

Bergische Universität – Gesamthochschule Wuppertal

Fachbereich 9

Analytische Chemie

Diplomarbeit

Untersuchung von organischen Materialien für den Einsatz als
Ozon-Scrubber in der Hydroperoxidanalytik

vorgelegt von

Axel Patrick Ligon
aus Wuppertal

August 1997

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1996 bis August 1997 in der Analytischen Chemie des Fachbereiches 9 der Bergischen Universität – Gesamthochschule Wuppertal unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Siegmar Gäb durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Siegmar Gäb gilt mein Dank für die freundliche Überlassung des Themas.

Für die tatkräftige Unterstützung sowie die stete Diskussionsbereitschaft danke ich Herrn Prof. Dr. Siegmar Gäb, Herrn Dr. Walter V. Turner und Herrn Dipl. Chem. Axel Boddenberg. Ferner danke ich Herrn Dipl. Chem. Christoph Waller und meinem Kommilitonen Herrn Frank Sandner für die stete Bereitschaft zur Diskussion.

Hiermit möchte ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises Analytische Chemie für das außerordentlich gute Arbeitsklima sehr herzlich danken, insbesondere Herrn Dipl. Chem. Axel Boddenberg.

Weiterhin möchte ich den Mitarbeitern der Glasbläserei unter Leitung von Herrn Luderich danken.

Für die Übernahme des Korreferats bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Dieter Kley

Ein besonderer Dank gilt meiner Mutter, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Aufgabenstellung.....	2
3	Grundlagen	3
3.1	Ozon	3
3.1.1	Ozon in der Troposphäre	3
3.1.2	Ozonmeßmethoden.....	5
3.2	Hydroperoxide	5
3.3	Die Denuder-Technik	7
3.3.1	Prinzip der Denuder-Technik	8
3.4	Prüfgase	10
3.4.1	Begriffserklärung.....	10
3.4.2	Ozon-Prüfgasherstellung	11
3.4.3	Hydroperoxid-Prüfgasherstellung	12
3.4.4	Bestimmungsmethoden für Ozon	14
3.4.4.1	Kaliumiodid-Methode	14
3.4.4.2	Spektroskopische Methode.....	15
3.4.5	Bestimmungsmethoden für Hydroperoxide	17
3.4.5.1	Photometrische Verfahren	17
3.4.5.2	Chromatographische Verfahren.....	19
4	Experimenteller Teil / Ergebnisse	21
4.1	Prüfgasapparatur.....	21
4.2	Probenahmemethoden	22
4.3	Ozon-Prüfgasbestimmung	24
4.3.1	Kaliumiodid-Methode	24
4.3.1.1	Kalibrierung der KI-Methode.....	25
4.3.1.2	Prüfgasbestimmung mittels Kaliumiodid-Lösung.....	27
4.3.2	UV-Ozon-Analysator.....	28
4.3.3	Vergleich von Kaliumiodid- und UV-Methode.....	29
4.4	Hydroperoxid-Prüfgasbestimmung	30
4.4.1	Gasprobeninjektor und photometrische Auswertung	31
4.4.1.1	Kaliumiodid-Methode	31

4.4.1.2	FOX-Methode.....	33
4.4.1.3	Vanadat-Methode	34
4.4.2	Cryo-Sampling und HPLC-Auswertung	35
4.4.2.1	Enzymatische HPLC-Methode	35
4.4.2.2	Nichtenzymatische HPLC-Methode.....	38
4.4.3	Vergleich der verschiedenen Probenahme- und Bestimmungsmethoden	40
4.4.4	Prüfgasbestimmung mittels Absorption in verdünnter Phosphorsäure und HPLC-Auswertung	43
4.5	Synthese und Prüfgasbestimmung von HMHP	44
4.6	Bestimmung der relativen Feuchte im Hydroperoxid-Prüfgas.....	47
4.7	Konzentrationsverhältnisse im Wendelreaktor.....	48
4.8	Bestimmung der H ₂ O ₂ -Artefaktbildung beim Cryo-Sampling.....	49
4.9	Herstellung der Denuder.....	52
4.10	Untersuchung von verschiedenen Scrubber-Materialien.....	53
4.10.1	Durchführung der Materialuntersuchung	53
4.10.2	Kautschukarten	53
4.10.2.1	Tyrim.....	55
4.10.2.2	Nitrisil	56
4.10.2.3	Baypren 115	57
4.10.2.4	Keltan 4802.....	57
4.10.2.5	Polyisopren	58
4.10.3	Andere Polymere	59
4.10.3.1	Polyvinylpyrrolidon	59
4.10.3.2	Poly-2,4-dimethyl-phenylenoxid	60
4.10.3.3	Noxon.....	61
4.10.4	Amine	62
4.10.4.1	Cetylamin.....	63
4.10.4.2	N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin.....	64
4.10.4.3	Indigo und Indigocarmin.....	65
4.10.5	Kieselgele	66
4.10.6	Vergleichende Darstellung der Meßergebnisse.....	68
4.11	Weitere Untersuchungen an Noxon, IPPD und Kieselgelen	70
4.11.1	Noxon	70
4.11.2	IPPD und Kieselgele.....	72

5	Diskussion und Ausblick.....	73
5.1	Prüfgasherstellung	73
5.2	Prüfgasbestimmung	74
5.3	Untersuchung organischer Scrubber-Materialien.....	76
6	Zusammenfassung	79
7	Anhang.....	80
7.1	Anlagen.....	80
7.1.1	Umrechnung von Konzentrationsangaben.....	80
7.1.2	Umrechnung der Aktuellbedingungen auf Normbedingungen	81
7.1.3	Benötigte Lösungen für die Kaliumiodid-Methode.....	81
7.1.4	Funktionskenngrößen der Ozon-Prüfgasbestimmungsmethoden	82
7.1.5	Benötigte Lösungen für die FOX-Methode.....	83
7.1.6	Kalibrierung der FOX-Methode	83
7.1.7	Bestimmung der H ₂ O ₂ -, MHP- und EHP-Prüfgaskonzentration mittels FOX-Methode.....	85
7.1.8	Benötigte Lösungen für die Vanadat-Methode	88
7.1.9	Kalibrierung der Vanadat-Methode.....	89
7.1.10	Bestimmung der H ₂ O ₂ -Prüfgaskonzentration mittels Vanadat-Methode.....	90
7.1.11	Parameter und Lösungen der enzymatischen HPLC-Methode	92
7.1.12	Parameter und Lösungen der nichtenzymatischen HPLC-Methode.....	92
7.1.13	Kalibrierung der nichtenzymatischen HPLC-Methode am Beispiel von H ₂ O ₂ , MHP und EHP	93
7.1.14	Bestimmung der H ₂ O ₂ -, MHP- und EHP-Prüfgaskonzentrationen mittels Cryo-Sampling und nichtenzymatischer HPLC-Methode.....	95
7.1.15	Synthese einer HMHP-Lösung.....	98
7.1.16	Eigenschaften der Meßgeraden der H ₂ O ₂ -Artefaktbildung beim Cryo-Sampling	98
7.1.17	Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze	98
7.2	Verzeichnis der verwendeten Geräte.....	99
7.3	Abbildungsverzeichnis	100
7.4	Tabellenverzeichnis	102
7.5	Abkürzungsverzeichnis	104
7.6	Literaturverzeichnis	106

1 Einleitung

In Ballungsgebieten und Gebieten mit industriellen Ansiedlungen erfolgen hohe Emissionen, die hauptsächlich für die Bildung von Photooxidantien, insbesondere von Ozon in der unteren Troposphäre verantwortlich sind ^[1]. Neben diesen anthropogenen, luftverunreinigenden Stoffen (Verbrennung von fossilen Brennstoffen und Biomasse) tragen auch natürliche Emissionen, biologischer und geologischer Herkunft, zur Belastung der Atmosphäre bei. Dazu kommen sekundäre Luftverunreinigungen, die durch photochemische und radikalische Reaktionen entstehen.

Bei der Messung von umweltrelevanten Spurenstoffen, wie Stickoxiden (z. B. NO, NO₂), flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (VOC = Volatile Organic Carbon) oder Hydroperoxiden (vor allem H₂O₂, hydrophile Alkyl- und Hydroxyalkylhydroperoxide), treten bei Anwesenheit von Ozon sehr oft Interferenzen auf. So ist zum Beispiel eine direkte Bestimmung der Hydroperoxide mittels einer Kaliumiodid-Lösung nicht ohne vorherige Zerstörung von Ozon möglich; zudem kommt es bei der Verwendung von wäßrigen Absorptionssystemen immer zu einer Artefaktbildung durch Ozon, bei der sich als Hauptprodukt H₂O₂ bildet ^[2,3].

Ein Ausweg aus dieser Problematik ist die Verwendung von selektiven ozonzerstörenden Materialien. In zahlreichen Patenten japanischer Wissenschaftler werden für die Ozonzerlegung Metalloxidkatalysatoren, wie Eisen-, Kupfer-, Mangan- und Nickeloxide, verwendet ^[4]. Nachteilig ist bei diesen Katalysatoren, daß sie relativ teuer sind und sehr schnell durch Katalysatorgifte desaktiviert werden oder andere atmosphärische Oxidantien ebenfalls reduzieren. In wenigen Berichten wurden Polymere mit funktionellen Gruppen, wie Amine, Imine, Nitrile und Thiole, welche mit Metallkatalysatoren vermischt sind, sowie ungesättigte Verbindungen auf Trägermaterialien untersucht ^[5].

In jüngerer Zeit wurden von der Firma Hoechst AG modifizierte Polyphenylene ^[6, 7] und Polyarylether zur selektiven Ozonzerstörung entwickelt. Ebenfalls wurden Polymere aus vernetztem Polystyrol, porösen Methacrylat-Polymerisaten, Polysulfiden und Copolymeren cyclischer Diolefine patentiert ^[5]. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von natürlichen und synthetischen Polymeren, die durch ungesättigte Bindungsstellen oder reaktive funktionelle Gruppen leicht durch Ozon angreifbar sind ^[8, 9]. Bisher wurden diese Materialien jedoch nur als Ozon-Scrubber in Annular-Denudern bei der Bestimmung von NO₂ ^[10] eingesetzt.

Trotz der verschiedenen bekannten Ozonfilter bleibt die Frage offen, ob sie auch in der Hydroperoxidanalytik einsetzbar sind.

2 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von organischen Materialien für den Einsatz als Ozon-Scrubber in der Hydroperoxidanalytik.

Hierzu müssen organische Materialien, für die Ozon-Affinitäten bekannt sind, ausgewählt und auf ihre Verwendung in unterschiedlichen Denudertypen geprüft werden.

Im einfachsten Fall sollen diese Materialien als dünne Schicht auf der Innenwand von Glasröhrchen aufgebracht werden. Für die Untersuchung der ozonzerstörenden Wirkung ist es notwendig, über einen längeren Zeitraum ein konstantes Ozon-Prüfgas bereitzustellen, dessen Konzentration mit geeigneten Analyseverfahren bestimmt werden kann. Nach der Ermittlung der Leistungsfähigkeit der einzelnen Materialien, sollen die hieraus hervorgehenden effektivsten Ozon-Scrubber auf mögliche Wechselwirkungen mit den zu bestimmenden Hydroperoxiden sowie auf die Bildung von Peroxidartefakten untersucht werden. Für diese Aufgabe müssen Hydroperoxidprüfgase und -bestimmungsmethoden bereit gestellt werden.

3 Grundlagen

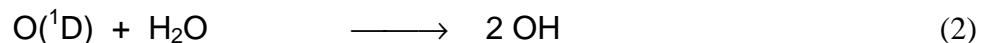
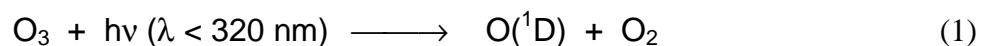
3.1 Ozon

Ozon ist ein farbloses, giftiges und stechend riechendes Gas ^[11]. Der intensive „*elektrische*“ Geruch, der beim Gebrauch einer „*Elektrisierungsmaschine*“ entsteht, wurde im Jahre 1745 erstmals von M. van Marum erwähnt und 1840 von C. F. Schönbein als Ozon [*ozo* (grch.) = Ich rieche] benannt. In höheren Gaskonzentrationen ist Ozon himmelblau, im flüssigen Zustand (Sdp. $-110,5\text{ °C}$) violettblau und im festen (Smp. $-192,5\text{ °C}$) schwarzviolett. Die Explosionsgrenze eines O_2/O_3 -Gemisches liegt bei 13 Gew.-% O_3 ; das Oxidationspotential beträgt in saurer Lösung $+2,07\text{ V}$ und in basischer Lösung $+1,24\text{ V}^*$. Die Oxidationskraft in saurer Lösung wird nur von wenigen Stoffen wie zum Beispiel F_2 ($+3,06\text{ V}$) übertroffen. Die desinfizierenden Eigenschaften ^[12] von Ozon werden zur Trinkwasseraufbereitung, Entkeimung von Schwimmbadwasser und Krankenhausluft sowie in der Abwasserbehandlung ausgenutzt.

Ozon entsteht bei der Reaktion von Sauerstoffmolekülen mit Sauerstoffatomen, die durch chemische, elektrische, photochemische und thermische Prozesse gebildet werden können ^[12].

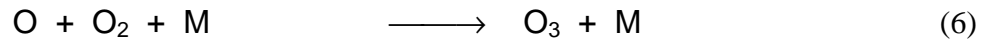
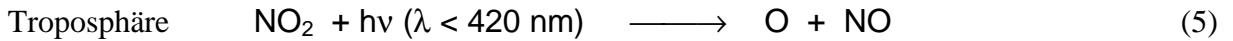
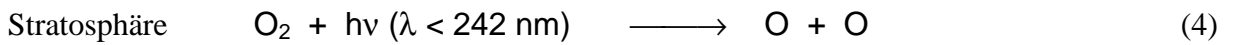
3.1.1 Ozon in der Troposphäre

Ozon ist ein wichtiges Gas in der Troposphäre (Luftschicht von 0 – 10 km Höhe) ^[11]. Es stellt die bedeutendste Vorläufersubstanz für das Hydroxyl-Radikal dar (*Gl. 1, Gl. 2*), welches seinerseits beim Abbau organischer Verbindungen, wie Alkanen, Alkenen, Aromaten usw., eine entscheidende Rolle spielt (*Gl. 3*).



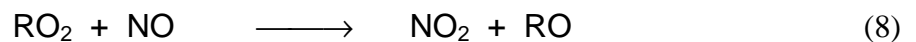
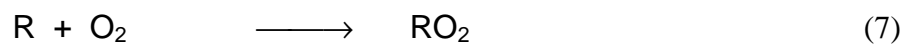
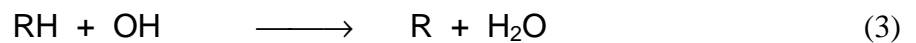
* In älterer Literatur sind die Standardpotentiale mit den entgegengesetzten Vorzeichen versehen. In dieser Arbeit werden die Standard-Reduktionspotentiale angegeben. So bedeuten positive Potentiale ein stärkeres Oxidationspotential gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode.

Quellen für troposphärisches Ozon stellen der Eintrag von stratosphärischem Ozon in die Troposphäre und die photochemische Produktion mittels NO_2 dar.



Der Eintrag von stratosphärischem Ozon, welches über Photodissoziation von molekularem Sauerstoff und anschließender Reaktion mit einem Sauerstoffmolekül gebildet wird (Gl. 4, Gl. 6), erfolgt über Tropopausenbrüche bzw. Tropopausenfaltungen ^[1, 13, 14]. Diese Ozoneinträge sind abhängig von der geographischen Position und den meteorologischen Bedingungen, reichen aber nicht aus, um bodennahe Ozonkonzentrationen über 100 ppbv zu erklären ^[1, 15].

Als zusätzliche direkte troposphärische Ozonquelle spielt die photochemische Spaltung von NO_2 ($\lambda < 420 \text{ nm}$) eine entscheidende Rolle (Gl. 5) ^[1, 16]. Das in Gl. 6 gebildete Ozon kann wiederum mit NO zu NO_2 reagieren, wodurch sich ein photostationärer Zustand ergibt. Bei hoher Konzentration an organischen Verbindungen und daraus gebildeten Reaktionsprodukten (speziell: HO_2 und RO_2) wird aber Ozon in Bodennähe durch den NO_2/NO -Kreislauf verstärkt gebildet.



Diese photochemische Ozonproduktion tritt hauptsächlich in den Sommermonaten auf. Sowohl NO_2 als auch der Vorläufer NO , welcher mit Radikalen wie HO_2 und RO_2 in NO_2 überführt wird, entstehen hauptsächlich bei Verbrennungen fossiler Brennstoffe, Waldbränden und Gewittern.

3.1.2 Ozonmeßmethoden

Die Bedeutung des Ozons in der Umwelt stellt besondere Anforderungen an die Analyseverfahren. Für den kontinuierlichen Betrieb in Meßnetzen werden aufgrund der interferenzfreien Messung mit hoher Empfindlichkeit hauptsächlich Chemilumineszenz-Analysatoren^[17, 18] und direkte UV-Analysatoren^[19] eingesetzt.

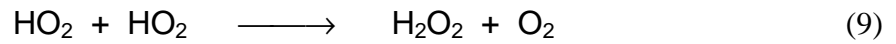
Aufgrund der hohen Kosten solcher Analysatoren wurden für lokale Messungen auch einfache Analyseverfahren unter Verwendung von Aktiv- und Passivsammlern eingesetzt. Bei Passivsammlern erfolgt der Massentransport des Analyten zur reaktiven Schicht durch Diffusion oder Permeation^[20], während bei Aktivsammlern ein definiertes Probevolumen an der reaktiven Schicht vorbeigeführt und der Analyt durch Diffusionsvorgänge vollständig absorbiert wird^[21]. So reagieren bei der weit verbreiteten Kaliumiodid-Methode (z. B. in Ozonsonden) neben Ozon auch Spurenstoffe wie NO₂ oder SO₂. Die meisten Ozon-Aktivsammler basieren auf der Reaktion von Ozon mit ungesättigten Verbindungen; so lassen sich Naturkautschukstreifen für einen quantitativen Ozontest heranziehen, je nach Ozonkonzentration bilden sich mehr oder weniger starke Risse aus. Die Auswertung erfolgt durch Vermessen der mittleren Rißtiefe oder Bestimmung der Volumenzunahme der Streifen^[22].

3.2 Hydroperoxide

Global werden im Jahresmittel rund 930 Tg-C in Form von Kohlenwasserstoffen emittiert^[23]. Davon beträgt der anthropogene Anteil etwa 10 %. Zu den anthropogenen Quellen von Kohlenwasserstoffen zählen alle Prozesse zur Energiegewinnung, bei denen fossile Brennstoffe eingesetzt werden, zum Beispiel Kraftfahr- und Flugzeugverkehr, die Stromerzeugung, die Freisetzung in industriellen Prozessen und die Verbrennung von Biomasse (Brandrodung, Müllverbrennung). Die auf diese Weise emittierten Kohlenwasserstoffe sind meist niedere Alkane, Alkene und Aromaten wie Benzol. Die hauptsächlich von Pflanzen emittierten organischen Verbindungen sind oft nicht von der Art, sondern von den lokal auftretenden Umweltbedingungen abhängig. Die Hauptvertreter der biogenen Kohlenwasserstoffe sind Isopren und Monoterpene wie α -Pinen.

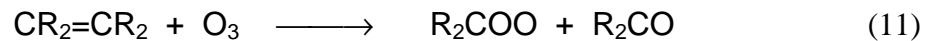
Die in der Atmosphäre vorhandenen VOCs^[1] stellen eine Hauptquelle für Hydroperoxide^[24, 25] dar, denen in der Atmosphärenchemie eine bedeutende Rolle zukommt.

Die wichtigste Bildungsreaktion für H₂O₂ ist die Selbstreaktion von Hydroperoxyl-Radikalen (Gl. 9), welche durch die katalytische Wirkung von Wasser an Aerosolteilchen beschleunigt wird. Durch die Reaktion mit OH kann H₂O₂ verbraucht werden (Gl. 10).

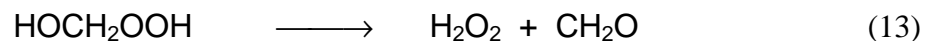


Die Ozonolyse biogener Kohlenwasserstoffe wie Isopren oder anderer ungesättigter Verbindungen scheint nach Laboruntersuchungen eine wichtige Quelle für organische Hydroperoxide zu sein.

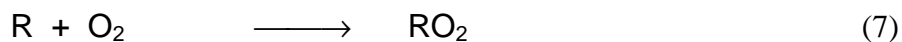
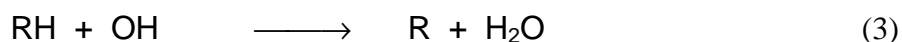
Der Abbau von Alkenen (Gl. 11) durch Ozon läßt sich mit dem Criegee-Mechanismus erklären.



Neben einem Aldehyd oder Keton entsteht primär das Criegee-Intermediat, welches durch Addition von Wasser ein α -Hydroxyalkylhydroperoxid bildet. Das aus dem Criegee-Intermediat CH₂OO und Wasser erwartete Hydroxymethylhydroperoxid (HMHP) konnte bei Reaktionen in synthetischer Luft nachgewiesen werden^[23] (Gl. 12). HMHP kann seinerseits in H₂O₂ und Formaldehyd zerfallen (Gl. 13).



Ein weiterer Bildungsweg für organische Hydroperoxide ist der OH-initiierte Kohlenwasserstoffabbau, der in den *Gl. 3*, *Gl. 7*, *Gl. 14* und *Gl. 15* wiedergegeben ist.



Die Wasserstoffabstraktion durch OH-Radikale (*Gl. 3*) ist gegenüber den weiteren Reaktionen langsam und geschwindigkeitsbestimmend. Aus dem entstandenen Alkylradikal bildet sich schnell ein Peroxy-Radikal (*Gl. 7*). Durch die Wasserstoffabstraktion von einem weiteren organischen Molekül mit geringer CH-Bindungsenergie (z. B. Aldehyden) (*Gl. 14*) oder Hydroperoxyl-Radikal bilden sich Hydroperoxide oder Peroxysäuren (*Gl. 15*)^[25].

Sowohl Kohlenwasserstoffe als auch Hydroperoxide lassen sich mittels FTIR (Fourier Transformations Infrarot)-Spektrometer bestimmen^[23]. Für die Bestimmung von Hydroperoxiden bietet die Fließinjektions- oder HPLC-Analyse (siehe *Kap. 3.4.5*) jedoch Vorteile hinsichtlich der Selektivität und des Nachweisvermögens.

3.3 Die Denuder-Technik

Als *Denuder* wird ein beschichtetes oder gefülltes Trennrohr bezeichnet, welches zur Reinigung oder zum Sammeln von Komponentenbestandteilen aus Gasen oder Flüssigkeiten verwendet wird^[26]. Das zum Beschichten oder Füllen eingesetzte Material wird je nach Verwendungszweck als *Scrubber*- oder *Collector*-Material bezeichnet. Der Übergang von *Scrubber* zu *Collector* ist fließend, so daß keine eindeutige Trennung bzw. Definition der Begriffe möglich ist. Daher soll in dieser Arbeit nur der Begriff *Scrubber* Verwendung finden. Ein ideales *Scrubber*-Material hat die Eigenschaft, selektiv eine Beimengung in einem Komponentengemisch zu entfernen, ohne die interessierenden Komponenten zu verändern oder Reaktionsprodukte zu emittieren.

Die Denuder lassen sich je nach Trennprinzip in zwei Hauptgruppen einteilen:

- a) Diffusions-Denuder (Diffusionstrennrohr)
 - Dünnschichtrohr [Filmstärke < 50 µm]
 - Dünnschichtrohr [poröse Schichtstärke von 50 – 200 µm]
- b) Streudiffusions-Denuder (Streudiffusionstrennrohr)
 - Gefülltes Rohr

3.3.1 Prinzip der Denuder-Technik

Das unterschiedliche Diffusionsverhalten von einzelnen Komponenten in einem Gasgemisch dient als Grundlage für deren Trennung mittels Diffusions-Denuder ^[27]. Bei einer laminaren Strömung im Trennrohr besitzen die einzelnen Gaskomponenten, abgesehen von der Strömungsrichtung, aufgrund ihrer thermischen Eigenbewegung keine Vorzugsrichtung. Bildet das Scrubber-Material eine irreversible Senke für eine Beimengung, so entsteht ein Diffusionstransport senkrecht zur Strömungsrichtung (*Abb. 1*).

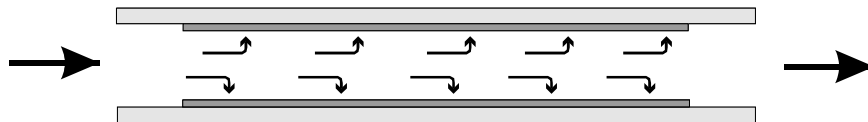


Abb. 1: Diffusionstrennung von Gasen

Der Diffusionsvorgang bei laminarer Strömung innerhalb eines Trennrohres kann mit Hilfe der DAVIS-Gleichung beschrieben werden ^[28]:

$$\frac{C}{C_o} = 0,819 \cdot \exp(-14,6272 \cdot \Delta) + 0,0976 \cdot \exp(-89,22 \cdot \Delta) + 0,01896 \cdot \exp(-212 \cdot \Delta) \quad (16)$$

$$\Delta = \frac{D \cdot l}{\eta \cdot R_e \cdot d} = \frac{D \cdot l}{d^2 \cdot \bar{v}} = \frac{\pi \cdot d \cdot l}{4 \cdot Q} \quad (17)$$

$$R_e = \frac{\bar{v} \cdot d}{\eta} \quad (18)$$

Hierbei ist: C = Gaskonzentration [cm^{-3}] nach Rohraustritt
 C_o = Gaskonzentration [cm^{-3}] vor Rohreintritt
 D = Diffusionskoeffizient [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
 R_e = Reynoldszahl [1]
 η = kinematische Viskosität des Trägergases (Luft 20 °C: $0,152 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 l = Rohrlänge [cm]
 d = Rohrdurchmesser [cm]
 \bar{v} = mittlere Strömungsgeschwindigkeit [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]
 Q = Durchflußrate [$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]

Diese Gleichung gilt nur für reine Gasgemische ohne Aerosol- oder Partikelanteile. Bei einem Gas-Partikel-Gemisch (Partikelgröße $> 2 \text{ nm}$) gilt die GORMLEY-KENNEDY-Gleichung, bei der die Exponential-Funktionen in eine Potenz-Funktionen übergehen^[27, 29].

Bei gefüllten Denudern beeinflussen Füllstrecke, Korngröße und Packungsdichte den auftretenden Strömungswiderstand. Innerhalb eines gefüllten Denuders herrscht eine turbulente Strömung; aufgrund der dabei auftretenden Streudiffusion lassen sich die Transportvorgänge nicht in so einfacher Weise wie bei Systemen mit laminarer Strömung beschreiben.

In Abb. 2 sind die gängigsten Denudertypen schematisch dargestellt:

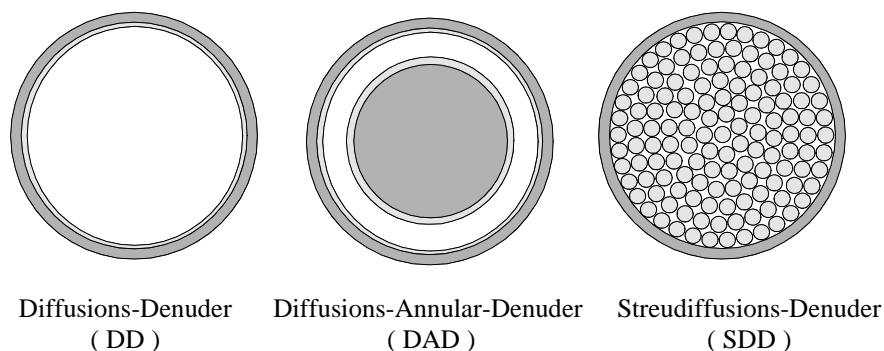


Abb. 2: Schematische Darstellung der Denuder-Querschnitte

Die in dieser Arbeit verwendeten Denuder-Röhrchen waren aus Borosilikatglas und hatten eine Länge von 15 cm, der Innendurchmesser betrug 5 mm und der Außendurchmesser 7 mm.

Die Annular-Denuder besaßen einen inneren Glasstab mit einem Durchmesser von 4 mm, welcher durch Teflonringe im Glasrohr zentriert wurde. Durch den Ringspalt zwischen Glasrohr und Glasstab kommt es zu kürzeren Diffusionswegen und größeren Abscheideraten, so daß auch mit weit höheren Gasflüssen gearbeitet werden konnte. Bei gefüllten Denudern wurde die Füllstrecke mit Glaswoll-Pfropfen begrenzt.

3.4 Prüfgase

3.4.1 Begriffserklärung

Als Prüfgas wird ein Gasgemisch bezeichnet, welches aus einem Grundgas (Matrix) und mindestens einer Beimengung (Komponente) bekannter Konzentration besteht. Das Grundgas (z.B. Stickstoff, synthetische Luft) sollte ausreichend rein bzw. frei von störenden Substanzen sein. Solche Gasgemische werden häufig zur Kalibrierung analytischer Meßgeräte und bei modellhaften Untersuchungen von Reaktionen oder Prozessen in der Gasphase eingesetzt ^[30, 31, 32].

Die Herstellungsverfahren für Prüfgase lassen sich in *statische* und *dynamische* Verfahren einteilen. *Statische* Verfahren arbeiten diskontinuierlich, sowohl Grundgas als auch Beimengung liegen in bekannten Mengen- bzw. Volumenverhältnissen vor und werden in einem abgeschlossenen Gefäß vermischt. Die Konzentration eines auf diese Weise hergestellten Prüfgases kann im Idealfall aus den Massenverhältnissen oder den entsprechenden Partialdrücken berechnet werden. Für hohe Prüfgaskonzentrationen ist der apparative Aufwand gering, hingegen können bei niedrigen Konzentrationen Abscheidungseffekte an der Behälterinnenwand stärker ins Gewicht fallen.

Dynamische Verfahren erzeugen das Prüfgas in einem kontinuierlichen Prozeß, wobei die Beimengung stetig in den Grundgasfluß dosiert wird. Auf diese Weise lassen sich größere Prüfgasmengen bereitstellen. Jedoch müssen die Prüfgaskonzentrationen mit einem unabhängigen Meßverfahren bestimmt werden. Zu den störenden Einflüssen gehören Substanzverluste oder Memory-Effekte, die durch Sorption an Gefäßinnenwänden auftreten können sowie wechselnde Temperaturen oder Lichtempfindlichkeit. Die dynamische Prüfgaserzeugung eignet sich besonders gut für reaktive Prüfgase (z. B. Ozon, Chlor), da Zersetzungs- oder Reaktionsprobleme weniger ins Gewicht fallen als bei der Verwendung von statischen Verfahren.

3.4.2 Ozon-Prüfgasherstellung

Prinzipiell eignen sich zwei dynamische Verfahren für die Ozon-Prüfgasherstellung: Generierung durch eine stille elektrische Entladung oder durch Photolyse in einem Luft- oder Sauerstoffstrom ^[33].

Bei der stillen Entladung strömt ein trockener Luft- oder Sauerstoffstrom durch zwei wassergekühlte koaxiale Glasröhren. Die gasumströmten Glaswände sind mit einer Metallfolie belegt, die als Elektroden dienen. Beim Anlegen einer genügend hohen Spannung (3 kV) kommt es zur einer stillen elektrischen Entladung. Auf diese Weise werden Ozonkonzentrationen von 180 bis 3600 ppmv erreicht. Diese hohen Ozonkonzentrationen lassen sich mittels eines Kapillardosierers verdünnen, allerdings ist dies mit einem großen apparativen Aufwand verbunden ^[34, 35]. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die UV-Photolyse zur Prüfgasherstellung verwendet. Die Handhabung ist wesentlich einfacher und hat sich allgemein durchgesetzt ^[36, 37, 38]. *Abb. 3* zeigt schematisch den Aufbau eines UV-Ozon-Generators, wie er zur Prüfgaserzeugung verwendet wurde.

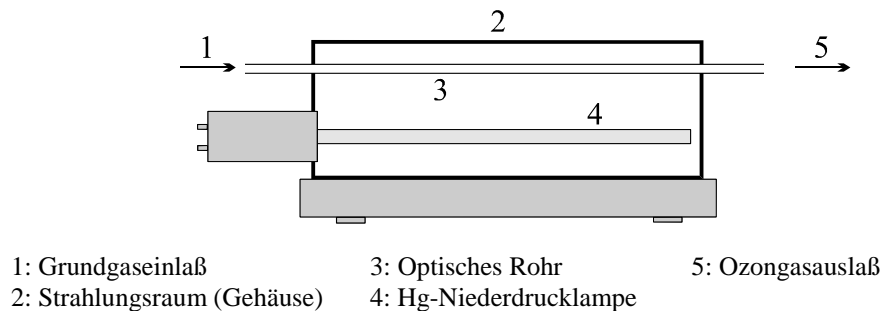
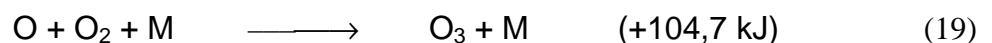


Abb. 3: Schematische Darstellung eines Ozon-Prüfgas-Generators

Der Ozon-Generator besteht aus einem elliptisch innenpolierten Strahlungsraum (2), welcher durch eine Wasserkühlung temperiert werden kann. Sowohl die Quecksilberniederdrucklampe (4), deren Intensität über einen Hochspannungstransformator geregelt wird, als auch das optische Rohr (3) sind parallel so angeordnet, daß sie sich in den jeweiligen Brennpunkten des Strahlungsraumes für die optimale Bestrahlung befinden. Im Ozongenerator laufen folgende photochemische Prozesse zur Ozonbildung ab:



Bei der Einwirkung von UV-Strahlung auf Luft findet sowohl die Bildung als auch der Zerfall von Ozon statt, je nach Wellenlänge des eingestrahnten Lichts. Aufgrund der Konkurrenz beider Vorgänge stellt sich eine Gleichgewichtskonzentration von Ozon im Gasgemisch ein. Während es bei Wellenlängen ≤ 200 nm zur Ozonbildung kommt, überwiegt zwischen 230 und 280 nm der Zerfall, bedingt durch die starke Absorption von Ozon und die geringe Absorption von Sauerstoff. Bei Belichtung mit ungefilterter UV-Strahlung einer Hg-Lampe gilt für das Gleichgewicht ^[33, 36]:

$$\frac{[O_3]}{[O_2]} = 1,27 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{I_{184,9}}{I_{253,6}}} \quad (20)$$

$[O_3]$: Konzentration O_3

$[O_2]$: Konzentration O_2

$I_{184,9}$: Intensität der Hg-Linie 184,9 nm (Bildung)

$I_{253,6}$: Intensität der Hg-Linie 253,6 nm (Zerfall)

Da die Konzentrationsverhältnisse im Prüfgas temperaturabhängig sind, ist es notwendig, nach jeder Änderung der Lampenintensität eine Wartezeit von ca. 10 Minuten einzuhalten.

