

Gasphase-Massenanalysatorsystem zur Bestimmung der Photostabilität organischer Verbindungen unter simulierten troposphärischen Bedingungen

H. Parlar¹, M. Coelhan¹, D. Vaughan², P. Czermak³, U. Köhler³ und F. Korte⁴

¹ Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München, Institut für Ökologische Chemie, Schulstraße 10, D-8050 Freising-Attaching

² Texas Instruments Deutschland GmbH, Haggertystraße 1, D-8050 Freising

³ CJT Vakuumtechnik GmbH, Asbacher Straße 6, D-8061 Ramelsbach

⁴ Technische Universität München, Institut für Chemie, D-8050 Freising-Weihenstephan, Bundesrepublik Deutschland

Gas Phase-Mass Analyser System for the Determination of the Photostability of Organic Compounds under Simulated Tropospheric Conditions

Summary. A rapid test system for the mass-spectrometric determination of the photostability of organic compounds is described. The results obtained show that it is suitable for the classification of the UV reactivity of organic pollutants with low-partial pressure in the troposphere.

Zusammenfassung. Es wird ein Schnell-Test-System zur massenspektrometrischen Bestimmung der Photostabilität organischer Verbindungen beschrieben. Die erzielten Ergebnisse deuten darauf hin, daß die vorgeschlagene Methode zur Klassifizierung leicht flüchtiger Umweltchemikalien bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber UV-Licht der Troposphäre besonders gut geeignet ist.

Einleitung

Bei der Abschätzung der Umweltverträglichkeit organischer Chemikalien wird abiotischen, insbesondere photoinduzierten Prozessen eine besondere Bedeutung beigemessen. Aus den in der Literatur publizierten Daten kann entnommen werden, daß eine große Anzahl von sehr stabil geltenden industriellen Umweltchemikalien unter Einwirkung von UV-Licht unter troposphärischen Bedingungen umgewandelt werden [1–7]. Es wird in diesem Zusammenhang angenommen, daß die photoinduzierten Prozesse erheblich zum Abbau organischer Chemikalien beitragen. Die Umwandlungsmechanismen dagegen, die primär auf den jeweiligen Zustand des Moleküls und auf die Wechselwirkung mit der Umgebung zurückzuführen sind, wurden nur spärlich untersucht. In der Abb. 1 sind die Umwandlungsmöglichkeiten einer Chemikalie unter troposphärischen Bedingungen zusammengefaßt. Besitzt die Verbindung A nicht die strukturellen Voraussetzungen und kann UV-Licht der Sonne in der Troposphäre ($\lambda > 290$ nm) nicht absorbieren, so könnte sie theoretisch von reaktiven Sauerstoffspezies ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$, $^1\text{O}_2$, O_3 usw.) direkt oder indirekt attackiert werden. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß die Verbindung A sowohl thermisch als

auch hydrolytisch umgewandelt werden kann. Ferner sollten photoinduzierte Zersetzungsmechanismen der Verbindung an aktiven Oberflächen wie feste und flüssige Aerosole, Mineralien, Sande, berücksichtigt werden. Es wird allgemein angenommen, daß die oben erwähnten Prozesse bei dem Abbau organischer Chemikalien in der Troposphäre dominieren. Dagegen wird den Umwandlungen, die aus dem angeregten Zustand der Moleküle kontrolliert werden, nur wenig Bedeutung beigemessen. Die Reaktionsmöglichkeiten einer organischen Chemikalie aus angeregten Zuständen können anhand ihrer Multiplizität in zwei Gruppen eingeteilt werden:

a) intramolekulare Reaktionen, die nur von den strukturellen Voraussetzungen der organischen Chemikalien kontrolliert werden

b) intermolekulare Reaktionen, die als Umsetzung der im angeregten Zustand befindlichen Umweltchemikalien mit geeigneten Partnern aus dem betreffenden Ökosystem formuliert werden können.

