

5.1.2 Bestimmung von Schwefeldioxid

5.1.2.1 Einführung

Schwefeldioxid ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das unter anderem bei Vulkanausbrüchen in großen Mengen emittiert wird. Außerdem wird es auch bei Verbrennungsprozessen aus den Schwefelverbindungen enthaltenden fossilen Brennstoffen (Kohle, Erdöl) sowie bei verschiedenen industriellen Prozessen (u.a. Eisen- und Stahlerzeugung, Schwefelsäure- und Zellstoffproduktion, Erdölverarbeitung) freigesetzt. Die Schwefeldioxid-Emissionen sind dabei direkt abhängig vom Schwefelgehalt des Brennstoffs. In der Atmosphäre anzutreffendes SO_2 stammt zu etwa 70 % aus der Kohleverbrennung und zu etwa 16 % aus der Erdölverbrennung. 1982 wurden vom Gebiet der Bundesrepublik Deutschland etwa $2,9 \cdot 10^6$ t SO_2 in die Luft imitiert. Aufgrund einschneidender gesetzlicher Maßnahmen (Bundesimmissionsschutzgesetz und Großfeuerungsanlagenverordnung) ist die Tendenz abnehmend. Im früheren Bundesgebiet haben die SO_2 -Emissionen in den 80er Jahren um 70 % abgenommen. Dies wurde vor allem durch den Ausbau der Abgasentschwefelung im Kraftwerksbereich sowie durch die Substitution emissionsintensiver Brennstoffe erreicht. Dagegen stiegen im Gebiet der ehemaligen DDR die Emissionen bis 1987 an. Dort wurde in den Kraftwerken zunehmend Braunkohle mit erhöhten Schwefelgehalten verfeuert. Durch wirtschaftliche Umstrukturierung, die Stilllegung veralteter Anlagen sowie den Einsatz emissionsgünstigerer Brennstoffe sinken die Emissionen seit 1990 beträchtlich.

Schwefeldioxid wirkt in erster Linie auf die Schleimhäute des Auges und die oberen Atemwege und verursacht Atemwegserkrankungen. Unter den bei hohen Schwefeldioxid-Konzentrationen hervorgerufenen Atembeschwerden leiden vor allem Asthmatiker.

Pflanzen reagieren auf die Einwirkung von gasförmigem Schwefeldioxid mit dem Abbau von Chlorophyll und deswegen absterbenden Gewebepartien. In der Atmosphäre wird Schwefeldioxid unter anderem zu Schwefelsäure umgewandelt, die durch den "sauren Regen" Schäden an Pflanzen und Gebäuden verursacht und zur Versauerung des Bodens beiträgt.

Der Verein Deutscher Ingenieure (VDI) legte in der VDI-Richtlinie 2310 folgende Mittelwerte für Schwefeldioxid für die Maximale Immissions-Konzentration (MIK-Wert) fest:

über 0,5 Stunden $1,0 \text{ mg/m}^3$,
über 24 Stunden $0,3 \text{ mg/m}^3$ und
über 1 Jahr $0,1 \text{ mg/m}^3$ (Durchschnittswerte).

Die Maximale Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert) für SO_2 beträgt derzeit 5 mg/m^3 bzw. 2 ml/m^3 .

5.1.2.2 Bekannte Analysen-Methoden

Für die diskontinuierliche Messung der SO_2 -Immissionen in der Außenluft kann die **Tetrachloromercurat Pararosalin Methode** (TCM-Methode) angewendet werden [72]. Das Verfahren beruht auf der Reaktion von Natriumtetrachloromercurat-Lösung mit Schwefeldioxid, wobei ein Dichlorosulfitmercurat(II)-Komplex entsteht. Durch Zugabe von Formaldehyd entstehen Disulfit-Anionen, die mit Pararosanilin eine rotviolette Pararosanilin-Methylsulfonsäure bilden. Die Farbintensität der Reaktionslösung ist ein Maß für die Massenkonzentration an Schwefeldioxid in der Reaktionslösung.

Eine andere Technik für die kontinuierliche Messung von Schwefeldioxid in der Luft basiert auf der Reaktion mit einer Lösung, die Wasserstoffperoxid und verdünnte Schwefelsäure enthält [73]. Schwefeldioxid wird hierbei absorbiert und zu Schwefelsäure oxidiert. Die dadurch hervorgerufene Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit der Reaktionslösung dient als Maß für die Schwefeldioxid-Konzentration.

