

ausreichende Trennung in der Umkehrphasenchromatographie nur durch Kühlen der Säule möglich. Im Anschluss an die Säule wird zunächst ein Derivatisierungsreagenz in einem Nachsäulenofen bei 38°C zugegeben. Dieses besteht aus Para-Hydroxy-Phenyllessigsäure und dem Enzym Meerrettichperoxidase. Zur Verbesserung der Fluoreszenzquantenausbeute wird durch ein weiteres Reagenz der pH Wert mit Kaliumhydrogenphosphat erhöht. Die Detektion des gebildeten fluoreszenzfähigen Dimers findet bei 405 nm statt.

Instrumentenparameter

Die Zeitauflösung der HPLC liegt im Bereich von 8 bis 12 Minuten und variiert je nach vorkommenden organischen Hydroperoxiden. Die Nachweisgrenze für H₂O₂ beträgt 10 pptv. Für die organischen Hydroperoxide ergeben sich auf Grund der unterschiedlichen Lösungseffizienzen unterschiedliche Nachweisgrenzen. Diese liegen im Bereich von 10 bis 25 pptv.

Ergebnisse und Diskussion

Nach dem Aufbau und der Methodenentwicklung der mobilen und voll automatisierten HPLC wurde diese bei Feldmes-

sungen während der CYPHEX (Cyprus Photochemistry Experiment) Kampagne im Sommer 2014 erstmals getestet. Mit den Daten dieser Messkampagne konnte für Wasserstoffperoxid ein Vergleich mit dem ebenfalls betriebenen Aerolaser Instrument (AL2021 H₂O₂-Monitor, Firma Aerolaser, Garmisch-Partenkirchen) vorgenommen werden. Der Vergleich der H₂O₂ Daten ist in Abbildung 2 für den Zeitraum vom 18.07.2014 bis zum 03.08.2014 dargestellt. Wie in Abbildung 2 zu erkennen ist, weisen die beiden Datensätze eine gute Übereinstimmung auf. Die Minima und Maxima der beiden Messreihen stimmen in den meisten Fällen überein. Zu Beginn und am Ende der Messperiode liefert die HPLC höhere Mischungsverhältnisse.

Im mittleren Abschnitt sind beim Instrument der Firma Aerolaser höhere Mischungsverhältnisse zu erkennen. Grundsätzlich kann an Hand dieser beiden Datenreihen gezeigt werden, dass die HPLC auch bei Feldmessungen funktionsstüchtig ist.

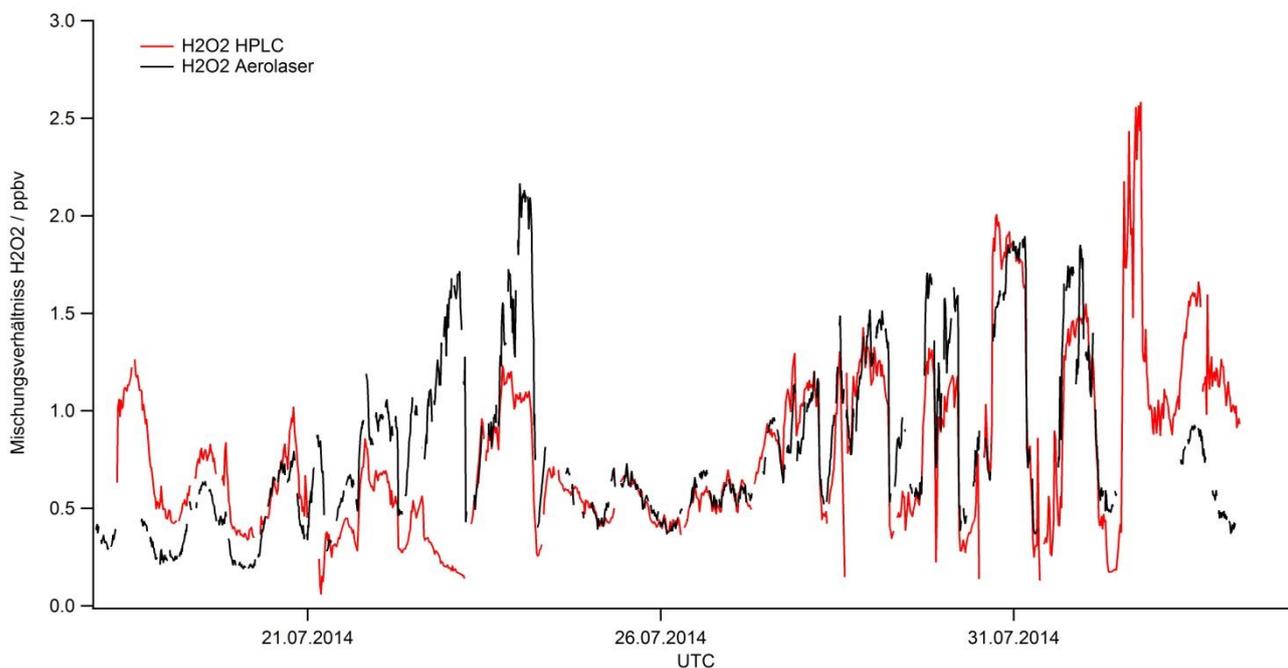


Abb. 2: Vergleich der Wasserstoffperoxid-Messdaten der neu aufgebauten HPLC (rot) mit dem kommerziell erhältlichen Aerolaser-Instrument (schwarz).

Da das Aerolaser-Instrument jedoch die einzelnen organischen Hydroperoxide nicht getrennt voneinander detektieren kann, ist der Einsatz der HPLC von Bedeutung. Allerdings kann das Aerolaser Instrument die Summe aller orga-

nischen Hydroperoxide detektieren, die mit der Summe der einzelnen Komponenten der HPLC-Messung verglichen werden kann. Der Vergleich dieser Mischungsverhältnisse ist in Abbildung 3 dargestellt.