Eine Vielzahl von organischen Industriechemikalien, insbesondere solche mit biologischer Aktivität, absorbieren UV-Licht der Sonne in den erdnahen Schichten der Atmosphäre. Verlangt man jetzt nach der photochemischen Umweltstabilität dieser Verbindungen, so bieten sich hierzu prinzipiell drei Möglichkeiten an:

a) Bestimmung des Verhaltens organischer Chemikalien unter natürlichen Bedingungen, insbesondere rückstandsanalytische Erfassung der Chemikalien in bestimmten Zeitintervallen und Qualifizierung der photoinduzierten Reaktionen anhand der Produktanalyse.

b) Physikalische und photophysikalische Analysemethoden, die zur Charakterisierung der einzelnen Reaktionsschritte dienen. Mit Hilfe dieser Methoden kann festgestellt werden, wie die Abbaureaktionen verlaufen und ob intermediär instabile Zwischenstufen auftreten.

c) Verhalten einer Chemikalie unter simulierten Umweltbedingungen. Je nach Art der physikalisch-chemischen Parameter der organischen Chemikalie können die Untersuchungen in Lösung, als Festkörper adsorbiert an natürlichem Staub und an flüssigen Aerosolen und schließlich auch in der Gasphase durchgeführt werden.

Die Untersuchung des photochemischen Verhaltens in der Gasphase gibt mit einigen Einschränkungen Hinweise darauf, ob eine organische Verbindung in der Atmosphäre photoinduziert umgewandelt wird und mit welchen stabilen Umwandlungsprodukten zu rechnen ist. Zu diesem Zweck wurden bis

