

Einleitung

Isopren (2-Methyl-1,3-butadien) ist eine der größten Quellen für organischen Kohlenstoff in der Atmosphäre. Von dieser biogenen Verbindung werden etwa 500 - 750 Tg pro Jahr emittiert [a]. Aus diesem Grund ist die Chemie des Isoprens bzw. seiner Abbauprodukte (z.B. Methacrolein und Methylvinylketon) in der Atmosphäre von großem Interesse. In zahlreichen Kammer- und Laborexperimenten wurde in den letzten Jahren vor allem die Bildung von sekundärem organischen Aerosol im Zuge der Isoprenoxidation intensiv untersucht. Neuere Studien unterstreichen dabei die Bedeutung von heterogenen und wässrigen Prozessen für die Bildung von Partikelmasse [b, c]. Diese Prozesse sind allerdings noch nicht hinreichend genug untersucht worden, um sie in Modelle zu implementieren.

Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit kinetische und mechanistische Untersuchungen zur Oxidation von Methacrolein, Methylvinylketon, Acrylsäure und Methacrylsäure durch OH, NO₃ und SO₄⁻ Radikale in wässriger Phase durchgeführt. Die Kinetik wurde mittels einer Laserphotolyse-Langweg-Absorptionsanordnung gemessen. Produkte dieser Oxidationsreaktionen wurden mit der Kopplung aus Flüssigchromatographie und Massenspektrometrie analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse werden vorgestellt und diskutiert. Zukünftig sollen diese Daten dazu dienen, die Multiphasenchemie wichtiger Isoprenabbauprodukte in Modelle zu implementieren um deren Einfluss auf die Partikelmasseproduktion zu untersuchen.

Kinetische Studien

Während der kinetischen Untersuchungen wurde die Reaktivität von Methacrolein, Methylvinylketon, Methacrylsäure und Acrylsäure gegenüber OH, NO₃ und SO₄⁻ in wässriger Lösung mittels Laserphotolyse untersucht. Alle kinetischen Untersuchungen wurden temperaturabhängig durchgeführt. Die erhaltenen Daten sowie vorhandene Literaturwerte aus Gas- und wässriger Phase sind in Tabelle 1 und 2 bzw. Abbildung 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammenfassung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten bei T=298 K dieser Arbeit (fett) und Literaturwerten. Die aufgeführten Gasphasenwerte sind gemittelte Daten aus der NIST Datenbank [i].

Verbindung	pH	OH k _{2nd} (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)	NO ₃ k _{2nd} (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)	SO ₄ ⁻ k _{2nd} (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)	O ₃ k _{2nd} (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)
Methacrolein	~6	(1.0 ± 0.1) · 10 ¹⁰	(3.0 ± 0.6) · 10 ⁷	(9.9 ± 4.9) · 10 ⁷	(2.4 ± 0.1) · 10 ⁴
		8.0 · 10 ⁹ [d]	2.7 · 10 ⁹ (pH=3) [f]	1.2 · 10 ⁹ [d]	6.8 · 10 ² (gas) [i]
		1.4 · 10 ¹⁰ [g]	3.1 · 10 ⁶ (gas) [i]		
		1.9 · 10 ¹⁰ (gas) [i]			
Methylvinylketon	~6	(7.4 ± 0.7) · 10 ⁹	(1.9 ± 0.3) · 10 ⁷	(1.0 ± 0.2) · 10 ⁸	(4.4 ± 0.2) · 10 ⁴
		1.1 · 10 ¹⁰ (gas) [i]	2.2 · 10 ⁵ (gas) [i]		3.0 · 10 ³ (gas) [i]
Methacrylsäure	1	(1.2 ± 0.1) · 10 ¹⁰	(7.7 ± 1.4) · 10 ⁷	(2.5 ± 1.2) · 10 ⁸	
	2.9			1.1 · 10 ⁹ [e]	
	8	(1.2 ± 0.1) · 10 ¹⁰	(2.1 ± 1.2) · 10 ⁸	(3.5 ± 1.1) · 10 ⁸	
Acrylsäure	1	(5.4 ± 0.8) · 10 ⁹	(2.2 ± 0.1) · 10 ⁷	(9.5 ± 0.8) · 10 ⁷	
	8	(6.5 ± 1.0) · 10 ⁹	(1.1 ± 0.5) · 10 ⁸	(9.9 ± 2.0) · 10 ⁷	
	7-7.2	5.7 · 10 ⁹ [e]			
	6.5			1.1 · 10 ⁸ [e]	