Bei der **acidimetrischen Schwefeldioxid-Methode** (britische Standardmethode) wird die Probeluft durch eine wasserstoffperoxidhaltige Absorptionslösung geleitet und die entstandene Schwefelsäure durch Titration mit einer Soda-Lösung ermittelt [74].

Bei dem **Silikagel-Verfahren** zur Bestimmung von Schwefeldioxid in der Luft wird die Probeluft durch ein Quarzrohr geleitet, in dem das SO_2 an präpariertem Silikagel quantitativ adsorbiert wird [75,76]. Anschließend wird das Rohr auf etwa $500\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und das Schwefeldioxid im Wasserstoffstrom ausgetrieben. Der Gasstrom gelangt über einen Platinkontakt, an dem das SO_2 quantitativ zu Schwefelwasserstoff reduziert wird. Der gebildete Schwefelwasserstoff reagiert mit schwefelsaurer Ammoniummolybdat-Lösung zu Molybdänblau, dessen Farbintensität ein Maß für die Schwefeldioxid-Konzentration ist und photometrisch bestimmt wird.

Zur Bestimmung von Schwefeldioxid durch das **H_2O_2 -Thorin-Verfahren** wird die Probeluft durch zwei hintereinandergeschaltete Impinger-Waschflaschen geleitet [77]. Die darin enthaltene 3%ige Wasserstoffperoxid-Lösung oxidiert Schwefeldioxid zu Schwefelsäure. Die Sulfat-Ionen werden mit $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung gegen Thorin als Indikator titriert.

Mit einer anderen Möglichkeit beschäftigt sich die Arbeitsgruppe von P.K. Dasgupta. Sie reichert das gasförmige Schwefeldioxid in Gaskollektoren an, die mit Wasserstoffperoxid gefüllt sind. Das Wasserstoffperoxid oxidiert den Schwefel im SO_2 zu SO_4^{2-} . Im Anschluß wird das Sulfat quantitativ ionenchromatographisch bestimmt [78].

Eine Technik zur Bestimmung von Schwefeldioxid in der Umgebungsluft basiert auf einem Gas-Permeations-System und einem coulometrischen Detektor. Dabei können kontinuierlich Gasproben gemessen werden, die relativ hohe Konzentrationen an Schwefeldioxid beinhalten ($0,5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$) [79].

5.1.2.3 Prinzip der Chromatomembran-Methode

1. Erzeugung eines Schwefeldioxid-haltigen Gasgemisches:

Für die Erzeugung des Schwefeldioxid-haltigen Gasgemisches wurde Umgebungsluft gereinigt, indem sie durch einen mit Aktivkohle gefüllten Schlauch geleitet und anschließend über eine Natriumsulfit-Lösung gepumpt wurde, die sich in einer 50-ml-Steilhalsflasche befand (siehe Abb. 5-9). Die Natriumsulfit-Lösung wurde mit einem Phthalat-Puffer auf einen konstanten pH-Wert von 5,5 stabilisiert.

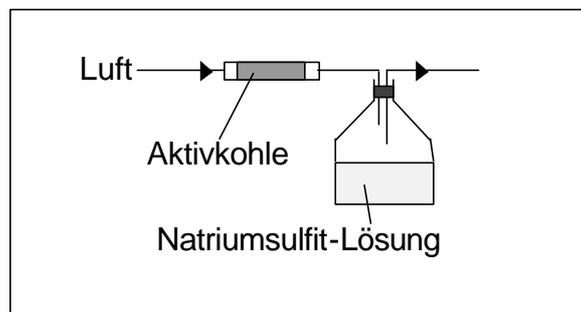


Abb. 5-9. Aufbau für die Herstellung des Schwefeldioxid-haltigen Gasgemisches

Die im sauren Medium gebildete schweflige Säure gab nun in geringen Mengen Schwefeldioxid in die Gasphase ab:



Anmerkung: Während des gesamten Meßtages wurde fortdauernd Umgebungsluft durch den Schlauch mit der Aktivkohle und über die Natriumsulfit-Lösung gepumpt, wobei ein geringer aber konstanter SO_2 -Gehalt in die Gasphase gelangte. Die Gleichgewichte konnten sich während der kurzen Kontaktzeit nicht einstellen.

2. Quantitative Bestimmung

Als Absorptionseinheit wurde die mit einer Wasserstoffperoxid-Lösung gefüllte "3-Loch"-CM-Zelle (Aufbau siehe Abschnitt 3.2.6.2 auf Seite 27) verwendet. Mit Schwefeldioxid reagierte diese Absorptionslösung auf folgende Weise:



Die Absorptionslösung aus der "3-Loch"-CM-Zelle wurde durch einen Ionenchromatographen (IC) mit einer Anionensäule und einem Leitfähigkeitsdetektor geleitet. Im Falle, daß sich auch andere Gase in der Absorptionslösung lösen, kann die Sulfat-Konzentration anhand der Retentionszeit eindeutig identifiziert werden und so auf die Schwefeldioxid-Konzentration bezogen werden.