Die Ozonkonzentration im Prüfgases ist im wesentlichen von fünf Parametern abhängig:

- der Art des Bestrahlungsrohres
- der Bestrahlungsstrecke
- der Durchflußrate des Grundgasstromes
- der Strahlungsintensität der Hg-Lampe
- der Temperatur des Grundgases

3.4.3 Hydroperoxid-Prüfgasherstellung

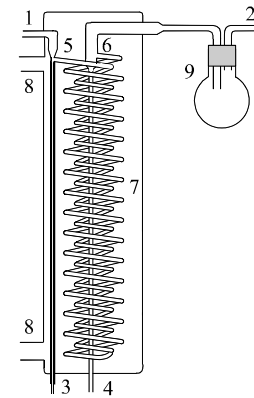
Für die Bereitstellung von H_2O_2 -Prüfgas existieren eine Reihe von chemischen und physikalischen Methoden ^[39]. Die Möglichkeit, H_2O_2 -Prüfgas durch Verbrennung bzw. kontrollierte Explosion, elektrische Entladung oder photochemische Prozesse zu erzeugen, gestaltet sich in bezug auf die Reproduzierbarkeit schwierig.

Für die gleichzeitige Prüfgasherstellung von H_2O_2 wie auch organischen Hydroperoxiden in nur einem Verfahren eignet sich der Einsatz einer Diffusionskammer oder eines Wendelreaktors ^[40, 41].

In der Diffusionskammer diffundiert das Gas über einer Lösung, welche das Hydroperoxid enthält, durch eine kleine Bohrung in den trockenen Grundgasstrom.

Wegen den erforderlichen Grundgasflußraten von bis zu $10 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ wurde statt der Diffusionskammer ein Wendelreaktor (Abb. 4) verwendet.

Das Funktionsprinzip des Wendelreaktors beruht auf der Überführung von Substanzen aus einer wäßrigen Lösung in einen Grundgasstrom. Die Henry-Konstante bestimmt im Gleichgewichtsbetrieb die Konzentration der gelösten Komponente im Prüfgas.



- 1: Grundgaseinlaß
- 2: Prüfgasauslaß
- 3: Zufuhr der Striplösung
- 4: Abfluß der verbrauchten Strip-Lösung
- 5: Mischpunkt
- 6: Gas-Flüssig-Separator
- 7: Wendelrohr
- 8: Thermostatanschlüsse
- 9: Rückhaltegefäß

Abb. 4: Schematische Darstellung eines Wendelreaktors zur Prüfgaserzeugung

Mit einer Pumpe wird eine eisgekühlte wäßrige Lösung (Strip-Lösung), die das Hydroperoxid enthält, in den Wendelreaktor dosiert. Am Mischpunkt (5) trifft der getrocknete Grundgasstrom auf die Strip-Lösung und reißt diese mit. Dabei bildet sich durch den Gasdruck ein dünner Flüssigkeitsfilm auf der Innenseite des Wendelrohrs (7). Beide Phasen strömen bis zum Separator (6) in die gleiche Richtung. Während des Gleichlaufs beider Phasen verdunstet immer ein konstantes Verhältnis von Wasser zu Komponente, so daß ein feuchtes Prüfgas den Wendelreaktor verläßt. Die verbrauchte Strip-Lösung wird mit einer weiteren Pumpe aus dem Reaktor gepumpt. Das Rückhaltegefäß (9) verhindert das Durchschlagen der Strip-Lösung beim Anfahren des Reaktors.

Die Extraktionsleistung im Wendelreaktor bzw. die Prüfgaskonzentration hängt im Gleichgewichtsbetrieb von verschiedenen Parametern ab:

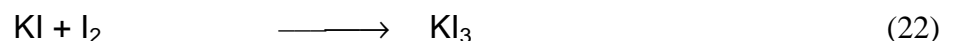
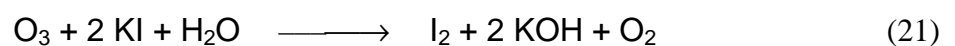
- Konzentration der Striplösung
- Henry-Konstante der Komponente
- Flußgeschwindigkeit der Striplösung
- Strömungsgeschwindigkeit des Grundgases
- Temperatur im Wendelreaktor

3.4.4 Bestimmungsmethoden für Ozon

Für die Bestimmung von Ozon sollen in dieser Arbeit nur die bewährte klassische Kaliumiodid-Methode und die direkte UV-Methode, welche als absolut angesehen werden kann, nachfolgend beschrieben werden.

3.4.4.1 Kaliumiodid-Methode

Dieses Verfahren beruht auf der Oxidation von Iodid zu Iod; die Iodmoleküle reagieren mit dem Iodid-Überschuß zum Trihalogen-Anion I_3^- ^[42]. Ozon wirkt spontan auf neutrale, gepufferte oder schwach alkalische Kaliumiodidlösungen gemäß den *Gl. 21* und *Gl. 22*:



Die Menge des gebildeten I_3^- ist abhängig vom pH-Wert der Lösung. So steigt die Konzentration an I_3^- mit sinkendem pH-Wert ^[43]. In neutraler Reaktionslösung ergeben sich optimale Bedingungen für eine korrekte Bestimmung, da hier eine 1 : 1 Stöchiometrie zwischen Ozon und dem freigesetzten I_3^- vorliegt ^[44].

3.4.4.2 Spektroskopische Methode

Ozon weist im Bereich von 220 bis 300 nm eine sehr starke Absorptionsbande (Hartley-Bande) auf (Abb. 5) ^[45]. Das Maximum dieser Bande (253,7 nm) liegt sehr nahe bei der Resonanzlinie der Hg-Niederdruckdampfampe, welche zur Ozon-Herstellung (Kap. 3.4.2) verwendet wird.

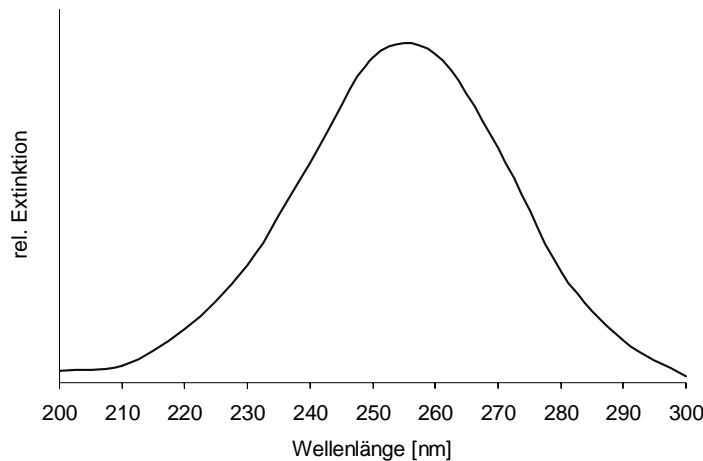
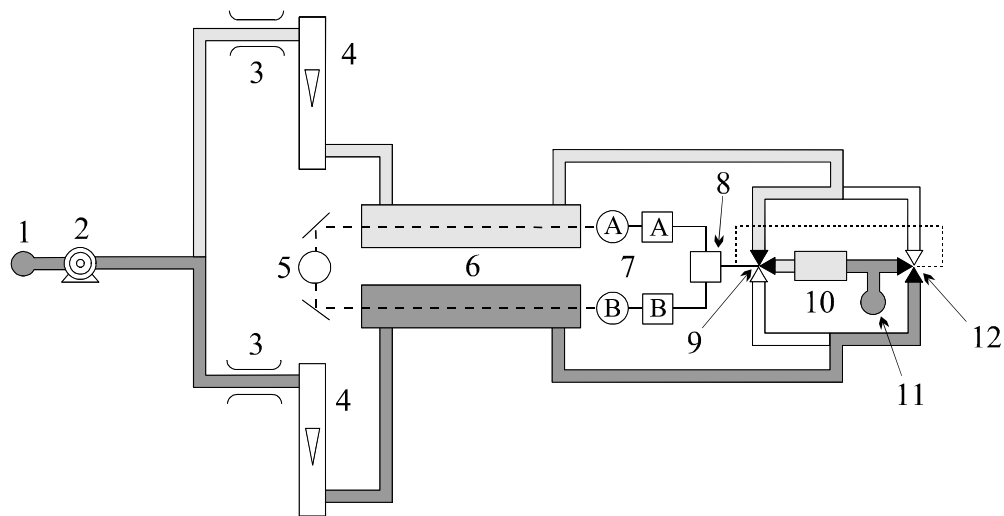


Abb. 5: Ozon-Absorptions-Spektrum im Bereich von 200 – 300 nm

Meßtechnisch wird dieser Sachverhalt beim verwendeten UV-Ozon-Analysator Model TE49 (Firma: Thermo-Environmental Instruments Inc.) ausgenutzt.

Im Meßgerät wird eine Quecksilber-Niederdrucklampe benutzt, deren Lichtausbeute zu 95 % auf der 254-nm-Linie liegt, die aber kein Licht bei der ozonbildenden 185-nm-Linie abgibt. Eine im längerwelligen Bereich unempfindliche Vakuumphotodiode wird als Detektor benutzt. Da der Detektor oberhalb 300 nm unempfindlich ist, werden mehr als 99,5 % des Signals auf der 254-nm-Linie gemessen. Damit bilden Lampe und Detektor einen einfachen „Monochromator“ für die Ozonmessung.

Der Analysator besitzt einen Druck- und Temperatur-Sensor und zeigt die gemessene Ozonkonzentration in ppbv bei Normbedingungen an. Der Meßbereich erstreckt sich von 0 bis 1000 ppbv bei einer gerätespezifischen Nachweisgrenze von 2 ppbv und einem Meßfehler von ± 1 ppbv. Die Abb. 6 stellt vereinfacht das Arbeitsprinzip des UV-Meßgeräts für Ozon dar.



- | | | |
|--------------------|----------------------|-----------------------------|
| 1: Gasausgang | 5: Lichtquelle | 9: Referenzgasmagnetventil |
| 2: Pumpe | 6: Absorptionszellen | 10: Katalytischer Konverter |
| 3: Kapillaren | 7: Detektoren | 11: Meßgaseingang |
| 4: Durchflußmesser | 8: Digitalelektronik | 12: Meßgasmagnetventil |

Abb. 6: Durchfluß-Blockschaltbild vom UV-Ozon-Analysator Modell TE49 der Firma Thermo-Environmental Instruments Inc.

Das UV-Photometer detektiert die Ozonkonzentration durch die Messung der UV-Absorption, die Ozon in der Absorptionszelle bei einer Wellenlänge von 254 nm verursacht. Zwischen der Ozonkonzentration und der Ozonabsorption besteht ein direkter Zusammenhang, der durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben wird. Es gilt:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-K \cdot l \cdot c) \quad (23)$$

Dabei ist: K = Absorptionskoeffizient 308 cm^{-1} ($0 \text{ }^\circ\text{C}$, $1013,25 \text{ hPa}$)
 l = Meßzellenlänge 38 cm
 c = Konzentration

Im Gerät befinden sich zwei Meßzellen und Detektoren, die in ihrer Arbeitsweise um 180° phasenverschoben sind, das heißt, wenn Zelle A das Referenzgas enthält, enthält Zelle B das Meßgas und umgekehrt. Die Intensitätsmessung in beiden Zellen geschieht gleichzeitig, so daß nach Ende einer Einstellzeit (7 s) $I_0(A)$ und $I(B)$ bestimmt werden.

Anschließend schalten die Magnetventile um, und nach weiteren 7 s werden $I_o(B)$ und $I(A)$ bestimmt. Die so ermittelten Konzentrationen $c(A)$ und $c(B)$ werden arithmetrisch gemittelt und zur Anzeige gebracht. Diese Vorgehensweise gleicht mögliche Schwankungen der Lampenintensität aus. Für die Referenzgasmessung I_o wird eine Luftprobe durch einen ozonentfernenden katalytischen Konverter geleitet und in die Absorptionszelle geführt. Zur Korrektur der ermittelten Ozonkonzentrationen auf Normbedingungen bedient sich der Analysator interner Druck- und Temperatursensoren sowie des idealen Gasgesetzes nach Gay-Lussac. Die interne Elektronik löst folgende Gl. 24:

$$c(\text{ppbv}) = \frac{10^9}{-K \cdot l} \cdot \frac{p^\phi}{p} \cdot \frac{T}{T^\phi} \cdot \ln \frac{I}{I_o} \quad (24)$$

Dabei ist:

- p^ϕ = Normluftdruck 1013,25 hPa
- p = gemessener Luftdruck
- T^ϕ = Normlufttemperatur 273,15 K
- T = gemessene Lufttemperatur

Für die Berechnung der Konzentration in ppbv dient in der Gl. 24 der Faktor 10^9 .

3.4.5 Bestimmungsmethoden für Hydroperoxide

Für die Hydroperoxid-Prüfgasbestimmung stehen eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung. Diese Arbeit beschränkt sich nur auf die diskontinuierlichen Methoden, welche entweder auf der Photometrie oder der Hochleistungsflüssigchromatographie beruhen und in der Hydroperoxidanalytik verbreitet und anerkannt sind.

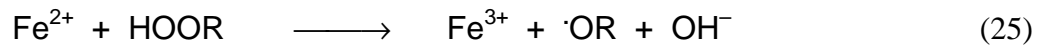
3.4.5.1 Photometrische Verfahren

A) Kaliumiodid-Methode

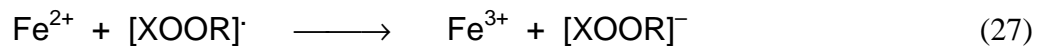
Die photometrische Kaliumiodid-Methode (ohne Rücktitration mittels Natriumthiosulfat) läßt sich analog zu der Ozon-Bestimmung und auch für die H_2O_2 -Bestimmung einsetzen. Um geeignete Ergebnisse zu erhalten, bedarf es eines Katalysators wie Ammoniummolybdat^[46].

B) FOX-Methode

Diese Methode basiert auf der Bildung eines karminroten Komplexes von Xylenol-Orange (XO) mit Fe(III)-Ionen in verdünnter Schwefelsäure, welcher zur Bestimmung von Hydroperoxiden und Peroxiden dient ^[47, 48]. Fe(II)-Ionen werden hierbei gemäß Gl. 25 durch H₂O₂ und Hydroperoxide zu Fe(III) oxidiert (FOX = Ferrous Oxidation in Xylenol-Orange).



XO reagiert mit den entstehenden Hydroxyl- bzw. Alkoxy-Radikalen vierzigmal schneller als mit den Fe(III)-Ionen (Gl. 26). Die dabei gebildeten [XOOR]-Radikale reagieren nun mit weiteren Fe(II)-Ionen (Gl. 27).



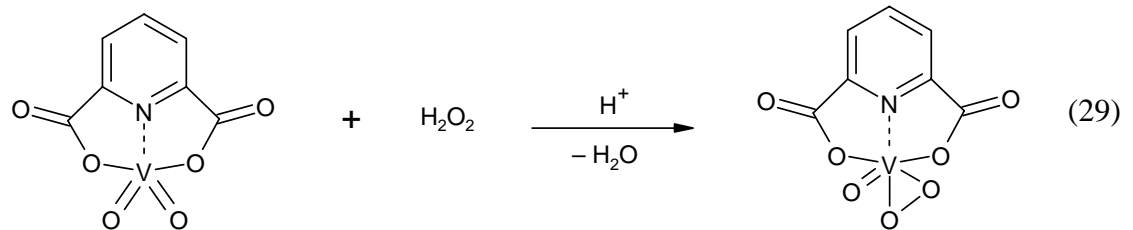
Pro Mol Hydroperoxid entstehen 2 Mol Fe(III)-Ionen, die sofort nach ihrer Bildung durch XO komplexiert werden (Gl. 28).



Die Komplexbildung ist abhängig von der Konzentration der anwesenden Schwefelsäure. So hat sich ein Säurekonzentrationsbereich von 0,02 bis 0,03 M als optimal erwiesen. Andere Konzentrationen verringern nur die Komplexkonzentration. Weiterhin wirken alle organischen Radikale störend, da sie in unterschiedlicher Art und Weise die Konzentration an Fe(III) erhöhen oder senken können. Auch atmosphärische Oxide wie NO₂ und SO₂ sowie angeregter Luftsauerstoff führen zu Verfälschungen bei der Hydroperoxidbestimmung, lassen sich aber wegen der verwendeten gereinigten Luft ausschließen.

C) Vanadat-Komplex-Methode

Die Vanadat-Komplex-Methode, welche auch als Hartkamp-Methode bezeichnet wird, basiert auf einer spezifischen Reaktion von H_2O_2 und einem Aquo-dioxo-pyridin-2,6-dicarboxylato-vanadat(V)-Komplex in schwefelsaurer Lösung^[40] (Gl. 29).

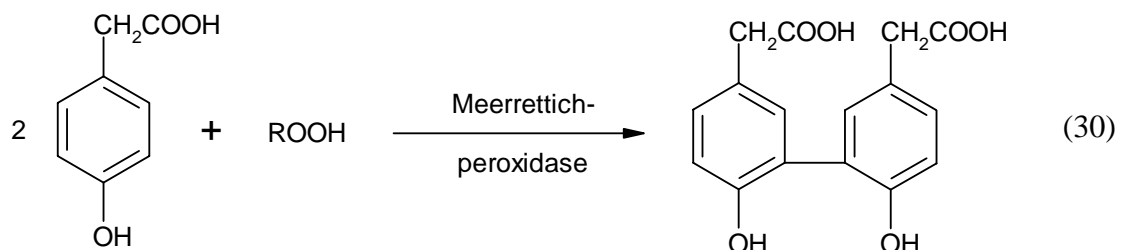


Die Reaktion ist spezifisch für H_2O_2 und eignet sich nicht für die Bestimmung von organischen Hydroperoxiden. Desweiteren beeinflussen Oxide wie NO_2 und SO_2 sowie Ozon im ppbv-Bereich diese Reaktion nicht. Atmosphärische Aldehyde zeigen ebenfalls keine Störung.

3.4.5.2 Chromatographische Verfahren

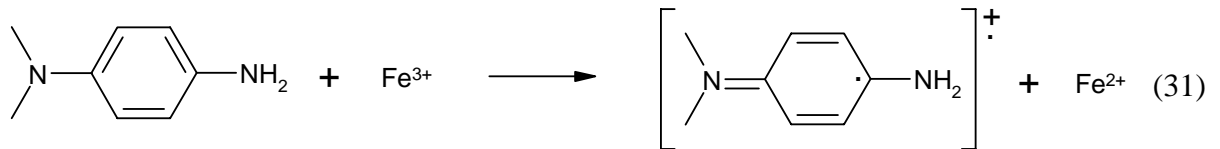
A) Enzymatisches Fluoreszenz-Verfahren

Das enzymatische Fluoreszenz-Verfahren beruht auf einer chromatographischen Trennung der Hydroperoxide mit einer anschließender Nachsäulenderivatisierung und Fluoreszenzdetektion^[49, 50]. Hierzu werden Meerrettichperoxidase und p-Hydroxyphenyl-essigsäure eingesetzt. Bei der Nachsäulenderivatisierung bildet sich aus dem Hydroperoxid und der p-Hydroxyphenyl-essigsäure unter der katalytischen Wirkung von Meerrettichperoxidase ein Biphenylderivat (Gl. 30), welches fluorimetrisch detektiert werden kann.



B) Nichtenzymatisches UV-Verfahren

Das nichtenzymatische UV-Verfahren basiert auf der Detektion des bei der Nachsäulenderivatisierung gebildeten N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin-Radikal-Kation (DMPD), welches durch die Oxidation mit einem Fe(III)-Ion entsteht (Gl. 31) ^[51].

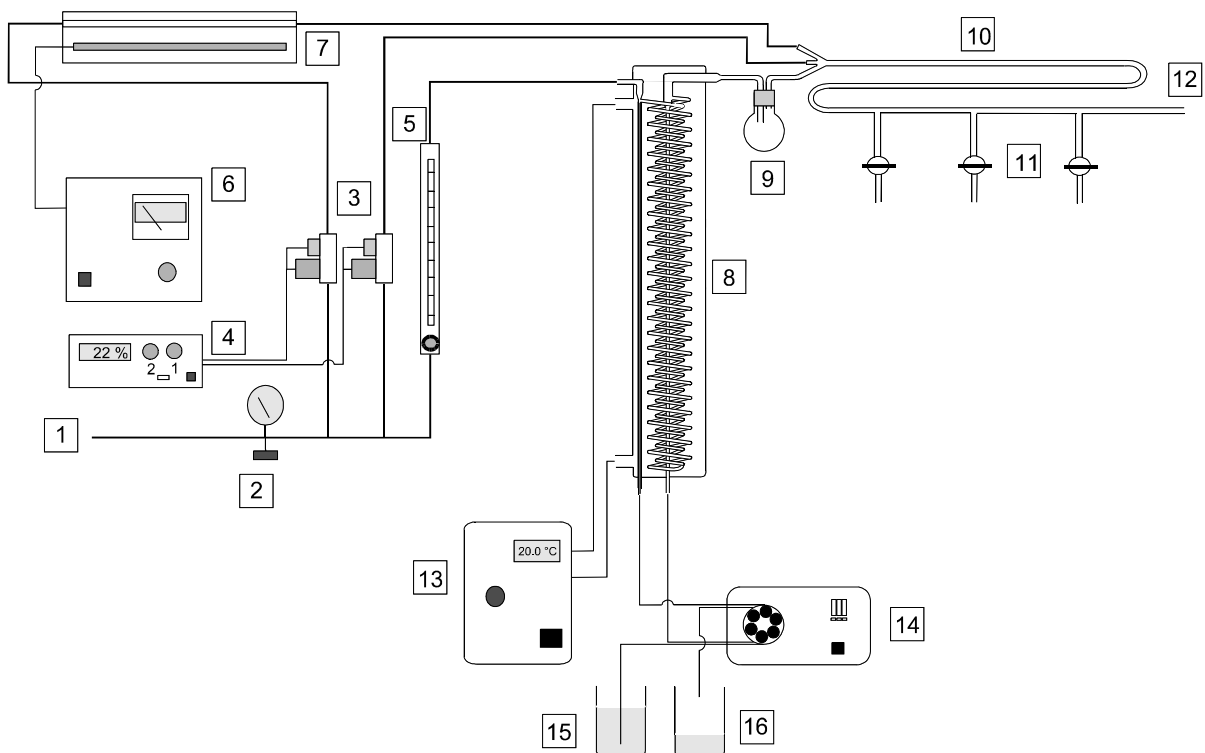


Diese und ähnliche Radikal-Kationen gehören zur Gruppe der Semichinondiamine und sind meist purpur oder rot gefärbt (Wursters-Rot) ^[52]. Das DMPD-Radikal-Kation entsteht bei der Oxidation von DMPD mit Fe(III) (Gl. 31), welches aus der Reaktion von Hydroperoxiden mit Fe(II) stammt. Dieses „persistente Radikal“ besitzt eine hohe Lebensdauer und kann als Salz isoliert werden. Seine große Beständigkeit verdankt es dem gleichzeitigen Einfluß der elektronenabgebenden NH₂-Gruppe (dativ) und der elektronenanziehenden N⁺(CH₃)₂-Gruppe (capto). Diese Radikalstabilisierung wird als „capto-dative (cd) Substitution“ bezeichnet ^[53].

4 Experimenteller Teil / Ergebnisse

4.1 Prüfgasapparatur

Um die Eigenschaften von möglichen Scrubber-Materialien zu testen, wurden die einzelnen Prüfgasapparaturen für Ozon und Hydroperoxide zu einer Gesamtprüfgasapparatur zusammengebaut. Die schematische Darstellung dieser Apparatur ist in *Abb. 7* wiedergegeben.



- | | | |
|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| 1: Grundgas-Eingang | 7: Ozongenerator | 13: Thermostat |
| 2: Drosselventil | 8: Wendelreaktor | 14: Schlauchpumpe |
| 3: Massendurchflußmesser | 9: Rückhaltegefäß | 15: Strip-Lösung |
| 4: Steuereinheit | 10: Mischstrecke / Gasverteiler | 16: Verbrauchte Strip-Lösung |
| 5: Schwebekörperdurchflußmesser | 11: Zweiwegehähne | |
| 6: Transformator | 12: Prüfgasüberschuß-Ausgang | |

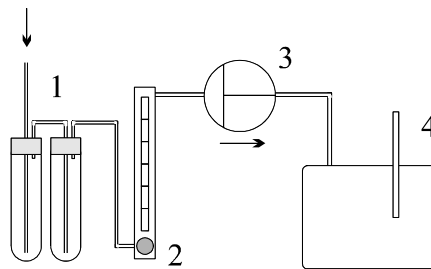
Abb. 7: Schematische Darstellung der eingesetzten Gesamtprüfgasapparatur

Die als Grundgas verwendete gereinigte Druckluft wurde über einen Öl- und Wasserabscheider sowie Trockenmittel geleitet. Am Drosselventil (2) herrschten 0,25 MPa

Vordruck des Grundgasstromes (1). Mit Hilfe von Massendurchflußmessern (3) (Firma: Brooks Instrument B.V.) und Schwebekörperdurchflußmessern (5) (Firma: Krohne) konnten separate Grundgasströme für den Ozongenerator (7) bis $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, dem Wendelreaktor bis zu $10 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ sowie ein Mischgasstrom bis $10 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ eingestellt werden. Eine regelbare Schlauchpumpe (14) (Firma: Ismatec, Typ MV-MS3) pumpte eine eisgekühlte wäßrige Strip-Lösung (15) in den Wendelreaktor. Die Schlauchpumpe förderte nach dem Strip-Vorgang die verbrauchte Strip-Lösung in das Abfallgefäß (16). In der Gasmischstrecke (10) trafen alle einzelnen Gasströme zusammen und bildeten ein Prüfgas im Überschuß. Mit Hilfe der Entnahmehähne (11) ließen sich Gasproben entnehmen.

4.2 Probenahmemethoden

Zur diskontinuierlichen Prüfgasbestimmung von Ozon und Hydroperoxiden kam ein Gasprobeninjektorsystem zum Einsatz (Abb. 8), welches an die Gasmischstrecke angeschlossen war.



1: Gasprobeninjektoren

2: Schwebekörperdurchflußmesser

3: Membranpumpe

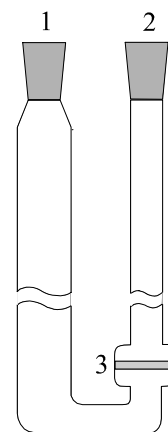
4: Gasuhr mit Thermometer

Abb. 8: Schematische Darstellung der Gasprobeninjektoren zur Prüfgasbestimmung

Die Probenahme aus dem überschüssigen Prüfgasstrom erfolgte mit einer Membranpumpe (3), zur Regulation der Probenahmeraten kam ein Schwebekörperdurchflußmesser (2) zur Anwendung. Das Einleiten des Prüfgases in die Gasprobeninjektoren (1), welche eine Reaktionslösung enthielten, ermöglichte die Konzentrationsbestimmung. Aktuell gemessene Temperatur- und Druckverhältnisse dienten später zur Umrechnung der entnommenen Probevolumina auf Normbedingungen (Umrechnung siehe Kap. 7.1.2).

Eine weitere Probenahmetechnik für die Hydroperoxide war das Cryo-Sampling. Hierzu wurden Kühlfallen (Abb. 9) mit einer Ethanol/Trockeneis-Kältemischung (- 78 °C) verwendet. Diese Methode des Cryo-Samplings für die Probenahme feuchter Gase ermöglicht das Sammeln und späteres Zwischenlagern von Luft- oder Prüfgasproben.

Die U-förmige Kühlfalle besitzt im Fallenausgang eine Fritte, die verhindert, dass bei hohen Probegasströmen ausgefrorenes Wasser aus der Falle ausgetragen wird. Nach dem Auftauen wurde die auf 0 °C gekühlte Lösung sofort mit Hilfe eines HPLC-Systems untersucht.



- 1: Probegas-Eingang
- 2: Probegas-Ausgang
- 3: Glasfritte

Abb. 9: Schematische Darstellung einer Kühlfalle

Bei den chromatographischen Verfahren erfolgte die Trennung der Hydroperoxide mittels einer gekühlten Reversed-Phase-Säule (RP 18) mit anschließender Nachsäulenderivatisierung. Der schematische Aufbau der eingesetzten HPLC-Systeme ist in Abb. 10 dargestellt.

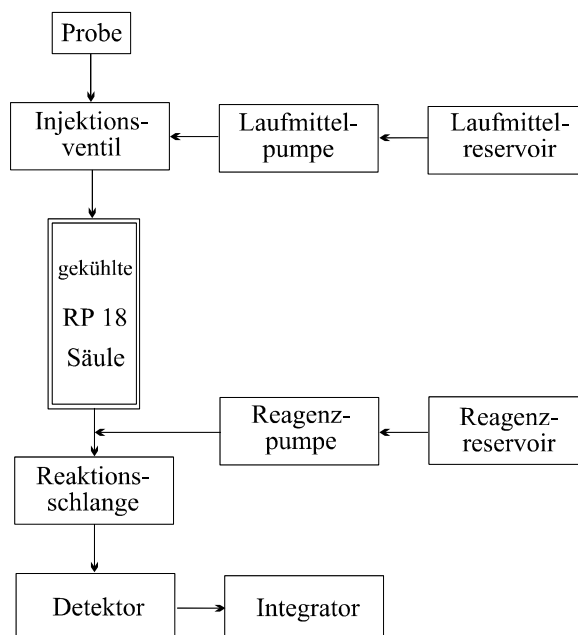


Abb. 10: Schematischer Aufbau der eingesetzten HPLC-Systeme

4.3 Ozon-Prüfgasbestimmung

Zur Prüfgaserzeugung wurde das dynamische Herstellungsverfahren mittels UV-Licht gewählt (siehe *Kap. 3.4.2*), da Ozon aufgrund seiner Reaktivität nur bedingt lagerfähig ist. Die Bestrahlung erfolgte durch ein Borosilikatglasrohr (Innendurchmesser = 5 mm, Außendurchmesser = 7 mm). Im Gegensatz zum Quarzrohr erfordert ein Borosilicatglasrohr bei gleicher Ozonmenge eine um den Faktor 10 größere Bestrahlungsstrecke, da ein Teil des UV-Lichts absorbiert wird. Damit ist eine präzisere Einstellung dieser Größe möglich. Das Generatorgehäuse bzw. der Strahlungsraum war mit einer Wasserkühlung versehen. Der Konzentrationsbereich von Ozon wurde an atmosphärische Konzentrationen angepaßt und lag zwischen 20 und 400 ppbv.

Die Prüfgasbestimmung erfolgte photometrisch mit Hilfe einer Kaliumiodid-Lösung und einem UV-Ozon-Analysator.

Zur Probenahme bei der Kaliumiodid-Methode kamen Gasprobeninjektoren ohne Glasfritten zum Einsatz, da Glasfritten bei höheren Ozon-Konzentrationen ($> 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. 93 ppbv) Iodat freisetzen, was zu Verfälschungen führt ^[54].

4.3.1 Kaliumiodid-Methode

Als Basis für die Kaliumiodid-Methode wurde die VDI-Richtlinie 2468 zur Messung von Ozon- und Peroxid-Konzentrationen herangezogen ^[55]. In ihr wird, wie auch in dieser Arbeit, eine gepufferte 2%ige KI/KBr-Lösung als Reaktionssystem verwendet. Das in diesem gepufferten System freigesetzte I_3^- wurde aufgrund des Absorptionsspektrums photometrisch am Absorptionsmaximum (*Abb. 11*) bei 350 nm bestimmt.

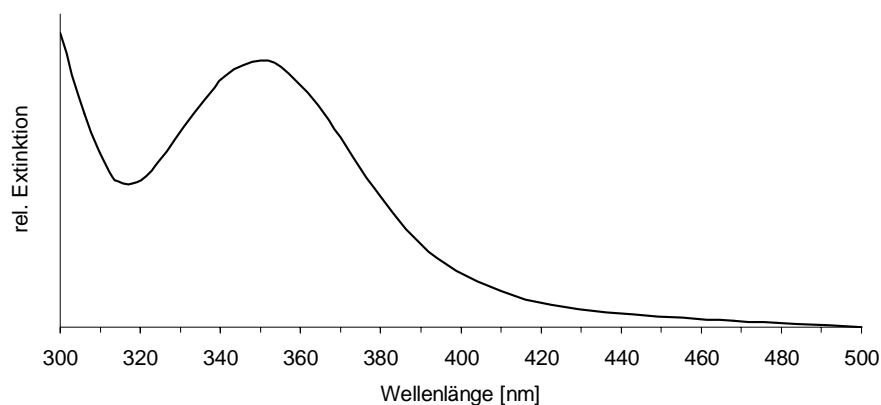


Abb. 11: Absorptionsspektrum einer gepufferten Iod / Kaliumiodid-Lösung

4.3.1.1 Kalibrierung der Kaliumiodid-Methode

Zur Ermittlung der Ozonkonzentration in späteren Untersuchungen bedurfte es einer Kalibriergeraden, die mit Lösungen bekannter Iod-Konzentrationen erstellt wurde. Zu diesem Zweck wurde eine Verdünnungsreihe eingesetzt, die aus einer Iod-Lösung und einer 2 %igen, auf pH 6,8 gepufferten Kaliumiodid-Lösung hergestellt wurde (Lösungen siehe *Kap. 7.1.3*).

Ausgehend von der Verdünnungslösung II ($c = 25 \mu\text{mol H}_2\text{O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$) wurden unterschiedliche Volumina (*Tab. 1*) mit Kaliumiodid-Lösung verdünnt und bei 350 nm mit 1 bzw. 5 cm Küvetten jeweils sechsmal vermessen. Zur Messung wurde ein Unicam 8600 UV/VIS-Spektrometer verwendet.

ml Lsg. II	verdünnt auf [ml]	nmol I ₂ / 25 ml	E (1 cm) gemittelt	E (5 cm) gemittelt	E auf 1 cm bezogen
1	250	2,5		0,015	0,003
1	100	6,3		0,038	0,008
1	50	12,5		0,078	0,016
2	50	25,0		0,154	0,031
3	50	37,5		0,234	0,047
4	50	50,0		0,307	0,062
5	50	62,5		0,387	0,077
6	50	75,0		0,464	0,093
7	50	87,5		0,545	0,109
8	50	100,0		0,621	0,124
9	50	112,5		0,700	0,140
10	50	125,0		0,770	0,154
12,5	50	156,3		0,970	0,194
15	50	187,5	0,247		0,247
20	50	250,0	0,314		0,314
25	50	312,5	0,393		0,393
30	50	375,0	0,474		0,474
35	50	437,5	0,543		0,543
40	50	500,0	0,625		0,625
45	50	562,5	0,709		0,709
Lsg II	—	625,0	0,780		0,780

Tab. 1: Kalibrierdaten der Kaliumiodid-Methode

Die Extinktionswerte wurden zur Bestimmung der Verfahrenskenngrößen auf eine Weglänge von 1 cm normiert ^[56]. Die graphische Darstellung der Kalibrierfunktion ist in *Abb. 12* und die Kenngrößen in *Tab. 2* wiedergegeben.