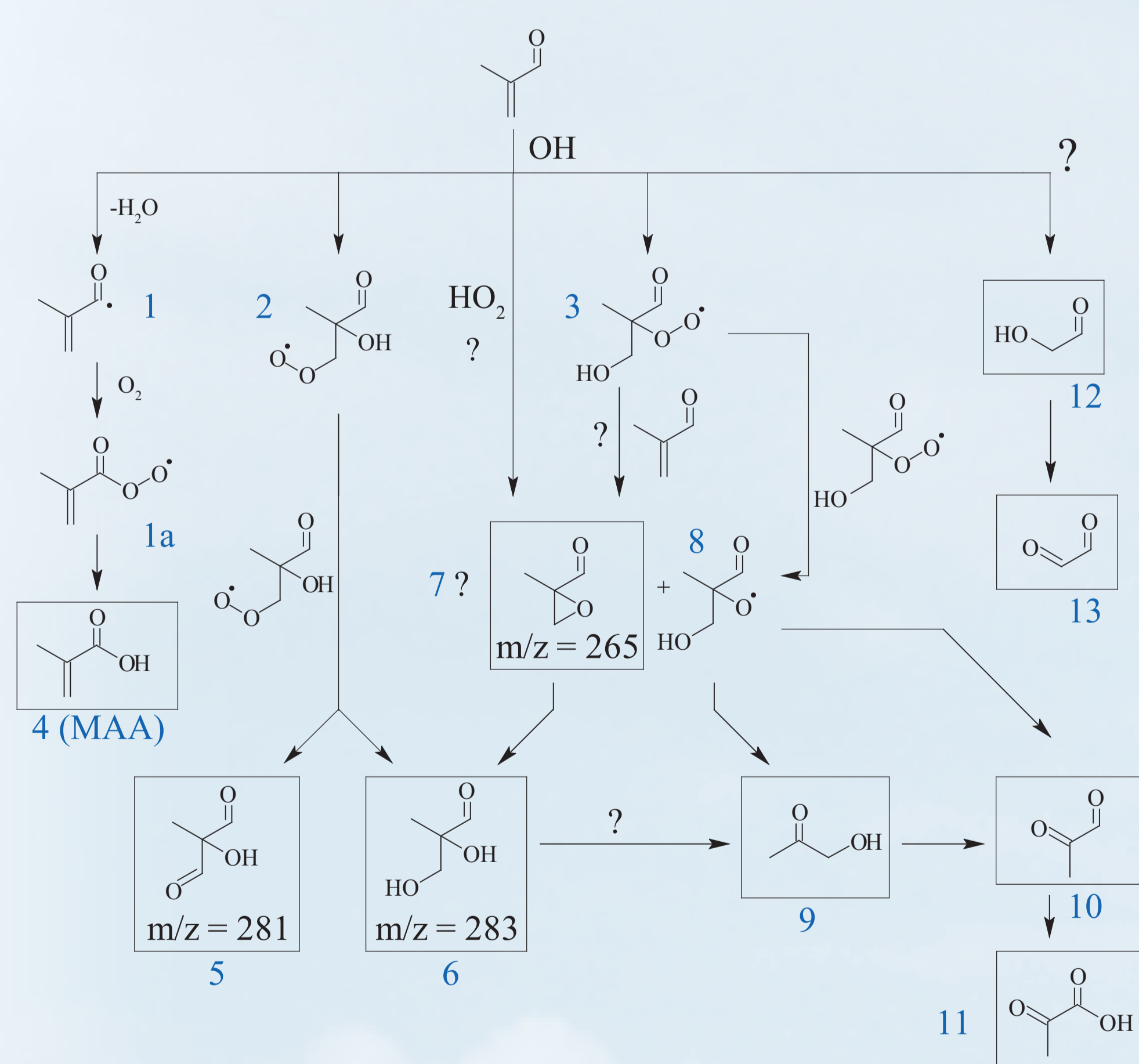
* Durchführung der Messung durch E. Szeremeta am IFT im Rahmen eines ACCENT geförderten Projekts

- OH Radikale reagieren am schnellsten mit den untersuchten ungesättigten Reaktanden ab. Die untersuchten Reaktionen des OH Radikals sind nahezu diffusionskontrolliert.
- Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten des OH in Wasser zeigen eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten und sind vergleichbar mit den Gasphasenwerten.
- Additionsreaktionen der Radikale an die C=C Doppelbindungen sind der dominierende Reaktionsmechanismus in allen Fällen.
- Reaktivitätsreihenfolge: OH >> SO₄⁻ >> NO₃ >> O₃

Produktstudien

Produktstudien wurden für die Oxidation von Methacrolein durch OH Radikale in wässriger Lösung durchgeführt. Dazu wurde eine Messlösung (V = 3ml) in einer Messküvette (1x1x4.5cm) vor einem gepulsten Excimerlaser (λ = 248nm; E_{puls} = 340 mJ) platziert. Die Messlösungen bestehend aus [H₂O₂] = 1 · 10⁻² mol/L und [Methacrolein] = 1 · 10⁻⁴ mol/L in Milli-Q-Wasser (18 MΩ cm⁻¹) wurden anschließend 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30 bzw. 50 Excimerlaserpulsen ausgesetzt und analysiert.

Zur Analytik der carbonylischen Abbauprodukte wurde eine Kopplung aus HPLC-DAD-MS eingesetzt. Vor den eigentlichen Analysen wurden die Proben mit DNP (2,4-Dinitrophenylhydrazin) derivatisiert und mittels einer Festphasenextraktion aufgereinigt. Die gemessenen Konzentrationen als Funktion der Laserpulse zeigt Abbildung 2. Basierend auf den gemessenen Konzentrationsverläufen wurde folgendes Abbauschema für Methacrolein in wässriger Phase entworfen.



Mit der Analysenmethode konnten zum einen die bereits aus Aerosolkammerstudien bekannten Reaktionsprodukte wie zum Beispiel Glyoxal (13), Glykolaldehyd (12), Methylglyoxal (10) und Hydroxyaceton (9) nachgewiesen werden. Zusätzlich wurden mit 2,3-Dihydroxy-2-methylpropanal (6) und Hydroxymethylpropanedial (5) zwei Produkte gefunden, welche bisher nur in einer Studie in wässriger Phase nachgewiesen wurden [j]. Allerdings konnte aufgrund fehlender Standards keine Quantifizierung von (5) und (6) erfolgen. Da beide Verbindungen bereits nach einem Laserpuls nachgewiesen wurden (Abb. 2), handelt es sich wahrscheinlich um Methacroleinabbauprodukte der ersten Generation.

Bei der Bildung von (5) und (6) spielen wahrscheinlich Reaktionen der Peroxyradikale (2) und (3) eine Rolle. Eventuell wird dabei ein Epoxid (7) als Zwischenprodukt gebildet. Ohne authentische Standards kann allerdings über die Bildung des Epoxides nur spekuliert werden. Carbonsäuren konnten, mit Ausnahme der Brenztraubensäure (11), mit der verwendeten Nachweismethode nicht detektiert werden. Allerdings wird vor allem die Bildung von Dicarbonsäuren wie zum Beispiel Oxalsäure oder Ketomalonsäure am Ende des Oxidationsprozesses erwartet. Offen bleibt zu dem der exakte Bildungsweg von Glykolaldehyd (12) und Glyoxal (13), welche bereits nach einem Laserpuls nachgewiesen werden konnten (Abb. 2). Es wird daher angenommen dass beide Verbindungen direkt aus der Oxidation von Methacrolein bzw. seinen ersten Abbauprodukten gebildet werden. Dies würde jedoch zwei C-C Bindungsspaltungen bereits im ersten Oxidationsschritt erfordern. Unter Umständen spielen dabei Zerfallsprozesse von gebildeten Alkoxyradikalen (8) eine Rolle.

- Teilweise große Abweichungen zwischen Literaturdaten und den Ergebnissen dieser Studie für NO₃ und SO₄⁻ Radikale in Tabelle 1.
- Die gemessenen NO₃ Geschwindigkeitskonstanten in Wasser sind deutlich schneller als die Gasphasenwerte.
- Die einzelnen Reaktanden zeigen insbesondere beim NO₃ deutliche Unterschiede in den Reaktivitäten.
- Nicht alle gemessenen Temperaturabhängigkeiten ergaben lineare Arrheniusauftragungen. Die gemessenen Effekte der Temperatur (Tabelle 2) sind zu dem in den meisten Fällen sehr klein.

Tabelle 2: Zusammenfassung der berechneten Aktivierungsparameter aus den gemessenen Temperaturabhängigkeiten.

Reaktand	A [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	E _a [kJ mol ⁻¹]	ΔG [‡] [kJ mol ⁻¹]	ΔH [‡] [kJ mol ⁻¹]	ΔS [‡] [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
Methacrolein	OH (6.2 ± 0.6) · 10 ¹¹	(10 ± 6)	(16 ± 11)	(8 ± 5)	-(27 ± 2)
	NO ₃ (7.2 ± 1.0) · 10 ⁷	(2 ± 6)	(30 ± 93)	-(0.3 ± 1.0)	-(103 ± 15)
	SO ₄ ⁻ -	-	-	-	-
Methylvinylketon	OH (2.5 ± 0.2) · 10 ¹¹	(8 ± 6)	(16 ± 13)	(6 ± 4)	-(35 ± 3)
	NO ₃ (6.9 ± 0.3) · 10 ⁹	(15 ± 2)	(31 ± 7)	(12 ± 2)	-(65 ± 3)
	SO ₄ ⁻ -	-	-	-	-
Methacrylsäure pH = 1	OH (1.2 ± 0.1) · 10 ¹²	(11 ± 4)	(15 ± 6)	(9 ± 3)	-(21 ± 1)
	NO ₃ -	-	-	-	-
	SO ₄ ⁻ (1.2 ± 0.4) · 10 ¹⁰	(11 ± 19)	(26 ± 56)	(8 ± 15)	-(60 ± 20)
Methacrylsäure pH ≈ 8	OH (2.1 ± 0.1) · 10 ¹²	(12 ± 5)	(15 ± 7)	(10 ± 4)	-(17 ± 1)
	NO ₃ -	-	-	-	-
	SO ₄ ⁻ (3.5 ± 1.1) · 10 ⁹	(6 ± 17)	(25 ± 72)	(4 ± 10)	-(70 ± 21)
Acrylsäure pH = 1	OH (1.1 ± 0.01) · 10 ¹¹	(7 ± 1)	(17 ± 2)	(5 ± 1)	-(42 ± 1)
	NO ₃ (1.6 ± 0.2) · 10 ¹²	(28 ± 7)	(31 ± 11)	(25 ± 7)	-(19 ± 2)
	SO ₄ ⁻ (2.0 ± 0.2) · 10 ⁸	(2 ± 4)	(28 ± 61)	-(1 ± 1)	-(94 ± 8)
Acrylsäure pH ≈ 8	OH (2.4 ± 0.06) · 10 ¹⁰	(3 ± 1)	(17 ± 8)	(0.8 ± 0.3)	-(55 ± 1)
	NO ₃ -	-	-	-	-
	SO ₄ ⁻ -	-	-	-	-

Abbildung 1:

Gemessene Temperaturabhängigkeiten für die Reaktion von Acrylsäure mit OH Radikalen bei zwei verschiedenen pH-Werten in wässriger Lösung.

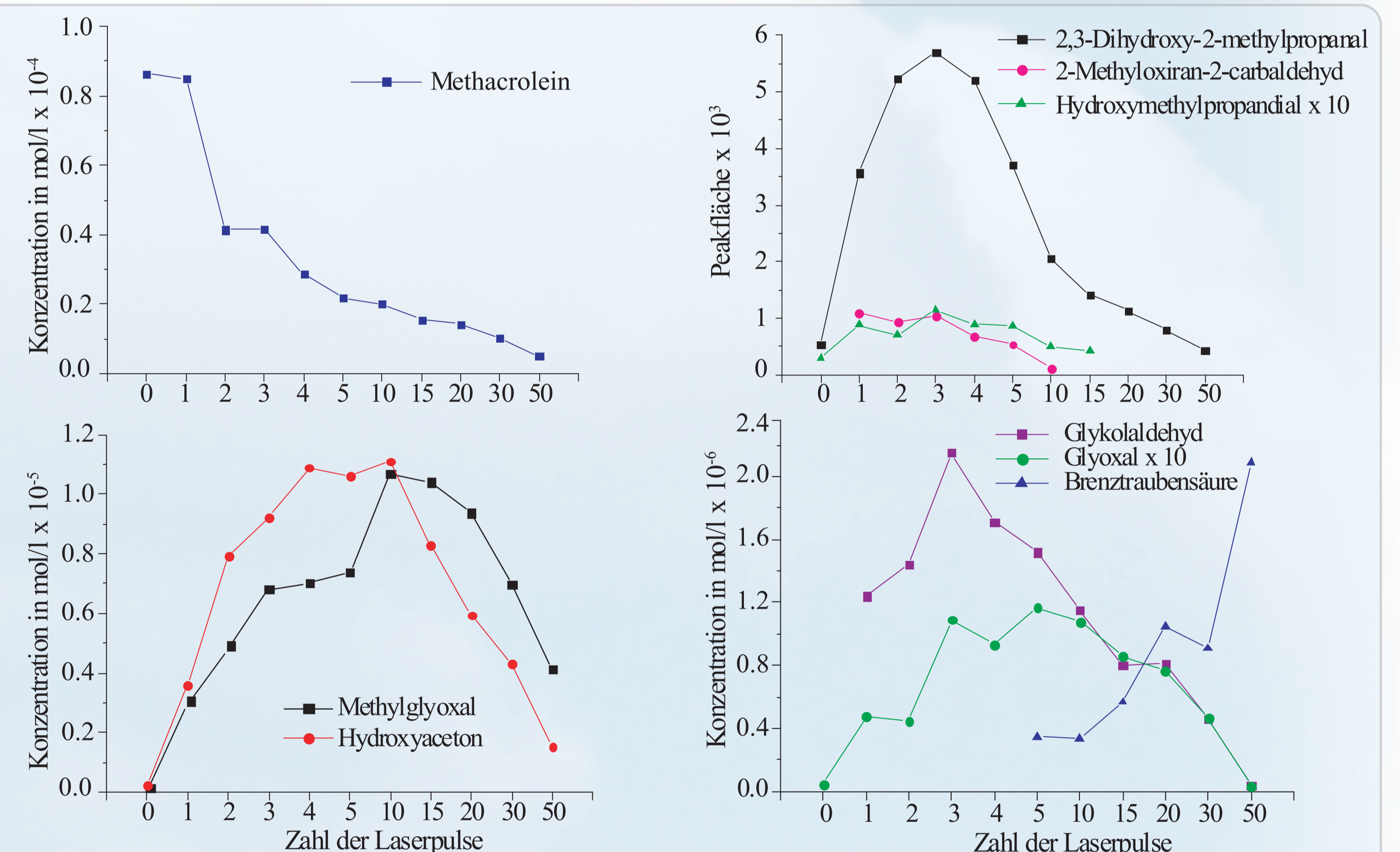
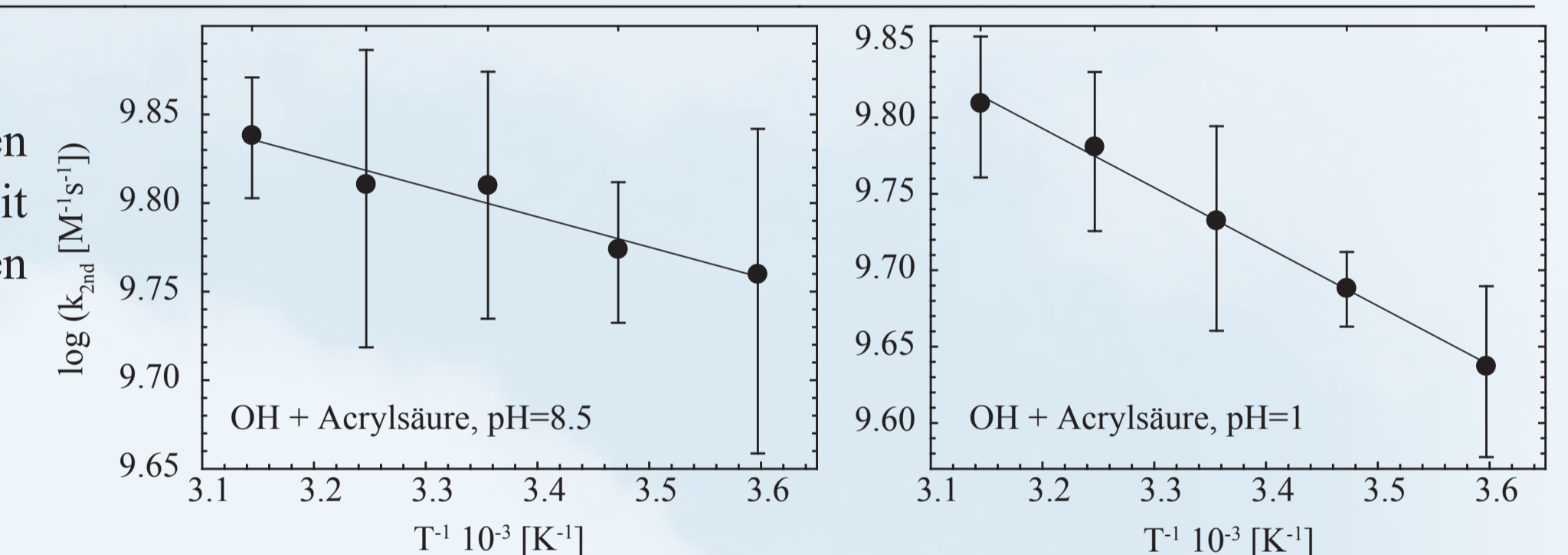


Abbildung 2: Gemessene Konzentration (in mol/L) bzw. Peakflächen des Methacroleins und einiger Reaktionsprodukte als Funktion der Photolyse-Laserpulse.

Zusammenfassung und Ausblick

Untersucht wurde die Reaktivität von vier Isoprenabbauprodukten gegenüber OH, NO₃ und SO₄⁻ Radikalen als Funktion der Temperatur in wässriger Lösung. Außerdem wurden die Oxidationsprodukte aus der Reaktion von Methacrolein mit OH Radikalen analysiert. Die kinetischen Untersuchungen zeigten, dass OH Radikale mit den vier Reaktanden deutlich schneller als die beiden anderen Radikale reagieren. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten in wässriger Phase sind dabei teilweise größer als die Gasphasenwerte.

In den durchgeführten Produktstudien konnten eine Reihe carbonylischer Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Neben den aus Aerosolkammeruntersuchungen bekannten Produkten wie Methylglyoxal, Hydroxyaceton und Glyoxal konnten auch 2,3-Dihydroxy-2-methylpropanal und Hydroxymethylpropanedial nachgewiesen werden. Vor allem die letzten beiden Verbindungen könnten wichtige Zwischenstufen für Partikelmassebildungsprozesse in Wolken oder deliqueszenten Partikeln darstellen. Basierend auf den gemessenen Konzentrationsverläufen konnte für das Methacrolein ein Abbauschema in wässriger Phase beschrieben werden. Dieses Schema soll durch weitere Untersuchungen validiert werden. Die Implementierung des Abbauschemas in bestehende Multiphasenmechanismen kann helfen die Rolle von Flüssigphasenprozessen im Laufe der Isoprenoxidation zu klären und die Bildung von sekundärem organischen Aerosol zu verstehen.

Literatur

- a) Guenther, A. et al., Atmos. Chem. Phys. 2006, 6, 3181.
b) Kroll, J.H.; Seinfeld, J.H., Atmos. Environ. 2008, 42, 3593.
c) Hallquist, M. et al., Atmos. Chem. Phys. 2009, 9, 3555.
d) Buxton, G.V. et al., J. Atmos. Chem. 2000, 36, 111.
e) Maruthamuthu, P., Macromol. Chem. Rapid Commun. 1980, 1, 23.
f) Umschlag, T., Dissertation, Universität Leipzig, 1999.
g) Gliorovski, S. et al., Int. J. Chem. Kinet. 2009, 41, 309.
h) Pedersen, T.; Sehested, K., Int. J. Chem. Kinet. 2001, 33, 182.
i) gemittelte k_{gas} aus <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
j) Liu, Y. et al., Atmos. Chem. Phys. 2009, 9, 5093.

Danksagung

Diese Arbeit wurde unter der Fördernummer HE 3086/13-1 durch die DFG sowie das ACCENT Netzwerk finanziell unterstützt.