

J. Schindelka, D. Hoffmann und H. Herrmann  
Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Permoserstr. 15, D-04318 Leipzig, Germany  
schindelka@tropos.de

## Motivation

- Aceton ist eine der häufigsten Verbindungen in der Troposphäre (c = 0,2-3 ppbv) [1]
- Die Photolyse in der oberen Troposphäre kann zur Bildung von HO<sub>x</sub> und PAN (Peroxyacetylnitrat) beitragen
- Reaktionen mit OH-Radikalen in der wässrigen Phase führen zur Bildung von semi-volatilen Verbindungen
- Es dient somit als Vorläuferverbindung zur Entstehung von klimarelevantem SOA (sekundäres organisches Aerosol)
- Der Phasentransfer und die Prozesse in der wässrigen Phase werden aber nicht vollständig verstanden
- Eine erhöhte Aufnahme in die wässrige Phase könnte sich auf das HO<sub>x</sub>-Budget in der Gasphase auswirken
- Die Ergebnisse der bisherigen Studien [2], [3], [4] und [5] zum Abbau von Aceton in der wässrigen Phase sind in Abbildung 1 gezeigt
- Teilweise große Unterschiede zwischen den Studien ist die Motivation den oxidativen Abbau hinsichtlich seiner Produkte quantitativ und qualitativ zu untersuchen