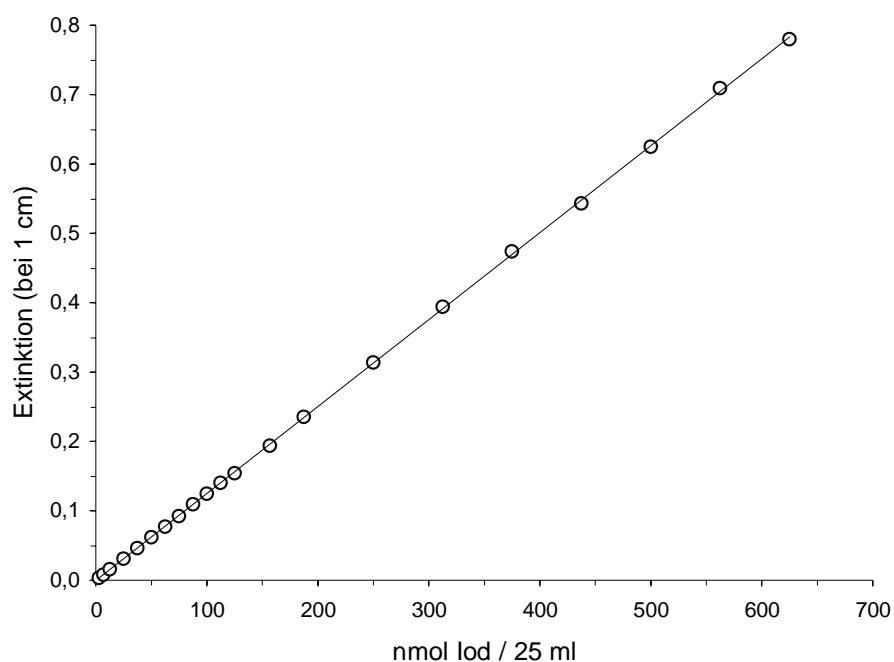


Abb. 12: Kalibrierfunktion der Kaliumiodid-Methode

Verfahrenskenngrößen	Wert
Anzahl der Kalibrierwerte	21
Steigung	$1,254 \cdot 10^{-3} \text{ Ext.} \cdot 25 \text{ ml} \cdot \text{nmol}^{-1} \text{ Iod}$
Achsenabschnitt	$- 6,41 \cdot 10^{-4} \text{ Ext.}$
Korrelationskoeffizient	0,9999
Verfahrensstandardabweichung	$1,89 \text{ nmol Iod} \cdot 25 \text{ ml}^{-1}$
Verfahrensvariationskoeffizient	0,97 %
Nachweisgrenze	$0,79 \text{ nmol Iod} \cdot 25 \text{ ml}^{-1}$
Erfassungsgrenze	$1,57 \text{ nmol Iod} \cdot 25 \text{ ml}^{-1}$
Bestimmungsgrenze	$2,56 \text{ nmol Iod} \cdot 25 \text{ ml}^{-1}$

Tab. 2: Verfahrenskenngrößen nach DIN 32 645^[57] der Kaliumiodid-Methode

Aus den Kalibrierdaten des unteren Konzentrationsbereiches wurden Nachweis-, Erfassungsgrenze und Bestimmungsgrenze gemäß der Kalibriergeradenmethode nach DIN 32645^[57] mit dem Programm KALIBO^[58] berechnet (siehe Kap. 7.1.17). Die so gewonnenen Verfahrenskenngrößen lassen sich nur auf die photometrische Bestimmung der Iod-Standardlösungen und nicht auf die gesamte Ozon-Prüfgasbestimmung anwenden. Nur bei der Voraussetzung eines 1 : 1 Ozon-Iod-Verhältnisses lassen sich die Verfahrenskenngrößen übertragen.

4.3.1.2 Prüfgasbestimmung mittels Kaliumiodid-Lösung

Mit Hilfe der in Kap. 4.2 vorgestellten Gasprobeninjektoren und anschließender photometrischer Auswertung wurden die jeweiligen Ozon-Prüfgaskonzentrationen in Abhängigkeit vom Lampenstrom (bei max. 2 kV) bestimmt. Hierzu mußten 25 ml Kaliumiodid-Lösung in die Gasinjektoren gegeben und je nach Konzentration 10 bis 50 min Ozon-Prüfgas bei einer Flußrate von $0,65 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ eingeleitet werden. Die Lösung im zweiten Injektor unterlag keiner Veränderung. Daher erfolgte die gesamte Ozonumsetzung bereits im ersten Injektor. Weiterhin mußten die Druck- und Temperaturverhältnisse für die Korrektur zu Normbedingungen ermittelt werden. Die Bestimmung der Ozonkonzentrationen erfolgte mit Hilfe der Gl. 24 aus Kap. 3.4.4.2. In Tab. 3 sind die auf diese Weise gewonnenen Werte und die Eigenschaften der Funktion sind im Anhang Kap. 7.1.4 aufgeführt.

Lampenstrom [mA]	Ozonkonzentration		Lampenstrom [mA]	Ozonkonzentration	
	[ppbv]	[$\mu\text{g} / \text{m}^3$]		[ppbv]	[$\mu\text{g} / \text{m}^3$]
20	120	257	120	385	824
20	117	251	120	381	816
40	198	424	140	402	861
40	201	430	140	400	857
60	260	557	160	416	890
60	259	555	160	413	884
80	308	660	180	417	893
80	308	660	180	420	899
100	351	752	200	412	882
100	349	747	200	409	876

Tab. 3: Abhängigkeit der Prüfgaskonzentration vom Lampenstrom (KI-Methode)

Wie in Abb. 13 dargestellt, beschreiben die Meßdaten eine negative Parabel. Da eine Temperaturerhöhung in der Bestrahlungszone nicht zu erwarten ist (Kühlung), dürfte die Ursache in der Leistungsabnahme der Lampe liegen.

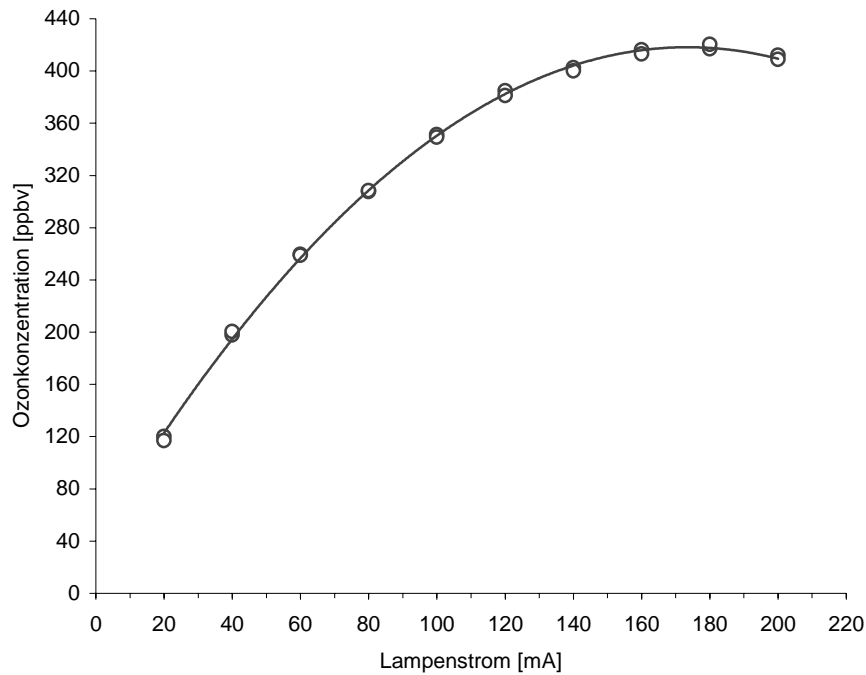


Abb. 13: Abhängigkeit der Prüfgaskonzentration vom Lampenstrom (KI-Methode)

4.3.2 UV-Ozon-Analysator

Die Kalibrierung des UV-Ozon-Analysators Model TE49 wurde dankenswerterweise am ICG-2 der KFA-Jülich durchgeführt. Die Einstellungen am Prüfgasgenerator waren analog zu denen der Kaliumiodid-Methode. Durch die automatisierte Messung konnte die Meßwertauflösung erhöht werden. Die Ergebnisse sind in *Tab. 4* zusammengefaßt und die Eigenschaften der Funktion sind im Anhang *Kap. 7.1.4* aufgeführt.

Lampenstrom [mA]	Ozonkonzentration [ppbv]	Ozonkonzentration [$\mu\text{g} / \text{m}^3$]	Lampenstrom [mA]	Ozonkonzentration [ppbv]	Ozonkonzentration [$\mu\text{g} / \text{m}^3$]
10	83	178	130	385	824
20	120	257	140	398	852
30	156	334	150	405	867
40	191	409	160	409	876
50	224	478	170	411	880
60	253	542	180	410	878
70	279	597	190	409	876
80	304	651	200	403	863
90	327	700	210	391	837
100	348	745	220	380	814
110	363	777	230	369	790
120	377	807	240	354	758

Tab. 4: Abhängigkeit der Prüfgaskonzentration vom Lampenstrom (UV-Methode)

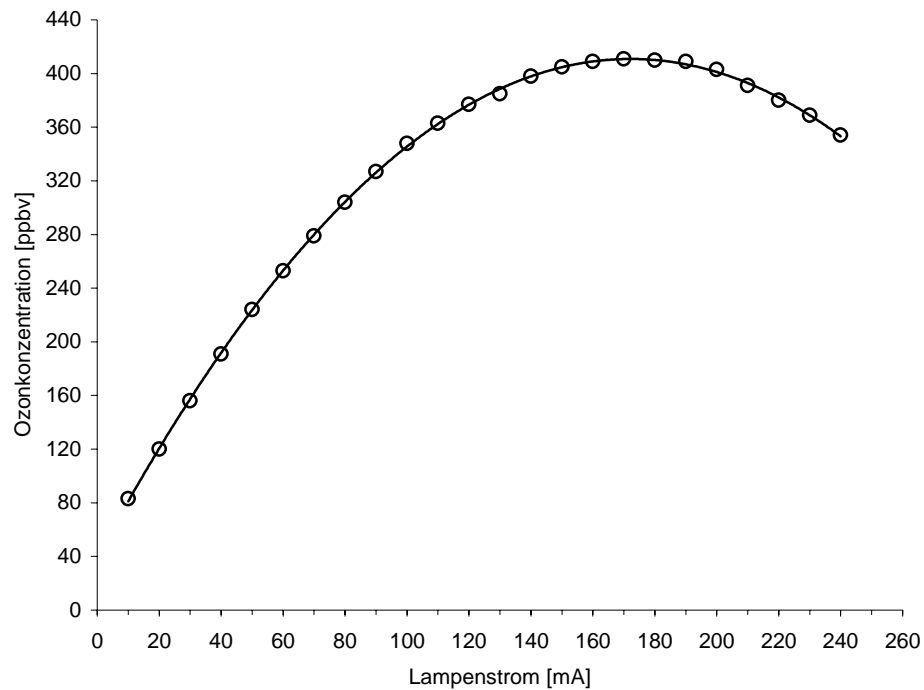


Abb. 14: Abhängigkeit der Prüfgaskonzentration vom Lampenstrom (UV-Methode)

Wie Abb. 13 zeigt auch Abb. 14 eine Parabel-Form, die sich wohl durch die Leistungsabnahme der Hg-Lampe erklären läßt.

4.3.3 Vergleich von Kaliumiodid- und UV-Methode

Zum Vergleich der beiden Methoden wurden die Meßwerte, die bei gleicher Stromstärke erhalten wurden, gegeneinander aufgetragen (Abb. 15). Die Steigung der Vergleichsgeraden (Tab. 7) beträgt 0,987 (siehe Kap. 7.1.4).

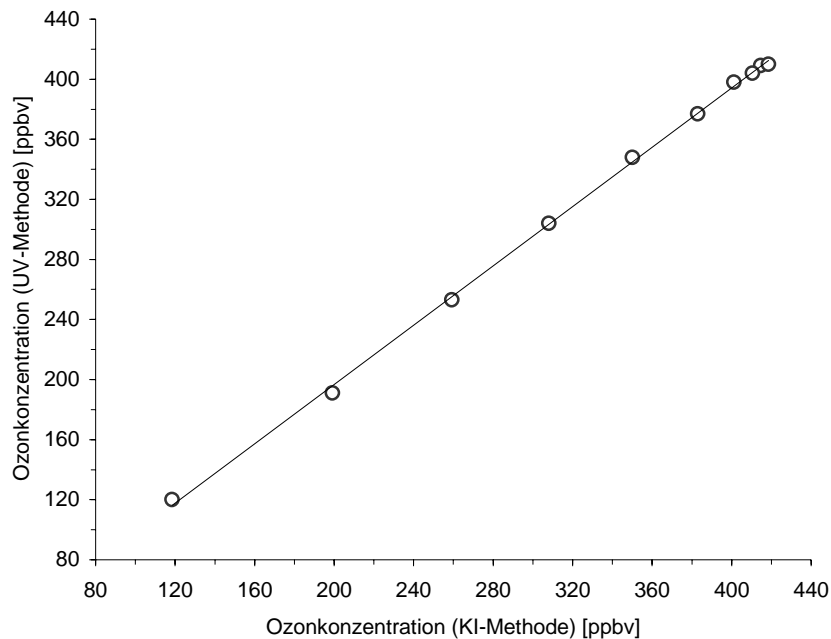


Abb. 15: Vergleich der KI- und UV-Methode

Die Meßwerte der UV-Methode liegen etwa 1,3 % unterhalb der Meßwerte der Kaliumiodid-Methode. Die Ursache hierfür könnte ein möglicher Temperatureinfluß im Photometer oder eine leichte zeitabhängige Aufkonzentrierung der KI-Reaktionslösung während einer Messung sein.

4.4 Hydroperoxid-Prüfgasbestimmung

Für die Prüfgasherstellung von H_2O_2 und hydrophilen organischen Hydroperoxiden mit einem dynamischen Verfahren kam ein Wendelreaktor ^[59, 60] zum Einsatz. Der angestrebte Prüfgaskonzentrationsbereich von 50 pptv bis 4 ppbv entspricht atmosphärischen Konzentrationen. Für die Prüfgasbestimmung wurden die Kaliumiodid-, die FOX- und die Vanadat-Methode in Verbindung mit Gasprobeninjektoren sowie die enzymatische und nichtenzymatische HPLC-Methode in Verbindung mit dem Cryo-Sampling eingesetzt.

Bei allen Prüfgasbestimmungen wurde ein konstanter Grundgasstrom von $7,3 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ eingestellt, um einen genügend großen Prüfgasüberschuß zu erhalten. Die Strip-Temperatur betrug $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Einen großen Einfluß auf die Prüfgaskonzentration besitzt die Fließgeschwindigkeit der Strip-Lösung. So nimmt die Prüfgaskonzentration mit der Fließgeschwindigkeit im Rahmen einer Hyperbelfunktion ab, wobei sich gleichzeitig das Flüssigkeitsprofil von einem Film mit maximaler Oberfläche zu einem Pfropfen ändert ^[41]. Bei der verwendeten Schlauchpumpe konnte durch die Wahl des Pumpenschlauches, der Drehgeschwindigkeit des Schrittmotors und des Anpreßdruckes des Schlauches auf die Förderrollen, die Förderleistung beeinflußt werden. Der Anpreßdruck ließ sich bei diesem Pumpentyp nicht bestimmen, so daß die Einstellungen der Pumpe als Maß der Drehgeschwindigkeit bei konstantem Anpreßdruck verwendet wurde. In allen Experimenten wurde ein Förderschlauch von 0,5715 mm (0,0225 Zoll) Durchmesser eingesetzt und eine Fördermenge von 0,078 ml · min⁻¹ eingestellt.

4.4.1 Gasprobeninjektor und photometrische Auswertung

Als Probenahmeverfahren zur Hydroperoxid-Prüfgasbestimmung wurden zwei hintereinandergeschaltete Gasprobeninjektoren (*Kap. 4.2*) eingesetzt, in welchen sich jeweils 25 ml eines wäßrigen Reaktionssystems (Kaliumiodid-, FOX- oder Vanadat-Lösung) für die direkte photometrische Auswertung befanden.

Im folgenden *Kap. 4.4.1.1* wird beispielhaft die Kalibrierung und die Hydroperoxid-Prüfgasbestimmung anhand der Kaliumiodid-Methode beschrieben. Die Durchführung der FOX- und der Vanadat-Methode verlaufen analog, wobei ihre Meßdaten, Meßgeraden und Kenngrößen im Anhang aufgeführt sind.

4.4.1.1 Kaliumiodid-Methode

Wasserstoffperoxid und insbesondere organische Hydroperoxide reagieren mit einer Kaliumiodid-Lösung langsamer als das stärkere Oxidationsmittel Ozon ^[61], daher kam nur für Wasserstoffperoxid eine Probenahme mittels Gasprobeninjektor und KI-Lösung in Frage. Um die Reaktionsgeschwindigkeit für H₂O₂ zu erhöhen, wurde zu der in *Kap. 4.3.1.1* beschriebenen 2 %igen gepufferten KI-Lösung 0,01 Gew.-% Ammoniummolybdat als Katalysator zugegeben ^[46]. Der Katalysator hatte keinen Einfluß auf das Absorptionsmaximum von I₃⁻ bei 350 nm und die Kalibrierfunktion. Bei einer Probenahmezeit von 7 – 60 min betrug der eingestellte Probengasstrom 2 – 3 l · min⁻¹. Die Meßdaten sind in *Tab. 5* zusammengestellt. *Abb. 16* zeigt die Abhängigkeit der H₂O₂-Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung und in *Tab. 6* sind die Verfahrenskenngrößen aufgelistet.

Konzentration der Strip-Lösung			Prüfgaskonzentration			Konzentration der Strip-Lösung			Prüfgaskonzentration		
[μM]	[ppbv]	[$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]	[μM]	[ppbv]	[$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]	[μM]	[ppbv]	[$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]	[μM]	[ppbv]	[$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]
800	93,19	141,45	200	22,00	33,39	200	22,92	34,79	200	22,92	34,79
800	93,28	141,58	200	22,92	34,79	100	10,78	16,36	100	10,95	16,62
800	93,65	142,14	100	10,78	16,36	100	10,95	16,62	100	10,46	15,88
800	93,42	141,80	100	10,46	15,88	100	10,37	15,74	100	10,66	16,18
400	46,69	70,86	100	10,37	15,74	100	10,66	16,18	100	10,93	16,59
400	46,56	70,67	100	10,66	16,18	100	10,36	15,72	100	10,36	15,72
400	47,02	71,37	100	10,36	15,72	75	8,36	12,69	75	8,69	13,19
400	46,63	70,78	75	8,36	12,69	75	8,69	13,19	50	5,29	8,03
400	46,37	70,38	75	8,69	13,19	50	5,29	8,03	50	5,17	7,84
200	22,03	33,44	50	5,29	8,03	50	5,17	7,84	50	5,17	7,84
200	22,45	34,08	50	5,17	7,84						
200	22,12	33,57									
200	22,88	34,73									
200	22,50	34,15									

Tab. 5: Abhängigkeit der H_2O_2 -Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung

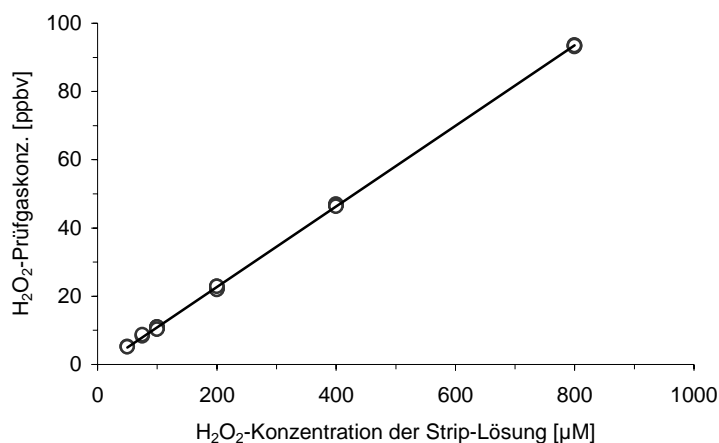


Abb. 16: Abhängigkeit der H_2O_2 -Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung

Verfahrenskenngröße	Wert
Anzahl der Meßwerte	27
Steigung	0,1180 ppbv \cdot μM^{-1}
Achsenabschnitt	- 0,9377 ppbv
Korrelationskoeffizient	0,9999
Verfahrensstandardabweichung	3,508 μM
Verfahrensvariationskoeffizient	1,254 %

Tab. 6: Verfahrenskenngrößen nach DIN 32 645^[57] zur H_2O_2 -Prüfgaserzeugung

4.4.1.2 FOX-Methode

Zur Bestimmung von Hydroperoxid-Konzentrationen wurde auch die FOX-Methode herangezogen, die auf der Messung des $[\text{Fe-XO}]^{3+}$ -Komplexes am Absorptionsmaximum bei 540 nm (Abb. 17) beruht.

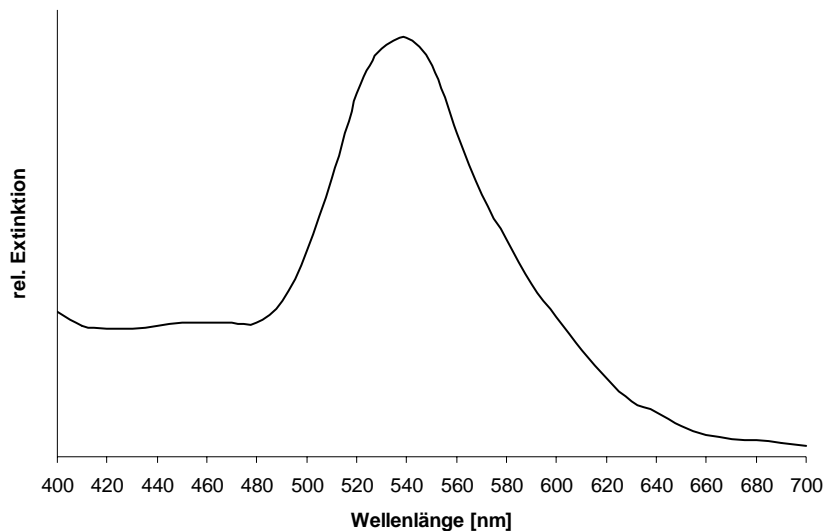


Abb. 17: Absorptionsspektrum des $[\text{Fe-XO}]^{3+}$ -Komplexes

Die Probenahmeverbreitung für die photometrischen Auswertung ist analog zur der in Kap. 4.4.1.1 beschriebenen Kaliumiodid-Methode.

Für die Bestimmung der Hydroperoxid-Konzentrationen von H_2O_2 , Methylhydroperoxid (MHP) und Ethylhydroperoxid (EHP) mußten die entsprechenden Kalibrierfunktionen erstellt werden. In einem Vorversuch zeigte sich kein Unterschied in den Kalibrierfunktionen bei der Verwendung von Standardlösungen der drei eingesetzten Hydroperoxide. Daher wurde die Verdünnungsreihe nur aus einer H_2O_2 -Lösung bekannter Konzentration und dem FOX-Reagenz hergestellt (Lösungen siehe Kap. 7.1.5).

Ausgehend von der Verdünnungslösung I ($c = 25 \mu\text{mol H}_2\text{O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$) wurden unterschiedliche Volumina mit dem FOX-Reagenz verdünnt und bei 540 nm mit 1 bzw. 5 cm Küvetten jeweils sechsmal vermessen. Zur Messung wurde ein Unicam 8600 UV/VIS-Spektrometer verwendet. Die erhaltenen Extinktionswerte wurden, wie in Kap. 4.3.1.1 beschrieben, auf eine Weglänge von 1 cm normiert. Die graphische Darstellung der Kalibrierfunktion sowie die Verfahrenskenngrößen sind in Kap. 7.1.6 wiedergegeben.

Die Bestimmung der H_2O_2 -, MHP- und EHP-Prüfgaskonzentration erfolgte bei einem Probengasstrom von $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ und einer Probenahmezeit von bis zu 60 min. Die jeweiligen ermittelten Meßdaten, Meßgeraden und Verfahrenskenngrößen sind in *Kap. 7.1.7* zusammengestellt.

4.4.1.3 Vanadat-Methode

Zur Bestimmung der H_2O_2 -Prüfgaskonzentration wurde das Absorptionsmaximum des Peroxo-vanadat-Komplexes bei 432 nm (*Abb. 18*) gemessen.

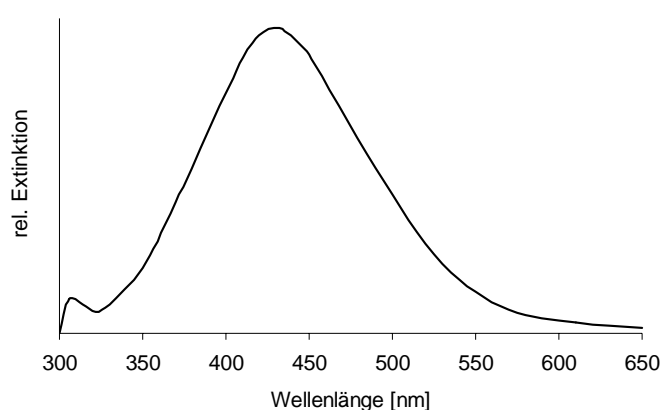


Abb. 18: Absorptionsspektrum des Peroxovanadat-Komplexes

Die Probenahmepvorbereitung für die photometrischen Auswertung ist analog zur der in *Kap. 4.4.1.1* beschriebenen Kaliumiodid-Methode.

Zur Bestimmung der H_2O_2 -Prüfgaskonzentrationen wurden die entsprechenden Kalibriergeraden aus Lösungen mit bekannten H_2O_2 -Konzentrationen ermittelt.

Ausgehend von der Verdünnungslösung I ($c = 0,5 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$; siehe *Kap. 7.1.8*) wurden unterschiedliche Volumina mit dem Vanadat-Reagenz verdünnt und bei 432 nm mit 5 cm Küvetten jeweils sechsmal vermessen. Die graphische Darstellung der Kalibrierfunktion und die Kenngrößen sind in *Kap. 7.1.9* wiedergeben.

Die Bestimmung der H_2O_2 -Prüfgaskonzentration erfolgte bei einem Probengasstrom von $3 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ und einer Probenahmezeit von 15 – 90 min. Die ermittelten Meßdaten, Meßgerade sowie die Eigenschaften der Funktion sind in *Kap. 7.1.10* aufgelistet.

4.4.2 Cryo-Sampling und HPLC-Auswertung

Als Probenahmeverfahren zur Hydroperoxid-Prüfgasbestimmung wurde eine Kühlfalle (Cryo-Sampling, *Kap. 4.2*) eingesetzt. Der aufgetaute Inhalt wurde einer chromatographischen Auswertung zugeführt.

Im folgenden wird beispielhaft die Kalibrierung und die Hydroperoxid-Prüfgasbestimmung anhand der enzymatischen HPLC-Methode beschrieben. Die Durchführung der nichtenzymatischen HPLC-Methode verläuft analog, wobei die Meßdaten, Meßgeraden und Kenngrößen im Anhang aufgeführt sind.

4.4.2.1 Enzymatische HPLC-Methode

Nach der Auftrennung der verschiedenen Hydroperoxide über die gekühlte RP-18-Säule (1 °C) wurde dem Eluat (verd. Phosphorsäure pH 3,5) die Enzymlösung (Reagenzlösung) zugeführt und die Mischung durch eine beheizte Reaktionsschleife (40 °C) gepumpt. Die Detektion des entstehenden Biphenylderivates erfolgte mittels Fluoreszenzdetektion ($\lambda_{\text{ex}} = 285 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 410 \text{ nm}$). (Parameter und eingesetzte Lösungen in der HPLC siehe *Kap. 7.1.11*)

A) Kalibrierung der enzymatischen HPLC-Methode

Zur Kalibrierung und Prüfgasbestimmung wurde H_2O_2 verwendet. Aus einer 30 %igen H_2O_2 -Stammlösung wurden die zu bestimmenden Verdünnungsreihen hergestellt und mittels der enzymatischen HPLC die zugehörigen Peakflächen bestimmt. Die Meßdaten sind in *Tab. 7*, die Kalibriergerade in *Abb. 19* und die Verfahrenskenngrößen in *Tab. 8* wiedergegeben.

H_2O_2 -Konz. [μM]	Peakfläche [FE]	H_2O_2 -Konz. [μM]	Peakfläche [FE]
0,1	31763	2,0	566606
0,1	30458	4,0	1151356
1,0	315064	4,0	1207805
1,0	306572	10,0	3106968
2,0	586794	10,0	3009689

Tab. 7: Kalibrierdaten der enzymatischen HPLC-Methode

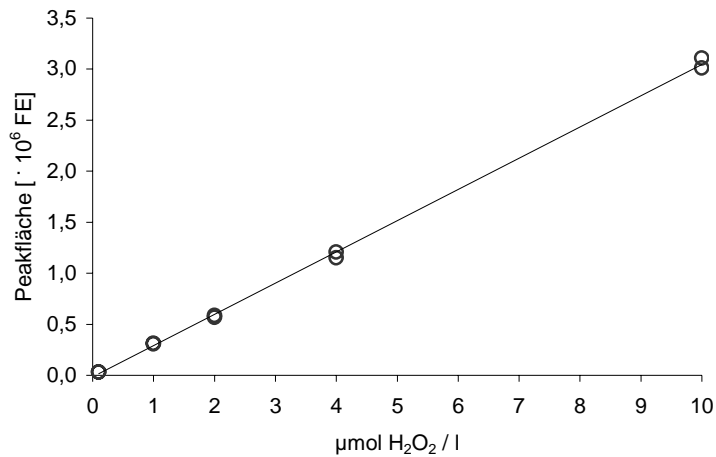


Abb. 19: Abhängigkeit der Peakfläche von der H₂O₂-Konzentration

Verfahrenskenngrößen	Wert
Anzahl der Meßwerte	10
Steigung	306000 FE · l · µmol ⁻¹ H ₂ O ₂
Achsenabschnitt	- 15213 FE
Korrelationskoeffizient	0,9991
Verfahrensstandardabweichung	0,120 µmol H ₂ O ₂ · l ⁻¹
Verfahrensvariationskoeffizient	3,501 %
Nachweisgrenze*	0,258 µmol H ₂ O ₂ · l ⁻¹
Erfassungsgrenze*	0,513 µmol H ₂ O ₂ · l ⁻¹
Bestimmungsgrenze*	3,698 µmol H ₂ O ₂ · l ⁻¹

Tab. 8: Verfahrenskenngrößen nach DIN 32 645^[57] der enzymatischen HPLC-Methode
(* NWG, EG und BG sind aufgrund der Meßwertanzahl kritisch zu betrachten.)

B) Bestimmung der H_2O_2 -Prüfgaskonzentration mittels enzymatischer HPLC-Methode

Zur Prüfgasbestimmung wurden eine Probenahmezeit von 10 – 90 min und ein Probengasstrom von $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ eingestellt.

Konzentration der Strip-Lösung			Prüfgaskonzentration			Konzentration der Strip-Lösung			Prüfgaskonzentration			
[μM]			[ppbv]	[$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]	[μM]			[ppbv]	[$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]	[μM]		
800			94,21	142,99	10			0,913	1,386	10		
800			93,92	142,55	10			0,878	1,333	10		
400			47,98	72,83	10			0,888	1,348	10		
400			47,47	72,05	10			0,882	1,339	10		
200			22,42	34,03	10			0,898	1,363	10		
200			23,09	35,05	5			0,482	0,735	5		
100			11,54	17,52	5			0,484	0,735	5		
100			11,23	17,04	5			0,474	0,719	5		
10			0,902	1,369	5			0,486	0,737	5		
10			0,897	1,361								

Tab. 9: Abhängigkeit der H_2O_2 -Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung

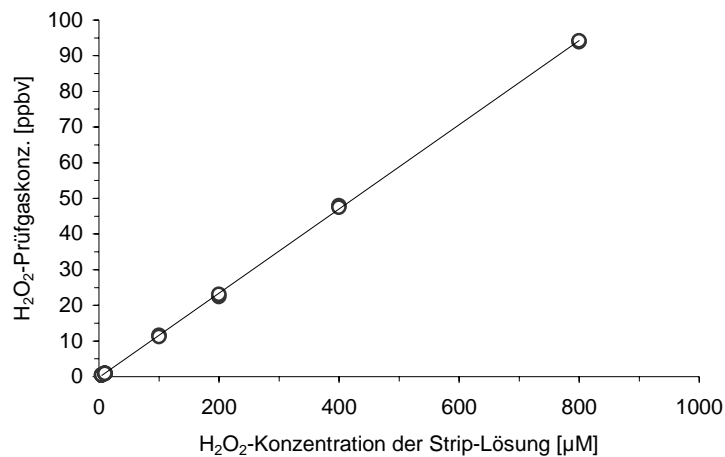


Abb. 20: Abhängigkeit der H_2O_2 -Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung

<i>Eigenschaften der Funktion</i>	<i>Wert</i>
Anzahl der Meßwerte	19
Steigung	0,1182 ppbv · μM^{-1}
Achsenabschnitt	-0,2260 ppbv
Korrelationskoeffizient	0,9989
Verfahrensstandardabweichung	3,234 μM
Verfahrensvariationskoeffizient	1,989 %

Tab. 10: Kenngrößen nach DIN 32 645^[57] zur H_2O_2 -Prüfgaserzeugung

4.4.2.2 Nichtenzymatische HPLC-Methode

Nach der Auftrennung der verschiedenen Hydroperoxide über die gekühlte RP-18-Säule (1 °C) wurde dem Eluat (verd. Phosphorsäure pH 3,5) die DMPD-Reagenzlösung über ein T-Stück zugeführt. Im Anschluß an einer Reaktionsschleife strömte die Mischung in den UV/VIS-Detektor. (Parameter und eingesetzte Lösungen der HPLC siehe Kap. 7.1.12)

Die Detektion des in verdünnter Schwefelsäure erzeugten DMPD-Radikal-Kation erfolgte am Absorptionsmaximum bei 553 nm (Abb. 21).

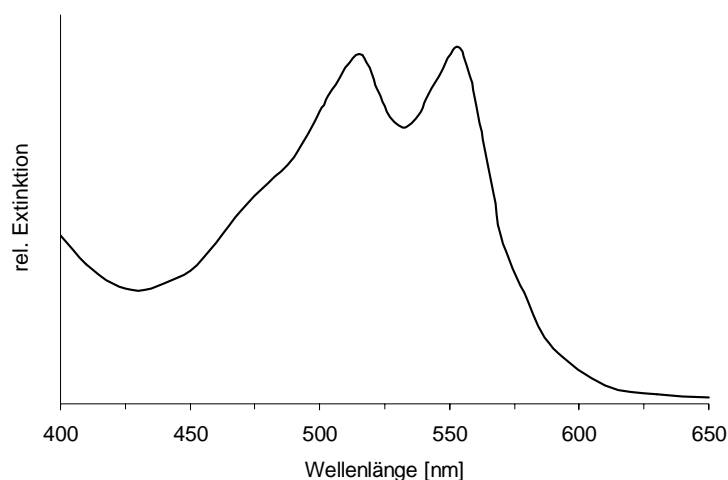


Abb. 21: Absorptionsspektrum des DMPD-Radikalkations

Für die spätere Bestimmung der Hydroperoxid-Prüfgaskonzentrationen bedurfte es entsprechender Kalibriergeraden, welche aus Lösungen mit bekannter Hydroperoxid-Konzentration erstellt wurden. Die aus fünf Messungen gemittelten Meßwerte, die Kalibriergeraden und die Kenngrößen sind in *Kap. 7.1.13* wiedergegeben.

Pro Meßtag wurde ein Hydroperoxidtyp bestimmt. Hierzu wurde eine Probenahmezeit von 60 min bei einem Probengasstrom von $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ gewählt. Die Meßdaten, Meßgeraden und die Eigenschaften dieser Meßgeraden sind in *Kap. 7.1.14* zusammengestellt.

In der folgenden *Abb. 22* ist ein typisches Chromatogramm der nichtenzymatischen HPLC-Methode für eine $10 \mu\text{M}$ H_2O_2 -, MHP- und EHP-Mischung dargestellt.