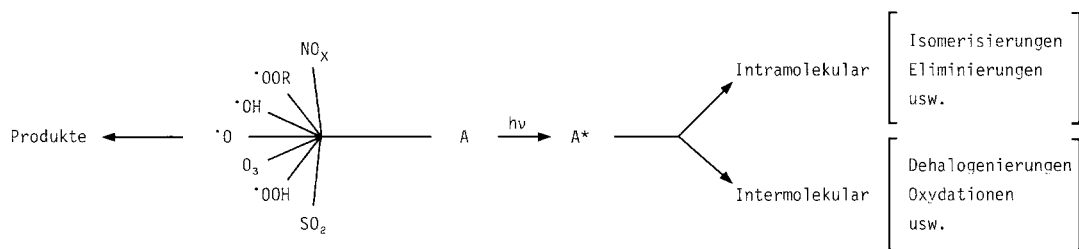


Abb. 1. Umwandlungsmöglichkeiten einer organischen Chemikalie in der Troposphäre

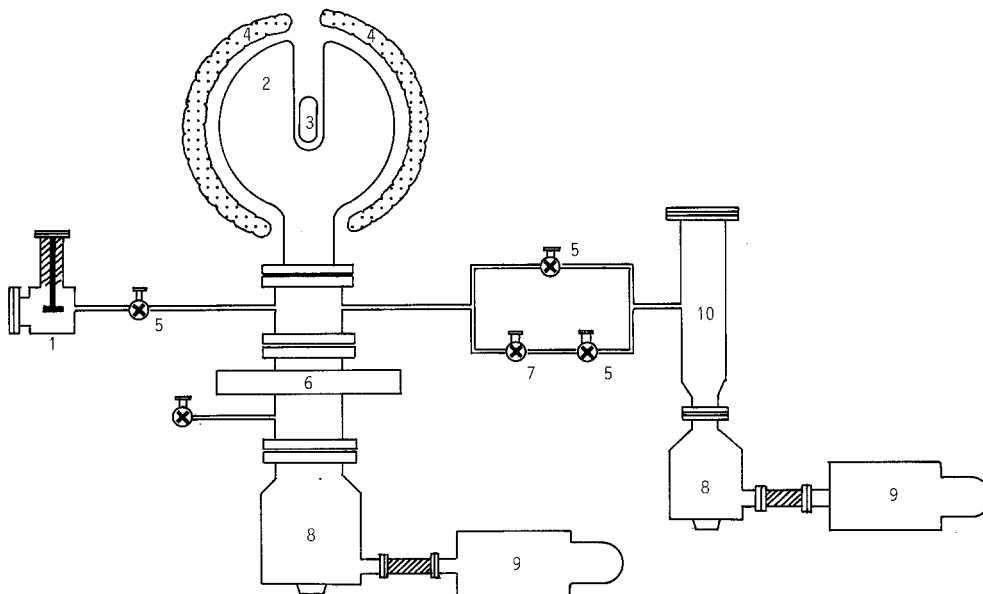


Abb. 2. Schematische Darstellung des Gasphase-Massenanalysatorsystems. 1 Einlaßsystem; 2 Bestrahlungsgefäß; 3 Quecksilberhochdrucklampe (HPK 125, Philips); 4 Heizmantel; 5 metallgedichtete Absperrventile; 6 Schieberventil, Viton-gedichtet; 7 metallgedichtetes Dosierventil; 8 Turbomolekularpumpen; 9 Drehschiebepumpen; 10 Quadrupol Massenanalysator

heute mehrere Methoden vorgeschlagen, die sowohl Vor- als auch Nachteile haben [8–10]. Die Schwierigkeiten bei der Simulation einer Gasphase können ganz allgemein in zwei Problembereiche eingeteilt werden. Einmal kann die Charakterisierung der Wandreaktionen wissenschaftlich nicht exakt beschrieben werden und zweitens sind die Nachweis- und Bestimmungsmethoden nur in den seltensten Fällen mit dem Rezipienten direkt gekoppelt, und dies hat den großen Nachteil, daß bei Proben transport große Meßfehler auftreten können. Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Gasphasensysteme existieren keine zufriedenstellenden analytischen Kombinationen (Rezipient – Analysenmethode).

Unter Berücksichtigung der oben erwähnten Schwierigkeiten können bei der Simulation der niedrigen Schichten der Atmosphäre nur wesentliche Randbedingungen (UV-Licht der Sonne, Konzentrationen) in Betracht gezogen werden. Im folgenden wird ein quasi Gasphase-Massenanalysatorsystem beschrieben, mit dessen Hilfe die Photoreaktivität flüchtiger organischer Verbindungen schnell und zuverlässig bestimmt werden kann. Außerdem soll die vorliegende Methode ganz allgemein als Testsystem zur Bestimmung der Umweltstabilität organischer Verbindungen unter direkter Photolyse eingesetzt werden.

Beschreibung des Gasphase-Massenanalysatorsystems

Die Apparatur (Abb. 2) besteht aus einem Reaktor (2) (Reaktionsvolumen von 2–40 l möglich) mit notwendigen Zusatzeinsätzen für unterschiedliche Lampentypen (3). Der Rezipient ist von einem Heizmantel (4) umgeben, der Temperaturbereiche bis zu 120° C ermöglicht. Das gesamte System kann mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (8) evakuiert werden. Durch Einsatz eines viton-gedichteten Schieberventils kann der Reaktionsraum vom Pumpenstand getrennt werden. Nach Erreichen des gewünschten Druckes können aus dem Einlaßsystem (1) die organischen Verbindungen in die Gasphase gebracht werden, deren Konzentrationen mit Hilfe der Druckmessung bestimmt werden können. Durch Regulierung der Absperrventile (5) und eines metallgedichteten Dosierventils (7) können die Produkte, die sich in der Gasphase befinden und die lichtinduziert gebildet werden, direkt massenspektrometrisch charakterisiert und identifiziert werden.

Die vorgeschlagene Apparatur ermöglicht Untersuchungen bei unterschiedlichen Konzentrationen in verschiedenen Druckbereichen. Die Registrierung der entstehenden Umwandlungsprodukte und Veränderung der Ausgangssubstanzen erfolgt mit Hilfe eines Quadrupol-Massenanalysators.