5.1.2.4 Versuchsdurchführung

Der Aufbau für die Bestimmung von Schwefeldioxid ist in Abb. 5-10 dargestellt.

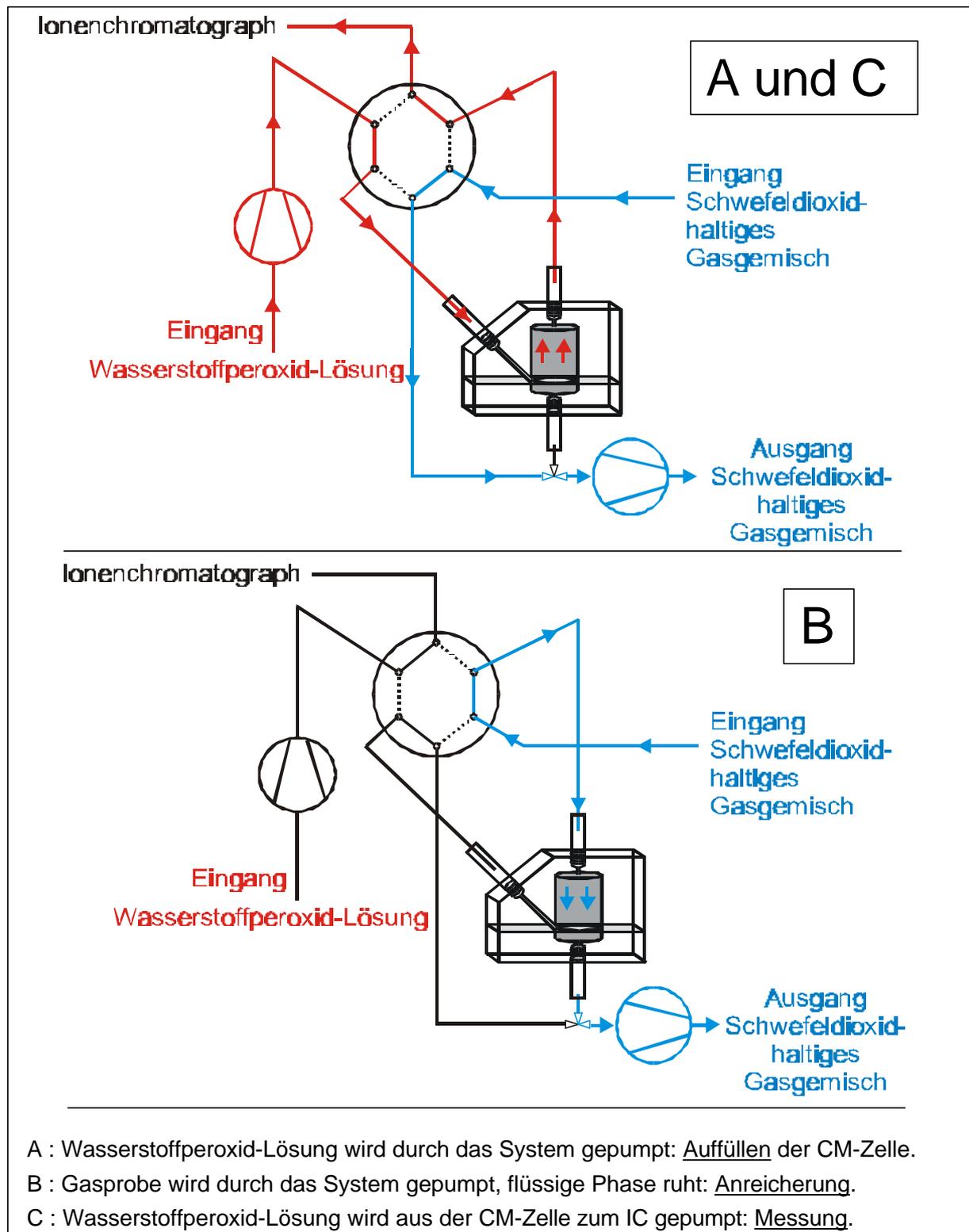


Abb. 5-10. Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung von Schwefeldioxid in Gasproben unter Verwendung eines Ionenchromatographen und der CM-Zelle als Extraktionseinheit.