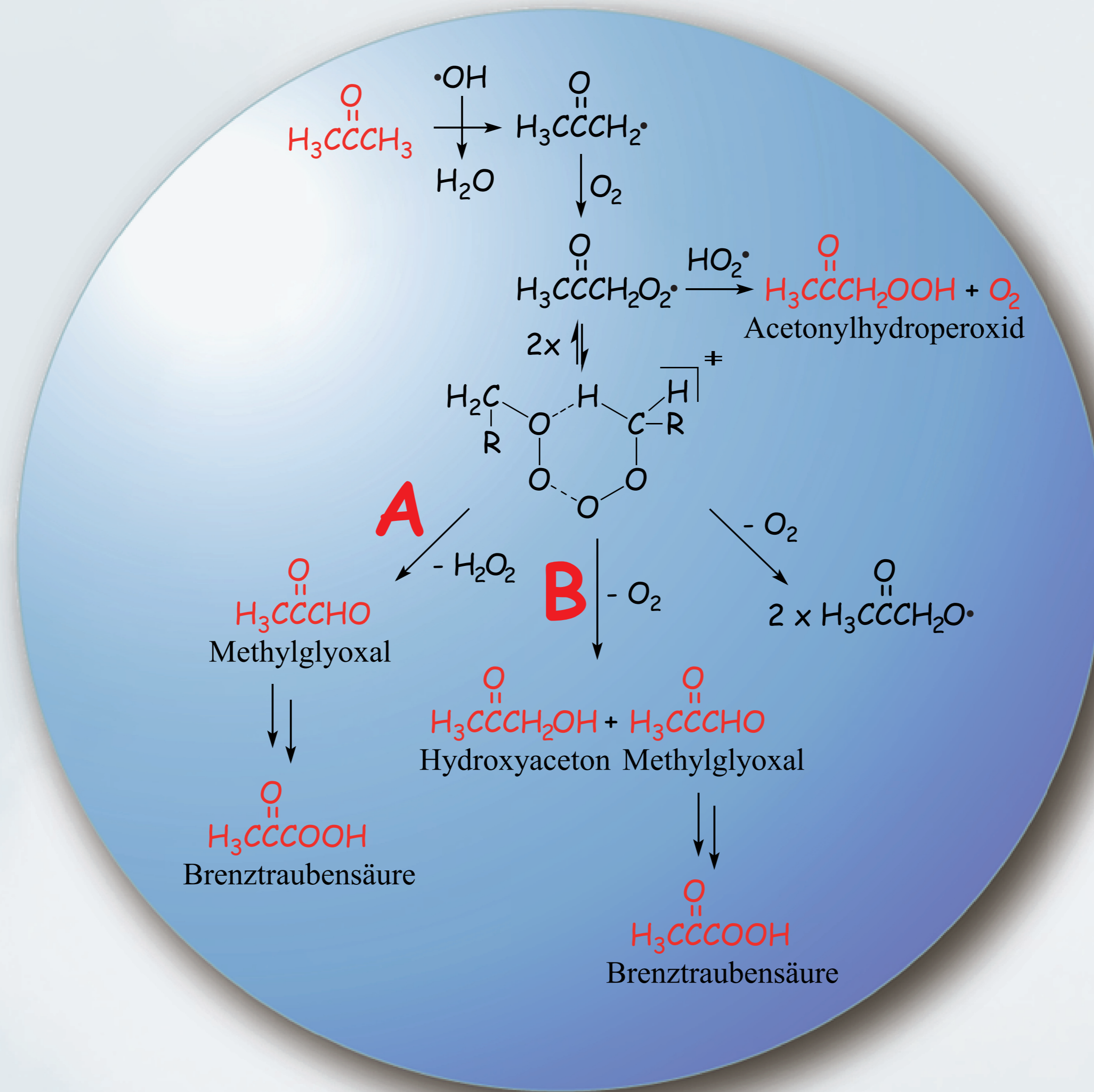


Abbildung 1: Reaktionsschema (basierend auf [2], [3], [4] und [5])