Tabelle 1

Experimentelle und theoretische Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten ausgewählter Umweltchemikalien bei der direkten Photolyse

Verbindung	Direkte Photolyse K, s^{-1} , Luft $\lambda > 290 \text{ nm}$	$t_{1/2}$ min	Direkte Photolyse berechnet K, s^{-1}	$t_{1/2}$ Tag
Benzaldehyd	$3,50 \cdot 10^{-4}$	33,0	$7,90 \cdot 10^{-6}$	1,06
Methylvinylketon	$1,59 \cdot 10^{-4}$	72,3	$1,70 \cdot 10^{-7}$	47
Iodanisol	$1,43 \cdot 10^{-4}$	80,4	$1,40 \cdot 10^{-7}$	57
Nitrobenzol	$1,20 \cdot 10^{-4}$	95,8	$1,20 \cdot 10^{-7}$	67
Trichlorethylen	$7,20 \cdot 10^{-5}$	159,7	$6,80 \cdot 10^{-8}$	1170
Acrolein	$5,24 \cdot 10^{-5}$	219,4	$3,60 \cdot 10^{-9}$	2160
Pyridin	$2,98 \cdot 10^{-5}$	386,3	$7,00 \cdot 10^{-10}$	10890
Aceton	$2,55 \cdot 10^{-5}$	450,9	$5,00 \cdot 10^{-10}$	15840
Toluol	$2,12 \cdot 10^{-5}$	542,4	$2,66 \cdot 10^{-8}$	300!
Cumol	$1,82 \cdot 10^{-5}$	631,8	$1,50 \cdot 10^{-11}$	528000
Dicyclopentadien	$1,76 \cdot 10^{-5}$	653,4	$1,26 \cdot 10^{-11}$	633600
Tetrachlorkohlenstoff	$1,60 \cdot 10^{-5}$	714,2	$1,00 \cdot 10^{-11}$	792000

Die Vorteile des Systems sind im folgenden zusammengefaßt:

1. Arbeitsmöglichkeiten in Druckbereichen $1-10^{-7}$ Torr,
2. Variierbarkeit der Rezipientenvolumen,
3. Versuche in verschiedenen Temperaturbereichen,
4. Verwendung von Fremdgasen (NO_x , SO_2 , O_3 u. a. und flüchtige Chlorkohlenwasserstoffe),
5. Direkte Identifizierung und quantitative Bestimmung der Gasgemische und Möglichkeit zur Charakterisierung instabiler Zwischenprodukte.

Außerdem können weitere kinetische Experimente, wie z. B. die Bestimmung der Quantenausbeute, vorgenommen werden, wenn als Quelle monochromatisches Licht verwendet wird.

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der direkten Photolyse organischer Verbindungen

Zur Durchführung dieser Experimente wurde ein kugelförmiger 20-l-Reaktor aus Pyrexglas verwendet. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe der Fa. Philips (HPK 125 W) in Verbindung mit einem Kühlfinger aus Borosilicatglas ($\lambda > 290 \text{ nm}$). Die Testsubstanzen Benzaldehyd, Methylvinylketon, Iodanisol, Nitrobenzol, Trichlorethylen, Acrolein, Pyridin, Aceton, Toluol, Cumol, Dicyclopentadien, Tetrachlorkohlenstoff und Diacetyl besaßen eine chemische Reinheit von mindestens 99%. Bei der Verwendung der oben beschriebenen Apparatur wurde folgendes Versuchsschema eingehalten:

1. Überprüfung der Reinheit der Verbindungen mit Hilfe der Capillar-Gas-Chromatographie,
2. Einschmelzungen der luftfreien Substanzen in Capillarröhrchen (l: 2 cm, $\varnothing$: 0,8 mm),
3. Bestimmung der unterschiedlichen Konzentrationsbereiche der Verbindungen in den Rezipienten mit Hilfe der Druckmessungen und anschließende Bestimmung der Empfindlichkeit des Massenanalysators gegenüber einzelnen Verbindungen,
4. Erzeugung der Vakuumbereiche in den Rezipienten bis auf $1,0 \times 10^{-7}$ Torr,
5. Dosierung der Umweltchemikalien aus dem Einlaßsystem in den Rezipienten bis zu der Anfangskonzentration (25 ppm),
6. Stabilisierung des Massenanalysators auf die angegebene Konzentration,

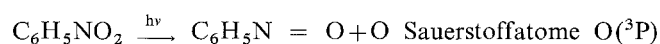
7. Einbringung der Lichtquelle nach der Einbrennzeit der Lampe,

8. Messung der Abnahme der Ausgangsverbindungen und Nachweis der Bildung der Photoprodukte mit Hilfe des Massenanalysators.