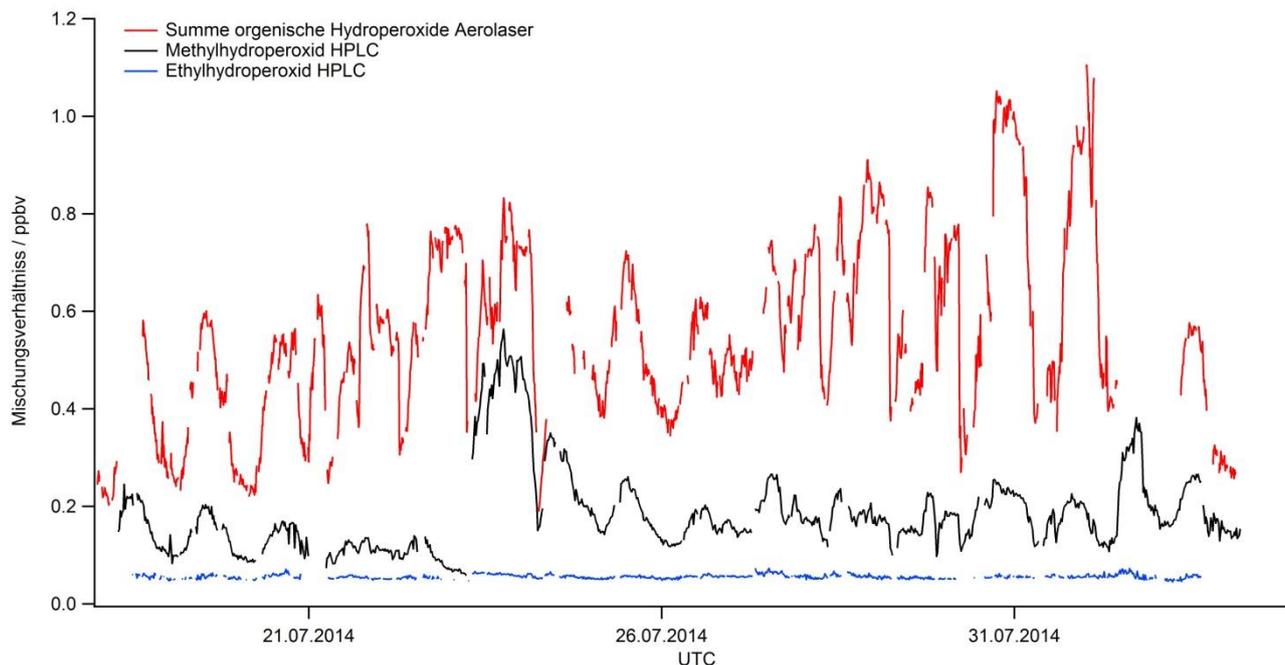


Abb. 3: Vergleich der Summe der organischen Hydroperoxide, bestimmt mit dem Aerolaser-Instrument (rot), mit den HPLC-Daten von Methylhydroperoxid (schwarz) und Ethylhydroperoxid (blau).

Wie in Abbildung 3 zu erkennen ist, ist die Differenz der Mischungsverhältnisse zwischen dem Aerolaser Instrument und der HPLC deutlich. Die Summe der organischen Hydroperoxide, gemessen mit der HPLC, ist geringer, als die des Aerolaser Instrumentes. Allerdings ist zu erkennen, dass in den meisten Fällen die Minima und Maxima des Methylhydroperoxids den Minima und Maxima der Summe der organischen Hydroperoxide folgen. Es ist somit zu erkennen, dass die Konzentrationsvariationen der organischen Hydroperoxide stark vom Methylhydroperoxid abhängen. Ethylhydroperoxid hingegen zeigt kaum Variationen in den Mischungsverhältnissen. Die Differenzen in den Mischungsverhältnissen konnten jedoch auf Verluste an Peressigsäure und Methylhydroperoxid im Einlass zurückgeführt werden. Zudem könnten weitere organische Hydroperoxide unterhalb des Detektionslimits vorhanden sein, die eine Differenz der beiden Messinstrumente erklären.

Schlussfolgerung und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass die HPLC-Analyse von Wasserstoffperoxid gute Übereinstimmungen mit den Messergebnissen des Aerolaser-Instruments liefert, wobei allerdings für die interessierenden organischen Hydroperoxide noch eine erhebliche Differenz vorhanden ist. Zur Behebung dieser Unterschiede sollte der Einlass weiter modifiziert und auch gezielter charakterisiert werden. Neben den Einlass-effizienzen könnten auch Verluste vor beziehungsweise nach der Sammelwendel auftreten. Zudem sollte die HPLC-Methode selbst weiterentwickelt werden, um die Nachweisgrenze zu senken.

Literatur

- Hellpointner E. and Gäb S. (1989): Detection of methyl, hydroxymethyl and hydroxyethyl hydroperoxides in air and precipitation. *Nature*, Vol. 337, 631 – 634
- Lazrus A.L. et al. (1986): Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in air. *Anal. Chem.*, 58, 594-597
- Lee M., et al. (1995): Method for the collection and HPLC analysis of hydrogen peroxide and C1 and C2 hydroperoxides in the atmosphere. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, Vol.12, 1060 – 1070
- Sauer F. et al. (2001): Hydrogen peroxide, organic peroxides and organic acids in a forested area during FIELDVOC'94. *Chemosphere - Global Change Science* 3, 309 – 326
- Wiesufer S. (2002): An automated instrument for determining atmospheric H₂O₂ and organic hydroperoxides by stripping and HPLC. *ESPR*, Special Issue 4, 41 - 47

Korrespondenzadresse

Dipl. Chem. Sascha Hafermann
Max - Planck Institut für Chemie
Abt. Atmosphärenchemie
Hahn - Meitner Weg 1
55128 Mainz
E-Mail: Sascha.Hafermann@mpic.de