## Experimentelles

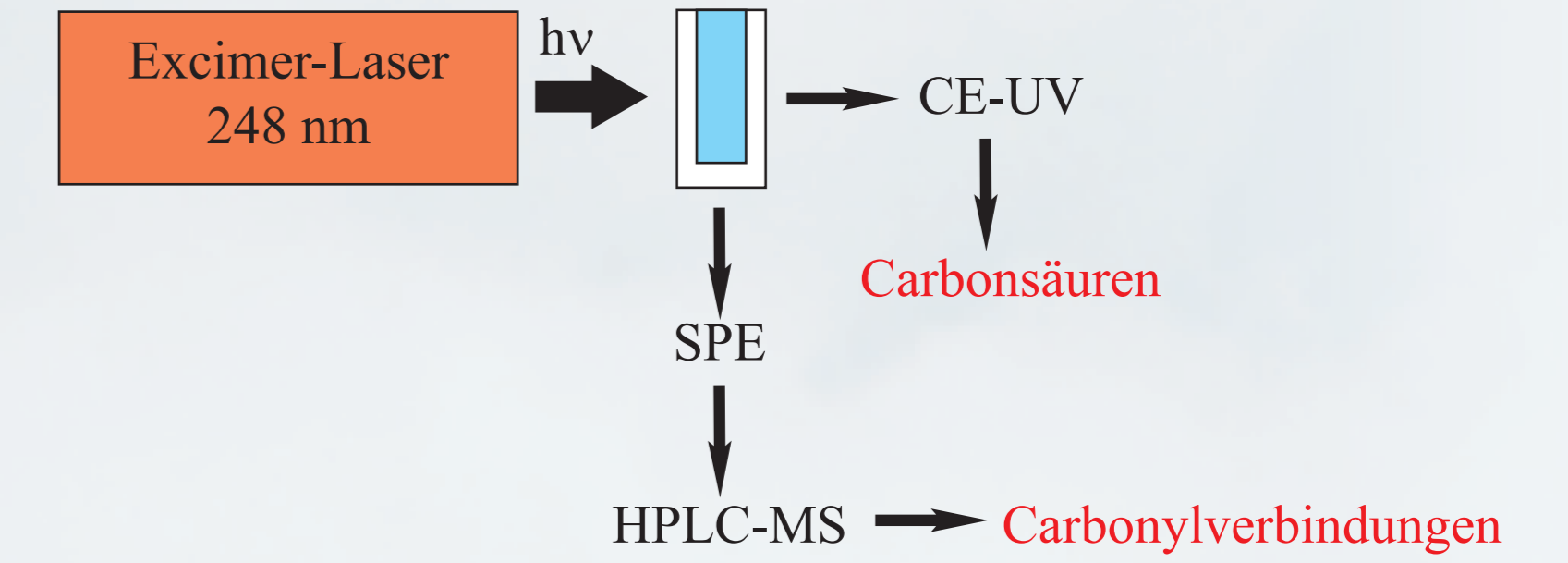


Abbildung 2: Schema der Versuchsdurchführung

### a) Laserphotolyse

- OH-Radikale wurden durch Laserphotolyse von Wasserstoffperoxid (1 mmol/l) erzeugt
- Excimer-Laser, KrF (λ = 248 nm)
- Aceton-Konzentration betrug 0,1 mmol/l

### b) Analyse Carbonylverbindungen

- Derivatisierung der Carbonylverbindungen mit 2,4-DNPH
- SPE mit Oasis HLB cartridge (3cc/60 mg, 30 μm)
- Aufgabe: 2 ml Probe, Elution: 1,25 ml Acetonitril
- HPLC-MS-System Ultimate 3000, Dionex
- C<sub>6</sub>-Phenyl-Säule (Phenomenex Gemini 5u, 150 x 2 mm, Partikeldurchmesser = 5 μm)
- Eluenten: Wasser und Acetonitril + je 0,2 % Essigsäure
- Detektion: ESI-MS mit Single-Quadrupol-Analysator im negativen Modus

### c) Analyse Carbonsäuren

- CE-UV Spectra Phoresis 1000, Thermo Separation Products mit Quarzkapillare
- Hintergrundelektrolyt: wässrige Lösung von 10 mmol/l p-Aminobenzoesäure, 8 mmol/l Diethylentriamin, 3,5 mmol/l Natronlauge und 1 % (v/v) Methanol [6]
- Spannung: -29,4 kV
- Detektion: indirekt, λ = 254 nm

### d) Verzweungsverhältnis von Pfad A und B

- Zum Vergleich wurde das Verhältnis der beiden Pfade A und B (Abbildung 1) berechnet
- Das Verhältnis wurde aus den Anstiegen der Konzentrationen von Methylglyoxal und Hydroxyaceton bei 1-5 Laserpulsen bestimmt
- Wie Tabelle 2 zeigt, ist das Ergebnis dieser Arbeit konsistent mit dem von Stefan und Bolton [4]
- Das Tetroxid zerfällt bevorzugt unter der Bildung von Methylglyoxal und Hydroxyaceton (Zerfallsreaktion B)

Tabelle 2: Beiträge der Zerfallsreaktionen A und B aus Abbildung 1 zur Konzentration an Methylglyoxal

Referenz	A in %	B in %
[2]	69	31
[4]	29	71
[5]	64	36
diese Arbeit	37	63

## Ergebnisse

### a) Optimierung der Anfangskonzentration

- Die Konzentration der OH-Radikale wurde für verschiedene Ausgangskonzentrationen von Wasserstoffperoxid mit folgender Gleichung berechnet:

$$[OH] = \frac{E_{\text{Laser}} \lambda_{\text{Laser}} \phi}{hcV N_A} \left( 1 - 10^{-(\epsilon_{H_2O_2} c_{H_2O_2} + \epsilon_{\text{Aceton}} c_{\text{Aceton}}) d} \right)$$

- Mit Hilfe des Programms GePaSi wurde simuliert, welcher Anteil der OH-Radikale mit Aceton reagiert (siehe Tabelle 1)

- Dafür wurde folgendes kinetisches Modell genutzt:

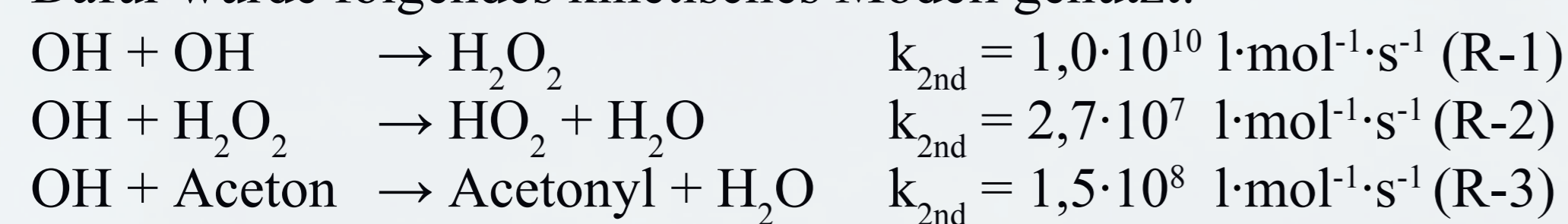


Tabelle 1: Anfangskonzentration von Wasserstoffperoxid und Konzentration der entstehenden OH-Radikale, sowie Anteile der ablaufenden Reaktionen

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> in mol/l	[OH] in mol/l	(R-1) in %	(R-2) in %	(R-3) in %
1·10 <sup>-2</sup>	8,3·10 <sup>-5</sup>	33	30	1,7
1·10 <sup>-3</sup>	7,5·10 <sup>-6</sup>	29	27	15
1·10 <sup>-4</sup>	5,2·10 <sup>-7</sup>	11	12	67

- Das Verhältnis der Konzentrationen von Wasserstoffperoxid zu Aceton ist zu verringern, um den Anteil der OH-Radikale, die mit Aceton reagieren, zu erhöhen

- Für einen noch nachweisbaren Umsatz von Aceton wurde Wasserstoffperoxid mit einer Konzentration von 1 mmol/l eingesetzt

### b) Ergebnisse der Laserphotolyse-Experimente

- 3 Messreihen zum Abbau von Aceton und Bildung seiner Produkte in Abhängigkeit von der Laserpulszahl wurden durchgeführt
- Ein deutlicher Abfall der Konzentration von Aceton ist erst ab 20 Laserpulsen nachzuweisen
- Nachgewiesen wurden: Methylglyoxal und Hydroxyaceton als primäre Produkte, Brenztrauben- und Essigsäure sind Folgeprodukte, Glykol- und Oxalsäure sind "späte" Produkte