Generell wird nach jeder Untersuchung die Spektralflußverteilung der Lampe mit Hilfe einer Optischen Bank überprüft, um bei jedem Versuch konstante Bedingungen zu ermöglichen.

Ergebnisse und Diskussion

In der Tabelle 1 sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der direkten Photolyse der Modellverbindungen in der Luft und daraus berechneten Halbwertszeiten wiedergegeben. Hierzu wurde eine Reaktion 1. Ordnung angenommen. Am schnellsten reagiert der Benzaldehyd, begleitet von einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $3,50 \times 10^{-4} s^{-1}$. Danach folgen neben Methylvinylketon ($K = 1,59 \times 10^{-4}$) die Aromaten Iodanisol ($K = 1,43 \times 10^{-4}$) und Nitrobenzol ($K = 1,20 \times 10^{-4}$). Im Falle des Benzaldehyds, dessen 1L_b -Bande ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 282 \text{ nm}$ ($E = 1600$) besitzt und bis 310 nm ausbreitet, kann unter Versuchsbedingungen mit einer direkten Anregung gerechnet werden. Ob das aktive Wasserstoffatom analog der Bestrahlungen in hydroxilierten Lösungsmitteln des Carbonylsauerstoffs abstrahiert, kann nicht mit Sicherheit beantwortet werden. Obschon die Analyse des Reaktionsgemisches auf eine verstärkte Bildung des Glyoxals hindeutet und diese Hypothese bestätigt. Dagegen kann bei der Photolyse des Iodanisols im Primärschritt die Bildung der Phenyl- bzw. Iodradikale mit großer Sicherheit angenommen werden [11]. Die Produktanalyse bei der Bestrahlung des Nitrobenzols ($\lambda_{\text{max}} = 268,5 \text{ nm}$, Ausbreitung über 290 nm) ergibt, daß primäre Produkte Nitrobenzol und p-Nitrophenol gebildet werden [12]. Diese Tatsache weist aber darauf hin, daß nach der Gleichung



intermediär auftreten, die die Abbaugeschwindigkeit erheblich beeinflussen können. Trichlorethylen wird im Gegensatz zu Lösungsmittelbestrahlungen, die zum cis- und trans-Dichlorethylen führen ($\Phi_1 = 5,2 \times 10^{-1}$; $\Phi_2 = 1,6 \times 10^{-1}$) [13], erheblich langsamer umgewandelt. Mit großer Wahrscheinlichkeit wird der gesamte Abbau durch $\text{O}(^3\text{P})$ -Atome kontrolliert, wobei die sterische Hinderung des $\text{O}(^3\text{P})$ -

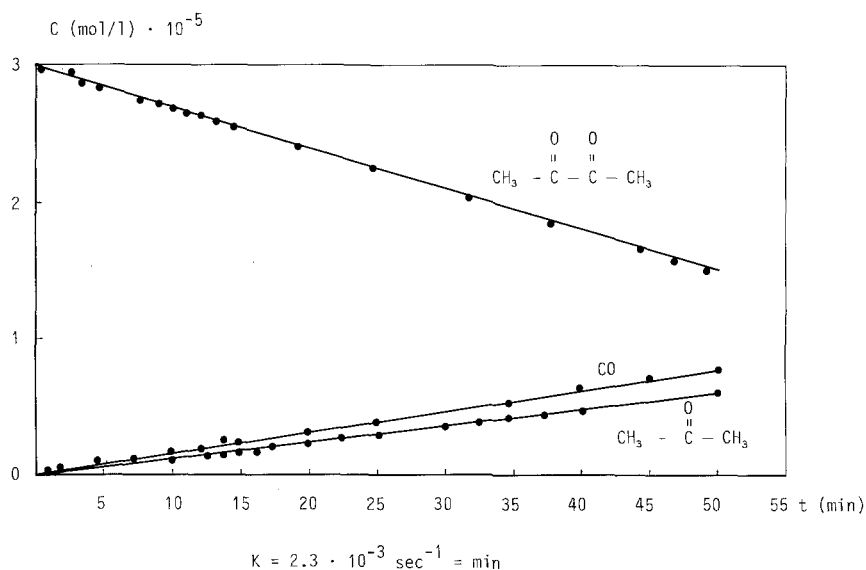


Abb. 3
Konzentrations/Zeitdiagramm der photoinduzierten Umsetzungen ($\lambda > 290 \text{ nm}$) des Diacetyls