Beschreibung des Versuchsablaufes anhand der Abb. 5-10:

- A Die Makroporen der CM-Zelle wurden mit der Wasserstoffperoxid-Lösung gefüllt. In den Mikroporen gelangte die Wasserstoffperoxid-Lösung nicht (siehe Abschnitt 3.2.4 auf Seite 15). Anschließend wurde der Fluß der Wasserstoffperoxid-Lösung unterbrochen.
- B Nachfolgend wurde das Schwefeldioxid-haltige Gasgemisch durch die Mikroporen der CM-Zelle geleitet und somit das Schwefeldioxid in die Wasserstoffperoxid-Lösung extrahiert und zu Sulfat umgesetzt.

Anmerkung: Wie in Abb. 5-10 zu sehen ist, nutzt man bei der CM-Zelle den Ausgang der Wasserstoffperoxid-Lösung gleichzeitig als Eingang des Schwefeldioxid-haltigen Gasgemisches. Dieses erfolgt durch das Umschalten des 6-port-Ventils. Für die Verbindung von der CM-Zelle zum 6-port-Ventil wurde ein 6 cm langer PTFE-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm und einem Volumen von etwa 12 µl verwendet.

- C Im Anschluß wurde die in der CM-Zelle mit dem Schwefeldioxid angereicherte Wasserstoffperoxid-Lösung in den Ionenchromatographen gepumpt.

5.1.2.5 Ergebnis und Auswertung

Die Meßwerte in Form der Sulfat-Massenkonzentration in der Absorptionslösung nach der Gas-Flüssig-Extraktion wurden unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen. Dabei wurde während der Herstellung des Schwefeldioxid-haltigen Gasgemisches untersucht, zu welchem Zeitpunkt sich über der Natriumsulfit-Lösung ein dynamisches Gleichgewicht eingestellt hat. Außerdem wurden für die Erzeugung des Gasgemisches zum einen Natriumsulfit-Lösungen und zum anderen Natriumsulfat-Lösungen unterschiedlicher Konzentration verwendet. Die dabei erhaltenen Ergebnisse wurden verglichen. Zusätzlich wurde überprüft, welchen Einfluß die Gasflußrate und die Anreicherungszeit auf die Meßwerte hat. Zum Schluß wurde eine gemessene Schwefeldioxid-Stoffmengenkonzentration in dem Gasgemisch mit einem theoretischen Wert verglichen, der aus den Bedingungen zur Herstellung des Schwefeldioxid-haltigen Gasgemisches berechnet wurde.

Anmerkung: Hinter der CM-Zelle wurde zur Kontrolle zum einen eine weitere "3-Loch"-CM-Zelle und zum anderen eine Waschflasche geschaltet, die jeweils auch mit der Wasserstoffperoxid-Lösung gefüllt wurden. In beiden Fällen wurde kein Sulfat in der Absorptionslösung nachgewiesen. Somit konnte sichergestellt werden, daß das Schwefeldioxid quantitativ in der Lösung der ersten "3-Loch"-CM-Zelle absorbiert wurde.

1. Untersuchung der Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung zwischen flüssiger Phase und Gasphase für die Erzeugung des Schwefeldioxid-haltigen Gasgemisches

Die gereinigte Umgebungsluft wurde mit einer Flußrate von $\dot{V} = 20$ ml/min über eine Natriumsulfit-Lösung ($\beta_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 4$ mg/l, pH = 5,5) und durch die mit Wasserstoffperoxid-Lösung ($w = 0,1$ %) gefüllte CM-Zelle geleitet. Die Anreicherungszeit betrug 4 min. Im Anschluß wurde die Wasserstoffperoxid-Lösung in der CM-Zelle mit dem Ionenchromatographen quantitativ auf Sulfat-Ionen untersucht.

Diese Schwefeldioxid-Messungen wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten wiederholt, wobei beim Anschalten der Pumpe für die Erzeugung des Schwefeldioxid-haltigen Gasgemisches die Zeitmessung begann. Wie bereits vermerkt, wurde die Umgebungsluft während des gesamten Meßtages fortdauernd durch den Schlauch mit der Aktivkohle und über die Natriumsulfit-Lösung gepumpt.