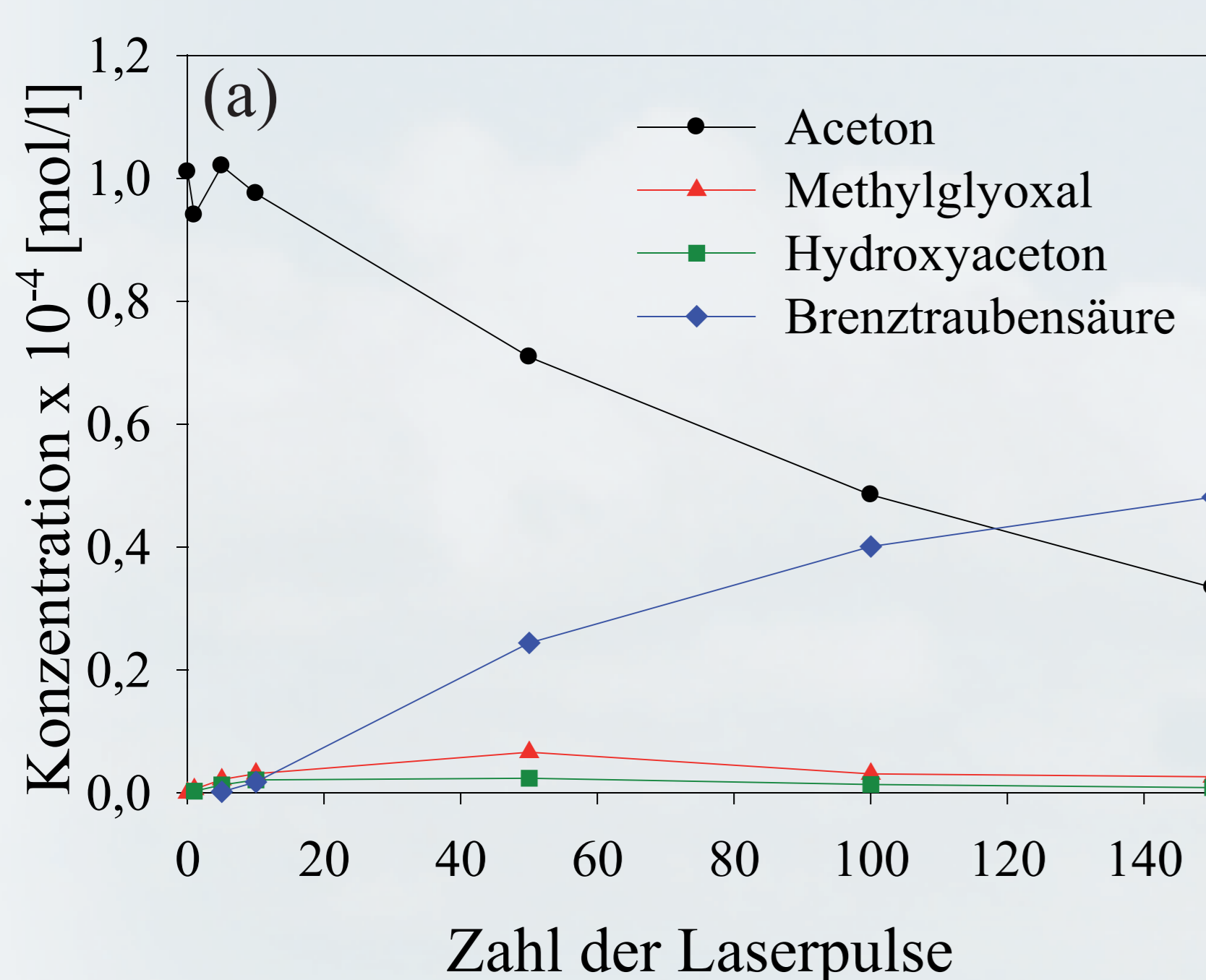