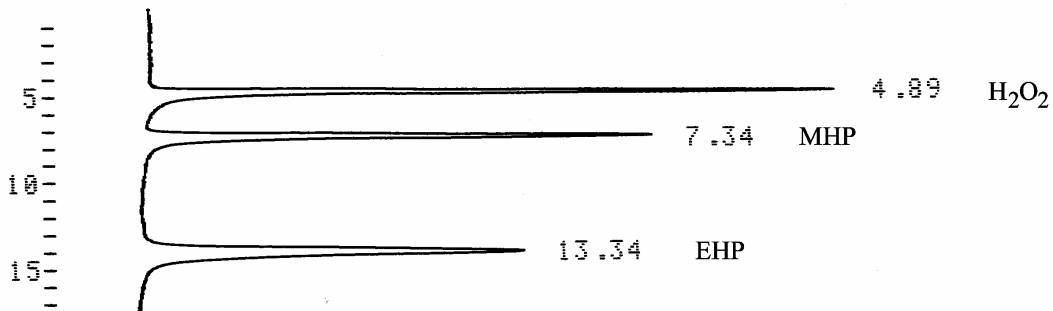


Abb. 22: Chromatogramm einer $10 \mu\text{M}$ H_2O_2 -, MHP- und EHP-Mischung

4.4.3 Vergleich der verschiedenen Probenahme- und Bestimmungsmethoden

Für den Vergleich der Prüfgasbestimmungsverfahren wurden die gefundenen Prüfgaskonzentrationen in *Tab. 11* und *Tab. 12* zusammengefaßt und in *Abb. 23* bis *Abb. 25* dargestellt.

Konzentration der H ₂ O ₂ - Strip-Lösung [µM]	Probenahme mittels Gasprobeninjektoren			Probenahme mittels Kühlfalle	
	KI [ppbv]	FOX [ppbv]	Vanadat [ppbv]	Enzym-HPLC [ppbv]	UV/VIS-HPLC [ppbv]
1600	–	–	175,51	–	–
800	93,39	95,89	88,37	94,07	–
400	46,65	48,37	45,40	47,73	–
200	22,41	24,15	22,65	22,76	–
100	10,64	12,06	–	11,39	11,52
75	8,53	8,80	–	–	8,64
50	5,23	5,77	–	–	5,42
25	–	–	–	–	2,75
10	–	–	–	0,89	1,04
5	–	–	–	0,48	0,50
1	–	–	–	–	0,11
0,5	–	–	–	–	0,06

Tab. 11: Zusammenstellung der ermittelten H₂O₂-Prüfgaskonzentrationen bei Verwendung unterschiedlicher Probenahme- und Bestimmungsmethoden

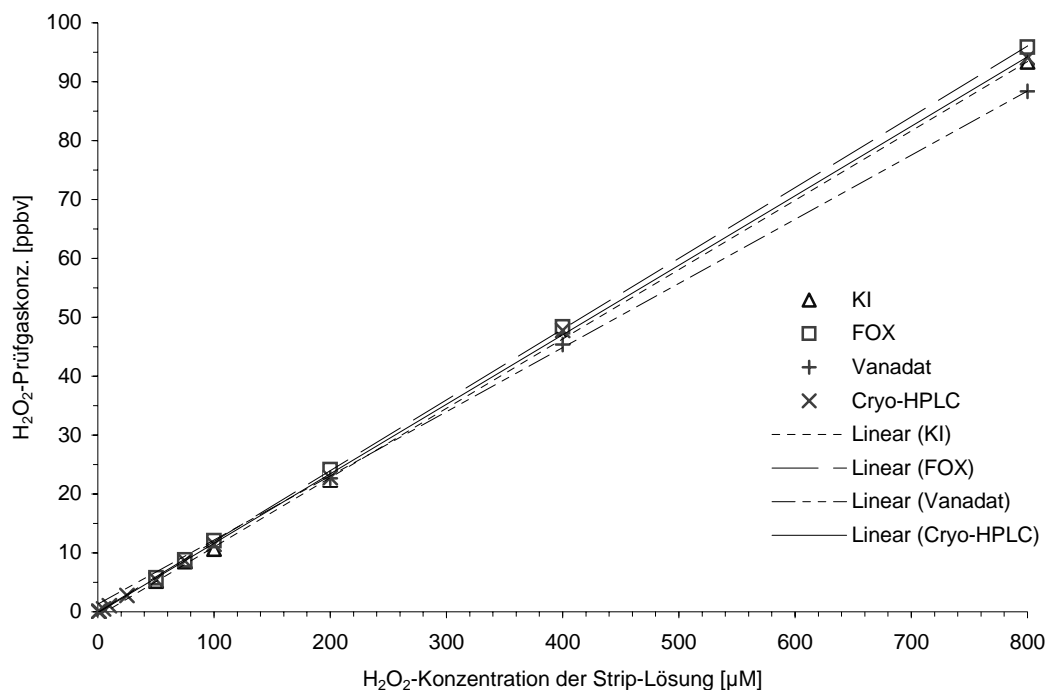


Abb. 23: Vergleichende Darstellung der ermittelten H₂O₂-Prüfgaskonzentrationen

Konzentration der Strip-Lösung [μM]	MHP		EHP	
	FOX (Gasprobeninjektor) [ppbv]	UV/VIS-HPLC (Kühlfalle) [ppbv]	FOX (Gasprobeninjektor) [ppbv]	UV/VIS-HPLC (Kühlfalle) [ppbv]
100	24,40	14,71	19,38	16,62
75	17,82	10,90	13,78	12,50
50	11,62	7,22	8,18	8,05
10	–	1,10	–	1,55

Tab. 12: Zusammenstellung der ermittelten MHP- und EHP-Prüfgaskonzentrationen

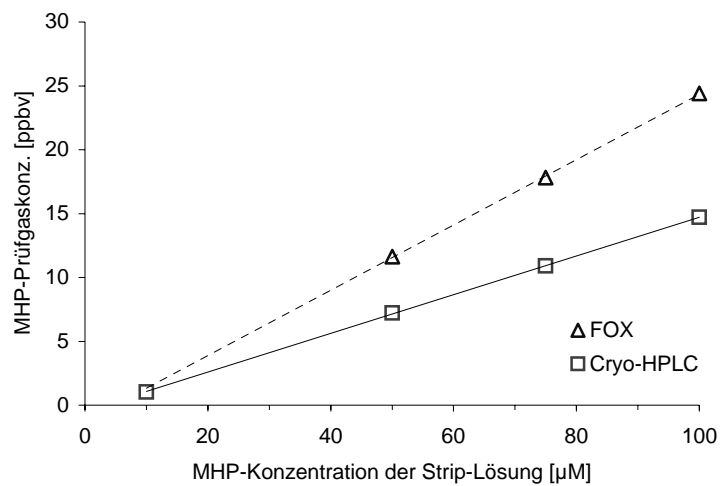


Abb. 24: Vergleich der ermittelten MHP-Prüfgaskonzentration mit Cryo-HPLC- und Gasprobeninjektor-FOX-Methode

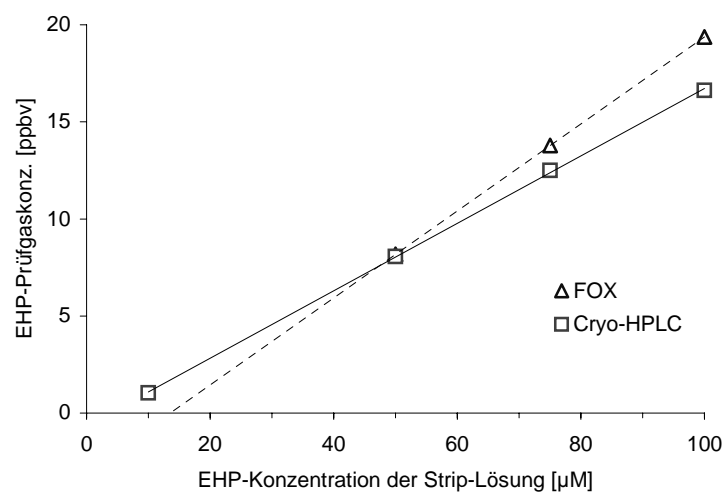


Abb. 25: Vergleich der ermittelten EHP-Prüfgaskonzentration mit Cryo-HPLC- und Gasprobeninjektor-FOX-Methode

Zur Berechnung der Wiederfindung wurden die Meßwerte der photometrischen Verfahren unter Verwendung von Gasprobeninjektoren mit denen der Cryo-HPLC verglichen. Der Vergleich wurde unter folgenden Annahmen durchgeführt:

- Kein Zerfall der Hydroperoxide während des Cryo-Sampling
- Nicht nachweisbarer Zerfall der Hydroperoxide beim Auftauen der Kühlfalle
- Das Meßergebnis der HPLC entspricht dem *Wahren Wert*

Zwischen enzymatischer und nichtenzymatischer HPLC wurde nicht differenziert, da beide HPLC-Verfahren nach Kalibrierung im Bereich des Fehlers identische Meßwerte liefern.

Folgende Wiederfindung gegenüber der Cryo-HPLC wurde ermittelt:

[%]	H ₂ O ₂	MHP	EHP
KI	97,4 ± 2,1	–	–
FOX	103,9 ± 2,5	163,5 ± 2,5	109,5 ± 7,6
Vanadat	96,2 ± 3,0	–	–

Tab. 13: Hydroperoxid-Wiederfindung bezogen auf Cryo-HPLC

Die großen Diskrepanzen bei den organischen Hydroperoxiden (insbesondere MHP) lassen sich nicht ohne weiteres erklären. Die zu hohe Wiederfindung von MHP wurde bereits im Rahmen einer Diplomarbeit zur Bestimmung von organischen Peroxiden in der Gasphase^[62] festgestellt.

Für einen möglichen Erklärungsversuch wurde eine reine FOX-Lösung und eine 2,8 µM MHP-FOX-Lösung in die Gasprobeninjektoren der Prüfgasapparatur gefüllt und mit feuchter Luft 60 min begast. Im Gegensatz zur FOX-Lösung ohne MHP-Zusatz zeigte die MHP-haltige Lösung einen um etwa 5 ppbv erhöhten Meßwert. Eine mechanistische Erklärung für diese Nachoxidation ist zur Zeit noch nicht möglich. Weiterhin ist nicht geklärt, ob die Art der organischen Hydroperoxide einen Einfluß auf die nachträgliche Oxidation besitzt.

4.4.4 Prüfgasbestimmung mittels Absorption in verdünnter Phosphorsäure und HPLC-Auswertung

Mittels eines weiteren Verfahrens sollte überprüft werden, ob sich gekühlte verdünnte Phosphorsäure als Absorptionslösung für die Hydroperoxide in den Gasprobeninjektoren eignet. Zu diesem Zweck wurden jeweils 25 ml verdünnte Phosphorsäure (pH 3,5) in zwei in Reihe geschaltete Gasprobeninjektoren gegeben und auf etwa 0 °C abgekühlt. Somit unterschieden sich Strip-Lösung und Absorptionslösung nur in ihrer Temperatur und ihrem pH-Wert. Für H₂O₂, MHP und EHP wurde nur jeweils eine Prüfgaskonzentration eingestellt und mittels Absorption in verdünnter Phosphorsäure und nichtenzymatischen HPLC bestimmt. Um die so erhaltenen Meßwerte vergleichen zu können, wurde gleichzeitig ein Cryo-Sampling durchgeführt und diese Proben ebenfalls mittels nichtenzymatischer HPLC bestimmt. Zur Meßwertbestimmung diente die in *Kap. 4.4.5.1* ermittelte Kalibrierfunktion. Als Probenahmezeit wurden 60 min und als Probengasstrom 1,7 l · min⁻¹ gewählt. Die Meßwerte sind in *Tab. 14* wiedergegeben, wobei die Standardabweichung als Fehler angegeben ist.

Konzentration der Strip-Lösung	Prüfgaskonzentration (H ₃ PO ₄ , pH 3,5)		Prüfgaskonzentration (Cryo)	
	[ppbv]	[µg · m ⁻³]	[ppbv]	[µg · m ⁻³]
250 µM H ₂ O ₂	24,6 ± 0,35	37,40 ± 0,53	29,67 ± 0,25	45,03 ± 0,38
240 µM MHP	36,55 ± 0,33	78,35 ± 0,71	36,74 ± 0,20	78,76 ± 0,43
165 µM EHP	21,28 ± 0,12	58,94 ± 0,33	28,18 ± 0,27	78,05 ± 0,75

Tab. 14: Vergleich der Prüfgaskonzentrationen bei unterschiedlicher Probenahme (Absorption in verdünnter Phosphorsäure gegenüber Cryo-Sampling)

Die Meßwerte des Cryo-Sampling liegen allesamt auf den in *Kap. 7.1.14* ermittelten Geraden. Folgende Abweichung gegenüber der nichtenzymatischen HPLC lag vor:

H ₂ O ₂	17,0 %
MHP	0,5 %
EHP	24,5 %

Alle Ergebnisse, bei denen die Probenahme mittels Absorption in verdünnter Phosphorsäure durchgeführt wurde liegen bis auf MHP deutlich unter denen des Cryo-Sampling. Da in den beiden in Reihe geschalteten Gasprobeninjektoren Hydroperoxide nachgewiesen wurden kann ein möglicher Durchbruch über den zweiten Gasprobeninjektor hinaus nicht ausgeschlossen werden. Im Vergleich zum FOX-System (*Kap. 4.4.3*) erreicht die Absorption in verdünnter Phosphorsäure nicht die Wiederfindungsraten des Cryo-Sampling (100 % gesetzt).

4.5 Synthese und Prüfgasbestimmung von HMHP

Im Rahmen dieser Arbeit sollte zusätzlich die Möglichkeit der Prüfgasherstellung von Hydroxymethylhydroperoxid (HMHP) untersucht werden.

Für die Synthese von HMHP kam eine leicht modifizierte Vorschrift ^[63] zur Anwendung (Synthsevorschrift siehe *Kap. 7.1.15*). In alkalischer Lösung reagiert H_2O_2 mit Formaldehyd zu HMHP (*Gl. 32*). HMHP kann mit weiterem Formaldehyd Bis-(hydroxymethyl)-peroxid (BMHP) bilden (*Gl. 33*).



Beide Gleichgewichtsreaktionen sind stark vom pH-Wert der Lösung abhängig. So besitzt HMHP bei pH 6 eine Halbwertszeit von 33 min und bei pH 3 beachtliche 23 Tage.

Um eine spätere Quantifizierung der HMHP-Konzentration zu ermöglichen, mußte der zeitabhängige Reaktionsverlauf aufgenommen und die Response-Faktoren von H_2O_2 und HMHP bei der nichtenzymatischen HPLC bestimmt werden.

Hierzu wurden in Abständen von 8 min 250 μl der Reaktionslösung in einen teilgefüllten 100-ml-Meßkolben gegeben, mit 50 μl 0,5 M H_2SO_4 -Lösung versetzt, mit dest. Wasser aufgefüllt und mittels HPLC untersucht. Der zeitliche Verlauf der Konzentrationen für H_2O_2 , HMHP und BMHP ist in *Abb. 26* dargestellt.

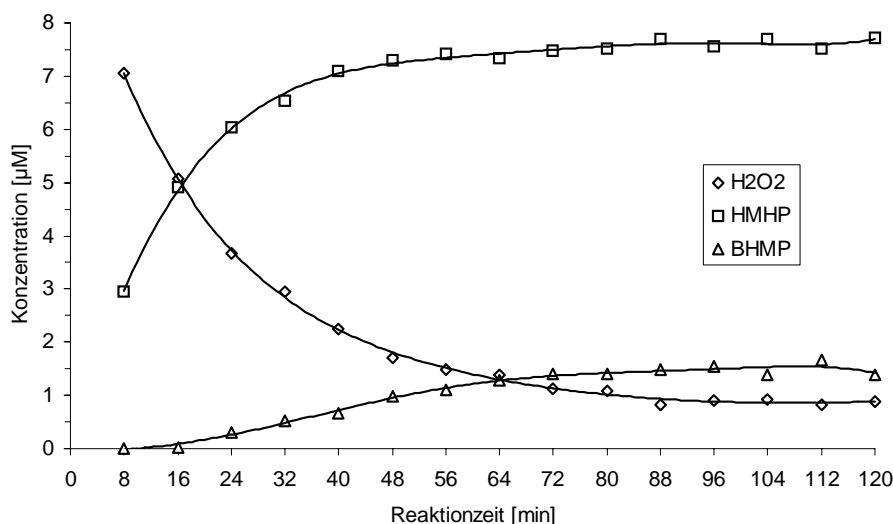


Abb. 26: Konzentrationsverlauf von H_2O_2 , HMHP und BMHP bei der Reaktion von H_2O_2 und CH_2O in alkalischer Lösung

Von den drei untersuchten Peroxiden war nur für H_2O_2 eine direkte Kalibrierung möglich. Mit der Annahme, daß nach etwa 8 min Reaktion noch keine nennenswerte Menge an BMHP entstanden war, konnte aus der Differenz zwischen Anfangs- und Ist-Konzentration von H_2O_2 die Konzentration von HMHP berechnet und der gemessenen Peakfläche zugeordnet werden. Die Bestimmung von BMHP war stark fehlerbehaftet, so daß der Konzentrationverlauf dieses Peroxids nur über die Differenz der Anfangs-Konzentration von H_2O_2 und der Summe der Ist-Konzentrationen von H_2O_2 und HMHP berechnet wurde.

Da nun an jedem Meßpunkt die Konzentration von HMHP zugänglich war, konnte für dieses Hydroperoxid ein Response-Faktor ($\text{FE}_{\text{H}_2\text{O}_2} / \text{FE}_{\text{HMHP}}$ bei gleicher Konzentration) von 2,11 ermittelt werden.

Die Abb. 27 zeigt ein Chromatogramm, welches nach einer Reaktionszeit von 64 min aufgenommen wurde. Das kleine Signal bei 3,94 min, welches häufiger auftaucht, konnte bisher noch keiner Verbindung zugeordnet werden.

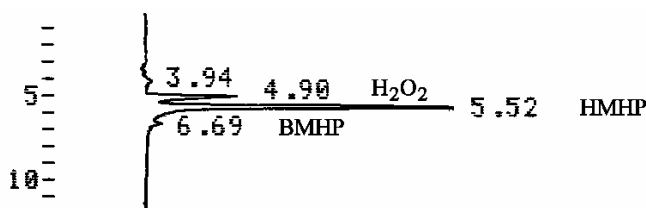


Abb. 27: Chromatogramm der Reaktionslösung nach 64 min

Für die Prüfgasherstellung von HMHP mit dem Wendelreaktor (Kap. 3.4.3) wurden aus einer 18 Stunden alten und gekühlten Reaktionslösung 2,5 ml in einen 500-ml-Meßkolben mit 0,5 ml 0,5 M Schwefelsäure gegeben, aufgefüllt und als Strip-Lösung bereitgestellt. In der Strip-Lösung (siehe Abb. 28) befanden sich $1,43 \mu\text{M}$ H_2O_2 und $12,38 \mu\text{M}$ HMHP. Aufgrund des fehlenden Response-Faktors von BHMP war dessen Konzentration nicht bestimmbar.

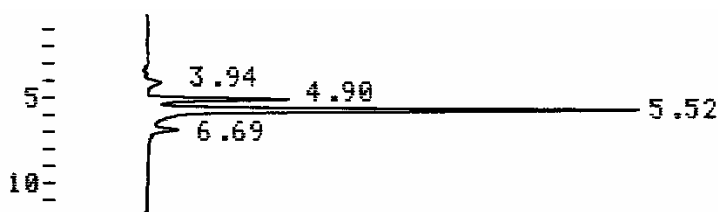


Abb. 28: Chromatogramm der eingesetzten Strip-Lösung zur Prüfgasherstellung von HMHP

Die Bestimmung der HMHP-Prüfgaskonzentration erfolgte bei einem Probengasstrom von $1,88 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ und einer Probenahmezeit von 70 min. Es wurden 10 Messungen durchgeführt. Die gemittelten Hydroperoxid-Konzentrationen ergaben sich zu:

H_2O_2	$(1,36 \pm 0,09) \text{ ppbv}$
HMHP	$(1,02 \pm 0,07) \text{ ppbv}$

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Umkehrung der Hydroperoxid-Konzentrationen von H_2O_2 und HMHP in der eingesetzten Strip-Lösung und im Prüfgas (siehe *Abb. 28* und *Abb. 29*).

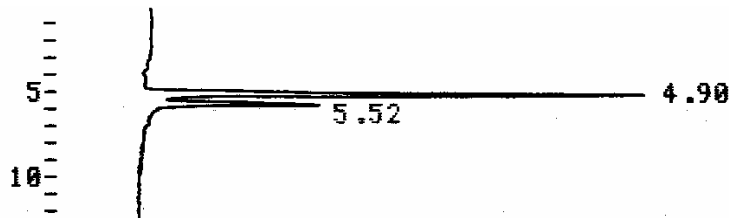


Abb. 29: Chromatogramm des untersuchten Prüfgases (Sampling-Lösung)

Diese Umkehrung der Konzentrationen läßt sich mit dem Zerfall von HMHP und evtl. BHMP erklären. Eine katalytische Wirkung der Glasoberfläche wäre denkbar, müßte aber mit einer Prüfgasapparatur (einschließlich Wendelreaktor) aus einem anderen Material, z.B. Teflon, belegt werden.

4.6 Bestimmung der relativen Feuchte im Hydroperoxid-Prüfgas

Bei der Probenahmetechnik des Cryo-Sampling ist es notwendig, die Masse des ausgefrorenen Wassers zu ermitteln. Daher wurde gleichzeitig neben der Prüfgasbestimmung eine Bestimmung der relativen Luftfeuchte f_r durchgeführt.

Als relative Luftfeuchte f_r wird im allgemeinen der Quotient aus absoluter Feuchte ρ_a oder Partialdampfdruck p_a und Sättigungsmenge ρ_s oder Sättigungsdampfdruck p_s von Wasser definiert (Gl. 34).

$$f_r = \frac{\rho_a}{\rho_s} = \frac{p_a}{p_s} \quad (34)$$

Anhand von Literaturdaten ^[64] wurde auf empirischem Wege eine Potentialfunktion für die temperaturabhängige Sättigungsmenge ρ_s berechnet.

$$\rho_s = 2,619 \cdot 10^{-6} \cdot \vartheta^4 + 1,5946 \cdot 10^{-4} \cdot \vartheta^3 + 9,5302 \cdot 10^{-3} \cdot \vartheta^2 + 3,4775 \cdot 10^{-1} \cdot \vartheta + 4,8148 \quad (35)$$

ρ_s = Sättigungsmenge von Wasser in Luft [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]

ϑ = Lufttemperatur [$^{\circ}\text{C}$]

Probengas- volumen [l]	Auswaage Wasser [g]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	absolute Feuchte [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]	Sättigungs- menge [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]	relative Feuchte [%]
117,96	0,933	19	7,909	16,311	48,5
118,49	0,949	19	8,009	16,311	49,1
108,77	0,921	20	8,457	17,293	49,0
102,05	0,870	20	8,525	17,293	49,3
118,65	1,087	21	9,161	18,326	50,0
116,97	1,035	21	8,848	18,326	48,3
120,04	1,122	22	9,347	19,413	48,1
123,39	1,109	22	8,988	19,413	46,3

Tab. 15: Berechnung der relativen Luftfeuchte im Hydroperoxid-Prüfgas

Es wurden für die Berechnung der relativen Luftfeuchte acht exemplarische Messungen stellvertretend für die große Datenmenge dieser Arbeit verwendet (Tab. 15). Im Mittel erzeugt der Wendelreaktor (Grundgasstrom von $7,3 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, Strip-Temperatur von $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Strip-Flußrate von $0,078 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) eine relative Luftfeuchte von 48,6 %.

4.7 Konzentrationsverhältnisse im Wendelreaktor

Durch die Berechnung der Konzentrationsverhältnisse in Flüssig- und Gasphase aus den ermittelten Steigungen der Prüfgasbestimmungsfunktion von H₂O₂, MHP und EHP (Kap. 7.1.14) läßt sich überprüfen, ob bei dem eingesetzten Gleichstromwendelreaktor ein Gleichgewichtsbetrieb vorlag. Für die Umrechnung gilt:

$$K_{exp} = \frac{1}{m} \cdot 1000 \cdot \frac{V_m}{R \cdot T} \quad (36)$$

Hierbei ist: K_{exp} = Konzentrationsverhältnisse in Flüssig- und Gasphase [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$]

m = Steigung der Prüfgas-Bestimmungsfunktion [$\text{ppbv} \cdot \mu\text{M}^{-1}$]

V_m = Molvolumen eines idealen Gases [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$] bei der Temperatur T

T = Temperatur [K]

R = allgemeine Gaskonstante $0,08314 \text{ l} \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Der Faktor 1000 dient für die Umrechnung der Steigung von [$\text{ppbv} \cdot \mu\text{M}^{-1}$] in [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$]. In Tab. 16 sind die gemessenen Konzentrationsverhältnisse im Wendelreaktor und Henry-Konstanten zusammengefaßt.

Hydroperoxid	Steigung [ppbv · μM ⁻¹]	Konzentrationsverhältnisse [Exp.] [mol · l ⁻¹ · bar ⁻¹]	Henry-Konstante [Lit.] [mol · l ⁻¹ · bar ⁻¹]
H ₂ O ₂	0,119	7740,7	109098 ^[65]
MHP	0,151	6086,0	304 ^[65]
EHP	0,168	5486,9	492 ^[63]

Tab. 16: Gemessene Konzentrationsverhältnisse im Wendelreaktor und Henry-Konstanten bei 20 °C

Der Vergleich zwischen Experiment und Literatur verdeutlicht, daß im Wendelreaktor während des Betriebs kein Gleichgewicht herrscht^[41]. Somit besitzen die Henry-Konstanten keinen Einfluß auf die Prüfgaskonzentrationen. Desweiteren ermöglichte die chromatographische Bestimmung der aufgetauten Cryo-Sampling-Lösung Rückschlüsse auf den Strip-Vorgang. Zu diesem Zweck wurde das Verhältnis der Konzentrationen von Cryo-Sampling-Lösung zu Strip-Lösung ($C_{Cryo} / C_{Strip} = k$) bestimmt.

Folgende Verhältnisse lagen im Mittel vor:

$$k_{H_2O_2} = 0,55$$

$$k_{MHP} = 0,64$$

$$k_{EHP} = 0,71$$

Aufgrund dieser Daten enthielten alle Prüfgase ein kleineres Hydroperoxid/Wasser-Verhältnis als in der Strip-Lösung, d.h., alle Hydroperoxide wurden während des Strip-Vorgangs gegenüber Wasser diskriminiert, vorausgesetzt, daß kein Zerfall im Prüfgas erfolgt ist.

4.8 Bestimmung der H₂O₂-Artefaktbildung beim Cryo-Sampling

Bevor die Ozon-Scrubber-Materialien auf ihre Wirksamkeit untersucht wurden, mußte die Wechselwirkung von Ozon und feuchter Luft beim Cryo-Sampling auf die H₂O₂-Artefaktbildung hin untersucht werden. Hierzu wurden vier Feuchtigkeitsgehalte der Luft mit Hilfe des Wendelreaktors und fünf Ozon-Konzentrationen mittels Ozongenerator eingestellt. Durch die nachfolgende Gasmischung/Gasverdünnung im Gasverteiler (siehe *Abb. 7*) konnten nur Ozonkonzentrationen von 37 – 86 ppbv eingestellt werden. Die Messungen wurden bei folgenden Einstellungen durchgeführt: Ozon-Grundgasstrom 2,13 l · min⁻¹, Wendelgrundgasstrom 7,3 l · min⁻¹, Probengasstrom 1,65 l · min⁻¹, Probenahmezeit 75 min. Die Meßdaten sind in *Tab. 17* zusammengestellt und *Abb. 30* zeigt die Meßgeraden. Die in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration angegebenen H₂O₂-Konzentrationen beziehen sich auf die in der Kühlfalle gebildeten H₂O₂-Menge und die durchgesaugten Luftvolumina. Die Eigenschaften der Meßgeraden sind im Anhang (*Kap. 7.1.16*) zu finden.

38 % Wasser		60 % Wasser		75 % Wasser		100 % Wasser	
Ozon [ppbv]	H ₂ O ₂ [pptv]	Ozon [ppbv]	H ₂ O ₂ [pptv]	Ozon [ppbv]	H ₂ O ₂ [pptv]	Ozon [ppbv]	H ₂ O ₂ [pptv]
38	65	38	78	37	96	37	107
38	73	38	88	37	87	37	99
51	96	52	113	52	137	51	149
51	105	52	118	52	125	51	136
63	126	64	151	63	160	62	177
63	132	64	151	63	152	62	169
73	151	74	176	72	186	72	193
73	157	74	171	72	171	72	200
84	177	86	202	85	221	84	221
84	182	86	194	85	205	84	232

Tab. 17: Meßwerte der H₂O₂-Artefaktbildung in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration und der relativen Feuchte

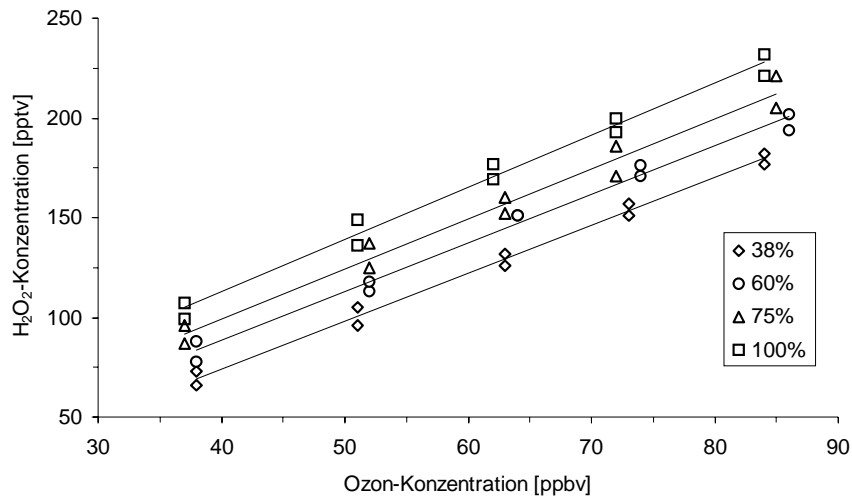


Abb. 30: H₂O₂-Artefaktbildung in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration und der relativen Feuchte

Der Zerfall von Ozon in feuchter Luft zu H₂O₂ bei Raumtemperatur wurde bisher noch nicht ausreichend beobachtet^[39]. Um zu überprüfen, ob die gemessenen H₂O₂-Konzentrationen auf eine Wandreaktion in der Prüfgasapparatur oder auf eine Ozon-Eis-Reaktion zurückzuführen sind, war eine weitere Messung notwendig. Hierzu wurde innerhalb von 60 min mit feuchter Luft (Wendelreaktor) in der Kühlfalle eine poröse Eisschicht aufgebaut. Nach Trocknung der Prüfgasapparatur mit einem trockenen Luftstrom (20 min) wurde ein trockener Ozon-Gasstrom von 62 ppbv 60 min lang über die Eisschicht geleitet. Für die Trocknung der Apparatur sowie zur Verdünnung des Ozongasstromes kam ein Mischgasstrom von 7,3 l · min⁻¹ zum Einsatz. Bezieht man die bei diesem Experiment in der Kühlfalle nachgewiesene H₂O₂-Menge auf das Volumen der durchgesaugten ozonhaltigen Luft, so ergibt sich eine Konzentration von 126 pptv H₂O₂.

Aufgrund der Versuchsdurchführung kann eine Wandreaktion weitgehend ausgeschlossen werden. Dieser Cryo-Sampling-Effekt einer möglichen Gas-Feststoff-Reaktion von Ozon mit Eis bei -78 °C wurde in einer Veröffentlichung des Fraunhofer Institut für atmosphärische Umweltforschung erwähnt^[66].

Der Einfluß der Eistemperatur auf die Bildung von H₂O₂ wurde in einem weiteren Versuch untersucht. Hierzu wurde ozonhaltige Luft (62 ppbv Ozon, 39 % relative Feuchte) 60 min bei Kühlfallentemperaturen von -10 °C bis -70 °C mit einem Probenahmestrom von 1,75 l · min⁻¹ gesammelt.

Pro eingestellter Eistemperatur wurden zwei Messungen durchgeführt. Die gemittelten H₂O₂-Konzentrationen, die aus der nachgewiesenen H₂O₂-Menge und dem durchgesaugten Luftvolumen berechnet wurden, sind in *Tab. 18* zusammengestellt.

Eistemperatur [°C]	H ₂ O ₂ [ppbv]
- 10	529
- 20	314
- 30	219
- 40	166
- 50	136
- 60	134
- 70	132

Tab. 18: Gemittelte H₂O₂-Konzentration für verschiedene Eistemperaturen

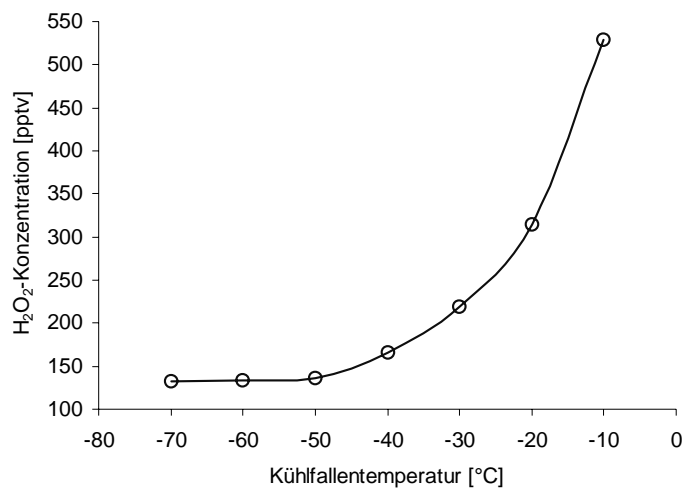


Abb. 31: H₂O₂-Konzentration als Funktion der Kühlfalltemperatur

Wie in der graphischen Darstellung (*Abb. 31*) zu erkennen ist, nimmt die Wechselwirkung von Ozon/Eis mit steigender Eistemperatur zu. Mit dem Anstieg der Temperatur änderte sich die Eiskristallstruktur von Nadelkristallen (-70 °C) zu einer Pulverstruktur (- 10 °C). Bei tiefen Temperaturen unterhalb - 50 °C könnte die Adsorptionsfähigkeit von Wasser gegenüber Ozon (siehe *Kap. 4.10.5*) eine entscheidene Rolle spielen.

4.9 Herstellung der Denuder

Bei den Diffusions-Denudern wurde vor der Beschichtung ein Ende des Glasrohres mit einem 15 mm PVC-Abstandhalter (Abb. 32) bestückt.