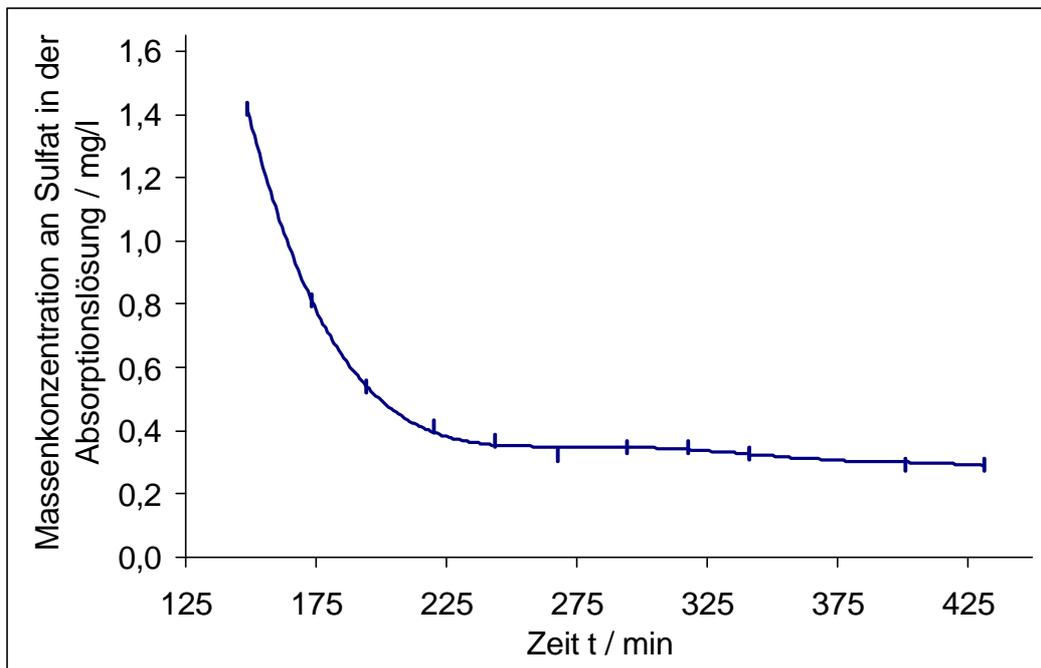


Abb. 5-11. Abhängigkeit der Sulfat-Massenkonzentration in der Absorptionslösung von dem Zeitpunkt der Entnahme des Schwefeldioxid-haltigen Gasgemisches über der Natriumsulfit-Lösung.

Die Abb. 5-11 zeigt, daß sich erst nach etwa vier Stunden ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der flüssigen Phase und der Gasphase eingestellt hat. Für künftige Versuche, die diese Methode für die Erzeugung eines Gasgemisches verwendeten, wurden Absorptionsmessungen erst durchgeführt, nachdem vier Stunden Umgebungsluft durch die Apparatur gepumpt wurde.

2. Variation der Lösungen für die Erzeugung des Schwefeldioxid-haltigen Gasmisches

Die gereinigte Umgebungsluft wurde mit einer Flußrate von $\dot{V} = 20$ ml/min über eine Natriumsulfit-Lösung (pH = 5,5) und in einem zweiten Versuch über eine Natriumsulfat-Lösung (pH = 5,5) gepumpt. Im Anschluß wurde das erzeugte Gasmisch durch die mit Wasserstoffperoxid-Lösung (w = 0,1 %) gefüllte CM-Zelle geleitet. Die Anreicherungszeit betrug 4 min. Die Massenkonzentration der Natriumsulfit- bzw. der Natriumsulfat-Lösung wurde in diesem Versuchsteil variiert.