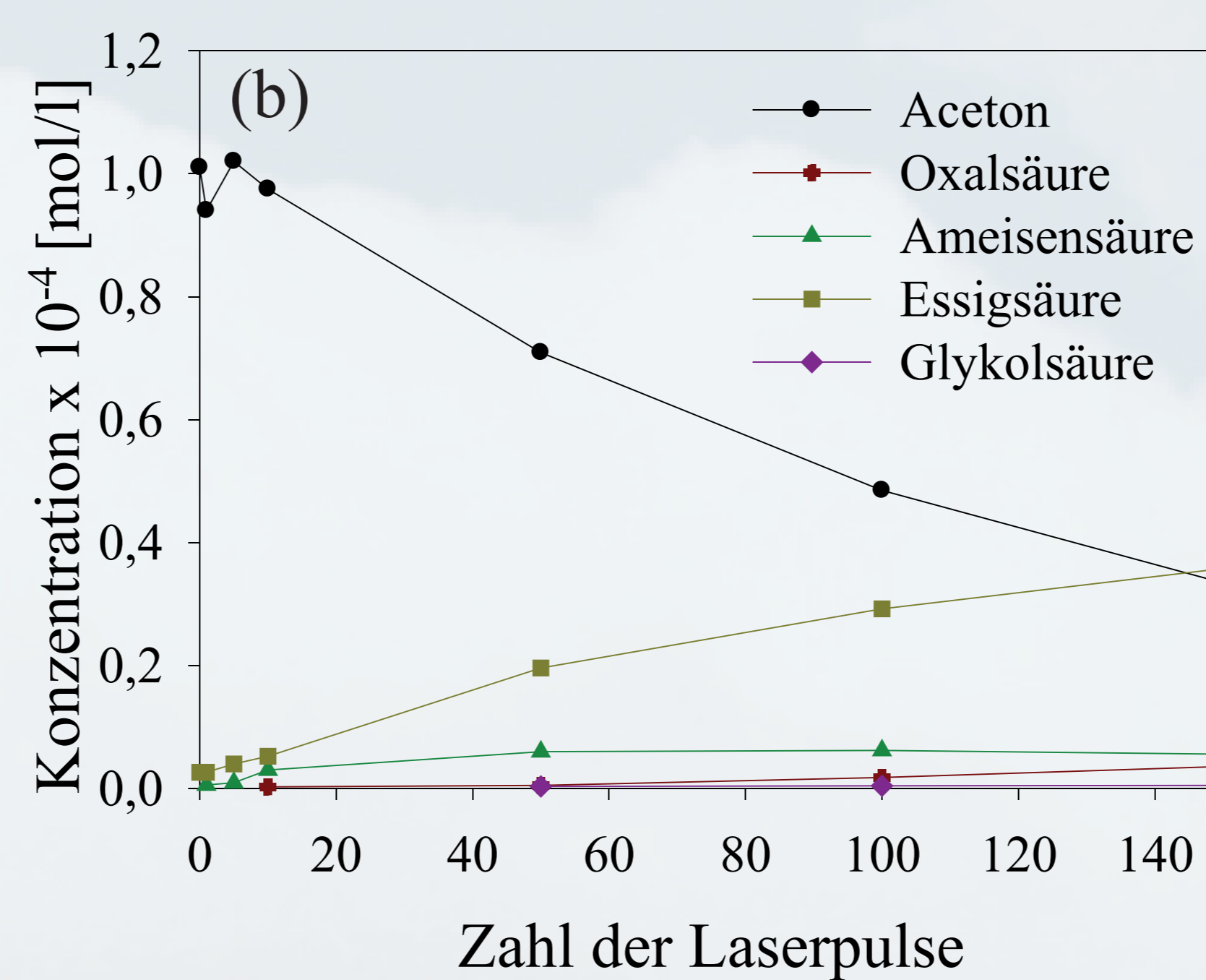