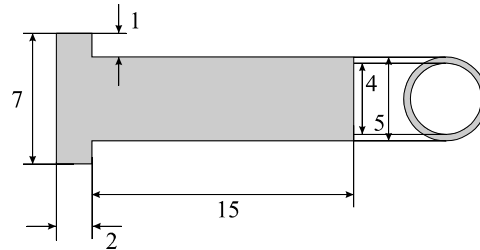


Abb. 32: Abstandhalter (alle Angaben in mm)

Der Abstandhalter verhindert das Auslaufen der Beschichtungslösung während des Beschichtungsvorganges. Die aus einem leichtflüchtigen Lösungsmittel und dem Scrubber-Material bestehende Beschichtungslösung (150 – 600 μl) wurde mit einer Pipette auf der inneren Oberfläche des Glasrohres über eine Länge von 12 cm aufgegeben. Danach wurde das Rohr mit einem zweiten Abstandhalter verschlossen und in eine Drehvorrichtung waagrecht eingesetzt^[67]. Um eine gleichmäßige Beschichtung zu gewährleisten, wurde das Röhrchen zu Anfang mit einer geringen Umdrehungszahl bei einem Trockengasstrom von $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ (durch die Bohrungen der Abstandhalter) gedreht. Nach dem Antrocknen der Beschichtung wurde eine Umdrehungszahl von über $1000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ eingestellt. Nach etwa 30 min war das Lösungsmittel komplett verdampft und die Beschichtung abgeschlossen.

Bei Annular-Denudern wurde der zentrale Glasstab mit der Beschichtungslösung benetzt und in einem Trockengasstrom getrocknet. Nach Trocknung wurde der Glasstab in den beschichteten Denuder eingesetzt.

4.10 Untersuchung von verschiedenen Scrubber-Materialien

Ziel der im folgenden beschriebenen Versuche war es, organische Materialien auf einen möglichen Einsatz in Ozon-Scrubbern für die Hydroperoxidanalytik zu untersuchen. Dazu wurden entsprechende Diffusions-Denuder, Diffusions-Annular-Denuder und Streudiffusions-Denuder hergestellt und mit feuchtem Ozon-Prüfgas begast. Die Ozondifferenz vor und nach dem Scrubber (absorbiertes Ozon) wurde mit Hilfe des UV-Ozon-Analysators bestimmt. Zur Bestimmung von Peroxidartefakte wurde das Cryo-Sampling eingesetzt.

4.10.1 Durchführung der Materialuntersuchung

In Vorversuchen wurden verschiedene organische Materialien auf ihre Tauglichkeit für den Einsatz in Ozon-Scrubbern untersucht. Zur Beschichtung der Scrubber bzw. Denuderröhrchen (siehe *Kap. 4.9*) wurden die Scrubber-Materialien in einem geeigneten Lösungs- oder Suspensionsmittel aufgenommen. Um ihre Effektivität zu ermitteln, wurde ein Ozon-Prüfgas (62 – 65 ppbv) mit 35 – 40 % relativer Luftfeuchte verwendet.

Folgende überwiegend organische Scrubber-Materialien wurden auf diese Weise untersucht:

- Kautschukarten (Tyrim, Nitrisil[®], Baypren[®], Keltan, Polyisopren)
- Andere Polymere (Polyvinylpyrrolidon, Poly-2,4-dimethyl-phenylenoxid, Noxon[®])
- Amine (Cetylamin, N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamine, Indigo und Indigocarmin)
- Modifizierte Kieselgele (-OH, -Propyl-NH₂, -Propyl-CN)

4.10.2 Kautschukarten

Als Kautschuk werden unvernetzte, aber vernetzbare Polymere mit gummielastischen Eigenschaften bei Raumtemperatur bezeichnet. Kautschuke, speziell ungesättigte, weisen eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Ozon sowie Licht auf. Ihr Verhalten gegenüber Ozon macht diese Substanzklasse interessant für den Einsatz als Ozon-Scrubber. Kautschuk wurde bereits erfolgreich bei der Bestimmung von NO₂ neben Ozon eingesetzt ^[68].

Ozon besitzt generell zwei Reaktionsmöglichkeiten mit CH-Polymeren ^[69]: Der Angriff kann an gesättigten C-H Bindungen und/oder an ungesättigten C=C Positionen erfolgen. Die oxidative Spaltung von Olefinen läßt sich durch den Criegee-Mechanismus beschreiben (Abb. 33).

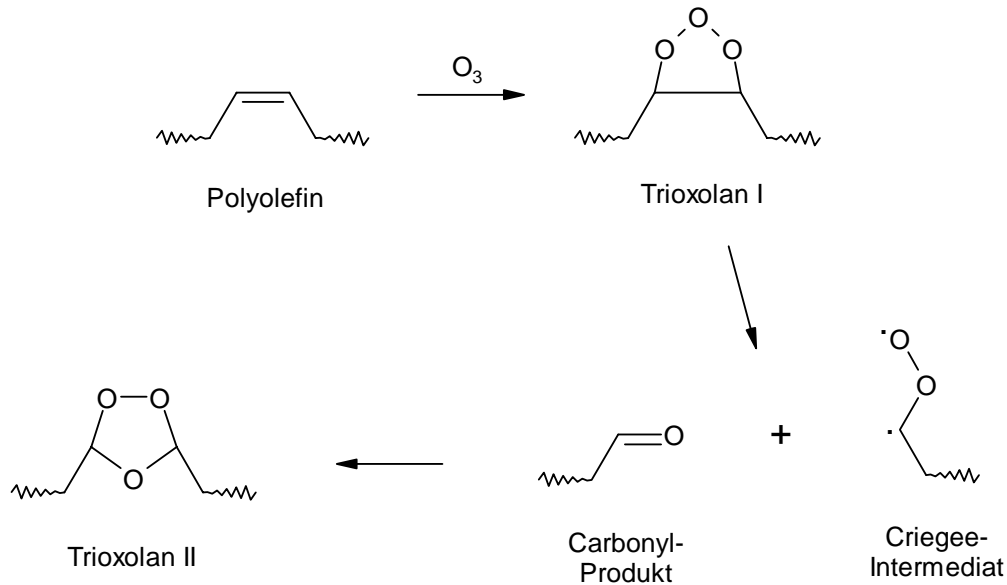
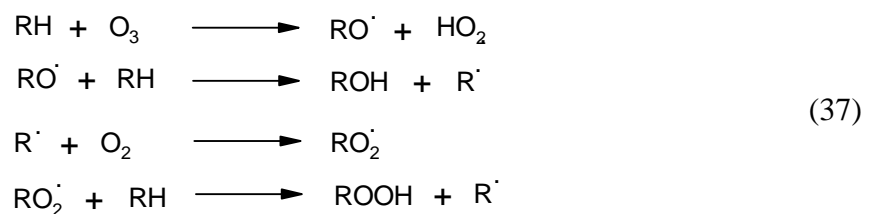


Abb. 33: Ozonolyse von ungesättigten Polymeren

Hiernach entsteht durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition das Trioxolan I (Molozonid, Primärozonid), welches sofort in ein Carbonyl-Produkt und ein Criegee-Intermediat zerfällt. Nach der Rekombination beider bildet sich das isolierbare Trioxolan II (Sekundärozonid).

Die direkte Oxidation von C-H Bindungen in Polymeren läßt sich in Anwesenheit von Luft bei Raumtemperatur wie folgt beschreiben:



Trotz dieser Möglichkeit wird meist der Criegee-Mechanismus durchlaufen. Liegen weitere Oxidantien, wie NO₂ oder SO₂, vor oder ist das Polymer UV-Licht ausgesetzt (Photooxidation), so kommt es verstärkt zu einem C-H Bindungsbruch.

4.10.2.1 Tyrin

Tyrin gehört zu der Gruppe der chlorierten Polyethylene (PE-C) und besitzt einen Chlorgehalt von 36 %. Im Gegensatz zu Polyvinylchlorid werden PE-C durch Chlorierung von Polyethylen hergestellt, wobei in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial, Herstellungsverfahren und Chlor-Gehalt Polymere mit unterschiedlichen Eigenschaften entstehen ^[70].

Chlorierte Polyethylene werden hauptsächlich zum Abmischen mit Polyvinylchlorid verwendet, um dessen Schlagzähigkeit zu erhöhen. Diese Produkte dienen dann zur Herstellung von Kabelummantelungen, chemikalienbeständigen Schläuchen und Dichtungsringen.

Für einen Einsatz in Denudern wurden zunächst 5 g Tyrin in 80 ml m-Xylol gelöst. Nach der Herstellung der Denuder wurden diese einer Prüfgasatmosphäre von 64 ppbv Ozon und 37 % relativer Feuchte bei 22 °C einer Probenahmerate von etwa $1,6 \text{ NI} \cdot \text{min}^{-1}$ ausgesetzt. Die ermittelten Meßdaten für die unterschiedlichen Denuder-Typen (DD: Diffusions- ; DAD: Diffusions-Annular- ; SDD: Streudiffusions-Denuder) sind in der nachfolgenden *Tab. 19* zusammengefaßt.

<i>Denudertyp</i>	<i>Beschichtungs- menge [mg]</i>	<i>Probenahme- volumen [NI]</i>	<i>Probenahmerate [NI · min⁻¹]</i>	<i>absorbiertes Ozon [ppbv]</i>	<i>emittiertes H₂O₂ [ppbv]</i>
DD	28,7	151,60	1,68	4	1,82
DAD	38,6	143,41	1,59	6	2,45
SDD	62,5	139,73	1,55	9	4,10

Tab. 19: Meßdaten der Tyrin-Ozon-Scrubber

4.10.2.2 Nitrilsil

Bei Nitrilil handelt es sich um einen flüssigen Nitrilkautschuk, der zur besseren Handhabung auf einem Silikatträger aufgebracht ist. Die Gruppe der Nitrilkautschuke (NBR, engl.: nitrile-butadien-rubber) werden durch Copolymerisation von Acrylnitril und Butadien aus wäßrigen Emulsionen gewonnen ^[70].

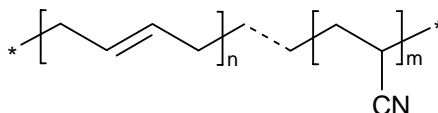


Abb. 34: Struktur eines Nitrilkautschuk

Die Eigenschaften des NBR hängen vom Verhältnis der Ausgangsmonomeren und von der jeweiligen Molmasse ab. Die Vulkanisate besitzen eine hohe Beständigkeit gegenüber Kohlenwasserstoffen, so daß sie für kraftstoffbeständige Dichtungen, Schläuche und zur Auskleidung von Behältern sowie als Gummifäden und Gewebe-Imprägnierungen Verwendung finden.

Zur Beschichtung wurden 8 g des Nitrilsils in 80 ml m-Xylol suspendiert. Als Prüfgasatmosphäre kam ein Gemisch von 67 ppbv Ozon und 41 % relativer Feuchte bei 21 °C zum Einsatz. Die Probenahmerate betrug etwa 1,7 $\text{NI} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Meßdaten für die unterschiedlichen Denuder-Typen sind in Tab. 20 zusammengefaßt.

Denudertyp	Beschichtungs- menge [mg]	Probenahme- volumen [NI]	Probenahmerate [NI · min ⁻¹]	absorbiertes Ozon [ppbv]	emittiertes H ₂ O ₂ [ppbv]
DD	5,9	86,60	1,73	43	9,81
DAD	9,6	84,92	1,70	46	13,78
SDD	140,0	98,16	1,64	67	17,18

Tab. 20: Meßdaten der Nitrilil-Ozon-Scrubber

4.10.2.3 Baypren 115

Baypren 115 ist ein teilgesättigter Polychloropren-Festkautschuk und wird zur Herstellung von technischen Gummiartikeln und Klebstoffen sowie als Binder für verschiedene Fasern und Beschichtungen eingesetzt ^[70]. Die Herstellung erfolgt technisch durch die Emulsionspolymerisation von modifizierendem 2-Chlor-1,3-butadien ^[71].

Zur Beschichtung wurden 6,3 g des gelblichen Bayprens in 80 ml m-Xylol gelöst. Die Prüfgasatmosphäre bestand aus 64 ppbv Ozon und 38 % relativer Feuchte bei 21 °C. Die Probenahmenrate betrug etwa 1,9 $\text{NI} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Meßdaten für die unterschiedlichen Baypren-Denuder-Typen sind in *Tab. 21* zusammengefaßt.

<i>Denudertyp</i>	<i>Beschichtungs- menge [mg]</i>	<i>Probenahme- volumen [NI]</i>	<i>Probenahmerate [NI · min⁻¹]</i>	<i>absorbiertes Ozon [ppbv]</i>	<i>emittiertes H₂O₂ [ppbv]</i>
DD	17,8	144,97	1,93	9	1,29
DAD	38,3	140,84	1,88	13	2,06
SDD	5,4	135,76	1,81	10	1,58

Tab. 21: Meßdaten der Baypren 115-Ozon-Scrubber

4.10.2.4 Keltan 4802

Keltan 4802 ist eine Warenbezeichnung für ein Ethylen/Propylen-Dien-Terpolymer (kurz: EPDM). Als Terpolymere werden Copolymere bezeichnet, die durch Copolymerisation von drei unterschiedlichen Monomeren hergestellt werden. Großtechnisch werden EPDM hergestellt aus Ethylen, Propylen und einem nichtkonjugierten Dien mit einem Ethylen- und Dien-Gehalt von ca. 40 bis 90 % bzw. ca. 1 bis 4 mol.-% ^[70]. Beim Keltan 4802 wurde als Dienkomponente 5-Ethyliden-2-norbornen verwendet.

EPDM dienen zur Herstellung von Dichtungen für den Automobil- und Bausektor, von Folien, von Spezialschläuchen für Kühlmittel und Heißwasser sowie für Behälterauskleidungen im chemischen Apparatebau.

Zur Beschichtung wurden 3 g Keltan in 80 ml m-Xylol gelöst. Die Prüfgasatmosphäre bestand aus 64 ppbv Ozon und 38 % relativer Feuchte bei 21 °C. Die Probenahmerate betrug etwa $1,7 \text{ NI} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Meßdaten für die unterschiedlichen Keltan-Denuder-Typen sind in *Tab. 22* zusammengefaßt.

Denudertyp	Beschichtungs- menge [mg]	Probenahme- volumen [NI]	Probenahmerate [NI · min ⁻¹]	absorbiertes Ozon [ppbv]	emittiertes H ₂ O ₂ [ppbv]
DD	12,5	101,77	1,70	7	0,90
DAD	14,5	101,18	1,68	9	0,97
SDD	2,1	99,93	1,67	12	3,42

Tab. 22: Meßdaten der Keltan 4802-Ozon-Scrubber

4.10.2.5 Polyisopren

Zu den Vertretern der natürlichen Polyisoprene gehören Naturkautschuk, Balata und Guttapercha. Synthetische Polyisopren-Kautschuke (IR) werden durch die Polymerisation von Isopren in Pentan oder Hexan (Lösungspolymerisation) unter Verwendung von Titan-tetrachlorid/Aluminiumtrichlorid als Koordinationskatalysatoren bzw. Butyllithium als Initiator hergestellt ^[70]. Isopren kann durch cis-1,4-(I)-, trans-1,4-(II)-, 1,2-(III)- u. 3,4-(IV)-Addition in die wachsende Polymerkette eingebaut werden (*Abb. 35*).

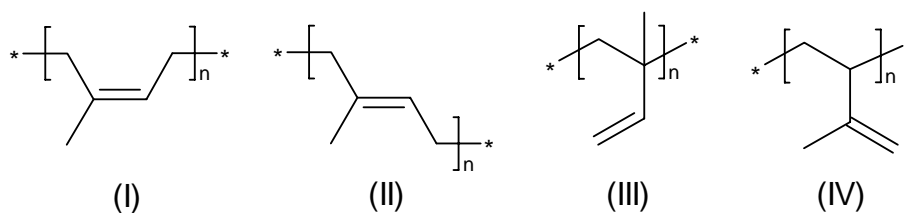


Abb. 35: Mögliche Polyisoprenstrukturen

Die Art des Polymeraufbaus ist abhängig vom verwendeten Katalysator. So werden mit einem Titan-Katalysator etwa 98 % cis-1,4-Polyisopren erhalten. Prinzipiell können die synthetischen Polyisoprene wie Natur-Kautschuk eingesetzt werden. Haupteinsatzgebiete sind die Herstellung von Laufflächen und Karkassen für Reifen von LKWs, Traktoren, Flugzeugen und Schuhsohlen.

Zur Beschichtung wurden 2,5 g cis-1,4-Polyisopren in 80 ml m-Xylol gelöst. Aufgrund der mittleren Molmassen von $48000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ besaß die Lösung eine hohe Viskosität, so daß aus experimentellen Gründen nur Diffusions-Denuder zum Einsatz kamen. Die Prüfgasatmosphäre bestand aus 62 ppbv Ozon und 38 % relativer Feuchte bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei einer Beschichtungsmenge von 15,7 mg betrug die Probenahmenrate etwa $1,69 \text{ NI} \cdot \text{min}^{-1}$. In einem Meßzeitraum von insgesamt 4,5 Stunden wurden 3 Messungen durchgeführt, die in *Tab. 23* zusammengefaßt sind.

Versuch Nr.	Probenahme- volumen [NI]	absorbiertes Ozon [ppbv]	emittiertes H_2O_2 [ppbv]
1	152,84	36	11,38
2	152,24	34	9,32
3	152,45	32	7,31

Tab. 23: Meßdaten des cis-1,4-Polyisopren-Ozon-Scrubber

4.10.3 Andere Polymere

Im Rahmen der Dünnschichtröhrchen-Technik wird zur besseren Haftung der Schichten Polyvinylpyrrolidon verwendet. Polyvinylpyrrolidon zeigt gegenüber ozonhaltiger Luft, in welcher sich SO_2 befindet, C-H Bindungsbruch ^[69].

Im kommerziellen Bereich werden verschiedene ozonzerstörende Polymere meist in modernen Laserdruckern oder Fotokopierern eingesetzt. Die beiden effektivsten Polymere, Poly-2,4-dimethyl-phenylenoxid und Noxon, sowie Polyvinylpyrrolidon wurden auf ihr Verhalten mit feuchter ozonhaltiger Luft untersucht.

4.10.3.1 Polyvinylpyrrolidon

Polyvinylpyrrolidon [Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinon), PVP], dessen Strukturformel in *Abb. 36*

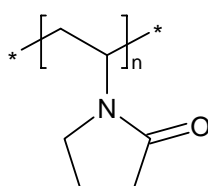


Abb. 36: Strukturformel von Polyvinylpyrrolidon

dargestellt ist, wird durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon nach dem Verfahren der Suspensionspolymerisation unter Einsatz von Radikalbildnern als Initiatoren hergestellt ^[72].

PVP ist gut wasserlöslich und gut löslich in einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln wie Alkoholen, Ketonen und Eisessig. Bei Einwirkung starker Säuren hydrolysiert der Lactam-Ring zu 4-Aminobuttersäure-Einheiten. In Gegenwart von Alkalilaugen und höherer Temperatur vernetzen sich die PVP-Ketten zu unlöslichen Produkten. Es wird als Hilfsmittel in der Textilverarbeitung, als Klebstoff, Schutzkolloid und Verdickungsmittel verwendet.

Zur Beschichtung wurden 10 g Polyvinylpyrrolidon wurden in 80 ml Ethanol gelöst. PVP bildete sehr harte glasklare Beschichtungen. Die Prüfgasatmosphäre bestand aus 64 ppbv Ozon und 35 % relativer Feuchte bei 22 °C. Die Probenahmerate betrug etwa 1,75 Nl · min⁻¹. Die Meßdaten sind in *Tab. 24* zusammengefaßt.

<i>Denudertyp</i>	<i>Beschichtungs- menge [mg]</i>	<i>Probenahme- volumen [Nl]</i>	<i>Probenahmerate [Nl · min⁻¹]</i>	<i>absorbiertes Ozon [ppbv]</i>	<i>emittiertes H₂O₂ [ppbv]</i>
DD	41,3	105,24	1,75	3	7,68
DAD	64,5	104,61	1,74	5	9,44
SDD	123,7	105,12	1,75	12	15,20

Tab. 24: Meßdaten der PVP-Ozon-Scrubber

4.10.3.2 Poly-2,4-dimethyl-phenylenoxid

Poly-2,4-dimethyl-phenylenoxid (kurz: PPO) gehört zur Gruppe von Polymeren, deren Hauptketten aus über Sauerstoff-Brücken verknüpften Phenylen-Resten (Polyarylether) aufgebaut sind ^[73].

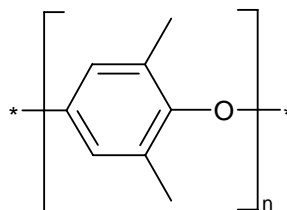


Abb. 37: Strukturformel von Poly-2,4-dimethyl-phenylenoxid

Technisch wird PPO durch oxidative Polykondensation von 2,6-Dimethylphenol in Gegenwart von Kupfer/Amin-Komplexen hergestellt. PPO zeichnen sich durch niedrige Dichte, hohe Härte, Wärmeform-, Hydrolyse- und Chemikalien-Beständigkeit sowie flammhemmendes Verhalten aus. Es wird an der Luft relativ leicht abgebaut und eignet sich mit mittleren Molmassen von 10.000 bis 100.000 zur Ozonzerstörung^[5].

Zur Beschichtung der Denuder wurden 6 g PPO in 20 ml Ethanol suspendiert. 63 ppbv Ozon und 39 % relativer Feuchte bei 21 °C bildeten die Prüfgasatmosphäre. Die Probenahmerate betrug etwa 1,68 $\text{NI} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Meßdaten sind in *Tab. 25* zusammengefaßt.

<i>Denudertyp</i>	<i>Beschichtungsmenge [mg]</i>	<i>Probenahmenvolumen [NI]</i>	<i>Probenahmerate [NI · min⁻¹]</i>	<i>absorbiertes Ozon [ppbv]</i>	<i>emittiertes H₂O₂ [ppbv]</i>
DD	85,2	150,60	1,67	30	3,37
DAD	95,2	150,23	1,67	34	4,12
SDD	132,8	149,58	1,66	41	4,93

Tab. 25: Meßdaten der PPO-Ozon-Scrubber

4.10.3.3 Noxon

Noxon gehört zur der noch wenig untersuchten Gruppe der modifizierten Polyarylene bzw. Polyphenylene. Die Phenylringe können in o-, m- oder p-Stellung miteinander verknüpft sein^[74].

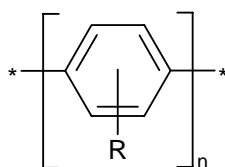


Abb. 38: Strukturformel eines modifizierten p-Polyphenylens

Hochmolekulare Polyphenylene sind in der Regel verzweigt, wobei sie in mehreren Positionen durch weitere Phenyl-Ringe substituiert sind. Sie werden durch oxidative kationische Polymerisation von Dihalogenarylenen in Gegenwart von Katalysatoren (z.B. Nickel) synthetisiert. Sie sind meist unlöslich und hochschmelzend (Schmp.: >500 °C); p-Polyphenylene sind braun und m-Polyphenylene weiß.

Polyphenylene werden als hochtemperaturbeständige Kunststoffe für Laminierungen und korrosionsbeständige Beschichtungen eingesetzt ^[5].

Noxon ^[6, 7, 75] ist ein unlösliches, nicht toxisches weißes Polymer, welches nach Angaben des Herstellers unter geeigneten Gasflüssen mittlere Ozonkonzentrationen bis etwa 1 ppmv vernichtet und dabei keinerlei Querempfindlichkeiten gegenüber Begleitgasen (siehe hierzu auch *Kap. 4.11.1*) wie z.B. Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden zeigt.

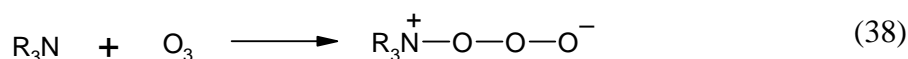
Zur Beschichtung des Diffusions-Denuders wurde 1 g Noxon in 50 ml Ethanol suspendiert. 64 ppbv Ozon und 42 % relativer Feuchte bei 21 °C bildeten die Prüfgasatmosphäre. Die Probenahmerate betrug etwa 1,68 $\text{NI} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Meßdaten sind in *Tab. 26* zusammengefaßt.

Denudertyp	Beschichtungs- menge [mg]	Probenahme- volumen [NI]	Probenahmerate [NI · min ⁻¹]	absorbiertes Ozon [ppbv]	emittiertes H ₂ O ₂ [ppbv]
DD	223,6	102,16	1,70	19	0,43
SDD	228,0	123,14	1,64	52	2,64

Tab. 26: Meßdaten der Noxon-Ozon-Scrubber

4.10.4 Amine

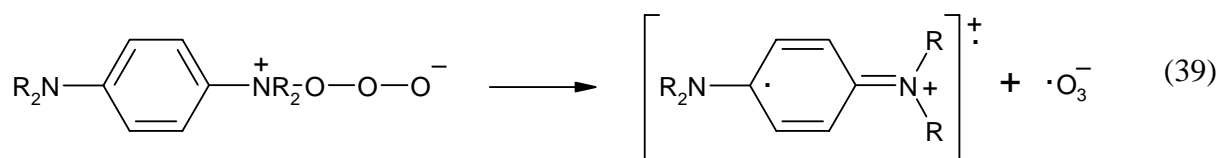
In Lösungsmitteln unterliegen organische Amine in unterschiedlicher Weise der Ozonolyse ^[76]. So reagieren alle Amin-Typen (primär, sekundär, tertiär, aromatisch) anfangs zu einem Amin-Ozon-Addukt (*Gl. 38*):



Der weitere Reaktionsverlauf wird von der Lösungsmittelart, Temperatur und der Amin-Substitution beeinflusst. Man unterscheidet drei Reaktionsverläufe:

a) *Die Amin-Oxid-Route*. Es kommt zur Bildung fast aller denkbaren Stickstoffoxide, deren Ausbeute hauptsächlich durch die Art des Lösungsmittels beeinflusst wird. Die Ozonolyse von Trimethylamin in Chloroform liefert zum Beispiel eine hohe und in Wasser oder Hexan eine niedrige Amin-Oxid-Ausbeute.

b) *Die Ion-Radikal-Route.* Befinden sich radikalstabilisierende Substituenten am Stickstoff, wie z. B. bei p-Phenylendiamin-Systemen, so werden bei der Ozonolyse bevorzugt Radikale gebildet (Gl. 39).



c) *Die Seitenkettenoxidation.* Nach der Bildung des Amin-Ozon-Adduktes erfolgt oft durch den Temperatureinfluß eine Seitenkettenoxidation, bei der zum Beispiel aus primären Aminen Säureamide, Imine, Iminoxide und Carbonsäuren entstehen.

Generell lassen sich Amin-Ozon-Reaktionen in Lösungsmitteln nicht mit einer Gasphasen-Festkörper-Reaktion vergleichen. Unter der Annahme, daß einzelne Amine mit feuchter ozonhaltiger Luft ein ähnliches Reaktionsverhalten aufweisen, wurden drei verschiedene Amin-Typen als Ozon-Scrubber getestet.

4.10.4.1 Cetylamin

Cetylamin (Hexadecylamin) wurde mit der Annahme einer möglichen Amin-Oxid-Route gewählt.

Es wurden zur Beschichtung 0,025 g bzw. 2,0 g Cetylamin in 10 ml Ether gelöst. Die Prüfgasatmosphäre bestand aus 65 ppbv Ozon und 37 % relativer Feuchte bei 21 °C. Die Probenahmerate betrug etwa 1,71 $\text{NI} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Meßdaten der beiden Diffusions-Denuder sind in Tab. 27 zusammengestellt.

Denudertyp	Beschichtungs- menge [mg]	Probenahme- volumen [NI]	Probenahmerate [NI · min ⁻¹]	absorbiertes Ozon [ppbv]	emittiertes H ₂ O ₂ [ppbv]
DD	5,5	162,72	1,81	10	3,43
DD	444,8	144,93	1,61	24	8,59

Tab. 27: Meßdaten der Cetylamin-Ozon-Scrubber

4.10.4.2 N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin

N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (IPPD) dient als färbendes vielseitig einsetzbares Alterungsschutzmittel ^[77], welches bei Kautschuk- und Gummiartikeln auftretende Reißbildung, verursacht durch Materialermüdung, verhindert.

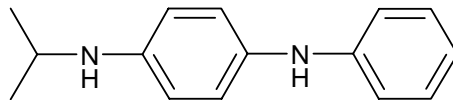


Abb. 39: Strukturformel von IPPD

Die Ermüdungsrisse treten bei andauernden mechanischen Spannungsveränderungen, z.B. beim periodischen Biegen von Gummi auf und werden durch Luftoxidantien wie Ozon gefördert bzw. verstärkt.

1g IPPD wurde in 20 ml Aceton gelöst. Die Prüfgasatmosphäre bestand aus 63 ppbv Ozon und 34 % relativer Feuchte bei 18 °C. Die Probenahmerate betrug etwa 1,84 $\text{NI} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Meßdaten sind in Tab. 28 aufgeführt.

Denudertyp	Beschichtungsmenge [mg]	Probenahmenvolumen [NI]	Probenahmerate [$\text{NI} \cdot \text{min}^{-1}$]	absorbiertes Ozon [ppbv]	emittiertes H_2O_2 [ppbv]
DD	24,8	166,27	1,84	35	1,74
DAD	36,7	166,36	1,85	42	2,82

Tab. 28: Meßdaten der IPPD-Ozon-Scrubber

4.10.4.3 Indigo und Indigocarmin

Indigo und Indigocarmin besitzen eine dunkelblaue kristalline Struktur. Im Gegensatz zu Indigocarmin ist Indigo in Wasser, Alkohol, Ether und verdünnten Säuren unlöslich. Indigo wird in konventionellen Prüfröhrchen sowie in Dünnschichtreaktionsröhrchen für die Ozonbestimmung eingesetzt ^[78]. Durch Ozon wird Indigo zu Isatin und Isatonsäureanhydrid oxidiert ^[79] (Abb. 40).

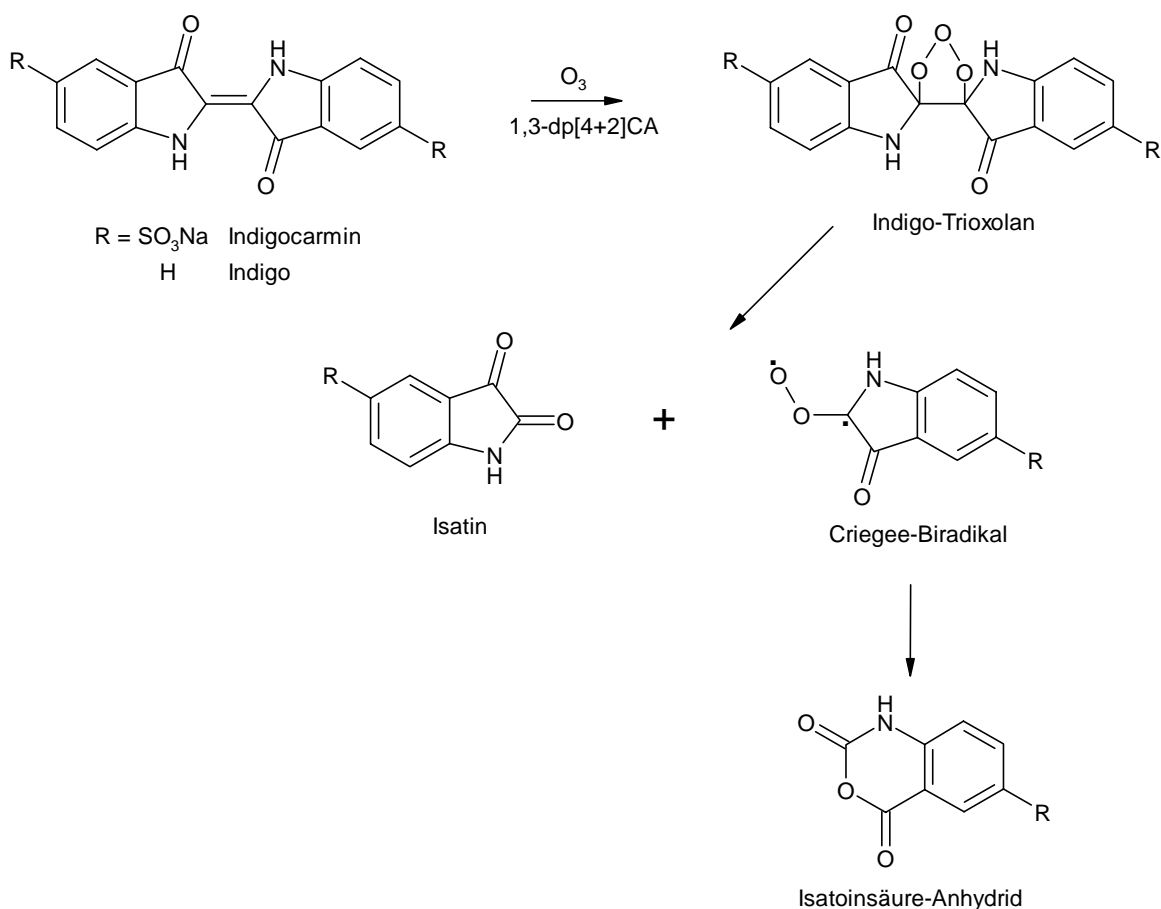


Abb. 40: Reaktionsverlauf von Indigo-Derivaten mit Ozon

Wie bei den ungesättigten Polymeren findet eine Cycloaddition von Ozon am olefinischen Zentrum statt. Nach dem Zerfall des Trioxolans bildet sich je nach Edukt ein Isatin-Derivat und ein Criegee-Intermediat. Dieses Intermediat erfährt eine intramolekulare Umlagerung zu einem Isatonsäure-Anhydrid.

Zur Beschichtung der Diffusions-Denuder wurden 4 g der jeweiligen Indigo-Verbindung in 50 ml Ethanol suspendiert. 64 ppbv Ozon und 43 % relative Feuchte bei 23 °C bildeten die Prüfgasatmosphäre. Die Probenahmerate betrug etwa $1,68 \text{ NI} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Meßdaten sind in *Tab. 29* zusammengefaßt.

Substanz	Beschichtungs- menge [mg]	Probenahme- volumen [NI]	H ₂ O-Adsorption [mg]	absorbiertes Ozon [ppbv]	emittiertes H ₂ O ₂ [ppbv]
Indigo	197,2	152,56	157,2	34	0,71
Indigocarmin	81,8	151,85	252,7	34	0,00

Tab. 29: Meßdaten der Indigo-Ozon-Scrubber

Die Meßdaten der Indigo-Ozon-Scrubber unterscheiden sich von denen der zuvor beschriebenen Scrubber, da sowohl Indigo als auch Indigocarmin Wasser aus den Prüfgas aufnahmen. Dieses Verhalten wurde auch für ein verwendetes H₂O₂-Prüfgas festgestellt, bei dem neben dem Wassergehalt auch der H₂O₂-Gehalt gemindert wurde.

4.10.5 Kieselgele

Kieselgele lassen sich als Polymer der ortho-Kieselsäure, welche ein dreidimensionales Netzwerk bildet, auffassen ^[80]. Ein solches Polymer besitzt auf seiner großen Oberflächenstruktur Silanol-Gruppen, wodurch ein ähnliches Adsorptionsverhalten wie bei Aktivkohlen ermöglicht wird. Daher finden Kieselgele in großer Bandbreite Verwendung, als stationäre Phase bei der chromatographischen Trennung, als Adsorbens für organische Dämpfe oder als Trägermaterial für Katalysatoren. Desweiteren besitzen Kieselgele die Fähigkeit, Ozon zu adsorbieren (*Abb. 41*), wobei sich zwischen den Silanol-Gruppen und Ozon eine Monoschicht Wasser, als eigentliches Adsorptionsmedium, befindet ^[81].

