

# Absorptionsquerschnitte nitroaromatischer Verbindungen in Gas- und Flüssigphase

Doktorarbeit  
von

Saskia Springmann

Wuppertal den 15. Juli 2019

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20191114-140957-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20191114-140957-3>]

DOI: 10.25926/wcnr-dj68

[<https://doi.org/10.25926/wcnr-dj68>]

## Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt die spektroskopische Untersuchung 13 atmosphärisch relevanter, teilweise ortho substituierter Nitroaromaten. Von allen untersuchten Verbindungen wurden UV Spektren der Flüssigphase, von ausgesuchten Verbindungen zusätzlich UV und IR Gasphasespektren, angefertigt und beschrieben.

2-Nitrophenol (2NP), 2-Nitrotoluol (2NT), 2,6-Dinitrotoluol (26DNT), 3-Methyl-2-nitrophenol (3M2NP), 4-Methyl-2-nitrophenol (4M2NP) und 5-Methyl-2-nitrophenol (5M2NP) wurden zusätzlich in der Gasphase vermessen. Mit Ausnahme von 26DNT wurden für die genannten Substanzen UV und IR Gasphasespektren gemessen.

Als Lösemittel wurde für alle Verbindungen Dichlormethan gewählt. 2NP, 2NT, 26DNT und 3M2NP wurden zusätzlich in n-Hexan, n-Butanol und Ethanol gelöst untersucht. 2NP sowie 3M2NP wurden zudem gelöst in Wasser vermessen.

Von 1-Ethyl-2-nitrobenzol (1E2NB), 1-Nitro-2-propylbenzol (1N2PB), 2-Nitrocumene (2NC), 2-Nitro-m-xylol (2NMX), 3-Nitrotoluol (3NT) und 4-Nitrotoluol (4NT) wurden neben den Dichlormethanlösungen keine weiteren Lösungen spektroskopisch untersucht.

Aus allen spektroskopischen Daten wurden Absorptionsquerschnitte (Cross sections) errechnet. Die UV Gasphasespektren wurden im Bereich von  $284\text{nm}$  bis  $404\text{nm}$  gemessen. Die Flüssigphasespektren wurden von  $190\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$ , eingeschränkt durch die Eigenabsorption der Lösemittel erstellt.

Viele der Absorptionsspektren der untersuchten Verbindungen waren zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit weder in der Literatur noch in der spektroskopischen Datenbank NIST vorhanden.

Die beobachtete Bathochromie (Rotverschiebung) der Flüssigphasespektren in Dichlormethan bezogen auf die Gasphasespektren beträgt  $22\text{nm}$  bis  $24\text{nm}$ . Keines der anderen untersuchten Lösemittel lieferte eine signifikant geringere Verschiebung.

Die im Rahmen dieser Arbeit erstellten UV Cross sections der in Dichlormethan gelösten Substanzen unterscheiden sich zudem um mehr als den Faktor 1,4 von den Cross sections der Gasphasespektren.

Es wird deutlich, dass zur quantitativen Betrachtung von Gasphaseprozessen Flüssigphasespektren nicht verwendet werden sollten.

## Abstract

This work describes spectroscopic measurements of 13 atmospheric relevant compounds, mainly nitro-aromatic hydrocarbons, some of them are ortho substituted. The UV spectra of these substance was measured in the liquid phase. Additionally the UV and IR spectra in the gas phase were measured for some analytes.

2-Nitrophenol (2NP), 2-Nitrotoluene (2NT), 2,6-Dinitrotoluene (26DNT), 3-Methyl-2-nitrophenol (3M2NP), 4-Methyl-2-nitrophenol (4M2NP) and 5-Methyl-2-nitrophenol (5M2NP) were studied in the gas phase. With the exception of 26DNT the UV and IR gas phase spectra of these compounds were recorded.

As solvent for all substances dichloromethane was choosen. 2NP, 2NT, 26DNT and 3M2NP had also been studied in n-hexane, n-butanol and ethanol. In addition, 2NP and 3M2NP had been dissolved in water for liquid phase measurements.

1-Ethyl-2-nitrobenzol (1E2NB), 1-Nitro-2-propylbenzol (1N2PB), 2-Nitrocumene (2NC), 2-Nitro-m-xylene (2NMX), 3-Nitrotoluene (3NT) and 4-Nitrotoluene (4NT) were only studied as solution in dichloromethane. The spectroscopic data were used to derive cross sections. The UV gas phase spectra had been recorded from 285nm to 404nm. Liquid phase spectra were obtained from 190nm to 600nm depending on solvent cut offs.

Most of the spectra had not been described in the spectroscopic NIST database or in the literature.

The bathochromic shift (red shift) of the dichloromethane liquid phase spectra referring to gas phase spectra is in the range from 22nm up to 24nm. None of the probed solvents showed a significant lower shift.

The UV liquid phase dichloromethane cross sections calculated in this work differ by a factor of 1.4 or more from the gas phase cross sections. Consequently, for the quantitative examination of gas phase processes liquid phase spectra should not be used.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Allgemeine Grundlagen . . . . .	1
1.2	Zielsetzung . . . . .	2
1.2.1	Gasphase-Absorptionsquerschnitte . . . . .	2
1.2.2	Optimierung des Messsystems . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Nitroaromaten</b>	<b>5</b>
2.1	Nitroaromaten in der Atmosphäre . . . . .	5
2.2	Die Erdatmosphäre und das OH Radikal . . . . .	7
2.3	Nitroaromaten und salpetrige Säure . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Optische Spektroskopie</b>	<b>13</b>
3.1	Allgemeine Grundlagen . . . . .	13
3.2	Physikalische Grundlagen . . . . .	14
3.3	Charakterisierung von Schwingungen . . . . .	19
3.4	UV Spektrum . . . . .	23
3.4.1	Chromophore . . . . .	23
3.4.2	Auxochrome und Antiauxochrome . . . . .	24
3.4.3	Verschiebung der Absorptionsbanden . . . . .	25
3.5	Lösungsmittel im UV . . . . .	27
3.6	UV Messsystem . . . . .	27
3.6.1	Strahlungsquelle . . . . .	28
3.6.2	Proberaum . . . . .	31

---

3.6.3	Langwegabsorption . . . . .	32
3.6.4	Wellenlängenselektion . . . . .	33
3.6.5	Detektor . . . . .	34
3.6.6	Systembedingte Fehlerquellen . . . . .	35
3.7	IR Spektrum . . . . .	38
3.8	FTIR Spektrometer . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>41</b>
4.1	Flüssigphasemessung . . . . .	41
4.1.1	Messgerät . . . . .	41
4.1.2	Probelösungen Flüssigphase . . . . .	42
4.1.3	Flüssigphasemessung . . . . .	42
4.2	Gasphasemessungen . . . . .	43
4.2.1	Beschreibung der Apparatur . . . . .	43
4.2.2	Probelösungen Gasphasemessung . . . . .	55
4.2.3	Gasphasemessung . . . . .	56
4.3	Durchgeführte Messungen . . . . .	63
4.4	Validierung . . . . .	64
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>69</b>
5.1	Einführung . . . . .	69
5.2	Validierungsmessungen . . . . .	69
5.2.1	Schwefeldioxid $SO_2$ . . . . .	69
5.2.2	Stickstoffdioxid $NO_2$ . . . . .	70
5.3	Substanzspektren . . . . .	72
5.3.1	1-Ethyl-2-nitrobenzol (1E2NB) . . . . .	73
5.3.2	1-Nitro-2-propylbenzol (1N2PB) . . . . .	76
5.3.3	2-Nitrocumene (2NC) . . . . .	79
5.3.4	2-Nitro-m-xylo (2NMX) . . . . .	82
5.3.5	2-Nitrophenol (2NP) . . . . .	85
5.3.6	2-Nitrotoluol (2NT) . . . . .	94

5.3.7	2,6-Dinitrotoluol (26DNT) . . . . .	102
5.3.8	3-Methyl-2-nitrophenol (3M2NP) . . . . .	107
5.3.9	3-Methyl-4-nitrophenol (3M4NP) . . . . .	117
5.3.10	3-Nitrotoluol (3NT) . . . . .	119
5.3.11	4-Methyl-2-nitrophenol (4M2NP) . . . . .	122
5.3.12	4-Nitrotoluol (4NT) . . . . .	128
5.3.13	5-Methyl-2-nitrophenol (5M2NP) . . . . .	131
5.4	Zuordnung spektroskopischer Übergänge . . . . .	138
5.5	Einflüsse von Substituenten auf das Spektrum . . . . .	141
5.5.1	Auxochrome im Vergleich . . . . .	141
5.5.2	Induktiver Effekt in ortho- Position zu der Nitrogruppe	143
5.5.3	Induktiver Effekt in ortho-, meta- und para-Position zur Nitrogruppe . . . . .	144
5.5.4	Vergleich sterischer Hinderungen in ortho- Position . .	149
5.6	Vergleich mit Literaturdaten . . . . .	151
5.7	Lösemittel im Vergleich . . . . .	154
5.8	Gas- und Flüssigphase im Vergleich . . . . .	155
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>159</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>161</b>
A.1	Reinheitskontrolle der Chemikalien . . . . .	161
A.2	Arbeitstägliche Kontrollen . . . . .	163
A.3	Kalibrieren der Waage . . . . .	164
A.4	Fehlerdiskussion . . . . .	165
A.4.1	Fehler in der Flüssigphase im UV . . . . .	167
A.4.2	Fehler im IR . . . . .	168
A.4.3	Fehler in der Gasphase im UV . . . . .	169
A.5	Verwendete Geräte . . . . .	172
A.6	Verwendete Gase und Chemikalien . . . . .	173
A.7	Abkürzungen . . . . .	174

---

A.8 UV-Hilfsprogramm . . . . .	175
A.8.1 Anwendung . . . . .	175
A.8.2 Die Ausgabedatei <i>out.csv</i> . . . . .	175
A.8.3 Source Code . . . . .	177
<b>B Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>193</b>
<b>C Danksagung</b>	<b>194</b>



# 1. Einleitung

## 1.1 Allgemeine Grundlagen

Nachdem Nitroaromaten im Jahr 1976 erstmals in Regenwasserproben nachgewiesen wurden [NOJIMA et al., 1976], dauerte es einige Jahre, bis diese Substanzen wissenschaftliches Interesse erlangten.

Erst als in den 1980er Jahren das damalige Waldsterben zu einem bedeutenden Umweltthema wurde und Rippen [RIPPEN et al., 1987] die Vermutung veröffentlichte, Nitroaromaten könnten für das damalige Waldsterben verantwortlich sein, gerieten die Nitroaromaten in den Fokus der Atmosphärenforschung.

Trotz ihrer phytotoxischen Eigenschaften bestätigte sich die Vermutung von Rippen et al. nicht. Dennoch wurde diese Substanzklasse im Rahmen der Atmosphärenforschung weiter untersucht und in verschiedensten atmosphärischen Proben nachgewiesen (siehe hierzu Kapitel 2.1).

Einer der Schlüsseleigenschaften der Atmosphäre ist deren Oxidationskapazität. Das hierfür maßgebliche Molekül ist das OH Radikal [SEINFELD und PANDIS, 1998], welches auch als „Waschmittel der Atmosphäre“ bezeichnet wird. Der Abbau von Spurenstoffen und Partikeln durch OH Radikale wird bereits relativ gut verstanden. Auch die Bildung der OH Radikale in der Atmosphäre ist in weiten Teilen erforscht. OH Radikale reagieren äußerst schnell und in vielfältiger Weise. Die Abschätzung der OH Radikalkonzentration geschieht über ihre Quellen und Senken, sowie durch direkte Messung in der Atmosphäre.

Feldmessungen zeigen, dass die Photolyse von salpetriger Säure eine deutlich stärkere Tageslichtquelle zur OH Radikalproduktion darstellt als ursprünglich angenommen [KLEFFMANN, 2007]. Als HONO Quellen werden neben verschiedenen photochemischen Prozessen an der Bodenoberfläche ortho-substituierte Nitrophenole als photochemische Gasphasenquelle in Betracht gezogen, welche bereits zuvor von Bejan et al. beschrieben wurden [BEJAN et al., 2006].

---

Spätestens seit der Entdeckung von Nitrophenolen als HONO Quelle ist die Photolyse von Nitroaromaten von großem wissenschaftlichen Interesse.

Bisherige Untersuchungen zur Photolyse in der Gasphase beziehen sich aus einem Mangel an Gasphasespektren auf die Daten von Flüssigphasespektren. Erste Untersuchungen zeigen jedoch, dass Gasphasespektren deutliche Unterschiede zu den Flüssigphasespektren aufweisen [CHEN et al., 2011] [ERNST et al., 2015] [HINRICHS et al., 2016] und somit zur Erklärung von Gasphasenprozessen unzureichend sind.

Umfassende Messungen von Gasphasespektren verschiedener atmosphärisch relevanter Nitroaromaten sind daher dringend nötig.

## 1.2 Zielsetzung

### 1.2.1 Gasphase-Absorptionsquerschnitte

Ziel dieser Arbeit ist es, Gasphase-Absorptionsquerschnitte ausgewählter, atmosphärisch relevanter, schwer flüchtiger Nitroaromaten zu bestimmen. Diese Gasphase Absorptionsquerschnitte werden zur Aufklärung der photolytischen Reaktionen der Nitroaromaten in der Erdatmosphäre benötigt.

Zur Bestimmung der Absorptionsquerschnitte werden die UV Spektren der ausgewählten Substanzen in der Gasphase aufgenommen. Zusätzlich zu den Gasphasespektren werden die Flüssigphasespektren zum Vergleich erstellt. Desweiteren werden IR Gasphasespektren aufgenommen. Diese sollen zur verlässlichen Konzentrationsbestimmung der jeweiligen Substanzen in der Gasphase dienen.

Von vermutlich atmosphärischer Relevanz sind speziell ortho-substituierte Nitroaromaten. Zu dieser Gruppe gehören unter anderem 2-Nitrophenol (2NP), 3-Methyl-2-nitrophenol (3M2NP), 4-Methyl-2-nitrophenol (4M2NP) und 5-Methyl-2-nitrophenol (5M2NP) sowie gegebenenfalls weitere Verbindungen. 2-Nitrotoluol (2NT), 2,6-Dinitrotoluol (26DNT), 1-Ethyl-2-nitrobenzol (1E2NB) und weitere nicht phenolische Verbindungen aus der Gruppe der ortho-substituierten Nitroverbindungen werden daher im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

Neben den ortho-substituierten Nitroaromaten werden zum reinen UV Flüssigphasespektrenvergleich zudem 3-Nitrotoluol (3NT) und 4-Nitrotoluol (4NT) untersucht. Bisher existieren von den meisten der untersuchten Verbindungen keine quantitativen UV Gasphasespektren. Sämtliche Überlegungen,

Untersuchungen und Berechnungen zu Quantenausbeuten des photolytischen Abbaus von Nitroaromaten in der Gasphase beziehen sich daher bisher auf Flüssigphasespektren.

Erste Arbeiten an Gasphasespektren behandeln nur wenige Moleküle, sind teilweise nur qualitativ [ERNST et al., 2015] oder beginnen erst bei Wellenlängen oberhalb von  $320\text{nm}$  [CHEN et al., 2011]. Eine deutliche Erweiterung der verfügbaren Daten ist somit dringend erforderlich.

Flüssigphasespektren sind deutlich leichter zugänglich als Gasphasespektren. Eine Einschätzung, in wie weit diese mit den Gasphasespektren übereinstimmen oder von diesen abgeleitet werden können, ist somit ebenfalls sehr sinnvoll.

Ein besonderes Augenmerk soll bei den Flüssigphasespektren auf die verwendeten Lösungsmittel gelegt werden, da das Lösungsmittel oft Einfluss auf Lage und Aussehen des Spektrums hat. Bei fehlendem Zugang zum UV Gasphasespektrum kann so eine Einschätzung vorgenommen werden, welches Lösungsmittel in zur Abschätzung der Gasphasespektren herangezogen werden kann.

## 1.2.2 Optimierung des Messsystems

Eine besondere Schwierigkeit bei der Erstellung der Gasphasespektren stellen die sehr hohen Siedepunkte der zu untersuchenden Nitroaromaten ( $214^\circ\text{C}$  bis  $300^\circ\text{C}$ ) bei vergleichsweise niedrigen Zersetzungspunkten dar.

Um eine ausreichende Konzentration des zu untersuchenden Moleküls in der Gasphase erzielen zu können, muss der bereits in der Arbeitsgruppe vorhandene Aufbau zur Messung von Gasphasespektren am 480L Reaktor [LIBUDA et al., 1990] optimiert werden. Sowohl das Einlasssystem des Reaktors als auch der Lichtweg inklusive Lichtquelle des UV Messsystems müssen angepasst werden.

Bisherige UV Messungen benötigen pro Spektrum ca. 10-20 Sekunden Aufnahmezeit (Exposure Time). Angestrebt wird eine Messzeit von einem Bruchteil einer Sekunde. Die Verkürzung der Messzeit pro Spektrum soll bewirken, dass auch Verbindungen, die sich schnell aus der Gasphase an der Reaktorwand abscheiden, reproduzierbar gemessen werden können. Bei Verbindungen, die weniger schnell auf der Reaktorwand abgeschieden werden, soll mit der verkürzten Messzeit ein deutlich besseres Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden, da bei vertretbarem Zeitaufwand viel mehr Spektren gemessen und gemittelt werden sollen.

---

Weitere Defizite des bestehenden UV Messsystems sollen ebenfalls behoben werden. Zu den Defiziten zählt z.B. die umständliche Handhabung der Datenbearbeitung und der Datenauswertung der einzelnen Spektren. Ziel ist es daher, ein Hilfsprogramm, geschrieben in einer kostenfreien, öffentlich zugänglichen, leicht verständlichen Programmiersprache zu erstellen, um den Zeitaufwand zur Datenauswertung deutlich zu minimieren.

Das bereits bestehende UV Gasphasesystem der Arbeitsgruppe wurde mehr als ein Jahrzehnt nicht verwendet. Eine ausreichende Dokumentation zur einfachen und sofortigen Wiederinbetriebnahme dieses Systems existierte zu Beginn dieser Arbeit nicht. Eine Schritt-für-Schritt Wiederentdeckung der Funktionalitäten und Möglichkeiten des Messsystems inklusive des verwendeten Messprogramms ist daher für die vorliegende Arbeit zwingend nötig. Um dem erneuten Vergessen der Funktionen des Messsystems entgegen zu wirken, ist eine detaillierte Beschreibung des Messsystems und des Messablaufes geplant.

## 2. Nitroaromaten

### 2.1 Nitroaromaten in der Atmosphäre

Nitroaromaten gehören zu der Gruppe der anthropogen emittierten Aromaten. Der Anteil dieser Aromaten an den anthropogen emittierten Kohlenwasserstoffen wird auf 17 - 25% geschätzt [CALVERT et al., 2002]. Ein besonderes Augenmerk gilt in dieser Emissionsgruppe den Nitroaromaten seit sie von Nojima et al. in Regenproben entdeckt und quantifiziert wurden [NOJIMA et al., 1976].

Nach Veröffentlichung der Vermutung, dass Nitroaromaten für das damalige Waldsterben in Europa und Nordamerika verantwortlich sein könnten [RIPPEN et al., 1987], rückten die Nitrophenole und Nitrotoluole in den Fokus der Atmosphärenforschung. Die voranschreitenden Entwicklungen im Bereich der gaschromatischen Verfahren half bei der Entwicklung von Verfahren zur Detektion von Nitroaromaten in verschiedenen Matrices. In schneller Folge wurden Nitroaromaten in Raumluft, Regen, Schnee, Boden, Grundwasser und Wolken quantitativ nachgewiesen (siehe Tabelle 2.1). Zeitgleich wurden die Messtechniken immer weiter verfeinert, eine Detektion bis hin zum ppb-Level ist mittlerweile möglich [SHU et al., 2000].

Parallel zur Bestimmung der Nitroaromatenkonzentrationen in der Gas- und Flüssigphase wurde begonnen, einzelne Quellen dieser Spezies zu identifizieren. Als Quellen direkter Einträge in die Gasphase wurden Autoabgase [TREMP et al., 1993] [LÜTTKE et al., 1999], Verbrennung von Kohle und Holz [HARRISON et al., 2005] sowie Nebenprodukte der Herstellung von Kunstharzen, Sprengstoffen, Farbstoffen und Medikamenten [HARRISON et al., 2005] erkannt. Zusätzlich zu diesen primären Eintragswegen wurde als weitere wichtige Nitroaromatenquelle die in situ Bildung in der Gas- und Flüssigphase als sekundäre Eintragsweg identifiziert [GROSJEAN, 1991] [WAGNER et al., 2003].

Die Bildung in der Gasphase lässt sich zusammenfassen als Reaktion monoaromatischer Verbindungen mit dem Hydroxylradikal  $OH$  in Gegenwart von Stickstoffmonoxid  $NO$  oder einer  $NO_3$  initiierten Oxidation von Phenol

Tabelle 2.1: Quellangaben der in verschiedenen Matrices gemessenen Nitroaromaten

Nitroaromaten in	Jahr	Quelle
Raumluft	1977	[IVANYUK und KOLIEVSKAYA, 1977]
Regen	1986	[KAWAMURA und KAPLAN, 1986]
	1988	[LEUENBERGER et al., 1988]
	1997	[LÜETTKE und LEVSEN, 1997]
	1999	[BOLZACCHINI et al., 1999]
	2001	[SCHÜSSLER und NITSCHKE, 2001]
	2003	[KÖHLER und HEEB, 2003]
	2007	[JABER et al., 2007]
Schnee	1986	[KAWAMURA und KAPLAN, 1986]
Boden	1989	[HAAS et al., 1989]
	1996	[VOZNAKOVA et al., 1996]
Gasphase	1991	[GROSJEAN, 1991]
	1993	[TREMP et al., 1993]
	1999	[BELLOLI et al., 1999]
	2004	[MORVILLE et al., 2004]
	2005	[CECINATO et al., 2005]
	2010	[DELHOMME et al., 2010]
Nebel	1990	[RICHARTZ et al., 1990]
	1991	[HERTERICH, 1991]
Grundwasser	1995	[WENNRICH et al., 1995]
Wolken	1997	[LÜETTKE et al., 1997]

und Kresolen [CHEN et al., 2011]. Bereits 1976 wurde die Bildung verschiedener Nitroaromaten aus gasförmigem Toluol und Stickstoffmonoxid nach mehrstündiger Photolyse beschrieben [NOJIMA et al., 1976]. Weitere Untersuchungen, in deutlich größerem Ausmaß und unter Berücksichtigung weiterer Ausgangsmoleküle wurden jedoch erst in den 1990er Jahren vorgenommen [GROSJEAN, 1991] [ATKINSON et al., 1992].

Neben der Untersuchung der reinen Gasphasenreaktionen wurde auch die Bildung von Nitroaromaten in wässriger Lösung erforscht [DESIDERIO et al., 1992]. Dies ist in Bezug auf atmosphärisches Wasser in Form von Wolken und Nebel von speziellem Interesse [LÜETTKE et al., 1997].

Auch wenn es auf den ersten Blick abwegig scheint, zur Erforschung der Atmosphäre, speziell der atmosphärischen Gasphase, die Reaktionen der Spezies in der Flüssigphase zu betrachten, ist dies auf den zweiten Blick sehr sinnvoll. Die Atmosphäre enthält neben gasförmigem Wasser auch flüssiges Wasser in verschiedener Tropfengröße. Zudem steht die Atmosphäre in Bodennähe im ständigen Kontakt mit den Oberflächengewässern.

Beginnend in den 1990er fanden Untersuchungen zur Verteilung von Nitroaromaten in den Phasen der Atmosphäre statt.

Die Bildungsgeschwindigkeit verschiedener Nitrophenole und Nitrotoluole in der Gasphase wurde von Bolzacchini et al. vermutlich erstmalig untersucht [BOLZACCHINI et al., 1999]. In den 2000ern folgten Experimente verschiedener Arbeitsgruppen zu photolytischen Reaktionen, in deren Folge Nitroaromaten gebildet werden [VIONE et al., 2002], [OLARIU et al., 2002], [WAGNER et al., 2003], [BERNDT und BÖGE, 2003], [HUANG et al., 2006]. Es entstand nach und nach ein detailliertes Bild über die zugrundeliegenden Bildungsmechanismen.

## 2.2 Die Erdatmosphäre und das OH Radikal

Die Erdatmosphäre besteht aus einem Gemisch verschiedener Gase und Aerosole mit flüssigen und festen Bestandteilen. Die Chemie der Atmosphäre setzt sich aus vielen, einander beeinflussenden Reaktionszyklen zusammen. Um diese komplexen Reaktionen zu verstehen, wird seit vielen Jahren Forschung betrieben.

Heute weiß man, dass einzelne Komponenten wichtige Bestandteile der Atmosphäre sind, diese können aber in zu hohen oder zu niedrigen Konzentrationen zu Schäden in der Umwelt führen. Aus diesem Grund ist es notwendig, sowohl

---

die natürliche Chemie der Atmosphäre als auch die durch den Menschen verursachten chemischen Veränderungen zu untersuchen. Nur so kann die daraus resultierende Chemie verstanden werden [SEINFELD und PANDIS, 1998].

Radikale wie das Hydroxylradikal ( $OH$ ), das Hydroperoxyradikal ( $HO_2$ ) und das Nitratradikal ( $NO_3$ ) spielen in der Atmosphäre eine wichtige Rolle. Sie sind an vielen chemischen Prozessen der Atmosphäre beteiligt. Das  $OH$  Radikal wird wegen seiner maßgeblichen Wirkung bei der oxidativen Reinigung der Atmosphäre auch als "Waschmittel der Atmosphäre" bezeichnet.

Der Abbau von Verunreinigungen und die diesen Reaktionen zugrundeliegenden Reaktionsgeschwindigkeiten sind ausschlaggebend für die Selbstreinigung der Atmosphäre. Ein wichtiger Begriff in diesem Zusammenhang ist die Oxidationskapazität der Atmosphäre, welche ihre Möglichkeit zur Selbstreinigung beschreibt. [ZELLNER und CHEMIKER, 2011]

Die Lebensdauer einzelner Spezies in der Atmosphäre werden durch die atmosphärische Oxidation kontrolliert. Abhängig von der Lebensdauer können sich einzelne Spezies in der Atmosphäre anreichern und über verschieden weite Strecken verteilen [ZELLNER und CHEMIKER, 2011]. Wegen dieser beiden Aspekte ist es notwendig, die Lebensdauer möglichst jeder emittierten Spezies zu bestimmen. Hierzu müssen die atmosphärischen Reaktionen dieser Spezies identifiziert und untersucht werden.

Die genaue Bezifferung der Art und der Menge der emittierten Spezies sowie ihrer Reaktionspartner für den Abbau sind nötig, um eine Aussage über die Gegenwart und Zukunft der Atmosphäre machen zu können. Während es theoretisch zumindest möglich ist, die Menge der anthropogenen Emissionen zu ermitteln, stellen die *in situ* in der Atmosphäre gebildeten Substanzen eine Herausforderung der Atmosphärenforschung dar. Eine wichtige Substanzklasse der anthropogenen Einträge in die Atmosphäre sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe, sowie als Teil dieser Gruppe, die Nitroaromaten.

Die Reaktionszyklen, in denen  $OH$  Radikale gebildet und abgebaut werden laufen teilweise sehr schnell ab, so dass ein großer Teil der weltweiten  $OH$  Konzentration nur durch Berechnungen ermittelt werden kann. Doch schon kleine Änderungen der Gewichtung einzelner Faktoren oder kleine Variationen in den Integrationsgrenzen in den Modellen können große Änderungen ergeben. In den Modellen zur Berechnung der globalen Durchschnittskonzentration des  $OH$  Radikals können auf diese Weise Abweichungen von bis zu 30% entstehen [LAWRENCE et al., 2001].

Wennberg und Dabdub [WENNBERG und DABDUB, 2008] kommen zu einer ähnlichen Aussage bezüglich der Abweichungen, werfen jedoch die Frage auf,



ob die von ihnen gefundenen Abweichungen ein Resultat von möglicherweise falschen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind.

Obwohl die Hauptreaktionen und Reaktionszyklen zur Bildung von *OH* Radikalen schon vor vielen Jahren identifiziert wurden und fester Bestandteil der Fachliteratur sind, siehe [FINLAYSON-PITTS und PITTS, 2000], hat sich im Rahmen von Feldmessungen gezeigt, dass die Oxidationskapazität der Atmosphäre noch nicht vollständig verstanden wurde. Die Idee einer oder noch mehrerer unbekanntener *OH* Radikalquellen ist daher in Fachkreisen Gegenstand aktueller Diskussionen.

Eine wichtige *OH* Quelle während des Tages wurde 2005 von Kleffmann und Gavriloaiei [KLEFFMANN und GAVRILOAIEI, 2005] vorgestellt. Es war zwar bereits bekannt, dass die Photolyse von salpetriger Säure (*HONO*) nach Gleichung R1 zur Bildung von *OH* Radikalen führt, jedoch wurde dieser Reaktion als Tagesquelle von *OH* Radikalen wegen der Rückreaktion R2 bis 2005 keine große Beachtung geschenkt.



Dies änderte sich jedoch, nachdem in Feldmessungen gezeigt werden konnte, welch großen Beitrag *HONO* bei der primären *OH* Radikalbildung leistet.

## 2.3 Nitroaromaten und salpetrige Säure

Bereits 2005, im selben Jahr wie Kleffmann et al. [KLEFFMANN und GAVRILOAIEI, 2005, ], stellten Bejan et al. eine neue *HONO* Quelle vor und legten damit indirekt auch den Grundstein für die vorliegende Arbeit. Bejan et al. untersuchten die Photolyse von ortho-Nitrophenolen [BEJAN et al., 2006] und fanden damit eine Tagesquelle für *HONO* in städtischer Atmosphäre. 2-Nitrophenol (2NP), 3-Methyl-2-nitrophenol (3M2NP), 4-Methyl-2-nitrophenol (4M2NP) und 5-Methyl-2-nitrophenol (5M2NP) wurden im Rahmen der Versuche von Bejan et al. unter Einfluss von UV Licht in der Gasphase in einem Strömungsreaktor untersucht.

Hinweise für die von Bejan et al. als Reaktionsprodukt gefundene salpetrige Säure lassen sich bereits aus den Untersuchungen von Baitinger

et al. [BAITINGER et al., 1964] ableiten. Die Nitrogruppe als intramolekularer Protonenakzeptor zum benachbarten phenolischen Proton in ortho-substituierten Nitrophenolen wird hier bereits gezeigt, jedoch ohne eine mögliche *HONO* Abspaltung vorzuschlagen (Abbildung 2.1).

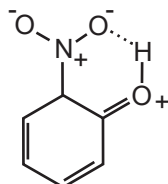


Abbildung 2.1: Nitrogruppe als intramolekularer Protonenakzeptor [BAITINGER et al., 1964].

1977 untersuchten Ishag et al. wässrige Lösungen von m- und p-Nitrophenol unter Einfluß von UV Licht. Die bei der Untersuchung festgestellte Änderung des pH-Wertes schreiben sie der Bildung von salpetriger Säure oder Salpetersäure oder einem Gemisch aus beiden Säuren zu [ISHAG und MOSELEY, 1977].

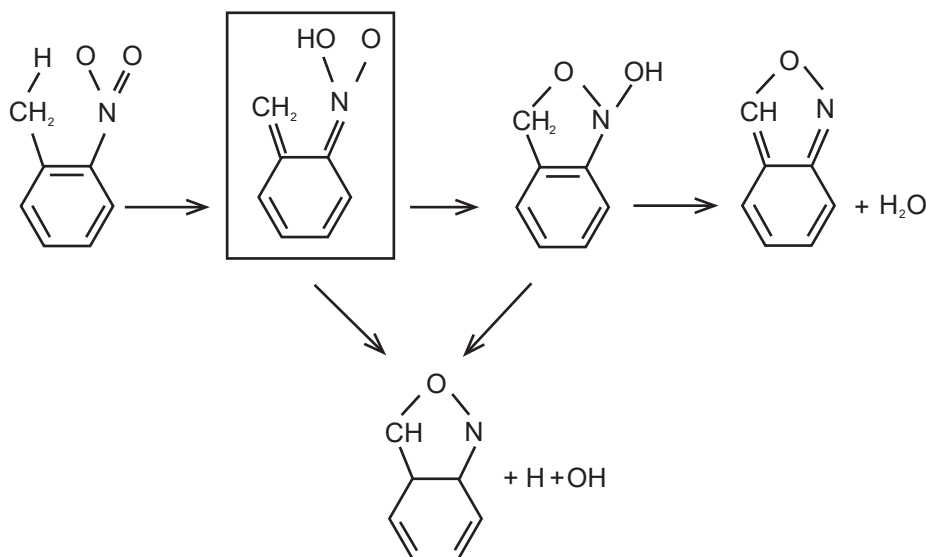


Abbildung 2.2: Transfer von atomarem Wasserstoff am Beispiel von ortho-Nitrotoluol. Zwischenschritt als Hinweis auf mögliche *HONO* Abspaltung in eckiger Umrandung [HE et al., 1988].

He et al. [HE et al., 1988] untersuchten ebenfalls die Zersetzung von ortho-Nitrotoluol, jedoch in der Gasphase bei 100°C mit anschließender Untersuchung der Reaktionsprodukte mittels GC-FID. Aus ihren Ergebnissen leiten

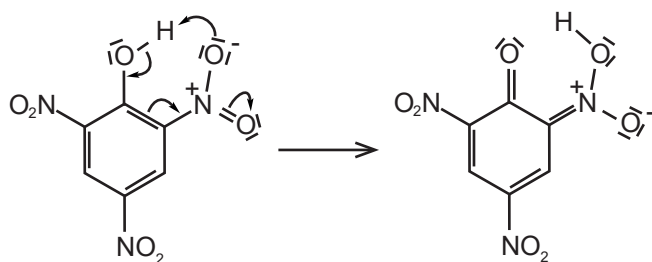


Abbildung 2.3: Instabiles Tautomer der Pikrinsäure mit Protonenwanderung [MURRAY et al., 1990].

sie Aussagen auch für andere ortho-substituierte Nitroaromaten ab. Auch wenn kein *HONO* als Reaktionsprodukt aufgeführt wird, wird ein Transfer von atomarem Wasserstoff als Zwischenschritt in dem vorgeschlagenen Mechanismus explizit dargestellt (Abbildung 2.2).

Unter Verwendung der GAUSSIAN Software berechneten Murray et al. [MURRAY et al., 1990] die Mittelpunkte der  $C-NO_2$  Bindungen von 26 verschiedenen nitroaromatischen Verbindungen. Im Rahmen dieser Berechnungen wurden auch tautomere Strukturen berechnet. Am Beispiel der Pikrinsäure wurde ein instabiles Tautomer gezeigt, welches durch Transfer des phenolischen Wasserstoffes zur benachbarten Nitrogruppe entstehen kann (Abbildung 2.3). Dieses Tautomer kann zur Bildung von salpetriger Säure führen. Murray et al. erwähnen auch, dass es trotz ähnlicher Resonanzstrukturen von  $NH_2$ - und  $OH$ -Gruppen zu keiner ähnlichen Bildung von Tautomeren mit der *HONO* Struktur bei Aminonitroaromaten kommt.

Das Infrarot Spektrum und die Struktur des *aci*-nitro Tautomers von 2-Nitrophenol in Niedrigtemperatur-Argon-Matrix wird 2006 von Nagaya et al. [NAGAYA et al., 2006] vorgestellt. Mittels der durchgeführten DFT (Dichtefunktionaltheorie) Berechnungen werden Aussagen bezüglich der Photolyseprodukte möglich.



# 3. Optische Spektroskopie

## 3.1 Allgemeine Grundlagen

### Anfänge der Spektroskopie

Das Wort Spektroskopie leitet sich aus dem lateinischen *spectrum* welches *Geist* bzw. *Gespens*t bedeutet und dem griechischen Wort *skopein*, welches *betrachten* bedeutet, ab. Zurückzuführen ist die Wortbildung auf die von I. Newton 1666 in seinem Werk "Opticks" beschriebene spektrale Zerlegung des weißen Lichtes, die er bei Verwendung eines Glasprismas entdeckte. Die dabei auftretenden bunten Farben erschienen dem damaligen Beobachter als Geister bzw. Gespenster. [SKRABAL, 2009]

In den folgenden Jahrhunderten wurde die Spektroskopie durch weitere Entdeckungen und Erfindungen zu einer weit verbreiteten Analyse-methode. Die heutige Spektroskopie umfasst deutlich mehr als die spektrale Zerlegung des Sonnenlichtes, sie befasst sich mit einem großen Teil des elektromagnetischen Spektrums. [SKRABAL, 2009] [PERKAMPUS, 1993]

### Elektromagnetisches Spektrum

Das elektromagnetische Spektrum umfasst einen sehr weiten Bereich. Es erstreckt sich von kosmischen Strahlen im Femtometer Bereich bis hin zum Wechselstromgebiet im Megameter Bereich. Der UV/VIS Bereich und der IR Bereich befinden sich im nm-Bereich und schließen unmittelbar aneinander an. Nach Koller wird in fernes UV (FUV) im Bereich  $100 - 200\text{nm}$ , mittleres UV (MUV) im Bereich von  $200 - 300\text{nm}$  und nahes UV (NUV) im Wellenlängenbereich von  $300 - 400\text{nm}$  unterteilt. Unter  $190\text{nm}$  wird in der Atmosphäre die UV Strahlung absorbiert. Aus diesem Grund werden Messungen unter  $190\text{nm}$  meist im Vakuum durchgeführt, weshalb sich hierfür auch der Begriff Vakuum UV (VUV) durchgesetzt hat. In der praktischen Anwendung kann der Bereich unterhalb von  $190\text{nm}$  auch mittels sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre erschlossen werden. [PERKAMPUS, 1993]

---

## Spektroskopie als Analysemethode

Die optische Spektroskopie zeichnet sich durch viele positive Eigenschaften aus, beispielsweise sind die Anforderungen der optischen Spektroskopie an die Beschaffenheit der zu untersuchenden Probe im Gegensatz zu vielen anderen Analyseverfahren eher gering. Zudem ist jede Substanz von jeder anderen spektral verschieden, dies macht die optische Spektroskopie zu einer hochspezifischen Untersuchungsmethode.

Proben lassen sich sowohl quantitativ als auch qualitativ untersuchen. Eine Zerstörung der Probe findet im Allgemeinen nicht statt. Untersuchungen in Abständen von Millimetern bis hin zu großen Entfernungen, beispielsweise bis zur Sonne, sind möglich. Flüssige, feste und gasförmige Proben lassen sich untersuchen, klare Proben und selbst hochstreuende Suspensionen sind mit einem entsprechenden Aufbau messbar. Es ist möglich, in Abhängigkeit des Aufbaus und der Lichtquelle, sehr lange Messzeiten als auch sehr kurze Messzeiten zu wählen.

Die optische Spektroskopie wird in vier große Bereiche eingeteilt, abhängig von der zu untersuchenden Eigenschaft einer Probe. Es wird unterschieden nach Absorption, Reflexion, Streuung und Lumineszenz. Des Weiteren lässt sich die Absorptionsspektroskopie unter anderem in die Molekülabsorption, die Atomabsorption, den optischen Dichroismus und den Zirkulardichroismus einteilen.

In dieser Arbeit wird ausschließlich die Molekülabsorptionsspektroskopie behandelt. Beide im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden, die UV und die IR Spektroskopie, gehören zu diesem Spektroskopietyt. Die Ausführungen in den folgenden Kapitel beschränken sich daher auf diesen Bereich der Spektroskopie, auch wenn sie sich teilweise auf andere Bereiche anwenden lassen. [SCHMIDT, 2000]

## 3.2 Physikalische Grundlagen

Im UV/VIS Bereich führt die Absorption von elektromagnetischen Wellen zur Anregung von Elektronen in Atomen und Molekülen, im Normalfall von Valenzelektronen. Bei der IR Spektroskopie hingegen werden Molekülschwingungen und Molekülrotationen angeregt. Die Schwingungen im Infrarot Bereich können entweder als direkte Absorption im IR Spektrum betrachtet werden oder indirekt als Streustrahlung im Raman Spektrum. In dieser Arbeit wird im IR Bereich nur die direkte Absorption betrachtet.

Die **Bohr-Einsteinsche Frequenzbeziehung** (Gleichung 1) bildet die mathematische Grundlage für die UV/VIS und die IR Spektroskopie.

Diskrete atomare bzw. molekulare Energiezustände  $E(\psi_i)$  ( $E_1 > E_2$ ) werden mit der Frequenz der elektromagnetischen Strahlung  $\nu$  verknüpft. Das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34} Js$ ) ist die Proportionalitätskonstante.

$$\Delta E = E(\psi_1) - E(\psi_2) = h \cdot \nu \quad (1)$$

Absorption kann stattfinden, wenn elektromagnetische Strahlung mit geeigneter Frequenz  $\nu$  auf ein Molekül im Grundzustand  $\psi_1$  trifft und dieses in einen elektronisch angeregten Zustand  $\psi_2$  anhebt. Durch spontane oder stimulierte Emission kann das System in den Grundzustand zurückkehren. Sowohl Absorption als auch Emission unterliegen dabei den Übergangswahrscheinlichkeiten für diese Strahlungsprozesse [HESSE et al., 1991].

Elektromagnetische Strahlung wird durch die Wellenlänge  $\lambda$ , die Frequenz  $\nu$  und die Lichtgeschwindigkeit  $c$  ( $c = 3 \cdot 10^{10} cm \cdot s^{-1}$ ) beschrieben.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

Historisch bedingt ist es üblich Spektren in der Wellenlängendarstellung anzugeben. Dies ergab sich aus der Verwendung von Gitter-Monochromatoren zur Wellenlängenselektion, welche im wesentlichen proportional zur Wellenlänge sind [SCHMIDT, 2000]. Eine Darstellung in der Wellenzahldarstellung bzw. der Energiedarstellung kann jedoch durchaus sinnvoller sein. Die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  ist der reziproke Wert der Wellenlänge, eine Umrechnung der verschiedenen Darstellungen ist somit möglich.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (3)$$

Mit der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  ergibt sich

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (4)$$

Aus Gleichung 4, der **DeBroglie-Beziehung**, wird ersichtlich, dass die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  der Frequenz  $\nu$  und der Energie  $E$  direkt proportional ist.

Kürzere Wellenlängen elektromagnetischer Strahlung sind energiereicher als Strahlung größerer Wellenlängen. Verschiedene Energien können unterschiedliche Anregungen innerhalb eines Atoms oder Moleküls bewirken. Eine kurze

Tabelle 3.1: Übersicht elektromagnetischer Anregungen, siehe [SKRABAL, 2009]

	Wellenlänge $\lambda$ [nm]	Energie [kJ · Mol <sup>-1</sup> ]	Anregung von
Infrarot (IR)	2500 - 20000	47,9 - 5,98	Bindungen
Nahes IR (NIR)	780 - 2500	153 - 47,9	Bindungen
VIS	420 - 780	285 - 153	Valenzelektronen
Nahes UV	200 - 420	598 - 285	Valenzelektronen

Übersicht hierzu findet sich in Tabelle 3.1, es sind nur die für diese Arbeit relevanten Spektralbereiche aufgeführt.

Wird die Absorptionsintensität  $I$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$ , der Frequenz  $\nu$  oder der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  mit  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$  aufgetragen, spricht man von einem Absorptionsspektrum. Die Abnahme der Absorptionsintensität  $dI$  ist proportional zur Änderung der Weglänge  $dl$ , der Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  wird Absorptionskonstante genannt .

$$dI = -\alpha \cdot I dl \quad (5)$$

Durch Integration ergibt sich

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^l \alpha dl \quad (6)$$

und schließlich

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\alpha \cdot l \quad (7)$$

Die Absorptionskonstante  $\alpha$  bezieht sich hierbei auf den charakteristischen Absorptionskoeffizienten des gesamten Mediums. Werden ausschließlich verdünnte Lösungen, bei denen nur der gelöste Stoff Licht absorbiert, betrachtet gilt

$$\alpha = \epsilon \cdot c \quad (8)$$

mit  $\epsilon$  als molarer dekadischer Extinktionskoeffizient und  $c$  als Konzentration. Hieraus folgt das **Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz**, wobei statt  $l$  (Länge) oft ein  $d$  (Dicke der Schicht) geschrieben wird.



$$E = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (9)$$

Die Extinktion  $E$  ist dimensionslos, die Konzentration  $c$  wird in  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  und  $l$  in  $\text{cm}$  eingesetzt. Folglich hat der Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  die Dimension  $1000 \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Wird der molare dekadische Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  in die Einheit  $\text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$  umgerechnet spricht man vom Absorptionskoeffizient. Dieser gibt die Absorptionsfläche pro Molekül an.

Wird in Gleichung (9) anstelle von  $\lg \frac{I_0}{I}$  mit  $\ln \frac{I_0}{I}$  gerechnet, wird der Absorptionskoeffizient im allgemeinen als Cross section bezeichnet. Eine zumindest einleitend eindeutige Erklärung ob mit  $\ln$  oder  $\lg$  gerechnet wurde, ist dennoch zwingend notwendig um Fehler bei der Interpretation der Werte zu vermeiden.

Das Bouguer-Lambert-Beer Gesetz gilt für verdünnte Lösungen ( $c \leq 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und monochromatisches Licht. Von Ausnahmen abgesehen ist  $E$  eine additive Eigenschaft. [HESSE et al., 1991]

### Termdarstellung

Über die Definition der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  ergibt sich zusammen mit der Bohr-Einstein-Beziehung  $T_i = E_i/hc$  ein direkter Zusammenhang zur Termdarstellung. Hierbei bezeichnen  $T_i$  die Terme,  $E_i$  die diskreten Energiezustände der  $i$  Zustände,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit.

$$\tilde{\nu} = \frac{E_1}{hc} - \frac{E_2}{hc} = T_1 - T_2 \quad (10)$$

Laut Definition ist ein Term immer einem bestimmten diskreten Energiezustand eines Atoms oder Moleküls zugeordnet. Es wird nach Art der zugeordneten Energie unterschieden zwischen Elektronen-, Schwingungs-, und Rotationstermen sowie solchen, die durch Aufspaltung eines Terms hervorgerufen werden, wie beispielsweise beim Stark-Effekt.

Interessant ist der Begriff des Terms, da die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  einer beliebigen Spektrallinie sich als Differenz zweier Terme darstellen lässt.

Aus den Spektrallinien der verschiedenen Frequenzbereiche lässt sich wiederum eine Aussage über das untersuchte Molekül treffen. Es können im Idealfall Informationen über charakteristische Molekülgrößen wie Bindungsabstände, Trägheitsmomente, Kraftkonstanten, Elektronenkonfigurationen oder Ionisierungsenergien ermittelt werden. Hierzu eignen sich entsprechende quantenmechanische Modelle zur Deutung der jeweiligen Energiezustände.

---

Bei Atomen und sehr einfachen Molekülen kann mittels der Terme und dem dazugehörigen Termschema jeder Übergang zwischen unterschiedlichen Energiezuständen beschrieben werden. Auf diese Weise lassen sich mittels der Termfolge unter Berücksichtigung der Auswahlregeln für Atome und einfachen Molekülen Jablonski Diagramme erstellen. Bei komplexeren Molekülen wird das Erstellen dieser Diagramme beliebig kompliziert. Dies gilt auch für die im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Moleküle. Dennoch zeigen Jablonski Diagramme eindrucksvoll den Zusammenhang zwischen dem Spektrum eines Atoms oder Moleküls und seinen möglichen Energiezuständen.

### **Jablonski und Molekülorbital Energiediagramm**

Da je nach Analysemethode nur spezielle Energien betrachtet werden (vgl. Tabelle 3.1) kann es sinnvoll sein, analog zu den Jablonski Diagrammen vereinfachte Diagramme zu erstellen.

Bei der UV/VIS Spektroskopie beispielsweise werden nur die Valenzelektronen und ihre zugehörigen Energien betrachtet. Die Valenzelektronen haben unterschiedliche Bindungseigenschaften, abhängig davon, ob sie Teil einer  $\sigma$ -Einfach-,  $\pi$ -Doppel-, oder Dreifachbindung sind. Entsprechend wird je nach Orbitalsymmetrie nach  $\sigma$ - und  $\pi$ -Molekülorbitalen unterschieden.

Im Folgenden werden jedoch nur Einfach- und Zweifachbindungen sowie nichtbindende Elektronen betrachtet. Die nichtbindenden Elektronen werden n-Elektronen genannt, sie werden den n-Orbitalen zugeordnet. Die n-Elektronen sind charakteristisch für Heteroatome.

In Abbildung 3.1 wird auf der linken Seite beispielhaft ein Molekülorbital Energiediagramm im Vergleich mit einem entsprechenden Jablonski Energiediagramm auf der rechten Seite gezeigt. In beiden Diagrammen sind die selben fünf Orbitale schematisch dargestellt. Die totalen Energien eines Jablonski Diagramms sind zwar deutlich größer als die Energien im Molekülorbital Energiediagramm, ihre Energiedifferenzen entsprechen jedoch denen in den Molekülorbitaldiagrammen [SKRABAL, 2009].

Die verschiedenen Übergänge, welche jeweils durch Aufnahme von Energie in Form von Photonen stattfinden, werden zur besseren Unterscheidung in dieser Grafik mit A bis E bezeichnet. Die Reihenfolge der dargestellten Orbitale  $\sigma$  bis  $\sigma^*$  ist gemäß der meist anzutreffenden Situation im energetischen Bereich der Valenzelektronen gewählt.

Die Besetzung der Orbitale und ihre Veränderung je nach erfolgter Energieaufnahme wird in Abbildung 3.2 gezeigt.

Wird ein Photon im sichtbaren- oder im UV Bereich absorbiert, wird eines der Valenzelektronen aus dem  $\sigma$ -,  $\pi$ - oder  $n$ -Orbital in ein darüber liegendes

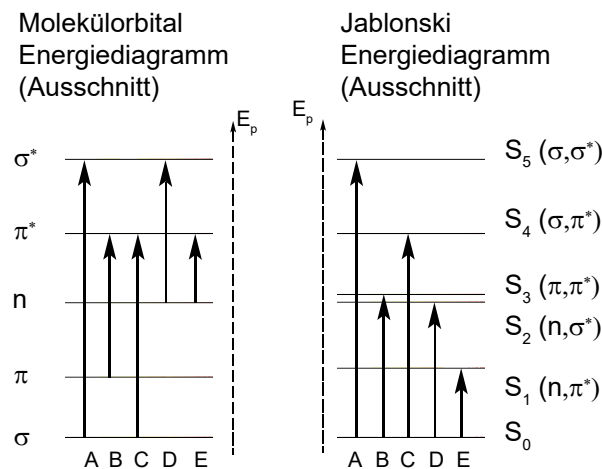


Abbildung 3.1: Ausschnitte eines schematischen Molekülorbital und Jablonski Energiediagramm in Anlehnung an [SKRABAL, 2009].

anti-bindendes  $\sigma^*$ -,  $\pi^*$ - Orbital angeregt. Die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen den Orbitalen entspricht der Energie des absorbierten Photons und hängt damit mit der Lage der Absorptionsbande ( $\lambda_{max}$ ) im Spektrum zusammen [SKRABAL, 2009].

Die Energieübergänge werden nach den beteiligten Orbitalen benannt, wobei das energetisch niedrigere Orbital zuerst genannt wird.  $\sigma, \sigma^*$ - Übergänge finden überwiegend im UV Bereich statt, wohingegen  $\sigma, \pi^*$ -,  $\pi, \pi^*$ - und  $n, \pi^*$ - Übergänge sowohl im sichtbaren als auch im UV Bereich liegen können.

### 3.3 Charakterisierung von Schwingungen

Ein Molekül mit  $N$  Atomen hat  $3N$  Bewegungsfreiheitsgrade. Diese sind nicht unabhängig voneinander, sondern durch Bindungskräfte miteinander verbunden. Es ergibt sich durch die voneinander unabhängigen Schwingungsarten ein komplexes Schwingungsmuster, diese werden Normalschwingungen genannt. Zur einfacheren Beschreibung kann bei einer Translationsbewegung in den 3 Raumrichtungen die Bewegung auf einen gemeinsamen Schwerpunkt bezogen werden.

Dies erklärt, warum nur je 3 Freiheitsgrade für jedes der  $N$  Atome erforderlich sind. Zur Beschreibung der Normalschwingungen eines nicht-linearen Moleküls stehen  $3N - 6$  Schwingungsfreiheitsgrade zur Verfügung. Diese Verringerung der Freiheitsgrade ergibt sich, da für die Beschreibung der Bewegungen des Moleküls im Raum 3 Freiheitsgrade für die Rotation, jeweils die

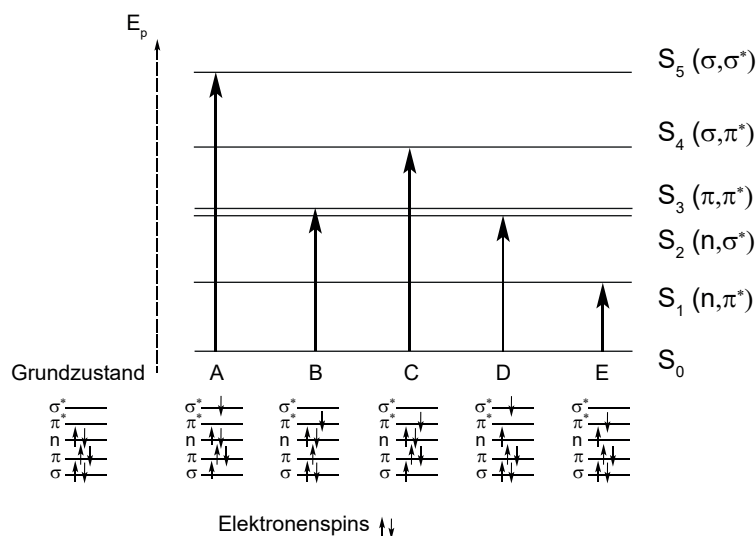


Abbildung 3.2: Jablonski Energiediagramm mit Orbitalbesetzung in Abhängigkeit zum erfolgten Übergang einzelner Valenzelektronen. Die Übergänge A bis E sowie die Orbitale sind analog zu denen der Abbildung 3.1 gewählt.

Drehung um eine Raumachse und 3 für die Translation, die Bewegung in jeweils eine Richtung einer der 3 Raumachsen verwendet werden. Die Rotation um eine der Raumachsen oder die Bewegung in Richtung einer der Raumachsen stellen keine Schwingungen dar. Für lineare Moleküle stehen hingegen  $3N - 5$  Schwingungsfreiheitsgrade zur Verfügung. Dies erklärt sich, da sich bei linearen Molekülen bei der äußeren Rotation um die Längsachse des Moleküls keine Änderung der Lage der linear angeordneten Atome im Raum ergibt.

Wie bei einem gekoppelten Pendel ergeben sich aus den einzelnen Normalschwingungen die tatsächlichen Bewegungen der einzelnen Atome im Molekül. Die Schwingungsfrequenzen des Moleküls lassen sich jeweils den Normalschwingungen zuordnen. Da unter bestimmten Voraussetzungen die Frequenzen verschiedener Schwingungen den selben Wert einnehmen können, kann es zu entarteten Schwingungen kommen. [SKRABAL, 2009] [SKOOG und LEARY, 1996] [PERKAMPUS, 1993] Schwingungen werden nach ihrer Schwingungsform und ihrer Symmetrie wie nachfolgend beschrieben, unterschieden (Abbildung 3.3).

**Valenzschwingungen** werden auch Streckschwingungen genannt. Sie ändern die Bindungslängen zwischen Atom- oder Molekülgerüst und dem betrachteten Atom. Abhängig davon, ob sich dabei die Symmetrie und damit das Dipolmoment des Moleküls ändert, wird zwischen einer symmetrischen

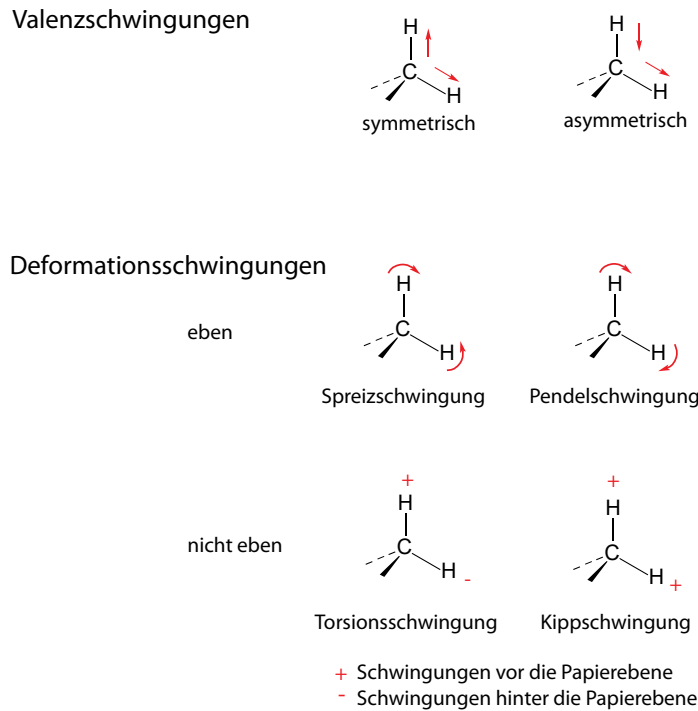


Abbildung 3.3: Schwingungsarten im Molekül.

$\nu_s$  und einer asymmetrischen  $\nu_{as}$  Valenzschwingung unterschieden. Valenzschwingungen können auch zusätzlich mit dem Index  $e$  gekennzeichnet werden, wenn es sich bei der betrachteten Schwingung um eine entartete Schwingung handelt. Schwingungen heißen entartet, wenn zwei oder mehr Schwingungen wegen gleichem Energiegehalt bei der gleichen Frequenz absorbieren und es somit nur zu einer statt zu mehreren Absorptionsbanden kommt.

**Deformationsschwingungen** werden auch Beuge- oder Biegeschwingungen genannt, sie ändern den Bindungswinkel. Der betrachtete Bindungswinkel kann dabei auf verschiedene Arten zustande kommen. Er kann sich zwischen zwei Bindungen, welche an einem gemeinsamen Atom gebunden sind befinden. Diese Art des Bindungswinkels kann Spreizschwingungen und Pendelschwingungen ausführen.

Der betrachtete Bindungswinkel kann jedoch auch in anderer Weise aufgespannt sein. Sind an einem Zentralatom 4 Einfachbindungen vorhanden, spannen sich zwei Flächen zwischen den 4 gebundenen Atomen auf. Die eine Ebene wird durch die im Molekülgerüst gebundenen Atome zusammen mit dem Zentralatom gebildet (Molekülgerüstebene). Die zweite Ebene wird durch die beiden gebundenen Atome zusammen mit dem Zentralatom gebil-

---

det (Atomebene). Ändert sich der Winkel zwischen diesen beiden Ebenen, spricht man von Torsionsschwingungen und Kippschwingungen.

Die Deformationsschwingungen werden zudem genau wie die Valenzschwingungen in symmetrisch und asymmetrisch unterteilt, je nachdem ob es durch die Schwingung zu einer Änderung der Symmetrie kommt oder nicht. [HESSE et al., 1991]

Die **Spreizschwingungen**  $\delta_{as}$  und die **Pendelschwingungen**  $r$  werden als **ebene Deformationsschwingungen** bezeichnet. Bei ihnen bleiben die beiden schwingenden Atome senkrecht zu der durch die angrenzenden Atome des Molekülgerüst aufgespannten Ebene. Bei der Spreizschwingung vergrößert und verkleinert sich der Winkel zwischen den Bindungen, es entsteht dabei eine scherenartige Bewegung. Bei der Pendelschwingung bleibt der Winkel zwischen den beiden Bindungen annähernd konstant, während sich der Winkel zur aufgespannten Ebene verändert. Die beiden schwingenden Atome bewegen sich somit synchron. [HESSE et al., 1991]

Die **Torsionsschwingungen**  $\tau$  und die **Kippschwingungen**  $\kappa$  werden als **nicht ebene Deformationsschwingungen**  $\gamma$  bezeichnet. Bei der Torsionsschwingung verdrehen sich die beiden Ebenen, Molekülgerüstebene und Atomebene, relativ zueinander. Bei der Kippschwingung kippt die Atomebene senkrecht zur Molekülgerüstebene hin und her, eine Drehbewegung findet nicht statt. [HESSE et al., 1991]

**Oberschwingungen** treten bezogen auf eine Normalschwingung in erster Näherung bei dem doppelten oder dreifachen Frequenzwert auf. Das Modell des anharmonischen Oszillator liefert hierfür die Erklärung. Es zeigt unter anderem, dass die höheren Schwingungszustände immer näher zusammenrücken. Die Banden der Obertöne sind, bedingt durch die zugehörigen geringeren Übergangswahrscheinlichkeiten, im Spektrum deutlich intensitätsschwächer als die der zugehörigen Normalschwingungen. Oberschwingungen mit dem vierfachen Frequenzwert sind somit, sofern sie nicht durch Dissoziation des Moleküls unmöglich sind, oft wegen ihrer sehr geringen Intensität nicht identifizierbar.

Oberschwingungen zählen zu den Schwingungen des ***fingerprint-Bereiches***. Sie dienen im Gegensatz zu den vorangegangenen Schwingungen nicht zur Identifizierung funktioneller Gruppen, sondern helfen bei der eindeutigen Identifikation eines bereits bekannten Moleküls. [HESSE et al., 1991] [PERKAMPUS, 1993]

**Kombinationsschwingungen** bilden sich aus der Summe bzw. der Differenz von zwei oder mehreren Grund- oder Normalschwingungen. Sie sind

genau wie die Oberschwingungen meist wesentlich intensitätsschwächer als die Normalschwingungen. Der diagnostische Wert dieser Schwingungen ist eher gering. [PERKAMPUS, 1993]

Bei der **Interpretation von Schwingungsspektren** ist zu beachten, dass nicht alle der aufgeführten möglichen Schwingungen IR aktiv sind. Bei einem symmetrischen Molekül sind alle symmetrischen Schwingungen zu dessen Symmetriezentrum IR inaktiv. IR inaktive Schwingungen sind im IR Spektrum nicht sichtbar.

Grundlegend gilt zudem, dass alle Schwingungen mit einer großen Dipolmomentänderung starke Absorptionsbanden aufweisen, schwache Dipolmomentänderungen weisen hingegen schwache Absorptionsbanden auf.

## 3.4 UV Spektrum

Werden für alle Wellenlängen  $\lambda$  bzw. für alle Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  die Extinktion  $E$  und daraus  $\epsilon$  bestimmt, so erhält man bei deren Auftragung die Absorptionskurve  $\epsilon(\tilde{\nu})$  bzw.  $\epsilon(\lambda)$  und damit das Absorptionsspektrum der Substanz. Bei der UV/VIS Spektroskopie ergibt sich auf Grund der Energiebreite der elektronischen Niveaus ein Bandenspektrum [HESSE et al., 1991].

Die Lage der Absorptionsbanden hängt von der Art des dazugehörigen Elektronenübergangs und den Einflüssen der einzelnen Molekülteile auf diesen Elektronenübergang ab. Die Atomgruppen eines lichtabsorbierenden Moleküls werden grundlegend nach ihrem Effekt auf die Lichtabsorption unterschieden.

### 3.4.1 Chromophore

Als Chromophor wird eine Atomgruppierung bezeichnet, welche oberhalb von  $180\text{nm}$  zur Lichtabsorption fähig ist. Zu den klassischen Chromophoren gehören alle  $\pi$ -Elektronen enthaltenden ungesättigten Gruppierungen. Diese verfügen über niedrig liegende  $\pi^*$  Zustände und lassen sich somit oberhalb von  $180\text{nm}$  anregen. Aber auch Atomgruppen mit  $\sigma$ - und  $n$ -Elektronen können Chromophore sein, sofern sie anregbare Elektronen mit einer entsprechenden Lichtabsorption aufweisen. Alkylgruppen zählen nicht zu den Chromophoren, sie werden nur unterhalb von  $180\text{nm}$  angeregt. Atomgruppen mit einsamen Elektronenpaaren absorbieren im allgemeinen oberhalb  $180\text{nm} - 200\text{nm}$  Licht und werden deshalb im weitesten Sinne auch als Chromophore bezeichnet, ein Beispiel hierfür ist die  $-C - OH$ -Gruppe.

---

Der Benzolkern enthält formal drei Doppelbindungen und wird auf Grund seiner Delokalisation ebenfalls als Chromophor betrachtet, analog gilt dies auch für das Pyridin.

Wichtig für die UV Spektroskopie ist, dass sich mehrere Chromophore zu einem chromophoren System verknüpfen. Hierbei wird die Lichtabsorption gegenüber einem einzelnen chromophoren System verschoben. Je nach Verknüpfung mit weiteren Atomgruppen kommt es bei der Verschiebung der Absorptionsmaxima zur Bathochromie, Hypsochromie, Hyperchromie oder Hypochromie [PERKAMPUS, 1993].

### 3.4.2 Auxochrome und Antiauxochrome

Auxochrome und Antiauxochrome sind selbst keine Chromophore, sie absorbieren also kein Licht oberhalb von  $180nm$ . Dennoch haben sie als Substituenten von Chromophoren Einfluss auf die Absorption. Auxochrome haben Elektronendonatoreigenschaften ( $+M$ - und  $+I$ -Effekt) und schieben Elektronen mittels des  $+M$ -Effektes in das chromophore System. Antiauxochrome haben Elektronenakzeptoreigenschaften und ziehen Elektronen mittels des  $-M$ -Effektes aus dem chromophoren System heraus. Antiauxochrome haben keine  $-I$ -Effekte [HUG, 2010]. Typische Beispiele für Auxochrome sind in der Reihenfolge ihrer Wirksamkeit  $-F < -CH_3 < -Cl < -Br < -OH < -OR < -NH_2 < -O^-$ .

Für Antiauxochrome sind die typischen Beispiele:  $-NH_3^+ < -SO_2 < NH_2 < -COO^- < -COOH < -COCH_3 < -CHO < -NO_2$ .

Sowohl Auxochrome als auch Antiauxochrome verstärken die Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen. Da es immer auf das Zusammenspiel der Auxochrome und Antiauxochrome bei der Delokalisation des  $\pi$ -Elektronensystems ankommt, kann nicht gesagt werden, dass Antiauxochrome dem Bathochromen Effekt der Auxochrome immer entgegenwirken würden. Ganz im Gegenteil kann es sogar zu einer Verstärkung der Bathochromie kommen, wenn Auxochrome und Antiauxochrome in einem Molekül entsprechend angeordnet sind.

Ein sehr eindrucksvolles Beispiel für dieses Zusammenspiel ist der Vergleich der Spektrenmaxima von Benzol, Phenol, Nitrobenzol und para-Nitrophenol.

Benzol weist drei abgrenzbare Absorptionsbanden auf, die  $\alpha$ -Bande hat ihr Maximum bei  $\lambda_{max} = 254nm$ . Dieses Absorptionsmaximum wird von der  $NO_2$ -Gruppe im Nitrobenzol in den langwelligen Bereich verschoben, das Maximum liegt nun bei  $\lambda_{max} = 269nm$ . Das Absorptionsmaximum des Phenols befindet sich bei  $\lambda_{max} = 270nm$  [HUG, 2010]. Kommen nun sowohl die  $OH$ -



Gruppe als auch die  $NO_2$ -Gruppe zusammen, wie im para-Nitrophenol, verschiebt sich das Maximum auf über  $300nm$  [PERKAMPUS, 1993][HUG, 2010].

### 3.4.3 Verschiebung der Absorptionsbanden

Verschiebungen der Maxima von Spektren finden aufgrund von verschiedenen Effekten statt. Sie basieren auf verschiedenen Substituenten am Chromophor und deren Elektronendonator- oder Elektronenakzeptoreigenschaften, außerdem hat auch die Polarität des Lösungsmittels Einfluss. Durch die unterschiedliche Wirkung der Veränderung des Lösungsmittels auf die unterschiedlichen Arten von Übergängen kann es zudem auch zu einer Verzerrung des Spektrums kommen. Es ist also nicht zwingend notwendig, dass das gesamte Spektrum ein Shift in die eine oder andere Richtung vollzieht, dies ist sogar ein sehr unwahrscheinlicher Fall. Eine Übersicht der im folgenden beschriebenen Effekte findet sich in Abbildung 3.4.

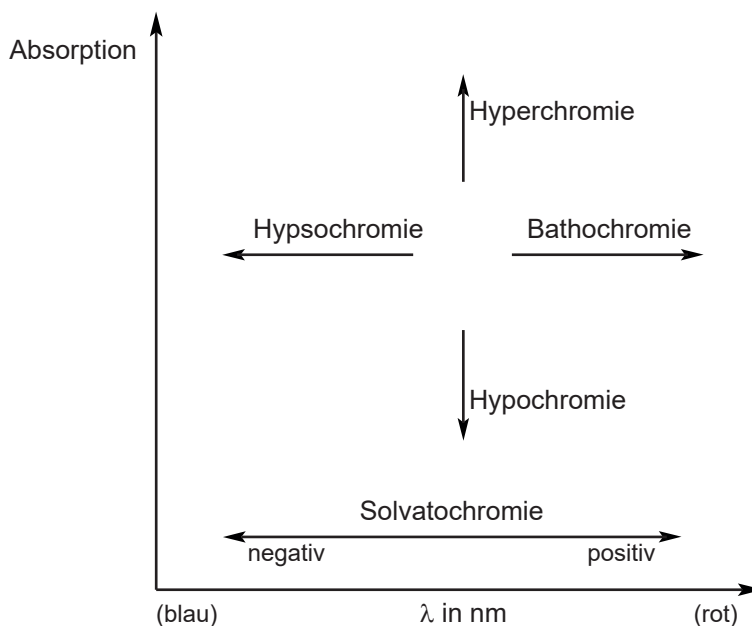


Abbildung 3.4: Schematische Übersicht der möglichen Verschiebungen der Absorptionsbanden in einem UV Spektrum

#### Bathochromie

Die Bathochromie wird auch als Rotverschiebung bezeichnet. Sie basiert auf der Einführung von Substituenten in einen Chromophor und bewirkt eine Verschiebung des Absorptionsspektrums zu größeren Wellenlängen bzw. zu kleineren Wellenzahlen. Eine besonders starke Bathochromie kann bei der

---

Verknüpfung mehrerer Chromophore zu einem chromophoren System und sich gegenseitig verstärkenden Auxochromen und Antiauxochromen entstehen [PERKAMPUS, 1993][HUG, 2010].

### **Hypsochromie**

Hypsochromie wird auch als Blauverschiebung bezeichnet. Bei ihr findet eine Verschiebung des Spektrums zu kleineren Wellenlängen bzw. zu größeren Wellenzahlen statt. Substituenten an einem Chromophor mit einem  $-I$ -Effekt wirken hypsochrom. Zudem beobachtet man beim Übergang von einem unpolaren zu einem polaren Lösungsmittel bei einem  $n - \pi^*$ -Übergang eine ausgeprägte Hypsochromie [PERKAMPUS, 1993][HUG, 2010].

### **Solvatochromie**

Die Solvatochromie wurde 1922 von Hantzsch als allgemeine Bezeichnung für die lösemittelabhängige Verschiebung in der UV/VIS Spektroskopie eingeführt und beschreibt die Veränderung der Farbe bzw. des Absorptionsmaximums einer Verbindung beim Wechsel des Lösungsmittels. Erfolgt mit steigender Polarität des Lösungsmittels eine Rotverschiebung der Absorptionsbanden, spricht man statt von Bathochromie in diesem Falle von einer **positiven Solvatochromie**. Bei einer Blauverschiebung spricht man hingegen von einer **negativen Solvatochromie**. Verbindungen, die eine Solvatochromie zeigen, weisen ein mehr oder weniger großes Dipolmoment auf. Dipolfreie Verbindungen zeigen im gelösten Zustand nur eine sehr geringe Verschiebung ihrer langwelligen Absorptionsbanden beim Übergang von einem apolaren zu einem polaren Lösungsmittel (n-Hexan  $\rightarrow$  Wasser) [PERKAMPUS, 1993]. Kommt es bei einem Wechsel zu einem polareren Lösungsmittel jedoch entgegen der vorangegangenen Aussage zu einer hypsochromen Verschiebung, so hat dies seine Ursache in der Art des Überganges,  $n - \pi^*$ -Übergänge zeigen im Gegensatz zu  $\pi - \pi^*$  diese Art der Verschiebung [HUG, 2010].

### **Hyperchromie**

Die zunehmende Intensität der charakteristischen Absorptionsbanden infolge von Substitutions- oder Lösungsmittelleffekten wird Hyperchromie genannt. Wichtig ist bei dieser Betrachtung die Berücksichtigung der bathochromen und hypsochromen Effekte, da natürlich die Verschiebung des Maximums auch eine scheinbare Intensitätsänderung mit sich zieht, sofern nicht das gesamte Spektrum betrachtet wird [PERKAMPUS, 1993][SCHMIDT, 2000].

### **Hypochromie**

Hypochromie ist der zur Hyperchromie entgegengesetzte Effekt. Es handelt sich um eine Verkleinerung der Absorptionsbanden unter Berücksichtigung bathochromer und hypsochromer Effekte [PERKAMPUS, 1993][SCHMIDT, 2000].

### 3.5 Lösungsmittel im UV

Wird ein Analyt zur Messung seines Spektrums in einem Lösungsmittel gelöst, sind dabei verschiedene Aspekte zu beachten. Selbstverständlich werden möglichst reine Lösungsmittel höchster Qualität verwendet, um unerwartete Wechselwirkungen und Absorptionen zu verhindern. Natürlich muss der Analyt zudem in ausreichender Konzentration in dem Lösungsmittel lösbar sein. Auch darf das Lösungsmittel den Analyt weder zersetzen noch mit ihm reagieren. Es ist zu beachten, dass Lösungsmittel im UV Bereich eine Eigenabsorption aufweisen können, wobei dies nicht unbedingt den gesamten Messbereich umfassen muss. Eine Übersicht über den Cut Off-Bereich ausgesuchter organischer Lösungsmittel findet man in Tabelle 3.2, in der die Lösungsmittel mit steigender Polarität aufgeführt sind. Die Polarität des Lösungsmittel ist zu beachten, da eine verstärkte Wechselwirkung zwischen dem Analyten und dem Lösungsmittel zum Verlust der Feinstruktur führen kann. Ausführungen zu den Auswirkung des Lösungsmittels auf die Lage der Absorptionsbanden sind in Abschnitt 3.4.3 zu finden.

Tabelle 3.2: Cut Off der verwendeten Lösemittel für den UV Spektralbereich in aufsteigender Polarität. Die Absorption des Lösungsmittels bei einer 10mm Küvette bei  $L_0$  ist  $A_{10mm} > 0,05$ , bei  $L_1$  ist  $A_{10mm} > 1,0$  jeweils gemessen relativ zu Wasser.

Lösungsmittel	$L_0$ [nm]	$L_1$ [nm]
n-Hexan	225	195
Dichlormethan	245	230
n-Butanol	245	215
Ethanol	240	205
Wasser	190	185

[CHEM.FSU, 2011]

### 3.6 UV Messsystem

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein handelsübliches UV Spektrometer zur Aufnahme von Flüssigspektren verwendet. Einige der folgenden

---

Abschnitte gelten auch für dieses Messsystem. Das Augenmerk bei den folgenden Betrachtungen liegt aber auf dem Gasphase UV Messsystem.

Die Beschreibung des Aufbaus von UV Spektrometern gliedert sich in die Abschnitte Strahlungsquelle, Proberaum, Langwegabsorption, Wellenlängenselektion und Detektor. Datenverarbeitung und Datenausgabe erfolgen heutzutage standardmäßig computergestützt und bedürfen an dieser Stelle keiner weiteren Erläuterung.

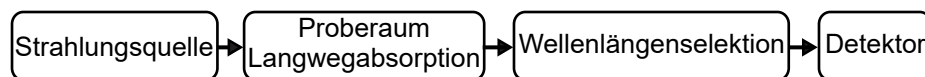


Abbildung 3.5: Fließdiagramm zum Aufbau eines UV Messsystems

### 3.6.1 Strahlungsquelle

Um spektroskopische Untersuchungen durchführen zu können, benötigt man zunächst eine Strahlungsquelle mit einem zur Analyse passenden Spektrum. Eine Strahlungsquelle für die UV Spektroskopie sollte daher den UV Bereich des Spektrums abdecken. Wenn nicht nur einzelne Wellenlängen untersucht werden sollen, ist ein kontinuierliches Spektrum unabdingbar.

Bei handelsüblichen scannenden UV/VIS Spektrometern werden oft zwei verschiedene Lampen miteinander kombiniert. Während der Messung des Spektrums werden diese Lampen im Strahlengang mechanisch gegeneinander vertauscht. Der Wechsel von der einen Lampe zur anderen kann, neben weiteren Nachteilen, hin und wieder zu Sprüngen im Absorptionsspektrum führen.

Gasphase UV Spektrometer sind im Allgemeinen nicht-scannende Spektrometer und erfassen die Wellenlängen des Spektrums simultan. Ein Wechsel der Lampe im Strahlengang wäre somit weder sinnvoll noch möglich. Aus diesem Grund ist es nötig, dass die verwendete Lichtquelle neben einem ausreichend großen UV Lichtanteil auch eine ausreichende Kontinuität im Lampenspektrum aufweist. In der Praxis haben sich für diese Kriterien Deuteriumlampen und Xenonlampen bewährt.

#### 3.6.1.1 Deuteriumlampe

Deuteriumlampen gehören zu der Gruppe der Niederdruck Gasentladungslampen. Ihre Lichtemission beruht auf der Rekombinationsreaktion R3 an kalten Oberflächen.



Der Lampenkörper besteht aus Quarzglas und ist mit ca.  $10\text{Torr}$  Deuterium befüllt. Im Lampenkörper sind eine Wolframanode und eine heizbare Wolframdoppelwendel als Kathode angebracht. Nach Erhitzen der Lampe auf ca.  $100^\circ\text{C}$ , um die Zündspannung zu verringern, wird die Lampe je nach Modell mit  $200 - 400\text{V}$  gezündet.

Bei der Zündung werden aus dem Glühdraht Elektronen herausgeschlagen. Beim Durchlauf durch das elektrische Feld hin zum Gegenpol werden die Deuteriummoleküle ionisiert. In Folge davon werden weitere Elektronen freigesetzt und es baut sich eine stabile Gasentladung auf. Durch die beschriebene Rekombination der Deuteriummoleküle an der im Verhältnis zur beheizten Kathode kalten Quarzglasoberfläche stehen immer genug nicht ionisierte Deuteriummoleküle für die Aufrechterhaltung der Ionisation zur Verfügung. Direkt nach der Zündung der Deuteriumlampe ist ihre Lichtquantenausbeute am Größten.

Im Verlauf des Betriebes der Lampe sinkt die Lichtintensität ab. Dieses Absinken wird über die Dauer des Betriebes immer geringer. Erklärbar ist dieses Phänomen über das langsame Erwärmen der Quarzglasoberfläche während des Betriebes der Lampe. Die Rekombination erfolgt um so leichter, je kühler die Oberfläche ist. Ist die Fläche jedoch durch den Betrieb der Lampe erwärmt und die Rekombinationsreaktion erschwert, steht weniger molekulares Deuterium zur Ionisation zur Verfügung als im Augenblick der Zündung der Lampe. Dies bewirkt eine Verringerung der Lichtintensität. Diese Verringerung ist jedoch reversibel und wird durch Ausschalten der Lampe und ihre vollständige Erkaltung behoben. Eine dauerhafte Verringerung der Lichtintensität durch Alterung der Lampe entsteht jedoch zusätzlich. Diese entsteht durch Spuren von verdampften Wolfram, welches sich an der Quarzglasoberfläche niederschlägt und diese mit der Zeit langsam schwärzt.

Das Quarzglas des Lampenkörpers ist oft modifiziert, so dass es die energiereiche Strahlung unterhalb von  $200\text{nm}$  absorbiert. Auch wenn Ozon oberhalb von  $200\text{nm}$  gebildet werden kann, so wird aus dem Sauerstoffspektrum (siehe Abbildung 3.6) ersichtlich, dass unterhalb von  $200\text{nm}$  die Bildung deutlich begünstigt ist.

Mit UV Strahlung unterhalb von  $200\text{nm}$  bildet sich im Lichtweg viel Ozon und die Absorptionswerte des detektierten Spektrums werden dadurch erheblich verfälscht. Ohne die nm-Einschränkung durch das Quarzglas reicht

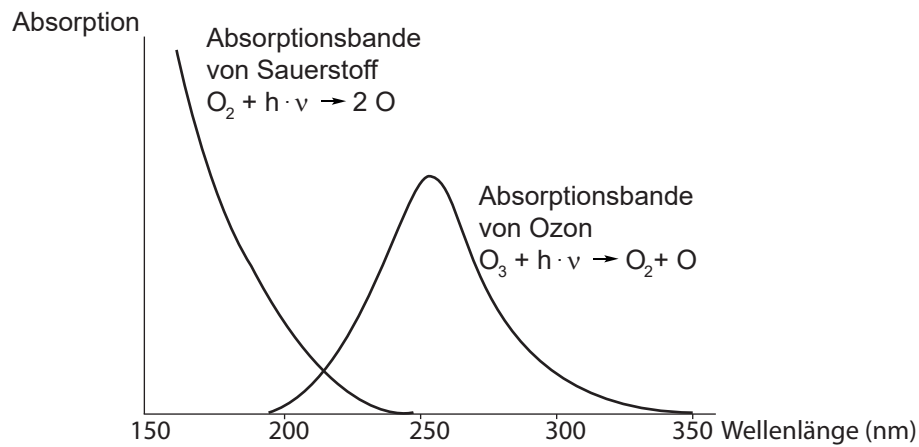


Abbildung 3.6: UV Absorptionsspektrum von Ozon und Sauerstoff [BLUMES, 2002].

das UV Spektrum bis ca.  $150\text{nm}$ .

Neben vielen Vorteilen basierend auf dem sehr stabilen und kontinuierlichen Spektrum der Deuteriumlampe weist die Deuteriumlampe einen entscheidenden Nachteil auf: Die Energieverluste durch Wärmeleitung sind relativ hoch und somit die Strahlendichte bezogen auf die Wattzahl der Lampe eher gering.[PERKAMPUS, 1993] [SCHMIDT, 2000]

### 3.6.1.2 Xenonlampe

Xenonlampen gehören zu der Gruppe der Hochdruck Edelgasentladungslampen. Xenon bietet sich als Füllgas für Entladungslampen an, da es als schwerstes Edelgas die niedrigste Ionisationsenergie und die größte Lichtausbeute aufweist. Das Spektrum von Xenonlampen weist ein Kontinuum im UV Bereich sowie im sichtbaren Bereich auf.

Das Plasma wird im Wesentlichen thermisch ionisiert. Durch Bremsstrahlung der Elektronen und durch Rekombination der Ionen entsteht ein intensives kontinuierliches Spektrum.

Die in der Spektroskopie verwendeten Xenonlampen sind als Kurzbogenlampe aufgebaut, diese Lampen gehören neben anderen Gasentladungslampen und Lasern zu den stärksten Lichtquellen.

Eine Kurzbogenlampe besteht aus einem massiven Quarzglaskörper, gefüllt mit bis zu 10bar Xenongas. Der Druck erhöht sich je nach Betriebstemperatur auf bis zu 100bar. Der Elektrodenabstand beträgt je nach Typ 0,25 bis mehrere Millimeter. Das Licht wird durch eine Bogenentladung zwischen

den beiden Elektroden erzeugt. Durch den großen Druck verbreitern sich die Emissionslinien des Plasmas und ein kontinuierliches Spektrum entsteht.

Um eine lange Lebensdauer und einen einwandfreien Betrieb zu gewährleisten, ist darauf zu achten, dass die Lampen immer mindestens 20 Minuten in Betrieb sind, um eine volle Aufheizung zu erreichen. Ebenso ist darauf zu achten, die Lampen nach dem Abschalten bis zum erneuten Einschalten völlig auskühlen zu lassen (20 - 30 Minuten), um die Bildung von Metallniederschlägen am Glaskolben zu verhindern.

Die Lichtbogenzündung erfolgt durch Anlegen einer Zündspannung. Die Zündspannung liegt im Bereich der Hochspannung mit bis zu  $35kV$ , nach der Zündung wird die Lampe bei ca. 30 V betrieben. Der Betrieb erfolgt mit Gleichspannung, da die Lampe im Betrieb mit Wechselspannung eher instabil ist.

Im Gegensatz zu der Deuteriumlampe ist das Quarzglas des Lampenkörpers meist nicht modifiziert. Die energiereiche Strahlung unterhalb von  $200nm$  wird nicht absorbiert, sondern gelangt in den Strahlengang. Bei Anwesenheit von Sauerstoff kommt es zur Bildung von Ozon, welches durch seine Absorption die UV Spektroskopie massiv behindert. Dieser Problematik wird am wirkungsvollsten durch die Abwesenheit von Sauerstoff im Strahlengang begegnet. [PERKAMPUS, 1993] [SCHMIDT, 2000]

#### 3.6.2 Proberaum

Der Proberaum eines Gasphasenspektrometers muss verschiedene Eigenschaften aufweisen. Er muss gasdicht sein, eine innere Oberfläche aufweisen, lichtdurchlässig für den betrachteten Wellenlängenbereich sein und eine rasche Durchmischung des Inhaltes des Proberaums ermöglichen. In der Praxis haben sich als Materialien für Proberäume verschiedene Glasarten sowie Teflon-Folien durchgesetzt.

Die größten Proberäume bieten die SAPHIR-Kammer in Jülich und die EUPHORE-Kammer in Valencia, bei beiden Systeme besteht die Proberaumoberfläche aus Teflon-Folien. Bei kleineren Systemen bietet sich Glas als Oberfläche an, da dieses besser zu reinigen ist. Neben der reinen Größe der Proberäume ist das Oberflächen-Volumen-Verhältnis für viele Anwendungen von Bedeutung. Bei Untersuchungen von Reaktionsgeschwindigkeiten beispielsweise ist dieses Verhältnis von entscheidender Bedeutung, da Reaktionen auf Oberflächen oft eine andere Geschwindigkeit aufweisen als in der Gasphase. Deshalb muss das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen genau bekannt sein.

---

Für das reine Messen von Spektren ist das Verhältnis ebenfalls von Bedeutung. Weist die untersuchte Substanz eine starke Wandreaktion auf und löst sich bei Kontakt mit der Reaktorwand nicht wieder von dieser, kann ein ungünstiges Oberflächen-Volumen-Verhältnis große Fehler in der Konzentration des Analyten bewirken. Eine Möglichkeit zur raschen Durchmischung des Proberaum Inhaltes ist ebenfalls unerlässlich. Erst wenn die Konzentration des Analyten an allen Stellen des Proberaums identisch ist, lassen sich verlässliche Aussagen aus den gemessenen Daten gewinnen. Die Dauer der Durchmischung muss möglichst gering gehalten werden, erst recht, wenn die Wandreaktion groß ist.

### 3.6.3 Langwegabsorption

Aufgrund geringer Absorptionsquerschnitte sind in der Praxis der Gasphasenmessungen oft lange Absorptionsstrecken notwendig. Bereits 1942 veröffentlichte White [WHITE, 1942] hierzu eine Möglichkeit, auf kurzer Strecke eine lange Absorptionsstrecke zu realisieren.

White Systeme bestehen aus drei sphärischen Spiegeln exakt identischer Brennweite und exakt identischem Krümmungsradius. In der Praxis wird die exakte Gleichheit durch das Zerschneiden eines einzelnen Spiegels in drei Teilstücke realisiert. Diese Teilstücke werden wie in Abbildung 3.7 gezeigt angeordnet.

Am einen Ende des White Systems befindet sich der Feldspiegel B, die beiden Gegenspiegel A und A' sind auf der gegenüberliegenden Seite nebeneinander angeordnet. Bei der Justage des White Systems werden die Mittelpunkte der Gegenspiegel A und A' auf die Oberfläche des Feldspiegels B gelegt. Der Mittelpunkt des Feldspiegels B liegt dabei auf der Ebene der Oberflächen der Gegenspiegel A und A' genau in der Mitte zwischen A und A'. Durch eine parallele Ausrichtung der Spiegel ergibt sich so eine Wegstrecke von der Lichtquelle zu A, von dort zu B und von dort zu A', um dann das White System in Richtung zum Detektor nach insgesamt 4 Durchgängen durch den Proberaum zu verlassen.

Um eine Steigerung der Strahldurchlaufzahlen durch das System zu erreichen, kann die Neigung der Gegenspiegel verändert werden. Dies hat eine Doppelreihe von Reflexen auf dem Feldspiegel zur Folge. Es können  $2n + 4$  mit ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) Durchgänge durch das System erreicht werden.



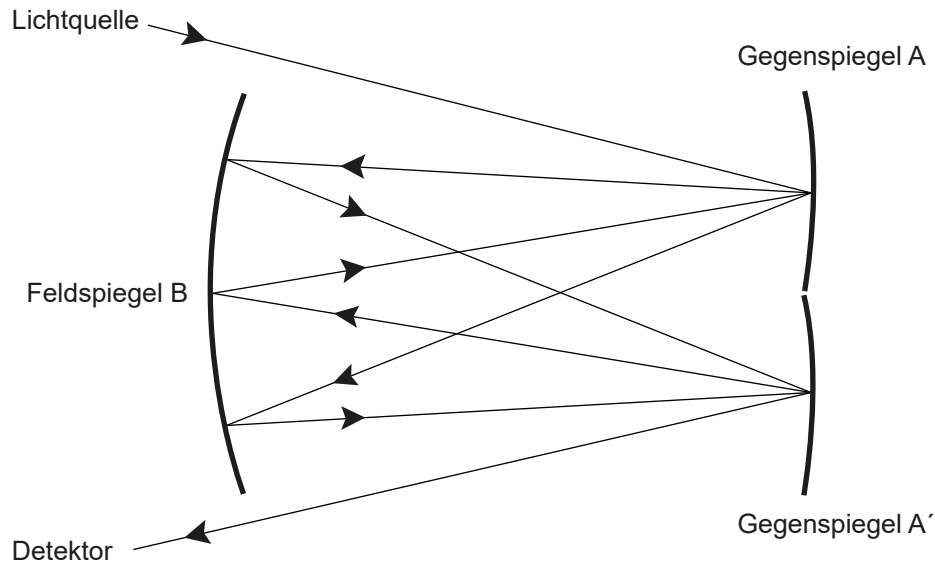


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau einer Langwegabsorptionszelle nach dem White System, Grafik in Anlehnung an [GIESEMANN, 2003].

### 3.6.4 Wellenlängenselektion

Die spektrale Aufspaltung des Lichtes ist nötig, um nach Selektion der Wellenlängen diese voneinander getrennt detektieren zu können. In der UV Spektroskopie werden heute vornehmlich Streugitter zur Aufspaltung des Lichtes verwendet. Prismen, welche früher ebenfalls in Spektrometern für diese Aufgabe eingesetzt wurden, haben eine stark wellenlängenabhängige Auflösung, dies ist in der Spektroskopie von Nachteil.

Die in Monochromatoren und Spektrometern häufig verwendete Blazegitter werden wegen ihres Querschnittes auch Sägezahngritter genannt (Abbildung 3.8). Gitter basieren auf der von Huygens aufgestellten Theorie, dass sich Licht wellenförmig ausbreitet.

Licht kann basierend auf dieser Theorie an einer Aneinanderreihung vieler feiner Spalten gebeugt werden. Die parallelen gebeugten Strahlen sind kohärent, schwingen also synchron. Über die Kohärenz kommt es bei Überlagerung der gebeugten Lichtwellen zur Interferenz. Treffen Wellental und Wellenberg aufeinander, kommt es zur Auslöschung des Lichtes, in allen anderen Fällen

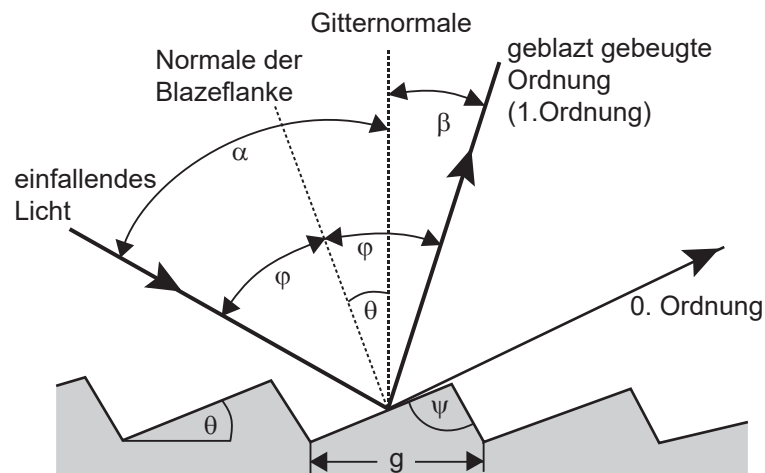


Abbildung 3.8: Geblaztes Gitter, Grafik in Anlehnung an [SPEKTRUM, 2011].

kommt es zu einer Addition und Verstärkung des Lichtes. Die auf diese Weise entstehenden Interferenzbilder werden nach ihren Maxima in Ordnungen aufgeteilt.

Der unsymmetrische Aufbau der Sägezähne im Blazegitter hat einen praktischen Grund. Das einfallende Licht wird bei der Beugung sowohl nach rechts als auch nach links von der Spitze des Zahns im Gitter geworfen, hierbei teilt sich auch die Intensität des Lichtes. Aus praktischer Anwendung wird jedoch nur die eine Seite der Beugung betrachtet. Durch das unsymmetrische Profil der Gitterzähne kann das Licht auf eine der beiden Seiten konzentriert werden. [PERKAMPUS, 1993] [SCHMIDT, 2000]

### 3.6.5 Detektor

Für nicht scannende UV/VIS Spektrometer haben sich Diodenarray-Detektoren durchgesetzt. Diodenarray-Detektoren sind aus parallelgeschalteten Photodioden und Kondensatoren aufgebaut. Die Anzahl der einzelnen Photodioden beträgt im Allgemeinen eine Zweierpotenz. Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Detektor besteht aus 1024 Photodioden.

Die zuvor aufgeladenen Kondensatoren werden entladen sobald Licht auf die Photodioden fällt. Die Lichtmenge, die auf die Photodiode fällt, bestimmt den Grad der Entladung. Zur Regulation der Lichtmenge können die Belichtungsdauer und die Belichtungsstärke variiert werden. Fällt zu viel Licht auf die Photodiode und es kommt zu einer vollständigen Entladung des Kondensators, spricht man von einer Sättigung des Signals. Belichtungsdauer und

Belichtungsstärke müssen vor Beginn der Messung korrekt auf den Detektor abgestimmt werden.

Die Entladung des Kondensators ist das grundlegende Prinzip des Diodenarray-Detektors. Das elektrische Signal, welches durch die Kondensatorentladung entsteht, wird elektronisch ausgewertet und in ein Messsignal verwandelt. Bereits während der elektronischen Auswertung wird der Kondensator wieder auf Betriebsspannung gebracht. Das Auslesen und Verarbeiten des Signals der Kondensatorentladung liegt bei einem Zeitaufwand von ca.  $4\mu s$  pro Diode. Der verwendete Diodenarraydetektor benötigt somit zur vollständigen Informationserfassung mindestens  $4ms$ , in der Praxis wird diese Dauer überschritten. [PERKAMPUS, 1993]

### 3.6.6 Systembedingte Fehlerquellen

Jedes technische Gerät weist Fehlerquellen auf. Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten systembedingten Fehlerquellen aufgeführt und erläutert.

#### 3.6.6.1 Rauschen

Eine der entscheidenden Spezifikationen eines Spektrometers ist das Signal-Rauschverhältnis (SNR). Das Rauschen selbst hat verschiedene Ursachen, welches sich grob in drei Kategorien einteilen lässt.

Das **Photonenrauschen**, welches am Detektor als Schwankung der Detektion der zunächst im gleichmäßigen Photonenstrom erwarteten Photonen beschreibbar ist, hat verschiedene Ursachen. Es kommt hauptsächlich von der Lichtquelle. Jede Lichtquelle strahlt mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit Photonen ab. Die Abgabe der Photonen kann jedoch erheblich schwanken, je kürzer der betrachtete Zeitraum ist, um so deutlicher wird dies. Neben der Lichtquelle kann auch die Probe zu dem Photonenrauschen beitragen. Speziell optisch stark streuende Proben weisen oft das sogenannte Wärmerauschen auf, dieses kann durch Kühlung der Probe deutlich verringert werden. [SCHMIDT, 2000]

Das **Detektorrauschen** hat zwei verschiedene Ursachen, steht jedoch immer im direkten Zusammenhang mit dem Detektor oder der Signalverstärkung.

Beim Johnson-Rauschen bewegen sich geladene Partikel in elektrischen Widerständen durch thermische Bewegung. Die Bewegungen sind vom Strom unabhängig und können durch Kühlen des Detektor verringert werden.

---

Das Schrott-Rauschen entsteht durch Bewegung von Ladungsträgern über Potentialgrenzflächen hinaus. Es ist abhängig vom fließenden Strom und unabhängig von der Temperatur. Das Detektorrauschen wird oft auch als Dunkelstrom bezeichnet.[SCHMIDT, 2000]

Das **elektronische Rauschen** hat seinen Ursprung bei der Signalverarbeitung und der anschließenden Datenspeicherung. Ist der dynamische Rechner- und Speicherbereich unzureichend, kommt es zum Digitalisierungsrauschen. Ein Absorptionssignal von 1 entspricht beispielsweise einem digitalen Gegenwert von 1000 Stufen. Somit kann nur minimal ein Absorptionssignal von 0,01 des maximalen Absorptionssignals detektiert werden. Alle Werte unter 0,01 werden so dem Wert 0,00 zugeordnet. Diese Quantelung des ursprünglich ungequantelten Signals findet sich in der Auflösung der gesamten Spektrenstruktur wieder und wird unter dem Begriff elektronisches Rauschen zusammengefasst. [SCHMIDT, 2000]

Als **Fixed Pattern Noise** wird das Rauschmuster von Sensoren eines Detektors bezeichnet. Es entsteht da nicht alle Pixel eines Arrays absolut identisch sind und minimal unterschiedlich auf eintreffende Photonen reagieren. Das Besondere am Fixed Pattern Noise ist, dass es unabhängig von äußeren Einflüssen ist, es ist bei jeder Messung in identischer Weise vorhanden. [RIEKE, 2003]

### 3.6.6.2 Falschlicht

Falschlicht, auch Streulicht, Fremdlicht oder Fehllicht genannt, hat großen Einfluss auf die Genauigkeit photometrischer Messungen. Mit Falschlicht ist der Teil gemeint, der ungebeugt den Monochromator durchläuft. Es gilt dann:

$$A = \lg \frac{I_0 + I_{\text{Streulicht}}}{I + I_{\text{Streulicht}}} \quad (11)$$

Aus der Formel geht die Annahme hervor, dass das Falschlicht von Probe und Referenz in identischer Weise geschwächt wird. Bei einem Falschlichtanteil von 1% ergibt sich für eine Absorption von  $A = 0,5$  ein Fehler von ca. 2%. In Abbildung 3.9 wird ersichtlich, dass bereits 1% Falschlicht bei höheren Absorptionen deutlichen Einfluss auf die gemessene Absorption hat.

Falschlicht reduziert die Intensität starker Absorptionen deutlich, während kleinere Absorptionen weniger beeinflusst werden. Als Resultat wird das Spektrum verzerrt. Mit Formel (11) lässt sich der Falschlichtanteil rechnerisch bestimmen. Hierzu muss zunächst durch Kantenfilter oder durch Lösungen bestimmter vollständig absorbierender Moleküle  $I_0$  oder  $I$  vollständig

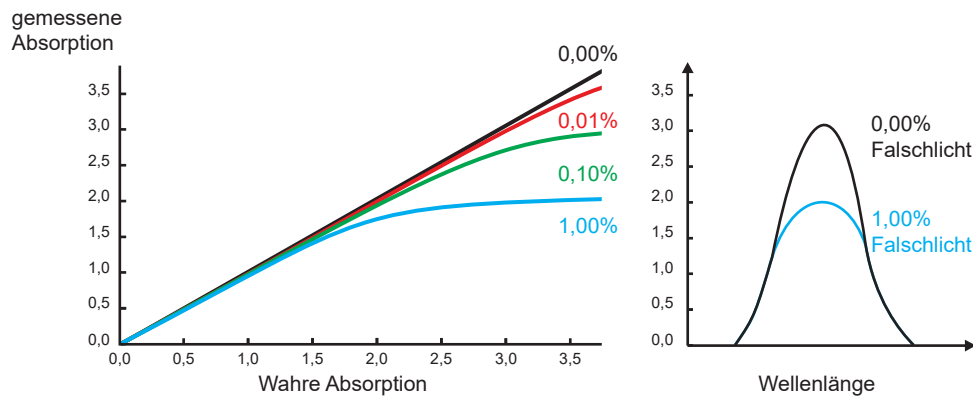


Abbildung 3.9: Auswirkungen von Falschlicht auf ein Spektrum

ausblendet werden, aus den erhaltenen Daten kann dann das Falschlicht errechnet werden.[SCHMIDT, 2000]

### 3.6.6.3 Photometrischer Fehler

Der Photometrische Fehler basiert auf dem Gesamtfehler der Messung. Bei seiner Betrachtung ist es wichtig zu wissen, welcher Fehler den Gesamtfehler dominiert. Dieser kann abhängig von der Art des Detektors, der Beschaffenheit der Probe, der Wellenlänge oder anderen Faktoren sein.

Die Absorption  $A = \lg(I_0/I) = \lg I_0 - \lg I$  wird zur Abschätzung des photometrischen Fehlers mit der Fehlerfortpflanzung nach Gauß betrachtet.

$$dA = -0,43 \frac{dI}{I} \quad (12)$$

$$\frac{dA}{A} = -\frac{0,43}{A} \frac{dI}{I} \quad (13)$$

Abhängig davon, wovon der Gesamtfehler einer Messung abhängt, ergeben sich nun verschiedene relative Fehlerminima. Ist das **Johnson-Rauschen** der dominante Fehler in  $I$ , hängt der Fehler für  $dI$  nicht von  $I$  ab, sondern ist konstant. Es gibt dann ein relatives Fehlerminimum bei

$$\lg \frac{I_0}{I} = A = 0,43 \quad (14)$$

Wird der Fehler jedoch vom **Schrott-Rauschen** maßgeblich bestimmt, wächst der hierbei zugrundeliegende Fehler proportional zur Wurzel von  $I$ , mit  $dI = p \cdot \sqrt{I}$  folgt somit

---


$$\frac{dA}{A} = -\frac{0,43}{A} \frac{p}{\sqrt{I}} \quad (15)$$

$$\lg \frac{I_0}{I} = A = 2 \cdot 0,43 = 0,86 \quad (16)$$

Die Art des dominierenden Rauschens ist abhängig von der Bauart des Detektors. Durch die beiden Beispielrechnungen Formel (14) und Formel (16) wird ersichtlich, dass der optimale Absorptionswert stark variieren kann.

Wird  $I$  bei hohen optischen Dichten sehr klein, werden **Falschlicht** und **Photonenrauschen** mit steigender Probendichte die dominanten Fehler.[SCHMIDT, 2000]

### 3.7 IR Spektrum

Bei der Infrarotspektroskopie wird im Gegensatz zur UV Spektroskopie im Spektrum nicht die Absorption, sondern die Durchlässigkeit ( $T = I/I_0$ ) in % gegen die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  aufgetragen. Dieser Unterschied ist historisch begründet, da die IR Spektroskopie ursprünglich eine rein qualitative Messmethode war. Bei den oft mittels KBr Presslingen erstellten Proben waren weder die Dicke der Presslinge noch die Substanzkonzentration in ihnen bekannt. Die Auswertung der Spektren, also die Identifikation des Stoffes, erfolgte ausschließlich über die Verhältnisse der Peakintensitäten zueinander. Erst als IR Flüssigmessungen sowie Gasphasenmessungen im Bereich der IR Spektroskopie vorgenommen wurden, fand sie auch quantitative Anwendung.

In der IR Spektroskopie werden in einem festen Elektronenzustand diskrete gequantelte Schwingungszustände und Rotationszustände der Moleküle beobachtet. Die Auflösung der Überlagerung der Schwingungs- und Rotationsanregung ist aufgrund der Größe der Moleküle jedoch oft nicht möglich. Die Banden erscheinen im Spektrum verbreitert und bestehen im Allgemeinen aus einer Überlagerung nicht auflösbarer Rotationsanregungen. Es lassen sich jedoch durch Betrachtung der Maxima einzelne Banden im Spektrum den Normalschwingungen sowie den Kombinationsschwingungen des untersuchten Moleküls zuordnen.

Speziell in der Gasphase bei kleinen Molekülen und einer guten Auflösung des Spektrometers kann die Rotationsstruktur des Moleküls ausgewertet werden. Bei größeren Molekülen kann nur die Einhüllende dieser Struktur erkannt werden, diese sind jedoch oft sehr charakteristisch.

Die bereits im Abschnitt 3.3 allgemein beschriebenen Schwingungen sind auch im IR Spektrum zu finden. Einschränkend hierzu ist zu erwähnen, dass nur Schwingungen, die eine Änderung des Dipolmomentes des Moleküls oder einer einzelnen Komponente des Moleküls bewirken, auch IR aktiv sind. IR inaktive Schwingungen sind im Spektrum nicht sichtbar.

Valenzschwingungen treten im Allgemeinen im Bereich von 1500 bis 3500  $cm^{-1}$  auf. Deformationsschwingungen können im Allgemeinen im Bereich von 1500 bis 1900  $cm^{-1}$  bestimmten Schwingungen zugeordnet werden. Der „Fingerprint“ Bereich des Spektrum befindet sich im Wellenzahlenbereich unterhalb von ca. 1500  $cm^{-1}$ , er beinhaltet verschiedenste Schwingungen geringerer Frequenzen. Zu diesen Schwingungen gehören Obertöne verschiedener Schwingungen, Valenz-, Deformations- und Kombinationsschwingungsbanden. Dieser Bereich ist für jedes Molekül charakteristisch.

## 3.8 FTIR Spektrometer

Heutige IR Spektrometer arbeiten im Allgemeinen nach der **Fourier-Transform-Technik**. Diese hat gegenüber dem früher üblichen Gitterspektrometern entscheidende Vorteile. Statt das ganze Spektrum mit dem Detektor in aufeinander folgenden Einzelpunkten nacheinander zu erfassen, wird bei der FTIR Spektroskopie das gesamte Spektrum in einem Bruchteil der früheren Messzeit detektiert. Über ein Interferogramm werden alle Frequenzen des Spektrums ohne Aufspaltung durch ein Gitter aufgenommen. Mittels spezieller Software wird dieses Interferogramm in ein komplettes Spektrum umgerechnet. Die Vorteile dieser Technik sind vielfältig. Da beim IR Spektrum alle Wellenlängen simultan gemessen werden, reduziert sich die Messzeit pro Spektrum auf einen Bruchteil der ehemals nötigen Zeit. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist wesentlich größer, da immer die gesamte Intensität des Lichtes ausgenutzt wird. So können auch kleine Extinktionen zuverlässig registriert werden. Blenden und Monochromatorspalte fallen weg und beeinflussen die Intensität der IR Strahlung nicht. Die Wellenzahlpräzision ist durch den Wegfall des Gitters und die damit einhergehenden Fehler erhöht.

Der **Aufbau des FTIR Messsystems** ist deutlich anders als der Aufbau herkömmlicher IR Messsysteme. Bei der FTIR Spektroskopie wird als Lichtquelle meist ein Globar verwendet. Dieser besteht aus einem Stab aus Siliziumcarbid, welcher bei einer Temperatur zwischen 1300K und 1500K betrieben wird. Mit Hilfe des **Michelson Interferometers** (Abbildung 3.10) wird das Spektrum in ein zeit- bzw. ortsabhängiges Interferogramm verwandelt. Dies geschieht durch die Teilung der Strahlung an einem Strahlenteiler,

welcher einen Teil des Lichtes auf einen festen Spiegel umlenkt, während der andere Teil des Lichtes auf einen beweglichen Spiegel fällt. Durch Bewegung des beweglichen Spiegels in Richtung des Lichtstrahls kommt es nach der Reflektion und dem erneuten Zusammenführen der Strahlen am Strahlenteiler zu einem Gangunterschied der beiden Strahlen. Durch Interferenz werden so die verschiedenen Frequenzen zur Erstellung des gesamten Spektrums erstellt.

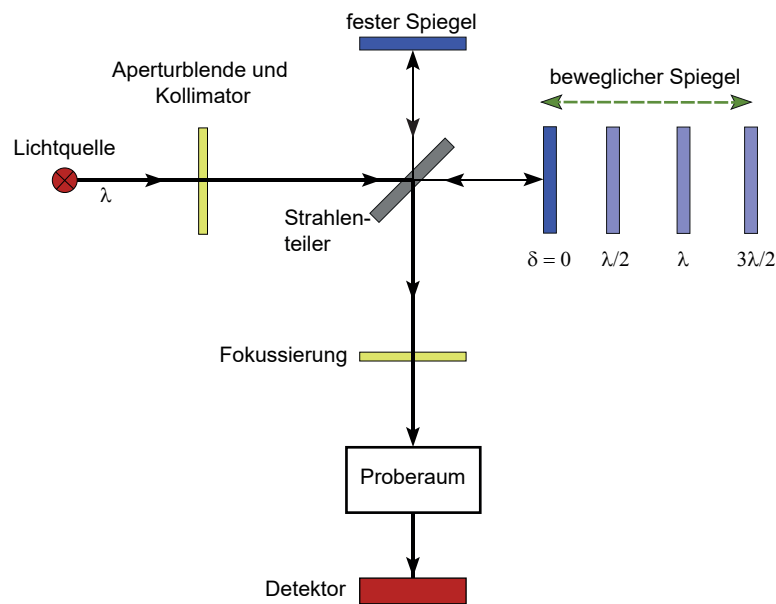


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau eines Michelson Interferometers.

Nach erneuter Fokussierung des Lichtes wird dieses durch die Probe geleitet und detektiert. Der Detektor wandelt schließlich das Interferogramm mittels Fourier Transformation in ein Spektrum um. Die anschließende Auswertung erfolgt mit Hilfe eines auf die selbe Weise aufgenommenen Backgroundspektrums mittels des Bouguer-Lambert-Beer Gesetzes.

Eine sehr gute und detaillierte Beschreibung und Erklärung des Aufbaus von FTIR Spektrometern befindet sich in [HUG, 2010].



## 4. Experimenteller Teil

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Flüssig- und Gasphasenspektren nitroaromatischer Verbindungen zur Bestimmung von Absorptionsquerschnitten aufgenommen. Die Messungen in Flüssigphase und Gasphase wurden komplett unabhängig voneinander an zwei verschiedenen Apparaturen durchgeführt.

Die Flüssigphasemessungen werden in Abschnitt 4.1 beschrieben. Auf das verwendete Messgerät und seine Spezifikationen wird in Abschnitt 4.1.1 eingegangen. In Abschnitt 4.1.2 werden die Probelösungen behandelt; Abschnitt 4.1.3 befasst sich mit der Messung der Flüssigspektren.

Die Gasphasemessungen werden im Abschnitt 4.2 beschrieben. Der Aufbau dieses Abschnitts erfolgt analog zu dem der Flüssigphasemessungen. Im Abschnitt 4.2.1 wird die Apparatur unterteilt in mehreren Teilabschnitten beschrieben. Daran schließen sich die Erstellung der Probelösungen für die Gasphasemessungen in Abschnitt 4.2.2 und schließlich die Beschreibung der Durchführung der Gasphasemessung in Abschnitt 4.2 an. Eine Übersicht über die durchgeführten Messungen findet man in Abschnitt 4.3.

### 4.1 Flüssigphasemessung

#### 4.1.1 Messgerät

Die UV Flüssigphasenspektren wurden mit einem kommerziell erhältlichen UV Spektrometer aufgenommen. Das Zweistrahlphotometer der Firma Perkin-Elmer (Norwalk, Connecticut, USA), Modell Lambda 40 wurden mit Quarzküvetten der Firma Hellma Typ 100-QS mit einer Weglänge vom  $10\text{mm}$  verwendet. Als Lichtquelle dienen zur Abdeckung des untersuchten Spektralbereichs in Kombination eine Halogenlampe und eine Deuteriumlampe. Der Aufbau des Modells Lambda 40 entspricht dem eines üblichen scannenden Zweistrahlphotometers. Die Genauigkeit der Wellenlänge beträgt  $0,3\text{nm}$ , die Reproduzierbarkeit  $0,1\text{nm}$ . Der Wechsel von der Deuteriumlampe zur Halogenlampe erfolgt automatisch bei  $326\text{nm}$ . Die Scanrichtung geht in Richtung zu größer werdenden Wellenlängen.

---

### 4.1.2 Probelösungen Flüssigphase

Zur Erstellung der Verdünnungen wurden Messkolben der Größen  $5\text{ml}$ ,  $10\text{ml}$ ,  $20\text{ml}$  und  $25\text{ml}$  verwendet. Zum Ansetzen der Verdünnungen wurden Vollpipetten mit dem Volumen von  $1\text{ml}$ ,  $2\text{ml}$ ,  $5\text{ml}$  und  $10\text{ml}$  verwendet. Die zum Einwiegen der Nitroaromaten verwendete Waage sowie eine genaue Beschreibung der regelmäßig durchgeführten Kontrolle der Kalibration befindet sich im Abschnitt A.3.

Um die Substanz zum Erstellen der Stammlösung einzuwiegen, wurde der Kolben mit Handschuhen auf den Wägeteller der Waage gestellt und einige Minuten dort belassen, bis eine etwaige Wärmetönung abgeklungen war. Der Kolben wurde jeweils acht Mal gewogen, zwischen den einzelnen Wägungen wurde der Kolben mittels eines Spatels jeweils leicht verschoben. Es kam hierbei zu Gewichtsunterschieden von bis zu  $0,0002\text{g}$ . Die Einwaage der Substanz für die Stammlösung wurde von etwa  $30\text{mg}$  bis ungefähr  $215\text{mg}$  variiert. Durch Verdünnung wurden geringere Konzentrationen erzielt.

Die untersuchten Substanzen wurden teilweise in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität analysiert. Alle Substanzen wurden zum Vergleich untereinander in Dichlormethan gelöst vermessen. Eine Übersicht der durchgeführten Messungen befindet sich in Abschnitt 4.3 in Tabelle 4.3.

### 4.1.3 Flüssigphasemessung

Die Spektren wurden von  $190\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  mit einem Datenintervall von  $1,0\text{nm}$  aufgenommen. Zur Aufnahme wurde eine Scangeschwindigkeit von  $120\text{ nm/min}$  gewählt.

Es wurde in aufsteigender Verdünnung, beginnend mit der größten Verdünnung, hin zur konzentriertesten noch messbaren Lösung gemessen. Zur Vermeidung von Verdünnungsfehlern aufgrund von in der Küvette anhaftenden Lösungsmittelresten wurde zwischen den einzelnen Verdünnungen die Küvette nicht mit reinem Lösungsmittel gespült. Stattdessen wurde mit der nächsten zu vermessenden Lösung, also der höher konzentrierten Lösung, die Küvette einmal gespült. Anschließend wurde die Küvette ausreichend befüllt und vermessen. Nun wurde die Küvette geleert, erneut mit der gleichen Stammlösung befüllt und ein zweites Mal vermessen. Die erhaltenen Werte dieser beiden Messungen wurden miteinander verglichen und bei der Auswertung gemittelt. Von jeder Substanz wurden je Lösungsmittel mindestens zwei voneinander unabhängige Stammlösungen mit jeweils mehreren Verdünnungsstufen angesetzt und vermessen. Die Stammlösungen wurden dabei bewusst

mit deutlich voneinander abweichenden Konzentrationen gewählt. Zwischen den Messserien wurde die Küvette gründlich mit reinem Lösungsmittel gespült.

Als Referenzsubstanz wurde reines Lösungsmittel aus dem identischen Gebinde, mit dem auch die Verdünnungen angesetzt wurden, verwendet. Um eine Aufkonzentration gegebenenfalls im Lösungsmittel vorhandener Verunreinigungen zu verhindern, wurde im Laufe des Messtages nach jeder Messserie auch die Referenzküvette mit frischem Lösungsmittel befüllt.

## 4.2 Gasphasemessungen

Die Gasphasemessungen wurden im 3m-Photoreaktor der Arbeitsgruppe durchgeführt. Die Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Darstellung der Gasphasemesssysteme und des Reaktors.

Der Reaktor wurde Ende der 1980er Jahre konstruiert und beinhaltete damals neben dem FTIR System auch ein UV und VIS System. Seit seiner Inbetriebnahme [LIBUDA et al., 1990] haben sich verschiedene Änderungen als Anpassungen an die aktuellen Messanforderungen ergeben. Während das FTIR System in regelmäßiger Verwendung zur Bearbeitung verschiedener wissenschaftlicher Fragestellungen war, wurden das damals installierte VIS System sowie das UV System mehr als ein Jahrzehnt nicht verwendet. Das VIS System wurde zwischenzeitlich demontiert. Das UV System wurde im Rahmen dieser Arbeit reaktiviert und in Bezug auf die aktuellen Anforderungen optimiert. Diese und weitere Optimierungen des Aufbaus werden in den folgenden Abschnitten zusammen mit den jeweiligen Systemkomponenten beschrieben.

Dieses Kapitel gibt im Abschnitt 4.2.1 zunächst einen Überblick über den Aufbau der gesamten Apparatur. Im Abschnitt 4.2.3 wird der komplette Messablauf inklusive der Vorbereitungen und der Bearbeitung der Daten beschrieben.

### 4.2.1 Beschreibung der Apparatur

Die Gasphasemessungen wurden mit zwei verschiedenen Messsystemen erstellt, beide Systeme teilen sich wie auf Abbildung 4.1 ersichtlich den Reaktor als Proberaum, sowie den daran anschließenden Lichtkasten als Transferraum. Grafik in Anlehnung an [GIESE, 2017].

Der Lichtkasten, der daran anschließende FTIR Spektrometerkasten, der UV Spektrometerkasten und der Monochromatorkasten werden mit gefilterter trockener Luft gespült. Der Lichtweg der beiden Systeme befindet sich in den jeweiligen Spektrometerkästen, dem Lichtkasten und dem Reaktor. Die Beschreibungen befinden sich in den Abschnitten 4.2.1.2 und 4.2.1.3.

#### 4.2.1.1 Reaktor

Der Reaktor (Abbildung 4.1 ) besteht aus zwei 1,5m langen Duranglasrohren mit einem Durchmesser von 45cm. Die Rohre sind über eine Silikon Flachdichtung miteinander verbunden. Im Reaktor sind zwei Langwegabsorptionssysteme (UV und IR) mit einer Spiegelanordnung nach White [WHITE, 1942] integriert.

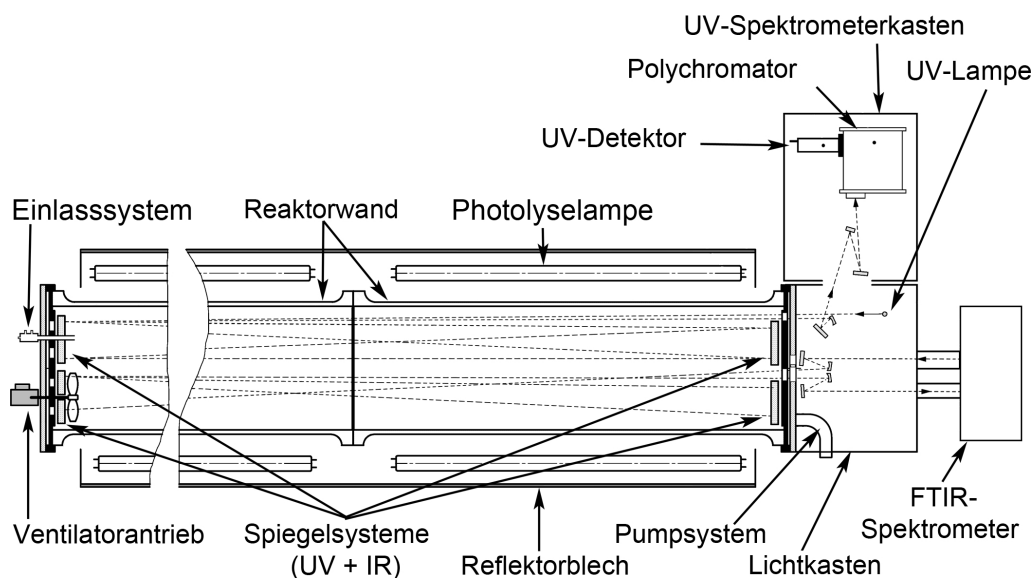


Abbildung 4.1: Reaktorübersicht. Grafik in Anlehnung an technische Konstruktionszeichnung [GIESE, 2017].

Die Spiegel sind zur Reduzierung von thermischen Einflüssen auf Trägern montiert und über von außen angebrachte Quarzstäbe miteinander gespannt. Die Träger befinden sich innerhalb des Reaktors. Der Reaktor wird an den Enden der miteinander verbundenen Duranglasrohre durch zwei O-Ring-abgedichtete Reaktorflansche aus Aluminium abgeschlossen. In diesen beiden Reaktorflanschen, einer an der Einlassseite (Abbildung 4.2) und einer an der Seite des Lichtkastens (Abbildung 4.5), befinden sich jeweils mehrere Bohrungen.

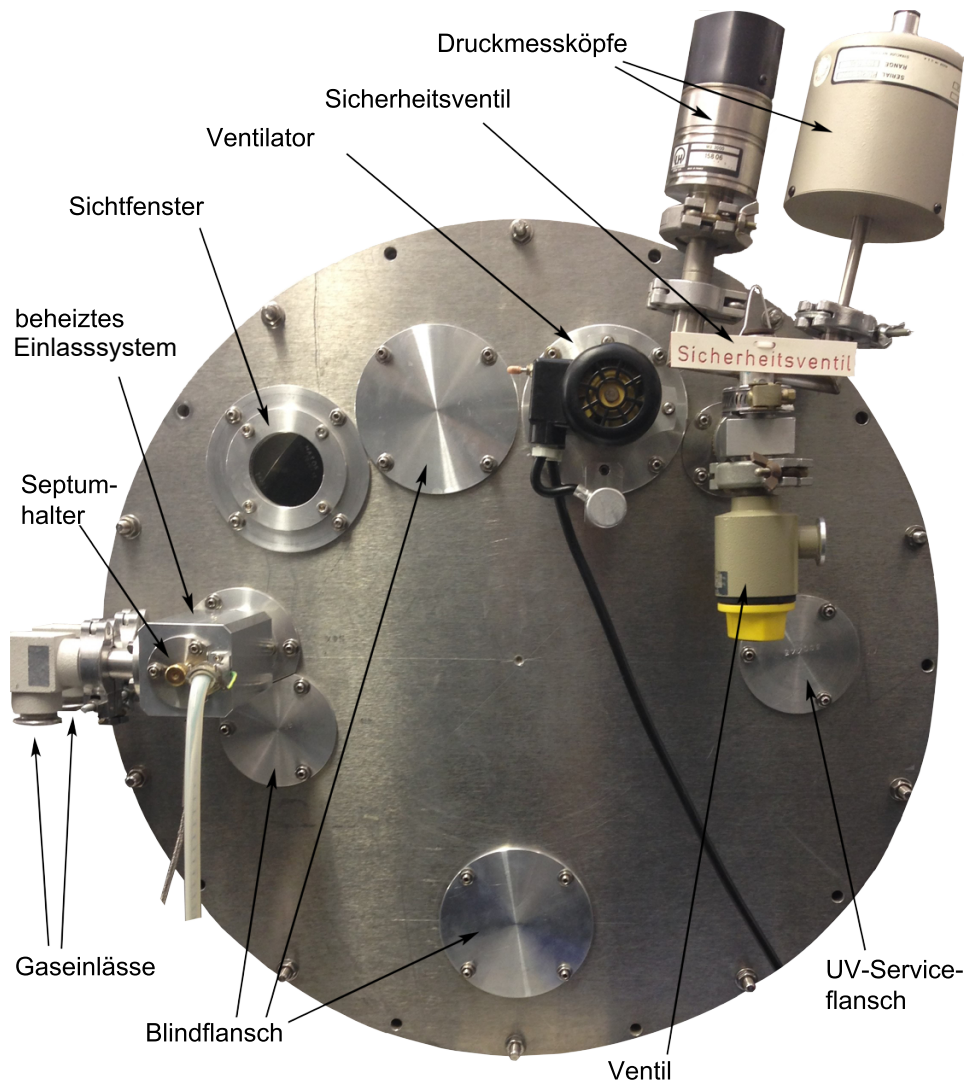


Abbildung 4.2: Reaktor - Reaktorflansch Einlassseite

Die Bohrungen des auf der Einlassseite befindlichen Reaktorflansches dienen zur Aufnahme eines beheizten Einlasssystems, eines Sichtfensters, eines Ventilators, eines Sicherheitsventils, zweier Druckmessköpfe, dreier Blindflansche und eines UV Serviceflansches.

Das beheizte Einlasssystem wird in den Abbildungen 4.3 und 4.4 detailliert dargestellt. Es stellt eine der notwendigen Optimierungen des Messsystems im Rahmen dieser Arbeit dar. Die in Abbildung 4.3 dargestellte Ausrichtung entspricht der im eingebauten Zustand. Die Notwendigkeit zur Optimierung des Einlasssystems ergab sich aus den sehr hohen Siedepunkten und den

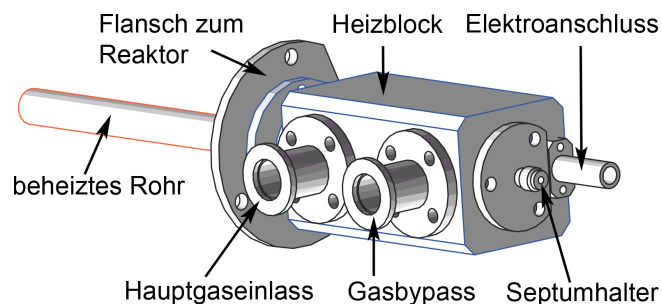


Abbildung 4.3: Einlasssystem. Grafik in Anlehnung an technische Konstruktionszeichnung[GIESE, 2017].

in Relation dazu niedrigen Flammpunkten der untersuchten Nitroaromaten (siehe Tabelle 4.1). Die Besonderheit dieses Einlasssystems ist die Möglichkeit, die Temperatur des Heizblockes auf  $1^{\circ}\text{C}$  genau zu regeln und so die thermische Belastung der Probe möglichst gering zu halten. Auch ergibt sich eine Erleichterung bezüglich der quantitativen Überführung der Probe in die Gasphase, da das gesamte Einlasssystem vollflächig temperiert wird. Kalte Flächen, die eine Kondensation der Probe begünstigen würden, entfallen auf diese Weise.

Der Nachteil dieses Einlasssystems ist lediglich, dass nur flüssige Substanzen ohne vorher in Lösung gebracht zu werden als reine Substanz in den Reaktor injiziert werden können, fest Substanzen müssen vorher gelöst werden. Da die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Nitroaromaten in Vorversuchen keine Veränderungen der Gasphasespektren in Gegenwart von gasförmigen Lösungsmittelmolekülen zeigten, ist dieser Nachteil für die vorliegende Arbeit unerheblich.

Das beheizte Rohr ragt in den Reaktor hinein, während sich der Heizblock außerhalb des Reaktors befindet. Der Heizblock besteht aus einem massiven Aluminiumblock, in dem wie in Abbildung 4.4 ersichtlich, verschiedene Bohrungen vorhanden sind. Zur besseren Reinigung lässt sich das Einlasssystem komplett zerlegen.

Das beheizte Rohr wird direkt an den Heizblock geschraubt und nur mittels Wärmeleitung über den direkten Kontakt mit dem Heizblock erwärmt. Nach ausreichend langer Vorheizzeit entspricht die Temperatur des Rohres der des Heizblockes. Ein Kondensieren der Probe auf dem Rohr des Einlasssystems kann durch Wahl einer geeigneten Temperatur auf diese Weise verhindert werden.

Die in Abbildung 4.4 gezeigte Injektionsnadel verdeutlicht die Funktion des Gasbypasses. Das durch den Gasbypass einströmende Gas umhüllt die Aus-

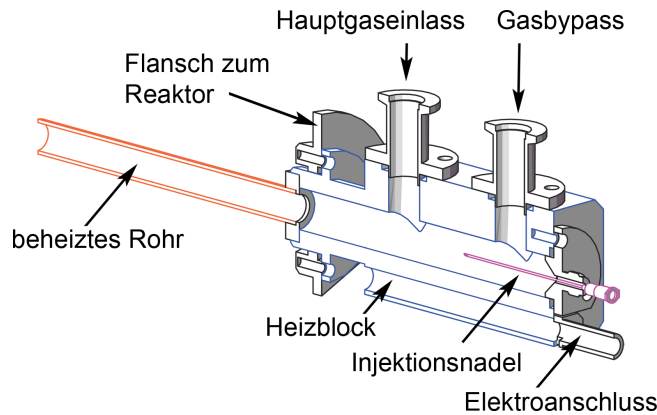


Abbildung 4.4: Schnitt des Einlasssystems (90° gedreht) mit Injektionsnadel. Grafik in Anlehnung an technische Konstruktionszeichnung [GIESE, 2017].

trittsöffnung der Injektionsnadel und reißt die dort austretende Probe im Gasstrom mit. Anschließend mischt sich das Probe-Gas-Gemisch mit dem durch den Hauptgaseinlass einströmenden Gasstrom und passiert auf dem Weg in den Reaktor das beheizte Rohr.

Das Sichtfenster (Abbildung 4.2) hat keine direkte Funktion für die Messung, es hat jedoch praktische Bedeutung, wenn es zu Fehlern oder unerwarteten Problemen bei den Messungen kommen sollte. Sollte kein Messsignal angezeigt werden, kann durch das Sichtfenster überprüft werden, ob die Lichtquellen funktionsfähig sind. Unerwartete Spektrenverläufe können ein Hinweis auf Aerosolbildung im Reaktor sein, beispielsweise als Folge einer unbeabsichtigten Pyrolyse der Probe oder einer zu hohen Probekonzentration. Beide Probleme können durch einen Blick durch das Sichtfenster leicht identifiziert werden.

Der Ventilator dient der schnellen und gleichmäßigen Durchmischung des Proberaumes. Das Sicherheitsventil ist eine Notfallabsicherung, welche das Bersten des Reaktors bei versehentlicher Überfüllung verhindert.

Die Druckmessköpfe dienen zur Bestimmung des Druckes im Reaktor, sie decken verschiedene Druckbereiche ab. Die Blindflansche verschließen ungenutzte Bohrungen.

Hinter dem UV Serviceflansch befindet sich die UV Weglängenverstellung. Nach Entfernen des Flansches kann mittels einer kleinen Kurbel die UV Weglänge in systembedingten Schritten verlängert oder verkürzt werden.

Der Reaktorflansch an der Lichtkastenseite (Abbildung 4.5) verfügt über acht Bohrungen. Die Bohrungen dienen zur Aufnahme des Temperaturfühlers, der

Tabelle 4.1: Siedepunkte und Flammpunkte der untersuchten Nitroaromaten

Name (Synonym)	Siedepunkt [°C]	Flammpunkt [°C]
1-Ethyl-2-nitrobenzol	234 - 236	109
1-Nitro-2-propylbenzol	246,6	105
2-Nitrocumene (2-Nitroisopropylbenzol)	256,4	nicht angegeben
2-Nitro-m-xylol (2,6-Dimethyl-1-nitrobenzene)	224,4	88
2-Nitrophenol	214 - 216	108
2-Nitrotoluol	225	106
2,6-Dinitrotoluol	300	207
3-Methyl-2-nitrophenol (2-Nitro-p-kresol)	230,6	107
3-Methyl-4-nitrophenol	304,9	110
3-Nitrotoluol	230 - 231	102
4-Methyl-2-nitrophenol (2-Nitro-p-kresol)	234	108
4-Nitrotoluol	238	169
5-Methyl-2-nitrophenol (6-Nitro-m-kresol)	252,4	109

[CHEMICALBOOK, 2011]



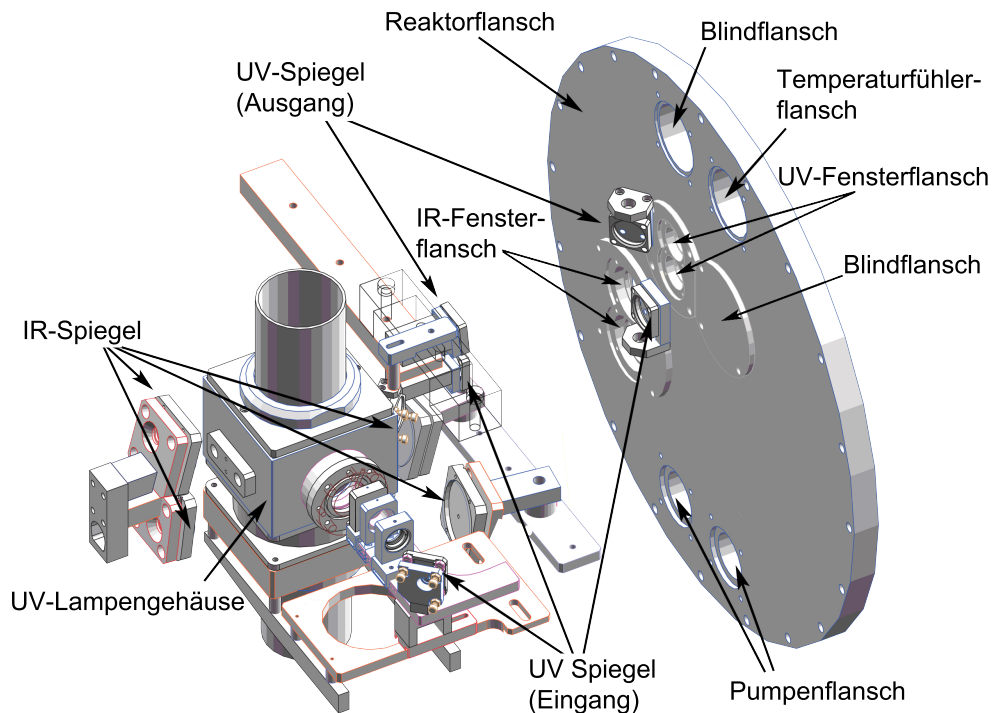


Abbildung 4.5: Reaktorflansch Lichtkastenseite (Blickrichtung zum Reaktor hin) und Lichtwege inklusive optischer Elemente des UV und IR Messsystems. Grafik in Anlehnung an technische Konstruktionszeichnung [GIESE, 2017].

Anschlüsse für die Pumpenflansche, der Fenster für die Lichtwege, sowie für zwei Blindflansche.

Die vor dem Reaktorflansch befindlichen UV Spiegel sind, wie in Abbildung 4.6 angedeutet, nicht an dem Reaktorflansch befestigt, sie befinden sich auf Trägern im Lichtkasten. Auch der Aluminiumflansch befindet sich im Lichtkasten.

Der Lichtkasten sowie der Aluminiumflansch sind mit einer schwarzen matten Folie beklebt. Auf diese Weise kann die Streulichtmenge durch die Reduzierung der Streulichtflächen verringert werden. Der Temperaturfühler (PT 100) dient zur Bestimmung der Temperatur im Reaktor.

An die Pumpenflansche sind eine zweistufige Drehschieberpumpe mit einer Saugleistung von ca.  $200\text{m}^3/\text{h}$  und eine zusätzliche Wälzkolben-Pumpe mit einer Saugleistung von ca.  $500\text{m}^3/\text{h}$  angeschlossen. Es kann ein Enddruck von ca.  $10^{-3}\text{mbar}$  erreicht werden.

---

#### 4.2.1.2 FTIR Messsystem

Der Aufbau des IR Messsystems wird in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Die Lichtquellen, der He-Ne-Laser und der Globar sowie der Detektor sind Bestandteil des kommerziell erhältlichen Modells Nexus der Firma Nicolet. Eine Beschreibung der Funktionsweise eines FTIR Spektrometers befindet sich in Abschnitt 3.8. Als Proberaum dient der bereits beschriebene Reaktor. Der IR Lichtweg führt vom FTIR Spektrometer durch den Lichtkasten in den Reaktor (Abbildung 4.1), aus dem Reaktor wieder heraus durch den Lichtkasten in das FTIR Spektrometer zum Detektor.

Auf seinem Weg in den Reaktor hinein und hinaus passiert das IR Licht die UV Fensterflansche (Abbildung 4.5 und Abbildung 4.6) in denen KBr Fenster integriert sind. Auf seinem Weg durch den Lichtkasten passiert das IR Licht vier goldbedampfte Spiegel, diese dienen auch zur Feinjustage der Einkopplung des IR Lichtes in das im Reaktor befindliche Spiegelsystem. Im Reaktor trifft das IR Licht auf das IR Langwegabsorptionssystem mit der Spiegelanordnung nach White, auch diese Spiegel sind goldbedampft. Die Weglänge

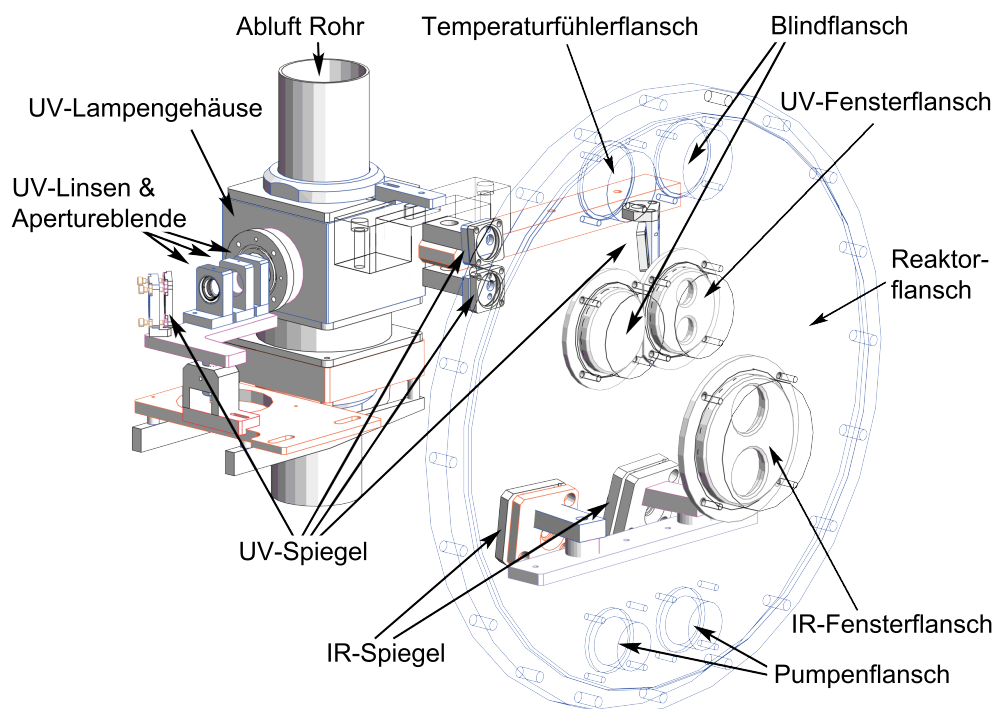


Abbildung 4.6: Lichtkasten - Blickrichtung vom Reaktor durch den Reaktorflansch in den Lichtkasten, Grafik in Anlehnung an [GIESE, 2017].

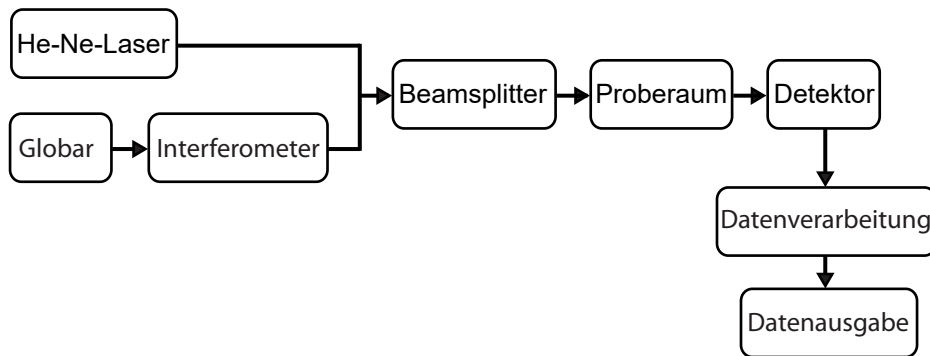


Abbildung 4.7: Schema IR Messsystem

des IR Langwegabsorptionssystems kann mit einem Schraubmechanismus im Inneren des Reaktors in systembedingten Schritten verlängert oder verkürzt werden. Die Datenverarbeitung erfolgt mittels der zum Spektrometer gehörenden Software Omnic.

#### 4.2.1.3 UV Messsystem

Der Aufbau des UV Messsystems entspricht dem in Abbildung 4.8 gezeigtem Schema.

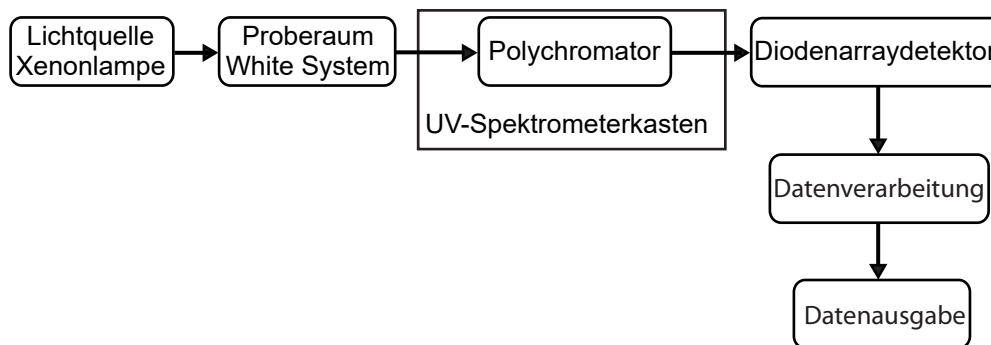


Abbildung 4.8: Schema UV Messsystem

Die **Lichtquelle** befindet sich im Lichtkasten (Abbildung 4.1). Im ursprünglichen Aufbau diente eine 20W Deuteriumlampe als Lichtquelle. Da die Deuteriumlampe jedoch mit der Zeit sehr lichtschwach geworden war und Belichtungszeiten des Detektors von fast 20 Sekunden pro Scan nötig machten, war ein Ersatz der Lampe erforderlich. Statt des erneuten Einsatzes einer Deuteriumlampe wurde eine Xenon Lichtbogenlampe gewählt.

Neben der deutlich längeren Lebensdauer und den geringeren Kosten für das Leuchtmittel, überzeugt die Xenon Lichtbogenlampe durch eine deutlich höhere Lichtintensität als die der Deuteriumlampe. Die Xenonlampe weist im Betrieb Intensitätsschwankungen von bis zu 4% auf, somit mehr als die Deuteriumlampe, welche nur um 2% in der Intensität schwankte. Die Xenonlampe ermöglicht jedoch durch ihre deutlich höhere Lichtintensität viel kürzere Belichtungszeiten des Detektors pro Spektrum. Durch die kürzere Belichtungszeit können mehr Scans pro Zeiteinheit durchgeführt werden, dieser Vorteil überwiegt den Nachteil der größeren Intensitätsschwankungen.

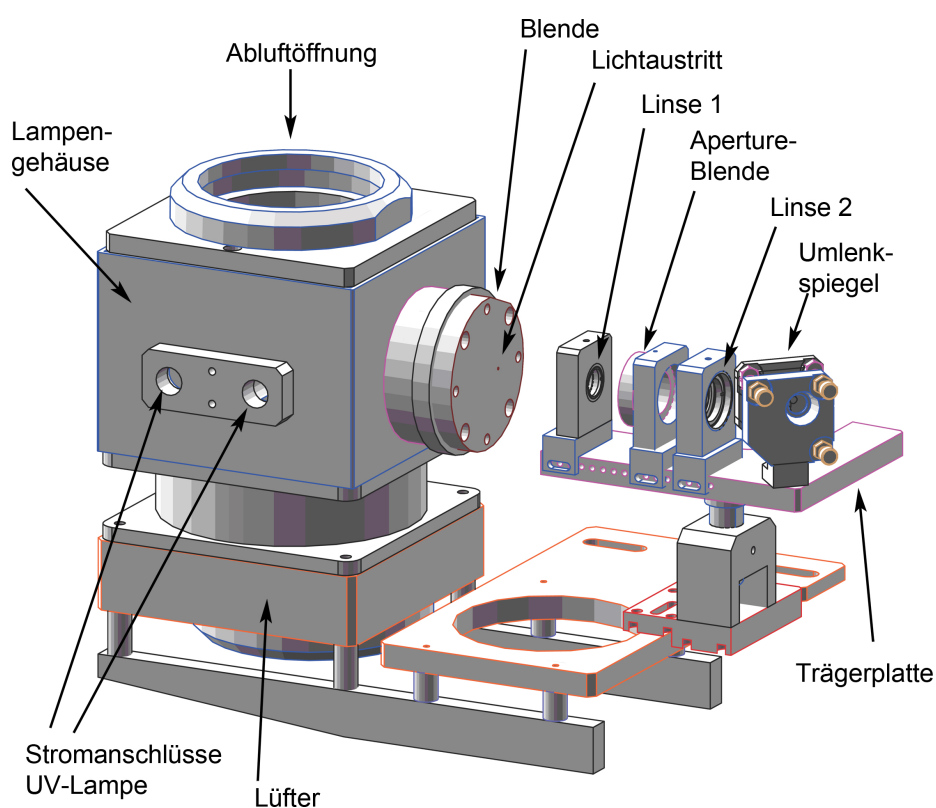


Abbildung 4.9: UV Lichtweg. UV Lampe bis Umlenkspiegel im Detail. Grafik in Anlehnung an technische Konstruktionszeichnung [GIESE, 2017].

Die **Xenonlampe**, welche ursprünglich als Photolyselampe verwendet wurde, bringt einen weiteren Nachteil mit sich. Durch die große Lichtmenge kommt es zur Ozonbildung auf dem gesamten Lichtweg. Die Problematik der **Ozonbildung** kann im Reaktor durch den Verzicht auf Sauerstoff verhindert werden. Außerhalb des Proberaums ist dies jedoch nicht möglich. Der größte Teil der Ozonbildung findet zwischen Lampenkörper und Blende (Abbildung 4.5) statt. Die Xenonlampe muss wegen ihrer großen Hitzeentwicklung mit-

tels eines handelsüblichen Lüfters stetig gekühlt werden. Gleichzeitig wird mit ihm das entstandene Ozon über die Abluftöffnung mittels eines angrenzenden Abluftrohres abtransportiert.

Vor der Blende außerhalb des Reaktors wird ebenfalls Ozon, wenn auch im deutlich geringeren Maße, gebildet. Durch die stetige Trockenluftspülung des gesamten nicht im Reaktor befindlichen Lichtweges kann die Ozonkonzentration jedoch so gering gehalten werden, dass es zu keinen sichtbaren Beeinträchtigungen der gemessenen Spektren kommt.

Das Licht der Xenonlampe wird vom Lichtkasten mittels verschiedener optischer Linsen und Spiegel durch den UV Fensterflansch in den Reaktor gelenkt. Die Fenster im UV Fensterflansch sind aus Quarzglas gefertigt (Abbildung 4.6 und Abbildung 4.9).

Der als **Proberaum** dienende Reaktor ist mit einem UV Langwegabsorptionssystem mit der **Spiegelanordnung nach White** ausgestattet. Die Spiegel des UV Lichtweges sind mit Aluminium bedampft. Im Reaktor passiert das Licht das Langwegabsorptionssystem und gelangt anschließend durch den UV Flansch zurück in den Lichtkasten. Vom Lichtkasten aus wird das Licht in Richtung UV Spektrometerkasten umgelenkt.

Der **UV Spektrometerkasten** ist im Gegensatz zum FTIR Spektrometer nicht direkt mit dem Lichtkasten verbunden. Der UV Spektrometerkasten befindet sich auf einem fest mit dem Fußboden verschraubten Gestell direkt neben dem Lichtkasten. Zwischen dem Lichtkasten und dem UV Spektrometerkasten befindet sich eine Schaumstoffdichtung, um den Lichteinfall von außen zu verhindern. Die Schaumstoffdichtung ist in ihrer Dicke so gewählt, dass sie stramm zwischen dem Lichtkasten und dem UV Spektrometerkasten eingeklemmt ist. Die stramme Einklemmung ist aufgrund der Natur der Schaumstoffdichtung nach jeder Manipulation im Rahmen der Messungen anders in ihrer Dicke und Position. Aufgrund der nicht direkten Verbindung zum Lichtkasten bewirkt dies eine Positionsänderung des UV Spektrometerkastens im Millimeterbereich, sowie der damit einhergehenden Positionierung der optischen Elemente im Lichtweg. Dieser Umstand muss bei der Messung berücksichtigt werden, da andernfalls Signaleinbrüche zu erwarten sind, welche Fehler bis zu 50% des Messwertes bewirken.

Im UV Spektrometerkasten befindet sich der **Polychromator**. Über mehrere Spiegel im UV Spektrometerkasten gelangt das Licht auf den Eintrittsspalt des Polychromators.

Der Polychromator basiert auf einem Spex Minimate Monochromator. Dieser Monochromator mit einer Spiegelanordnung nach Czerny-Turner wurde

---

durch Entfernung des Austrittspaltes in einen Polychromator umgewandelt. Das polychromatische Licht gelangt aufgefächert als kontinuierliches Spektrum zu dem Detektor.

Die **Vorwahl des Wellenlängenbereichs** des auf den Detektor fallenden Lichtes erfolgt über einen Drehknopf auf der Vorderseite des Polychromators. Da der Polychromator auf dem Aufbau eines Monochromators basiert, dient die angegebene Wellenlänge nur als grober Richtwert. Die genaue Bestimmung der Gitterposition erfolgt über Referenzsubstanzen. Die früher zum Zweck der Gitterpositionsbestimmung installierte Quecksilberdampfampe musste ihm Rahmen der Optimierung der Lichtquelle entfernt werden.

Als Detektor wurde ein **Dioden-Array-Detektor** verwendet. Er erfasst simultan einen Spektralbereich, welcher sich über ca.  $70nm$  erstreckt. Die Größe dieses Bereichs ergibt sich aus dem im Polychromator verwendeten Gitter, sowie aus der Anordnung der optischen Elemente im Polychromator. Der Detektor ist für Wellenlängen von ca.  $235-1100nm$  verwendbar. Ursprünglich waren Wellenlängen ab  $180nm$  detektierbar. Alterungen am Detektor sowie an den Oberflächen der Spiegel des Lichtweges haben den untersuchbaren Wellenlängenbereich jedoch reduziert.

Im gewählten Aufbau beträgt die optische Auflösung des UV Messsystems  $0,60nm$  bei einem Datenintervall von  $0,068nm$ . Die maximale Zeitauflösung des Detektor beträgt  $0,02s$ . Diese wurde in früheren Messungen wegen der damals verwendeten Deuteriumlampe nicht erreicht. Mit der jetzt verwendeten Lampe ist dies problemlos möglich.

Zur Reduzierung des thermischen Rauschens des Detektors wird er mittels der fest eingebauten thermoelektrischen Kühlung gekühlt. Durch die zusätzlich installierte Flüssigkühlung zur Vorkühlung des integrierten Kühlers kann eine Detektortemperatur von  $-40^{\circ}C$  erreicht werden. Gleichzeitig mit der Temperaturerniedrigung sinkt die Quanteneffizienz der Dioden zwischen  $+20^{\circ}C$  und  $-40^{\circ}C$  etwa um den Faktor 10 [LIBUDA, 1992] ab. Da durch die Xenonlampe im Gegensatz zur vorherigen Deuteriumlampe jedoch ausreichend Licht vorhanden ist, stellt dies im Bezug auf die benötigte Belichtungsdauer für eine ausreichende Signalthöhe und ein passendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis kein Problem dar.

Die Datenverarbeitung der Detektorsignale erfolgt durch die zum Detektor gehörige **Software** OMAVIS. OMAVIS ist eine alte Software und wird unter MS DOS betrieben. OMAVIS ist sehr leicht verständlich aufgebaut, eine detaillierte Beschreibung entfällt daher an dieser Stelle. Nach erfolgter Messung der Spektren müssen diese vom OMAVIS Dateiformat in ASCII-Dateien umgewandelt werden. Dies geschieht mittels des OMAVIS Programms.

Die OMAVIS Software wird auf einem sehr alten 4/86 PC betrieben. Die weitere Datenverarbeitung wird jedoch mit einem modernen Computer vorgenommen. Die zu ASCII-Dateien umgewandelten Spektren werden daher mittels 3,5" Disketten auf einen aktuellen PC übertragen. Abhängig von der Datengröße der einzelnen Spektren, welche sich hauptsächlich aus der Anzahl der Scans pro Spektrum ergeben, können 2 bis 5 Spektren auf eine 3,5" 1,4MB Diskette gespeichert werden.

Der nun notwendige Schritt zur Weiterverarbeitung und Auswertung der Dateien ist der Import der ASCII-Dateien in ein Tabellenkalkulationsprogramm, beispielsweise MS Excel. Dieser Schritt war sehr zeitaufwendig. Pro Messtag ergaben sich hierfür oft Zeitdauern von über 45 Minuten bis hin zu 2 Stunden, in Abhängigkeit von der Anzahl der erstellten Spektren. Um diese Dauer drastisch zu verkürzen, wurde zusammen mit Dr. Frank Volkmer, seinerzeit Mitarbeiter der Fachgruppe Physik der Bergischen Universität Wuppertal, ein Hilfsprogramm erstellt. Das Hilfsprogramm dataToCSV wurde in der Open Source Programmiersprache Python entwickelt. Der Sourcecode sowie die Beschreibung dessen Anwendung befindet sich im Anhang (A.8.3). Der Vorteil von dataToCSV ist, dass es aus den vielen einzelnen ASCII-Dateien eine einzelne .csv Datei erstellt. Das Dateiformat .csv wurde gewählt, da es universell bearbeitet werden kann. Die Umwandlung der ASCII Dateien in die .csv Datei erfolgt sehr schnell, oft innerhalb weniger Sekunden. Die Zeiterparnis ist enorm. Die ASCII-Dateien werden von dataToCSV bewusst nicht weiterverarbeitet, sondern lediglich in einem einzigen File zusammengefasst. Auf diese Weise bleibt der Blick in die Rohdaten der Spektren möglich.

## 4.2.2 Probelösungen Gasphasemessung

Die untersuchten schwerflüchtigen Substanzen weisen neben ihren hohen Siedepunkten größtenteils vergleichsweise niedrige Flammpunkte auf (Tabelle 4.1). Dies erschwert eine quantitative Überführung in die Gasphase zusätzlich zu den hohen Siedepunkten. Ein Erhitzen des Analyten auf dessen Siedetemperatur ist nicht möglich ohne ihn zu zersetzen. Es muss daher bei vermindertem Druck gearbeitet werden.

Eine weitere Problematik der hohen Siedepunkte, auch ohne die niedrigen Zersetzungstemperaturen, liegt darin, dass der Analyt an kühleren Stellen der Apparatur kondensiert. Es ist somit schwierig sicherzustellen, dass der Analyt vollständig in der Gasphase vorliegt. Zusätzlich zur Optimierung des Einlasssystems bot es sich daher an, den Analyten statt als Feststoff als Lösung in den Proberaum zu geben.

---

In gelöster Form befinden sich die Analytmoleküle bereits als Einzelmoleküle umgeben von Lösungsmittelmolekülen in der Probelösung. Sobald diese Lösung in das Einlasssystem injiziert und schlagartig auf ihre Siedetemperatur erhitzt wird, verdampfen die Lösemittelmoleküle und entlassen Einzelmoleküle des Analyten in den Gasstrom des einströmenden Matrixgases.

Bei dem Umweg über das Lösen des Analyten in Lösungsmittel ist es notwendig, Lösungsmittel ohne störende Eigenabsorption im zu untersuchenden Wellenlängenbereich zu wählen. In der vorliegenden Arbeit wurden im UV Bereich Wellenlängen  $> 280nm$  gemessen, Dichlormethan war somit geeignet. Auch im IR Bereich bereitete die Eigenabsorption des gewählten Lösungsmittels keine Probleme.

Neben der Eigenabsorption muss auch untersucht werden, ob gegebenenfalls Analytmoleküle zusammen mit Lösungsmittelmolekülen Cluster bilden. Cluster weisen nicht selten eine andere Absorption auf als reine Analyten. In Vorversuchen wurde diese Problematik bereits untersucht. Dichlormethan erwies sich auch in diesem Zusammenhang als geeignetes Lösungsmittel.

Zur Erstellung der Verdünnungen wurden Messkolben der Größen  $5ml$  und  $10ml$  verwendet. Die Analytkonzentration der Analytlösung wurde in ihnen gravimetrisch statt volumetrisch bestimmt. Das Einwiegen des Analyten erfolgte analog zur in Abschnitt (4.1.2) beschriebenen Weise. Abweichend zur Vorgehensweise beim Erstellen der Probelösung der Flüssigphase wurde nach erfolgtem Lösen des Analyten der befüllte Kolben erneut gewogen. Auf diese Weise wurde die Konzentration in  $mg/g$  Analytlösung statt in  $mg/l$  bestimmt. Die zum Einwiegen der Analytlösung verwendete Waage sowie eine genaue Beschreibung der regelmäßig durchgeführten Kontrolle der Kalibration befindet sich im Abschnitt A.3.

### 4.2.3 Gasphasemessung

Die Gashasenmessungen wurden simultan mit beiden Messsystemen durchgeführt. Die FTIR Messungen ließen sich mittels des FTIR Messprogramms Omnic zeitlich automatisiert durchführen. Die UV Messungen mussten jeweils manuell gestartet werden.

Aufgrund der Wandreaktion, also dem Abscheiden der Substanz auf der Wand, ist die Konzentration des Analyten zeitlich abhängig. Aus diesem Grund wurde die Konzentrationsbestimmung des Analyten zum Zeitpunkt der UV Messung anhand der ermittelten IR Absorptionsquerschnitte mit den FTIR Messdaten durchgeführt.



#### 4.2.3.1 Messvorbereitungen

Die Strahlungsintensität der benutzen **Xenonlampe** weist bauartbedingt gewisse Schwankungen auf. Diese treten verstärkt auf, wenn die Lampe weniger als eine Stunde eingeschaltet ist. Die Lampe wurde daher mindestens 1,5 Stunden vor Messbeginn eingeschaltet, so dass die Schwankungen der Strahlungsintensität während der Messungen minimal waren. Zeitgleich wurde auch der Ventilator zur Kühlung der Lampe eingeschaltet. Der Ventilator dient zudem zum Abtransport des durch das UV Licht entstehende Ozon zwischen Lampenkörper und Blende. Das auch im Lichtweg entstehende Ozon wird durch die Trockenluftspülung des nicht im Reaktor befindlichen Lichtweges ausreichend schnell abtransportiert und reagiert im Kontakt mit den Oberflächen des Messsystems ab. Im Reaktor entsteht wegen des Matrixgases Stickstoff kein Ozon.

Der **Detektor des UV Spektrometers** wird zur Minimierung des Rauschens wie in Abschnitt 4.2.1.3 beschrieben gekühlt. Die Kühlung braucht eine gewisse Vorlaufzeit. Der Detektor und die Detektorkühlung wurden mindestens 45 Minuten vor Messbeginn eingeschaltet. Zusammen mit der Kühlung wurde der UV Detektor evakuiert. Hierzu wurde bei eingeschaltetem Pumpsystem, inklusive der Wälzkolbenpumpe, das Ventil zum Diodenarray geöffnet, das Ventil zum Reaktor blieb dabei geschlossen. Der Pumpvorgang wurde mit dem Manometer des Pumpstandes kontrolliert. Bei einem Enddruck von ca.  $10^{-3}mbar$  wurde das Ventil zum Pumpstand verschlossen. Der Pumpvorgang dauerte weniger als 10 Minuten.

Ein unzureichender Pumpvorgang zieht tiefe Spikes im UV Spektrum nach sich (Abbildung 4.10). Der Pumpvorgang muss zwingend spätestens mit dem Einschalten der Detektorkühlung erfolgen, andernfalls kondensieren etwaige vorhandene Moleküle auf den kalten Flächen des Detektors und beeinträchtigen diesen.

Der **Heizblock des Einlasssystems** benötigt bauartbedingt einige Zeit, um das passiv beheizte Rohr im Inneren des Reaktors zu erwärmen. Um dies sicher zu gewährleisten, ist es nötig, den Heizer je nach gewünschter Endtemperatur 20-30 Minuten vor Messbeginn einzuschalten. Die auf dem Heizblocknetzteil angegebene maximale Temperatur von  $60^{\circ}C$  kann überschritten werden, Heizblocktemperaturen von bis zu  $100^{\circ}C$  wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

Der **Detektor des FTIR Spektrometers** muss gekühlt werden. Um seine optimale Betriebstemperatur zu erhalten, wird er etwa 10 Minuten vor Messbeginn mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Das Flüssigstickstoffreservoir

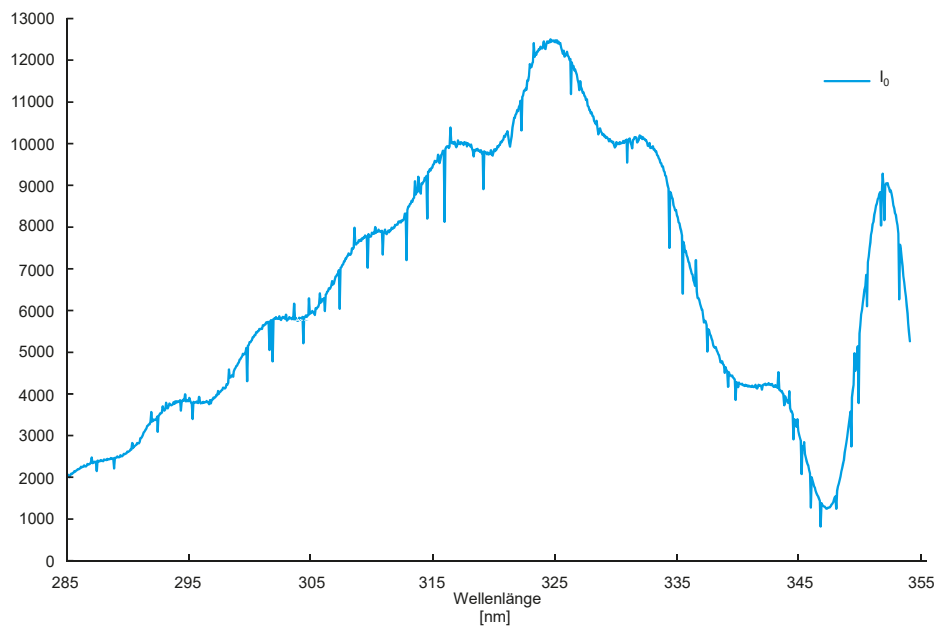


Abbildung 4.10: Spikes im  $I_0$  Spektrum bei unzureichendem Pumpvorgang.

wird hierzu vollständig gefüllt, der FTIR Detektor kann dann mehrere Stunden ohne erneute Füllung verwendet werden.

Nach Abschluss jeder Messung wird der Reaktor evakuiert und gereinigt. Dennoch kann es bereits bei Messpausen von 30 Minuten dazu kommen, dass schwerflüchtige Substanzen, welche sich beispielsweise an den Reaktorwänden abgeschieden haben, in die Gasphase diffundieren.

Aus diesem Grund wurde ca. 5-10 Minuten vor Messbeginn der **Reaktor evakuiert**. Mittels des zweistufigen Pumpsystems wird der Reaktor auf einen Enddruck von ca.  $10^{-3} \text{ mbar}$  gebracht. Im Anschluss daran wird der Reaktor mit Matrixgas, in Falle der vorliegenden Arbeit mit Stickstoff, gefüllt, der Ventilator wird dabei eingeschaltet. Die Messvorbereitungen sind damit beendet.

#### 4.2.3.2 Messablauf

Beim **Befüllen des Reaktors** expandiert das zuvor komprimierte Gas aus der Gasflasche in den Reaktor. Dabei kommt es zu einer messbaren Temperaturänderung. Das Befüllen des Reaktors dauert je nach gewähltem Vordruck mehrere Minuten, im Anschluss daran bleibt der Ventilator einige Minuten eingeschaltet. Ungefähr drei Minuten nach dem vollständigen Befüllen des

Reaktor haben sich Temperatur und Druck im Reaktor eingestellt, nun kann der Ventilator ausgeschaltet werden.

Der befüllte Reaktor wird zur **Aufnahme der Referenzspektren** ( $I_0$ ) verwendet. Das **FTIR Messprogramm** sieht hierfür die Aufnahme eines Backgroundspektrums vor, welches automatisiert zur Darstellung der Spektren berücksichtigt wird.

Das **UV Messprogramm** sieht vor Aufnahme des ersten Spektrums die Aufnahme eines Dunkelstromspektrums vor. Hierzu wird in den Strahlengang zwischen Spektrometerkasten und Schaumstoffdichtung eine lichtundurchlässige schwarze Tonpappe zur Verdunklung eingeschoben. Mit dem nun nicht belichteten Detektor wird das Backgroundspektrum zur automatischen Korrektur der Messspektren aufgenommen. Durch dieses Spektrum werden die in Abschnitt 3.6.5 beschriebenen Korrekturen des Dunkelstroms und des Etalon-Effektes berücksichtigt. Wegen der in Abschnitt 4.2.1.3 beschriebenen Problematik bei der Manipulation der Schaumstoffdichtung wird der Dunkelstrom pro Messzyklus einmalig vor der Messung des UV Referenzspektrums erfasst. Aufgrund der schnellen Messungen und damit verbundenen kurzen Messzyklen stellt dies in Bezug auf den Dunkelstrom und den Etalon-Effekt kein Problem dar. Im Anschluss an die Messung dieses Spektrums wird die Tonpappe aus dem Strahlengang entfernt.

Das  $I_0$  Spektrum des UV Systems wird nun zunächst im LiveModus des OMAVIS Messprogramms betrachtet. Pro Einzelspektrum werden pro Diode maximal 16000 Counts ausgegeben. Um den Detektor voll auszunutzen und damit ein günstiges Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, ist es notwendig, die Belichtungszeit (Exposure Time) pro Spektrum so einzustellen, dass der lichtintensivste Teil des Spektrums im Mittel ca. 15500 Counts aufweist. Dadurch wird auch bei maximaler Schwankung der Lichtquelle der Detektor nicht gesättigt. Eine Sättigung des Detektorsignals würde eine Fehlmessung mit sich bringen.

Die **Analytkonzentration in der Gasphase** weist neben den bereits beschriebenen Problemen ein weiteres auf. Der Kolben einer Hamilton Spritze hat ein genau definiertes Volumen, welches bei Normaldruck präzise appliziert werden kann. Das Volumen der Kanüle ist dabei unerheblich, da selbst bei vollständiger Entleerung der Spritze die Kanüle gefüllt bleibt. Wird der gelöste Analyt jedoch bei vermindertem Druck und Temperaturen über dem Siedepunkt des Lösemittels injiziert, entleert sich zusätzlich zum Kolbenvolumen der Spritze auch die Kanüle. Ihr Volumen lässt sich über die Länge und den geschätzten Durchmesser nur ungenügend bestimmen. Eine volumetrische Bestimmung lieferte ebenfalls kein genaues Ergebnis. Das Volumen

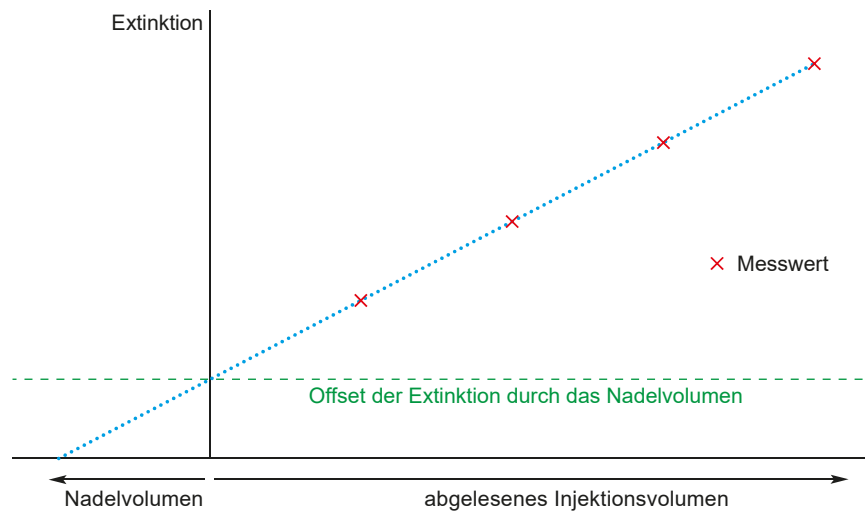


Abbildung 4.11: Extrapolation der Injektionsvolumina zur Berücksichtigung des Nadelvolumens der Injektionsspritze nach der Methode von Etzkorn et al. [ETZKORN et al., 1999]. Der Betrag des Schnittpunktes mit der x-Achse liefert das Volumen der Nadel.

wurde mit  $5\text{-}9\mu\text{L}$  abgeschätzt, bei einem Injektionsvolumen von  $100\text{-}1000\mu\text{L}$  stellt dies besonders bei geringen Volumina einen beachtlichen Fehler dar.

Um diese Fehlerquelle zu minimieren, bietet sich beispielsweise die von von Etzkorn et al. [ETZKORN et al., 1999] beschriebene Probeaufgabetechnik an. Bei dieser Methode werden verschiedene Volumina der selben Lösung injiziert. Über die Extrapolation der eingespritzten Volumina ergibt sich das Volumen der Nadel, beziehungsweise der Offset der Extinktion durch das Nadelvolumen, siehe Abbildung 4.11. In der Praxis zeigte diese Methode Defizite. Beim Aufziehen der Lösung bildeten sich gelegentlich Gasblasen in der Nadel. Diese entstanden vermutlich durch schnelles Aufziehen der Injektionsspritze und dem sich dabei bildenden Unterdruck in der Nadel, welcher das leicht flüchtige Lösungsmittel zum Sieden brachte.

Als **praktikable Methode** der reproduzierbaren und einfachen Analytmengenbestimmung der injizierten Analytlösung ergab sich ein **gravimetrischer Ansatz**. Es wurden verschiedene Volumina einer Lösung injiziert, jedoch wurden die Menge der Lösung gravimetrisch statt volumetrisch bestimmt. Ziel der verschiedenen Injektionsvolumina und der verschiedenen Lösungen ist die Minimierung zufälliger und systematischer Fehler. Trägt man die berechnete Konzentration der Injektionen und die Absorption einer einzelnen Wellenlänge gegeneinander auf, resultiert daraus eine Ursprungsgerade. Entsteht bei dieser Auftragung keine Ursprungsgerade, muss eine Fehlersuche betrieben werden.

Für die gravimetrische Stoffmengenbestimmung wurde die im Abschnitt 4.2.2 beschriebene Lösung verwendet. Die errechnete Konzentration des Analyten in Milligramm Analyt pro Gramm Analytlösung fand hierbei Verwendung.

In eine **gasdicht verschließbare Hamilton Spritze** mit einem Volumen von  $1000\mu L$  wurde Analytlösung aufgezogen. Um die Nadel analytlösungsfrei zu bekommen, wurde eine kleine Menge Luft nachgesaugt, anschließend wurde die Hamilton Spritze mit ihrem Ventil verschlossen. Um das Verdunsten von gegebenenfalls vorhandenen Analytlösungsresten zu verhindern, wurde das offene Ende der Injektionsnadel in ein ungenutztes Septum gesteckt. Die so verschlossene Spritze wurde gewogen.

Das aufgezogene Volumen der Spritze wurde vollständig injiziert. Nach vollständiger Entleerung wurde das Ventil der Spritze wieder verschlossen und das offene Nadelende in das selbe Septum wie zuvor gesteckt. Die so verschlossene Spritze wurde erneut gewogen. Durch die Erwärmung der Injektionsnadel sowie gegebenenfalls weiteren Teilen der Spritze durch den Heizblock des Einlasssystems, war eine Beachtung des Abkluges der Wärmetönung vor dem Notieren des Leergewichtes der Spritze unabdingbar. Aus der Differenz der ermittelten Massen wurde die injizierte Analytmenge errechnet.

Für die **Injektion der Probe in den Reaktor** wurden im Reaktor durch den Gasbypass des Einlasssystems ca. 30mbar des Matrixgases vorgelegt und der Ventilator eingeschaltet. Dies hilft, das sofortige auf die Wand Treffen und Abscheiden des Analyten bei der Probenaufgabe zu minimieren.

Nach dem Entfernen des auf der Nadelspitze befindlichen Septums wird das Septum des Einlasssystems zügig durchstoßen, das Ventil der Spritze bleibt dabei zunächst geschlossen. Zusätzlich zu dem Gasbypass wird der Hauptgas-einlass ein wenig geöffnet. Gleichzeitig wird das Ventil der Spritze geöffnet. Mit einer gleichmäßigen Geschwindigkeit wird der Spritzenkolben in das Einlasssystem entleert. Der Stempel des Spritzenkolbens wird nun noch einige Male hin und her bewegt, um die Spritze mit Matrixgas zu spülen. Die Injektions-spritze wird schließlich wieder aus dem Septum heraus gezogen und mit dem hierzu bereits zuvor genutzten Septum erneut verschlossen. Der Zeitpunkt der Probenaufgabe wird notiert.

Nun folgt das **Auffüllen des Reaktors**. Während dieser Phase bleibt der Ventilator eingeschaltet, je nach gewähltem Vordruck dauert das Füllen mehrere Minuten. In dieser Zeit kann es selbstverständlich bereits zum Abscheiden von Teilen des Analyten an die Reaktorwand. Das Füllen muss daher schnell erfolgen. Bei den Messreihen der vorliegenden Arbeit dauerte das Befüllen jeweils 3-4 Minuten, nach dieser Zeit wurde der Heizblock des Einlasssystems ausgeschaltet. Zur besseren Durchmischung und dem schnellen

---

Ausgleich von Temperaturunterschieden im Reaktor lief daran anschließend weitere 3 Minuten der Ventilator im Reaktor, bevor er ausgeschaltet wurde. Bereits während dieser Phase wurden Temperatur und Druck im Reaktor regelmäßig notiert. Als Enddruck im Reaktor wurden  $1000\text{mbar} \pm 10\text{mbar}$  gewählt.

Die **Aufnahme der Spektren** des IR Messsystems erfolgt automatisiert über das Messprogramm Omnic. Der Zeitpunkt der jeweiligen **IR Spektren** wird von Omnic automatisch abgespeichert. Die gewählte Spektrenanzahl pro Scan wurde so gewählt, dass ca. alle 30 Sekunden ein Spektrum aufgenommen wurde. Der Start dieser Spektrenaufnahme wurde bewusst vor die Injektion der Analytlösung gelegt. Auf diese Weise kann der Verlauf der Analytkonzentration (Anstieg, Maximum, Abfall) bereits von Beginn an verfolgt werden und zur Berechnung der Analytkonzentration zu jedem Zeitpunkt der Messung verwendet werden.

Die Aufnahme der **UV Spektren** muss jeweils manuell gestartet werden. Zur Bestimmung der genauen Analytkonzentration zum Zeitpunkt der UV Messung muss die Startzeit der UV Messung notiert werden. Pro Messpunkt werden mehrere UV Spektren, bestehend aus je 100 Einzelscans, aufgenommen.

Nach erfolgter Aufnahme eines UV Messpunktes wurde bei eingeschaltetem Ventilator ein Teil der Reaktorfüllung abgepumpt. Durch erneutes Auffüllen des Reaktors mit Matrixgas wurde eine **Verdünnung des Analyten** in der Gasphase erreicht. Nach einer Durchmischungsphase von drei Minuten wurde der Ventilator erneut ausgeschaltet. Ein weiterer UV Messpunkt wurde wie oben beschrieben aufgenommen. Das Verfahren der Verdünnung der Analytkonzentration wurde bei ausreichend hoher Anfangskonzentration des Analyten mehrfach nacheinander ausgeführt. Nach der Aufnahme des letzten UV Messpunktes wurde die automatische Aufnahme der IR Spektren beendet.

Die Verdünnung des Analyten hat gegenüber der mehrfachen Aufgabe verschiedener Mengen des Analyten mehrere Vorteile. Neben der reinen Ersparnis an Matrixgas, da jeweils nur ein Teil des Reaktors aufgefüllt werden muss, entfällt auch die Prozedur der Probeinjektion. Auch ist die Verdünnung des Analyten deutlich schneller als eine mehrfache komplette neue Befüllung.

#### 4.2.3.3 Nach der Messung

Nach erfolgter Aufnahme der UV Messpunkte war zwischen den Messserien eine **Reinigung der Gasphase des Reaktors** notwendig. Hierzu wurde

der Reaktor auf einen Enddruck von ca.  $10^{-3}mbar$  abgepumpt. Daran anschließend wurde der Reaktor bei eingeschaltetem Ventilator auf ca.  $150mbar$  aufgefüllt. Nach einer Dauer von 5-10 Minuten wurde der Reaktor erneut evakuiert. Der Heizblock des Einlasssystems wird während der Reinigung eingeschaltet, so dass gegebenenfalls anhaftende Analytmoleküle in die Gasphase gebracht werden.

#### 4.2.3.4 Datenauswertung

Die Datenauswertung der IR Spektren erfolgt mittels der Software Omnic. Die Software bietet die Möglichkeit, Spektren voneinander abzuziehen. Pro Spektrum wird hierbei ein Faktor ausgegeben. Dieser kann genutzt werden, um die Abnahme der untersuchten Spezies im Verlauf der Messung zu ermitteln. Zudem ermöglicht er die Analytkonzentrationen jedes einzelnen Spektrums zu berechnen. Hierzu muss nur die absolute Konzentration des Referenzspektrums auf den sich die Faktoren beziehen bestimmt und mit dem Faktor der Einzelspektren multipliziert werden. OMAVIS, das UV Messprogramm, ist deutlich weniger komfortabel. Nach Umwandlung der Spektren in ASCII Dateien werden die Spektren wie unter 4.2.1.3 ausgelesen und weiter bearbeitet.

### 4.3 Durchgeführte Messungen

Eine Übersicht der untersuchten Substanzen, mit ihren in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen, befindet sich in Tabelle 4.2, hier finden sich auch Summenformeln und molaren Massen. Die Übersicht der durchgeführten Messungen befindet sich in Tabelle 4.3. Alle 13 untersuchten Verbindungen wurden in der Flüssigphase in Dichlormethan gelöst vermessen. Zusätzlich dazu wurden vier Verbindungen in weiteren Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität untersucht. Der Effekt des Lösungsmittels auf das Absorptionsspektrum soll auf diese Weise gezeigt werden.

Exemplarisch für einfach ortho-substituierte Nitroaromaten wurden 2-Nitrophenol und 2-Nitrotoluol gewählt, sie sollten in n-Butanol, Ethanol, Wasser und n-Hexan gelöst vermessen werden. Aufgrund der mangelnden Löslichkeit von 2-Nitrotoluol in Wasser wurde für dieses Lösungsmittel kein Spektrum von 2-Nitrotoluol erstellt. Exemplarisch für ortho-substituierte Nitroaromaten mit einem weiteren Substituenten wurden 2,6-Dinitrotoluol und 3-Methyl-2-nitrophenol gewählt, auch 2,6-Dinitrotoluol war für ein Absorptionsspektrum nicht ausreichend in Wasser löslich.

---

Für die Gasphasenspektren wurden die sechs Verbindungen mit der vermutlich größten atmosphärischen Relevanz ausgewählt. Dies sind 2-Nitrophenol, 2-Nitrotoluol, 2,6-Dinitrotoluol, 3-Methyl-2-nitrophenol, 2,6-Dinitrotoluol und 3-Methyl-2-nitrophenol. Im Rahmen der Messungen zeigte sich jedoch, dass für 2,6-Dinitrotoluol keine Absorption im betrachteten UV Bereich feststellbar war. Vor dem Verdampfen wurden die Proben jeweils in Dichlormethan gelöst, als Matrixgas wurde Stickstoff gewählt, um eine Ozonbildung zu verhindern.

Die untersuchten Nitroaromaten waren bereits geöffnet und mehrere Jahre alt. Eine Kontamination der Proben konnte daher nicht sicher ausgeschlossen werden. Zur Kontrolle der Reinheit der verwendeten Chemikalien wurden aus daher eine gaschromatographische Messungen im Labor Dr. Füllung in Remscheid vorgenommen. Details der Reinheitskontrolle der Chemikalien werden im Kapitel A.1 aufgeführt.

## 4.4 Validierung

Das UV Gasphasemesssystem wurde im Rahmen dieser Arbeit mit einer neuen Lichtquelle versehen. Aufgrund der geometrischen Unterschiede der vorherigen Lichtquelle zur neuen Lichtquelle mussten umfangreiche Änderungen des Lichtweges vorgenommen werden. Zu den Substanzmessungen wurden daher zahlreiche Messungen zur Validierung des UV Gasphasemesssystems mit Substanzen mit bekannten Spektren vermessen.

Der UV Messbereich umspannt eine Breite von ca.  $70\text{nm}$ , welche auf die 1024 Pixel des Detektors aufgefächert werden. Vier Pixel am langwelligen Ende weisen einen Defekt auf und werden daher nicht ausgewertet.

Der geplante Bereich zur Messung der UV Gasphasenspektren umspannt  $120\text{nm}$  von ca.  $285\text{nm}$  bis ca.  $405\text{nm}$ . Es werden daher mit einer Überlappung von  $20\text{nm}$  die Bereiche  $285\text{nm}$  bis  $325\text{nm}$  und  $335\text{nm}$  bis  $405\text{nm}$  angestrebt.

Die Nanometervorwahl des Monochromators ist nur recht grob und zudem nicht kalibrierbar. Da Stellschrauben und Anzeige zu ungenau sind, ist es notwendig, jeden der Abschnitte einzeln zu justieren. Dies wird bei der Validierung berücksichtigt. Zur Validierung des ersten Messbereichs wurde  $\text{SO}_2$  gewählt.  $\text{NO}_2$  eignete sich zur Validierung des zweiten Bereichs.

Die vielen feinen, gut voneinander getrennten Absorptionslinien des  $\text{SO}_2$  Spektrums eignen sich hervorragend zum Vergleich mit bekannten Spektrendaten anderer Arbeitsgruppen, sowie zur Bestimmung der Nanometerskala.



Durch eine Arretierung an der Stellschraube ist eine einmal fein justierte Einstellung an mehreren Messtagen verwendbar. Da ein exaktes Zurückstellen auf eine vorherige Justage nicht möglich ist oder nur durch Zufall gelingt, wurde zunächst der erste Abschnitt des Messbereichs umfangreich mittels  $SO_2$  Messungen untersucht. Erst später, als die Messungen des ersten Abschnittes abgeschlossen waren wurde der zweite Abschnitt mittels  $NO_2$  in exakt identischer Weise zu dem Vorgehen zum ersten Abschnitt untersucht.

Beide Substanzen sind gasförmig und somit sehr leicht in den Reaktor einzubringen. Die Konzentration in der Gasphase wurde mittels bekannter IR Absorptionsquerschnitte bestimmt. Eine exakte Bestimmung der eingespritzten Gasmenge musste somit nicht erfolgen. Zur Aufgabe der Substanzen wurde eine gasdicht verschließbare Hamilton Spritze verwendet. Die Substanzen wurden jeweils in den teilweise evakuierten Reaktor bei ca.  $500\text{mbar}$  bei eingeschaltetem Ventilator eingespritzt. Der Konzentrationsverlauf bis zum Auffüllen des Reaktors sowie zur vollständigen Durchmischung des Gasraumes wurde automatisiert mittels FTIR Messungen erfasst. Über die Absorptionsquerschnitte im IR Bereich wurde die Konzentration des Analyten zum Zeitpunkt der manuell durchgeführten UV Messungen bestimmt.

Das Absorptionsspektrum von  $SO_2$  in Abhängigkeit zur Diodennummer konnte mittels der Analytkonzentration bestimmt werden. Nach händischer Ermittlung der Diodennummern der Absorptionsmaxima und -minima wurden diese mit den Maxima und Minima des Vergleichsspektrums in Relation gesetzt. Mittels linearer Regression und der erhaltenen linearen Gleichung wurde die Wellenlängenskala des betrachteten Bereichs errechnet. Der Korrelationskoeffizient betrug hierbei  $R^2 = 1$ . Der Korrelationskoeffizient von 1 war erwartungsgemäß, er hängt von der Güte des optischen Gitters ab.

Es wurden  $SO_2$  Spektren bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Die Ergebnisse der Validierungsmessungen sowie ihre Diskussion befinden sich im Abschnitt 5.2.

Tabelle 4.2: Untersuchte Nitroaromaten

Name (Synonym)	verwendete Abkürzung	Summenformel
1-Ethyl-2-nitrobenzol	1E2NB	$C_8H_9NO_2$
1-Nitro-2-propylbenzol	1N2PB	$C_9H_{11}NO_2$
2-Nitrocumene (2-Nitroisopropylbenzol)	2NC	$C_9H_{11}NO_2$
2-Nitro-m-xylol (2,6-Dimethyl-1-nitrobenzene)	2NMX	$C_8H_9NO_2$
2-Nitrophenol	2NP	$C_6H_5NO_3$
2-Nitrotoluol	2NT	$C_7H_7NO_2$
2,6-Dinitrotoluol	26DNT	$C_7H_6N_2O_4$
3-Methyl-2-nitrophenol (2-Nitro-p-kresol)	3M2NP	$C_7H_7NO_3$
3-Methyl-4-nitrophenol	3M4NP	$C_7H_6NO_3$
3-Nitrotoluol	3NT	$C_7H_7NO_2$
4-Methyl-2-nitrophenol (2-Nitro-p-kresol)	4M2NP	$C_7H_7NO_3$
4-Nitrotoluol	4NT	$C_7H_7NO_2$
5-Methyl-2-nitrophenol (6-Nitro-m-kresol)	5M2NP	$C_7H_7NO_3$

Tabelle 4.3: Übersicht der durchgeführten Messungen

Polarität	Flüssigphase UV					Gasphase UV + IR
	unpolar	→			polar	
Matrix	n-Hexan	Dichlor- methan	n-Butanol	Ethanol	Wasser	Stickstoff
Substanz	durchgeführte Messung x					
1E2NB		x				
1N2PB		x				
2NC		x				
2NMX		x				
2NP	x	x	x	x	x	x
2NT	x	x	x	x		x
26DNT	x	x	x	x		(x)
3M2NP	x	x	x	x	x	x
3M4NP		x				
3NT		x				
4M2NP		x				x
4NT		x				
5M2NP		x				x



# 5. Ergebnisse und Diskussion

## 5.1 Einführung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 13 verschiedene nitroaromatische Verbindungen untersucht, von denen 11 zu den ortho-substituierten nitroaromatischen Verbindungen gehören. Die 13 Verbindungen teilen sich in 5 Nitrophenole, 5 Nitrotoluole und 3 Alkylnitrobenzole auf.

Zusätzlich zu den Substanzmessungen wurden umfangreiche Messungen zur Validierung des UV Gasphasenmesssystems mit Substanzen, deren Spektren in der Literatur bekannt sind, durchgeführt.

Zur Unterscheidung der Absorptionsquerschnitte zur Basis 10 und zur Basis  $e$  ist es üblich, die zur Basis  $e$  auch im deutschen mit Cross section zu bezeichnen. Im Folgenden wird daher von Cross section gesprochen, sofern nicht explizit auf die Basis 10 hingewiesen werden soll.

## 5.2 Validierungsmessungen

Zur Validierung des Messsystems und der Datenauswertung wurden Schwefeldioxid  $SO_2$  und Stickstoffdioxid  $NO_2$  gewählt. Beide Substanzen sind gasförmig, leicht zu untersuchen und ihre Absorptionsspektren sind in der Literatur gut bekannt. Die Beschreibung des Ablaufes der Validierungsmessungen befindet sich in Kapitel 4.4.

### 5.2.1 Schwefeldioxid $SO_2$

$SO_2$  absorbiert mit vielen gut voneinander getrennten Übergängen im betrachteten Wellenlängenbereich von  $285nm$  bis  $325nm$ . Zum Vergleich des Spektrums dieser Arbeit wurden die  $SO_2$  Cross sections von Vadaele et al. [VADAELE et al., 1994] gewählt. Vadaele et al. haben bei ihren Messungen eine deutlich höhere Auflösung, als die Auflösung bei den Messungen dieser

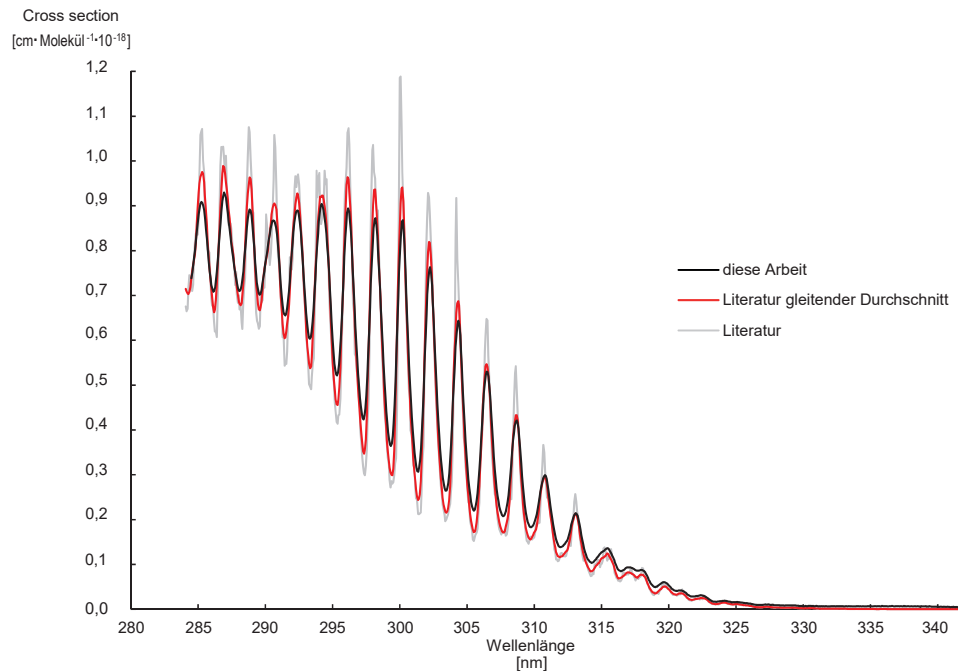


Abbildung 5.1:  $SO_2$  Cross sections zur Validierung des ersten Abschnitts der UV Gasphasenmessungen. Die Literaturdaten (grau) stammen von Vandaele al. [VADAELE et al., 1994]. In rot ist der gleitende Durchschnitt der Literaturdaten und in schwarz sind die Daten dieser Arbeit gezeigt.

Arbeit. Da die Höhe der Absorptionsmaxima zur Auflösung direkt proportional ist, war es nötig, das Spektrum von Vandaele et al. umzurechnen. Das  $SO_2$  Literaturspektrum wurde hierfür mittels gleitendem Durchschnitt an die Auflösung des verwendeten Messgerätes angepasst.

Die Abbildung 5.1 zeigt in Schwarz die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen  $SO_2$  Cross sections. In Rot sind die mittels gleitendem Durchschnitt umgerechneten Literaturdaten zu sehen. Das hellgraue Spektrum zeigt die Originaldaten von Vandaele et al.. Das Datenintervall der eigenen Messung beträgt  $0,068nm$ , das der Literatur  $0,0025nm$  mit einem gleitenden Durchschnitt von 9 Datenpunkten.

### 5.2.2 Stickstoffdioxid $NO_2$

Stickstoffdioxid absorbiert im zweiten Wellenlängenabschnitt der UV Gasphasenmessung im Bereich von  $334nm$  bis  $404nm$ .  $NO_2$  weist in diesem Bereich eine Vielzahl von ausreichend unterscheidbaren Absorptionsmaxima auf. Abbildung 5.2 zeigt in Schwarz die gemessenen  $NO_2$  Cross sections, in

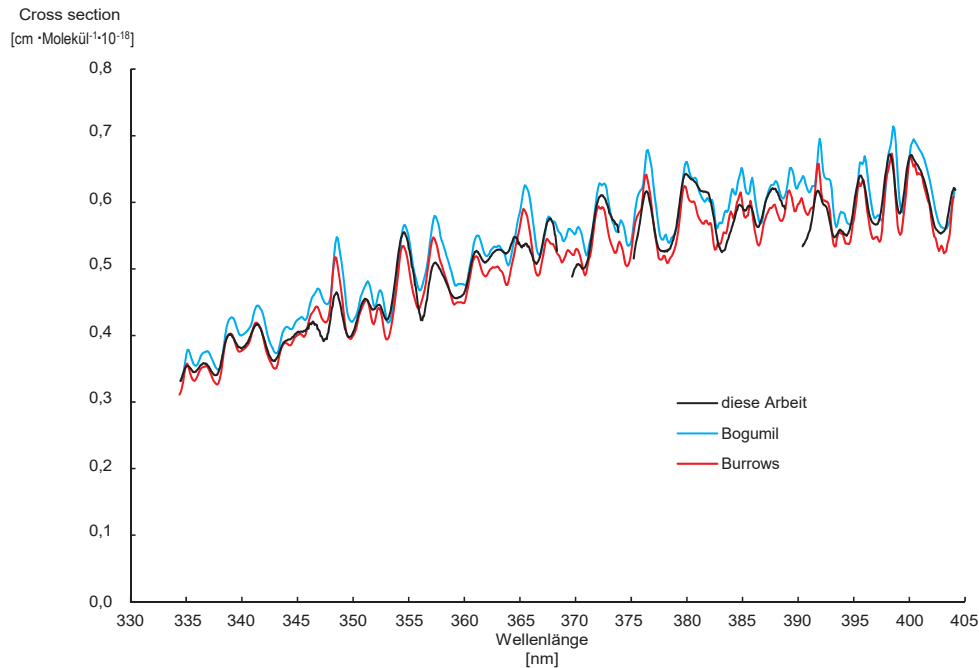


Abbildung 5.2:  $\text{NO}_2$  Cross sections zur Validierung des zweiten Abschnitts der UV Gasphasenmessungen. Das schwarze Spektrum zeigt die Cross sections der Messungen dieser Arbeit, das Rote die von [BURROWS et al., 1998] und das Hellblaue die von [BOGUMIL et al., 2003]. Die fehlenden Teile der schwarzen Kurve ergeben sich aus den Artefakten im Spektrum der Lampe, siehe hierzu Abschnitt A.4.

Rot die der Literaturdaten von Burrows et al. [BURROWS et al., 1998] und in Hellblau die Daten von Bogumil et al. [BOGUMIL et al., 2003]. Eine Umrechnung der Auflösung musste nicht vorgenommen werden, da sie ausreichend mit der selbst durchgeführten Messung übereinstimmt. Das Datenintervall der selbst durchgeführten Messung beträgt  $0,068\text{nm}$ , das von Burrows et al.  $0,13\text{nm}$  und das von Bogumil et al.  $0,13\text{nm}$ .

Im Bereich von  $368,3\text{nm}$  bis  $369,7\text{nm}$ , sowie von  $373,9\text{nm}$  bis  $375,2\text{nm}$  und von  $388,8\text{nm}$  bis  $390,4\text{nm}$  befinden sich Lücken im Spektrum. Die Erklärung hierzu findet sich im Abschnitt A.4.3.

Abgesehen von den Bereichen, in denen sich die Lücken des Spektrums befinden, zeigen das gemessene Spektrum und die Literaturspektren eine sehr gute Übereinstimmung. Wie Abbildung 5.2 eindrucksvoll zeigt, weichen selbst Literaturspektren renommierter Arbeitsgruppen voneinander ab. Sowohl das Gerät als auch die Methoden der Messung und Datenauswertung werden daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit als hinreichend genau eingestuft.

---

## 5.3 Substanzspektren

Gasphasespektren sind sehr aufwändig zu erstellen, während Flüssigphasespektren leicht zugänglich sind. Gasphasespektren benötigen mit der verwendeten Apparatur mehrere Tage von der Mehrfachmessung bis zum fertig ausgewerteten Spektrum, Flüssigphasespektren benötigen nur wenige Stunden. Gasphasespektren sind auch im präparativen Aufwand und Materialeinsatz deutlich zeit- und kostenintensiver als Flüssigphasespektren.

Von den im Folgenden vorgestellten 13 Verbindungen wurden daher zunächst Flüssigphasespektren, gelöst in Dichlormethan aufgenommen. Dichlormethan wurde gewählt, da alle Verbindungen hierin gut lösbar sind. Zudem weist Dichlormethan im Bereich von  $233nm$  bis  $600nm$  eine ausreichende Durchlässigkeit auf. Nach Begutachtung der Flüssigphasespektren wurden sechs Verbindungen ausgewählt, von denen Gasphasespektren aufgenommen werden sollten. Die Auswahl berücksichtigt neben der atmosphärischen Relevanz sowohl die Unterschiedlichkeit der Moleküle als auch deren Vergleichbarkeit.

2-Nitrophenol (Abschnitt 5.3.5) und 2-Nitrotoluol (Abschnitt 5.3.6) haben hohe atmosphärische Relevanz. 2,6-Dinitrotoluol wurde als Vertreter der zweifach nitrierten Nitroaromaten gewählt. 3-Methyl-2-nitrophenol (Abschnitt 5.3.8), 4-Methyl-2-nitrophenol (Abschnitt 5.3.11) und 5-Methyl-2-nitrophenol (Abschnitt 5.3.13) sind miteinander vergleichbare Vertreter der methylierten Nitrophenole.

Die methylierten Nitrophenole sollen sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase verglichen werden, um zu bestimmen, ob die Unterschiede der Spektren untereinander in Gas- und Flüssigphase vergleichbar sind. Der Vergleich der Spektren findet sich in Abschnitt 5.5. Von 2,6-Dinitrotoluol ließ sich im Gegensatz zu den anderen gewählten Substanzen jedoch kein Gasphasespektrum messen, siehe hierzu Abschnitt 5.3.7.

Von vier dieser Verbindungen (2NP, 2NT, 2,6DNT, 3M2NP) wurden zudem Flüssigphasespektren in bis zu fünf verschiedenen Lösungsmitteln erstellt. Der Vergleich dieser Spektren erfolgt in Abschnitt 5.5. Die restlichen Verbindungen wurden nur in Dichlormethan gelöst. Der Vergleich dieser Verbindungen befindet sich ebenfalls in Abschnitt 5.5.

Von den meisten der untersuchten Verbindungen gibt es bislang keine oder nur schlecht aufgelöste Spektren. Die Substanzen, von denen Literaturspektren vorhanden sind, werden im Abschnitt 5.6 mit den Literaturdaten verglichen. Sämtliche untersuchte Verbindungen sind alphabetisch sortiert nach ihren Abkürzungen in den Abschnitten 5.3.1 bis 5.3.13 einzeln aufgeführt. Eine tabellarische Übersicht der durchgeführten Messungen befindet sich im



Tabelle 5.1: gemessene Durchlässigkeiten der verwendeten Lösungsmittel

Lösungsmittel	Extinktion	Wellenlänge [nm]
n-Hexan	0,55	200
Dichlormethan	0,57	233
n-Butanol	0,65	225
Ethanol	0,50	210
Wasser	0,00	190

Kapitel 4 in Tabelle 4.3. Der Aufnahmebereich der UV Spektren richtet sich nach dem verwendeten Lösungsmittel. Die Extinktionen aller verwendeten Lösungsmittel am unteren Ende ihrer optischen Durchlässigkeit, gemessen gegen destilliertes Wasser (Wasser gemessen gegen Luft), befindet sich in Tabelle 5.1.

Die Angabe der Absorptionsquerschnitte zur Basis  $e$  erfolgt nach Umrechnen des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  (Gleichung 9) in die Einheit  $cm^2 \cdot Molekül^{-1}$ .

### 5.3.1 1-Ethyl-2-nitrobenzol (1E2NB)

1-Ethyl-2-nitrobenzol gehört zu der Gruppe der ortho-substituierten Nitroaromaten. Es handelt sich um ein Alkylnitrobenzol, welches bei Raumtemperatur flüssig ist. Die molare Masse beträgt  $151,1626g/mol$ . Die Siedetemperatur wird in der Literatur mit  $234-236^\circ C$  bei  $760Torr$  angegeben. Der Flammpunkt liegt bei  $109^\circ C$ .

Tabelle 5.2: 1-Ethyl-2-nitrobenzol

CAS-Nummer	612-22-6
Hersteller	Aldrich
Lot.Nr	17721BO
Reinheit laut Hersteller	96%
Reinheit gemessen	96,6%
Schmelzpunkt	$-13 - -10^\circ C$
Siedepunkt	$234 - 236^\circ C$ bei $760Torr$
Flammpunkt	$109^\circ C$
molare Masse	$151,1626g/mol$

[CHEMICALBOOK, 2011]

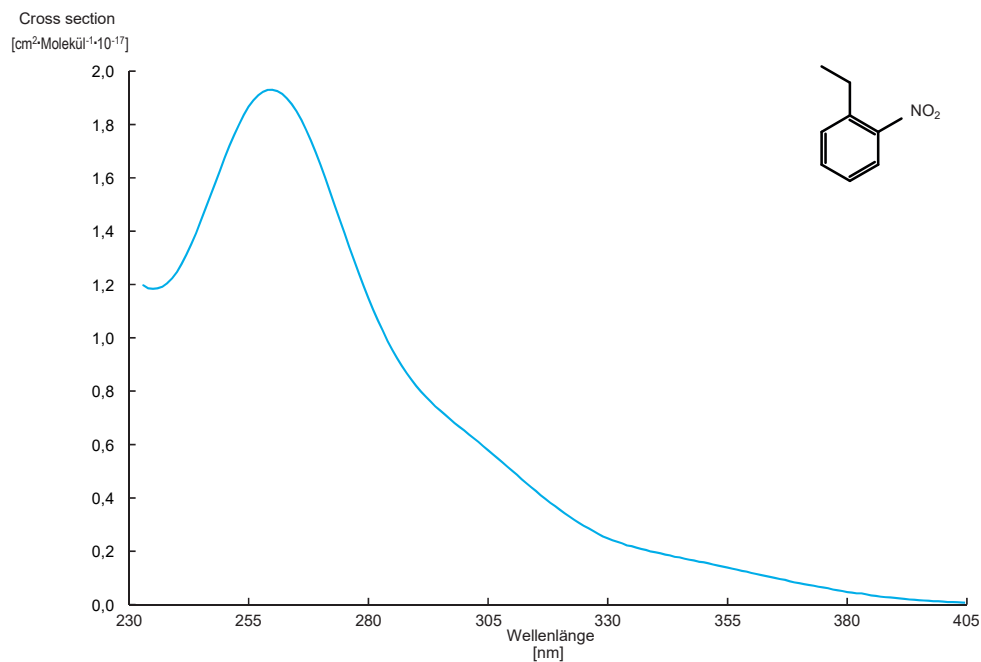


Abbildung 5.3: 1-Ethyl-2-nitrobenzol, Darstellung der Flüssigphase Cross sections zur Basis e. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan gewählt. Das Datenintervall beträgt  $1\text{nm}$ . Der Bereich  $405\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  weist keine Absorption auf, eine Darstellung dieses Abschnittes entfällt daher.

Da das für den Versuch verwendete Gefäß der Substanz schon eine unbekannte Zeit geöffnet war, wurde entsprechend dem in Anhang A.1 beschriebenen Verfahren eine Reinheitskontrolle der Substanz vorgenommen. Die Reinheit der Substanz wurde mit  $96,6\%$  bestimmt und lag somit über der Mindestangabe des Herstellers Aldrich. Der Reinheitsgehalt wurde in die Berechnung der Konzentration mit einbezogen.

Von 1E2NB wurden neben einem Flüssigphasespektrum in Dichlormethan keine weiteren Spektren aufgenommen. An zwei verschiedenen Messtagen wurden zwei unabhängig voneinander hergestellte 1E2NB Stammlösungen, gelöst in Dichlormethan, hergestellt. Beide Stammlösungen wurden in mehreren Schritten verdünnt und bei verschiedenen Konzentrationen untersucht. Es wurden Konzentrationen im Bereich von  $5,2 \cdot 10^{-3}\text{g/L}$  bis  $5,2 \cdot 10^{-2}\text{g/L}$  entsprechend  $2,1 \cdot 10^{16}\text{Moleküle/cm}^3$  bis  $2,1 \cdot 10^{17}\text{Moleküle/cm}^3$  vermessen.

Durch Mittelwertbildung von 28 Einzelspektren ergibt sich dann das Flüssigphasespektrum. Das UV Flüssigphasespektrum von 1E2NB wurde im Bereich  $233\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  mit einem Datenintervall von  $1,0\text{nm}$  aufgenommen. Die Abbildung 5.3 zeigt den Abschnitt von  $233\text{nm}$  bis  $405\text{nm}$ .

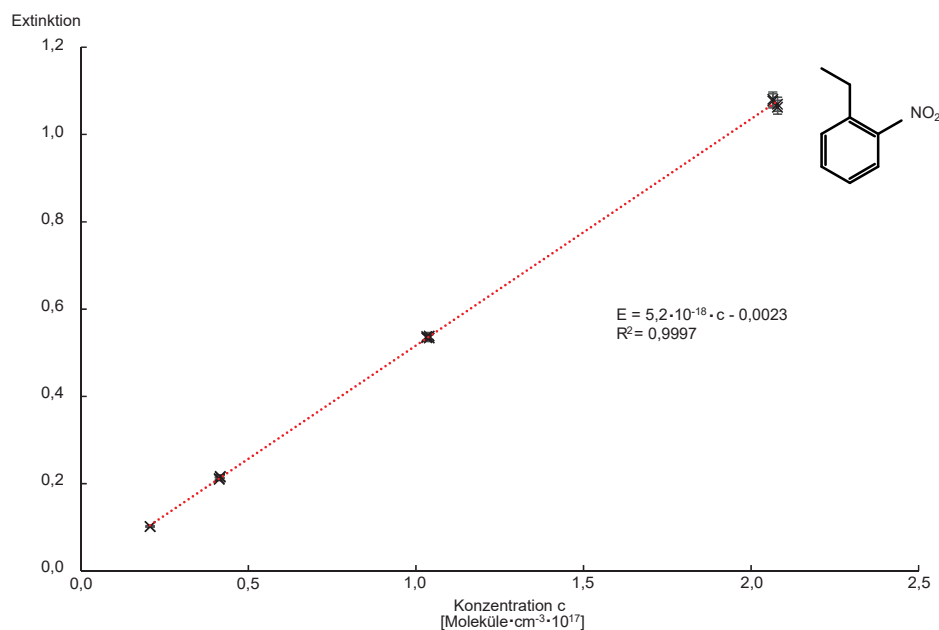


Abbildung 5.4: 1-Ethyl-2-nitrobenzol, Darstellung der Linearität der Extinktion der UV Flüssigphase, bezogen auf verschiedene Analytkonzentrationen. Aufgetragen ist die Extinktion  $E$  im Maximum des UV Flüssigphasespektrums bei  $259\text{nm}$ . Die Fehlerbalken in  $y$ -Richtung entsprechen  $1,5\%$  des Messwertes, Fehlerbalken in  $x$ -Richtung sind nicht dargestellt, siehe hierzu Abschnitt A.4.

Der Fehler des Spektrums nimmt bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Werte an. Die Diskussion der Fehler befindet sich in Abschnitt A.4.

Das Spektrum weist ein Maximum bei  $259\text{nm}$  mit einer Cross section von  $(1,93 \pm 0,06) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$  auf. Im Bereich von  $405\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  unterschritt der Wert der Cross section durchgängig den Wert  $7,0 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$ . In diesem Bereich betrug die Standardabweichung mehr als  $50\%$  des Messwertes. Über  $405\text{nm}$  konnte somit keine Absorption des Analyten festgestellt werden. Im Bereich von ca.  $290\text{nm}$  bis  $330\text{nm}$  weist das Spektrum eine Schulter auf. Dies deutet auf eine schwache Absorption in diesem Bereich hin. Die Diskussion der spektroskopischen Übergänge und die Zuordnung der molekularen Anregung erfolgt in Abschnitt 5.4

Im Bereich von  $233\text{nm}$  bis  $336\text{nm}$  beträgt die Standardabweichung weniger als  $3\%$  des Messwertes, im Bereich von  $336\text{nm}$  bis  $364\text{nm}$  beträgt sie  $3\text{-}5\%$ , im Bereich bis  $382\text{nm}$   $5\text{-}10\%$  und oberhalb von  $382\text{nm}$  übersteigt die Standardabweichung  $10\%$  des Messwertes. Im Maximum bei  $259\text{nm}$  beträgt die Standardabweichung  $1,5\%$  des Messwertes.

---

Die Auftragung der Extinktion im Maximum des Spektrums bei  $259\text{nm}$  in Abhängigkeit von der Konzentration ist in Abbildung 5.4 gezeigt.

Die Extinktion  $E$  ist dimensionslos, die Konzentration wird in  $[\text{Moleküle}/\text{cm}^3]$  aufgetragen. Die Fehlerbalken der Messwerte entsprechen  $1,5\%$  des Messwertes, dies ist der Betrag der Standardabweichung des Spektrums bei dieser Wellenlänge. Die lineare Regression der Datenpunkte ergibt eine Gerade der Funktion  $E = c \cdot 5,2 \cdot 10^{-18} - 0,0023$ , das Bestimmtheitsmaß beträgt  $R^2 = 0,9997$ .

Die Steigung der Geraden entspricht nach Formel 9 (Seite 17) dem Produkt aus der Weglänge durch den Reaktor und dem Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$ . Der y-Achsenabschnitt zeigt an, dass die ermittelten Daten eine geringe Abweichung zum Bouguer-Lambert-Beer Gesetz aufweisen.

### 5.3.2 1-Nitro-2-propylbenzol (1N2PB)

1-Nitro-2-propylbenzol gehört zu der Gruppe der ortho-substituierten Nitroaromaten. Es handelt sich um ein Alkylnitrobenzol, welches bei Raumtemperatur flüssig ist.

Die molare Masse beträgt  $165,1891\text{g}/\text{mol}$ . Die Siedetemperatur wird in der Literatur mit  $133\text{-}136^\circ\text{C}$  bei  $26\text{Torr}$  angegeben, der Siedepunkt unter Normaldruck ist nicht angegeben. Der Flammpunkt liegt bei  $109^\circ\text{C}$ .

Das für den Versuch verwendete Gebinde war schon eine unbekannte Zeit geöffnet. Entsprechend dem in Anhang A.1 beschriebenen Verfahren wurde eine Reinheitskontrolle der Substanz vorgenommen.

Die Reinheit der Substanz wurde mit  $96,7\%$  bestimmt und lag somit unter

Tabelle 5.3: 1-Nitro-2-propylbenzol

CAS-Nummer	7137-54-4
Hersteller	Aldrich
Lot.Nr	04628JW
Reinheit laut Hersteller	97%
Reinheit gemessen	96,7%
Siedepunkt	133 - $136^\circ\text{C}$ bei $26\text{Torr}$
Flammpunkt	$105^\circ\text{C}$
molare Masse	$165,1891\text{g}/\text{mol}$

[CHEMICALBOOK, 2011]

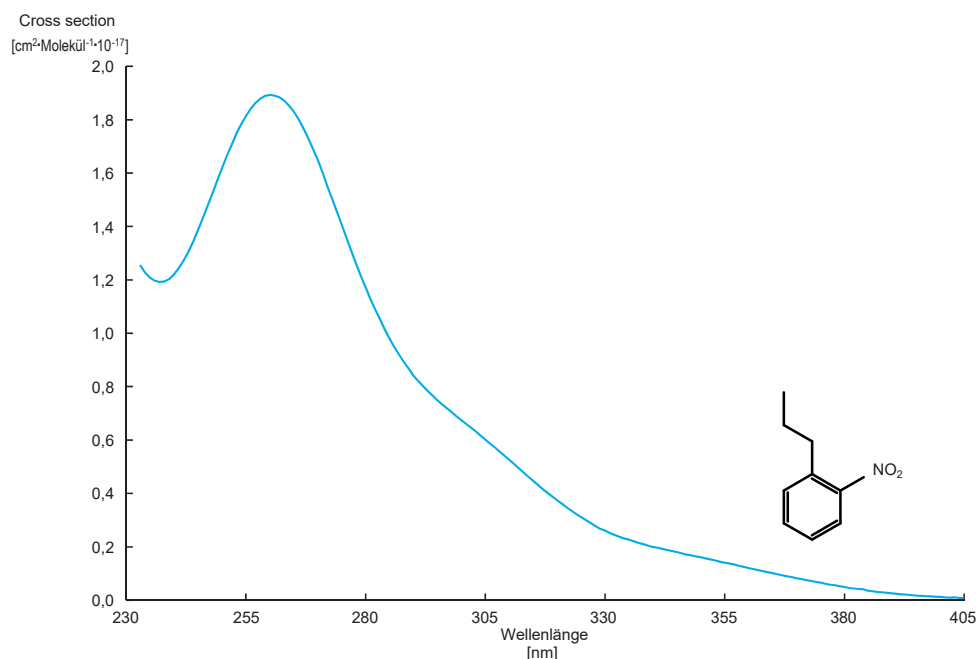


Abbildung 5.5: 1-Nitro-2-propylbenzol, Darstellung der Flüssigphase Cross sections zur Basis e. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan gewählt. Das Datenintervall beträgt  $1\text{nm}$ . Der Bereich  $405\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  weist keine Absorption auf, eine Darstellung dieses Abschnittes entfällt daher.

der Mindestangabe des Herstellers Aldrich. Der Reinheitsgehalt wurde bei der Berechnung der Konzentration berücksichtigt.

Neben dem Flüssigphasespektrum, gelöst in Dichlormethan, wurden keine weiteren Spektren erstellt. An drei verschiedenen Messtagen wurden drei unabhängig voneinander hergestellte 1N2PB Stammlösungen unterschiedlicher Konzentrationen hergestellt.

Die Stammlösungen wurden jeweils in mehreren Schritten verdünnt und bei verschiedenen Konzentrationen vermessen. Die Messungen fanden im Konzentrationsbereich von  $3,2 \cdot 10^{-3}\text{g/L}$  bis  $7,8 \cdot 10^{-2}\text{g/L}$  entsprechend  $1,2 \cdot 10^{16}\text{Moleküle/cm}^3$  bis  $2,9 \cdot 10^{17}\text{Moleküle/cm}^3$  statt.

Durch Mittelwertbildung von 18 Einzelspektren ergibt sich das Flüssigphasespektrum. Mit einem Datenintervall von  $1,0\text{nm}$  wurde das UV Flüssigphasespektrum im Bereich  $233\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  aufgenommen. Die Abbildung 5.5 zeigt den Abschnitt von  $233\text{nm}$  bis  $405\text{nm}$ .

Bei  $260\text{nm}$  weist das Spektrum ein Maximum mit einer Cross section von  $(1,91 \pm 0,11) \cdot 10^{-17}\text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$  auf.

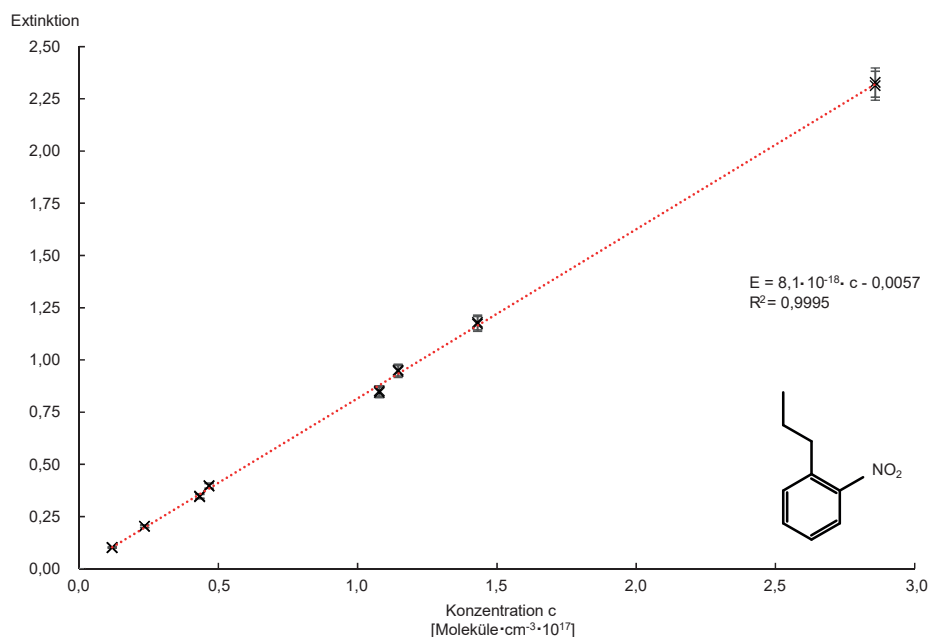


Abbildung 5.6: 1-Nitro-2-propylbenzol, Darstellung der Linearität der Extinktion der UV Flüssigphase, bezogen auf verschiedene Analytkonzentrationen. Aufgetragen ist die Extinktion  $E$  im Maximum des UV Flüssigphasespektrums bei  $260\text{nm}$ . Die Fehlerbalken in  $y$ -Richtung entsprechen  $3\%$  des Messwertes, Fehlerbalken in  $x$ -Richtung sind nicht dargestellt, siehe hierzu Abschnitt A.4.

Im Bereich von  $405\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  unterschritt der Wert der Cross section durchgängig den Wert  $7,6 \cdot 10^{-20}\text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$ , in diesem Bereich betrug die Standardabweichung mehr als  $50\%$  des Messwertes. Über  $405\text{nm}$  konnte somit keine Absorption des Analyten festgestellt werden.

Im Bereich von ca.  $292\text{nm}$  bis  $330\text{nm}$  weist das Spektrum eine Schulter auf. Dies deutet auf eine schwache Absorption in diesem Bereich hin. Die Diskussion der spektroskopischen Übergänge und die Zuordnung der molekularen Anregung erfolgt in Abschnitt 5.4

Der Fehler des Spektrums nimmt bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Werte an. Die Diskussion der Fehler befindet sich in Abschnitt A.4. Im Bereich von  $233\text{nm}$  bis  $260\text{nm}$  beträgt die Standardabweichung  $2,5\text{-}3,2\%$  des Messwertes, im Bereich von  $261\text{nm}$  bis  $366\text{nm}$  beträgt sie  $3,2\text{-}4,5\%$ . Im Bereich bis  $383\text{nm}$   $2,8\text{-}8,5\%$  des Messwertes und oberhalb von  $383\text{nm}$  übersteigt die Standardabweichung  $10\%$  des Messwertes. Im Maximum bei  $260\text{nm}$  beträgt die Standardabweichung  $3,0\%$  des Messwertes.

Die Auftragung der Extinktion im Maximum des Spektrum bei  $260\text{nm}$  in Abhängigkeit von der Konzentration ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Die Extinktion

$E$  ist dimensionslos, die Konzentration wird in [*Moleküle/cm<sup>3</sup>*] aufgetragen. Die Fehlerbalken der Messwerte entsprechen 3,0% des Messwertes, dies ist der Betrag der Standardabweichung des Spektrums bei dieser Wellenlänge. Die lineare Regression der Datenpunkte ergibt eine Gerade der Funktion  $E = c \cdot 8,1 \cdot 10^{-18} - 0,0057$  das Bestimmtheitsmaß beträgt  $R^2 = 0,9995$ .

Die Steigung der Geraden entspricht nach Formel 9 (Seite 17) dem Produkt aus der Weglänge durch den Reaktor und dem Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$ . Der y-Achsenabschnitt zeigt an, dass die ermittelten Daten eine geringe Abweichung zum Bouger-Lambert-Beer Gesetz aufweisen.

### 5.3.3 2-Nitrocumene (2NC)

2-Nitrocumene gehört zu der Gruppe der ortho-substituierten Nitroaromaten. Es handelt sich um ein einfach verzweigtes Alkylnitrobenzol, welches bei Raumtemperatur flüssig ist. Die molare Masse beträgt 165,19g/mol. Die Siedetemperatur wird in der Literatur mit 121°C bei 20Torr angegeben, das entspricht ca. 230°C bei Normaldruck. Der Flammpunkt konnte in der Literatur nicht gefunden werden.

Das für den Versuch verwendete Gebinde der Substanz war zum Zeitpunkt der Messung schon eine unbekannte Zeit geöffnet. Entsprechend dem in Anhang A.1 beschriebenen Verfahren wurde daher eine Reinheitskontrolle der Substanz vorgenommen. Die Reinheit der Substanz wurde mit 97,7% bestimmt und lag somit über der Mindestangabe des Herstellers TCI. Der Reinheitsgehalt wurde in die Berechnung der Konzentration mit einbezogen.

Tabelle 5.4: 2-Nitrocumene

CAS-Nummer	6526-72-3
Hersteller	TCI
Lot.Nr	NAOFD-OT
Reinheit laut Hersteller	>95%
Reinheit gemessen	97,7%
Siedepunkt	121°C bei 20Torr
molare Masse	165,19g/mol
[CHEMICALBOOK, 2011]	

Von 2NC wurde neben einem Flüssigphasenspektrum in Dichlormethan keine weiteren Spektren aufgenommen. Drei unabhängig voneinander hergestellte 2NC Stammlösungen, gelöst in Dichlormethan, wurden an drei verschiede-

---

nen Messtagen vermessen. Die Stammlösungen wurden jeweils in mehreren Schritten verdünnt und bei verschiedenen Konzentrationen vermessen.

Es wurden Konzentrationen im Bereich von  $2,7 \cdot 10^{-3} \text{g/L}$  bis  $8,5 \cdot 10^{-2} \text{g/L}$  entsprechend  $9,4 \cdot 10^{15} \text{Moleküle/cm}^3$  bis  $3,1 \cdot 10^{17} \text{Moleküle/cm}^3$  vermessen.

Das Flüssigphasespektrum ergibt sich durch Mittelwertbildung von 14 Einzelspektren. Das UV Flüssigphasespektrum von 2-Nitrocumene wurde im Bereich  $233 \text{nm}$  bis  $600 \text{nm}$  mit einem Datenintervall von  $1,0 \text{nm}$  aufgenommen, Abbildung 5.7 zeigt den Abschnitt von  $233 \text{nm}$  bis  $405 \text{nm}$ .

Das Spektrum weist ein Maximum bei  $257 \text{nm}$  mit einer Cross section von  $(1,41 \pm 0,03) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$  auf. Im Bereich von  $405 \text{nm}$  bis  $600 \text{nm}$  unterschritt der Wert der Cross section durchgängig den Wert  $1,3 \cdot 10^{-19} \text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$ , in diesem Bereich betrug die Standardabweichung mehr als 50% des Messwertes. Über  $405 \text{nm}$  konnte somit keine Absorption des Analyten festgestellt werden. Im Bereich von ca.  $330 \text{nm}$  bis  $380 \text{nm}$  weist das Spektrum eine Schulter auf. Dies zeigt eine schwache Absorption in diesem Bereich an. Die Diskussion der spektroskopischen Übergänge und die Zuordnung der molekularen Anregung erfolgt in Abschnitt 5.4

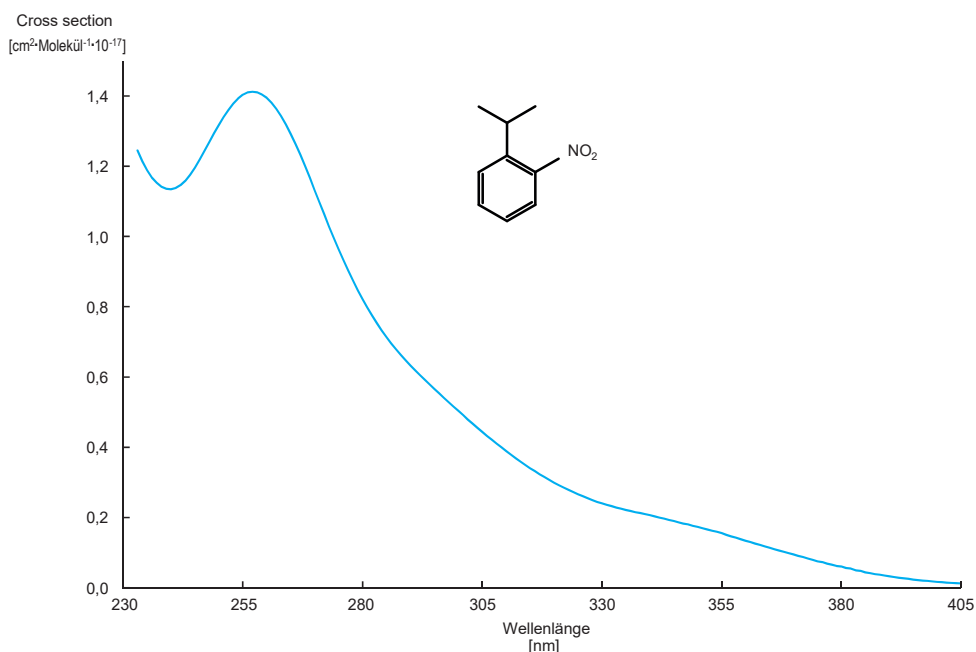


Abbildung 5.7: 2-Nitrocumene, Darstellung der Flüssigphase Cross sections zur Basis e. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan gewählt. Das Datenintervall beträgt  $1 \text{nm}$ . Der Bereich  $405 \text{nm}$  bis  $600 \text{nm}$  weist keine Absorption auf, eine Darstellung dieses Abschnittes entfällt daher.



Der Fehler des Spektrums nimmt bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Werte an. Die Diskussion der Fehler befindet sich in Abschnitt A.4.

Im Bereich von  $233\text{nm}$  bis  $314\text{nm}$  beträgt die Standardabweichung weniger als  $2\%$  des Messwertes, im Bereich von  $315\text{nm}$  bis  $362\text{nm}$  beträgt sie  $2\text{-}3\%$ . Im Abschnitt von  $363\text{nm}$  bis  $379\text{nm}$  beträgt die Standardabweichung mehr als  $3\%$  und oberhalb von  $380\text{nm}$  übersteigt sie  $10\%$  des Messwertes. Im Maximum bei  $259\text{nm}$  beträgt die Standardabweichung  $1,2\%$  des Messwertes.

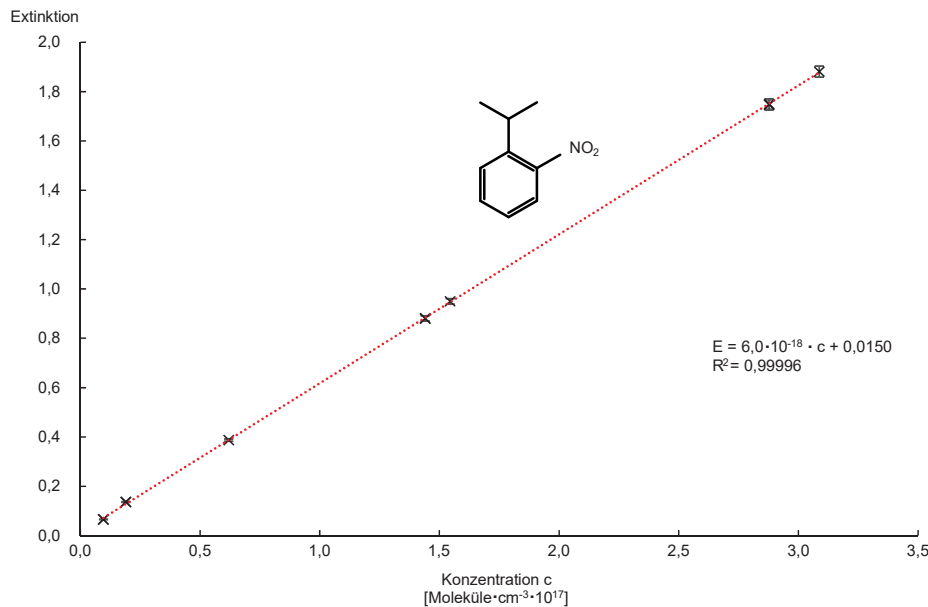


Abbildung 5.8: 2-Nitrocumene, Darstellung der Linearität der Extinktion der UV Flüssigphase, bezogen auf verschiedene Analytkonzentrationen. Aufgetragen ist die Extinktion  $E$  im Maximum des UV Flüssigphasespektrums bei  $257\text{nm}$ . Die Fehlerbalken in  $y$ -Richtung entsprechen  $1,2\%$  des Messwertes, Fehlerbalken in  $x$ -Richtung sind nicht dargestellt, siehe hierzu Abschnitt A.4.

Die Auftragung der Extinktion im Maximum des Spektrums bei  $257\text{nm}$  in Abhängigkeit von der Konzentration ist in Abbildung 5.8 gezeigt. Die Extinktion  $E$  ist dimensionslos, die Konzentration wird in  $[\text{Moleküle}/\text{cm}^3]$  aufgetragen. Die Fehlerbalken der Messwerte entsprechen  $1,2\%$  des Messwertes, dies ist der Betrag der Standardabweichung des Spektrums bei dieser Wellenlänge.

Die lineare Regression der Datenpunkte ergibt eine Gerade der Funktion  $E = c \cdot 6,0 \cdot 10^{-18} + 0,0150$  das Bestimmtheitsmaß beträgt  $R^2 = 0,99996$ .

Die Steigung der Geraden entspricht nach Formel 9 (Seite 17) dem Produkt aus der Weglänge durch den Reaktor und dem Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$ .

---

Der y-Achsenabschnitt zeigt an, dass die ermittelten Daten eine geringe Abweichung zum Bouger-Lambert-Beer Gesetz aufweisen.

### 5.3.4 2-Nitro-m-xylol (2NMX)

2-Nitro-m-xylol gehört zu der Gruppe der in beiden ortho Positionen ortho-substituierten Nitroaromaten. Es handelt sich um ein Alkylnitrotoluol. Mit einem Schmelzpunkt von  $14-16^{\circ}\text{C}$  ist es bei Raumtemperatur flüssig. Die molare Masse beträgt  $151,1626\text{g/mol}$ . Der Siedepunkt wird in der Literatur mit  $225^{\circ}\text{C}$  bei  $744\text{Torr}$  angegeben. Der Flammpunkt liegt bei  $87^{\circ}\text{C}$ .

Tabelle 5.5: 2-Nitro-m-xylol

CAS-Nummer	81-20-9
Hersteller	Aldrich
Lot.Nr	S26483-485
Reinheit laut Hersteller	99%
Reinheit gemessen	99,4%
Schmelzpunkt	$14 - 16^{\circ}\text{C}$
Siedepunkt	$225^{\circ}\text{C}$ bei $744\text{Torr}$
Flammpunkt	$87^{\circ}\text{C}$
molare Masse	$151,1626\text{g/mol}$

[CHEMICALBOOK, 2011]

Das für den Versuch verwendete Gebinde der Substanz war schon eine unbekannte Zeit geöffnet. Es wurde entsprechend dem in Anhang A.1 beschriebenen Verfahren eine Reinheitskontrolle der Substanz vorgenommen. Die Reinheit der Substanz wurde mit 99,4% gemessen und liegt somit über der Mindestangabe des Herstellers Aldrich. Die Berechnung der Konzentrationen berücksichtigt den Reinheitsgehalt.

Von 2NMX wurden neben einem Flüssigphasespektrum in Dichlormethan keine weiteren Spektren aufgenommen.

An drei unterschiedlichen Messtagen wurden drei unabhängig voneinander hergestellte 2NMX Stammlösungen, gelöst in Dichlormethan, hergestellt. Alle drei Stammlösungen wurden in mehreren Schritten verdünnt und bei verschiedenen Konzentrationen vermessen. Es wurden Konzentrationen im Bereich von  $7,4 \cdot 10^{-3}\text{g/L}$  bis  $1,5 \cdot 10^{-1}\text{g/L}$  entsprechend  $3,0 \cdot 10^{16}\text{Moleküle/cm}^3$  bis  $6,1 \cdot 10^{17}\text{Moleküle/cm}^3$  vermessen.

Durch Mittelwertbildung von 17 Einzelspektren ergibt sich das Flüssigphasenspektrum. Das UV Flüssigphasenspektrum von 2NMX wurde im Bereich  $233\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  mit einem Datenintervall von  $1,0\text{nm}$  aufgenommen, Abbildung 5.9 zeigt den Abschnitt von  $233\text{nm}$  bis  $405\text{nm}$ . Bei  $255\text{nm}$  weist das Spektrum mit einer Cross section von  $(6,01 \pm 0,35) \cdot 10^{-18}\text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$  ein Maximum auf.

Im Bereich von  $405\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  unterschritt der Wert der Cross section durchgängig den Wert  $4,4 \cdot 10^{-20}\text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$ , in diesem Bereich betrug die Standardabweichung mehr als 50 % des Messwertes. Unter  $405\text{nm}$  konnte somit keine Absorption des Analyten festgestellt werden. Im Bereich von ca.  $287\text{nm}$  bis  $317\text{nm}$  und im Bereich von ca.  $328\text{nm}$  bis  $378\text{nm}$  weist das Spektrum jeweils eine Schulter auf. Dies deutet auf schwache Absorptionen in diesem Bereich hin.

Die Diskussion der spektroskopischen Übergänge und die Zuordnung der molekularen Anregung erfolgt in Abschnitt 5.4

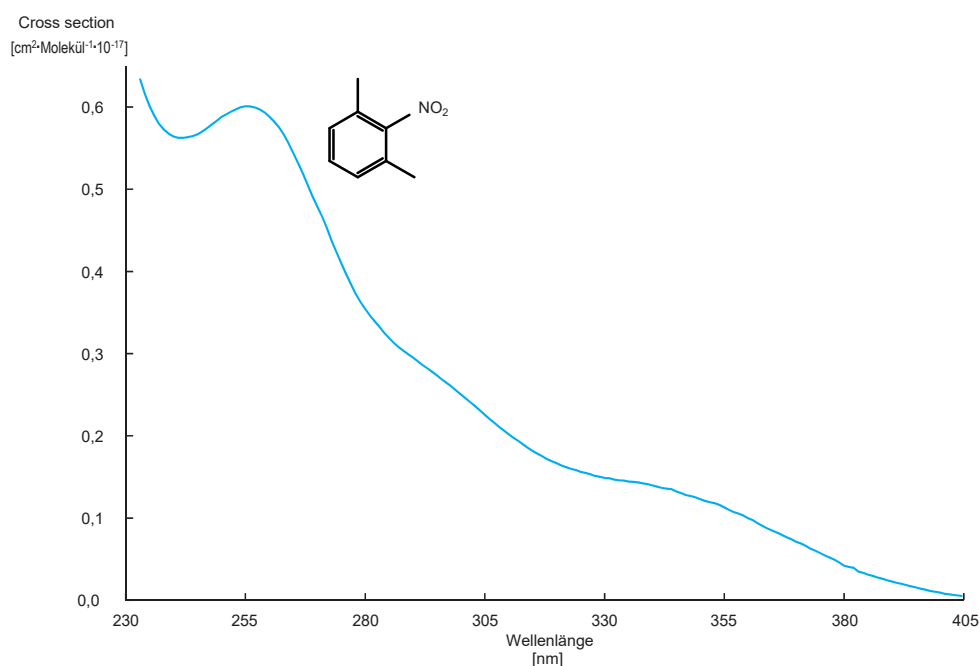


Abbildung 5.9: 2-Nitro-m-xylol, Darstellung der Flüssigphase Cross sections zur Basis e. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan gewählt. Das Datenintervall beträgt  $1\text{nm}$ . Der Bereich  $405\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  weist keine Absorption auf, eine Darstellung dieses Abschnittes entfällt daher.

Der Fehler des Spektrums nimmt bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Werte an. Die Diskussion der Fehler befindet sich in Abschnitt

A.4. Im Bereich von  $233\text{nm}$  bis  $376\text{nm}$  beträgt die Standardabweichung 2-5% des Messwertes. Oberhalb von  $377\text{nm}$  übersteigt die Standardabweichung 5% und oberhalb von  $383\text{nm}$  mehr als 10%. Im Maximum bei  $255\text{nm}$  beträgt die Standardabweichung 2,9% des Messwertes.

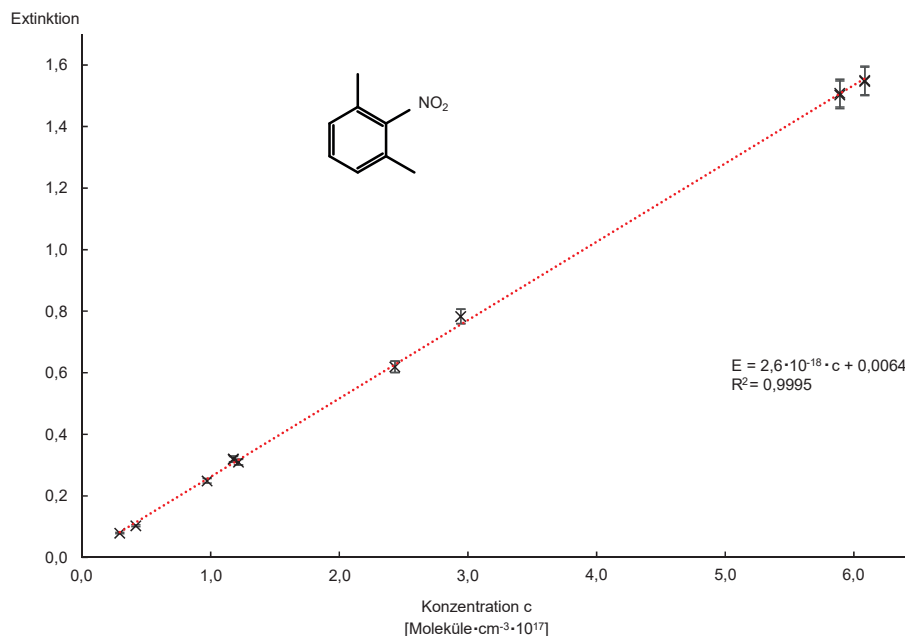


Abbildung 5.10: 2-Nitro-m-xylol, Darstellung der Linearität der Extinktion der UV Flüssigphase, bezogen auf verschiedene Analytkonzentrationen. Aufgetragen ist die Extinktion  $E$  im Maximum des UV Flüssigphasespektrums bei  $255\text{nm}$ . Die Fehlerbalken in y-Richtung entsprechen 2,9% des Messwertes, Fehlerbalken in x-Richtung sind nicht dargestellt, siehe hierzu Abschnitt A.4.

Die Auftragung der Extinktion im Maximum des Spektrums bei  $255\text{nm}$  in Abhängigkeit von der Konzentration ist in Abbildung 5.10 gezeigt. Die Extinktion  $E$  ist dimensionslos, die Konzentration wird in  $[\text{Moleküle}/\text{cm}^3]$  aufgetragen. Die Fehlerbalken der Messwerte in y-Richtung entsprechen 2,9% des Messwertes, dies ist der Betrag der Standardabweichung des Spektrums bei dieser Wellenlänge. Die lineare Regression der Datenpunkte ergibt eine Gerade der Funktion  $E = c \cdot 2,6 \cdot 10^{-18} + 0,0064$  das Bestimmtheitsmaß beträgt  $R^2 = 0,9995$ .

Die Steigung der Geraden entspricht nach Formel 9 (Seite 17) dem Produkt aus der Weglänge durch den Reaktor und dem Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$ . Der y-Achsenabschnitt zeigt an, dass die ermittelten Daten eine geringe Abweichung zum Bouguer-Lambert-Beer Gesetz aufweisen.

### 5.3.5 2-Nitrophenol (2NP)

2-Nitrophenol ist das einfachste ortho-substituierte Nitrophenol. Der Schmelzpunkt liegt bei  $43^{\circ}\text{C}$  bis  $45^{\circ}\text{C}$ . Die molare Masse beträgt  $139,1088\text{g/mol}$ . Der Siedepunkt wird in der Literatur mit  $214\text{-}216^{\circ}\text{C}$  bei  $760\text{Torr}$  angegeben. Der Flammpunkt beträgt  $108^{\circ}\text{C}$ . Für die Spektren des 2-Nitrophenols wurden zwei verschiedene Gebinde verwendet. Es handelt sich dabei um Gebinde des selben Herstellers, jedoch um unterschiedliche Chargen.

Das für den Versuch verwendete Gebinde der Universität Wuppertal war bereits eine unbekannte Zeit geöffnet. Entsprechend dem im Anhang A.1 beschriebenen Verfahren wurde eine Reinheitskontrolle durchgeführt. Die Reinheit betrug laut des Herstellers Fluka mehr als 99%. Es wurde ein Reinheitsgehalt von 99,9% gemessen. Die im Folgenden angegebenen Konzentrationen berücksichtigen den Wert der Reinheitskontrolle.

Das Gebinde vom Labor Dr. Füllung wird regelmäßigen Kontrollen unterzogen, hier wurde die Reinheit nicht erneut bestimmt.

Tabelle 5.6: 2-Nitrophenol

CAS-Nummer	88-75-7
Gebinde Universität Wuppertal	
Hersteller	Fluka
Lot.Nr	STBB2663
Reinheit laut Hersteller	>99%
Reinheit gemessen	99,9%
Gebinde Labor Dr. Füllung	
Hersteller	Fluka
Lot.Nr	367301088
Reinheit laut Hersteller	>99%
Reinheit gemessen	nicht gemessen
Schmelzpunkt	$43 - 45^{\circ}\text{C}$
Siedepunkt	$214 - 216^{\circ}\text{C}$ bei $760\text{Torr}$
Flammpunkt	$108^{\circ}\text{C}$
molare Masse	$139,1088\text{g/mol}$
[CHEMICALBOOK, 2011]	

---

Von 2NP wurden neben den Flüssigphasespektren in fünf verschiedenen Lösungsmitteln auch Gasphasespektren aufgenommen. Für die Gasphasespektren wurden beide verfügbaren Gebinde genutzt.

Die Flüssigphasespektren wurden in n-Hexan, Dichlormethan, n-Butanol, Ethanol und Wasser aufgenommen. Die Flüssigphasespektren sind gemeinsam in Abbildung 5.11 dargestellt. In Abbildung 5.12 sind das Gasphasespektrum sowie das Flüssigphasespektrum gelöst in Dichlormethan dargestellt. Die rote Kurve des Gasphasespektrums wird durch die schwarz gepunktete polynomische Trendlinie im Bereich der Artefakte ergänzt. Die Diskussion der Artefakte erfolgt im Abschnitt A.4.3.

An verschiedenen Messtagen wurden voneinander unabhängige Stammlösungen hergestellt, in mehreren Schritten verdünnt und bei verschiedenen Konzentrationen vermessen. Die minimalen und maximalen Analytkonzentrationen in den verschiedenen Lösungsmitteln, sowie die minimalen und maximalen Analytkonzentrationen in der Gasphase sind in Tabelle 5.7 aufgelistet.

Die Spektren ergeben sich jeweils als Mittelwert aus mehreren Einzelmessungen. Die Anzahl der Messtage und die Summe der Messungen sind ebenfalls in Tabelle 5.7 detailliert aufgelistet. Die angegebene Anzahl an Messungen in der Gasphase bestehen jeweils bereits aus 100 Einzelspektren, welche vorab zu einem Spektrum gemittelt wurden.

Die Flüssigphasespektren 5.11 weisen untereinander eine große Ähnlichkeit auf. Der Messbereich der Flüssigphasespektren ist abhängig von der Eigenabsorption des verwendeten Lösungsmittels.

Im Bereich um  $210\text{nm}$  weisen die in n-Hexan, Ethanol und Wasser gelösten Substanzspektren ein Maximum auf, die anderen Lösungsmittel besitzen in diesem Bereich eine zu hohe Eigenabsorption. Im Bereich zwischen ca.  $220\text{nm}$  und  $245\text{nm}$  zeigen alle Spektren eine Schulter. Weitere Maxima befinden sich bei allen Spektren in den Intervallen von ca.  $270\text{nm}$  bis  $280\text{nm}$  und von ca.  $348\text{nm}$  bis  $356\text{nm}$ .

Bis auf das Spektrum in Ethanol unterschritten die Cross sections aller Spektren im Bereich von ca.  $425\text{nm}$  bis  $445\text{nm}$  den detektierbaren Bereich, Ethanol erreicht diesen Wert erst bei ca.  $500\text{nm}$ . Die Werte der Maxima sowie der jeweiligen Schultern und der Wert, ab dem die Cross sections eine Standardabweichung von mehr als 50% aufweisen und somit nicht mehr vom Rauschen unterscheidbar waren, befinden sich in Tabelle 5.8.

Die Diskussion der spektroskopischen Übergänge und die Zuordnung der molekularen Anregung erfolgt in Abschnitt 5.4. Der Fehler der Spektren nehmen bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Werte an.

Tabelle 5.7: 2-Nitrophenol Anzahl der Messtage, Messungen und Analytkonzentrationen

	Anzahl	Konzentration	
	Messungen (Messtage)	Minimum [g/L] [Moleküle/cm <sup>3</sup> ]	Maximum [g/L] [Moleküle/cm <sup>3</sup> ]
n-Hexan	7 (2)	$4,5 \cdot 10^{-3}$ $2,0 \cdot 10^{16}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$ $7,2 \cdot 10^{16}$
Dichlormethan	9 (3)	$2,8 \cdot 10^{-3}$ $1,2 \cdot 10^{16}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$ $1,4 \cdot 10^{16}$
n-Butanol	12 (2)	$1,0 \cdot 10^{-2}$ $4,5 \cdot 10^{16}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$ $1,5 \cdot 10^{17}$
Ethanol	12 (2)	$6,6 \cdot 10^{-3}$ $2,8 \cdot 10^{16}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$ $8,3 \cdot 10^{16}$
Wasser	11 (2)	$1,4 \cdot 10^{-2}$ $1,7 \cdot 10^{16}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$ $1,5 \cdot 10^{17}$
Gasphase UV (1. Abschnitt)	13 (5)	$2,1 \cdot 10^{13}$	$2,1 \cdot 10^{14}$
Gasphase UV (2. Abschnitt)	6 (2)	$3,2 \cdot 10^{13}$	$1,0 \cdot 10^{14}$
Gasphase IR	14 (8)	$2,1 \cdot 10^{13}$	$3,3 \cdot 10^{14}$

Tabelle 5.8: 2-Nitrophenol Maxima, Schulter und Cross sections

	Maxima		Schulter
	Wellenlänge	Cross section	Wellenlänge
	[nm]	$\left[ \frac{cm^2}{Molekül} \cdot 10^{-17} \right]$	[nm] – [nm]
n-Hexan	211	$5,71 \pm 0,38$	226 - 240
	270	$2,85 \pm 0,20$	
	346	$1,45 \pm 0,12$	
Dichlormethan	278	$2,88 \pm 0,11$	-
	354	$1,39 \pm 0,07$	
n-Butanol	273	$2,36 \pm 0,10$	225 - 240
	348	$1,22 \pm 0,07$	
Ethanol	212	$5,09 \pm 0,12$	225 - 244
	273	$2,26 \pm 0,13$	
	347	$1,17 \pm 0,07$	
Wasser	209	$3,38 \pm 0,10$	224 - 243
	277	$1,72 \pm 0,06$	
	351	$0,838 \pm 0,032$	
UV Gasphase	332	$0,969 \pm 0,058$	-

	Wellenzahl	Cross section	
	[ $cm^{-1}$ ]	$\left[ \frac{cm^2}{Molekül} \cdot 10^{-19} \right]$	$\left[ \frac{1}{ppmV \cdot m} \cdot 10^{-4} \right]$
	IR Gasphase	1198	$1,75 \pm 0,13$
	1205	$1,67 \pm 0,14$	$3,95 \pm 0,33$
	1344	$3,54 \pm 0,18$	$8,42 \pm 0,39$
	3248	$0,981 \pm 0,281$	$2,34 \pm 0,07$



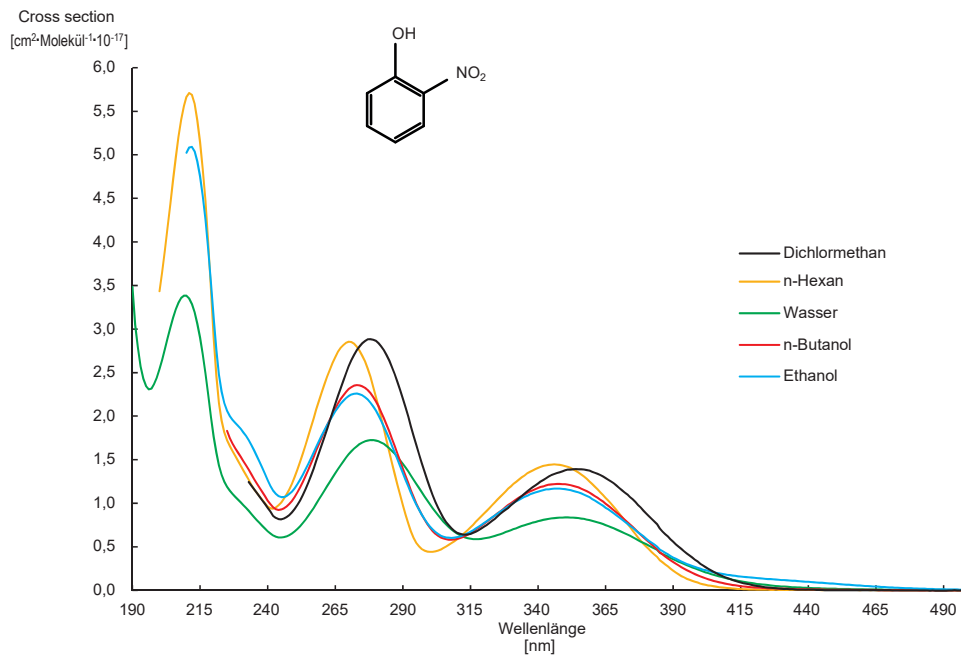


Abbildung 5.11: 2-Nitrophenol, gemeinsame Darstellung der Cross sections zur Basis e. Als Lösungsmittel für die Flüssigphasenspektren wurden Dichlormethan, n-Hexan, Wasser, n-Butanol und Ethanol gewählt. Die linken Grenzen der Spektren ergeben sich aus der Eigenabsorption der Lösungsmittel. Das Datenintervall beträgt bei allen Flüssigspektren  $1\text{nm}$ . Der Bereich  $500\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  weist bei keinem der gewählten Lösungsmittel eine Absorption auf, eine Darstellung dieses Abschnittes entfällt daher.

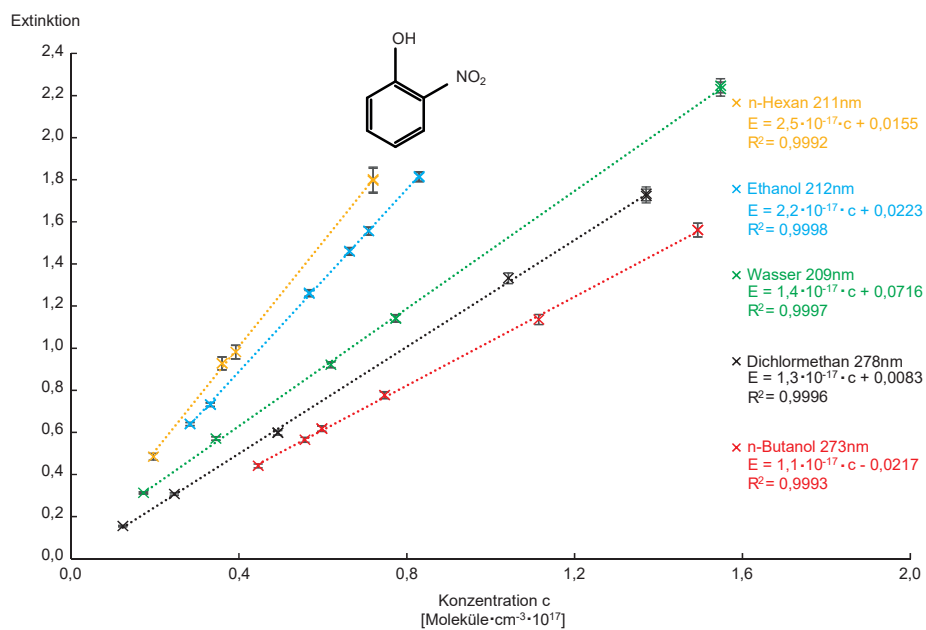


Abbildung 5.12: 2-Nitrophenol, Darstellung der Linearität der Extinktion der UV Flüssigphase, bezogen auf verschiedene Analytkonzentrationen. Aufgetragen ist jeweils die Extinktion E im globalen Maximum des UV Flüssigphasespektrums. Die angezeigten Fehler entsprechen den Standardabweichungen im Maximum der jeweiligen Spektren. In x-Richtung sind keine Fehler gezeigt. Die Diskussion der Fehler erfolgt im Abschnitt A.4.

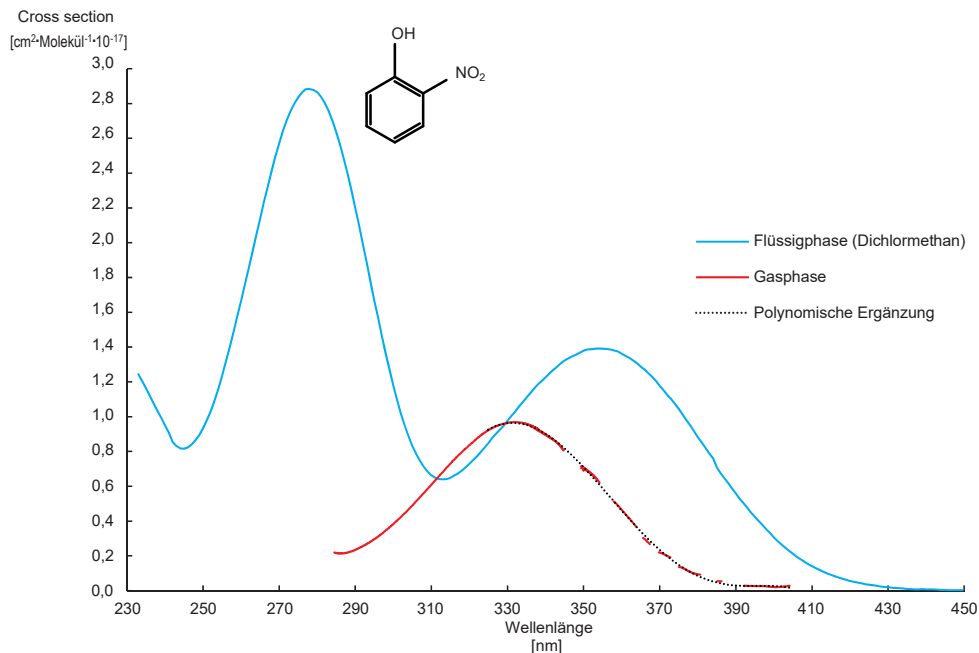


Abbildung 5.13: 2-Nitrophenol: Vergleich der Cross sections (Basis e) von UV Gas- und Flüssigphase. Das Gasphasespektrum besteht aus 2 Abschnitten. Wegen Artefakten im Bereich von  $344\text{nm} - 395\text{nm}$  wird die Kurve durch eine polynomische Trendlinie 6. Grades ergänzt, um den Verlauf in diesem Bereich zu verdeutlichen.

Die Diskussion der Fehler befindet sich in Abschnitt A.4. In Tabelle 5.9 sind die prozentualen Standardabweichungen aller 2NP Flüssigphasespektren sowie der Gasphasespektren abschnittsweise angegeben.

Die Auftragung der Extinktion im Maximum der jeweiligen Spektren der Flüssigphase, in Abhängigkeit von der Konzentration, ist in Abbildung 5.12 gezeigt. Die entsprechende Auftragung des UV Gasphasespektrums und des IR Gasphasespektrums befinden sich in Abbildung 5.14.

Die Extinktion  $E$  ist dimensionslos, die Konzentration wird in  $[\text{Moleküle}/\text{cm}^3]$  aufgetragen. Die Fehlerbalken der Messwerte entsprechen der Standardabweichung des Betrages des Messwertes in % des jeweiligen Spektrums bei dieser Wellenlänge. Die lineare Regression der Datenpunkte ergibt eine Gerade. Die Funktionen und ihre Bestimmtheitsmaße sind in den Abbildungen angegeben.

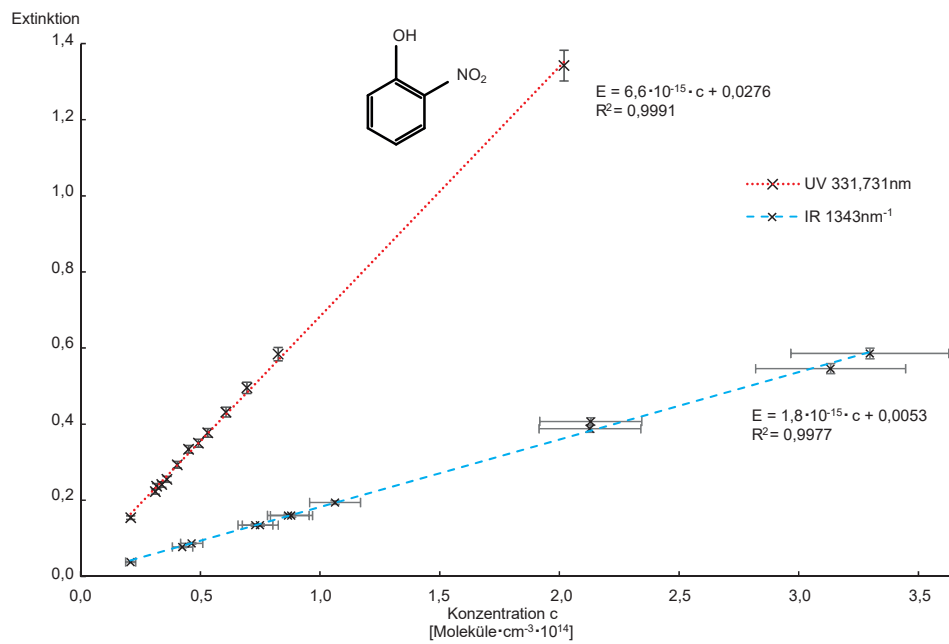


Abbildung 5.14: 2-Nitrophenol: Linearität der UV und IR Extinktion bezogen auf verschiedene Analytkonzentrationen in der Gasphase. Aufgetragen ist die Extinktion  $E = \lg(I_0/I)$  im Maximum des UV Gasphasespektrums bei  $332nm$  sowie die Extinktion des IR Spektrums bei Wellenzahl  $1344cm^{-1}$  gegen die dazugehörige Analytkonzentration. Die Fehlerbalken zeigen in y-Richtung die Standardabweichung an. In x-Richtung wird nur bei den IR Daten ein Fehler angezeigt, dieser beträgt 10% des Messwertes. Die Beschreibung der Fehler befindet sich im Abschnitt A.4.

Tabelle 5.9: 2-Nitrophenol Standardabweichungen bezogen auf die Wellenlänge

	Wellenlänge [nm] – [nm]	Standardabweichung [%]
n-Hexan	200 - 214	3 - 5
	215 - 338	2,5 - 3,5
	339 - 388	3,5 - 5,0
	389 - 413	> 5
	413 - 600	> 50
	$\lambda_{max}$ 211	3,3
Dichlormethan	233 - 241	> 4
	242 - 422	1 - 4
	423 - 433	> 5
	434 - 600	> 50
	$\lambda_{max}$ 278	1,9
n-Butanol	220 - 403	0,8 - 3
	404 - 409	3 - 5
	411 - 470	> 5
	471 - 600	> 50
	$\lambda_{max}$ 273	2,1
Ethanol	210 - 221	1 - 3
	222 - 251	3 - 7
	252 - 384	0,4 - 3
	385 - 388	3 - 5
	389 - 505	> 5
	506 - 600	> 50
	$\lambda_{max}$ 212	1,2
Wasser	190 - 392	< 2
	393 - 411	2 - 5
	412 - 483	> 5
	484 - 600	> 50
	$\lambda_{max}$ 209	1,5
UV Gasphase	284 - 393	2 - 5
	394 - 401	5 - 10
	402 - 404	10 - 18
	$\lambda_{max}$ 332	3,0

---

### 5.3.6 2-Nitrotoluol (2NT)

2-Nitrotoluol ist das einfachste ortho-substituierte Nitrotoluol. Der Schmelzpunkt liegt bei  $-9^{\circ}\text{C}$ . Die molare Masse beträgt  $137,1360\text{g/mol}$ . Der Siedepunkt wird mit  $225^{\circ}\text{C}$  bei  $760\text{Torr}$  in der Literatur angegeben. Der Flammpunkt beträgt  $100^{\circ}\text{C}$ .

Tabelle 5.10: 2-Nitrotoluol

CAS-Nummer	88-72-2
Hersteller	Aldrich
Lot.Nr	05728EB
Reinheit laut Hersteller	$>99\%$
Reinheit gemessen	$99,7\%$
Schmelzpunkt	$-9^{\circ}\text{C}$
Siedepunkt	$225^{\circ}\text{C}$ bei $760\text{Torr}$
Flammpunkt	$100^{\circ}\text{C}$
molare Masse	$137,1360\text{g/mol}$

[CHEMICALBOOK, 2011]

Das für den Versuch verwendete Gebinde war bereits eine unbekannte Zeit geöffnet. Entsprechend dem im Anhang A.1 beschriebenen Verfahren wurde eine Reinheitskontrolle durchgeführt. Die Reinheit betrug laut des Herstellers Aldrich mehr als  $99\%$ . Es wurde ein Reinheitsgehalt von  $99,7\%$  gemessen. Die im Folgenden angegebenen Konzentrationen berücksichtigen den Wert der Reinheitskontrolle.

Von 2NT wurden Flüssigphasespektren gelöst in n-Hexan, Dichlormethan, n-Butanol und Ethanol aufgenommen. Neben den Flüssigphasespektren wurden auch Gasphasespektren aufgenommen.

An verschiedenen Messtagen wurden jeweils voneinander unabhängige Stammlösungen hergestellt, in mehreren Schritten verdünnt und bei verschiedenen Konzentrationen vermessen. Die minimalen und maximalen Analytkonzentrationen in den verschiedenen Lösungsmitteln, sowie die minimalen und maximalen Analytkonzentrationen in der Gasphase sind in Tabelle 5.12 aufgelistet.

Die Spektren ergeben sich jeweils als Mittelwert aus mehreren Einzelmessungen. Die Anzahl der Messtage und die Summe der Messungen sind ebenfalls in Tabelle 5.12 aufgelistet. Die angegebene Anzahl an Messungen in der Gasphase bestehen jeweils aus 100 Einzelspektren, welche vorab zu einem Spektrum gemittelt wurden.

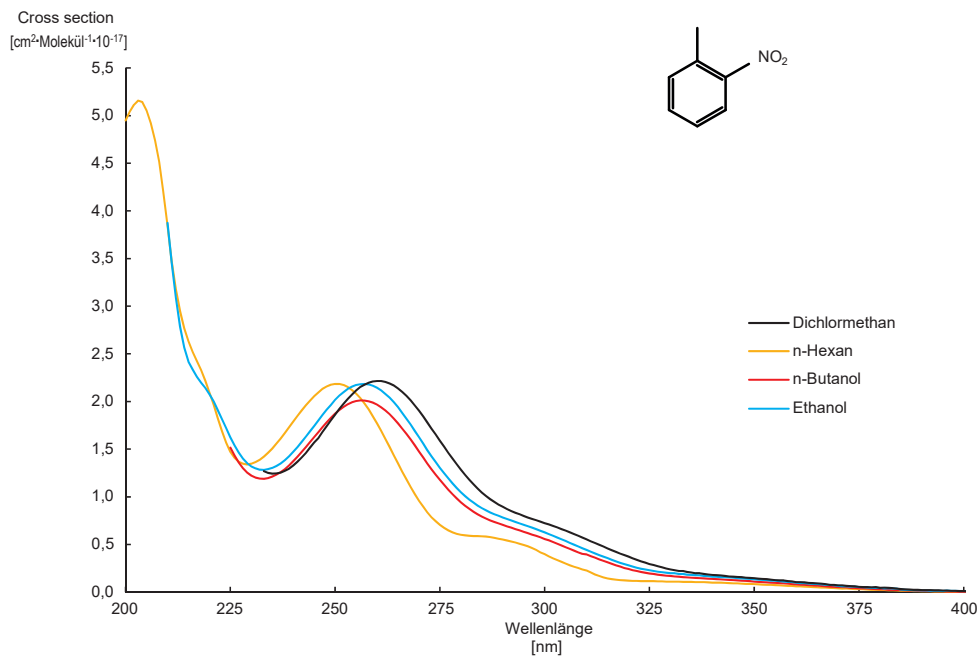


Abbildung 5.15: 2-Nitrotoluol, gemeinsame Darstellung der Cross sections zur Basis e. Als Lösungsmittel wurden Dichlormethan, n-Hexan, n-Butanol und Ethanol gewählt. Die linken Grenzen der Spektren ergeben sich aus der Eigenabsorption der Lösungsmittel. Das Datenintervall beträgt bei allen Spektren  $1\text{nm}$ . Der Bereich  $400\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  weist bei keinem der gewählten Lösungsmittel eine Absorption auf, eine Darstellung dieses Abschnittes entfällt daher.

Tabelle 5.11: 2-Nitrotoluol Maxima, Schulter und Cross sections

	Maxima		Schulter
	Wellenlänge [nm]	Cross section $\left[ \frac{cm^2}{Molekül} \cdot 10^{-17} \right]$	Wellenlänge [nm] – [nm]
n-Hexan	203 250	5,16 ± 0,53 2,18 ± 0,14	280 - 318
Dichlormethan	260	2,22 ± 0,05	294 - 329
n-Butanol	256	2,01 ± 0,05	288 - 322
Ethanol	257	2,18 ± 0,07	289 - 327
UV Gasphase	324	0,077 ± 0,004	297 - 301

---

	Wellenzahl	Cross section	
	[cm <sup>-1</sup> ]	$\left[ \frac{cm^2}{Molekül} \cdot 10^{-19} \right]$	$\left[ \frac{1}{ppmV \cdot m} \cdot 10^{-4} \right]$
IR Gasphase	1359	3,32 ± 0,05	7,84 ± 0,08



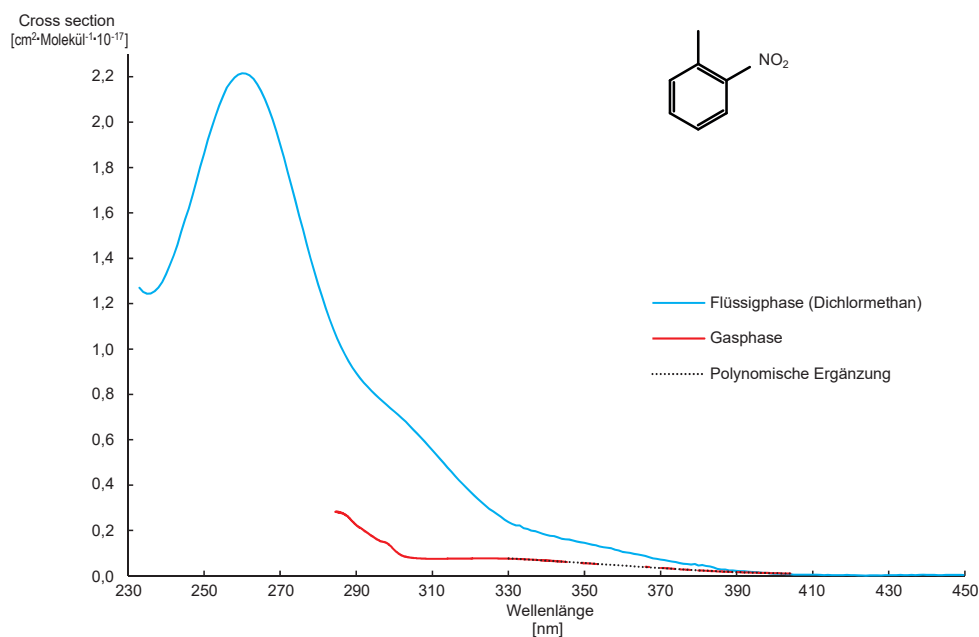


Abbildung 5.16: 2-Nitrotoluol: Vergleich der Cross sections (Basis e) von UV Gas- und Flüssigphase. Das Gasphasespektrum besteht aus 2 Abschnitten, wegen Artefakten im Bereich von  $344 - 395\text{nm}$  wird die Kurve durch eine polynomische Trendlinie 6. Grades ergänzt, um den Verlauf in diesem Bereich zu verdeutlichen.

Die Flüssigphasespektren sind gemeinsam in Abbildung 5.15 dargestellt. In Abbildung 5.16 sind das Gasphasespektrum sowie das Flüssigphasespektrum gelöst in Dichlormethan dargestellt. Die rote Kurve des Gasphasespektrums wird durch die schwarz gepunktete polynomische Trendlinie im Bereich der Artefakte ergänzt. Die Diskussion der Artefakte erfolgt im Abschnitt A.4.3.

Die Flüssigphasespektren (Abbildung 5.15) weisen untereinander eine große Ähnlichkeit auf. Der Messbereich der Lösungen ist abhängig von der Eigenabsorption des verwendeten Lösungsmittels.

Bei  $203\text{nm}$  hat das Flüssigphasespektrum gelöst in n-Hexan ein Maximum. Die anderen Lösungsmittel weisen in diesem Bereich eine zu hohe Eigenabsorption auf, so dass hier keine Spektren detektiert wurde. Im Bereich um  $250\text{nm}$  bis  $257\text{nm}$  weisen alle Flüssigphasespektren des 2NT ein Maximum auf. Zwischen  $280\text{nm}$  und  $330\text{nm}$  weisen alle Spektren eine Schulter auf. Die Cross sections aller Spektren unterschritten ab einem Bereich von ca.  $400\text{nm}$  den detektierbaren Bereich. Die Werte der Maxima sowie der jeweiligen Schultern und der Wert ab dem die Cross sections eine Standardabweichung von mehr als 50% aufweisen und somit nicht mehr vom Rauschen unterscheidbar waren, befinden sich in Tabelle 5.11.

Tabelle 5.12: 2-Nitrotoluol Anzahl der Messtage, Messungen und Analytkonzentrationen

	Anzahl	Konzentration	
	Messungen (Messtage)	Minimum [g/L] [Moleküle/cm <sup>3</sup> ]	Maximum [g/L] [Moleküle/cm <sup>3</sup> ]
n-Hexan	8 (2)	$1,0 \cdot 10^{-2}$ $4,4 \cdot 10^{16}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$ $1,1 \cdot 10^{16}$
Dichlormethan	12 (2)	$3,4 \cdot 10^{-3}$ $1,5 \cdot 10^{16}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$ $1,5 \cdot 10^{16}$
n-Butanol	12 (2)	$8,1 \cdot 10^{-3}$ $3,5 \cdot 10^{16}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$ $1,8 \cdot 10^{17}$
Ethanol	8 (2)	$6,4 \cdot 10^{-3}$ $2,8 \cdot 10^{16}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$ $1,6 \cdot 10^{17}$
Gasphase UV (1. Abschnitt)	5 (2)	$4,4 \cdot 10^{13}$	$3,4 \cdot 10^{14}$
Gasphase UV (2. Abschnitt)	6 (2)	$4,5 \cdot 10^{13}$	$2,1 \cdot 10^{14}$
Gasphase IR	5 (2)	$4,4 \cdot 10^{13}$	$3,4 \cdot 10^{14}$

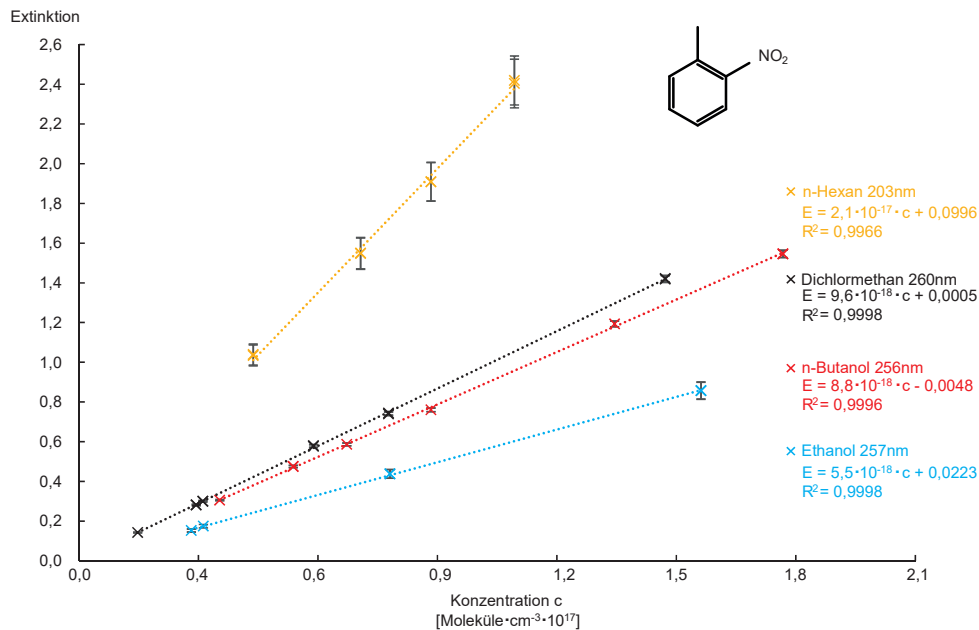


Abbildung 5.17: 2-Nitrotoluol, Darstellung der Linearität der Extinktion der UV Flüssigphase, bezogen auf verschiedene Analytkonzentrationen. Aufgetragen ist jeweils die Extinktion  $E$  im globalen Maximum des UV Flüssigphasespektrums. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung in % im Maximum des Spektrums an. Die Diskussion der Fehler erfolgt im Abschnitt A.4.

Die Diskussion der spektroskopischen Übergänge und die Zuordnung der molekularen Anregung erfolgt in Abschnitt 5.4.

Der Fehler der Spektren nehmen bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Werte an. Die Diskussion der Fehler befindet sich in Abschnitt A.4. In Tabelle 5.13 sind die prozentualen Standardabweichungen aller 2NT Lösungsmittelspektren abschnittsweise angegeben.

Die Auftragung der Extinktion im Maximum der jeweiligen Spektren der Flüssigphase in Abhängigkeit von der Konzentration ist in Abbildung 5.17 gezeigt. Die entsprechende Auftragung der Gasphasespektren befindet sich in Abbildung 5.18. Die Extinktion  $E$  ist dimensionslos, die Konzentration wird in  $[\text{Moleküle}/\text{cm}^3]$  aufgetragen. Die Fehlerbalken der Messwerte entsprechen dem Betrag der Standardabweichung des Messwertes in % des jeweiligen Spektrums bei dieser Wellenlänge. Die lineare Regression der Datenpunkte ergibt eine Gerade. Die Funktionen und ihre Bestimmtheitsmaße sind in den Abbildungen angegeben.

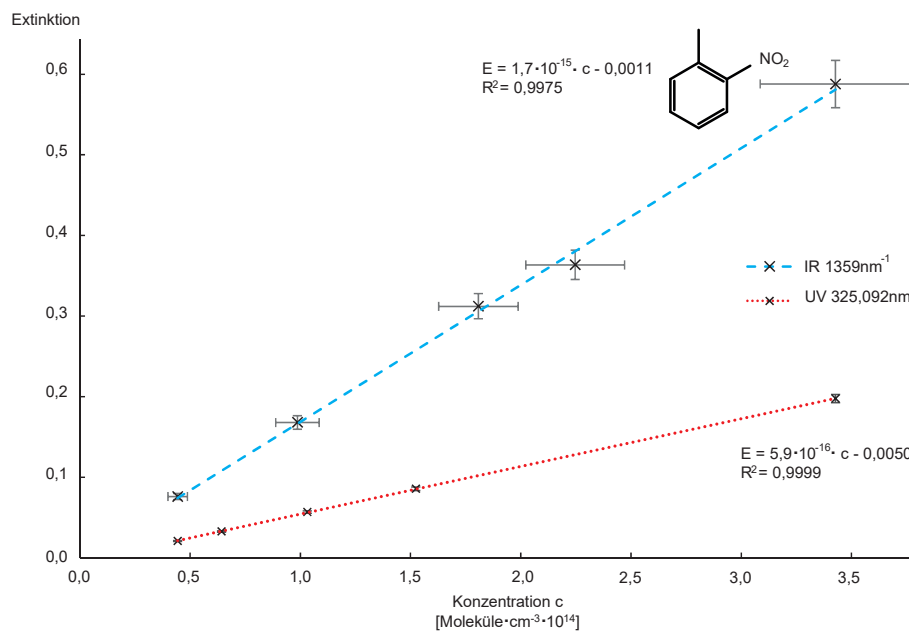


Abbildung 5.18: 2-Nitrotoluol: Linearität der UV und IR Extinktion bezogen auf verschiedene Analytkonzentrationen in der Gasphase. Aufgetragen ist die Extinktion  $E = \lg(I_0 \setminus I)$  im Maximum des UV Gasphasespektrums bei  $324\text{nm}$  sowie die Extinktion des IR Spektrums bei Wellenzahl  $1359\text{cm}^{-1}$  gegen die dazugehörige Analytkonzentration. Die Fehlerbalken zeigen in y-Richtung die Standardabweichung an. In x-Richtung wird nur bei den IR Daten ein Fehler angezeigt, dieser beträgt 10% des Messwertes. Die Beschreibung der Fehler folgt im Abschnitt A.4.

Tabelle 5.13: 2-Nitrotoluol Standardabweichungen bezogen auf die Wellenlänge

	Wellenlänge [nm] – [nm]	Standardabweichung [%]
n-Hexan	200 - 303	2 - 6
	304 - 315	6 - 10
	316 - 381	> 10
	382 - 600	> 50
	$\lambda_{max1}$ 203	5,1
Dichlormethan	233 - 311	1 - 3
	312 - 355	3 - 5
	356 - 376	5 - 10
	377 - 399	> 10
	400 - 600	> 50
	$\lambda_{max}$ 260	1,2
n-Butanol	225 - 367	1 - 5
	368 - 375	> 5
	376 - 393	> 50
	$\lambda_{max}$ 256	1,2
Ethanol	210 - 301	0,9 - 3
	302 - 323	3 - 5
	324 - 348	5 - 10
	349 - 380	> 10
	381 - 600	> 50
	$\lambda_{max}$ 257	1,7
UV Gasphase	284 - 385	0,7 - 5
	386 - 400	5 - 10
	401 - 404	10 - 19
	$\lambda_{max}$ 324	2,6

---

### 5.3.7 2,6-Dinitrotoluol (26DNT)

Tabelle 5.14: 2,6-Dinitrotoluol

CAS-Nummer	606-20-2
Hersteller	Aldrich
Lot.Nr	S17889-4950
Reinheit laut Hersteller	98%
Reinheit gemessen	99,0%
Schmelzpunkt	56 - 61°C
Siedepunkt	300 °C bei 760Torr
Flammpunkt	207°C
molare Masse	182,1335g/mol

[CHEMICALBOOK, 2011]

2,6-Dinitrotoluol gehört zu der Gruppe der ortho-substituierten Nitrotoluole. Die beiden Nitrogruppen befinden sich jeweils in ortho-Position zur Methylgruppe und in meta-Position zueinander. 26DNT weist laut Literatur einen Schmelzpunkt von 56-61°C und einen Siedepunkt von 300°C bei 760Torr auf. Der Flammpunkt liegt bei 207°C.

Das für die Versuche verwendete Gebinde war bereits eine unbekannte Zeit geöffnet. Entsprechend dem im Anhang A.1 beschriebenen Verfahren wurde eine Reinheitskontrolle durchgeführt. Die Reinheit betrug laut Angabe des Herstellers Aldrich mehr als 98%. Es wurde ein Reinheitsgehalt von 99,0% gemessen. Die im Folgenden angegebenen Konzentrationen berücksichtigen den Wert der Reinheitskontrolle.

Von 26DNT wurden Flüssigphasespektren in vier verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen.

In Vorversuchen wurden alle für die Gasphaseuntersuchungen ausgewählten Substanzen im Bereich von 334nm bis 404nm ohne gleichzeitige IR Messung qualitativ untersucht. Hierzu wurde der in Dichlormethan gelöste Analyt in großer Konzentration in das Einlasssystem gegeben. Während alle anderen auf diese Weise untersuchten Substanzen in diesem UV Bereich detektierbare Absorptionen aufwiesen, war dies bei 26DNT nicht der Fall.

Wegen der im betrachteten UV Abschnitt fehlenden Absorption wurden keine weiteren Gasphaseexperimente mit 26DNT durchgeführt. Als Grund für die fehlende Absorption wurde eine wegen des hohen Siedepunktes und der damit einhergehenden schlechten Überführbarkeit in die Gasphase eine zu geringe Konzentration des Analyten angenommen.

Tabelle 5.15: 2,6-Dinitrotoluol Anzahl der Messtage, Messungen und Analytkonzentrationen

	Anzahl	Konzentration	
	Messungen (Messtage)	Minimum [g/L] [Moleküle/cm <sup>3</sup> ]	Maximum [g/L] [Moleküle/cm <sup>3</sup> ]
n-Hexan	12 (2)	$1,2 \cdot 10^{-2}$ $3,9 \cdot 10^{16}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$ $1,0 \cdot 10^{17}$
Dichlormethan	20 (4)	$3,3 \cdot 10^{-3}$ $1,1 \cdot 10^{16}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$ $1,1 \cdot 10^{17}$
n-Butanol	12 (2)	$6,1 \cdot 10^{-3}$ $2,0 \cdot 10^{16}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$ $9,3 \cdot 10^{16}$
Ethanol	11 (2)	$3,5 \cdot 10^{-3}$ $1,1 \cdot 10^{16}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$ $6,6 \cdot 10^{16}$

An verschiedenen Messtagen wurden in der Flüssigphase jeweils voneinander unabhängige Stammlösungen hergestellt, in mehreren Schritten verdünnt und bei verschiedenen Konzentrationen vermessen.

Die minimalen und maximalen Analytkonzentrationen in den verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle 5.15 aufgelistet. Die Spektren ergeben sich jeweils als Mittelwert aus mehreren Einzelmessungen. Die Anzahl der Messtage und die Summe der Messungen sind ebenfalls in Tabelle 5.15 detailliert aufgelistet.

Die vier Flüssigphasespektren, gemessen in n-Hexan, Dichlormethan, n-Butanol und Ethanol, weisen untereinander große Ähnlichkeit auf. Die Spektren sind gemeinsam in Abbildung 5.19 dargestellt. Der Messbereich der Lösungen ist abhängig von der Eigenabsorption des verwendeten Lösungsmittels. Der dargestellte Bereich der Spektren berücksichtigt dies.

Im Bereich von  $226\text{nm}$  bis  $237\text{nm}$  weisen alle Spektren ein Maximum auf. Zusätzlich zu diesem Maximum zeigt das Substanzspektrum der n-Hexanlösung ein Maximum bei  $286\text{nm}$ , die anderen Flüssigphasespektren zeigen in dem Bereich von  $280\text{nm}$  bis  $316\text{nm}$  jeweils eine Schulter. Eine weitere Schulter weisen alle Substanzspektren im Bereich von  $316\text{nm}$  bis  $370\text{nm}$  auf, die Schulter des in n-Hexan gelösten Spektrums weist hier die größte Ausdehnung auf.

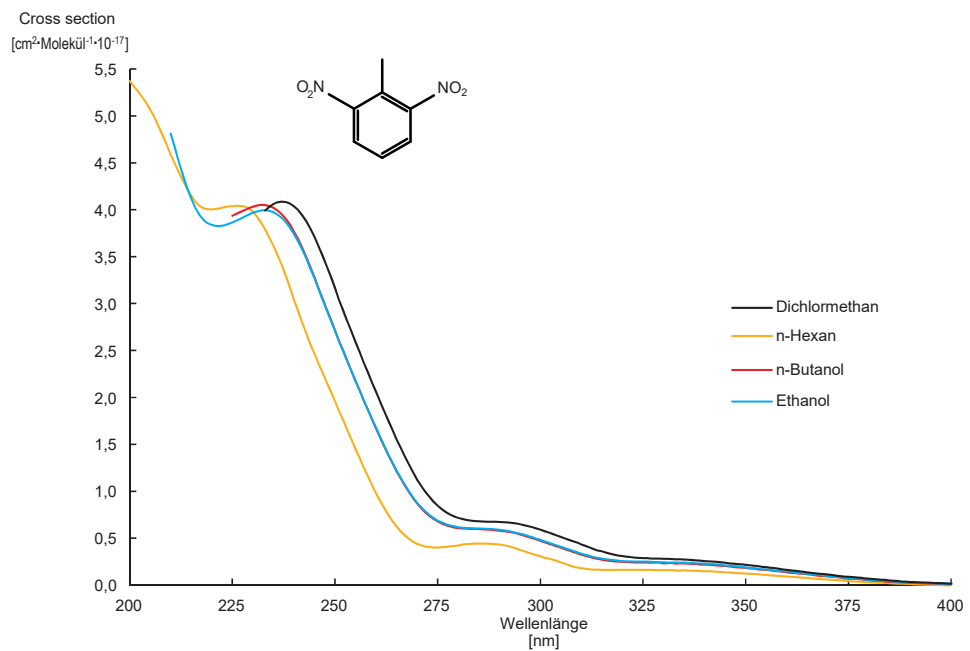


Abbildung 5.19: 2,6-Dinitrotoluol, gemeinsame Darstellung der Cross sections zur Basis e. Als Lösungsmittel wurden Dichlormethan, n-Hexan, n-Butanol und Ethanol gewählt. Die linken Grenzen der Spektren ergeben sich aus der Eigenabsorption der Lösungsmittel. Das Datenintervall beträgt bei allen Spektren  $1\text{nm}$ . Der Bereich  $400\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  weist bei keinem der gewählten Lösungsmittel eine Absorption auf. Eine Darstellung dieses Abschnittes entfällt daher.



Tabelle 5.16: 2,6-Dinitrotoluol Maxima, Schulter und Cross sections

	Maxima		Schulter
	Wellenlänge [nm]	Cross section $\left[ \frac{cm^2}{Molekül} \cdot 10^{-17} \right]$	Wellenlänge [nm] – [nm]
n-Hexan	226	$4,04 \pm 0,11$	200 - 216
	286	$0,443 \pm 0,013$	316 - 360
Dichlormethan	237	$4,09 \pm 0,20$	281 - 315
			327 - 370
n-Butanol	232	$4,05 \pm 0,14$	280 - 316
			330 - 362
Ethanol	233	$4,00 \pm 0,06$	280 - 316
			330 - 362

Eine weitere Besonderheit des in n-Hexan gelösten Substanzspektrums ist die zusätzliche Schulter im Bereich von 200nm bis 216nm. Die Lösungsmittel der anderen Spektren weisen in diesem Bereich eine zu hohe Eigenabsorption auf.

Bei drei der Substanzspektren überschreitet die Standardabweichung der Cross sections ab dem Bereich von 381nm bis 388nm den Betrag von über 50%. Lediglich bei dem Spektrum der Dichlormethanlösung war dies erst ab 411nm gegeben. Die Werte der Maxima, der jeweiligen Schultern und der Wert ab dem die Cross sections nicht mehr vom Rauschen unterscheidbar waren befinden sich in Tabelle 5.16.

Die Diskussion der spektroskopischen Übergänge und die Zuordnung der molekularen Anregung erfolgt in Abschnitt 5.4. Die Fehler der Spektren nehmen bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Werte an. Die Diskussion der Fehler befindet sich in Abschnitt A.4.

In Abbildung 5.20 sind die Linearitäten der Extinktionen der Flüssigphase-spektren dargestellt. Die Extinktion  $E$  ist dimensionslos, die Konzentration wird in  $[Moleküle \cdot cm^{-3}]$  aufgetragen. Die linearen Regressionen der Datenpunkte ergeben jeweils eine Gerade. Die Funktionen und ihre Bestimmtheitsmaße sind in der Abbildung angegeben.

Tabelle 5.17: 2,6-Dinitrotoluol Standardabweichungen bezogen auf die Wellenlänge

	Wellenlänge [nm] – [nm]	Standardabweichung [%]
n-Hexan	200 - 303	1,4 - 5
	304 - 365	5 - 10
	366 - 387	> 10
	388 - 600	> 50
	$\lambda_{max}$ 226	1,4
Dichlormethan	233 - 374	1,5 - 5
	375 - 390	5 - 10
	391 - 410	> 10
	411 - 600	> 50
	$\lambda_{max}$ 237	2,4
n-Butanol	225 - 275	1,6 - 5
	276 - 314	5 - 10
	315 - 380	> 10
	381 - 600	> 50
	$\lambda_{max}$ 232	1,7
Ethanol	233 - 313	0,6 - 5
	314 - 362	5 - 10
	363 - 389	> 10
	390 - 600	> 50
	$\lambda_{max}$ 233	0,8

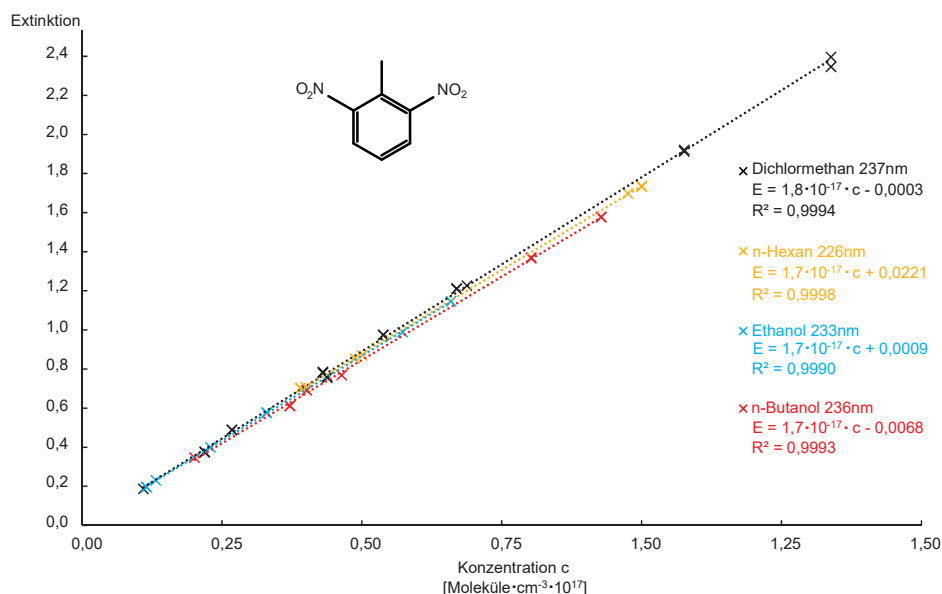


Abbildung 5.20: 2,6-Dinitrotolul, Darstellung der Linearität der UV Flüssigphase, Extinktion bezogen auf die Molekülkonzentration. Zum Erhalt der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet. Die Diskussion der Fehler erfolgt im Abschnitt A.4.

In Tabelle 5.17 sind die prozentualen Standardabweichungen aller 26DNT Lösungsmittelspektren abschnittsweise angegeben. Die in Tabelle 5.17 aufgeführten Standardabweichungen für  $\lambda_{max}$  werden in Abbildung 5.20 nicht aufgetragen, obwohl dies die Standardabweichungen der gezeigten Datenpunkte sind. Aufgrund der sehr ähnlichen Steigungen der gezeigten Geraden wurde zum Erhalt der Übersichtlichkeit auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet.

### 5.3.8 3-Methyl-2-nitrophenol (3M2NP)

3-Methyl-2-nitrophenol gehört zu der Gruppe der ortho-substituierten Nitrophenole. In ortho-Position zur Phenolgruppe befindet sich die Nitrogruppe. In meta-Position zur Phenolgruppe und in ortho-Position zur Nitrogruppe befindet sich eine Alkylgruppe. 3M2NP weist laut Literatur einen Schmelzpunkt von 35-30°C und einen Siedepunkt von 106-108°C bei 9,5Torr auf. Der Flammpunkt liegt bei 107°C.

Das für den Versuch verwendete Gebinde war bereits eine unbekannte Zeit geöffnet. Entsprechend dem im Anhang A.1 beschriebenen Verfahren wurde eine Reinheitskontrolle durchgeführt. Die Reinheit betrug laut des Herstellers

Tabelle 5.18: 3-Methyl-2-nitrophenol

CAS-Nummer	4920-77-8
Hersteller	Aldrich
Lot.Nr	S13709-365
Reinheit laut Hersteller	99%
Reinheit gemessen	99,3%
Schmelzpunkt	35 - 39°C
Siedepunkt	106 - 108°C bei 9,5Torr
Flammpunkt	107°C
molare Masse	153,1354

[CHEMICALBOOK, 2011]

Aldrich mehr als 99%. Es wurde ein Reinheitsgehalt von 99,3% gemessen. Die im Folgenden angegebenen Konzentrationen berücksichtigen den Wert der Reinheitskontrolle.

Von 3M2NP wurde neben den Flüssigphasespektren in fünf verschiedenen Lösungsmitteln auch ein Gasphasespektrum aufgenommen. Die Flüssigphasespektren wurden in n-Hexan, Dichlormethan, n-Butanol, Ethanol und Wasser aufgenommen. Die Spektren sind gemeinsam in Abbildung 5.21 dargestellt.

Die Flüssigphasespektren weisen untereinander eine große Ähnlichkeit auf. Der Messbereich der Lösungen ist abhängig von der Eigenabsorption des verwendeten Lösungsmittels. Der dargestellte Bereich der Spektren berücksichtigt dies, lediglich das Spektrum des in Wasser gelösten Analyten ist linksseitig eingeschränkt dargestellt.

Die Cross section von 3M2NP gelöst in Wasser ist im nicht mehr dargestellten Bereich zwischen 190nm und 202nm so hoch, dass die restliche Darstellung der Substanzspektren deutlich schlechter zu erkennen wäre, wenn dieser nicht abgeschnitten wäre. Das Maximum des in Wasser gelösten Spektrums bei 192nm ist in Tabelle 5.19 angegeben.

Im Bereich um 215nm weisen das in n-Hexan und das in Ethanol gelösten Substanzspektrum ein Maximum auf, das in Wasser gelöste Spektrum zeigt hier eine Schulter. Die anderen beiden Lösungsmittel weisen in diesem Bereich eine zu hohe Eigenabsorption auf.

Um 240nm zeigen alle Flüssigphasespektren, bis auf das in Wasser gelöste, eine Schulter auf. Im Bereich zwischen 270nm und 286nm weisen alle Flüssigphasespektren ein Maximum auf. Ein weiteres Maximum befindet sich bei den Spektren gelöst in n-Hexan und Dichlormethan in dem Intervall von 352nm

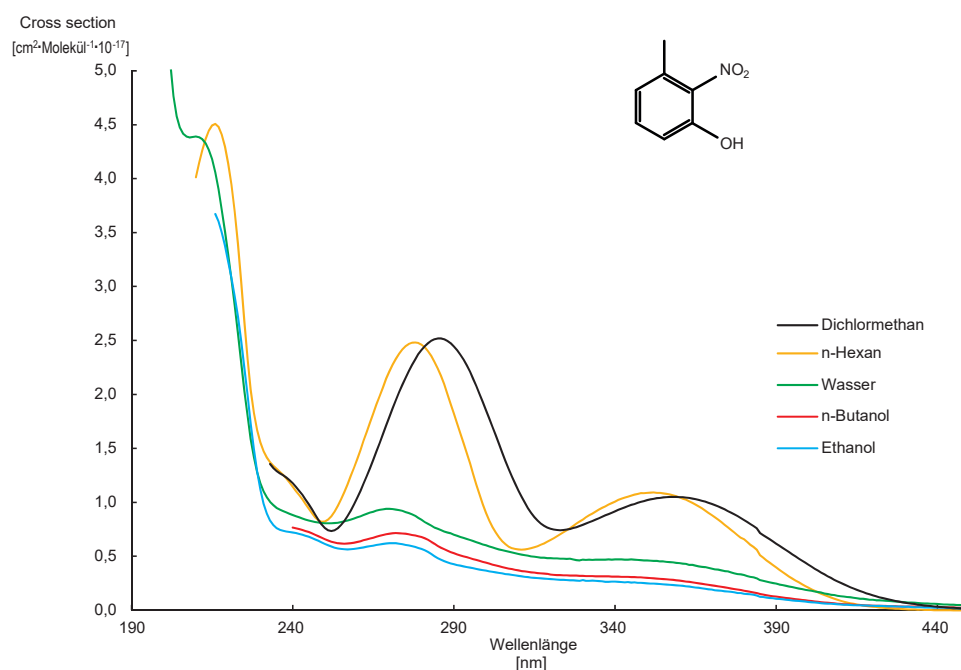


Abbildung 5.21: 3-Methyl-2-nitrophenol, gemeinsame Darstellung der Cross sections zur Basis e. Als Lösungsmittel wurden Dichlormethan, n-Hexan, n-Butanol, Ethanol und Wasser gewählt. Die linken Grenzen der Spektren ergeben sich aus der Eigenabsorption der Lösungsmittel, abgesehen vom Wasserspektrum. Das Datenintervall beträgt bei allen Spektren  $1\text{nm}$ . Der Bereich  $450\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  weist bei keinem der gewählten Lösungsmittel eine Absorption auf, eine Darstellung dieses Abschnittes entfällt daher.

bis  $358\text{nm}$ . Die Spektren gelöst in n-Butanol, Ethanol und Wasser weisen hier jeweils eine Schulter auf.

Bis auf das Spektrum der Wasserlösung überschritt die Standardabweichung der Cross sections aller Spektren ab dem Bereich von ca.  $433\text{nm}$  bis  $468\text{nm}$  den Betrag von über  $50\%$ . Bei dem Spektrum gelöst in Wasser war dies erst bei ab ca.  $520\text{nm}$  gegeben. Die Werte der Maxima, der jeweiligen Schultern und der Wert, ab dem die Cross sections nicht mehr vom Rauschen unterscheidbar waren, befinden sich in Tabelle 5.19. Die Diskussion der spektroskopischen Übergänge und die Zuordnung der molekularen Anregung erfolgt in Abschnitt 5.4.

Die Fehler der Spektren nehmen bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Werte an. Die Diskussion der Fehler befindet sich in Abschnitt A.4. In Tabelle 5.20 sind die prozentualen Standardabweichungen aller 3M2NP Lösungsmittelspektren abschnittsweise angegeben. Die in Tabelle 5.20 aufgeführten Standardabweichungen für  $\lambda_{max}$  geben die Größe der Fehlerbalken in y-Richtung in Abbildung 5.22 an.

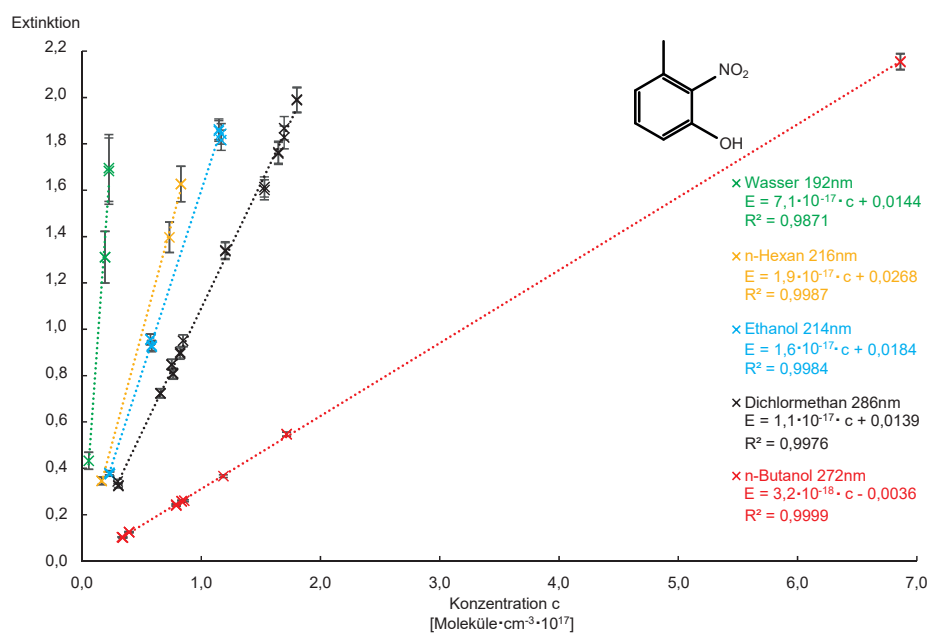


Abbildung 5.22: 3-Methyl-2-nitrophenol, Darstellung der Linearität der Extinktion der UV Flüssigphase, bezogen auf verschiedene Analytkonzentrationen. Aufgetragen ist jeweils die Extinktion E im globalen Maximum der UV Flüssigphasespektren. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung im Maximum, siehe hierzu Tabelle 5.20. Die Diskussion der Fehler erfolgt im Abschnitt A.4.

In Abbildung 5.22 sind die Linearitäten der Extinktionen der Flüssigphasespektren dargestellt. Die gezeigten Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen der jeweiligen Maxima der Flüssigphasespektren. In x-Richtung sind keine Fehlerbalken dargestellt, siehe hierzu Abschnitt A.4.

An verschiedenen Messtagen wurden jeweils voneinander unabhängige Stammlösungen hergestellt, in mehreren Schritten verdünnt und bei verschiedenen Konzentrationen vermessen. Die minimalen und maximalen Analytkonzentrationen in den verschiedenen Lösungsmitteln, sowie die minimalen und maximalen Analytkonzentrationen in der Gasphase sind in Tabelle 5.21 aufgelistet.

Die Spektren ergeben sich jeweils als Mittelwert aus mehreren Einzelmessungen. Die Anzahl der Messtage und die Summe der Messungen sind ebenfalls in Tabelle 5.21 detailliert aufgelistet. Die dort angegebene Anzahl an Messungen in der Gasphase besteht jeweils bereits aus 100 Einzelspektren, welche vorab zu einem Spektrum gemittelt wurden. In Abbildung 5.23 sind das Gasphasespektrum sowie das Flüssigphasespektrum gelöst in Dichlormethan dargestellt. Die rote Kurve des Gasphasespektrums wird durch die schwarz gepunktete polynomische Trendlinie im Bereich der Artefakte ergänzt.

Die Diskussion der Artefakte erfolgt im Abschnitt A.4.3. Die Auftragung der Extinktion im Maximum der jeweiligen Spektren der Gasphase in Abhängigkeit von der Konzentration ist in Abbildung 5.24 gezeigt.

Die Extinktion  $E$  ist dimensionslos, die Konzentration wird aufgetragen in  $[Moleküle/cm^3]$ . Die Fehlerbalken in y-Richtung entsprechen der Standardabweichung im Maximum der UV Gasphasemessung bzw. der Standardabweichung der Wellenzahl des IR Spektrums. Es sind nur für den IR Bereich Fehler in x-Richtung gezeigt, siehe hierzu Abschnitt A.4.

Die lineare Regression der Datenpunkte ergibt eine Gerade. Die Funktionen und ihre Bestimmtheitsmaße sind in der Abbildung angegeben. Der Fehler der Spektren nehmen bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Werte an. In Abschnitt A.4 befindet sich die Diskussion der Fehler.

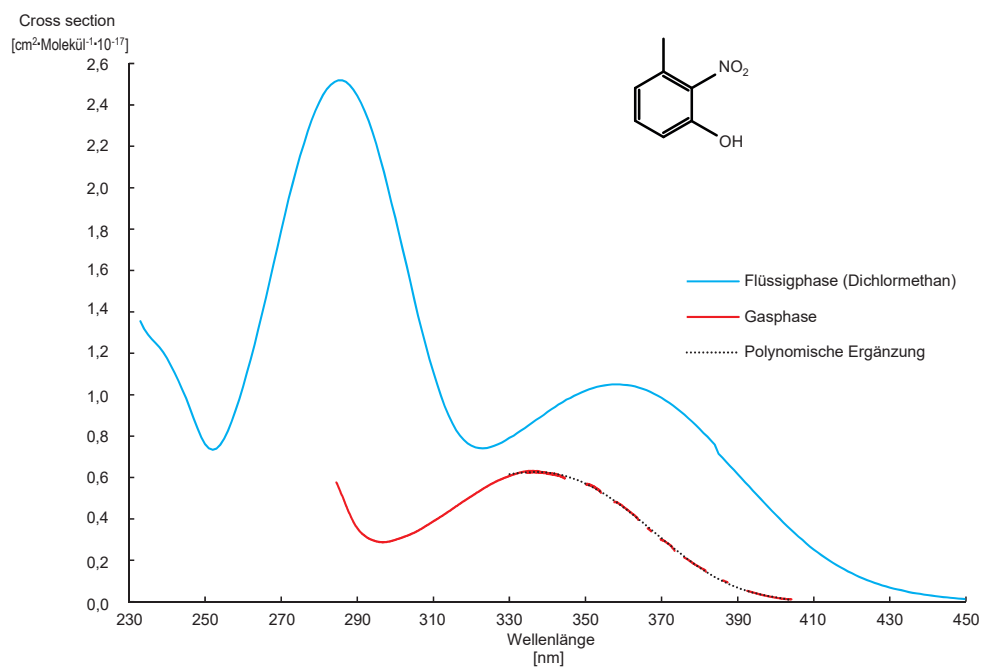


Abbildung 5.23: 3-Methyl-2-nitrophenol: Vergleich der Cross sections (Basis e) von UV Gas- und Flüssigphase. Das Gasphasespektrum besteht aus 2 Abschnitten, wegen Artefakten im Bereich von  $344 - 395 \text{ nm}$  (siehe hierzu Abschnitt A.4.3) wird die Kurve durch eine polynomische Trendlinie 6. Grades ergänzt um den Verlauf in diesem Bereich zu verdeutlichen.



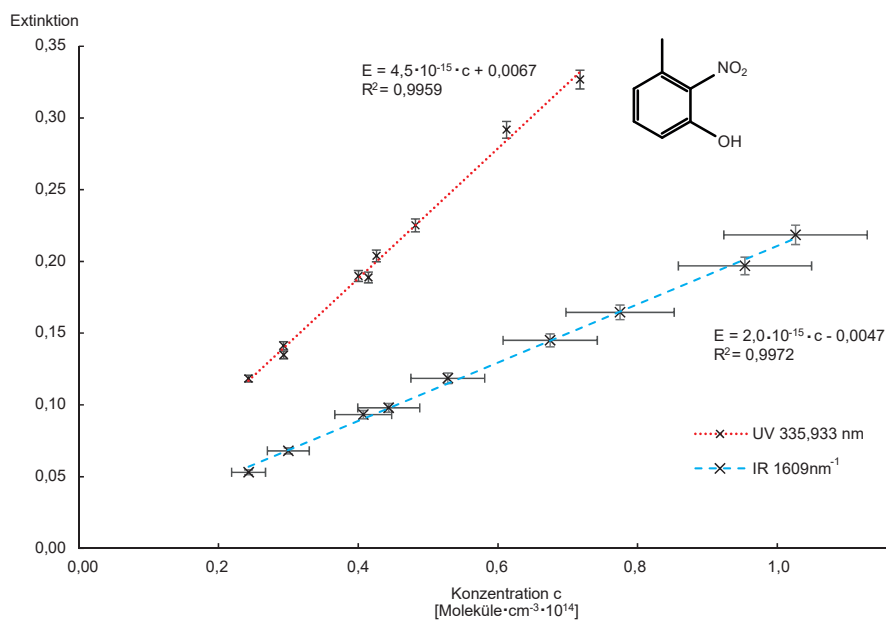


Abbildung 5.24: 3-Methyl-2-nitrophenol: Linearität der UV und IR Extinktion bezogen auf verschiedene Analytkonzentrationen in der Gasphase. Aufgetragen ist die Extinktion  $E = \lg(I_0/I)$  im Maximum des UV Gasphasespektrums bei  $336\text{nm}$  sowie die Extinktion des IR Spektrums bei Wellenzahl  $1609\text{cm}^{-1}$  gegen die dazugehörige Analytkonzentration. Die Fehlerbalken zeigen in y-Richtung die Standardabweichung an. In x-Richtung wird nur bei den IR Daten ein Fehler angezeigt, dieser beträgt 10% des Messwertes. Die Beschreibung der Fehler befindet sich im Abschnitt A.4.

Tabelle 5.19: 3-Methyl-2-nitrophenol Maxima, Schulter und Cross sections

	Maxima		Schulter
	Wellenlänge	Cross section	Wellenlänge
	[nm]	$\left[ \frac{cm^2}{Molekül} \cdot 10^{-17} \right]$	[nm] – [nm]
n-Hexan	352	$1,09 \pm 0,06$	233 - 249
	278	$2,48 \pm 0,11$	
	216	$4,51 \pm 0,12$	
Dichlormethan	286	$2,52 \pm 0,14$	234 - 248
	358	$1,05 \pm 0,07$	
n-Butanol	272	$0,714 \pm 0,023$	238 - 253
			332 - 411
Ethanol	214	$3,73 \pm 0,18$	238 - 253
	271	$0,62 \pm 0,02$	332 - 411
Wasser	192	$16,6 \pm 2,8$	208 - 231
	270	$0,938 \pm 0,13$	317 - 411
UV Gasphase	336	$0,632 \pm 0,025$	-

	Wellenzahl	Cross section	
	[ $cm^{-1}$ ]	$\left[ \frac{cm^2}{Molekül} \cdot 10^{-19} \right]$	$\left[ \frac{1}{ppmV \cdot m} \cdot 10^{-4} \right]$
	IR Gasphase	1209	$1,56 \pm 0,04$
	1352	$2,12 \pm 0,14$	$5,07 \pm 0,26$
	1551	$2,68 \pm 0,23$	$6,41 \pm 0,60$
	1609	$4,23 \pm 0,31$	$10,1 \pm 0,63$

Tabelle 5.20: 3-Methyl-2-nitrophenol Standardabweichungen bezogen auf die Wellenlänge

	Wellenlänge [nm] – [nm]	Standardabweichung [%]
n-Hexan	200 - 234	5 - 10
	235 - 412	1,5 - 5
	413 - 420	5 - 10
	421 - 432	> 10
	433 - 600	> 50
	$\lambda_{max}$ 216	4,7
Dichlormethan	233 - 237	5 - 10
	238 - 427	3 - 5
	428 - 439	5 - 10
	440 - 460	> 10
	461 - 600	> 50
	$\lambda_{max}$ 286	2,7
n-Butanol	225 - 227	5 - 10
	228 - 382	1 - 5
	383 - 390	5 - 10
	391 - 441	> 10
	442 - 600	> 50
	$\lambda_{max}$ 272	1,6
Ethanol	210 - 399	1,5 - 5
	400 - 431	5 - 10
	432 - 467	> 10
	468 - 600	> 50
	$\lambda_{max}$ 214	2,4
Wasser	190 - 196	6 - 10
	197 - 248	4 - 6
	249 - 460	6 - 10
	461 - 524	> 10
	525 - 600	> 50
	$\lambda_{max}$ 192	8,5
UV Gasphase	284 - 358	2 - 5
	359 - 372	5 - 10
	373 - 393	> 10
	394 - 404	> 50
	$\lambda_{max}$ 336	2,0

Tabelle 5.21: 3-Methyl-2-nitrophenol Anzahl der Messtage, Messungen und Analytkonzentrationen

	Anzahl	Konzentration	
	Messungen (Messtage)	Minimum [g/L] [Moleküle/cm <sup>3</sup> ]	Maximum [g/L] [Moleküle/cm <sup>3</sup> ]
n-Hexan	6 (2)	$4,2 \cdot 10^{-3}$ $1,7 \cdot 10^{16}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$ $8,3 \cdot 10^{16}$
Dichlormethan	24 (4)	$7,8 \cdot 10^{-3}$ $3,1 \cdot 10^{16}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$ $1,8 \cdot 10^{17}$
n-Butanol	23 (3)	$8,7 \cdot 10^{-3}$ $3,4 \cdot 10^{16}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$ $6,9 \cdot 10^{17}$
Ethanol	12 (2)	$5,9 \cdot 10^{-3}$ $2,3 \cdot 10^{16}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$ $1,1 \cdot 10^{17}$
Wasser	6 (2)	$1,4 \cdot 10^{-3}$ $5,7 \cdot 10^{15}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$ $2,3 \cdot 10^{16}$
Gasphase UV (1. Abschnitt)	6 (2)	$2,4 \cdot 10^{13}$	$7,1 \cdot 10^{13}$
Gasphase UV (2. Abschnitt)	7 (2)	$3,4 \cdot 10^{13}$	$8,9 \cdot 10^{13}$
Gasphase IR	9 (3)	$2,4 \cdot 10^{13}$	$1,0 \cdot 10^{14}$

### 5.3.9 3-Methyl-4-nitrophenol (3M4NP)

3-Methyl-4-nitrophenol gehört zu der Gruppe der ortho-substituierten Nitrophenole. In meta-Position zur Phenolgruppe und in ortho-Position zur Nitrogruppe befindet sich eine Alkylgruppe. 3M4NP weist laut Literatur einen Schmelzpunkt von  $125\text{-}130^\circ\text{C}$  und einen Siedepunkt von  $200^\circ\text{C}$  bei  $760\text{Torr}$  auf, der Flammpunkt liegt mit  $110^\circ\text{C}$  deutlich unter der Siedetemperatur. Die molare Masse beträgt  $153,1354\text{g/mol}$ . Die Reinheit der Substanz wurde mit  $98\%$  angegeben, der Reinheitsgehalt wurde in die Berechnung der im Folgenden angegebenen Konzentrationen mit einbezogen.

Von 3M4NP wurde neben einem Flüssigphasenspektrum in Dichlormethan kein weiteres Spektrum aufgenommen. An zwei verschiedenen Messtagen wurden zwei unabhängig voneinander hergestellte 3M4NP Stammlösungen, gelöst in Dichlormethan, hergestellt. Beide Stammlösungen wurden in mehreren Schritten verdünnt und bei verschiedenen Konzentrationen vermessen. Es wurden Konzentrationen im Bereich von  $1,5 \cdot 10^{-3}\text{g/L}$  bis  $3,6 \cdot 10^{-2}\text{g/L}$  entsprechend  $5,7 \cdot 10^{15}\text{Moleküle/cm}^3$  bis  $1,4 \cdot 10^{17}\text{Moleküle/cm}^3$  vermessen.

Durch Mittelwertbildung von 12 Einzelspektren ergibt sich das Flüssigphasenspektrum. Das UV Flüssigphasenspektrum von 3-Methyl-4-nitrophenol wurde im Bereich  $233\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  mit einem Datenintervall von  $1,0\text{nm}$  aufgenommen, Abbildung 5.25 zeigt den Abschnitt von  $233\text{nm}$  bis  $405\text{nm}$ .

Das Spektrum weist ein Maximum bei  $299\text{nm}$  mit einer Cross section von  $(3,03 \pm 0,06 \cdot 10^{-17}\text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1})$  auf. Im Bereich von  $405\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  unterschritt der Wert der Cross section durchgängig den Wert  $8,2 \cdot 10^{-20}\text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$ , in diesem Bereich betrug die Standardabweichung mehr als  $50\%$  des Messwertes. Über  $405\text{nm}$  konnte somit keine Absorption des Analyten festgestellt werden.

Tabelle 5.22: 3-Methyl-4-nitrophenol

CAS-Nummer	2581-34-2
Hersteller	Aldrich
Lot.Nr	12310-144
Reinheit laut Hersteller	98 %
Schmelzpunkt	$125 - 130^\circ\text{C}$
Siedepunkt	$200^\circ\text{C}$ bei $760\text{Torr}$
Flammpunkt	$110^\circ\text{C}$
molare Masse	$153,1354\text{g/mol}$

[CHEMICALBOOK, 2011]

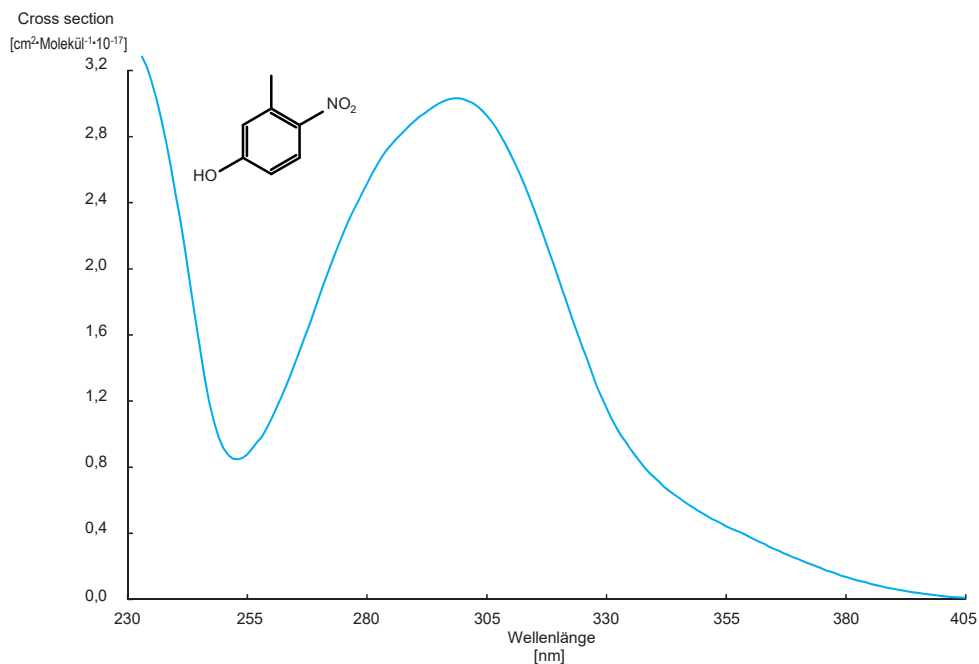


Abbildung 5.25: 3-Methyl-4-nitrophenol, Darstellung der Flüssigphase Cross sections zur Basis e. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan gewählt. Das Datenintervall beträgt  $1nm$ . Der Bereich  $405nm$  bis  $600nm$  weist keine Absorption auf, eine Darstellung dieses Abschnittes entfällt daher.

Die Diskussion der spektroskopischen Übergänge und die Zuordnung der molekularen Anregung erfolgt in Abschnitt 5.4.

Der Fehler des Spektrums nimmt bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Werte an. Die Diskussion der Fehler befindet sich in Abschnitt A.4.

Im Bereich von  $233nm$  bis  $376nm$  beträgt die Standardabweichung  $1-5\%$  des Messwertes, im Bereich von  $377nm$  bis  $392nm$   $5-10\%$  und oberhalb von  $393nm$  bis  $404nm$  übersteigt die Standardabweichung  $10\%$  des Messwertes.

Im Maximum bei  $299nm$  beträgt die Standardabweichung  $1,0\%$  des Messwertes. Die Auftragung der Extinktion im Maximum des Spektrums bei  $299nm$  in Abhängigkeit von der Konzentration ist in Abbildung 5.26 gezeigt. Die Extinktion  $E$  ist dimensionslos, die Konzentration wird in  $[Moleküle/cm^3]$  aufgetragen. Die Fehlerbalken der Messwerte entsprechen  $1,0\%$  des Messwertes, dies entspricht dem Betrag der Standardabweichung des Spektrums bei dieser Wellenlänge. Die lineare Regression der Datenpunkte ergibt eine Gerade der Funktion  $E = c \cdot 1,3 \cdot 10^{-17} + 0,0020$  das Bestimmtheitsmaß beträgt  $R^2 = 0,9999$ .

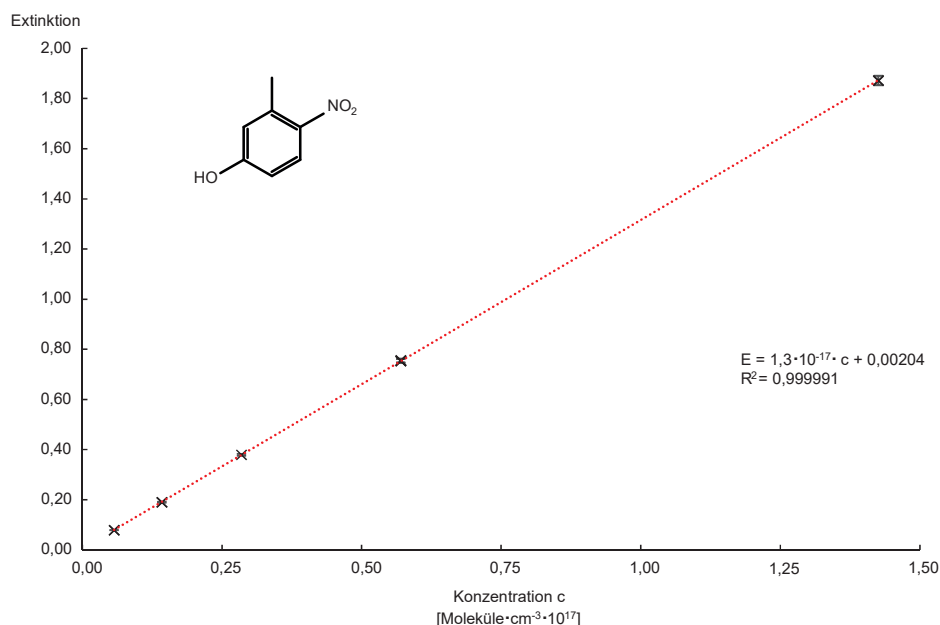


Abbildung 5.26: 3-Methyl-4-nitrophenol, Darstellung der Linearität der Extinktion der UV Flüssigphase, bezogen auf verschiedene Analytkonzentrationen. Aufgetragen ist die Extinktion  $E$  im Maximum des UV Flüssigphasespektrums bei  $299\text{nm}$ . Die Fehlerbalken in  $y$ -Richtung entsprechen  $1\%$  des Messwertes, Fehlerbalken in  $x$ -Richtung sind nicht dargestellt, siehe hierzu Abschnitt A.4.

Die Steigung der Geraden entspricht nach Formel 9 (Seite 17) dem Produkt aus der Weglänge durch den Reaktor und dem Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$ . Der  $y$ -Achsenabschnitt zeigt an, dass die ermittelten Daten eine geringe Abweichung zum Bouguer-Lambert-Beer Gesetz aufweisen.

### 5.3.10 3-Nitrotoluol (3NT)

3-Nitrotoluol gehört wegen der fehlenden Substitution in ortho Position nicht zu der Gruppe der ortho-substituierten Nitroaromaten. Die Nitrogruppe befindet sich in meta-Position zur  $\text{CH}_3$ -Gruppe. Es handelt sich bei der Substanz um ein Nitrotoluol, welches bei Raumtemperatur flüssig ist. Die molare Masse beträgt  $137,1360\text{g/mol}$ . Die Siedetemperatur wird in der Literatur mit  $230\text{-}231^\circ\text{C}$  angegeben. Der Flammpunkt liegt bei  $102^\circ\text{C}$ .

Da das Gebinde der für die Messungen verwendeten Substanz schon eine unbekannt Zeit geöffnet war wurde entsprechend dem in Anhang A.1 beschriebenen Verfahren eine Reinheitskontrolle der Substanz vorgenommen. Die Reinheit der Substanz wurde mit  $99,4\%$  bestimmt und liegt somit über

---

der Mindestangabe des Herstellers Aldrich. Die im Folgenden angegebenen Konzentrationen berücksichtigen den Wert der Reinheitskontrolle.

Tabelle 5.23: 3-Nitrotoluol

CAS-Nummer	99-08-1
Hersteller	Aldrich
Reinheit laut Hersteller	>99%
Reinheit gemessen	99,4%
Schmelzpunkt	15°C
Siedepunkt	230 - 231°C bei 760Torr
Flammpunkt	102°C
molare Masse	137,1360g/mol

[CHEMICALBOOK, 2011]

Von 3NT wurden neben einem Flüssigphasespektrum in Dichlormethan keine weiteren Spektren aufgenommen. An drei verschiedenen Messtagen wurden zwei unabhängig voneinander hergestellte 3NT Stammlösungen, gelöst in Dichlormethan, hergestellt. Alle Stammlösungen wurden in mehreren Schritten verdünnt und bei verschiedenen Konzentrationen vermessen. Es wurden Konzentrationen im Bereich von  $3,1 \cdot 10^{-3} \text{g/L}$  bis  $3,5 \cdot 10^{-2} \text{g/L}$  entsprechend  $1,4 \cdot 10^{16} \text{Moleküle/cm}^3$  bis  $1,5 \cdot 10^{17} \text{Moleküle/cm}^3$  vermessen. Durch Mittelwertbildung von 16 Einzelspektren ergibt sich das Flüssigphasespektrum.

Das UV Flüssigphasespektrum von 3-Nitrotoluol wurde im Bereich 233nm bis 600nm mit einem Datenintervall von 1,0nm aufgenommen, Abbildung 5.27 zeigt den Abschnitt von 233nm bis 390nm. Das Spektrum weist ein Maximum bei 268nm mit einer Cross section von  $(3,11 \pm 0,10) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$  auf.

Im Bereich von 386nm bis 600nm unterschritt der Wert der Cross section durchgängig den Wert  $1,7 \cdot 10^{-19} \text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$ , in diesem Bereich betrug die Standardabweichung mehr als 50% des Messwertes. Über 386nm konnte somit keine Absorption des Analyten festgestellt werden. Im Bereich von ca. 301nm bis 331nm weist das Spektrum eine Schulter auf. Dies deutet auf eine schwache Absorption in diesem Bereich hin. Die Diskussion der spektroskopischen Übergänge und die Zuordnung der molekularen Anregung erfolgt in Abschnitt 5.4

Der Fehler des Spektrums nimmt bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Werte an. Die Diskussion der Fehler befindet sich in Abschnitt A.4.



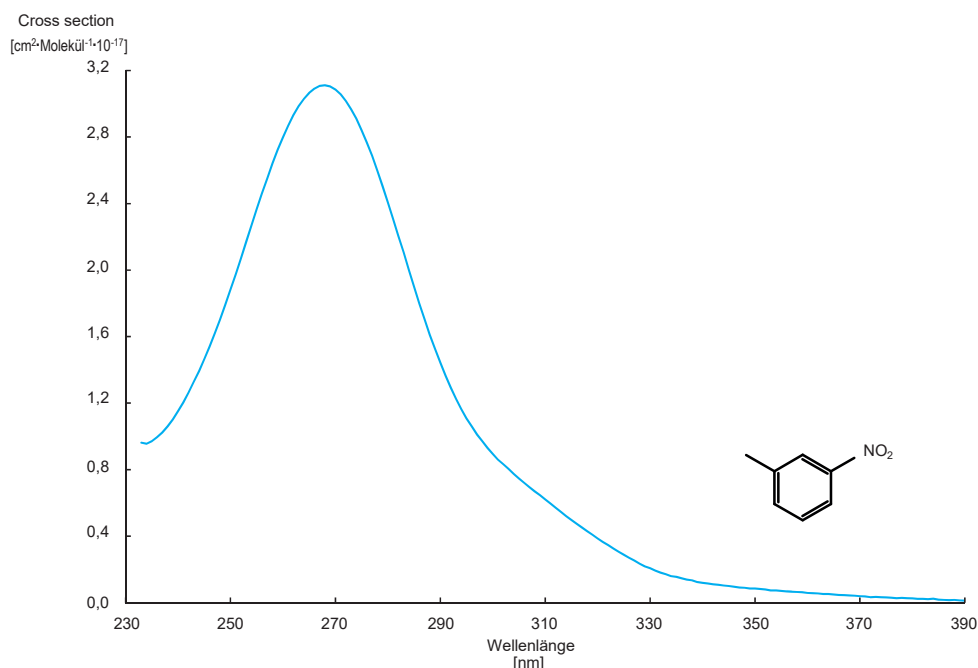


Abbildung 5.27: 3-Nitrotoluol, Darstellung der Flüssigphase Cross sections zur Basis e. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan gewählt. Das Datenintervall beträgt  $1\text{nm}$ . Der Bereich  $390\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  weist keine Absorption auf, eine Darstellung dieses Abschnittes entfällt daher.

Im Bereich von  $233\text{nm}$  bis  $337\text{nm}$  beträgt die Standardabweichung 5-10% des Messwertes, im Bereich von  $238\text{nm}$  bis  $333\text{nm}$  1-5%. Ab  $333\text{nm}$  übersteigt die Standardabweichung 5% des Messwertes und ab  $347\text{nm}$  sogar 10% des Messwertes. Im Maximum bei  $268\text{nm}$  beträgt die Standardabweichung 1,6% des Messwertes.

Die Auftragung der Extinktion im Maximum des Spektrums bei  $268\text{nm}$  in Abhängigkeit von der Konzentration ist in Abbildung 5.28 gezeigt. Die Extinktion  $E$  ist dimensionslos, die Konzentration wird in  $[\text{Moleküle}/\text{cm}^3]$  aufgetragen. Die Fehlerbalken der Messwerte in y-Richtung entsprechen 1,6% des Messwertes, dies ist der Betrag der Standardabweichung des Spektrums bei dieser Wellenlänge. Die lineare Regression der Datenpunkte ergibt eine Gerade der Funktion  $E = c \cdot 1,3 \cdot 10^{-17} + 0,0037$ , das Bestimmtheitsmaß beträgt  $R^2 = 0,9998$ .

Die Steigung der Geraden entspricht nach Formel 9 (Seite 17) dem Produkt aus der Weglänge durch den Reaktor und dem Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$ . Der y-Achsenabschnitt zeigt an, dass die ermittelten Daten eine geringe Abweichung zum Bouguer-Lambert-Beer Gesetz aufweisen.

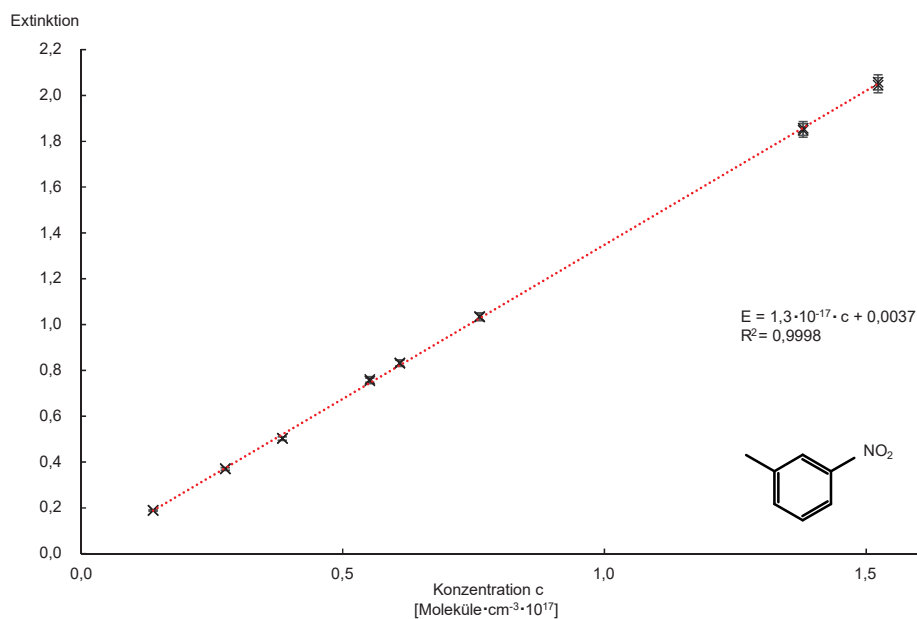


Abbildung 5.28: 3-Nitrotoluol, Darstellung der Linearität der Extinktion der UV Flüssigphase, bezogen auf verschiedene Analytkonzentrationen. Aufgetragen ist die Extinktion  $E$  im Maximum des UV Flüssigphasespektrums bei  $268\text{nm}$ . Die Fehlerbalken in  $y$ -Richtung entsprechen  $1,6\%$  des Messwertes, Fehlerbalken in  $x$ -Richtung sind nicht dargestellt, siehe hierzu Abschnitt A.4.

### 5.3.11 4-Methyl-2-nitrophenol (4M2NP)

4-Methyl-2-nitrophenol gehört zu der Gruppe der ortho-substituierten Nitrophenole. In ortho-Position zur Phenolgruppe und in meta-Position zur Nitrogruppe befindet sich eine Methylgruppe. 4M2NP weist laut Literatur einen Schmelzpunkt von  $32\text{-}35^\circ\text{C}$  und einen Siedepunkt von  $234^\circ\text{C}$  bei  $760\text{Torr}$  auf, der Flammpunkt liegt mit  $108^\circ\text{C}$  deutlich unter der Siedetemperatur. Die molare Masse beträgt  $153,1354\text{g/mol}$ .

Die Reinheit der Substanz wurde auf dem Gebinde mit  $99\%$  angegeben. Da das für den Versuch verwendete Gebinde bereits eine unbekannte Zeit geöffnet war wurde eine Kontrolle der Reinheit vorgenommen. Die Reinheitskontrolle geschah nach dem im Anhang A.1 beschriebenen Verfahren.

Die Reinheit der Substanz wurde mit  $100,0\%$  bestimmt und lag somit über der Mindestangabe des Herstellers Aldrich. Die im Folgenden angegebenen Konzentrationen berücksichtigen den Wert der Reinheitskontrolle.

Von 4M2NP wurden Spektren in Gas- und Flüssigphase aufgenommen. Für beide Spektren wurde die Substanz in Dichlormethan gelöst und vermessen.

Tabelle 5.24: 4-Methyl-2-nitrophenol

CAS-Nummer	119-33-5
Hersteller	Aldrich
Lot.Nr	05410-058
Reinheit laut Hersteller	99 %
Reinheit gemessen	100 %
Schmelzpunkt	32 - 35°C
Siedepunkt	234°C bei 760Torr
Flammpunkt	108°C
molare Masse	153,1354g/mol

[CHEMICALBOOK, 2011]

Für das Flüssigphasenspektrum wurden an zwei Messtagen zwei unabhängig voneinander hergestellte Stammlösungen unterschiedlicher Konzentration hergestellt. Beide Stammlösungen wurden in mehreren Schritten verdünnt und bei verschiedenen Konzentrationen vermessen. Die Messungen fanden im Konzentrationsbereich von  $3,1 \cdot 10^{-3} \text{g/L}$  bis  $2,3 \cdot 10^{-2} \text{g/L}$  entsprechend  $1,2 \cdot 10^{16} \text{Moleküle/cm}^3$  bis  $9,0 \cdot 10^{16} \text{Moleküle/cm}^3$  statt.

Durch Mittelwertbildung von 15 Einzelspektren ergibt sich das Flüssigphasenspektrum.

Mit einem Datenintervall von  $1,0 \text{nm}$  wurde das UV Flüssigphasenspektrum im Bereich  $233 \text{nm}$  bis  $600 \text{nm}$  aufgenommen. In Abbildung 5.29 ist in blau das Flüssigphasenspektrum im Abschnitt von  $233 \text{nm}$  bis  $450 \text{nm}$  gezeigt. Die rote Kurve im Abschnitt von  $284,5 \text{nm}$  bis  $404,1 \text{nm}$  zeigt ergänzt von der schwarz gepunkteten Linie das Gasphasenspektrum.

Das Flüssigphasenspektrum weist zwei Maxima auf. Die Maxima liegen bei  $281 \text{nm}$  und einer Cross section von  $(3,01 \pm 0,11) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$  und bei  $371 \text{nm}$  mit einer Cross section von  $(1,41 \pm 0,05) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$ .

Im Bereich von  $451 \text{nm}$  bis  $600 \text{nm}$  unterschritt der Wert der Flüssigphase Cross sections durchgängig den Wert  $2,2 \cdot 10^{-19} \text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$ , in diesem Bereich betrug die Standardabweichung mehr als 50 % des Messwertes. Über  $451 \text{nm}$  konnte somit keine Absorption des Analyten festgestellt werden.

Die Diskussion der spektroskopischen Übergänge und die Zuordnung der molekularen Anregung erfolgt in Abschnitt 5.4.

Der Fehler der Spektren nehmen bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Werte an. Die Diskussion der Fehler befindet sich in Abschnitt A.4.

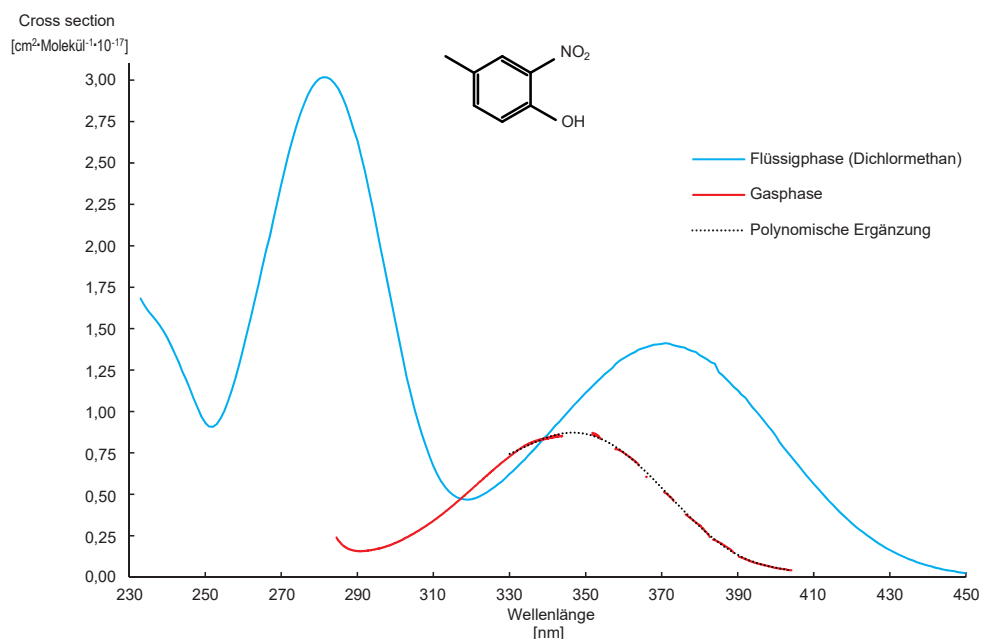


Abbildung 5.29: 4-Methyl-2-nitrophenol, gemeinsame Darstellung der Cross sections von Gas- und Flüssigphase zur Basis e. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan gewählt, sowohl für die Flüssigphase als auch als Lösungsmittel zur erleichterten Aufgabe in die Gasphase. Das Datenintervall der Flüssigphase beträgt  $1,0nm$ , das Datenintervall der Gasphase beträgt  $0,068nm$ . Das Gasphasespektrum besteht aus 2 Abschnitten, wegen Artefakten im Bereich von  $344nm - 395nm$  wird die Kurve durch eine polynomische Trendlinie 6. Grades ergänzt, um den Verlauf in diesem Bereich zu verdeutlichen. Der Bereich  $450nm$  bis  $600nm$  weist in der Flüssigphase keine Absorption auf, eine Darstellung dieses Abschnittes entfällt daher.

Tabelle 5.25: 4-Methyl-2-nitrophenol Standardabweichungen bezogen auf die Wellenlänge

	Wellenlänge [nm] – [nm]	Standardabweichung [%]
Dichlormethan	233 - 428	0,3 - 5
	429 - 434	5 - 10
	435 - 450	> 10
	451 - 600	> 50
$\lambda_{max}$	281	1,9
UV Gasphase	284 - 400	2 - 5
	401 - 404	5 - 10

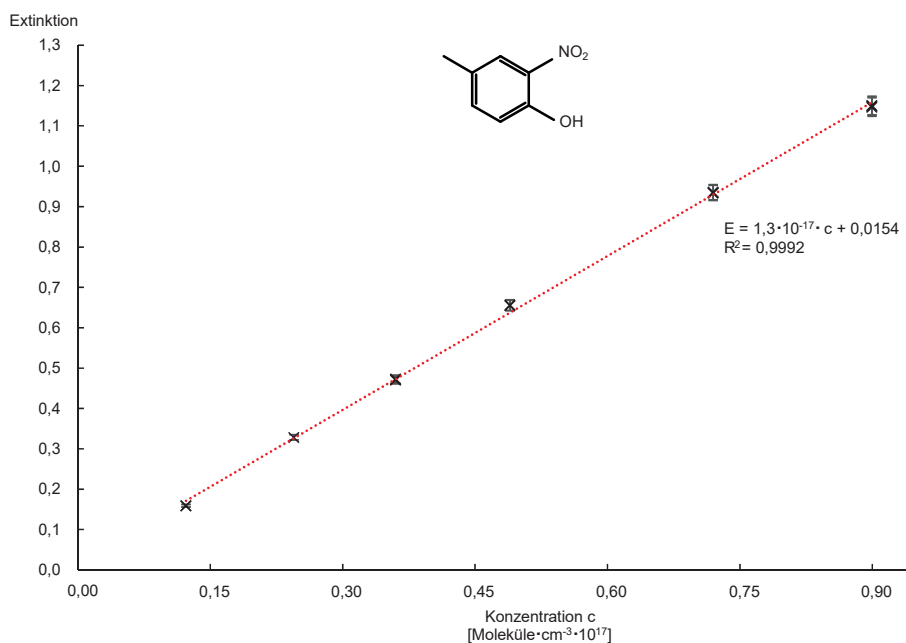


Abbildung 5.30: 4-Methyl-2-nitrophenol, Darstellung der Linearität der Extinktion der UV Flüssigphase, bezogen auf verschiedene Analytkonzentrationen. Aufgetragen ist die Extinktion  $E$  im globalen Maximum des UV Flüssigphasespektrums. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung im Maximum, siehe hierzu Tabelle 5.25. Die Diskussion der Fehler erfolgt im Abschnitt A.4.

In Tabelle 5.25 sind die prozentualen Standardabweichungen des 4M2NP Flüssigphasespektrums und sowie des Gasphasespektrums abschnittsweise angegeben. Die in Tabelle 5.25 aufgeführten Standardabweichungen für  $\lambda_{max}$  geben die Größe der Fehlerbalken in y-Richtung in Abbildung 5.30 an.

In Abbildung 5.30 ist die Linearität der Extinktionen des Flüssigphasespektrums dargestellt. Die gezeigten Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichungen des Maximums bei  $281\text{nm}$ . In x-Richtung sind keine Fehlerbalken dargestellt, siehe hierzu Abschnitt A.4.

An verschiedenen Messtagen wurden jeweils voneinander unabhängige Stammlösungen hergestellt, in mehreren Schritten verdünnt und bei verschiedenen Konzentrationen vermessen.

Die minimalen und maximalen Analytkonzentrationen der Flüssigphase sowie die minimalen und maximalen Analytkonzentrationen in der Gasphase sind in Tabelle 5.27 aufgelistet.

Die Spektren ergeben sich jeweils als Mittelwert aus mehreren Einzelmessungen. Die Anzahl der Messtage und die Summe der Messungen sind ebenfalls

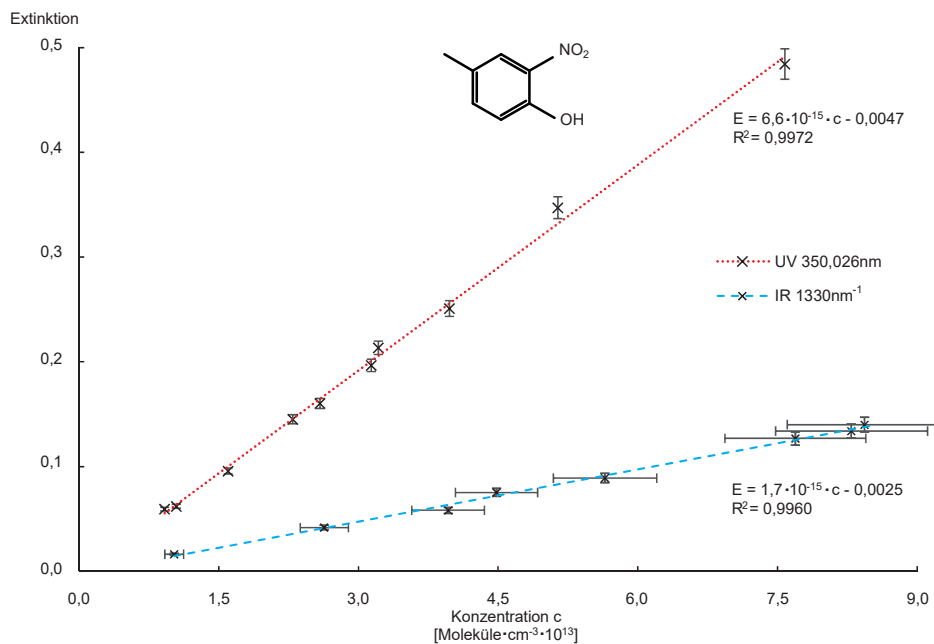


Abbildung 5.31: 4-Methyl-2-nitrophenol: Linearität der UV und IR Extinktion bezogen auf verschiedene Analytkonzentrationen in der Gasphase. Aufgetragen ist die Extinktion  $E = \lg(I_0 \setminus I)$  des UV Gasphasespektrums bei  $350\text{nm}$  sowie die Extinktion des IR Spektrums bei Wellenzahl  $1330\text{cm}^{-1}$  gegen die dazugehörige Analytkonzentration. Die Fehlerbalken zeigen in y-Richtung die Standardabweichung des Messwertes an. In x-Richtung wird nur bei den IR Daten ein Fehler angezeigt, dieser beträgt 10% des Messwertes, bei den UV Daten sind keine Fehlerbalken in x-Richtung dargestellt, siehe hierzu Abschnitt A.4.

in Tabelle 5.27 detailliert aufgelistet. Die dort angegebene Anzahl an Messungen in der Gasphase besteht jeweils bereits aus 100 Einzelspektren, welche vorab zu einem Spektrum gemittelt wurden.

In Abbildung 5.29 sind das Gasphasespektrum sowie das Flüssigphasespektrum der Substanz gelöst in Dichlormethan dargestellt. Die rote Kurve des Gasphasespektrums wird durch die schwarz gepunktete polynomische Trendlinie im Bereich der Artefakte ergänzt. Auffällig hierbei ist, dass sich das Maximum des Gasphasespektrums im Bereich der Artefakte befindet. Die für das Maximum des Gasphasespektrums in Tabelle 5.26 angegebenen Werte sind Schätzwerte, basierend auf dem Verlauf der polynomischen Trendlinie. Die Diskussion der Artefakte erfolgt im Abschnitt A.4.3.

Die Auftragung der Extinktion des UV Gasphasespektrums bei  $350\text{nm}$  und sowie der Extinktion des IR Spektrums bei  $1330\text{cm}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Konzentration ist in Abbildung 5.31 gezeigt. Die Extinktion  $E$  ist dimensionslos, die Konzentration wird in  $[\text{Moleküle} \cdot \text{cm}^{-3}]$  aufgetragen. Die

Tabelle 5.26: 4-Methyl-2-nitrophenol Maxima, Schulter und Cross sections

Maxima			
	Wellenlänge	Cross section	
	[nm]	$\left[ \frac{cm^2}{Molekül} \cdot 10^{-17} \right]$	
Dichlormethan	281	$3,01 \pm 0,11$	
	371	$1,41 \pm 0,05$	
UV Gasphase	ca. 347	$ca. 0,9 \pm 0,1$	(im Artefakt)

---

	Wellenzahl	Cross section	
	[ $cm^{-1}$ ]	$\left[ \frac{cm^2}{Molekül} \cdot 10^{-19} \right]$	$\left[ \frac{1}{ppmV \cdot m} \cdot 10^{-4} \right]$
IR Gasphase	1185	$2,11 \pm 0,21$	$5,01 \pm 0,46$
	1191	$2,22 \pm 0,10$	$5,29 \pm 0,17$
	1330	$3,15 \pm 0,15$	$7,49 \pm 0,34$
	3265	$1,02 \pm 0,07$	$2,42 \pm 0,20$

Fehlerbalken in y-Richtung entsprechen der Standardabweichung der UV Gasphasemessung bei  $350nm$  bzw. der Standardabweichung der angegebenen Wellenzahl des IR Spektrums. Es sind nur für den IR Bereich Fehler in x-Richtung gezeigt, siehe hierzu Abschnitt A.4.

Die lineare Regression der Datenpunkte ergibt eine Gerade. Die Funktionen und ihre Bestimmtheitsmaße sind in der Abbildung angegeben. Der Fehler der Spektren nehmen bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Werte an. Die Diskussion der Fehler befindet sich in Abschnitt A.4.

Tabelle 5.27: 4-Methyl-2-nitrophenol Anzahl der Messtage, Messungen und Analytkonzentrationen

	Anzahl		Konzentration	
	Messungen (Messtage)		Minimum [g/L] [Moleküle/cm <sup>3</sup> ]	Maximum [g/L] [Moleküle/cm <sup>3</sup> ]
Dichlormethan	15 (2)		$3,1 \cdot 10^{-3}$ $1,2 \cdot 10^{16}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$ $9,0 \cdot 10^{16}$
Gasphase UV (1. Abschnitt)	9 (2)		$1,1 \cdot 10^{13}$	$7,6 \cdot 10^{13}$
Gasphase UV (2. Abschnitt)	8 (2)		$1,6 \cdot 10^{13}$	$7,8 \cdot 10^{13}$
Gasphase IR	8 (2)		$1,0 \cdot 10^{13}$	$8,4 \cdot 10^{14}$

### 5.3.12 4-Nitrotoluol (4NT)

Tabelle 5.28: 4-Nitrotoluol

CAS-Nummer	99-99-0
Hersteller	Aldrich
Reinheit laut Hersteller	99%
Reinheit gemessen	99,7%
Schmelzpunkt	52 - 54°C
Siedepunkt	238 °C bei 760Torr
Flammpunkt	106°C
molare Masse	137,1360g/mol

[CHEMICALBOOK, 2011]

4-Nitrotoluol gehört wegen der fehlenden ortho-Substitution nicht zu der Gruppe der ortho-substituierten Nitroaromaten. Die Nitrogruppe befindet sich in para-Position zur  $CH_3$ -Gruppe. Es handelt sich bei der Substanz um ein Nitrotoluol, welches bei Raumtemperatur fest ist, der Schmelzpunkt liegt laut Literatur bei 52-54°C. Die Siedetemperatur wird in der Literatur mit 238°C angegeben. Der Flammpunkt liegt bei 106°C. Die molare Masse be-



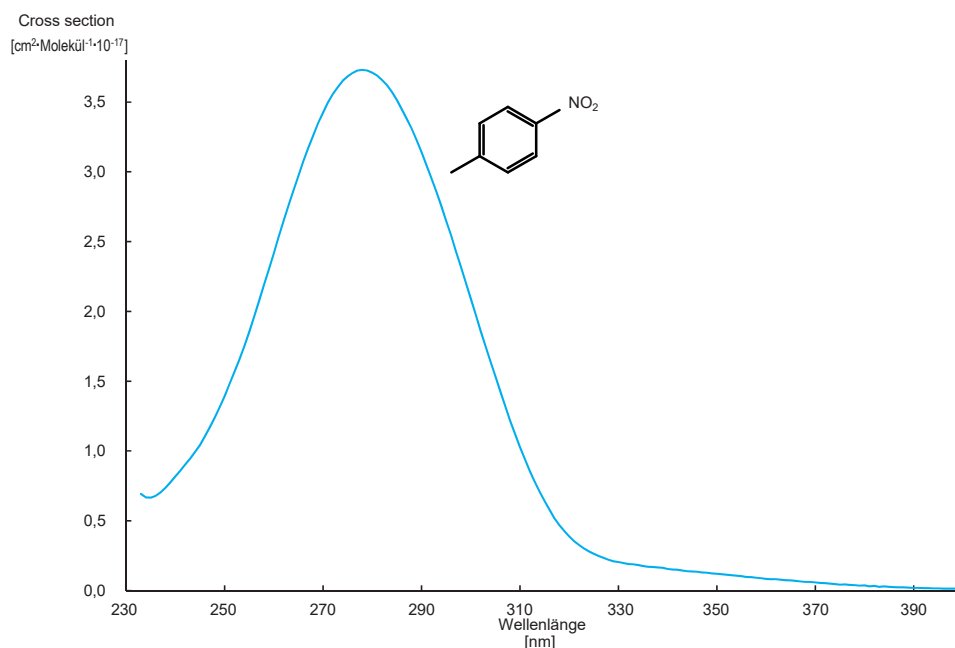


Abbildung 5.32: 4-Nitrotoluol, Darstellung der Flüssigphase Cross sections zur Basis e. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan gewählt. Das Datenintervall beträgt  $1\text{nm}$ . Der Bereich  $400\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  weist keine Absorption auf, eine Darstellung dieses Abschnittes entfällt daher.

trägt  $137,1360\text{g/mol}$ . Das für den Versuch verwendete Gebinde war bereits eine unbekanntes Zeit geöffnet. Entsprechend dem im Anhang A.1 beschriebenen Verfahren wurde eine Reinheitskontrolle der Substanz vorgenommen. Die Reinheit der Substanz wurde mit  $99,7\%$  bestimmt, sie liegt somit über der Mindestangabe des Herstellers Aldrich. Bei der Berechnung der im Folgenden angegebenen Konzentrationen wurde der Reinheitsgehalt mit einbezogen.

4NT wurde in Dichlormethan zur Aufnahme des Flüssigphasespektrums gelöst, es wurden keine weiteren Spektren aufgenommen. Zwei unabhängig voneinander hergestellte 4NT Stammlösungen, gelöst in Dichlormethan, wurden an zwei verschiedenen Messtagen hergestellt und vermessen.

Die Stammlösungen wurden jeweils in mehreren Schritten verdünnt und bei verschiedenen Konzentrationen vermessen. Es wurden Konzentrationen im Bereich von  $3,2 \cdot 10^{-3}\text{g/L}$  bis  $3,2 \cdot 10^{-2}\text{g/L}$  entsprechend  $1,4 \cdot 10^{16}\text{Moleküle/cm}^3$  bis  $1,4 \cdot 10^{17}\text{Moleküle/cm}^3$  vermessen. Aus 14 Einzelspektren wurde durch Mittelwertbildung das Flüssigphasespektrum errechnet.

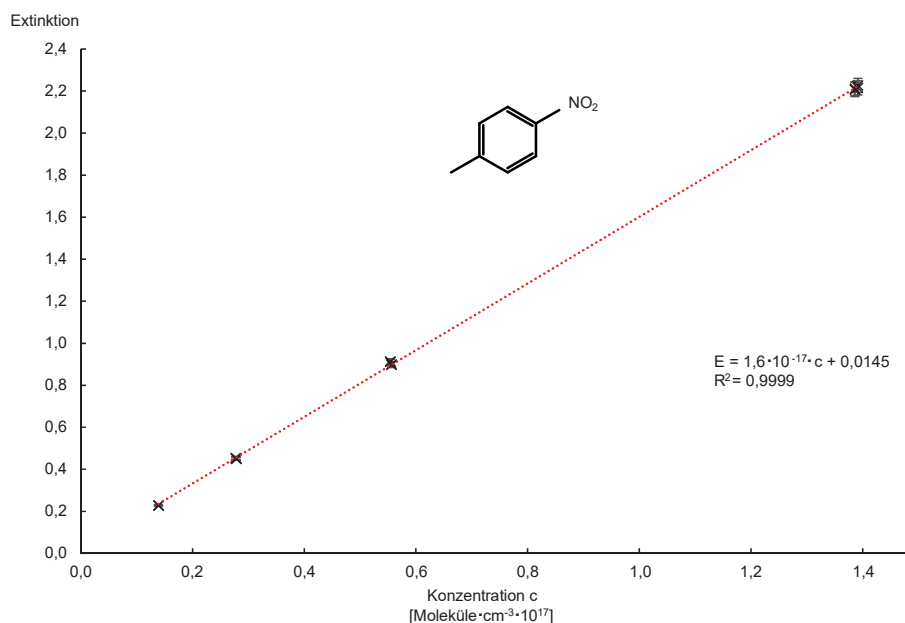


Abbildung 5.33: 4-Nitrotoluol, Darstellung der Linearität der Extinktion der UV Flüssigphase, bezogen auf verschiedene Analytkonzentrationen. Aufgetragen ist die Extinktion  $E$  im Maximum des UV Flüssigphasespektrums bei  $278\text{nm}$ . Die Fehlerbalken in  $y$ -Richtung entsprechen  $1,3\%$  des Messwertes, Fehlerbalken in  $x$ -Richtung sind nicht dargestellt, siehe hierzu Abschnitt A.4.

Das UV Flüssigphasespektrum von 4-Nitrotoluol wurde im Bereich  $233\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  mit einem Datenintervall von  $1,0\text{nm}$  aufgenommen, Abbildung 5.32 zeigt den Abschnitt von  $233\text{nm}$  bis  $340\text{nm}$ . Das Spektrum weist bei  $278\text{nm}$  ein Maximum mit einer Cross section von  $(3,73 \pm 0,10) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$  auf. Im Bereich von  $394\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  unterschritt der Wert der Cross section durchgängig den Wert  $1,7 \cdot 10^{-19} \text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$ , in diesem Bereich betrug die Standardabweichung mehr als  $50\%$  des Messwertes. Über  $394\text{nm}$  konnte somit keine Absorption des Analyten festgestellt werden.

Die Diskussion der spektroskopischen Übergänge und die Zuordnung der molekularen Anregung erfolgt in Abschnitt 5.4. Der Fehler des Spektrums nimmt bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Werte an. Die Diskussion der Fehler befindet sich in Abschnitt A.4.

Im Bereich von  $233\text{nm}$  bis  $239\text{nm}$  beträgt die Standardabweichung  $2\text{-}6\%$  des Messwertes, im Bereich von  $240\text{nm}$  bis  $344\text{nm}$  beträgt sie  $0,7\text{-}5\%$ . Im Bereich  $345\text{nm}$  bis  $367\text{nm}$   $>5\%$ , oberhalb von  $368\text{nm}$  übersteigt die Standardabweichung  $10\%$  des Messwertes. Im Maximum bei  $278\text{nm}$  beträgt die Standardabweichung  $1,3\%$  des Messwertes.

In Abbildung 5.33 ist die Auftragung der Extinktion im Maximum des Spektrums bei  $278\text{nm}$  in Abhängigkeit von der Konzentration gezeigt. Die Konzentration wird in  $[\text{Moleküle}/\text{cm}^3]$  aufgetragen, die Extinktion  $E$  ist dimensionslos. Die Fehlerbalken der Messwerte entsprechen  $1,5\%$  des Messwertes, dies entspricht dem Betrag der Standardabweichung des Spektrums bei dieser Wellenlänge.

Die lineare Regression der Datenpunkte ergibt eine Gerade der Funktion  $E = c \cdot 1,6 \cdot 10^{-17} + 0,0145$  bei einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,9997$ .

Die Steigung der Geraden entspricht nach Formel 9 (Seite 17) dem Produkt aus der Weglänge durch den Reaktor und dem Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$ . Der y-Achsenabschnitt zeigt an, dass die ermittelten Daten eine geringe Abweichung zum Bouguer-Lambert-Beer Gesetz aufweisen.

### 5.3.13 5-Methyl-2-nitrophenol (5M2NP)

5-Methyl-2-nitrophenol gehört zu der Gruppe der ortho-substituierten Nitrophenole. In ortho-Position zur Phenolgruppe befindet sich die Nitrogruppe. In meta-Position zur Phenolgruppe und in para-Position Nitrogruppe befindet sich eine Methylgruppe. 5M2NP weist laut Literatur einen Schmelzpunkt von  $53\text{-}56^\circ\text{C}$  auf, ein Siedepunkt ist nicht angegeben. Der Flammpunkt liegt bei  $109^\circ\text{C}$ . Die molare Masse beträgt  $153,1354\text{g}/\text{mol}$ .

Tabelle 5.29: 5-Methyl-2-nitrophenol

CAS-Nummer	700-38-9
Hersteller	Aldrich
Lot.Nr	07419JQ
Reinheit laut Hersteller	97%
Reinheit gemessen	99,8%
Schmelzpunkt	$53 - 56^\circ\text{C}$
Flammpunkt	$109^\circ\text{C}$
molare Masse	$153,1354\text{g}/\text{mol}$

[CHEMICALBOOK, 2011]

Die Reinheit der Substanz wurde auf dem Gebinde mit  $97\%$  angegeben. Das verwendete Gebinde befand sich schon länger im Besitz der Universität Wuppertal und war bereits eine unbekannte Zeit geöffnet. Es wurde daher eine Reinheitskontrolle durchgeführt. Die Reinheitskontrolle geschah nach dem im Anhang A.1 beschriebenen Verfahren.

---

Die Reinheit der Substanz wurde mit 99,8% bestimmt und lag somit über der Mindestangabe des Herstellers Aldrich. Die im Folgenden angegebenen Konzentrationen berücksichtigen den Wert der Reinheitskontrolle.

Von 5M2NP wurden Spektren in Gas- und Flüssigphase aufgenommen. Für beiden Spektren wurde die Substanz in Dichlormethan gelöst und vermessen. Für das Flüssigphasespektrum wurden an 3 Messtagen 3 unabhängig voneinander hergestellte Stammlösungen unterschiedlicher Konzentration hergestellt. Die Stammlösungen wurden in mehreren Schritten verdünnt und bei verschiedenen Konzentrationen vermessen. Die Messungen fanden im Konzentrationsbereich von  $7,8 \cdot 10^{-4} \text{g/L}$  bis  $3,9 \cdot 10^{-2} \text{g/L}$  entsprechend  $3,1 \cdot 10^{15} \text{Moleküle/cm}^3$  bis  $1,5 \cdot 10^{17} \text{Moleküle/cm}^3$  statt.

Durch Mittelwertbildung von 18 Einzelspektren ergibt sich das Flüssigphasespektrum. Mit einem Datenintervall von  $1,0 \text{nm}$  wurde das UV Flüssigphasespektrum im Bereich  $233 \text{nm}$  bis  $600 \text{nm}$  aufgenommen. In Abbildung 5.34 ist in blau das Flüssigphasespektrum im Abschnitt von  $233 \text{nm}$  bis  $405 \text{nm}$  gezeigt. Die rote Kurve im Abschnitt von  $284,5 \text{nm}$  bis  $404,1 \text{nm}$  zeigt ergänzt von der schwarz gepunkteten Linie das Gasphasespektrum.

Das Flüssigphasespektrum weist zwei Maxima auf. Die Maxima liegen bei  $294 \text{nm}$  und einer Cross section von  $(3,51 \pm 0,13) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$  und bei  $355 \text{nm}$  mit einer Cross section von  $(1,80 \pm 0,06) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$ . Im Bereich von  $424 \text{nm}$  bis  $600 \text{nm}$  beträgt die Standardabweichung des Messwertes mehr als 50%. Oberhalb von  $424 \text{nm}$  kann somit keine Absorption des Analyten festgestellt werden.

Die Diskussion der spektroskopischen Übergänge und die Zuordnung der molekularen Anregung erfolgt in Abschnitt 5.4.

Der Fehler der Spektren nehmen bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Werte an. Die Diskussion der Fehler befindet sich in Abschnitt A.4. In Tabelle 5.31 sind die prozentualen Standardabweichungen des 5M2NP Flüssigphasespektrums und sowie des Gasphasespektrums abschnittsweise angegeben. Die in Tabelle 5.31 aufgeführten Standardabweichungen für  $\lambda_{max}$  geben die Größe der Fehlerbalken in y-Richtung in Abbildung 5.35 an.

In Abbildung 5.35 ist die Linearität der Extinktionen des Flüssigphasespektrums dargestellt. Die gezeigten Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung des Maximums bei  $294 \text{nm}$ . In x-Richtung sind keine Fehlerbalken dargestellt, siehe hierzu Abschnitt A.4.

An verschiedenen Messtagen wurden jeweils voneinander unabhängige Stammlösungen hergestellt, in mehreren Schritten verdünnt und bei verschiedenen Konzentrationen vermessen.

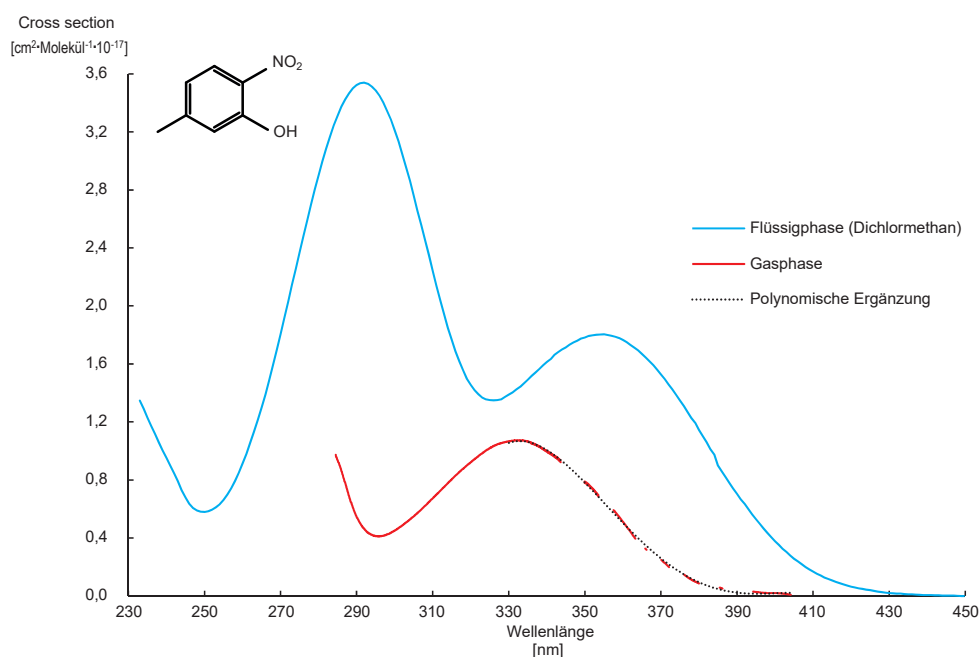


Abbildung 5.34: 5-Methyl-2-nitrophenol, gemeinsame Darstellung der Cross sections von Gas- und Flüssigphase zur Basis e. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan gewählt, sowohl für die Flüssigphase als auch als Lösungsmittel zur erleichterten Aufgabe in die Gasphase. Das Datenintervall der Flüssigphase beträgt  $1\text{nm}$ , das Datenintervall der Gasphase beträgt  $0,068\text{nm}$ . Das Gasphasespektrum besteht aus 2 Abschnitten. Wegen Artefakten im Bereich von  $344\text{nm}$  bis  $395\text{nm}$  wird die Kurve durch eine polynomische Trendlinie 6. Grades ergänzt, um den Verlauf in diesem Bereich zu verdeutlichen. Der Bereich  $450\text{nm}$  bis  $600\text{nm}$  weist in der Flüssigphase keine Absorption auf, eine Darstellung dieses Abschnittes entfällt daher.

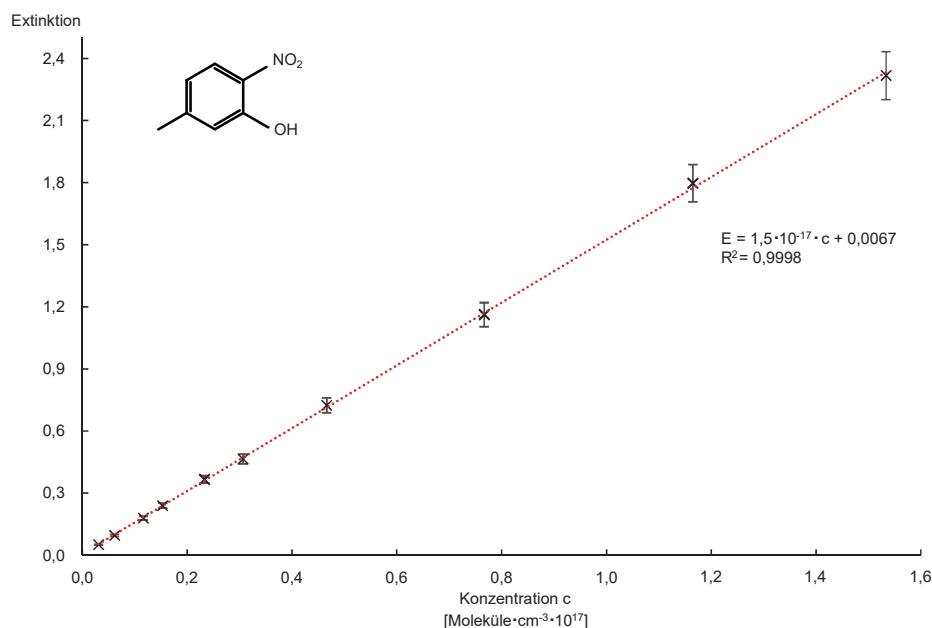


Abbildung 5.35: 5-Methyl-2-nitrophenol, Darstellung der Linearität der Extinktion der UV Flüssigphase, bezogen auf verschiedene Analytkonzentrationen. Aufgetragen ist die Extinktion  $E$  im Maximum des UV Flüssigphasespektrums bei  $294\text{nm}$ . Die Fehlerbalken in  $y$ -Richtung entsprechen mit  $1,5\%$  der Standardabweichung im Maximum, Fehlerbalken in  $x$ -Richtung sind nicht dargestellt, siehe hierzu Abschnitt A.4.

Die minimalen und maximalen Analytkonzentrationen der Flüssigphase sowie die minimalen und maximalen Analytkonzentrationen in der Gasphase sind in Tabelle 5.32 aufgelistet.

Die Spektren ergeben sich jeweils als Mittelwert aus mehreren Einzelmessungen. Die Anzahl der Messtage und die Summe der Messungen sind ebenfalls in Tabelle 5.32 detailliert aufgelistet. Die dort angegebene Anzahl an Messungen in der Gasphase bezieht sich auf 100 Einzelspektren, welche vorab zu einem Spektrum gemittelt wurden.

In Abbildung 5.34 sind das Gasphasespektrum sowie das Flüssigphasespektrum der Dichlormethanlösungen dargestellt. Die rote Kurve des Gasphasespektrums wird durch die schwarz gepunktete polynomische Trendlinie im Bereich der Artefakte ergänzt. Die Diskussion der Artefakte erfolgt im Abschnitt A.4.3.

Die Auftragung der Extinktion des UV Gasphasespektrums bei  $333\text{nm}$  und sowie der Extinktion des IR Spektrums bei  $1335\text{cm}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Konzentration ist in Abbildung 5.36 gezeigt. Die Extinktion  $E$  ist dimensionslos, die Konzentration wird in  $[\text{Moleküle} \cdot \text{cm}^{-3}]$  aufgetragen.

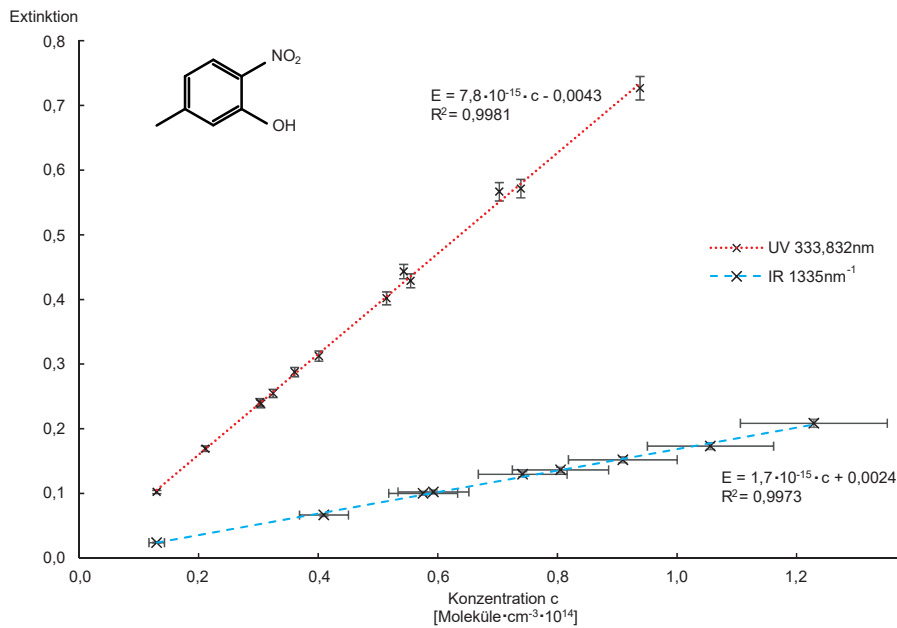


Abbildung 5.36: 5-Methyl-2-nitrophenol: Linearität der UV und IR Extinktion bezogen auf verschiedene Analytkonzentrationen in der Gasphase. Aufgetragen ist die Extinktion  $E = \lg(I_0/I)$  im Maximum des UV Gasphasenspektrums bei  $333\text{nm}$  gegen die dazugehörige Analytkonzentration. Die Fehlerbalken zeigen in y-Richtung mit  $2,0\%$  die Standardabweichung im Maximum an. In x-Richtung wird nur bei den IR Daten ein Fehler angezeigt, dieser beträgt  $10\%$  des Messwertes. Fehlerbalken in x-Richtung sind nicht dargestellt, siehe hierzu Abschnitt A.4.

Die Fehlerbalken in y-Richtung entsprechen der Standardabweichung der UV Gasphasemessung im Maximum bzw. der Standardabweichung der angegebenen Wellenzahl des IR Spektrums. Es sind nur für den IR Bereich Fehler in x-Richtung gezeigt, siehe hierzu Abschnitt A.4. Die lineare Regression der Datenpunkte ergibt eine Gerade. Die Funktionen und ihre Bestimmtheitsmaße sind in der Abbildung angegeben.

Der Fehler der Spektren nehmen bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Werte an. Die Diskussion der Fehler befindet sich in Abschnitt A.4.

Tabelle 5.30: 5-Methyl-2-nitrophenol Maxima, Schulter und Cross sections

Maxima		
	Wellenlänge [nm]	Cross section $\left[ \frac{cm^2}{Molekül} \cdot 10^{-17} \right]$
Dichlormethan	294	$3,51 \pm 0,13$
	355	$1,80 \pm 0,06$
UV Gasphase	333	$1,07 \pm 0,04$

---

	Wellenzahl [ $cm^{-1}$ ]	Cross section	
		$\left[ \frac{cm^2}{Molekül} \cdot 10^{-19} \right]$	$\left[ \frac{1}{ppmV \cdot m} \cdot 10^{-4} \right]$
IR Gasphase	1332	$3,56 \pm 0,14$	$8,47 \pm 0,33$
	1335	$3,58 \pm 0,16$	$8,52 \pm 0,36$
	1596	$2,68 \pm 0,11$	$6,39 \pm 0,31$
	1603	$2,84 \pm 0,12$	$6,76 \pm 0,34$

Tabelle 5.31: 5-Methyl-2-nitrophenol Standardabweichungen bezogen auf die Wellenlänge

	Wellenlänge [nm] – [nm]	Standardabweichung [%]
Dichlormethan	233 - 235	3 - 5
	236 - 264	5 - 15
	265 - 397	1 - 5
	398 - 407	5 - 10
	408 - 423	> 10
	424 - 600	> 50
	$\lambda_{max}$ 294	1,5
UV Gasphase	284 - 380	1 - 4
	381 - 394	4 - 10
	395 - 404	> 10
	$\lambda_{max}$ 333	2,0



Tabelle 5.32: 5-Methyl-2-nitrophenol Anzahl der Messtage, Messungen und Analytkonzentrationen

	Anzahl	Konzentration	
	Messungen (Messtage)	Minimum [g/L] [Moleküle/cm <sup>3</sup> ]	Maximum [g/L] [Moleküle/cm <sup>3</sup> ]
Dichlormethan	18 (3)	$7,8 \cdot 10^{-4}$ $3,1 \cdot 10^{15}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$ $1,5 \cdot 10^{17}$
Gasphase UV (1. Abschnitt)	13 (2)	$1,3 \cdot 10^{13}$	$9,4 \cdot 10^{13}$
Gasphase UV (2. Abschnitt)	8 (2)	$3,6 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{14}$
Gasphase IR	9 (2)	$1,3 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^{14}$

---

## 5.4 Zuordnung spektroskopischer Übergänge

Bei der gemeinsamen Betrachtung der Flüssigphasenspektren der Dichlormethanolösungen aller untersuchten Analyten, dargestellt in Abbildung 5.37, fallen sofort die Ähnlichkeiten der Spektren auf. In Abschnitt A sind die Spektren der phenolischen Verbindungen gezeigt, die der nicht-phenolischen in Abschnitt B.

In Abschnitt A weisen mit Ausnahme des 3M4NP alle phenolischen Verbindungen zwei Maxima auf, sie befinden sich in den Bereichen von  $273\text{nm}$  bis  $294\text{nm}$  sowie von  $348\text{nm}$  bis  $371\text{nm}$ .

In Abschnitt B zeigen alle Spektren nur ein Maximum, dies liegt mit Ausnahme des Maximums von 26DNT jeweils im Bereich von  $255\text{nm}$  bis  $278\text{nm}$ . Das Maximum des Spektrums von 26DNT liegt bei  $237\text{nm}$ .

Betrachtet man nun Abschnitt A und B im Vergleich, lässt ein erster Blick den Schluss zu, dass der Übergang bei  $359,5 \pm 11,5\text{nm}$  in Abschnitt A aus einer Anregung der *OH*-Gruppe resultieren könnte. Die Anregungen im Bereich  $273\text{nm}$  bis  $294\text{nm}$  (Abschnitt A) und  $255\text{nm}$  bis  $278\text{nm}$  (Abschnitt B) könnten der Anregung der Nitrogruppe zugeordnet werden.

Die unterschiedliche Lagen lassen sich über den Einfluss des *+M*-Effektes der *OH*-Gruppe und dem daraus resultierenden Shift erklären. Die Zuordnung der Anregung der *OH*-Gruppe wird jedoch durch das Spektrum des 3M4NP in Frage gestellt.

Der Unterschied zwischen dem 3M4NP und den anderen phenolischen Verbindungen liegt darin, dass die *OH*-Gruppe beim 3M4NP sich nicht in ortho-Position zur Nitrogruppe befindet.

Chen et al. [CHEN et al., 2011] weist der Anregung im Bereich des nahen UV dem  $\pi$  (*Benzol Ring*)  $\rightarrow \pi^*$  (*Nitro Gruppe*) Übergang zu, dies widerspricht aber dem Spektrum des 3M4NP. Eine Erklärung zu den unterschiedlichen Spektren der phenolischen Analyten liefert hingegen Ernst et al.. In einer experimentellen und theoretischen Studie [ERNST et al., 2015] wurde gezeigt, dass der Relaxationsprozess der  $S_1 \rightarrow S_0$  Anregung über eine als Zwischenstufe vorübergehend gebildete *HONO*-Gruppe verläuft. Nach der Charge Transfer Anregung in den angeregten  $S_1$  ( $\pi\pi^*$ ) Zustand kombiniert mit einer Torsionsschwingung, kann es hierüber auch zu einer *HONO* Bildung kommen [ERNST et al., 2015]. Diese *HONO* Bildung, ursprünglich postuliert von Bejan [BEJAN, 2006] verläuft über ein Intermediat zwischen dem Proton der phenolische *OH*-Gruppe und der  $\text{NO}_2$ -Gruppe entsprechend der Anregung im Bereich von  $359,5 \pm 11,5\text{nm}$  (Abbildung 5.38 Abschnitt II).

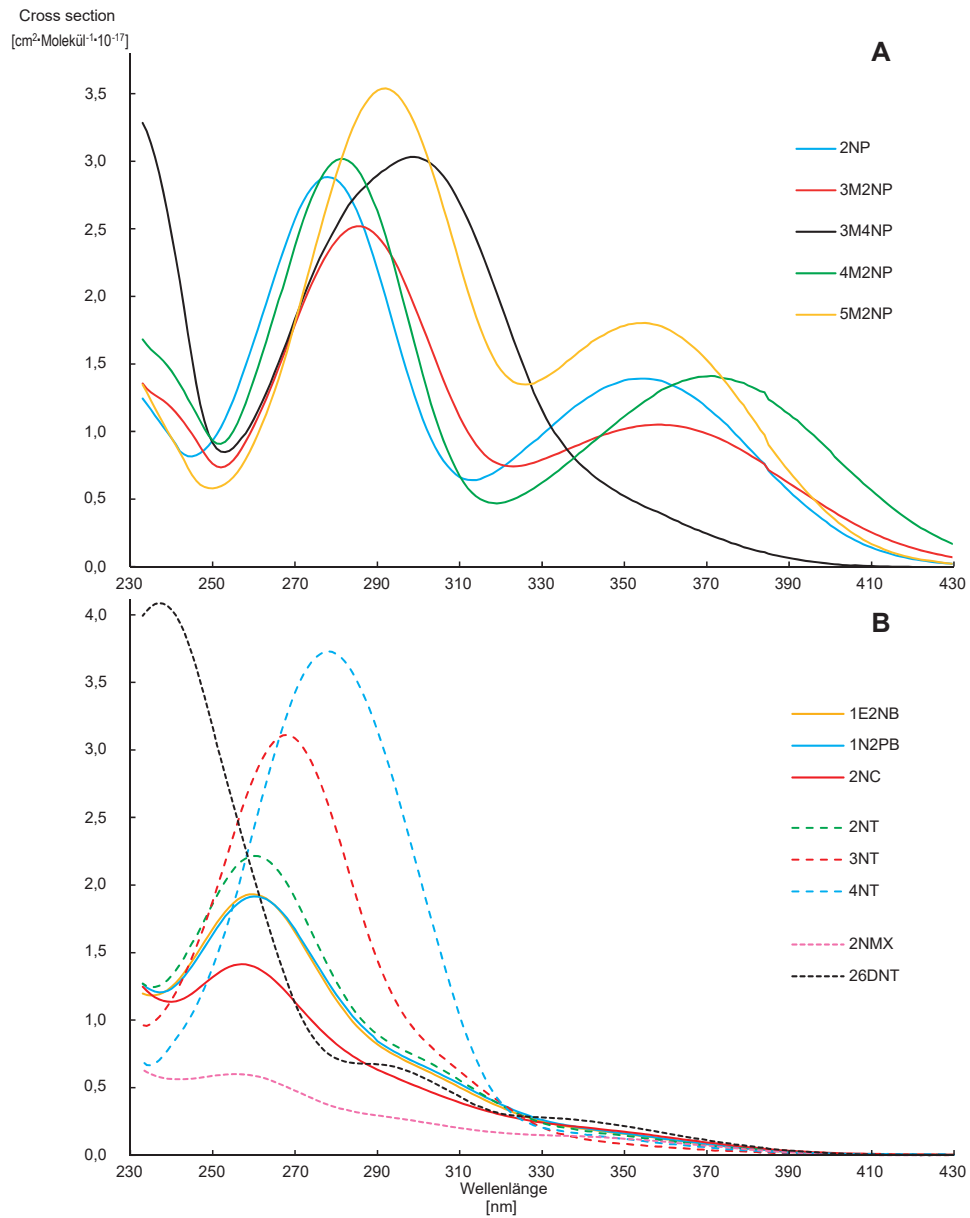


Abbildung 5.37: Alle flüssigphase Spektren der Dichlormethanolösungen.

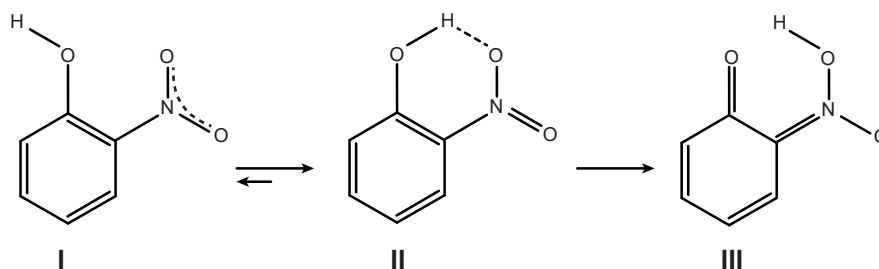


Abbildung 5.38: Protontransfer als Vorstufe zur *HONO* Abspaltung im Nitroaromaten am Beispiel des 2NP. Bildung eines Intermediates (II) [BEJAN, 2006].

Gestützt wird diese These der Absorption durch die Bildung des Intermediates durch die Untersuchungen von Egerton et al. [EGERTON et al., 2005]. Die Autoren beschreiben, dass bei einer wässrigen 2NP Lösung beim pH Wert von 5,2 ein Maximum bei  $350\text{nm}$  detektierbar ist, welches bei Erhöhung des pH Wertes auf 8,5 verschwindet. Bei pH 8,5 bildet sich zwar ein Phenolat, jedoch kein Intermediat, da das Proton der phenolischen *OH*-Gruppe bevorzugt mit den  $\text{OH}^-$  Ionen des Lösemittels statt mit der benachbarten  $\text{NO}_2$ -Gruppe reagiert.

3M4NP kann kein *HONO* Intermediat bilden, daher fehlt hier der Übergang im Bereich von  $359,5 \pm 11,5\text{nm}$ . 3M4NP wurde von Habeeb et al. [HABEEB und KHARABA, 2003] gelöst in Acetonitril und Methanol untersucht, für beide Lösemittel wurde ein Maximum bei  $305\text{nm}$  gefunden, welchem Habeeb et al. einer Charge Transfer Anregung zuordnen.

Das Maximum des 3M4NP ist asymmetrisch und weist eine Schulter auf, dies deutet auf einen spektroskopischen Übergang im Bereich von ca.  $286\text{nm}$  hin. Es könnte sich hierbei um die verbotene Anregung der *OH*-Gruppe handeln [HESSE et al., 1991].

In Abschnitt B weisen alle Spektren nur ein Maximum auf. Das Maximum der Spektren, mit Ausnahme das des 26DNT, liegt jeweils im Bereich von  $255\text{nm}$  bis  $278\text{nm}$ . Das Maximum von 26DNT befindet sich bei  $237\text{nm}$ .

Der Übergang in dem Bereich bei  $266,5 \pm 11,5\text{nm}$  sowie das Maximum des 26DNT bei  $237\text{nm}$  wird in Anlehnung an [ABBOTT et al., 2002] der Anregung in den  $S_2$  Zustand zugeordnet, welcher der Anregung der  $\text{NO}_2$ -Gruppe entspricht.

Eine Diskussion und Zuordnung der spektroskopischen Übergänge der im IR beobachteten Übergänge findet im Rahmen dieser Arbeit nicht statt. Hinweise zur Zuordnung finden sich jedoch bei Mahadevan et al. [MAHADEVAN et al., 2011] (3M2NP), Cruisset et al. [CUISSET et al., 2014]

(2NT, 26DNT) sowie Kovacs et al. [KOVACS et al., 1998] (2NP) und Jagiella et al. [JAGIELLA und ZABEL, 2007] (2NP).

## 5.5 Einflüsse von Substituenten auf das Spektrum

Substituenten haben, wie im Kapitel 3.4.2 beschrieben, unterschiedliche Einflüsse auf das Spektrum des Analyten. Speziell bei den mesomeren Effekten  $+M$  und  $-M$  ist es von Bedeutung, in welcher Position sich die Substituenten am Benzolgrundgerüst zueinander befinden. Bei dem  $+I$ -Effekt muss beachtet werden, dass  $I$ -Effekte schwache Effekte mit geringer Reichweite sind. Quadratisch zur Entfernung nimmt der Einfluß des Effektes ab.

Die Auxochrome der untersuchten Analyten sind die Alkylgruppen und die  $OH$ -Gruppe. Die  $NO_2$ -Gruppe ist ein Antiauxochrom. Auxochrome wirken bathochrom, Antiauxochrome können dies verstärken, sofern sie bei der Delokalisation des  $\pi$ -Elektronensystems mitwirken. Im Folgenden werden daher die Spektren ähnlicher Moleküle miteinander verglichen, um das Zusammenspiel der Substituenten am Benzolring zu betrachten.

### 5.5.1 Auxochrome im Vergleich

Durch den Vergleich der Spektren von 2NP und 2NT werden die unterschiedlichen Einflüsse der  $CH_3$ -Gruppe ( $+I$ -Effekt) und der  $OH$ -Gruppe ( $-I$ - und  $+M$ -Effekt) deutlich.

In Abbildung 5.40 ist in blau das Spektrum von 2NP und in rot das Spektrum von 2NT gezeigt. Das Maximum, welches der Anregung der  $NO_2$  entspricht, liegt bei 2NT bei  $260nm$ , während sich der selbe Übergang bei 2NP bei  $278nm$  befindet.

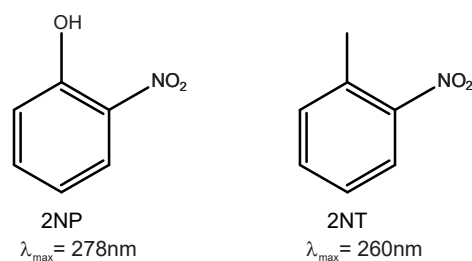


Abbildung 5.39: Strukturformeln von 2NP und 2NT.

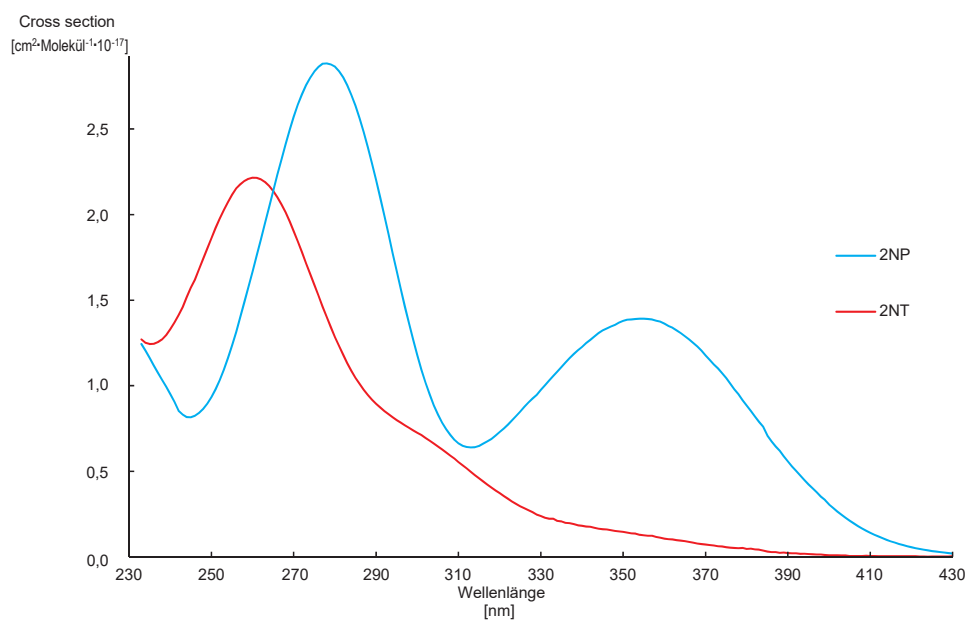


Abbildung 5.40: Spektrenvergleich von 2NT und 2NP.

Tabelle 5.33: 2NP, 2NT u Flüssigphasemaxima der Dichlormethanolösungen

Name	Matrix	Maximum [nm]	Cross section [ $\frac{cm^2}{Molekül^{-1} \cdot 10^{-17}}$ ]
2NP		278	$2,88 \pm 0,11$
		354	$1,39 \pm 0,07$
2NT		260	$2,22 \pm 0,05$

Der Übergang des 2NP bei  $354\text{nm}$  gehört, wie in Abschnitt 5.4 erläutert, zum *HONO* Intermediat und ist beim 2NT nicht zu finden. Ein hierzu vergleichbarer Protontransfer von der  $\text{CH}_3$ -Gruppe zur  $\text{NO}_2$ -Gruppe findet nicht statt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Einfluss der *OH*-Gruppe auf die Lage der  $\text{NO}_2$  Anregung wegen des  $+M$ -Effektes deutlich stärker ist als der  $+I$ -Effekt der  $\text{CH}_3$ -Gruppe.

### 5.5.2 Induktiver Effekt in ortho- Position zu der Nitrogruppe

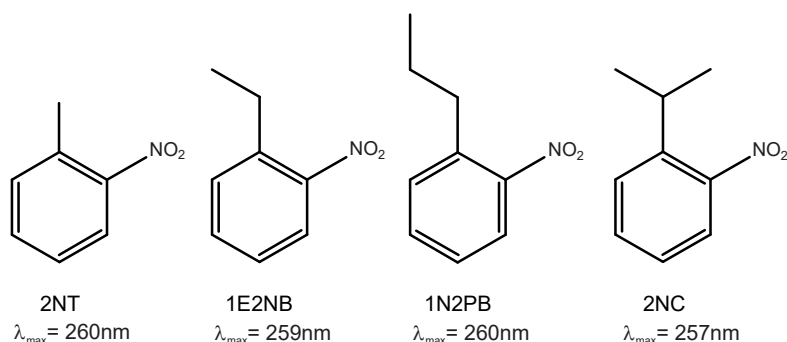


Abbildung 5.41: Strukturformeln von 2NT, 1E2NB, 1N2PB und 2NC.

Aliphatische Substituenten mit zunehmender Größe oder Verzweigung werden beim Vergleich der Spektren von 2NT, 1E2NB, 1N2PB und 2NC in Relation zueinander gebracht. Bei allen in dieser Gruppe betrachteten Molekülen befindet sich der aliphatische Substituent, welcher einen  $+I$ -Effekt aufweist, in ortho Position zur Nitrogruppe, welche einen  $-M$ -Effekt aufweist.

Der einzige Unterschied der Moleküle liegt somit in der Größe des induktiven Effektes. Die Isopropylgruppe  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  des 2NC weist den größten  $+I$ -Effekt auf. Von der Propylgruppe des 1N2PB über die Ethylgruppe des 1E2NB zur Methylgruppe des 2NT nimmt er ab. Die Lage des Maximums der jeweiligen Spektren zeigt jedoch, wie gering der  $+I$ -Effekt ist, es ergibt sich lediglich eine Differenz der Maxima von bis zu  $3\text{nm}$ .

Die Werte der Cross sections hingegen zeigen einen leichten Unterschied. In Tabelle 5.5.2 sind die Werte aufgelistet. Mit zunehmendem induktiven Effekt reduziert sich die Cross section.

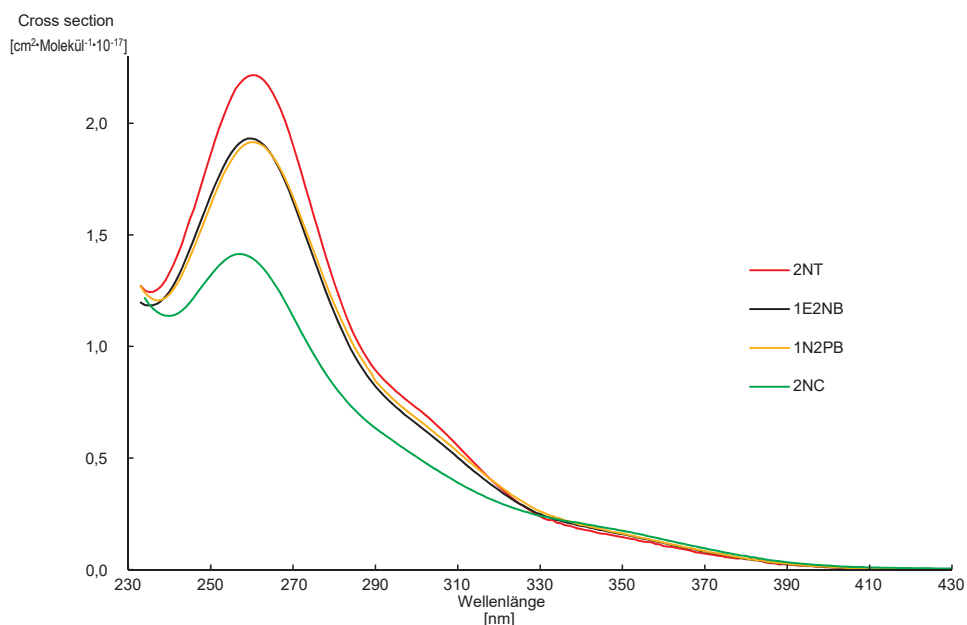


Abbildung 5.42: Spektrenvergleich von 2NT, 1E2NB, 1N2PB und 2NC.

Tabelle 5.34: 2NT, 1E2NB, 1N2PB und 2NC Flüssigphasemaxima der Dichlormethanolösungen

Name	Maximum [nm]	Cross section [ $\frac{cm^2}{Molekül^{-1} \cdot 10^{-17}}$ ]
2NT	260	$2,22 \pm 0,05$
1E2NB	259	$1,93 \pm 0,06$
1N2PB	260	$1,91 \pm 0,11$
2NC	257	$1,41 \pm 0,03$

### 5.5.3 Induktiver Effekt in ortho-, meta- und para-Position zur Nitrogruppe

In diesem Abschnitt wird der induktiver Effekt in ortho-, meta- und para-Position bezogen auf die Nitrogruppe betrachtet. Hierzu werden in zwei Gruppen je drei Moleküle und deren Spektren der Dichlormethanolösungen miteinander in Relation gesetzt.

In Abbildung 5.44 sind in Abschnitt A die Spektren von 2NT, 3NT und 4NT gezeigt, in Abschnitt B sind die Spektren von 3M2NP, 4M2NP und 5M2NP zu sehen. Auffällig ist, dass sich bei den Spektren in Abschnitt A die



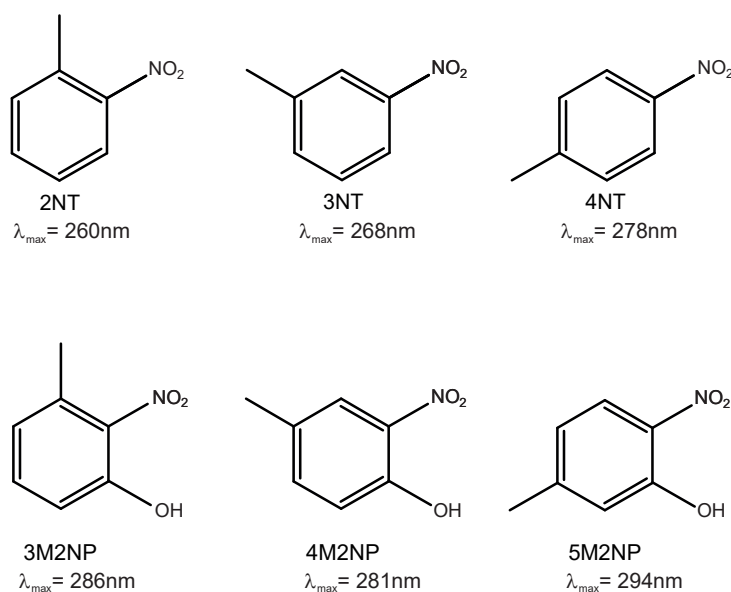


Abbildung 5.43: Strukturformeln von 2NT, 3NT, 4NT, 3M2NP, 4M2NP und 5M2NP.

Maxima von 2NT über 3NT zu 4NT in den langwelligen Bereich verschoben. Zusätzlich nimmt der Wert der Cross sections zu. Auf den ersten Blick ist ein klarer Trend des induktiven Effektes der  $CH_3$ -Gruppe bezogen auf ihre Entfernung zur Nitrogruppe zu sehen.

Mit zunehmender Entfernung der Methylgruppe zur Nitrogruppe sowie der daraus resultierenden Abschwächung des  $+I$ -Effektes kommt es zu einer zunehmenden Bathochromie des Maximums. Wie in Abschnitt 3.4.3 erwähnt, ist das Zusammenspiel der auxochromen und antiauxochromen Gruppen in einem Molekül entscheidend für die Lage der Absorptionsmaxima.

Der  $-M$ -Effekt der  $NO_2$ -Gruppe ist deutlich stärker als der  $+I$ -Effekt der  $CH_3$ -Gruppe. Die mesomeren Grenzformeln, die durch den  $-M$ -Effekt der  $NO_2$ -Gruppe begünstigt werden, führen zu temporären positiven Ladungen in ortho- und para-Position. Gezeigt wird dies am Beispiel des Nitrobenzols in Abbildung 5.45. Der  $+I$ -Effekt der Methylgruppe des 2NT und des 4NT stabilisieren diese Ladungen jeweils. Der  $+I$ -Effekt des 3NT wirkt in meta-Position zur  $NO_2$ -Gruppe, er nimmt keinen Einfluß auf die Stabilität der durch Nitrogruppen hervorgerufenen mesomeren Grenzformen. Der Literaturwert für den  $NO_2$  Übergang des Nitrobenzols liegt bei  $\lambda_{\max} = 269\text{nm}$  (gelöst in Wasser) [HESSE et al., 1991], dies entspricht nahezu dem Wert des Maximums von 3NT (gelöst in Dichlormethan). Der geringe Einfluss des induktiven Effektes der Methylgruppe auf das Spektrum des 3NT ist somit offensichtlich.

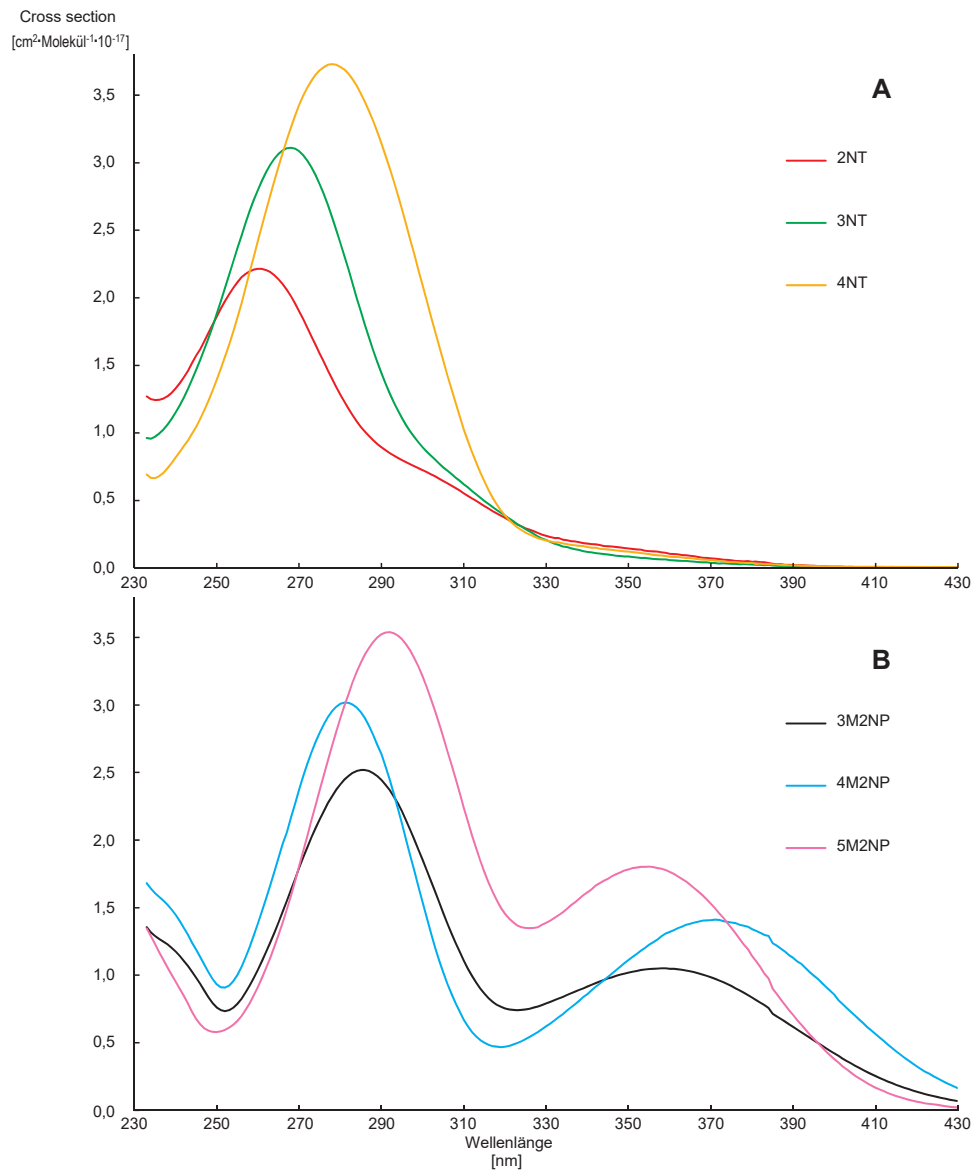


Abbildung 5.44: Spektrenvergleich von 2NT, 3NT und 4NT sowie 3M2NP, 4M2NP und 5M2NP.

Tabelle 5.35: 2NT, 3NT und 4NT sowie 3M2NP, 4M2NP und 5M2NP Flüssigphasemaxima der Dichlormethanolösungen

Name	Maximum [nm]	Cross section [ $\frac{cm^2}{Molekül^{-1} \cdot 10^{-17}}$ ]
2NT	260	$2,22 \pm 0,05$
3NT	268	$3,11 \pm 0,10$
4NT	278	$3,73 \pm 0,10$
3M2NP	286	$2,52 \pm 0,14$
	358	$1,05 \pm 0,07$
4M2NP	281	$3,01 \pm 0,11$
	371	$1,41 \pm 0,05$
5M2NP	294	$3,51 \pm 0,13$
	355	$1,80 \pm 0,06$

Bei den Molekülen der Spekten aus Abschnitt B wandert die  $CH_3$ -Gruppe genau wie in Abschnitt A von der ortho- über die meta- zur para-Position, bezogen auf die Nitrogruppe. Zusätzlich befindet sich im Molekül eine  $OH$ -Gruppe in ortho-Position zur Nitrogruppe. Anders als in Abschnitt A wandern die Maxima der  $NO_2$  Anregung mit steigender Wellenlänge vom 4M2NP über das 3M2NP zum 5M2NP. Bezogen auf die Analyten aus Abschnitt A hat sich die erwartete Reihenfolge von 4M2NP und 3M2NP miteinander vertauscht. Bei genauer Betrachtung hat jedoch nur 3M2NP seine Position verändert. Die Höhe der Cross Sections des  $NO_2$  Überganges hingegen nimmt analog zu Abschnitt A von 3M2NP über 4M2NP zu 5M2NP zu.

Genau wie bei den Molekülen des Abschnittes A ist es bei der Betrachtung der Spektren notwendig, das Wechselspiel der Effekte aller Molekülgruppen

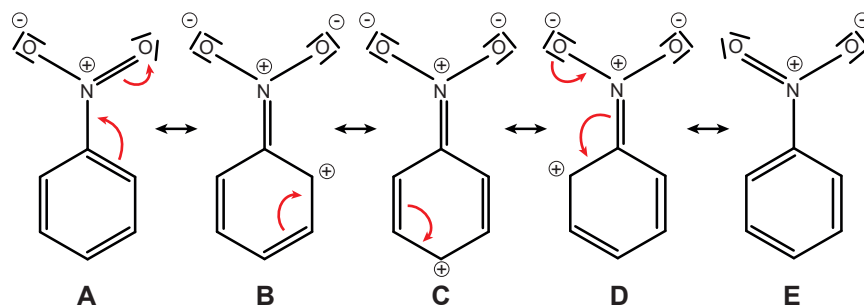


Abbildung 5.45: Mesomere Grenzformeln des Nitrophenol.

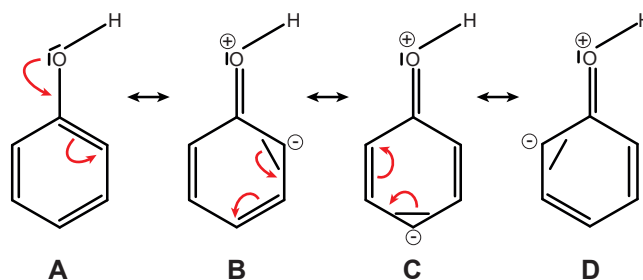


Abbildung 5.46: Mesomere Grenzformeln des Phenol.

zu betrachten. Zu dem  $-M$ -Effekt der  $NO_2$ -Gruppe und dem  $+I$ -Effekt der  $CH_3$ -Gruppe kommt bei den Molekülen des Abschnittes B noch der  $+M$ -Effekt der  $OH$ -Gruppe. Der Einfluss des  $+M$ -Effektes der  $OH$ -Gruppe wird in Abbildung 5.46 am Beispiel des Phenols gezeigt.

Die mesomeren Grenzformeln der Nitrogruppe vgl. Abbildung 5.45 führen zu temporären positiven Ladungen in ortho- und para-Position zur Nitrogruppe. Der  $+M$ -Effekt der  $OH$ -Gruppe bewirkt hingegen temporäre negative Ladungen in ortho- und para-Position zur  $OH$ -Gruppe vgl. Abbildung 5.46.

Neben dem  $+I$ -Effekt der Methylgruppe und dem  $-M$ -Effekt der Nitrogruppe müssen auch der  $+M$ -Effekt und der  $-I$ -Effekt der  $OH$ -Gruppe bei der Betrachtung der Lage der Maxima berücksichtigt werden.

Bringt man die mesomeren Grenzstrukturen der Abbildungen 5.45 und 5.46 miteinander in Verbindung, zeigt sich, dass die Ladungen, bei ortho-Stellung von  $NO_2$  und  $OH$ -Gruppe zueinander, alternierend am Benzolring angeordnet sind und sich so perfekt ergänzen. Bringt man nun die Methylgruppe in die 2NP-Grundstruktur ein, fällt auf, dass es kaum Unterschiede in den Positionen der Methylgruppe gibt. Lediglich beim 4M2NP kann durch den  $+I$ -Effekt in meta-Position zur Nitrogruppe und in para-Position zur Phenolgruppe ein geringer Nachteil bei Grenzformel C festgestellt werden, da sich die Ladungsverschiebung der Methylgruppe mit der negativen Ladung am Kohlenstoff abstößt. Ein Erklärung für die Lage des Maximums des 3M2NP ergibt sich hierdurch nicht.

Brown und Reagan untersuchten den Effekt der sterischen Hinderung der Schwingungen der Nitrogruppe in ortho-substituierten Nitroaromaten [BROWN und REAGAN, 1947] und liefern damit eine Erklärung für die Lage der Maxima der Nitrogruppe, spezielle beim 3M2NP.

Während beim 4M2NP und beim 5M2NP die Schwingungen der Nitrogruppe durch die Methylgruppe sterisch unbeeinträchtigt sind, sind sie beim 3M2NP

durch die räumliche Nähe der Wasserstoffatome der Methylgruppe zur Nitrogruppe je nach Schwingungszustand beeinträchtigt. Diese Beeinträchtigung zeigt sich in der Frequenz und somit Lage der Schwingung, als auch in der Intensität der Schwingung und der daraus resultierenden Höhe der Cross section.

#### 5.5.4 Vergleich sterischer Hinderungen in ortho-Position

Der Einfluss der sterischen Hinderung durch eine Methylgruppe in ortho-Position zur Nitrogruppe wurde bereits in Abschnitt 5.5.3 angeschnitten.

Das Spektrum des 2NT, welches lediglich eine Nitrogruppe in ortho-Position aufweist, wird in diesem Abschnitt mit den Spektren des 2NMX und des 26DNT in Relation gesetzt. Bei dem 2NMX befinden sich in beiden ortho-Positionen zu der Nitrogruppe Methylgruppen, bei dem 26DNT finden sich in ortho-Position zu einer Methylgruppe zwei Nitrogruppen. Pro Nitrogruppe weist das 26DNT somit rechnerisch nur eine halbe Methylgruppe auf. Während bei dem 2NMX eine im Vergleich zum 2NT deutlich erhöhte sterische Hinderung vorliegt, ist bei dem 26DNT eine geringere sterische Hinderung als beim 2NT zu erwarten.

In Abbildung 5.48 sind die Spektren von 2NT, 2NMX und 26DNT gezeigt. Nimmt man das Spektrum und die Cross section von 2NT als Standardwert, bewirkt die zweite Methylgruppe beim 2NMX eine Verringerung der Cross section auf weniger als ein Drittel. Bei 26DNT hingegen ist eine Verdoppelung der Cross section in Bezug auf die des 2NT festzustellen. Der Wert der Cross section des 26DNT gibt den Wert der beiden Nitrogruppen wieder, da beide chemisch identisch sind. Der nahezu doppelt so hohe Wert der Cross section ist erwartungsgemäß, da die sterische Hinderung der Nitrogruppenschwingungen durch die Methylgruppe nicht geringer wird, wenn sich die Methylgruppe zwischen zwei Nitrogruppen am Benzolring befindet. Die bezogen auf das Maximum des 2NT hypsochrome Verschiebung des Maximums des 26DNT basiert auf den  $-M$ -Effekten der beiden Nitrogruppen. Die Nitrogruppen befinden sich zueinander in meta-Position am Benzolring. Die mesomeren Grenzformeln des Nitrobenzol in Abbildung 5.45 zeigt positive Ladungen in ortho- und para-Position zur Nitrogruppe. Eine zweite Nitrogruppe in meta-Position stört die Mesomerie nicht. Die Methylgruppe weist keinen  $M$ -Effekt auf und stört die Mesomerie des 26DNT nicht, eine Hypsochromie, bezogen auf das Maximum des 2NT, ist somit nachvollziehbar.



Abbildung 5.47: Strukturformeln von 2NT, 2NMX und 26DNT.

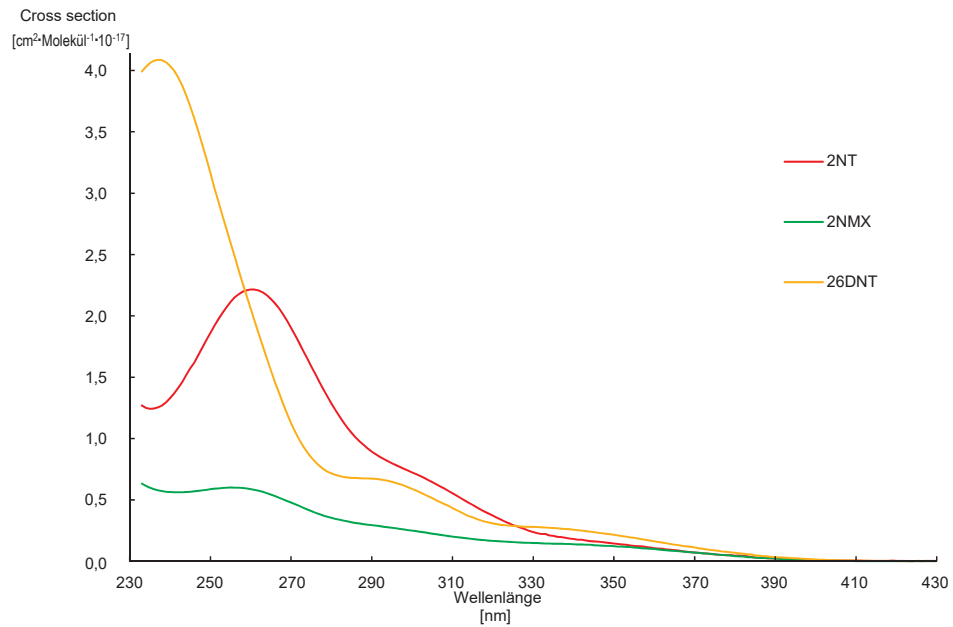


Abbildung 5.48: Spektrenvergleich von 2NT, 2NMX und 26DNT .

Tabelle 5.36: 2NT, 3NMX, 26DNT, 2NP und 3M2NP Flüssigphasemaxima der Dichlormethanolösungen

Name	Maximum [nm]	Cross section [ $\frac{\text{cm}^2}{\text{Molekül}^{-1} \cdot 10^{-17}}$ ]
2NT	260	$2,22 \pm 0,05$
2NMX	255	$0,60 \pm 0,004$
26DNT	237	$4,09 \pm 0,20$

## 5.6 Vergleich mit Literaturdaten

Werden Daten und Ergebnisse verschiedener Gruppen miteinander verglichen, kommt es im Normalfall zu Abweichungen untereinander. Im besten Fall liegen die Ergebnisse verschiedener Gruppen innerhalb der sich überschneidenden Fehlergrenzen aller gefundenen Ergebnisse. Wurden alle Ergebnisse mit der selben Messmethode ermittelt, sollte dies der Normalfall sein. Unterschiedliche Arbeitsgruppen verwenden jedoch oft verschiedene experimentelle Ansätze und Versuchsaufbauten zur Klärung teilweise sehr unterschiedlicher Fragestellungen, in diesem Fall wird die Vergleichbarkeit der Experimente und Ergebnisse oft erschwert.

In der Spektroskopie ist die Höhe der Extinktion von der Auflösung abhängig, diese ergibt sich aus dem Versuchsaufbau und der Güte der Messung.

Tabelle 5.37: Vergleich der IR Cross sections mit Literaturwerten

	Matrix	$\nu_{max}$ [ $cm^{-1}$ ]	Cross section [ $\frac{cm^2}{Molekül} \cdot 10^{-19}$ ]	Ref.	Abweichung zu dieser Arbeit
2NP	$N_2$ gas	1343	$4,21 \pm 0,47$	a	+18%
	$N_2$ gas	1344	$3,54 \pm 0,18$	b	
3M2NP	$N_2$ gas	1351	$2,23 \pm 0,20$	a	+5%
	$N_2$ gas	1352	$2,12 \pm 0,14$	b	-
	$N_2$ gas	1609	$4,46 \pm 0,38$	a	+5%
	$N_2$ gas	1609	$4,23 \pm 0,31$	b	-
4M2NP	$N_2$ gas	1191	$2,75 \pm 0,02$	a	+24%
	$N_2$ gas	1191	$2,22 \pm 0,10$	b	-
5M2NP	$N_2$ gas	1335	$4,35 \pm 0,13$	a	+22%
	$N_2$ gas	1335	$3,58 \pm 0,16$	b	-
	$N_2$ gas	1603	$3,46 \pm 0,12$	a	+22%
	$N_2$ gas	1603	$2,84 \pm 0,12$	b	-

<sup>a</sup> [OLARIU et al., 2002]

<sup>b</sup> diese Arbeit

Tabelle 5.38: Vergleich der UV Cross sections mit Literaturwerten

	Matrix	$\lambda_{max}$ [nm]	Cross section $\left[ \frac{cm^2}{Molekül} \cdot 10^{-17} \right]$	Ref.	Abweichung zu dieser Arbeit
2NP	$H_2O$ lq.	277,3	2,10	a	+22%
	$H_2O$ lq.	277	$1,72 \pm 0,06$	b	-
	$H_2O$ lq.	351,7	1,06	a	+26%
	n.A. lq.	350	1,04	c	+24%
	$H_2O$ lq.	351	1,17	d	+40%
	$H_2O$ lq.	351	$0,838 \pm 0,032$	b	-
	$N_2$ gas	332	1,41	a	+46%
	Luft gas	336-339	1,68	c	+73%
	$N_2$ gas	332	$0,969 \pm 0,058$	b	-
3M2NP	Luft gas	338-339	0,85	c	+34%
	$N_2$ gas	336	$0,632 \pm 0,025$	b	-
4M2NP	Luft gas	340-353	1,02	c	+13
	$N_2$ gas	ca. 347 <sup>e</sup>	ca. $0,9 \pm 0,1$ <sup>e</sup>	b	-

<sup>a</sup> [HINRICHS et al., 2016]

<sup>b</sup> diese Arbeit

<sup>c</sup> [CHEN et al., 2011]

<sup>d</sup> [PERKAMPUS, 1992]

<sup>e</sup> Maximum liegt im Artefakt

Werden die Cross sections miteinander verglichen, muss dieser Umstand berücksichtigt werden. Die Lage des Maximums sowie die reine Größenordnung der Cross sections sind daher bereits gute Anhaltspunkte, um einen Vergleich mit anderen Arbeitsgruppen vorzunehmen.

In Tabelle 5.38 und Tabelle 5.37 die Messergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen aufgeführt, sofern angegeben, werden auch die zugehörigen Fehler aufgelistet. Die angegebenen prozentualen Abweichungen beziehen sich auf die Ergebnisse dieser Arbeit.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Konzentrationen der Analyten der UV Gasphasemessungen über die IR Messungen und die IR Cross sections be-



stimmt. Die Fehler und Abweichungen der IR Cross sections haben somit direkten Einfluss auf die UV Cross sections. Es ist somit sinnvoll zunächst die IR Cross sections zu betrachten.

Auffällig ist zunächst, dass sämtliche Cross sections anderer Arbeiten und Arbeitsgruppen über denen dieser Arbeit liegen. Die Probeaufgabetechnik dieser Arbeit sowie der Messaufbau dieser Arbeit ermöglicht lediglich zu niedrige, jedoch auf keinen Fall zu hohe Cross sections als Resultat.

Dies ergibt sich aus dem gravimetrischen Ansatz der Probeaufgabe beim Erstellen der IR Cross sections, welche zur Konzentrationsbestimmung des Analyten in der Gasphase während der UV Messung genutzt werden. Möglicherweise zu niedrig bestimmte Werte der IR Cross sections, als Resultat einer gegebenenfalls unvollständigen Überführung in die Gasphase, würden immer zu zu hohen aber nie zu zu niedrigen Angabe der Analytkonzentration in der Gasphase führen. Eine hierdurch zu hoch angenommene Analytkonzentration resultiert in der Berechnung der Cross sections schließlich in zu niedrigen Ergebnissen, es können also keine zu hohe Cross sections im UV ermittelt werden.

Die Berechnung der Anfangskonzentration bei der Bestimmung der IR Cross sections hingegen ermöglicht auch einen Fehler, der zu hohe Cross sections als Ergebnis liefern könnte.

Andere Arbeiten mit anderen Arbeitstechniken und Aufbauten können sowohl zu niedrige als auch, bezogen auf den wahren Wert, zu hohe Cross sections als Ergebnis haben. Bedauerlicherweise hat nicht jede der in den Tabellen 5.37 und 5.38 aufgeführten Cross sections der anderen Gruppen eine Angabe zur Messgenauigkeit. Den Werten dieser Arbeit werden jeweils  $\pm 10\%$  der Messwertes als Messgenauigkeit zugeordnet. Nimmt man für alle Messwerte diese Messgenauigkeit an, erhält man eine akzeptable Übereinstimmung der Cross sections.

In Tabelle 5.38 sticht die Abweichung von  $+73\%$  für die Cross section von 2NP für den Wert von Chen et al. heraus. Die Streuung der Werte dieser Arbeit zu denen von Chen et al. und Hinrichs et al. für 2NP macht es unmöglich, den wahren Wert, basierend auf diesen drei Werten, abzuschätzen. Aber auch bei dem Wert der UV Cross section von 2NP in der Gasphase ist positiv zu vermerken, dass die Abweichung von bis zu  $+73\%$  zwar groß ist, jedoch alle Werte in der selben Größenordnung zu finden sind.

Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang die Arbeit von Sangwan et. al [SANGWAN und ZHU, 2016], welche deutlich niedrigere Werte für die Cross sections von 2NP angibt ( $1,98 \pm 0,17 \cdot 10^{-18}$  bei  $330nm$ ). Da Sangwan et al. die

---

Cross sections mit cavity ring-down Spektroskopie ermittelt haben und statt einem kontinuierlichem Spektrum nur einzelne Messpunkte im Abstand von  $5nm$  gemessen haben ist eine direkte Vergleichbarkeit nicht gegeben. Zudem wurden diese Messungen bei  $1,5 \cdot 10^{-2} Torr$  ohne Matrixgas aufgenommen. Die Werte geben dennoch einen Hinweis darauf, dass weitere Messungen der Cross sections, gegebenenfalls mit verschiedenen Methoden notwendig sind um den wahren Wert zu ermitteln.

## 5.7 Lösemittel im Vergleich

Von 2NP, 2NT, 26DNT und 3M2NP wurden jeweils Analytlösungen verschiedener Lösemittel erstellt und vermessen. Die Ergebnisse und Spektren dieser Messungen befinden sich in den Kapiteln 5.3.5 bis 5.3.8. Selbstverständlich gab es zwischen den verschiedenen Lösemittelspektren des selben Analyten Unterschiede in den Spektren. Beim 2NP waren diese sehr gering, lediglich das Spektrum der Wasserlösung fällt durch die etwas niedrigeren Cross sections auf.

Die Spektren der 2NT Lösungen waren bis auf das Spektrum der n-Hexan Lösung ebenfalls sehr ähnlich zueinander. Das Spektrum der n-Hexan Lösung ähnelte dem der anderen Lösungen ebenfalls von der Form, sowie der Höhe der Cross sections. Der einzige Unterschied war die negative Solvatochromie von  $6-10nm$  bezogen auf die Spektren der anderen Lösemittellösungen.

Die Spektren der 26DNT Lösungen verhalten sich genau wie die des 2NT. Die Spektren sehen sich in Form und Höhe der Cross sections sehr ähnlich, mit Ausnahme des Spektrum der n-Hexan Lösung. Die negative Solvatochromie bezogen auf die anderen Spektren beträgt beim 26DNT  $6-11nm$ .

Bei den Spektren der Analytlösungen des 3M2NP hingegen kam es zu einer Überraschung. Während sich die Spektren der Lösungen von n-Hexan und Dichlormethan abgesehen von der negativen Solvatochromie des n-Hexan von  $8nm$  in Form und Höhe der Cross sections sehr ähneln, unterscheiden sich die Spektren der anderen Analytlösungen deutlich. Die Spektren der Analytlösungen gelöst in Wasser, n-Butanol und Ethanol ähneln sich untereinander ebenfalls sehr. Sie weisen jedoch oberhalb von ca.  $240nm$  deutliche Unterschiede zu den Spektren der Dichlormethanlösung und der n-Hexanlösung auf. Die Unterschiede zeigen sich in der Höhe der Cross sections sowie dem gesamten Erscheinungsbild des Spektrums. Während die n-Hexan und Dichlormethanlösungen deutliche Maxima bei  $286-278nm$  und  $352-358nm$  zeigen, findet sich bei den anderen Spektren nur im Bereich von  $270-272nm$  ein Ma-

ximum. Der spektroskopische Übergang der dem bei 352-358nm entspricht, ist bei den Spektren der Wasser, n-Butanol und Ethanollösung lediglich als Schulter im Bereich von 317-411nm zu erahnen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich durch verschiedene Lösemittel solvatochrome Effekte ergeben, diese aber im Allgemeinen eher gering ausfallen. Die jeweils heraus stechende Verschiebung der Lage der Maxima bei Verwendung des sehr unpolaren n-Hexan als Lösemittel lassen vermuten, dass die Polarisierbarkeit eines Moleküls Einfluss darauf hat, wie stark der solvatochrome Effekt ausfällt. Für den von den anderen Analyten deutlich abweichenden solvatochromen Effektes des 3M2NP konnte im Rahmen dieser Arbeit keine Erklärung gefunden werden.

## 5.8 Gas- und Flüssigphase im Vergleich

Ein wichtiges Anliegen dieser Arbeit ist neben dem Erstellen von UV Gasphasespektren der Vergleich der Flüssigphasespektren mit den Gasphasespektren. Da Flüssigphasespektren apparativ deutlich leichter zugänglich als Gasphasespektren sind, soll durch diesen Vergleich untersucht werden, ob es bei fehlendem Gasphasespektrum aus dem der Flüssigphase ableitbar ist.

In Abbildung 5.49 sind alle UV Gasphasespektren mit den dazugehörigen Flüssigphasespektren der Dichlormethanlösungen der Analyten gezeigt. Die phenolischen Verbindungen (A-D) zeigen in der Flüssigphase bezogen auf die Gasphase einen bathochromen Shift von 22nm, mit Ausnahme des 4M2NP, hier sind es 24nm. 2NT (E) zeigt ebenfalls einen bathochromen Shift, dieser ist jedoch wegen des in dem Messintervall nicht vorhandenen Maximums nur grob abschätzbar, er beläuft sich auf ca. 30nm.

Die Flüssigphasespektren zeigen deutlich höhere Maxima. Unter Berücksichtigung des Shiftes weisen die gesamten Spektren der Flüssigphase höhere Cross sections auf. Die Maxima der Flüssigphasespektren der phenolischen Verbindungen skalieren mit einem Faktor zwischen 1,4 (2NP) und 1,6 (4M2NP) bis 1,7 (3M2NP, 5M2NP) bezogen auf die Gasphasemaxima.

Zur Klärung der als Zielsetzung dieser Arbeit formulierten Fragestellungen, ob Flüssigphasespektren unter gewissen Voraussetzungen als Alternative zu Gasphasespektren verwendet werden können, bietet es sich an, neben den Maxima der Spektren auch die Flächen unter den Kurven der Spektren zu vergleichen. In Tabelle 5.39 sind die Flächeninhalte der in Abbildung 5.49 gezeigten Kurven der Spektren im atmosphärisch relevanten UV-Spektralbereich von 290-400nm aufgeführt.

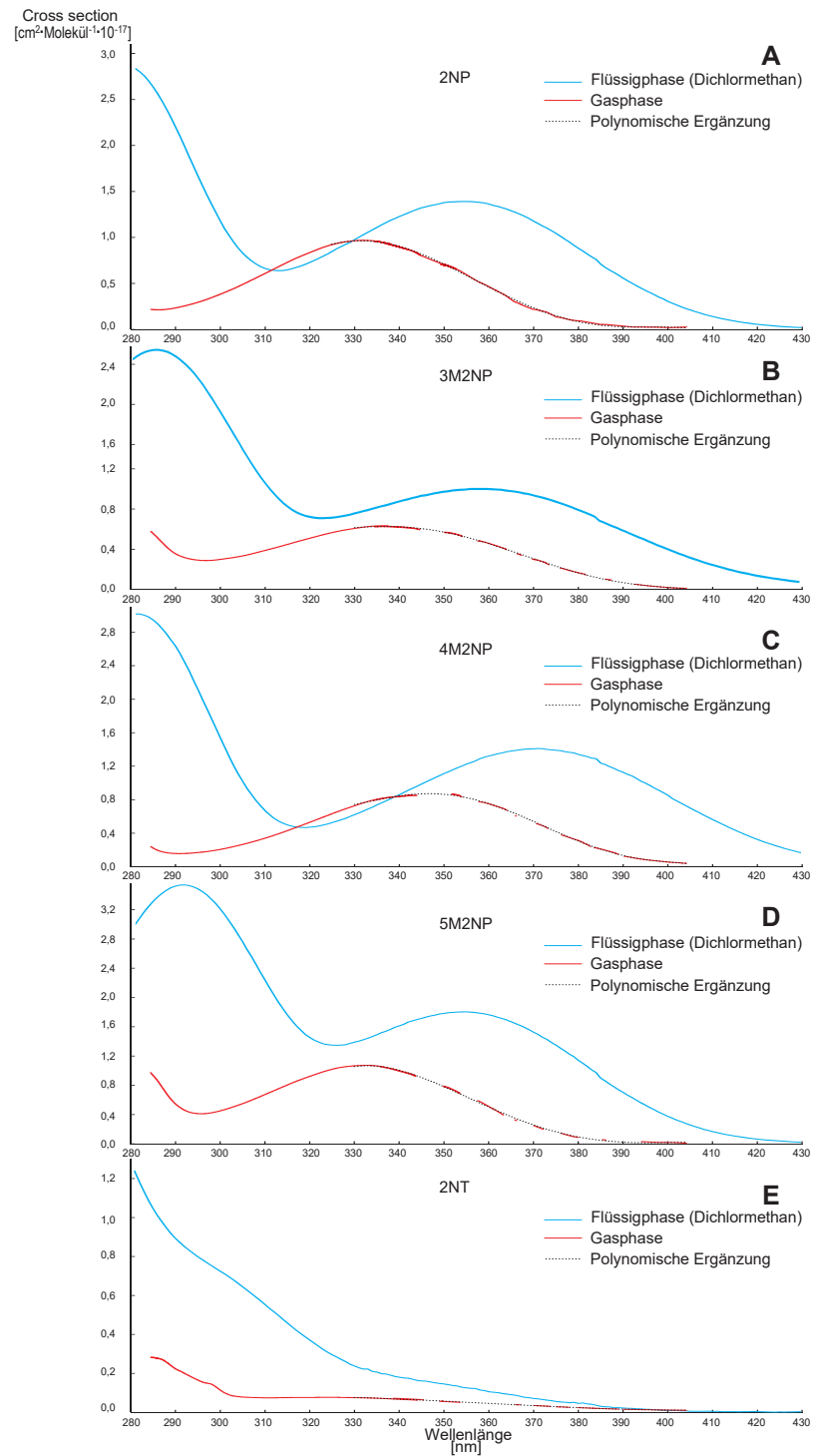


Abbildung 5.49: Flüssigphasen- und Gasphasenspektren aller Substanzen.

Tabelle 5.39: Vergleich der Flächeninhalte der Gasphase- und Flüssigphasespektren

	Gasphase 290-400nm $\left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{Molekül}} \cdot 10^{-25} \right]$	Flüssigphase 290-400nm $\left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{Molekül}} \cdot 10^{-25} \right]$	Faktor	Flüssigphase geshiftet $\left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{Molekül}} \cdot 10^{-25} \right]$	Faktor
2NP	5,33	11,2	2,1	8,95 (312-422nm)	1,7
3M2NP	1,90	11,2	5,9	7,99 (312-422nm)	4,2
4M2NP	5,35	12,1	2,2	10,0 (314-424nm)	1,9
5M2NP	5,97	18,7	3,1	12,5 (312-422nm)	2,1
2NT	0,72	2,86	4,0	0,99 (320-430nm)	1,4

Die Flächeninhalte der Kurven wurde jeweils berechnet nach Formel (17). Die im Bereich der Artefakte der Gasphasespektren fehlenden Werte für die Cross sections wurden mit den Formeln der polynomischen Ergänzung berechnet.

$$\sum_{x_i}^{x_{i+1}} = f(x) \cdot (x_{i+1} - x_i) \quad (17)$$

Zusätzlich zu den reinen Flächeninhalten sind die Flächeninhalte der um den jeweiligen Shift verschobenen Flüssigphasespektren aufgeführt. In Klammern hinter den Flächen der Flüssigphasespektren stehen die Faktoren, mit denen die Flächeninhalte der Flüssigphase mit denen der Gasphase skalieren.

Die nicht geshifteten Spektren skalieren mit Faktoren zwischen 2,1 und 5,9. Betrachtet man den Shift der Spektren, basierend auf dem Maximum (geschätzt bei 2NT), verringern sich die Skalierungsfaktoren auf 1,4 bis 4,2. Eine Regelmäßigkeit der Skalierungsfaktoren in Bezug auf die Analyten konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden.

Der Shift der Analyten in der Gasphase scheint auf den ersten Blick zumindest für die phenolischen Verbindungen einen nahezu konstanten Wert

---

einzunehmen. Aus den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektren kann noch keine allgemeine Regel für den Shift phenolischer, ortho-substituierter Analyten abgeleitet werden.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, Gasphasenspektren nitroaromatischer Verbindungen zu erstellen und mit ihren Flüssigphasenspektren zu vergleichen. Es sollte heraus gefunden werden, ob es ein geeignetes Lösemittel für die Flüssigphasenspektren gibt, mit dem es möglich ist, die apparativ deutlich aufwändigeren Gasphasenspektren abzuschätzen.

Auf der Suche nach UV Vergleichsspektren auch anderer ortho-substituierter Nitroaromaten wurde deutlich, dass nur wenige spektroskopische Daten in der Literatur und den Datenbanken *NIST* [NIST, 2019] und *MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas* [MAINZ, 2019] vorhanden sind. Alle gefundenen quantitativen Literaturdaten werden im Abschnitt 5.5 aufgeführt und in Relation zu den gefundenen Ergebnissen gesetzt. Der erstmalig von Chen et al. [CHEN et al., 2011] beschriebene bathochrome Shift nitroaromatischer Verbindungen zwischen Gasphase und Flüssigphase konnte im Rahmen dieser Arbeit bestätigt und auf andere Analyten ausgeweitet werden.

Unabhängig von den gewählten Lösungsmitteln bleibt die Abweichung zwischen Gasphasenspektren und Flüssigphasenspektren der untersuchten Analyten erheblich. Sowohl unpolare als auch polare Lösungsmittel liefern einen Shift von über  $20\text{nm}$ . Sollte zur Abschätzung eines Gasphasenspektrums ein Lösungsmittelspektrum Anwendung finden, muss von einem bathochromen Shift ausgegangen werden. Die Größe des Shifts ist abhängig vom Analyten und vom Lösemittel. Zusätzlich konnten bei allen Analyten Hyperchromie bzw. Hypochromie beobachtet werden. Die Flächeninhalte unter den Spektren skalieren zwischen Gas- und Flüssigphase um bis zu Faktor 5,9, eine Regelmäßigkeit konnte nicht gefunden werden.

Es kann, basierend auf den Daten dieser Arbeit, keine Empfehlung zur Anwendung von Flüssigphasenspektren statt Gasphasenspektren gegeben werden, da die Abweichungen der Spektren zueinander erheblich sind.

Die Arbeitsgruppe verfügt nun, nach den in dieser Arbeit beschriebenen Optimierungen des UV-Gasphasemesssystems wieder über ein zuverlässiges

---

Messinstrument für UV Gasphasespektren. Dieses wurde nach Abschluss der Messungen dieser Arbeit mit einem neu angeschafften, zeitgemäßen Detektor noch weiter verbessert.

Der Mangel an UV Gasphasespektren und die Streuung der Werte der in der Literatur vorhanden Cross sections legt nahe, dass dringend weitere Messungen zur Verifizierung der Spektren durchgeführt werden sollten. Der Mangel an spektroskopischen Daten der UV Gasphase legt zudem nahe, dass es dringend nötig ist, weitere Messungen atmosphärisch relevanter, schwer flüchtiger Moleküle nicht nur aus der Klasse der ortho-substituierten Nitroaromaten durchzuführen.



# A. Anhang

## A.1 Reinheitskontrolle der Chemikalien

Die Gebinde der Nitroaromaten befinden sich seit mehreren Jahren im Besitz der Arbeitsgruppe. Eine Alterung, Zersetzung oder unabsichtliche Verunreinigung der Analyten kann nicht ausgeschlossen werden.

Die Reinheit der zu untersuchenden Verbindungen musste daher zwingend kontrolliert werden. Das Labor Dr. Füllung erklärte sich bereit, die Kontrolle der Reinheit mittels Gaschromatographie durchzuführen. Ein Aliquot der Proben wurden hierzu in Dichlormethan mit einer Konzentration von ca. 20g/L gelöst.

Bei der Auswertung des Chromatogramms wurden Verunreinigungen bis 0,02 Flächenprozent berücksichtigt. Der ermittelte Reinheitsgehalt der Proben ist zusammen mit dem vom Hersteller angegebenen Reinheitsgehalt in Tabelle A.1 aufgeführt.

Die Reinheit der verwendeten Lösungsmittel wurde nicht extern untersucht, es wurden von jedem Lösungsmittel frische Gebinde verwendet und penibel auf eine saubere Arbeitsweise geachtet. Bei allen spektroskopischen Untersuchungen wurden auch Spektren der reinen Lösungsmittel aufgenommen, hierbei wurden keine Auffälligkeiten entdeckt.

Auch die Reinheit der verwendeten Gase wurden nicht extern untersucht. Sowohl der Stickstoff als auch die Gase zur Bestimmung der Gitterposition des Polychromators wiesen in den von ihnen angefertigten Spektren im Vergleich zu den Literaturspektren keine Auffälligkeiten auf.

Tabelle A.1: Reinheitsgehalt der verwendeten Nitroaromaten

Substanz	Hersteller	Lot-Nr.	Reinheitsgehalt [%]	
			angegeben	gemessen
1E2NB	Aldrich	17721BO	96	96,6
1N2PB	Aldrich	04628JW	97	96,7
2NC	TCI	NAOFD-OT	>95	97,7
2NMX	Aldrich	S26483-485	99	99,4
2NP	Fluka	STBB2663	>99	99,9
2NP	Fluka	367301088	>99	/
2NT	Aldrich	05728EB	>99	99,7
26DNT	Aldrich	S17889-495O	98	99,0
3M2NP	Aldrich	S13709-365	99	99,3
3M4NP	Aldrich	12310-144	98	/
3NT	Aldrich	/	>99	99,4
4M2NP	Aldrich	05410-058	99	100
4NT	Aldrich	/	99	99,4
5M2NP	Aldrich	07419JQ	97	99,8

## A.2 Arbeitstägliche Kontrollen

In der Analytik ist es üblich die verwendete Apparatur bestenfalls an jedem Arbeitstag auf ihre Funktionalität zu kontrollieren. Dies gilt sowohl für die verwendete Waage als auch für das Spektrometer mit den dazugehörigen Komponenten.

Die Waage wurde arbeitstäglich mit einem geeichten Gewichtsstück kontrolliert. Im Rahmen der durchgeführten Messungen kam es zu keiner Ungenauigkeit der Waage. Das Flüssigphasespektrometer ist ein Standardgerät im Praktikumsbetrieb der Universität. Zur Zeit der Flüssigmessungen fanden an dem Flüssigphasespektrometer regelmäßig Messungen statt. Außer den Kontrollen, die im Rahmen des Praktikums durchgeführt wurden, erfolgten keine weiteren Kontrollen des Gerätes. Selbstverständlich wurden jedoch arbeitstäglich neue  $I_0$  Messungen der verwendeten Lösungsmittel durchgeführt.

Die Kontrolle der Gasphasemessungen teilt sich in den UV und den FTIR Bereich auf. Bei dem FTIR wurde arbeitstäglich der Background aufgenommen und mit denen des Vortages sowie dem direkt nach der letzten Reaktorreinigung verglichen. Eine häufige Problematik bestand in der regelmäßig zu feuchten Spülluft für das Transfersystem. Diese Feuchtigkeit wurde durch starke Absorptionsbanden von gasförmigem Wasser ersichtlich. Entsprechende Maßnahmen zur Trocknung der Luft und zur Spülung des Transferraumes bis zum Verschwinden der sogenannten Wasserbanden wurden jeweils durchgeführt.

Im UV Bereich wurde ebenfalls das  $I_0$  Spektrum mit den Spektren der Vortage verglichen. Bereits durch geringe Veränderungen der Position des Spektrometerkastens kam es regelmäßig zu massiven Intensitätsverlusten im gesamten Spektrum. Diese Intensitätsverluste wurden durch eine arbeitstägliche Justage wieder behoben. Zusätzlich zu den Intensitätsverlusten kam es hin und wieder zu Veränderungen in der Form des  $I_0$  Spektrums. Diese Veränderungen waren auf Verunreinigungen des Lichtweges zurückzuführen. Die Verunreinigungen des Lichtweges wurden durch mehrfaches Spülen des Reaktors mit gasförmigem Stickstoff in den meisten Fällen entfernt. Reichte diese Spülung nicht aus, wurden zunächst die Reaktorfenster zur Einkopplung des Lichtstrahles in den Reaktor gereinigt. Zeigte sich nach der anschließenden Spülung des Reaktors mit sauberem Stickstoff keine Besserung des  $I_0$  Spektrums, wurde der gesamte Reaktor geöffnet und mit Reinigungsmitteln gereinigt. Ablagerungen der schwer flüchtigen Substanzen auf den Spiegeln des Lichtweges oder Rückstände von versehentlich pyrolytisch zersetzten Substanzen stellten hier die häufigsten Verunreinigungen dar. Die Reinigung

---

erfolgte mit handelsüblichem Reinigungsmittel, Wasser und abschließend mit Aceton zur Trocknung der Flansche und Glasoberflächen.

Zur Positionskontrolle des Gitters und zur Kontrolle der Auflösung des Spektrometers wurden arbeitstäglich je nach Abschnitt des Spektrums Messungen mit  $SO_2$  und  $NO_2$  durchgeführt. Das Gitter wurde in jedem Abschnitt mit der Bremse fest arretiert. Es kam während der gesamten Messdauer zu keiner Abweichung. Es musste keine Neujustage des Gitters vorgenommen werden.

### A.3 Kalibrieren der Waage

Für die verwendete Waage Modell BP 110 S von Sartorius bestand zum Zeitpunkt der Erstellung der vorliegenden Arbeit ein Servicevertrag zur Wartung der Waage mit der Firma C. Grünwälder Waagentechnik. Einer der Wartungstermine lag zeitlich in der Mitte der Gasphasemessungen. Die Waage zeigte hierbei keine Auffälligkeiten oder Ungenauigkeiten, die die angegebene Toleranz überschritten.

Zwischen den Wartungsterminen und speziell nach jedem Standortwechsel ist eine Kalibration der Waage mit geeichten Gewichten notwendig, um gegebenenfalls auftretende Wägefehler zu identifizieren und zu beheben. Arbeitstäglich wurde die Waage ca. 30 Minuten vor Wägebeginn eingeschaltet. Die korrekte Positionierung der Waage wurde dabei mittels der eingebauten Dosenlibelle kontrolliert. Nach Ablauf der 30 Minuten wurde ein  $1g$  Gewicht der Genauigkeitsklasse E2 auf den Wägeteller gegeben, bei geschlossen Schiebern wurde das Gewicht ermittelt. Für den Fall, dass das angezeigte Gewicht von  $1,0000g$  abweicht, war eine Reinigung der Waage, sowie gegebenenfalls eine Rekalibration geplant. Zu einer Abweichung von  $1,0000g$  kam es im Rahmen dieser Kontrollen nicht.

Mit einem Intervall von ungefähr 8 Wochen wurde zusätzlich zu dem  $1g$  Gewicht mit weiteren Gewichten die Genauigkeit der Wägungen kontrolliert. Hierzu standen neben dem  $1g$  Gewicht Gewichte zwischen  $10mg$  und  $50g$  jeweils der Genauigkeitsklassen E2 zur Verfügung. Es kam im Rahmen dieser Kontrollen zu keiner Abweichung vom Sollwert.

Die verwendeten Gewichte waren zu jedem Zeitpunkt zertifiziert kalibriert, sie wurden von Labor Dr. Füllung in Absprache verwendet. Eine Auflistung der verwendeten Gewichte befindet sich in Tabelle A.2.

Tabelle A.2: Gewichte, zur Kontrolle der Analysewaage (zur Verfügung gestellt von Labor Dr. Füllung, Remscheid)

Hersteller	Seriennummer	Genauigkeitsklasse	Gewichte
Kern & Sohn	586 G1-208	E2	10mg
			100mg
			500mg
			1g
			10g
Kern & Sohn	G025665 G1-211	E2	20g
Kern & Sohn	G025666 G1-212	E2	50g

## A.4 Fehlerdiskussion

Jede Messung, egal welcher Größe, ist mit einem Fehler behaftet. Systematische Fehler liefern ein immer gleiches Ergebnis, jedoch nicht unbedingt das Korrekte. Statistische Fehler liefern verschiedene, aber im besten Fall dicht beieinander liegende Ergebnisse. Ihre Mittlung liefert ein Ergebnis mit einer Standardabweichung. Ein Messung sollte frei von systematischen Fehlern sein und einen geringen statistischen Fehler aufweisen.

Durch gewissenhafte Arbeit wurde versucht, die vorliegende Arbeit ohne systematische Fehler und mit möglichst geringen statistischen Fehlern anzufertigen.

Die wichtigste zu beachtende Fehlerquelle der durchgeführten spektroskopischen Messungen ist die Prüfung der Linearität des Bouger-Lambert-Beerschen Gesetzes (vgl. Kapitel 3 Gleichung 9). Nur solange die Auftragung der Extinktion gegen die Konzentration eine Ursprungsgerade ergibt, darf das Bouger-Lambert-Beersche Gesetz Anwendung finden. Analytkonzentrationen, die außerhalb dieser Gerade liegen, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht ausgewertet, dies gilt für alle drei verwendeten Messsysteme.

Unter der Annahme, dass es sich bei den Messungen der Cross sections um eine nur von statistischen Fehlern behaftete Messung handelt, folgen mit

---

einer ausreichend häufigen Wiederholung der Messung die Messergebnisse einer Gaußfunktion nach Gleichung (18).

Hierbei ist  $f(x)$  die Wahrscheinlichkeitsdichte. Sie gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich ein Messwert im Intervall  $[\bar{x} - \sigma x; \bar{x} + \sigma x]$  befindet.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}} \quad (18)$$

Hierbei ist  $\sigma$  die Standardabweichung Gleichung (19),  $x$  der Messwert und  $\bar{x}$  der Mittelwert aus  $N$  Messungen.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2} \quad (19)$$

Für eine Größe  $q = f(k_1, k_2, \dots, k_i)$  als Funktion von anderen messbaren Größen  $k_i$  mit den Fehlern  $\delta k_i$  gilt nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung für  $\delta q$ :

$$\delta q = \sqrt{\left(\frac{\sigma q}{\sigma k_1}\right)^2 \delta k_1^2 + \left(\frac{\sigma q}{\sigma k_2}\right)^2 \delta k_2^2 + \dots + \left(\frac{\sigma q}{\sigma k_i}\right)^2 \delta k_i^2} \quad (20)$$

Die meisten der nachfolgend betrachteten Fehler der messbaren Größen sind reine Schätzwerte, welche mathematisch nicht ermittelt werden können. Die Fehlerfortpflanzung nach Gauß kann auch bei geschätzten Werten angewendet werden.

Da für den Gesamtfehler der größte Fehler der bestimmende Faktor ist, bietet es sich an, nur die vermutlich größten Fehler bei der Fehlerfortpflanzung zu berücksichtigen. Zudem hat es sich wegen der nur geschätzten Werte für  $\sigma k_i$  und  $\delta k_i$  in der Atmosphärenchemie eingebürgert, bei der Messung von Absorptionsspektren und der hierüber ermittelten Cross sections auf eine Fehlerrechnung nach Formel (20) zu verzichten. Stattdessen wird eine Fehlerabschätzung über die Standardabweichung des Messwertes vorgenommen. Es wird eine Fehlergrenze von  $2\sigma$  angenommen. Nach der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion befinden sich in diesem Intervall 95% der Messwerte.

Im Folgenden werden nun mögliche statistische Fehlerquellen der einzelnen Messungen diskutiert. Es werden jeweils nur die vermutlich größten Fehlerquellen aufgeführt. Zunächst werden die Flüssigphasemessungen, dann die IR Gasphasemessungen und schließlich die UV Gasphasemessungen betrachtet.

### A.4.1 Fehler in der Flüssigphase im UV

Für die Flüssigphasemessungen wurden die Konzentrationen der Stammlösungen mittels Analysewaage eingewogen. Der Wägefehler belief sich je nach Einwaage auf 0,1% - 0,7% des Messwertes. Die Verdünnung der Stammlösung erfolgte mittels Vollpipetten und Messkolben. Der Fehler liegt hier maximal im Bereich von ca. 0,5%, er setzt sich aus Ableseungenauigkeiten der Menisken und einer nicht perfekten Temperierung auf exakt 20°C zusammen. Auch sind die verwendeten Vollpipetten auf die Oberflächenspannung von Wasser ausgelegt, andere Lösungsmittel können ein anderes Auslaufverhalten aufweisen, geringe Volumenfehler können so entstehen.

Die in Kapitel 3.6.6 benannten systembedingten Fehlerquellen gelten auch für das Flüssigphasemesssystem. Der Fehler in diesem Bereich wird bei dem verwendeten Messgerät nach Betrachtung der Streuung der  $I_0$  Spektren aller Messungen auf ca. 1% geschätzt.

Die Standardabweichung des Messwertes und damit der Fehler des Messwertes nehmen bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Werte ein. Die Maxima aller Spektren weisen für die Standardabweichung Werte im Bereich von 1% bis 3% auf, im Verlauf des Spektrums steigt die Standardabweichung außerhalb der Maxima an. Diese Auffälligkeit lässt sich leicht erklären. Die Maxima ergeben sich aus den spektroskopischen Übergängen der betrachteten Moleküle. Abhängig von der Konzentration der Analytlösung kommt es zur Linienverbreiterung des spektroskopischen Überganges. Diese Verbreiterung äußert sich in verbreiterten Flanken des Spektrums rechts und links des Maximums, ihr Ursprung ist die Stoßverbreiterung. Die Stoßverbreiterung führt zu einer temporären Deformation des Analytmoleküls und damit einhergehend zu leicht veränderten Schwingungen im Analyten. Bei flüssigen Proben ist die Stoßverbreiterung im UV Bereich der dominierende Effekt zur Linienverbreiterung. Durch geringe Analytkonzentrationen lässt sich diese Art der Linienverbreiterung reduzieren. Je größer der untersuchte Konzentrationsbereich ist und um so höher die maximalen Konzentrationen sind, um so höher wird somit der Wert für die Standardabweichung außerhalb des Maximums. Das Maximum selber verändert sich durch die Stoßverbreiterung nicht. Für die Güte einer Messung ist lediglich der Fehler im Maximum aussagekräftig.

Die bisher in diesem Abschnitt beschriebenen Fehler, beziehen sich auf die Fehler, die bei der Ermittlung der Extinktion entstehen sowie die daraus resultierenden Fehler der Cross sections. Zu diesen Fehlern müssen auch die Fehler der Wellenlängenselektion betrachtet werden. Das UV Flüssigphasenspektrometer befand sich zum Zeitpunkt der Messungen dieser Arbeit in

---

regelmäßiger Verwendung durch den Praktikumsbetrieb. Im Rahmen dieser Verwendung wurden routinemäßig Kontrollen der Auflösung und der korrekten Wellenlängenzuordnung unabhängig von der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Es ergaben sich keine Abweichungen der Wellenlängenskala. Die Wellenlängen werden mit einem großzügigen Datenintervall von  $1,0\text{nm}$  ausgegeben, der Fehler liegt unterhalb der angegebenen Auflösung.

#### A.4.2 Fehler im IR

Für die Gasphasemessungen wurden die Konzentrationen sämtlicher Analytlösungen mittels der Analysewaage bestimmt. Der Fehler der Analysewaage betrug maximal  $0,2\text{mg}$ . Durch die Höhe der Einwaagen ergibt sich durch den gravimetrischen Ansatz zur Bestimmung der eingespritzten Analytmenge ein Fehler von deutlich unter  $1\%$ . Dieser Fehler hat nur einen geringen Einfluss auf den Gesamtfehler der Messung. Dies gilt sowohl für die Bestimmung der Analytkonzentration in der Lösung als auch für die eingespritzte Analytlösungsmenge.

Eine entscheidende Fehlerquelle ist hingegen die Überführung in die Gasphase und die möglichen Substanzverluste bei der Verdampfung des Analyten.

Sämtliche Analyten weisen sehr hohe Siedepunkte bei deutlich niedrigeren Flammpunkten auf. Die Überführung in die Gasphase erfolgte bei vermindertem Druck mittels eines beheizten Einlasses. Da die vollständige Verdampfung des ungelösten Analyten auf diese Weise nicht gewährleistet war, wurde der Analyt in Dichlormethan gelöst in das Einlasssystem gespritzt.

Durch unvollständige Verdampfung kann der Substanzgehalt in der Gasphase niedriger ausfallen als erwartet. Allerdings kann maximal nur die eingespritzte Analytmenge in der Gasphase vorliegen, niemals mehr. Aus diesem Umstand ergibt sich eine asymmetrische Fehlerverteilung.

Der Fehler des Analyten in der Gasphase wird dennoch als symmetrischer Fehler angegeben. Ein möglicherweise zu hoher Gehalt des Analyten in der Gasphase ergibt sich aus der Auswertung der mittels des IR Spektrometers erhaltenen Extinktionen des Analyten. Die eingespritzte Menge des Analyten entspricht nur zum Zeitpunkt  $t = 0,0\text{s}$  der eingespritzten Analytmenge. Ab dem Zeitpunkt des Einspritzens kommt es zur sogenannten Wandreaktion. Hierbei scheidet sich der Analyt in unbekannter Menge an der Wand ab und reduziert die Gasphasekonzentration des Analyten dauerhaft.

Die Wandreaktion wird über den Konzentrationsverlauf des Analyten bestimmt. Über die Rate der Wandreaktion wird die Analytkonzentration zum



Zeitpunkt Null Sekunden ausgerechnet. Während der Reaktor noch gefüllt wird, kommt es zu Druckunterschieden im Reaktor. Zudem herrschen turbulente Strömungen und ungleichmäßige Analytverteilungen im Reaktor. Die Wandreaktion ist zu diesem Zeitpunkt nicht gleichmäßig, dennoch die Wandreaktion muss für die Minuten bis zum Auffüllen und bis zur gleichmäßigen Durchmischen mit eingerechnet werden. Das Abschalten des Ventilators im Reaktor ändert die Wandreaktionsrate erneut, eine konstante Wandreaktion stellt sich erst nach Beruhigung des Matrixgases mit dem darin befindlichen Analyten ein. Die Bestimmung der Analytkonzentration zum Zeitpunkt  $t = 0,0s$  stellt daher die vermutlich größte Fehlerquelle der Messung dar. Der Fehler der Konzentration wird symmetrisch großzügig auf 10% geschätzt.

Die Angabe der Wellenzahl erfolgt gerundet auf ganze Wellenzahlen. Ein Vergleich mit Literaturdaten verschiedener Substanzen ergab im langjährigen Gebrauch des Messgerätes durch die Arbeitsgruppe eine Abweichungen der Wellenzahl von bis zu  $5cm^{-1}$ . Dies deckt sich auch mit den Messungen dieser Arbeit.

### A.4.3 Fehler in der Gasphase im UV

Die Analytkonzentration in der Gasphase der UV Messungen wird über die Cross section der IR Messungen bestimmt. Der Fehler der Analytkonzentration der Gasphasenmessungen ergibt sich somit aus der IR Cross section des Analyten. Der Fehler der UV Cross section hängt, wenn man von der korrekten IR Cross section ausgeht, lediglich von der Steigung der Geraden der Auftragung der IR Cross section gegen die Analytkonzentration ab. Je größer die Steigung der Geraden ist, um so geringer wird der Fehler der Konzentration.

Es wird für die untersuchten Analyten unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Steigung der ermittelten UV Cross sections der Gasphase und der Auftragung der IR Cross sections ein Fehler von 2% angenommen. Der Wert ergibt sich aus dem Vergleich mit den Fehlern der Validierungsmessungen. Die Standardabweichung des Messwertes und damit der Fehler des Messwertes nehmen auch in der Gasphase bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Werte ein. Die Maxima aller Spektren weisen Werte für die Standardabweichung im Bereich von 1% bis 3% auf. Außerhalb der Maxima nimmt die Standardabweichung teilweise größere Werte ein.

Diese Auffälligkeit hat jedoch in der Gasphase ein zur Flüssigphase leicht abweichenden Grund. Die Maxima ergeben sich auch hier aus den spektroskopischen Übergängen der betrachteten Moleküle. Abhängig von der Kon-

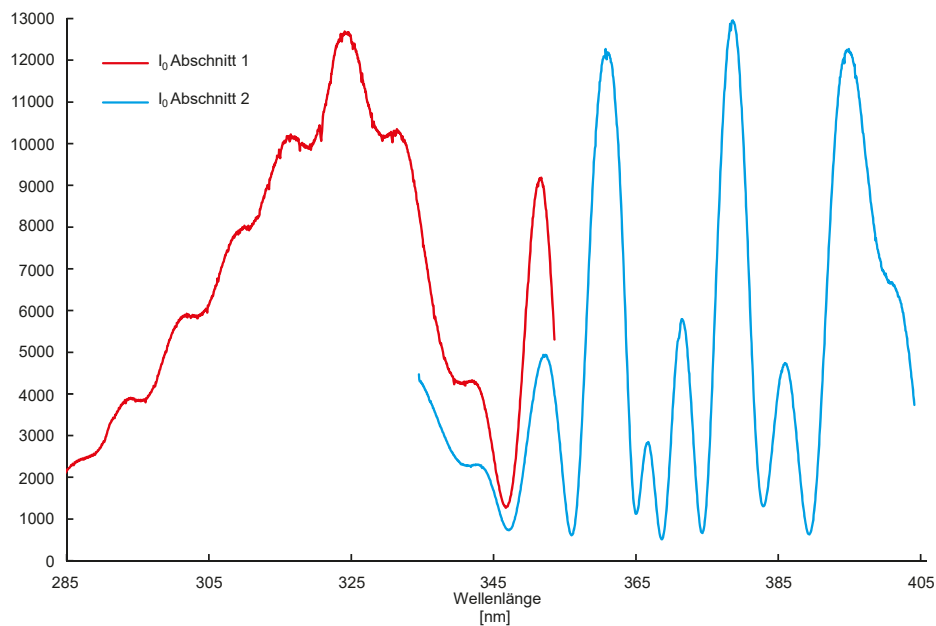


Abbildung A.1:  $I_0$  Spektrum der Gasphase im UV, gezeigt sind beide Abschnitte.

zentration der Analytlösung kommt es ebenfalls zur Linienverbreiterung des spektroskopischen Überganges. Diese Verbreiterung äußert sich in verbreiterten Flanken des Spektrums rechts und links des Maximums, ihr Ursprung ist die Dopplerverbreiterung.

Die Dopplerverbreiterung resultiert aus der Bewegung der Teilchen relativ zur Ausbreitungsrichtung der Strahlung. Bei Gasen ist dies oft der Hauptfaktor zur Linienverbreiterung. Zusätzlich zu der Dopplerverbreiterung gibt es auch in der Gasphase den Effekt der Stoßverbreiterung. Diese ist jedoch wegen der deutlich geringeren Analytkonzentration im Vergleich zur Flüssigphase meist unerheblich.

Auch in der Gasphase gilt, je größer der untersuchte Konzentrationsbereich ist und um so höher die maximalen Konzentrationen sind, um so höher wird der Wert für die Standardabweichung außerhalb des Maximums. Das Maximum selber verändert sich durch die Dopplerverbreiterung nicht. Für die Güte einer Messung ist lediglich der Fehler im Maximum aussagekräftig.

In Kapitel 3.6.6 wurden systembedingte Fehlerquellen beschrieben. Der Fehler in diesem Bereich wird bei dem verwendeten Messgerät auf ca. 2% geschätzt.

Die Intensitätsschwankungen der Xenonlampe als Teil der systembedingten Fehler betragen zwar mehr als 2%, aber durch die Mittlung von 100 Ein-

zelspektren zu je einem Spektrum werden die durch diese Schwankungen entstehenden Fehler deutlich reduziert.

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Fehlern weisen die Gasphase UV Spektren Artefakte auf. In Abbildung A.1 sind die  $I_0$  Spektren beider UV Gasphase Abschnitte gezeigt. Auffällig sind die starken Intensitätseinbrüche oberhalb von  $340nm$ . Im Bereich der Minima des 2. Abschnitts kommt es zu den Artefakten der Analytspektren.

Wegen der sehr hohen Intensität der Xenonlampe konnte kein direktes Lampenspektrum der Xenonlampe aufgenommen werden. Die Ursache der Intensitätseinbrüche konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden. Sie waren unabhängig von der Konzentration der Analyten und ließen sich durch die Reinigung des Reaktors, der Spiegel und Fenster nicht beheben, auch eine Veränderung der Spülluftmenge brachte keine Änderung.

Eine Verlängerung der Belichtungszeit und damit einhergehende Erhöhung der Counts des Detektors brachte ebenfalls keine Verbesserung in Bezug auf Lage oder Ausdehnung der Artefakte im Spektrum. Lediglich bei sehr geringen Konzentrationen wurden die Artefakte minimiert. Zudem minimierten sich die Artefakte bei einer geringen Absorption des Analyten. Zusammenfassend feststellen lässt sich, dass die Artefakte bei geringen Änderungen zwischen  $I_0$  und  $I_{Analyt}$  geringer waren, sie ließen sich jedoch auch durch geringe Analytkonzentrationen nicht vollständig eliminieren. Eine Angabe der Ergebnisse entfiel daher im Bereich der Artefakte.

Der Fehler der Wellenlänge wird durch den Vergleich mit den Literaturdaten zur Justage der Wellenlängenskala bestimmt. Er wird unter Berücksichtigung der Fehler der in Abschnitt 4.4 angeführten Literaturdaten großzügig auf  $0,005nm$  geschätzt. Die optische Auflösung des UV Messsystems beträgt  $0,6nm$ . Die Wellenlängen der Maxima werden unter Berücksichtigung der Auflösung gerundet ohne Angabe einer Nachkommastelle angegeben. Es wird kein Fehler der Wellenlänge angegeben.

---

## A.5 Verwendete Geräte

Tabelle A.3: Verwendete Geräte

Gerät	Modell	Hersteller
Messkolben	Duran 5ml	Brand
Messkolben	Duran 10ml	Brand
Messkolben	Duran 20ml	Brand
Messkolben	Duran 25ml	Brand
Gasspritze	1001SLK	Hamilton
Küvette	QS 1000	Hellma
Waage	Modell BP 110 S	Sartorius
Gewichtssatz	586 G1-208	Kern & Sohn
Gewichtssatz	G025665 G1-211	Kern & Sohn
Gewichtssatz	G025666 G1-212	Kern & Sohn
Zweistrahphotometer	Modell Lambda 40	Perkin-Elmer
FTIR Spektrometer	Model Nexus	Nicolet

## A.6 Verwendete Gase und Chemikalien

Tabelle A.4: Verwendete Chemikalien

Substanz	Hersteller	angegebene Reinheit
1E2NB	Aldrich	96 %
1N2PB	Aldrich	97 %
2NC	TCI	>95 %
2NMX	Aldrich	99 %
2NP	Fluka	>99 %
2NT	Aldrich	>99 %
26DNT	Aldrich	98 %
3M2NP	Aldrich	99 %
3M4NP	Aldrich	98 %
3NT	Aldrich	>99 %
4M2NP	Aldrich	99 %
4NT	Aldrich	99 %
5M2NP	Aldrich	97 %
$N_2$	Messer-Griesheim	99,999 %
$SO_2$	Messer	3.8 %
$NO_2$	Messer	1.8 %
n-Hexan	Aldrich	chromasolv >97 %
Dichlormethan	VWR	HPLC Grade >99,8 %
n-Butanol	Aldrich	GC 99 %
Ethanol	Roth	Rotipuran >99,8 %

---

## A.7 Abkürzungen

Tabelle A.5: Verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Erklärung
1E2NB	1-Ethyl-2-nitrobenzol
1N2PB	1-Nitro-2-propylbenzol
2NC	2-Nitrocumene
2NMX	2-Nitro-m-xylol
2NP	2-Nitrophenol
2NT	2-Nitrotoluol
26DNT	2,6-Dinitrotoluol
3M2NP	3-Methyl-2-nitrophenol
3M4NP	3-Methyl-4-nitrophenol
3NT	3-Nitrotoluol
4M2NP	4-Methyl-2-nitrophenol
4NT	4-Nitrotoluol
5M2NP	5-Methyl-2-nitrophenol
VIS	VISible - sichtbares Licht
UV	Ultraviolett
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
IR	Infrarotspektroskopie

## A.8 UV-Hilfsprogramm

### A.8.1 Anwendung

Das Hilfsprogramm zur Datenöffnung der UV-Gasphasen-Spektren *dataToCSV.py* wurde in der Open Source Programmiersprache Python verfasst. Zur Verwendung des Programms wird der Source Code als *dataToCSV.py* abgespeichert. Nach erfolgter Installation von Python wird das Programm durch einfachen Doppelklick gestartet.

Um die Outputdatei *out.csv* zu erstellen, müssen die Spektrendateien der UV-Gasphasenspektren im selben Ordner wie *dataToCSV.py* vorhanden sein.

Die Spektrendateien werden von OMAVIS automatisch benannt. Die Benennung der Dateien erfolgt nach einem festen Schema, basierend auf dem Datum und einer fortlaufenden Zahl *mmttjzzz.asc*, *mm* steht dabei für den Monat, *tt* für den Tag, *j* für die Letzte Ziffer der Jahreszahl und *zzz* für eine fortlaufende täglich mit 000 startende Zahl.

Sind *.asc* Dateien mehrerer Tage in dem Ordner in dem *dataToCSV.py* durch Doppelklick ausgeführt wird, werden die Messtage von *dataToCSV.py* entsprechend der fortlaufenden Zahl (*zzz*) in der Datei *out.csv* aufgeführt. Eine Unterscheidung nach Messtagen findet nicht statt. Fehlende fortlaufende Zahlen stellen kein Problem dar, sie werden einfach übersprungen.

### A.8.2 Die Ausgabedatei *out.csv*

Die Ausgabedatei *out.csv* des Dateiformates *.csv* (Comma-separated values) lässt sich in Excel in einem Excel Datenblatt öffnen.

Hierzu wie folgt vorgehen:

*Externe Daten abrufen* → *aus Text* → *Datei auswählen (out.csv)* → *importieren* → *Getrennt* → *Tab stop* → *fertig stellen*

Selbstverständlich kann *out.csv* auch mit anderen Programmen verwendet werden.

Im erstellten Datenblatt (Beispiel siehe Tabelle A.6 steht in der ersten Spalte in Zeile vier *X Value*, ab Zeile fünf sind fortlaufende Zahlen aufgeführt, beginnend mit 0, diese Zahlen geben die Diodennummer (beginnend

Tabelle A.6: Beispiel für den Aufbau der Ausgabe von out.csv mit 100 Scans pro Spektrum und mehreren Spektren.

	Datafile: 01016000.BIN				Datafile: 01016001.BIN	
	Label: Live-Dataset				Label: Live-Dataset	
	Number of Curves: 100				Number of Curves: 100	
X Value	Curve 0	...	Curve 99		Curve 0	...
0	1333	...	1304		1328	...
1	1314	...	1286		1309	...
2	1312	...	1286		1307	...
...	...	...	...		...	...
1024	6404	...	6388		6399	...

mit  $\theta$ ) im Array an. Im Messprogramm OMAVIS kann diese Angabe auch in die Angabe der Wellenlänge umgestellt werden, da es sich jedoch in der Auswertung als praktischer erwiesen hat mit Diodennummer zu arbeiten, wurde für die vorliegende Arbeit diese Variante gewählt.

Die zweite Spalte beginnt in der ersten Zeile mit *Datafile: mmttjzzz.BIN*, wobei *mmttjzzz* der Name des ASCII Datenfiles ist, welches jedoch intern auch nach der Umwandlung in eine ASCII Datei noch als BIN Datei bezeichnet wird, also dem Dateiformat in dem OMAVIS die Spektren vor der Umwandlung in ASII Datein abspeichert.

In der zweiten Zeile befindet sich das Label dieser Datei, das Label kann in OMAVIS selbst eingetragen werden, in der Grundeinstellung von OMAVIS steht hier *Label: Live-Dataset*. In der dritten Zeile befindet sich die Angabe über die Anzahl der Scans dieses Spektrums im Format *Number of Curves: 100*, wobei *100* die Anzahl der Scans ist.

Unterhalb von *Number of Curves: 100* in Zeile fünf beginnen die einzelnen Scans, sie werden mit *Curve 0 ... Curve 1 ...Curve 2 ... ... Curve (100-1)* benannt, da die Benennung bei *0* statt bei *1* beginnt endet die Benennung im Beispiel *100 Scans* mit *Number of Curves: 100* bei *Curve 99*. Unter der Benennung der einzelnen Scans werden mit ganzzahligen Werten die Counts der einzelnen Spektren aufgelistet.

Nach dem ersten Spektrum bestehend aus  $x$  einzelnen Scans, folgen drei leere Spalten. Die Auflistung der zweiten ASCII-Datei erfolgt analog zu der ersten Datei. Die Spalte mit den Angaben zu den Dioden des Arrays wird nicht wiederholt, sie befindet sich für alle Spektren und alle Scans nur in der ersten Spalte des Datenblattes. Die Werte für die Diodennummern 1022 bis 1024 müssen für alle Spektren bei der Datenauswertung verworfen werden. Aufgrund von Alterung des Arrays werden für diese Diodennummern fehlerhafte Werte ausgegeben.



### A.8.3 Source Code

Der Source Code darf verwendet und weiterentwickelt werden. Eine detaillierte Erklärung über die Abläufe innerhalb des Programms entfällt, da diese im Rahmen der Verwendung unerheblich sind.

```

1 import sys, os, time, re
3 startTime = 0.0
5 def run():
    global startTime
7     dataFileRE = re.compile('.Datafile:\s(\w+\.BIN).')
    labelRE = re.compile('.Label:\s(.*)\s')
9     curvesRE = re.compile('.Number of curves:\s+(\d+)')

11     dataDict = {}
    xValList = []
13     xValsWritten = False

15     for file in os.listdir("."):
        if file[-4:] != '.ASC':
17             print "ignoring file: %s" % file
            continue

19
        index = file[-6:-4]
21         print "index: %s" % index
        fileDict = {}
23         f = open(file, 'r')
        lineCnt = 0
25         headers = None
        valuesDict = None
27         for line in f:
            if lineCnt == 0:
29                 fileDict['binary'] = dataFileRE.match(line).
                    groups()[0]
            elif lineCnt == 1:
31                 fileDict['label'] = labelRE.match(line).groups()
                    [0]
            elif lineCnt == 2:
33                 fileDict['curveCnt'] = int(curvesRE.match(line).
                    groups()[0])
            elif lineCnt == 3:
35                 pass
            elif lineCnt == 4:
37                 headers = line.split('\t')
                    headers = headers[:-1]

```

---

```

39         fileDict['headers'] = headers
    else:
41         values = line.split('\t')
            values = values[:-1]
43         fileDict['headers'] = headers
            fileDict[values[0]] = values[1:]
45
            if not xValsWritten:
47                 xValList.append(values[0])
49
            fileDict['values'] = valuesDict
            lineCnt += 1
51     f.close()
    if not xValsWritten:
53         xValsWritten = True
            dataDict['xValues'] = xValList
55         dataDict[index] = fileDict
print "all data has been read and stored. took %s secs" % (
        time.time() - startTime)
57
outCSV = open("out.csv", "w")
59
sep = '\t'
61 line1 = sep
for index in sorted(dataDict.keys()):
63     if index != 'xValues':
            line1 += "Datafile: " + dataDict[index]['binary'] +
                sep * (dataDict[index]['curveCnt'] + 3)
65
line2 = sep
67 for index in sorted(dataDict.keys()):
    if index != 'xValues':
69         line2 += "Label: " + dataDict[index]['label'] + sep *
            (dataDict[index]['curveCnt'] + 3)
71
line3 = sep
for index in sorted(dataDict.keys()):
73     if index != 'xValues':
            line3 += "Number of Curves: " + str(dataDict[index]['
                curveCnt']) + sep * (dataDict[index]['curveCnt']
                + 3)
75
line5 = 'X Value' + sep
77 for index in sorted(dataDict.keys()):
    if index != 'xValues':
79         for head in dataDict[index]['headers']:
            if head == "X Value":
81                 continue
                    line5 += head + sep

```

```
83         line5 += sep + sep + sep
85     # write header lines to csv with |r|n win ending
outCSV.write(line1 + '\r\n')
87 outCSV.write(line2 + '\r\n')
outCSV.write(line3 + '\r\n\r\n')
89 outCSV.write(line5 + '\r\n')

91     # for each known xVal
for xVal in dataDict['xValues']:
93         # first cell is xValue
        line = xVal + sep
95
        # loop over each file
97         for index in sorted(dataDict.keys()):
            # ignore xValues pseudo file name
99             if index != 'xValues':
                # get all the values in the xVal list
101                 for value in dataDict[index][xVal]:
                    line += str(value) + sep
103                 # add 3 empty columns for whatever data at the end
                    line += sep + sep + sep
105
                #write data line to file
107                 outCSV.write(line + '\r\n')

109     # properly close everything
outCSV.flush()
111 outCSV.close()

113 if __name__ == "__main__":
    global startTime
115     startTime = time.time()
    print "starting ..."
117     run()
    print "finished. run took %s secs" % (time.time() - startTime
    )
```

Listing A.1: Source Code für *dataToCSV.py*.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Nitrogruppe als intramolekularer Protonenakzeptor . . . . .	10
2.2	ortho-Nitrotoluol Wasserstofftransfer . . . . .	10
2.3	Instabiles Tautomer der Pikrinsäure . . . . .	11
3.1	Molekülorbital und Jablonski Energiediagramm . . . . .	19
3.2	Jablonski Energiediagramm mit Orbitalbesetzung . . . . .	20
3.3	Schwingungsarten . . . . .	21
3.4	Verschiebung der Absorptionsbanden . . . . .	25
3.5	Fließdiagramm UV Messsystem . . . . .	28
3.6	Ozon- und Sauerstoffspektrum . . . . .	30
3.7	Aufbau White System . . . . .	33
3.8	Gebraztes Gitter . . . . .	34
3.9	Falschlicht . . . . .	37
3.10	Aufbau Michelson Interferometer . . . . .	40
4.1	Reaktorübersicht . . . . .	44
4.2	Reaktorflansch . . . . .	45
4.3	Reaktor Einlasssystem . . . . .	46
4.4	Reaktor Schnitt des Einlasssystems . . . . .	47
4.5	Reaktorflansch Lichtkastenseite . . . . .	49
4.6	Reaktor Lichtkasten . . . . .	50
4.7	Schema IR Messsystem . . . . .	51
4.8	Schema UV Messsystem . . . . .	51

4.9	UV Lichtweg . . . . .	52
4.10	Spikes im UV Spektrum . . . . .	58
4.11	Auftragung des Nadelvolumens der Injektionsspritze . . . . .	60
5.1	$SO_2$ Cross sections . . . . .	70
5.2	$NO_2$ Croess sections . . . . .	71
5.3	1E2NB UV Flüssigphasespektrum . . . . .	74
5.4	1E2NB Linearität der Extinktion in der UV Flüssigphase . . .	75
5.5	1N2PB UV Flüssigphasespektrum . . . . .	77
5.6	1N2PB Linearität der Extinktion in der UV Flüssigphase . . .	78
5.7	2NC UV Flüssigphasespektrum . . . . .	80
5.8	2NC Linearität der Extinktion in der UV Flüssigphase . . . .	81
5.9	2NMX UV Flüssigphasespektrum . . . . .	83
5.10	2NMX Linearität der Extinktion in der UV Flüssigphase . . .	84
5.11	2NP UV Flüssigphasespektren . . . . .	89
5.12	2NP Linearität der Extinktion in der UV Flüssigphase . . . .	90
5.13	2NP UV Gas- und Flüssigphasespektrum . . . . .	91
5.14	2NP UV und IR Gasphasespektrum Linearität . . . . .	92
5.15	2NT UV Flüssigphasespektren . . . . .	95
5.16	2NT UV Gas- und Flüssigphasespektrum . . . . .	97
5.17	2NT Linearität der Extinktion in der UV Flüssigphase . . . .	99
5.18	2NT UV und IR Gasphasespektrum Linearität . . . . .	100
5.19	26DNT UV Flüssigphasespektren . . . . .	104
5.20	26DNT Linearität der Extinktion in der UV Flüssigphase . .	107
5.21	3M2NP UV Flüssigphasespektren . . . . .	109
5.22	3M2NP Linearität der Extinktion in der UV Flüssigphase . . .	110
5.23	3M2NP UV Gas- und Flüssigphasespektrum . . . . .	112
5.24	3M2NP UV und IR Gasphasespektrum Linearität . . . . .	113
5.25	3M4NP UV Flüssigphasespektrum . . . . .	118
5.26	3M4NP Linearität der Extinktion in der UV Flüssigphase . . .	119

---

5.27	3NT UV Flüssigphasespektrum . . . . .	121
5.28	3NT Linearität der Extinktion in der UV Flüssigphase . . . . .	122
5.29	4M2NP UV Gas- und Flüssigphasespektrum . . . . .	124
5.30	4M2NP Linearität der Extinktion in der UV Flüssigphase . . . . .	125
5.31	4M2NP UV und IR Gasphasespektrum Linearität . . . . .	126
5.32	4NT UV Flüssigphasespektrum . . . . .	129
5.33	4NT Linearität der Extinktion in der UV Flüssigphase . . . . .	130
5.34	5M2NP UV Gas- und Flüssigphasespektrum . . . . .	133
5.35	5M2NP Linearität der Extinktion in der UV Flüssigphase . . . . .	134
5.36	5M2NP UV Gasphasespektrum Linearität . . . . .	135
5.37	Alle flüssigphase Spektren . . . . .	139
5.38	Protontransfer im Nitroaromaten . . . . .	140
5.39	Strukturformeln: 2NP 2NT . . . . .	141
5.40	Spektrenvergleich von 2NT und 2NP . . . . .	142
5.41	Strukturformeln: 2NT 1E2NB 1N2PB 2NC . . . . .	143
5.42	Spektrenvergleich von 2NT, 1E2NB, 1N2PB und 2NC . . . . .	144
5.43	Strukturformeln: 2NT 3NT 4NT 3M2NP 4M2NP 5M2NP . . . . .	145
5.44	Spektrenvergleich von 2NT, 3NT und 4NT sowie 3M2NP, 4M2NP und 5M2NP . . . . .	146
5.45	Mesomere Grenzformeln des Nitrophenol . . . . .	147
5.46	Mesomere Grenzformeln des Phenol . . . . .	148
5.47	Strukturformeln: 2NT 2NMX 26DNT . . . . .	150
5.48	Spektrenvergleich von 2NT, 2NMX und 26DNT . . . . .	150
5.49	Flüssigphasen- und Gasphasenspektren aller Substanzen . . . . .	156
A.1	$I_0$ Spektrum in der Gasphase im UV . . . . .	170

# Literaturverzeichnis

- [ABBOTT et al., 2002] ABBOTT, JAMES E., X. PENG und W. KONG (2002). *Symmetry properties of electronically excited states of nitro-aromatic compounds*. Journal of Chemical Physics, 117(19):8670–8675. DOI:10.1063/1.1513992.
- [ATKINSON et al., 1992] ATKINSON, ROGER, S. M. ASCHMANN und J. AREY (1992). *Reactions of OH and NO<sub>3</sub> Radicals with Phenol, Cresols, and 2-Nitrophenol at 296 ± 2K*. Environmental Science and Technology, 26(7):1397–1403.
- [BAITINGER et al., 1964] BAITINGER, W. F., VON R. SCHLEYER, MURTY und ROBINSON (1964). *Nitro groups as proton acceptors in hydrogen bonding*. Tetrahedron, 20:1635–1647.
- [BEJAN et al., 2006] BEJAN, I., Y. AAL, I. BARNES, T. BENTER, B. BOHN, P. WIESEN und J. KLEFFMANN (2006). *The photolysis of ortho-nitrophenols: a new gas phase source of HONO*. Physical Chemistry Chemical Physics, 8:2028–2035. DOI:10.1039/b516590c.
- [BEJAN, 2006] BEJAN, I.G. (2006). *Investigations on the Gas Phase Atmospheric Chemistry of Nitrophenols and Catechols*. Doktorarbeit, Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal.
- [BELLOLI et al., 1999] BELLOLI, RENATO, B. BARLETTA, E. BOLZACCHINI, S. MEINARDI, M. ORLANDI und B. RINDONE (1999). *Determination of toxic nitrophenols in the atmosphere by high-performance liquid chromatography*. Journal of Chromatography A, S. 277–281. DOI:10.1016/S0021-9673(99)00030-8.
- [BERNDT und BÖGE, 2003] BERNDT, TORSTEN und O. BÖGE (2003). *Gas-phase reaction of OH radicals with phenol*. Physical Chemistry Chemical Physics, 5:342–350. DOI:10.1039/b208187c.

- 
- [BLUMES, 2002] BLUMES, PROF. DR. R. (2002). *Abgerufen am 02.07.2016*.  
[www.chemieunterricht.de/dc2/ozon/o2-o3-uv.htm](http://www.chemieunterricht.de/dc2/ozon/o2-o3-uv.htm).
- [BOGUMIL et al., 2003] BOGUMIL, K., J. ORPHAL, T. HOMANN, S. VOIGT, P. SPIETZ, O. C. FLEISCHMANN, A. VOGEL, M. HARTMANN, H. KROMMINGA, H. BOVENSMANN, J. FRERICK und J. P. BURROWS (2003). *Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHY pre-flight model: instrument characterization and reference data for atmospheric remote-sensing in the 230 - 2380nm region*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 157(2):167 – 184. DOI:10.1016/S1010-6030(03)00062-5.
- [BOLZACCHINI et al., 1999] BOLZACCHINI, EZIO, S. MEINARDI, M. ORLANDI und B. RINDONE (1999). *Nighttime Tropospheric Chemistry: Kinetics and Product Studies in the Reaction of 4-Alkyl- and 4-Alkoxytoluenes with NO<sub>3</sub> in Gas Phase*. Environmental Science and Technology, 33(3):461–468. DOI:10.1021/es980584t.
- [BROWN und REAGAN, 1947] BROWN, WELDON G. und H. REAGAN (1947). *Steric Effects in the Ultraviolet Absorption Spectra of Aromatic Nitro Compounds*. Journal of the American Chemical Society, 69(5):1032–1033. DOI:10.1021/ja01197a016.
- [BURROWS et al., 1998] BURROWS, J.P., A. DEHN, B. DETERS, S. HIMMELMANN, A. RICHTER und S. V. S. J. ORPHAL (1998). *Atmospheric remote-sensing reference data from GOME : Part - 2. Temperature-dependent absorption cross sections of NO<sub>2</sub> in the 231 – 794nm range*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 60(6):1025 – 1031. DOI:10.1016/S0022-4073(97)00197-0.
- [CALVERT et al., 2002] CALVERT, J., R. ATKINSON, K. BECKER, R. KAMENS, J. SEINFELD, T. WALLINGTON und G. YARWOOD (2002). *The Mechanisms of the Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons*. Oxford University Press. ISBN 978-0-19-514628-8.
- [CECINATO et al., 2005] CECINATO, ANGELO, V. D. PALO, D. POMATA, M. C. T. SCIANO und M. POSSANZINI (2005). *Measurement of phase-distributed nitrophenols in Rome ambient air*. Chemosphere, 59:679–683. DOI:10.1016/j.chemosphere.2004.10.045.
- [CHEM.FSU, 2011] CHEM.FSU (2011). *Abgerufen am 08.07.2011*.  
[www.chem.fsu.edu/shatruk/docs/Solvent-UV-cutoffs.pdf](http://www.chem.fsu.edu/shatruk/docs/Solvent-UV-cutoffs.pdf).



- [CHEMICALBOOK, 2011] CHEMICALBOOK (2011). *Abgerufen am 4.8.2011*.  
www.chemicalbook.com.
- [CHEN et al., 2011] CHEN, JUN, J. C. WENGER und D. S. VENABLES (2011). *Near-Ultraviolet Absorption Cross Sections of Nitrophenols and Their Potential Influence on Tropospheric Oxidation Capacity*. The Journal of Physical Chemistry, 115:12235–12242. DOI:10.1021/jp206929r.
- [CUISET et al., 2014] CUISET, ARNAUD, S. GRUET, O. PIRALI, T. CHAMAILLE und G. MOURET (2014). *Synchrotron FT-FIR spectroscopy of nitro-derivatives vapors: New spectroscopic signatures of explosive taggants and degradation products*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 132:838–845. DOI:10.1016/j.saa.2014.05.083.
- [DELHOMME et al., 2010] DELHOMME, OLIVIER, S. MORVILLE und M. MILLET (2010). *Seasonal and diurnal variations of atmospheric concentrations of phenols and nitrophenols measured in the Strasbourg area, France*. Atmospheric Pollution Research, 1:16–22. DOI:10.5094/APR.2010.003.
- [DESIDERIO et al., 1992] DESIDERIO, C., G. PEREZ und G. CAPONECCHI (1992). *Formation of Nitroaromatics in Aqueous Solution*. Chemosphere, 24(9):1245–1252.
- [EGERTON et al., 2005] EGERTON, T.A., P. CHRISTENSEN, R. HARRISON und J. WANG (2005). *The effect of UV absorption on the photocatalytic oxidation of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol*. Journal of Applied Electrochemistry, 35:799–813. DOI:10.1007/s10800-005-5168-9.
- [ERNST et al., 2015] ERNST, HANNA A., T. J. WOLF, O. SCHALK, N. GONZALEZ-GARCIA, A. BOGUSLAVSKIY, A. STOLOW und A.-N. UNTERREINER (2015). *Ultrafast Dynamics of o-Nitrophenol: An Experimental and Theoretical Study*. The Journal of Physical Chemistry A, 119:9225–9235. DOI:10.1021/acs.jpca.5b04900.
- [ETZKORN et al., 1999] ETZKORN, THOMAS, B. KLOTZ, S. SORENSEN, I. PATROSCU, I. BARNES, K. H. BECKER und U. PLATT (1999). *Gas-phase absorption cross sections of 24 monocyclic aromatic hydrocarbons in the UV and IR spectral ranges*. Atmospheric Environment, 33:525–540.
- [FINLAYSON-PITTS und PITTS, 2000] FINLAYSON-PITTS, BARBARA J. und J. N. PITTS (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, United States of America, 1. Aufl. ISBN 978-0-12-257060-5.

- 
- [GIESE, 2017] GIESE, RONALD (2017). *Technische Zeichnungen*. Universität Wuppertal.
- [GIESEMANN, 2003] GIESEMANN, C. (2003). *Entwicklung und Einsatz eines Diodenlaserspektrometers zum quantitativen In-situ-Nachweis von Methan und Wasser in der Stratosphäre*. Doktorarbeit, Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- [GROSJEAN, 1991] GROSJEAN, DANIEL (1991). *Atmospheric Fate of Toxic Aromatic Compounds*. *The Science of the Total Environment*, 100:367–414. DOI:10.1016/0048-9697(91)90386-S.
- [HAAS et al., 1989] HAAS, RAINER, J. PREUSS, E. v. LÖW und G. STORK (1989). *Sprengstoffrückstände in Boden und Grundwasser auf dem Gebiet der ehemaligen Sprengstoffabriken in Stadtallendorf/Hessen*. Bericht, Büro für Altlastenerkundung und Umweltforschung. [www.r-haas.de](http://www.r-haas.de).
- [HABEEB und KHARABA, 2003] HABEEB, MOUSTAFA M. und M. A. KHARABA (2003). *Intermolecular Hydrogen Bonds and proton Transfer Equilibrium in Some Nitro cresols-Aliphatic Amines-Acetonitrile or Methanol systems*. *Journal of Molecular Liquids*, 107:205–219.
- [HARRISON et al., 2005] HARRISON, M.A.J., S. BARRA, D. BORGHESI, D. VIONE, C. ARSENE und R. OLARIU (2005). *Nitrated phenols in the atmosphere: a review*. *Atmospheric Environment*, 39: 231–248.
- [HE et al., 1988] HE, Y., J. CUI, W. MALLARD und W. TSANG (1988). *Homogeneous gas-phase formation and destruction of anthranil from o-nitrotoluene decomposition*. *Journal American Chemical Society*, 110:3754–3759. DOI:10.1021/ja00220a006.
- [HERTERICH, 1991] HERTERICH, ROLAND (1991). *Gas chromatographic determination of nitrophenols in atmospheric liquid and airborne particulates*. *Journal of Chromatography*, 549:313–324. 10.1016/S0021-9673(00)91442-0.
- [HESSE et al., 1991] HESSE, MANFRED, H. MEIER und B. ZEEH (1991). *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Aufl. ISBN 3-13-576104-5.
- [HINRICHS et al., 2016] HINRICHS, RYAN, P. BUCZEK und J. TRIVENDI (2016). *Solar Absorption by Aerosol Bound Nitrophenols Compared to*

- Aqueous and Gaseous Nitrophenols*. Environmental Science and Technology, 50:5661–5667. DOI: 10.1021/acs.est.6b00302.
- [HUANG et al., 2006] HUANG, M.-Q., W.-J. ZHANG, L.-Q. HAO, Z.-Y. WANG, L.-Z. ZHOU, X.-J. GU und L. FANG (2006). *Chemical Composition and Reaction Mechanisms for Secondary Organic Aerosol from Photooxidation of Toluene*. Journal of the Chinese Chemical Society, 53: S 1149–1156.
- [HUG, 2010] HUG, HEINZ (2010). *Instrumentelle Analytik*. Verlag Europa-Lehrmittel, Haan-Gruiten, 1. Aufl. ISBN 978-3-8085-7211-5.
- [ISHAG und MOSELEY, 1977] ISHAG, MUNA I. O. und P. G. N. MOSELEY (1977). *Effects of UV light on dilute aqueous solutions of m- and p-nitrophenol*. Tetrahedron, 33:3141–3144.
- [IVANYUK und KOLIEVSKAYA, 1977] IVANYUK, E. G. und Y. A. KOLIEVSKAYA (1977). *Gas chromatographic determination of isomers of nitrotoluene and toluidine in air of work rooms*. Zavodskaya Laboratoriya, 43(2):157–158.
- [JABER et al., 2007] JABER, FAROUK, C. SCHUMMER, J. AL CHAMI, P. MIRABEL und M. MILLET (2007). *Solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for analysis of phenols and nitrophenols in rainwater, as their t-butyltrimethylsilyl derivatives*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 387:2527–2535. DOI:10.1007/s00216-006-1115-9.
- [JAGIELLA und ZABEL, 2007] JAGIELLA, STEFAN und F. ZABEL (2007). *Reaction of phenylperoxy radicals with NO<sub>2</sub> at 298 K*. Physical Chemistry Chemical Physic.
- [KAWAMURA und KAPLAN, 1986] KAWAMURA, K. und I. KAPLAN (1986). *Biogenic and anthropogenic organic compounds in rain and snow samples collected in southern california*. Atmospheric Environment, 20(1):115–124.
- [KLEFFMANN, 2007] KLEFFMANN, JÖRG (2007). *Daytime Sources of Nitrous Acid (HONO) in the Atmospheric Boundary Layer*. ChemPhysChem, 8: 1137–1144. DOI: 10.1002/cphc.200700016.
- [KLEFFMANN und GAVRILOAIEI, 2005] KLEFFMANN, JÖRG und T. GAVRILOAIEI (2005). *Daytime formation of nitrous acid: A major source of OH radicals in a forest*. Geophysical Research Letters, 32. DOI:10.1029/2005GL022524.

- 
- [KÖHLER und HEEB, 2003] KÖHLER, MARTIN und N. V. HEEB (2003). *Determination of Nitrated Phenolic Compounds in Rain by Liquid Chromatography/Atmospheric Pressure Chemical Ionisation Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, 75(13):3115–3121.
- [KOVACS et al., 1998] KOVACS, ATTILA, V. IZVEKOV, G. KERESZTURY und G. PONGOR (1998). *Vibrational analysis of 2-nitrophenol. A joint FT-IR, FT-Raman and scaled quantum mechanical study*. Chemical Physics, 238:231–243.
- [LAWRENCE et al., 2001] LAWRENCE, M.G., P. JÖCKEL und R. VON KUHLMANN (2001). *What does the global mean OH concentration tell us?*. Atmospheric Chemistry and Physics, S. 37–49.
- [LEUENBERGER et al., 1988] LEUENBERGER, CHRISTIAN, J. CZUCZWA, J. TREMP und W. GIGER (1988). *Nitrated phenols in rain: Atmospheric occurrence of phytotoxic pollutants*. Chemosphere, 17(3):511–515. 10.1016/0045-6535(88)90026-4.
- [LIBUDA, 1992] LIBUDA, HANS-GEORG (1992). *Spektroskopische und kinetische Untersuchungen an halogenierten Carbonylverbindungen von atmosphärischem Interesse*. Doktorarbeit, Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal.
- [LIBUDA et al., 1990] LIBUDA, H.G., F. ZABEL, E. FINK und K. BECKER (1990). *Formyl Chloride: UV Absorption Cross Sections and Rate Constants for the Reactions with Cl and OH*. The Journal of Physical Chemistry, 94:5860–5865.
- [LÜETTKE und LEVSEN, 1997] LÜETTKE, JENS und K. LEVSEN (1997). *Phase partitioning of phenol and nitrophenols in clouds*. Atmospheric Environment, 31. DOI:10.1016/S1352-2310(96)00228-2.
- [LÜETTKE et al., 1997] LÜETTKE, JENS, V. SCHEER, K. LEVSEN, G. WÜNSCH, J. N. CAPE, K. HARGREAVES, R. STORETON-WEST, K. ACKER, W. WIEPRECHT und B. JONES (1997). *Occurrence and Formation of Nitrated Phenols in and out of Cloud*. Atmospheric Environment, 31(16):2637–2648. DOI:10.1016/S1352-2310(96)00229-4.
- [LÜTTKE et al., 1999] LÜTTKE, JENS, K. LEVSEN, K. ACKER, W. WIEPRECHT und D. MÖELLER (1999). *Phenols and nitrated phenols in clouds at mount brocken*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 74:69–89. DOI:10.1080/03067319908031417.

- [MAHADEVAN et al., 2011] MAHADEVAN, DEVARAJAN, S. PERIANDY, M. KARABACAK, S. RAMALINGAM und N. PUVIARASAN (2011). *Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman and UV-vis) investigation and frontier molecular orbitals analysis on 3-methyl-2-nitrophenol using hybrid computational calculation*. Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy, 86:139–51. DOI:10.1016/j.saa.2011.10.020.
- [MAINZ, 2019] MAINZ (2019). *Abgerufen am 10.07.2019*. [satellite.mpic.de/spectral-atlas](http://satellite.mpic.de/spectral-atlas).
- [MORVILLE et al., 2004] MORVILLE, STEPHANE, A. SCHEYER, P. MIRABEL und M. MILLET (2004). *A multiresidue method for the analysis of phenols and nitrophenols in the atmosphere*. Journal of Environmental Monitoring, 6:963–966. DOI:10.1039/B408756A.
- [MURRAY et al., 1990] MURRAY, JANE S., P. LANE und P. POLITZER (1990). *A relationship between impact sensitivity and the electrostatic potentials at the midpoints of C – NO<sub>2</sub> Bonds in nitroaromatics*. Chemical Physics Letters, 168(2):135–139.
- [NAGAYA et al., 2006] NAGAYA, M., S. KUDOH und M. NAKATA (2006). *Infrared spectrum of the aci-nitro form of 2-nitrophenol in a low-temperature argon matrix*. Chemical Physics Letters, 427: 67–71.
- [NIST, 2019] NIST (2019). *Abgerufen am 10.07.2019*. [webbook.nist.gov/chemistry](http://webbook.nist.gov/chemistry).
- [NOJIMA et al., 1976] NOJIMA, KAZUHIRO, K. FUKAYA, S. FUKUI, S. KANNO, S. NISHIYAMA und Y. WADA (1976). *Studies on photochemistry of aromatic hydrocarbons III*. Chemosphere, 1:25–30. DOI:10.1016/0045-6535(76)90052-7.
- [OLARIU et al., 2002] OLARIU, ROMEO IULIAN, B. KLOTZ, I. BARNES, K. H. BECKER und R. MOCANU (2002). *FT-IR of the ring-retaining products from the reaction of OH radicals with phenol, o-, m-, and p-cresol*. Atmospheric Environment, 36:3685–3697. DOI:10.1016/S1352-2310(02)00202-9.
- [PERKAMPUS, 1992] PERKAMPUS, H.-H (1992). *UV-VIS Atlas of Organic Compounds*. Wiley-VCH, Weinheim, New York, 2. Aufl. ISBN 978-3527285105.
- [PERKAMPUS, 1993] PERKAMPUS, HEINZ-HELMUT (1993). *Spektroskopie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1. Aufl. ISBN 3-527-28303-X.

- 
- [RICHARTZ et al., 1990] RICHARTZ, HEIKE, A. REISCHK, F. TRAUTNER und O. HUTZINGER (1990). *Nitrated Phenols in Fog*. Atmospheric Environment, 24A(12):3067–3071. DOI:10.1016/0960-1686(90)90485-6.
- [RIEKE, 2003] RIEKE, GEORG (2003). *Detection of Light*. Cambridge University Press, Cambridge, 2. Aufl. ISBN 978-0-521-01710-7.
- [RIPPEN et al., 1987] RIPPEN, G., E. ZIETZ, R. FRANK, T. KNACKER und W. KLÖPFER (1987). *Do airborne nitrophenols contribute to forest decline?*. Environmental Technology Letters, 8:475–482. 10.1080/09593338709384508.
- [SANGWAN und ZHU, 2016] SANGWAN, MANUVESH und L. ZHU (2016). *Absorption Cross Sections of 2-Nitrophenol in the 295–400 nm Region and Photolysis of 2-Nitrophenol at 308 and 351 nm*. The Journal of Physical Chemistry A, 120(50):9958–9967. DOI:/10.1021/acs.jpca.6b08961.
- [SCHMIDT, 2000] SCHMIDT, WERNER (2000). *Optische Spektroskopie*. Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2. Aufl. ISBN 3-527-29828-2.
- [SCHÜSSLER und NITSCHKE, 2001] SCHÜSSLER, WALTER und L. NITSCHKE (2001). *Nitrophenols in precipitation*. Chemosphere, 42:277–283.
- [SEINFELD und PANDIS, 1998] SEINFELD, J. und S. PANDIS (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics: From air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 1. Aufl.
- [SHU et al., 2000] SHU, J., I. BAR und S. ROSENWAKS (2000). *The use of rovibrationally excited NO photofragments as trace nitrocompound indicators*. Applied Physics B, 70:621–625. DOI:10.1007/s003400000231.
- [SKOOG und LEARY, 1996] SKOOG und LEARY (1996). *Instrumentelle Analytik*. Springer, Berlin, 4. Aufl. ISBN 3-540-60450-2.
- [SKRABAL, 2009] SKRABAL, PETER M. (2009). *Spektroskopie*. vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, Zürich, 1. Aufl. ISBN 978 3 8252 8355 1.
- [SPEKTRUM, 2011] SPEKTRUM (2011). *Abgerufen am 04.07.2018*. [www.spektrum.de/lexikon/optik/geblaztes-gitter/1128](http://www.spektrum.de/lexikon/optik/geblaztes-gitter/1128).
- [TREMPE et al., 1993] TREMP, J., P. MATTREL und W. GIGER (1993). *Phenols and Nitrophenols as Tropospheric Pollutants: Emissions from Automobile Exhausts and Phase Transfer in the Atmosphere*. Water, Air and Soil Pollution, 68:113–123.

- [VADAELE et al., 1994] VADAELE, A. C., P. SIMON, J. M. GUILMOT, M. CARLEER und R. COLIN (1994). *SO<sub>2</sub> absorption cross section measurement in the UV using a Fourier transform spectrometer*. Journal of Geophysical Research, 99(D12):25599–25605.
- [VIONE et al., 2002] VIONE, DAVIDE, V. MAURINO, C. MINERO und E. PELIZZETTI (2002). *New Processes in the Environmental Chemistry of Nitrite: Nitration of Phenol upon Nitrite Photoinduced Oxidation*. Environmental Science and Technology, 36:669–676. DOI:10.1021/es010101c.
- [VOZNAKOVA et al., 1996] VOZNAKOVA, Z., J. PODEHRADSKA und M. KOHLICKOVA (1996). *Determination of Nitrophenols in Soil*. Chemosphere, 33(2):285–291.
- [WAGNER et al., 2003] WAGNER, V., M. E. JENKIN, S. M. SAUNDERS, J. S. ANDK. WIRTZ und M. J. PILLING (2003). *Modelling of the Photooxidation of toluene: conceptual ideas for validating detailed mechanisms*. Atmospheric Chemistry and Physics, 3:89–106. DOI:10.5194/acp-3-89-2003.
- [WENNBERG und DABDUB, 2008] WENNBERG, PAUL O. und D. DABDUB (2008). *Rethinking Ozone Production*. Science, 319:1624–1625.
- [WENNRICH et al., 1995] WENNRICH, L., J. EFER und W. ENGEWALD (1995). *Gas Chromatographic Trace Analysis of Underivatized Nitrophenols*. Chromatographia, 41(5/6):361–366.
- [WHITE, 1942] WHITE, JOHN U. (1942). *Long Optical Paths of Large Aperture*. Journal of the Optical Society of America, 32:285–288. DOI:0.1364/JOSA.32.000285.
- [ZELLNER und CHEMIKER, 2011] ZELLNER, REINHARD und G. D. CHEMIKER (2011). *Chemie über den Wolken*. Wiley-VCH, Weinheim, 1 Aufl. ISBN 978-3-527-32651-8.

# Index

- $I_0$  UV Gasphase, 170
- $NO_2$  Spektrum, 71
- $O_2$  Spektrum, 30
- $O_3$  Spektrum, 30
- $SO_2$  Spektrum, 70
- 1-Ethyl-2-nitrobenzol, 74
- 1-Nitro-2-propylbenzol, 77
- 2,6-Dinitrotoluol, 104
- 2-Nitro-m-xylol, 83
- 2-Nitrocumene, 80
- 2-Nitrotoluol, 95
- 3-Methyl-2-nitrophenol, 109
- 3-Methyl-4-nitrophenol, 118
- 3-Nitrotoluol, 121
- 4-Methyl-2-nitrophenol, 124
- 4-Nitrotoluol, 129
- 5-Methyl-2-nitrophenol, 133
  
- Absorptionsbanden, 23
- Absorptionsbandenverschiebung, 25
- Antiauxochrome, 24
- Auxochrome, 24
  
- Bathochromie, 25
- Bouguer-Lambert-Beer Gesetz, 16
  
- Chromophore, 23
  
- Einlasssystem, 46, 47
- elektromagnetisches Spektrum, 13
  
- Falschlicht, 37
- FTIR Spektrometer, 39
  
- Gitter, 34
  
- Hyperchromie, 26
- Hypochromie, 26
- Hypsochromie, 26
  
- IR Messsystem, 51
- IR Spektrum, 38
  
- Jablonski Diagramm, 18
- Jablonski Energiediagramm, 18–20
  
- Langwegabsorption, 32
- Lichtkasten, 49, 50, 52
  
- Michelson Interferometer, 39, 40
- Molekülorbital Energiediagramm, 18
  
- Reaktor, 45
- Reaktorübersicht, 44
  
- Schwingungsarten, 21
- Solvatochromie, 26
- spektroskopische Analytik, 14
- Spikes im UV Spektrum, 58
- Strahlungsquellen im UV, 28
  
- Termdarstellung, 17
  
- UV Lampe, 52
- UV Messsystem, 51
  
- Volumen der Nadel der Injektions-spritze, 60
  
- White System, 32, 33



## B. Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbstständig durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben, sowie jede wörtliche oder inhaltlich zitierte Stelle kenntlich gemacht zu haben.

Wuppertal der 15. Juli 2019

Saskia Springmann

## C. Danksagung

Ich möchte die Gelegenheit nutzen, mich bei all denen ganz herzlich zu bedanken, die mich während meiner gesamten Promotion in vielfacher Art und Weise unterstützt haben.

Herrn Professor Dr. Peter Wiesen, Herrn Professor Dr. Thorsten Benter und PD. Dr. Jörg Kleffmann danke ich für das entgegengebrachte Vertrauen, die Überlassung und Betreuung des Themas.

Dr. Klaus Brockmann, dessen Leben viel zu früh endete und Dr. Georg Libuda danke ich für die offenen Gespräche, fachlicher Natur sowie die gewechselten Worte, die weit über rein fachliches hinaus gingen und wertvolle Puzzlestücke meiner Arbeit wurden.

Dr. Ian Barnes, dessen Leben viel zu abrupt und früh endete, danke ich für die Fachgespräche rund um den Reaktor und die Spektren. Dipl.-Ing. Wilhelm Nelsen danke ich für die detaillierte Mitschrift über das Arbeiten mit dem Reaktor, die er mir zum gründlichen Studium des UV-Messsystems überliess.

Ich danke Dr. Iustinian Bejan für all sein geteiltes Wissen und die wegweisenden Worte an dunklen Wegpunkten meiner Arbeit.

Ronald Giese und den Mitarbeitern der Werkstatt danke ich für die Konstruktion und Fertigung notwendiger Teile.

Ich danke Herrn Jürgen Hüttenmüller von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik und Medientechnik sowie Herrn Dipl.-Ing. Gerd Rothbrust vom Lehrstuhl für Elektrische Energieversorgungstechnik für die unbürokratische und selbstlose Hilfe, als die Elektrik ihren Geist aufgab und die Kabelisolation nicht mehr das war, was sie sein sollte.

Herrn Dr. Fülling, Herrn Kerkien und ihren Mitarbeiter danke ich für die

Reinheitskontrolle meiner Substanzen und die gemeinsame Zeit im Labor.

Dr. Frank Volkmer danke ich für Verschiedenes, für unsere Zeit im RE7 auf dem Weg zur Uni, die langen, manchmal absurden aber immer fachlich auf den Punkt gebrachten Gespräche, die so manchen Mitreisenden in die Verzweiflung getrieben haben. Für die Unterstützung, als mir schlimme Dinge widerfuhren und ich eine feste Umarmung und den Hinweis darauf, dass am Ende alles Gut wird, benötigte. Für fachliche Unterstützung, für nahezu alles was ich über Python weiß und eine Freundschaft, die besonders ist.

Sarah P., Sascha A., Sascha L., Nicole, Gabi, Dieter und die Fischies, Ihr habt meine Zeit an der Uni besonders gemacht und ihr den Glanz schöner Erinnerungen gegeben. Danke!

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für eine schöne Zeit, die ich niemals missen möchte.

Katja, Marcel, Mell, Stefan, Frau Fischer, Bene, Luc, Frank E., Julia V., Julia E., Marc und Kai Ihr habt niemals Zweifel daran gelassen, dass Ihr an mich glaubt und in jeder Lebenslage hinter mir steht. Ihr habt mir damit mehr Kraft gegeben als Euch bewusst war, ich danke Euch allen!

Ein besonderer Dank geht an meine Familie.

Svenja, ich danke Dir für das Finden aller Kommata, egal ob es zu viel oder zu wenig war und für schwesterliche Unterstützung in allen Lebenslagen.

Sören, Dir danke ich für nächtelange fachliche Diskussionen zu optischen Systemen und den Dingen die unsere Welt bewegen und dann, spätestens morgens um drei, war die Welt immer wieder im Lot.

Ich danke meinen Eltern für jahrelange emotionale und finanzielle Unterstützung und unerschütterliche Elternstolz. Mama, Dir danke ich zudem besonders für eine unbeschwerte Zeit des Schreibens und eine intensive Zeit darum herum. Papa danke, dass Du immer auf meiner Seite warst, wenn wir nicht nur beim Kekse backen über Dinge sprachen, die SO einfach nicht sein dürften und doch waren, unglaubliche Ungerechtigkeiten waren so besser zu ertragen.

Madame und Mirko, Ihr habt meine Seele gestreichelt. Madame, Du hast mich angeschnurrt und damit Dinge in die richtige Relation gesetzt. Ihr beide habt mich mit Liebe überschüttet, auch an schweren Tagen, dafür danke ich Euch Beiden.