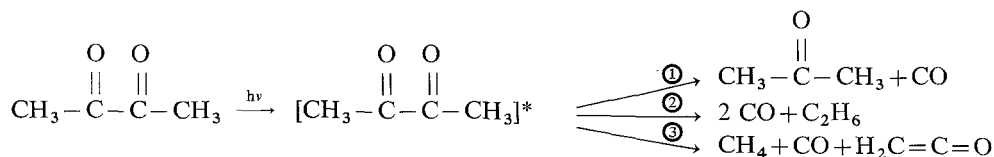
Angriffes durch die Chloratome sehr groß ist [14, 15]. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der direkten Photolyse der übrigen aromatischen Systeme (Pyridin, Toluol, Cumol) zeigen die Reaktionsträgheit dieser Substanzen gegenüber UV-Licht oberhalb 290 nm. Auch Aceton verhält sich ausgesprochen stabil und reagiert nur geringfügig schneller als die unter Versuchsbedingungen stabilste Modellschubstanz Tetrachlorkohlenstoff. Der Grund, warum einige der ausgewählten Verbindungen, die oberhalb 290 nm keine Absorption zeigen, sich doch umwandeln lassen, kann daran liegen, daß die Wandreaktionen und insbesondere bathochrome Verschiebung der längerwelligen UV-Banden auf Glasoberflächen erheblich zur Reaktivität dieser Verbindungen beitragen. Außerdem kann auf solchen aktiven Oberflächen die Bildung reaktiver Sauerstoffspezies ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$) nicht ausgeschlossen werden [16, 17], die ihrerseits mit den Ausgangsverbindungen reagieren können. Berechnet man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der ausgewählten Verbindungen nach der Methode von Cortaut [18], so resultiert eine Reaktionsreihe, die mit einer einzigen Ausnahme (Toluol) mit unseren Ergebnissen übereinstimmt (Tabelle 1). Um die Effektivität des vorliegenden Systems zu überprüfen, wurden zusätzliche reaktionskinetische Untersuchungen durchgeführt. Als Modellschubstanz wurde Diacetyl ausgewählt, über dessen Gasphasenanalyse ausreichende Informationen zur Verfügung stehen. Bei der photoinduzierten Umwandlung dieser Verbindung wurde sowohl die Wellenlängenabhängigkeit als auch Temperatur und Konzentrationseffekte festgestellt [19], die darauf hindeuten, daß die Bildungsraten bzw. Quantenausbeuten in starkem Maße von physikalischen Parametern des Rezipienten abhängig sind. Außerdem sind Fremdgaseffekte wie z. B. Benzol und Cyclohexan erschöpfend untersucht [20]. Sie bestätigen die Komplexibilität der Reaktion, geben aber keine Hinweise über die Art und Zahl der unabhängigen Teilreaktionen. Ganz allgemein wird angenommen, daß Diacetyl auch bei Wellenlängen oberhalb 290 nm wie folgt reagiert