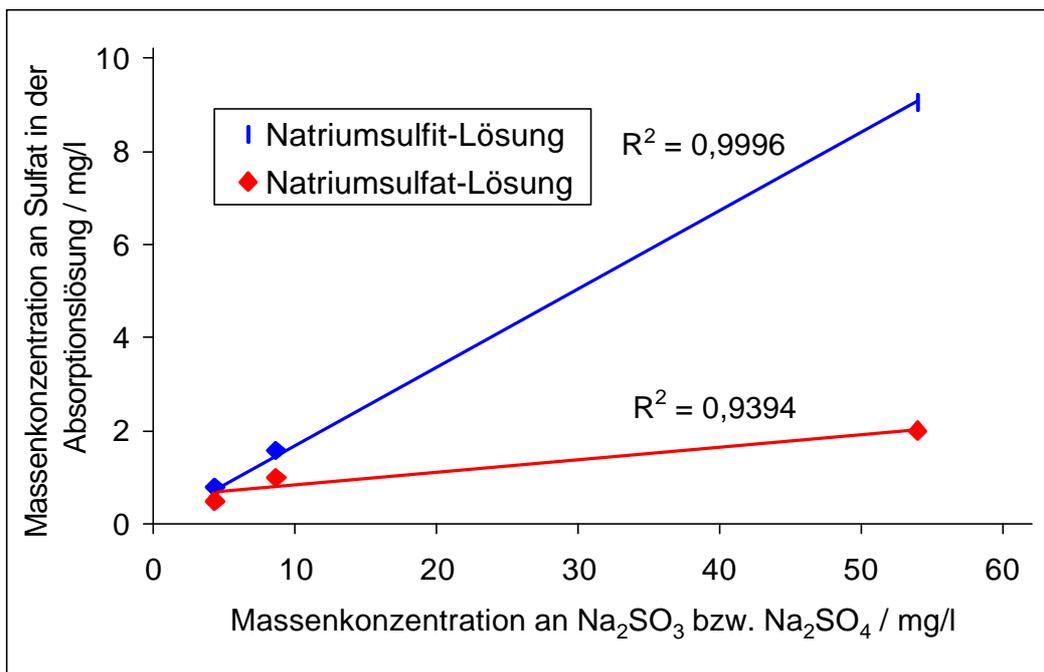


Abb. 5-12. Abhängigkeit der Sulfat-Massenkonzentration in der Absorptionslösung von der Massenkonzentration der Na₂SO₃- bzw. der Na₂SO₄-Lösung (zur Herstellung des Schwefeldioxid-haltigen Gasmisches).

Die Abb. 5-12 zeigt, daß sich bei einer Natriumsulfit-Lösung während eines Gleichgewichtszustands wesentlich mehr Schwefeldioxid in dem Gasraum über der Lösung befindet als bei der Natriumsulfat-Lösung.

3. Variation der Anreicherungszeit

Die Anreicherungszeiten des Schwefeldioxid-haltigen Gasgemisches wurden bei vier unterschiedlichen Gasflußraten 30 ml/min, 20 ml/min, 10 ml/min und 5 ml/min zwischen 60 s und 660 s verändert. Die Massenkonzentration der Natriumsulfit-Lösung betrug 90 mg/l und der pH-Wert 5,5. Die Absorptionslösung hatte einen Massenanteil von $w_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,1 \%$.

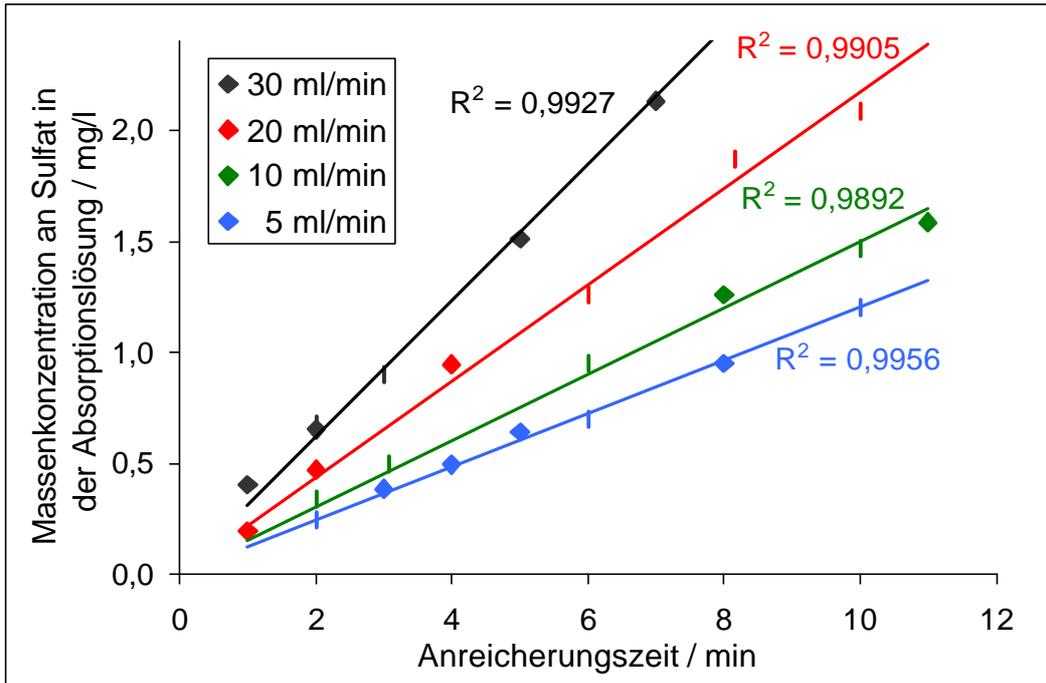


Abb. 5-13. Abhängigkeit der Sulfat-Massenkonzentration in der Absorptionslösung von der Anreicherungszeit des Schwefeldioxid-haltigen Gasgemisches bei unterschiedlichen Gasflußraten.

Die Meßwerte in der Abb. 5-13 zeigen eine lineare Abhängigkeit zwischen der Sulfat-Massenkonzentration bzw. der angereicherten SO_2 -Konzentration in dem Gasgemisch und der Anreicherungszeit bei unterschiedlichen Gasflußraten.

4. Variation der Gasflußrate

Die Gasflußraten des Schwefeldioxid-haltigen Gasgemisches wurden bei einer konstanten Anreicherungszeit von 4 min variiert. Die Massenkonzentration der Natriumsulfit-Lösung betrug 90 mg/l und der pH-Wert 5,5. Die Absorptionslösung hatte einen Massenanteil von $w_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,1 \%$.

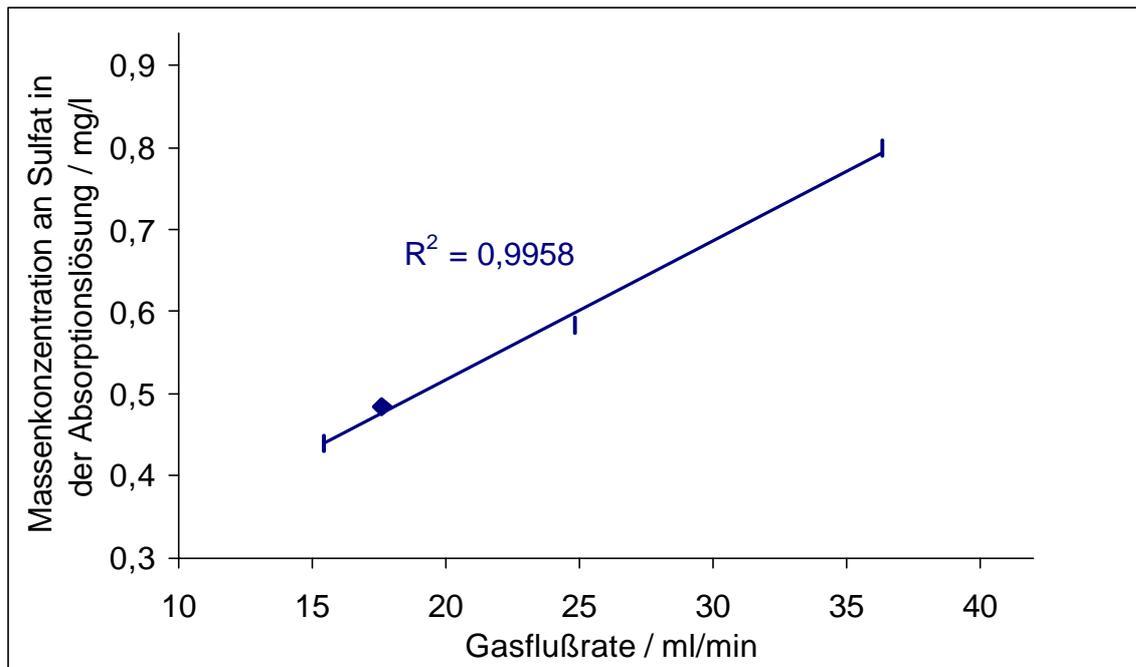


Abb. 5-14. Abhängigkeit der Sulfat-Massenkonzentration in der Absorptionslösung von der Gasflußrate des Schwefeldioxid-haltigen Gasgemisches.

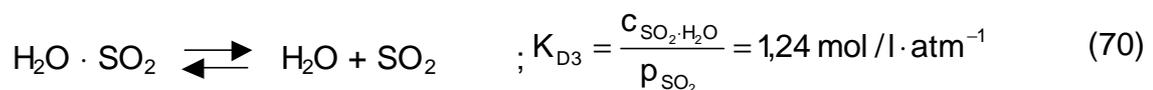
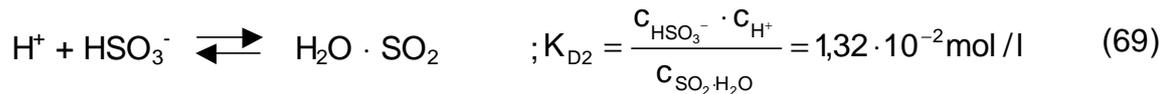
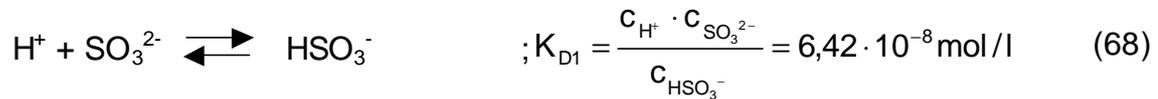
Die Meßwerte in der Abb. 5-14 zeigen eine lineare Abhängigkeit zwischen der Sulfat-Massenkonzentration bzw. der angereicherten SO_2 -Konzentration in dem Gasgemisch und der Gasflußrate.

