden nach dem gleichen Verfahren umgesetzt und analysiert. Bei Versuchen der Simulation mit Dieselmotorkraftstoffen traten bisher nicht lösbare Probleme mit der Abtrennung der langkettigen Kohlenwasserstoffe auf. Hier ist noch Forschungsbedarf vorhanden.

In **Tabelle 12.6** sind alle umgesetzten Benzine aufgelistet:

Hersteller	Benzintyp	ROZ
JET	Normal	91
JET	Super	95
JET	SuperPlus	98
SHELL	Normal	91
SHELL	OptiV	100
BP	Normal	91
BP	SuperPlus	98

Tabelle 12.6: Mit Cu/HNO₃ umgesetzte Benzine unterschiedlicher Hersteller

Die Benzinproben wurden an der JET-Tankstelle, Ulm-Lehr, an der BP-Tankstelle, Ulm, und an der SHELL-Tankstelle, Ulm, genommen.

12.3.3 Ergebnisse

In den **Abbildungen 12.8-12.12** ist die Umsetzung verschiedener Benzine mit Cu/HNO₃ abgebildet. Aufgrund der Komplexität der erhaltenen Muster war es hier nur noch möglich, einen Teil der Signale zuzuordnen. Die Signale im Retentionsbereich oberhalb 50 Minuten gehören wahrscheinlich zu polyaromatischen oder alkyl-substituiert aromatischen Mononitraten oder zu verzweigten, länger-kettigen Monoalkylnitraten. Eine teilweise Zuordnung der Signale im Retentionsbereich von 45 bis 60 Minuten zu den Mononitraten von Xylol (o-, m- und p-) und Ethylbenzol konnte durch Vergleich mit Daten aus der Literatur [Woidich 1999] erfolgen.

Ein grundlegender Unterschied in den Mononitratmustern (s. **Abbildung 12.8–12.12**) von Normal- und SuperPlus-Benzinen ist auf den ersten Blick sichtbar:

Der Schwerpunkt der Mononitratmusters von Normalbenzinen liegt im Retentionsbereich unterhalb von 45 Minuten. In diesem Bereich eluieren vor allem die Mononitrate der kürzerkettigen (bis C₈) n- und iso-Alkane. Die Peaks im Bereich der höhersiedenden Mononitrate oberhalb von 45 Minuten sind hingegen nicht so stark ausgeprägt.

Ein umgekehrtes Bild findet man bei den Mustern von SuperPlus-Benzinen. Die stärker flüchtigen Mononitratspezies sind hier weniger stark vertreten. Der Schwerpunkt liegt hier im Bereich der höhersiedenden Mononitrate mit Retentionszeiten oberhalb von 45 Minuten. Dieser Bereich wird, wie bereits erwähnt, von Arylalkylmononitraten dominiert.

Ein weiterer Unterschied ist die Komplexität der Mononitratmuster. Die Mononitratmuster von SuperPlus-Benzinen weisen deutlich weniger Signale auf als die Muster von umgesetzten Normalbenzinen.

Diese Ergebnisse lassen sich wieder mit den Anforderungen an die beiden Benzinarten erklären. Normalbenzine können einen höheren Prozentsatz n- und iso-Alkane enthalten, da diese Kraftstoffe nur eine ROZ ≥ 91 besitzen müssen. Die kürzerkettigen n- und iso-Alkane führen dazu, dass das Benzin bei geringerer Kompression zündet, die ROZ also auf 91 absinkt. Der Anteil der aromatischen Komponenten an der Gesamtmenge der KWs kann hier geringer sein, da ihre OZ-erhöhende Wirkung weniger gebraucht wird. Aufgrund der großen Zahl isomerer n- und iso-Alkane, die alle Alkylnitrate bilden können, wird das Muster sehr schnell entsprechend kompliziert.

SuperPlus-Benzine hingegen benötigen den höheren Anteil an aromatischen Kohlenwasserstoffen um die gewünscht Klopfestigkeit mit ROZ ≥ 98 zu erreichen. In allen Benzinen werden zudem sogenannte „Antiklopfmittel“ eingesetzt, die eine höhere Kompressibilität und spätere Zündung des Benzins im Kolben ermöglichen. Früher wurden Verbindungen wie Tetramethylblei und Benzol eingesetzt, heute verwendet man Ethanol, Methyltertbutylether (MTBE) oder Toluol. Der Anteil dieser Komponenten am Benzin bestimmt die Verbrennungseigenschaften des Benzins. Die Volumenverhältnisse der KW im Benzin spiegelt sich dann auch in den Nitrat-Signalen dieser Komponenten wieder.

Aufgrund der Mononitratmuster kann vermutet werden, dass die Anzahl der aliphatischen Kohlenwasserstoffe in SuperPlus-Benzinen deutlich geringer ist. Um die gewünschte Qualität zu erzielen finden sich nur noch bestimmte KW in diesen höherwertigen Benzinen wieder, andere wurden bei der Herstellung des Benzins entfernt. So tritt das Signal von 2M3C5 bei den Normalbenzinen sehr stark auf, bei den SuperPlus-Benzinen ist es sehr schwach. Der prozentuale Anteil von 2-Methylhexan an SuperPlus-Benzinen ist also deutlich kleiner als bei Normalbenzinen. Für Toluol ist das Gegenteil der Fall. Das deutlich ausgeprägtere Signal von 1PhC1 bei SuperPlus-Benzinen bedeutet, dass der Toluol-Anteil dieser Benzine größer sein muss als bei Normal-Benzinen.

Da besonders Toluol aufgrund seines hohen Ozonbildungspotentials eine bedeutende Rolle für die Entstehung von troposphärischem Ozon zukommt ist zu erwarten, dass Benzine mit einem höheren Toluol-Anteil die Bildung von bodennahem O₃ verstärken.