Abbildung 3: Konzentrationsverläufe von Aceton und seiner Oxidationsprodukte in Abhängigkeit von der Zahl der Laserpulse: (a) als DNPH-Derivat mit HPLC-MS nachgewiesen und (b) mit CE-UV gemessenen Säuren



### c) Reaktionsschema

- Die Bildung der Reaktionsprodukte lässt sich mit Mechanismen von Schuchmann und von Sonntag erklären [7]
- Wichtige Mechanismen sind der bimolekulare Zerfall eines Tetroxids aus zwei Peroxyl-Radikalen (siehe Abbildung 1) und die HO<sub>2</sub>-Eliminierung

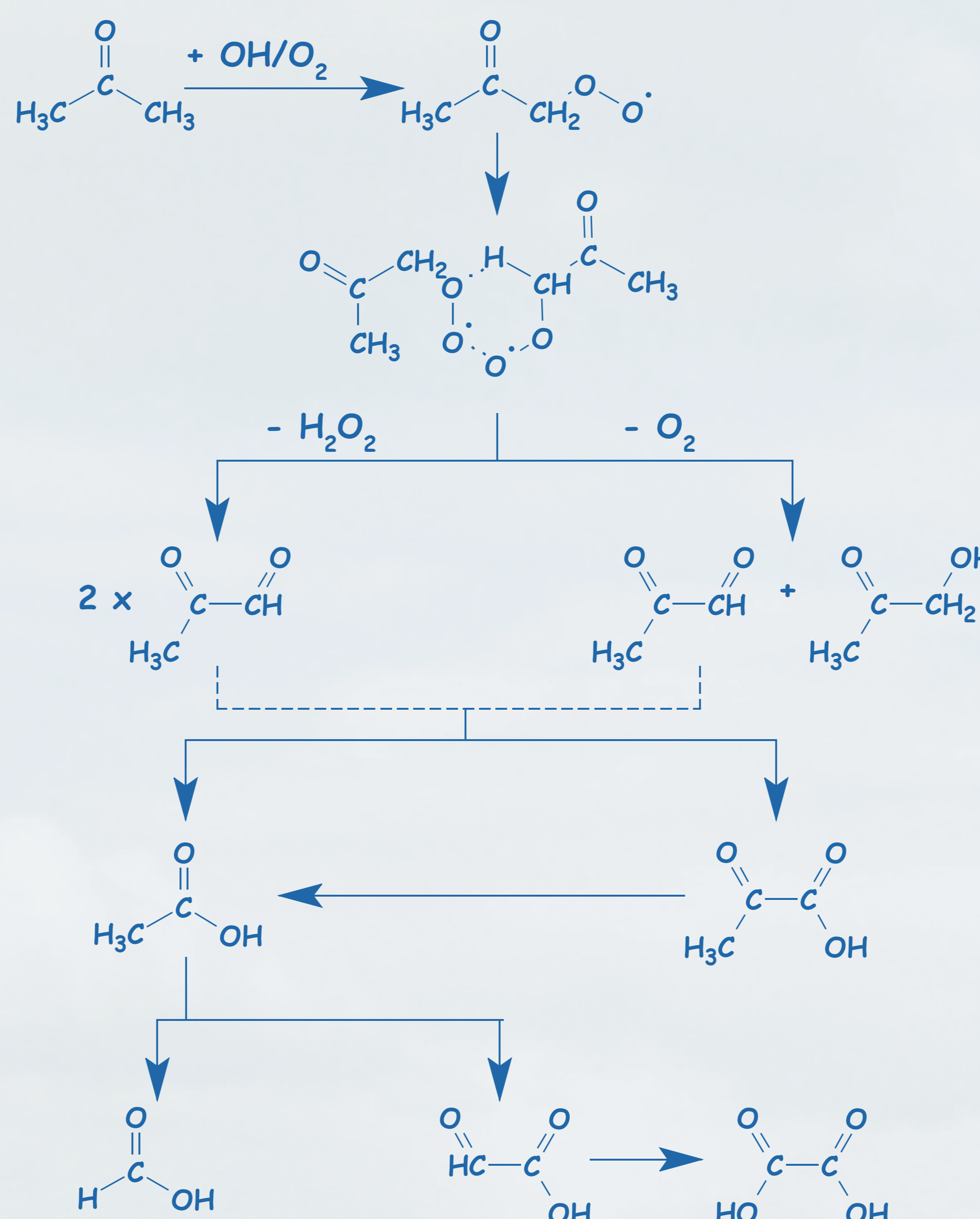


Abbildung 4: Anhand der Messergebnisse und Reaktionsmechanismen von Schuchmann und von Sonntag aufgestelltes Reaktionsschema [7]

## Zusammenfassung

- Es wurde der Abbau von Aceton mit OH-Radikalen in wässriger Lösung untersucht
- Der Anteil der OH-Radikale die mit Aceton reagieren hängt vom Verhältnis der Anfangskonzentrationen von Wasserstoffperoxid zu Aceton ab
- Aus Konzentrationsverläufen von Aceton und seiner Produkte (abhängig von der Laserpulszahl) wurde ein Reaktionsschema erstellt
- Mit Geschwindigkeitskonstanten, u.a. zur Rekombination von Peroxyl-Radikalen, könnten die Ergebnisse in atmosphärischen Modellen implementiert werden

## Referenzen

- [1] Singh, H. B., et al. (1994), Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 99, 1805-1819
- [2] Zegota, H., et al. (1986), Zeitschrift Für Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences, 41, 1015-1022
- [3] Stefan, M. I., et al. (1996), Environmental Science & Technology, 30, 2382-2390
- [4] Stefan, M. I., and J. R. Bolton (1999), Environmental Science & Technology, 33, 870-873
- [5] Poulain, L., et al. (2010), Chemosphere, 81, 312-320
- [6] Neustiss, C., et al. (2000), Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 105, 4513-4527
- [7] von Sonntag, C., and H. P. Schuchmann (1991), Angewandte Chemie-International Edition in English, 30, 1229-1253

## Danksagung

Das Projekt ACETOX (HE 3086/8-1) wird unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG.