

KfK 3440
November 1982

**Untersuchung zur
Entstehung von
schwefelhaltigen
Aerosolen in der Atmosphäre
und deren Bestimmung**

(Teilprojekt B)

R.-D. Penzhorn, R. Panter
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 3440

Untersuchung zur Entstehung von schwefelhaltigen
Aerosolen in der Atmosphäre und deren Bestimmung

(Teilprojekt B: Analytik)

R.-D. Penzhorn und R. Panter

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Untersuchung zur Entstehung von schwefelhaltigen Aerosolen in der Atmosphäre und deren Bestimmung (Teilprojekt B)

Zusammenfassung

Zur Bestimmung schwefelhaltiger Säuren im atmosphärischen Aerosol wurde eine gaschromatographische Methode für den Routinebetrieb entwickelt, die auf der Methylierung der Säuren basiert. Die Erprobung des Meßverfahrens geschah auf dem Gelände des Kernforschungszentrum Karlsruhe während der Jahre 1979 und 1980. Gleichzeitig wurde dabei auch die atmosphärische Sulfatkonzentration mit der sog. Isotopenverdünnungsanalyse (IVA) erfaßt. Eine weitere Meßkampagne fand in Frankfurt/Main beim Meteorologischen Institut der Universität Frankfurt statt. Daß der Anteil der sauren Sulfate im Teilchengrößenbereich unter $0,3 \mu\text{m}$ sehr hoch ist, wird an Hand von Messungen mit einem vorgeschalteten Winkler-Impaktor gezeigt.

Investigation on the formation and measurement of sulfur-containing aerosols in the atmosphere (Part B)

Abstract

A gas chromatographic method was developed for the routine determination of sulfur-containing acids in the atmosphere, based on the methylation of the acids. The developed analytical method was tested on the premise of the Kernforschungszentrum in Karlsruhe during the years 1979 and 1980. An additional campaign was carried out in Frankfurt/Main at the Institute of Metheorology of the U. of Frankfurt. With a Winkler impactor placed in front of the sampler it was shown that the contribution of acid sulfates to particles with size smaller than $0.3 \mu\text{m}$ is rather large.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Gaschromatographische Bestimmung von Schwefelsäure	10
2.1 Bedingungen für eine quantitative Bestimmung der Schwefelsäure im atmosphärischen Aerosol	10
2.2 Derivatisierung mit Diazomethan	11
2.3 Darstellung des Diazomethans	18
2.4 Versuche zur Substitution von Diazomethan	20
2.5 Optimierung der Sammel- und Analysetechnik	23
2.6 Einfluß von H ₂ O und NH ₃ im Ansauggas auf die Bestimmung von saurem Sulfat	36
3. Größenseparation des atmosphärischen Aerosols	38
4. Langzeitmessungen von H ₂ SO ₄ und SO ₄ in Leopoldshafen	39
5. Messung des atmosphärischen Schwefelsäuregehaltes im Ballungsgebiet Frankfurt	52
6. Literatur	57
7. Zusammenfassung	69
Anhang A	
Anhang B	

1. Einleitung

In die Atmosphäre werden eine Reihe von schwefelhaltigen Verbindungen wie z.B. SO_2 , H_2S , COS , CS_2 , anorganische Sulfate und organische Sulfide emittiert, die über Reaktionen mit Luftkomponenten zu einer Vielzahl von sekundären Luftverunreinigungen führen können. Einen Überblick über schwefelhaltige Verbindungen, die möglicherweise dabei gebildet werden, gibt Tab. 1. Bei den antropogenen Schadstoffemissionen kommt dem Schwefeldioxid die größte Bedeutung zu, wobei es in Europa mehr als 80 % der genannten Schwefelemissionen in die Atmosphäre ausmachen kann (GRANAT et al. 1976). Es entsteht vorwiegend bei der Verbrennung der fossilen Energieträger Kohle und Öl, die je nach Herkunft einen mehr oder weniger hohen Schwefelgehalt aufweisen. Demgegenüber ist die SO_2 -Emission des Kfz-Verkehrs ebenso wie die bei der Verbrennung von Gas unerheblich (LIES u. KRAFT 1978, PIERSON et al. 1978, COURTNEY et al. 1978, BELTZER 1979, PIERSON et al. 1979). Ferner kann das Schwefeldioxid durch vulkanische Tätigkeiten in die Atmosphäre gebracht werden, sowie als Oxidationsprodukt von Schwefelwasserstoff gebildet werden, welcher sowohl antropogener Natur als auch natürlichen Ursprungs sein kann. In der Atmosphäre lassen sich grundsätzlich fünf Oxidationsprozesse unterscheiden, die zur Umsetzung von SO_2 zu Sulfataerosolen beitragen können (WILSON 1978):

- Direkte photochemische Oxidation (Sonnenstrahlung, O_2)
- Indirekte photochemische Oxidation (OH -, RO_2 -, HO_2 -Radikale)
- Heterogene Oxidation in Tröpfchen (H_2O , pH, NH_3 - und H_2O_2 -Konzentration)
- Heterogene katalytische Oxidation in Tröpfchen (H_2O , Schwermetallionen)
- Heterogene katalytische Oxidation an Aerosolpartikeln (Schwermetallionen z.B. Fe, Mn, V)

Mit Luftkomponenten sowie dem atmosphärischen Ammoniak und den verschiedenen Aerosolbestandteilen entstehen, nebst der Schwefelsäure, weitere sekundäre Luftverunreinigungen wie Ammoniumhydrogensulfat, Ammoniumsulfat und andere anorganische Sulfate, z. B.: PbSO_4 , $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, usw. (BIGGINS u. HARRISON 1979). Darüberhinaus können in flüssiger Phase Dithionate gebildet werden (BASSET u. PARKER 1951). Wie jüngste Untersuchungen zeigen (LEE et al. 1980), sind auch organische Sulfate (Dimethyl-

und Monomethylsulfat) in belasteten Luftgebieten zu finden. Bevorzugt in der Nähe von fossil befeuerten Kraftwerken oder Fernheizwerken sind diese Spezies in Konzentrationen bis zu 830 ppm des Staubes gefunden worden. Die thermische Stabilität dieser karzinogenen Verbindungen legen die Bildung innerhalb des Kamins bzw. der (heißen) Rauchgasfahne nahe; entsprechende Untersuchungen fehlen aber noch.

Bei den bisherigen epidemiologischen Untersuchungen ist es noch nicht gelungen die durch schwefelhaltige Schadstoffe verursachten Effekte einer bestimmten Substanz, sei es SO_2 , H_2SO_4 , Sulfat, Sulfit, Hydrogensulfat oder Sulfonat, eindeutig zuzuordnen (SCHLIPKÖTER 1979). Es konnte jedoch gezeigt werden, daß der Schwefelsäure eine besondere Rolle beigemessen werden muß, da sie nachweisbar akute bzw. chronische Erkrankungen der Atemwege verursacht (ALARIE et al. 1975, AMDUR et al. 1978, LEADERER et al. 1978, CARNOW u. BOUCHARD 1978, FERRIS 1978). Tierversuche von AMDUR et al. (1978) deuten darauf hin, daß die toxische Wirkung von H_2SO_4 etwa 6 - 8 mal höher ist, als die des SO_2 . Aufgrund der Experimente mit Tieren von ALARIE et al. (1975) ergibt sich noch keine Veränderung der Lunge bei etwa $15 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$, im Gegensatz zu Effekten, die bei etwa $0,1 \text{ mg/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ beobachtet werden konnten. Hieraus läßt sich ein oberer Toxizitätsfaktor von etwa 150 ableiten. Obwohl vielfach darauf hingewiesen worden ist, daß die gesundheitsschädigende Wirkung hauptsächlich den Schwefelsäureaerosolen in den kleinen Teilchenbereichen ($0,3 \mu\text{m}$) zuzuordnen ist, sind Lungenveränderungen im Bereich der Trachea, die durch große Partikel (etwa 2,5 bis $15 \mu\text{m}$) verursacht werden, nicht auszuschließen (STÖBER 1980). Vom Wirkungsstandpunkt her ist es somit wichtig während Feldmessungen auch große Partikel zu erfassen. Andere schädigende Wirkungen der Schwefelsäure sind die Beeinträchtigung des Pflanzenwachstums und die Korrosion von Metallen.

Die Schwefeläure, die in der Atmosphäre in der Form eines Aerosols vorliegt, wird durch Regen wieder ausgewaschen, was weltweit zu einem Problem geführt hat, da schon seit Jahren eine Übersäuerung des Niederschlages beobachtet wird (LIKENS et al. 1979). In großen Gebieten der Erde sind Regen und Schnee heute fünf- bis dreißigmal so säurehaltig wie Niederschläge, die aus unverschmutzter Atmosphäre fallen. In weiten Teilen Westeuropas liegt der pH-Wert der Niederschläge im Jahresdurchschnitt zwischen 4,0 und 4,5. Die Übersäuerung des Niederschlages kann ferner Schäden an Bauwerken hervorrufen. Im allgemeinen sind Auswirkungen auf die Ökosphäre vor allem dort zu befürchten, wo aufgrund der Bodenbeschaffenheit der Säuregehalt des Niederschlages nicht verkraftet werden kann. Ursache der Acidität ist die Bildung von Schwefel- und Salpetersäure aus dem beim Verbrennen fossiler Energieträger emittierten SO_2 und NO_x . Die atmosphärische Gesamtacidität resultiert im wesentlichen aus den zwei Mineralsäuren, Salpetersäure und Schwefelsäure, wobei der letzteren die größte Bedeutung zukommt.

Tabelle 1 Schwefelhaltige Verbindungen, die in der Atmosphäre vorkommen können
(nach CHARLSON et al. 1978).

<u>Verbindung</u>	<u>Formel</u>	<u>Salz / Ion</u>
Schwefelsäure	H_2SO_4	HSO_4^- , SO_4^{-2} NH_4HSO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ $MgSO_4$, $CaSO_4$, $ZnSO_4$ $MnSO_4$ $ROSO_3^-$, R_2SO_4
Schweflige Säure	$SO_2 \cdot x H_2O$	HSO_3^- , SO_3^{-2}
Sulfinsäure	RSO_2H	RSO_2^-
Sulfonsäure	RSO_3H	RSO_3^-
Dithionsäure	$H_2S_2O_6$	$S_2O_6^{-2}$
Thioschwefelsäure	$H_2S_2O_3$	$S_2O_3^{-2}$
Polythiosäure	$H_2S_nO_6$	$S_nO_6^{-2}$
Pyroschweflige Säure	$H_2S_2O_5$	$S_2O_5^{-2}$
Sulfide	MeS H_2S , RSH , R_2S , $RSSR$	unlöslich RS^- , HS^- , S^{-2}
Andere Verbindungen	COS , CS_2 , S , SO_2	-

R = Methyl, Äthyl, usw.

Während weltweit bereits seit Jahren eine Vielzahl atmosphärischer Verunreinigungen routinemäßig bestimmt worden sind, sind bisher nur wenige Meßreihen über den Gehalt an freier Schwefelsäure des atmosphärischen Aerosols vorgenommen worden. Dies ist sicherlich nicht auf einen Mangel an geeigneten Analyseverfahren zurückzuführen, sondern vielmehr auf inhärente Schwierigkeiten dieser Meßmethoden, die eine Erfassung im Routinebetrieb so schwierig gestalten.

Tabelle II faßt eine Vielzahl von Verfahren zusammen, die potentiell für die Bestimmung von Schwefel (SO_4^{2-} , HSO_4^- , H_2SO_4 , RSO_3H usw.) im atmosphärischen Aerosol geeignet sind. Einige dieser analytischen Methoden sind eingehend in mehreren Übersichtsartikeln beschrieben worden (FORREST, NEWMAN 1973; WEST et al. 1975; TANNER, NEWMAN 1976; SNYDER et al. 1977; NEWMANN 1978). Den meisten Verfahren ist gemeinsam, daß eine diskontinuierliche Probenahme mittels geeigneter Filter erfolgt. So schied COMMINS (1963) Aerosolteilchen auf Whatman-Filtern nieder und bestimmte die Wasserstoffionen, unter der Annahme, daß die H^+ -Konzentration aus der Schwefelsäure resultiert, durch Titration mit Natriumtetraborat. Unter der Voraussetzung, daß obige Annahme zutrifft, wurde der Gehalt an freier Schwefelsäure im Ballungsgebiet London bestimmt, mit Tagesmittelwerten zwischen 7 und 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. JUNGE u. SCHEICH (1969) sammelten Luftproben ebenfalls mit Whatman-Filtern, bestimmten jedoch die Wasserstoffionenkonzentration sowohl durch Titration als auch durch Bestimmung des pH-Wertes, mit dem Ergebnis, daß die Schwefelsäurewerte nach der Titrationsmethode zwischen 5 und 32 mal höher lagen als nach der pH-Methode. Dies ist ein Hinweis dafür, daß ein beträchtlicher Anteil der Schwefelsäure durch schwache Basen wie Ammoniak oder gew. organische Verbindungen bei der Anreicherung auf dem Filter neutralisiert wird. In der Luft können antagonistische Teilchen aufgrund der hohen Verdünnung koexistieren, bei der Sammlung auf dem Filter werden sie jedoch enger zusammengebracht und können somit leichter in Wechselwirkung treten. Um diesem Problem entgegenzuwirken, wurden die verwendeten Filter mit geeigneten Reagenzien, z. B. Perimidylammonium bromid (PIA-Br), vorbehandelt, welches topochemisch rasch mit der Schwefelsäure reagiert (unter Bildung von $(\text{PIA})_2\text{SO}_4$), bevor eine Wechselwirkung mit den gleichzeitig abgeschiedenen Aerosolkomponenten stattfinden kann (MADDALONE et al. 1975). Das durch thermischen Zerfall des $(\text{PIA})_2\text{SO}_4$ quantitativ freigesetzte SO_2 kann dann nach der Methode von West-Gaeke oder mit einem flammenphotometrischen Detektor bestimmt werden.

Zu den neueren in situ Methoden zählt das bereits in Feldmessungen erprobte Verfahren von COBURN et al. (1978) sowie HUNTZICKER et al. (1978). Es wird vor einen

Tabelle II Prinzipielle Bestimmungsmethoden für die Messung von Schwefel im atmosphärischen Aerosol

Methode	Gemessenes Element bzw. Verbindung	Arbeitsbereich ^{+) bzw. Empfindlichkeit⁺⁺⁾}	Bemerkungen	Autor
Potentiometrische Mikro-Titration	H ⁺	10 ⁻⁴ mol/l +)	Gesamtacidität	BROSSET, FERM 1978
Titration mit Natriumtetraborat	H ⁺	1 µg/m ³	Gesamtacidität	COMMINS 1963
Best. des pH-Wertes	H ⁺	0,005 ppm ++)	Gesamtacidität	MADER et al. 1950
Gelatine-Methode	H ⁺	1 µg/m ³ +++)	Gelatine mit Thymolblau, Gesamtacidität	WALLER 1963
Reaktion des Aerosols mit Eisenschicht	H ⁺			HORSTMAN, WAGMAN, 1967
Reaktion mit Ba Nitrosulfonazo III Chelat u. Best. optischer Dichte	SO ₄ ⁻²	0-10 µg/ml Extrakt ^{+))}	Gesamtsulfat	HOFFER et al. 1979
Photometrisch mit Diethylamin	H ⁺	0,2 µg/m ³ ++)	Gesamtacidität	HUYGEN 1975
Gelatine/BaCl ₂ -Methode	SO ₄ ⁻²	Teilchen r > 0,08 µ	Sulfataerosol	GEORGII et al. 1971

Tabelle II (Fortsetzung)

Methoden	Gemessenes Element bzw. Verbindung	Arbeitsbereich ^{+) bzw. Empfindlichkeit⁺⁺⁾}	Bemerkungen	Autor
Trübungsmessung von (PDA) ₂ SO ₄	SO ₄ ⁻²		Gesamtsulfat	STEPHEN 1970
Methylthymol Blau	SO ₄ ⁻²	1 µg/ml 6-60 µg/ml Extr.	Reaktion in in- erter Atmosphäre	LAZRUS et al. 1966
Bariumchloranilat	SO ₄ ⁻²	13-50 g/ml Extr. +) 2 ppm ++)	Gesamtsulfat, stö- rende Ionen müssen abgetrennt werden.	SCHAFFER, 1967 BERTOLACINI u. BARNEY 1957
Mikrotitration mit Barium Perchlorat nach Mikrodifusion bei 200 °C	SO ₄ ⁻² H ₂ SO ₄		Gesamtsulfat, stö- rende Ionen müssen abgetrennt werden	FRITZ, YAHAMURA 1953
Polarographische Titration	SO ₄ ⁻² H ₂ SO ₄	1 µg/ml ++)	Gesamtsulfat und H ₂ SO ₄	DUBOIS et al. 1969
Reduktion von Sulfat zu H ₂ S und Titration mit Jod	SO ₄ ⁻²	0.05 µg/ml ++)	Gesamtsulfat	LUDWIG, ROBINSON 1965
Reduktion von Sulfat zu H ₂ S und photo- metrische Bestimmung	SO ₄ ⁻²	0-100 µg	Gesamtsulfat	DAVIS, LINDSTROM 1972
Therm. Zersetzung von (PIA) ₂ SO ₄	SO ₄ ⁻² H ₂ SO ₄	1-50 µg +) 0,1 µg ++)	Gesamtsulfat u. Teil- sulfat. SO ₂ wird nach West-Gaeke be- stimmt	MADDALONE et al. 1975 u. 1976, THOMAS et al. 1976

Tabelle II (Fortsetzung)

Methode	Gemessenes Element bzw. Verbindung	Arbeitsbereich ¹⁾ bzw. Empfindlichkeit ⁺⁺⁾	Bemerkungen	Autor
Thermometrische Titration	S(IV), SO ₄ ⁻²		Gesamtsulfat, SO ₂ und SO ₄ ⁻² können nebeneinander bestimmt werden	HANSEN et al. 1976
Thermische Zersetzung von H ₂ SO ₄ zu SO ₃	H ₂ SO ₄	1-50 µg/m ³ +)	SO ₃ wird bei 500 °C mit Cu reduziert	SCARINGELLI, RHEME 1969
Roentgenfluoreszenz	S	0,01 -0,001 µg/m ³ ++)		DZUBAY, STEVENS 1975 JAKLEVIC, WALTER 1977
Flammenphotometrie (FPD) Blitzverdampfung	S	0,06 µg/ml, Extrakt ++)		HUSAR et al. 1975
	HSO ₄ ⁻ , H ₂ SO ₄			ROBERTS, FRIEDLANDER 1976
Gasauswaschung mit thermischer Spezifizierung	S, SO ₄ ⁻² H ₂ SO ₄	1 µg/m ³ ++) für H ₂ SO ₄		HUNTZICKER et al. 1977 1977
Elektrostatische Aerosolauftrennung mit thermischer Spezifizierung	S, SO ₄ ⁻² , H ₂ SO ₄	0,3 µ ³ /ml ++)	Melroy SA 285 Detektor mit 1 ppb Empfindlichkeit	KITTELSON et al. 1977 McKENZIE et al. 1976
Radioaktive Spurenanalyse	SO ₄ ⁻²		Sulfit stört	FORREST, NEWMAN 1977
Micro-Raman-Spektroskopie	HSO ₄ ⁻ , H ₂ SO ₄ , SO ₄ ⁼			ETZ et al. 1977
Laser-Raman	SO ₄ ⁼	10 ppb ++)		STAFFORD et al. 1976

Tabelle II (Fortsetzung)

Methode	Gemessenes Element bzw. Verbindung	Arbeitsbereich ^{+) bzw. Empfindlichkeit⁺⁺⁾}	Bemerkungen	Autor
Aerosol-Mobilitäts Chromatographie	SO ₄ ⁻²	10 ⁻² - 10 ⁻⁵ µg/m ³ ++)	Für Teilchen im Bereich 0,005 bis 0,2 µm	LIU et al. 1978
Ionen-Chromatographie	SO ₄ ⁻²	0,3 µg/ml Extrakt ++)	Sulfit u. Sulfid werden gemeinsam mit SO ₄ ⁻² erfaßt	MULICK et al. 1976
Isotopen-Verdünnungs-Analyse	SO ₄ ⁻²	0,4 - 4 µg S +) 40 ng S/ml ++)		KLOKOW et al. 1974
Gaschromatographie	H ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₃ , R ₂ SO ₃ H	0,5 ng ++)	Derivatisierung mit Diazomethan	PENZHORN, FILBY 1976
Gekoppelte GC/Massenspektrometrie	R ₂ SO ₄	ppb-Bereich +)	Anreicherung auf einem Adsorber	ELLGEHAUSEN 1974
Kontinuierliches FPD-System	SO ₄ ⁻² H ₂ SO ₄	1ppb S ++)	Verwendung eines beheizten "Denuders"	TANNER et al. 1980

schwefelspezifischen FPD-Detektor ein Schwefelgas "denuder" geschaltet und, zur Separierung der Schwefelsäure von ihren Sulfaten, eine thermische Spezifizierung herangezogen. Der "denuder" ist ein innen mit PbO_2 beschichtetes Rohr, in dem selektiv das gasförmige SO_2 und H_2S abgeschieden wird, während das aerosolgebundene Schwefel das Rohr unbehindert passiert. Eine weitere Methode beruht auf der elektrischen Mobilität der Aerosolpartikel (LIU et al. 1978). Die von der Feuchte abhängige Teilchenwachstumsrate wird mit einem Differential-Mobilitätsanalysator bestimmt. Bevor diese Methode in der Außenluft eingesetzt werden kann, sind jedoch weitere Entwicklungsarbeiten erforderlich.

Der vorliegende Bericht befaßt sich mit einer gaschromatographischen Methode, die auf der Methylierung der atmosphärischen Säuren basiert.

2. Gaschromatographische Bestimmung von Schwefelsäure

2.1 Bedingungen für eine quantitative Bestimmung der Schwefelsäure im atmosphärischen Aerosol

Bedingt durch die Reaktivität der Schwefelsäure ist das größte Problem bei der Bestimmung derselben, die Wechselwirkung dieser Mineralsäure mit den vielen im natürlichen Aerosol vorkommenden Verbindungen. Man kann diese Substanzen in zwei Kategorien unterteilen, und zwar einmal in solche mit positiver Wechselwirkung und zum anderen in solche mit negativer Wechselwirkung (SNYDER et al. 1977). Die Erstgenannten führen bei der Messung zu erhöhten Schwefelsäurewerten und die letzteren zu erniedrigten Werten. Es ist daher unumgänglich für eine korrekte Bestimmung der Schwefelsäurekonzentration, die genannten Wechselwirkungen zu vermeiden, wobei die Sammlung der Luftprobe und die Analyse als eine Einheit zu sehen ist.

Für eine Probenahme mittels Filter gilt es in diesem Zusammenhang geeignete Filter auszuwählen und die Ausgangsbedingungen auf die verwendeten Filtermaterialien abzustimmen bzw. zu optimieren. Bei der diskontinuierlichen Sammlung der Probe muß entweder während der Probenahme die Schwefelsäure topochemisch fixiert werden oder nach der Probenahme sofort eine Überführung in ein stabiles Derivat vorgenommen werden, welches sich längere Zeit aufbewahren läßt und mit den gängigen Analysenverfahren gut zu bestimmen ist. Eine solche Analysenmethode ist die Gaschromatographie, die einerseits eine ausgereifte Technik ist und andererseits eine excellente Nachweisempfindlichkeit besitzt. Weitere Vorteile dieser Analysentechnik sind darin zu sehen, daß die zu bestimmende Verbindung aus der Derivatisierungsmischung mittels geeigneter Trennsäulen bzw. Verwendung eines spezifischen Detektors leicht abzutrennen ist. Vorbedingung für eine solche gaschromatographische Bestimmung der Schwefelsäure ist, daß ein flüchtiges Derivat derselben gefunden wird, welches thermisch stabil ist und sich leicht bzw. quantitativ aus der Schwefelsäure darstellen läßt. Geeignete Verbindungen, die diese Forderungen erfüllen, sind die Dialkylester der Schwefelsäure: Sie sind hinreichend flüchtig und zersetzen sich erst bei Temperaturen über 170 °C.

Bei der Überführung der Schwefelsäure in den Alkylester, muß das verwendete Reagenz bzw. die Veresterungsreaktion Bedingungen erfüllen, die folgendermaßen aufgegliedert werden können:

- Das verwendete Reagenz soll einfach und billig herzustellen sein.
- Das verwendete Reagenz soll nur mit Schwefelsäure reagieren oder zumindest eine Reaktionsmischung ergeben, von der das zu analysierende Alkylester leicht abzutrennen ist.
- Die Kinetik der Derivatisierungsreaktion muß so verlaufen, daß Schwefelsäure quantitativ, schnell und irreversibel in den Alkylester überführt wird.
- Die Reaktion mit dem Derivatisierungsmittel soll unter milden Bedingungen (Raumtemperatur, keine Schutzgasatmosphäre, usw.) ablaufen.

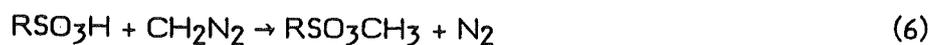
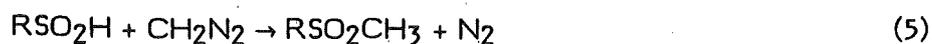
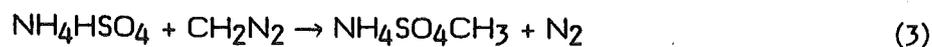
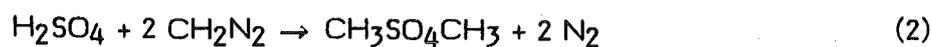
Wie anhand von Vorversuchen gezeigt werden konnte (PENZHORN, FILBY 1976), eignet sich Diazomethan für die Derivatisierung von schwefelsäurehaltigen Aerosolen und die nachfolgende gaschromatographische Anzeige. Gegenstand der vorliegenden Arbeit war es, diese ersten Erfahrungen zu vertiefen und auszubauen mit dem Ziel, eine Methode für die routinemäßige Erfassung der atmosphärischen Schwefelsäure zu entwickeln. Ein Nachteil der Derivatisierung mit Diazomethan ist allerdings von vornherein gegeben und liegt in der Handhabungsgefährlichkeit dieses Reagenzes. Werden jedoch die bekannten Sicherheitsvorkehrungen beachtet, ist die Darstellung und Handhabung des giftigen und unter gewissen Umständen auch explosiven Diazomethans absolut unproblematisch.

2.2 Derivatisierung mit Diazomethan

Diazomethan wird in der organischen Chemie häufig als Methylierungsmittel bei Verbindungen verwendet, die ein sauer reagierendes H-Atom (Protonsäuren) besitzen. Auf diese Weise lassen sich z. B. Carbonsäuren unter schonenden Bedingungen und hohen Ausbeuten in die entsprechenden Methylester überführen:



Ein Vorteil dieser Reaktion ist, daß neben dem Ester nur noch gasförmiger Stickstoff als Reaktionsprodukt entsteht. Außerdem ist die Geschwindigkeit, mit welcher die Reaktion abläuft, hoch. Mit Schwefelsäure und den verwandten Abkömmlingen dieser Protonsäure, reagiert Diazomethan ebenfalls zu den entsprechenden Estern:



R = Methyl, Ethyl, Aryl, usw.

Die Umsetzung von Schwefelsäure mit Diazomethan verläuft dabei quantitativ, wie der Tab. III zu entnehmen ist. Dazu wurde eine bekannte Menge an Schwefelsäure mit

Tab. III Vergleichsbestimmung von Schwefelsäure mit der GC-Methode, IVA und Photometrie. Dabei wurden 5 µl, die 0,1 ng H₂SO₄ = 23,5 g H₂SO₄ enthielten vorgelegt und nach den drei Verfahren die H₂SO₄ -Menge ermittelt.

Probe	GC	IVA ng H ₂ SO ₄	Photometrie
1	21,4	22,8	25,0
2	20,8	22,4	31,2
3	22,9	21,9	19,2
4	20,4	23,1	22,0
5	19,8	24,0	26,1
6	22,5	22,8	17,4
\bar{X}	21,3	22,8	23,5
σ	1,2	0,7	5,0

Diazomethan umgesetzt und das erhaltene Dimethylsulfat im Gaschromatograph analysiert, welcher mit einem verdünnten Dimethylsulfat auf externen Standard geeicht wurde. Die so erhaltenen Schwefelsäurewerte wurden mit den Werten verglichen, die an der gleichen Probe mittels einer Isotopenverdünnungsanalyse, IVA, (KLOKOW, RÖNICKE 1973) und einer photochemischen Sulfatbestimmung (PÖTZL 1974) erhalten wurden. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß alle drei Methoden zu gut übereinstimmenden Ergebnissen führen, wobei allerdings die Fehlerbreite der GC- und der IVA-Methode geringer ist als die der photometrischen Methode.

Weiterhin interessiert, wie die GC-Methode auf die Bestimmung eines H_2SO_4 -Aerosols, gesammelt auf einem Filter, zu übertragen ist, d.h. ob die gesammelte Schwefelsäuremenge, die auf dem Filter abgeschieden ist, durch die Derivatisierung mit Diazomethan auch vollständig erfaßt wird. Durch eigene Versuche, die im nächsten Kapitel näher beschrieben werden, und nach Durchsicht der Literatur (s. z. B. THOMAS et al. 1974) wurde zuerst ein Filter mit einem optimalen Rückhaltegrad für Schwefelsäure ausgewählt (Fluoropore F9) und mit verschiedenen Mengen an 1 N Schwefelsäure belegt. Die Analyse der anschließend mit Diazomethan methylierten und mit Äther heruntergewaschenen Proben ergab, daß mit dieser Methode die Säure zu $98 \pm 5 \%$ zurückgewonnen werden kann. In einer weiteren Versuchsreihe wurden Fluoropore F9 Filter mit einem Schwefelsäureaerosol belegt, welches durch einen Aerosolgenerator erzeugt wurde. Der Generator wurde nach den Literaturangaben (THOMAS et al. 1974) gebaut und mit den dort angegebenen Bedingungen betrieben. Es wurden mehrere Proben nach einer Aufwärmphase von 60 Min. mit einer konstanten Ansaugrate von 2 l/min genommen und die Filter nach einer Sammelzeit von 30 Min auf H_2SO_4 mittels GC und IVA untersucht. In der Tabelle IV sind die Ergebnisse zusammengetragen. Zu sehen ist auch hier die gute Übereinstimmung von GC- und IVA-Methode. Unter der Annahme, daß durch die IVA-Methode 100 % einer vorgelegten Sulfatmenge (in der Form von Schwefelsäure) erfaßt wird, was durch mehrere Arbeiten als gesichert angesehen werden kann (KLOKOW et al. 1979), ergibt sich für die Schwefelsäurebestimmung mit der GC-Methode eine 95 %ige Anzeige der vorgelegten H_2SO_4 -Menge.

Eventuelle Spuren an SO_2 , die auf dem Filter zurückgehalten werden, reagieren mit trockenem CH_2N_2 gemäß

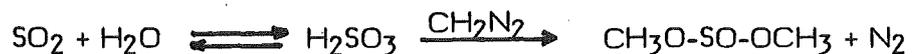


Tab. IV Vergleich von GC- und IVA-Methode bei der Bestimmung von H_2SO_4 -Aerosolen auf Filtern

Filter : Fluoropore F9, $\phi = 47$ mm
Ansaugrate : 2 l/min
Sammelzeit : 30 min

Filter	IVA ng H_2SO_4	GC
1	25,7	22,5
2	21,0	21,9
3	23,1	23,1
4	24,8	24,0
5	26,0	24,0
6	25,1	23,8
\bar{X}	24,3	23,2
ΔX	1,9	0,88

unter Bildung eines recht beständigen, schwefelhaltigen Umsetzungsproduktes, dem Äthylensulfon. In Anwesenheit von Spuren an Wasser entsteht, nach



methylierte schwefelige Säure (HESSE et al. 1957).

Es wurden mehrere Versuche unternommen, um NH_4HSO_4 gaschromatographisch zu erfassen. Hierzu wurde eine gesättigte, wäßrige Lösung von NH_4SO_4 hergestellt, diese mit Diazomethan versetzt und das Reaktionsgemisch in einen Gaschromatographen eingespritzt. Obwohl verschiedene Säulen erprobt wurden, gelang es nicht, selbst bei hohen Temperaturen, einen Peak zu bekommen, der dem $\text{CH}_3\text{NH}_4\text{SO}_4$ eindeutig zugeordnet werden könnte. Dies ist u. a. wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß der Siedepunkt dieser Verbindung für eine GC-Bestimmung zu hoch ist. Andererseits konnte mit Hilfe einer GC/MS-Kombination $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ als Reaktionsprodukt identifiziert werden, welches möglicherweise gemäß Reaktion



gebildet wird. Hieraus ist zu schließen, daß durch die Diazomethan-Methode H_2SO_4 und NH_4HSO_4 nicht von einander getrennt werden können.

Wie ein Gaschromatogramm einer methylierten Schwefelsäure aussieht, ist der Abb. 1 zu entnehmen.

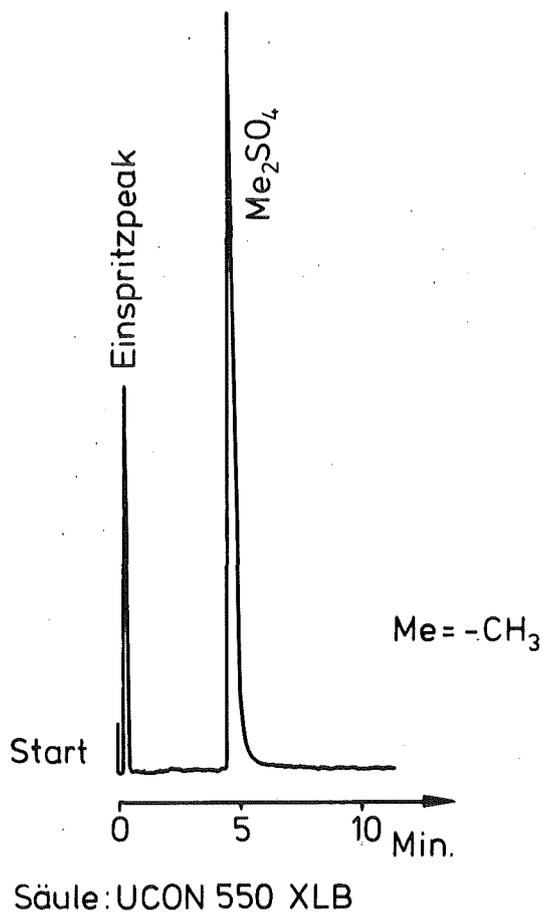


Abb. 1 Gaschromatogramm von methylierter Schwefelsäure.

Es besteht im wesentlichen nur aus dem Einspritzpeak und einem Peak, der auf das Dimethylsulfat der methylierten Schwefelsäure zurückzuführen ist. Da ein Schwefelspezifischer Detektor (FPD) am GC montiert war, werden nur S-haltige Verbindungen angezeigt und dies mit höherer Empfindlichkeit, als mit Universaldetektoren (FID) möglich ist. Das Wegfallen des Lösungsmittelpeaks führt zu einer erheblichen Vereinfachung der Gaschromatogramme. Außerdem werden Überlagerungen des Lösungsmittelpeaks mit den anderen zu messenden Peaks vermieden.

Abb. 2 und 3 zeigen exemplarisch Gaschromatogramme von Mischungen verschiedener schwefelhaltiger Substanzen.

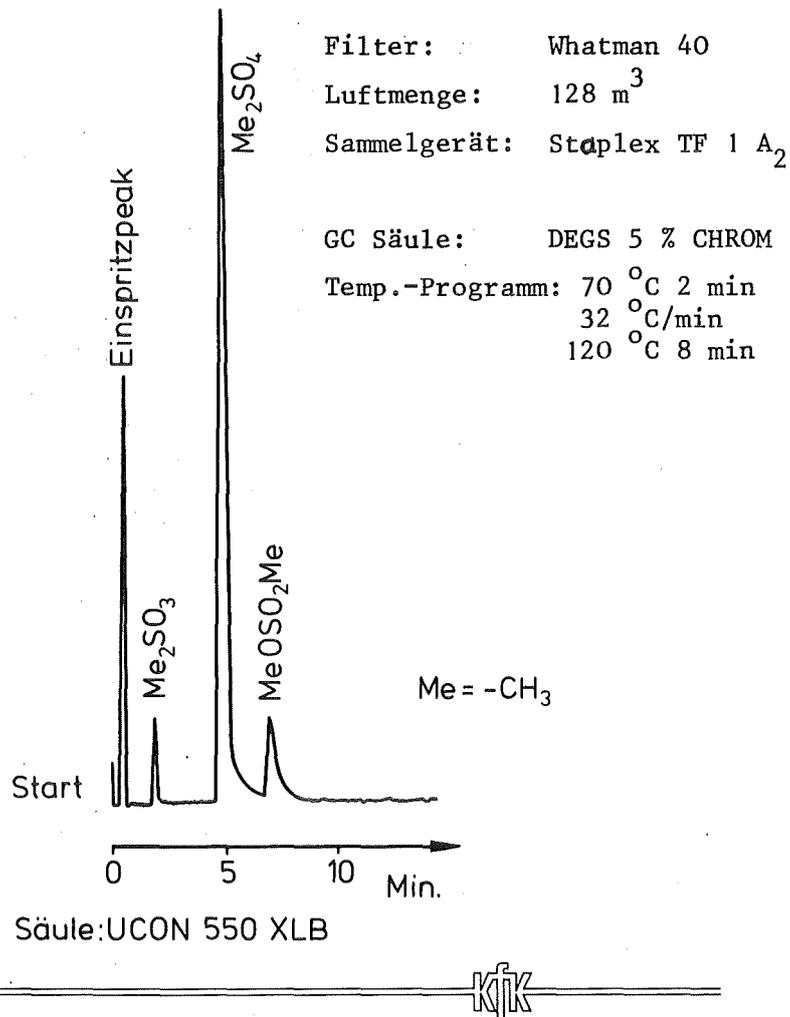


Abb. 2 Gaschromatogramme von methylierter Schwefliger- (0,11 µg/m³), Schwefel-(4,1 µg/m³) und Methansulfonsäure (0,29 µg/m³)

Zur Auswertung der gaschromatographischen Peakfläche wurde ein käuflicher Integrator verwendet, der mit einer Dimethylsulfatlösung in Äther oder Aceton auf externem als

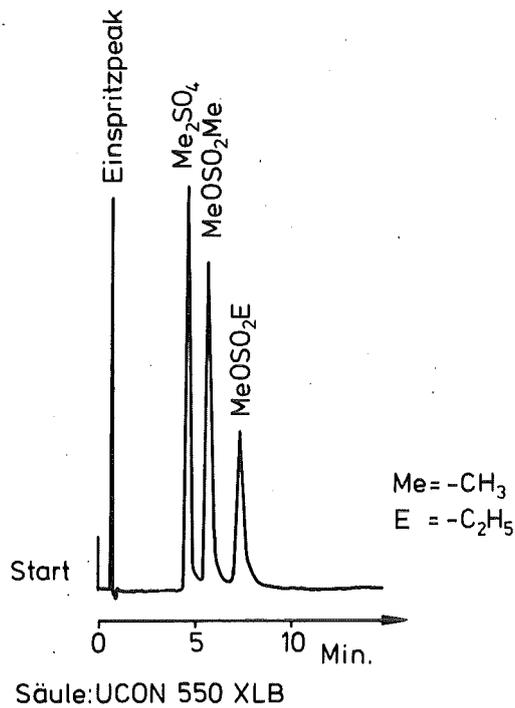


Abb. 3 Gaschromatogramm einer Mischung aus Dimethylsulfat sowie Methan- und Ethansulfonsäure Methylester

Standard geeicht wurde. Als günstig erwies sich dabei eine Konzentration von 2 ng Dimethylsulfat pro μl Eichlösung. Die mit dem FPD erhaltene Peakfläche (R) ist proportional der eingespritzten Menge an Schwefel (S) gemäß der Gleichung:

$$R = S^{n_i}$$

wobei n_i ein Exponent ist, der u.a. von der Brennergaseinstellung abhängig ist und für verschiedene Schwefelverbindungen zwischen 1,5 und 2 schwankt (BURNETT et al. 1977, 1978; FILBY et al. 1975).

2.3. Darstellung des Diazomethans

Die in Abb. 4 aufgezeigte Glasapparatur erwies sich als besonders günstig für die

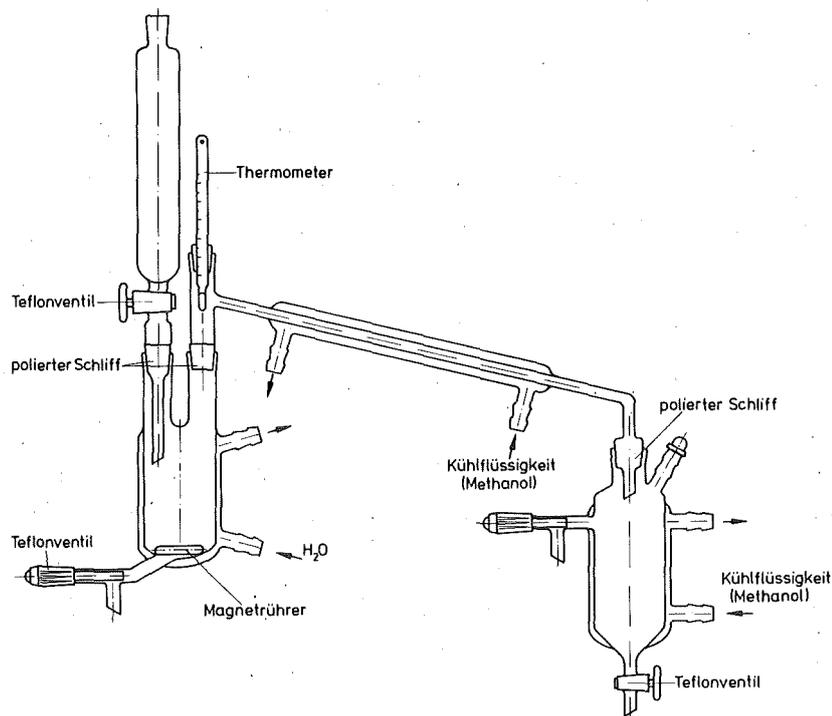


Abb. 4 Apparatur zur Darstellung von Diazomethan

Synthese großer Diazomethanmengen. Hierzu wurde eine Lösung von 6 g KOH, 10 cm³ dest. Wasser, 35 cm³ Diäthylenglykolmonoäthyläther und 10 cm³ Äther in einem 250 cm³ Dreihalskolben mit einem 150 cm³ Tropftrichter, einem Thermometer, einer Destillationsbrücke und einem Magnetprüher vorgelegt. Diese Lösung wurde unter Rühren auf 70 °C aufgewärmt und innerhalb von 20 - 25 Min. eine Lösung von 21,5 g N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonamid in 125 cm³ Äther zugetropft. Es entsteht dabei ein gelbes Destillat, das in einer mit Methanol bei - 5° C gekühlten Vorlage aufgefangen wird. Nach Beendigung der Zugabe der Nitrosoverbindungen wird solange Äther zugetropft, bis das Destillat farblos wird. Man erhält etwa 150 cm³ einer ätherischen Diazomethanlösung, die über KOH im Tiefkühlschrank aufbewahrt wird.

Besonders zu beachten ist, daß die Reaktionsapparatur nur polierte, mit Viton-O-Ring versehene Schliffe besitzen darf (s. Abb. 4) und aufgrund der Gefährlichkeit des Diazomethans ein vor der Glasapparatur aufgestelltes Schutz-Plexiglas empfehlenswert ist.

2.4. Versuche zur Substitution von Diazomethan

Um die gaschromatographische Bestimmung von Schwefelsäure handhabungssicherer zu machen, wurde versucht, Diazomethan durch ein anderes, geeignetes Alkylierungs- oder Silylierungsmittel zu ersetzen, welches spezifisch mit H_2SO_4 reagiert, die Reaktivität wie Diazomethan besitzt aber ohne dessen Gefährlichkeit (explosiv und giftig). In diesem Zusammenhang wurden eine Reihe von Alkylierungs- und Silylierungsmitteln hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit für eine quantitative Derivatisierung der atmosphärischen Schwefelsäure geprüft (s. Tab. V und VI). Die in Tab. VI aufgeführten Reagenzien sind in der Gaschromatographie als Derivatisierungsmittel üblich um beispielsweise organische, nicht flüchtige Verbindungen in flüchtige zu überführen (KASHUTINA et al. 1975). Beispielsweise ist gezeigt worden, daß eine methanolische Lösung von Bortrifluorid geeignet ist für die quantitative Veresterung von Fettsäuren zu den Methylestern (METCALFE, SCHMITZ, 1961). Trimethyloxaniumtetrafluoroborat kann auch in Erwägung gezogen werden, da es in organischer Phase Methylkationen bildet, die mit Sulfat reagieren könnten um Dimethylsulfat zu bilden. Gemäß Literaturangaben ist es bereits gelungen, eine Reihe von anorganischen Anionen bzw. Salze in Trimethylsilylderivate (TMS-Derivat) zu überführen und mittels GC-MS zu identifizieren (BUTTS 1970; BUTTS, RAINEY 1971). Die quantitative Bestimmung von Sulfat gelang bisher nur mit Ammonium Sulfat, welches mit dem Silylierungsmittel BSTFA zum TMS-Derivat reagiert und nicht mit Metallsulfaten. Schwefelsäure wurde in diesen Arbeiten nicht untersucht.

Bei den Experimenten mit Derivatisierungsmitteln wurde der Gaschromatograph gleichzeitig mit zwei Detektoren (FID und FPD) betrieben, welche mit einem Glasausgangssplitter (Verhältnis 10:1) am Säulenende montiert waren. Aufgrund der Luft- und Feuchteempfindlichkeit dieser Reagenzien wurde bei der Derivatisierung unter einer Schutzgasatmosphäre gearbeitet. Trotz umfangreicher Versuche (s. Tab. V) konnte jedoch kein Reagenz gefunden werden, das reproduzierbar ein eindeutiges Derivat der Schwefelsäure bildet und somit anstelle des Diazomethans für die quantitative Bestimmung dieser Substanz eingesetzt werden kann. In allen Fällen zeigten sich im Gaschromatograph mehrere Peaks, die auf Nebenreaktionen des Derivatisierungsmittels mit der Schwefelsäure zurückzuführen sind.

Versuche, anstelle der Papier- bzw. Kunstfaserfilter einen NUPRO-FW Filter, der mit einem $2 \mu m$ Netzelement bestückt ist, einzusetzen, schlugen fehl. Der Rückhaltegrad des eingeschweißten gefalteten Netzelements erwies sich als unzureichend.

Tab. V Derivatisierung von Schwefelsäure, Ammonium Sulfat und Ammonium Hydrogensulfat mit verschiedenen Reagenzien

Derivatisierungsmittel *	Derivat	Lösungsmittel	GC-Säulen	Bemerkungen	
1	BF ₃ Methanol	Me ₂ SO ₄	CH ₃ OH	Degs, SE30, Ucon	Komplexe Reaktionsmischungen mit mehreren Peaks
2	DMF·DEA	E ₂ SO ₄	DMF, DMSO, PYR	"	Schlechte Reproduzierbarkeit"
3	DMF·DMA	MeSO ₄	DMF, DMSO, PYR	"	"
4	Me ⁺	Me ₂ SO ₄	CH ₂ Cl ₂	Ucon, Degs	Säule zerstört
5	HMDS	(SiMe ₃) ₂ SO ₄	THF, DMF, PYR, DMSO, MeCN	SE30, OV17, Degs, Ucon	Komplexe Reaktionsmischungen mit mehreren Peaks
6	BSA	"	"	SE30, OV17	"
7	BSTFA	"	"	"	Schlechte Reproduzierbarkeit"
8	BSFA	"	"	"	Komplexe Reaktionsmischungen mit mehreren Peaks
9	MSTFA	"	"	"	"

* Erläuterungen s. nächste Seite

Tab. VI Legende zu Tab. V

Abkürzung	Chemische Bezeichnung	Formel
DMF	Dimethylformamid	HC(O)NMe_2
THF	Tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
DMSO	Dimethylsulfoxid	Me_2SO
PYR	Pyridin	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
MeCN	Acetonitril	MeCN
DMF·DEA	N,M-Dimethylformamid-diäthylacetal	$\text{Me}_2\text{NCH(OE)}_2$
DMF·DMA	N,M-Dimethylformamid-dimethylacetal	$\text{Me}_2\text{NCH(OMe)}_2$
Me ⁺	Trimethyloxoniumtetrafluoroborat	Me_3OBF_4
HMDS	Hexamethyldisilazan	$\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_3$
BSA	N, O-Bis(trimethylsilyl)acetamid	$\text{Me}_3\text{SiOC(Me) = NSiMe}_3$
BSTFA	N, O-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid	$\text{Me}_3\text{SiOC(CF}_3) = \text{NSiMe}_3$
MSTFA	N-Methyl-N-trimethylsilyl-trifluoracetamid	$\text{CF}_3\text{CON(Me)SiMe}_3$
BF ₃ ·Meth	Bortrifluorid, gelöst in Methanol	$\text{BF}_3\cdot\text{CH}_3\text{OH}$

E = Äthyl, Me = Methyl

2.5 Optimierung der Sammel- und Analysentechnik

Zur Erzielung eines hohen Rückhaltegrades für Schwefelsäure wurden eine Vielzahl von Filtern bei verschiedenen Ansaugeschwindigkeiten, Tages- und Jahreszeiten sowie Wetterlagen untereinander verglichen. Dabei wurden die Erfordernisse der Probenahme in Bezug auf Luftdurchlässigkeit mit in Betracht gezogen. Eine Übersicht über einige der besseren Filter (nicht aufgeführt sind beispielsweise Whatman 40 bzw. 41, Quarzfilter, usw.) sowie der meist verwendeten Ansaugpumpen gibt Tab. VII. Die Filter wurden in offene Filterhalter aus Edelstahl montiert.

Zur Ermittlung eines geeigneten Filters wurden keine reinen, mit einem Generator erzeugte Aerosole verwendet, sondern vielmehr auf Vergleichsmessungen in der Außenluft zurückgegriffen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Laborexperimente oftmals nicht unmittelbar auf Feldmessungen übertragbar sind, da der Rückhaltegrad von vielen z. T. gegenläufigen bzw. synergistischen Effekten (Effekt der Feuchte, des NH_3 , des SO_2 , der Menge bzw. Zusammensetzung der gesammelten Aerosole, der Ansaugeschwindigkeit, usw.) abhängt. Die Filtervergleiche führten zu folgenden Erkenntnissen:

- Unter "high volume sampling" Bedingungen liefern MN 640-Filter höhere H_2SO_4 -Werte als Mitex 5 μm (vgl. Tab. VIII) oder Fluoropore 3 μm , Fluoropore 1 μm und Fluoropore 0,2 μm (vgl. Tab. IX).
- Werden Ansaugvolumen und Durchmesser der Fluoropore-Filter reduziert, die der MN 640 aber beibehalten, dann findet man auf den Fluoropore-Filtern erheblich mehr H_2SO_4 als auf den MN 640-Filtern (s. Tab. X).
- Wird unter Verwendung eines Fluoropore 0,2 μm Filters die lineare Ansaugeschwindigkeit von 157 (cm/s) auf 29 (cm/s) herabgesetzt, dann erhält man am gleichen Meßort, zur gleichen Tagesstunde etwa doppelt soviel H_2SO_4 mit geringerer Ansaugeschwindigkeit (vgl. Tab. XI).
- Bei niedriger Ansaugeschwindigkeit, i. e. ≤ 30 (cm/s), ist der Unterschied im Rückhaltegrad atmosphärischer Schwefelsäure der Filter MN 640, Fluoropore 0,5 μm und Fluoropore 0,2 μm gering (vgl. Tab. XII und XIII).

Daß die Schwefelsäure nicht rasch mit einem Fluoropore-Filter chemisch reagiert, wurde bereits in Abschnitt 2.2 gezeigt. Man darf aber nicht außer acht lassen, daß die Schwefelsäure mit dem Filter auch langsam reagieren könnte. Dies ist von Bedeutung, weil damit zu rechnen ist, daß die Filter während der Probesammlung bis zu einigen Stunden im Einsatz sein müssen und danach auch nicht sofort aufgearbeitet werden können. Daher wurden Filter mit H_2SO_4 beaufschlagt und Viertelsegmente in regelmäßigen Zeitabständen methyliert. Die Filterproben wurden unter Ausschluß der Laborluft in Petrischalen aufbewahrt, um eine Neutralisierung der Säure durch atmosphärische Basen zu vermeiden. Dabei konnte selbst nach Wochen keine Wechselwirkung zwischen Fluoropore-Filtern und der abgeschiedenen H_2SO_4 beobachtet werden. Auf MN-640-Filtern dagegen nahm die Schwefelsäurekonzentration bereits nach einer Woche um ca. 30 % ab (s. Abb. 5). Wahrscheinlich wird das Filterpapier durch die Schwefelsäure langsam angegriffen.

Tabelle VII Zusammenstellung der untersuchten Filter sowie der verwendeten Ansaugpumpen

Name	Typ	Hersteller	Material	Porengröße (μm)	Durchmesser (mm)
Filtrierpapier	MN 640 m	Machery-Nagel	Zellulose-Fasern		185
Nucleopore		Reichert	Polyurethan	0,1	
Fluoropore	FG	Millipore	PTFE auf Polyäthylengewebe	0,2	142,47
"	FH	"	"	0,5	47
"	FA	"	"	1,0	142
"	SL	"	"	3,0	142
Membranfilter	11806	Sartorius	Polytetrafluoroäthylen	0,45	25
Mitex	LS	Millipore	"	5,0	142

Hersteller	Typ	Förderleistung (m^3/h)
Metal Bellows	MB 118	1,68
KNF Neuberger	NKO 135	6
KNF Neuberger	NKO 135.2	12
Rietschle	SKG 250	10 - 30
Rietschle	SKG 180	60 - 80
Staplex	TF 1A.2	60 - 80

Tabelle VIII Vergleich des Rückhaltegrades zwischen einem Mitex 5 µm (142 mm ø) Filter und einem Machery & Nagel MN 640 m (185 mm ø) Filter unter "high volume sampling" Bedingungen

Filter	Sammelzeit	Luftmenge (m ³)	H ₂ SO ₄ (µg/m ³)	CH ₃ SO ₃ H	Wetterlage
Mitex	7.00 - 09.00	57	0,3	0,1	kühl, Nebel
MN 640	7.00 - 09.00	128	1,8	0,4	kühl, Nebel
Mitex	9.30 - 11.30	53,8	1,8	0,06	kühl, Nebel
MN 640	9.30 - 11.30	128	3,9	0,14	kühl, Nebel
Mitex	9.30 - 11.30	55,3	0,6	-	trocken, mild
MN 640	9.30 - 11.30	128	0,7	-	trocken, mild
Mitex	9.30 - 11.30	51	1,9	0,1	feucht, Nieselregen
MN 640	9.30 - 11.30	128	3,3	0,2	feucht, Nieselregen

Tabelle IX Vergleich zwischen MN 640- und verschiedenen Fluoropore-Filtern unter "high volume sampling" Bedingungen

Filter	Luftmenge (m ³)	Zeit	H ₂ SO ₃ (µg/m ³)	H ₂ SO ₄	Wetterbedingungen	Datum
MN 640	128	09.30 - 11.30	0,1	1,4	mild, wolkenlos	27.10.78
Fluoropore 3 µm	126	09.30 - 11.30	1,0	-		
MN 640	128	09.30 - 11.30	0,1	2,1	mild, trüb	31.10.78
Fluoropore 3 µm	130	09.30 - 11.30	-	1,5		
MN 640	128	09.30 - 11.30	0,1	1,4	kalt, klar	03.11.78
Fluoropore 3 µm	118	09.30 - 11.30	-	0,8		
MN 640	128	12.30 - 14.30	0,04	1,2		
Fluoropore 3 µm	118	12.30 - 14.30	0,01	0,6		
MN 640	128	09.30 - 11.30	-	1,3	kalt, kein Nebel	07.11.78
Fluoropore 3 µm	121	09.30 - 11.30	-	2,3		
MN 640	128	12.30 - 14.30	-	1,8		
Fluoropore 3 µm	127	12.30 - 14.30	-	1,1		

Fortsetzung von Tabelle IX

Filter	Luftmenge (m ³)	Zeit	H ₂ SO ₃ (µg/m ³)	H ₂ SO ₄	Wetterbedingungen	Datum
MN 640	128	09.00 - 11.00	-	3,2	kalt, feucht	09.11.78
Fluoropore 1µm	69	09.00 - 11.00	-	2,4		
MN 640	128	12.00 - 14.00	-	2,6		
Fluoropore 1 µm	69	12.00 - 14.00	-	2,2		
MN 640	128	09.00 - 11.00	-	0,7	kalt	10.11.78
Fluoropore 1 µm	69	09.00 - 11.00	-	0,6		
MN 640	128	09.00 - 11.00	0,1	1,2	kalt, zeitweise Nebel	13.11.78
Fluoropore 1 µm	68	09.00 - 11.00	0,1	0,9		
MN 640	128	09.00 - 11.00	0,1	1,4	feucht, mild	14.11.78
Fluoropore 0,2 µm	25	09.00 - 11.00	0,2	1,2		
MN 640	128	12.00 - 14.00	0,2	2,2		
Fluoropore 0,2 µm	24	12.00 - 14.00	0,3	1,7		

Fortsetzung von Tabelle IX

Filter	Luftmenge (m ³)	Zeit	H ₂ SO ₃ (µg/m ³)	H ₂ SO ₄	Wetterbedingungen	Datum
MN 640	128	09.00 - 11.00	0,08	2,1	warm, Regen	16.11.78
Fluoropore 0,2 µm	25	09.00 - 11.00	0,05	1,2		

Tabelle X Vergleich zwischen "high volume sampling" und "low volume sampling"

Filter	Durchmesser (mm)	Luftmenge (m ³)	H ₂ SO ₄ (µg/m ³)	Wetterlage	Datum
MN 640	185	128	0,4	kalt, klar	17.11.78
Fluoropore 0,2 µg	142	32	0,5		
Fluoropore 0,5 µm	47	2,6	5,3		
MN 640	185	128	0,7	mild, trüb	23.11.78
Fluoropore 0,2 µm	142	47	0,5		
Fluoropore 0,5 µm	47	2,6	4,7		
MN 640	185	128	1,0	kühl, leichter Nebel	24.11.78
Fluoropore 0,2 µm	142	36	0,9		
Fluoropore 0,5 µm	47	15	2,1		
MN 640	185	128	0,8		
Fluoropore 0,2 µm	142	34	0,5		
Fluoropore 0,5 µm	47	15	1,9		

Fortsetzung Tabelle X

Filter	Durchmesser (mm)	Luftmenge (m ³)	H ₂ SO ₄ (µg/m ³)	Wetterlage	Datum
MN 640	185	128	2,9	kalt, Sonne, Nacht vorher mit Schnee	28.11.78
Fluoropore 0,2 µm	142	35	1,0		
Fluoropore 0,5 µm	47	2,6	5,7		
MN 640	185	128	1,3		
Fluoropore 0,2 µm	142	38	1,0		
Fluoropore 0,5 µm	47	2,6	7,7		
MN 640	185	128	3,0	kalt, Schnefäll und Sonne	29.11.78
Fluoropore 0,2 µm	142	35	0,8		
Fluoropore 0,5 µm	47	2,6	1,2		
MN 640	185	128	1,0		
Fluoropore 0,2 µm	142	36	1,0		
Fluoropore 0,5 µm	47	2,6	2,4		

Tabelle XI. Einfluß der linearen Ansauggeschwindigkeit auf die Bestimmung der atmosphärischen Schwefelsäure gesammelt auf Fluoropore 0,2 µm Filtern (47 und 142 mm ø)

Datum	Uhrzeit	Luftmenge (m ³)	Durchfluß- rate (m ³ /h)	H ₂ SO ₄ (µg/m ³)
24.11.78	09 - 11	128,0 ¹⁾	64	1,0
	09 - 11	2,6 ²⁾	1,3	2,1
	12 - 14	128	64	0,8
	12 - 14	2,6	1,3	1,9
	09 - 11	128	64	2,9
	09 - 11	2,6	1,3	5,7
	09 - 11	128	64	1,0
	09 - 11	2,6	1,3	2,4
	09 - 11	128	64	0,6
	09 - 11	2,6	1,3	1,3

1) Lineare Ansauggeschwindigkeit 157 (cm/s)

2) Lineare Ansauggeschwindigkeit 29 (cm/s)

Tabelle XII Vergleich zwischen MN 640 und Fluoropore 0,5 µm bei gleichem Ansaugvolumen (Proben von 9 bis 11 Uhr gesammelt)

Filter	Durchmesser (mm)	Luftmenge (m ³)	H ₂ SO ₄ (µg/m ³)	Wetterlage	Datum
MN 640	47	2,5	3,7	kalt, trocken	18.01.79
Fluoropore 0,5 µm	47	2,2	3,5		
MN 640	47	2,5	2,2	kalt und windig	19.01.79
Fluoropore 0,5 µm	47	2,2	3,7		
MN 640	47	1,6	7,8	kalt, feucht	22.01.79
Fluoropore 0,5 µm	47	2,5	10,0		
MN 640	47	2,5	2,1	kühl, leichter Nebel	24.11.79
Fluoropore 0,5 µm	47	2,5	2,1		

Tabelle XIII

Vergleich zwischen den Fluoropore Filtern 0,2 und 0,5 μm bei "low volume sampling" Bedingungen

Filter	Durchmesser (mm)	Luftmenge (m^3)	H_2SO_4 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Wetterlage	Uhrzeit	Datum
Fluoropore 0,5 μm	47	2,2	4,2	kalt, Regen	09 - 11	23.01.79
Fluoropore 0,2 μm	47	2,3	2,3		09 - 11	
Fluoropore 0,5 μm	47	2,2	4,7		12 - 14	
Fluoropore 0,2 μm	47	2,3	3,9		12 - 14	
Fluoropore 0,5 μm	47	2,0	2,3	wolkig, Schnee	12 - 14	24.01.79
Fluoropore 0,2 μm	47	2,2	2,2		12 - 14	
Fluoropore 0,5 μm	47	2,0	2,4		09 - 11	25.01.79
Fluoropore 0,2 μm	47	2,2	2,3		09 - 11	
Fluoropore 0,5 μm	47	2,0	1,4	kalt, klar, Sonne	09 - 11	26.01.79
Fluoropore 0,2 μm	47	2,2	1,4		09 - 11	
Fluoropore 0,5 μm	47	2,2	1,8		12 - 14	
Fluoropore 0,2 μm	47	2,2	1,8		12 - 14	

Fortsetzung Tabelle XIII

Filter	Durchmesser (mm)	Luftmenge (m ³)	H ₂ SO ₄ (µg/m ³)	Wetterlage	Uhrzeit	Datum
Fluoropore 0,5 µm	47	2,0	1,9	mild, klar, Sonne	09 - 11	29.01.79
Fluoropore 0,2 µm	47	2,2	2,0		09 - 11	
Fluoropore 0,5 µm	47	2,1	1,7	leichter Regen	12 - 14	30.01.79
Fluoropore 0,2 µm	47	2,2	1,5		12 - 14	
Fluoropore 0,5 µm	47	2,2	1,6	kalt, feucht	09 - 11	31.01.79
Fluoropore 0,2 µm	47	2,0	1,7		09 - 11	
Fluoropore 0,5 µm	47	2,2	3,6		12 - 14	
Fluoropore 0,2 µm	47	2,0	6,9		12 - 14	

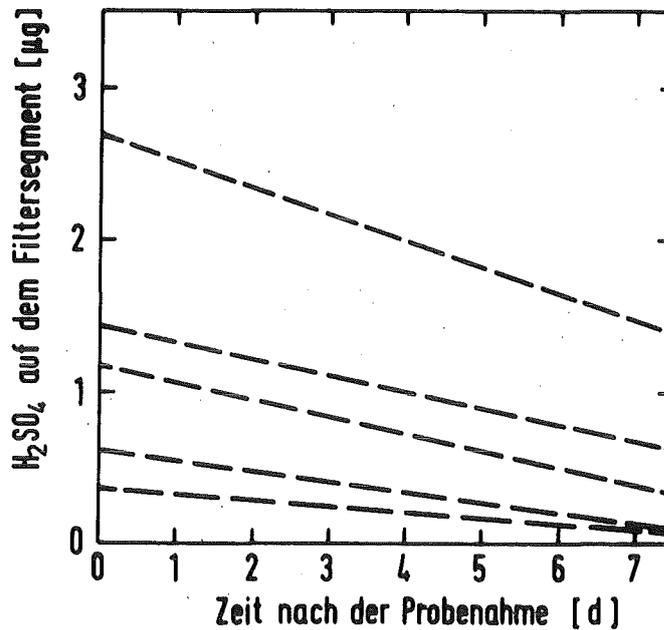


Abb. 5 Bestimmung in Abhängigkeit von der Zeit der Schwefelsäurekonzentration auf jeweils vier Segmenten von fünf MN 640 Filtern, die mit H₂SO₄-Konzentrationen im Bereich 0,3 - 2,7 µg beaufschlagt waren.

2.6 Einfluß von H₂O und NH₃ im Ansauggas auf die Bestimmung von saurem Sulfat

Daß der NH₃-Gehalt bzw. die rel. Feuchte im Ansauggas bei der Filterprobenahme die Bestimmung von saurem Sulfat beeinflussen kann, ist bereits von mehreren Autoren erkannt worden. Beispielsweise haben AHLBERG und WINCHESTER (1978) sowie SINCLAIR et al. (1974) beobachtet, daß sich die mittlere Teilchengröße mehr als verdoppeln kann, wenn die rel. Feuchte von 0 auf ca. 100 % zunimmt, wodurch sich der Rückhaltegrad des Filters scheinbar verbessert. KLOKOW et al. (1979) stellten hinzu fest, daß auf dem Filter vorliegende trockene, saure Sulfate (NaHSO₄, NH₄HSO₄, usw) nur sehr langsam mit im Ansauggas befindlichen NH₃ reagieren, eine Befeuchtung derselben jedoch zu deren raschen, nahezu stöchiometrischen Neutralisierung führt. Daß diese Reaktion wahrscheinlich nicht quantitativ abläuft, geht aus den Ergebnissen von HALES u. DREWES (1979) hervor, die zeigten, daß CO₂ in den in der Atmosphäre üblichen

Tabelle XIV Einfluß der Herabsetzung von der NH_3 - und H_2O -Konzentration im Ansauggas mit einem "perma pure" PD-750 (Fa. Anntechnika) auf die Bestimmung der atmosphärischen Schwefelsäure

Datum	H_2SO_4 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) +		Wetterbedingungen
	Direkte Bestimmung	Nach $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ Herabsetzung*	
18.07.79	7,9	8,4	warm, Sonne u. leichter Wind
19.07.79	1,6	3,9	" " " (25 °C)
20.07.79	1,1	1,9	warm
23.07.79	0,7	1,0	Wolken (20 °C)
03.08.79	1,6	3,2	wechselhaft (ca. 25 °C)
06.08.79	0,3	0,7	bewölkt u. Sonne (25 °C)
07.08.79	0,4	0,5	warm
08.08.79	0,2	0,5	warm, kurzer Regen

* N_2 wird im Gegenstrom mit max. 4 (l/min) durchgeleitet

+ Filter: Fluoropore 0,2 μm mit 25 mm o

Ansaugvolumen: 1,15 m^3

Sammelzeit: 9.30 - 14.30 Uhr

Konzentrationen die Löslichkeit des NH_3 in Wasser deutlich herabsetzt. Eigene Versuche, die in Tabelle XIV aufgeführt sind, befinden sich im Einklang mit diesem Befund. Mit einer Metal-Bellows-Pumpe wurden am gleichen Ort und zur gleichen Zeit Proben mit einem offenen Filterhalter bzw. mit einer Anordnung, die vor dem Filterhalter noch einen Perma-Pure-Minitrockner (MD-250-75, vertrieben von der Fa. Anntechnika) angebracht hatte, gesammelt. Der "Denuder", der mit trockenem N_2 (3-Ringe) bei gleicher Durchflußrate (etwa 4 l/min) wie die des Ansaugstroms betrieben wird, dient zur Herabsetzung von H_2O und NH_3 . Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Luftrocknung/ NH_3 -Entfernung aus dem Ansauggas zu einer erheblichen Erhöhung der gemessenen sauren Sulfat-Werte führen kann. Wahrscheinlich ist dies in erster Linie auf die trocken gewordene Ansaugluft und somit ausbleibender Neutralisierung zurückzuführen. Ein Vergleich verschiedener Meßdaten ist somit nur dann möglich, wenn das Ansauggas genau spezifiziert wird.

Bei einer relativen Feuchte im Bereich 50 - 90 % beträgt - rechnerisch - der NH_3 -Partialdruck, der im Äquilibrium mit dem Aerosol zur Bildung von NH_4HSO_4 führt, etwa 0.2 - 0.4 ppb (LAU und CHARLSON 1977). Obwohl in der Atmosphäre dieser NH_3 -Partialdruck weit überschritten wird, konnten JUNGE und SCHEICH (1969) zeigen, daß die Neutralisation der sauren Teilchen nur sehr langsam stattfindet, da wahrscheinlich die sauren Teilchen von einer inertisierenden Schicht umgeben sind.

3. Größenseparation des atmosphärischen Aerosols

Es wird davon ausgegangen, daß die kleinsten Teilchen in der Atmosphäre, d. h. solche mit Radius 0,2 μm , auch als Aitkenkerne bekannt, in der Atmosphäre kontinuierlich aus der Gasphase gebildet werden (JAENICKE 1980). Ihre Größen-, Massen-, Volumen- und Anzahlverteilung ist in zahlreichen Arbeiten beschrieben worden, die Kenntnisse über ihre chemische Zusammensetzung sind jedoch noch dürftig. WINKLER (1975), TANNER und MARLOW (1977), TANNER u. NEWMAN (1978) sowie TANNER et al. (1979) haben zeigen können, daß diese sich nicht mehr im Bereich der Extinktion atmosphärischer Strahlung befindlichen Teilchen vorwiegend eine Schwefelmasse haben, die vermutlich als Sulfat vorliegt. Da es hier um lungengängige Partikel geht, ist die Kenntnis des Anreicherungsgrades an sauren Sulfaten in diesem Teilchengrößen-Bereich von besonderer Bedeutung.

Zur Trennung der Aerosole in Größenbereiche wurde einem Filterträger ein Winkler-Impaktor (hergestellt gem. Angaben und techn. Zeichnungen vom MPI, Mainz) vorgeschaltet. Die nach einer Sammelzeit von 4 h (10.00 - 14.00 Uhr) erhaltenen Meßergebnisse

wurden mit solchen verglichen, die sich am gleichen Ort und Tag, auch zur selben Zeit jedoch ohne Impaktor, bestimmen ließen (s. Tab. XV). Man erkennt, daß der Anteil der sauren Sulfate im Teilchengrößen-Bereich unter $0,3 \mu\text{m}$ sehr hoch ist, in manchen Fällen sogar 100 % erreicht. Ähnliche Messungen von PRESCHER (1981), allerdings bei einer Probenahmedauer von 24 h, ergaben die höchsten Schwefelsäure-Konzentrationen für den Bereich $0,4 - 1 \mu\text{m}$. Im Hinblick auf das gesamte gemessene Sulfat kommen LEADERER et al. (1978) zu einem Anteil von $54 \pm 18 \%$ im Teilchengrößenbereich $0,03 - 0,3 \mu\text{m}$ und von 85 % im Bereich $< 2,0 \mu\text{m}$. TANNER et al. 1977 und 1979 berichten, daß im Sommer etwa 50 % und im Winter etwa 25 % der gemessenen Sulfate im Teilchengrößen-Bereich $< 0,25 \mu\text{m}$ zu finden sind. Geht man davon aus, daß gem. neueren Untersuchungen bereits sehr kleine Sulfat- bzw. Schwefelsäurekonzentrationen gesundheitsliche Schäden vor allem der Atmungsorgane bewirken können, so wird aus den obigen Ergebnissen die Notwendigkeit weiterer Meßkampagnen deutlich.

4. Langzeitmessungen von H_2SO_4 und SO_4^{2-} in Leopoldshafen

Seit Anfang 1979 wurden die atmosphärischen Schwefelsäure- und Sulfatkonzentrationen auf dem Gelände des Kernforschungszentrums (KfK) routinemäßig erfaßt. Dabei wurde die Sulfatkonzentration nach der von KLOKOW et al. (1973, 1974) entwickelten Isotopen-Verdünnungsanalyse (IVA) bestimmt. Zusätzlich zu den eigenen Schadstoffmessungen werden seit Jahren von der meteorologischen Abteilung des KfK eine Reihe von meteorologischen Daten wie Lufttemperatur, Taupunkt, Windrichtung, Windgeschwindigkeit, Niederschlag usw. an einem 200 m hohen meteorologischen Mast gesammelt. Diese Daten werden mit einer Instrumentierung aufgenommen, die an anderer Stelle schon beschrieben wurde (DILGER u. VOGT 1977). Die gemessenen 10-Minutenwerte wurden für die Sammelzeiten auf Monatsmittelwerte hochgerechnet. Von der Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg (LFU) wird der SO_2 - und Ozon-Gehalt bestimmt. Mit einem Chemieluminiszenzverfahren wurden die Ozonkonzentrationen kontinuierlich gemessen und mit einer spez. Leitfähigkeitsmessung die entsprechenden SO_2 -Werte. Die gemessenen Schadstoffkonzentrationen beziehen sich auf 2 m Meßhöhe. Die Windgeschwindigkeit und die Windrichtung wurden am meteorologischen Mast in 60 m Höhe gemessen. An dieser Stelle wird über erste Ergebnisse aus den durchgeführten Meßkampagnen berichtet. Es wird auch der Versuch unternommen, die erhaltenen Meßwerte zu interpretieren.

Tabelle XV Bestimmung der atmosphärischen Schwefelsäure-Aerosole im Teilchen-
größen-Bereich $< 0,3 \mu\text{m}$.

Datum (1979)	Gesamt H_2SO_4 (T) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$< 0,3 \mu\text{m}$ H_2SO_4 (I)* ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	I/T
07.08	0,40	0,32	0,80
08.08	0,22	0,11	0,50
10.08.	0,89	1,06	1,19
20.08	2,64	2,05	0,78
22.08.	0,40	0,20	0,50
23.08.	0,27	0,13	0,48
05.09.	0,23	0,30	1,30
06.09.	0,20	0,31	1,55
10.09.	0,37	0,27	0,73
11.09.	2,52	2,29	0,91
12.09.	1,41	1,16	0,82
13.09.	4,10	3,75	0,91
14.09.	1,09	0,31	0,28

* Filter: Whatman 41 mit 70 mm
Ansaugvolumen: $39,5 \text{ m}^3$
Abscheidegrenze: $< 0,3 \mu\text{m}$
Sammelzeit: 4 h (10.00 - 14.00 Uhr)

Das Gelände des KfK liegt etwa 10 km nördlich von Karlsruhe in einem ausgedehnten Waldgebiet des Rheintals, welches im Osten in ca. 9 km Entfernung durch die bis zu 150 m hohen Hügel des Kraichgau und im Westen in ca. 30 km Entfernung durch die bis zu 600 m hohen Berge des Pfälzer Waldes begrenzt ist. Die Talsohle ist eben und verläuft von SW nach NO. Entsprechend dieser Topographie weist die Windrichtungsverteilung am Meßort ein ausgeprägtes Maximum im SW und ein Nebenmaximum im NO auf. Im Norden des Meßortes liegt ländliches Gebiet. Größere Emittenten finden sich in dieser Richtung erst in den Ballungsgebieten Speyer (25 km) bzw. Mannheim -Ludwigshafen (45 km). Verteilung und Umfang der nahe bzw. ferner liegenden SO₂-Emittenten sind von AHRENS und NESTER (1977) ausführlich beschrieben worden (s. auch Lageplan Anhang A). Dabei ragen besonders ein etwa 500 m östlich des Mastes befindliches Heizwerk sowie die großen im SW liegenden industriellen Quellen und die Flächenquelle der Stadt Karlsruhe heraus. In Anbetracht der in dieser Gegend üblichen Windrichtung und -stärke (> 10 km/h) und unter Zugrundelegung einer mittleren Abbaurate von 11 - 14 % für die Oxidation von SO₂ zu Sulfat ist der Schluß möglich, daß die im KfK-Gelände gemessene SO₂-Belastung auch für die zur 10 km entfernte Stadt Karlsruhe repräsentativ ist. Obschon sich das KfK-Gelände in einer ländlichen Gegend befindet, besteht kein Zweifel, daß es sich um ein belastetes Gebiet handelt (vgl. Tabellen XVI - XX). Die mittlere Gesamtschwefel-Konzentration der Aerosole in einem Reinluftgebiet beträgt beispielsweise nur 0.027 µg/m³ (FLYGER u. HEIDAM 1978), im süddeutschen Raum liegt die mittlere Sulfat-Konzentration in weitgehend unbelasteten Gegenden bei etwa 5 µg/m³ (UBA). Eine ähnliche Feststellung gilt auch für SO₂. In der unverschmutzten Atmosphäre über dem Kontinent ist nur eine SO₂-Konzentration von etwa 15 µg/m³ im Winter und etwa 10 µg/m³ im Sommer zu erwarten, d.h. gut unter 20 µg/m³ im Jahresmittel (GEORGII, 1981).

Die Monatsmittelwerte der in den Jahren 1979 und 1980 gemessenen Schadstoffkonzentrationen und der gleichzeitig ermittelten meteorologischen Daten sind in Tabellen XVI bis XIX zusammengetragen. Daraus ist zu entnehmen, daß die Konzentrationen für Schwefeldioxid in den Wintermonaten Januar und Februar deutlich höher liegen als in den Sommermonaten Mai bis August. Eine jahreszeitliche Schwankung ist auch für die Ozonkonzentration zu beobachten, mit einem Maximum derselben in den Monaten Juni und Juli bzw. einem Minimum in den Monaten Januar bis März. Zwei Maxima dagegen sind für die Sulfat- und Schwefelsäurekonzentrationen - die in den Abbildungen auf S. A18 und A19 besonders aufgeführt sind - zu erkennen. Den hohen Sulfat- und Schwefelsäurewerten im Februar folgen ähnlich hohe Konzentrationen dieser Spezies in den Monaten Juni und Juli. Während die Maxima im Sommer mit hohen Ozonkonzentrationen zusammenfallen, ist bei dem Maximum im Winter eine hohe SO₂-Emission zu beobachten. Die in den Tab.

XVI und XVIII aufgeführten Maximalkonzentrationen für die atmosphärischen Sulfat- und Schwefelsäurekonzentrationen wurden alle an Tagen mit hohen Ozongehalten gemessen, die sich fast immer um die Mittagszeit einstellten und Werte bis zu $230 \mu\text{g O}_3/\text{m}^3$ erreichten (Sommer). Parallel dazu wurden die höchsten Schwefelsäure- und Sulfatkonzentrationen ebenfalls öfters um die Mittagszeit gemessen, besonders bei starker Sonneneinstrahlung (hoher Sonnenscheindauer und -intensität). Typische tageszeitliche Schwankungen dieser Spezies sind exemplarisch in Abb. 6 und 7 sowie Tabelle XIX aufgetragen. Zu erkennen sind Peaks um die Mittagszeit (insbesondere der H_2SO_4) und ein Absinken der $\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen in den Nacht- und Morgenstunden. Dabei kann die Schwefelsäure bis zu 100 % des Gesamtsulfats ausmachen. Die oftmals starke Erhöhung der Schwefelsäure- und der Sulfatkonzentration bei starker Sonneneinstrahlung deuten auf einen photochemischen Bildungsmechanismus dieser Spezies hin. Sowohl in der Bundesrepublik als auch in anderen europäischen Ländern werden seit längerer Zeit während der sonnenreichen Monate im Sommer episodenhaft hohe Ozonkonzentrationen beobachtet, die als sicherer Indikator für sogenannten "Photochemischen Smog" gelten (BECKER et al. 1978). Auch der sporadische Einfluß emissionsstarker Quellen (z. B. Kraftwerke) auf die SO_2 -Konzentrationsverteilung bzw. den sich aus dem SO_2 durch luftchemische Reaktionen bildenden Produkte muß mit berücksichtigt werden. Bekanntlich findet nämlich ein weiträumiger Transport von Luftverunreinigungen im wesentlichen innerhalb der bis etwa 1000 m Höhe reichenden atmosphärischen Grenzschicht statt.

Bemerkenswert ist, daß die beobachteten Minimalkonzentrationen keinen so großen Schwankungen wie die Monatsmittelwerte und die Maximalkonzentrationen unterworfen sind. Für den Meßzeitraum konnte eine durchschnittliche Minimalkonzentration (sie bilden ca. 30 % gemessene Daten) für Sulfat von $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. für H_2SO_4 von $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ermittelt werden. ROBINSON und ROBBINS (1972) errechneten eine durchschnittliche Sulfatkonzentration von $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ der unbelasteten Troposphäre, welche sich mit der in dieser Arbeit ermittelten durchschnittlichen Minimalkonzentration deckt. Entsprechende Daten für die atmosphärische H_2SO_4 -Konzentrationen liegen bisher noch nicht vor. Geht man davon aus, daß die Minimalwerte der Schwefelsäure- und Sulfatkonzentration in etwa den Werten der reinen kontinentalen Atmosphäre entsprechen, dann liegt mit $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ etwa 20 % des Sulfats als freie Schwefelsäure vor.

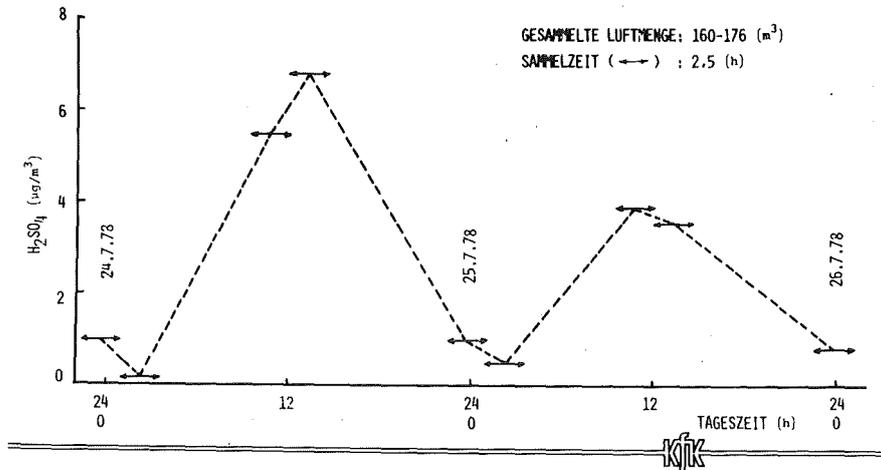


Abb. 6 Tag/Nacht-Gang der atmosphärischen H₂SO₄

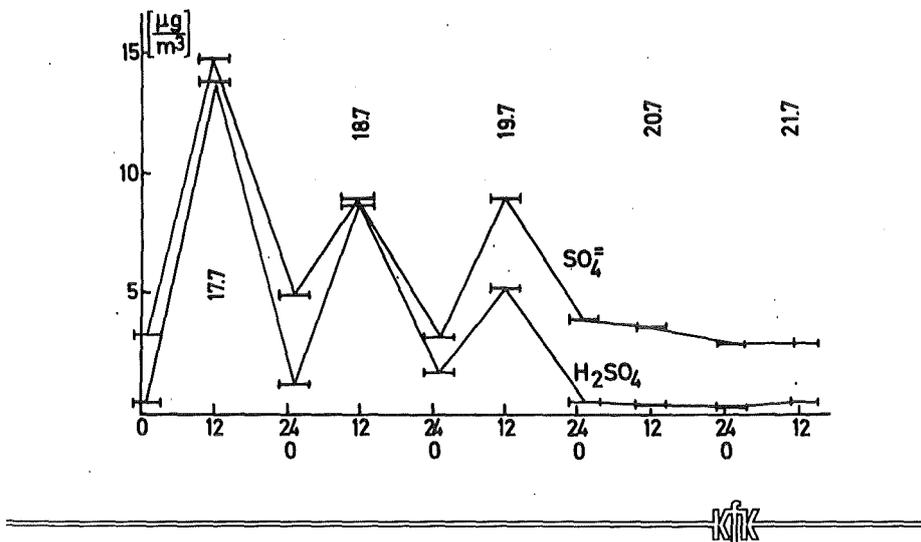


Abb. 7 Tag/Nacht-Gang der Sulfat- und H₂SO₄-Konzentration in der Atmosphäre (Juli 79)

Tabelle XVI

H₂SO₄- und SO₄-Messungen in Leopoldshafen (in µg/m³) im Jahr 1979

Monat	Anzahl Mess.	Schwefelsäure				Sulfat				\bar{x}_2/\bar{x}_1	H ₂ SO ₄ Max./ \bar{x}	SO ₄ Max./ \bar{x}
		\bar{x}_1	Δx_1	Max.	Min.	\bar{x}_2	Δx_2	Max.	Min.			
1	14	2.90	1.88	7.80	0.90	/	/	/	/	/	2.70	/
2	14	3.90	4.24	15.90	0.50	18.76	14.25	44.70	3.70	4.86	4.10	2.40
3	19	0.70	0.93	3.80	0.20	5.40	4.22	17.20	2.00	7.50	5.30	3.20
4	7	1.00	0.85	2.70	0.30	10.60	6.72	23.30	2.70	11.40	2.70	2.20
5	11	2.40	1.90	6.60	0.80	6.03	3.18	12.10	1.20	4.19	2.90	2.90
6	9	5.70	4.36	15.60	1.30	13.88	8.37	32.90	2.00	2.44	2.70	2.40
7	39	3.10	2.59	10.10	0.30	12.02	5.78	30.00	2.70	3.89	3.30	2.50
8	41	1.40	2.15	12.40	0.10	7.13	4.51	19.20	1.10	5.17	8.90	2.70
9	36	1.70	1.55	5.90	0.20	11.50	5.45	26.00	2.20	6.89	3.50	2.30
10	41	1.00	0.98	4.40	0.20	8.41	3.63	16.70	0.90	7.79	4.00	2.00
11	32	0.90	0.54	2.20	0.10	7.58	5.58	19.50	1.00	6.71	2.40	2.60
12	18	1.50	0.50	2.40	0.70	4.67	2.50	8.40	1.40	3.11	1.60	1.80

 \bar{x} = Mittelwert Δx = Standardabweichung

Tabelle XVII Zusammenfassung der Meßergebnisse in Leopoldshafen im Jahr 1979

Monat	H ₂ SO ₄	SO ₄	SO ₂	O ₃	Tau- punkt	Relative Feuchte	Wind- richtung	Wind- stärke	Vektor- fahne	Temp.	Nieder- schlag
	x	x	x	x	2 m						
	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	C	%	Grad	m/s	Grad	°C	mm
1	2.9	/	170	/	-3.50	86.8	135	3.9	5.72	-1.6	8.8
2	3.9	18.8	120	/	0.60	89.1	166	3.7	4.35	2.2	75.2
3	0.7	5.4	/	13	2.90	77.2	227	5.5	5.22	6.6	15.6
4	1.0	10.6	70	47	0.70	68.2	226	4.2	5.94	6.1	6.9
5.	2.4	6.0	50	47	4.90	64.6	181	3.8	6.95	11.3	28.8
6	5.7	13.9	30	51	12.60	71.6	219	3.3	5.94	17.8	14.1
7	3.1	12.0	60	51	10.60	64.3	218	3.6	5.85	17.4	33.7
8	1.4	7.1	30	35	11.70	76.6	197	3.9	4.99	16.2	42.8
9	1.7	11.5	60	44	9.90	73.4	225	3.3	5.54	14.6	27.1
10	1.1	8.4	70	11	7.60	80.0	124	3.3	6.03	10.9	17.2
11	0.9	7.6	70	12	3.90	88.2	193	4.4	4.81	5.7	33.0
12	1.5	4.7	70	7	4.60	76.4	225	6.4	4.20	8.5	31.3

x = Mittelwert

Tabelle XVIII H₂SO₄- und SO₄-Messungen in Leopoldshafen (in µg/m³) im Jahr 1980

Monat	Anzahl Mess.	Schwefelsäure				Sulfat				\bar{x}_2/\bar{x}_1	H ₂ SO ₄ Max./ \bar{x}	SO ₄ Max./ \bar{x}
		\bar{x}_1	Δx_1	Max.	Min.	\bar{x}_2	Δx_2	Max.	Min.			
1	39	1.6	0.7	3.3	0.6	8.3	5.7	22.8	2.0	5.1	2.1	2.7
2	11	5.2	6.7	18.5	0.3	16.0	8.1	34.0	4.6	3.0	3.6	2.1
3	35	1.5	1.9	10.7	0.1	8.5	6.5	24.6	0.7	5.6	7.1	2.9
4	29	1.0	0.5	2.1	0.1	8.1	5.0	18.0	1.2	8.1	2.1	2.2
5	23	1.7	1.2	4.4	0.1	7.6	3.8	14.4	1.7	4.4	2.6	1.9
6	31	2.3	3.0	15.0	0.3	7.2	4.4	19.3	2.2	3.1	6.5	2.7
7	40	4.9	6.8	30.2	0.3	12.9	9.3	30.0	1.5	2.6	6.2	2.3
8	35	1.9	4.5	25.8	0.5	15.0	10.2	41.9	3.2	7.9	13.6	2.8
9	38	2.1	1.7	5.4	0.0	13.0	6.2	29.2	4.1	6.1	2.6	2.3

x = Mittelwert

x = Standardabweichung

Tabelle XIX Zusammenfassung der Meßergebnisse in Leopoldshafen im Jahr 1980

Monat	H ₂ SO ₄	SO ₄	SO ₂	O ₃	Tau- punkt	Relative Feuchte	Wind- richtung	Wind- stärke	Vektor- fahne	Temp.	Nieder- schlag
	\bar{x}	\bar{x}	\bar{x}	\bar{x}	2 m						
	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	C	%	Grad	m/s	Grad	°C	mm
1	1.6	8.3	100	/	-1.60	83.9	169	4.2	5.53	0.7	50.7
2	5.2	16.0	60	/	-1.80	78.6	120	2.9	4.71	1.5	0.1
3	1.5	8,5	/	/	2.10	74.4	169	4.2	5.77	6.3	26.50
4	1.0	8.1	/	/	2.60	56.2	191	4.1	6.63	8.2	40.3
5	1.7	7.6	/	/	5.30	60.6	140	4.5	6.88	12.8	17.1
6	2.3	7.2	/	/	11.00	73.6	199	4.4	6.24	15.7	30.9
7	4.9	12.9	/	/	/	/	221	2.3	6.27	15.6	10.3
8	1.9	15.0	/	/	/	/	200	4.0	5.87	18.3	36.7
9	2.1	13.0	/	/	/	/	173	4.0	5.51	15.5	10.3

x = Mittelwert

Tabelle XX Tag-/Nacht-Gang der H₂SO₄- und Sulfatkonzentration in Leopoldshafen im Juli 1980. Mittelwerte einiger meteorologischer Daten sind ebenfalls aufgeführt.

Datum	Uhrzeit	H ₂ SO ₄	SO ₄	Temp.	Tau- punkt	Relative Feuchte	Wind- richtung	Wind- stärke	Vektor- fahne	Nieder- schlag
		µg/m ³	µg/m ³	°C	°C	%	Grad	m/s	Grad	mm
1.7	10 - 14	2.7	9.0	14.2	9.0	70.86	225	5.4	5.1	0
1 - 2.7	22 - 02	3.5	6.8	14.2	9.0	70.86	225	5.4	5.1	0
2.7	10 - 14	3.6	12.9	12.0	10.8	92.35	230	7.3	5.8	7.03
2 - 3.7	22 - 02	2.0	9.1	12.0	10.8	92.35	230	7.3	5.8	7.03
3.7	10 - 14	1.3	9.8	13.9	12.3	90.06	238	4.7	4.1	4.83
3 - 4.7	22 - 02	3.2	15.7	13.9	12.3	90.06	238	4.7	4.1	4.83
4.7	10 - 14	7.3	28.0	15.8	11.7	76.57	233	3.4	6.1	0.02
7.7	10 - 14	2.1	3.9	17.0	12.7	75.77	211	4.7	4.4	1.47
7 - 8.7	22 - 02	2.8	3.9	17.0	12.7	75.77	211	4.7	4.4	1.47
8.7	10 - 14	3.2	5.2	15.7	13.7	87.88	206	4.6	5.1	7.74
8 - 9.7	22 - 02	0.4	2.2	15.7	13.7	87.88	206	4.6	5.1	7.74
9.7	10 - 14	0.8	8.2	15.0	11.3	78.50	233	0.9	5.6	0
9 - 10.7	22 - 02	3.4	12.4	15.0	11.3	78.50	233	0.9	5.6	0

Tabelle XX (Fortsetzung)

Datum	Uhrzeit	H ₂ SO ₄	SO ₄	Temp.	Tau- punkt	Relative Feuchte	Wind- richtung	Vektor- fahne	Nieder- schlag
		µg/m ³	µg/m ³	°C	°C	%	Grad	Grad	mm
10.7	10 - 14	5.3	5.6	13.4	11.0	85.37	232	6.6	1.71
10 - 11.7	22 - 02	6.5	6.9	13.4	11.0	85.35	232	6.6	1.71
11.7	10 - 14	12.8	10.7	12.4	11.7	95.49	228	5.7	23.37
14.7	10 - 14	3.5	4.2	15.7	14.4	91.97	219	6.4	3.20
14 - 15.7	22 - 02	1.0	1.5	15.7	14.4	91.97	219	6.4	3.20
15.7	10 - 14	2.1	2.4	15.3	14.7	96.21	234	5.6	30.02
15 - 16.7	22 - 02	1.2	6.0	15.3	14.7	96.21	234	5.6	30.02
16.7	10 - 14	4.4	7.7	13.6	10.8	83.15	277	5.5	1.13
16 - 17.7	22 - 02	3.9	5.9	13.6	10.8	83.15	277	5.5	1.13
17.7	10 - 14	18.8	14.4	12.7	7.3	69.51	238	7.5	0
17 - 18.7	22 - 02	30.2	31.2	12.7	7.3	69.51	238	7.5	0
18.7	10 - 14	26.2	26.4	14.4	9.7	73.33	221	5.2	3.26
22.7	10 - 14	7.0	12.9	12.7	7.2	69.13	356	9.5	0
22 - 23.7	22 - 02	2.2	23.01	12.7	7.2	69.13	356	9.5	0

Tabelle XX (Fortsetzung)

Datum	Uhrzeit	H ₂ SO ₄	SO ₄	Temp.	Tau- punkt	Relative Feuchte	Wind- richtung	Wind- stärke	Vektor- fahne	Nieder- schlag
		µg/m ³	µg/m ³	°C	°C	%	Grad	m/s	Grad	mm
23.7	10 - 14	0.3	13.2	15.8	10.3	69.76	60	0	7.6	0
23 - 24.7	22 - 02	1.7	25.7	15.8	10.3	69.76	60	0	7.5	0
24.7	10 - 14	0.9	23.8	19.5	14.3	71.88	266	2.6	7.3	0.02
24 - 25.7	22 - 02	2.9	16.7	19.5	14.3	71.88	266	2.6	7.3	0.02
25.7	10 - 14	1.0	25.8	22.3	15.7	66.22	62	3.9	7.6	0.02
28.7	10 - 14	1.3	23.9	/	/	/	/	/	/	/
28 - 29.7	22 - 02	1.9	36.0	/	/	/	/	/	/	/
29.7	10 - 14	1.2	32.5	22.3	17.2	72.86	99	4.2	7.4	9.31
29 - 30.7	22 - 02	1.2	6.3	22.3	17.2	72.86	99	4.2	7.4	9.31
30.7	10 - 14	0.5	6.7	18.8	13.6	71.75	256	5.2	6.2	0.02
30 - 31.7	22 - 02	0.4	4.6	18.8	13.6	71.75	256	5.2	6.2	0.02
31.7	10 - 14	15.9	15.4	18.3	12.2	67.54	300	2.5	8.5	0
31.7 -1.8	22 - 02	0.8	8.7	18.3	12.2	67.54	300	2.5	8.5	0

Für die Wintermonate kann kein klarer Tagesgang für die gemessenen Spezies angegeben werden. Maximale SO_4 - und H_2SO_4 -Konzentrationen können nachts sowie tagsüber auftreten, wobei allerdings die Maxima am Tage überwiegen. Dies deutet auf eine andere Bildungsweise dieser Produkte hin. Da im Winter die Maximalkonzentrationen dieser Verbindungen nicht bei sonnenreichen Tagen gemessen wurden, kann das Vorherrschen eines photochemischen Bildungsmechanismus ausgeschlossen werden, wodurch heterogene Mechanismen an Bedeutung gewinnen dürften.

Eine eindeutige Korrelation zwischen den gemessenen $\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen und den gleichzeitig aufgenommenen meteorologischen Daten ist auf den ersten Blick nicht zu erkennen (s. Tab. XVII, XIX und XX). So ist kein meßbarer Einfluß von Niederschlag auf die gemessene SO_4 -/ H_2SO_4 -Konzentrationen festzustellen und die am Meßort vorherrschenden Windgeschwindigkeiten, mit einem Maximum im Wintermonat Dezember, führen ebenfalls zu keiner signifikanten Änderung der gemessenen Konzentration (für die aufgeführten Meßzeiträume und über das Jahr gesehen, liegt die Hauptwindrichtung in einem Sektor um Südwest, d. h. $215 - 225^\circ$, mit einer Häufigkeit von 12,9 %). Hohe Windgeschwindigkeiten, die eine starke Durchmischung der Atmosphäre bewirken, sollten zu geringeren Schadstoffkonzentrationen führen, was für die $\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen aber nicht beobachtet wurde. Hohe Niederschläge in den Wintermonaten scheinen keine verstärkte Auswaschung der gemessenen Spezies zu bewirken. Die Änderungen der Lufttemperatur sind über den gesamten Meßzeitraum mit einer signifikanten Änderung der SO_2 -Konzentrationen verbunden (s. Tab. XVII und XIX). Diese direkte Abhängigkeit ist eine Funktion der unterschiedlichen Heitztätigkeiten in den verschiedenen Monaten. Im Sommer liegen die SO_2 -Konzentrationen zwar deutlich niedriger als in den Wintermonaten, aber immer noch auf einem solch hohen Niveau, daß für das ländliche Gebiet, auf dem das KfK liegt, eine Vorbelastung durch das nahe Ballungsgebiet Karlsruhe angenommen werden kann. Auch die vorherrschenden Windrichtungen bekräftigen diese Annahme. Wie bereits erwähnt, ist der Meßort nordöstlich von Karlsruhe und damit genau in der Hauptwindrichtung, welche die Abluftfahne dieses Ballungsgebietes auf das Gelände der KfK zutreibt.

Den hohen SO_2 -Konzentrationen im Januar folgen hohe $\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Werte im darauffolgenden Monat Februar (s. Tab. XVII und XIX). Die für das Jahr 1979 gewonnenen Jahresmittelwerte betragen für Sulfat 9,6 4,2 und für H_2SO_4 2,2 1,5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Im Vergleich zu analogen Messungen, die an 14 Meßstationen des Umweltbundesamtes im Zeitraum 1973-78 durchgeführt worden sind, zeigt sich, daß der gemessene Sulfat-Jahresmittelwert eher den höheren zugeordnet werden kann (UMWELT-

BUNDESAMT). Messungen im Bereich Berlin-Dahlem ergaben für das Jahr 1977 einen Schwefelsäure-Jahresmittelwert von $1,39 \pm 0,51$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (PRESCHER, 1981). Ein Vergleich des für 1979 ermittelten H_2SO_4 - und SO_2 -Mittelwertes ergab, daß die Schwefelsäure im Jahresmittel etwa 3 Gew.-% des gemessenen Schwefeldioxids ausmacht. Die Messungen von BENARIE et al. (1976) in Straßburg im Jahre 1975 führten zu einem sehr ähnlichen Ergebnis.

5. Messung des atmosphärischen Schwefelsäuregehaltes im Ballungsgebiet Frankfurt am Main

Vom 18. bis 23. März 1980 wurde gemeinsam mit dem Meteorologischen Institut der Universität Frankfurt ein Meßprogramm zur Ermittlung des Konzentrationsverlaufes der wichtigsten atmosphärischen Schadstoffe in der Innenstadt von Frankfurt durchgeführt. Von der KfK wurde der Schwefelsäuregehalt nach der gaschromatographischen Methode bestimmt, die restlichen Daten (s. Tabelle XXI bzw. Anhang B) ermittelte die automatische Meßstation der Universität Frankfurt. Alle Werte wurden auf gleicher Höhe und am gleichen Ort (Dach der Meteorologie) gemessen. Eigens für die Meßkampagne wurde ein Schaltkasten konzipiert, der es gestattet automatisch die Filterproben zu wechseln. Als Filter dienten Fluoropore FG Gilter mit einem Durchmesser von 47 mm und als Ansaugpumpe eine Neuberger Teflonmembranpumpe. In dem genannten Meßzeitraum wurden 30 Filterproben erhalten, die sofort nach der Probenahme luftdicht verpackt wurden und mit der Post bzw. PkV nach dem KfK transportiert worden sind. In unserem Labor wurden sie dann unverzüglich mit Diazomethan derivatisiert und bis zur Bestimmung im Tiefkühlschrank aufbewahrt. Während der aufgeführten Sammelzeiten wurde ein Luftvolumen von 4 - 5 m^3 angesaugt.

Daß eine leichte Korrelation zwischen Temperatur und H_2SO_4 -Konzentration besteht, ist den Daten in Tab. XXI zu entnehmen. Bei Temperaturen unter 4 °C nimmt das $(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_2) \times 100$ -Verhältnis besonders niedrige Werte an, i.e. < 0,5 %. Auf die Abhängigkeit der Sulfat-Werte von der Temperatur weisen insbesondere auch HOSEIN et al. hin in einer Fallstudie, die in Lebanon und Asconia, Connecticut, einem relativ wenig verunreinigten Gebiet, durchgeführt wurde. Möglicherweise werden bei höherer Temperatur die kinetischen Vorgänge beschleunigt, die zur Oxidation des SO_2 führen.

Eine starke Korrelation zwischen der O_3 - und der H_2SO_4 -Konzentration, wie sie beispielsweise PENKETT (1978) in Harwell beobachtet hat, ist aus den Meßergebnissen der

Tabelle XXI Schadstoffmessungen im Ballungsgebiet Frankfurt/Main in der Zeit vom 18.03. bis zum 23.03.1980

Probe	Zeit	Wind- richtung	Wind- stärke	Temp.	RF	Staub	C _n H _m	O ₃	NO _x	SO ₂	H ₂ SO ₄	$\frac{H_2SO_4}{SO_2} \cdot 100$
1	14.30 - 18.00	20	3.1	12.6	52	/	177	39	70	141	1.92	1.4
2	18.30 - 22.00	20	3.7	7.8	62	/	154	23	70	214	1.88	0.9
3	22.30 - 02.00	20	3.3	5.7	66	/	139	32	47	196	1.71	0.9
4	02.30 - 06.00	20	3.2	3.8	69	/	128	41	36	/	0.83	/
5	06.30 - 10.00	20	4.0	2.9	70	/	140	20	69	/	0.39	/
6	10.30 - 14.00	20	5.1	4.4	67	/	135	46	50	119	0.57	0.5
7	14.00 - 18.00	20	5.2	3.4	67	49	141	40	53	159	0.83	0.5
8	18.00 - 22.00	20	4.2	1.6	71	38	130	30	46	176	0.37	0.2
9	22.00 - 02.00	20	3.6	1.2	72	45	120	46	34	205	0.14	0.1
10	02.00 - 06.00	20	4.6	0.3	73	44	11	66	25	193	0.19	0.1
11	06.00 - 10.00	20 - 30	4.6	0.0	74	52	132	30	56	155	0.23	0.2
12	10.00 - 14.00	30	4.5	2.8	64	54	136	50	60	172	0.21	0.1
13	14.00 - 18.00	10 - 40	5.2	3.5	58	58	137	58	66	202	0.45	0.2
14	18.00 - 22.00	30 - 40	4.1	1.4	62	47	131	58	56	178	1.20	0.7
15	22.00 - 02.00	20	3.3	0.1	65	32	110	66	34	133	0.15	0.1

/ Bedeutet Messung ausgefallen bzw. nicht verfügbar.

Tabelle XXI (Fortsetzung)

Probe	Zeit	Wind- richtung	Wind- stärke	Temp.	RF	Staub	C _n H _m	O ₃	NO _x	SO ₂	H ₂ SO ₄	$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 100}{\text{SO}_2}$
16	02.00 - 06.00	/	2.7	-0.5	67	42	107	71	29	109	0.22	0.2
17	06.00 - 10.00	30 - 50	1.9	0.2	74	42	149	/	95	141	0.36	0.3
18	10.00 - 14.00	50 - 100	2.4	2.5	73	46	126	/	99	171	0.32	0.2
19	14.00 - 18.00	70 - 120	2.5	4.6	67	50	/	/	102	146	0.58	0.4
20	18.00 - 22.00	80 - 100	2.5	4.7	72	49	/	/	104	167	2.09	1.3
21	22.00 - 02.00	80 - 100	2.0	4.2	76	53	/	/	71	116	0.78	0.7
22	02.00 - 06.00	80 - 100	1.3	3.5	88	64	/	/	49	81	1.21	1.5
23	06.00 - 10.00	80 - 100	1.4	4.2	87	55	/	/	68	91	1.06	1.2
24	10.00 - 14.00	40 - 100	1.5	5.6	82	58	/	/	100	106	0.93	0.9
25	14.00 - 18.00	/	3.0	9.0	70	54		/	57	70	8.50	12.1
26	18.00 - 22.00	/	3.9	6.9	76	57	/	/	52	58	6.96	12.0
27	22.00 - 02.00	/	3.5	4.7	78	70	/	/	40	107	8.38	7.8
28	02.00 - 06.00	/	3.7	2.6	80	95	/	/	33	217	1.08	0.5
29	06.00 - 10.00	/	3.5	2.9	76	80	/	/	40	237	1.59	0.7
30	10.00 - 14.00	/	3.4	8.5	57	76	/	/	38	223	5.36	2.4

Dimensionen der Meßgrößen in Tabelle XXI

Windrichtung	in Winkelgrad von 0 - 360
Windgeschwindigkeit	in m/s
Temperatur	in °C
Relative Feuchte	in %
Staub	in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
C_nH_m	Gesamt-Kohlenwasserstoffe (FID) in 10^{-2} ppm
Ozon	in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
NO_x	in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
SO_2	in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Kampagne in Frankfurt/Main nicht zu erkennen. Eine Ursache für diesen Mangel an Übereinstimmung liegt in der Tatsache begründet, daß während die Messungen in Harwell im Juli vorgenommen wurden, d.h. in den sonnenreichen Sommermonaten, die Frankfurter-Kampagne im März stattfand, also einer Jahreszeit, in der photochemische Prozesse eine nur untergeordnete Rolle spielen.

6. Literatur

Ahlberg M. S., Winchester J. W. (1978)

Dependance of Aerosol Sulfur Particle Size on Relative Humidity
Atm. Environment 12, 1631

Ahrens D., Nester K. (1977)

Korrelation zwischen SO₂-Messungen und Parametern an einem 200 m hohen Mast
Staub-Reinhalt. Luft 8, 307

Alarie I. C., Krumm A. A., Busey W. M., Ulrich C. E., Kantz R. J. (1975)

Long-term Exposure to Sulfur Dioxide, Sulfuric Acid Mist, Fly Ash, and Their Mixtures
Arch. Environ. Health 30, 254

Altshuller A. P. (1973)

Atmospheric Sulfur Dioxide and Sulfate
Env. Sci. Technology 7, 709

Amdur M. O., Dubriel M., Creasia D. A., (1978)

Respiratory Response of Guinea Pigs to Low Levels of Sulfuric Acid
Environmental Research 15, 418

Bassett H., Parker W. (1951)

The Oxidation of Sulfurous Acid
J. Chem. Soc. 1540

Becke K. H., Löbel J., Schurath U. (1978)

Simulationsexperimente zur photochemischen Luftverschmutzung
Staub Reinhalt. Luft 38, 278

Beltzer M. (1979)

Real-time, Continuous Measurement of Automotive Sulfuric Acid Emissions
J. Air Poll. Control Assn. 29, 57

Benarie M., Chuong B. T., Nonat A. (1976)

La Vitesse de Formation du H₂SO₄ en Atmosphere Urbaine

Atmospheric Pollution, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 215

Bertolacini R. S., Barney I. E. (1957)

Colorimetric Determination of Sulfate with Barium Chloranilate
Anal. Chem. 29, 281

Biggins P. D. E., Harrison R. M. (1979)

Characterization and Classification of Atmospheric Sulfates
J. Air Poll. Control Assn. 29, 838

Brosset C., Ferm M. (1978)

Man-made Airborne Acidity and its Determination
Atm. Environment 12, 909

Burnett C. H., Adams D. F., Farwell S. O. (1978)

Relative FPD Responses for a Systematic Group of Sulfur-Containing Compounds
J. of Chromatographic Science 16, 68

Burnett C. H., Adams D. F., Farwell S. O. (1977)

Potential Error in Linearized FPD Responses for Sulfur
J. of Chromatographic Analysis 15, 230

Butts W. C., 1970

Gas Chromatography of Trimethylsilyl Derivatives of Common Ions
Anal. Lett. 3, 29

Butts W. C., Rainey W. T. (1971)

Gas Chromatography and Mass Spectrometry of the Trimethylsilyl Derivatives of Inorganic Anions
Anal. Chem. 43, 538

Carnow B. W., Bouchard E. (1978)

Health Effects of SO₂ and Sulfates
Illinois Institute for Environmental Quality of the State of Illinois, Oktober

Charlson R. J., Covert D. S., Larson T. V., Waggoner A. P. (1978)

Chemical Properties of Tropospheric Sulfur Aerosols

Atm. Environment 12, 39

Cobourn W.G., Husar, R.B. Husar J. D. (1978)

Continuous in situ monitoring of ambient particulate sulfur using flame photometry and thermal analysis

Atm. Environment 12, 89

Cofer W. R., Schryer D. R., Rogowski R. S., (1980)

The Enhanced Oxidation of SO₂ by NO₂ on Carbon Particulates

Atm. Environment 14, 571

Commins B. T. (1963)

Determination of Particulate Acid in Town Air

Analyst 88, 364

Courtney W. J., Rheingrover S., Pilotte J., Kaufmann H. C., Calull T. A., Nelson J. W. (1978)

Continuous Observation of Particulates during the General Motors Sulfate Dispersion Experiment

J. Air poll. Control Assn. 28, 224

Dasgupta P. K., Lundquist G. L., West P. W. (1979)

Specific Determination of Aerosol Sulfuric Acid in The Presence of Ammonium Sulfate. A Laboratory Study.

Atm. Environment 13, 767

Davis J. B., Lindstrom F. (1972)

Spectrophotometric Microdetermination of Sulfate

Anal. Chem. 44, 524

Dilger H., Vogt S. (1977)

Das meteorologische Meßsystem des Kernforschungszentrums Karlsruhe - Auswertung einiger spezieller Messungen zur Abschätzung der jahres- und tageszeitlichen Verteilung langer Kühlturmfahnen

Staub Reinhaltung Luft 37, 194

Dubois L., Thomas R. S., Teichman T., Monkman J. L. (1969)

A General Method of Analysis for High Volume Air Samples: Sulphate and Sulphuric Acid
Mikrochimica Acta (Wien) 1268

Dubois L., Baker C. J., Teichman T., Zdrojewski A., Monkman J. L. (1969)
The Determination of Sulphuric Acid in Air: A Specific Method
Mikrochimica Acta, 269

Dzubay T. G., Stevens R. K. (1975)
Ambient Air Analysis with Dichotomous Sampler and X-ray Fluorescence Spectrometer
Env. Sci Technol. 9, 663

Ellgehausen D. (1974)
Bestimmung von Dimethylsulfat in Luft im ppb-Bereich durch gekoppelte Gas-Chromatographie/Massenspektrometrie
Z. Anal. Chem., 272, 284

Elshout A. J., Viljeer J. W., van Duuren H. (1978)
Sulphates and Sulphuric Acid in the Atmosphere in the Years 1971 - 1976 in the Netherlands
Atm. Environment 12, 785

Etz E., Rosasco G. I., Cunningham W. C. (1977)
The Chemical Identification of Airborne Particles by Laser Raman Spectroscopy
Environmental Analysis, Academic Press, New York

Ferris B. G. (1978)
Health Effects of Exposure to Low Levels of Regulated Air Pollutants
J. Air Polln. Control Assn. 28, 482

Filby W. G., Günther K., Penzhorn R.-D. (1975)
Relative Molar Response of a Flame Ionization Detector to some Organic Compounds containing Sulfur
Anal. Chem. 47, 2283

Flyger H., Heidam N. Z. (1978)
Ground Level Measurements of the Summer Tropospheric Aerosol in Northern Greenland

J. Aerosol Sci. 9, 157

Forrest I., Newman L. (1977)

Application of ^{110}Ag to Microgram Sulfate Analysis

173d. Nat. Meeting of the Am. Chem. Soc., New Orleans, Louisiana, March 20 - 27

Forrest J., Newman L. (1973)

Ambient Air Monitoring for Sulfur Compounds

J. Air Poll. Contr. Assn., 23, 761

Fritz J. S., Yamanura S. S. (1955)

Rapid Microtitration of Sulfate

Anal. Chem. 27, 1461

Georgii H. W. (1981)

Luftchemische Umsetzungen und Verweildauer von Luftverunreinigungen beim regionalen und globalen Transport

Hohe Schornsteine als Element der Luftreinhaltepolitik in Nordrhein-Westfalen, Min. Arbeit, Gesundheit und Soziales, Kolloquium vom 11. Dez. 1980 in Düsseldorf

Georgii H. W., Jost D., Vitze W. (1971)

Konzentration und Größenverteilung des Sulfataerosols in der unteren und mittleren Troposphäre

Bericht Nr. 23 des Inst. für Meteorologie und Geophysik der Uni. Frankfurt/Main

Granat L., Rhode H., Hallberg R. D. (1976)

The Global Sulphur Cycle

Svensson B. H. & Söderlund R. (eds.), Nitrogen, Phosphorus and Sulphur - Global Cycles, SCOPE Report 7. Ecol. Bull. 22, 89

Hales J. M., Drewes D. R. (1979)

Solubility of Ammonia in Water at Low Concentrations

Atm. Environment 13, 1133

Hansen L. D., Whiting L., Eatough D. J., Jensen T. E., Izatt R. M. (1976)

Determination of Sulfur (IV) and Sulfate in Aerosols by Thermometric Methods

Anal. Chem. 48, 634

Hesse G., Reichold E., Majmudar S. (1957)

Über die Einwirkung von Schwefeldioxid auf Diazoverbindungen II
Chem. Berichte 90, 2106

Hoffer E. M., Kothny E., Appel B. R. (1979)

Simple Method for Microgram Amounts of Sulfate in Atmospheric Particulates
Atm. Environment 13, 303

Horstman S., Wagman J. (1967)

Size Analysis of Acid Aerosols by a Metal Film Technique
Am. Ind. Hyg. Assn. J. 523

Hosein H. R., Mitchell C. A., Boukuys A. (1977)

Daily Variation in Air Quality
Archives of Environmental Health, Jan. - Feb., 14

Huntzicker J.J., Isabelle L. M., Watson I. G. (1977)

The Continuous Monitoring of Particulate Sulfur Compounds by Flame Photometry
173d Nat. Meeting of the Am. Chem. Soc., New Orleans, Louisiana, March 20 - 27

Huntzicker J. J., Hoffmann R. S., Ling C. S. (1978)

Continuous Measurement and speciation of sulfur-containing aerosols by flame photometry
Atm. Environment. 12, 83

Husar J. D., Husar R. B., Stubits P. K. (1975)

Determination of Submicrogram Amounts of Atmospheric Particulate Sulfur
Anal. Chem. 47, 2062

Huygen C. (1975)

A simple Photometric Determination of Sulfuric Acid Aerosol
Atm. Environment 9, 315

Jaenicke R. (1978)

Über die Dynamik atmosphärischer Aitkenteilchen
Ber. Bunsen Gesell. 82, 1198

Jaklevic J. M., Walter R. L. (1977)

X-ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples

Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan

Junge C., Scheich G. (1969)

Studien zur Bestimmung des Säuregehaltes von Aerosolteilchen

Atm. Environment 3, 423

Kashutina M. V., Ioff S. L., Tartakovskii V. A. (1975)

Sylation of Organic Compounds

Russian Chemical Reviews 44, 733

Kittelson D. B., McKenie R., Vermeersch M., Linne M., Dorman F., Pui D. Y. H., Liu P. Y. H., Whitby K. T. (1977)

Total sulfur aerosol detection with an electrostatically-pulsed flame photometric detector system

173rd National Meeting of the American Chemical Society, New Orleans, Louisiana, March 20-27

Klokow D., Rönicke G. (1973)

An Amplification Method for the Determination of Particle-Sulfate in Background Air

Atm. Environment 7, 163

Klokow D., Denzinger H., Rönicke G. (1974)

Anwendung der substöchiometrischen Isotopenverdünnungsanalyse auf die Bestimmung von atmosphärischem Sulfat und Chlorid in "Background"-Luft

Z. Chemie-Ingenieur-Technik 19, 831

Klokow D., Jablonski B., Nießner R. (1979)

Possible Artifacts in Filter Sampling of Atmospheric Sulphuric Acid and Acidic Sulphates

Atm. Environment 13, 1665

Lau N.-C., Charlson R. I. (1977)

On the Discrepancy between Background Atmospheric Ammonia Gas Measurements and the Existence of Acid Sulfates as a Dominant Atmospheric Aerosol

Atm. Environment 11, 475

Lazrus A. L., Hill K. C., Lodge J. P. (1966)

A New Colorimetric Microdetermination of Sulfate Ion
Technicon Symposia, New York

Leaderer B. P., Berman M. D., Stolwijk J. A. J. (1978)

Adverse Health Impact of Ambient Sulfates, SO₂ and TSP on the US Population
The Fourth International Clean Air Congress, 1, Tokio

Leaderer B. P., Bernstein D. M., Daisey J. M., Kleinman M. T., Kneip T. J., Knutson E. O.,

Lippmann M., Liou P. J., Rahn K. A., Sinclair D., Tanner R. L., Wolff G. T. (1978)

Summary of the New York Summer Aerosol Study (NYSAS)

J. Air Poll. Control Assn. 28, 321

Lee M. L., Later D. W., Rollins D. K., Eatough D. J., Hansen L. D. (1980)

Dimethyl and Monomethyl Sulfate: Presence in Coal Fly Ash and Airborne Particulate
Matter

Science 207, 186

Lies K. H., Kraft J. (1978)

Schwefelverbindungen im Automobilabgas-Meßverfahren und Ergebnisse

VDI-Berichte 314, 17

Likens G. E., Wright R. F., Galloway J. N., Butler T. J. (1979)

Saurer Regen

Spektrum der Wissenschaft 12, 73

Ludwig F. L., Robinson E. J. (1965)

Size distribution of sulfur-containing compounds in urban aerosols

Colloid. Sci. 20, 571

Lui B. Y. H., Pui D. Y. H., Whitby K. T., Kittelson D. B., Kousaka Y., McKenzie R. L.
(1978)

The Aerosol Mobility Chromatograph: A New Detector for Sulfuric Acid Aerosols

Atmospheric Environ. 12, 99

Maddalone R. F., McClure G. L., West P. W. (1975)

Determination of Sulfate by Thermal Reduction of Perimidylammonium Sulfate

Anal. Chem. 47, 316

Maddalone R. F., Thomas R. L., West P. W. (1976)

Measurement of Sulfuric Acid Aerosol and Total Sulfate Content of Ambient Air
Env. Sci. Technol. 10, 162

Mader P. P., Hamming W. J., Bellin A. (1950)

Determination of Small Amounts of Sulfuric Acid in the Atmosphere
Anal. Chem. 22, 1181

McKenzie R. L. (1976)

Development of a Sulfur Particle Analyser
Progress Report to the Nat. Bureau of Standards, Particle Technology Laboratory
Publication No. 319, U. of Minnesota

Metcalf L. D., Schmitz A. A. (1961)

The Rapid Preparation of Fatty Acid Esters for Gas Chromatographic Analysis
Anal. Chem. 33, 363

Mulik I., Puckett R., Swicki F., Williams D. (1976)

Ion Chromatography, a New Analytical Technique for the Assay of Sulfate and Nitrate in
Ambient Aerosols.
Proc. of the 8th Materials Research Symposium: Methods and Standards for Environmental
Measurements. US Bureau of Standards Wash. DC

Penkett S. A. (1978)

Photochemical Air Pollution in the UK
Environmental Pollution Management, Jan. - Feb., 8

Penzhorn R.-D., Filby W. G. (1976)

Eine Methode zur spezifischen Bestimmung von schwefelhaltigen Säuren im atmosphäri-
schen Aerosol
Staub-Reinhalt. Luft 36, 205

Pierson W. R., Brachaczek W. W., Hammerle R. H., McKee D. E., Butler J. W. (1978)

Sulfate Emissions from Vehicles on the Road
J. Air Poll. Control Assn. 28, 123

Pierson W. R., Brachaczek W. W., McKee D. E. (1979)

Sulfate Emissions from Catalyt-Equipped Automobiles on the Highway

J. Air Poll. Control Assn. 29, 255

Pötzl K. (1974)

Zur chemischen Analyse atmosphärischer Aerosole

Wiss. Mitteilung Nr. 8, März, Fraunhofer Gesellschaft, D 8100 Garmisch-Partenkirchen

Prescher K. E. (1981)

Erfassung von Schwefelsäure-Aerosolen und Sulfaten in atmosphärischer Luft

Abschlußbericht Nr. 255, Bundesgesundheitsamt

Robinson E., Robbins R. C. (1972)

Air Pollution Control, Part II (edited by Strauss W.)

Wiley Interscience, New York

Roberts P. T., Friedlander S. K. (1976)

Analysis of Sulfur in Deposited Aerosol Particles by Vaporization and Flame Photometric Detection

Atmos. Environ. 10, 403

Scaringelli F. P., Rheme K. A. (1969)

Determination of Atmospheric Concentrations of Sulfuric Acid Aerosol by Spectrophotometry, Coulometry, and Flame Photometry

Anal. Chem. 41, 707

Schafer H. N. S. (1967)

An Improved Spectrophotometric Method for the Determination of Sulfate with Barium Chloranilate as Applied to Coal Ash and Related Materials

Anal. Chem. 39, 1719

Schlipköter H. W. (1979)

persönliche Mitteilung

Sinclair D., Countess R. J., Hoopes G. S. (1974)

Effect of Relative Humidity on the Size of Atmospheric Aerosol Particles

Atm. Environment 8, 1111

Snyder R. E., Reed T. J., McKissik A. M. (1977)

Evaluation of Methodology and Prototype to Measure Atmospheric Sulfuric Acid

EPA 600/2 - 77 - 010

Stafford E. G., Chang R. K., Kindlmann P. I. (1976)

Laser-Raman Monitoring of Ambient Sulfate Aerosols

Proc. of the 8th Materials Research Symposium: Methods and Standards for Environmental Measurement, Nat. Bureau of Standards, Wash. DC, Sept.

Stephen W. I. (1970)

A New Reagent for the Detection and Determination of small amounts of the Sulfate Ion

Anal. Chim. Acta 50, 413

Stöber W.

persönliche Mitteilung

Tanner R. L., Lederwall R., Garber R., Leaky D., Marlow W., Mayers R., Phillips M., Newman L. (1977)

Separation and Analysis of Aerosol Sulfate Species at Ambient Concentrations

Atm. Environment 11, 955

Tanner R. L., Marlow W. H. (1977)

Size Discrimination and Chemical Composition of Ambient Airborne Sulfate Particles by Diffusion Sampling

Atm. Environment 11, 1143

Tanner R. L., Marlow W. H., Newmann L. (1979)

Chemical Composition Correlations of Size-Fractionated Sulfate in New York City Aerosol

Env. Sci. Technology 13, 75

Tanner R. L., Newman L. (1976)

The Analysis of Airborne Sulfate

J. Air Poll. Contr. Assn. 26, 737

Tanner R. L., Newman L. (1978)

Chemical Analytical Techniques for Aerosols

Recent Development in Aerosol Science. Ed. David T. Shaw, John Wiley & Sons

Tanner R. L., D'Ottavio T., Gerber, L., Newman L. (1980)

Determination of Ambient Aerosol Sulfur using a Continuous Flame Photometric Detection System. I Sampling System for Aerosol Sulfate and Sulfuric Acid
Atm. Environment 14, 121

Thomas R. L., Dharmarajan V., West P. W. (1974)

Convenient Method for Generation of Sulfuric Acid Aerosol
Env. Sci. Technology 8, 930

Thomas R. L., Dharmarajan V., Lundquist G. L., West P. W. (1976)

Measurement of Sulfuric Acid Aerosol, Sulfur Trioxide, and Total Sulfate Content of the Ambient Air.
Anal. Chem. 48, 639

Umweltbundesamt, Texte (1979)

Großräumige Luftbelastung in der Bundesrepublik Deutschland
Fachgebiet II6

Waller R. E. (1963)

Acid Droplets in Town Air
Int. J. Air Water Pollution 7, 773

Wilson W. E. (1978)

Sulfates in the Atmosphere: A Progress Report on Project MISTT
Atm. Environment 12, 537

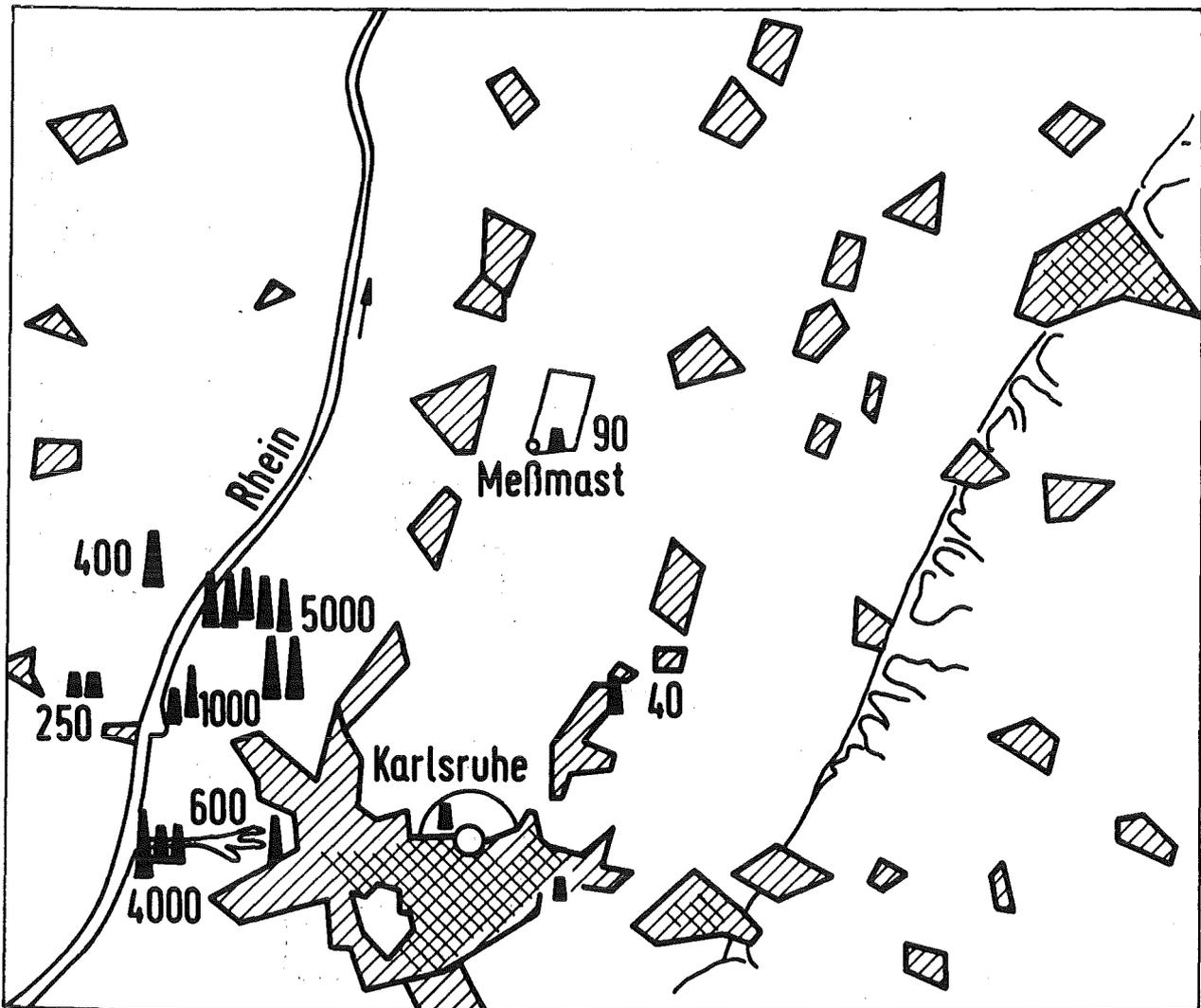
Winkler P. (1975)

Chemical Analysis of Aitken Particles (0,2 μm Radius) over the Atlantic Ocean
Geophysical Research Letters 2, 45

7. Zusammenfassung

Zur Bestimmung schwefelhaltiger Säuren im atmosphärischen Aerosol wurde eine gaschromatographische Methode für den Routinebetrieb entwickelt, die auf der Methylierung der Säuren basiert. Die Erprobung des Meßverfahrens geschah auf dem Gelände des Kernforschungszentrum Karlsruhe während der Jahre 1979 und 1980. Gleichzeitig wurde dabei auch die atmosphärische Sulfatkonzentration mit der sogenannten Isotopenverdünnungsanalyse (IVA) erfaßt. Der Versuch wurde unternommen, die erhaltenen Daten sowohl mit anderen meteorologischen Parametern, die kontinuierlich an einem 200 m hohen Mast auf dem Gelände gemessen werden, als auch mit Messungen der atmosphärischen SO_2 -Konzentration der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württembergs, die an gleicher Stelle aufgenommen werden, zu korrelieren. Zwei Jahresmaxima, etwa im Februar sowie in den Monaten Juni und Juli, sind für die Sulfat- und die H_2SO_4 -Konzentration zu erkennen. Während die Maxima im Sommer mit hohen Ozonkonzentrationen zusammenfallen (photochemische Bildung), korrelieren die Wintermaxima mit erhöhten SO_2 -Emissionen (katalytische Oxidation). Messungen in antropogen beeinflusster Umgebung (Frankfurt/Main) der $\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen lassen keine Zusammenhänge mit den Tagesgängen anderer Schadstoffe (O_3 , NO_x und C_nH_m) erkennen. Schwefelsäurebestimmungen mit einem vorgeschalteten Winklerimpaktor führten zu der Erkenntnis, daß der Anteil der sauren Sulfate im Teilchengrößenbereich unter $0,3\mu\text{m}$ sehr hoch ist und gelegentlich sogar 100 % erreichen kann.

A n h a n g A

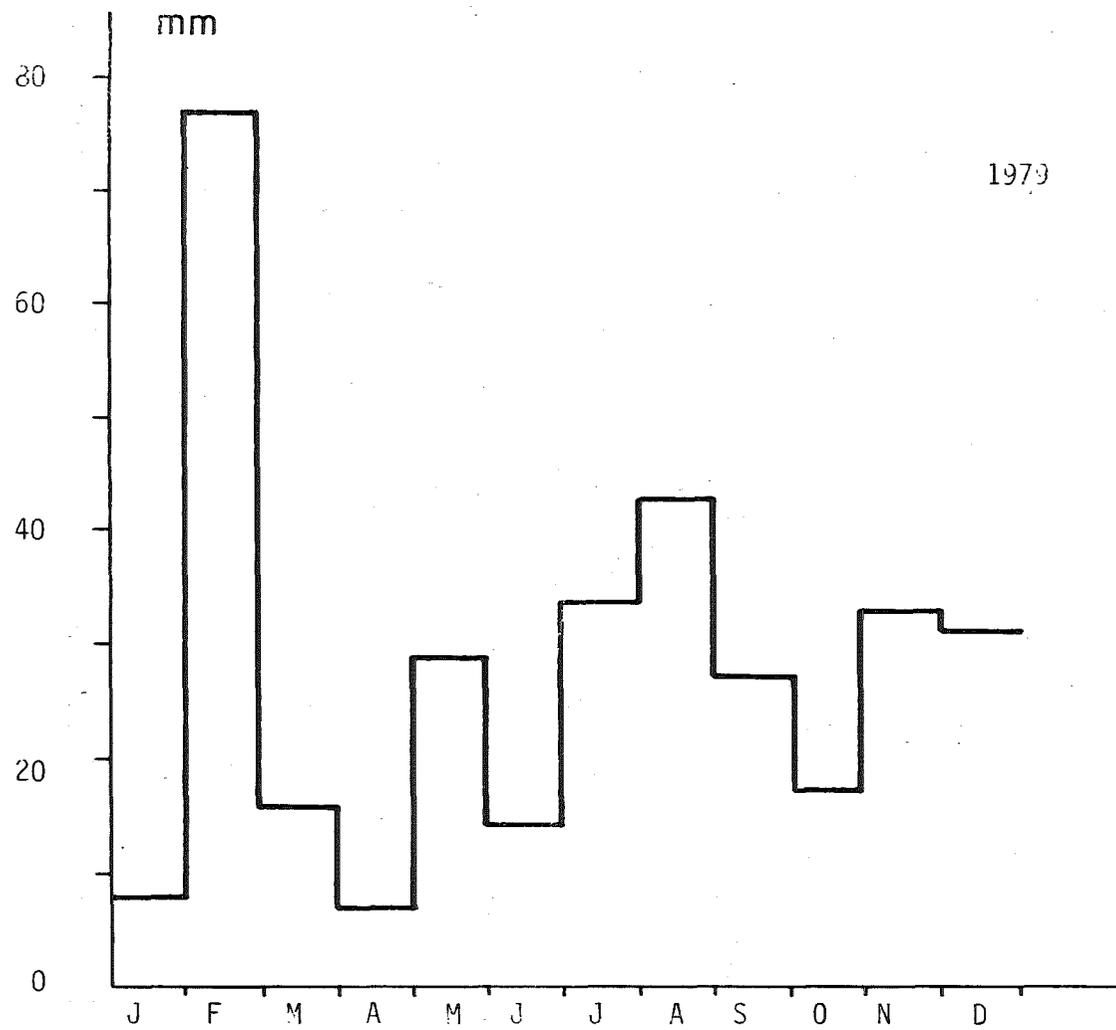


▨ Flächenquelle ~ 15 m über Grund

▲ 100 m Kaminhöhe

▣ Flächenquelle 25 m über Grund

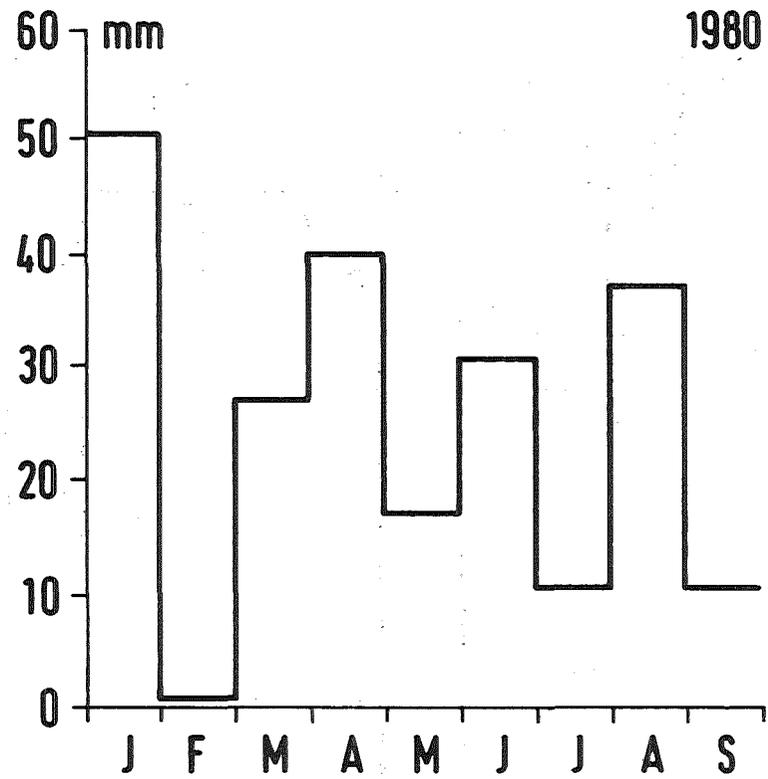
100 SO₂-Auswurf in kg/h



- A 2 -



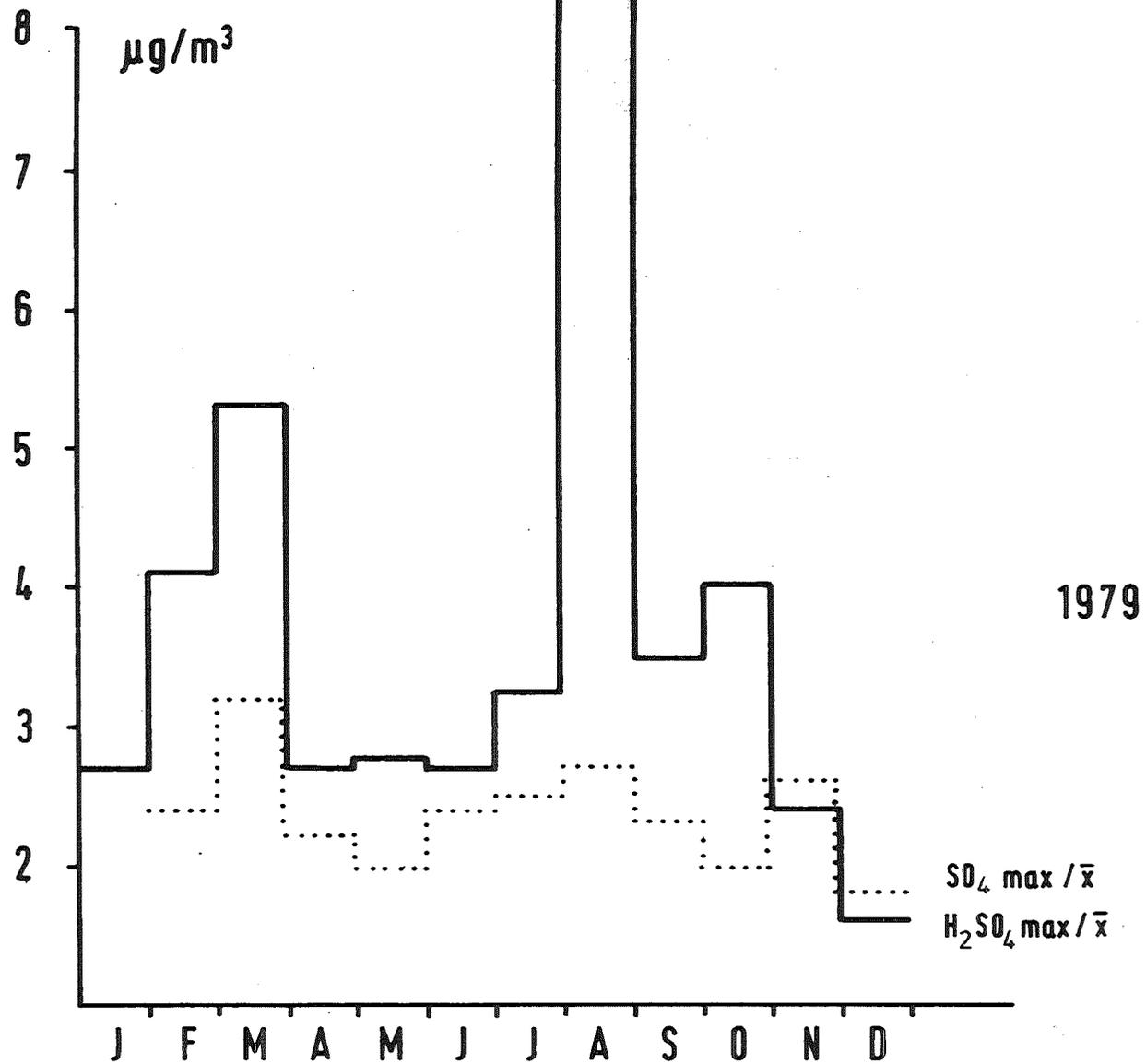
Monatliche Niederschläge



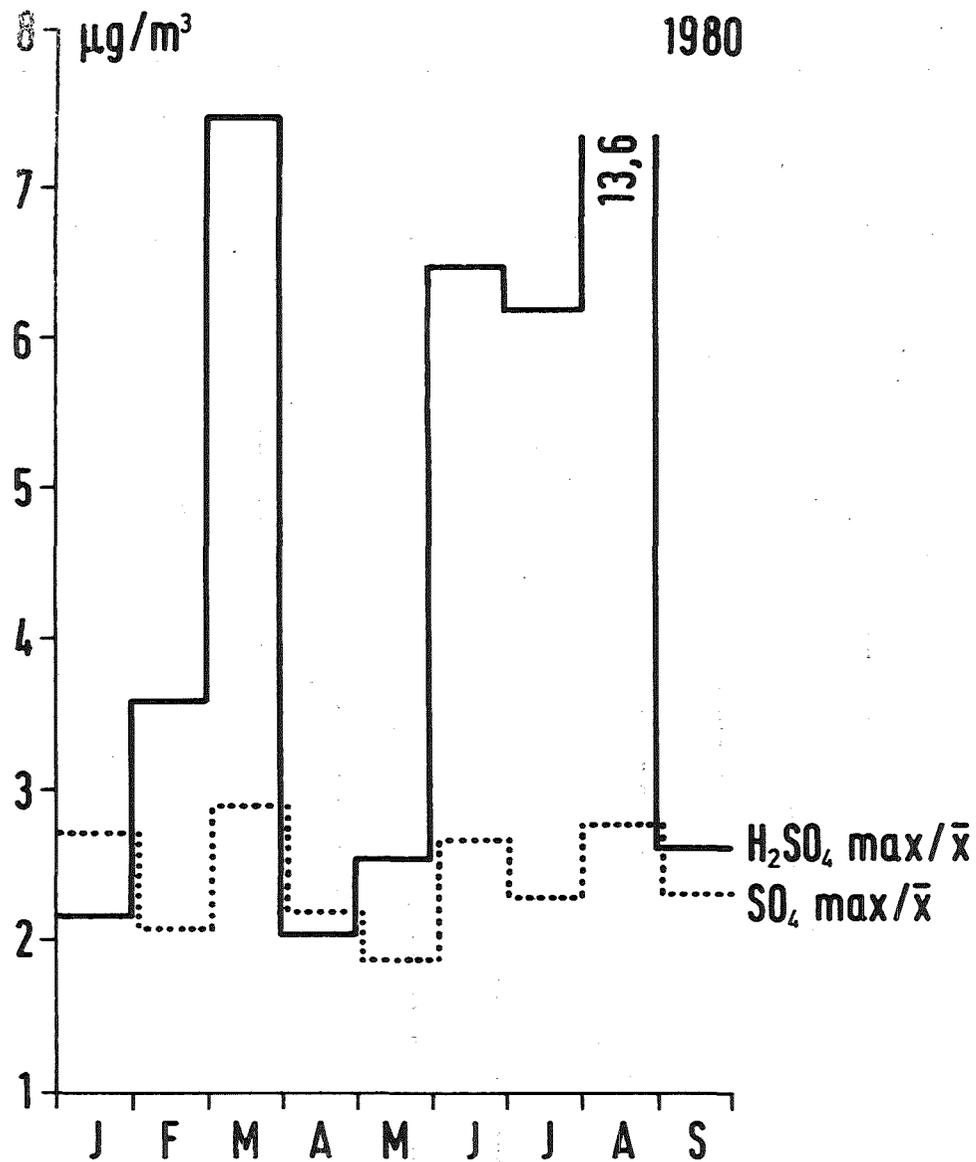
- A 3 -

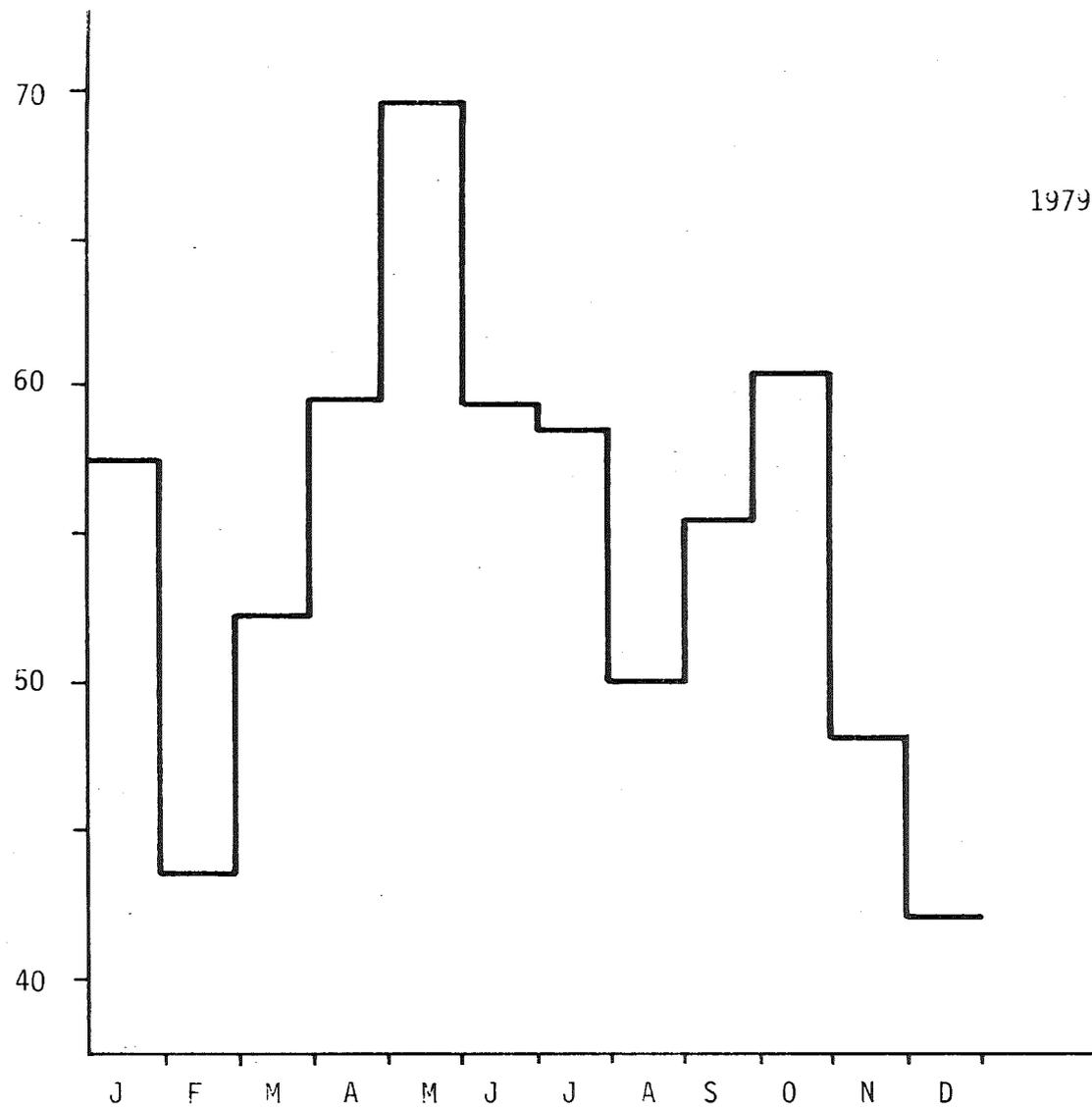


Monatlicher Niederschlag



Monatliche Veränderung der Maximalwerte von Schwefelsäure und Sulfat in Relation zu den Mittelwerten

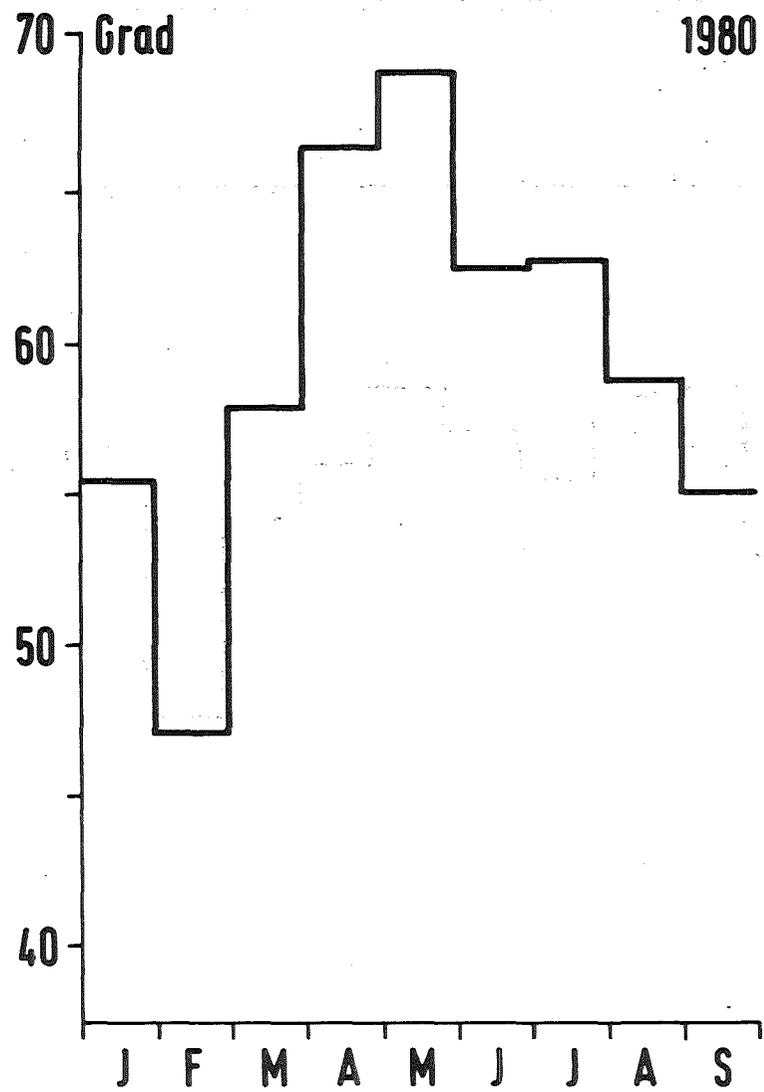




- A6 -

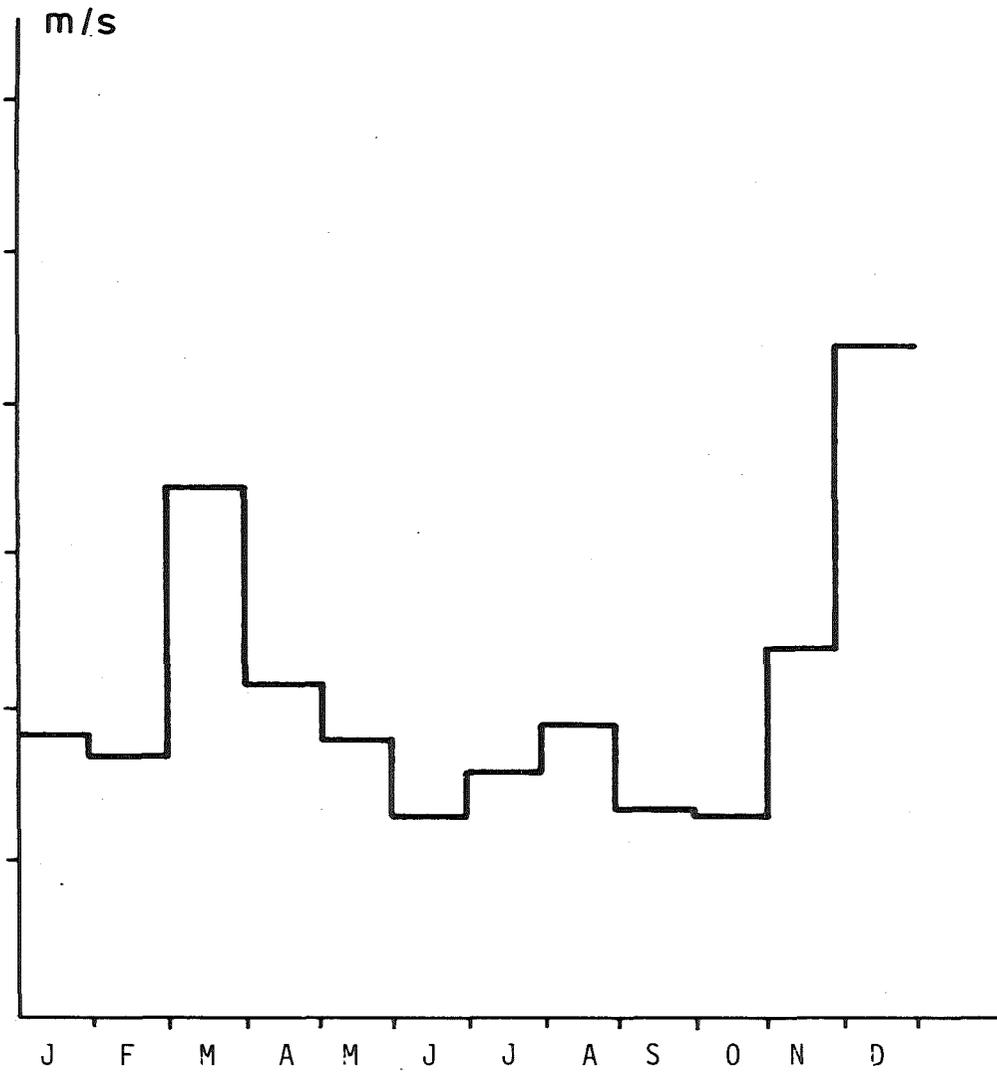
Monatsmittelwerte der Vektorfahne





- A 7 -



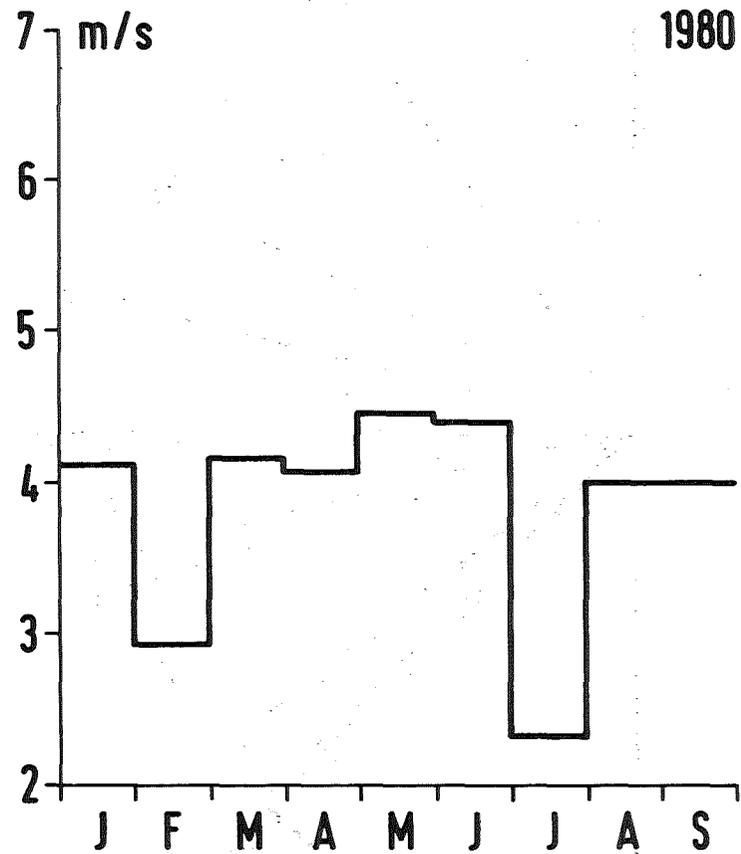


1979

- A8 -



Monatsmittelwerte der Windgeschwindigkeit

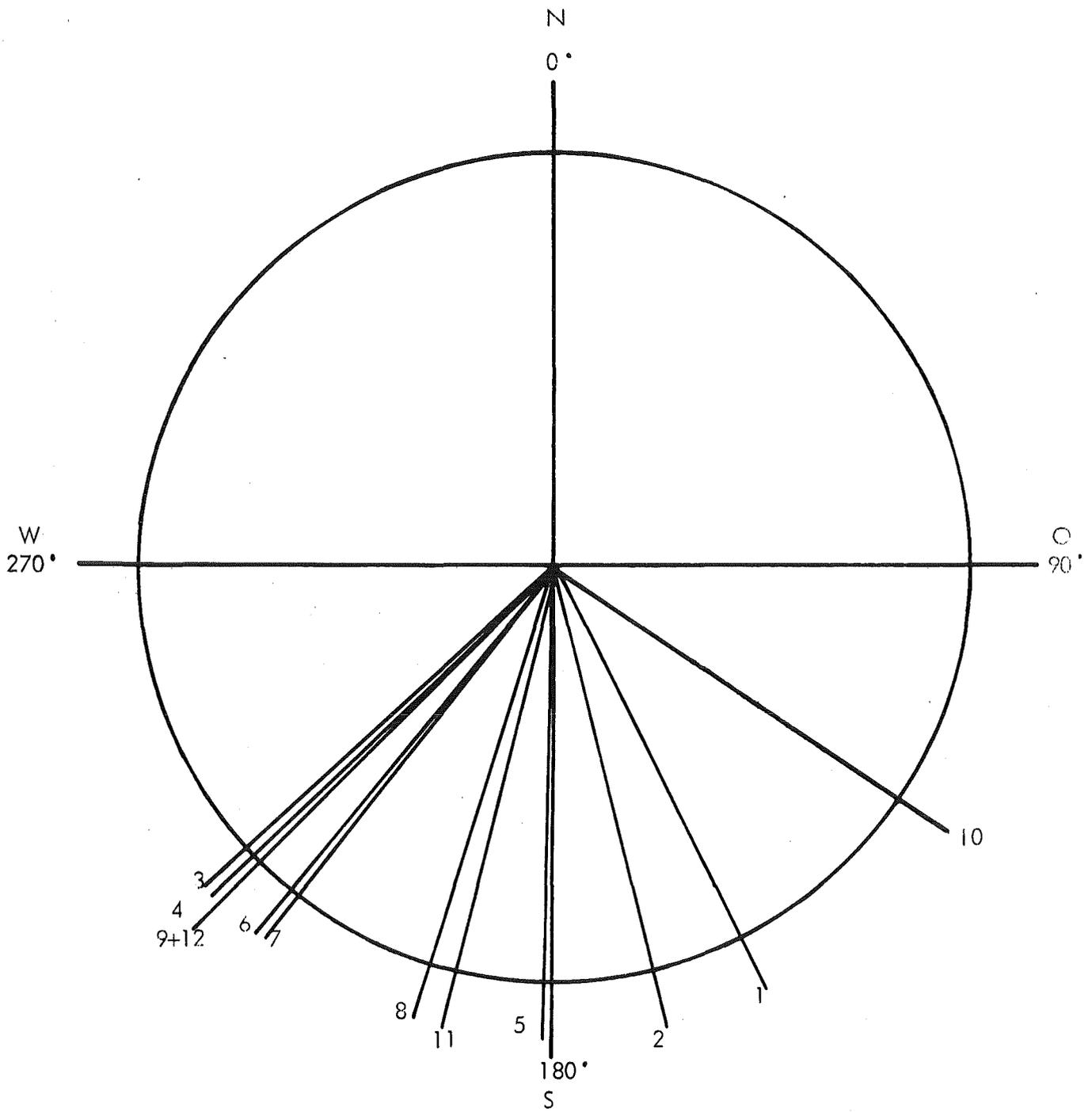


- A 9 -

KfK

Monatsmittelwerte der Windgeschwindigkeit

- A10 -



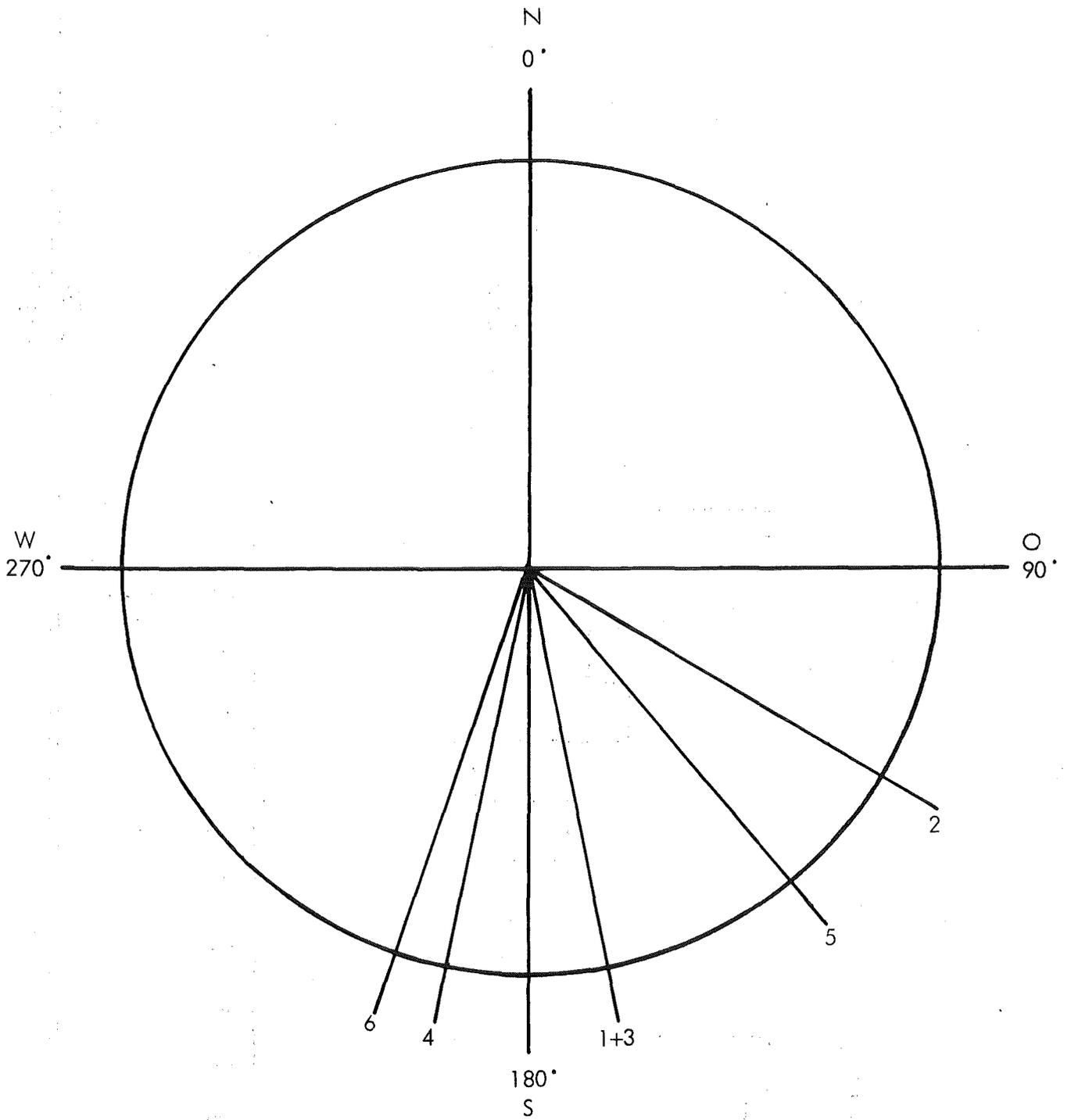
Monat	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
m/sec.	3.9	3.7	5.5	4.2	3.8	3.3	3.6	3.9	3.3	3.3	4.4	6.4

1979



Monatsmittelwerte der Windrichtung und Windgeschwindigkeit

- A11 -

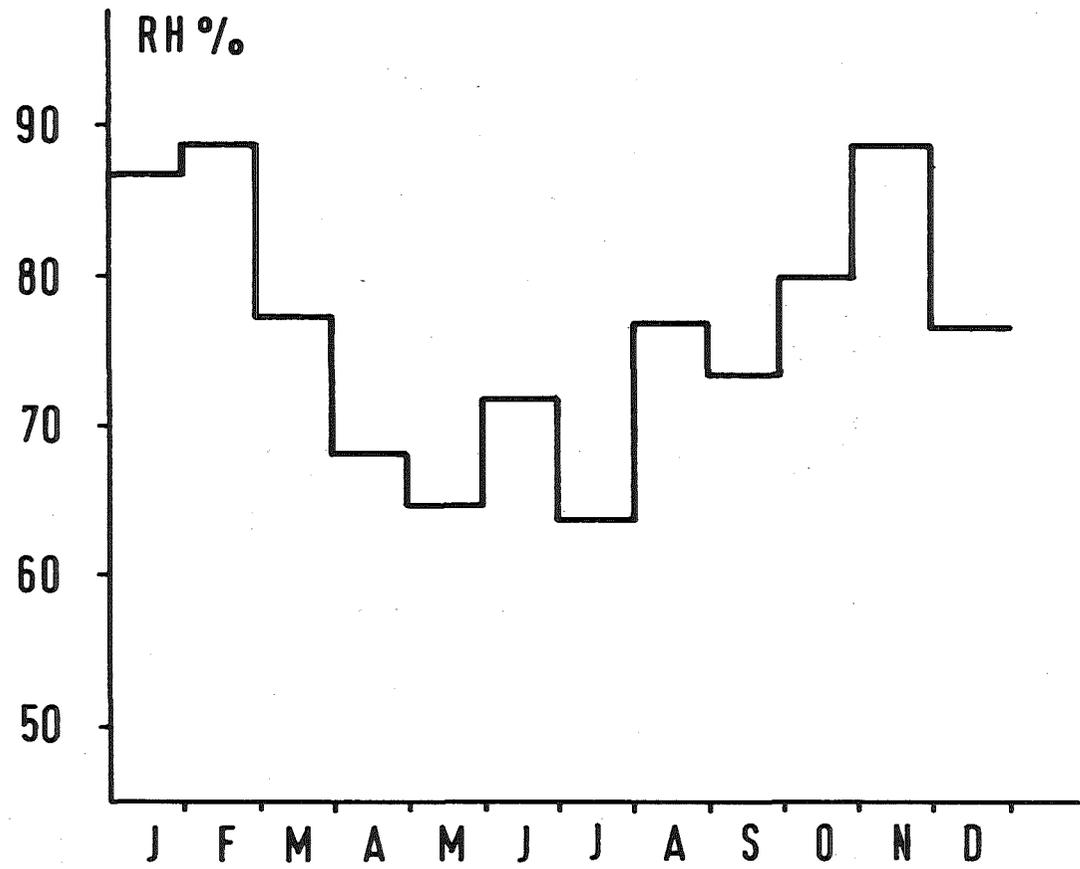


Monat	1	2	3	4	5	6
m/sec.	4.2	2.9	4.2	4.1	4.5	4.4

1980



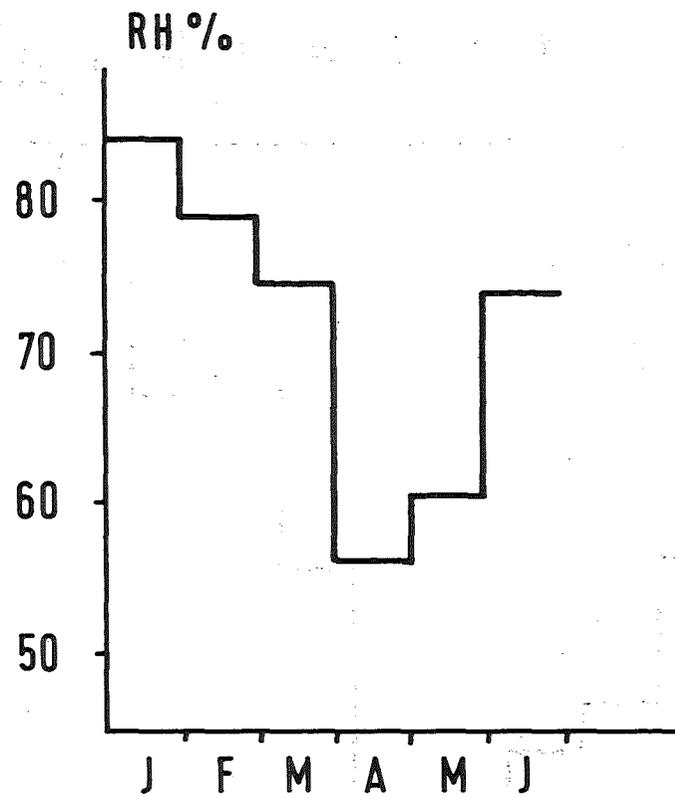
Monatsmittelwerte der Windrichtung und Windgeschwindigkeit



1979

- A 12 -



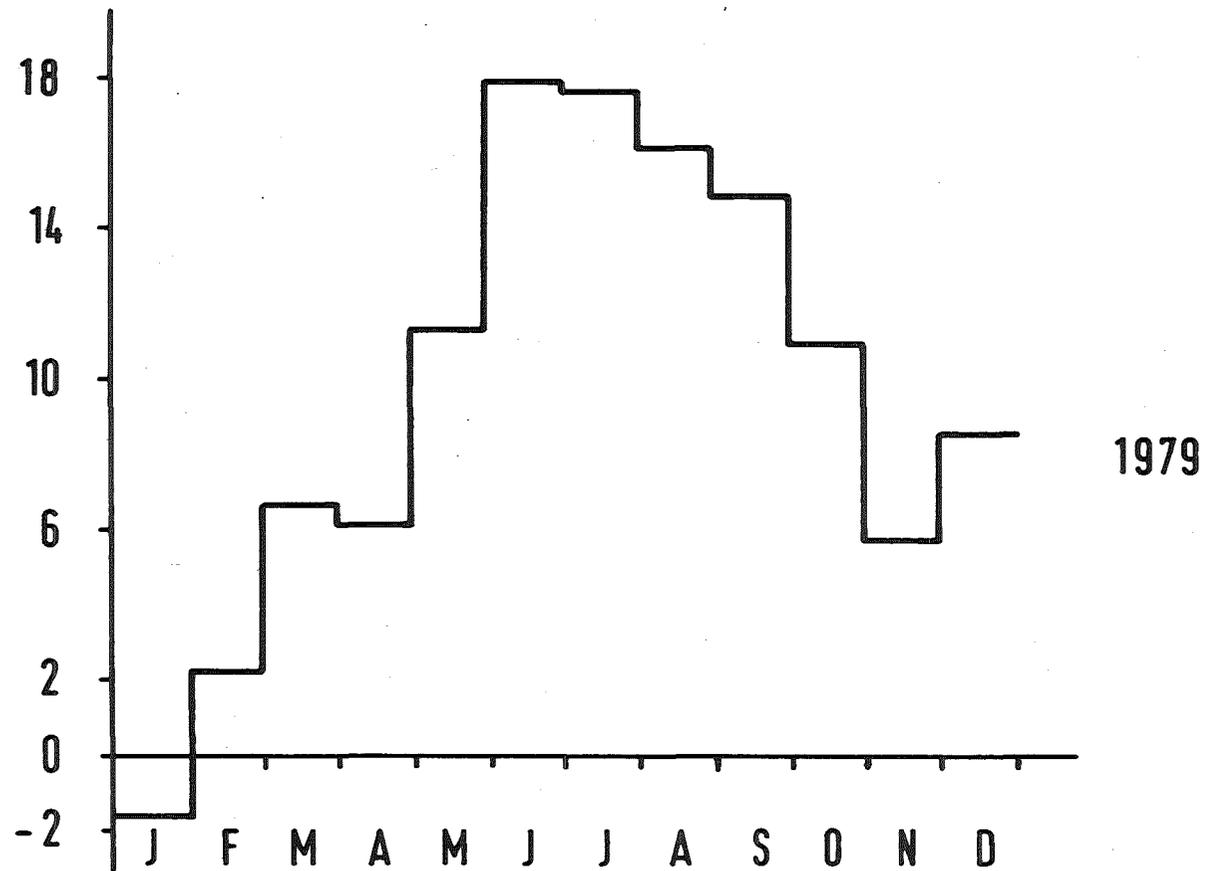


1980

- A 13 -



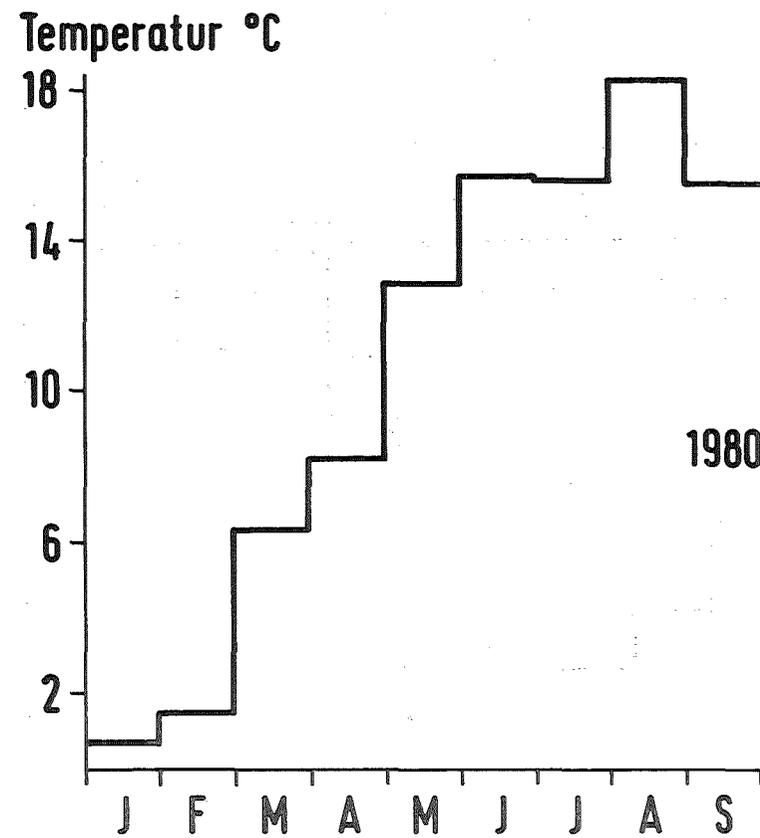
Temperatur °C

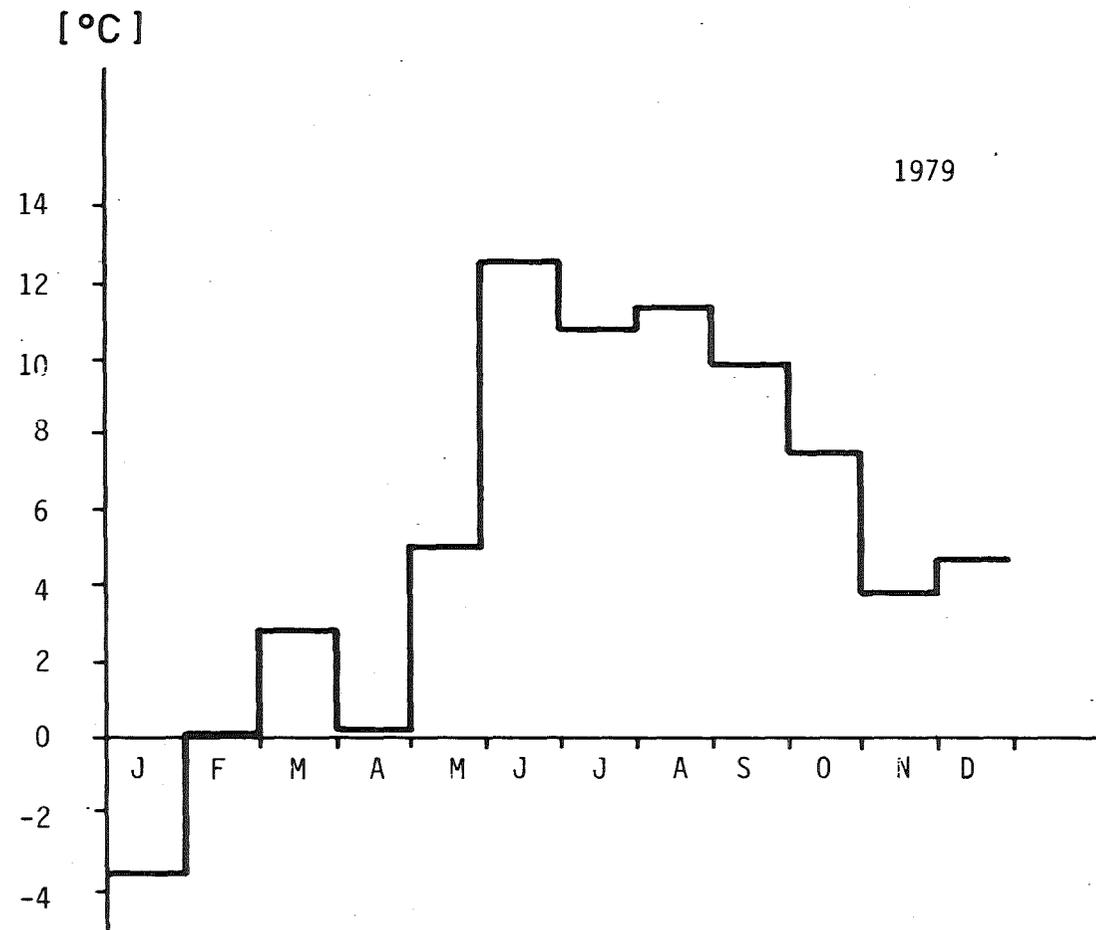


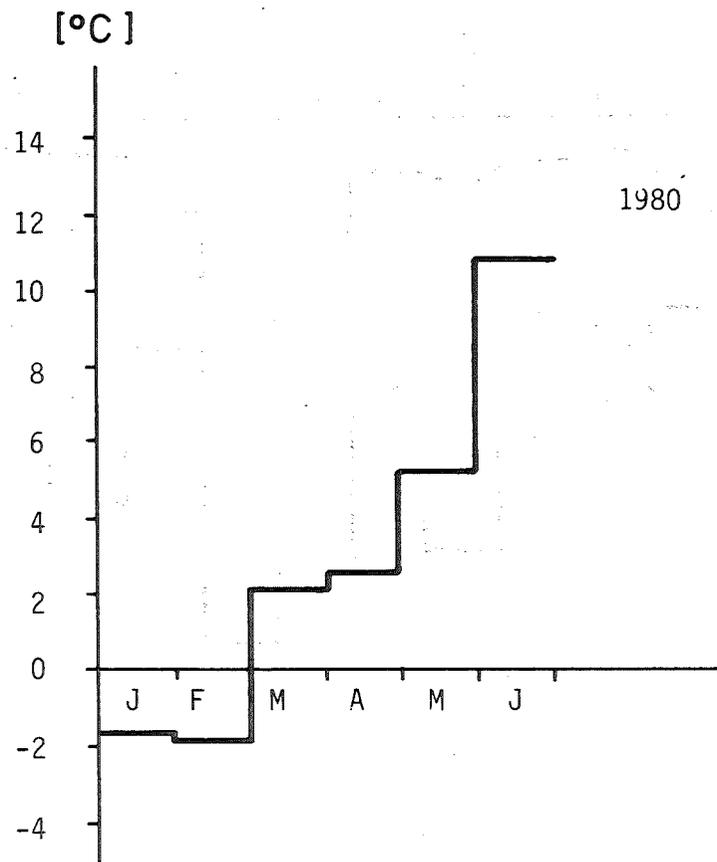
1979

- A 14 -





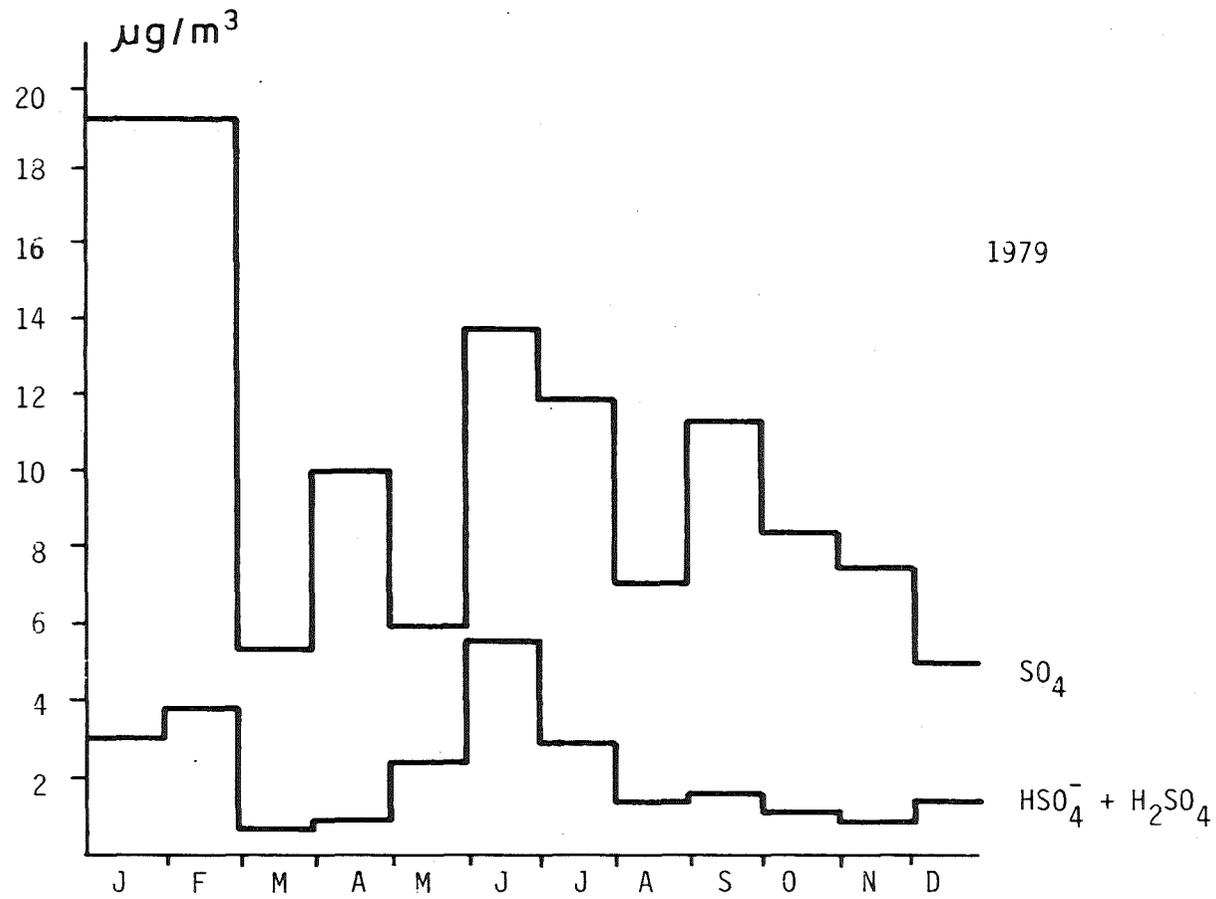




- A17 -

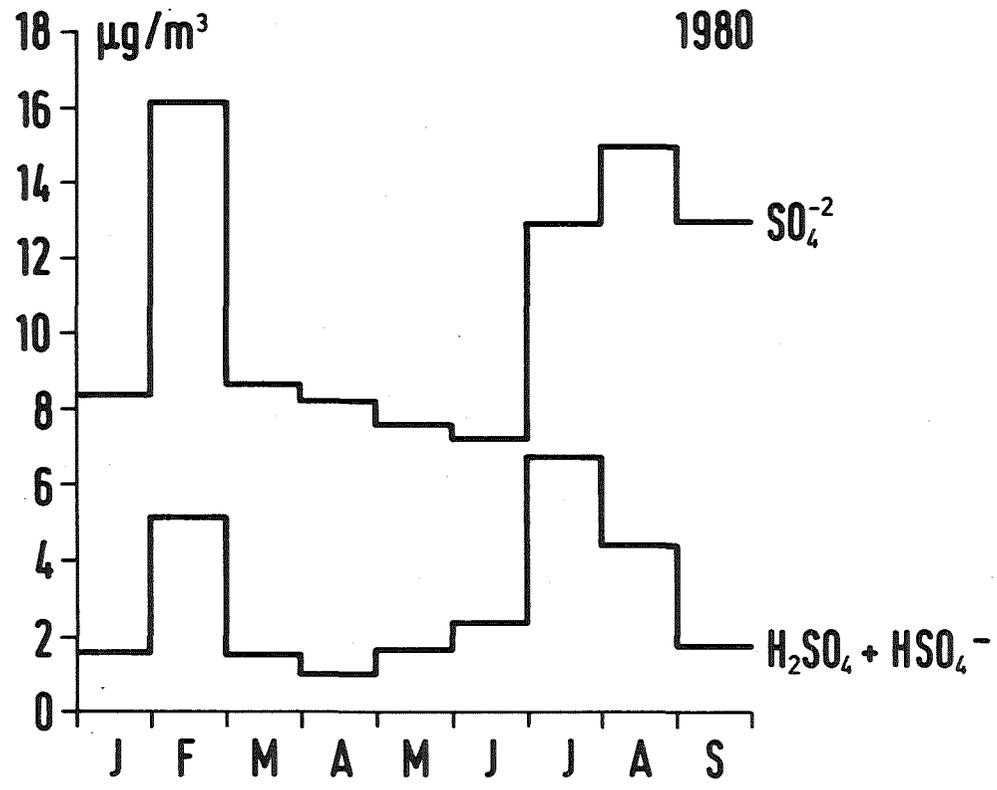


Monatsmittelwerte des Taupunkts



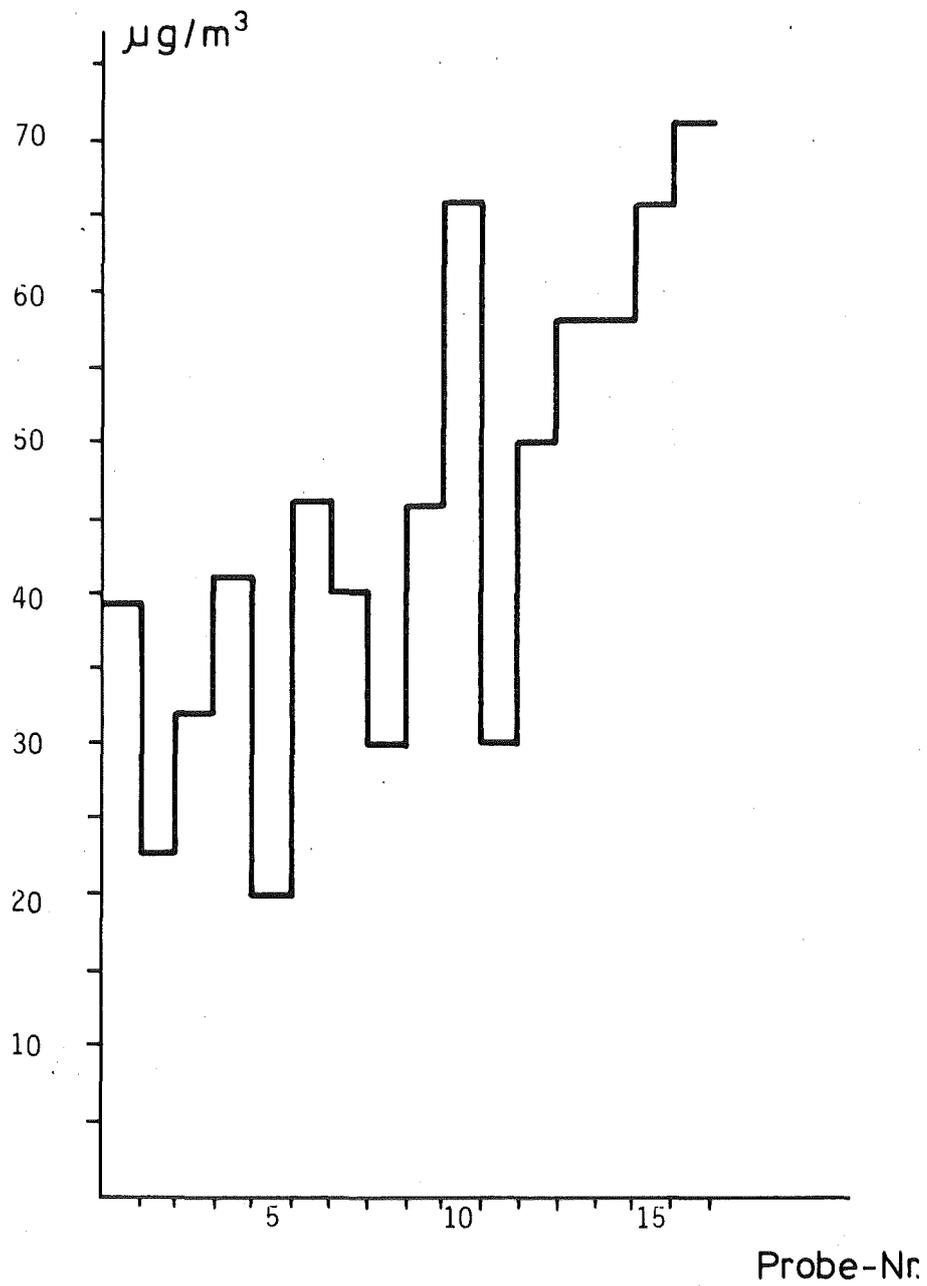
Monatsmittelwerte der Schwefelsäure- und Sulfatkonzentrationen

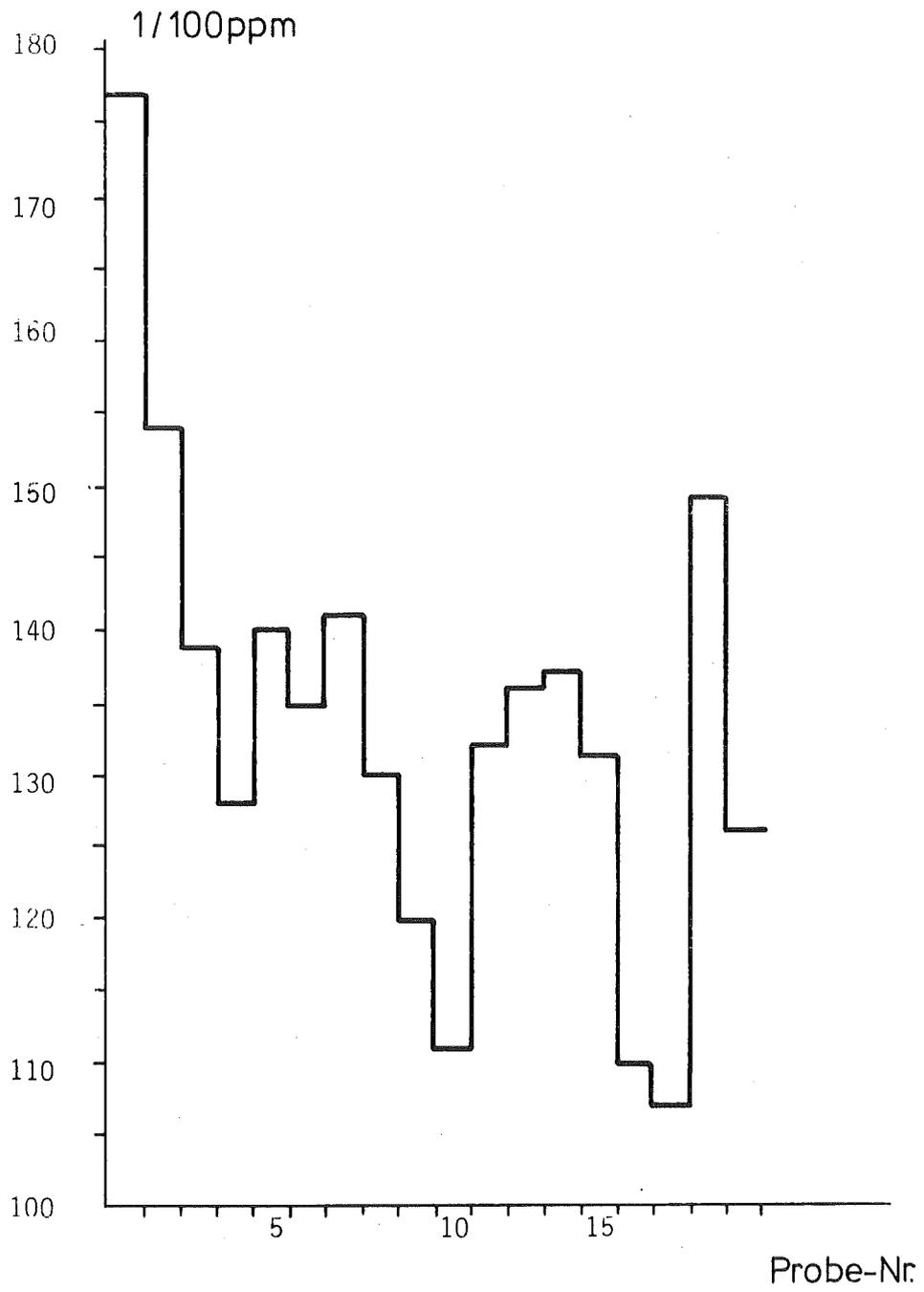




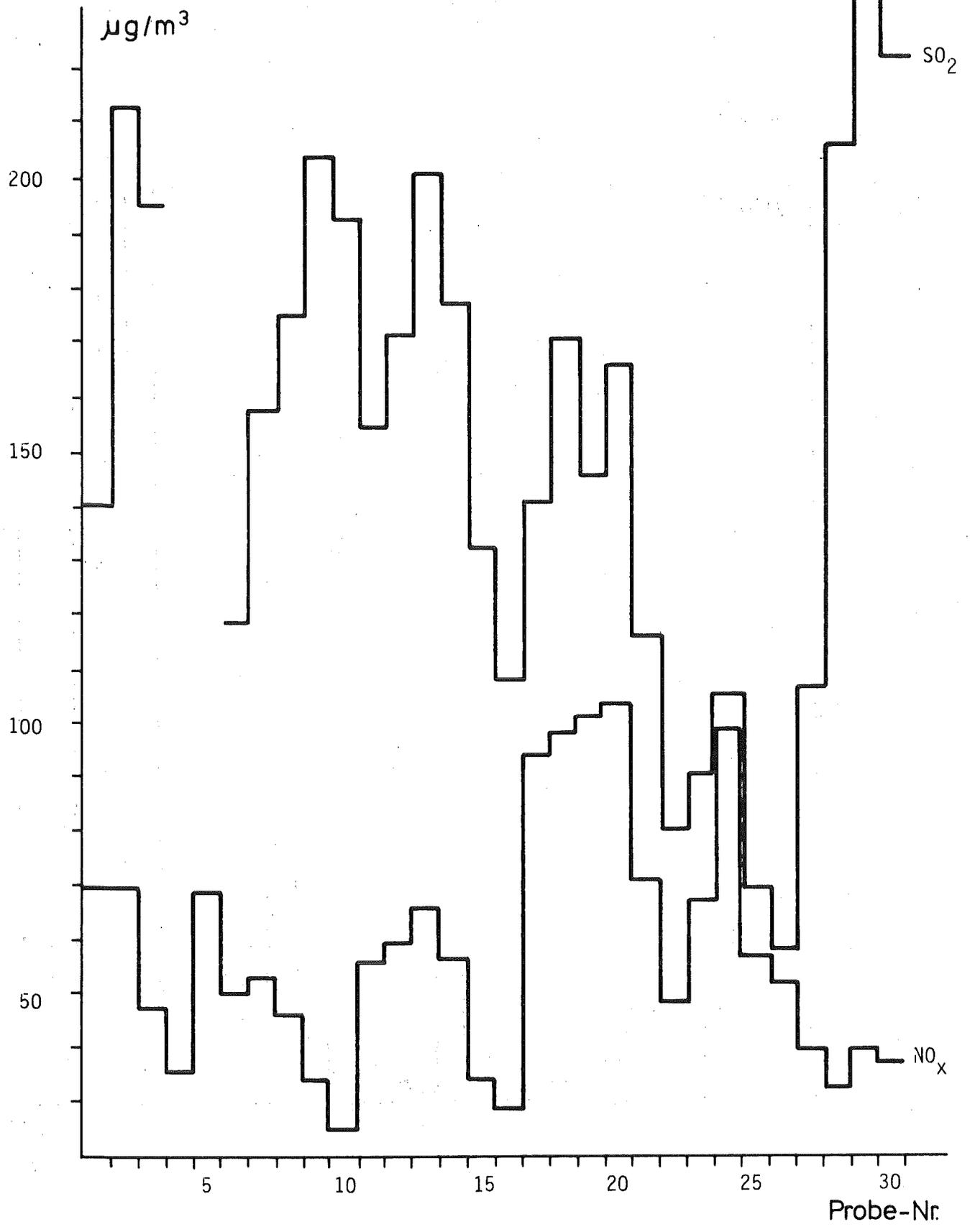
Monatsmittelwerte der Schwefelsäure- und Sulfatkonzentrationen

A n h a n g B

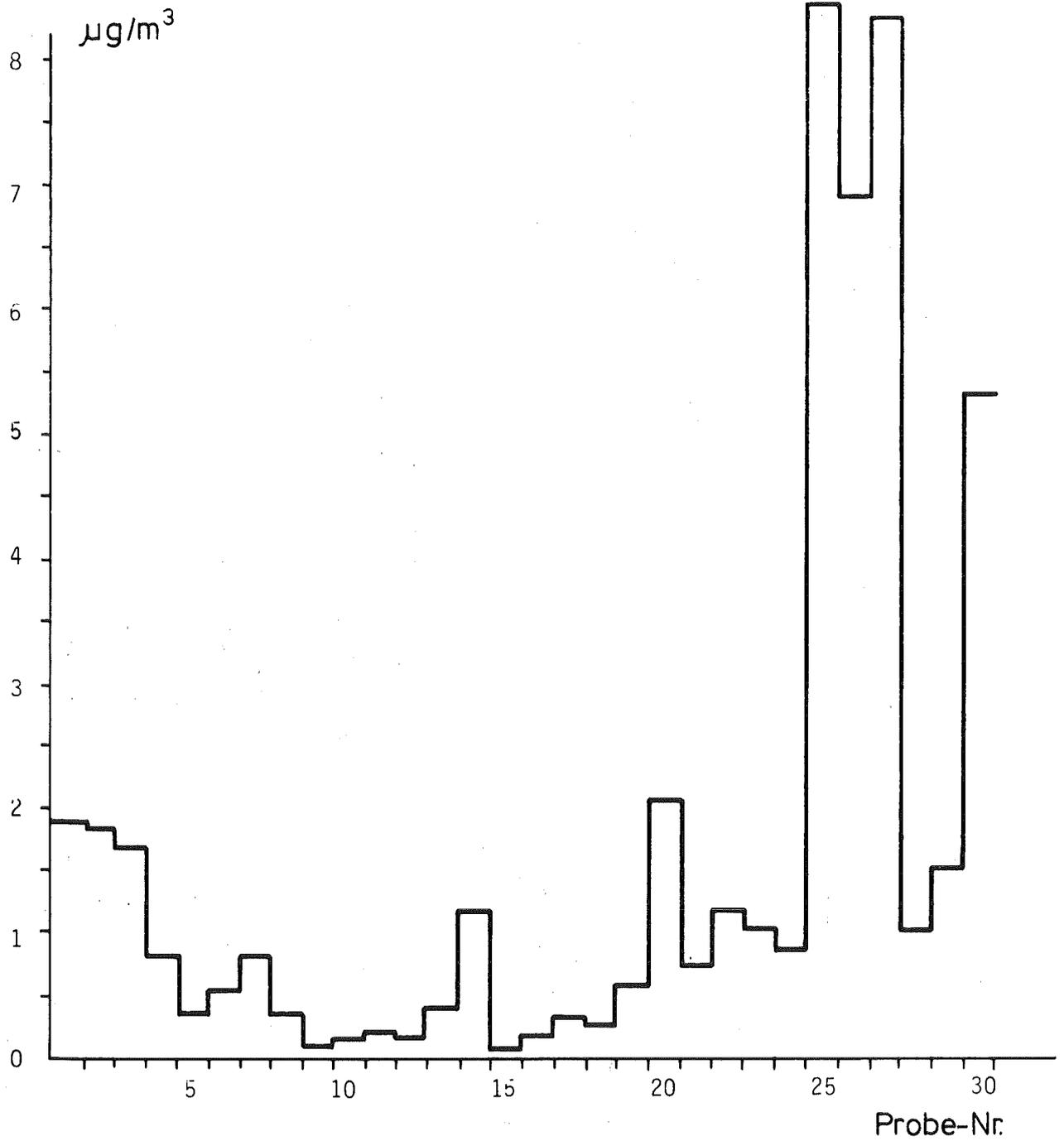




Tageszeitliche Veränderung der Kohlenwasserstoffkonzentration



Tageszeitliche Schwankungen der Schwefeldioxid- und Stickoxidkonzentration



REPORT COVER SHEET

1. Report No. UBA-FB	2.	3.
4. Report Title Investigation on the formation and measurement of sulfur-containing aerosols in the atmosphere.		
5. Author(s), Family Name(s), First Name(s) Penzhorn, Ralf-Dieter and Panter, Rainer		8. Report Date
		9. Publication Date Aug. 1982
6. Performing Organisation (Name, Address) Kernforschungszentrum Karlsruhe Institut für Radiochemie Postfach 3640 7500 Karlsruhe		10. UFOPLAN - Ref. No.
		11. No. of Pages 94
7. Sponsoring Agency (Name, Address) Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, D-1000 Berlin 33		12. No. of References 101
		13. No. of Tables, Diagrams 21
		14. No. of Figures 30
15. Supplementary Notes		
16. Abstract A gas chromatographic method was developed for the routine determination of sulfur-containing acids in the atmosphere, based on the methylation of the acids. The developed analytical method was tested on the premise of the Kernforschungszentrum in Karlsruhe during the years 1979 and 1982. An additional campaign was carried out in Frankfurt/Main at the Institute of Meteorology of the U. of Frankfurt. With a Winkler impactor placed in front of the sampler it was shown that the contribution of acid sulfates to particles with size smaller than 0.3 μ m is rather large.		
17. Keywords Gc determination, sulfur-containing acids, H ₂ SO ₄ , sulfate, atmosphere		
18. Price	19.	20.

Berichts - Kennblatt

1. UBA-FB	2.	3.
4. Titel des Berichts Untersuchung zur Entstehung von schwefelhaltigen Aerosolen in der Atmosphäre und deren Bestimmung [Teilprojekt B].		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Penzhorn, Ralf-Dieter und Panter, Rainer		8. Abschlußdatum
		9. Veröffentlichungsdatum Aug. 1982
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Kernforschungszentrum Karlsruhe Institut für Radiochemie Postfach 3640 7500 Karlsruhe		10. UFOPLAN - Nr.
		11. Seitenzahl 94
		12. Literaturangaben 101
		13. Tabellen und Diagramme 21
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, 1000 Berlin 33		14. Abbildungen 30
15. Zusätzliche Angaben		
16. Kurzfassung Zur Bestimmung schwefelhaltiger Säuren im atmosphärischen Aerosol wurde eine gaschromatographische Methode für den Routinebetrieb entwickelt, die auf der Methylierung der Säuren basiert. Die Erprobung des Meßverfahrens geschah auf dem Gelände des Kernforschungszentrum Karlsruhe während der Jahre 1979 und 1980. Gleichzeitig wurde dabei auch die atmosphärische Sulfatkonzentration mit der sog. Isotopenverdünnungsanalyse [IVA] erfaßt. Eine weitere Meßkampagne fand in Frankfurt/Main beim Meteorologischen Institut der Universität Frankfurt statt. Daß der Anteil der sauren Sulfate im Teilchengrößenbereich unter 0,3 µm sehr hoch ist wird an Hand von Messungen mit einem vorgeschalteten Winkler-Impaktor gezeigt.		
17. Schlagwörter GC-Bestimmung schwefelhaltiger Säuren , H ₂ SO ₄ , Sulfat, Atmosphäre		
18. Preis	19.	20.