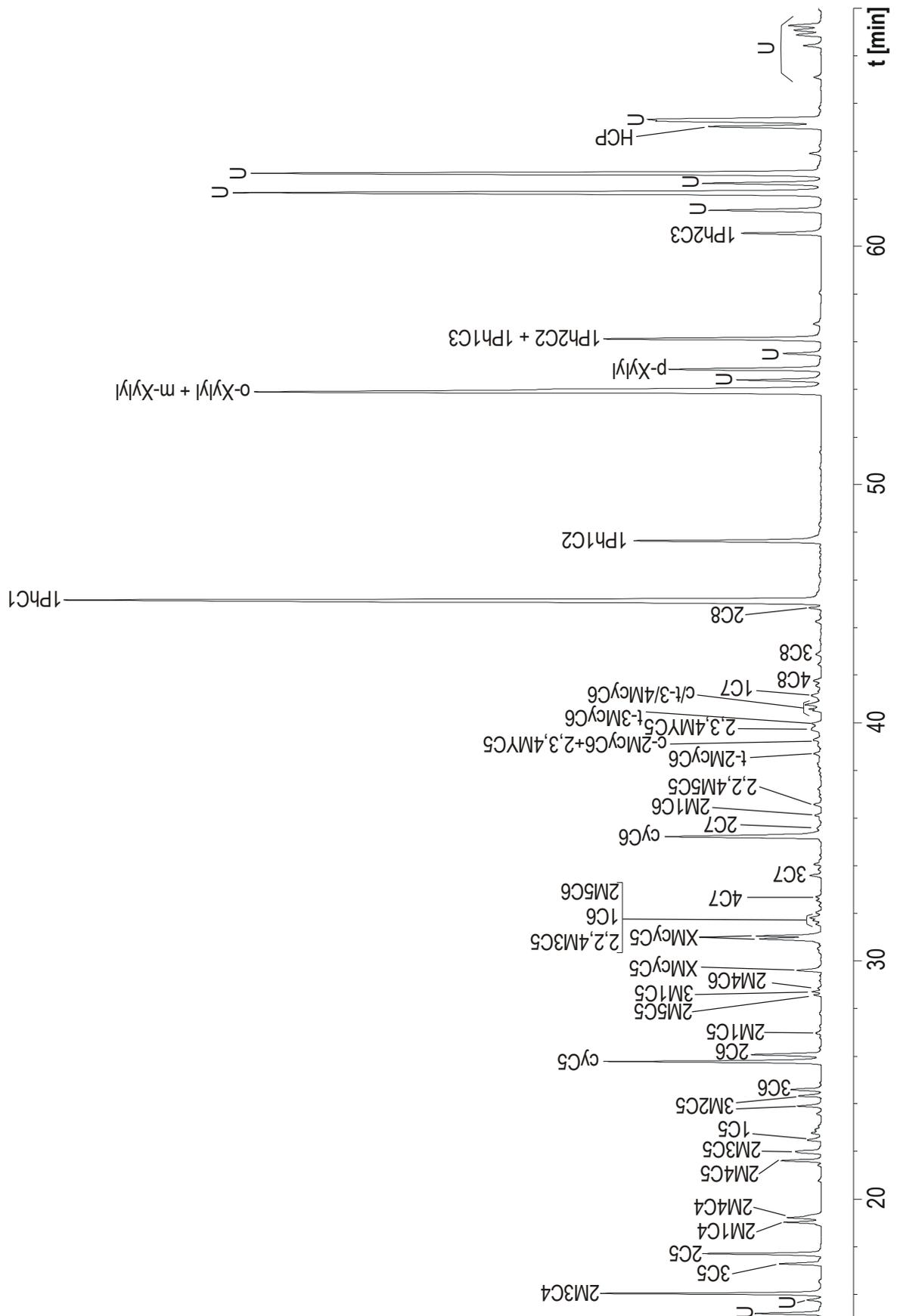


Abbildung 12.8: HRGC (DB5-MS)/ECD: Umsetzung von SHELL OptiV-Benzin (ROZ 100) mit Cu/HNO₃ (Trennbedingungen: DB5)

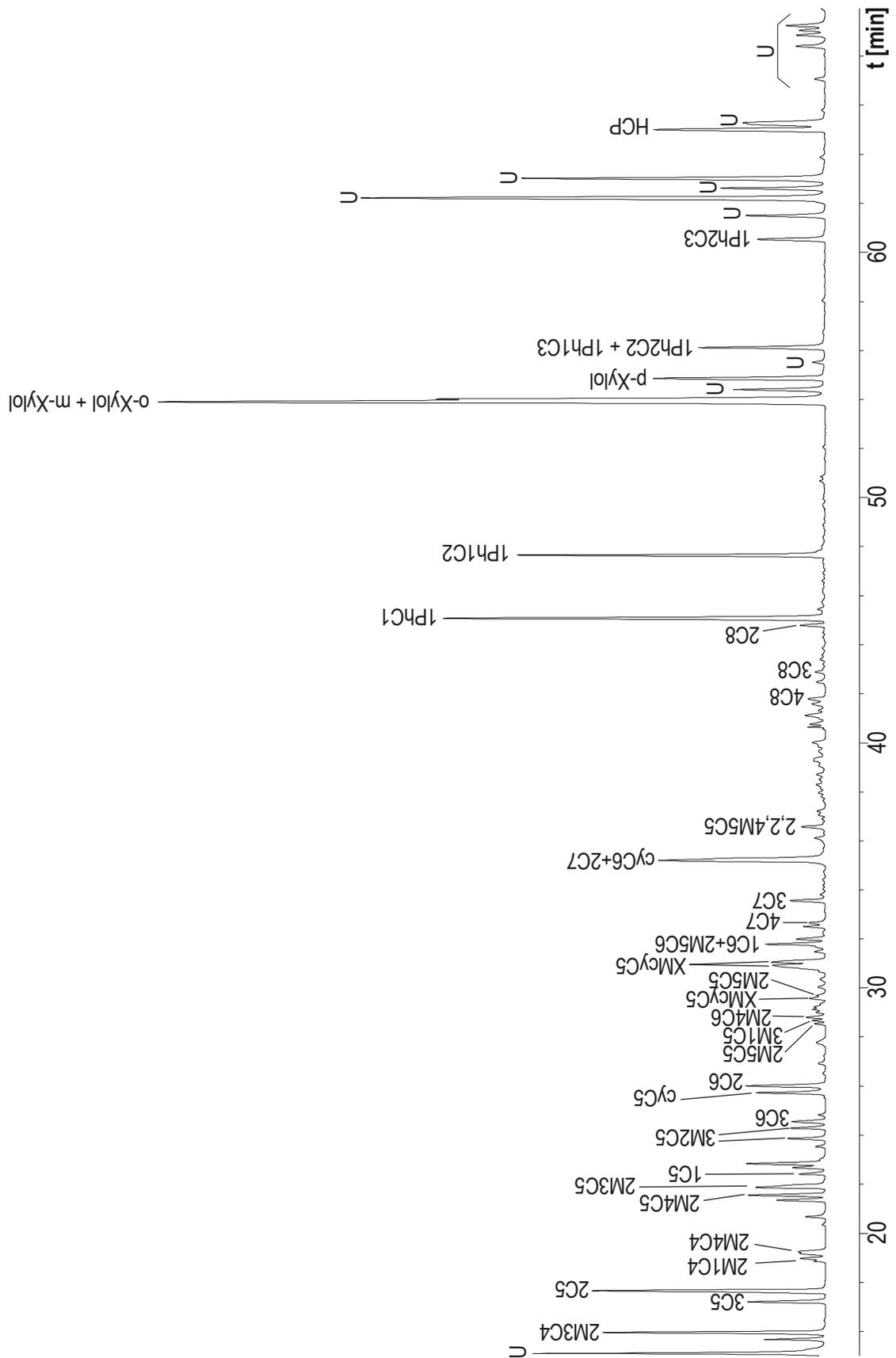


Abbildung 12.9: HRGC (DB5-MS)/ECD: Umsetzung von BP SuperPlus-Benzin (ROZ 98) mit Cu/HNO₃ (Trennbedingungen: DB5)

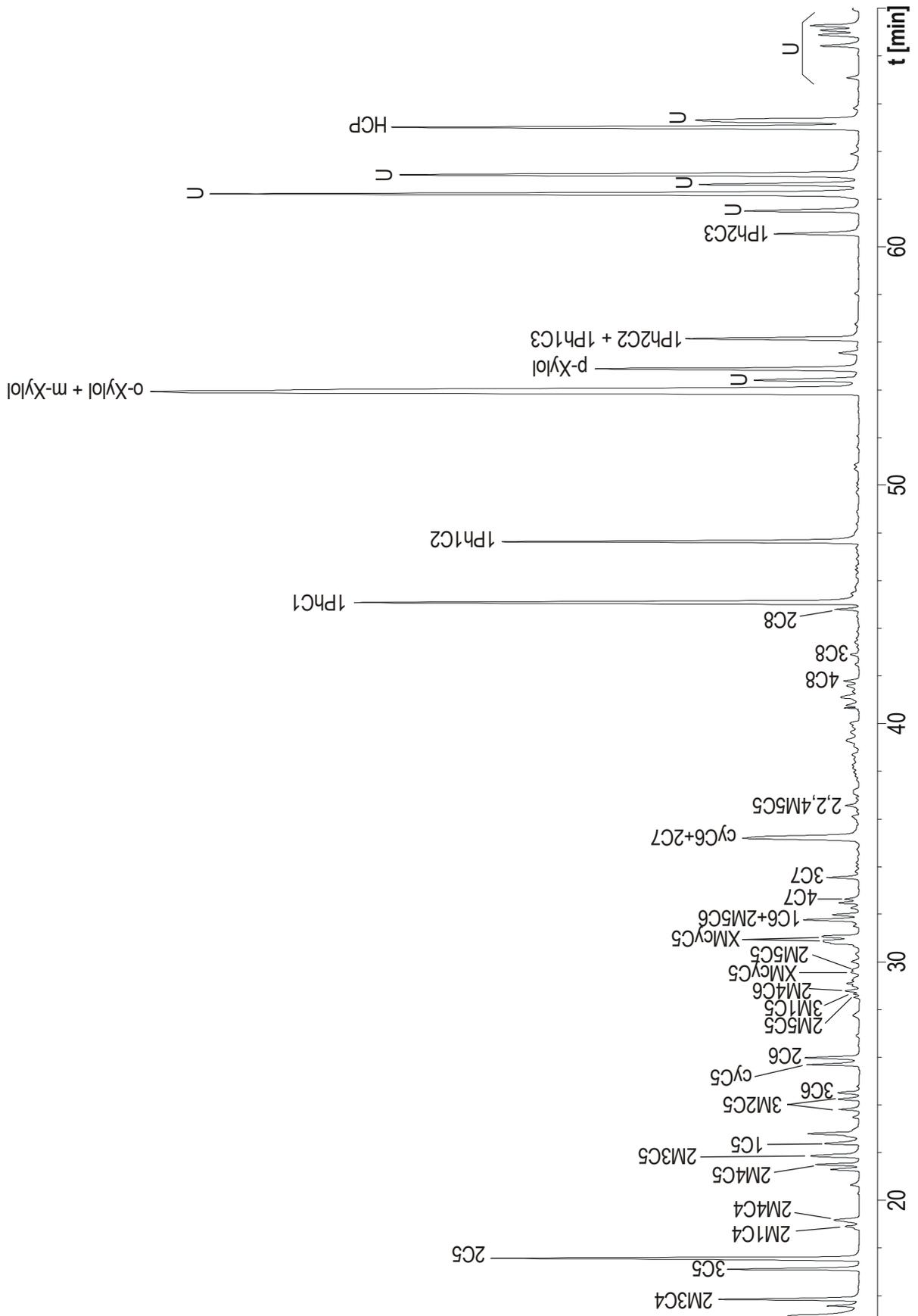


Abbildung 12.10: HRGC (DB5-MS)/ECD: Umsetzung von JET SuperPlus-Benzin (ROZ 98) mit Cu/HNO₃ (Trennbedingungen: DB5)

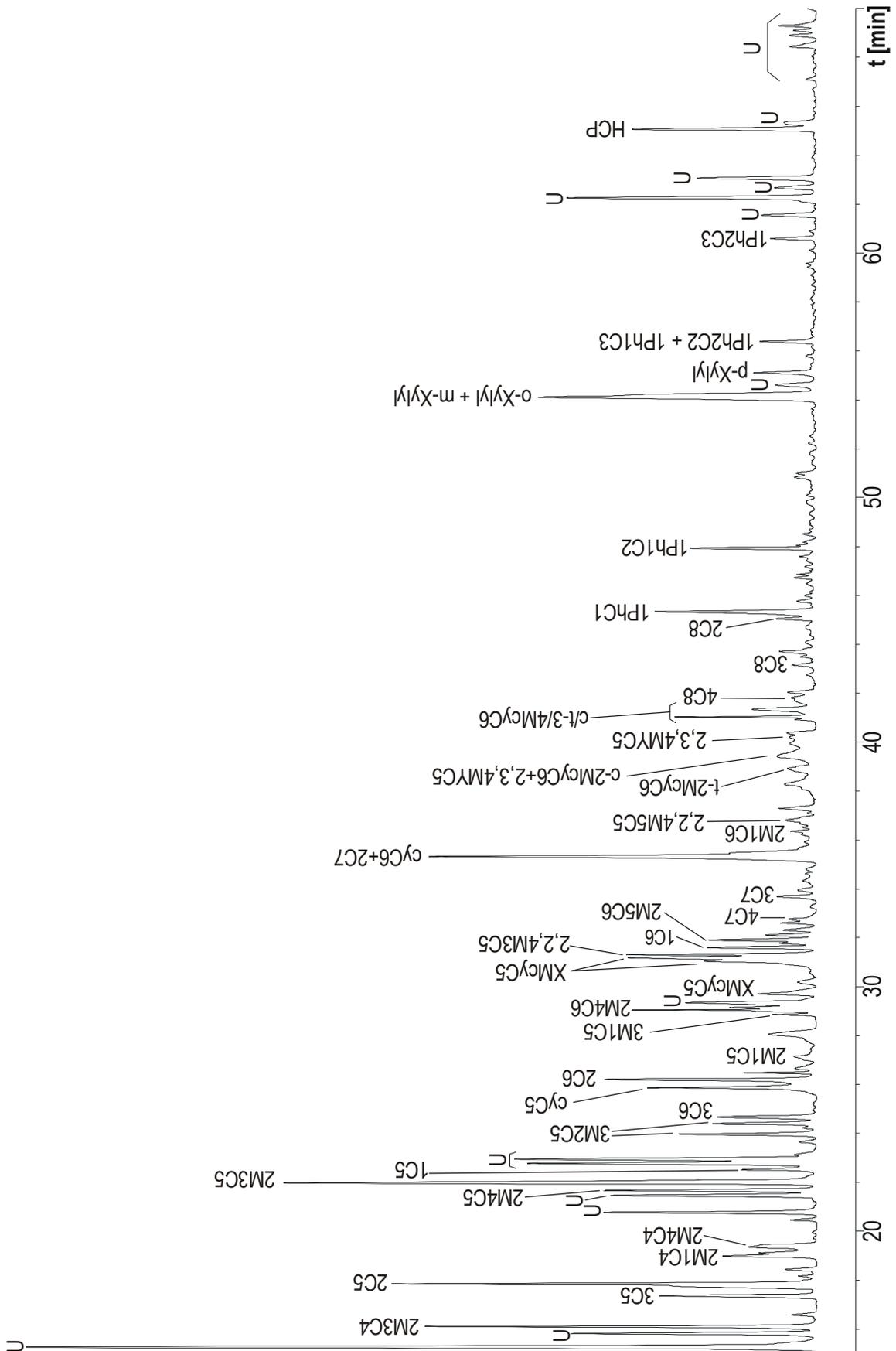


Abbildung 12.11: HRGC (DB5-MS)/ECD: Umsetzung von SHELL Normal-Benzin (ROZ 91) mit Cu/HNO₃ (Trennbedingungen: **DB5**)

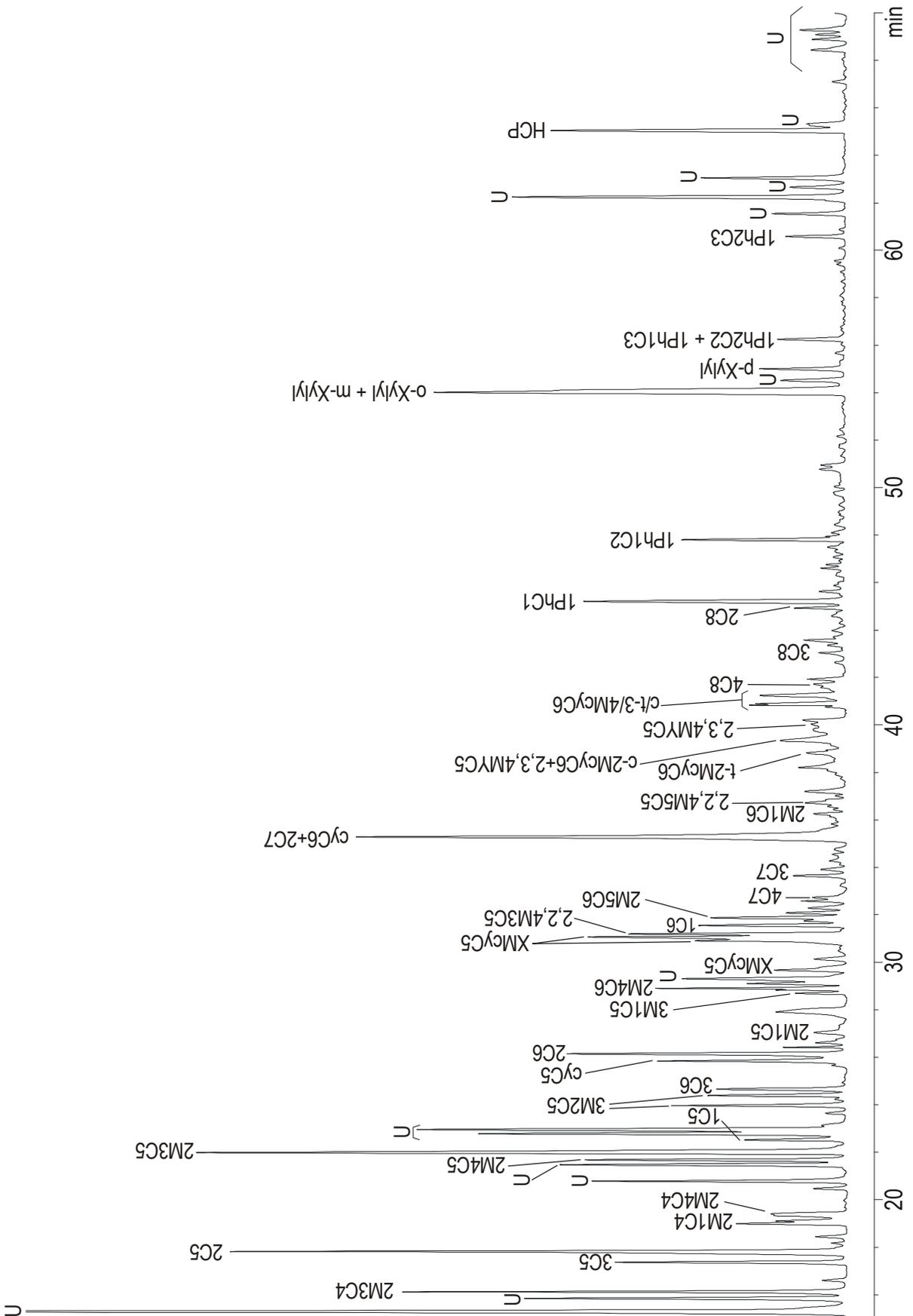


Abbildung 12.12: HRGC (DB5-MS)/ECD: Umsetzung von BP Normal-Benzin (ROZ 91) mit Cu/HNO₃ (Trennbedingungen: **DB5**)

12.4 Vergleich der Simulationen mit Realproben

12.4.1 Theorie

Die Spurenanalyse im Kompartiment Atmosphäre ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. So machen es die geringen Konzentrationen der Analyten meist nötig, entsprechend große Probevolumina in irgendeiner Form zu konzentrieren, so dass eine entsprechende Analyse vorgenommen werden kann. Diese Aufkonzentrierung erfolgt meist durch einen Adsorptionsschritt. Die Luft wird durch ein Adsorbens gesaugt das in der Lage sein muss, den oder die Analyten zu adsorbieren. Es gibt zwei unterschiedliche Probenahmeverfahren, das sogenannte High-Volume-Sampling (HVS) und das Low-Volume-Sampling (LVS). Beim HVS werden Probemengen von 50-500 Kubikmetern Luft untersucht, beim LVS nur einige bis maximal 100 Liter. Der Fortgang des Analysenverfahrens ist bei beiden Verfahren unterschiedlich.

Beim LVS erfolgt die Adsorption auf wenigen 100 mg eines Adsorbens wie TENAX. Ohne weitere Reinigungsschritte wird die Probe im sogenannten Adsorptions-Thermodesorptionsverfahren (ATD) wieder desorbiert und direkt in das Trennsystem (in der Regel ein Gaschromatograph) aufgegeben. Wegen der geringen Probemengen und damit verbunden geringer Analytmengen benötigt man sehr nachweisstarke Detektoren.

Beim HVS wird die Probe chemisch durch Elution des Adsorbens (etwa 100g) mit einem geeigneten Lösungsmittel desorbiert. Als Adsorbens kann hier beispielsweise Kieselgel genutzt werden. Nach dem Einengen der Probe auf ein kleines Volumen können die Analyten dann beispielsweise durch HPLC von der Matrix abgetrennt werden. Auch kann durch geschickte Fraktionierung eine weitere Aufteilung der Analyten erfolgen (Gruppentrennung). Die so aufbereiteten Proben werden anschließend analysiert

Die vorliegende Luftprobe wurde von *S. Woidich* zur Verfügung gestellt. Wichtig bei der Einordnung einer Probe sind immer äußere Faktoren wie Temperatur, Luftdruck, Wind, Luftfeuchtigkeit, Bewölkung usw. Diese Faktoren beeinflussen entscheidend die Zusammensetzung der Probe und müssen deshalb genau dokumentiert werden. So kann durch Winde die Zusammensetzung der Luft in einem sogenannten Reinluftgebiet (marin oder kontinental) dadurch geändert werden, dass diese Winde Luftmassen aus belasteten Gebieten in die Reinluftgebiete transportieren.

Die vorliegende Probe kann folgendermaßen charakterisiert werden:

Ort: Balkon, Universität Ulm (48°N/10°O) **Datum:** 16. Februar 2001

Uhrzeit: 11:20-13:50 Uhr

Temperatur: 5°C (11:20 Uhr)/10°C (13:50 Uhr)

Luftdruck: 1022 mbar

Windrichtung/-stärke: leicht, aus NW-Richtung

Bewölkung: neblig, leichter Sonnenschein **Sammelvolumen:** 100 m³

Adsorbens: Kieselgel 60 (2-5 mm)

Menge Adsorbens: 100 g

Die weitere Aufarbeitung der genommenen Probe beginnt mit der Elution des Adsorbens mit einem Pentan-Aceton-Gemisch (4:1, Azeotrop: Siedepunkt 29°C). Nach Einengen auf 300 µl wird die Probe mittels eines Backflush-HPLC-Verfahrens in mehrere Fraktionen aufgeteilt. Näheres zu diesem Verfahren siehe [Poster S. Woidich, EGS-Konferenz, Nizza 2003].

Die verwendete Fraktion LC1 enthält nur die Gruppe der Mononitrate. Diese wird nach Einengen auf 100 µl Keeper (i-Oktan) mit einer definierten Menge HCP als internem Standard versetzt. Anschließend erfolgt die Analyse durch HRGC/ECD. Das Injektionsvolumen von 1 µl entspricht einem Luftliquot von 1m³.

12.4.2 Ergebnisse

In **Abbildung 12.13** ist das Chromatogramm der Luftprobe “Universität Ulm“ abgebildet.

Aus einem Vergleich dieses Chromatogramms mit dem Mononitratmuster “San Francisco“ und mit dem Muster des umgesetzten BP-Normalbenzins (s. **Abbildung 12.14**) ist die Güte der Simulationen ablesbar:

Ein Vergleich des Musters der Alkylmononitratfraktion der Luftprobe (**Abbildung 12.14.1**) mit der umgesetzten KW-Mischung “San Francisco“ (**Abbildung 12.14.2**) ergibt im Bereich von 15 bis 40 Minuten eine recht gute Übereinstimmung. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass

leider keine Messungen zu KW-Gehalten in Ulm vorlagen, so dass die Luftprobe mit aus KW-Konzentrationen anderer Städte simulierten Mustern verglichen werden musste. Hier ist noch Bedarf an weiterer Forschung vorhanden. In einer Messkampagne müssten KW-Gehalte und Mononitrate parallel bestimmt werden, um anschließend zu versuchen, das bekannte Muster durch Umsetzung dieses KW-Gemisches zu simulieren.

Trotz dieser Abstriche überzeugt der Mustervergleich. Eine chemische Simulation auf Grundlage entsprechender Daten ist in der beschriebenen Vorgehensweise möglich. Die in der Simulation durch Umsetzung des KW-Gemisches fehlenden Signale im Retentionsbereich oberhalb von 40 Minuten kommen durch eine unzureichende Datenlage in Bezug auf die Konzentration längerkettiger KW zustande. Wären Daten bezüglich der Gehalte der C8-C12-Alkane in San Francisco vorhanden gewesen so wäre die Simulation in diesem Punkt genauer möglich.

Aus der Tatsache, dass die Unterschiede nicht stark ausgeprägt sind, kann man wieder rückschließen, dass auch das Belastungsmuster mit Kohlenwasserstoffen ähnlich sein muss, auch wenn die Absolutgehalte der KW-Komponenten sich deutlich unterscheiden können.

Auch der Vergleich des Mononitratmusters der Luftprobe mit dem erhaltenen Nitratmuster aus der Umsetzung eines Benzins mit Cu/HNO₃ (**Abbildung 12.14.3**) ergibt eine gute Übereinstimmung. Im Unterschied zur Benzinsimulation treten die Signale der höhersiedenden Komponenten ($t_R > 50$ min) in der Luftprobe nicht auf. Die Simulation im Bereich der n-, iso- und cyclo-Alkane bis C8 zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Realprobe. Die Annahme, dass die verwendeten Kraftstoffe einen erheblichen Einfluss auf das lokale Mononitratmuster eines verkehrsbelasteten Gebiets haben, kann also als gesichert angesehen werden. Durch die Verwendung einer (für ein Gebiet) repräsentativen Benzinmischung könnte die Simulation noch verbessert werden.

Simulation troposphärischer Mononitratmuster

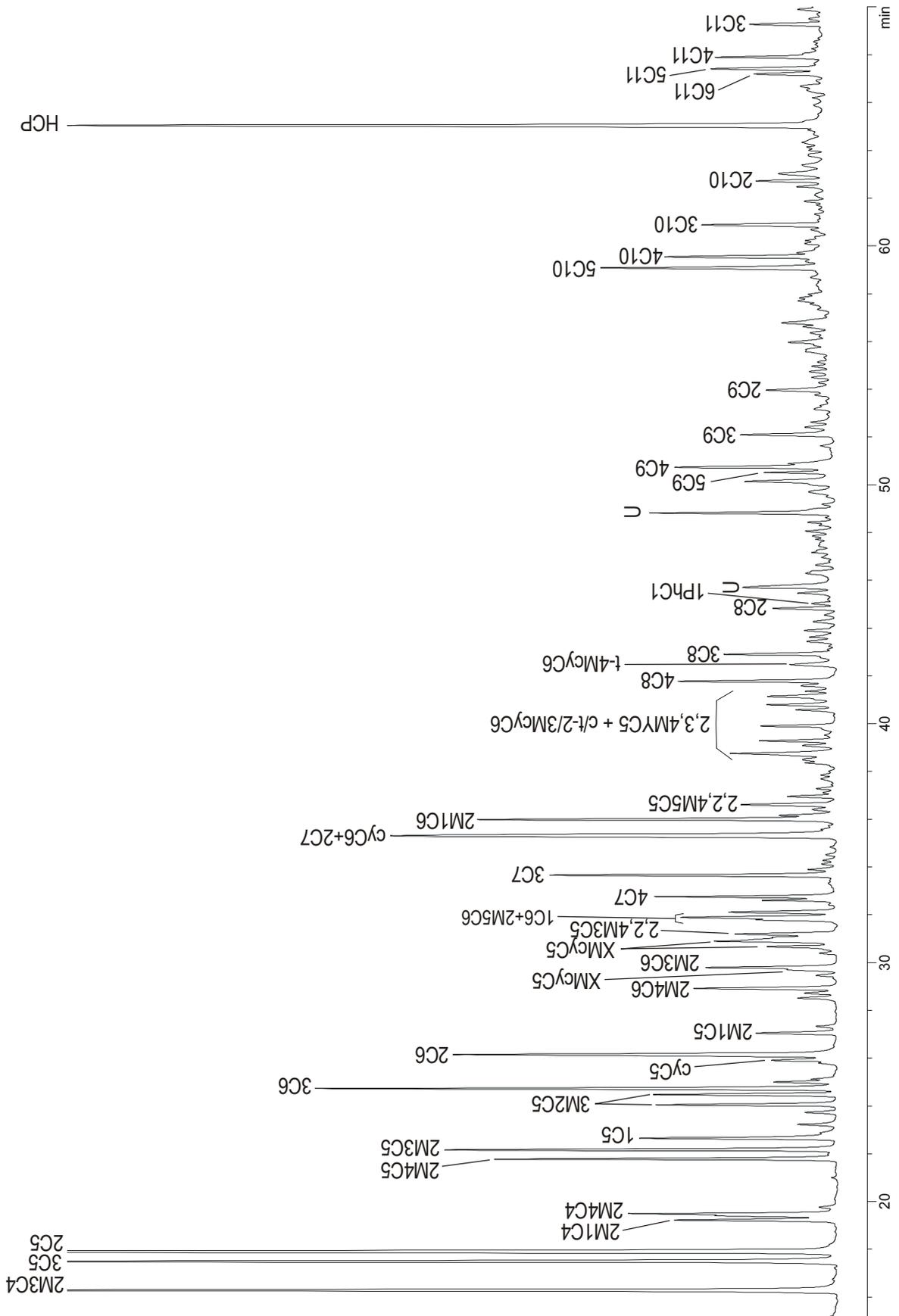


Abbildung 12.13: HRGC (DB5-MS)/ECD: Alkylmononitratfraktion der Luftprobe „Universität Ulm“ (48°N/10°O) (Trennbedingungen: **DB5**). Luftliquot: 1m³

13 Zusammenfassung und Ausblick

Thema dieser Arbeit war die Simulation von Alkylmononitratmustern aus dem Umweltkompartiment Luft.

Zu diesem Zweck wurde ein Simulationsverfahren entwickelt. Mit diesem Verfahren wurden insgesamt durch Umsetzung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe 71 Standards synthetisiert und mittels HRGC/ECD und HRGC/MS(NCI) analysiert. Ebenso wurden vier Alkylnitritstandards nach einem bekannten Verfahren synthetisiert.

Die Kinetik der Reaktion der C6-C12-n-Alkane mit $\text{Cu}/(16\ \%)\text{HNO}_3$ wurde eingehend untersucht und konnte als eine Reaktion pseudo 0.Ordnung charakterisiert werden. Durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer anderen Temperatur könnte die Aktivierungsenergie für die Bildung der Nitrate aus den Kohlenwasserstoffen berechnet werden. Die unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten der Isomere konnten auf einfache Ursachen zurückgeführt werden.

Auch der Photoabbau der C7-C12-Mononitrate durch unterschiedliche Bestrahlung mit Licht wurde auf seine Kinetik hin untersucht. Es liegt eine Reaktion 1.Ordnung für alle Mononitrate vor. Eine Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeiten der Isomere von der Stellung der Nitrooxyfunktion konnte nachgewiesen werden.

Die Bildung von Alkylmononitraten durch Oxidation von Alkylnitriten als möglichen Vorläuferverbindungen, konnte mit drei Verfahren durchgeführt werden. Der mögliche atmosphärische Ablauf wurde so simuliert. Ein Einsatz als präparative Methode in größerem Maßstab steht noch aus wird aber als möglich erachtet. So könnte die Synthese schwer zugänglicher Dinitrate auf einfachem Wege möglich sein.

Durch eine Umsetzung von Toluol und Cyclohexen mit $\text{Cu}/(16\ \%)\text{HNO}_3$ und die Aufstellung möglicher Mechanismen zur Erklärung der erhaltenen Ergebnisse konnte ein Einblick in die Breite der bei dieser Art der Umsetzung möglicherweise entstehenden Verbindungen gewonnen werden. Die formulierten Mechanismen müssen noch durch eine Identifizierung der unbekanntenen Verbindungen U verifiziert werden.

Durch Umsetzung von synthetischen Kohlenwasserstoffgemischen, die nach gemessenen KW-Gehalten in bodennahen Luftschichten zusammengestellt wurden, konnten Muster der Alkylmononitrate für unterschiedliche Städte (Rom, San Francisco und München) simuliert werden. Ein Vergleich dieser Muster mit den Ergebnissen einer Luftprobe bewies den vermuteten Zusammenhang zwischen der Kohlenwasserstoffbelastung und dem Alkylmononitratmuster.

Ein Vergleich von gemessenen Alkylnitratmustern mit einem simulierten Muster auf Basis gemessener KW-Gehalte konnte noch nicht durchgeführt werden. Dies ist ein Ansatz für zukünftige Forschungen. Hierzu muss ein geeignetes Probenverfahren zur parallelen Messung der Gehalte von Alkylnitrat und Kohlenwasserstoffen entwickelt werden. Bei der anschließenden Analyse muss besonders bei den Kohlenwasserstoffen das Verfahren auf die Bestimmung wichtiger Komponenten abgestimmt werden.

Weiterhin wurden durch Umsetzung von unterschiedlichen Benzin Mononitratmuster erzeugt. Eine Analyse dieser Proben verbunden mit einer weitgehende Zuordnung der ECD-Signale war möglich. Eine Identifizierung der noch unbekannt Verbindungen durch HRGC/MS-Methoden steht noch aus.

Die Mononitratfraktion aus einer Luftprobe (Universität Ulm) wurde mit den Simulationen verglichen. Eine gute Übereinstimmung für den Bereich der kurzkettigen Alkylnitrate konnte trotz noch unzureichender Datenlage erreicht werden.

14 Literaturverzeichnis

Arrhenius, S., *On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground*, Philos. Mag., 41, 237-276, 1896

Atkinson, R., *Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review*, Atmospheric Environment, 24A, 1-41, 1990

Atkinson, R., *Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x*, Atmospheric Environment, 34, 2063-2101, 2000

Atlas, E., *Evidence for > C₃ alkyl nitrates in rural and remote atmospheres*, Nature, 331, 426-428, 1988

Bach, W., *Weltbevölkerung, Energieverbrauch und Klimaschutz. In Dossier: Klima und Energie*, Spektrum der Wissenschaft, 24-33, 1996

Ballschmiter, K., *Globale Verteilung von Umweltchemikalien*, Nachr.Chem.Techn.Lab., 33, 206-208, 1985

Ballschmiter, K., *Transport und Verbleib organischer Verbindungen im globalen Rahmen*, Angewandte Chemie, 104. Jahrgang, 501-528, 1992

Bliefert, C., *Umweltchemie*, Wiley VCH, 1997

Brasseur, G.S.S., *Aeronomy of the middle atmosphere*, Kluwer Academic Publishers, 1986

Brückner, R., *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag, 1996

Calvert, J.G., Madronich, S., *Theoretical Study of the initial Products of the Atmospheric Oxidation of Hydrocarbons*, J. Geophys. Res., 92, 2211-2220, 1987

Chapman, S., *A theory of upper atmospheric ozone*, Mem. R. Meteorol. Soc., 3, 103-125, 1930

Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., *Use of carbon adsorption traps combined with HRGC-MS for the analysis of polar and non-polar C4-C14 hydrocarbons involved in photochemical smog formation*, J. High Res. Chromatogr., 15, 75-84, 1992

Crutzen, P.J., *The Role of NO and NO₂ in the Chemistry of the Troposphere and Stratosphere*, Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 7, 443-472, 1979

Darnall, K.R., Carter, W.P.L., Winer, A.M., Lloyd, A.C., Pitts, J.J.N., *Importance of RO₂ + NO₂ in Alkyl Nitrate formation from C4-C6 Alkane Photooxidations under simulated Atmospheric conditions*, J. Phys. Chem., 80, 1948-1950, 1976

Dekant, W., Vamvakas, S., *Toxikologie für Chemiker und Biologen*, Spektrum Akadem. Verlag, 1995

Derwent, R.G., Collins, W., Johnson, C., Stevenson, D., *Global Ozone Concentrations and Regional Air Quality*, Environm. Sci. Technol., 36, 379 A-382 A, 2002

Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Saunders, S.M., *Photochemical ozone creation potential for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions*, Atmospheric Environment, 30, No.2, 1996

Fabian, P., *Atmosphäre und Umwelt*, Springer Verlag, 1992

Fischer, R.G., *Vorkommen und Umweltverhalten der C1-C10 organischen Nitrates in kontinentaler und mariner Luft*, Dissertation, Universität Ulm, 1999

Förstermann, U., *Stickoxid (NO): Umweltgift und körpereigener Botenstoff*, Biologie in unserer Zeit, 2, 62-69, 1994

Graedel, T.E., Crutzen, P.J., *Chemie der Atmosphäre*, Spektrum Akademischer Verlag, 1994

Gray, P., *Bond dissociation energies in nitrites and nitro compounds and the reaction of free radicals with nitrogen dioxide*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 51, 1367-1374, 1955

Grünert, A., *Bestimmung von Organonitraten in Luftproben - RP-HPLC als Trennmethode*, Diplomarbeit, Universität Ulm, 2001

Hackenberg, R., *Simulation der Bildung organischer Nitrate in der Atmosphäre: Gruppentrennung komplexer Gemische von Alkylnitratens mittels NP-HPLC*, Diplomarbeit, Universität Ulm, 1998

Hagerman, L., Aneja, V., *Characterization of Non-Methane Hydrocarbons in the rural southeast of the United States*, Atmospheric Environment, 31, 4017-4038, 1997

Heintz, F., Platt, U., Flentje, H., Dubois, R., *Long-term observations of nitrate radicals at the Tor-Station, Kap Arkona (Rügen)*, J. Geophys. Res., 101, 22891-22910, 1996

Holleman, A.F., Wiberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, 1995

Houben, J., Müller, E., Kropf, H., Büchel, K.H., Weyl, T., *Methoden der organischen Chemie*, Thieme Verlag, 2003

Janach, W.E., *Surface ozone: trends, details, seasonal variations and interpretation*, J. Geophys. Res., 94, 18289-18295, 1989

Jeffries, H.E., *Photochemical Air Pollution*, In: Singh, H.B. (eds.) *Composition, chemistry and climate of the atmosphere*, van Nostrand Reinhold, New York, 308-348, 1995

Kastler, J., *Spurenanalytik der organischen Ester der salpetrigen Säure*, Diplomarbeit, Universität Ulm, 1995

Kastler, J., *Analytik, Massenspektrometrie und Vorkommen multifunktionaler Alkylnitrate in belasteter und unbelasteter Atmosphäre*, Dissertation, Universität Ulm, 1999

Koß, V., *Umweltchemie - Eine Einführung für Studium und Praxis*, Springer, 1997

Kovats, E., *Retentionindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone*, Helv. Chim. Acta, 1916-1932, 1958

Levy, H., *Normal Atmosphere: Large Radical and Formaldehyde concentrations predicted*, Science, 173, 141-143, 1971

Luxenhofer, O., *Chemie, Analytik und Atmosphärisches Vorkommen der C3-C26-Alkylnitrate*, Dissertation, Universität Ulm, 1994

McFarland, M., Kley, D., Drummond, J.W., Schmeltekopf, A.L., Winkler, R.H., *Nitric Oxide Measurements in the Equatorial Pacific Region*, *Geophys. Res. Lett.*, 6, 605-608, 1979

Meyer, R., *Explosivstoffe*, VCH, 1973

Molina, M.J., Rowland, F.S., *Chlorofluoromethanes in the environment*, *Rev. Geophys. and Space Phys.*, 13, 1-35, 1975

Nishiwaki, Y., Sakaguchi, S., Ishii, Y., *An Efficient Nitration of Light Alkanes and the Alkyl Side Chain of Aromatic Compounds with Nitrogen Dioxide and Nitric Acid Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide*, *J. Org. Chem.*, 67, 5663-5668, 2002

Nolle, M., Ellul, R., Heinrich, G., Güsten, H., *A long-term study of background ozone concentrations in the central Mediterranean - diurnal and seasonal variations on the island of Gozo*, *Atmospheric Environment*, 36, 1391-1402, 2003

Olah, G.A., Malhotra, R., Narang, S.C., *Nitration - Methods and Mechanisms*, VCH Publishers, 1989

Platt, U., Perner, D., Winer, A.M., Harris, G.W., Pitts, J.J.N., *Detection of NO₃ in the polluted troposphere by differential optical adsorption*, *Geophys. Res. Lett.*, 7, 89-92, 1980

Rabl, P., Prechtel, F., *Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Schadstoffen in Stadtluft (BOSS)*, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz - Abschlussbericht, 1-22, 19-5-1994

Riedel, E., *Anorganische Chemie*, de Gruyter, 1994

Roberts, J.M., *UV-Absorption cross sections of organic nitrates of potential atmospheric importance and estimation of atmospheric lifetimes*, *Environm. Sci. Technol.*, 23, 945-951, 1989

Roberts, J.M., *The atmospheric chemistry of organic nitrates*, *Atmospheric Environment*, 24A, 243-287, 1990

Schmitz, T., Hassel, D., Weber, F.-J., *Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Abgas unterschiedlicher Fahrzeugkonzepte*, Bericht des Forschungszentrums Jülich, 1999

Schneider, M., *Analytik der C1-C15-Alkylnitrate und ihr globales Vorkommen als Komponenten der Atmosphärenchemie in kontinentaler und mariner Luft beider Hemisphären*, Dissertation, Universität Ulm, 1996

Schneider, S.H., *The Greenhouse Effect: Science and Policy*, Science, 243, 771-781, 1989

Singh, H.B., Zimmerman, P.B., *Atmospheric Distributions and Sources of Nonmethane Hydrocarbons*, Adv. Environ. Sci. Technol., 24, 177-235, 1992

Thijssse, Th.R., van Oss, R.F., *Kohlenwasserstoffe in der Berliner Luft - Ermittlung von Verteilungsmustern und Summenbelastungswerten der Konzentration von gasförmigen organischen Verbindungen (VOC) in der Berliner Luft, insbesondere im Hinblick auf das Ozonbildungspotential der Stoffe und der Schadstoffquellen*, TNO-Report, 1-90, 1997

Titov, A.I., *The free radical mechanism of Nitration*, Tetrahedron, 19, 557-580, 1963

Touaty, M., Bonsang, B., *Hydrocarbon emissions in a highway tunnel in the Paris area*, Atmospheric Environment, 34, 985-996, 2000

van den Dool, H., Kratz, P.D., *A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography*, J. Chromatography, 11, 463-471, 1963

Volz, A., Kley, D., *Evaluation of the montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century*, Nature, 332, 240-242, 1988

Woidich, S., Froescheis, O., Luxenhofer, O., Ballschmiter, K., *EI- and NCI-mass spectrometry of arylalkyl nitrates and their occurrence in urban air*, Fresenius J Anal Chem, 364, 91-99, 1999

Zielinska, B., Fung, K., *The composition and concentration of hydrocarbons in the range of C2 to C18 emitted from motor vehicles*, The Science of the Total Environment, 146/147, 281-288, 1994

Weitere Quellen:

Internet:

www1: <http://www.helpwithclicks.de/info/klima/protokoll.html>

www2: http://www.bmu.at/u_luft/luftreinhaltung

www3: <http://www.kfztech.de/kfztechnik/motor/abgas/treibhaus.html>

www4: <http://www.chemie-master.de/lex/begriffe/o11.html>

www5: <http://www.kfztech.de/kfztechnik/motor/abgas/hc.html>

Poster:

Woidich, S., Grünert, A., Ballschmiter, K., *Carbonyl Alkyl nitrates as trace constituents in urban air*, EGS-AGU-EUG-Konferenz, Nizza 2003

Eberhardt, O., Grünert, A., Ballschmiter, K., *Simulation of the Atmospheric Pattern of Alkyl Nitrates by the Reaction of Alkanes with NO_2/HNO_3* , EGS-AGU-EUG-Konferenz, Nizza 2003

Skripte:

Ballschmiter, K., Vorlesungsskript "Umweltchemie", 1998

Ballschmiter, K., Vorlesungsskript "Umweltchemie II", 2002

15 Anhang

Berechnung der verwendeten **Massen** der KW für die synthetischen Mischungen:

Oft wird die Konzentration von Spurenstoffen in der Atmosphäre in der Einheit ppb(v) angegeben. Für die Berechnung der einzusetzenden Masse an KW benutzt man die ideale Gasgleichung:

$$pV = nRT \quad [15.1]$$

Durch Ersetzen der Stoffmenge n über die molare Masse der Verbindung in [15.1] erhält man die Masse des Analyten in einem Kubikmeter Luft durch [15.2]. So kann die Konzentration dann in $\mu\text{g m}^{-3}$ angegeben werden:

$$m[\textit{Analyt}] = M[\textit{Analyt}] \frac{pV}{RT} \quad [15.2]$$

Die Masse in Gramm für die synthetische KW-Mischung erhält man nun durch Multiplikation mit einem Faktor 10^4 . Durch diesen Schritt erhält man handhabbare Mengen der KW für die Gemische.

Bsp.: Konzentration i-Pentan (München): 5, 13 ppb(v)

Durch Einsetzen in [15.2] ergibt sich dann die Masse von i-Pentan in 1 m^3 Luft zu:

$$m(\text{i-Pentan}): 16,50 \mu\text{g m}^{-3}$$

Damit ergibt sich eine einzusetzende Masse für i-Pentan von:

$$m(\text{i-Pentan}): 0,165 \text{ g}$$

Fragmentierungsverlauf bei EI-MS von **1C8**:

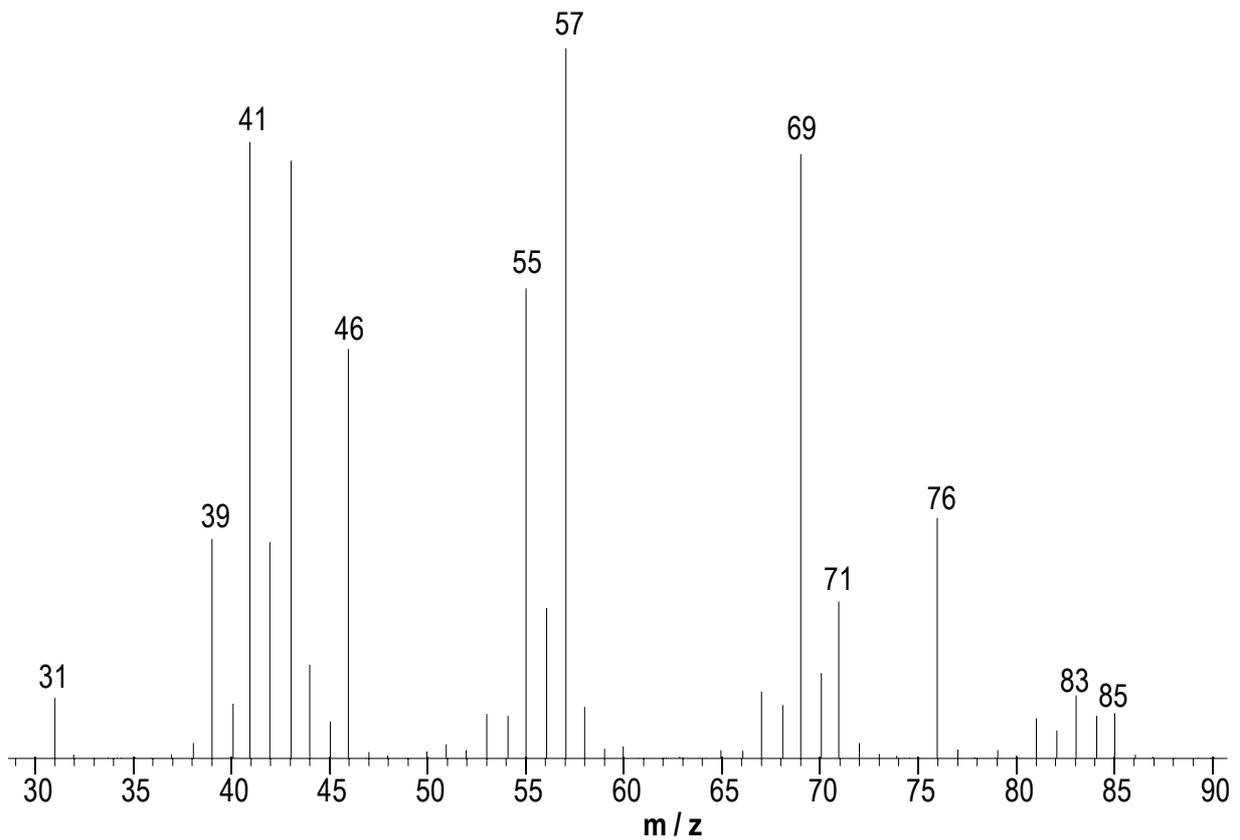
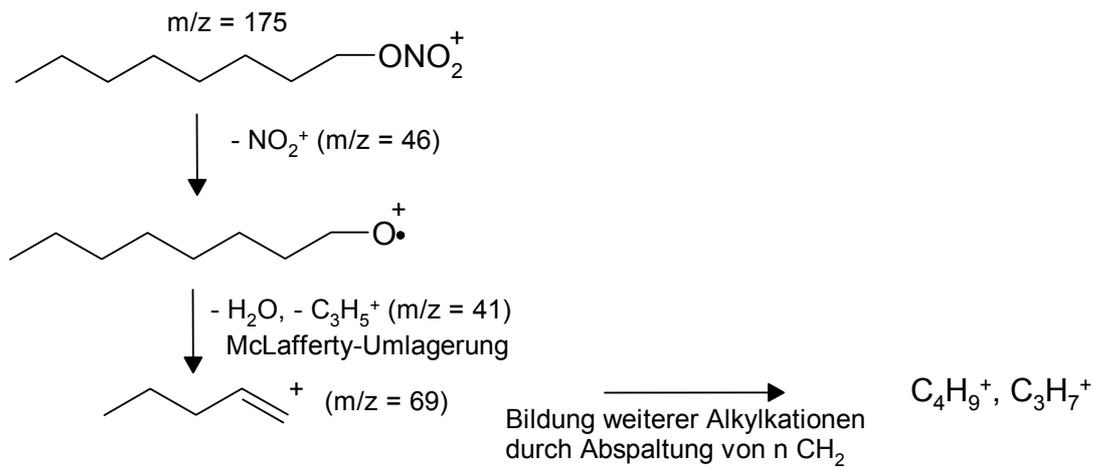
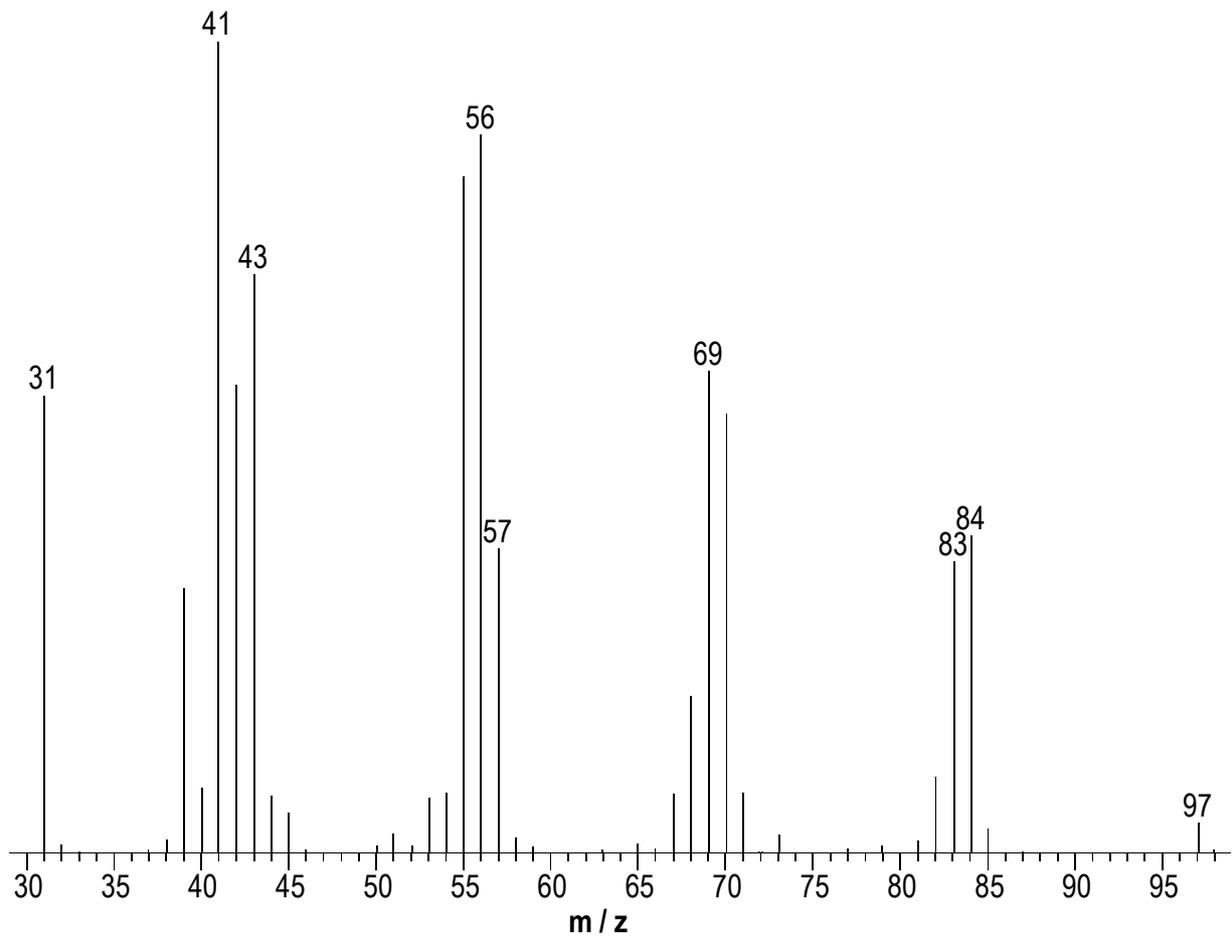
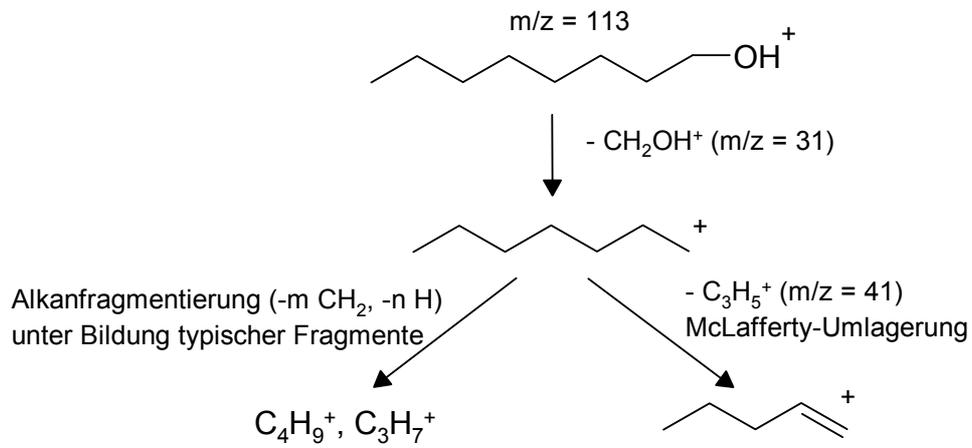


Abbildung 11.6: EI-Massenspektrum (70 eV) von 1C8 (MW: 175 u) aufgenommen im Scan-Mode

Fragmentierungsverlauf bei EI-MS von **1-Oktanol**:**Abbildung 11.7:** EI-Massenspektrum (70 eV) von 1-Oktanol (MW: 113 u) im Scan-Mode

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar bis September 2003 in der Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie der Universität Ulm unter Leitung von Prof. Dr. K. Ballschmiter angefertigt.

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ulm, im September 2003

Oliver Eberhardt

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter** für das interessante Thema, die intensive Betreuung und die vielen neuen Ansätze und Denkweisen, die mir in unseren Diskussionen zu Teil wurden. Weiterhin danke ich Prof. Ballschmiter für die außergewöhnlichen Möglichkeiten zur wissenschaftlichen Fortbildung, die er mir schon während meines Studiums und dann in meiner Diplomarbeit geboten hat.

Herrn **Prof. Dr. Axel Lentz** danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Herrn **Dr. Buchert** danke ich für die viele Zeit und Energie, die er für meine MS-Anliegen investiert hat.

Herrn **Dr. Reuter** danke ich für die Freitag Abenddiskussionen und die aufheiternden Gespräche im Teeraum.

Stefan Woidich und **Anke Grünert** danke ich für das nette Klima in unserem Labor, die tolle Unterstützung und die Geduld, die sie stets gezeigt haben, wenn der Diplomand mal wieder eine Frage hatte. Unsere Zeit auf der EGS-Konferenz in Nizza war ein tolles Erlebnis!!!

Den **Mitgliedern der Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie** danke ich für das angenehme Klima, die vielen kulinarischen Anlässe und die freundliche Hilfsbereitschaft aller. Besonders möchte ich mich bei **Sandra Gienger** bedanken, die manchmal ein Auge für mich zuge drückt hat.

Dem **AK Dr. Schatz** danke ich für die Unterstützung bei der Lösung „Organischer Probleme“.

Meinen **Freunden** danke ich für ihre Geduld während der letzten Monate meiner Arbeit.

Meiner **Freundin Helga** danke ich für ihre Rücksicht auf meine Arbeit und die Geduld, die sie für mich auch in stressigen Zeiten aufgebracht hat.

Meiner **Mutter, Bernhard** und **meiner Familie** gebührt der größte Dank für ihre Unterstützung in allen Lagen und zu jeder Zeit. Ohne diesen Rückhalt wäre vieles nicht gegangen.