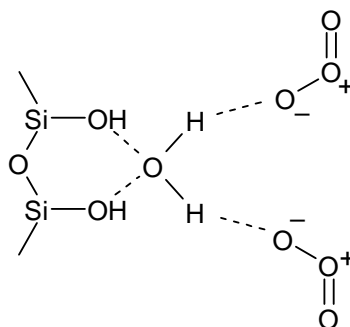


Abb. 41: Adsorption von Ozon an einer Wassermonoschicht

Diese Eigenschaft von OH-Kieselgelen macht sie als Ozon-Scrubber-Material interessant. Zu diesem Zweck wurden auch zwei modifizierte Kieselgele (Si-Propyl-NH₂; Si-Propyl-CN) verwendet.

Zur Beschichtung der Diffusions-Denuder wurde jeweils der Inhalt zweier Varian Festphasenextraktions-Kieselgelkartusche in 5 ml Ether suspendiert. 64 ppbv Ozon und 35 % relativer Feuchte bei 22 °C bildeten die Prüfgasatmosphäre. Die Probenahmerate betrug etwa 1,68 l · min⁻¹. Die Meßdaten sind in *Tab. 30* zusammengefaßt.

<i>Substanz</i>	<i>Beschichtungs- menge [mg]</i>	<i>Probenahme- volumen [l]</i>	<i>Probenahmerate [l · min⁻¹]</i>	<i>absorbiertes Ozon [ppbv]</i>	<i>emittiertes H₂O₂ [ppbv]</i>
Si-OH	54,8	93,95	1,57	32	2,83
Si-Pr-NH ₂	56,3	102,43	1,70	37	2,03
Si-Pr-CN	62,7	104,37	1,73	40	2,91

Tab. 30: Meßdaten der Kieselgel-Ozon-Scrubber

4.10.6 Vergleichende Darstellung der Meßergebnisse

Um die als mögliche Ozon-Scrubber verwendeten Materialien direkt vergleichen zu können, sind in *Abb. 42* die prozentuale Ozonverminderung, in *Abb. 43* die emittierte Menge an H_2O_2 und in *Abb. 44* das Verhältnis von emittiertem H_2O_2 und vermindertem Ozon dargestellt.

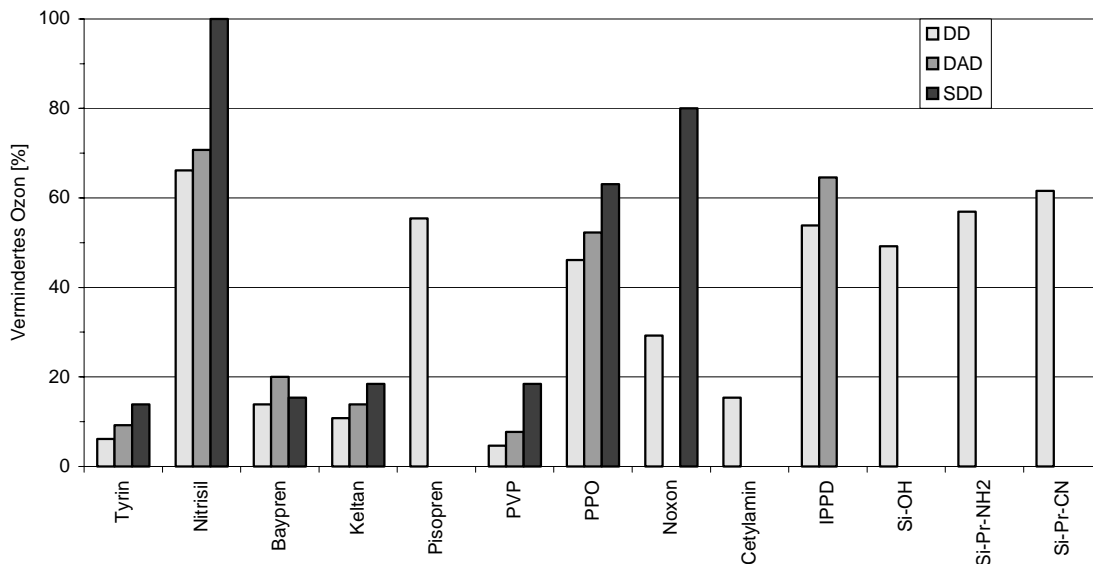


Abb. 42: Prozentuale Ozonverminderung der Scrubber bei ca. 65 ppbv O_3

Die Meßergebnisse zeigen, daß Nitrisil, PPO, Noxon, IPPD und die Kieselgele effektive Ozon-Scrubber-Materialien sind, die in Denudern unterschiedlicher Bauart zu einer erheblichen Minderung der Ozonkonzentration beitragen (*Abb. 42*). Ihr Einsatz im Rahmen der Hydroperoxidanalytik wird jedoch durch die Emission von H_2O_2 eingeschränkt. Vor allem Nitrisil, Polyisopren und PVP scheinen aufgrund ihrer starken H_2O_2 -Emission für weitergehende Untersuchungen ungeeignet zu sein (*Abb. 43*).

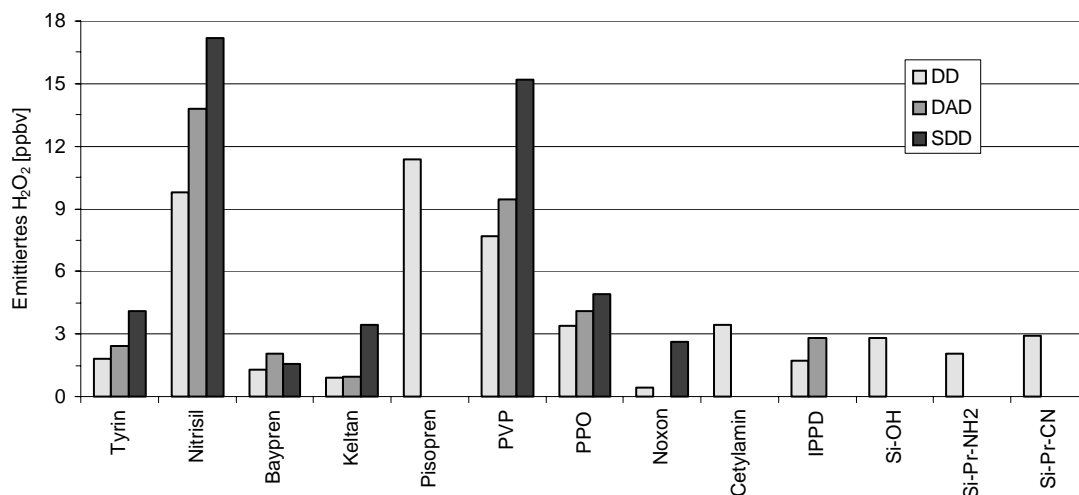


Abb. 43: Emittiertes H_2O_2 [ppbv]

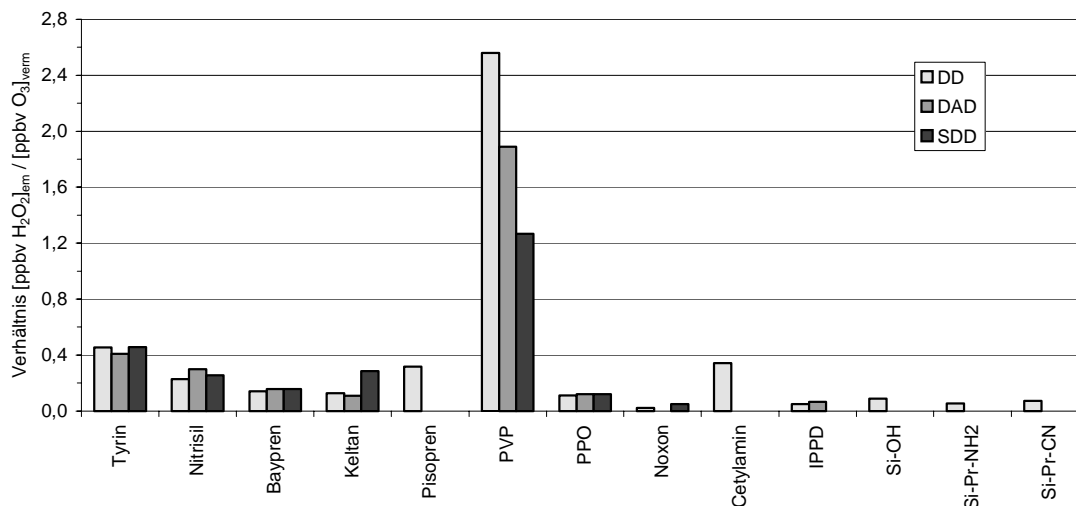


Abb. 44: Verhältnis von emittiertem H_2O_2 [ppbv] und vermindertem O_3 [ppbv]

Für die Entscheidung, welche der Materialien weitergehend untersucht werden sollten, dienen folgende Kriterien:

- Verminderte Ozonmenge mindestens 30 ppbv (46 %)
- Emittierte H_2O_2 -Menge maximal 3 ppbv
- Verhältniszahl $< 0,1$.

Aufgrund dieser Bedingungen wurden die folgenden Materialien ausgewählt: Noxon, IPPD und die Kieselgele.

4.11 Weitere Untersuchungen an Noxon, IPPD und Kieselgelen

Für weitergehende Untersuchungen wurden Noxon, IPPD und die Kieselgele gewählt. Diese Materialien wurden in Denudern mit Hydroperoxidprüfgasen (H_2O_2 , MHP und EHP) behandelt, um eine mögliche Wechselwirkung festzustellen. Zusätzlich wurde das Aufnahmevermögen von Noxon bei verschiedenen Füllängen der Denuder untersucht.

4.11.1 Noxon

Bei den durchgeführten Untersuchungen konnte keine meßbare Wechselwirkung zwischen Noxon und den Hydroperoxiden H_2O_2 , MHP und EHP gefunden werden. Ebenso wurde bei Experimenten, die in der Physikalischen Chemie der BUGH-Wuppertal durchgeführt wurden, keine Wechselwirkung mit niedrigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen festgestellt.

Zur Untersuchung des Ozon-Aufnahmevermögens wasserhaltigen Ozon-Prüfgasen wurden bekannte Noxon-Mengen in einem Glasröhrchen zu einem Streudiffusions-Denuder gefüllt. Der Probengasstrom durch die Denuder betrug etwa $1,77 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$.

A) 0,25 g Noxon in SDD (34 x 5) mm

In Tab. 31 sind die mit Hilfe des UV-Ozon-Analysators ermittelten Ozonkonzentrationen vor und nach dem Denuder sowie die mittels Cryo-HLPC bestimmten H_2O_2 -Konzentrationen aufgelistet. Abb. 45 zeigt das Ozon-Aufnahmenvermögen des Denuders.

<i>Ozon vor SDD [ppbv]</i>	<i>Ozon nach SDD [ppbv]</i>	<i>absorbiertes Ozon [ppbv]</i>	<i>emittiertes H_2O_2 [ppbv]</i>
52	2	50	2,12
67	16	51	2,17
75	23	52	2,10
83	30	53	1,97
89	35	54	1,98

Tab. 31: Meßdaten des Noxon-Ozon-Scrubbers (SDD: 34 x 5 mm)

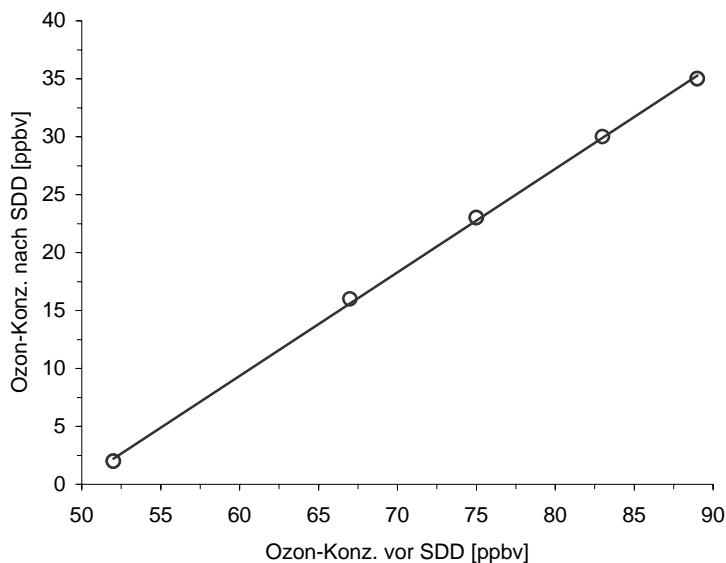


Abb. 45: Ozon-Aufnahmevermögen des Noxon-SDD (34 x 5) mm

B) 0,69 g Noxon in SDD (87 x 5) mm

In Tab. 32 sind die mit Hilfe der Kaliumiodid-Methode ermittelten Ozonkonzentrationen vor und nach dem Denuder aufgelistet. Abb. 46 zeigt das Ozon-Aufnahmevermögen des Denuders.

<i>Ozon vor SDD [ppbv]</i>	<i>Ozon nach SDD [ppbv]</i>	<i>absorbiertes Ozon [ppbv]</i>
129	2	127
131	1	130
162	8	154
187	29	158
186	31	155
205	43	162
222	57	165
221	58	163

Tab. 32: Meßdaten des Noxon-Ozon-Scrubbers (SDD: 87 x 5 mm)

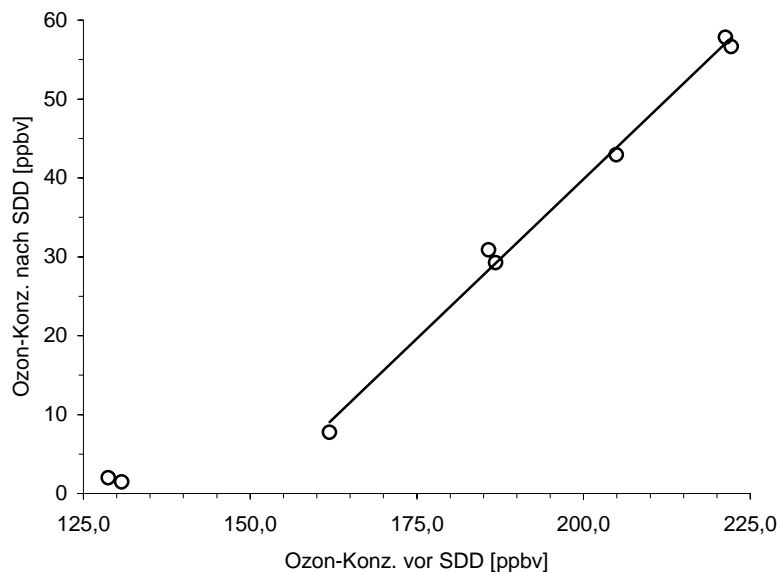


Abb. 46: Ozon-Aufnahmevermögen des Noxon-SDD (87 x 5) mm

Bei Ozon-Prüfgasgehalten von etwa 130 ppbv (Ozon von SDD) wurden mit der Kaliumiodid-Methode Ozon-Restgehalte von 1 - 2 ppbv (Ozon nach SDD) bestimmt. Da aber die Ozonaufnahme von Noxon stets mit einer geringen H_2O_2 -Emission einhergeht, die mit der Kaliumiodid-Methode nicht selektiv erfaßt werden kann, dürfen die geringen Gehalte nach dem SDD nicht auf Ozon, sondern auf emittiertes H_2O_2 zurückzuführen sein. Erst bei höheren Ozon-Prüfgasgehalten reicht das Aufnahmevermögen des SDD nicht mehr aus, um die gesamte Ozonmenge zurückzuhalten.

Aufgrund beider Untersuchungen wurde das Ozon-Aufnahmevermögen zu durchschnittlich $219 \text{ ppbv} \cdot \text{g}^{-1}$ Noxon (über 6 Stunden und bei einem Probegasstrom von $1,77 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$) bestimmt.

4.11.2 IPPD und Kieselgele

Sowohl IPPD als auch die drei Kieselgelarten zeigten keine Wechselwirkung mit den Hydroperoxiden H_2O_2 , MHP und EHP. Bei IPPD überrascht dieses Verhalten, da es als Antioxidans für Peroxidradikale in Gummimischungen Verwendung findet^[82].

5 Diskussion und Ausblick

5.1 Prüfgasherstellung

Zur Ozon-Prüfgasherstellung wurde das dynamische Verfahren mittels UV-Licht verwendet (*Kap. 3.4.2*), wobei ein entsprechender atmosphärischer Konzentrationsbereich von 20 bis 400 ppbv eingestellt werden konnte. Die Bestrahlung erfolgte durch ein Borosilikatglasrohr variabler Länge, dessen Materialbeschaffenheit eine um den Faktor 10 niedrigere UV-Durchlässigkeit besitzt als die üblichen Quarzglasröhren. Über die veränderliche Bestrahlungsstrecke ließen sich die gewünschten Konzentrationsbereiche von Ozon genau einstellen. Die Intensität der durch eine Quecksilberniederdrucklampe erzeugten UV-Strahlung wurde durch einen Transformator über die angelegte Stromstärke (bei maximal 2000 V) geregelt. Die Abhängigkeit der Prüfgaskonzentration vom Lampenstrom wird durch eine negative Parabel (*Kap. 4.3*) beschrieben, deren gemittelt Maximum bei 173,4 mA und 415,8 ppbv liegt. Durch die Kühlung des Bestrahlungsraumes läßt sich als Ursache für diesen Parabelverlauf eine mögliche Temperaturerhöhung und somit eine Verschiebung des O₃/O₂-Gleichgewichts ausschließen. Wird als Grund eine Verschiebung des Intensitätsverhältnisses der ozonbildenden 184,9-nm-Linie und ozonzerstörenden 253,6-nm-Linie angenommen, so muß ab etwa 173 mA entweder eine Intensitätszunahme auf der 253,6-nm-Linie oder eine Intensitätsabnahme auf der 184,9-nm-Linie erfolgen. Diese Annahme ließe sich durch eine stromabhängige Intensitätsuntersuchung bestätigen.

Für die Bereitstellung von Hydroperoxid-Prüfgasen wurde ein Wendelreaktor (*Kap. 3.4.3*) bei einer Strip-Temperatur von 20 °C und einem Grundgasstrom von 7,3 l · min⁻¹ betrieben. Durch die Verwendung des Cryo-Sampling konnten neben der Bestimmung des Prüfgases und der Prüfgasfeuchte (im Mittel etwa 48,6 %) auch Rückschlüsse auf den Strip-Vorgang in dem Wendelreaktor gezogen werden. Die Bestimmung der Konzentrationsverhältnisse von Prüfgas und Strip-Lösung (*Kap. 4.7*) und ihr Vergleich mit den literaturbekannten Henry-Konstanten zeigte, daß im Wendelreaktor keine Gleichgewichtsbedingung nach Henry vorliegt.

Desweiteren enthielten alle Hydroperoxid-Prüfgase ein kleineres Verhältnis Hydroperoxid zu Wasser als nach der Konzentration der Strip-Lösung zu erwarten wäre. Man darf also annehmen, daß alle Hydroperoxide bei der Überführung in die Gasphase eine Diskriminierung erfahren.

5.2 Prüfgasbestimmung

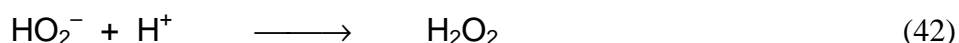
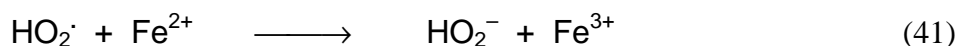
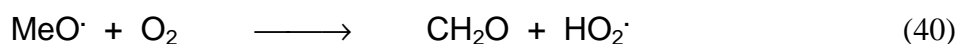
Zur Ozon-Prüfgasbestimmung wurden sowohl die klassische Kaliumiodid-Methode als auch eine spektroskopische Methode mittels UV-Ozon-Analysators eingesetzt. Das naßchemische Kaliumiodid-Verfahren besitzt gegenüber dem UV-Ozon-Analysator eine Vielzahl von Nachteilen: Neben den verschiedenen potentiellen Fehlerquellen ist die Kalibrierung zeitraubend und stellt hohe Anforderungen an die Stabilität der Prüfgasquelle. Trotz der Möglichkeit von systematischen Fehlern wird die Kaliumiodid-Methode immer noch als Absolutmethode zur Messung von Ozonkonzentrationen eingesetzt. Dagegen hängt die Richtigkeit der Ergebnisse mittels UV-Ozon-Analysators wesentlich von der Verlässlichkeit des in den Gl. 23 und Gl. 24 verwendeten Absorptionskoeffizienten K ab.

Ein direkter Vergleich der optischen Methode mit der Kaliumiodid-Methode ergab eine gute Übereinstimmung beider Verfahren. Die Meßwerte der UV-Methode lagen etwa 1,3 % unterhalb der Meßwerte der Kaliumiodid-Methode. Die Ursache für diese leichte Abweichung könnte ein möglicher Temperatureinfluß im Photometer oder eine leichte zeitabhängige Aufkonzentrierung der Kaliumiodid-Reaktionslösung während einer Messung sein.

Zur Hydroperoxid-Prüfgasbestimmung wurden drei photometrische und zwei chromatographische Verfahren in Verbindung mit der Probenahme durch Gasprobeninjektoren bzw. Kühlfallen auf ihre Tauglichkeit hin untersucht. Zur photometrischen Bestimmung fanden eine modifizierte Kaliumiodid-, die FOX- und die Vanadat-Methode und zur chromatographischen Bestimmung eine enzymatische und eine nichtenzymatische HPLC-Methode Verwendung. Von den photometrischen Verfahren eignete sich mit Einschränkungen nur die FOX-Methode zur Bestimmung von MHP und EHP. Die Kaliumiodid-Methode besitzt gegenüber der Vanadat-Methode zwar die Möglichkeit der Bestimmung von MHP und EHP, die Umsetzung verläuft aber zu langsam. Daher wurden zur Bestimmung von H_2O_2 0,01 Gew.-% Ammoniummolybdat als Katalysator in die Kaliumiodid-Lösung gegeben. Die Meßwerte der chromatographischen Verfahren unterschieden sich im Bereich der Fehler nicht und können aufgrund identischer Probenahme (Kühlfalle) als ein Cryo-HPLC-Verfahren betrachtet werden.

Die Gegenüberstellung der H₂O₂-Meßwerte von Cryo-HPLC und den photometrischen Verfahren (*Tab. 11* und *Abb. 23*) läßt eine gute Übereinstimmung erkennen. Mit der Annahme, daß beim Cryo-Sampling eine Wiederfindung von annähernd 100 % gewährleistet ist, wurden die entsprechenden Wiederfindungen der photometrischen Verfahren unter Verwendung von Gasprobeninjektoren berechnet. Hieraus ergaben sich mittlere Abweichungen für die Kaliumiodid-Methode von -2,6 %, für die FOX-Methode von +3,9 % und für die Vanadat-Methode von -3,8 %.

Beim Vergleich der Meßwerte der organischen Hydroperoxide von Cryo-HPLC und FOX-Methode wurden für MHP +63,5 % und für EHP +9,5 % als Abweichung ermittelt. Diese Diskrepanz insbesondere für MHP läßt sich nicht sicher erklären. Aus diesem Grund wurde eine reine FOX-Lösung und eine MHP-FOX-Lösung mit feuchter Luft begast. Die MHP-haltige FOX-Lösung zeigte im Gegensatz zur reinen Reagenzlösung eine Zunahme von etwa 5 ppbv (ohne weiter MHP-Zugabe). Da für diese nachträgliche Oxidation eine mechanistische Erklärung im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war, können nur Vermutungen angestellt werden. In Betracht kommt die Möglichkeit einer Nebenreaktion zu *Gl. 26* (siehe *Kap. 3.4.5.1*), wonach das Methoxy-Radikal mit Luftsauerstoff zu Formaldehyd und einem Hydroperoxyl-Radikal (*Gl. 40*) reagiert.



Die in *Gl. 40* angenommene Reaktion ist in der Atmosphärenchemie als Gasphasenreaktion bekannt ^[1] und eröffnet einen Erklärungsweg. Das gebildete HO₂-Radikal besitzt nun die Möglichkeit mit einem Fe²⁺ zu HO₂⁻ zu reagieren, welches durch Protonierung H₂O₂ liefert. H₂O₂ oxidiert zwei weitere Fe²⁺-Ionen zu Fe³⁺-Ionen. Ferner ist nicht geklärt, ob die Art der organischen Hydroperoxide einen Einfluß auf die nachträgliche Oxidation besitzt.

Für die Untersuchung der verschiedenen Scrubber-Materialien wurde ein ozonhaltiges feuchtes Prüfgas eingesetzt. Hierbei wurden in den Kühlfallen stets geringe Mengen an H₂O₂ festgestellt (*Kap. 4.8*).

Auf welchen Vorgang diese H_2O_2 -Bildung zurückzuführen ist, ob auf eine mögliche Reaktion von Ozon an Eisoberflächen oder durch eine Reaktion in flüssiger Phase, bei der Ozon mit dem entstandenen Wasser reagiert ^[83], konnte nicht geklärt werden. Der Einfluß von Kühlfalltemperatur und relativer Luftfeuchte wurde quantifiziert. So wirkt sich der Feuchtigkeitsgehalt der Luft direkt proportional auf die H_2O_2 -Bildung aus. Mit zunehmender Kühlfalltemperatur, ab etwa -50 °C , kommt es zu einer verstärkten H_2O_2 -Bildung, was möglicherweise mit der Änderung der Eiskristallstruktur von Nadelkristallen (-70 °C) zu Pulverkristallen (-10 °C) zusammenhängt.

5.3 Untersuchung organischer Scrubber-Materialien

Die Ergebnisse der Untersuchung von organischen Materialien auf ihre Verwendung als Ozon-Scrubber zeigen, daß ein Einsatz mit gewissen Einschränkungen möglich ist.

Für erste orientierende Versuche wurden Kautschuke, andere Polymere, Amine und modifizierte Kieselgelarten verwendet.

Die Kautschuke stammten bis auf Polyisopren von der Firma Metzler GmbH. Wie zu erwarten war, zeigten die ungesättigten Kautschukarten, Nitril und Polyisopren, größere Ozon-Wechselwirkungen als die gesättigten Kautschuke (Tyrin, Baypren115 und Keltan4802).

Von den anderen Polymeren erwiesen sich nur PPO und das kommerziell vertriebene Noxon als brauchbare Ozon-Scrubber. Sowohl von PPO als auch von Noxon sind die mechanistischen Abläufe nicht eindeutig geklärt. Bei PPO erfolgt bereits durch erhitzte Luft ein Abbau der Polymerketten ^[5]. Das bei der Firma Hoechst AG entwickelte Misch-Polyphenylen Noxon ^[75], welches unter Normalbedingungen absolut unlöslich und schwer zu zerkleinern ist, enthält Thioether, die für die Ozonverminderung mitverantwortlich sind. Noxon kann im Gegensatz zu den anderen untersuchten Materialien auch zur Ozonverminderung in Wasser dienen.

Von den Aminen erwies sich nur IPPD als brauchbarer Ozonfilter. IPPD, wie auch die große Anzahl der p-Phenylendiamine, werden als Antioxidantien in zahlreichen Gummiartikeln eingesetzt ^[82].

Bei den Kieselgelen sollte ihre Adsorptionsfähigkeit gegenüber Ozon für einen möglichen Scrubber getestet werden (siehe *Kap. 4.10.5*). Das Verhalten von OH-Kieselgelen gegenüber Ozon ist seit langem bekannt ^[81]. Beachtenswert ist das Verhalten der modifizierten Kieselgele (Si-Pr-NH₂ und Si-Pr-CN). Diese zeigen eine geringfügig höhere Affinität zu Ozon als das OH-Kieselgel. Eine Erklärung könnte der Einfluß der Aminopropyl- bzw. Cyanopropylgruppen sein, die die Silikatoberfläche abschirmen.

Eine Gegenüberstellung der prozentualen Ozonvernichtung für die aktivsten Materialien zeigt *Tab. 33*.

Material	Denudertyp	Ozonverminderung [%]
Nitrisil	SDD	100
Polyisopren	DD	58
PPO	SDD	65
Noxon	SDD	81
IPPD	DAD	67
Si-OH	DD	50
Si-Pr-NH ₂	DD	58
Si-Pr-CN	DD	63

Tab. 33: Gegenüberstellung der prozentualen Ozonverminderung der aktivsten Materialien

Alle getesteten Materialien emittierten bei der verwendeten feuchten, ozonhaltigen Luft unterschiedlich stark H₂O₂. Bei den ungesättigten Verbindungen kann dies mit Hilfe des Criegee-Mechanismus erklärt werden. Nach der Addition von Wasser an das Criegee-Intermediat bildet sich ein 1-Hydroxyalkylhydroperoxid, welches H₂O₂ freisetzt (siehe *Abb. 47*).

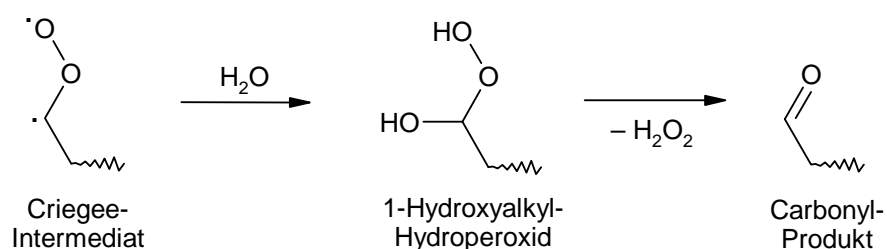


Abb. 47: Reaktionsverlauf zur Bildung von H₂O₂ aus dem Criegee-Intermediat

Bei den gesättigten Verbindungen könnten Oberflächeneffekte für die Emission verantwortlich sein. Besonders deutlich wird dies bei PVP. In einem Diffusions-Denuder wurden bei 3 ppbv absorbiertem Ozon ca. 8 ppbv H₂O₂ emittiert.

Für weitergehende Untersuchungen wurden aufgrund der Vorversuche Noxon, IPPD und die Kieselgele gewählt. Als Auswahlkriterium diente das Verhältnis von emittiertes H_2O_2 (in ppbv) zu vermindertem Ozon (in ppbv), das auf 0,1 festgelegt wurde. Alle Materialien zeigten gegenüber den Hydroperoxiden H_2O_2 , MHP und EHP keine Wechselwirkung, wobei dieses Verhalten bei IPPD nicht erwartet wurde, da es in der Kunststoffindustrie als Antioxidans für in Gummi auftretende Peroxide gilt^[82]. Für Noxon, das keinerlei Reaktionen mit niedrigen Kohlenwasserstoffen eingeht, wurde ein Ozon-Aufnahmevermögen über einige Stunden von etwa $220 \text{ ppbv} \cdot \text{g}^{-1}$ bei einem Probegasstrom von $1,77 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ ermittelt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß alle untersuchten Materialien in Gegenwart von feuchter ozonhaltiger Luft, je nach Ozonaffinität, H_2O_2 emittieren. Interessieren in der Hydroperoxidanalytik nur die organischen Hydroperoxide, so kann ein effektiver Ozon-Scrubber wie Noxon verwendet werden. Soll darüber hinaus auch H_2O_2 bestimmt werden, muß bei allen verwendeten Denuder-Systemen die Bildung von Artefakt- H_2O_2 berücksichtigt werden.

6 Zusammenfassung

Zahlreiche organische Materialien wurden für den Einsatz als Ozon-Scrubber in der Hydroperoxidanalytik untersucht.

Die Ozonminderung, der mit den organischen Materialien beschichteten oder gefüllten Glasröhrchen (Denuder), beruht auf der Ozonolyse der gesättigten oder ungesättigten Verbindungen sowie auf der möglichen Adsorption von Ozon an der Oberfläche der Scrubber-Materialien. Geringe Aktivität gegenüber Ozon zeigten die gesättigten Verbindungsklassen: Kauschuke wie Tyrin, Baypren und Keltan sowie die N-haltigen Verbindungen Cetylamin und Polyvinylpyrrolidon. Die ungesättigten Kautschukarten Nitril und Polyisopren dagegen zeigten die erwartete hohe Ozonreaktivität. Polymere auf der Basis von Polyethern (PPO) und das modifizierte Polyarylen Noxon sowie das monomere Phenylendiamin-Derivat IPPD besaßen eine vergleichbare Reaktivität wie die ungesättigten Kauschuke. Für Noxon wurde ein Ozon-Aufnahmevermögen über einige Stunden von etwa $220 \text{ ppbv} \cdot \text{g}^{-1}$ bei einem Probengasstrom von $1,77 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ ermittelt. Bei den untersuchten Kieselgelen, deren Ozon-Affinität vergleichbar mit Polyisopren war, dürfte die Adsorptionsfähigkeit der Oberfläche gegenüber polaren Substanzen entscheidend sein. Bei allen Materialien wurde eine mit der Ozonaufnahme einhergehende Emission von H_2O_2 beobachtet. Gegenüber den ungesättigten Kautschuken Nitril und Polyisopren ist die H_2O_2 -Emission bei Noxon, IPPD und den Kieselgelen allerdings gering ($< 0,1 \text{ ppbv H}_2\text{O}_2$ pro ppbv vermindertem Ozon). Dieses Verhalten, das in der Analytik organischer Hydroperoxide ohne Bedeutung ist, muß bei der Bestimmung von H_2O_2 berücksichtigt werden (Bildung von Artefakt- H_2O_2). Für Noxon, IPPD und den Kieselgelen wurden keine Wechselwirkungen mit den eingesetzten Hydroperoxiden (H_2O_2 , MHP, EHP) und niedrigen Kohlenwasserstoffen gefunden.

Die Bestimmung der Ozon-Prüfgaskonzentrationen wurde mit einem UV-Ozon-Analysator und der klassischen Kaliumiodid-Methode durchgeführt. Beide Methode lieferten gut übereinstimmende Ergebnisse. Für den quantitativen Nachweis von H_2O_2 , MHP und EHP wurde eine nichtenzymatische HPLC-Methode in Verbindung mit dem Cryo-Sampling eingesetzt.

7 Anhang

7.1 Anlagen

7.1.1 Umrechnung von Konzentrationsangaben

Umrechnung von $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ in ppbv:

$$c[\text{ppbv}] = \frac{V_m}{M} \cdot c[\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Umrechnung von ppbv in $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$:

$$c[\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}] = \frac{M}{V_m} \cdot c[\text{ppbv}]$$

M = molare Masse

V_m = Molvolumen eines idealen Gases unter Normbedingung

Umrechnungsfaktoren:

Ozon: $2,1415 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{ppbv}^{-1}$

H₂O₂: $1,5178 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{ppbv}^{-1}$

MHP: $2,1437 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{ppbv}^{-1}$

EHP: $2,7696 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{ppbv}^{-1}$

7.1.2 Umrechnung der Aktuellbedingungen auf Normbedingungen

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P^\phi \cdot V^\phi}{T^\phi}$$

P = Gemessener Luftdruck [MPa]

P^ϕ = Normluftdruck 0,101325 MPa

V = Gemessenes Volumen [m^3]

V^ϕ = Normvolumen [Nm^3]

T = Gemessene Lufttemperatur [K]

T^ϕ = Normtemperatur 273,15 K

7.1.3 Benötigte Lösungen für die Kaliumiodid-Methode

Folgende Lösungen wurden benötigt:

Iod-Stammlösung: $c = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (Titrisol[®] der Firma Merck)

Kaliumiodid-Lösung: 20,0 g Kaliumiodid KI; 20,0 g Kaliumbromid KBr; 2,5 g Kaliumdihydrogenphosphat KH_2PO_4 und 10,0 g Dinatriumhydrogenphosphat-dodecahydrat wurden in 1000 ml bidestilliertem Wasser gelöst (pH der Lösung = 6,8).

Verdünnungslösung I: 10 ml der Iod-Stammlösung wurden mit der Kaliumiodid-Lösung auf 500 ml verdünnt ($c = 1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$).

Verdünnungslösung II: 25 ml der Verdünnungslösung I wurden mit Kaliumiodid-Lösung auf 1000 ml verdünnt ($c = 25 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

7.1.4 Funktionskenngrößen der Ozon-Prüfgasbestimmungsmethoden

<i>Eigenschaft der Funktion</i>	<i>Wert</i>
Anzahl der Meßwerte	20
Funktionselemente:	
a_2	- 0,0125 ppbv · mA ⁻²
a_1	4,352 ppbv · mA ⁻¹
a_0	40,792 ppbv
Korrelationskoeffizient	0,9992
Maxima:	
x_{\max}	174,08 mA
y_{\max}	419,59 ppbv

Tab. 34: Funktionskenngrößen der Ozonkonzentration als Funktion des Lampenstromes (KI-Methode)

<i>Eigenschaft der Funktion</i>	<i>Wert</i>
Anzahl der Meßwerte	24
Funktionselemente:	
a_2	- 0,0125 ppbv · mA ⁻²
a_1	4,318 ppbv · mA ⁻¹
a_0	39,159 ppbv
Korrelationskoeffizient	0,9998
Maxima:	
x_{\max}	172,72 mA
y_{\max}	412,06 ppbv

Tab. 35: Funktionskenngrößen der Ozonkonzentration als Funktion des Lampenstromes (UV-Methode)

<i>Eigenschaften der Geraden</i>	<i>Wert</i>
Steigung	0,987
Achsenabschnitt	- 0,672 ppbv
Korrelationskoeffizient	0,9993

Tab. 36: Eigenschaften der Vergleichsgeraden zwischen KI- und UV-Methode

7.1.5 Benötigte Lösungen für die FOX-Methode

Folgende Lösungen wurden benötigt:

H₂O₂-Stammlösung: Aus einer 30 %igen H₂O₂-Lösung (Perhydrol[®] der Firma Merck) wurde durch Verdünnen mit bidestilliertem Wasser eine 1 mM H₂O₂-Lösung hergestellt.

FOX-Reagenz: 78,4 mg Ammoniumeisen(II)-sulfat-Hexahydrat (392,14 g · mol⁻¹) und 380,3 mg Xylenolorange-Tetranatriumsalz (760,59 g · mol⁻¹) wurden jeweils in 100 ml einer 0,025 M H₂SO₄ gelöst, zusammengegeben, und mit der 0,025 M H₂SO₄ auf 1000 ml aufgefüllt. → orange Lösung.

Verdünnungslösung I: 6,25 ml der 1 mM H₂O₂-Lösung wurden mit dem FOX-Reagenz auf 250 ml aufgefüllt (c = 25 μmol · l⁻¹). → karminrote Lösung.

7.1.6 Kalibrierung der FOX-Methode

Wellenlänge: 540 nm

ml Lsg. I	verdünnt auf [ml]	nmol H ₂ O ₂ / 25 ml	E (1 cm) gemittelt	E (5 cm) gemittelt	E auf 1 cm bezogen
1	250	2,5		0,014	0,003
1	100	6,3		0,038	0,008
1	50	12,5		0,079	0,016
2	50	25,0		0,161	0,032
3	50	37,5		0,246	0,049
4	50	50,0		0,332	0,066
5	50	62,5		0,399	0,080
6	50	75,0		0,489	0,098
7	50	87,5		0,571	0,114
8	50	100,0		0,652	0,130
9	50	112,5		0,755	0,151
10	50	125,0		0,796	0,159
12,5	50	156,3	0,207		0,207
15	50	187,5	0,243		0,243
20	50	250,0	0,327		0,327
25	50	312,5	0,411		0,411
30	50	375,0	0,489		0,489
35	50	437,5	0,572		0,572
40	50	500,0	0,658		0,658
45	50	562,5	0,745		0,745
Lsg I	—	625,0	0,819		0,819

Tab. 37: Kalibrierdaten der FOX-Methode

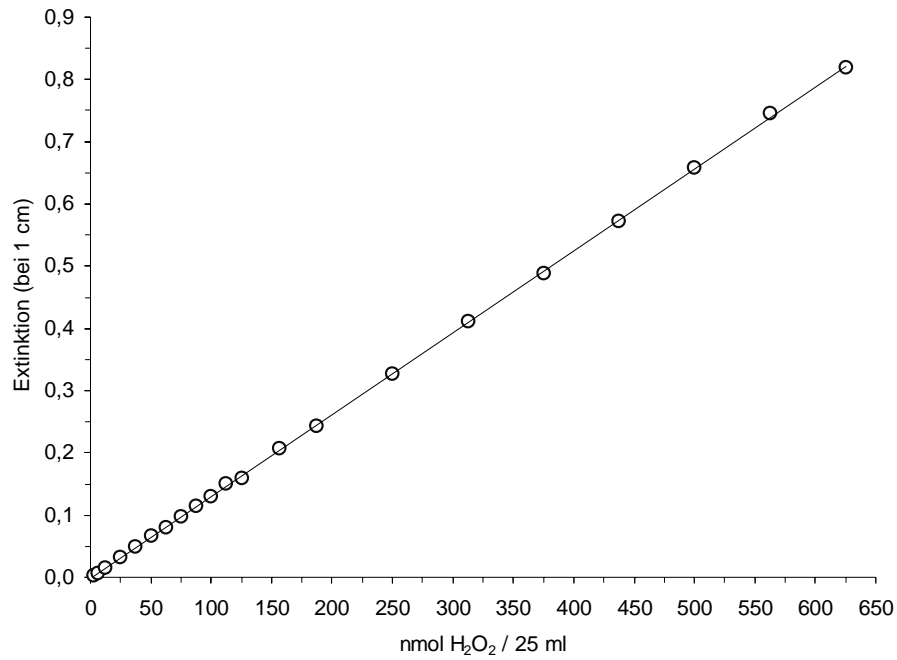


Abb. 48: Abhängigkeit der Extinktion von der H₂O₂-Konzentration

Verfahrenskenngrößen	Wert
Anzahl der Kalibrierwerte	21
Steigung	$1,315 \cdot 10^{-3} \text{ Ext.} \cdot 25 \text{ ml} \cdot \text{nmol}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$
Achsenabschnitt	$-9,37 \cdot 10^{-4} \text{ Ext.}$
Korrelationskoeffizient	0,9999
Verfahrensstandardabweichung	$2,10 \text{ nmol H}_2\text{O}_2 \cdot 25 \text{ ml}^{-1}$
Verfahrensvariationskoeffizient	1,074 %
Nachweisgrenze	$0,45 \text{ nmol H}_2\text{O}_2 \cdot 25 \text{ ml}^{-1}$
Erfassungsgrenze	$0,90 \text{ nmol H}_2\text{O}_2 \cdot 25 \text{ ml}^{-1}$
Bestimmungsgrenze	$1,49 \text{ nmol H}_2\text{O}_2 \cdot 25 \text{ ml}^{-1}$

Tab. 38: Verfahrenskenngrößen nach DIN 32 645 ^[57] der FOX-Methode

7.1.7 Bestimmung der H_2O_2 -, MHP- und EHP-Prüfgaskonzentration mittels FOX-Methode

A) H_2O_2 -Prüfgasbestimmung

Probengasstrom: $2\text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$

Probenahmezeit: 10 – 60 min

Konzentration der Strip-Lösung			Prüfgaskonzentration			Konzentration der Strip-Lösung			Prüfgaskonzentration					
[μM]			[ppbv]	[$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]	[μM]			[ppbv]	[$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]	[μM]				
800			95,89	145,54	200			23,93	36,32	100			12,06	18,31
800			96,47	146,43	100			12,05	18,29	100			12,05	18,29
800			95,31	144,66	75			8,83	13,40	75			8,76	13,29
400			48,86	74,16	75			8,76	13,29	50			5,83	8,85
400			47,71	72,42	50			5,71	8,67	50			5,71	8,67
400			48,55	73,69										
200			24,35	36,96										
200			24,17	36,69										

Tab. 39: Abhängigkeit der H_2O_2 -Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung

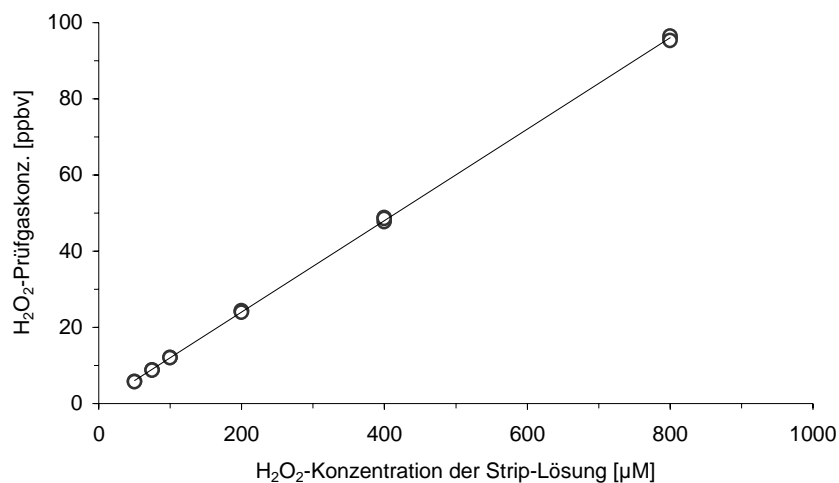


Abb. 49: Abhängigkeit der H_2O_2 -Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung

<i>Eigenschaften der Funktion</i>	<i>Wert</i>
Anzahl der Meßwerte	15
Steigung	0,1201 ppbv · μM^{-1}
Achsenabschnitt	0,0091 ppbv
Korrelationskoeffizient	0,9999
Verfahrensstandardabweichung	3,407 μM
Verfahrensvariationskoeffizient	1,099 %

Tab. 40: Kenngrößen nach DIN 32 645^[57] zur H_2O_2 -Prüfgaserzeugung

B) MHP-Prüfgasbestimmung

Probegasstrom: $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$

Probenahmezeit: 60 min

Konzentration der Strip-Lösung [μM]	Prüfgaskonzentration		Konzentration der Strip-Lösung [μM]	Prüfgaskonzentration	
	[ppbv]	[$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]		[ppbv]	[$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]
100	24,68	52,91	75	18,23	39,08
100	24,12	51,71	50	11,61	24,89
75	17,41	37,32	50	11,62	24,91

Tab. 41: Abhängigkeit der MHP-Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung

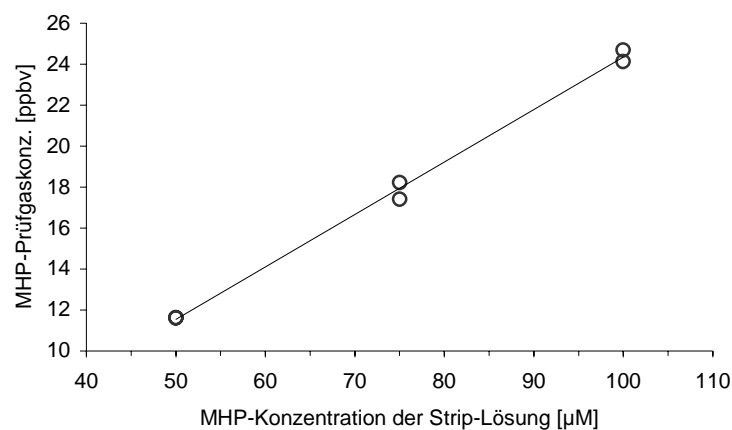


Abb. 50: Abhängigkeit der MHP-Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung

<i>Eigenschaften der Funktion</i>	<i>Wert</i>
Anzahl der Meßwerte	6
Steigung	0,2557 ppbv · μM^{-1}
Achsenabschnitt	- 1,2325 ppbv
Korrelationskoeffizient	0,9967
Verfahrensstandardabweichung	1,437 μM
Verfahrensvariationskoeffizient	1,916 %

Tab. 42: Kenngrößen nach DIN 32 645^[57] zur MHP-Prüfgaserzeugung

C) EHP-Prüfgasbestimmung

Probegasstrom: $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$

Probenahmezeit: 60 min

Konzentration der Strip-Lösung			Prüfgaskonzentration			Konzentration der Strip-Lösung			Prüfgaskonzentration		
$[\mu\text{M}]$	[ppbv]	$[\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$	$[\mu\text{M}]$	[ppbv]	$[\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$	$[\mu\text{M}]$	[ppbv]	$[\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$	$[\mu\text{M}]$	[ppbv]	$[\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$
100	19,05	52,76	75	13,49	37,36	50	8,15	22,57	50	8,20	22,71
100	19,70	54,56									
75	14,07	38,97									

Tab. 43: Abhängigkeit der EHP-Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung

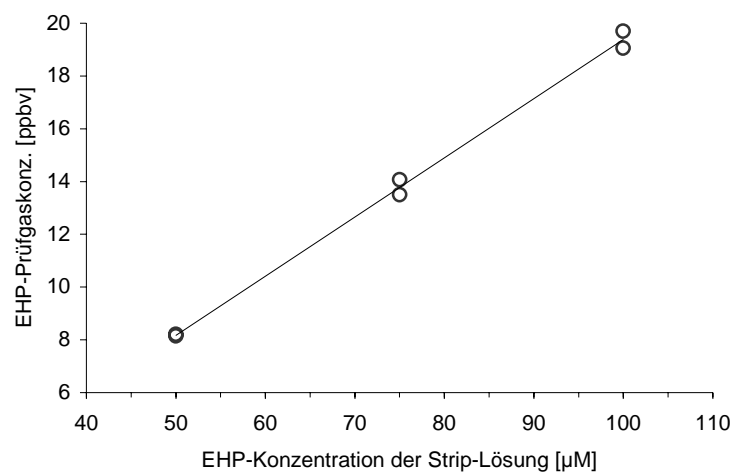


Abb. 51: Abhängigkeit der EHP-Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung

<i>Größe</i>	<i>Wert</i>
Anzahl der Meßwerte	6
Steigung	0,2240 ppbv · μM^{-1}
Achsenabschnitt	- 3,0233 ppbv
Korrelationskoeffizient	0,9970
Verfahrensstandardabweichung	1,377 μM
Verfahrensvariationskoeffizient	1,836 %

Tab. 44: Kenngrößen nach DIN 32 645 ^[57] zur EHP-Prüfgaserzeugung

7.1.8 Benötigte Lösungen für die Vanadat-Methode

Folgende Lösungen wurden benötigt:

H₂O₂-Stammlösung: Aus einer 30 %igen H₂O₂-Lösung (Perhydrol[®] der Firma Merck) wurde mit bidestilliertem Wasser eine 10 mM H₂O₂-Lösung hergestellt.

Hartkamp-Reagenz: 0,3 g Ammoniumvanadat wurden unter Erwärmung in 100 ml bidestilliertem Wasser und 5 ml konz. H₂SO₄ gelöst. 1,3 g Pyridin-2,6-dicarbonsäure wurden ebenfalls in 100 ml bidest. Wasser und 10 ml konz. H₂SO₄ gelöst. Beide Lösungen wurden zusammengegeben und mit 1000 ml bidest. Wasser aufgefüllt.

Verdünnungslösung I: 5 ml der 10 mM H₂O₂-Lösung wurden mit dem Hartkamp-Reagenz auf 100 ml aufgefüllt ($c = 0,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$).

7.1.9 Kalibrierung der Vanadat-Methode

Wellenlänge: 432 nm

ml Lsg. I	verdünnt auf [ml]	$\mu\text{mol H}_2\text{O}_2 / 25 \text{ ml}$	E (5 cm) gemittelt
1	50	0,25	0,022
2	50	0,50	0,047
3	50	0,75	0,070
4	50	1,00	0,092
5	50	1,25	0,117
6	50	1,50	0,140
7	50	1,75	0,162
8	50	2,00	0,187
9	50	2,25	0,209
10	50	2,50	0,234
15	50	3,75	0,350
20	50	5,00	0,466
25	50	6,25	0,575
30	50	7,50	0,691
35	50	8,75	0,808
40	50	10,00	0,914

Tab. 45: Kalibrierdaten der Vanadat-Methode

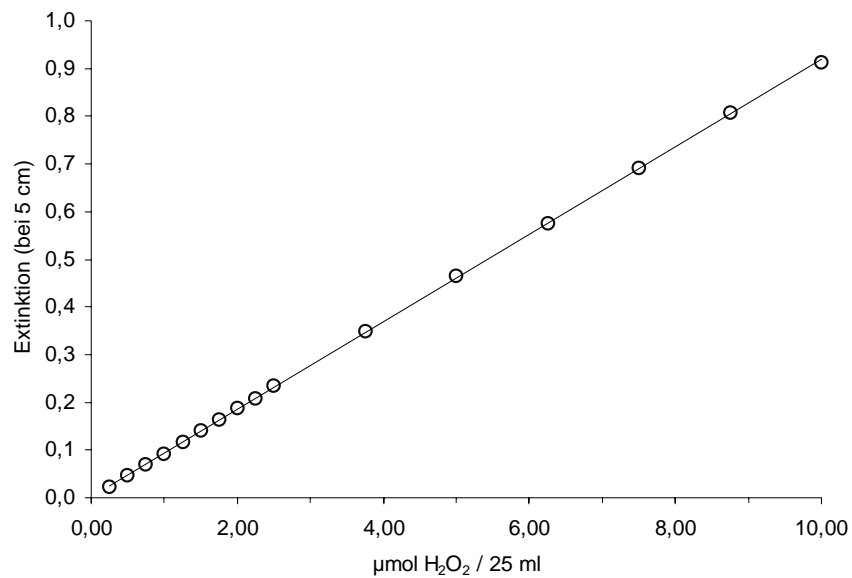


Abb. 52: Abhängigkeit der Extinktion von der H_2O_2 -Konzentration

<i>Verfahrenskenngrößen</i>	<i>Wert</i>
Anzahl der Kalibrierwerte	16
Steigung	0,0917 Ext. · 25 ml · μmol^{-1} H ₂ O ₂
Achsenabschnitt	0,0024 Ext.
Korrelationskoeffizient	0,9999
Verfahrensstandardabweichung	0,04 μmol H ₂ O ₂ · 25 ml ⁻¹
Verfahrensvariationskoeffizient	1,07 %
Nachweisgrenze	0,07 μmol Iod · 25 ml ⁻¹
Erfassungsgrenze	0,14 μmol Iod · 25 ml ⁻¹
Bestimmungsgrenze	0,22 μmol Iod · 25 ml ⁻¹

Tab. 46: Verfahrenskenngrößen nach DIN 32 645^[57] der Vanadat-Methode

7.1.10 Bestimmung der H₂O₂-Prüfgaskonzentration mittels Vanadat-Methode

Probengasstrom: 3 l · min⁻¹

Probenahmezeit: 15 – 90 min

Konzentration der Strip-Lösung [μM]	Prüfgaskonzentration		Konzentration der Strip-Lösung [μM]	Prüfgaskonzentration	
	[ppbv]	[$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]		[ppbv]	[$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]
1600	176,16	267,38	400	45,59	69,20
1600	175,77	266,79	400	44,96	68,24
1600	174,61	265,03	400	45,65	69,29
800	88,02	133,60	200	22,72	34,49
800	89,27	135,50	200	21,17	32,13
800	87,83	133,31	200	24,05	36,50

Tab. 47: Abhängigkeit der H₂O₂-Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung

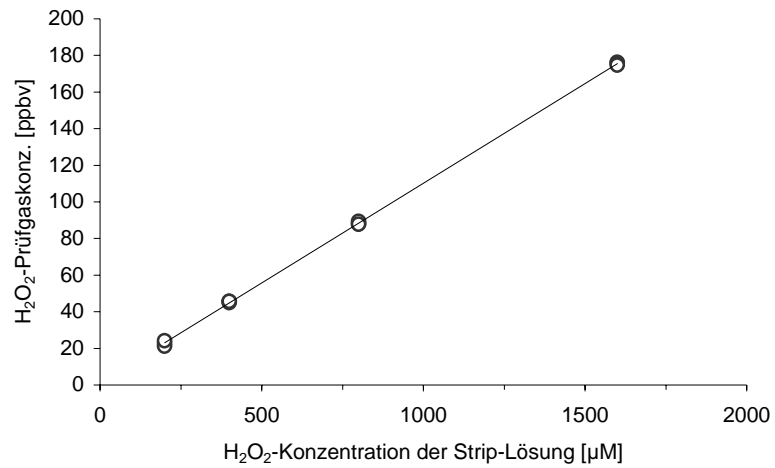


Abb. 53: Abhängigkeit der H₂O₂-Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung

<i>Eigenschaften der Funktion</i>	<i>Wert</i>
Anzahl der Meßwerte	12
Steigung	0,1089 ppbv · µM ⁻¹
Achsenabschnitt	1,2925 ppbv
Korrelationskoeffizient	0,9999
Verfahrensstandardabweichung	8,423 µM
Verfahrensvariationskoeffizient	1,123 %

Tab. 48: Kenngrößen nach DIN 32 645^[57] zur H₂O₂-Prüfgaserzeugung

7.1.11 Parameter und Lösungen der enzymatischen HPLC-Methode

Folgende Parameter wurden bei der HPLC-Untersuchung verwendet:

Laufmittel	: Verdünnte H ₃ PO ₄ (pH 3,5)
Reagenzlösung	: 4 mg p-Hydroxyphenylelessigsäure und 10 mg Meerrettichperoxidase in 250 ml 0,01 molare KH ₂ PO ₄ (pH 7.0)
Flußrate (ml/min)	: Laufmittel: 0,5; Reagenz 1: 0,5
Säule	: Alltech Hypersil ODS (RP-18) 5 Micron
Detektion	: Fluoreszenz: $\lambda_{\text{ex}} = 285 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 410 \text{ nm}$
Laufmittelpumpe	: Merck Hitachi L-6000A
Injektionsventil	: Rheodyne 7725i mit einer 20 μl Probenschleife
Fluoreszenzdetektor	: Merck Hitachi F1000
Integrator	: Merck D-2500 Chromato-Integrator

7.1.12 Parameter und Lösungen der nichtenzymatischen HPLC-Methode

Folgende Parameter wurden bei der HPLC-Untersuchung verwendet:

Laufmittel	: Verdünnte H ₃ PO ₄ (pH 3,5)
Reagenzlösung	: 0,7 g Ammoniumeisen(II)-sulfat-Hexahydrat (gelöst in 2 ml 20 %iger H ₂ SO ₄) und 1,0 g N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin-dihydrochlorid in 500 ml tridestilliertem Wasser
Flußrate (ml/min)	: Laufmittel: 0,5; Reagenz: 0,5
Säule	: RP-18 Cs-Chromatographieservice
UV/VIS-Detektion	: $\lambda = 553 \text{ nm}$
Laufmittelpumpe	: Merck Hitachi 655A-11
Injektionsventil	: Rheodyne 7725i mit einer 20 μl Probenschleife
Fluoreszenzdetektor	: HP-1046A
Integrator	: Merck Hitachi D-2000 Chromato-Integrator

7.1.13 Kalibrierung der nichtenzymatischen HPLC-Methode am Beispiel von H_2O_2 , MHP und EHP

HP-Konz. [μ M]	Gemittelt Peakfläche [FE]			HP-Konz. [μ M]	Gemittelt Peakfläche [FE]		
	H_2O_2	MHP	EHP		H_2O_2	MHP	EHP
0,05	624,4	571,2	584,6	0,6	6628,7	6356,0	7207,2
0,1	1117,5	1048,2	1229,8	0,7	7759,8	7290,0	8470,4
0,2	2223,8	2196,2	2314,0	0,8	8836,2	8326,0	9491,0
0,3	3311,4	3117,4	3593,0	0,9	9966,7	9339,6	10826,4
0,4	4403,7	4219,8	4977,4	1,0	11061,8	10231,2	12227,4
0,5	5556,2	5046,8	5939,6				

Tab. 49: Gemittelte Kalibrierdaten der nichtenzymatischen HPLC-Methode

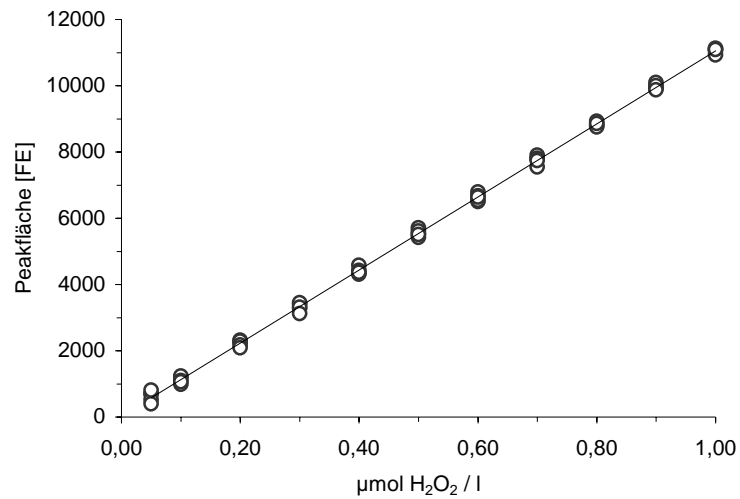


Abb. 54: Abhängigkeit der Peakfläche von der H_2O_2 -Konzentration

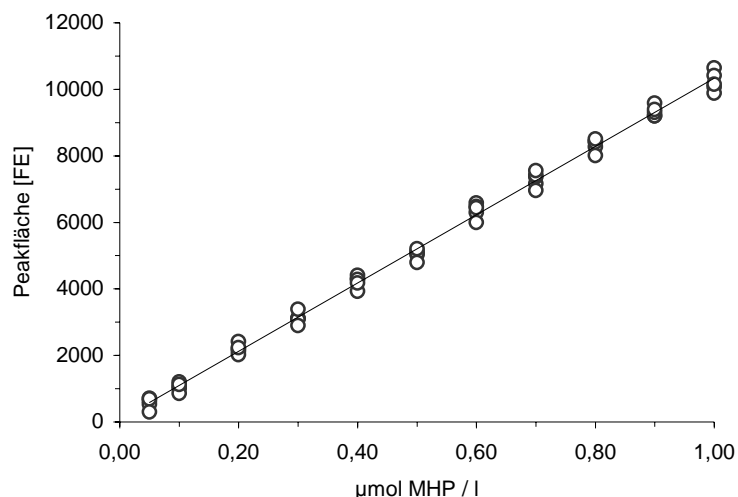


Abb. 55: Abhängigkeit der Peakfläche von der MHP-Konzentration

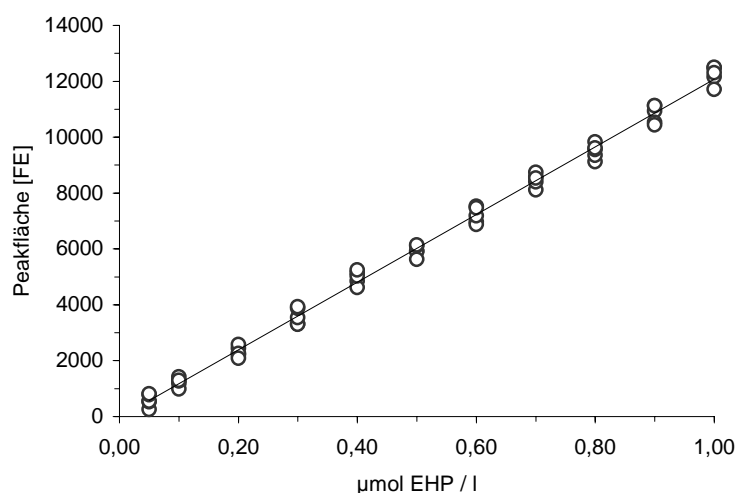


Abb. 56: Abhängigkeit der Peakfläche von der EHP-Konzentration

Verfahrenskenngrößen	Werte		
	H ₂ O ₂	MHP	EHP
Anzahl der Meßwerte	55	55	55
Steigung	11029,4 FE · l · µmol ⁻¹	10263,2 FE · l · µmol ⁻¹	12104,2 FE · l · µmol ⁻¹
Achsenabschnitt	25,2 FE	71,0 FE	- 28,9 FE
Korrelationskoeffizient	0,9991	0,9964	0,9956
Verfahrensstandardabweichung	0,01 µmol · l ⁻¹	0,02 µmol · l ⁻¹	0,02 µmol · l ⁻¹
Verfahrensvariationskoeffizient	1,84 %	3,75 %	4,14 %
Nachweisgrenze	0,03 µmol · l ⁻¹	0,04 µmol · l ⁻¹	0,05 µmol · l ⁻¹
Erfassungsgrenze	0,06 µmol · l ⁻¹	0,08 µmol · l ⁻¹	0,10 µmol · l ⁻¹
Bestimmungsgrenze	0,10 µmol · l ⁻¹	0,13 µmol · l ⁻¹	0,16 µmol · l ⁻¹

Tab. 50: Verfahrenskenngrößen nach DIN 32 645^[57] der nichtenzymatischen HPLC-Methode

7.1.14 Bestimmung der H₂O₂-, MHP- und EHP-Prüfgaskonzentrationen mittels Cryo-Sampling und nichtenzymatischer HPLC-Methode

Probenahmezeit: 60 min

Probengasstrom: 2 l · min⁻¹

Konzentration der Strip-Lösung [μM]	Prüfgaskonzentration		Konzentration der Strip-Lösung [μM]	Prüfgaskonzentration	
	[ppbv]	[μg · m ⁻³]		[ppbv]	[μg · m ⁻³]
250	29,661	45,020	25	2,748	4,171
250	29,682	45,052	25	2,748	4,171
100	11,447	17,375	10	1,056	1,603
100	11,588	17,589	10	1,019	1,547
75	8,679	13,713	5	0,499	0,757
75	8,593	13,042	5	0,492	0,747
50	5,363	8,140	1	0,115	0,175
50	5,402	8,199	1	0,104	0,158
50	5,457	8,283	0,5	0,055	0,083
50	5,442	8,260	0,5	0,062	0,094

Tab. 51: Abhängigkeit der H₂O₂-Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung

Konzentration der Strip-Lösung [μM]	MHP- Prüfgaskonzentration		Konzentration der Strip-Lösung [μM]	EHP- Prüfgaskonzentration	
	[ppbv]	[μg · m ⁻³]		[ppbv]	[μg · m ⁻³]
100	14,576	31,247	100	16,782	46,479
100	14,843	31,819	100	16,451	45,562
75	10,782	23,113	75	12,350	34,204
75	11,008	23,598	75	12,639	35,005
50	7,045	15,102	50	7,930	21,963
50	7,394	15,851	50	8,175	22,641
10	1,044	2,238	10	1,577	4,368
10	1,066	2,285	10	1,694	4,692
10	1,052	2,255	10	1,447	4,008
10	1,208	2,590	10	1,525	4,224
10	1,152	2,470	10	1,483	4,107

Tab. 52: Abhängigkeit der MHP- und EHP-Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung

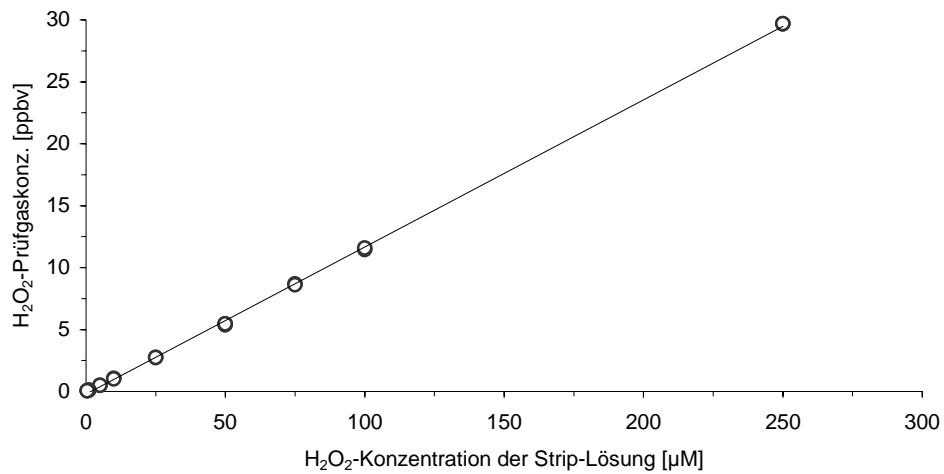


Abb. 57: Abhängigkeit der H₂O₂-Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung

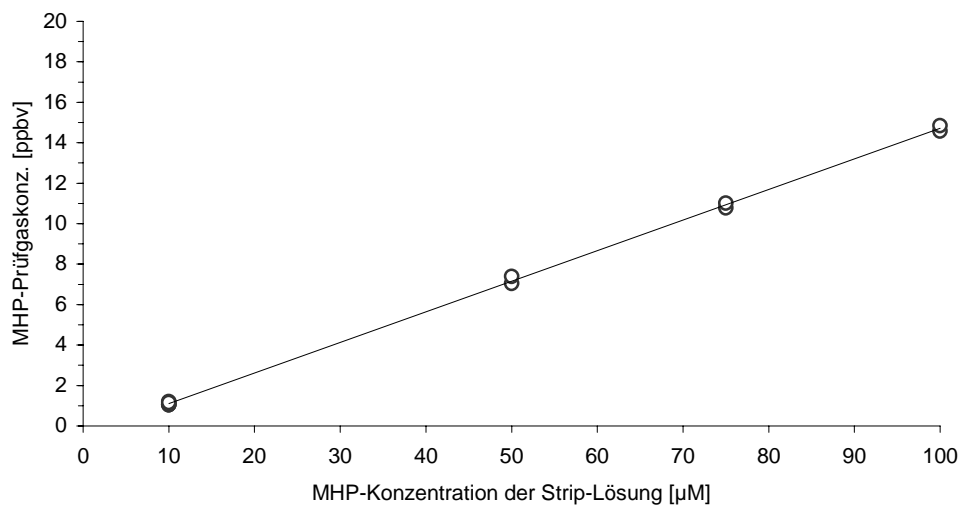


Abb. 58: Abhängigkeit der MHP-Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung

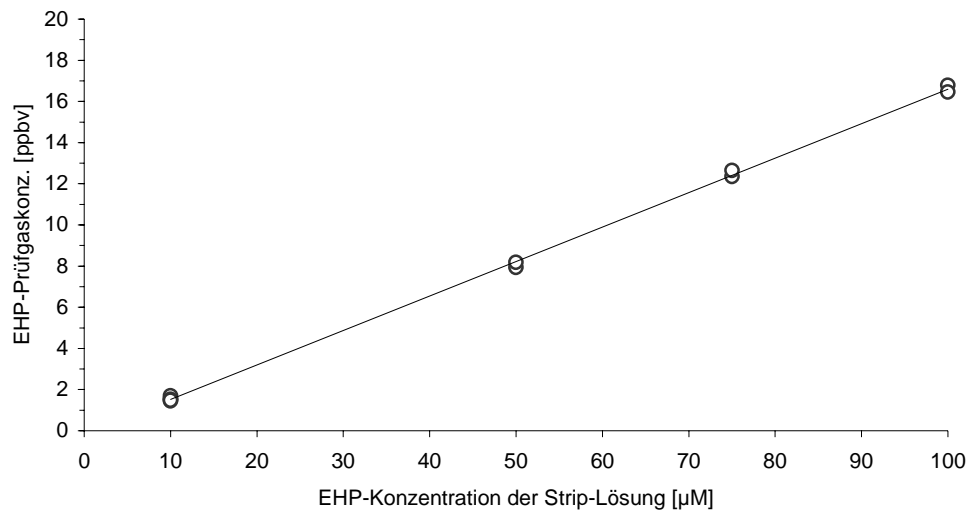


Abb. 59: Abhängigkeit der EHP-Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung

<i>Eigenschaften der Funktionen</i>	<i>Wert</i>		
	H ₂ O ₂	MHP	EHP
Anzahl der Meßwerte	20	11	11
Steigung	0,119 ppbv · µM ⁻¹	0,151 ppbv · µM ⁻¹	0,168 ppbv · µM ⁻¹
Achsenabschnitt	-0,2199 ppbv	-0,3965 ppbv	-0,1591 ppbv
Korrelationskoeffizient	0,9997	0,9997	0,9997
Verfahrensstandardabweichung	1,62 µM	0,86 µM	0,97 µM
Verfahrensvariationskoeffizient	2,9 %	1,9 %	2,1 %

Tab. 53: Kenngrößen nach DIN 32 645^[57] für die H₂O₂-, MHP- und EHP-Prüfgaserzeugung

7.1.15 Synthese einer HMHP-Lösung

In einem 250-ml-Meßkolben werden 100 ml einer 10 mM H_2O_2 -Lösung mit 2,5 ml 0,1 M NaOH-Lösung vermischt. Anschließend werden 0,2792 g Paraformaldehyd hinzugegeben, mit dest. Wasser aufgefüllt und gut geschüttelt. Die Reaktionslösung sollte nun einen pH-Wert von 10 besitzen, wodurch es zur Bildung von HOO^- kommt. Nach etwa 5 min ist das Paraformaldehyd vollständig gelöst. Die Anfangskonzentration von H_2O_2 beträgt 4 mM und von Paraformaldehyd 3,72 mM.

