

Lasergestützte Untersuchungen von Radikalreaktionen in wässriger Lösung

P. Barzagli, A. Donati, J. Hesper and H. Herrmann
Institut für Troposphärenforschung,
Permoserstr. 15, 04318 Leipzig
<http://www.tropos.de>

Reaktionen von OH- und RO₂-Radikalen in wässriger Lösung

Der oxidative Abbau von Kohlenwasserstoffen in der troposphärischen Partikelphase wird hauptsächlich durch die H-Atom Abstraktionsreaktionen des OH-Radikals initiiert. In einem nachfolgenden zweiten Schritt werden durch Sauerstoffaddition Peroxylradikale (RO₂) gebildet (Zellner und Herrmann, 1995). Um die Bedeutung dieser Prozesse mit relevanten organischen Verbindungen einschätzen zu können, werden spektroskopische und kinetische Daten benötigt. Die neue Methode verfolgt die Bildung (Absorptions/Zeitprofile) der Peroxylradikale bei λ = 244 nm.

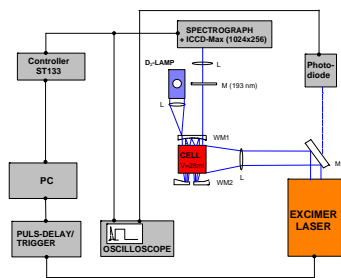
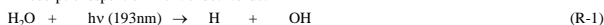


Abb.1: Laserphotolyse-Langwegabsorptions-Anordnung.

Spektroskopische Untersuchungen

Für die direkte kinetische Untersuchung des OH-Radikals ist die Kenntnis spektroskopischer Daten von grundlegender Bedeutung. Mit Hilfe einer CCD-Kamera/Polychromator Kombination (Abbildung 1) wurden die benötigten UV-VIS Spektren im Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 450 nm aufgenommen, wobei als Analysenlichtquelle eine wassergekühlte Deuteriumlampe verwendet wurde. Zwei verschiedene OH-Radikalquellen wurden verwendet. Die direkte Excimerlaserphotolyse bei 193 nm (Energie = 400 mJ) von Wasser, welche zur Verifizierung des OH-Absorptionsspektrum verwendet wurde.

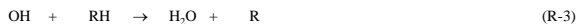


In Sauerstoffhaltiger Lösung findet eine schnelle Folgereaktion statt, bei der es zur Bildung von HO₂O₂ kommt. Da HO₂O₂ durch ihr Absorptionsverhalten die spektroskopische Untersuchung des OH-Radikals stören, wurde durch spülen der Lösung mit Argon (5.0) die Sauerstoffkonzentration herabgesetzt ([O₂] < 3 μM).

Die zweite OH-Quelle nutzt die Excimerlaserphotolyse von wässriger H₂O₂ Lösung bei 248 nm (Energie = 650 mJ) aus:



Für die kinetische Auswertung der Absorptions/Zeitsignale bei 244 nm werden ebenfalls die spektroskopischen Eigenschaften der Peroxylradikale benötigt.



In Gegenwart von Sauerstoff reagiert das Alkylradikal (R) schnell zum Korrespondierendem Peroxylradikal.

Kinetische Untersuchungen

Für die kinetische Untersuchung des OH-Radikals wurde die Bildung der Peroxylradikale (*build-up kinetic*) bei 244 nm verfolgt. Dazu wurde die Deuteriumlampe (Analysenlichtquelle) gegen einen frequenzverdoppelten Argon-Ionenlaser (Wellenlänge 244 nm) ausgetauscht dessen Intensitäts/Zeitsignal nach dem Austritt aus der Meßzelle mit einer Photodiode verfolgt wird. Der kinetischen Auswertung liegen die Reaktionen R-3 und R-4 zugrunde. Da es zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k₃ notwendig ist, dass Reaktion R-3 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wurde die Meßlösung zusätzlich mit Sauerstoff gesättigt. Dies führte dazu, daß die Photolyse bei 193 nm neben Wasser (R-1) auch Sauerstoff dissoziiert (R-4):



Die Bildung von O(¹P) kann durch die Absorption von Ozon bei 260 nm bestimmt werden (k₅ = 4·10⁹ l mol⁻¹ s⁻¹) [Klaening et al., 1984]:



Aus dem Absorptionsspektrum konnte unter Annahme einer quantitativ verlaufenden Reaktion (O₂-Sättigung) die Quantausbeute von Φ_{193,02} = 0.019 für die Photolyse gelösten Sauerstoffs bei 193 nm bestimmt werden. In Analogie zur Gasphasenreaktion läßt sich für O(¹P) der folgende Reaktionsmechanismus formulieren:



Somit führt auch O(¹P) zur Bildung von Alkylradikalen, die mit Sauerstoff zu Peroxylradikalen weiter reagieren. Kinetische Untersuchungen zur Reaktivität von O(¹P) in wässriger Phase ergaben für die Reaktion O(¹P) + Tartronsäure eine Geschwindigkeitskonstante von k = 5.3·10¹⁰ l mol⁻¹ s⁻¹ bei 298 K. Die Daten wurden mit Hilfe der Wettbewerbskinetik (Referenzsystem O(¹P) + O₂ → O₃) bei 310 nm ermittelt. Deshalb werden die kinetischen Untersuchungen von Alkoholen, Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren mit einer wässrigen Lösung von H₂O₂ als OH-Quelle durchgeführt. Bei dieser Wellenlänge werden H₂O und O₂ nicht photolytisch gespalten. Weitere kinetische Untersuchungen im Temperaturintervall zwischen 288 K und 328 K werden folgen, um zusätzliche Informationen über Aktivierungsenergien, Reaktionsenthalpien usw. zu erhalten.

Reaktionen von halogenhaltigen Radikalen in wässriger Lösung

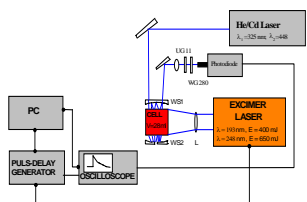


Abb. 2: Schematische Anordnung der LP-LPA für kinetische Untersuchungen mit Chloratomen.

Modellstudien weisen darauf hin, dass Reaktionen von Halogenatomen neben der Gasphase auch für die Chemie im Wolkenwasser und in Aerosolpartikeln von Bedeutung sind [Herrmann et al., 2000]. Troposphärische Partikel können Halogenatome in die Gasphase freisetzen. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit die Reaktivitäten des Chloratoms und des Bromatoms gegenüber troposphärisch relevanten organischen Verbindungen in wässriger Lösung untersucht. Zusätzlich wurde das BrCl Radikal-Anion untersucht.

Chloratome und Bromatome werden durch Excimer-Laserphotolyse bei 248 nm erzeugt. Für die kinetische Untersuchungen wurde eine Laserphotolyse-Langweg-Laser-Absorptions-Anordnung aufgebaut (Abbildung 2).

Die Absorption der Atome wird mit einer UV-VIS Lichtquelle detektiert. Die Atomabsorption wird zeitaufgelöst mit einer Photodiode aufgenommen und dann auf ein digitales Oszilloskop übertragen. Das BrCl Radikal-Anion wird durch die Gleichgewichtsreaktion zwischen Chloratom und Bromid gebildet: Cl + Br → BrCl.

Die Gleichgewichtskonstante K_{eq} wurde durch eine Computeranpassung (Specfit 32) aus den spektroskopischen Daten erhalten.

Reaktionen von NO₃ Radikalen mit Phenolen und Produktuntersuchungen in wässriger Lösung

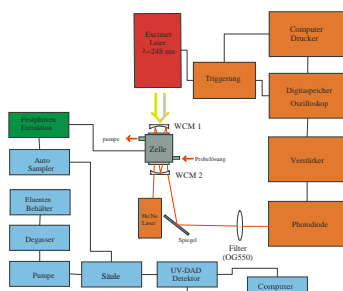


Abb.3: Experimenteller Aufbau (LP - LPA / HPLC - EC -UV) für Produkt Analyse.

Die Abbaupfade der Phenole in der Atmosphäre sind gegenwärtig nicht gut verstanden. Phenole können durch OH/NO₂ oder NO₃ sowohl in der Gas- wie auch in der Flüssigphase oxidiert werden. Reaktionen zwischen polaren aromatischen Verbindungen (Phenol, Kresol, Methoxyphenol) und den Radikalen OH / NO₂ / NO₃ in wässriger Lösung sind mit einer Laserphotolyse-Langwegabsorptions-Anordnung (LP-LPA), an die ein HPLC-EC-UV zur Produktanalyse angeschlossen ist, untersucht worden. Die primäre Reaktion des NO₃ -Radikals mit Phenol kann über (i) Addition/Elimination, durch (ii) H-Abstraktion des phenolischen H-Atom oder schließlich durch (iii) konzertierten Enelektronentransfer erfolgen. Es wird beobachtet, dass der Oxidationsprozess im untersuchten System stark pH-abhängig ist: Unter sehr sauren Bedingungen (pH = 0.5) ist das Phenoxyradikal das Schlüsselintermediat, unabhängig von den drei genannten Bildungswegen. Die Bildung des Nitrophenols erfolgt durch Addition eines NO₂-Moleküls und Bildung des Keto-Intermediates, das in einer schnellen intramolekularen H-Atomverschiebung die Nitrophenolprodukte bildet. In Einzelpuls-Nitrattphotolyseexperimenten unter sauren Bedingungen (pH = 0.5) wurde ein o/p Verhältnis von 1,1 / 1 und eine Ausbeute von 79% (Konzentration o- + p-Nitrophenol/Anfangskonzentration OH und NO₂) für Nitrophenole gefunden.

Literatur

Herrmann, H., Ervens, B., Jacobi, H. W., Wolke, R., Nowacki, P. und Zellner, R., 2000, CAPRAM 2.3: A Chemical Phase Radical Mechanism for Tropospheric Chemistry, *J. Atmos. Chem.*, 36, 231-284.
Klaening, U.K., Sehested, K. und Wolff, T., 1984, Ozone formation in laser flash photolysis of oxoacids and oxoanions of chlorine and bromine, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 80, 2969-2979.
Zellner, R. und Herrmann, H., 1995, Free Radical Chemistry of the Aqueous Phase, R.J.H. Clark and R.E. Hester (Ed.), *Spectroscopy in Environmental Science*, Wiley and Sons Ltd. 24, 381-451.