

# Nr.31

Verfahren zur Bestimmung  
des Schwefelsäure- und  
Sulfatgehaltes in der Luft

Herausgeber:

Landesanstalt für Immissionsschutz  
des Landes Nordrhein-Westfalen  
Wallneyer Str. 6  
D-4300 Essen 1

1983

ISSN 0720-8499

Ein Meßverfahren zur Bestimmung des  
Schwefelsäure- und Sulfatgehaltes  
in der Luft

*Beine*  
*Schmidt*  
*Buck*  
Dr. H. Beine, R. Schmidt und Dr. M. Buck

# EIN MESSVERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DES SCHWEFELSÄURE- UND SULFATGEHALTES IN DER LUFT

Dr. H. Beine, R. Schmidt und Dr. M. Buck

## Z U S A M M E N F A S S U N G

Von den zahlreichen Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes der Atmosphäre an Schwefelsäure und Sulfaten sind die meisten auf die Summenbestimmung des Sulfat-Ions, nicht jedoch auf eine getrennte Bestimmung der freien Säure und der als Salz gebundenen Sulfate ausgerichtet.

Das Ziel unserer Untersuchungen war, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem die Schwefelsäure bereits beim ersten Kontakt mit dem Probenahmesystem fixiert wird und an einer Reaktion mit anderen Stoffen während und nach der Probenahme gehindert wird.

Diese Abtrennung der Schwefelsäure gelingt mit Hilfe einer Veresterung der Schwefelsäure mit Glucose. Von gleichzeitig abgeschiedenen Sulfaten wird der Schwefelsäure-Ester mit Hilfe von wasserfreiem Äthanol abgetrennt. Nach Zerlegung des Esters und Umsetzung der Schwefelsäure zu Bariumsulfat wird der Barium-Ionen-Überschuß mit Dinatriumrhodizonat photometrisch bestimmt.

Die Erfassung der bei der Probenahme gleichfalls abgeschiedenen, wasserlöslichen Sulfate erfolgt anschließend ebenfalls nach dem Dinatriumrhodizonat-Verfahren.

Zur Probenahme wird die schwefelsäure- bzw. sulfathaltige Luft durch eine auf ca. 50°C beheizte Fritte, die mit Glucose beschichtet ist, gesaugt. Unter den Probenahmebedingungen (Probenvolumen: 2 m<sup>3</sup> Luft; Luftdurchsatz: 1 m<sup>3</sup>/h) beträgt die Nachweisgrenze für die Bestimmung von Schwefelsäure ca. 1,5 µg/m<sup>3</sup>. Die Standardabweichung des Verfahrens liegt im Konzentrationsbereich zwischen 3 und ca. 15 µg/m<sup>3</sup> bei ca. ± 10 %.

## S u m m a r y

Most of the numerous methods for the determination of atmospheric concentrations of sulfuric acid and sulfates are assigned to the determination of total sulfate ions and do not allow separate measurements of the free acid and sulfate-ions bound as salts.

Our investigations were aimed at the development of a method which fixes sulfuric acid upon its first contact with the sampling system and prevents the acid from reacting with other substances during and after sampling.

This isolation of the sulfuric acid is achieved by esterification with glucose. Separation of the sulfuric acid ester from simultaneously sampled sulfates is accomplished by the aid of anhydrous ethanol. After decomposition of the ester and conversion of the sulfuric acid to barium sulfate excess barium ions are determined photometrically with disodium rhodizonate. Simultaneously sampled watersoluble sulfate is subsequently determined by this disodium rhodizonate method.

For sampling, the air volume containing free sulfuric acid and sulfates is drawn through a glucose coated glass frit held at 50°C. Under sampling conditions of 2 m<sup>3</sup> of air at 1 m<sup>3</sup>/h, the detection limit for sulfuric acid is at 1.5 µg/m<sup>3</sup> approx.. Standard deviation amounts to approx. ± 10 % in the concentration range from 3 to approx. 15 µg/m<sup>3</sup>.

## 1. E i n l e i t u n g

Von den zahlreichen in der Atmosphäre vorliegenden Verbindungen des Schwefels hat besonders das Schwefeldioxid über viele Jahre hindurch die Aufmerksamkeit der mit dem Immissionsschutz befaßten Institute und Behörden auf sich gezogen. Mehr und mehr treten jedoch die Umwandlungsprodukte des  $\text{SO}_2$ , insbesondere die Schwefelsäure, in das Interesse, sowohl im Hinblick auf eine vermutete phytotoxische Wirkung als auch wegen einer Gefährdung der menschlichen Gesundheit durch überhöhte Schwefelsäurekonzentrationen in der Luft.

Die Schwefelsäure wurde als saure Komponente in der Luft bereits von J. H. COSTE und G. B. COURTIER [1] beschrieben. In der Folge sind zahlreiche weitere Veröffentlichungen erschienen, die sowohl die Herkunft der Schwefelsäure als auch die Analytik der Sulfate und der freien Säure in der Luft zum Inhalt haben [2, 3].

Für das Auftreten der Schwefelsäure können drei Ursachen genannt werden. Die Verbrennung fossiler Brennstoffe erzeugt wegen des Schwefelgehaltes der Einsatzstoffe neben großen Mengen Schwefeldioxid auch Schwefeltrioxid, das in der wasserdampfhaltigen Abgasfahne in Schwefelsäure umgewandelt und zum Teil durch basische Komponenten zu Sulfaten neutralisiert wird [4, 5]. Die Hauptmenge der Schwefelsäure und der daraus gebildeten Sulfate entsteht jedoch als Endprodukt der Oxidation des Schwefeldioxids in der Luft durch photochemische Reaktionen in homogener Phase und durch Reaktionen in heterogener Phase an Partikeln oder in Wassertröpfchen [6]. Die Mechanismen dieser Oxidation sind in zahlreichen Veröffentlichungen behandelt worden [7, 8, 9]. Eine relativ geringe Menge an Schwefelsäure gelangt mit den Emissionen von Schwefelsäure erzeugenden oder verbrauchenden Betrieben in die Atmosphäre; meist haben diese Emissionen jedoch nur lokale Auswirkungen.

Die Bedeutung der in der Atmosphäre vorliegenden freien Schwefelsäure und der Sulfate ergibt sich aus den Wirkungen auf Menschen, Tiere, Pflanzen und Materialien. Auf Grund ihrer Lungengängigkeit können die Partikel beim Menschen die Lungenfunktion beeinträch-

tigen und beispielsweise zu akutem und chronischem Asthma führen. Ökologische Wirkungen durch Versauerung von Seen und Schädigungen der Fischbestände sind in den USA und in Skandinavien festgestellt worden [10, 11, 12, 13].

## 2. Analytische Bestimmungsmöglichkeiten

Es hat weltweit nicht an Versuchen gefehlt, brauchbare analytische Methoden zur Bestimmung des Gehaltes der Atmosphäre an Schwefelsäure und Sulfaten zu entwickeln. Die meisten dieser Analysenverfahren stellen Methoden zur Bestimmung des Gehaltes an Sulfaten dar, also ohne daß zwischen freier Schwefelsäure und den Salzen (Sulfaten) unterschieden wird. Von den Verfahren zur Messung des Gehaltes der Atmosphäre an freier Schwefelsäure sind hier die Verfahren von L. DUBOIS et al. [14], P. J. LAMOTHE et al. [15], R. E. SNYDER et al. [16], R. L. THOMAS [17], C. HUYGEN [18], R. D. PENZHORN et al. [19], W. G. COBOURN et al. [20] und R. NIENISNER und D. KLOCKOW [21] zu nennen.

L. DUBOIS et al. beschrieben eine Methode zur Bestimmung freier Schwefelsäure, die auf Mikrodiffusion beruht. Ein Teil des mit der Luftprobe beaufschlagten Glasfaserfilters wird in einer Petrischale, deren Deckel mit Natriumhydroxid beschichtet ist, auf etwa 200°C erhitzt. Die hierbei aus der Probe herausdiffundierende Schwefelsäure wird durch das Natriumhydroxid gebunden und anschließend mit Bariumperchlorat und Thorin als Indikator durch Mikrotitration bestimmt.

P. J. LAMOTHE et al. entwickelten einen Monitor zur Registrierung des Gehaltes an Schwefelsäure in der Luft. In einem zweistufigen, automatischen Verfahren wird zunächst Luft durch ein Teflon-Membranfilter gesaugt. Anschließend wird die abgeschiedene Schwefelsäure durch einen erwärmten, trockenen Luftstrom vom Filter aufgenommen und einem flammenphotometrischen Detektor zugeführt.

Bei dem Bestimmungsverfahren, das von R. E. SNYDER et al. beschrieben wurde, wird die freie Schwefelsäure bei der Probenahme

auf einem Teflonfilter durch ein flüchtiges Amin fixiert. Das entstandene Amin-Sulfat wird darauf bei 200°C thermisch zersetzt und das freigesetzte Schwefeldioxid mit einem flammenphotometrischen Detektor gemessen.

Nach R. L. THOMAS et al. wird das Schwefelsäureaerosol auf einem Glasfaserfilter aufgefangen, das mit 2-Perimidinylammoniumbromid imprägniert ist. Die Säure reagiert mit dem Bromid unter Bildung des entsprechenden Sulfates. Anschließend wird dieses Sulfat bei niedriger Temperatur pyrolysiert und das freiwerdende Schwefeldioxid nach der Methode von P. W. WEST und G. C. GAEKE [22, 23] bestimmt.

Von C. HUYGEN wurde eine Bestimmungsmethode entwickelt, bei der die schwefelsäurehaltige Luft durch ein Polypropylenfilter gesaugt wird, das anschließend einem mit Diäthylamin versetzten Luftstrom ausgesetzt wird. Hierbei wird durch die auf dem Filter abgeschiedenen, sauren Luftkomponenten ein Teil des Diäthylamins gebunden, dessen Menge anschließend durch Reaktion mit einem Kupfersalz und Schwefelkohlenstoff als Kupferdiäthylthiocarbamat photometrisch bestimmt wird.

Das Bestimmungsverfahren nach C. HUYGEN wurde von E. LAHMANN et al. [24] modifiziert und für Immissionsmessungen im Raum Berlin angewandt.

Die Veresterung des auf einem Membranfilter abgeschiedenen Schwefelsäureaerosols ist der wichtigste Schritt eines von R.-D. PENZHORN et al. entwickelten Bestimmungsverfahrens. Hierzu wird das Filter mit den abgeschiedenen Partikeln in eine ätherische Lösung von Diazomethan gebracht und der entstandene Methylester gaschromatographisch gemessen.

Zur Abtrennung gasförmiger Schwefelverbindungen von Schwefelsäure- und Sulfataerosolen verwendeten W. G. COBOURN et al. ein innen mit Bleidioxid beschichtetes Diffusionsrohr. Zunächst wurden durch Erhitzung des Gasstroms vor dem Diffusionsrohr alle Schwefelverbindungen in gasförmige Produkte umgewandelt und an der Wandung des Diffusionsrohres abgeschieden, so daß ein nachge-

schalteter flammenphotometrischer Detektor den Blindwert anzeigte. Nach der Unterbrechung der Beheizung des Gasstromes konnten die Aerosolpartikel der Schwefelsäure und der Sulfate das Diffusionsrohr unzersetzt passieren und im flammenphotometrischen Detektor ein Signal hervorrufen.

Von R. NIESSNER und D. KLOCKOW wurde eine Methode entwickelt, bei der die schwefelsauren Aerosoltröpfchen in einem beheizten, innen mit Natriumchlorid beschichteten Glasrohr getrocknet werden. Die resultierenden, kleinen Partikel gelangen durch Diffusion an die Beschichtung, wo sie fixiert werden. Die schwereren Sulfat- und Hydrogensulfatpartikel passieren das Glasrohr ungehindert.

Die gleichen Autoren entwickelten ferner ein Analysenverfahren, bei dem neben freier Schwefelsäure auch freie Salpetersäure sowie Ammoniak, Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat nach simultaner Probenahme bestimmt werden [25]. Die Luftprobe wird durch ein System von hintereinandergeschalteten Glasrohren geleitet, die innen mit verschiedenen Reagentien beschichtet sind und auf verschiedene Temperaturen erhitzt werden. Die Luftkomponenten diffundieren, zum Teil erst nach thermischer Zersetzung, an die Wänden der Glasrohre und werden dort durch Neutralisationsreaktionen fixiert. Freie Schwefelsäure wird hierbei bei 390 bis 410 K auf Natriumfluorid festgehalten und nach Zerlegung des Rohrsystems ionenchromatographisch bestimmt.

In der Praxis der Immissionsmessungen können bei vielen der beschriebenen Analysenverfahren Meßfehler dadurch auftreten, daß bei der Probenahme auf Filtern Reaktionen der freien Schwefelsäure mit bereits abgeschiedenen, staubförmigen Komponenten nicht vermeidbar sind. Alkalische Stäube führen hierbei zur Neutralisation, aber auch Neutralstäube, beispielsweise Natriumchlorid, können mit der Schwefelsäure unter Bildung von Sulfaten reagieren. Da einige Sulfate, z.B. Gips, zu den verbreiteten Luftstaubkomponenten zu rechnen sind, läßt auf Grund dieser Umsetzungen eine Sulfatbestimmung keine Rückschlüsse auf die ursprüngliche Konzentration an freier Schwefelsäure in der Luft zu. Über die Bildung von Artefakten dieser Art bei der Schwefelsäurebestimmung in Luft wurde in den Arbeiten von D. KLOCKOW et al. [26]

und K. KAYSER [27] berichtet.

Das Ziel unserer Untersuchungen war, eine Methode zur Bestimmung freier Schwefelsäure in Luft zu entwickeln, in der die Bindung der Säure durch Begleitkomponenten vermieden wird. Darüber hinaus sollte die Methode spezifisch und schnell durchführbar sein.

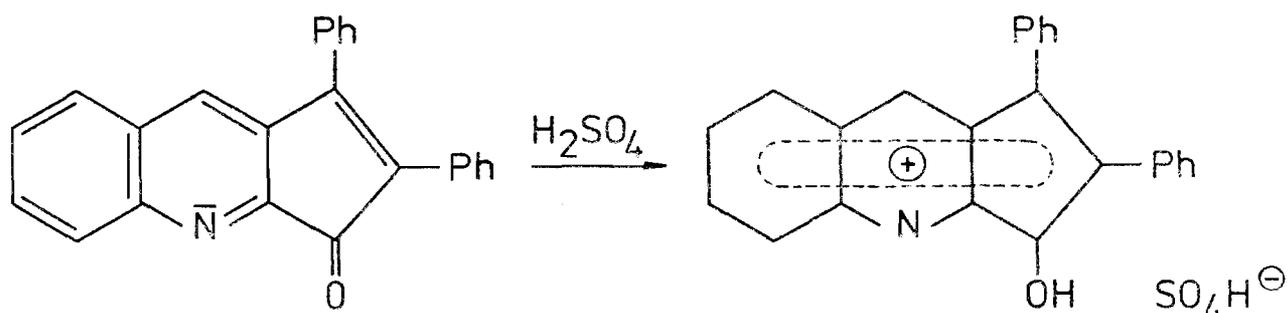
Die dementsprechende Konzeption war, die Schwefelsäure bereits während der Probenahme, und nicht erst nach erfolgter Abscheidung auf einem Filter, durch eine Veresterung zu fixieren und somit dem Angriff von störendem Staub und gasförmigen Komponenten zu entziehen.

Für die Veresterung bieten sich zwei Möglichkeiten an: Die Umsetzung mit einer eine oder mehrere Oxygruppen enthaltenden Verbindung oder die Reaktion mit einem Derivat des Diazomethans.

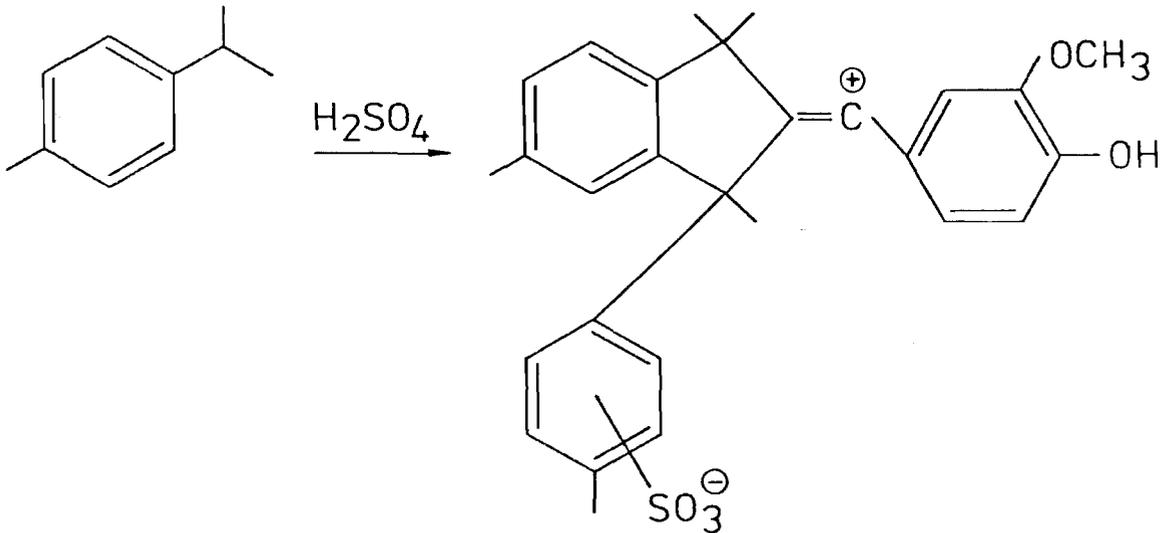
### 2.1. Oxyverbindungen

Für die Reaktion der in der Luft vorliegenden freien Schwefelsäure auf organische Oxyverbindungen kommt eine Anzahl von Substanzen in Betracht.

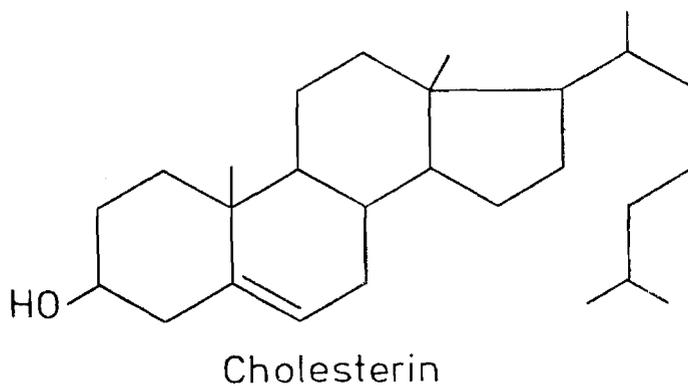
Nach H.-J. TIMPE [28] setzt sich 1,2-Diphenylcyclopenta(b)chinolinon-(3), das durch Oxidation von 3H-Cyclopenta(b)chinolin zugänglich ist, mit starken Säuren, z.B. Schwefelsäure, zu einem Salz um:

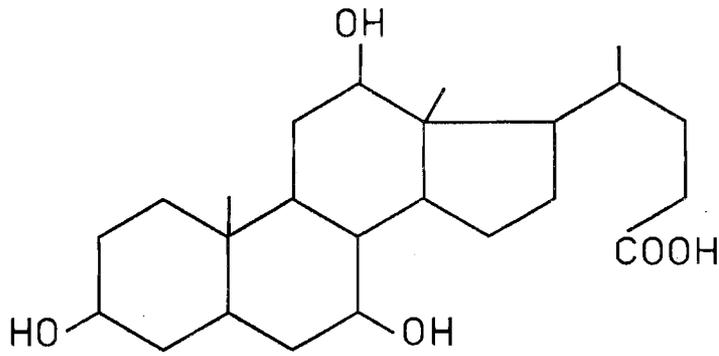


Nach H. AUTERHOFF und C. BAUR [29] ergibt ein Gemisch von p-Cymol und Vanillin mit Schwefelsäure ein violette, sulfoniertes Produkt, das mit Chloroform oder Äther aus wäßriger Lösung ausgeschüttelt werden kann:

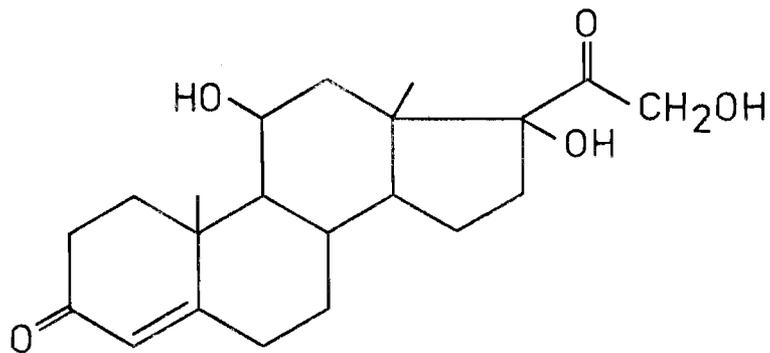


Von S. HIAI et al. [30] wurde die Reaktion von Schwefelsäure und Vanillin im Gemisch mit Cholesterin, Cholsäure bzw. Hydrocortison untersucht. Diese Oxyverbindungen ergeben bei der Reaktion intensive Färbungen:



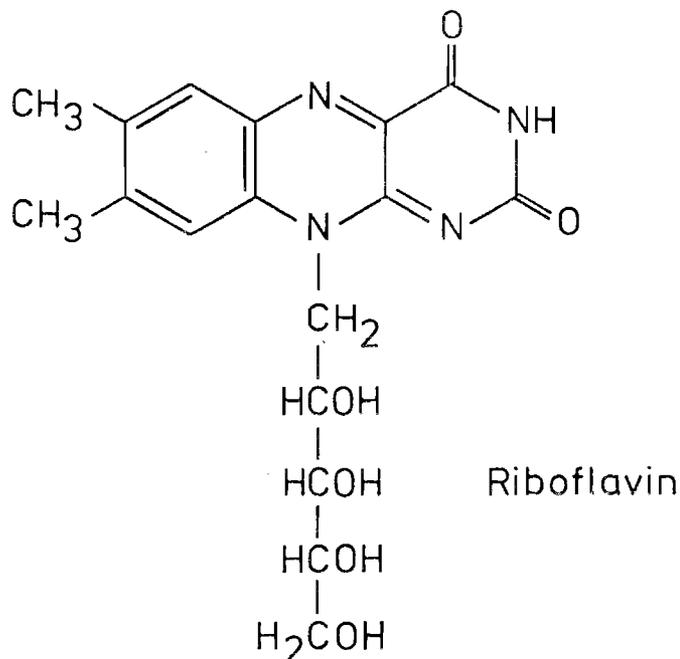


Cholsäure



Hydrocortison

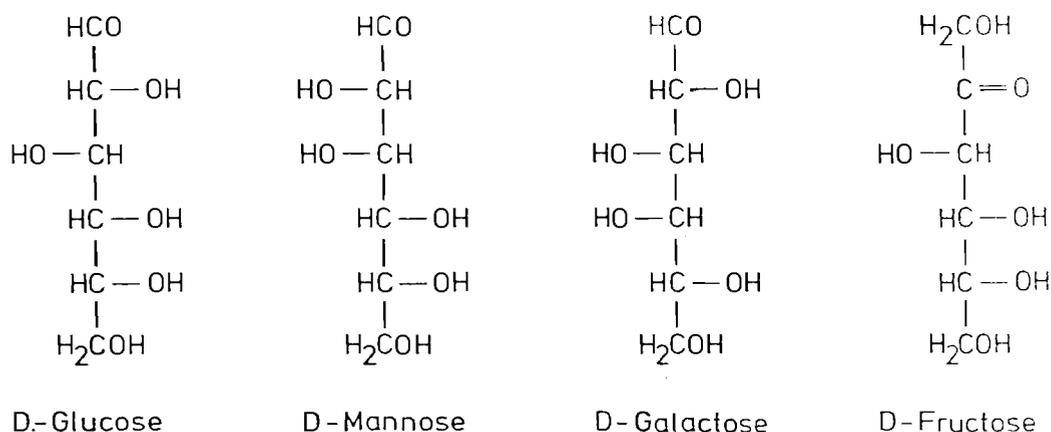
Die Reaktion von Riboflavin (Vitamin B<sub>2</sub>) mit Schwefelsäure wurde von K. NAGASAWA et al. [31] beschrieben. Die erhaltenen Sulfate wurden papierchromatographisch getrennt.



Riboflavin

Eine interessante Reaktion ist die von K. TAKIURA et al. [32] beschriebene Sulfatierung von Hexosen mit Schwefelsäure. Bei der Mischung von D-Glucose, D-Mannose, D-Galactose bzw. D-Fructose mit Schwefelsäure wurden die Aldosen in 1,3,6-Stellung, die Ketose in 1,2,4-Stellung zu Trisulfaten verestert.

Die Reaktionsgemische waren sowohl durch Papierchromatographie als auch durch Papierelektrophorese trennbar.



## 2.2. Diazoverbindungen

Derivate des Diazomethans weisen gegenüber Diazomethan eine nur geringe Flüchtigkeit auf. Die Aryldiazoalkane haben außerdem den Vorteil, daß sie leicht zu synthetisieren sind. Daneben ist die Handhabung des Diazomethans und seiner Ausgangssubstanzen wegen der äußerst hohen Carcinogenität und der Neigung zu Explosionen nicht ungefährlich.

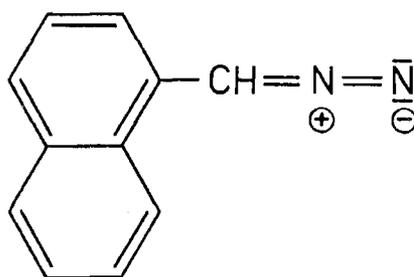
Die Aryldiazomethane reagieren leicht, schnell und in hoher Ausbeute mit Säuren zu den entsprechenden Estern, lösen sich in zahlreichen organischen Lösungsmitteln und sind gegen Wasserdampf beständig.

Darüber hinaus sind die Aryldiazomethane intensiv farbig; bei der Reaktion mit Säuren wechselt die Färbung nach Hellgelb, so daß hiermit eine Information über die Vollständigkeit der Reaktion und über das Vorliegen eines Reagensüberschusses gegeben ist. In der Literatur wurde von D. P. MATTHEES und W. C. PURDY [33, 34]

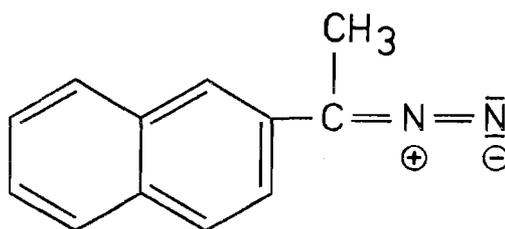
die Arylierung von Fettsäuregemischen mit 1-Naphthyldiazomethan und mit 1-(2-Naphthyl)-diazooäthan beschrieben. Die entstandenen Fettsäurearylester sind durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie gut trennbar.

Für die Derivatisierung der Schwefelsäure wurden von uns folgende Diazoverbindungen in Betracht gezogen:

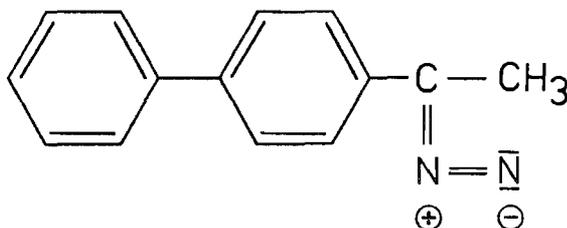
1-Naphthyldiazomethan, herstellbar aus 1-Naphthylaldehyd:



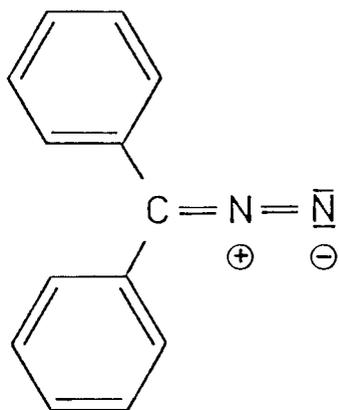
1-(2-Naphthyl)-diazooäthan, herstellbar aus 2-Acetonaphthon:



1-(4-Biphenyl)-diazooäthan, herstellbar aus 4-Acetylbiphenyl:

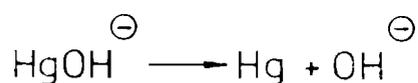
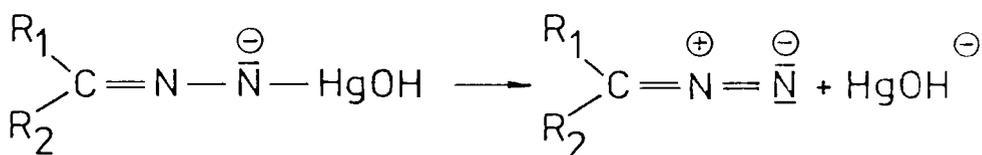
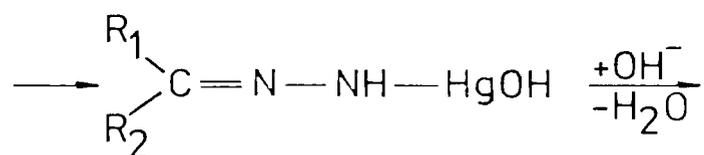
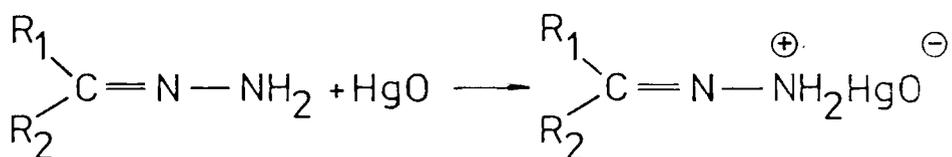
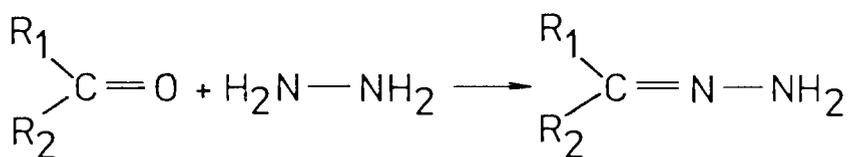


Diphenyldiazomethan, herstellbar aus Benzophenon:



Die Herstellung der Aryldiazoalkane geschieht durch Umsetzung der zugrundeliegenden Aldehyde bzw. Ketone mit Hydrazin zu Hydrazonen, deren Oxidation mit Quecksilber(II)-oxid oder Mangandioxid [35] zu Diazoverbindungen führt:

( $R_1$  : Aryl - bzw. Methyl -;  $R_2$  : Aryl - bzw. H -)



Über Versuche, derartige Phenyl- bzw. Naphthyl-derivate des Diazomethans zur Entwicklung eines Verfahrens zur simultanen Bestimmung von Schwefelsäure und anderen Säuren in der Atmosphäre und industriellen Emissionen einzusetzen, wird in einer späteren Veröffentlichung berichtet werden.

### 3. Die Bestimmung von Schwefelsäure in der Luft mittels D(+)-Glucose

Das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure in Luft bedient sich der Glucose, in fester Form auf eine Fritte aufgebracht, als Veresterungsreagens, da deren Eigenschaften diese Substanz als besonders geeignet erscheinen ließen. Zum einen läßt die hohe Zahl der Oxygruppen im Molekül auf eine gute Reaktionsausbeute schließen, zum anderen wurde erwartet, daß sich aufgrund des in der Atmosphäre vorhandenen Wasserdampfes auf der Oberfläche der Glucoseschicht ein dünner, sirupöser Film ausbildet, von dem reaktionsfähige, staubförmige Begleitpartikel okkludiert und der Einwirkung der Schwefelsäure entzogen werden, wodurch Verfälschungen der Schwefelsäure-Messung vermieden werden.

Ein Gemisch von Glucose-mono-, -di- und -tri-sulfat wurde von K. TAKIURA et al. [32] dargestellt. Diese Schwefelsäureester wurden in Mengen von einigen Gramm bei einer Ausbeute von z.B. 36 % an Glucose-1,3,6-trisulfat gewonnen. Das Reaktionsgemisch war durch Papierelektrophorese in die verschiedenen Reaktionsprodukte auftrennbar.

Für die analytische Bestimmung war es von entscheidender Bedeutung, ein Lösungsmittel aufzufinden, das, bei guter Löslichkeit für den gebildeten Schwefelsäureester, keine Herauslösung der abgeschiedenen Sulfate und sonstiger störender Substanzen bewirkte. Zunächst wurde hierzu Pyridin eingesetzt, das jedoch aufgrund seiner möglichen Gesundheitsschädlichkeit durch das ebenfalls geeignete Äthanol (wasserfrei) ersetzt wurde.

Vor der analytischen Bestimmung der Schwefelsäure ist die Spaltung des bei der Probenahme der schwefelsäurehaltigen Luft gebildeten Esters erforderlich. Das Hydrolyseverhalten der verschiedenen Glucoseester wurde von D. A. REES [36] untersucht. Es wurden Halbwertszeiten der Esterspaltung in saurem Milieu von 6 bis 90 Minuten angegeben. Bei dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verfahren zur Bestimmung von Schwefelsäure in Luft dürfte die Hydrolysegeschwindigkeit dadurch wesentlich erhöht sein, daß im Verlaufe des Analysenverfahrens, nach dem Versetzen der Analysenlösung mit Pufferlösung und Bariumchlorid, die bei der Esterspaltung auftretenden Sulfationen durch Bildung von unlöslichem Bariumsulfat fortlaufend aus dem Hydrolysegleichgewicht entfernt werden.

### 3.1. Experimentelle Durchführung

#### 3.1.1. Grundlage des Verfahrens

Die zu analysierende, schwefelsäurehaltige Luft wird durch eine mit Glucose beschichtete Fritte gesaugt. Anschließend wird der gebildete Schwefelsäureester mit wasserfreiem Äthanol von den in der Luft als Schwebstoffe vorhandenen, gleichfalls auf der Fritte mechanisch abgeschiedenen Sulfaten abgetrennt. Nach Spaltung des Esters und Überführung des Sulfat-Ions in Bariumsulfat bestimmt man den Barium-Überschuß mit Dinatriumrhodizonat photometrisch.

Die abgeschiedenen Sulfate (z.B. Alkalisulfate, Erdalkalisulfate, Ammoniumsulfat) werden nach Eluierung des Schwefelsäureesters mit Wasser eluiert und ebenfalls mit der Barium/Dinatriumrhodizonat-Methode photometrisch bestimmt. Es wird somit also der wasserlösliche Anteil der Sulfate erfaßt.

#### 3.1.2. Benötigte Geräte

Fritte G 3 in Glasrohr

Heizband zum Beheizen der Fritte

Pumpe, gasdicht, 1000 l/h

Silikonstopfen

Bechergläser, 50 ml

Meßkolben, 10 ml, 100 ml  
Handgebläse, z.B. Gummigebläse  
Trockenschrank  
Filterphotometer, z.B. ELKO II, Filter S 51  
Küvetten, 1 cm

### 3.1.3. Benötigte Chemikalien

D(+)-Glucose-Monohydrat (Merck 8342)  
Äthanol absolut z.A. (Merck 972)  
Schwefelsäure 0,01 n, Titrisolampulle (Merck 9982)  
Natronlauge 1 n  
Essigsäure ca. 100 % (Merck 63 E)  
Essigsäure 2 m  
Bariumchloridlösung 0,005 m (bereitet aus Merck 9962)  
Ascorbinsäure z.A. (Merck 127)  
Rhodizonsäure Dinatriumsalz (Merck 6595)

### 3.1.4. Probenahme

#### Vorbereitung der Fritte

550 mg D(+)-Glucose-Monohydrat werden direkt in das Frittenrohr eingewogen und mit 10-15 ml Äthanol versetzt. Um Feinanteile der Glucose zu entfernen, wird das Äthanol unter leichtem Schütteln des Frittenrohres abgezogen. Anschließend werden weitere 5-6 ml Äthanol auf die Fritte gegeben, und durch mehrmaliges Schütteln wird die Glucose gleichmäßig auf der Fritte verteilt. Man läßt das Äthanol ablaufen und spült evtl. beim Schütteln hochgeschwemmte Glucose mit weiteren ca. 3 ml Äthanol auf die Fritte hinunter. Das Frittenrohr wird auf der der Belegung zugewandten Seite mit einem mit Silikagel gefüllten Silikagelröhrchen versehen, um bei der nachfolgenden Absaugung von restlichem Äthanol mit einer Wasserstrahlpumpe eine Einwirkung der Laborluft auszuschließen. Nach dem Absaugen wird die Fritte im Trockenschrank bei 50°C z.B. über Nacht getrocknet. Das Frittenrohr wird zum Verbringen an den Probenahmeort an beiden Enden mit Silikonstopfen verschlossen und senkrecht transportiert.

## Aufbau der Probenahmeverrichtung

Der Aufbau der Probenahmeverrichtung geht aus der Abb. 1 hervor. Das Frittenrohr ist während der gesamten Probenahmezeit auf 50°C zu beheizen. Das Ausgleichsgefäß dient zum Auffangen von Pumpenstößen; es kann durch einen etwa 1 m langen Gummi- oder Plastikschlauch ersetzt werden.

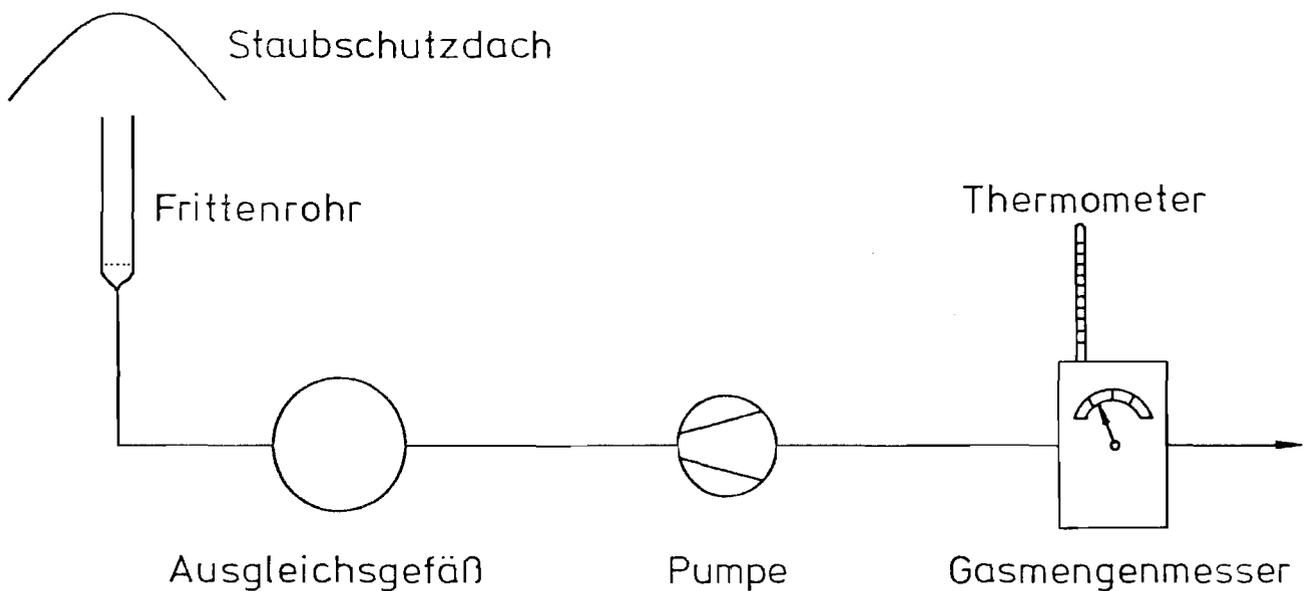


Abbildung 1: Probenahmeanordnung für die Bestimmung von Schwefelsäure und Sulfaten in Luft

### Durchführung der Probenahme

Zur Probenahme werden 2 m<sup>3</sup> Luft mit einer Absauggeschwindigkeit von etwa 1 m<sup>3</sup>/h durch die mit Glucose belegte, beheizte Fritte geleitet. Bei hohen Gehalten an Sulfaten und Schwefelsäure ist die Probenahmemenge unter Beibehaltung der Absauggeschwindigkeit entsprechend zu senken. Nach erfolgter Probenahme wird das Frittenrohr an beiden Enden mit Silikonstopfen verschlossen und in das Laboratorium gebracht.

### 3.1.5. Analytische Bestimmung

#### Bereitung der Pufferlösung

Zur Bereitung der Pufferlösung wird 1 l Wasser mit 11,4 ml Essigsäure versetzt und mit 1 n Natronlauge unter Verwendung eines pH-Meters auf pH 2,7 eingestellt.

#### Bereitung der Lösung "A"

Aus einer Titrisolampulle Bariumchloridlösung (Merck) wird durch entsprechende Verdünnung eine 0,005 molare  $\text{BaCl}_2$ -Lösung hergestellt. 3,3 ml dieser Lösung werden mit 7 ml 2 molarer Essigsäurelösung versetzt und mit Äthanol auf 100 ml aufgefüllt.

#### Bereitung der Lösung "B"

100 mg Ascorbinsäure und 5 mg des Dinatriumsalzes der Rhodizonsäure werden in einer braunen Glasflasche in 20 ml Wasser gelöst und anschließend mit 80 ml Äthanol versetzt. Die Lösung ist vor der Einwirkung von Luft zu schützen und täglich frisch herzustellen.

#### Aufarbeitung der Probe

Das Frittenrohr wird senkrecht, mit der belegten Seite der Fritte nach oben, in eine Halterung eingespannt. Der obere Silikonstopfen des Frittenrohres wird entfernt. Auf die Fritte werden 5,0 ml Äthanol gegeben; während einer Einwirkungszeit von 10 min wird das Frittenrohr mehrmals leicht geschüttelt. Anschließend wird die entstandene äthanolische Lösung in ein unter das Frittenrohr gestelltes 50-ml-Becherglas, in dem sich 3 ml Pufferlösung mit 0,5 g darin gelöster Glucose befinden, abgelassen. Zur Entfernung restlicher Lösung aus der Fritte wird mit Hilfe eines Gummi-Handgebläses Luft von oben in das Frittenrohr eingedrückt. Danach wird der Vorgang mit 2,0 ml Äthanol wiederholt, jedoch ohne Zwischenschaltung einer Einwirkungszeit. Die im Becherglas gesammelten Extrakte werden in einem Meßkolben auf 10,0 ml mit Äthanol aufgefüllt und bis zur photometrischen Bestimmung bei-

seite gestellt.

Da nach dieser Extraktion noch geringe Reste an freier Schwefelsäure oder Ammoniumhydrogensulfat auf der Fritte verblieben sein können, wird die Auswaschung des Fritteninhalts mit 5 und 2 ml Äthanol und unter Vorlage von 3 ml der Lösung von Glucose in Pufferlösung wiederholt. Diese zweite Extraktionslösung wird nicht mit der zuerst erhaltenen vermischt, so daß die Vollständigkeit der Auswaschung überprüft werden kann und um bei sehr geringen Gehalten an freier Schwefelsäure die erste Auswaschlösung nicht unnötig zu verdünnen.

Durch eine weitere Extraktion werden die in Äthanol unlöslichen Sulfate aus dem Fritteninhalt herausgewaschen: Hierzu werden 3,0 ml der Pufferlösung auf die Fritte gegeben und das Frittenrohr etwa 3 - 4 min vorsichtig geschüttelt. Danach wird der Extrakt in ein Becherglas abgelassen und mit dem Handgebläse nachgedrückt. Die in der Fritte verbliebene restliche Pufferlösung wird durch Nachwaschen zuerst mit 5 und nochmals mit 2 ml Äthanol unter Verwendung des Handgebläses verdrängt. Die in dem Becherglas gesammelten Waschlösungen werden in einem Meßkolben auf 10,0 ml mit Äthanol aufgefüllt.

#### Reinigung der Fritte

Nach drei- bis fünfmaligem Gebrauch ist die Fritte zu reinigen, um z.B. organische Begleitkomponenten zu entfernen. Hierzu wird die Fritte über Nacht mit Chromschwefelsäure behandelt. Anschließend wird die Fritte mit heißem Wasser mehrfach gespült und mit heißer, halbkonzentrierter Salzsäure chromfrei gewaschen. Schließlich wird restliche Säure mit heißem Wasser entfernt. Der Reinigungseffekt ist durch die Aufnahme von Blindwerten zu überprüfen.

#### Herstellung der Eichlösungen

Da die Eichfunktion linear verläuft, werden drei Eichpunkte aufgenommen:

**Blindlösung:**

0,5 g Glucose werden in 3,0 ml Pufferlösung gelöst. Die Lösung wird in einem Meßkolben mit Äthanol auf 10,0 ml aufgefüllt.

**Zweite Eichlösung:**

0,55 g Glucose werden in 2,0 ml Pufferlösung gelöst und mit 1 ml einer mit Pufferlösung verdünnten Schwefelsäurelösung versetzt. Die Lösung wird darauf im Meßkolben mit Äthanol auf 10,0 ml aufgefüllt. Die so erhaltene Lösung enthält 24,5  $\mu\text{g}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  pro 10 ml.

Die zur Herstellung dieser zweiten Eichlösung verwendete, mit Pufferlösung verdünnte Schwefelsäurelösung wird hergestellt, indem 10,0 ml einer 0,005 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Pufferlösung im Meßkolben auf 100,0 ml aufgefüllt werden. Die erhaltene 0,0005 n Schwefelsäure enthält 24,5  $\mu\text{g}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  pro ml.

**Dritte Eichlösung:**

1,5 ml der zweiten Eichlösung, enthaltend 3,67  $\mu\text{g}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , werden mit 1,5 ml Pufferlösung verdünnt. Die erhaltene Lösung enthält 1,23  $\mu\text{g}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  pro ml.

**Anfärbung der Lösungen und photometrische Bestimmung**

Von jeder der anzufärbenden Eich- und Probelösungen werden drei Milliliter entnommen und mit 2,5 ml Äthanol und 1,0 ml der Lösung "A" im Meßkolben gemischt; von der dritten Eichlösung wird die ganze hergestellte Menge (3,0 ml) eingesetzt. Nach 10 min werden die so vorbereiteten Lösungen mit je 1,5 ml der Lösung "B" vermischt. Nach einer Standzeit von 15 min wird die entstandene Rotviolett-färbung mit einem Elko-Filterphotometer, Filter S 51 E 67, oder mit einem Spektralphotometer bei 507 nm in einer 1-cm-Küvette gegen Wasser photometriert.

Obwohl die Farbentwicklung in der zu photometrierenden Lösung, wie aus Abbildung 2 zu ersehen, bereits nach etwa 5 min beendet ist, hat es sich aus Gründen des Arbeitsablaufs bewährt, die Standzeit

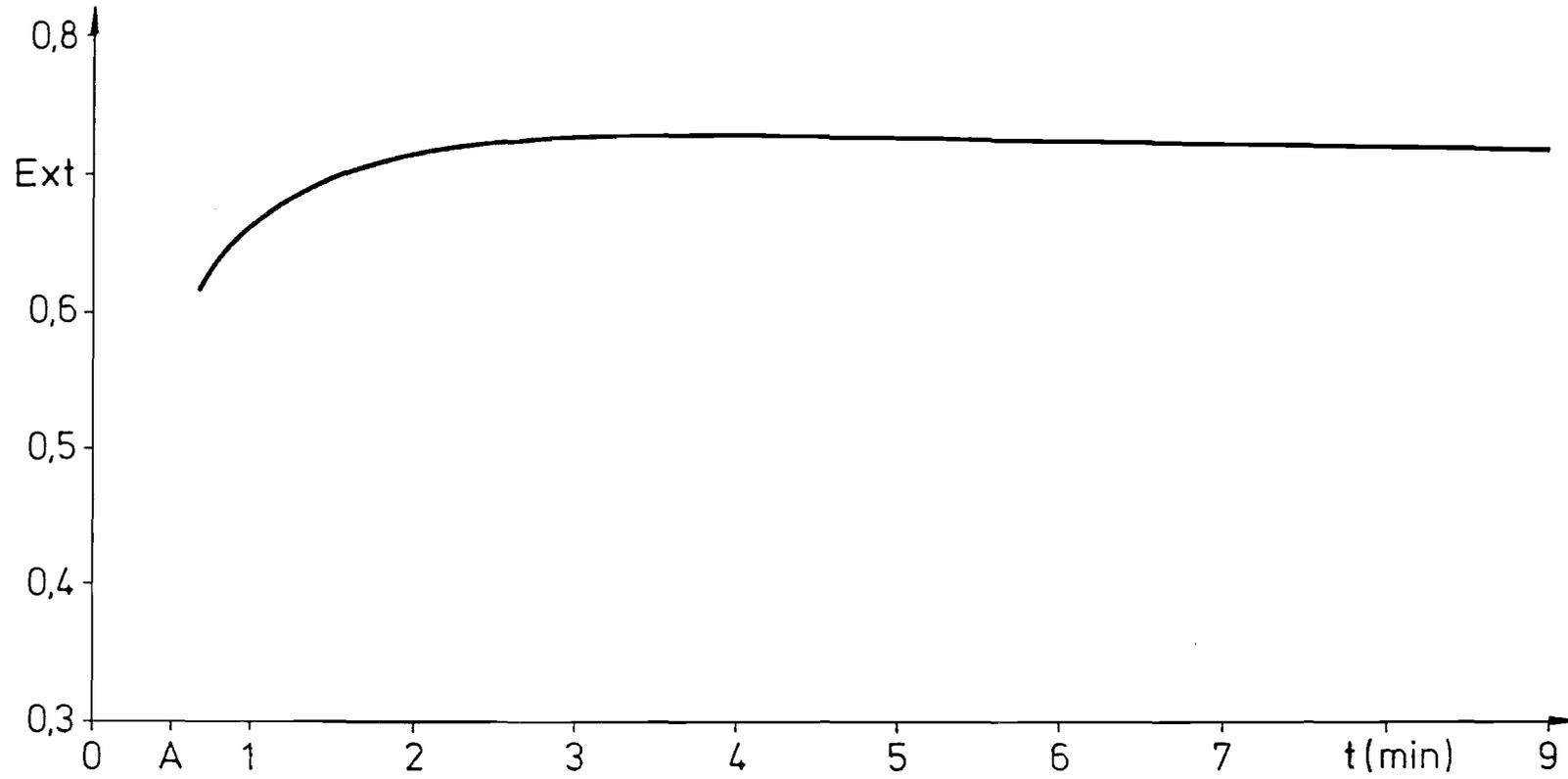


Abbildung 2: Zeitlicher Verlauf der Farbentwicklung bei der Reaktion von Bariumionen mit Rhodizonsäure

auf 15 min festzusetzen. Um die Einhaltung der Standzeit zu gewährleisten, ist es zweckmäßig, die einzelnen anzufärbenden Lösungen in zeitlichen Abständen von z.B. 2 min, beginnend mit den Eichlösungen, mit der Lösung "B" zu versetzen. Nach jeweils 15 min Einwirkungsdauer wird dann in den gleichen Abständen von z.B. 2 min die Extinktion gemessen.

#### Aufnahme der Eichkurve

Zur Auswertung der erhaltenen Meßwerte wird eine Eichkurve aus den Extinktionswerten der Eichlösungen erstellt. Es werden die Extinktionen gegen die Gehalte der Eichlösungen in  $\mu\text{g}$  pro 3 ml aufgetragen. Da mit steigendem Gehalt der zu messenden Lösungen an Sulfationen die Extinktion abnimmt, kann, um eine ansteigende Eichkurve zu erhalten, der Extinktionsmeßbereich auf der Ordinate in absteigender Reihe angelegt werden. Im zu messenden Konzentrationsbereich bis  $8 \mu\text{g H}_2\text{SO}_4$  pro 3 ml ist der Verlauf der Eichfunktion linear (s. Abb. 3).

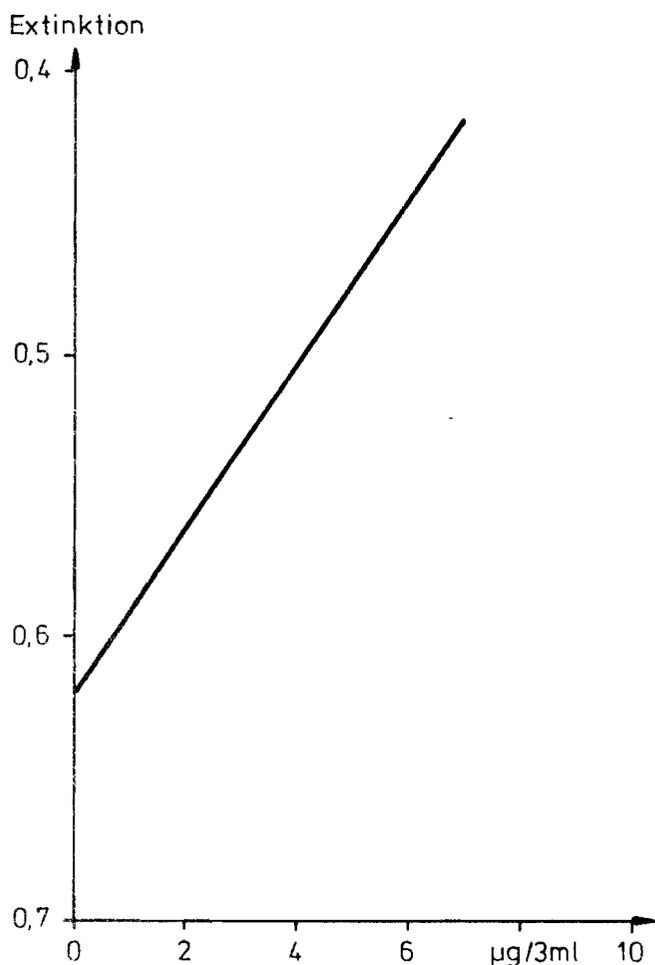


Abbildung 3:  
Eichdiagramm zur Bestimmung von Schwefelsäure bzw. Sulfaten mit Rhodizonsäure

Die aus den Eichwerten errechnete Analysenfunktion ergibt sich zu

$$c_L = aA + b$$

$c_L$  = Menge an  $H_2SO_4$  (in  $\mu g$ ) in 3 ml der anzu-  
färbenden Probelösung

A = am Photometer abgelesener Extinktionswert

a = Tangens des Anstiegswinkels der Eichgeraden

b = Schnittpunkt der Eichgeraden mit der  
 $c_L$ -Achse

Die in dem Diagramm (Abb. 3) dargestellte Analysenfunktion lautet

$$c_L = - 33,93 A + 21,09 \quad .$$

### 3.1.6. Auswertung der Meßergebnisse

Mit Hilfe der Analysenfunktion werden die Konzentrationen an Schwefelsäure in den Probelösungen in  $\mu g$  pro 3 ml aus den am Photometer abgelesenen Extinktionswerten errechnet. Durch Multiplikation mit dem Faktor 3,33 erhält man daraus den Schwefelsäuregehalt in dem am Gasmengenmesser abgelesenen Proben-  
volumen.

Mit der an der Gasuhr abzulesenden Temperatur des Probengases nach dem Passieren der Probenahmeverrichtung und der Außentemperatur ist das Probevolumen auf das tatsächlich abgasaugte Volumen bei Außentemperatur umzurechnen:

$$v_{t(\text{außen})} = \frac{v_{t(\text{Gasuhr})} \cdot (273,15 + t_{\text{außen}})}{273,15 + t_{\text{Gasuhr}}}$$

$v_{t(\text{außen})}$  = Abgasaugtes Volumen bei der Außentemperatur  
t in °C (in  $m^3$ )

$v_{t(\text{Gasuhr})}$  = an dem Gasmengenmesser abgelesenes Proben-  
volumen in  $m^3$

$t_{\text{außen}}$  = Außentemperatur in °C  
 $t_{\text{Gasuhr}}$  = an dem Gasmengenmesser abgelesene Temperatur  
in °C

Die Konzentration an Schwefelsäure in der Außenluft ergibt sich somit zu:

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{c_L \cdot 3,33 \cdot (273,15 + t_{\text{Gasuhr}})}{v_t (\text{Gasuhr}) \cdot (273,15 + t_{\text{außen}})} \quad [ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} ]$$

Bei der Messung des Sulfatgehaltes werden bei der Anwendung dieser Berechnungsgleichungen die Meßwerte als Konzentrationswerte an freier Schwefelsäure erhalten. Zur Umrechnung der Schwefelsäurekonzentrationen in Sulfatkonzentrationen müssen die Meßwerte deshalb mit dem sich aus dem Verhältnis der Molekulargewichte von Sulfat-Anion und Schwefelsäure ergebenden Faktor

$$\frac{\text{MG}_{\text{SO}_4^{2-}}}{\text{MG}_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{96,062}{98,078} = 0,979$$

multipliziert werden:

$$c_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,979 \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad [ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} ]$$

$c_{\text{SO}_4^{2-}}$  = Konzentration an Sulfat in der Luft berechnet  
als  $\text{SO}_4^{2-}$

## 3.1.7. Verfahrenskenngrößen

## Standardabweichung

Aus einer Anzahl von Doppelbestimmungen (s. Tabelle 1) wurde die Standardabweichung des beschriebenen Verfahrens berechnet:

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum (x'_i - x''_i)^2}{2M}} \quad [37]$$

$x'_i$  und  $x''_i$  = Wertepaare der Doppelbestimmungen

M = Anzahl der Wertepaare

Die für die Bestimmung der Schwefelsäure ermittelten Werte der Standardabweichung in den verschiedenen Konzentrationsstufen sind in Tab. 1 angegeben. Man erkennt, daß bei Konzentrationen größer als 3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  bis ca. 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  die Standardabweichung in der Größenordnung von  $\pm 10 \%$  liegt, bezogen auf den jeweiligen Konzentrations-Klassen-Mittelwert (s. Tab. 1). Der 95-%-Streubereich liegt dementsprechend bei ca.  $\pm 20 \%$ .

Die Standardabweichung für die Sulfat-Bestimmung liegt im Konzentrationsbereich zwischen 3 und 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in der Größenordnung von  $\pm 15 \%$ , der diesbezügliche 95-%-Streubereich bei ca.  $\pm 30 \%$ , bezogen auf den jeweiligen Konzentrations-Klassen-Mittelwert (s. Tab. 1).

Tabelle 1: Berechnung der Standardabweichung für die Messung von Schwefelsäure und Sulfat-Ionen

Schwefelsäure [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]				Sulfat-Ionen [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]				
Konzentrationsklasse	Wertepaare der Doppelbestimmungen			Konzentrationsklasse	Wertepaare der Doppelbestimmungen			
	$x'_i$	$x''_i$	$= x'_i - x''_i$		$x'_i$	$x''_i$	$= x'_i - x''_i$	
1,00 - 4,00	2,36	2,00	0,36	1,00 - 6,00	5,83	5,68	0,15	
	1,70	1,58	0,12		2,82	4,19	1,37	
	2,61	1,30	1,31		3,39	1,59	1,80	
	3,00	3,58	0,58		2,41	2,22	0,19	
Standardabweichung: $s = \pm 0,52$					4,56	4,39	0,17	
3,00 - 6,00	3,00	4,29	1,29		2,18	1,43	0,75	
	5,01	3,84	1,17		3,33	4,03	0,70	
	4,46	4,70	0,24		5,01	4,72	0,29	
	4,99	5,22	0,23		4,24	4,36	0,12	
	4,13	4,70	0,57		3,51	2,81	0,70	
	4,46	4,99	0,53		Standardabweichung: $s = \pm 0,59$			
	4,62	3,49	1,13		6,00 - 35,00	8,56	6,77	1,79
	5,76	5,94	0,18			8,81	10,18	1,37
	Standardabweichung: $s = \pm 0,56$					9,33	9,79	0,46
8,00 - 14,00	10,70	8,26	2,44	18,60		21,34	2,74	
	12,73	13,42	0,69	33,78	27,02	6,76		
	10,79	11,65	0,86	Standardabweichung: $s = \pm 2,41$				
Standardabweichung: $s = \pm 1,09$								

## Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze des Verfahrens wurde aus der Standardabweichung der Blindwerte als

$$\text{NG} = 3 s$$

zu

$$\text{NG}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,3 \quad [ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} ]$$

bzw.

$$\text{NG}_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,2 \quad [ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} ]$$

errechnet.

## Querempfindlichkeiten

Das Meßverfahren wird, wie auch mehrere der obengenannten, von anderen Autoren beschriebene Verfahren, durch die Gegenwart von Ammoniumhydrogensulfat in der Probeluft insofern gestört, als diese Verbindung nicht von der Schwefelsäure getrennt werden kann und somit miterfaßt wird. Eine Beeinflussung des Meßverfahrens durch andere Sulfate, z.B. Calciumsulfat, findet jedoch aufgrund ihrer äußerst geringen Löslichkeit in wasserfreiem Äthanol [38] nicht statt, wie entsprechende Löslichkeitsuntersuchungen gezeigt haben. Hierzu wurden zunächst 550 mg D(+)-Glucose-Monohydrat mit wenig Äthanol auf der Fritte des Probenahmerohres gleichmäßig verteilt. Nach dem Absaugen des Äthanol wurde die Glucoseschicht getrocknet und in verschiedenen Versuchen jeweils mit 5 mg feinpulvrigem Calciumsulfat (MERCK, Nr. 2161), Natriumsulfat (MERCK, Nr. 6648) bzw. Ammoniumsulfat (MERCK, Nr. 1217) versetzt. Das Frittenrohr wurde nun ca. zwei Stunden auf 50°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Frittenrohr nach der oben beschriebenen Vorschrift weiterbehandelt und im äthanolischen Eluat nach dem Versetzen mit Pufferlösung die Menge des herausgelösten Sulfates bestimmt. Die Versuche ergaben Sulfatgehalte im Eluat, die im Bereich der Nachweisgrenze des Bestimmungsverfahrens lagen.

Die Möglichkeit der Störung der Meßergebnisse durch die Gegenwart von Salpetersäure und Fluorwasserstoff in der Atmosphäre wurde geprüft, indem Schwefelsäure-Lösungen im Konzentrationsbereich der Eichlösungen die Salze Natriumnitrat bzw. Natriumfluorid zugesetzt wurden. Ein Zusatz von 2,5 mg Natriumnitrat zu der Eichlösungsmenge von 10 ml ergab einen Minderbefund von etwa 10 % an Schwefelsäure. Bei einem Probeluftvolumen von 1 m<sup>3</sup> entspricht dieser Natriumnitratzusatz einer Salpetersäurekonzentration in der Luft von 1,85 mg/m<sup>3</sup>. Die Änderungen der Schwefelsäure-Meßwerte bei geringeren Nitratgehalten, wie sie erfahrungsgemäß in der Außenluft als Immissionskonzentrationen auftreten, lagen im Bereich der Nachweisgrenze des Verfahrens.

Zusätze von Natriumfluorid führten bis zu einem Gehalt von 0,44 mg NaF in der Eichlösung, entsprechend einer HF-Konzentration in der Luft von 0,2 mg/m<sup>3</sup>, nicht zu einer erkennbaren Störung des Verlaufs der Eichgeraden. Erst bei einem Gehalt von 0,9 mg NaF in der Eichlösung, entsprechend 0,4 mg HF pro m<sup>3</sup> Luft, wurde die Aufstellung des Eichdiagramms durch Umschlag der Färbung nach gelb verhindert. Derartig hohe F<sup>-</sup>-Konzentrationen von 0,2 mg F<sup>-</sup>/m<sup>3</sup> und darüber liegen selbst in der Umgebung typischer F<sup>-</sup>-Emissionsquellen nicht vor.

#### 4. Anwendung des Meßverfahrens

Bei der ersten Anwendung des Meßverfahrens zur Bestimmung des Gehaltes an Schwefelsäure, einschließlich Ammoniumhydrogensulfat und in Äthanol unlöslicher Sulfate in der Luft zum Zwecke der Routineanpassung des Meßverfahrens an Meßstellen im Großraum von Essen wurde beobachtet, daß niedrige Meßwerte bevorzugt an sonnigen Tagen, hohe Meßwerte demgegenüber bei diesigem Wetter erhalten wurden. Dies deutet auf einen Zusammenhang zwischen der Höhe der Schwefelsäure-Konzentration und meteorologischen Parametern hin, der jedoch noch näher untersucht werden muß (s. Tabelle 2).

Über die begonnenen systematischen Schwefelsäure- und Sulfatmessungen in Nordrhein-Westfalen wird demnächst berichtet werden.

Tabelle 2: Meßwerte der Bestimmung von Schwefelsäure bzw. Sulfaten in Luft im Großraum Essen

$H_2SO_4$ (einschl. $NH_4HSO_4$ ) [ $\mu g/m^3$ ]	$SO_4^{2-}$ [ $\mu g/m^3$ ]	$SO_2$ [ $mg/m^3$ ]	rel. Feuchte [%]	Wettersituation (Beobachtungen des Probenehmers)
3,6	4,4		80	sonnig, klar
2,2	3,2		70	sonnig, klar
6,4	3,4	0,07	50	sonnig, klar
4,5	2,8	0,06	48	sonnig, klar
7,8	3,1	0,07	55	sonnig, klar
3,2	2,9	0,04	50	sonnig, klar
5,9	5,9	0,05	65	sonnig, aufkomm. Bewölk.
3,2	5,3	0,05	90	dunstig, zunehm. sonnig
2,1	3,9	0,04	80	sonnig, eintrübend
4,5	11,5	0,06	80	leicht bedeckt, l. trüb
7,3	13,6	0,13	95	trüb, diesig
20,4	28,8	0,19	90	trüb, diesig
20,9	18,0	0,11	80	leicht diesig
23,3	24,9	0,16	90	leicht dunstig
23,2	9,3	0,09	70	etwa diesig, trocken
30,2	26,6		90	neblig, diesig
24,8	24,7		90	diesig, Nebel nachlassd.
7,1	5,8		88	gelegentl. leicht. Regen
5,0	7,6		80	bedeckt, trocken

## S c h r i f t t u m

- [ 1 ] COSTE, J. H. und G. B. COURTIER:  
Sulfuric Acid as a Disperse Phase in Town Air.  
Trans. Faraday Soc., XXXII (1936), S. 1198.
- [ 2 ] BUCK, M:  
Meßtechnik, Luftchemie und Meßergebnisse.  
Staub-Reinhalt. Luft, 38 (1978), S. 317/320.
- [ 3 ] HARTKAMP, H.:  
Die Technik der Immissionsmessung sauerstoffhaltiger  
Schwefelverbindungen - Stand der Technik und künftige  
Entwicklung.  
In: VDI-Bericht 314, S. 5/12, VDI-Verlag, Düsseldorf 1978.
- [ 4 ] LIEBSCH, E. J. und R. G. dePENA:  
Sulfate Aerosol Production in Coal-Fired  
Power Plant Plumes.  
Atmos. Environ., 16 (1982), S. 1323/1331.
- [ 5 ] MEAGHER, J. F., E. M. BAILEY und M. LURIA:  
The Impact of Mixing Cooling Tower and Power Plant  
Plumes on Sulfate Aerosol Formation.  
J. Air Pollut. Control Ass., 32 (1982),  
S. 389/391.
- [ 6 ] VDI-Bericht Nr. 314:  
Sauerstoffhaltige Schwefelverbindungen, Kolloquium  
Augsburg.  
VDI-Verlag, Düsseldorf 1978.
- [ 7 ] BEILKE, S.  
Luftchemisches Verhalten von SO<sub>2</sub>.  
In: Luftchemisches Verhalten anthropogener Schadstoffe,  
S. 12 - 24. Hrsg.: VDI-Kommission Reinhaltung der Luft,  
Düsseldorf 1980.

- [8] MIDDLETON, P., C. S. KIANG und K. A. MOHLEN:  
Theoretical Estimates of the Relative Importance  
of Various Urban Sulfate Aerosol Production Mechanisms.  
Atmos. Environ., 14 (1980), S. 436/472.
- [9] PENKETT, S. A., B. M. R. JONES, K. A. BRICE  
und A. E. J. EGGLETON:  
The Importance of Atmospheric Ozone and Hydrogene  
Peroxide in Oxidizing Sulfur Dioxide in Cloud  
and Rain Water.  
Atmos. Environ., 13 (1979), S. 123/137.
- [10] JACOBSON, J. S.:  
Acid Rain and Environmental Policy.  
J. Air Pollut. Control Ass., 31 (1981), S. 1071/1073.
- [11] KLOCKOW, D., H. DENZINGER und G. RÖNICKE:  
Zum Zusammenhang zwischen pH-Wert und Elektrolyt-  
zusammensetzung von Niederschlägen.  
In: VDI-Bericht 314, S. 21/26.  
VDI-Verlag, Düsseldorf 1978.
- [12] Acidification Today and Tomorrow.  
Stockholm Conference on the Acidification of the  
Environment.  
Hrsg.: Swedish Ministry of Agriculture,  
Environment '82 Committee (1982).
- [13] MARTONEN, T. B. und M. PATEL:  
Modeling the Dose Distribution of  $H_2SO_4$  Aerosols  
in the Human Tracheobronchical Tree.  
Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 42 (1981), S. 453/460.
- [14] DUBOIS, L., C. J. BAKER, T. TEICHMAN, A. ZDROJEWSKI  
und J. L. MONKMAN:  
The Determination of Sulfuric Acid in Air:  
A Specific Method.  
Mikrochim. Acta (Wien), (1969), S. 269/279.

- [15] LAMOTHE, P. J. und R. K. STEVENS:  
Sulfuric Acid Analysis Using Low Temperature  
Volatilization.  
Preprints of Papers Presented at the National Meeting  
of the American Chemical Society, Division of  
Environmental Chemistry. (1976), 16 (1), 131/132.
- [16] SNYDER, R. E., T. J. REED und A. M. McKISSICK:  
Evaluation of Methodology and Prototype to  
Measure Atmospheric Sulfuric Acid.  
U.S. NTIS, P.B. REP. 1977. PB-265395.
- [17] THOMAS, R. L., V. DHARMARAJAN, G. L. LUNDQUIST und  
P. W. WEST:  
Measurement of Sulfuric Acid Aerosol, Sulfur Trioxide  
and the Total Sulfate Content of the Ambient Air.  
Analyt. Chem., 48 (1976), S. 639/642 und 2269/2270.
- [18] HUYGEN, C.:  
A Simple Photometric Determination of Sulfuric Acid  
Aerosol.  
Atmos. Environ., 9 (1975), S. 315/319.
- [19] PENZHORN, R.-D. und W. G. FILBY:  
Eine Methode zur spezifischen Bestimmung von schwefel-  
haltigen Säuren im atmosphärischen Aerosol.  
Staub-Reinhalt. Luft, 36 (1976), S. 205/207.
- [20] COBOURN, W. G., R. B. HUSAR und J. D. HUSAR:  
Continuous in situ Monitoring of Ambient Particulate  
Sulfur Using Flame Photometry and Thermal Analysis.  
Atmos. Environ., 12 (1978), S. 89/98.
- [21] NIESSNER, R. und D. KLOCKOW:  
A Thermoanalytical Approach to Speciation of  
Atmospheric Strong Acids.  
Intern. J. Environ. Anal. Chem., (1980), S. 163/175.

- [ 22 ] WEST; P. W. und G. C. GAEKE:  
Fixation of Sulfur Dioxide as Disulfitomercurate(II)  
and Subsequent Colorimetric Estimation.  
Anal. Chem., 28 (1956), S. 1816/1819.
- [ 23 ] VDI-RICHTLINIE 2451, Blatt 3:  
Messung gasförmiger Immissionen; Messung der Schwefel-  
dioxid-Konzentration, photometrisches Verfahren  
(TCM-Verfahren) (August 1968).
- [ 24 ] LAHMANN, E., L. LASKUS, K. E. PRESCHER, S. HÄNTZSCH und  
P. LENSCHOW:  
Immissionen von Schwefeldioxid, Schwefelsäure und Sulfaten  
in Berlin.  
In: VDI-Bericht 314, S. 79/86.  
VDI-Verlag, Düsseldorf (1978).
- [ 25 ] SLANINA, J., L. v. LAMOEN-DOORNENBAL, W. A. LINSERAK,  
W. MEILOF, D. KLOCKOW, R. NIESSNER:  
Application of a Thermo-Denuder Analyser to the Deter-  
mination of  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  and  $NH_3$  in Air.  
Intern. J. Environ. Anal. Chem., 9 (1981), S. 59/70.
- [ 26 ] KLOCKOW, D., B. JABLONSKI und R. NIESSNER:  
Possible Artifacts in Filter Sampling of Atmospheric  
Sulfuric Acid and Acidic Sulphates.  
Atmos. Environ., 13 (1979), S. 1665/1676.
- [ 27 ] KAYSER, K., U. JESSEL, A. KÖHLER und G. RÖNICKE:  
Die pH-Werte des Niederschlages in der Bundesrepublik  
Deutschland 1967-1972.  
Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft, Mitt. IX der  
Kommission zur Erforschung der Luftverunreinigung.  
Boldtverlag, Boppard 1974.

- [ 28] TIMPE, H.-J.:  
Cyclopenta(b)chinoliniumion - ein neues Pseudoazulen-  
system.  
Z. Chem., 15 (1975), S. 398.
- [ 29] AUTERHOFF, H. und C. BAUR:  
Die Farbreaktion des p-Cymols mit Vanillin-  
Schwefelsäure.  
Arch. Pharm. (Weinheim), 310 (1977), S. 518/521.
- [ 30] HIAI, S., H. OURA und T. NAKAJIMA:  
Color Reaction of Some Sapogenins and Saponins with  
Vanillin and Sulfuric Acid.  
Planta Medica, 29 (1976), S. 116/122.
- [ 31] NAGASAWA, K. und H. YOSHIDOME:  
Reaction between Riboflavin and Sulfuric Acid:  
Formation and Characterization of Riboflavin  
Polysulfates.  
Chem. Pharm. Bull., 19 (1971), S. 906/911.
- [ 32] TAKIURA, K., H. YUKI, S. HONDA, Y. KOJIMA und  
L.- Y. CHEN:  
Trisulfation of Hexoses by Means of Concentrated  
Sulfuric Acid.  
Chem. Pharm. Bull., 18 (1970), S. 429/435.
- [ 33] MATTHEES, D. P. und W. C. PURDY:  
Naphthyldiazoalkanes as Derivatizing Agents for the  
High-Performance Liquid Chromatographic Detection  
of Fatty Acids.  
Anal. Chim. Acta, 109 (1979), S. 61/66.
- [ 34] MATTHEES, D. P. und W. C. PURDY:  
Naphthyldiazomethane as a Derivating Agent for the  
HPLC-Detection of Bile Acids.  
Anal. Chim. Acta, 109 (1979), S. 161/164.

- [ 35] REIMLINGER, A.:  
Darstellung und Eigenschaften einiger Diaryl-  
diazomethane.  
Ber. Dtsch. Chem. Ges., 97 (1964), S. 3493/3502.
- [ 36] REES, D. A.:  
Bemerkung zur Charakterisierung von Kohlen-  
hydratsulfaten durch Säurehydrolyse.  
Biochem. J., 88 (1963), S. 343/345.
- [ 37] DOERFFEL, K.:  
Beurteilung von Analysenverfahren und -ergebnissen.  
Z. analyt. Chem., 185 (1962), S. 1/98.
- [ 38] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.  
Verlag Chemie, Weinheim 1961.

Berichte der

LANDESANSTALT FÜR IMMISSIONSSCHUTZ DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN, ESSEN

- LIS-Berichte -

Die LIS-Berichte haben spezielle Themen aus den wissenschaftlichen Untersuchungen der LIS zum Gegenstand. Die in der Regel umfangreichen Texte sind nur in begrenzter Auflage vorrätig. Einzelexemplare werden Interessenten auf Anforderung kostenlos zur Verfügung gestellt.

Anforderungen sind zu richten an die

Landesanstalt für Immissionsschutz  
des Landes Nordrhein-Westfalen  
Wallneyer Str. 6  
4300 E s s e n 1

- Berichte-Nr. 1: KRAUTSCHEID, S. und P. NEUTZ:  
(vergriffen) LIDAR zur Fernüberwachung von Staubemissionen.  
- Nachweis der Kalibrierfähigkeit eines LIDAR-Systems -  
Kurztitel: Fernüberwachung mit LIDAR  
1978. 47 Seiten mit 11 Abbildungen, 6 Tabellen und 4 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 2: BUCK, M.:  
(vergriffen) Die Bedeutung unterschiedlicher Randbedingungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität.  
Kurztitel: Randbedingungen bei der Beurteilung der Luftqualität.  
1978. 44 Seiten mit 8 Abbildungen, 10 Tabellen und 20 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 3: SCHEICH, G.:  
(vergriffen) Entwicklung und Anwendung von Ausbreitungsmodellen und Luftüberwachungsprogramme in den USA.  
Kurztitel: Luftüberwachung und Ausbreitung - Ein USA-Reisebericht -  
1979. 47 Seiten mit 17 Abbildungen und 74 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 4: SPLITTGERBER, H. und K.H. WIETLAKE:  
(vergriffen) Ermittlung der Luftschalldämmung von Bauelementen für Industriebauten am Bau.  
Kurztitel: Luftschalldämmung von Bauelementen für Industriebauten.  
1979. 133 Seiten mit 53 Abbildungen, 13 Tabellen und 6 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 5: SPLITTGERBER, H.:  
(vergriffen) Zur Problematik der Meßgrößen und Meßwerte bei Erschütterungsimmissionen.  
Kurztitel: Meßgrößen und Meßwerte bei Erschütterungsimmissionen.  
1979. 52 Seiten mit 13 Abbildungen, 2 Tabellen und 27 Literaturhinweisen.

- Berichte-Nr. 6: STRAUCH, H. und K.H. Goldberg:  
(vergriffen) Ermittlung der Dämmwirkung von Dachentlüftern für Werkshallen im Einbauzustand unter Berücksichtigung der baulichen Nebenwege.  
Kurztitel: Dämmwirkung von Dachentlüftern.  
1979. 33 Seiten mit 13 Abbildungen, 2 Tabellen und 7 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 7: KRAUSE, G.M.H., B. PRINZ UND K. ADAMEK:  
(vergriffen) Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Falschfarbenfotografie für die Aufdeckung und Dokumentation von Immissionswirkungen auf Pflanzen.  
Kurztitel: Falschfarbenfotografie - Ein Mittel zur Erkennung von Pflanzenschäden.  
1980. 43 Seiten mit 9 Abbildungen, 2 Tabellen und 11 Karten.
- Berichte-Nr. 8: WIETLAKE, K.H.:  
Erschütterungsminderung durch "Direktabfederung" von Schabotte-Schmiedehämmern.  
Kurztitel: Erschütterungsminderung durch "Direktabfederung" von Schmiedehämmern.  
1980. 59 Seiten mit 15 Abbildungen, 5 Tabellen und 7 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 9: STRAUCH, H.:  
(vergriffen) Methoden zur Aufstellung von Lärminderungsplänen.  
Kurztitel: Konzept für Lärminderungspläne.  
1980. 49 Seiten mit 11 Abbildungen und 18 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 10: HILLEN, R.:  
(vergriffen) Untersuchung zur flächenbezogenen Geräuschbelastungs-Kennzeichnung  
-Ziele, Methodik, Ergebnisse-  
Kurztitel: Flächenbezogene Geräusch-Immissionen.  
1980. 75 Seiten mit 18 Abbildungen, 7 Tabellen und 12 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 11: MANNS, H., H. GIES und W. STRAMPLAT:  
(vergriffen) Erprobung des Staub-Immissionsmeßgerätes FH62I für die kontinuierliche Bestimmung der Schwebstoffkonzentration in Luft.  
Kurztitel: Schwebstaubmeßgerät FH62I für die automatische Immissionsmessung.  
1980. 26 Seiten mit 10 Abbildungen und 2 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 12: GIEBEL, J.:  
Verhalten und Eigenschaften atmosphärischer Sperrschichten.  
Kurztitel: Verhalten atmosphärischer Sperrschichten.  
1981. 39 Seiten mit 12 Abbildungen, 3 Tabellen und 4 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 13: BRÖKER, G., H. GLIWA und E. MEURISCH:  
Abscheidegrade von biologisch- und chemisch-aktiven Aggregaten zur Desodorierung osmogener Abluft von Tierkörperbeseitigungsanlagen.  
1981. 44 Seiten mit 7 Abbildungen, 13 Tabellen und 14 Literaturhinweisen.

- Berichte-Nr. 14: BRANDT, C.J.:  
(vergriffen) Untersuchungen über Wirkungen von Fluorwasserstoff auf Lolium Multiflorum und andere Nutzpflanzen.  
Kurztitel: Wirkungen von Fluorwasserstoff auf Lolium Multiflorum.  
1981. 140 Seiten mit 37 Abbildungen, 22 Tabellen und 149 Literaturhinweisen.  
(Abdruck der Dr. agr.-Dissertation vom 13. August 1979, Rheinische-Friedrich-Wilhelms-Universität, Landwirtschaftliche Fakultät, Bonn)
- Berichte-Nr. 15: WELZEL, K. und H.D. WINKLER:  
Emission und interner Kreislauf von Thallium bei einem Drehrohrofen mit Schwebegaswärmeaustauscher zur Herstellung von Portlandzementklinker unter Einsatz von Purpurerz als Eisenträger. - 1. Bericht -  
Kurztitel: Thallium-Emissionen bei der Herstellung von Portlandzement-Klinker.  
1981. 67 Seiten mit 29 Abbildungen und 16 Tabellen.
- Berichte-Nr. 16: PRINZ, B.:  
Umweltpolitik in der VR China und technologische Entwicklung.  
(In Vorbereitung).
- Berichte-Nr. 17: BRÖKER, G. und H. GLIWA:  
(vergriffen) Untersuchungen zu den Dioxin-Emissionen aus den kommunalen Hausmüllverbrennungsanlagen in Nordrhein-Westfalen.  
Kurztitel: Dioxin-Emissionen aus Müllverbrennungsanlagen.  
1982. 25 Seiten mit 2 Abbildungen, 6 Tabellen und 8 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 18: BUCK, M., H. IXFELD und K. ELLERMANN:  
Die Entwicklung der Immissionsbelastung in den letzten 15 Jahren in der Rhein-Ruhr-Region.  
Kurztitel: Entwicklung der Immissionsbelastung in der Rhein-Ruhr-Region seit 1965.  
1982. 56 Seiten mit 7 Abbildungen, 14 Tabellen und 27 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 19: PFEFFER, H.U.:  
(vergriffen) Das Telemetrische Echtzeit-Mehrkomponenten-Erfassungssystem TEMES zur Immissionsüberwachung in Nordrhein-Westfalen.  
Kurztitel: Das Telemetrische Immissionsmeßsystem TEMES.  
1982. 45 Seiten mit 12 Abbildungen, 4 Tabellen und 23 Literaturhinweisen.

- Berichte-Nr. 20: BACH, R.W.:  
Über Schätzfunktionen zur Bestimmung hoher Quantile der Grundgesamtheit  
luftverunreinigender Schadstoffkonzentrationen aus Stichproben.  
Kurztitel: Über Schätzfunktionen zur Bestimmung hoher Quantile der  
Grundgesamtheit.  
1982. 43 Seiten mit 17 Abbildungen, 5 Tabellen und 22 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 21: STRAUCH, H.:  
(vergriffen) Hinweise zur Anwendung flächenbezogener Schalleistungspegel,  
1982. 92 Seiten mit 40 Abbildungen und 15 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 22: SPLITTGERBER, H.:  
Verfahren zur Auswertung von Erschütterungsmessungen und zur Beurteilung von  
Erschütterungsimmissionen.  
Kurztitel: Erschütterungsmeß- und Beurteilungsverfahren.  
1982. 71 Seiten mit 9 Abbildungen, 6 Tabellen und 23 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 23: KRAUSE, G.M.H.:  
(vergriffen) Immissionswirkungen auf Pflanzen - Forschungsschwerpunkte in den Vereinigten  
Staaten von Amerika. Bericht über eine Reise in die USA und die Teilnahme am 13.  
Air Pollution Workshop in Ithaca, N. Y., in der Zeit vom 02.05.-24.05.1981.  
Kurztitel: Immissionswirkungen auf Pflanzen - ein USA-Reisebericht -.  
1982. 74 Seiten mit 1 Abbildung und 32 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 24: KÜLSKE, S.:  
Analyse der Periode sehr hoher lokaler Schadstoffbelastungen  
im Ruhrgebiet vom 15.01.1982 bis 20.01.1982.  
Kurztitel: Hohe lokale Schadstoffbelastungen im Ruhrgebiet im Januar 1982.  
1982. 80 Seiten mit 31 Abbildungen, 15 Tabellen und 4 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 25: VAN HAUT, H. und G.H.M. KRAUSE:  
Wirkungen von Fluorwasserstoff-Immissionen auf die Vegetation.  
Kurztitel: Fluorwasserstoff-Wirkungen auf Pflanzen.  
1982. 27 Seiten mit 1 Abbildung, 4 Tabellen und 43 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 26: KOCH, E., V. THIELE, J. GIEBEL, H. STRAUCH und P. ALTENBECK:  
Empfehlungen für die problemgerechte Erstellung von Immissionsschutzgutachten in  
Bauleitplanverfahren.  
Kurztitel: Empfehlungen bezüglich Immissionsschutzgutachten in Bauleitplan-  
verfahren.  
1982. 53 Seiten mit 10 Tabellen und 12 Literaturhinweisen.

- Berichte-Nr. 27:** MANN, H., H. GIES und G. NITZ:  
Verbesserung der Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit von Messungen zur Ermittlung aromatischer Kohlenwasserstoffe in der Außenluft.  
Kurztitel: Anlage zur Qualitätssicherung von Immissionsmessungen (Aquim).  
1982. 139 Seiten mit 21 Abbildungen, 8 Tabellen und 38 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 28:** PRINZ, B., G.M.H. KRAUSE und H. STRATMANN:  
Vorläufiger Bericht der Landesanstalt für Immissionsschutz über Untersuchungen zur Aufklärung der Waldschäden in der Bundesrepublik Deutschland.  
Kurztitel: Waldschäden in der Bundesrepublik Deutschland.  
1982. 154 Seiten mit 34 Abbildungen, 14 Tabellen und 101 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 29:** GIEBEL, J.:  
Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen Sperrschichthöhen und Immissionsbelastung.  
Kurztitel: Zusammenhänge zwischen Sperrschichthöhen und Immissionsbelastung.  
1983. 42 Seiten mit 8 Abbildungen, 2 Tabellen und 9 Literaturhinweisen.
- Berichte-Nr. 30:** MANN, H. und H. GIES:  
Ergebnisse der Laborprüfung und Optimierung des meßtechnischen Teiles der Ozon-Meßplätze im Meßnetz LIMES-TEMES.  
Kurztitel: Optimierung des Ozon-Meßplatzes in TEMES.  
1983. 39 Seiten mit 10 Abbildungen, 11 Tabellen und 3 Literaturhinweisen.

**Anmerkung:**

Die LIS-Berichte - auch die vergriffenen - stehen Interessenten in vielen Universitäts- und Hochschulbibliotheken zur Ausleihe bzw. Einsichtnahme zur Verfügung.