Nach etwa einer Stunde werden 2,5 ml der Reaktionslösung in einen 500-ml-Meßkolben mit 0,5 ml 0,5 M Schwefelsäure gegeben und aufgefüllt. Die Lösung sollte nun einen pH-Wert von etwa 3 besitzen. Der niedrige pH-Wert dient zur Erhöhung der Lebensdauer von HMHP. Ungefähkonzentrationen der Lösung: H_2O_2 2,8 μM ; HMHP 14,6 μM ; BMHP 2,6 μM

7.1.16 Eigenschaften der Meßgeraden der H_2O_2 -Artefaktbildung beim Cryo-Sampling

Größe	Wert			
	38 %ige Feuchte	60 %ige Feuchte	75 %ige Feuchte	100 %ige Feuchte
Anzahl der Meßwerte	10	10	10	10
Steigung [pptv · ppbv ⁻¹]	2,414	2,443	2,507	2,622
Achsenabschnitt [pptv]	- 22,700	- 9,212	- 0,933	7,841
Korrelationskoeffizient	0,9898	0,9898	0,9773	0,9859
Verfahrensstd.abw. [ppbv]	1,58	1,90	2,81	2,18
Verfahrensvar.koef. [%]	2,56	3,03	4,54	3,56

Tab. 54: Kenngrößen nach DIN 32 645^[57] für die H_2O_2 -Artefaktbildung

7.1.17 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze

Für die Berechnung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645^[57] wurde die indirekte Kalibrierkurvenmethode gewählt. Hierbei werden zur Ermittlung der Verfahrenskenngrößen alle Kalibrierwerte verwendet, die um den Faktor 10 über der Nachweisgrenze liegen. In dieser Arbeit werden die Verfahrenskenngrößen mit dem Programm KALIBO^[58] berechnet, wobei eine einseitige statistische Sicherheit von 99 % und eine geforderte Mindestpräzision von 33,3 % gewählt wurde.

7.2 Verzeichnis der verwendeten Geräte

Enzymatische HPLC

Laufmittelpumpe (Merck Hitachi L-6000A Liquid Chromatograph)
Fluoreszenzdetektor (Merck Hitachi F1000 Fluorescence Spectrophotometer)
Säule (Alltech Hypersil ODS (RP-18) 5 Micron)
Integrator (Merck Hitachi D-2500 Chromato-Integrator)
Injektor (Rheodyne 7725i mit 20µl Probenschleife)

Nichtenzymatische HPLC

Laufmittelpumpe (Merck Hitachi 655A-11 Liquid Chromatograph)
UV/VIS-Detektor (Shimadzu SPD-6AV UV-VIS Spectrophotometric Detector)
Säule (Merck ODS (RP-18) Li-Chrosphere)
Integrator (Merck Hitachi D-2000 Chromato-Integrator)
Injektor (Rheodyne 9125 mit 20µl Probenschleife)

Prüfgasbestimmung KI-, FOX- und Hartkamp-Methode

Spektrometer (Unicam 8600 UV/VIS-Spectrometer)

Ozon-Prüfgasbestimmung

UV-Ozon-Analysator (Model TE49 Thermo-Environmental Instruments Inc.)

Prüfgasapparatur

Wendel-Thermostat (MgW Messgeräte-Werke C6)
Massendurchflußmesser 0-10 NI/min (Brooks Instruments B.V. 5811-51C3B4C)
Massendurchflußmesser 0-2 NI/min (Brooks Instruments B.V. 5810)
Schwebekörperdurchflußmesser 500 NI/h (Krohne 182530-7)
UV-Lampen-Gehäuse (Ströhlein-Labortechnik IR-01)
UV-Lampe (253,7 nm Hg-Dampflampe 100 mA/500V Gräntzel-Karlsruhe)
Transformator (Gräntzel-Karlsruhe 80-250 mA; 2000V Sekundär)
Membranpumpen (Hauseigen 0-3 l/min)
Gasuhren (Naße Bauart Ritter-Kunststoffwerk 1m³)
Schlauchpumpe: Ismatec Instruments MV-MS3

7.3 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Diffusionstrennung von Gasen	8
Abb. 2: Schematische Darstellung der Denuder-Querschnitte	9
Abb. 3: Schematische Darstellung eines Ozon-Prüfgas-Generators.....	11
Abb. 4: Schematische Darstellung eines Wendelreaktors zur Prüfgaserzeugung.....	13
Abb. 5: Ozon-Absorptions-Spektrum im Bereich von 200 – 300 nm.....	15
Abb. 6: Durchfluß-Blockschaltbild vom UV-Ozon-Analysator Modell TE49 der Firma Thermo-Environmental Instruments Inc.	16
Abb. 7: Schematische Darstellung der eingesetzten Gesamtprüfgasapparatur	21
Abb. 8: Schematische Darstellung der Gasprobeninjektoren zur Prüfgasbestimmung.....	22
Abb. 9: Schematische Darstellung einer Kühlfalle.....	23
Abb. 10: Schematischer Aufbau der eingesetzten HPLC-Systeme	23
Abb. 11: Absorptionsspektrum einer gepufferten Iod / Kaliumiodid-Lösung	24
Abb. 12: Kalibrierfunktion der Kaliumiodid-Methode.....	26
Abb. 13: Abhängigkeit der Prüfgaskonzentration vom Lampenstrom (KI-Methode)	28
Abb. 14: Abhängigkeit der Prüfgaskonzentration vom Lampenstrom (UV-Methode).....	29
Abb. 15: Vergleich der KI- und UV-Methode.....	30
Abb. 16: Abhängigkeit der H ₂ O ₂ -Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung	32
Abb. 17: Absorptionsspektrum des [Fe-XO] ³⁺ -Komplexes	33
Abb. 18: Absorptionsspektrum des Peroxovanadat-Komplexes	34
Abb. 19: Abhängigkeit der Peakfläche von der H ₂ O ₂ -Konzentration	36
Abb. 20: Abhängigkeit der H ₂ O ₂ -Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung	37
Abb. 21: Absorptionsspektrum des DMPD-Radikalkations.....	38
Abb. 22: Chromatogramm einer 10 µM H ₂ O ₂ -, MHP- und EHP-Mischung	39
Abb. 23: Vergleichende Darstellung der ermittelten H ₂ O ₂ -Prüfgaskonzentrationen.....	40
Abb. 24: Vergleich der ermittelten MHP-Prüfgaskonzentration mit Cryo-HPLC- und Gasprobeninjektor-FOX-Methode.....	41
Abb. 25: Vergleich der ermittelten EHP-Prüfgaskonzentration mit Cryo-HPLC- und Gasprobeninjektor-FOX-Methode.....	41
Abb. 26: Konzentrationsverlauf von H ₂ O ₂ , HMHP und BMHP bei der Reaktion von H ₂ O ₂ und CH ₂ O in alkalischer Lösung	44
Abb. 27: Chromatogramm der Reaktionslösung nach 64 min.....	45
Abb. 28: Chromatogramm der eingesetzten Striplösung zur Prüfgasherstellung von HMHP.....	45
Abb. 29: Chromatogramm des untersuchten Prüfgases (Sampling-Lösung).....	46
Abb. 30: H ₂ O ₂ -Artefaktbildung in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration und der relativen Feuchte.....	50
Abb. 31: H ₂ O ₂ -Konzentration als Funktion der Kühlfalltemperatur.....	51
Abb. 32: Abstandhalter (alle Angaben in mm).....	52
Abb. 33: Ozonolyse von ungesättigten Polymeren.....	54
Abb. 34: Struktur eines Nitrilkautschuk	56
Abb. 35: Mögliche Polyisoprenstrukturen.....	58
Abb. 36: Strukturformel von Polyvinylpyrrolidon	59

Abb. 37: Strukturformel von Poly-2,4-dimethyl-phenylenoxid.....	60
Abb. 38: Strukturformel eines modifizierten p-Polyphenylens.....	61
Abb. 39: Strukturformel von IPPD.....	64
Abb. 40: Reaktionsverlauf von Indigo-Derivaten mit Ozon.....	65
Abb. 41: Adsorption von Ozon an einer Wassermonoschicht.....	66
Abb. 42: Prozentuale Ozonverminderung der Scrubber bei ca. 65 ppbv O ₃	68
Abb. 43: Emittiertes H ₂ O ₂ [ppbv].....	69
Abb. 44: Verhältnis von emittiertem H ₂ O ₂ [ppbv] und vermindertem O ₃ [ppbv]	69
Abb. 45: Ozon-Aufnahmevermögen des Noxon-SDD (34 x 5) mm	71
Abb. 46: Ozon-Aufnahmevermögen des Noxon-SDD (87 x 5) mm	72
Abb. 47: Reaktionsverlauf zur Bildung von H ₂ O ₂ aus dem Criegee-Intermediat.....	77
Abb. 48: Abhängigkeit der Extinktion von der H ₂ O ₂ -Konzentration	84
Abb. 49: Abhängigkeit der H ₂ O ₂ -Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung	85
Abb. 50: Abhängigkeit der MHP-Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung.....	86
Abb. 51: Abhängigkeit der EHP-Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung.....	87
Abb. 52: Abhängigkeit der Extinktion von der H ₂ O ₂ -Konzentration	89
Abb. 53: Abhängigkeit der H ₂ O ₂ -Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung	91
Abb. 54: Abhängigkeit der Peakfläche von der H ₂ O ₂ -Konzentration	93
Abb. 55: Abhängigkeit der Peakfläche von der MHP-Konzentration	94
Abb. 56: Abhängigkeit der Peakfläche von der EHP-Konzentration	94
Abb. 57: Abhängigkeit der H ₂ O ₂ -Prüfgaskonzentration von der Konzentration de Strip-Lösung	96
Abb. 58: Abhängigkeit der MHP-Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung.....	96
Abb. 59: Abhängigkeit der EHP-Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung.....	97

7.4 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Kalibrierdaten der Kaliumiodid-Methode	25
Tab. 2: Verfahrenskenngrößen nach DIN 32 645 ^[57] der Kaliumiodid-Methode	26
Tab. 3: Abhängigkeit der Prüfgaskonzentration vom Lampenstrom (KI-Methode).....	27
Tab. 4: Abhängigkeit der Prüfgaskonzentration vom Lampenstrom (UV-Methode)	28
Tab. 5: Abhängigkeit der H ₂ O ₂ -Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung.....	32
Tab. 6: Verfahrenskenngrößen nach DIN 32 645 ^[57] zur H ₂ O ₂ -Prüfgaserzeugung	32
Tab. 7: Kalibrierdaten der enzymatischen HPLC-Methode.....	35
Tab. 8: Verfahrenskenngrößen nach DIN 32 645 ^[57] der enzymatischen HPLC-Methode (* NWG, EG und BG sind aufgrund der Meßwertanzahl kritisch zu betrachten.).....	36
Tab. 9: Abhängigkeit der H ₂ O ₂ -Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung.....	37
Tab. 10: Kenngrößen nach DIN 32 645 ^[57] zur H ₂ O ₂ -Prüfgaserzeugung.....	38
Tab. 11: Zusammenstellung der ermittelten H ₂ O ₂ -Prüfgaskonzentrationen bei Verwendung unterschiedlicher Probenahme- und Bestimmungsmethoden.....	40
Tab. 12: Zusammenstellung der ermittelten MHP- und EHP-Prüfgaskonzentrationen.....	41
Tab. 13: Hydroperoxid-Wiederfindung bezogen auf Cryo-HPLC	42
Tab. 14: Vergleich der Prüfgaskonzentrationen bei unterschiedlicher Probnahme (Absorption in verdünnter Phosphorsäure gegenüber Cryo-Sampling).....	43
Tab. 15: Berechnung der relativen Luftfeuchte im Hydroperoxid-Prüfgas	47
Tab. 16: Gemessene Konzentrationsverhältnisse im Wendelreaktor und Henry-Konstanten bei 20 °C	48
Tab. 17: Meßwerte der H ₂ O ₂ -Artefaktbildung in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration und der relativen Feuchte	49
Tab. 18: Gemittelte H ₂ O ₂ -Konzentration für verschiedene Eistemperaturen	51
Tab. 19: Meßdaten der Tyrin-Ozon-Scrubber	55
Tab. 20: Meßdaten der Nitrisil-Ozon-Scrubber.....	56
Tab. 21: Meßdaten der Baypren 115-Ozon-Scrubber.....	57
Tab. 22: Meßdaten der Keltan 4802-Ozon-Scrubber.....	58
Tab. 23: Meßdaten des cis-1,4-Polyisopren-Ozon-Scrubber.....	59
Tab. 24: Meßdaten der PVP-Ozon-Scrubber.....	60
Tab. 25: Meßdaten der PPO-Ozon-Scrubber.....	61
Tab. 26: Meßdaten der Noxon-Ozon-Scrubber	62
Tab. 27: Meßdaten der Cetylamin-Ozon-Scrubber.....	63
Tab. 28: Meßdaten der IPPD-Ozon-Scrubber	64
Tab. 29: Meßdaten der Indigo-Ozon-Scrubber.....	66
Tab. 30: Meßdaten der Kieselgel-Ozon-Scrubber.....	67
Tab. 31: Meßdaten des Noxon-Ozon-Scrubbers (SDD: 34 x 5 mm).....	70
Tab. 32: Meßdaten des Noxon-Ozon-Scrubbers (SDD: 87 x 5 mm).....	71
Tab. 33: Gegenüberstellung der prozentualen Ozonverminderung der aktivsten Materialien	77
Tab. 34: Funktionskenngrößen der Ozonkonzentration als Funktion des Lampenstromes (KI-Methode).....	82
Tab. 35: Funktionskenngrößen der Ozonkonzentration als Funktion des Lampenstromes (UV-Methode)	82

Tab. 36: Eigenschaften der Vergleichsgeraden zwischen KI- und UV-Methode.....	82
Tab. 37: Kalibrierdaten der FOX-Methode	83
Tab. 38: Verfahrenskenngrößen nach DIN 32 645 ^[57] der FOX-Methode	84
Tab. 39: Abhängigkeit der H ₂ O ₂ -Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung.....	85
Tab. 40: Kenngrößen nach DIN 32 645 ^[57] zur H ₂ O ₂ -Prüfgaserzeugung.....	86
Tab. 41: Abhängigkeit der MHP-Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung	86
Tab. 42: Kenngrößen nach DIN 32 645 ^[57] zur MHP-Prüfgaserzeugung.....	87
Tab. 43: Abhängigkeit der EHP-Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung	87
Tab. 44: Kenngrößen nach DIN 32 645 ^[57] zur EHP-Prüfgaserzeugung.....	88
Tab. 45: Kalibrierdaten der Vanadat-Methode.....	89
Tab. 46: Verfahrenskenngrößen nach DIN 32 645 ^[57] der Vanadat-Methode.....	90
Tab. 47: Abhängigkeit der H ₂ O ₂ -Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung.....	90
Tab. 48: Kenngrößen nach DIN 32 645 ^[57] zur H ₂ O ₂ -Prüfgaserzeugung.....	91
Tab. 49: Gemittelte Kalibrierdaten der nichtenzymatischen HPLC-Methode.....	93
Tab. 50: Verfahrenskenngrößen nach DIN 32 645 ^[57] der nichtenzymatischen HPLC-Methode	94
Tab. 51: Abhängigkeit der H ₂ O ₂ -Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung.....	95
Tab. 52: Abhängigkeit der MHP-und EHP-Prüfgaskonzentration von der Konzentration der Strip-Lösung.....	95
Tab. 53: Kenngrößen nach DIN 32 645 ^[57] für die H ₂ O ₂ -, MHP- und EHP-Prüfgaserzeugung.....	97
Tab. 54: Kenngrößen nach DIN 32 645 ^[57] für die H ₂ O ₂ -Artefaktbildung.....	98

7.5 Abkürzungsverzeichnis

η	kinematische Viskosität des Trägergases
ϑ	gemessene Lufttemperatur in °C
λ	Wellenlänge
ρ_a	absolute Feuchte
ρ_s	Sättigungsmenge
Abb.	Abbildung
BG	Bestimmungsgrenze
c	Konzentration
C	Gaskonzentration nach dem Austritt aus einem zylindrischen Rohr
C_o	Gaskonzentration vor dem Eintritt in ein zylindrisches Rohr
D	Diffusionskoeffizient
d	Rohrdurchmesser
DAD	Diffusions-Annular-Denuder
DD	Diffusions-Denuder
DIN	Deutsches Institut für Normung
E	Extinktion
EG	Erfassungsgrenze
f_r	relative Feuchte
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
$h\nu$	Energie eines Lichtquantens (h = Plancksche Konstante; ν = Frequenz)
Gl.	Gleichung
K	Absorptionskoeffizient
k	Konstante
Kap.	Kapitel
I	Intensität nach Absorption
I_o	Intensität vor Absorption
l	Rohrlänge oder Meßzellenlänge
Lsg.	Lösung
NWG	Nachweisgrenze
p	gemessener Luftdruck
p^ϕ	Normluftdruck 1013,25 hPa
p_a	Partialdampfdruck
p_s	Sättigungsdampfdruck
pH	„potentia hydrogenii“ ; Nach Sörensen: negativer dekadischer logarithmus des Zahlenwertes der Wasserstoffionen-Konzentration
ppbv	Volumenkonzentration parts per billion
ppmv	Volumenkonzentration parts per million
pptv	Volumenkonzentration parts per trillion

Q	Durchflußrate
R	allgemeine Gaskonstante $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
R_e	Reynoldszahl
SDD	Streudiffusions-Denuder
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
T	gemessene Lufttemperatur in K
T^ϕ	Normlufttemperatur 273,15 K
Tab.	Tabelle
UV	ultravioletter spektraler Bereich elektromagnetischer Strahlung
\bar{v}	mittlere Strömungsgeschwindigkeit
verd.	verdünnt
VDI	Verein deutscher Ingenieure

7.6 Literaturverzeichnis

- ¹ Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley & Sons Inc., New York, **1986**
- ² Heikes, B.H., *Aqueous H₂O₂ Production from O₃ in Glass Impinger*, Atmospheric Environment **1984**, 18 (7), 1433-1445
- ³ Zika, R.G., Saltzman, E.S., *Interaction of Ozone and Hydrogen Peroxide in Water: Implications for Analysis of H₂O₂ in Air*, Geophysical Research Letters **1982**, 9 (3), 231-234
- ⁴ Dhandapani, B., Oyama, S.T., *Review: Gas Phase Ozone Decomposition Catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental **1997**, 11, 129-166
- ⁵ Smuda, H., *Filtermaterialien zur Ozoneliminierung*, GIT-Labor-Fachzeitschrift **1997**, 41 (1), 65-66
- ⁶ Vennen, H., *Noxon – Ein Kunststoff, der Ozon verschluckt*, Hoechst Heute **1994**, 105, 20-27
- ⁷ Dr. Nitsche, *Noxon-Scrubber – Ozon-Vernichtung mit noXon-S*, Produktinformation der INNOTECH Dr. Nitsche GmbH, Plinztal, **1996**
- ⁸ Grassie, N., Scott, G., *The Practical Significance of Polymer Degradation*, Polymer Degradation and Stabilisation, Cambridge University Press **1985**, 115-217
- ⁹ Jellinek, H.H.G., *Reaktion of Polymers with Pollutant Gases*, Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, **1978**, 431-499
- ¹⁰ Schmidt, R.W.H., Kames, J., Kanter, H.J., Schurath, U., Slemr, F., *A Selective Ozone Scrubber for Application in ambient Nitrogen Dioxide Measurements using the commercial Luminox[®]*, Atmospheric Environment **1995**, 29 (8), 947-950
- ¹¹ Holleman, A.F., Wiberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **1985**, 457-462
- ¹² Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, *Sauerstoff*, Sys-Nr. 3, 8. Aufl., Lieferung 4, Verlag Chemie, Weinheim, **1960**, 990-994
- ¹³ Danielsen, E.F., Mohnen, V.A., *Project dustorm Report: Ozon transport, in situ measurements and meteorological analyses of tropopause folding*, Journal of Geophysical Research **1977**, 82, 5867-5877

- ¹⁴ Warren, B., Johnson, B., Viezee, W., *Stratospheric Ozone in the Lower Troposphere - I. Presentation and Interpretation of Aircraft measurements*, Atmospheric Environment **1981**, 15, 1309-1323
- ¹⁵ Viezee, W., Warren, B., Johnson, B., Hanwant, B., Singh, B., *Stratospheric Ozone in the Lower Troposphere - II. Assesment of Downward Flux and Ground-Level Impact*, Atmospheric Environment **1983**, 17, 1979-1993
- ¹⁶ Kley, D., *Physikalisch-chemische Probleme der Ozonosphäre*, Chemie in unserer Zeit **1974**, 54-62
- ¹⁷ VDI-Richtlinien, *Messung der Ozon-Konzentration – Chemilumineszenz-Verfahren*, VDI 2468 Blatt 4, **1978**
- ¹⁸ Takeuchi, K., Kutsuna, S., Ibusuki, T., *Continuous Measurement of Ozone in Air by Chemiluminescence using Indigo-5,5'-disulphonate*, Analytica Chimica Acta **1990**, 230, 183-187
- ¹⁹ VDI-Richtlinien, *Messung der Ozon-Konzentration – Direktes UV-photometrisches Verfahren (Basisverfahren)*, VDI 2468 Blatt 6, **1978**
- ²⁰ Reiszner, K.D., West, P.W., Environmental Science & Technology **1973**, 7, 526-532
- ²¹ Dräger Probenahme-Handbuch, 1. Ausgabe, Drägerwerk AG Lübeck, **1991**
- ²² Schaef, C., *A Quantitative Ozone Test*, Rubber World **1962**, 79-85
- ²³ Becker, K.H., Ruppert, L., *Abbaumechanismen biogener Kohlenwasserstoffe in der Troposphäre – Laboruntersuchungen am Beispiel des Isoprens*, Bericht Nr. 37, BUGH-Wuppertal, Fachbereich 9, Physikalische Chemie, **1996**
- ²⁴ Gäb, S., Hellpointer, E., Turner, W.V., Korte, F., *Hydroxymethyl Hydroperoxide and Bis(hydroxymethyl) Peroxide from Gas-phase Ozonolysis of Naturally Occurring Alkenes*, Nature **1985**, 316, 535-536
- ²⁵ Hanst, P.L., Gay, B.W., *Atmospheric Oxidation of Hydrocarbons: Formation of Hydroperoxides and Peroxyacids*, Atmospheric Environment **1983**, 11 (17), 2259-2265
- ²⁶ Possanzini, M., Febo, A., Liberti, A., *New Design of a High-Performance Denuder for the Sampling of Atmospheric Pollutants*, Atmospheric Environment **1983**, 17, 2605-2610
- ²⁷ Schilling, M., *Erfassung von Carbonsäuren und Aldehyden in Luft durch Anwendung des Prinzips der diffusionskontrollierten Probenahme*, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Dortmund, **1988**
- ²⁸ Davies, C.N., *Filtration of Droplets in the Nose of the Rabbit*, Proceedings of the Royal Society **1946**, 133B, 282-305

- ²⁹ Gormley, P., Kennedy, M., *Diffusion from a Stream Flowing Through a Cylindrical Tube*, Proceedings of Royal Irish Academy **1949**, 52, 163-169
- ³⁰ VDI-Handbuch, Reinhaltung der Luft, Band 4, **1980**, Richtlinie 3490, *Prüfgase – Herstellverfahren – Übersicht*, Blatt 1, 2, 4, 7-11
- ³¹ Becker, W.J., *Prüfgase und ihre Herstellung (Teil 1-3)*, Staub-Reinhalt. Luft **1977**, 37, Teil1: 183-188, Teil2: 278-283, Teil3: 426-431
- ³² Namiesnik, J., *Generation of Standard gaseous mixtures*, Journal of Chromatography **1984**, 300, 79-108
- ³³ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, *Sauerstoff*, System-Nr. 3, 8. Aufl., Lieferung 4, Verlag Chemie, Weinheim, **1960**, 990-1150
- ³⁴ Seiffert, T., *Entwicklung von Reaktionssystemen zur Bestimmung von Ozon in Luft mit der Dünnschichtröhrchen-Technik*, Diplomarbeit, Fachbereich 9, BUGH Wuppertal, **1996**, 31
- ³⁵ Daum, V., Pehl, B., Hartkamp, H., Buchholz, N., *Neuer Entwicklung in der Kapillardosierttechnik*, Staub – Reinhaltung der Luft **1985**, 45, 54-58
- ³⁶ Hartkamp, H., Gries, H., *Aufbau und Eigenschaften eines Generators zur Erzeugung von Ozon-Prüfgasen*, Staub-Reinhalt. Luft **1974**, 34, 95-98
- ³⁷ Becker, K. H., Heindrichs, A., Schurath, U., *Ein transportables Gerät zur Kalibrierung von Ozonanalystoren durch Messung der optischen Absorption*, Staub-Reinhalt. Luft **1975**, 35, 326-329
- ³⁸ VDI-Richtlinien, Messung der Ozon- und Peroxid-Konzentration, *Kalibrierung von Ozon-Meßverfahren mit Ozon-Generatoren*, VDI 2468 Blatt 2, **1978**
- ³⁹ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, *Sauerstoff*, System-Nr. 3, 8. Aufl., Lieferung 7, Verlag Chemie, Weinheim, **1960**, 2097-2425
- ⁴⁰ Hartkamp, H., Bachhausen, P., *A Methode for the Determination of Hydrogen Peroxide in Air*, Atmospheric Environment **1987**, 21, 2207-2213
- ⁴¹ Moosbach, E., *Gas-Feststoff-Reaktion für die Analyse von Spurenstoffen in belasteten Atomsphären*, Dissertation, Fachbereich 9, BUGH Wuppertal, **1993**, 88-99
- ⁴² Hollemann, A., Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. – 100. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **1985**, 406
- ⁴³ Dietz, R. N., Pruzansky, J., Smith, J. D., *Effect of pH on the Stoichiometry of the iodometric determination of ozone*, Anal. Chem. **1973**, 45, 402-404
- ⁴⁴ Kopczynski, S. L., Bufalini, J. J., *Some observations on stoichiometry of iodometric analyses of ozone at pH 7.0*, Anal. Chem. **1971**, 43, 1126-1127

- ⁴⁵ Becker, K.H., Heindrichs, A., Schurath, U., *Ein transportables Gerät zur Kalibrierung von Ozonanalysator durch Messung der optischen Absorption*, Staub-Reinhalt. Luft **1975**, 35, 326-329
- ⁴⁶ Fresenius, W., Jander, G., *Handbuch der Analytischen Chemie, Elemente der sechsten Hauptgruppe I*, Band VI aα, Springer-Verlag, **1953**, 283-287
- ⁴⁷ Gupta, B. L., *Microdetermination Techniques for H₂O₂ in Irradiated Solutions*, Microchemical Journal **1973**, 18, 363-374
- ⁴⁸ Michaelis, H. W., Hunt, J. W., *Determination of Peroxides and Hydroperoxides in Irradiated Solutions of Nucleic Acid Constituents and DNA*, Analytical Biochemistry **1978**, 87, 135-140
- ⁴⁹ Hellpointner, H., Gäb, S., *Detection of methyl, hydroxymethyl and hydroxyethyl hydroperoxides in air and precipitation*, Nature **1989**, 337, 631-634
- ⁵⁰ Kurth, H.H., Gäb, S., Turner, W.V., Kettrup, A., *A High-Performance Liquid Chromatography System with an Immobilized Enzyme Reaktor for Detektion of Hydrophilic Organic Peroxides*, Analytical Chemistry **1991**, 63 (22), 2586-2589
- ⁵¹ Boddenberg, A., Dissertation in Arbeit, BUGH Wuppertal, Fachbereich 9, **1998**
- ⁵² Nickel, U., *Reaktionen mit Wursterschen Kationen*, Chemie in unserer Zeit **1978**, 12 (3), 89-98
- ⁵³ Viehe, H.G., Merényi, R., Stella, L., Janousek, Z., *Capto-dative Substituenteneffekte bei der Synthese mit Radikalen und Radikophilen*, Angewandte Chemie **1979**, 91, 982-997
- ⁵⁴ Parry, E. P., Hern, D. H., *Stoichiometry of ozone-iodide reaction: significance of iodate formation*, Environ. Sci. Technol. **1973**, 7, 65-66
- ⁵⁵ VDI-Richtlinien, *Messung der Ozon- und Peroxid-Konzentration, Manuelles photometrisches Verfahren, Kaliumiodid-Methode*, VDI 2468 Blatt 1, **1978**
- ⁵⁶ Funk, W., Dammann, V., Donnevert, G., *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, VCH Verlag, Weinheim, **1992**
- ⁵⁷ DIN 32 645, Chemische Analytik, *Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze*, Ausgabedatum Mai **1994**
- ⁵⁸ Vogelgesang, J., *KALIBO – Zur Kalibrierung Ihrer Analyseverfahren*, Shareware, Version 1.1c, Brüssel, **1992**
- ⁵⁹ Hartkamp, H., Bachhausen, P., *A methode for the determination of hydrogen peroxide in air*, Atmospheric Environment **1987**, 21, 2207-2213
- ⁶⁰ Moosbach, E., *Gas-Feststoff-Reaktion für die Analyse von Spurenstoffen in belasteten Atomsphären*, Dissertation, Fachbereich 9, BUGH Wuppertal, **1993**, 88-99

- ⁶¹ Zika, R.G., Saltzman, E. S., *Interaction of Ozone and Hydrogen Peroxide in Water: Implications for Analysis of H₂O₂ in Air*, Geophysical Research Letters **1982**, 9 (3), 231-234
- ⁶² Lörzer, J. C., *Untersuchung zur Bestimmung von organischen Peroxiden in der Gasphase*, Diplomarbeit, Fachbereich 9, BUGH Wuppertal, **1995**
- ⁶³ O'Sullivan, D.W., Lee, M., Noone, B.C., Heikes, B.G., *Henry's Law Constant Determinations for Hydrogen Peroxide, Methyl Hydroperoxide, Hydroxymethyl Hydroperoxide, Ethyl Hydroperoxide, and Peroxyacetic Acid*, Journal of Physical Chemistry **1996**, 100, 3241-3247
- ⁶⁴ Heywang, F., Schmiedel, H., Süß, J., *Physik für technische Berufe*, Ausgabe B, 2. Auflage, Verlag Handwerk und Technik, **1976**, 202-205
- ⁶⁵ Lind, J.A., Kok, G.L., *Henry's Law Determinations for Aqueous Solutions of Hydro Peroxide, Methylhydroperoxide, and Peroxyacetic Acid*, Journal of Geophysical Research **1993**, 91 (D7), 7889-7895
- ⁶⁶ Fels, M., Junkermann, W., *The Occurrence of Organic Peroxid in Air at a Mountain Site*, Geophysical Research Letters **1994**, 21 (5), 341-344
- ⁶⁷ Rosenboom, J., *Optimierung von Gas/Feststoff-Reaktionen für die Prüfröhrchentechnik in der Gasspurenanalytik*, Dissertation, Fachbereich 9, BUGH Wuppertal, **1992**
- ⁶⁸ Schmidt, R.W.H., Kames, J., Kanter, H.J., Schurath, U., Slemr, F., *A Selective Ozone Scrubber for Application in ambient Nitrogen Dioxide Measurements using the commercial Luminox^R*, Atmospheric Environment **1995**, 29 (8), 947-950
- ⁶⁹ Jellinek, H.H.G., *Reaction of Polymers with Pollutant Gases*, Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam – Oxford – New York, **1978**, 431-499
- ⁷⁰ Casper, R., Witte, J., Kuth, G. in: *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim - New York, **1977**, 13, 595-635
- ⁷¹ Gehrman, K. in: *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim - New York, **1977**, 9, 538-541
- ⁷² Rinno, H., Seip, D., Dieter, H., Schröder, G., Straub, F. in: *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim - New York, **1977**, 19, 385f
- ⁷³ Elias, H.-G. in: *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim - New York, **1977**, 15, 421-448
- ⁷⁴ Kaeriyama, K. in: *Polymeric Materials – Encyclopedia*, CRC Press, New York - London, **1996**, 9, 6549-6556

- ⁷⁵ Strutz, H., Fleischer, D., Kulpe, J., Schleicher, A., *Filter Material and Process for removing Ozone from Gases and Liquids*, U.S. Patent Documents 5,423,902, Aug. 23, **1993**
- ⁷⁶ Bailey, P.S., *Ozonation in Organic Chemistry – Nonolefine Compounds*, Academic Press Inc., New York – London, **1982**, 155-201
- ⁷⁷ Abele, M., Albrecht, K.D., Eholzer, U., Freis, H., Langner, G.-P., Hofmann, W. in: *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim - New York, **1977**, 13, 644-649
- ⁷⁸ Seiffert, T., *Entwicklung von Reaktionssystemen zur Bestimmung von Ozon in Luft mit der Dünnschichtröhrchen-Technik*, Diplomarbeit, Fachbereich 9, BUGH Wuppertal, **1996**, 50f
- ⁷⁹ Grosjean, D., Whitmore, P.M., Cass, G.R., *Ozone fading of Natural Organic Colorants: Mechanism and Products of the Reaktion of Ozone with Indigos*, Environmental Sci. Technol. **1988**, 3, 292-298
- ⁸⁰ Holleman, A.F., Wiberg, E., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin – New York, 91. – 100. Aufl., **1985**, 760-764
- ⁸¹ Reimschlüssel, H.K., Mountford, G.A., *On the Adsorption of Ozon on Silica Gel*, Journal of Colloid and Interface Science **1967**, 25, 558-563
- ⁸² Brück, D., Engels, W., *Correlation of the Structural Elements of p-Phenylene Diamine Derivates with Their Antidegradant Activity*, Kautschuk + Gummi . Kunststoffe **1991**, 44 (11), 1014-1018
- ⁸³ Heikes, B. G., *Aqueous H₂O₂ Production from O₃ in Glass Impingers*, Atmospheric Environment **1984**, 18 (7), 1433-1445