

Zusammenfassung:

Mit finanzieller Unterstützung der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) und in Zusammenarbeit mit der QUMA Elektronik und Analytik GmbH, Wuppertal wurde ein automatisierter Hydroperoxidanalysator entwickelt (Abb. 1), der eine selektive Bestimmung von H_2O_2 und organischen Hydroperoxiden in Luft ermöglicht. Der Aufbau des Analysators ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

Nach der kontinuierlichen Probenahme mit einer Sammelwendel werden mit einer Zeitauflösung von 15 min Stichproben durch RP-HPLC analysiert. Zur VIS-Detektion wird ein Nachsäulenreaktionssystem mit Fe(II)/N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin eingesetzt. Der speziell für dieses System entwickelte kompakte und (im Vergleich zu kommerziellen Geräten) preiswerte Detektor besteht aus einer LED, einer flüssigkeitsführenden Kapillare als Absorptionzelle und einem Photomultiplier. Die Nachweisgrenzen liegen bei ca. 10 pptv für H_2O_2 und 20 pptv für Methylhydroperoxid (MHP).

Während der Schneefernerhaus-Kampagne im Juli 2001 erwies sich der Analysator als robust und zuverlässig.

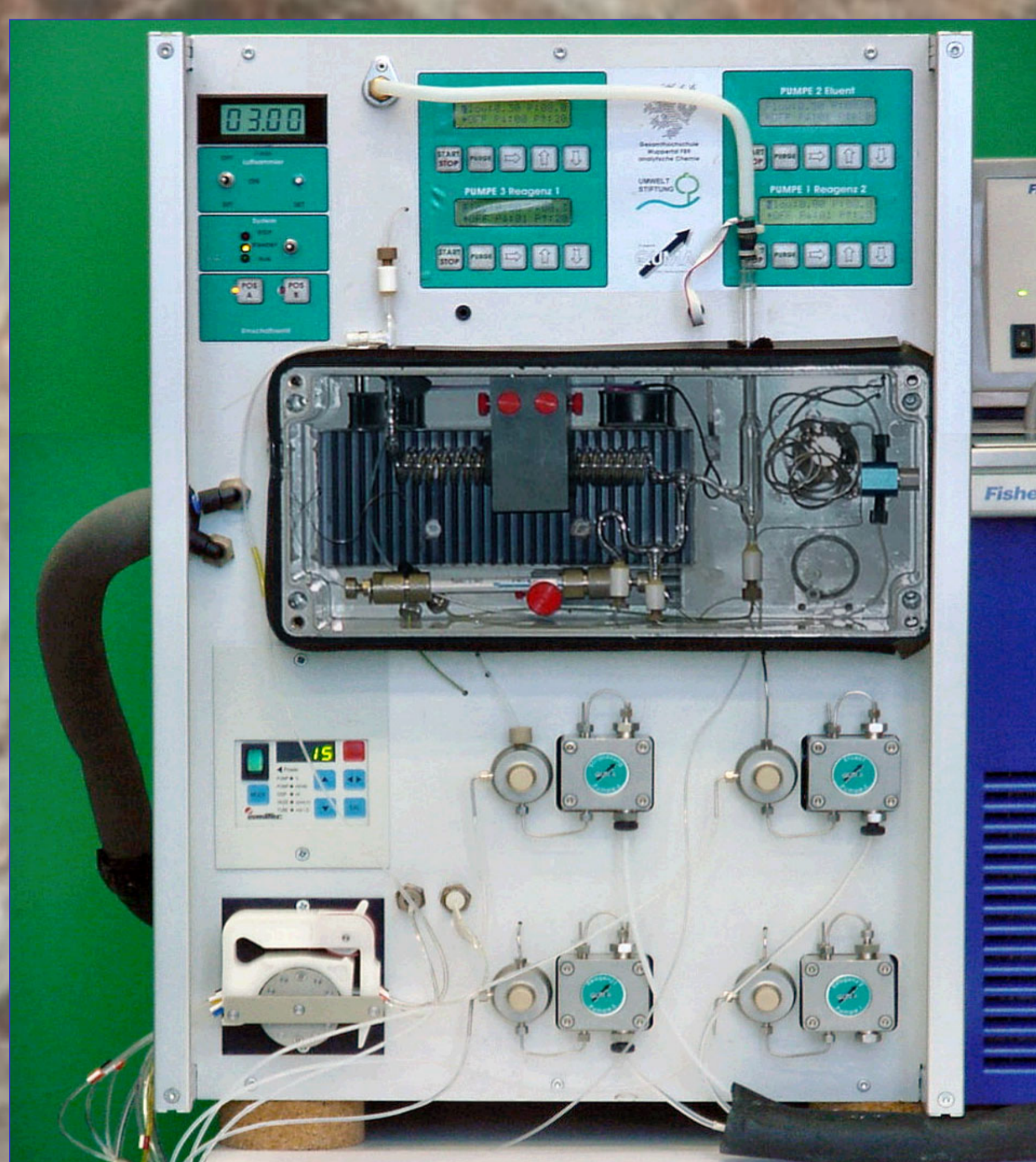


Abb.1: Foto des automatisierten Hydroperoxidanalysators

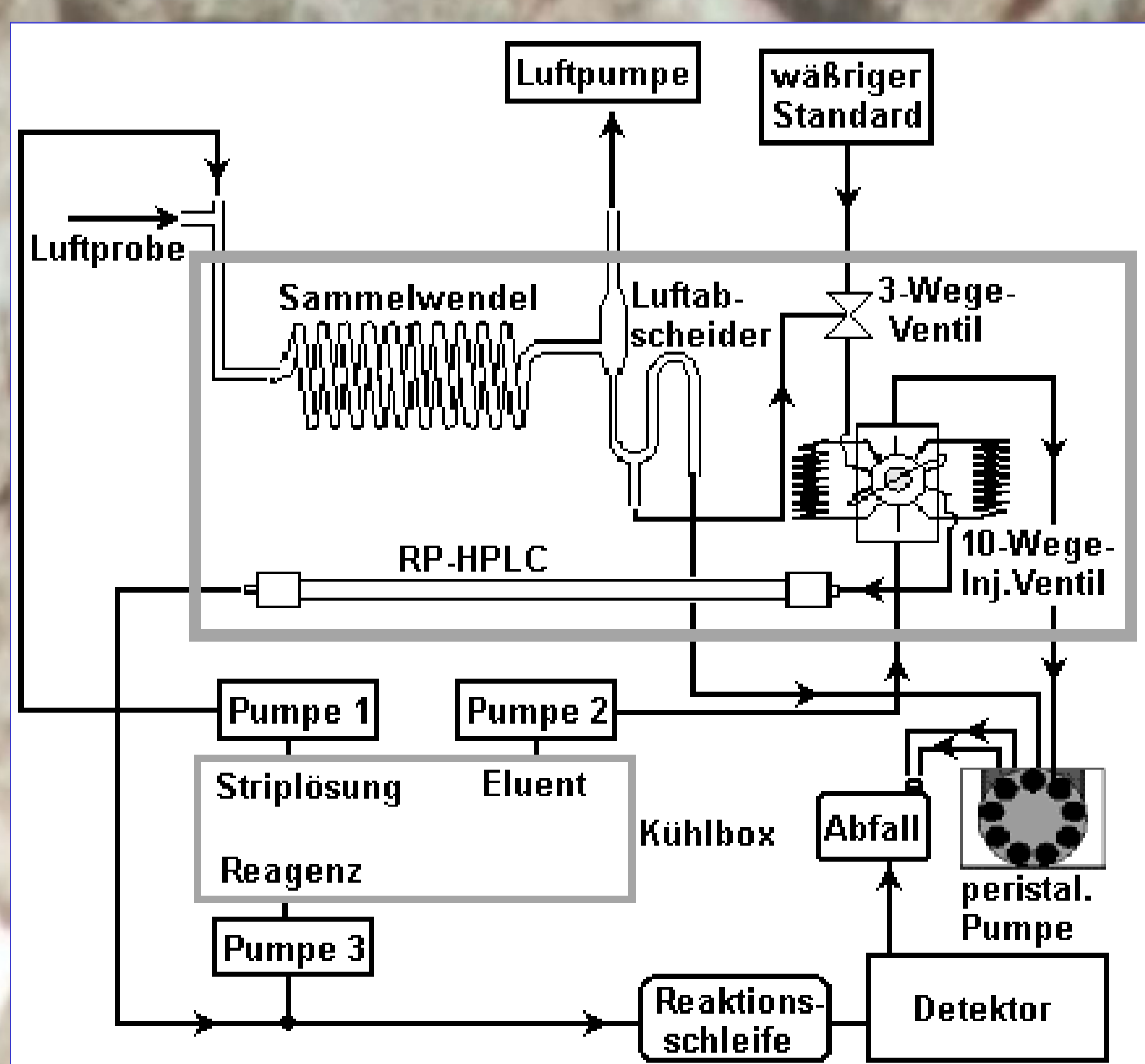


Abb.2: Schematische Darstellung des Hydroperoxidanalysators

Probenahme:

Zur Probenahme werden Luft und wässrige Striplösung durch eine Sammelwendel [1] gefördert. Die hohen Henry-Konstanten der Hydroperoxide insbesondere von H_2O_2 führen zu einer hohen Sammeleffizienz. Die Wendel und die HPLC-Säule sind auf 4°C thermostatisiert. Die niedrige Temperatur dient zur Stabilisierung der Hydroperoxide und wirkt sich zudem positiv auf die Sammeleffizienz aus. Durch ein Drei-Wege-Ventil kann wahlweise die Probe aus der Sammelwendel oder eine wässrige Kalibrierlösung zur Injektionseinheit gelangen. Ein Zehn-Wege-Ventil mit zwei Probeschleifen wird zur Injektion verwendet. Auf diese Weise kann bei einer kontinuierlichen Probenahme abwechselnd aus den zwei Schleifen eine Stichprobe injiziert werden.

Chromatographie:

Zur selektiven Bestimmung der Hydroperoxide [2,3] erfolgt eine Trennung mittels RP-HPLC. Als Eluent wird H_3PO_4 (pH = 3,5) mit einem Fluß von 0,5 mL/min verwendet. Eine Zeitauflösung von 5 min für H_2O_2 und MHP ist möglich. Bei den Schneefernerhaus-Messungen konnte jedoch wegen eines breiten Störsignals nur alle 15 min eine Probe injiziert werden.

Detektion:

Durch Nachsäulenreaktion der Hydroperoxide mit Fe(II)/N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin entstehen farbige Verbindungen, die mit einem von uns entwickelten VIS-Detektor analysiert werden können [4]. Dieser Detektor besteht aus einer preisgünstigen Weißlicht-LED als Lichtquelle, einer 50 cm langen flüssigkeitsführenden Kapillare (LWCC) mit Lichtleiteranschluß [5] als Absorptionseinheit, einem Filter zur Auswahl der Meßwellenlänge und einem Channel-Photo-Multiplier (CPM) (Abb. 3).

Durch die im Vergleich zu herkömmlichen Küvetten längere Absorptionstrecke wird die Empfindlichkeit gesteigert. Der CPM weist einen niedrigen Dunkelstrom auf, ermöglicht eine hohe Verstärkung und erfordert keine Kühlung.

Aufgrund seiner kompakten Bauform kann dieser Detektor besser als kommerzielle Detektoren in den Analysator integriert werden.

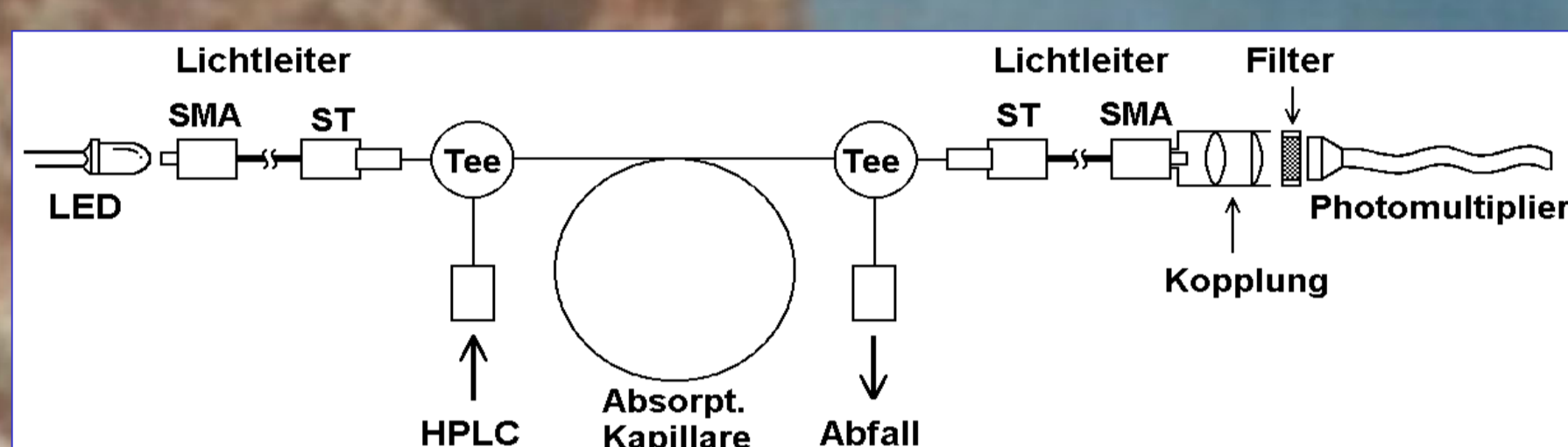


Abb.3: Verbindung der LWCC (Mitte der Abbildung) mit der LED und dem CPM durch SMA-Anschlüsse und Lichtleiter.

Meßergebnisse:

Vom 10. bis 19. Juli 2001 wurde der Hydroperoxidanalysator in der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus getestet. Trotz hoher Niederschlagsmengen, insbesondere in der zweiten Woche, stiegen die Konzentrationen sowohl von H_2O_2 als auch von MHP zeitweise bis in den unteren ppbv-Bereich an. Im folgenden sind einige interessante Tagesgänge der Kampagne dargestellt.

In der Nacht vom 18. auf den 19. Juli 2001 wurden deutlich höhere Hydroperoxidkonzentrationen gemessen als am Tag zuvor (Abb. 4).

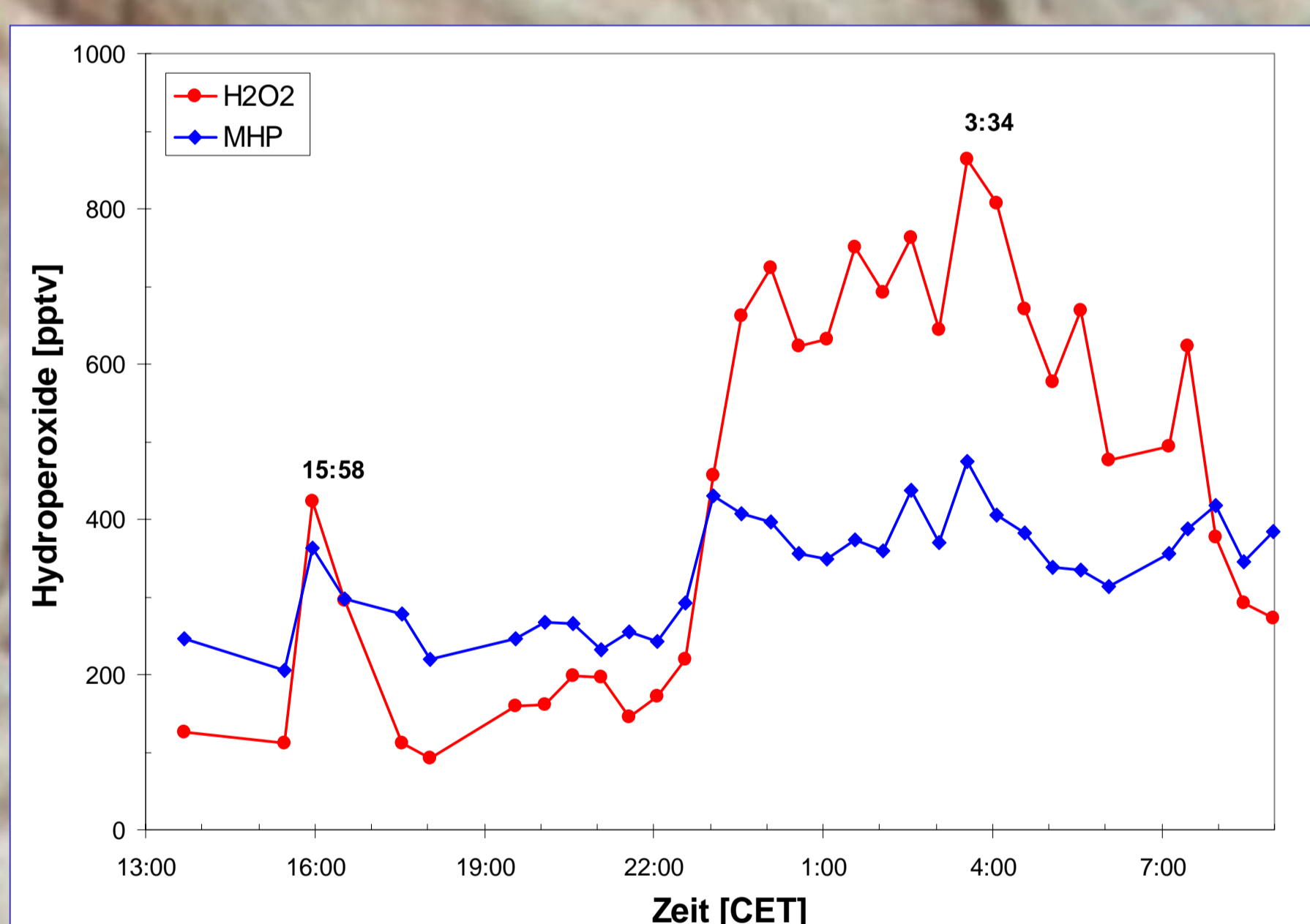


Abb.5: Hoher H_2O_2 und MHP-Gehalt bei Nacht (18 - 19.7. 2001).

Am 15. Juli 2001 stieg der MHP-Gehalt auf bis zu 1,2 ppbv und lag damit untypischerweise über dem von H_2O_2 (Abb. 5). Eine Korrelation mit dem Ozongehalt der Luft war hier nicht nachzuweisen.

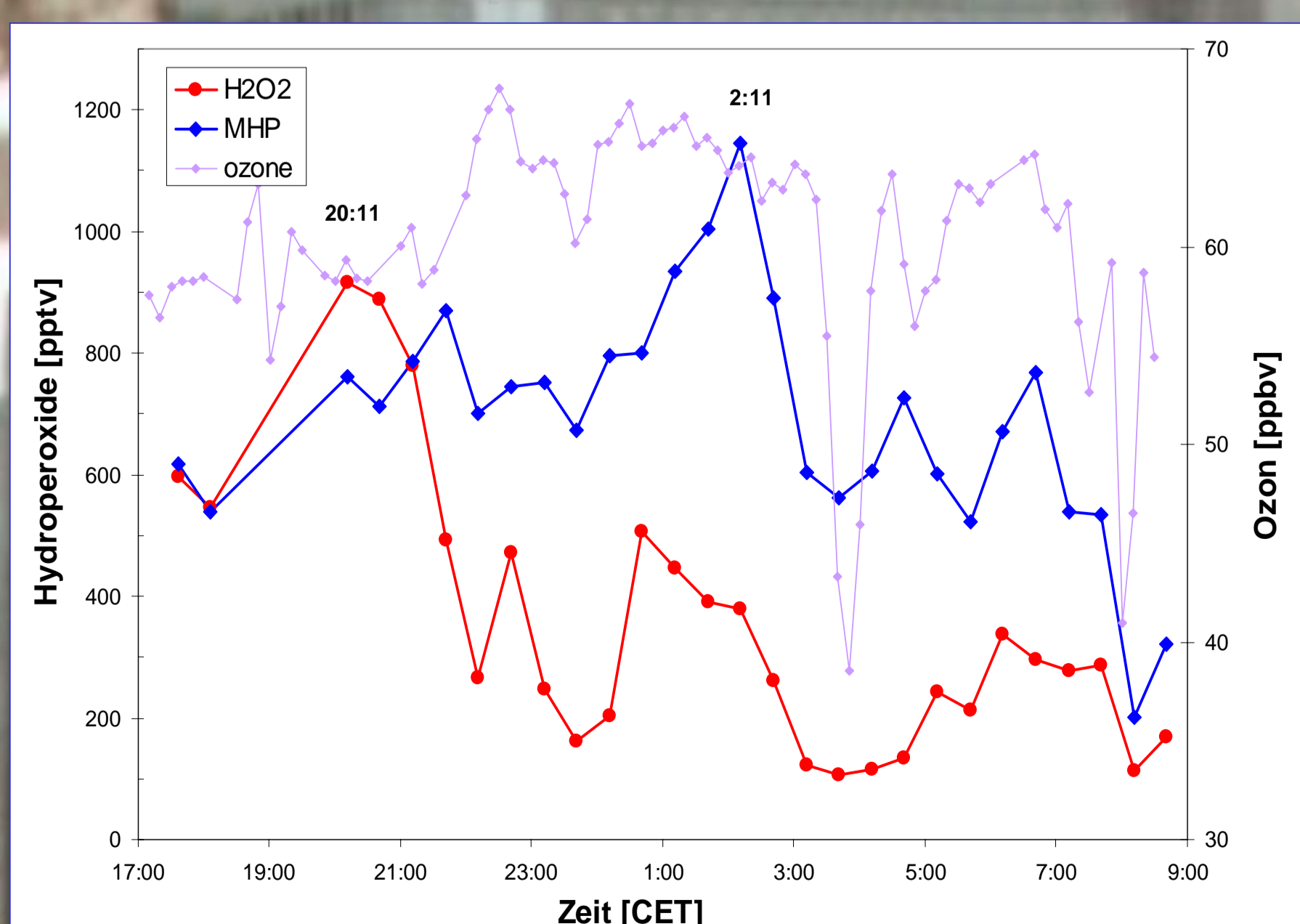


Abb.4: Umkehr der üblichen Verhältnisse von H_2O_2 und MHP ab 20:00 CET (15 - 16.7.2001).

Am Nachmittag und frühen Abend des 16. Juli 2001 (Abb. 6) wurden einige Maxima im Ozongehalt beobachtet, die jeweils mit einem Anstieg des H_2O_2 -Gehaltes korrelierten.

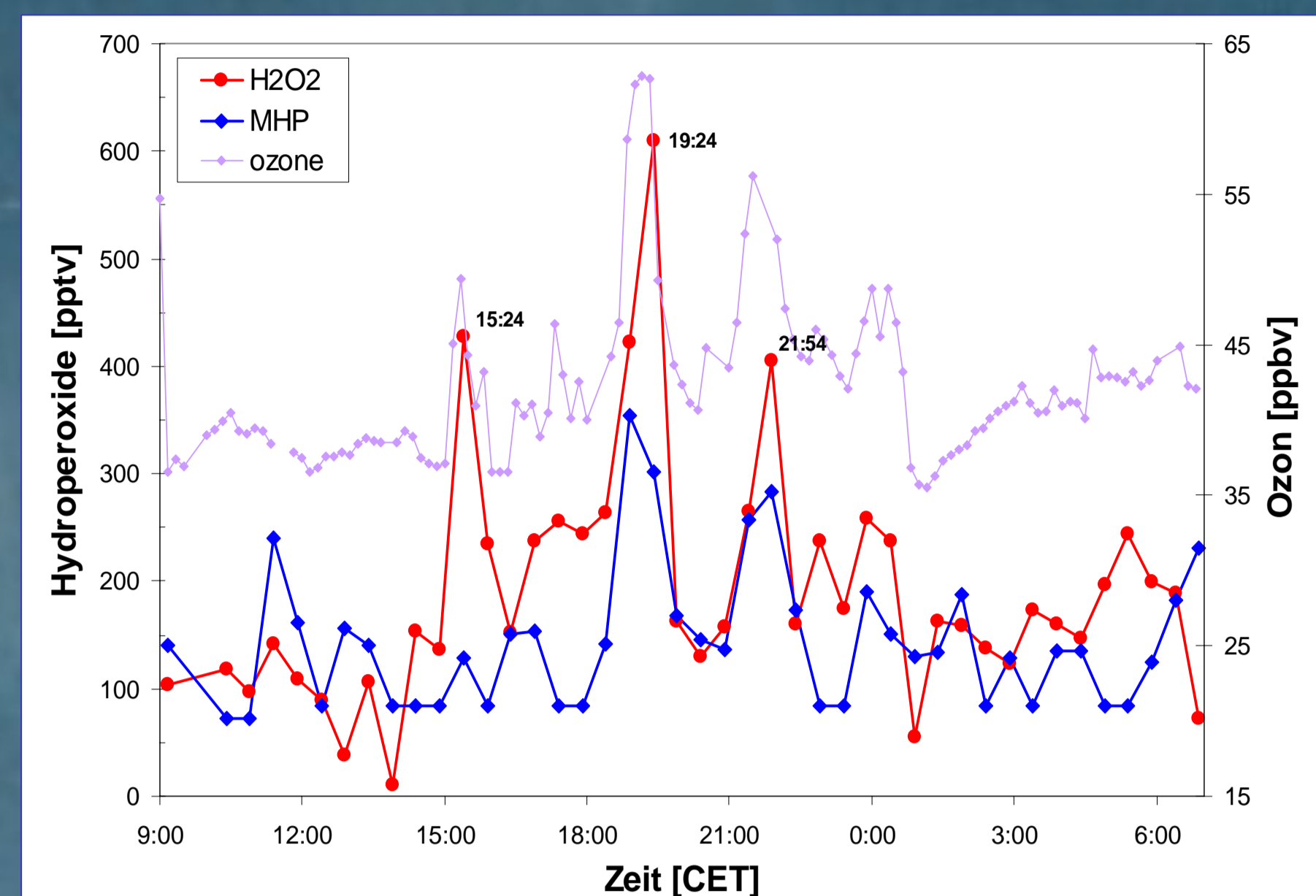


Abb.6: Positive Korrelation der Hydroperoxide mit Ozon am Tag (16 - 17.07.2001).

Eine Anti-Korrelation wurde dagegen in der folgenden Nacht (17. - 18. Juli 2001, Abb. 7) beobachtet: während einer deutlichen Abnahme des Ozongehaltes nahmen sowohl der H_2O_2 - als auch der MHP-Gehalt signifikant zu.

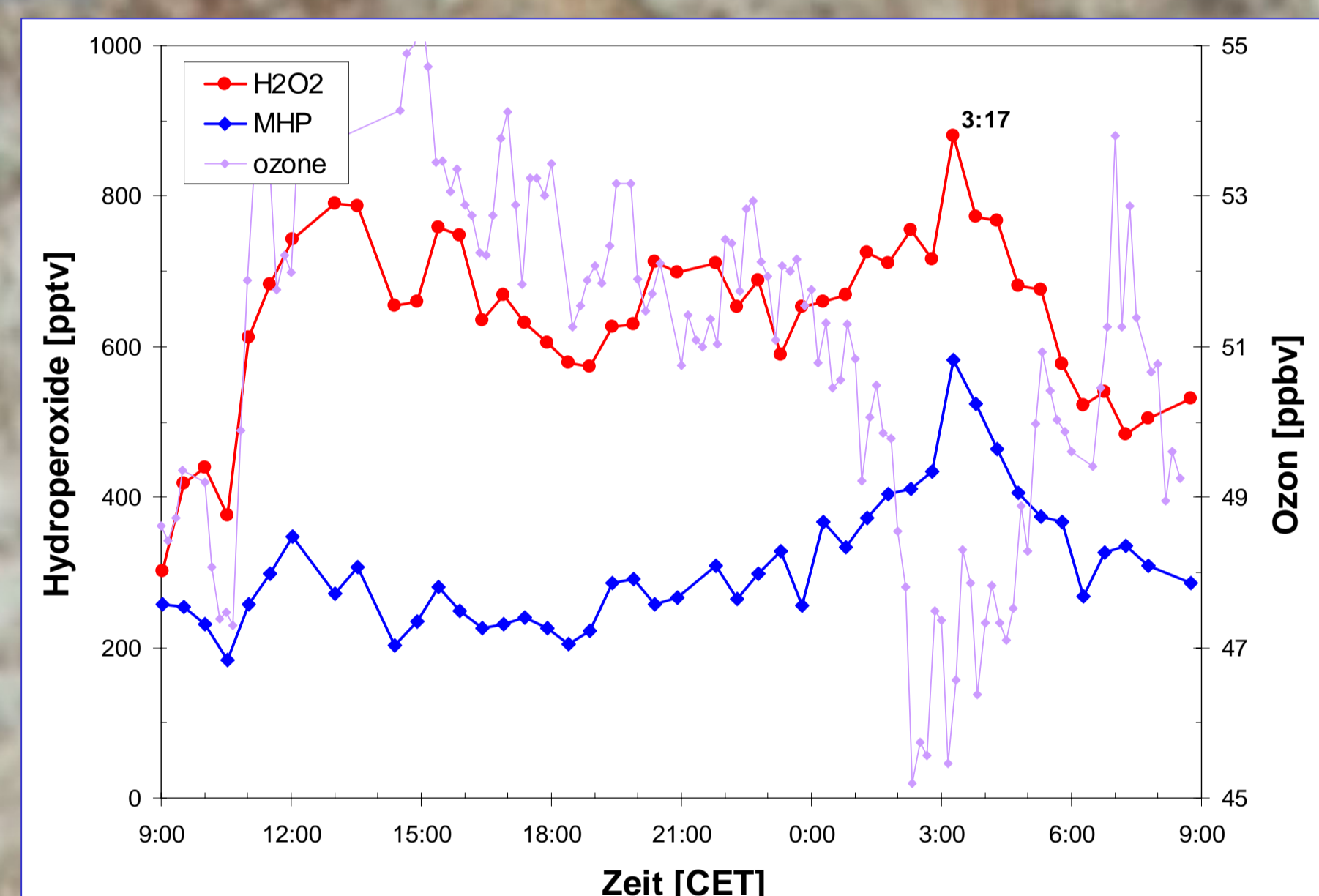


Abb.7: Negative Korrelation von H_2O_2 und MHP mit Ozon während der Nacht (17 - 18.07.2001).

Die Hydroperoxidmeßwerte wurden mit der Sammeleffizienz der Glaswendel korrigiert, die anhand von Prüfgas-Messungen bestimmt wurde.

Die Sammeleffizienz liegt bei einem Gasfluß von 3 L/min und einem Fluß der Striplösung von 0,3 mL/min bei 84 % (H_2O_2) bzw. 50 % (MHP). Die geringere Sammeleffizienz von MHP beruht auf der kleineren Henry-Konstanten dieser Verbindung. Eine höhere Sammeleffizienz wird nur bei höheren Striplösungsflüssen erreicht, die aber aufgrund der zunehmenden Verdünnung zu einer unerwünschten Abnahme der Empfindlichkeit führen.

Keine Korrektur wurde für den Ozongehalt der Luft durchgeführt, da Untersuchungen von anderen sowie von uns gezeigt haben, daß Ozoninterferenzen (anders als beim Kryosampling) bei einer Probenahme mit der Sammelwendel vernachlässigbar sind [6].

Danksagung:

Die Entwicklung des automatisierten Hydroperoxidanalysators in Zusammenarbeit mit der QUMA Elektronik und Analytik GmbH (Wuppertal) wurde durch die DBU unterstützt.

Wir danken Herrn Dr. G. Enders für seine Einladung zur Umweltforschungsstation Schneefernerhaus, wo Herr T. Kautecky und sein Team und Mitglieder anderer Forschungsgruppen sehr hilfsbereit waren. Unser Dank gilt auch dem Deutschen Bundesumweltamt für die Bereitstellung der Ozonkonzentrationen während des Meßzeitraumes.

Literatur:

- [1] A.L. Lazrus, G.L. Kok, S.N. Gitlin, J.A. Lind, B.G. Heikes, R.E. Shetter (1986): Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in air. Anal. Chem. **58**, 594-597
- [2] E. Hellpointner, S. Gáb (1989): Detection of methyl, hydroxymethyl and hydroxyethyl hydroperoxides in air and precipitation. Nature **337**, 631-634
- [3] M. Fels, W. Junkermann (1994): The occurrence of organic peroxides in air at a mountain site. Geophys. Res. Lett. **21**, 341-344
- [4] R. Weller, O. Schrems, A. Boddenberg, S. Gáb, M. Gautrois (2000): Meridional distribution of hydroperoxides and formaldehyde in the marine boundary layer of the Atlantic (48°N-35°S) measured during the Albatross campaign. J. Geophys. Res. **105**, No. D11, 14,401-14,412
- [5] J. Li, P.K. Dasgupta (2000): Measurement of atmospheric hydrogen peroxide and hydroxymethyl hydroperoxide with a diffusion scrubber and light emitting diode-liquid core waveguide-based fluorometry. Anal. Chem. **72**, 5338-5347
- [6] R.G. Zika, E.S. Saltzman (1982): Interaction of ozone and hydrogen peroxide in water: Implication for analysis of H_2O_2 in air. Geophys. Res. Lett. **9**, 231-234