

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

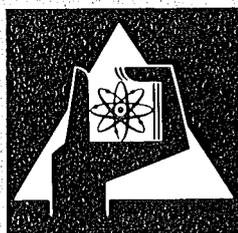
Mai 1974

KFK 1975 UF

Institut für Radiochemie

Chemische Reaktionen atmosphärischer Schadstoffe

K.H. Becker, W.G. Filby, K. Günther, H. Güsten,
G. Heinrich, C. Keller, J. Knapp, U. Kuhnes,
R.-D. Penzhorn, W. Schöck, U. Schurath, L. Stieglitz



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H.
KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KFK 1975 UF

Institut für Radiochemie

in Zusammenarbeit mit

Institut für Heiße Chemie,
Institut für Angewandte Systemtechnik und Reaktorphysik,
Institut für physikalische Chemie der Universität Bonn.

CHEMISCHE REAKTIONEN ATMOSPHÄRISCHER SCHADSTOFFE

mit Beiträgen von

K.H. Becker ⁺⁾

W.G. Filby, IRCH

K. Günther, IRCH

H. Güsten, IRCH

G. Heinrich, IRCH

C. Keller, IRCH

J. Knapp, IRCH

U. Kuhnes, IRCH

R.-D. Penzhorn, IRCH

W. Schöck, IASR

U. Schurath ⁺⁾

L. Stieglitz, IHCH

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

⁺⁾ Institut für physikalische Chemie der Universität Bonn.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
BERECHNUNG DER PHOTOCHEMISCHEN ABBAURATE DES SCHWEFELDIOXIDS IN DER UNTEREN ATMOSPHERE MITTELEUROPAS.....	3
R.-D. Penzhorn, W.G. Filby und H. Güsten Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe.	
PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN DES SCHWEFELDIOXIDS MIT ALIPHATI- SCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN.....	16
R.-D. Penzhorn, K. Günther und W.G. Filby Institut für Radiochemie, L. Stieglitz, Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe.	
AEROSOLBILDUNG DURCH LICHTINDUZIERTER REAKTIONEN ATMOSPHÄRI- SCHER SCHADSTOFFE IN LUFT.....	37
R.-D. Penzhorn, Institut für Radiochemie, W. Schöck, Institut für Angewandte Systemtechnik und Reaktor- physik, Kernforschungszentrum Karlsruhe.	
GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN FÜR DIE DESAKTIVIERUNG DES ELEKTRO- NISCH ANGEREGTEN SAUERSTOFFS DURCH ATMOSPHÄRENKOMPONENTEN UND ATMOSPHERISCHE SCHADSTOFFE.....	52
U. Schurath und K.H. Becker, Institut für physikalische Chemie, Universität Bonn, R.-D. Penzhorn und H. Güsten, Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe.	

EIN ELEKTRONENSPINRESONANZ-STRÖMUNGSREAKTOR ZUR BESTIMMUNG
VON KINETISCHEN PARAMETERN ATMOSPHÄRISCHER GASPHASENREAKTIONEN.. 65

U. Kuhnes

Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe.

FLUORESZENZSPEKTROSKOPISCHE BESTIMMUNG KANZEROGENER POLYCYCLI-
SCHER KOHLENWASSERSTOFFE IN DER ATMOSPHÄRE..... 77

G. Heinrich und H. Güsten

Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe.

AUFNAHME VON BLEI UND ANDEREN METALLEN DURCH VERKEHRSNAHE
BÄUME IM FAUM KARLSRUHE..... 95

O. Knapp und C. Keller

Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe.

Table of Contents

Preface.....	1
CALCULATION OF THE PHOTOCHEMICALLY INDUCED HOMOGENEOUS REMOVAL RATE OF SULFUR DIOXIDE FROM THE LOWER ATMOSPHERE OF CENTRAL EUROPE.....	3
R.-D. Penzhorn, W.G. Filby and H. Güsten Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe	
PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF SULFUR DIOXIDE WITH ALIPHATIC HYDROCARBONS.....	16
R.-D. Penzhorn, K. Günther and W.G. Filby Institut für Radiochemie, L. Stieglitz Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe	
FORMATION OF AEROSOLS BY LIGHT INDUCED REACTIONS OF ATMOSPHERIC CONTAMINANTS IN LABORATORY AIR	37
R.-D. Penzhorn Institut für Radiochemie, W. Schöck Institut für Angewandte Systemtechnik und Reaktorphysik, Kernforschungszentrum Karlsruhe	
RATE CONSTANTS FOR THE DEACTIVATION OF SINGLET MOLECULAR OXYGEN BY NATURAL ATMOSPHERIC CONSTITUENTS AND ATMOSPHERIC POLLUTANTS.....	52
U. Schurath and K.H. Becker Institut für physikalische Chemie, Universität Bonn, R.-D. Penzhorn and H. Güsten Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe	
AN ELECTRON SPIN RESONANCE FLOW REACTOR FOR THE DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS OF ATMOSPHERICALLY IMPORTANT GASPHASE REACTIONS.....	65
U. Kuhnes, Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe	

FLUORESCENCE SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF CARCINOGENIC
POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE ATMOSPHERE..... 77

G. Heinrich and H. Güsten,
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

INCORPORATION OF LEAD AND OTHER METALS BY TREES STANDING
ALONG HIGHWAYS IN THE AREA OF KARLSRUHE..... 95

J. Knapp and C. Keller
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Einleitung

In den unteren Bereichen der Erdatmosphäre laufen täglich eine Vielzahl von Oxidationsprozessen ab, bei denen die von der Industrie, der Kommune und dem Kraftfahrzeugverkehr emittierten atmosphärischen Schadstoffe oxidiert werden. Die Kenntnisse über diese chemischen Reaktionen in der Atmosphäre sind noch sehr lückenhaft. Die durch die steigende Luftverunreinigung dringlicher werdenden Smogprobleme in Ballungsgebieten erfordern deshalb zur Durchführung von sinnvollen Umweltschutzmaßnahmen erweiterte Kenntnisse über die "Chemie der Erdatmosphäre". Die Erforschung dieses Gebietes erfolgt heute in drei großen Teilgebieten:

1. In meteorologisch orientierten Instituten werden die natürlichen Spurengaskomponenten sowie die Schadstoffe der Atmosphäre in Abhängigkeit von der Höhe, der geographischen Breite und der Jahres- und Tageszeit ermittelt. Ziel dieser Arbeiten ist die Erstellung eines weitreichenden Emissionskatasters.
2. In physikalisch-chemisch orientierten Instituten werden in Simulationsexperimenten im Laboratorium atmosphärische Elementarreaktionen untersucht, wobei einmal die reaktionskinetische Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von atmosphärischen Parametern, zum anderen die Erfassung der Reaktionsprodukte und ihre mechanistische Entstehung im Vordergrund steht.
3. Eine dritte Arbeitsrichtung verarbeitet die unter Punkt 1 und 2 erstellten Daten und Kenntnisse in mathematischen Simulationsmodellen zur systemtechnischen Erfassung des Gesamtablaufs atmosphärischer Prozesse mit ihren Auswirkungen auf die Umwelt.

Entsprechend der historischen sowie meßtechnischen Entwicklung dieser unabhängigen Arbeitsgebiete ist der Stand der Kenntnisse in ihnen verschieden weit fortgeschritten. Die Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter von Elementarreaktionen in der Gasphase ist erst in den vergangenen zehn Jahren durch Fortschritte der chemischen Analysetechniken und durch aufwendige Experimentiertechniken (siehe z.B. den Beitrag auf Seite 52) in Schwung gekommen.

Dieses Heft umfaßt im wesentlichen Arbeiten über die chemischen Reaktionen atmosphärischer Schadstoffe, einem Arbeitsgebiet, das zu dem zweiten großen Teilgebiet gehört.

Die ersten drei Beiträge befassen sich mit den photochemischen Reaktionen des primären Schadstoffs Schwefeldioxid, von dem allein in der Bundesrepublik mehr als 10 000 Tonnen pro Tag in die untere Atmosphäre emittiert werden. Die folgenden zwei Arbeiten beschreiben die Experimentiertechniken zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von atmosphärisch wichtigen Elementarreaktionen.

Die beiden letzten Arbeiten haben analytische Probleme zum Inhalt. Der sechste Beitrag befaßt sich mit der Entwicklung einer Analysetechnik zur Bestimmung von polycyclischen Aromaten in der unteren Atmosphäre im Sub-ppt-Bereich (parts per trillion). Die letzte Arbeit schließlich versucht am Beispiel des Bleis in der Atmosphäre zu ergründen, ob sich nach dem Inkrafttreten der gesetzlichen Umweltschutzmaßnahme (Benzin-Bleigesetz) eine Reduzierung der Umweltbelastung analytisch nachweisen läßt.

Dem vielseitigen Charakter des Arbeitsgebietes über chemische Reaktionen atmosphärischer Schadstoffe entsprechend wurden die Arbeiten in Zusammenarbeit mit anderen Zentrumsinstituten und auswärtigen Forschungseinrichtungen durchgeführt.

März 1974

Institut für Radiochemie

Hans Güsten

BERECHNUNG DER PHOTOCHEMISCHEN ABBAURATE DES SCHWEFEL-
DIOXIDS IN DER UNTEREN ATMOSPHERE MITTELEUROPAS

R.-D. Penzhorn, W.G. Filby und H. Güsten

Zusammenfassung

Aus den photophysikalischen Daten des elektronisch angeregten Schwefeldioxyds (SO_2^*) und den unter atmosphärischen Verhältnissen in Mitteleuropa gemessenen Sonnenquantenströmen im Absorptionsbereich des SO_2 (2900-4000 Å) wird eine maximale homogene, photochemische Abbaurrate von 0,25 % pro Stunde errechnet. Die Ergebnisse werden mit denen aus Labor- und Freiluftexperimenten verglichen.

Abstract

The homogeneous removal rate of sulfur dioxide from the lower atmosphere of Central Europe has been calculated on the basis of the photophysical data of SO_2 within its absorption bands (2900-4000 Å) and the measured monochromatic actinic irradiance (solar quantum flux) in Central Europe. The maximum rate of the sunlight-induced photooxidation was found to be 0,25 % per hour. This value is compared with those obtained from experiments in simulated and real atmospheres.

Einleitung

Die durch das Sonnenlicht induzierten photochemischen Reaktionen anthropogener Schadstoffe zu Photooxidationsprodukten des photochemischen Smog (1,2) galten lange als ein besonderes Umweltproblem des Ballungsgebietes Los Angeles. In den letzten zwei Jahren haben sich jedoch die Anzeichen gemehrt, daß auch in europäischen Ballungsgebieten (London, Rotterdam, Frankfurt, Karlsruhe, russische Großstädte) photochemische Oxydationsprozesse in der unteren Atmosphäre ablaufen (3,4).

Neben dem NO_2 absorbiert der durch Verbrennung schwefelhaltiger Brennstoffe entstehende primäre Schadstoff SO_2 wirkungsvoll das Sonnenlicht im Bereich von 2900-4000 Å (1,2). Um eine Vorstellung über die Wirksamkeit der photochemischen SO_2 -Abbaurrate in der unteren Atmosphäre Mitteleuropas zu erhalten, wurde diese aus den von Bener (5) in der Schweiz gemessenen monochromatischen UV-Bestrahlungsstärken der Sonne und den photophysikalischen Daten des elektronisch angeregten SO_2 errechnet.

Ergebnisse

Die an der kurzwelligen Grenze des Sonnenspektrums zur Erdoberfläche gelangenden Lichtquanten werden von SO_2 absorbiert. Dabei werden die meisten Lichtquanten im Bereich der Singlett-Singlett-Absorption von 2900-3300 Å absorbiert (6). Wie Calvert et al. (6) gezeigt haben, muß zusätzlich noch die Lichtabsorption im Bereich des "verbotenen" Singlett-Triplett-Übergangs von 3400-4000 Å berücksichtigt werden.

In diesem Spektralbereich ist von Bener (5) in der Schweiz die spektrale Verteilung der Sonnenbestrahlungsstärken in W/cm^2 gemessen worden. In Tabelle 1 sind die von Bener (5) in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessenen Bestrahlungsstärken in Photonen pro cm^2 und Sekunde umgerechnet.

Tabelle 1: Die spektrale Verteilung des Photonenstroms J_λ der Sonne in Mitteleuropa (Davos, $\sim 47^\circ \text{N}$) in Abhängigkeit von der Sonnenhöhe h_o (5).
Ozonkonzentration: $0,32 \text{ cm}^*$.

λ (Å)	J_λ [Photonen/cm ² .sec.nm]			
	$h_o = 10^\circ$	$h_o = 20^\circ$	$h_o = 40^\circ$	$h_o = 60^\circ$
2975			$1,73 \cdot 10^{10}$	$1,60 \cdot 10^{11}$
3000		$3,39 \cdot 10^9$	$1,16 \cdot 10^{11}$	$6,10 \cdot 10^{11}$
3025	$2,78 \cdot 10^9$	$1,76 \cdot 10^{10}$	$5,50 \cdot 10^{11}$	$1,96 \cdot 10^{12}$
3050	$1,22 \cdot 10^{10}$	$1,01 \cdot 10^{11}$	$1,80 \cdot 10^{12}$	$5,26 \cdot 10^{12}$
3075	$4,53 \cdot 10^{10}$	$3,40 \cdot 10^{11}$	$2,82 \cdot 10^{12}$	$9,33 \cdot 10^{12}$
3100	$1,10 \cdot 10^{11}$	$8,20 \cdot 10^{11}$	$6,32 \cdot 10^{12}$	$1,51 \cdot 10^{13}$
3125	$3,80 \cdot 10^{11}$	$2,15 \cdot 10^{12}$	$1,17 \cdot 10^{13}$	$2,30 \cdot 10^{13}$
3150	$7,78 \cdot 10^{11}$	$3,97 \cdot 10^{12}$	$1,62 \cdot 10^{13}$	$2,99 \cdot 10^{13}$
3175	$1,61 \cdot 10^{12}$	$5,68 \cdot 10^{12}$	$2,11 \cdot 10^{13}$	$3,78 \cdot 10^{13}$
3200	$2,32 \cdot 10^{12}$	$8,15 \cdot 10^{12}$	$2,67 \cdot 10^{13}$	$4,45 \cdot 10^{13}$
3250	$4,42 \cdot 10^{12}$	$1,26 \cdot 10^{13}$	$3,60 \cdot 10^{13}$	$6,20 \cdot 10^{13}$
3300	$7,65 \cdot 10^{12}$	$1,91 \cdot 10^{13}$	$4,67 \cdot 10^{13}$	$7,33 \cdot 10^{13}$
3400	$9,15 \cdot 10^{12}$	$2,14 \cdot 10^{13}$	$5,30 \cdot 10^{13}$	$8,15 \cdot 10^{13}$
3600	$1,15 \cdot 10^{13}$	$2,45 \cdot 10^{13}$	$6,00 \cdot 10^{13}$	$9,35 \cdot 10^{13}$
3800	$1,28 \cdot 10^{13}$	$2,72 \cdot 10^{13}$	$7,18 \cdot 10^{13}$	$1,15 \cdot 10^{14}$

* Die atmosphärische Ozonkonzentration wird nach Konvention äquivalent zu der Schichtdicke von reinem Ozon angegeben. Der Wert von $0,32 \text{ cm}$ ist der Mittelwert des Totalozons für den Längengrad 50°N (Mitteleuropa) (7).

In Abbildung 1 ist die gemessene spektrale Verteilung des Photonenstroms der Sonne in Mitteleuropa für eine Sonnenhöhe von 20° und 60° aufgetragen.

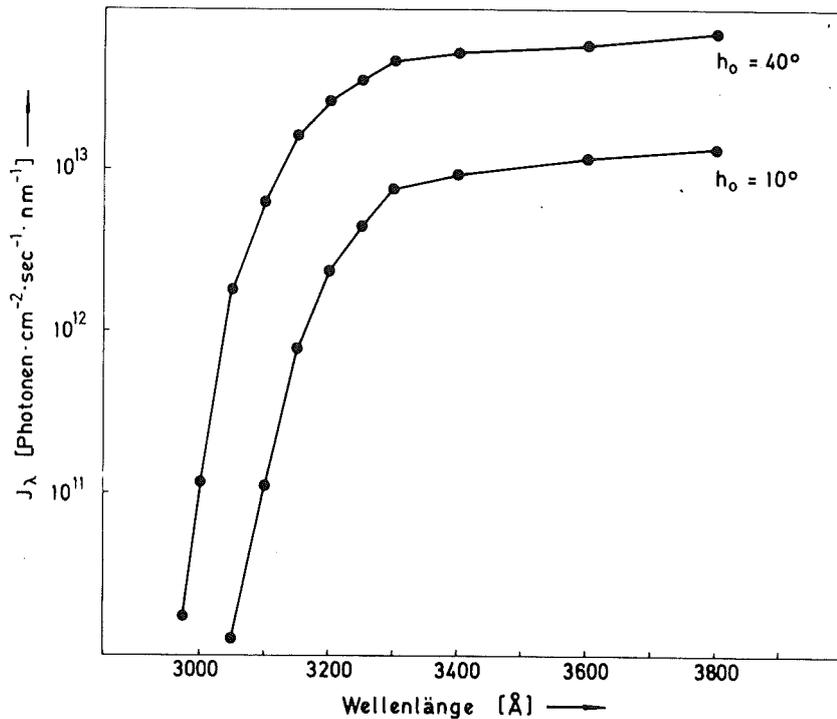


Abbildung 1: Spektrale Verteilung des Photonenstroms J_λ der Sonne in Mitteleuropa in Abhängigkeit von der Sonnenhöhe.

Unter Berücksichtigung der molaren Extinktionskoeffizienten des SO_2 im Bereich der Singlett-Singlett- und der "verbotenen" Singlett-Triplett-Absorption (6) läßt sich die spezifische Sonnenlichtabsorptionsrate k_a des Schwefeldioxyds errechnen, die in Abbildung 2 in Abhängigkeit der Sonnenhöhe aufgetragen ist. Auf den ersten Blick zeigt die Abbildung 2, daß die Absorption der Sonnenlichtquanten in der langwelligen "verbotenen" Singlett-Triplett-Bande nur einen Anteil von weniger als 1 % an der elektronischen Anregung des SO_2 beiträgt. Zur vollständigen Abschätzung der photochemischen Abbaurate des SO_2 in der unteren Atmosphäre sind jedoch noch folgende photophysikalische Vorgänge des elektronisch angeregten SO_2 zu berücksichtigen. Wie Calvert et al. (6) gezeigt haben, ist nur der Triplett-Zustand des Schwefeldioxyds ($^3\text{SO}_2$) für die photochemische Reaktivität in Betracht zu ziehen, so daß eine Gesamtabsorptionsrate $k_a(^3\text{SO}_2)$ für die Photoreaktivität des SO_2 in der Atmosphäre errechnet werden muß.

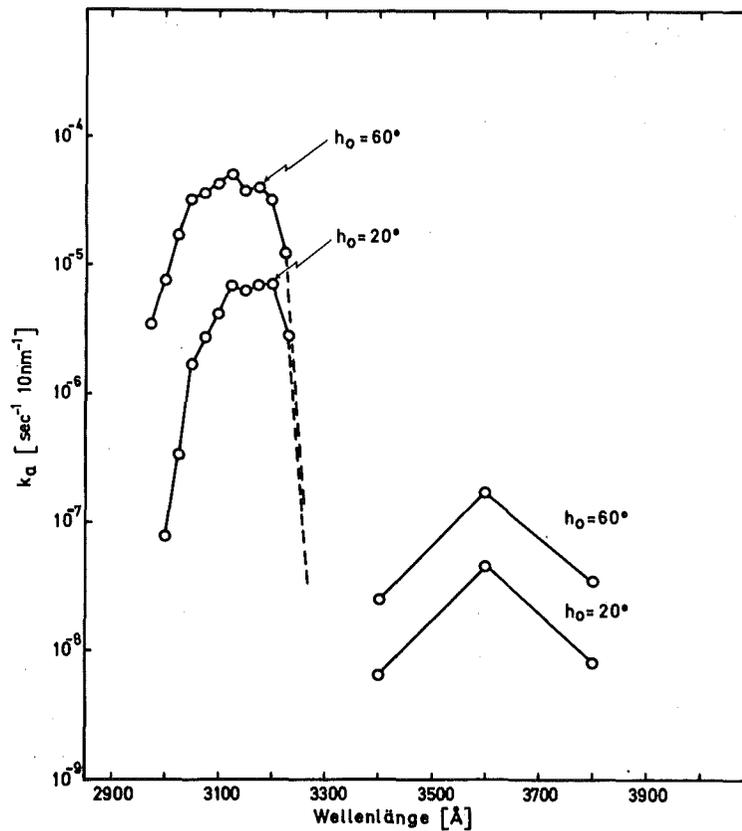
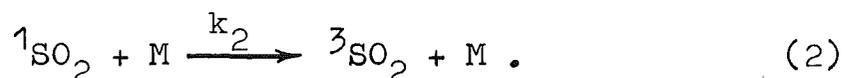
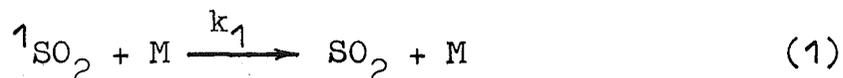


Abbildung 2: Spezifische Sonnenlichtabsorptionsrate k_a des SO_2 für Mitteleuropa bei einer Sonnenhöhe von 20° und 60° .

Während Lichtabsorption im Bereich des Singlett-Triplett-Übergangs (3400-4000 Å) direkt zu einem reaktiven $^3\text{SO}_2$ -Molekül führt, müssen folgende Reaktion des elektronisch angeregten Singlett-Zustands des Schwefeldioxyds ($^1\text{SO}_2$) in Betracht gezogen werden:



Die Reaktionen 1 und 2 beschreiben die strahlungslose Desaktivierung des $^1\text{SO}_2$ zum Grundzustand und die Interkombination (intersystem crossing) zum Triplett-Zustand durch Stöße mit anderen Molekülen in der unteren Atmosphäre.

Unter Berücksichtigung dieser Reaktionen erhält man für die Gesamtrate der $^3\text{SO}_2$ -Absorption $k_a(^3\text{SO}_2)$ durch das Sonnenlicht im Spektralbereich von 2900-4000 Å:

$$k_a(^3\text{SO}_2) = {}^1k_a \left(\frac{k_2}{k_1 + k_2} \right) + {}^3k_a, \quad (3)$$

wobei 1k_a und 3k_a die in Abbildung 2 gegebene indirekte und direkte $^3\text{SO}_2$ -Absorptionsrate im Bereich von 2900-3300 und 3400-4000 Å ist. Calvert et al. (6,8) haben für die Quantenausbeute der Interkombination den Wert $k_2/(k_1+k_2) = 0,09$ bestimmt.

Die für verschiedene Sonnenhöhen errechneten Gesamtbildungsraten für $^3\text{SO}_2$ und die bei verschiedener Luftfeuchtigkeit errechneten homogenen Abbauraten des SO_2 in der unteren Atmosphäre sind in Tabelle 2 unter Berücksichtigung von $k_2/(k_1+k_2) = 0,09$ zusammengestellt.

Obwohl die molaren Extinktionen des SO_2 im Bereich der "verbotenen" Absorptionsbande bei 3400-4000 Å im Mittel um den Faktor 10^4 niedriger liegen, beträgt der Anteil der direkten $^3\text{SO}_2$ -Bildung durch Sonnenlichtabsorption je nach der Sonnenhöhe 7 bis 29 % im Vergleich zu der $^3\text{SO}_2$ -Bildung im Bereich der Singlet-Singlet-Absorptionsbande. Dies ist einmal durch den niedrigeren Photonenstrom im Bereich von 2900-3300 Å (s. Abb. 1), zum anderen durch die verhältnismäßig kleine Quantenausbeute der Interkombination bedingt.

Die Berechnung der homogenen Abbauraten des $^3\text{SO}_2$ durch den Luftsauerstoff (6) berücksichtigt nicht einen möglichen Anteil an physikalischer Löschung*) des $^3\text{SO}_2$ durch den Luftsauerstoff. Die berechnete Abbauraten des SO_2 ist somit eine maximale Abbauraten.

*) Im Gegensatz zur chemischen Löschung, die zur Produktbildung führt, wird die elektronische Anregungsenergie des $^3\text{SO}_2$ bei der physikalischen Löschung im Stoßkomplex an den Stoßpartner abgegeben und Schwefeldioxyd im Grundzustand zurückgebildet.

Tabelle 2: Direkte (3k_a) und indirekte (1k_a) Absorptionsrate, Gesamtabsorptionsrate ($k_a(^3SO_2)$), Bildungsrate für Triplett- SO_2 und maximale SO_2 -Abbauraten [$\% h^{-1}$] in der unteren Atmosphäre Mitteleuropas in Abhängigkeit von der Sonnenhöhe h_o und der relativen Luftfeuchtigkeit.

Sonnenhöhe h_o [Grad]	3SO_2 -Bildungsrate [sec^{-1}]			% 3SO_2 in der 2900-3300Å-Bande*)	3SO_2 -Bildungs- rate [h^{-1}]	3SO_2 -Abbauraten [$\% h^{-1}$]	
	1k_a (2900-3300Å)	3k_a (3400-3800Å)	$k_a(^3SO_2)$ (2900-3800Å)			Luftfeuchtigkeit	
						0 %	100 %
10	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	$1,56 \cdot 10^{-6}$	28,8	$6,87 \cdot 10^{-4}$	0,016	0,012
20	$6,38 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^{-7}$	$6,50 \cdot 10^{-6}$	16,8	$2,49 \cdot 10^{-3}$	0,058	0,044
40	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$2,90 \cdot 10^{-7}$	$3,02 \cdot 10^{-5}$	9,7	$1,08 \cdot 10^{-2}$	0,25	0,19
60	$6,35 \cdot 10^{-5}$	$4,53 \cdot 10^{-7}$	$6,40 \cdot 10^{-5}$	7,3	$2,22 \cdot 10^{-2}$	0,52	0,39

*) errechnet unter Berücksichtigung von $k_2/(k_1+k_2) = 0,09$

Diskussion

1972 haben Calvert et al. (6) und Penzhorn und Güsten (9) gefunden, daß der für chemische Reaktionen des elektronisch angeregten SO_2 reaktive Triplett-Zustand vom molekularen Sauerstoff und Stickstoff nur sehr langsam gelöscht wird. Bei den durchschnittlichen Konzentrationsverhältnissen in der verunreinigten Atmosphäre ist der Sauerstoff jedoch der bevorzugte Reaktionspartner. Die in den vorliegenden Modellrechnungen erhaltenen Abbauraten werden deshalb als die theoretisch erreichbaren direkten Raten für das Verschwinden des SO_2 durch Photooxidation angesehen.

Die Abbaurate des SO_2 in der unteren Atmosphäre wird durch den kinetischen Ansatz

$$-\frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = Q \cdot k_a [\text{SO}_2] \quad (4)$$

beschrieben, wobei Q die Quantenausbeute der Photooxidation des SO_2 , k_a die spezifische Lichtabsorptionsrate und $[\text{SO}_2]$ die Konzentration des SO_2 in der verunreinigten Atmosphäre ist. k_a beschreibt die Geschwindigkeit, mit der der Quantenstrom der Sonne in der unteren Atmosphäre von der spektralen Verteilung der molaren Extinktion des SO_2 absorbiert wird. Da der zur Erdoberfläche gelangende Photonenstrom der Sonne vom Sonnenstand über dem Horizont, h_0 , und dieser wiederum von der geographischen Breite abhängig ist, ist k_a eine tages- und jahreszeitlich abhängige Größe (1,2).

Die spektrale Verteilung des Quantenstroms der Sonne in Nähe der Erdoberfläche wird üblicherweise - aus Mangel an Meßdaten - aus der außerhalb der Erdatmosphäre gemessenen monochromatischen Verteilung des Photonenstroms der Sonne (10) unter Berücksichtigung von Faktoren, wie Rayleigh-Streuung, Absorption vom Wasserdampf, Ozon, Sauerstoff und Aerosolen der Atmosphäre berechnet (1,11). Vor kurzem wurden jedoch direkte Messungen der monochromatischen Sonnenquantenströme zwischen 297,5 und 380 nm von Bener (5) in Mitteleuropa (Davos, $\sim 47^\circ\text{N}$, Schweiz)

durchgeführt. Diese direkten Meßwerte - unseres Wissens die einzigen monochromatischen Daten der nördlichen Halbkugel - sind für Berechnungen photobiologischer oder photochemischer Vorgänge in der unteren Atmosphäre zuverlässiger als die korrigierten Werte der extraterritorischen Sonnenstrahlung.

Da die Quantenausbeute der Photooxidation des SO_2 , obwohl von verschiedensten Autoren bestimmt (s. Tab. 3), eine experimentell sehr unsichere Größe ist, wurden in Gleichung 4 statt der über alle photophysikalischen Prozesse des elektronisch angeregten SO_2 integrierenden Quantenausbeute der Photooxidation die Summe der einzelnen Löschreaktion (Gl. 1 und 2) von Singlett- und Triplet-Zustand des SO_2 aus den Werten von Calvert et al. (6,8) berücksichtigt. Dabei wird angenommen, daß jeder Stoß eines $^3\text{SO}_2$ -Moleküls mit Sauerstoff zur Oxidation führt und physikalische Löschung des $^3\text{SO}_2$ nicht erfolgt.

Die in Tabelle 2 angegebene Photooxidationsrate des SO_2 von 0,19 - 0,25 % pro Stunde für eine Sonnenhöhe von $h_0 = 40^\circ$ entspricht der maximalen Photooxidationsrate im Juni in Mitteleuropa (50°N). Der Tagesmittelwert der Sonnenhöhe bei der geographischen Breite 50°N beträgt $32,9^\circ$ (11). Im Dezember liegt dieser Wert bei $10,8^\circ$, so daß im Winter die Photooxidationsrate des SO_2 nur 0,012 - 0,016 % pro Stunde beträgt (s. Tab. 2).

Ein Vergleich mit den im Labor gemessenen Photooxidationsraten des SO_2 (s. Tab. 3) zeigt, daß trotz der großen Schwankungen der experimentellen Werten ein Wert von unter 0,5 % pro Stunde offensichtlich von der Mehrzahl der Autoren gemessen wird.

Tabelle 3: Photooxidationsraten und Quantenausbeuten für die Photooxidation des SO₂

Reaktanden	Wellenlänge [nm]	Quantenausbeute $Q \cdot 10^{-3}$	Abbaurrate [% h ⁻¹]	Lit.
SO ₂ + O ₂	Sonnenlicht	1,5	0,05	12
SO ₂ + feuchte Luft	295-365 Sonnenlicht	3 1-10	0,23 0,1-0,2	13
SO ₂ + feuchte Luft	Hg-Lampe	300	24	14
SO ₂ + feuchte Luft	310-420	---	0,1	15
SO ₂ + O ₂	313 285-384	7 5	0,5 0,4	16
SO ₂ + feuchte Luft	Sonnenlicht	10	0,04-0,65	17
SO ₂ + O ₂	313 220-420	17 3	1,0 0,2	18
SO ₂ + O ₂	313 288-384	7,6 5,8	0,35	19
SO ₂ + O ₂	313	18	0,065-1,8	6

Die Photooxidation des SO₂ ist nach Untersuchungen von Cox und Penkett (20) sehr empfindlich gegenüber geringe Verunreinigungen von Stickoxyd und Olefinen. Konzentration beider Verunreinigungen im Sub-ppm-Bereich erhöhen die Photooxidationsrate um den Faktor 10, so daß die in feuchter Luft gemessenen Photooxidationsraten zum Teil mit größerer Vorsicht zu beurteilen sind. Vergleiche der in der freien Atmosphäre gemessenen Photooxidationsraten des SO₂ mit unserem theoretischen Wert ergeben große Unterschiede. Während Katz (21) in Sudbury, Canada, eine Photooxidationsrate von 2,1 % pro Stunde gemessen hat, geben Gartrell et al. (22) Werte von 6-30 % pro Stunde in Abhängigkeit von der relativen Luft-

feuchtigkeit an, Shirai et al. (23) für eine Industriezone Tokios sogar einen Wert von 11,7 % pro Minute. Die stark differierenden Werte lassen vermuten, daß in der freien Atmosphäre die örtlichen Abgasgegebenheiten sowie andere Abbaumechanismen für die zum Teil großen SO_2 -Abbauraten verantwortlich sind. So wurden die Messungen von Gartrell (22) in der Abgasphase eines konventionellen Kohle verbrennenden Kraftwerkes vorgenommen. Vermutlich sind heterogene katalytische und heterogene photokatalytische SO_2 -Abbauprozesse an den im Abgas emittierten Aerosolen neben dem reinen homogenen photochemischen SO_2 -Abbau wirksam. Für erstere werden sehr unterschiedliche SO_2 -Abbauraten in Labor- experimenten gemessen (24). Aus Labormessungen für den heterogenen katalytischen SO_2 -Abbau wurde durch Extrapolation auf eine industriell belastete Atmosphäre eine SO_2 -Abbauraten von 2 % pro Stunde errechnet (25). Danach wäre der SO_2 -Abbau in der Atmosphäre durch heterogene Katalyse um den Faktor 10 größer als der homogene photochemische Abbau.

Wir danken Herrn Dr. P. Bener vom physikalisch-meteorologischen Observatorium Davos für die Übersendung seiner Meßwerte und wertvolle Anregungen.

Literatur

1. P.A. Leighton, "Photochemistry of Air Pollution", Academic Press, New York, 1961
2. H. Güsten und R.D. Penzhorn, "Photochemische Reaktionen atmosphärischer Schadstoffe", Naturwissens. Rundschau 27, 56(1974)
3. K.H. Becker und U. Schurath, Umschau 73, 310 (1973) und dort zitierte Literatur
4. M.T. Dmitriev, L.Yu. Ivanova und Ch. EnDe, Gig.Sanit. 1973, No.2, 8
5. P. Bener, Techn. Report DAJA 37-68-C-1017 (1972), Physikalisch-Meteorologisches Observatorium Davos, Davos Platz, Schweiz
6. H.W. Sidebottom, Ch.C. Badcock, G.E. Jackson, J. Calvert, G.W. Reinhardt und E.K. Damon, Environ.Sci.Technol. 6, 72 (1972)
7. J. London, Beitr. Phys. Atmos. 36, 254 (1963)
8. A. Horowitz und J.G. Calvert, Int.J.Chem.Kinet. 5, 243 (1973)
9. R.D. Penzhorn und H. Güsten, Z.Naturforsch. 27a, 1401 (1972)
10. F.S. Johnson, J.Meteor. 11, 431 (1954)
11. R. Schulze, "Strahlenklima der Erde", Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1970
12. T.C. Hall jr., Ph.D. Thesis, University of California, Los Angeles, 1953
13. E.R. Gerhard und H.F. Johnstone, Ind.Eng.Chem. 47, 972 (1955)
14. N.A. Renzetti und G.J. Doyle, Int.J. Air Pollut. 2, 327 (1960)
15. P. Urone, H. Lutsep, C.M. Noyes und J.F. Parcher, Environ. Sci.Technol. 2, 611 (1968)

16. R.D. McQuigg und E.R. Allen, Vortrag: Ninth Informal Conference on Photochemistry, Columbus, Ohio (1970)
17. R.A. Cox und S.A. Penkett, Atmos. Environ. 4, 425 (1970)
18. D.S. Sethi, J. Air Pollut. Control. Assoc. 21, 418 (1971)
19. E.R. Allen, R.D. McQuigg und R.D. Cadle, Chemosphere 1, 25 (1972)
20. R.A. Cox und S.A. Penkett, Nature 229, 486 (1971)
21. M. Katz, Anal. Chem. 22, 1040 (1950)
22. F.E. Gartrell, F.W. Thomas und S.B. Carpenter, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 24, 113 (1963)
23. T. Shirai, S. Hamada, H. Takahashi, T. Ozawa, T. Ohmura und T. Kawakami, Kogyo Kagaku Zasshi 65, 1906 (1962)
24. siehe: P. Urone und W.H. Schroeder, Environ. Sci. Technol. 3, 436 (1969)
25. R.T. Cheng, M. Corn und J.O. Frohlinger, Atmos. Environ. 5, 987 (1971)

DIE PHOTOCHEMISCHEN REAKTIONEN DES SCHWEFELDIOXYDS
MIT ALIPHATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN

R.-D. Penzhorn, W.G. Filby, K. Günther und L. Stieglitz

Zusammenfassung

Die photochemischen Reaktionen des niedrigsten elektronisch angeregten Triplettzustands des Schwefeldioxyds ($^3\text{SO}_2$) mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen führen zu einer größeren Anzahl von Produkten, wie aliphatische Thioäther, isomere Sulfinsäuren, Sulfonsäuren, Disulfide, Sulfone und Disulfone sowie Sulfonsäurethioester als Aerosole. Sie werden über einer Reihe von konkurrierenden Radikalreaktionen gebildet. Eingeleitet werden sie durch die Wasserstoffabstraktion des $^3\text{SO}_2$ vom aliphatischen Kohlenwasserstoff mit nachfolgender Bildung des RSO_2 -Radikals. In Gegenwart von Sauerstoff werden eine Vielzahl der aufgeführten Produkte nicht gebildet. Hauptprodukte der Reaktion von $^3\text{SO}_2$ mit n-Butan in Gegenwart von Sauerstoff sind Schwefelsäure, isomere Sulfonsäuren, Butanon, Monobutylsulfat. Hier treten die RSO_2 -Radikale und die gebildeten RO_2 - und RO -Radikale in Konkurrenzreaktionen mit dem SO_2 ein. Diese Radikalreaktionen können während des homogenen SO_2 -Abbaus und der gleichzeitig erfolgenden Aerosolbildung in der unteren Atmosphäre eine wichtige Rolle spielen. Stickoxyd (NO) ist ein 550 mal effektiverer SO_2 -Triplettlöcher als Sauerstoff. Dadurch werden die photochemischen Reaktionen des $^3\text{SO}_2$ schon in Gegenwart relativ geringer Mengen an NO unterdrückt. Die Bedeutung dieses Befundes für den homogenen SO_2 -Abbau in Abgasfahnen wird diskutiert.

Abstract

By means of an investigation of the reactions of the lowest excited triplet state of sulphur dioxide ($^3\text{SO}_2$) with some aliphatic hydrocarbons it was found possible to study several reactions of the alkyl sulphonyl radical (RSO_2) as well as those of the alkoxy (RO) and alkylperoxy (RO_2) radicals. Reactions of such radicals may play a role in the homogeneous removal of SO_2 in the lower atmosphere and participate in aerosol formation. During the photolysis of SO_2 with aliphatic hydrocarbons aerosolic products containing thioethers, isomeric sulphinic and sulphonic acids, disulphides, sulphones and disulphones as well as sulphonic acid thioesters are formed. The products result from a series of competing radical reactions, the primary step of which is a hydrogen abstraction from the hydrocarbon via $^3\text{SO}_2$, followed by formation of the alkyl sulphonyl radical.

In the presence of oxygen several of the products are no longer formed. Here the main products of the reaction of $^3\text{SO}_2$ with butane consist of sulphuric acid, isomeric sulphonic acids, butanone and monobutylsulfate. Nitric oxide (NO) is approximately 550 times more efficient in quenching this reaction than oxygen, hence, in the presence of relatively small pressures of NO the reactions discussed above are suppressed. The implication of these findings for the SO_2 removal mechanisms in stack plumes is discussed.

Einleitung

Durch Verbrennung fossiler schwefelhaltiger Brennstoffe werden allein in der Bundesrepublik pro Tag mehr als 10 000 Tonnen Schwefeldioxyd (SO_2) in die Atmosphäre emittiert. Emittenten sind Kraftwerke, Industrie, Hausbrand und Verkehr. Die SO_2 -Emissionen erfolgen hauptsächlich in Ballungsgebieten. So erfolgt z.B. in einem deutschen Ballungsgebiet, wie das Ruhrgebiet, 30 % der Abgasemission, obwohl es nur etwa 3 % der Fläche der BRD ausmacht.

Das SO_2 wird in der unteren Atmosphäre nur langsam abgebaut und hat Lebensdauern von mehreren Tagen (1). Die homogene photochemische Oxidation durch das Sonnenlicht ist ein langsamer Prozeß mit einer Oxidationsrate von maximal 0,25 % pro Stunde (2). In Gegenwart von anderen atmosphärischen Schadstoffen, vor allem von Kohlenwasserstoffen und NO , wird die Photooxidation des SO_2 in der Atmosphäre erheblich beschleunigt (3,4); gleichzeitig findet eine verstärkte Aerosolbildung statt (5,6,7). Über die Reaktionsprodukte und den Mechanismus der homogenen Photooxidation des SO_2 in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen liegen nun sehr wenige Arbeiten vor (8,9,10).

In der vorliegenden Arbeit werden die Reaktionsprodukte der homogenen photochemischen Reaktion des SO_2 mit einfachen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie n-Propan, n-Butan und n-Pentan mit modernen analytischen Identifizierungsmethoden aufgeklärt. Der Einfluß von O_2 und NO auf die Geschwindigkeit der Druckabnahme und Produktverteilung dieses Systems wurde ebenfalls untersucht.

Experimentelles

Die Belichtungen von Gemischen von SO_2 mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff wurden in einem Pyrex-Rohr von 70 mm Durchmesser mit einer zentral angeordneten, wassergekühlten Osram S 81 Quecksilberhochdrucklampe durchgeführt. Da Pyrex unter 2900 \AA für UV-Licht undurchlässig wird, sind ungefähr die spektralen Lichtverhältnisse in der unteren Atmosphäre berücksichtigt. Der Partialdruck der Reaktionsgase wurde mit einem elektronischen Manometer, Barocel Typ 1023, die Druckabnahme während der photochemischen Reaktion mit einem Kern-Spiralglass-Manometer gemessen. 30 Minuten nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgefäß evakuiert, mit Stickstoff gefüllt und anschließend die an der Wand abgesetzten Reaktionsprodukte mit einer ätherischen Diazomethanlösung wiederholt ausgewaschen. Nach der Methylierung

wird eine ätherische Lösung von m-Chlorbenzoesäuremethylester bekannter Konzentration als innerer Standard für die gaschromatographische Analyse zugesetzt. Die gaschromatographische Konzentrationsbestimmung wurde mit einem Gaschromatograph, Modell 5700 von Hewlett-Packard, an 10 % Diäthylenglykolsuccinat auf Chromosorb 80-100 in einer 2 m langen Stahlsäule bzw. an 10 % Silicongummi auf Chromosorb durch Temperaturprogrammierung durchgeführt.

Die Identifizierung der Substanzen erfolgte mit der Kombination Gaschromatograph-Massenspektrometer (Varian Aerograph 1740 mit Varian CH5). Die gaschromatographische Trennung erfolgte hier an 3 % OV-1 auf Chromosorb in einer 2 m langen Glassäule mit 3 mm inneren Durchmesser. Die Massenspektren wurden bei 70 eV-Elektronenenergie aufgenommen.

Für die Sicherstellung der massenspektrometrischen Zordnung wurden folgende Verbindungen nach Standardvorschriften in der Literatur synthetisiert: Methyl-äthylsulfat, Methyl-n-butylsulfat, Methyl-sec-butylsulfat, n-Butyl- und sec-Butylsulfonsäuremethylester. n-Butylsulfinsäuremethylester und sec-Butylsulfinsäuremethylester wurden nach einer neuen, in diesem Laboratorium entwickelten Synthese (11) dargestellt.

Ergebnisse

Während der Belichtung von Gasmischungen aus SO_2 und Kohlenwasserstoffen, wie n-Propan, n-Butan und n-Pentan mit Licht $>2900 \text{ \AA}$ erfolgt eine parallel zur Belichtungszeit erfolgende Druckabnahme. Schon nach wenigen Minuten setzt eine sichtbare Aerosolbildung ein. In Abbildung 1 ist das Gaschromatogramm mit den aus der Massenspektrometrie identifizierten Reaktionsprodukten für die photochemische Reaktion von SO_2 mit n-Butan dargestellt.

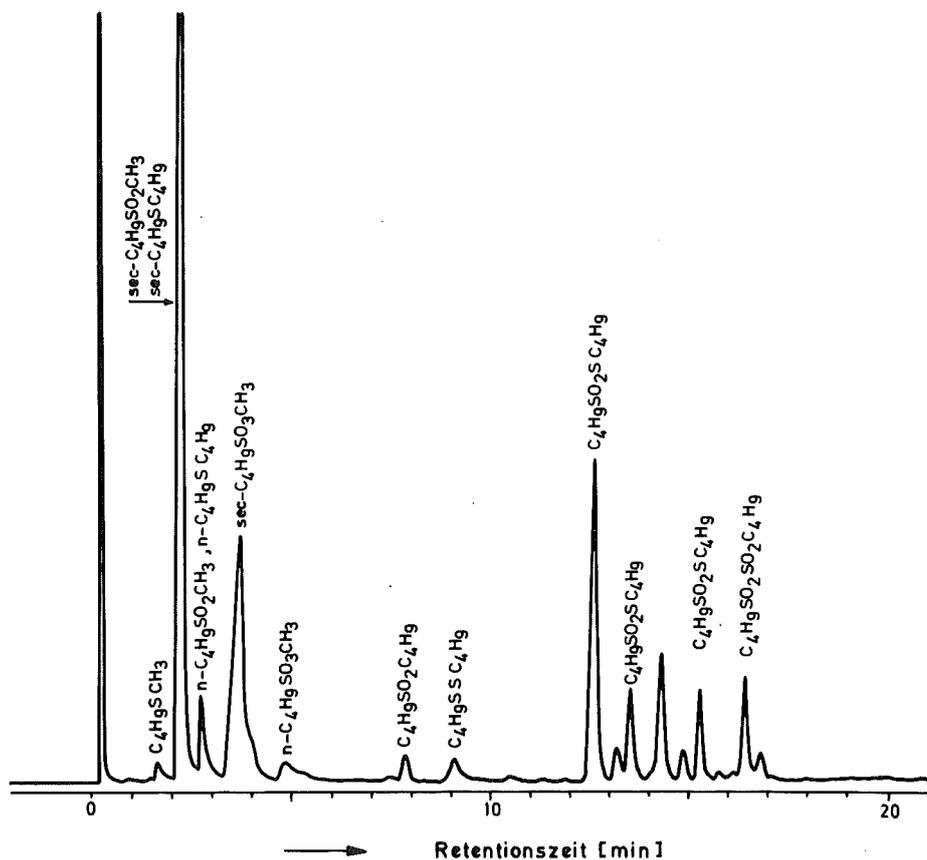


Abbildung 1: Gaschromatogramm der photochemischen Reaktionsprodukten von SO_2 und n-Butan (je 465 mbar) bei Raumtemperatur. An den einzelnen Peaks sind die Formeln der durch Massenspektrometrie identifizierten Reaktionsprodukten aufgezeichnet.

Mit zunehmender Retentionszeit sind folgende Klassen von isomeren Substanzen identifiziert worden:

Methyl-butylthioäther	$\text{CH}_3\text{-S-C}_4\text{H}_9$
Butansulfinsäuremethylester	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-SO}_2\text{CH}_3$
Dibutylthioäther	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-S-C}_4\text{H}_9$
Butansulfonsäuremethylester	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{CH}_3$
Dibutylsulfone	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_9$
Dibutyldisulfide	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-S-S-C}_4\text{H}_9$
Butansulfonsäurebutylthioester	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-SO}_2\text{-S-C}_4\text{H}_9$
Dibutyldisulfone	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-SO}_2\text{-SO}_2\text{-C}_4\text{H}_9$.

Die Zuordnung der isomeren Verbindungen erfolgte über die Retentionszeit und die Massenspektren der als Vergleichssubstanzen synthetisierten Verbindungen. In Tabelle 1 sind die für die verschiedenen aliphatischen Kohlenwasserstoffe in der Photoreaktion mit SO_2 identifizierten isomeren Reaktionsprodukten zusammengestellt.

Die massenspektroskopische Zuordnung beruht auf die charakteristische Fragmentierung der Vergleichssubstanzen und der in der Literatur (12) beschriebenen Massenspektren von Butansulfonsäuremethylester und Dibutylthioäther. Die durch Elektronenstoß induzierte Fragmentierung der Sulfinsäureester wurde in einer gesonderten Arbeit (13) untersucht.

Die Bildung der Reaktionsprodukte bei der Belichtung von 200 mbar n-Butan und SO_2 ist unabhängig von der Belichtungszeit (Abb. 2).

Die Abbildung 2 zeigt, daß während der Belichtung keine photochemische Zersetzung der entstandenen Reaktionsprodukten eintritt. Die molaren Extinktionen der entstehenden Sulfinsäuren liegen im Absorptionsbereich von 2900-3400 Å zwischen 0,167 und 0,091 $\text{l}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Hier absorbiert hauptsächlich das SO_2 das kurzwellige UV-Licht, also um den Faktor 10^2 - 10^3 höher als die molaren Extinktionskoeffizienten der Sulfinsäure. Ähnlich niedrige molare Extinktionskoeffizienten sind von Kobayashi (14) für aromatische Sulfinsäuren bestimmt worden.

In einer Meßreihe wurde bei konstanter SO_2 -Konzentration (200 mbar) die n-Butankonzentration im n-Butan/ SO_2 -Verhältnis von 0,17-4,0 variiert. Die Ergebnisse der mit konstanter Belichtungszeit von 15 min vorgenommenen Versuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Ab einem SO_2 /n-Butanverhältnis von 1:2 werden die Ausbeuten der Reaktionsprodukte unabhängig vom Partialdruck des n-Butans. In allen Fällen ist die sec-Butansulfinsäure das Hauptprodukt, gefolgt von sec-Butansulfonsäure, n-Butansulfinsäure, n-Butansulfonsäure und verschiedene isomere Butansulfonsäure-butylthioester.

Tabelle 1: Anzahl der isomeren Reaktionsprodukte aus der photochemischen Reaktion des SO_2 mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur

	R-S-CH_3	R-S-R	$\text{R-SO}_2\text{-CH}_2$	$\text{R-SO}_3\text{-CH}_3$	R-S-S-R or $\text{R-SO}_2\text{-R}$	$\text{R-SO}_2\text{-S-R}$	$\text{R-SO}_2\text{-SO}_2\text{-R}$
Propan	-	2	2	1	4	2	1
Butan	1	2	2	2	4	3	1
Pentan	1	3	2	1	2	3	-

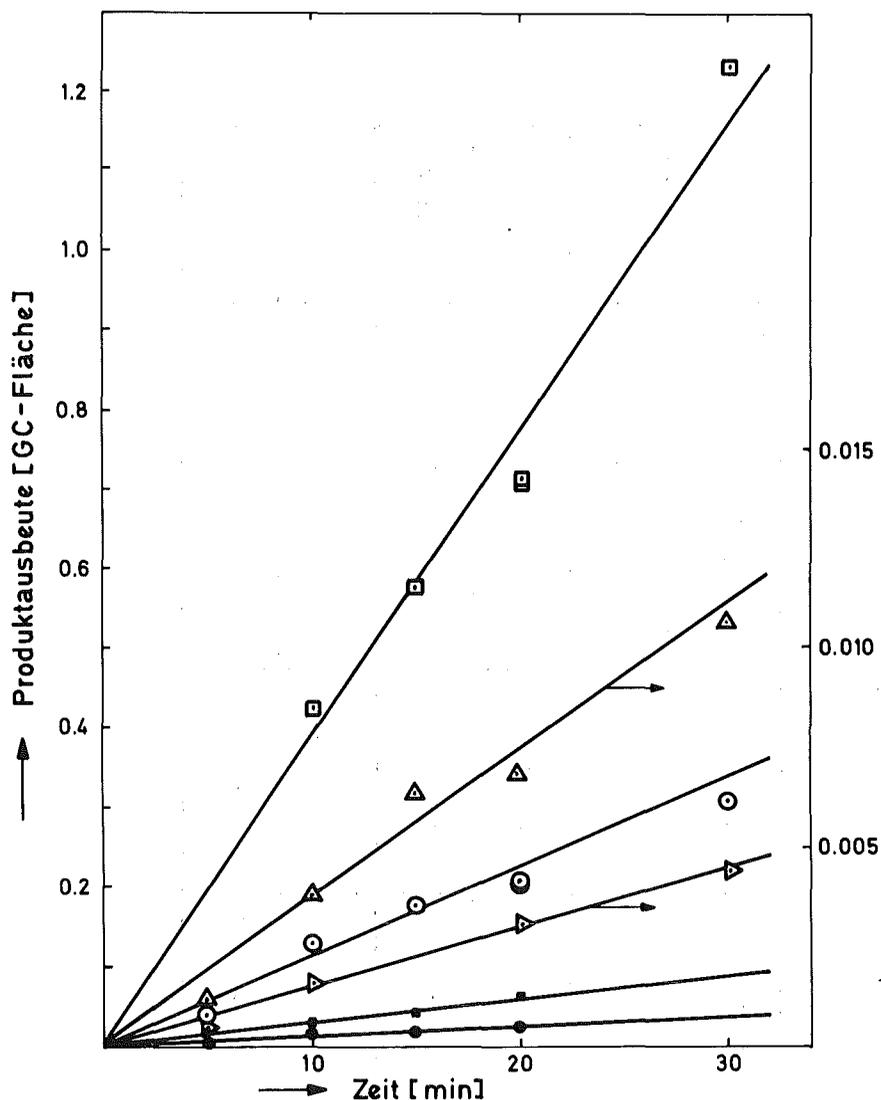


Abbildung 2: Bildungsgeschwindigkeit der photochemischen Reaktionsprodukte in der Mischung SO_2 -n-Butan (200 mbar) bei Raumtemperatur

- sek. Butansulfinsäure,
- △ sec-Butansulfonsäurebutylthioester(isomere)
- sek. Butansulfonsäure,
- n-Butansulfinsäure
- △ n-Butansulfonsäurebutylthioester(isomere)
- n-Butansulfonsäure

Tabelle 2: Ausbeuten der Hauptprodukte in $\text{Mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot 10^5$ aus der Photolyse des SO_2 (200 mbar) mit verschiedenen Partialdrücken an n-Butan bei Raumtemperatur

C_4H_{10} [mbar]	sec $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{H}$	n $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{H}$	sec $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{H}$	n $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{H}$	$\Sigma \text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{SC}_4\text{H}_9$ *)	Δ_p/Δ_t mbar/min
33,3	1,07	0,07	0,48	0,08	0,23	1,60
66,7	1,95	0,14	0,61	0,08	0,35	1,87
200	3,95	0,35	0,99	0,13	0,47	2,67
400	5,34	0,43	1,33	0,17	0,54	3,56
810	5,62	0,47	1,43	0,17	0,62	4,98

*) Summe der Isomeren

Die Massenbilanz (Tab. 3) zwischen dem während der Belichtung erfolgenden Druckabfall und den in Aerosolen sich niederschlagenden Produkten zeigt, daß nahezu sämtliche photochemischen Reaktionsprodukten in den schwerflüchtigen Ölen abgeschieden werden. In der Gasphase wurden nur sehr geringe Mengen von aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Butan und Oktan und kein molekularer Wasserstoff gefunden.

Die Anwesenheit von Sauerstoff ändert die relativen Ausbeuten der Reaktionsprodukten in der photochemischen Reaktion von SO_2 und n-Butan stark. Auf Kosten der sec- und n-Butansulfonsäuren nehmen die sec- und n-Butansulfinsäuren stark ab. Zusätzlich werden Schwefelsäure, Mono-sec-Butylsulfat und Butanon gebildet.

In Abbildung 3 ist der Effekt des Sauerstoffs auf die relative Ausbeute der Hauptprodukte bei der Photolyse von konstanten Mischungen SO_2 /n-Butan dargestellt.

Tabelle 3: Massenbilanz zwischen der Gesamtdruckabnahme während der Belichtung von SO_2 /n-Butanmischungen bei Raumtemperatur und den abgeschiedenen Reaktionsprodukten (in $\text{Mol}/\text{min} \cdot 10^4$)

SO_2 (mbar)	n-Butan (mbar)	Δ Prod. (Mol/min)	$-\Delta p$ (Mol/min)
200	33,3	0,43	0,65
200	66,7	0,70	0,75
200	200	1,27	1,08
200	400	1,67	1,44
200	810	1,79	2,01

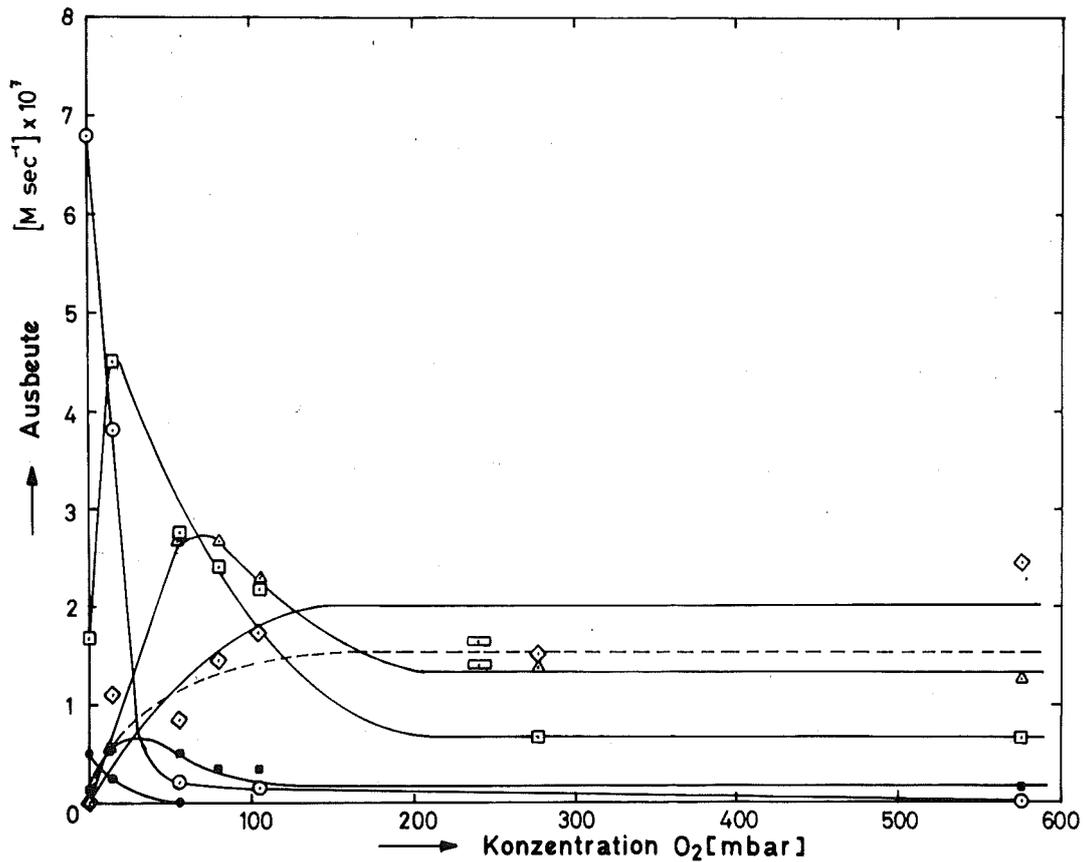


Abbildung 3: Einfluß des Sauerstoffs auf die relative Ausbeute ($Mol/l \cdot sec$) der Produkte in der Photo-lyse von SO_2 (200 mbar) und n-Butan (200 mbar) bei Raumtemperatur

- sec-Butansulfinsäure,
- sec-Butansulfonsäure,
- △ Schwefelsäure,
- n-Butansulfinsäure,
- sec-Butansulfonsäure,
- ◻ Butanon.

Nach Durchlaufen eines Maximums bleibt die Produktausbeute ab einem Druck von 200 mbar O_2 konstant. Einen besonders stark inhibierenden Effekt auf die Photochemie im System SO_2 -n-Butan hat das Stickoxid (NO). In Abbildung 4 ist der Effekt des NO auf die Gesamtproduktausbeute der Photolyse von konstanten Mischungen an SO_2 und n-Butan dargestellt.

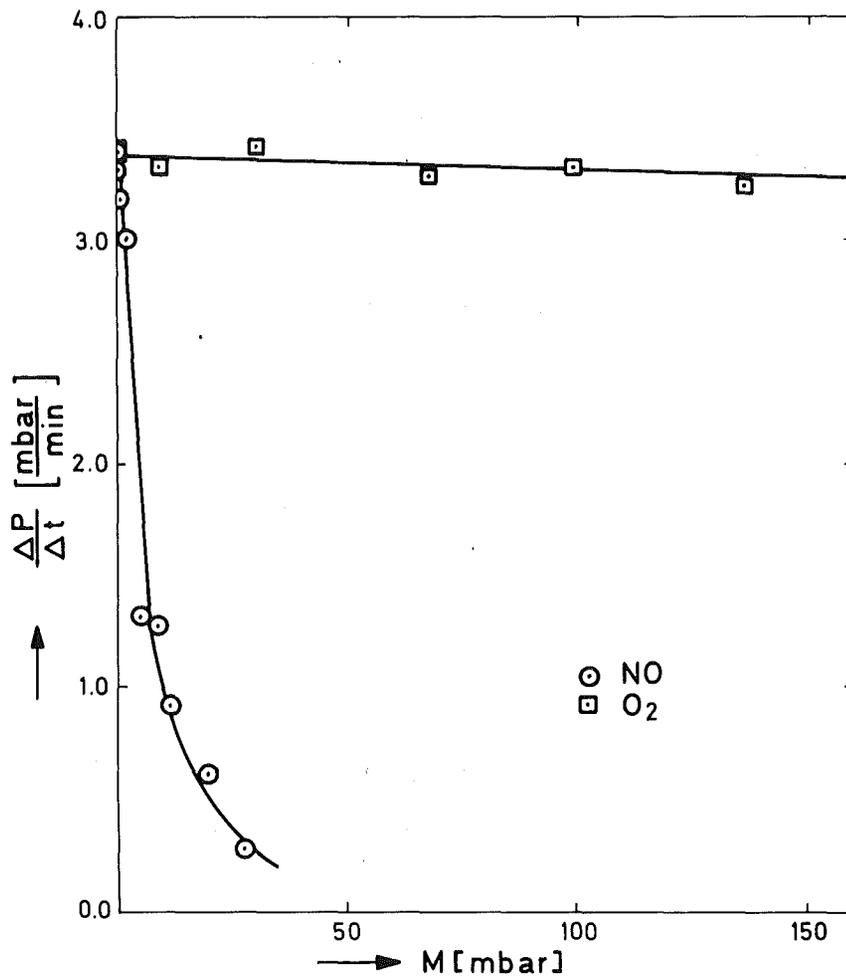


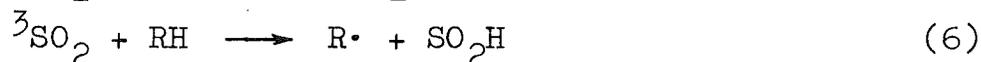
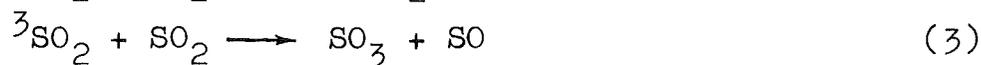
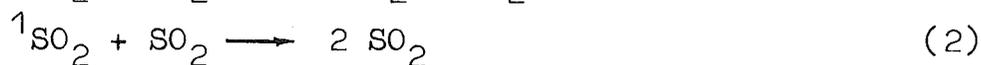
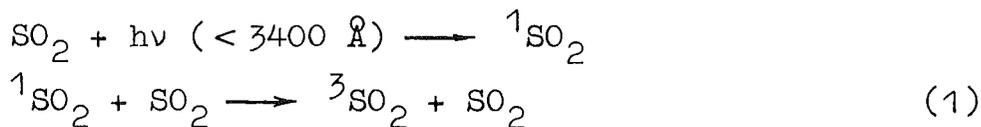
Abbildung 4: Einfluß des Sauerstoffs und des Stickoxids auf die Gesamtproduktausbeute der Photolyse von 200 mbar n-Butan bei Raumtemperatur

Schon ab einem Druck von 50 mbar NO kommt die Photoreaktion des SO₂ mit n-Butan zum Stillstand.

Diskussion

In den letzten Jahren wurde erkannt, daß sich das elektronisch angeregte SO₂ an den Reaktionen zur Smog- und Aerosolbildung in der unteren Atmosphäre von Ballungsgebieten beteiligt (5,6,15). Neben dem NO₂ absorbiert von den primären Schadstoffen auch das SO₂ wirkungsvoll Licht im Bereich von

2900-3400 Å aus dem Kontinuum des Sonnenspektrums. Calvert et al. (15,16) haben gezeigt, daß der niedrigste Triplettzustand des SO₂ (³SO₂) der Zustand ist, aus dem die photochemischen Reaktionen ablaufen. Nach Lichtabsorption in die Singlet-Singletabsorptionsbande (2900-3400 Å) erfolgen folgende photophysikalischen Prozesse:



Calvert et al. (15) sowie Penzhorn und Güsten (17) haben unabhängig von einander gezeigt, daß der Triplettzustand des SO₂ durch den molekularen Sauerstoff ungewöhnlich langsam desaktiviert wird und daher durchaus auch mit anderen atmosphärischen Schadstoffen reagieren könnte.

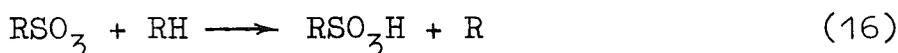
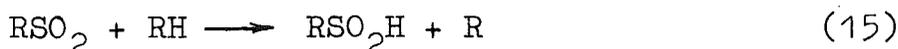
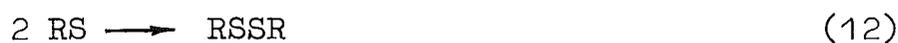
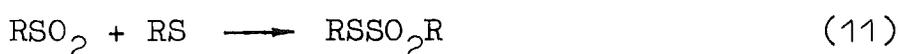
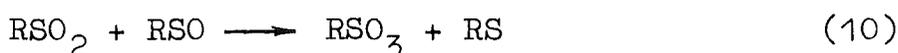
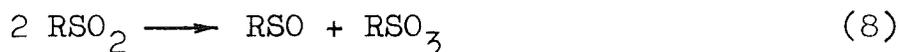
1) Das System SO₂-Kohlenwasserstoff

Während die elektronische Anregungsenergie des Triplettzustands des SO₂ in der Reaktion mit olefinischen Kohlenwasserstoffen vorwiegend durch Energieübertragung abgeleitet wird (17), schlugen Calvert et al. (18) vor, daß in der Reaktion mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen Wasserstoffabstraktion erfolgt (Reaktion 6). Unsere Ergebnisse über die Photooxidation des SO₂ in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen stimmen gut mit diesem Vorschlag überein, da die zahlreichen und unterschiedlich oxidierten Produkte nur auf Radikalreaktionen und nicht auf thermischer oder photolytischer Zersetzung einer Sulfin-säure zurückzuführen sind. Bei den in dieser Arbeit vorliegenden Konzentrationsverhältnissen können die unimolekularen Prozesse 1-4 gegenüber den bimolekularen Reaktionen 5 bzw. 6 vernachlässigt werden. Die in Tabelle 1 und 2 aufgeführten Produkte

lassen sich als Folgereaktion von

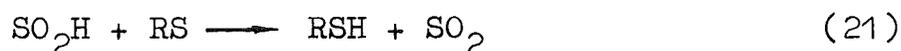
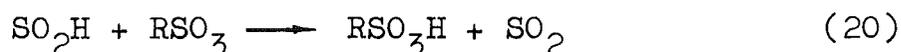
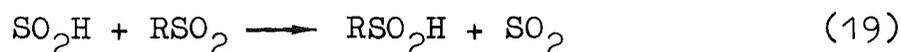


der in Reaktion 6 gebildeten Alkylradikale mit SO_2 erklären (19,20):

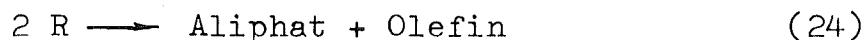


Sämtliche Produkte im Reaktionsschema (10)-(17) konnten gaschromatographisch identifiziert werden. Produkte, wie RSO_3H (Reaktion 16) und RSO_2SR (Reaktion 11) sind nur durch die Disproportionierungsreaktionen (8) und (9) erklärbar.

Das Reaktionsschema bedingt, daß das RSO_2 -Radikal gegenüber den anderen Radikalen im Reaktionsschema relativ stabil ist und relativ langsame Wasserstoffabstraktionsreaktionen, wie Reaktion 15 eingeht. Die möglichen Reaktionen des in Reaktion 6 gebildeten SO_2H -Radikals lassen sich wie folgt formulieren:



Als mögliche Folgereaktionen der Alkylradikale R wären



zu formulieren.

Da Produkte der Reaktionen 24 und 25 in sehr niedriger Konzentration und Wasserstoff (Reaktion 26) nicht identifiziert werden konnte, muß die Reaktion von Alkyl-Radikalen mit SO_2 sehr schnell sein. In guter Übereinstimmung mit diesem Befund ist aus der Massenbilanz in Tabelle 3 zu ersehen, daß sämtliche Produkte aus der homogenen Gasreaktion von SO_2 und n-Butan sich im abgeschiedenen schwerflüchtigen Öl befinden und keine gasförmigen Reaktionsprodukte übersehen worden sind. Die Bildung des $R-SO_2$ -Radikals (Reaktion 7) ist tatsächlich eine sehr schnelle Reaktion dritter Ordnung (19,20). Mittels einer Annahme für den stationären Zustand der $RSO_2\cdot$, $RSO_3\cdot$ und RS -Radikale in den Reaktionen 8-22 und bei $RH/SO_2 \gg 1$ läßt sich die Gleichung

$$\frac{RSO_3H}{RSO_2SR} = \frac{k_{16} RSO_3\cdot RH}{k_{11} RSO_2\cdot RS} = 2$$

ableiten, wobei k die im aufgestellten Reaktionsschema zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind. Aus den Ergebnissen der Tabelle 2 ergibt sich, daß das Verhältnis $RSO_3H/RSO_2SR = 2,6$ ist, was darauf hindeutet, daß sowohl die Sulfonsäure als auch die Thiosulfonate durch Disproportionierung von RSO_2 -Radikalen entstehen. Da das experimentelle Verhältnis um den Faktor 1,3 größer als theoretisch errechnet ist, muß zusätzlich Sulfonsäure in einer anderen Reaktion, möglicherweise



gebildet werden.

Im Gegensatz zu anderen Autoren (19,21) zeigen unsere Ergebnisse eindeutig, daß die Disproportionierung von RSO_2 -Radikalen schneller verläuft als ihre Rekombination. Nach dem Reaktionsschema gilt:

$$\frac{\text{RSO}_2\text{SO}_2\text{R}}{\text{RSO}_2\text{SR}} = \frac{k_9}{k_{11}}$$

Aus dem experimentell ermittelten Verhältnis von Dibutandisulfon zu Butylthiosulfonat erhält man für $k_9/k_{11} \sim 8$. Obwohl Good und Thynne (21) keine Disproportionierungsprodukte bei der Reaktion von Methyl- und Äthylradikalen mit SO_2 fanden, beobachteten sie die Bildung eines Öls, von dem sie annahmen, daß es aus Sulfinsäuren besteht. Vermutlich enthält das Öl noch nicht identifizierte Disproportionierungsprodukte des RSO_2 -Radikals.

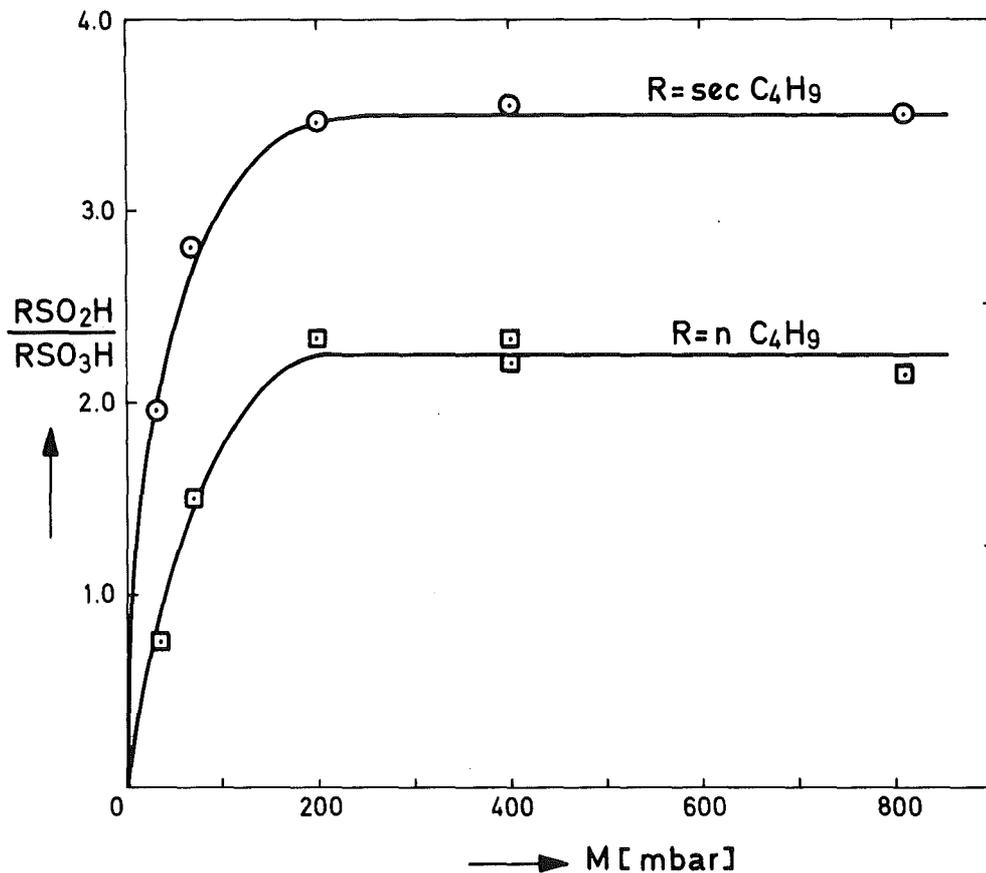


Abbildung 5: Verhältnis der Ausbeuten der Hauptprodukte n- und sec-Butansulfinsäure zu n- und sec-Butansulfonsäure bei der Photolyse von SO_2 (200 mbar) und n-Butan in Abhängigkeit vom n-Butanpartialdruck bei Raumtemperatur

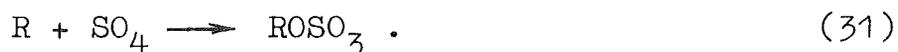
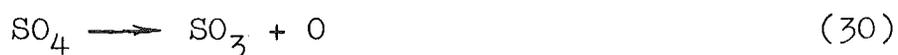
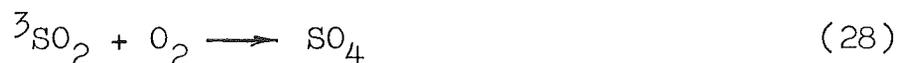
Die Abbildung 5 zeigt ferner, daß das Verhältnis zwischen den Summen der sec-Butansulfin- und -sulfonsäuren sowie den n-Butansulfin- und -sulfonsäuren unabhängig vom Partialdruck des n-Butans bei n-Butan Drücken größer als 200 mbar ist. Die Wasserstoffabstraktion des $^3\text{SO}_2$ (Reaktion 6) findet daher etwa doppelt so häufig an einem sekundären Wasserstoffatom statt, obwohl das Verhältnis von sekundären zu primären Wasserstoffatomen in n-Butan 2:3 ist. Dieses für Wasserstoffabstraktionenreaktionen von normalen Radikalen im Grundzustand bekannte Verhalten (22) zeigt, daß das $^3\text{SO}_2$ chemisch wie ein Radikal reagiert.

2) Das System SO_2 -Kohlenwasserstoff-Sauerstoff

In Anwesenheit von Sauerstoff werden zum Teil andere chemische Verbindungen bei der photochemischen Reaktion des $^3\text{SO}_2$ mit Kohlenwasserstoffen gebildet. Schon bei einer Konzentration von 50 mbar an Sauerstoff wird das Hauptprodukt Sulfinsäure nur noch geringfügig gebildet (Abb. 3), während die Butansulfonsäure nach Durchlaufen eines Maximums ab 100 mbar an Sauerstoff in konstanter Konzentration erscheint. Als neue Produkte werden Schwefelsäure, Monobutylsulfat und Butanon gebildet.

Als Konkurrenzreaktionen zu den durch die Wasserstoffabstraktionsreaktion (6) des $^3\text{SO}_2$ erfolgenden Radikalreaktionen (8-22) tritt die Photooxidation des SO_2 und die sehr schnelle Reaktion von Alkyl-Radikalen mit O_2 .

Der Mechanismus der Photooxidation des SO_2 ist noch unklar. Mögliche Reaktionswege sind in den folgenden Reaktionen aufgezeigt



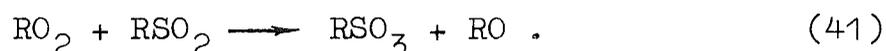
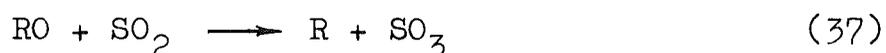
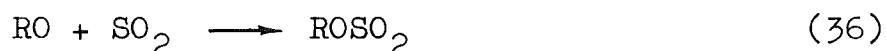
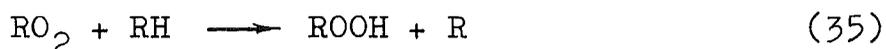
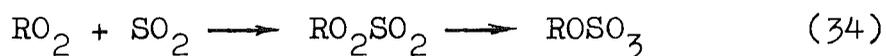
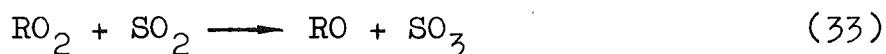
Das SO_4 -Radikal wurde von Leighton (23) erstmals als reaktive

Spezies bei der Oxidation des SO_2 postuliert. Bis heute ist seine Entstehung nicht gesichert, da es mit keinen der modernen spektroskopischen Methoden nachgewiesen werden konnte. Ferner sollte in Betracht gezogen werden, daß die Löschung von $^3\text{SO}_2$ durch O_2 höchst wahrscheinlich nicht nur chemischer sondern auch physikalischer Natur sein kann. Die Löschrungsrate des $^3\text{SO}_2$ durch N_2 ist nämlich etwa gleich groß wie die durch O_2 , obwohl mit N_2 keine chemische Reaktion denkbar ist (15).

Es scheint wahrscheinlicher, daß die Photooxidation des SO_2 über Peroxiradikale verläuft, die in der sehr schnellen, diffusionskontrollierten Reaktion (32) gebildet werden



Die Peroxiradikale (RO_2) können folgende mögliche Reaktionen mit anderen Verbindungen oder Radikalen im System SO_2 -Kohlenwasserstoff-Sauerstoff eingehen und dadurch neue reaktive Radikale erzeugen.



Vermutlich ist die Reaktion 32 ab einer gewissen Sauerstoffkonzentration schneller als die Reaktion 9, so daß über die Reaktion 33 und 40 Butansulfonsäure gebildet wird. Reaktion 37 verläuft endotherm und kann außer Betracht gelassen werden. Reaktion 36 führt zu Monobutylsulfit, ein Produkt das nicht identifiziert werden konnte. Die schnelle Abnahme der Sulfin-

säure mit dem gleichzeitigen Anstieg an Sulfonsäure (Abb. 3) der bei niedrigen O_2 Drücken zu beobachten ist, ist wahrscheinlich auf Reaktion (41) zurückzuführen.

Der besonders stark inhibierende Effekt des NO auf die photochemischen Reaktionen des 3SO_2 in Abbildung 4 zeigt, daß NO ein etwa 550 mal besserer Triplettlöscher ist als O_2 . Penzhorn und Güsten (17) haben aus der Löschung der durch 3SO_2 sensibilisierten cis-trans-Isomerisierung des Buten-2- ein Verhältnis von 330 bestimmt, eine in Anbetracht der weniger genauen Versuchsbedingungen in dieser Arbeit gute Übereinstimmung. Auf die Verhältnisse in der freien Atmosphäre übertragen bedeutet dies, daß in Anwesenheit höherer NO-Konzentrationen die Photooxidation des SO_2 unterdrückt wird. Vor allem in den Abgasfahnen von Kraftwerken dürfte trotz der hohen SO_2 -Konzentration die direkte durch Sonnenlicht induzierte Photooxidation keinen nennenswerten Beitrag am SO_2 -Abbau beitragen, da hier auch hohe NO-Konzentrationen vorherrschen. Da jedoch besonders in Abgasfahnen hohe SO_2 -Abbauraten gemessen wurden (24, 25, 26) müssen hier andere oxidative Abbauprozesse wirksam sein. Nach der Verwehung der Abgasfahnen dürfte die langsame photochemische Oxidation des SO_2 in Gegenwart anderer primärer atmosphärischer Schadstoffe der wirksame und die Verweilzeit des SO_2 in der unteren Atmosphäre bestimmende Prozeß sein.

Literatur

- 1) C. Junge, Quart.J.Roy.Met.Soc. 98, 711 (1972)
- 2) R.-D. Penzhorn, W.G. Filby und H. Güsten, KFK 1975 UF, 3 (1974)
- 3) R.A. Cox und S.A. Penkett, Nautre 230, 321 (1971)
- 4) R.A. Cox und S.A. Penkett, Trans. Faraday Soc. 68, 1735 (1972)
- 5) M. Bufalini, Environ.Sci.Technol. 5, 685 (1971)
- 6) P.J. Groblicki und G.J. Nebel in: Chemical Reactions in Urban Atmospheres, S. 241, C.S. Tuesday (Editor), American Elsevier Publ.Comp.Inc., New York, 1971
- 7) R.-D. Penzhorn und W. Schöck, KFK 1975 UF, 37 (1974)
- 8) F.S. Dainton und K.J. Ivin, Trans. Faraday Soc. 46, 374, 382 (1950)
- 9) R.B. Timmons, Photochem.Photobiol. 12, 219 (1970)
- 10) S. Suzuki, N. Horiuchi und W. Ando, J. Japan Soc. Air Poll. 5, 82 (1970)
- 11) W.G. Filby, K. Günther und R.-D. Penzhorn, J.Org.Chem. 38, 4070 (1973)
- 12) Eight Peak Index of Mass Spectra, Mass Spectrometry Data Center, Aldermaston, England 1971
- 13) W.G. Filby, R.-D. Penzhorn und L. Stieglitz, Organ. Mass Spectrom. 8, 409 (1974)
14. M. Kobayashi und N. Koga, Bull.Chem.Soc. Japan 39, 1788 (1966)

- 15) H.W. Sidebottom, C.C. Badcock, G.E. Jackson, J.G. Calvert, G.W. Reinhardt und E.K. Damon, Environ. Sci.Technol. 6, 72 (1972)
- 16) H.W. Sidebottom, C.C. Badcock, J.G. Calvert, B.R. Rabe und E.K. Damon, J.Amer.Chem.Soc. 93, 3121 (1971)
- 17) R.-D. Penzhorn und H. Güsten, Z.Naturforsch. 27a, 1401 (1972)
- 18) C.C. Badcock, H.W. Sidebottom, J.G. Calvert, G.W. Reinhardt und E.K. Damon, J.Amer.Chem.Soc. 93, 3115 (1971)
- 19) J.G. Calvert, D.H. Slater und J.W. Gall, in: "Chemical Reactions in Urban Atmospheres", C.S. Tuesday (Editor), American Elsevier, Publ.Comp.Inc., New York, 1971
- 20) P.C. James, J.A. Kew und J.P. Simons, XI Intern.Symposium on Free Radicals, Berchtesgaden-Königssee, Sept. 1973
- 21) A. Good und J.C.J. Thynne, Trans. Faraday Soc. 63, 2708, 2720 (1967)
- 22) W.A. Pryor, "Free Radicals", McGraw-Hill Book Comp. New York, 1966
- 23) P.A. Leighton, "Photochemistry of Air Pollution", Academic Press, New York, 1961
- 24) M. Katz, Anal.Chem. 22, 1040 (1950)
- 25) F.E. Gartrell, F.W. Thomas und S.B. Carpenter, Amer.Ind. Hyg.Assoc.J. 24, 113 (1963)
- 26) T. Shirai, S. Hamada, H. Takahashi, T. Ozawa, T. Ohmura und T. Kawakami, Kogyo Kagaku Zasshi 65, 1906 (1962)

AEROSOLBILDUNG DURCH LICHTINDUZIERTE REAKTIONEN
ATMOSPHERISCHER SCHADSTOFFE IN LUFT

R.-D. Penzhorn und W. Schöck

Zusammenfassung

Die Kinetik der photochemischen Aerosolbildung (Partikelzahlkonzentration und Partikelgrößenverteilung) im System SO_2 -NO-cis-Buten-(2)-Luft wurde bei verschiedenen Partialdrücken der Reaktionspartner untersucht. Bei Herabsetzen der Bestrahlungsintensität ist zu beobachten, daß die Kondensations- und Wachstumsprozesse deutlich von den Abscheideprozessen getrennt werden können. Nach einer gewissen Belichtungszeit stellt sich ein stationärer Zustand mit konstanter Partikelzahlkonzentration und Partikelgrößenverteilung ein, der hauptsächlich von der relativen Zusammensetzung der Ausgangsstoffe, und nur wenig von deren absolutem Partialdruck abhängig ist. Hauptprodukt des photochemischen Aerosols ist Schwefelsäure. Daneben wurden als Photooxydationsprodukte des cis-Buten-(2) Essigsäure, Acetaldehyd und Acetoin im Aerosol identifiziert.

Abstract

The kinetics of the photochemical aerosol formation (particle concentration and particle size distribution) of the SO_2 -NO-cis-butene-2-air system was studied at various partial pressures of reagents. It was observed that by reducing the irradiation intensity, it is clearly possible to distinguish between the condensation and growth processes and those of aerosol removal. After a certain time of irradiation the particle concentration and size distribution reached a steady state which depended on the type of reagents but very little on their absolute pressures. The composition of the aerosol was found to be mainly sulfuric acid. Also some photooxydation products of cis-butene-2, like acetic acid, acetaldehyde, and acetoin were found in the aerosol.

Einleitung

Äußeres Kennzeichen der Smogbildung in Ballungsgebieten ist der starke Dunst, der eine Sichtweitenbegrenzung infolge von Lichtstreuung verursacht. Die Lichtstreuung erfolgt zum Teil an den aus chemischen Reaktionen atmosphärischer Schadstoffe gebildeten Aerosolen(1,2). In früheren Arbeiten wurde gezeigt, daß vor allem die durch das Sonnenlicht induzierten photochemischen Reaktionen der atmosphärischen Schadstoffe zur Aerosolbildung führen (1). In Smogsimulationskammern wurden Gemische von Luft mit SO_2 , NO, NO_2 und flüchtigen Kohlenwasserstoffen mit Licht bestrahlt und die Aerosolbildung verfolgt (3,4,5). Dabei wurde festgestellt, daß SO_2 die Aerosolbildung immer fördert (6) und das Licht eine bedeutende katalytische Wirkung auf die Bildungsrate und die maximale Teilchenkonzentration ausübt.

In der vorliegenden Arbeit werden photochemische Modell-aerosole bei weitaus höheren Partialdrücken der primären Schadstoffe (SO_2 , NO, Kohlenwasserstoff) als den in der

Atmosphäre auftretenden Drücken erzeugt, um ihre chemische Zusammensetzung und die zeitliche Veränderung der Teilchengrößenverteilung unter weniger komplexen Bedingungen zu untersuchen.

Experimentelles

Die Experimente wurden in Pyrexkugeln von 12 und 50 l Inhalt, die mit fettfreien Vakuumbühnen versehen waren, durchgeführt. Als Lichtquelle wurde entweder Sonnenlicht oder mehrere Osram L4W-Lampen verwendet. Die Pyrexgefäße wurden evakuiert und dann nacheinander mit den Gasen (SO_2 , NO, cis-Buten-(2)) gefüllt. Der Druck wurde mit einem Barocel-Electronic-Manometer gemessen. Vor dem Einleiten in die Glaskugel wurde die Luft mit einem $0,1 \mu$ Membranfilter (Sartorius) von Partikeln gereinigt. Die Aerosolmessungen in Abhängigkeit von der Belichtungszeit wurden mit einem Laser-Aerosol-Spektrometer (LAS) (7) durchgeführt, mit dem Partikelgrößen über $0,2 \mu\text{m}$ und Partikelzahlkonzentrationen bis zu $2 \cdot 10^4$ Partikeln pro cm^3 gemessen werden können. In Abbildung 1 ist der Strahlengang des LAS dargestellt.

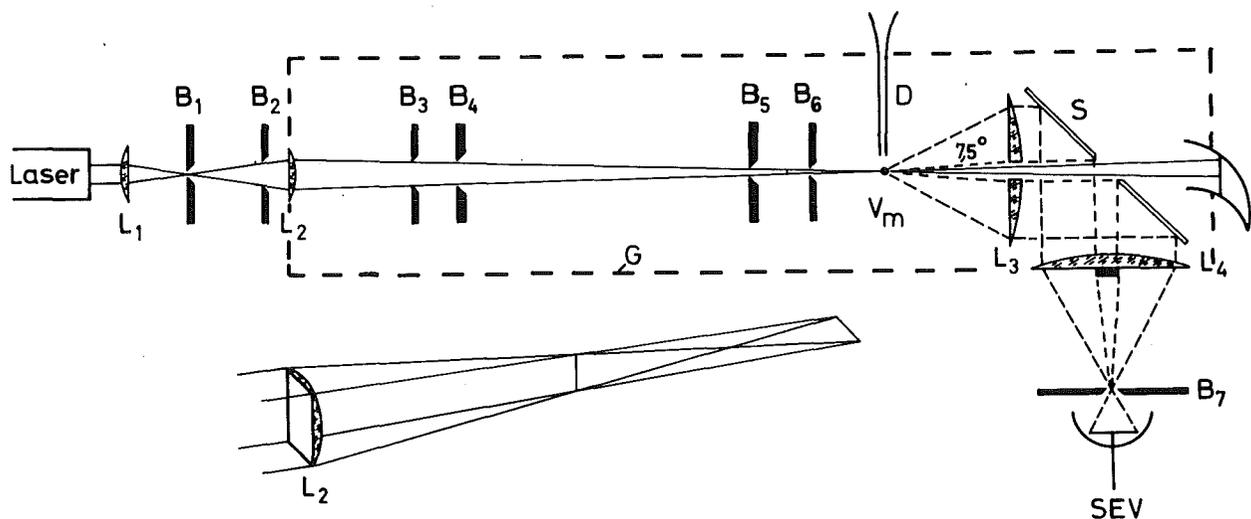


Abbildung 1: Strahlengang des Laser-Aerosol-Spektrometers (7)
G = Gehäuse, L = Linsen, B = Blenden, D =
Einlaßdüse, V_m = Meßvolumen, S = Umlenkspiegel,
SEV = Photomultiplier

Der parallele Laserstrahl (Modell 124, Fa. Spectra Physics) wird durch die Linsen L_1 und L_2 mit den Blenden B_1 - B_6 mit sechsfacher Vergrößerung als Bild von B_1 im Meßvolumen V_m unterhalb der Einlaßdüse abgebildet. Die von den Teilchen ausgehende Streuwelle wird von der Linse L_3 aufgenommen, parallel gerichtet und über den Umlenkspiegel S durch das Austrittsfenster (Linse L_4) auf den Photomultiplier SEV abgebildet.

Der nicht gestreute direkte Laserstrahl wird durch Aussparungen in der Linse L_3 und im Umlenkspiegel S von dem die Teilchen abbildenden Strahlengang getrennt. Die Verteilung der Partikelgröße wurde mit einem Vielkanalanalysator registriert. Da das LAS etwa 60 cm^3 Probenvolumen pro min benötigt, wurde der Inhalt des Reaktionsgefäßes jeweils durch trockenen, gefilterten Stickstoff ersetzt werden. Die Einstellung der Meßbereichsgrenze des LAS war bei den Bestimmungen der Zeitabhängigkeit von Partikelzahlkonzentrationen (PZK) $0,3 \mu\text{m}$; bei der Registrierung der Partikelgrößenverteilung (PGV) wurde sie im Einzelfall den Größenspektren angepaßt. Die Kalibrierung des LAS erfolgte anhand von Streulichtintensitätsfunktionen, die nach der Mie-Theorie speziell für dieses Gerät berechnet wurden. Es zeigte sich, daß diese Methode bei Tröpfchenaerosolen anderen Kalibrierungsverfahren überlegen ist. Da der Brechungsindex der Aerosolsubstanz nicht genau genug bestimmt werden konnte, resultierte daraus im Bereich der beobachteten Tröpfchendurchmesser ein Fehler von max. 10 %. Einige Messungen wurden mit einem Teilchenmassenmonitor der Firma Thermo Systems Inc. durchgeführt, der mit einem elektrostatischen Präzipitator und einem piezoelektrischen Meßfühler aus Quarz ausgerüstet ist. Mit diesem Gerät können Aerosole mit Durchmessern zwischen 0,01 und 20 Mikrometer nachgewiesen werden.

Für die chemische Analyse wurden nach beendeter Belichtung die Gase abgepumpt und die an den Wänden zurückgebliebene ölige Substanz mit polaren Lösungsmitteln, z.B. Wasser oder Methanol, abgewaschen und gesammelt. Das Öl wurde durch

Gaschromatographie, kombinierter Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Varian Aerograph 1740, Varian CH 5) und Infrarot-Spektrometrie analysiert.

Ergebnisse

a) Das SO_2 und SO_2 -NO-System

Im System SO_2 - gefilterte Laborluft war eine Aerosolbildung mit dem LAS im Dunklen nicht nachweisbar. Nach der Belichtung ($\lambda > 3000 \text{ \AA}$) von 0,67 bzw. 0,33 mbar SO_2 in gefilterte Laborluft wurde jedoch nach ca. 48 Stunden eine maximale Partikelzahlkonzentration (PZK) von 0,4 bzw. $0,24 \cdot 10^3 \text{ P/cm}^3$ gemessen (s. Tabelle 1). Wurde dem Gemisch von 0,67 mbar SO_2 mit gefilterter Luft noch 0,67 mbar NO zugesetzt, so wurde nach Belichtung eine maximale PZK von $6,0 \cdot 10^3 \text{ P/cm}^3$ nachgewiesen. Die Teilchenbildungsgeschwindigkeit ist wesentlich höher und die maximale PZK steigt in Gegenwart von NO um mehr als eine Größenordnung an. Die an den Gefäßwänden niedergeschlagenen Tröpfchen wurden als Schwefelsäure identifiziert. Bei einem geringeren Partialdruck beider Komponenten (0,31 mbar) wurde etwa die gleiche maximale PZK erhalten.

b) Das NO-cis-Buten und SO_2 -NO-cis-Buten System

Makroteilchen von mehr als $0,2 \mu\text{m}$ wurden nach der Belichtung eines Gemisches von 0,67 mbar NO mit 0,67 mbar cis-Buten-(2) in gefilterter Luft nicht festgestellt. In Gegenwart von SO_2 jedoch trat eine starke Aerosolbildung auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Daten zeigen, daß die PZK im ersten Maximum nur von der relativen Zusammensetzung der Gase abhängt, nicht jedoch von deren absolutem Partialdruck.

Tabelle 1

Maximale Partikelzahlkonzentration (PZK) im ersten PZK-Maximum für verschiedene belichtete Mischungen von Schadstoffen.

Komponenten	Druck je Komponente in mbar	PZK 10^3 P/cm^3
SO ₂ , NO, cis-Buten-(2)	1.13	15.0
SO ₂ , NO, cis-Buten-(2)	0.60	13.0
SO ₂ , NO, cis-Buten-(2)	0.29	14.0
SO ₂ , NO, cis-Buten-(2)	0.09	13.0
SO ₂ , NO	0.67	6.0
SO ₂ , NO	0.31	6.2
SO ₂	0.67	0.4
SO ₂	0.33	0.24
NO-cis-Buten-(2)	0.67	-----

In Abbildung 2 ist bei konstanter Belichtung die PZK in einer Mischung von je 0.33 mbar SO₂, NO und cis-Buten-(2) in Luft mit 70 % Luftfeuchtigkeit über einen Zeitraum von 6 Tagen aufgetragen.

Nach zwei Tagen hat sich ein stationärer Aerosol-Zustand mit konstanter PZK gebildet. Nach dem Abschalten der Belichtung nehmen die Aerosole stetig ab, um bei erneuter Belichtung den gleichen Prozeß nochmal zu durchlaufen.

Die Einschwingphase mit dem ausgeprägten ersten PZK-Maximum wird verständlich bei Betrachtung der Partikelgrößenverteilung (PGV).

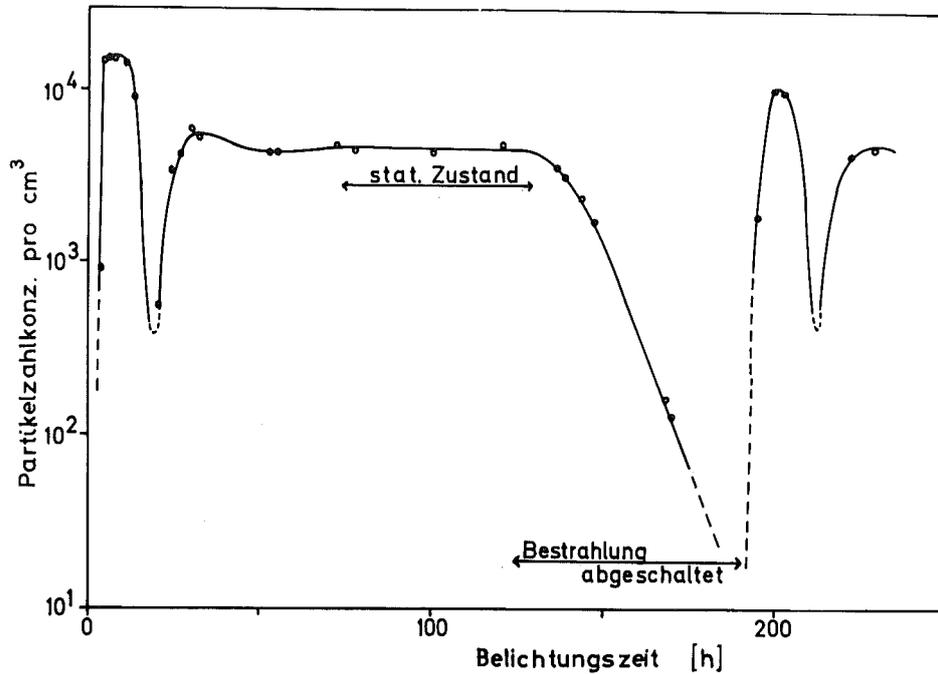


Abbildung 2: Maximale Partikelzahlkonzentration in Abhängigkeit von der Belichtungszeit im Gemisch SO₂-NO-cis-Buten-(2)-Luft

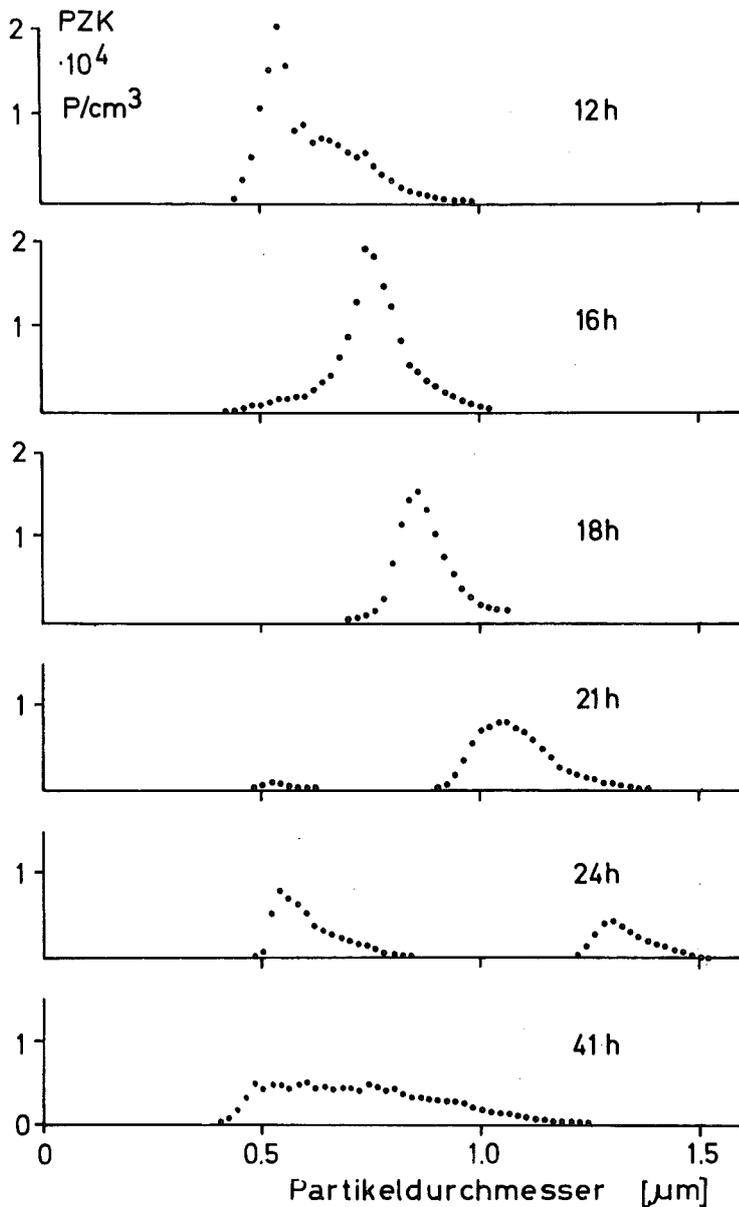


Abbildung 3: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der Belichtungszeit im Gemisch SO₂-NO-cis-Buten-(2)-Luft

Man erkennt eine relativ schmale Größenverteilung, die unter Beibehaltung ihrer Form und der Partikelzahl zu größeren Durchmessern wandert und nach ca. 20 h im Bereich oberhalb 1 μm verschwindet, während eine neue breitere Verteilung auftritt.

Die Empfindlichkeit des LAS bei diesen Messungen betrug 0,5 μm , so daß die Spektren zu kleineren Durchmessern abgeschnitten erscheinen. Diese untere Grenze des Meßbereichs ist auch der Grund für das Minimum in der PZK-Kurve in Abbildung 2, wo in der Zeit zwischen Verschwinden des ersten und Erscheinen des zweiten Aerosolpeaks sehr wenige Partikel im Meßbereich des LAS liegen. Mit dem Auftauchen des zweiten Peaks geht das System kontinuierlich in den stationären Zustand über (Größenspektrum bei 41 h in Abbildung 3).

Genauere Messungen wurden in der Zeit zwischen Beginn der Belichtung und Verschwinden des ersten PGV-Peaks durchgeführt. Die gemessenen Verteilungen wurden in Volumenverteilungen umgerechnet und daraus die Volumenkonzentration bestimmt (Abb. 4). Die ausgezogene Kurve ist proportional t^2 und stellt die beste Anpassung an die Meßpunkte dar.

Das Infrarotspektrum des Aerosols aus dem Gemisch äquimolarer Mengen SO_2 , NO und cis-Buten-(2) (Druck je Komponente 1,13 mbar) mit gefilterter Luft (Feuchtigkeitsgehalt 65 %) ist mit dem des Aerosols aus dem System SO_2 -NO und dem der reinen Schwefelsäure in Abbildung 5 dargestellt.

Wie im System NO- SO_2 -Luft ist Schwefelsäure ein wesentliches Produkt des Aerosols, neben einer Reihe von Banden, die dem H_2SO_4 nicht zugeordnet werden können.

Gaschromatographisch wurde die Schwefelsäure durch Methylieren mit Diazomethan bzw. Silylieren mit N-Methyltrimethylsilyltri-fluoracetamid als Dimethylsulfat bzw. Silylester der Schwefelsäure $[\text{SO}_2(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2]$ nachgewiesen. Mittels der Kombination Gaschromatographie/Massenspektrometrie wurden neben der Schwefelsäure auch Essigsäure, Acetaldehyd und Acetoin nachge-

wiesen. In der Gasphase wurde während der photochemischen Aerosolbildung noch CO_2 und N_2O gebildet.

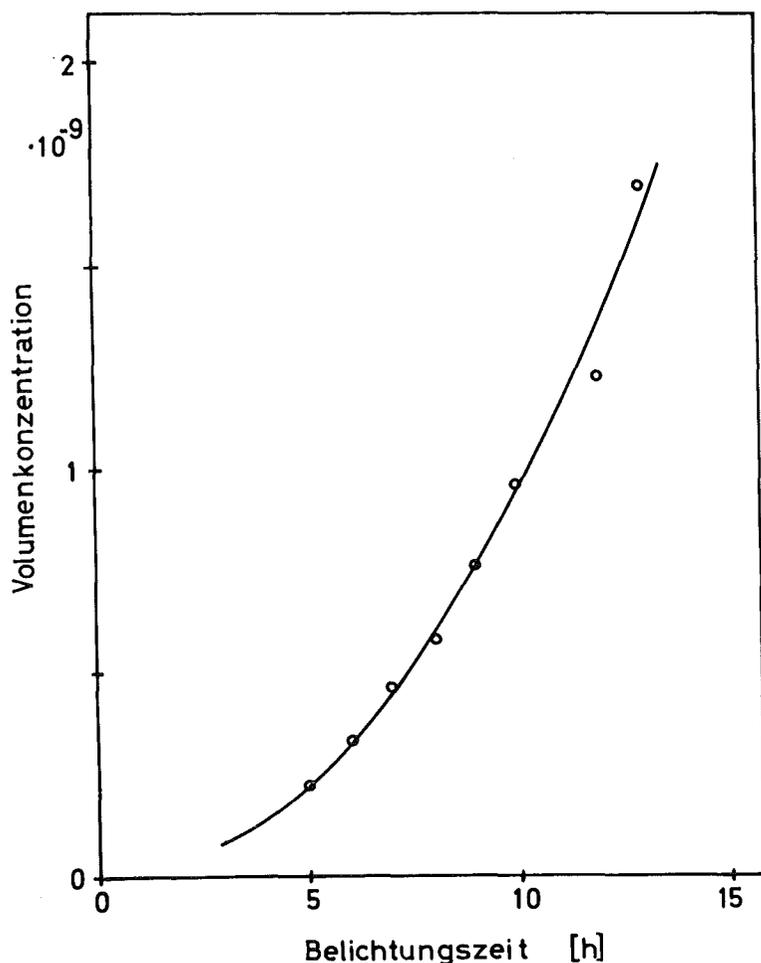


Abbildung 4:

Volumenkonzentration in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer im Gemisch SO_2 -NO-cis-Buten-(2)-Luft

Diskussion

a) Physikalische Aspekte der Aerosolbildung

Die Aerosolbildung im System SO_2 -NO-Kohlenwasserstoff wird durch Licht induziert. Wie die Daten in Tabelle 1 zeigen, erfolgt die Aerosolbildung am effektivsten, wenn ein Kohlenwasserstoff, wie z.B. das cis-Buten-(2), anwesend ist. Die Daten der Tabelle 1 zeigen auch, daß die anfängliche Partikelzahlkonzentration von der relativen Zusammensetzung der Ausgangsgase, nicht jedoch vom absoluten Partialdruck der Gase abhängig ist. Dies ist verständlich,

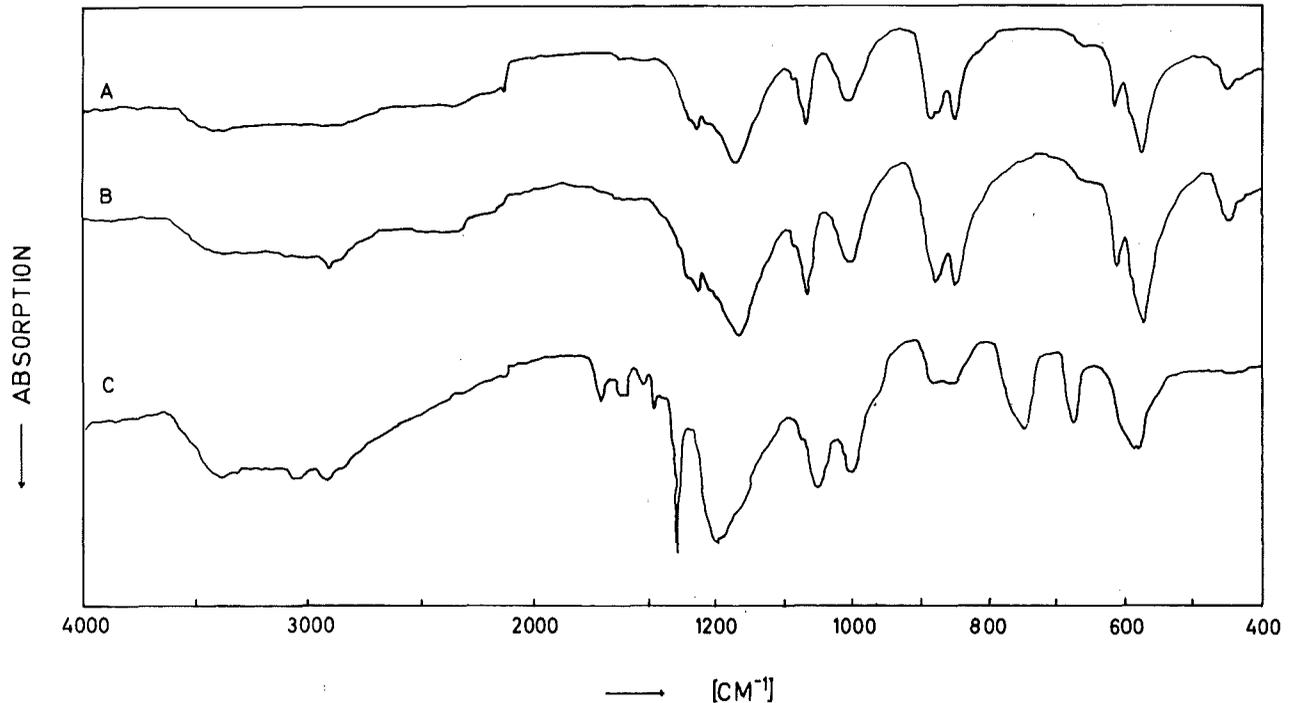


Abbildung 5: Vergleich der IR-Spektren von

- konzentrierter H_2SO_4 ,
- photochemisch gebildetes Aerosol im System SO_2 -NO-Luft,
- photochemisch gebildetes Aerosol im System SO_2 -NO-cis-Buten-(2)-Luft

da die zur Aerosolbildung führende Kondensation der photochemischen Reaktionsprodukte stets bei der gleichen Übersättigung einsetzt. Der Einfluß der Drücke der Ausgangsgase zeigt sich lediglich in der Geschwindigkeit des Partikelwachstums, nicht aber in der Partikelzahl. Nach einer bestimmten Belichtungszeit (ca. 2 Tage beim Versuch in Abb. 2) stellt sich ein stationärer Aerosolzustand mit konstanter PZK ein.

Zur aerosolphysikalischen Deutung der Vorgänge in Abbildung 2 und 3 gehen wir davon aus, daß als Endprodukt der photochemischen Aerosolbildung ein schwerflüchtiges Produkt, z.B. Schwefelsäure entsteht. Dabei ist es zunächst unwichtig, ob die Reaktion zum Aerosol homogen in der Gasphase oder heterogen

an und/oder in den Partikeln erfolgt. Entscheidend allein ist, daß das lichtinduzierte Reaktionsprodukt als Aerosol kondensiert. Reaktionen an den Gefäßwänden führen nicht zur Aerosolbildung und bleiben hier unberücksichtigt. Nach Erreichen einer genügenden Übersättigung kondensiert die Schwefelsäure spontan zu Tröpfchenaerosolen.

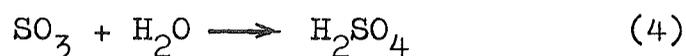
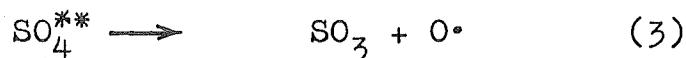
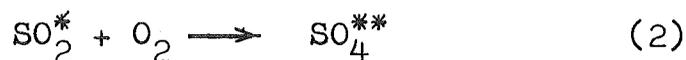
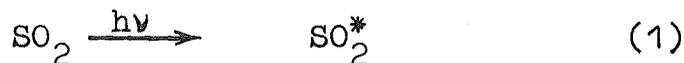
Im Zuge der fortschreitenden Lichteinwirkung kondensiert nun weiteres Reaktionsprodukt an diesen Tröpfchen, weil die dafür notwendige Übersättigung wesentlich kleiner ist als die zur spontanen Kondensation notwendige Übersättigung. Das Resultat ist ein Wachstum der Tröpfchen bei gleichbleibender PZK. Mit zunehmender Tröpfchengröße beginnt die Abscheidung durch Sedimentation und damit eine Abnahme der Oberfläche, an der die Kondensation stattfinden kann. Da jedoch die Reaktion weiterläuft, werden spontan neue Kondensationskerne gebildet (s. Abb. 2 und 3). Nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen und neu kondensierten Tröpfchen ein, d.h. im stationären Zustand sind PZK und PGV zeitlich konstant. Eine Auswertung aller aerosolphysikalischen Prozesse im stationären Zustand unter Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Vorgänge der Kondensation und Diffusion der Reaktionspartner an den Tröpfchen usw. dürfte ihre Begrenzung vor allem in dem großen numerischen Aufwand zur Lösung der zugehörigen Differentialgleichungssysteme haben.

Übersichtlichere Verhältnisse liegen offensichtlich während des ersten PZK-Maximums vor, wo das gesamte Reaktionsprodukt als Aerosol vorliegt. Aus dem Zeitverlauf der Größenverteilung während dieser ersten Phase (Abb. 3) und der daraus errechneten Volumenkonzentration in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit (Abb. 4) resultiert eine Abhängigkeit mit t^2 . Diese Zeitabhängigkeit der Aerosolvolumenkonzentration, bzw. Aerosolmassenkonzentration steht vermutlich in einem Zusammenhang mit den chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten der reagierenden Schadstoffe, die für die bimolekularen Reaktionen der atmosphärischen Schadstoffe mit den Atmosphärenkomponenten von der Schadstoffkonzentration abhängig sind. Die Verhältnisse

komplizieren sich noch dadurch, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der lichtinduzierten Aerosolbildung von der Beleuchtungsstärke (Quanten/sec·cm²) im wirksamen Spektralbereich (> 3000 Å) abhängig sind.

b) Photochemische Aspekte der Aerosolbildung

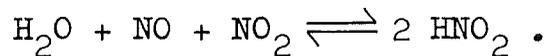
In dem System SO₂-NO-cis-Buten-(2) absorbiert nur das SO₂ oberhalb von 3000 Å Licht aus dem Sonnenspektrum. Lichtabsorption führt zum elektronisch angeregten SO₂ (SO₂^{*}), das durch Photooxydation - vermutlich über das SO₄^{**}-Radikal - SO₃ bildet, welches mit dem vorhandenen Wasserdampf spontan Schwefelsäure bildet. Dieser vereinfachte Mechanismus der Photooxydation des SO₂ berücksichtigt nicht die verschiedenen an der Reaktion beteiligten Spinzustände des elektronisch angeregten SO₂^{*}).



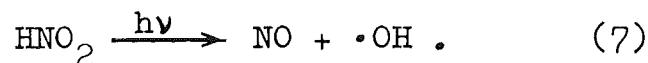
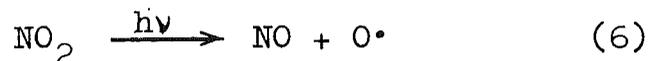
Gerhard und Johnstone (10) haben festgestellt, daß die Photooxydation des SO₂ nach der ersten Ordnung für SO₂ verläuft. Darüber hinaus scheinen auch heterogene Prozesse eine Rolle zu spielen. Es wurde beobachtet, daß auch im Dunkeln Kondensationskeime in Gemischen von SO₂ mit ungefilterter Luft gebildet werden (11,12). Dieses Phänomen wurde der Wechselwirkung von SO₂ mit Spurenverunreinigungen in der Luft zugeschrieben, so daß neben der homogen kinetischen Photooxydation auch eine heterogene katalytische Oxydation des SO₂ abläuft. Offensichtlich ist die Photooxydation der schnellere Prozeß, denn mit dem Einschalten des Lichtes nimmt die Zählrate der Kondensationskeime und der Aerosole schlagartig zu.

*) Literatur dazu, siehe (8,9)

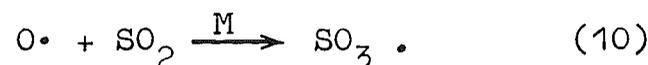
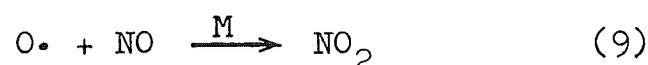
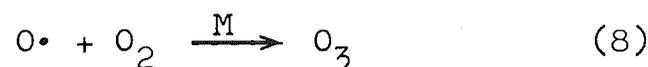
Nach Belichtungsversuchen von Johnstone und dev Jain (13) mit einer zwischen 5 und 30 ppm variierender SO_2 -Konzentration in Luft variierte der mittlere Massendurchmesser der Aerosolteilchen zwischen 0,19 und 0,45 μm . Dieses Ergebnis stimmt im wesentlichen mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein und deutet darauf hin, daß der mittlere Massendurchmesser eine Funktion der SO_2 -Konzentration und der Zeit ist. Der beschleunigende Effekt von NO auf die Geschwindigkeit der Aerosolbildung läßt sich durch folgende thermische Reaktionen erklären:



Aufgrund der bekannten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der Konzentrationen der Reaktionspartner kann abgeschätzt werden, daß ca. 90 % der 0,33 mbar NO (s. Tabelle 1) in ca. 108 min in NO_2 umgewandelt werden. Die HNO_2 -Konzentration dürfte in demselben Zeitraum etwa 1/10 der NO_2 -Konzentration erreichen. Mit Licht der Wellenlängen unter 4000 Å sind folgende Photoreaktionen zu berücksichtigen:



Da die Reaktion (6) eine viel höhere Photodissoziationsgeschwindigkeitskonstante hat als Reaktion (7), müssen im wesentlichen die Folgereaktionen des Sauerstoffatoms als zusätzliche Prozesse bei der photochemischen Aerosolbildung in Betracht gezogen werden:



Das nach Reaktion (10) gebildete SO_3 wird, da es oberhalb

von 2900 Å kein Licht absorbiert (14), nach Reaktion (4) aus dem System verschwinden. In diesem Reaktionssystem zum photochemischen Smog (15,16) werden organische Verbindungen dann durch die nach Reaktion (6) gebildeten O-Atome und den nach Reaktion (8) gebildeten Ozon photooxidiert. Die dabei auftretenden Oxi- und Peroxiradikale können ebenfalls zur SO₃-Bildung führen. Als Photooxidationsprodukte des cis-Buten-(2) wurden hier identifiziert: Essigsäure, Acetaldehyd und Acetoin.

Da in den durchgeführten Versuchen der Partialdruck des cis-Buten-(2) relativ hoch ist, muß auch die Bildung von aliphatischen Schwefelverbindungen als Aerosolprodukt in Betracht gezogen werden. Penzhorn et al. (17) zeigten, daß durch Bestrahlung von SO₂ mit gesättigten Kohlenwasserstoffen zahlreiche Produkte (Sulfin- und Sulfonsäuren, Sulfone, Thiosulfone, Sulfide, Disulfone u.a.) entstehen. Jones und Adelman (18) isolierten bei der Belichtung von flüssigen Olefinen mit gasförmigem SO₂ und O₂ als Hauptprodukt Oxythiolanoxyde, die sie auch als photochemisches Aerosolprodukt bei der Belichtung von SO₂-NO_x-Olefin-Gemischen in Smogsimulationskammern vermuten. Unsere Versuche in der Gasphase weisen darauf hin, daß der Schwefel in einem hohen Anteil als Schwefelsäure auftritt. Die quantitative Bestimmung des Sulfats im Aerosol durch Titration mit BaClO₄ und durch Schwefelbestimmung aus dem organischen Bestandteil des Aerosols ergaben innerhalb der Fehlergrenze vergleichbare Werte der Schwefelkonzentration.

Über lichtinduzierte Aerosolbildung mit geringeren Schadstoffkonzentrationen und erhöhten Bestrahlungsintensitäten in einem großen Smogsimulator (5 m³) berichten wir in einer späteren Arbeit.

Wir danken Herrn Dr. L. Stieglitz für die Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

- 1) M. Bufalini, Environ. Sci. Technol. 5, 685 (1971)
- 2) M.I. Hoffert, Amer. Inst. Aeron. Astron. 10, 377 (1972)
- 3) M.J. Prager, E.R. Stephens und W.E. Scott, Ind. Engng. Chem. 52, 521 (1960)
- 4) N. Endow, G.J. Doyle und T.L. Jones, J. Air Poll. Contr. Ass. 13, 141 (1963)
- 5) P.J. Groblicki und G.J. Nebel, Research Publ. General Motors GMR 957, GM Technical Center, Warren, Michigan (1969)
- 6) H.J.R. Stevenson, Ph.D. Thesis, Univ. of Cincinnati, 1964
- 7) J. Gebhart, J. Bol, W. Heinze und W. Letschert, Staub Reinhalt. d. Luft 30, 238 (1970)
- 8) H.W. Sidebottom, C.C. Badcock, G.E. Jackson, J.G. Calvert, G.W. Reinhardt und E.K. Damon, Environ. Sci. Technol. 6, 72 (1972)
- 9) R.-D. Penzhorn und H. Güsten, Z. Naturforsch. 27a, 1401 (1972)
- 10) E.R. Gerhard und H.F. Johnstone, Ind. Engng. Chem. 47, 972 (1955)
- 11) J. Bricard, M. Cabane, G. Madelaine und D. Vigla, J. Colloid. Interface Sci. 39, 42 (1971)
- 12) R.A. Cox und S.A. Penkett, Atmos. Environ. 4, 425 (1970)
- 13) H.S. Johnstone und K. dev Jain, Science 131, 1523 (1960)
- 14) E. Fajans und C.F. Goodave, Trans. Faraday Soc. 32, 511 (1936)
- 15) A.P. Altshuller und J.J. Bufalini, Environ. Sci. Technol. 5, 39 (1971)
- 16) H. Güsten und R.-D. Penzhorn, Naturwiss. Rundschau 27, 56 (1974)
- 17) R.-D. Penzhorn, L. Stieglitz, W.G. Filby und K. Günther, Chemosphere 3, 111 (1973)
- 18) P.W. Jones und A.H. Adelman, Environ. Sci. Technol. 6, 933 (1972)

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN FÜR DIE DESAKTIVIERUNG DES
ELEKTRONISCH ANGEREGTEN SAUERSTOFFS DURCH ATMOSPÄREN-
KOMponentEN UND ATMOSPÄRISCHE SCHADSTOFFE

U. Schurath, K.H. Becker, R.-D. Penzhorn und H. Güsten

Zusammenfassung

Die in einem statischen System (Bonner Kugel: 220 m^3) bei Raumtemperatur gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für die Desaktivierung des elektronisch angeregten Sauerstoffs $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ durch primäre und sekundäre atmosphärische Schadstoffe (Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Methylmercaptan, Formaldehyd, Aceton) werden mit denen aus der Desaktivierung durch natürliche Bestandteile der Atmosphäre (Luft und trockene synthetische Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Edelgase, Kohlendioxyd, Wasser, Methan) verglichen. Da die Geschwindigkeitskonstanten für die Desaktivierung durch beide Klassen in gleicher Größenordnung liegen, kann aufgrund der großen Konzentrationsunterschiede in der Atmosphäre eine Beteiligung des elektronisch angeregten Sauerstoffs an den chemischen Reaktionen dieser atmosphärischen Schadstoffe vernachlässigt werden.

Abstract

Room temperature rate constants for the deactivation of electronically excited molecular oxygen $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ by primary and secondary atmospheric pollutants (sulfur dioxide, hydrogen sulfide, methyl mercaptan, formaldehyde, acetone) were measured in a 220 m^3 low pressure reactor under static conditions. The values are compared with the rate constants for the deactivation of electronically excited molecular oxygen by atmospheric components (ambient air and dry synthetic air,

oxygen, nitrogen, hydrogen, rare gases, carbon dioxide, water, methane). Since all the air pollutants investigated deactivate the electronically excited molecular oxygen at rates comparable to those of the air components, it is concluded that $O_2(^1\Delta_g)$ does not contribute significantly to the atmospheric smog reactions of these pollutants.

Einleitung

1961 wurde von Leighton (1) erstmals die Möglichkeit diskutiert, daß elektronisch angeregte Sauerstoffmoleküle sich neben dem Ozon und den Sauerstoffatomen am Reaktionsgeschehen der Photooxidation in der unteren Atmosphäre beteiligen.

Lichtabsorption des molekularen Sauerstoffs im roten und infraroten Spektralbereich führt mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit zur Anregung in zwei Singulettzustände, $O_2(^1\Delta_g)$ mit 0,98 eV und $O_2(^1\Sigma^+_g)$ mit 1,63 eV Anregungsenergie*). Da Übergänge von diesen Zuständen in den ($^3\Sigma_g^-$)-Grundzustand**) des Sauerstoffs stark verboten sind, haben die elektronisch angeregten Singulettzustände theoretisch Lebensdauern von 64 min für $O_2(^1\Delta_g)$ und etwa 10 sec für $O_2(^1\Sigma^+_g)$ und werden durch Stöße nur langsam gelöscht. Daher sollte der elektronisch angeregte molekulare Sauerstoff, auch Singulett-Sauerstoff genannt, selbst unter Berücksichtigung der Desaktivierung durch Stöße mit den Luftkomponenten eine so lange Lebensdauer in der verunreinigten

*) Die spektroskopischen Symbole Σ und Δ geben die Besetzung der höheren Orbitale an. Bei Σ befinden sich die beiden Elektronen in getrennten, bei Δ in einem Orbital. Die Indizes 1 und 3 geben an, ob sich die Elektronen gemäß dem Pauli-Verbot antiparallel (1 = Singulettzustand) oder parallel (3 = Triplettzustand) in den Orbitalen eingestellt haben.

**) Die überwiegende Mehrzahl der Moleküle liegt im energetisch tiefsten Zustand mit paarweise abgesättigten Elektronenspins vor. Eine Ausnahme ist der Sauerstoff, der im Grundzustand einen Triplettzustand aufweist. Er wird daher von den Chemikern als ein Biradikal betrachtet.

Atmosphäre haben, daß er auch Reaktionen mit atmosphärischen Schadstoffen eingehen kann.

Inzwischen sind durch zahlreiche Arbeiten verschiedene Bildungsmechanismen für den Singulett-Sauerstoff in der unteren Atmosphäre aufgezeigt worden. Es sind dies (2,3,4):

- 1) direkte Sonnenlichtabsorption durch molekularen Sauerstoff im roten und infraroten Spektralbereich,
- 2) direkte Photolyse des Ozons im Sonnenlicht,
- 3) Übertragung von elektronischer Anregungsenergie auf den Luftsauerstoff von anderen sonnenlichtabsorbierenden primären und sekundären atmosphärischen Schadstoffen, wie polycyclische Aromaten und NO_2 ,
- 4) Bildung bei exothermen chemischen Reaktionen, die an der Smogbildung beteiligt sind.

Obwohl der direkte Nachweis des elektronisch angeregten Sauerstoffs in der unteren Atmosphäre noch aussteht, lassen Berechnungen auf der Grundlage der angeführten Bildungsmechanismen stationäre Konzentrationen von 10^8 - 10^{10} $^1\text{O}_2$ -Moleküle pro cm^3 Luft vermuten (4). Damit wäre die stationäre Konzentration des Singulett-Sauerstoffs in der unteren Atmosphäre 4 Zehnerpotenzen höher als die der Sauerstoffatome, welche die photochemische Smogbildung auslösen (4). Inwieweit der elektronisch angeregte Sauerstoff mit den Sauerstoffatomen und dem Ozon in Konkurrenz treten kann, um einen nennenswerten Beitrag an der Produktbildung im Smog zu leisten, beruht, außer auf seiner stationären Konzentration, auf seiner Reaktionsgeschwindigkeit mit den primären und sekundären atmosphärischen Schadstoffen.

In der vorliegenden Arbeit werden die absoluten Desaktivierungskonstanten verschiedener primärer und sekundärer Schadstoffe für $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ bestimmt und mit denen natürlicher Atmosphärenkomponenten verglichen.

Experimenteller Teil

a) Versuchsanlage

Der als "Große Bonner Kugel" bekannte Reaktor (5,6) ist ein sphärisches Reaktionsgefäß von 7,5 m Durchmesser aus Edelstahl mit einem Volumen von 222 m^3 , das auf 300°C aufgeheizt und bis zu einem Druck von 10^{-9} Torr evakuiert werden kann. Wegen des sehr günstigen Verhältnisses Volumen/Oberfläche = $1,25 \text{ m}^3/\text{m}^2$ ist dieser Reaktor besonders geeignet für Gasphasenreaktion von freien Atomen, Radikalen oder elektronisch angeregten Zuständen in sehr niedrigen Konzentrationen.

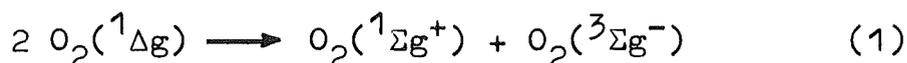
Singulett-Sauerstoff wird in einer Mikrowellenentladung aus reinem Sauerstoff erzeugt und in die vorher evakuierte Bonner Kugel eingelassen, so daß nach der schnellen Gleichgewichtseinstellung bei einem Gesamtdruck von 7 m Torr eine Lebensdauer des $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ von etwa 20 min resultiert. Um die gleichzeitig bei der Mikrowellenentladung entstehenden Sauerstoffatome zu entfernen, wird der aktive Sauerstoff über einen HgO-Belag geleitet (7). Noch verbleibende Sauerstoffatome werden durch die sehr schnelle Reaktion mit 0,4 m Torr NO_2 , welches vorher in die Kugel gegeben wurde, entfernt.

Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen ist es möglich, über einen relativ langen Zeitraum eine hohe Konzentration an Singulett-Sauerstoff aufrecht zu erhalten. Die Löschreaktion mit anschließend zugesetzten gasförmigen primären und sekundären Schadstoffen wird durch direktes Messen der Abklingzeit der Infrarotbande $\text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ bei $1,27 \mu\text{m}$ oder indirekt durch Messen der intensiven atmosphärischen Bande bei 7619 \AA $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ als Funktion des Partialdrucks des Löschgases verfolgt. Die atmosphärische Bande wird durch ein Interferenzfilter (Schott und Gen.) für 7600 \AA mit 120 \AA Bandbreite isoliert und integral mit einem mit flüssigen Stickstoff gekühlten Photomultiplier (EMI 9558 B) registriert.

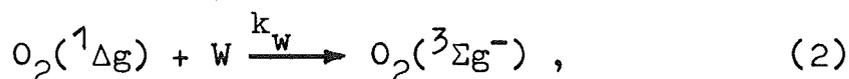
b) Auswertung

Da metastabile $O_2(^1\Sigma_g^+)$ -Moleküle nur eine Lebensdauer von etwa 10 sec haben, muß aus dem sehr viel langsameren Abklingen der Atmosphärischen Bande in der Kugel geschlossen werden, daß $O_2(^1\Sigma_g^+)$ einen langlebigen Vorläufer hat, dessen Desaktivierung den Abklingvorgang bestimmt.

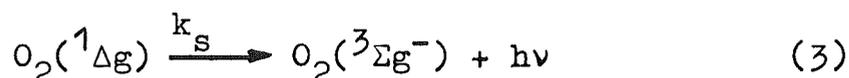
Wie Arnold und Ogryzlo (8) sowie Becker, Groth und Schurath (9) gefunden haben, ist der langlebige Vorläufer $O_2(^1\Delta_g)$, der über die "energy pooling" Reaktion



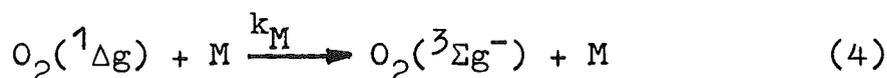
$O_2(^1\Sigma_g^+)$ erzeugt, d.h. die Abklingzeit der Atmosphärischen Bande bei 7619 \AA wird durch die Abnahme der $O_2(^1\Delta_g)$ -Konzentration bestimmt. Da ferner die Lebensdauer von $O_2(^1\Delta_g)$ -Molekülen durch eine Summe von Reaktionen, wie Wandreaktion,



Abstrahlung,



Stöße mit dem löschenden Schadstoff M



gegeben ist und diese Prozesse bei den $O_2(^1\Sigma_g^+)$ -Molekülen sehr viel schneller verlaufen, stellt sich die Gleichgewichtskonzentration der $O_2(^1\Sigma_g^+)$ -Moleküle praktisch sofort ein. Reaktion 1 kann gegenüber 2, 3 und 4 als $O_2(^1\Delta_g)$ -Senke vernachlässigt werden. Man kann deshalb die Intensität der Atmosphärischen Bande bei 7619 \AA als relatives Maß für die Konzentration der $O_2(^1\Delta_g)$ -Moleküle verwenden.

Die Zeitabhängigkeit der Intensität der Atmosphärischen Bande ist demnach durch die Gleichung

$$I(^1\Sigma_g^+) = I_o(^1\Sigma_g^+) \cdot e^{-2 t(k_s+k_w+k_M[M])} \quad (5)$$

gegeben, wobei die Geschwindigkeitskonstanten im Exponenten sich auf die Reaktion 2-4 des $O_2(^1\Delta g)$ beziehen. Nach Gl. 5 und Gl. 1 kann die Geschwindigkeitskonstante k_{Mi} für die physikalische Löschung des $O_2(^1\Delta g)$ durch Messen der Abklingzeit

$$1/\tau_P = k_P = 2 (k_s + k_w + \sum_i k_{Mi} [M_i]) \quad (6)$$

bestimmt werden. Wenn alle anderen Partialdrücke während der Messung konstant bleiben, ist die Abklingkonstante $k_P = 1/\tau_P$ eine lineare Funktion der Partialdrücke P_i des Löschgases.

Ergebnisse

Die Löschkonstanten für $O_2(^1\Delta g)$ wurden für verschiedene primäre und sekundäre atmosphärische Schadstoffe, wie SO_2 , H_2S , Methylmercaptan, Formaldehyd und Aceton durch Bestimmung der Abklingkonstante als Funktion der Partialdrücke gemessen.

Nach Gl. 6 wird in allen Fällen ein linearer Zusammenhang zwischen den Partialdrücken und $1/\tau_P$ erhalten (Abb. 1).

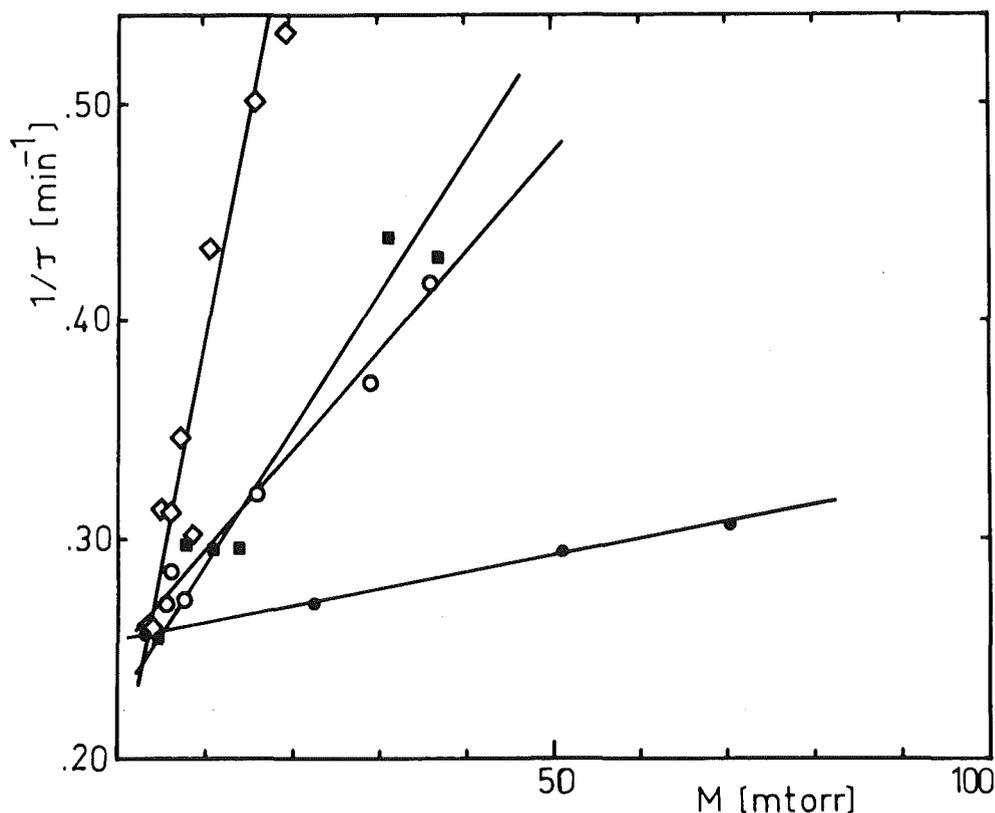


Abb. 1: Abklingkonstanten $k_P = 1/\tau$ für die Löschreaktion des $O_2(^1\Delta g)$ in Abhängigkeit von den Partialdrücken der Löschgase bei Raumtemperatur ($P_{O_2} = 7$ m Torr, $P_{NO_2} = 0,4$ m Torr)
 ● H_2S , ○ H_3CSH ,
 ■ Aceton,
 ◇ Formaldehyd.

In Abb. 2 ist die Funktion $k_p = 1/\tau$ für den primären atmosphärischen Schadstoff SO_2 , sowie für Bonner Außenluft und trockene synthetische Luft dargestellt.

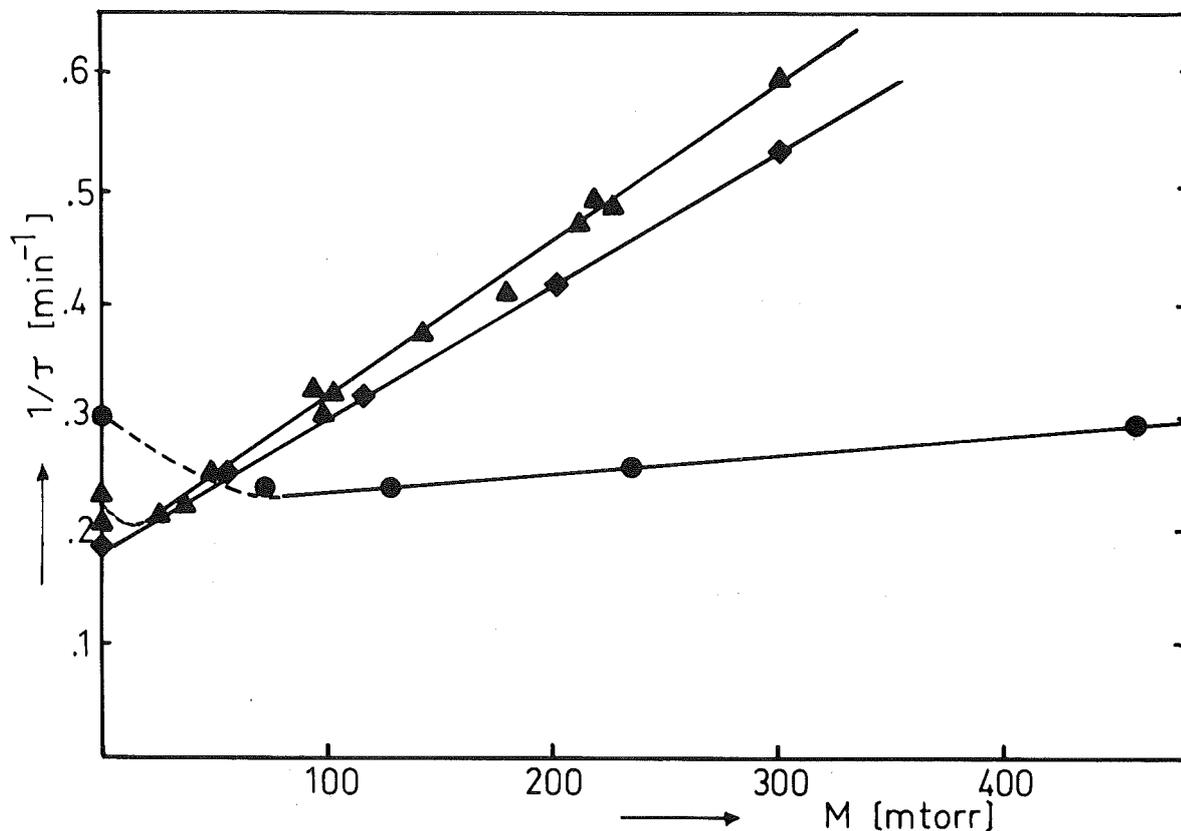


Abb. 2: Abklingkonstante $k_p = 1/\tau$ für die Löschreaktion des $\text{O}_2(^1\Delta g)$ in Abhängigkeit vom Partialdruck der Löschgase bei Raumtemperatur ($P_{\text{O}_2} = 7$ m Torr, $P_{\text{NO}_2} = 0,3$ und $0,4$ m Torr)
 ● SO_2 , ◆ trockene synthetische Luft, ▲ Bonner Außenluft.

Das nichtlineare Verhalten bei niedrigen Drücken in Abb. 2 wird durch Adsorptionsphänomäne an der Reaktorwand erklärt, wodurch k_w in Gl. 6 sich ändert. Die Desaktivierung des $\text{O}_2(^1\Delta g)$ an der Wand, k_w , war bereits in einer früheren Arbeit bestimmt worden (9).

Aus den Steigungen der Geraden erhält man die Geschwindigkeitskonstanten k_M für die Löschreaktion des $\text{O}_2(^1\Delta g)$ mit den primären und sekundären atmosphärischen Schadstoffen (Tab. 1).

T a b e l l e 1

Geschwindigkeitskonstanten k_M für die Desaktivierung des elektronisch angeregten Sauerstoffs $O_2(^1\Delta_g)$ durch primäre und sekundäre atmosphärische Schadstoffe bei Raumtemperatur.

Schadstoff	k_M ($cm^3 \cdot Moleküle^{-1} \cdot sec^{-1}$)	Literatur
SO ₂	$0,39 \pm 0,09 \cdot 10^{-19}$	$3,8 \cdot 10^{-18}$ (10)
H ₂ S	$2,10 \pm 0,2 \cdot 10^{-19}$	
H ₂ CSH	$1,0 \pm 3 \cdot 10^{-18}$	
Aceton	$1,6 \pm 4 \cdot 10^{-18}$	
Formaldehyd	$2,3 \pm 3 \cdot 10^{-18}$	

In Tabelle 2 sind die Löschkonstanten des $O_2(^1\Delta_g)$ mit trockener, synthetischer Luft, Bonner Außenluft und schon früher gemessenen (11) Löschkonstanten von Atmosphärenkomponenten zusammengestellt.

T a b e l l e 2

Geschwindigkeitskonstanten k_M für die Desaktivierung des elektronisch angeregten Sauerstoffs $O_2(^1\Delta_g)$ durch Atmosphärenkomponenten bei Raumtemperatur.

Atmosphärenkomponente	k_M ($cm^3 \cdot Moleküle^{-1} \cdot sec^{-1}$)	Literatur
trockene synthetische Luft	$3,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-19}$	$4,4 \pm 1,3$ (12)
Bonner Außenluft	$3,4 \pm 0,4 \cdot 10^{-19}$	
Edelgase	$< 1,0 \cdot 10^{-20}$	(11)
Stickstoff	$< 1,0 \cdot 10^{-20}$	(11)
Sauerstoff	$1,7 \pm 0,1 \cdot 10^{-18}$	(11)
Wasserstoff	$3,7 \pm 0,3 \cdot 10^{-18}$	
Kohlendioxid	$< 8 \cdot 10^{-20}$	(11)
Wasser	$4 \pm 1 \cdot 10^{-18}$	(11)
Methan	$1,4 \pm 0,3 \cdot 10^{-18}$	(11)

Diskussion

Die in Tabelle 1 und 2 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten werden als die eine physikalische Löschung charakterisierenden Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion



angesehen, obwohl in manchen Fällen nicht ausgeschlossen werden kann, daß die aufgeführten Löschkonstanten eine chemische Reaktion des Singulett-Sauerstoffs mit dem Löschgas



einschließen.

Aus der Chemie des Singulett-Sauerstoffs in Lösung (13) ist bekannt, daß er bevorzugt mit olefinischen Kohlenwasserstoffen zu Hydroperoxyden reagiert. Tatsächlich reagiert $\text{O}_2(^1\Delta\text{g})$ auch in der Gasphase mit substituierten Olefinen unter Bildung von Hydroperoxyden. Für 2,3-Dimethylbuten-(2) wurde z.B. eine Geschwindigkeitskonstante von $3,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{Moleküle}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ gemessen (14), die gegenüber der Geschwindigkeitskonstanten von $2,0 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{Moleküle}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ (11) des Äthylens fast zwei Zehnerpotenzen größer ist. Da Äthylen keinen allylständigen Wasserstoff enthält, kann nach dem für 2,3-Dimethylbuten-(2) gefundenen Reaktionsmechanismus beim Äthylen auch keine Hydroperoxydbildung erfolgen.

Da die Edelgase, CO_2 , N_2 und H_2 gegenüber dem atmosphärischen Sauerstoff vergleichbare Löschraten des $\text{O}_2(^1\Delta\text{g})$ hervorrufen, führen wir die in Tabelle zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten im wesentlichen auf physikalische Löschung zurück.

a) Desaktivierung des $\text{O}_2(^1\Delta\text{g})$ durch atmosphärische Schadstoffe
Ackermann et al. (10) haben die Löschung des $\text{O}_2(^1\Delta\text{g})$ durch verschiedene organische Schwefelverbindungen im Strömungsrohr gemessen und für Methylmercaptan eine Löschkonstante bestimmt,

die im wesentlichen auf physikalische Löschung beruht und etwa um den Faktor 4 höher als unser Wert (Tab. 1) ist.

Da die Autoren die bei der Mikrowellenentladung des Sauerstoffs entstehenden O-Atome mit Quecksilberoxyd nur unvollständig aus dem Reaktionssystem entfernten und Furukawa und Ogryzlo (15) beobachtet haben, daß Spuren von O-Atome die Löschreaktionen des $O_2(^1\Delta_g)$ beeinflussen, dürfte unser in Tabelle 1 angeführter Wert richtig sein.

Die Tatsache, daß H_2S ein schlechterer Löscher für $O_2(^1\Delta_g)$ ist als Methylmercaptan, kann dem höheren Ionisationspotential des H_2S zugeschrieben werden. Nach der Theorie der Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff (13) wird zwischen dem Löschmolekül und dem Singulett-Sauerstoff eine Charge-transfer-Wechselwirkung im Stoßkomplex gefordert. Die Bildungswahrscheinlichkeit des Charge-transfer-Komplexes wird von dem Ionisationspotential des Löschmoleküls bestimmt, was die gefundene lineare Abhängigkeit zwischen dem Ionisationspotential und dem Logarithmus der Desaktivierungskonstante erklärt (10,15,16).

$O_2(^1\Delta_g)$ wurde von Sidebottom et al. (17) als möglicher Oxidant für die Oxidation des SO_2 in der unteren Atmosphäre erwogen. Da die mögliche Reaktion



endotherm ist, kann thermodynamisch nur die Reaktion



für die Oxidation in Frage kommen. Das SO_4 -Radikal wurde von Leighton (1) als kurzlebige Spezies bei der homogenen atmosphärischen Photooxidation des SO_2 postuliert. Da die Löschreaktion des $O_2(^1\Delta_g)$ mit SO_2 (Tab. 1) sehr langsam und trotz des niedrigen Gesamtdrucks von der ersten Ordnung im SO_2 -Partialdruck ist (Abb. 2), kann die in Gl. 7 postulierte Dreierstoßreaktion für den homogenen Abbau des SO_2 in der unteren Atmosphäre ausgeschlossen werden. Ein Vergleich der

Löschreaktionen des $O_2(^1\Delta g)$ mit Bonner Außenluft und Atmosphärenkomponenten (Tab. 2) zeigt, daß in einer Atmosphäre mit 0,1 ppm SO_2 nur ein von 10^8 $O_2(^1\Delta g)$ -Molekülen durch SO_2 gelöscht werden würde. Eine abgeschätzte Produktionsrate von nur 0,5 ppm pro Stunde für den Singulett-sauerstoff in der Atmosphäre (18,19) ist zu niedrig und zeigt deutlich, daß andere oxydierende Moleküle für die Photooxidation des SO_2 in der unteren Atmosphäre verantwortlich sein müssen.

b) Desaktivierung des $O_2(^1\Delta g)$ durch natürliche Atmosphärenkomponenten

Die Desaktivierung des $O_2(^1\Delta g)$ durch Außenluft erfolgt mit $k_M = 3,4 \pm 0,4 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{Moleküle}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$. Der Partialdruck des Wasserdampfs in der Atmosphäre zur Zeit des Experimentes wurde aus der relativen Luftfeuchtigkeit zu 18 ± 2 Torr errechnet. Um den Einfluß des Wasserdampfes auf die Löschkonstante abzuschätzen, wurde die Desaktivierung des Singulett-Sauerstoffs auch mit trockener synthetischer Luft durchgeführt (Tab. 2) und ein Wert von $3,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{Moleküle}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ erhalten. Der Unterschied beider Löschkonstanten ist kleiner als er nach den Löschedaten des Singulett-Sauerstoffs mit Wasserdampf (Tab. 2) und den Werten von Findlay und Snelling (20) zu erwarten gewesen wäre. Die Löschkonstante des $O_2(^1\Delta g)$ für trockene Luft stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit dem Wert von Clark und Wayne (12) überein.

Der Wert der Löschkonstante für Luft beträgt genau 20 % der Löschkonstanten für den reinen Sauerstoff (Tab. 2), so daß die atmosphärische Desaktivierung des $O_2(^1\Delta g)$ fast ausschließlich durch den Sauerstoff erfolgt.

Da die Geschwindigkeitskonstanten für die Desaktivierung des $O_2(^1\Delta g)$ durch atmosphärische Schadstoffe (Tab. 1) und natürliche Atmosphärenkomponenten (Tab. 2) in vergleichbarer Größenordnung liegen, kann aufgrund der großen Konzentrationsunterschiede beider Klassen in der verunreinigten Atmosphäre ein nennenswerter Abbau der atmosphärischen Schadstoffe durch Reaktionen des elektronisch angeregten Sauerstoffs ausgeschlossen werden.

L i t e r a t u r

- (1) P.A. Leighton, "Photochemistry of Air Pollution", Academic Press, New York, 1961
- (2) J.N. Pitts, Jr., Advan. Environ. Sci. 1, 289 (1969)
- (3) J.N. Pitts, Jr., A.U. Khan, E.B. Smith und R.P. Wayne, Environ. Sci. Technol. 3, 241 (1969)
- (4) H. Güsten und R.D. Penzhorn, Naturwiss. Rundschau 27, 56 (1974)
- (5) W. Groth, K.H. Becker, G.H. Comsa, A. Elzer, E. Fink, W. Jud, D. Kley, U. Schurath und D. Thran, Naturwissenschaften 59, 379 (1972)
- (6) K.H. Becker, A. Elzer, W. Groth, P. Harteck und D. Kley, Forschungsbericht SHA/1, Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn (1968)
- (7) L. Elias, E.A. Ogryzlo und H.I. Schiff, Canad. J. Chem. 37, 1680 (1959)
- (8) S.J. Arnold und E.A. Ogryzlo, Can. J. Phys. 45, 2053 (1967)
- (9) K.H. Becker, W. Groth und U. Schurath, Forschungsbericht SHA/6, Institut für physikalische Chemie der Universität Bonn (1970)
- (10) R.A. Ackerman, I. Rosenthal und J.N. Pitts, J. Chem. Phys., 54, 4960 (1971)
- (11) K.H. Becker, W. Groth und U. Schurath, Chem. Phys. Letters 8, 259 (1971)
- (12) I.D. Clark und R.P. Wayne, Proc. Roy. Soc. London A 314, 1680 (1969)
- (13) D.R. Kearns, Chem. Rev. 71, 395 (1971)

- (14) R.E. Huie und J.T. Herron, Int. J. Chem. Kinetics 5, 197 (1973)
- (15) K. Furukawa und E.A. Ogryzlo, J. Photochem. 1, 163 (1972/73)
- (16) E.A. Ogryzlo und C.W. Tang, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5034 (1970)
- (17) H.W. Sidebottom, C.C. Badcock, G.E. Jackson, J.G. Calvert, G.W. Reinhardt, G.K. Damon, Environ. Sci. Technol. 6, 72 (1972)
- (18) T.N. Jones und K.D. Bayes, Chem.Phys. Letters 11, 163 (1971)
- (19) T.C. Frankiewicz und R.S. Berry, J. Chem. Phys. 58, 1787 (1973)
- (20) F.D. Findlay und R.D. Snelling, J. Chem. Phys. 55, 545 (1971)

EIN ELEKTRONENSPINRESONANZ-STRÖMUNGSREAKTOR ZUR BESTIMMUNG
VON KINETISCHEN PARAMETERN ATMOSPHERISCHER GASPHASENREAKTIONEN

U. Kuhnes

Zusammenfassung

Methodik und Meßapparatur der Elektronenspinresonanz-Strömungstechnik zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von atmosphärischen Gasphasenreaktionen werden beschrieben.

Abstract

The method as well as the fast flow apparatus for the application of electron spin resonance to gasphase kinetics of atmospheric reactions is described.

Einleitung

Im Rahmen von Umweltschutzmaßnahmen wird heute angestrebt, die Konzentration der verschiedenen Luftverunreinigungen über Ballungsräume unter bestimmte Höchstwerte zu halten. Bei Inversionswetterlagen ist bis heute die einzigste praktikable Lösung, die Emissionen von Industrie, Kraftfahrzeugverkehr und Hausbrand zu begrenzen. Da aber die Emissionen der beweglichen und stationären Verschmutzungsstellen in Abhängigkeit von der Geographie (Einfluß des Geländes) und den meteorologischen Parametern (Inversionshöhe, Windgeschwindigkeit, Sonnenintensität usw.) ein zu kompliziertes System sind, um durch Konzentrationsmessungen der Luftschadstoffe an verschiedenen Punkten zu überwachen, versucht man seit einigen Jahren, anhand mathematischer Modelle Voraussagen über die

Entwicklung von Emissions- und Immissionsbelastungen zu erhalten. Ziel dieser Smogsimulationsmodelle ist:

1. Voraussage von Smogsituationen aus der systemtechnischen Verarbeitung der gemessenen Daten und Parameter eines Emissionskatasters,
2. Entscheidungshilfen für zukünftige Raumordnungsfragen, wie z.B. die Auswirkung neuer Emittenten bei der Industrieansiedlung in einem Ballungsgebiet.

Die Simulationsmodelle betrachten den Luftraum der unteren Atmosphäre über einem Ballungsgebiet in erster Näherung als einen geschlossenen Raum (Boxmodell), in dem die Ausbreitung und Anreicherung der Schadstoffe betrachtet wird. Die atmosphärische Ausbreitungsforschung vernachlässigt dabei, daß viele atmosphärische Schadstoffe chemische Reaktionen mit den natürlichen Komponenten der Atmosphäre oder anderen Schadstoffen eingehen. Die fehlenden Kenntnisse über die chemischen Reaktionen atmosphärischer Schadstoffe begrenzen daher die Anwendbarkeit der Smogsimulationsmodelle.

Die Integrationen von Massenbilanzbeziehungen über Raum und Zeit im Boxmodell müssen durch eine große Anzahl von partiellen Differentialgleichungen der reaktionskinetischen Ansätze erweitert werden. Da die Zahl der in die Atmosphäre emittierten organischen Verbindungen in die Hunderte gehen, müssen die kinetischen Ansätze der partiellen Differentialgleichungen auf Klassen von Verbindungen beschränkt werden. Hier tritt nun die Schwierigkeit auf, daß die Zahl der aus Labormessungen bekannten absoluten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der primären, für die chemischen Reaktionen in der Atmosphäre wichtigen Radikale (1), wie O-Atome und OH-Radikale, mit den verschiedenen Kohlenwasserstoffklassen noch sehr gering ist.

Zur Messung der Geschwindigkeitskonstanten von Gasphasenradikalreaktionen in niedrigeren Konzentrationsbereichen kann man prinzipiell zwei Wege beschreiben. Einmal kann in der stationären Phase gemessen werden, was großvolumige Reaktionsgefäße zur Herabsetzung der Wandreaktionen notwendig

macht (2). Bei der zweiten Methode, der Strömungsrohrtechnik, werden die Reaktionspartner in einem inerten Trägergas mit großer Geschwindigkeit im Vakuum durch ein Rohr gesaugt, wobei ihr zeitlicher Umsatz analytisch verfolgt wird.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Elektronenspinresonanz-Strömungsreaktor beschrieben, mit der absolute Reaktionsgeschwindigkeiten von Gasphasenreaktion der Atmosphäre bestimmt werden sollen.

Experimenteller Teil

Die Anwendung der Elektronenspinresonanz-Strömungsmethode (ESR) für quantitative Atom-Molekülreaktionen in der Gasphase wurde vor allem durch Westenberg (3) in die chemische Kinetik eingeführt. Durch getrennte Einlaßventile werden die Reaktanden erst in der Reaktionszone gemischt. Um ihre Reaktionsgeschwindigkeit zu messen, ist eine konstante Strömungsgeschwindigkeit notwendig, wobei die Konzentrationsänderung entlang des Strömungsrohres zeitlich verfolgt wird. Als Detektor für die sich ändernde Atom- bzw. Radikalkonzentration dient ein Elektronenspinresonanz-Spektrometer. Die allgemeine Reaktionsgleichung für die Konzentrationsänderung mit der Zeit

$$\frac{d(C)}{dt} = k \cdot (C^n) \quad (1)$$

wobei n die Reaktionsordnung angibt, kann so umgeformt werden,

$$\frac{d(C)}{C^n} = k \cdot dt, \quad (2)$$

daß sich die Reaktionszeit t aus dem Volumen der Reaktionszone V und der Strömungsgeschwindigkeit U ergibt:

$$t = \frac{dV}{U} \text{ (sec}^{-1}\text{)}. \quad (3)$$

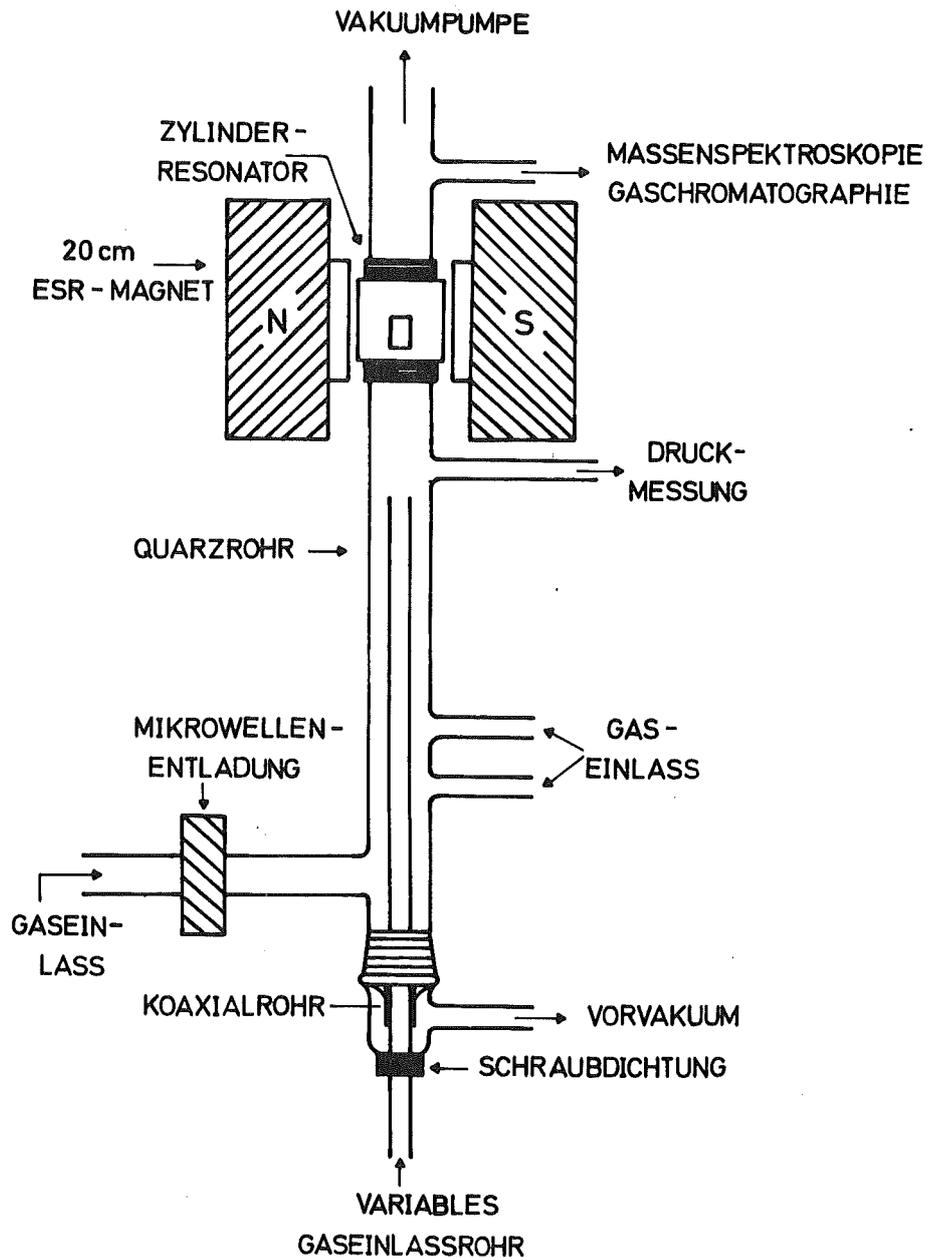


Abbildung 1: Schema des Gasströmungssystems

In Abbildung 1 ist der schematische Aufbau des Gasströmungssystems dargestellt. Das Strömungssystem besteht aus einem Quarzrohr mit 24 mm Außendurchmesser, Druckmeßstellen, sowie einem variierbaren und mehrere stationäre Gaseinlaßstellen. Die durch eine kalte Plasmaentladung erzeugten Atome werden in einem zum Strömungsrohr gewinkelten Seiteneinlaß gebildet.

Die Atome werden in einem $\lambda/2$ -Resonator durch kalte Plasmaentladung (Mikrowellengenerator, Typ 12 T 201 der Fa. Bosch) bei einer Frequenz von 2450 MHz mit maximal 200 W Dauerleistung erzeugt. Zur Identifizierung der aus den Radikalreaktionen entstehenden stabilen Endprodukten wird das Strömungssystem hinter dem ESR-Gerät über ein Leckventil mit einem Massenspektrometer (Fa. MAT, Typ GD 150) oder über eine automatische Töplerpumpe mit einer 20 l Bypasskugel mit einem Gaschromatographen verbunden. Der zeitliche Umsatz der Radikalkonzentration wird mit einem ESR-Spektrometer (Fa. AEG, Typ 20 X) mit frequenzstabilisierter X-Band-Mikrowellenbrücke und 125 kHz Magnetfeldmodulation verfolgt. Als Mikrowellendetektor wird eine 1 N 23 I-Diode verwendet. Zur Messung von magnetischen und elektrischen Dipolübergängen dient ein Zylinderresonator (Fa. Varian, Typ V 4535 (TE_{012})). Über diverse Änderungen des kommerziellen ESR-Spektrometers zur Steigerung der Empfindlichkeit wird in einer folgenden Arbeit berichtet.

Methodik der ESR-Gasphasenmessung

Atome und Radikale haben aufgrund ihres ungepaarten Elektrons einen Spin, der ein magnetisches Moment bedingt. In einem Magnetfeld werden die möglichen Einstellungen des Elektrons durch die magnetische Quantenzahl M_S bestimmt, die zu Niveaus unterschiedlicher Energie gehören (Zeeman-Effekt). Wird nun in einem elektromagnetischen Wechselfeld Energie durch die paramagnetischen Teilchen entnommen, so wird ihre thermodynamische Gleichgewichtsverteilung gestört. Bei der Resonanzbedingung

$$h\nu = g \cdot \beta \cdot H_0 \quad (4)$$

wird dem eingestrahlten Wechselfeld genau die Energie entnommen, die zur Änderung der Spineinstellung gemäß der magnetischen Quantenzahl notwendig ist. Hier ist g der g -Faktor, ein Maß für die Zusammensetzung des magnetischen Gesamtmoments aus Spin- und Bahnanteilen und H_0 das Magnet-

feld am Ort des absorbierenden paramagnetischen Teilchens. Die Resonanzfrequenzen von Atomen und Radikalen liegen im Mikrowellenbereich.

Gasförmige Radikale besitzen eine magnetische Suszeptibilität χ . Die Hochfrequenzsuszeptibilität ist eine komplexe Größe, die sich aus einem reellen χ' und einem imaginären Teil χ'' zusammensetzt. Gewöhnlich betrachtet man bei ESR-Messungen den Imaginärteil, d.h. man mißt die Absorption der auf die Probe treffenden Mikrowellenenergie. Nach der ESR-Resonanzbedingung (Gleichung 4) ist χ'' , der Energieverlust des Hochfrequenzfeldes, auch eine Funktion von H. Es gilt:

$$I_a \sim \int_0^{\infty} \chi''(H) dH \quad (5)$$

a) Bestimmung der absoluten Atomkonzentration

Aus den theoretischen Abteilungen der Energieabsorption I_a paramagnetischer Teilchen im Hochfrequenzfeld (4) haben Krongelb und Strandberg (5) für die ESR-Spektroskopie folgende Formel abgeleitet:

$$I_a = \frac{N}{Z} \left(\frac{h\nu_0}{kTg_{\text{eff}}} \right) \sum_i \left[\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) |(\mu_r)_{ij}|^2 \right], \quad (6)$$

wobei N die Zahl, Z die Zustandssumme der absorbierenden Teilchen, $g_{\text{eff}} = h \cdot d \tilde{\nu} / B \cdot dH$ der effektive Landé-Faktor, ν_0 die Frequenz der einfallenden Strahlung, E_i die Energie des untersten Niveau des i-ten Überganges und $|(\mu_r)_{ij}|^2$ das Modulquadrat des Matrixelementes und k der Boltzmann-Faktor ist. Nach Westenberg (6) gilt:

$$|(\mu_r)_{ij}|^2 = 0,5 (g_{\text{at}}^2 B^2 f_+) (j-Mj) (j + Mj + 1), \quad (7)$$

wobei g_{at} der Landé-Faktor, j der Gesamtdrehimpuls und Mj sein Betrag in Magnetfeldrichtung und f_+ der Füllungsfaktor des Resonators ist. Bei nicht aufgelösten ESR-Signalen ist g_{eff} konstant und kann gleich g_{at} gesetzt werden. Setzt man Gleichung (7) in Gleichung (6) ein und löst nach N auf, so erhält man für die absolute Konzentration an paramagnetischen Teilchen:

$$N = \left(\frac{2kT}{h\gamma_0 \beta f_+} \right) \left(\frac{Z}{g_{at}} \right) \left[\sum (j-Mj) (j + Mj + 1) \text{Exp} \left(\frac{E}{kT} \right) \right]^{-1} \cdot I_a \quad (8)$$

Durch die ungenaue Resonatorgeometrie ist jedoch die Apparatekonstante f_+ schlecht zu bestimmen.

b) Bestimmung der relativen Atomkonzentration

Das heute übliche Relativverfahren arbeitet mit einem paramagnetischen Eichgas bekannter Konzentration, so daß die Ermittlung der Apparatekonstante f_+ entfällt. Für freie Atome, deren ESR-Absorption durch magnetische Dipolübergänge erfolgt, wird der molekulare Sauerstoff als Eichgas verwendet. Für die Absolutkonzentration des molekularen Sauerstoffs gilt nach Gleichung (8):

$$N(O_2) = \frac{g_{eff} \cdot Z(O_2)}{g_{el}^2 \cdot p} \left(\frac{2kT}{h\gamma f_+ \beta} \right) \int_0^{\infty} \chi''(O_2) dH. \quad (9)$$

Die Faktoren g_{eff} , g_{el} und Z_{O_2} sind aus Arbeiten von Tinkham und Strandberg (7) sowie Westenberg und de Haas (6) bekannt. Die Konzentrationsbestimmung des Sauerstoffs im Strömungssystem erfolgt durch Druckmessung. Wegen der Wechselwirkung des Rotationsdrehmomentes mit der des Elektronenspin- und Bahndrehimpulses ist das ESR-Spektrum des molekularen Sauerstoffs sehr komplex. Westenberg und de Haas (6) schlugen deshalb einige besonders intensive Übergänge des Sauerstoffspektrums als Eichlinien für relative Atomkonzentrationsbestimmungen in der Gasphase vor.

In Abbildung 2 ist das ESR-Spektrum des molekularen Sauerstoffs dargestellt.

Hat man die Absolutkonzentration nach Gleichung 9 bestimmt, so erhält man für die Atomkonzentration eines Atoms X im Resonator:

$$N(X) = N(O_2) \cdot Q_X \frac{\int_0^{\infty} \chi''(X) dH}{\int_0^{\infty} \chi''(O_2) dH}, \quad (10)$$

wobei Q_X der Eichfaktor aus dem Quotienten

$$Q_X = \frac{2 g_{el}^2 \cdot p}{g_{eff} \cdot Z(O_2)} \quad (11)$$

ist.

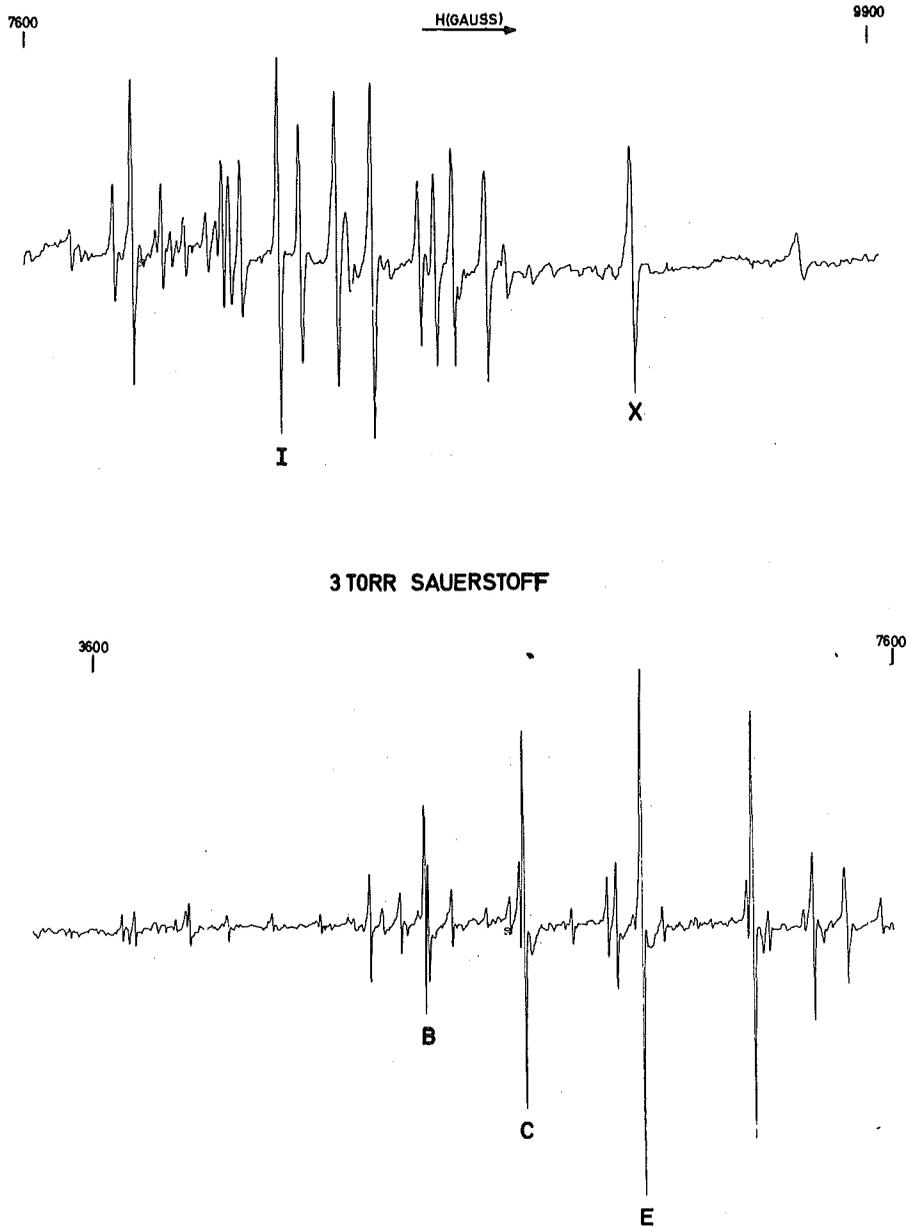


Abbildung 2: ESR-Spektrum des molekularen Sauerstoffs im Bereich 3600-9900 G bei 3 Torr im Zylinderresonator V 4535 (TE_{012}) bei Raumtemperatur

Die Eichfaktoren für Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffatome sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wobei die Anzahl der für die betreffenden Atome ausgewählten Linien mit angegeben ist.

Tabelle 1

Eichfaktoren für ESR-Übergänge der O-, N- und H-Atome (6)

Linie des O ₂ -Spektrums (s. Abb. 2)	Eichfaktor Q		
	O-Atom (X 10 ⁻³) 6 Linien	N-Atom (X 10 ⁻³) 3 Linien	H-Atom (X 10 ⁻²) 2 Linien
C	2,02	5,88	1,96
E	3,71	10,80	3,61
I	4,40	12,80	4,27
B	1,07	3,12	1,04

c) Konzentrationsbestimmung zweiatomiger Radikale

Erschwerend für die ESR-Spektroskopie von gasförmigen Radikalen ist neben ihrer kurzen Lebensdauer noch die durch intensive Molekülrotationskopplungen bedingten komplizierten ESR-Spektren, wobei jedes Rotationsniveau durch eine Linie im ESR-Spektrum charakterisiert wird. Bei aus zwei verschiedenen Atomen aufgebauten Radikalen liegt ein permanentes elektrisches Dipolmoment vor, so daß auch elektrische Dipolübergänge vorkommen, die in der Regel stärker sind als die magnetischen. Das Intensitätsverhältnis von elektrischen (μ_e) zu magnetischen (μ_m) Dipolübergängen beträgt für das OH-Radikal etwa $1:10^4$.

Als Eichgas für die Konzentrationsbestimmung von Radikalen mit elektrischen Dipolübergängen nach dem Relativverfahren wird Stickoxyd NO verwendet. Das ESR-Spektrum des NO-Radikals (s. Abb. 3) entsteht durch die Zeeman-Niveauübergänge des niedrigsten Rotationszustands $^2\pi_3/2$. Bei einem Druck von etwa einem Torr weist das ESR-Spektrum gemäß den Auswahlregeln nur neun Linien auf. Unter 10^{-2} Torr dagegen macht sich die zusätzliche Dublettaufspaltung bemerkbar (s. Abb. 3).

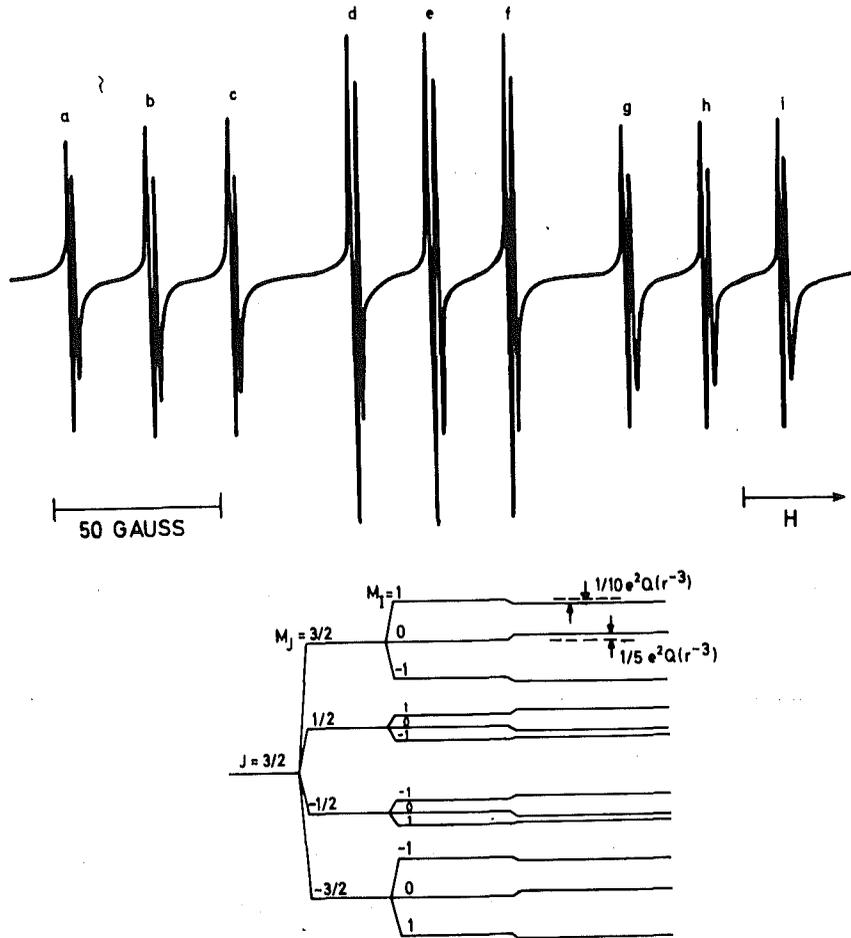


Abbildung 3: ESR-Spektrum des NO-Radikals bei $< 10^{-2}$ Torr bei Raumtemperatur

Für die Registrierung des NO-Spektrums wird ein zylindrischer Mikrowellenresonator mit TE_{01n} -Mode verwendet, bei dem die elektrischen und magnetischen Feldvektoren der Mikrowelle senkrecht zum statischen Magnetfeld stehen. Nach Westenberger (8) gilt für die absolute Intensität der Linien mit der Quantenzahl $M_J = -1/2$ (d,e,f in Abb. 3):

$$N_{(NO)} = \frac{2,54 \cdot 10^3}{\mu_{(NO)}^2} \left(\frac{kTB}{h\gamma_0 f_+} \right) \int_0^\infty \chi''(NO) dH, \quad (12)$$

wobei $\mu_{(NO)}$ das elektrische Dipolmoment des NO-Moleküls ist.

Für die schwächeren Linien (a,b,c,g,h,i in Abb. 3) mit $M_j = 1/2$ und $3/2$ gilt dieselbe Formel mit einem anderen Faktor im Zähler. Für die Konzentrationsbestimmung anderer gasförmiger Radikale mit elektrischen Dipolmomenten wird ähnlich wie bei den Relativmessungen von Atomkonzentrationen die Apparatekonstante f_+ durch Messung relativer Intensitäten eliminiert. Durch Quotientenbildung erhält man dann die Zahl der Radikale pro cm^3 :

$$N(X) = N_{\text{NO}} \cdot Q(X) \int_0^{\infty} \chi''(X) dH / \int_0^{\infty} \chi''(\text{NO}) dH. \quad (13)$$

d) Kinetische Messungen

Die ESR-Spektroskopie erlaubt den spezifisch und empfindlichen Nachweis von Atomen oder Radikalen, da sie aufgrund unterschiedlicher Linienaufspaltung bei verschiedenen Magnetfeldstärken "spektroskopiert" werden können. Die Nachweisempfindlichkeit liegt bei $2-4 \cdot 10^{10}$ Spins pro cm^3 .

Zur direkten Untersuchung der Elementarreaktion von Atom- bzw. Radikal-Molekülreaktionen im Strömungsreaktor werden den mit konstanter Geschwindigkeit (Lineargeschwindigkeit: 20-50 m/sec) und konstanter Konzentration im inerten Trägergasstrom fließenden Atomen oder Radikalen durch einen beweglichen Einlaß an verschiedenen Stellen im Strömungsrohr die zu untersuchenden stabilen Molekülen zugemischt. Der Gesamtdruck im Strömungsreaktor liegt gewöhnlich zwischen 0,1-10 Torr, die Reaktionszeiten betragen etwa 10^{-2} Sekunden. Aufgrund der geringen Atomkonzentration findet im inerten Trägergas keine nennenswerte Rekombination statt. Der Magnet und der Resonator können längs des Strömungsrohrs so verschoben werden, daß durch eine Extrapolation auf die Konzentration an der Spitze der Mischstelle am beweglichen Einlaß geschlossen werden kann (s. Abb. 1).

Über die Kinetik der Reaktion von O-Atomen mit abgasspezifischen Kohlenwasserstoffen wird in einer späteren Arbeit berichtet.

Literatur

- 1) H. Güsten und R.-D. Penzhorn,
Naturwissenschaftliche Rundschau 27, 56 (1974)
- 2) W. Groth, K.H. Becker, G.H. Comsa, A. Elasser, E. Fink,
W. Jud, D. Kley, U. Schurath und D. Thran,
Naturwissenschaften 59, 379 (1972)
- 3) A.A. Westenberg,
Science 164, 381 (1969)
- 4) J.H. van Vleeh und V.F. Weiskopf,
Rev. Mod. Phys. 17, 227 (1945)
- 5) S. Krongelb und M.W. Strandberg,
J. Chem. Phys. 31, 1196 (1959)
- 6) A.A. Westenberg und N. de Haas,
J. Chem. Phys. 40, 3087 (1964)
- 7) M. Tinkham und M.W. Strandberg,
Phys. Rev. 97, 951 (1955)
- 8) A.A. Westenberg,
J. Chem. Phys. 43, 1544 (1965)

FLUORESZENZSPEKTROSKOPISCHE BESTIMMUNG KANZEROGENER
POLYCYCLISCHER KOHLENWASSERSTOFFE IN DER ATMOSPHERE

G. Heinrich und H. Güsten

Zusammenfassung

Für die analytische Bestimmung der in sehr geringer Konzentration in der Atmosphäre vorkommenden aromatischen polycyclischen Kohlenwasserstoffe wurde ein empfindliches registrierendes Fluoreszenzspektrometer gebaut. Als Grenzkonzentration lassen sich damit noch 10^{-9} Mol/l von fluoreszierenden polycyclischen Kohlenwasserstoffen, wie das stark kanzerogene Benz[a]pyren, nachweisen. Anhand der substanzspezifischen absoluten Fluoreszenzspektren können chromatographisch nicht trennbare polycyclische Kohlenwasserstoffe mittels selektiver Anregung und/oder Sauerstofflöschung nebeneinander bestimmt werden. Durch Kombination dieser beiden Methoden lassen sich die kanzerogenen Kohlenwasserstoffe Benz[a]pyren, Benz[b]fluoranthren neben den nicht kanzerogenen Benz[e]pyren, Benz[k]fluoranthren und Perylen im Gemisch analytisch erfassen.

Die Konzentrationen des Benz[a]pyren und Benz[k]fluoranthren in Karlsruher Luft im Oktober 1973 wurden zu $1,9 \mu\text{g}/1000 \text{ m}^3$ bzw. $1,0 \mu\text{g}/1000 \text{ m}^3$ bestimmt.

Abstract

A sensitive recording self-correcting absolute spectrofluorimeter has been constructed for analysing polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere. Concentrations as low as 10^{-9} Mol/l of fluorescent aromatic hydrocarbons like the highly cancerogenic benz(a)pyrene can be detected. By means of the selective excitation and/or oxygen quenching

method polycyclic aromatic hydrocarbons can be analyzed quantitatively without chromatographic separation. Thus, the cancerogenic hydrocarbons benzo[a]pyrene and benzo[b]fluoranthene can be determined in the presence of the incancerogenic benzo[e]pyrene, benzo[k]fluoranthene and perylene via their absolute fluorescence spectra. The concentrations of benzo[a]pyrene and benzo[k]fluoranthene in airborne particulate samples of Karlsruhe (October 1973) were $1,9 \mu\text{g}/1000 \text{ m}^3$ and $1,0 \mu\text{g}/1000 \text{ m}^3$, respectively.

Einleitung

Der starke Verbrauch fossiler Brennstoffe hat seit dem Beginn dieses Jahrhunderts zu einem Anstieg des Gehaltes an aromatischen polycyclischen Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre geführt (1). Parallel zum steigenden Verbrauch ist die Zahl der tödlichen Lungenkrebserkrankungen seit 1900 um das 30-fache gestiegen (1). In Tierexperimenten wurde gezeigt, daß die bei unvollständiger Verbrennung fossiler Brennstoffe in die Atmosphäre emittierten aromatischen polycyclischen Kohlenwasserstoffe Lungenkrebs erzeugen (2). Zahlreiche statistische Untersuchungen belegen, daß in Ballungsgebieten die Zahl der Lungenkrebserkrankungen um 25 % höher liegt als in ländlichen Gegenden. Versuche, einen Zusammenhang zwischen der Sterberate durch Lungenkrebs in amerikanischen Städten und der Konzentration des stark kanzerogenen polycyclischen Kohlenwasserstoffs Benz[a]pyren (3) zu finden, sind, obwohl mehrfach publiziert, nicht eindeutig (1). Nach neuesten Untersuchungen kann abgeschätzt werden (4), daß das analytisch relativ leicht nachweisbare Benz[a]pyren nur zu ca. 5 % neben den zahlreichen anderen polycyclischen Aromaten in der Atmosphäre vorkommt. Ihre Zahl wird auf über 100 geschätzt und die meisten Verbindungen sind noch unbekannt. Ein Vergleich der wenigen in Europa gemessenen Konzentrationen des Benz[a]pyrens (London, Hamburg, Prag, Budapest) mit den zahlreichen in amerikanischen Städten durchgeführten Konzentrationsmessungen (5) ergibt über-

raschend eine 10- bis 50-fache höhere Konzentration an Benz[a]pyren für europäische Großstädte. Es besteht der Verdacht (6), daß durch ungenügende chromatographische Trennung andere polycyclische Aromaten mit dem Benz[a]pyren zusammen gemessen wurden.

Um zuverlässigere Methoden für die Konzentrationsbestimmung der im Sub-ppb-Bereich vorkommenden polycyclischen Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre deutscher Ballungsgebiete zu erarbeiten, wurde ein empfindliches Fluoreszenzspektrometer gebaut. Durch selektive fluoreszenzspektroskopische Methoden wird der Nachweis und die quantitative Bestimmung mehrerer chromatographisch nicht trennbarer aromatischer polycyclischer Kohlenwasserstoffe nebeneinander ermöglicht.

Experimentelles

1. Fluoreszenzspektrometer

Die Abbildung 1 zeigt ein Blockschaltbild des registrierenden Fluoreszenzspektrometers. Die Anregung der Fluoreszenz erfolgt wahlweise entweder durch eine Kombination aus Xenon-Hochdrucklampe L_1 (XBO 75 W1, Osram) und Monochromator M_1 (Leitz) oder durch eine Quecksilber-Niederdrucklampe L_2 (Fa. Grüntzel, Karlsruhe) zusammen mit einem Interferenzfilter IF (Fa. Balzers), das nur die intensive Quecksilberlinie bei 254 nm durchläßt. Das Anregungslicht wird entweder über einen Spiegel SP oder direkt in die Quarzküvette K, die die gelöste Substanz enthält, fokussiert. Das von der Substanz emittierte Fluoreszenzlicht wird auf den Eintrittsspalt des Monochromators M_2 (D285, Fa. Hilger und Watts) abgebildet und fällt dann auf die Fotokathode des Sekundärelektronenvervielfachers F (9558QB, EMI). Das resultierende elektrische Signal wird durch einen driftarmen Verstärker V_1 (184K, Analog Devices) verstärkt und kommt in das lineare Tor T (415, Brookdeal). Dieses wird durch hochfrequente Referenzimpulse eines Impulsgenerators I geöffnet und geschlossen. Im ge-

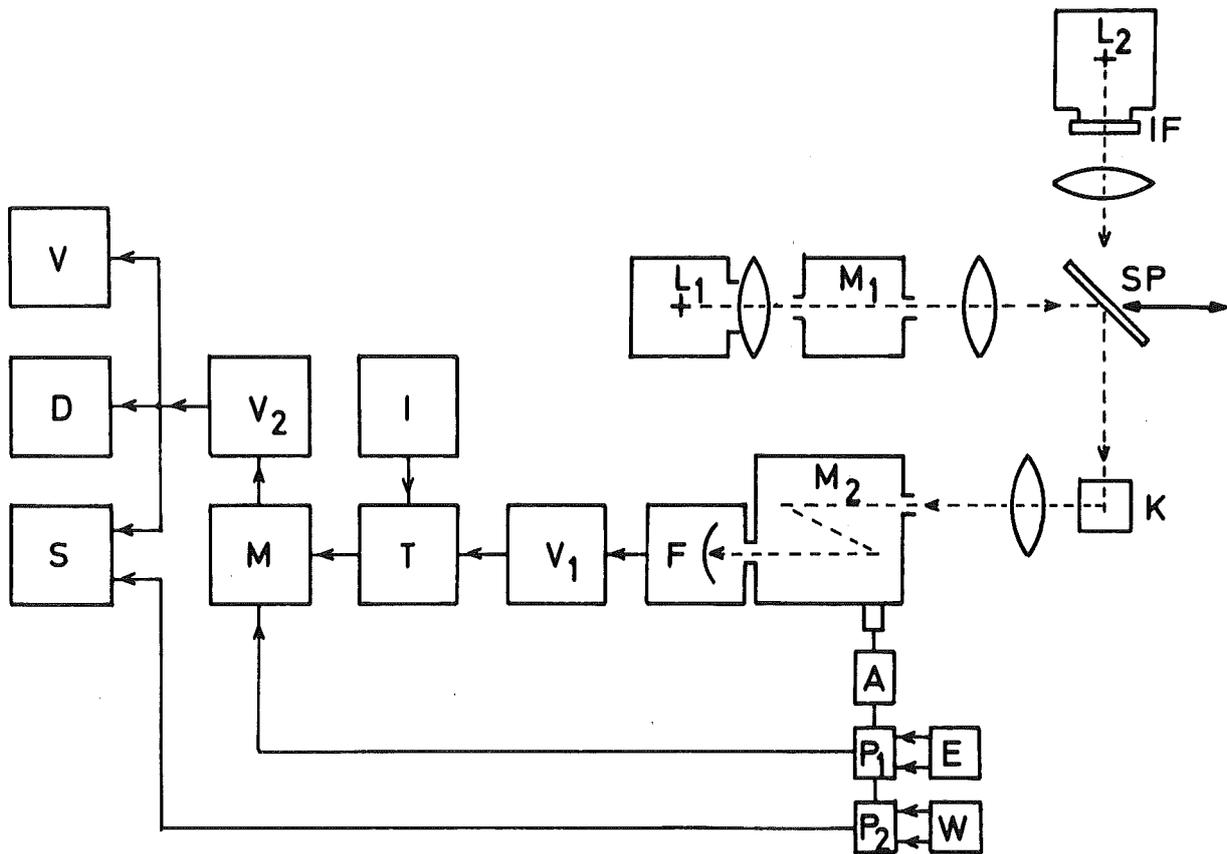


Abbildung 1: Blockschaltbild des registrierenden Fluoreszenzspektrometers.

L_1 , L_2 Lichtquelle, M_1 , M_2 Monochromator, IF Interferenzfilter, SP Spiegel, K Küvette, F Sekundärelektronenvervielfacher, V_1 , V_2 Verstärker, T Tor, I Impulsgenerator, M Multiplizierer, S Schreiber, D Digitalvoltmeter, V Vielkanalanalysator, A Wellenlängen-antrieb, P_1 , P_2 Präzissionspotentiometer, E Empfindlichkeitskorrektur, W Wellenzahl-linearisierung.

öffnenden Zustand gelangt das Meßsignal in einen Speicherkreis, wird verstärkt und gemittelt. In der Toroffenzeit nähert sich das Ausgangssignal asymptotisch dem Mittelwert des Eingangssignals, während das statistische elektrische Rauschen, dessen zeitlicher Mittelwert Null ist, unterdrückt wird.

Das Ausgangssignal des Tores muß mit einem Korrekturfaktor, welcher der spektralen Empfindlichkeit der Apparatur entspricht, multipliziert werden. Dies erfolgt in einem elektronischen Multiplizierer M (602, Zeltex). Der Korrekturfaktor wird angenähert durch ein mit 42 zusätzlichen Abgriffen versehenes Präzisionspotentiometer P_1 , das mit dem Wellenlängenantrieb A des Monochromators M_2 mechanisch verbunden ist. Die elektrische Spannung an jedem Abgriff wird proportional dem Korrekturfaktor bei der Wellenlänge, die dem Abgriff entspricht, durch 42 Trimpotentiometer und Widerstände E eingestellt.

Das jetzt für die spektrale Empfindlichkeit korrigierte Meßsignal wird durch den regelbaren Verstärker V_2 nochmals verstärkt und den Eingängen des Digitalvoltmeters D (1999A, Kontron), des X,Y-Schreibers S (7005AM, Moseley) und des Vielkanalanalysators V (SA 40 B, Intertechnique) zugeführt. Die in Wellenzahlen lineare, energieproportionale X-Ablenkung des Schreibers erfolgt wie die Empfindlichkeitskorrektur über ein Präzisionspotentiometer P_2 mit zusätzlichen Abgriffen, das ebenfalls mit dem Wellenlängenantrieb des Monochromators M_2 gekoppelt ist, und Trimpotentiometer und Widerstände W.

Der Vielkanalanalysator speichert die Meßwerte in maximal 400 Kanäle, deren Inhalt schließlich auf Lochstreifen übertragen zur Auswertung in die Rechenzentrale gelangt.

2. Empfindlichkeit der Apparatur

Die instrumentelle Empfindlichkeit einer Apparatur kann als die Konzentration einer Substanz angegeben werden, bei der das Signal/Rauschverhältnis mindestens den Wert 10 hat. Die instrumentelle Empfindlichkeit hängt im wesentlichen von folgenden Faktoren ab:

Art der Lichtquelle,
Lichtstärke des Anregungsmonochromators,
Lichtstärke des Emissionsmonochromators,
Wellenlängen- und Spalteinstellungen der Monochromatoren,
Empfindlichkeit des Sekundärelektronenvervielfachers,
Zeitkonstante der elektrischen Komponenten, wie Verstärker,
Tor und Schreiber.

In Abbildung 2 wird für die beschriebene Apparatur die instrumentelle Empfindlichkeit für den aromatischen Kohlenwasserstoff Benz[a]pyren in n-Heptan getestet. Das Spektrum II,2 in Abbildung 2 mit einem Signal/Rauschverhältnis von etwa 10 entspricht einer Konzentration von 10^{-9} Mol/l oder 0,00025 µg/ml. In der Tabelle 1 sind die Bedingungen unter denen die Spektren der Abbildung 2 gemessen wurden angegeben.

Tabelle 1: Meßmethode zur Bestimmung der instrumentellen Empfindlichkeit des registrierenden Fluoreszenzspektrometers

Lichtquelle	Hg-Niederdrucklampe, 40 W
Interferenzfilter	20 % Transmission bei 254 nm
Quantenfluß	4×10^{-8} Einstein/sec oder $2,4 \times 10^{16}$ Quanten/sec
Emissionsmonochromator	Quarzprisma, energetisches Güte- maß 15×10^{-5} cm ² srnm ⁻¹ bei 400 nm
Bandbreite bei 400 nm	3,1 nm für Spektren I, 4,65 nm für Spektren II
Verstärkung	10^6 durch SEV, 10^3 elektrisch
Zeitkonstante	10 msec für Tor, 100 msec für RC-Filter

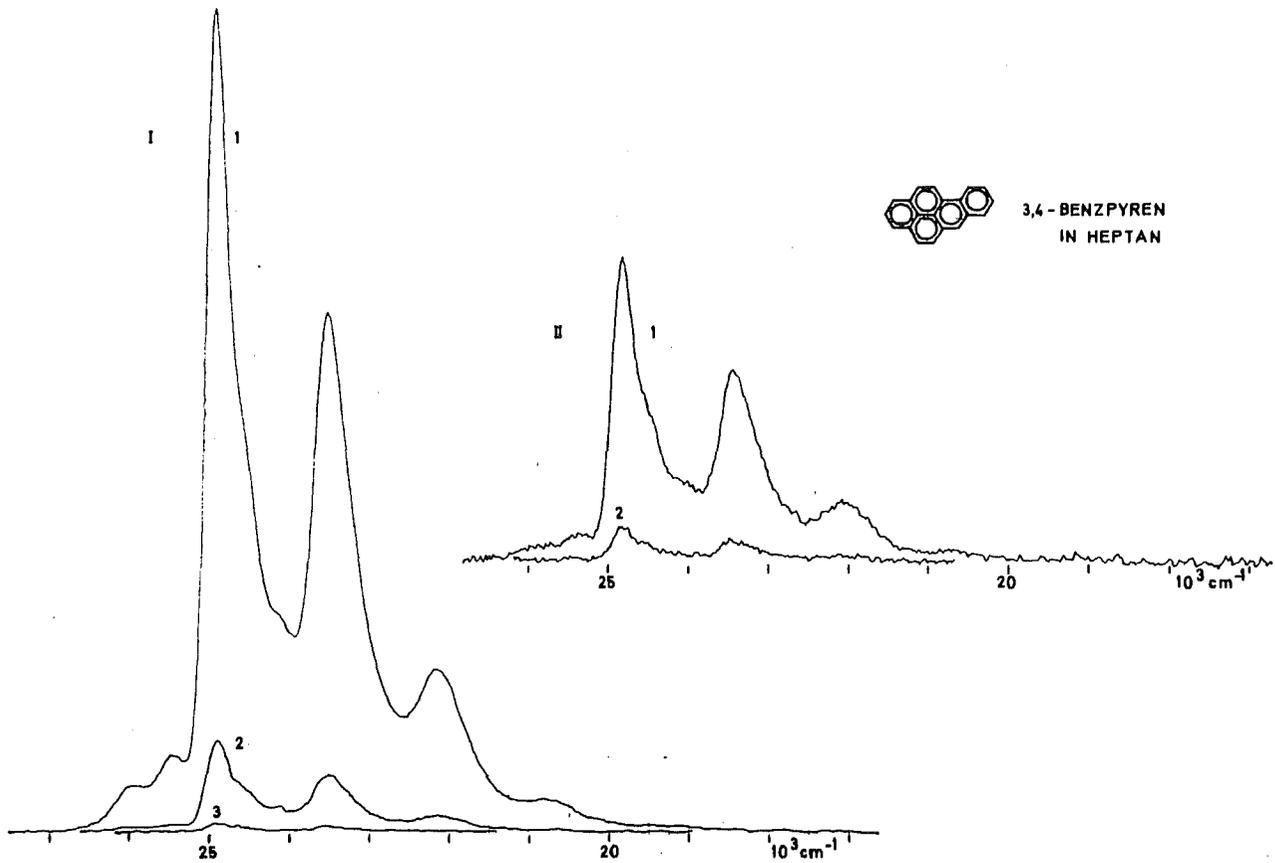


Abbildung 2: Absolute Fluoreszenzspektren von Benz[a]pyren in n-Heptan

I Spaltbreite 0,2 mm 1 c = 10^{-7} Mol/l
 2 c = 10^{-8} Mol/l
 3 c = 10^{-9} Mol/l

II Spaltbreite 0,3 mm 1 c = 10^{-8} Mol/l
 2 c = 10^{-9} Mol/l .

Die Nachweisgrenze von Verbindungen ist nicht allein durch die instrumentelle Empfindlichkeit festgelegt, sondern auch durch eine substanzspezifische Empfindlichkeit, die sogar Null sein kann, dann, wenn die Verbindung nicht fluoresziert.

3. Substanzen

Die als Vergleichssubstanzen notwendigen polycyclischen Aromaten Benz[k]fluoranthren und Benz[b]fluoranthren wurden uns von der Gesellschaft für Teerverwertung, Essen, zur Verfügung gestellt. Das Benz[a]pyren (EGA-Chemie) wurde durch Säulenchromatographie an basischem Al_2O_3 in Benzol gereinigt und schließlich aus Benzol umkristallisiert. Das Benz[e]pyren (Fa. Schuchardt) und das Perylen (Fa. Fluka) wurden ohne Reinigung verwendet. Als geeignetes Lösungsmittel zur Fluoreszenzspektroskopie erwies sich n-Heptan.

4. Probenvorbereitung

Für die fluoreszenzspektroskopische Bestimmung wurden die polycyclischen Aromaten einzeln und in Gemischen in n-Heptan gelöst und in den Fluoreszenzküvetten vermessen. Zur Messung der Fluoreszenz mittels Sauerstofflöschung wurde die Lösung durch die Gefrier-Pump-Auftau-Technik sauerstofffrei gemacht. Dabei wird das über der in flüssiger Luft eingefrorenen Lösung befindliche Gas im Vakuum von 10^{-6} Torr abgepumpt. Durch mehrmaliges Wiederholen wird die Lösung so vom Sauerstoff befreit.

5. Luftprobensammlung

Luftproben wurden auf dem Gelände der Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe gesammelt. Der Luftsammler (LB 160, Berthold) hatte einen Luftdurchsatz von ca. $50 \text{ m}^3/\text{h}$ bei Verwendung von Glasfaserfiltern (Nr. 8, Schleicher und Schüll) mit Durchmessern von 200 mm. Die für jedes Filter gesammelte Luftmenge betrug 1000 m^3 .

Ergebnisse und Diskussion

Seit einigen Jahren wird die Fluoreszenzanalytik auch zur Erfassung von Spuren organischer Verbindungen in der Luft angewendet (7). Die Empfindlichkeit der Fluoreszenzspektroskopie ist im Prinzip nur durch die zur Verfügung stehende Intensität des Anregungslichtes, und nicht wie bei der Absorptionsspektroskopie, durch die Genauigkeit mit der eine Lichtintensität gemessen wird, bestimmt. Während für die Absorptionsspektroskopie Konzentrationen von 10^{-7} Mol/l als Nachweisgrenze gelten, lassen sich mittels Fluoreszenzspektroskopie unter idealen Bedingungen noch Konzentrationen von 10^{-10} Mol/l nachweisen. Die größte Empfindlichkeit und Selektivität der Fluoreszenzspektroskopie erlaubt auch mehrere fluoreszierende Verbindungen nebeneinander zu bestimmen.

Dies wird zur quantitativen Bestimmung der kanzerogenen Kohlenwasserstoffe Benz[a]pyren und Benz[b]fluoranthren neben den nicht kanzerogenen Benz[e]pyren, Benz[k]fluoranthren und Perylen eingesetzt, die durch chromatographische Methoden nur unvollständig aus den gesammelten Luftproben getrennt werden können (4,6,8).

a) Grenzkonzentrationsbestimmung einiger polycyclischer Kohlenwasserstoffe

Die Fluoreszenzfähigkeit einer Substanz wird durch die Fluoreszenzquantenausbeute Q ausgedrückt. Dabei ist Q nach Definition das Verhältnis der Zahl der emittierten Quanten I zu der Zahl der absorbierten Quanten I_A :

$$I = Q \cdot I_A \quad (1)$$

Bei monochromatischer Anregung der Fluoreszenz und bei Lösungen geringer Konzentration gilt:

$$I_A = 2,3 \cdot \epsilon \cdot c \cdot d \cdot I_0 \quad (2)$$

wobei I_0 die Zahl der auf die Probe fallenden Lichtquanten, ϵ der molare Extinktionskoeffizient, c die Konzentration und d die durchstrahlte Schichttiefe der Küvette ist, die im

folgenden gleich eins gesetzt wird. Die Fläche F unter dem in Wellenzahlen linearen Fluoreszenzspektrum ist proportional der Gesamtheit der emittierten Quanten I :

$$F = \int I_F(\tilde{\nu}_F) d\tilde{\nu}_F \sim I = 2,3 \cdot Q \cdot \epsilon \cdot c \cdot I_0 \quad (3)$$

Das Produkt ϵQ ist charakteristisch für eine fluoreszierende Substanz und kann als ein Maß für die substanzspezifische Nachweisempfindlichkeit benutzt werden. Nach Gleichung 3 wird die maximale Empfindlichkeit bei Anregung der Fluoreszenz im Maximum der Absorption erreicht.

Zum fluoreszenzspektroskopischen Nachweis einer Substanz wählt man zweckmäßigerweise nicht das gesamte Emissionsspektrum, sondern die maximale Intensität $I_F(\text{max})$. Die Nachweisempfindlichkeit hängt deshalb nicht nur vom Produkt ϵQ sondern auch von dem Verhältnis $F/I_F(\text{max})$ ab:

$$P = \frac{\epsilon Q}{F/I_F(\text{max})} \cdot \quad (4)$$

In Tabelle 2 ist der Parameter P für das Absorptionsmaximum der mit dem Benz(a)pyren in der Atmosphäre vorkommenden polycyclischen Aromaten angegeben.

Tabelle 2: Fluoreszenzeigenschaften einiger polycyclischer Kohlenwasserstoffe in n-Heptan

Substanz	$\tilde{\nu}_F(\text{max})$ cm^{-1}	$\tilde{\nu}_A(\text{max})$ cm^{-1}	ϵQ l/Molcm	$F/I_F(\text{max})$ cm^{-1}	P l/Mol
Benz(e)pyren	25800	34600	1200	1600	0,75
Benz(a)pyren	24800	33800	6000	1100	5,5
Benz(b)fluoranthren	22300	33200	16200	4600	3,5
Benz(k)fluoranthren	24900	32500	41300	1300	31,8
Perylen	22900	39700	31000	1600	19,4

Anhand der Tabelle 2 lassen sich die Konzentrationsgrenzen bei der fluorimetrischen Substanzbestimmung abschätzen.

Beispiel: Gesucht wird die gerade noch nachweisbare Konzentration von Benz[k]fluoranthen in n-Heptan. Bekannt sei die Konzentrationsgrenze von Benz[a]pyren, sie betrage wie oben 10^{-9} Mol/l. Unter der Annahme konstanter instrumenteller Empfindlichkeit bei beiden Absorptionsmaxima - bei den zusammenfallenden Emissionsmaxima ist sie konstant - verhalten sich die Grenzkonzentrationen umgekehrt wie die Empfindlichkeitsparameter P und es ist $\text{Konz. Benz(k)fluoranthen} = 5,5/31,8 \times \text{Konz. Benz[a]pyren} = 1,7 \times 10^{-10}$ Mol/l.

In der Praxis läßt sich in vielen Fällen die Grenzkonzentration nicht erreichen, da unter einer bestimmten Konzentration der Detektor oft mehr Lichtquanten von anderen Quellen als Fluoreszenzquanten der zu untersuchenden Substanz erhält. Dazu tragen im wesentlichen bei:

Streulicht,

Lumineszenz von Küvette und optischen Materialien,

Lumineszenz von anderen Substanzen und Verunreinigungen in der Lösung,

Ramanemission vom Lösungsmittel.

b) Methode der selektiven Anregung

Das in der Atmosphäre vorkommende kanzerogene Benz[a]pyren läßt sich von anderen polycyclischen Aromaten durch chromatographische Methoden nur unvollständig trennen (6,8). Um die einzelnen Verbindungen im Gemisch qualitativ wie quantitativ nebeneinander zu bestimmen, muß die Fluoreszenz der "störenden" Verbindung unterdrückt werden, d.h. es muß bei möglichst hoher instrumenteller Empfindlichkeit der Fluoreszenzparameter P der "störenden" Verbindung im Verhältnis zu dem der gesuchten Substanz klein gehalten werden.

Bei der selektiven Anregung gilt, daß durch entsprechende Wahl der Anregungswellenlänge eine bestimmte Substanz in der Mischung an einem Punkt im Gegensatz zu allen anderen einen relativ hohen Extinktionskoeffizienten ϵ besitzt und daher nach Gleichung 3 stärker fluoresziert als die anderen Substanzen.

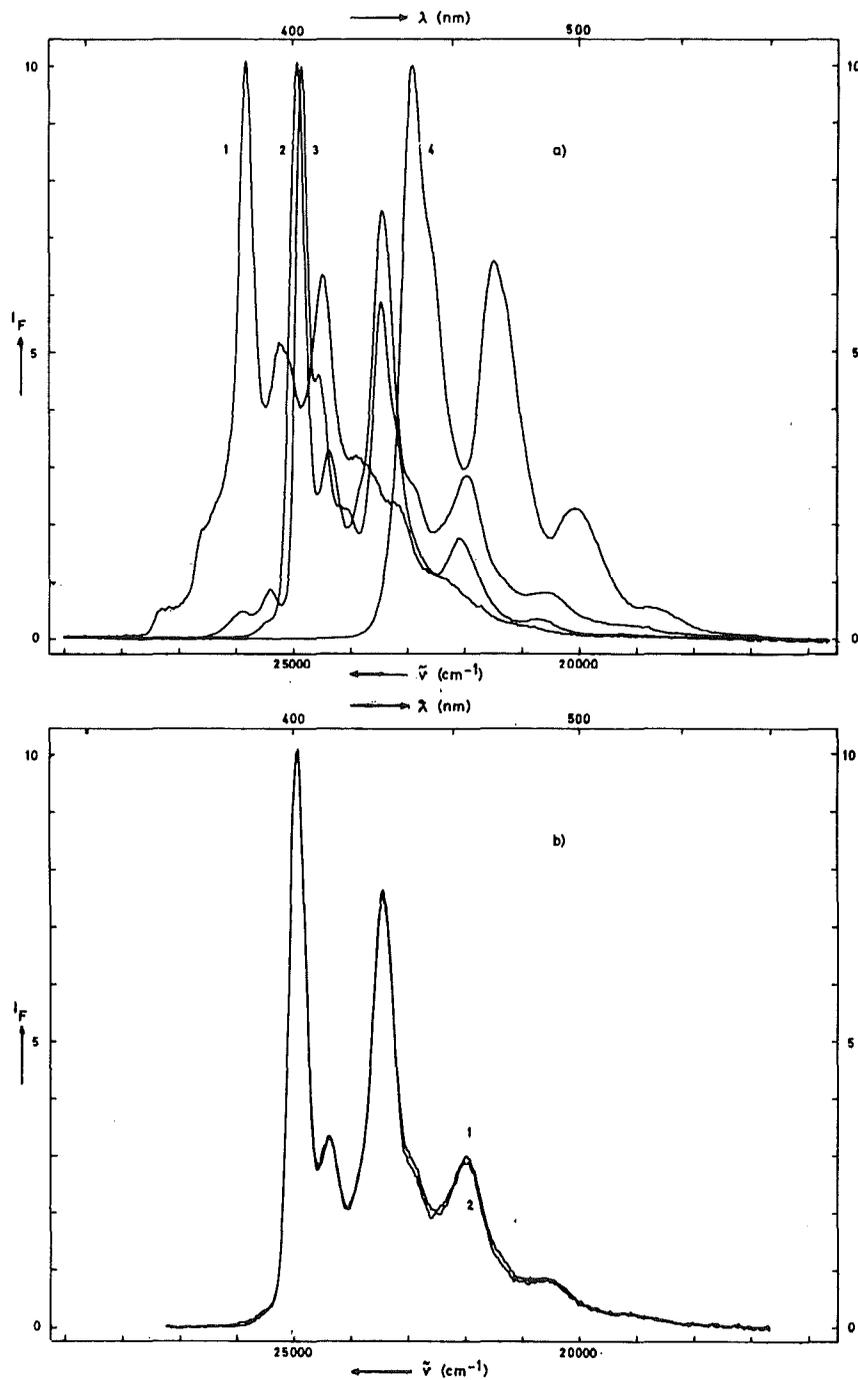


Abbildung 3: a) Normierte Fluoreszenzspektren von Benz[e]pyren (1), Benz[k]fluoranthen (2), Benz[a]pyren (3) und Perylen (4) in n-Heptan.

b) Fluoreszenzspektren eines Gemisches der vier polycyclischen Kohlenwasserstoffe gleicher Konzentration (je $3,5 \times 10^{-7}$ Mol/l) (1) und einer Lösung von Benz[k]fluoranthen ($3,5 \times 10^{-7}$ Mol/l) (2) in n-Heptan und bei der Anregungswellenlänge 308 nm

Beispiel: In Abbildung 3a sind die normierten Fluoreszenzspektren der vier polycyclischen Kohlenwasserstoffe Benz[a]pyren, Benz[k]fluoranthren, Benz[a]pyren und Perylen in n-Heptan dargestellt. Eine Mischung der vier Substanzen ergibt je nach den Konzentrationen und der Anregungswellenlänge ein mehr oder weniger überlagertes Fluoreszenzspektrum der vier Verbindungen.

Mit dem monochromatischen Anregungslicht der Wellenlänge 308 nm (32500 cm^{-1}) allerdings erhält man bei gleicher Konzentration der vier Komponenten ein Fluoreszenzspektrum (Abb. 3b), das mit dem der reinen Lösung des Benz[k]fluoranthrens nahezu identisch ist.

c) Methode der Sauerstofflöschung

Die Fluoreszenzquantenausbeute einer organischen Substanz ist zwar fast immer von der Anregungswellenlänge unabhängig, doch unterliegt sie meistens einem Effekt, der als Sauerstofflöschung bekannt ist (9). Die Fluoreszenz wird durch Sauerstoff gelöscht, so daß in luftgesättigten Lösungen die Quantenausbeute geringer ist als unter Luftausschluß. Nach Gleichung 3 ist die Fluoreszenz ohne Sauerstoff dann gegeben durch:

$$I^{\circ} = 2,3 \cdot Q^{\circ} \cdot \epsilon \cdot c \cdot I_0 \quad (3a)$$

Der Löschparameter L ergibt sich aus dem Verhältnis von Q°/Q . Nach Gleichung 4 bedeutet die Messung unter Sauerstoffausschluß eine Erhöhung des Empfindlichkeitsparameter P. In Tabelle 3 sind diese erhöhten Werte P° zum Vergleich mit denen der Tabelle 2 nebeneinandergestellt.

Tabelle 3: Empfindlichkeitsparameter einiger aromatischer polycyclischer Kohlenwasserstoffe mit und ohne Sauerstoff

Substanz	P l/Mol	P° l/Mol
Benz(e) pyren	0,75	5,2
Benz(a) pyren	5,5	33,0

Tabelle 3: Fortsetzung

Substanz	P l/Mol	P ^o l/Mol
Benz(b)fluoranthen	3,5	5,6
Benz(k)fluoranthen	31,8	54,4
Perylen	19,4	29,2

Eine starke Erhöhung der Empfindlichkeit wird durch Sauerstoffausschluß bei den Benzpyrenen erreicht. Es kann daher bei ihrer Bestimmung in geringen Konzentrationen oder in Mischungen zweckmäßig sein, die Lösung vor der fluoreszenzspektroskopischen Messung sauerstofffrei zu machen.

Schwierig ist es allerdings, das Benz[a]pyren auch ohne Sauerstoff neben Benz[k]fluoranthen zu messen, da beide Fluoreszenzmaxima zusammenfallen und das Verhältnis der Empfindlichkeitsparameter im gesamten Wellenlängengebiet nicht wesentlich zugunsten des Benz[a]pyrens verbessert werden kann. Da gerade diese beiden Verbindungen sich chromatographisch sehr schlecht trennen lassen, empfiehlt sich das folgende Verfahren.

Mit Hilfe der Gleichung 3 und 3a ergibt sich für die Fluoreszenz eines G. misches zweier Substanzen in verdünnter Lösung bei monochromatischer Anregung mit und ohne Sauerstoff:

$$I = 2,3 \cdot (Q_1 \cdot \epsilon_1 \cdot c_1 + Q_2 \cdot \epsilon_2 \cdot c_2) \cdot I_0 = I_1 + I_2 \quad (5)$$

$$I^o = 2,3 \cdot (Q_1^o \cdot \epsilon_1 \cdot c_1 + Q_2^o \cdot \epsilon_2 \cdot c_2) \cdot I_0 = I_1^o + I_2^o = L_1 I_1 + L_2 I_2 \quad (5a)$$

I_1 , I_2 bezeichnen die Fluoreszenzemissionen der beiden Substanzen 1 und 2. Eine Lösung der beiden Gleichungen 5 und 5a existiert dann, wenn $L_1 \neq L_2$, d.h. die Sauerstofflöschung bei beiden Substanzen nicht gleich groß ist.

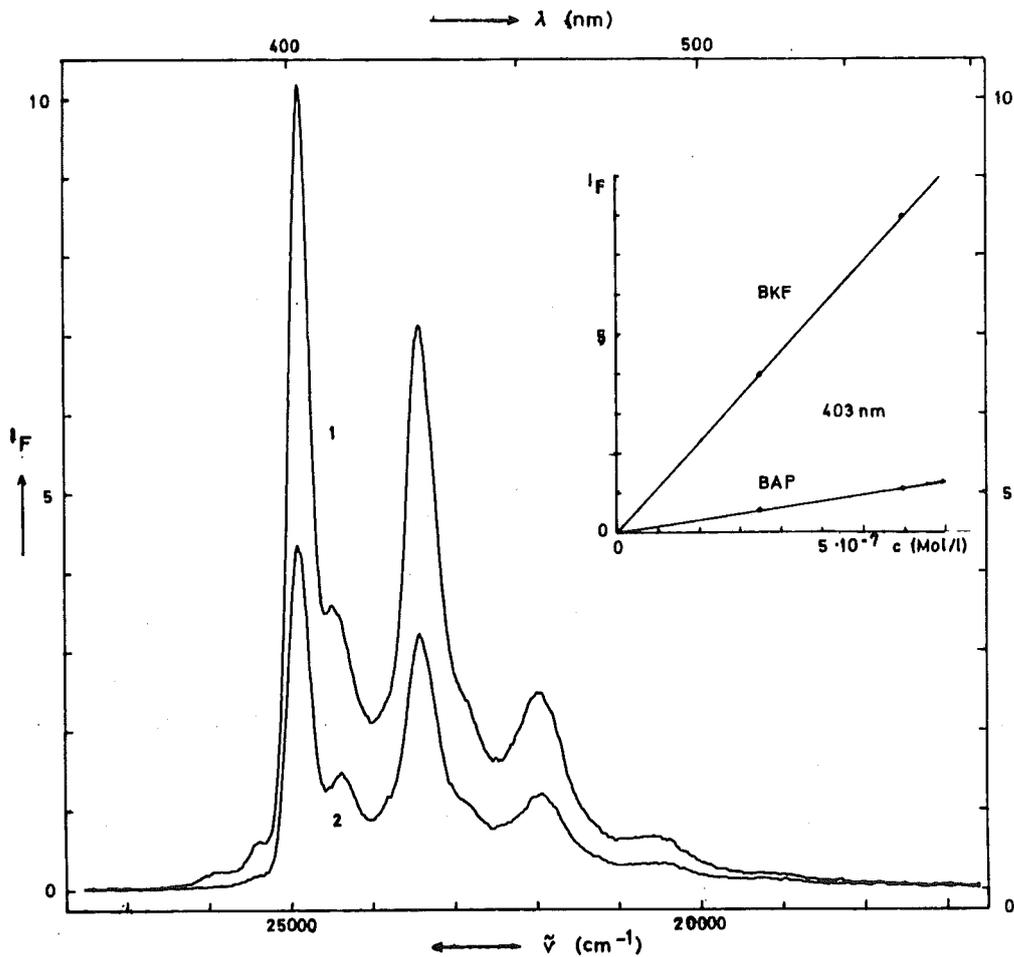


Abbildung 4: Absolute Fluoreszenzspektren einer Mischung von $3,5 \times 10^{-7}$ Mol/l Benz[a]pyren (BAP) und $3,5 \times 10^{-7}$ Mol/l Benz[k]fluoranthen (BKF) in n-Heptan mit (2) und ohne Sauerstoff (1) zusammen mit den Eichkurven

Beispiel: Gesucht werden die Konzentrationen von Benz[a]pyren und Benz[k]fluoranthen in einer Mischung. In Abbildung 4 sind die beiden zusammengesetzten Fluoreszenzspektren mit und ohne Sauerstoff zusammen mit den Eichkurven gezeigt. Aus den Intensitäten I_F und I_F^0 und den Löschparametern L_1 und L_2 lassen sich die Konzentrationen nach Gleichung 9 bestimmen:

$$c_{\text{BAP}} = 4,05 \times 10^{-7} \text{ Mol/l} ,$$

$$c_{\text{BKF}} = 3,25 \times 10^{-7} \text{ Mol/l} .$$

Die Lösung ist:

$$I_1 = \frac{L_2 I - I^0}{L_2 - L_1} \quad \text{und} \quad I_2 = \frac{I^0 - L_1 I}{L_2 - L_1} . \quad (6)$$

Daraus läßt sich bei Kenntnis der absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten Q und der Extinktionskoeffizienten ε mit Hilfe der Flächen F unter den Fluoreszenzspektren das Verhältnis der beiden Einzelkonzentrationen c angeben, denn es gilt:

$$\frac{Q_1 \cdot \varepsilon_1 \cdot c_1}{Q_2 \cdot \varepsilon_2 \cdot c_2} = \frac{I_1}{I_2} = \frac{F_1}{F_2} . \quad (7)$$

Ist die Konzentration einer Substanz, etwa nach der Methode der selektiven Anregung bekannt, so läßt sich die der anderen nach Gleichung 7 berechnen. Es ist meistens jedoch zweckmäßiger, nicht die Flächen der Spektren zu messen, sondern ihre maximalen Intensitäten mit und ohne Sauerstoff. Dann ist:

$$I_F(\text{max}) = I_{F_1} + I_{F_2} \quad (8)$$

$$I_F^0(\text{max}) = I_{F_1}^0 + I_{F_2}^0 = L_1 I_{F_1} + L_2 I_{F_2} . \quad (8a)$$

Es sei bemerkt, daß es sich bei I_{F_1} und $I_{F_1}^0$ keineswegs um die maximalen Intensitäten der Einzelspektren handeln muß, sondern um die Intensitäten bei der Wellenzahl, bei der in den zusammengesetzten Fluoreszenzspektren die Maxima liegen.

Analog der Gleichung 6 lassen sich I_{F_1} und I_{F_2} bestimmen. Ist für beide Verbindungen eine Eichkurve vorhanden, so lassen sich ihre Konzentrationen bestimmen. Ist $I_{F_1} = k_1 \cdot c_1$ und $I_{F_2} = k_2 \cdot c_2$, wobei k die Steigungen der Eichkurven sind, so gilt:

$$c_1 = \frac{L_2 I_F - I_F^0}{(L_2 - L_1) k_1} \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{I_F^0 - L_1 I_F}{(L_2 - L_1) k_2} . \quad (9)$$

d) Ergebnisse der Luftprobensammlung

Zur Prüfung der beschriebenen Methoden wurden die Konzentrationen von Benz[a]pyren und Benz[k]fluoranthren nebeneinander aus Filterproben, die im Februar und Oktober 1973 aus Karlsruher Luft entnommen wurden, bestimmt. Die Konzentrationen für Benz[a]pyren lagen bei $1,4 \mu\text{g}/1000 \text{ m}^3$ bzw. $1,9 \mu\text{g}/1000 \text{ m}^3$ und für Benz[k]fluoranthren bei $2,3 \mu\text{g}/1000 \text{ m}^3$ bzw. $1,0 \mu\text{g}/1000 \text{ m}^3$. Ein Vergleich mit den Konzentrationsangaben für Benz[a]pyren, die zu Beginn der sechziger Jahre in europäischen Großstädten (Hamburg, London, Prag, Budapest) gemessen wurden (5), zeigt, daß unsere Werte um den Faktor 10-50 niedriger liegen. Da sie jedoch in vergleichbarer Größe zu zahlreichen Angaben aus amerikanischen Großstädten liegen (5), sind die früheren Konzentrationsbestimmungen des Benz[a]pyrens in Europa offensichtlich auf mangelnde analytische Nachweismethoden zurückzuführen. Im Zuge des steilen Zuwachses an Energieverbrauch und der damit gekoppelten Zunahme der Verbrennung fossiler Brennstoffe wäre gegenüber den früheren Bestimmungen eher eine Zunahme in Europa zu erwarten.

Über tageszeitliche Konzentrationsbestimmungen von polycyclischen Aromaten in Karlsruher Luft in Abhängigkeit von der Jahreszeit berichten wir zu einem späteren Zeitpunkt.

Literatur

- 1) D.A. Olsen und J.L. Haynes, "Air Pollution Aspects of Organic Carcinogens", Report PB 188 090 (1969), U.S. Department of Commerce
- 2) U. Saffiotti, F. Cefis, L.H. Kolb und P. Shubik, J.Air Poll.Contr.Assoc. 15, 23 (1965)
- 3) R. Schoental, "Carcinogenesis by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and by Certain other Carcinogens", in: E. Clar, "Polycyclic Hydrocarbons", Vol. 1, 133-160, Academic Press, London, 1964
- 4) R.C. Lao, R.S. Thomas und L. Dubois, Anal.Chem. 45, 908 (1973)
- 5) J.M. Colucci und Ch.R. Begeman, Environ.Sci.Technol. 5, 145 (1971)
- 6) E. Sawicki, T.W. Stanley, W.C. Elbert, J. Meeker und S. McPherson, Atmos.Environ. 1, 131 (1969)
- 7) E. Sawicki, "Fluorescence Analysis in Air Pollution Research", Talanta 16, 1231 (1969)
- 8) L. Dubois, A. Zdrojewski und L. Monkman, Mikrochim.Acta 5, 834 (1967)
- 9) I.B. Berlman, "Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules", Academic Press, New York und London, 1971

AUFNAHME VON BLEI UND ANDEREN METALLEN DURCH VERKEHRSNAHE
BÄUME IM RAUM KARLSRUHE

J. Knapp und C. Keller

Zusammenfassung

Der an Baumblättern abgelagerte Gehalt von Metallspuren (Kupfer, Blei, Zink und Cadmium) und der über das Wurzelwerk aufgenommene Gehalt dieser Metallspuren im Holz wurde im Raum Karlsruhe in den Jahren 1972 und 1973 in Abhängigkeit von der Jahreszeit durch Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt. Während Zn, Cd und Cu fastausschließlich als natürliche Spurenelemente aus dem Boden aufgenommen werden, gelangt das Blei weitgehend aus der unteren Atmosphäre zur Aufnahme und Ablagerung. Der Gehalt an abgelagertem Blei ist im Jahre 1973 gegenüber dem Jahre 1972 um durchschnittlich 50 % zurückgegangen.

Abstract

Traces of metallic elements (copper, lead, zinc and cadmium) on the leaves and in the wood of trees in the Karlsruhe area have been determined atomic absorption spectrophotometrically as a function of season during the period 1972 and 1973. While Zn, Cd and Cu are almost completely present as natural trace elements, lead is deposited for the most part from the lower atmosphere. The lead content adsorbed on leaves diminished on average 50 % in the year 1973 compared to 1972.

Einleitung:

Aus den Untersuchungen über die Aufnahme und die Ablagerung von Blei, besonders der vergangenen Jahre, geht hervor, daß die intensive Zunahme des Verbrauchs von Vergaserkraftstoffen mit ihrem bis zu 0,7 % reichenden Anteil an Blei als Bleitetraäthyl nicht ohne Auswirkungen auf den Bleigehalt in Pflanzen geblieben ist (1). Das im Vergaserkraftstoff enthaltene Pb wird zu > 70 % als Teilchen mit < 0,03 µm Durchmesser ausgeschieden (2). Das Blei liegt dabei überwiegend als $PbClBr$, $PbCO_3$ und PbO_x vor (3).

Die Aufnahme von Spurenmetallen durch Pflanzen erfolgt überwiegend, wenn nicht gar ausschließlich durch deren Wurzelwerk, eine Aufnahme aus Ablagerung auf dem Blattwerk bzw. durch die Rinde findet praktisch nicht statt. Die Herkunft der aufgenommenen Spurenmetalle kann sowohl geologisch sowie anthropologisch sein. Typische geologische Spurenmetalle in Pflanzen sind z.B. Mn, Mo, Al oder Cu, während für Ag, Pb, Cd und Hg mehr oder minder starke anthropologische, durch Abwasser, Abluft und Aerosole bedingte Anteile zu berücksichtigen sind.

So ergaben sich zwischen der Verkehrsdichte, dem Bleigehalt und der CO-Konzentration der Luft direkte Zusammenhänge. Stark erhöhte Bleigehalte in Böden und Pflanzen werden längs stark befahrener Straßen beobachtet, wobei die Bleikonzentration mit der Entfernung von der Straße stark abnimmt (4,5). Für Böden längs von Autobahnen ergab sich, daß das Blei überwiegend in den obersten (Humus-) Schichten festgehalten wird.

Bei mehreren Pflanzenarten wurde festgestellt, daß die Aufnahme von Blei aus dem Erdboden stark von seiner Konzentration im Boden abhängt und daß im Wurzelwerk ein dem Boden vergleichbarer Bleigehalt vorlag. Dagegen beträgt der Bleigehalt in den Blättern der gleichen Pflanze nur 0,5-3 % (im Mittel ca. 1 %) der im Wurzelwerk vorhandenen Bleimenge (6-9).

Obwohl der Bleigehalt in der Atmosphäre in den vergangenen

100 Jahren durch Kohleverbrennung stark und in den letzten 20 Jahren durch Verbrennung von Vergaserbrennstoffen besonders stark zugenommen hat, ergab eine Untersuchung an der Michigan-Universität, daß der Bleigehalt in menschlichen Haaren in den letzten 50 Jahren jedoch beträchtlich abgenommen hat: von 164 µg Pb/g auf 16 µg Pb/g bei Kindern und von 93 µg Pb/g auf 6,5 µg Pb/g bei Erwachsenen, die bekanntlich eine geringere Aufnahmerate zeigen (10). Diese Abnahme ist hauptsächlich bedingt, daß heute keine Bleirohre mehr benutzt werden, und daß der Gebrauch bleihaltigen Geschirrs (speziell Farben für Tongeschirre (11)) und bleihaltiger Kosmetika stark abgenommen hat.

Wenngleich heute über die Gefährlichkeit und die maximal zulässigen Konzentrationen von Blei für den menschlichen Organismus noch unterschiedliche Meinungen herrschen, so ist die Bleivergiftung doch medizinisch in vielen Fällen eindeutig belegt. Es erschien daher notwendig, für den Raum Karlsruhe eine Art Bleibilanz aufzustellen, d.h. eine sich über mehrere Jahre erstreckende Studie über die Aufnahme und die Ablagerung von Blei durchzuführen, zeitlich in der Hinsicht, daß sowohl Messungen über mehrere Jahre hinweg in Relation zur entsprechenden Kraftfahrzeugdichte und dem Pb-Gehalt im Vergaserkraftstoff durchgeführt werden als auch die innerhalb eines Jahres sich ändernde Bleiablagerung zu erfassen.

Interessant war dabei festzustellen, ob die durch Gesetz vorgeschriebenen Begrenzungen des Bleigehalts im Benzin in den Jahren 1972 und 1976 sich anthropologisch feststellen lassen.

Untersucht wurde die Ablagerung bzw. Aufnahme von Schwermetallen durch folgende Baumarten: Platane (*Platanus acerifolia*), Kastanie (*Hippocastanaceae*), Linde (*Tilia platyphyllos*), Ahorn (*Acer platanoides*), Akazie (*Acacia*) und Eiche (*Quercus vobur*).

Experimentelles

Die 2-10 g betragende Holz- bzw. Blätter-Probe wurde nach Trocknen bei 80°C bei ca. 520°C verascht, der Rückstand mit Suprapur-Salzsäure (20 %ig, auf 1:10 verdünnt) aufgenommen und Cu, Cd, Zn sowie Pb - eventuell nach weiter Verdünnung mit bidestilliertem Wasser - mittels eines Atomabsorptionsspektrometers (Fa. International Laboratory, IL 353) bestimmt. Als Flamme diente ein Acetylen-Luft-Gemisch. Die Nachweisempfindlichkeiten lagen bei 10^{-3} ppm Zn, 10^{-3} ppm Cd, 0,01 ppm Pb und 0,04 ppm Cu.

Ergebnisse und Diskussion

Ablagerung auf Blättern

Untersucht wurde der Cu-, Pb-, Zn- und Cd-Gehalt der Blätter von Bäumen an 15 Stellen sehr unterschiedlicher Verkehrsdichte im Stadtgebiet und am Stadtrand von Karlsruhe. Von Beginn des Aufbrechens der Blattknospen an wurden alle 4-6 Wochen Proben stets des gleichen Baums gesammelt.

Wie zu erwarten war, ergab sich ein mit der Kraftfahrzeugdichte und der Expositionszeit zunehmender Gehalt an Blei (Abb. 1), während bei Zn, Cu und Cd der Gehalt über das Jahr hinweg nahezu konstant blieb (Abb. 2). Die gesamte abgelagerte Menge an Blei sowie der relative Anstieg während eines Jahres ist für 1973 merklich geringer als für 1972 obwohl die Kraftfahrzeugdichte an den Meßstellen innerhalb ± 10 % in den beiden Jahren konstant blieb.

Diese Abnahme kann nicht durch einen "Abwascheffekt" infolge sehr starker Regenfälle im späten Frühjahr 1973 bedingt sein. Ergänzende Versuche dazu haben ergeben, daß durch intensives Waschen mit dest. Wasser 40-60 % des an der Oberfläche anhaftenden Bleis entfernt werden kann, während der Rest adsorptiv sehr fest gebunden ist. Allerdings läßt sich ab-

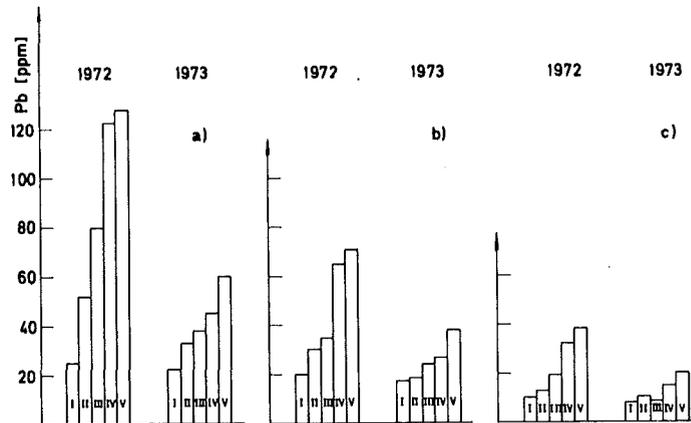


Abbildung 1: Anstieg des Bleigehalts der Blätter von Straßenbäumen an Orten unterschiedlicher Verkehrsdichte im Raume Karlsruhe

a) ca. 70 000 PKW/16 h

b) ca. 45 000 PKW/16 h

c) ca. 20 000 PKW/16 h

I: Mai - V: September

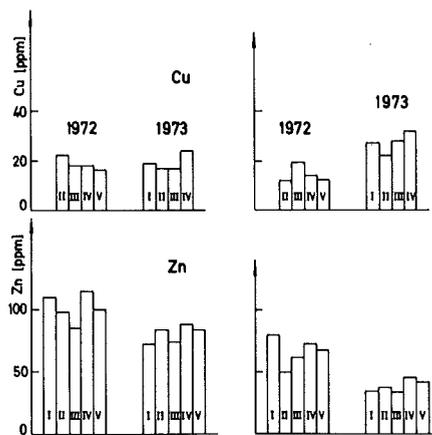


Abbildung 2: Cu- und Zn-Gehalte der Blätter von Straßenbäumen an Orten unterschiedlicher Verkehrsdichte im Raume Karlsruhe

I: Mai - V: September

schätzen, daß selbst intensive Regenfälle nicht zu den beobachteten "Pb-Verlusten" führen können. Dies wird auch durch den Anstieg des Bleigehalts belegt, der auch in den "trockenen" Perioden des Jahres 1973 wesentlich geringer war als im gesamten Jahr 1972. Der geringere Pb-Gehalt wird daher vermutlich auf einen im Mittel geringeren Bleigehalt der Vergaserkraftstoffe 1973 zurückzuführen sein.

Die ersten Proben wurden direkt nach "Aufbrechen" der Blattknospen gesammelt, die hierbei ermittelten Metallkonzentrationen sollten demnach den von der Pflanze aufgenommenen Anteil angeben. Dafür würde auch sprechen, daß die "Anfangskonzentrationen" innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind.

Die Gehalte an Cu, Zn und Cd sind innerhalb der Meßgenauigkeit nahezu gleich, eine charakteristische Änderung während eines Jahres ist nicht festzustellen. Dies legt nahe anzunehmen, daß die gefundenen Cu, Zn und Cd-Anteile in den Blättern über die Wurzel aufgenommen wurden.

Folgende mittleren Gehalte wurden festgestellt:

Cu: 17 ± 5 ppm

Cd: $0,25 \pm 0,10$ ppm

Zn: 75 ± 25 ppm, hier wurden allerdings in mehreren Fällen Werte über 100 ppm bis zu 170 ppm ermittelt.

Das Zn:Cd-Verhältnis in der Trockensubstanz ist mit 300 ± 100 etwa halb so groß wie das Verhältnis der natürlichen Häufigkeiten beider Elemente in der Erdrinde ($\sim 600:1$). Das Verhältnis Zn:Cu ist mit ca. 4,5 - in der Trockensubstanz um etwa den Faktor 4 - geringer als es den natürlichen Häufigkeiten entspricht.

Aufnahme durch Pflanzen

Ausgehend von der Beobachtung eines hohen "Nullwertes" des Metallgehaltes von Blättern wurde untersucht, wie hoch der Gehalt dieser Metalle und seine radiale Verteilung in Baumscheiben in Abhängigkeit vom Wachstum (Jahresringzahl) ist.

Untersucht wurden Objekte, die im Gebiet der Stadt Karlsruhe aus verschiedenen Gründen (Krankheit, Straßenbau, Bruchgefahr etc.) gefällt werden mußten und vom Gartenamt der Stadt zur Verfügung gestellt wurden. Die Ergebnisse der ersten Untersuchungen sind in Abbildung 3 zusammengestellt, wobei zu bemerken ist, daß entsprechende Befunde auch bei anderen, ähnlich exponierten Objekten beobachtet wurden.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen ist eine stetige Zunahme des Pb-, Zn- und Cu-Gehaltes in den Jahresringen, d.h. mit zunehmendem Alter festzustellen. Demnach erfolgt im Wachstum eines neuen Jahres offensichtlich keine "Homogenisierung" der in früheren Jahren aufgenommenen und abgelagerten Metallspuren. Dies bedeutet, daß die in einer Wachstumsperiode abgelagerten Metallspuren in den folgenden Perioden durch die neu aufgenommenen Spuren erhöht werden. Dafür spricht auch der nahezu konstante Anstieg des Metallgehaltes pro Wachstumsperiode.

Innerhalb einer Schwankungsbreite von ca. $\pm 20\%$ sind keine unterschiedlichen Metallkonzentrationen in verschiedenen horizontalen Teilen der Stämme der Bäume festgestellt worden.

Festgestellt wurde jedoch eine zunehmende Belastung mit Blei, wenn das Untersuchungsobjekt näher an einer verkehrsreichen Straße steht. So stand z.B. das Objekt a) (1968/9 gepflanzte Platane) von Abbildung 3 direkt an einer stark befahrenen Straße (Kaiserallee), während Objekt c) (ältere Platane) an einer nur mittelstark befahrenen Straße (Baumeisterstraße) und Objekt b) (Kastanie) an einer sehr verkehrsarmen Straße in einem Park (Schloßquelle Durlach) stand. a) und c) mußten wegen Krankheit, b) wegen Bruchgefahr entfernt werden.

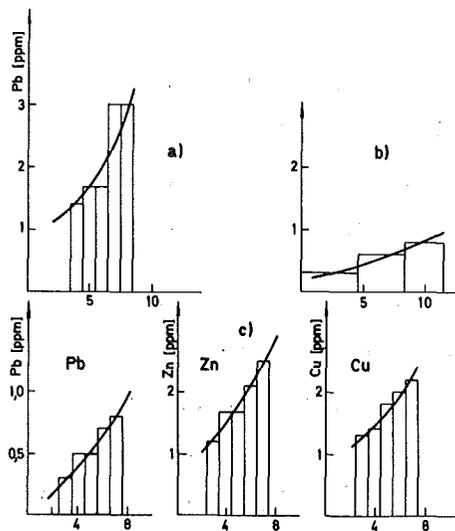


Abbildung 3: Gehalte von Schwermetallen in Jahresringen von Bäumen im Raum Karlsruhe

- a) Pb-Gehalt in einer Platane an verkehrsreicher Straße
- b) Pb-Gehalt in einer Kastanie in verkehrsarmen Gebiet
- c) Pb-, Zn- und Cu-Gehalt in einer Platane an einer mittelstark befahrenen Straße

Im Gegensatz zu Pb ist der Zn-, Cu- und Cd-Gehalt in den untersuchten Baumscheiben bei gleichem Jahresringalter nahezu identisch. Vereinzelt auftretende sehr erhöhte Metallgehalte (z.B. ca. 20 ppm Cu für eine Douglasie aus einem Waldbestand im Bannwald) scheinen wahrscheinlich bodenbedingt und nicht durch die Pflanzenart bedingt zu sein. Allerdings müssen darüber noch ergänzende Studien durchgeführt werden.

Cd-Anteile sind in Abbildung 3 nicht aufgeführt, sie liegen mit im Mittel $(0,03 \pm 0,01)$ ppm an der unteren Nachweisgrenze. Für das Verhältnis Zn:Cd wurde mit 250 ± 100 der auch für die Blätter ermittelte Wert gefunden. Dagegen ist das Zn:Cd-Verhältnis mit $1,5 \pm 0,5$ merklich geringer als bei den Blättern, was auf eine im Vergleich zu Zn bevorzugte Cu-Aufnahme zurückgeführt werden könnte.

Der Pb-Gehalt des Holzes ist allerdings merklich geringer als in den ersten Meßproben bei den Blättern, was anzeigt, daß auch schon auf den Blattknospen direkt nach deren Aufbrechen beträchtliche Mengen Blei aus der Luft abgelagert und besonders festgebunden werden.

Schlußbemerkungen

Die bisherigen ersten Untersuchungen über die Aufnahme und die Ablagerung von Metallspuren durch biologische Proben, die nicht der Nahrungskette angehören, haben zu den Resultaten geführt, daß die gefundenen Gehalte an Zn, Cd und Cu nahezu vollständig aus dem Boden aufgenommen werden, während Blei weitgehend aus der Luft, d.h. aus den Verbrennungsabgasen von Vergaserkraftstoffen stammt.

Bei einer weiteren Fortsetzung dieser Arbeiten dürften zwei Punkte eine besondere Aufmerksamkeit verdienen:

- a) die Ablagerung von Blei über einen längeren Zeitraum hinweg mit gleichzeitiger Untersuchung der Wanderung von Blei und anderer Schwermetalle im Erdboden sowie in nichthumusführenden Schichten (Sand-, Kiesböden etc.)
- b) der Gehalt an diesen Metallen in Baumscheiben "alter" Proben bzw. solcher aus der "vortechnischen" Zeit.

Literatur

- 1) Eine eingehende Erörterung des gesamten Fragenkomplexes findet sich in "Blei und Umwelt", Kommission für Umweltgefahren des Bundesgesundheitsamtes, Arbeitsgruppe Blei, Vorträge einer Diskussionstagung 2.12.1970, Berlin
- 2) UWD 3(25), 12 (1973)
- 3) G.L. Ter Haar und M.A. Bayard, Nature 232, 553 (1971)
- 4) W.J. Vandenbeeke und O.L. Wood, Chemosphere 5, 221 (1972)
- 5) J.M. Hopkinson, R.H. Wilson und B.N. Smith, Naturwiss. 59, 421 (1972)
- 6) L. Jones, C.R. Clement, S.C. Jarvis und M.J. Hopper, New Scientist 56, 71 (1972)
- 7) J. Teisinger, X. Xintaras und E. Pfitzer, Science 179, 197 (1973)
- 8) M. Rabinowitz, Chemosphere 4, 175 (1972)
- 9) K.H. Wagner und I. Siddiqi, Naturwiss. 60, 200 (1973)
- 10) D. Weiss, B. Whitten und D. Leddy, Science 178, 69 (1972)
- 11) W. Scholl, Deutsche Med. Wochenschrift 97, 438 (1972)