Arbeitet man mit Wellenlängen bis 313 nm in einem vorgegebenen Diacetylpartialdruck von 40 mm bei 30°C, so kann man die Bildung des Ethans eindeutig nachweisen (Reaktionsweg 2). Bei erhöhter Temperatur (60°C) konnte sogar die Entstehung des Methans (Reaktionsweg 3) bestätigt werden [20]. Die Quantenausbeute der Bildung des Ethans erhöht sich hierbei von $1,3 \times 10^{-2}$ auf $5,2 \times 10^{-2}$. Unsere Untersuchungen bei 30°C mit einer Anfangskonzentration von $3,10^{-5} \text{ mol/l}$ Diacetyl mit Wellenlängen oberhalb 290 nm ($\lambda_{\text{max}} = 313 \text{ nm}$) zeigen jedoch, daß der Reaktionsweg 1 als einzige Umwandlungsmöglichkeit in Frage kommt. Bestimmt man den zeitlichen Verlauf der photoinduzierten Diacetylumwandlung, so stellt man fest, daß es sich hier um eine Reaktion 1. Ordnung handelt, begleitet von einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $2,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Abb. 3). Die Bildung der Alkane (CH_4 und C_2H_6) konnte in wiederholten Experimenten nicht nachgewiesen werden. Dies ist aber ein wichtiger Hinweis auf den streng intramolekularen Charakter dieser Umsetzungen, wobei die endo-ständige Methylgruppe direkt auf die β -Carbonylgruppe übertragen wird. Durch Eliminierung des Kohlenmonoxids entsteht das erwartete Aceton.

Schlußfolgerungen

Aus den zuvor beschriebenen Ergebnissen geht hervor, daß die vorliegende Apparatur für relative Stabilität organischer Verbindungen bei der direkten Photolyse eingesetzt werden kann. Außerdem ermöglicht sie die reaktionskinetischen Untersuchungen komplizierter Systeme auch unter Mitwirkung der reaktiven Sauerstoffspezies, wobei die Reaktionszeiten nur bis zu 60 min notwendig sind und allgemein für eine zuverlässige Bestimmung ausreichen.

Da auch spontane Bestimmungen möglich sind, können intermediär auftretende, instabile Zwischenprodukte charakterisiert und unter Umständen sogar identifiziert werden.



Mit den oben genannten Vorzügen, insbesondere bei der Reproduzierung der Analysendaten und wegen der leichten Handhabung, ist die vorliegende Kombination ein geeignetes Testsystem zur Schnellbestimmung der Photostabilität organischer Verbindungen unter troposphärischen Bedingungen.

Literatur

1. Parlar H, Herrmann M, Mansour M, Baumann R (1983) *Chemiker-Z* 107:45
2. Parlar H (1980) in: Hutzinger O (Hrsg) *Handbook of environmental chemistry*, Springer, Berlin Heidelberg New York, vol 2, part A. p 145
3. Parlar H, Korte F (1981) *Chemiker-Z* 105:127
4. Parlar H, Korte F (1979) *Chemosphere* 8:873
5. Gäb S, Parlar H, Nitz S, Hustert K, Korte F (1974) *Chemosphere* 3:183
6. Gäb S, Schmitzer J, Thamm HW, Parlar H, Korte F (1977) *Nature* 270:331
7. Herrmann M, Dissertation (1982) TU-München
8. Becker KH, Löbel J, Schurath U (1978) *Staub-Reinhalt.-Luft* 38:278
9. Pitts JN Jr, Finlayson BJ (1975) *Angew Chem* 87:18
10. Funcke W (1979) *Umweltforschungsplan des Bundesministers des Inneren, Luftreinhaltung, FE-Vorhaben Nr. 10702003*
11. Kampmeier JA, Hoffmeister E (1962) *J Am Chem Soc* 84:3602
12. Hastings SH, Matsen FA (1948) *J Am Chem Soc* 70:3514
13. Hartung G, Dissertation (1980) TU-München
14. Parlar H, Hartung G (1983) *Chim Acta Turc* im Druck
15. Hartung G (1981) TU-München, Lehrstuhl für Ökologische Chemie, priv. Mitteilung
16. Kotzias D (1983) Institut für Ökologische Chemie der GSF-München, priv. Mitteilung
17. Vgl. auch Herrmann M, Parlar H, Korte F (1982) *Z Naturforsch* 37b:117
18. Cortaut W (1979) *Special-Report*, Battelle-Institut, Columbus, Ohio/USA
19. Ishikawa H, Noyes WA Jr (1962) *J Am Chem Soc* 84:1502
20. Ishikawa H, Noyes WA Jr (1962) *J Chem Phys* 37:583

Eingegangen am 30. März 1983