5. Berechnung der Stoffmengenkonzentration des Schwefeldioxids in dem erzeugten Gasgemisch

Wie bereits erwähnt, bildet sich aus der schwefeligen Säure das Schwefeldioxid (siehe Reaktionsgleichung auf Seite 75). In diesem Versuch handelt es sich nicht um eine Gleichgewichtsreaktion, da eine bestimmte Menge an Gas und damit an Schwefeldioxid ständig aus dem Gasraum über der Lösung entfernt wird. Aus diesem Grund ist die folgende Berechnung lediglich eine Näherung zur Berechnung des Schwefeldioxid-Gehaltes in dem verwendeten Gasvolumen.

Berechnung der Schwefeldioxid- Stoffmenge in einem bestimmten Gasvolumen aus theoretischen Werten

Folgende Reaktionen müssen bei der Bestimmung der Schwefeldioxid-Konzentration im Gasraum über der Lösung berücksichtigt werden:



Die 3. Reaktionsgleichung beschreibt das Gleichgewicht des Schwefeldioxids zwischen der wäßrigen Phase und der Gasphase. Die daraus erhaltene Gleichung (70) beschreibt das Henry'sche Gesetz. Die darin enthaltene Dissoziationskonstante K_{D3} wird auch als Henry-Konstante H bezeichnet.

Die verwendete **Natriumsulfit-Lösung** zur Herstellung des Schwefeldioxid-haltigen Gasmisches hatte eine Massenkonzentration von **b = 90 mg/l** und einen **pH-Wert von 5,5**.

Die vorgegebene Sulfit-Konzentration entspricht nicht der tatsächlichen Konzentration in der Lösung, da sich aus dem Sulfit hauptsächlich Hydrogensulfit bildet (siehe Dissoziationskonstante K_{D1}). Um nun die Hydrogensulfit-Konzentration zu berechnen, wird die Gleichung (68) wie folgt umformuliert:

$$K_{D1} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot (c_{\text{SO}_3^{2-}} - c_{\text{HSO}_3^-})}{c_{\text{HSO}_3^-}} \quad (71)$$

Wird die Gleichung (71) nach der Stoffmengenkonzentration von Hydrogensulfit aufgelöst und berechnet, erhält man:

$$c_{\text{HSO}_3^-} = \frac{c_{\text{SO}_3^{2-}}}{\frac{K_{D1}}{c_{\text{H}^+}} + 1} = \frac{0,71 \text{ mol/l}}{\frac{6,42 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}}{3,16 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}} + 1} = 0,70 \text{ mol/l} \quad (72)$$

Die Verringerung der Hydrogensulfit-Konzentration durch die Bildung des Schwefeldioxides in der sauren Natriumsulfit-Lösung wird auf dem gleichen Weg berechnet.

Da diese Berechnung lediglich eine Annäherung für die Bestimmung der Schwefeldioxid-Konzentration in dem verwendeten Gasvolumen sein soll, kann die Verringerung der Schwefeldioxid-Konzentration in der Lösung durch austretendes SO_2 vernachlässigt werden (siehe Dissoziationskonstante K_{D3}).

Der Partialdruck des Schwefeldioxides p_{SO_2} wird mit der berechneten Hydrogensulfid-Konzentration und den angegebenen Dissoziationskonstanten K_{D2} und K_{D3} aus den Gleichungen (69) und (70) errechnet:

$$p_{\text{SO}_2} = 5,6 \cdot 10^{-1} \text{ atm} \quad .$$

Die Anzahl der Luft-Teilchen (Stoffmenge) in 100 ml wird aus der Dichte ($\rho = 1,29 \text{ g/l}$ bei 1 atm) und der Molmasse ($M = 28,96 \text{ g/mol}$) der Luft berechnet:

$$n_{\text{Luft}} = 4,45 \text{ mmol/100 ml} \quad .$$

Dementsprechend befinden sich unter Normaldruck (1 atm) in 100 ml 4,45 mmol Luft-Teilchen. Aus dieser Stoffmenge, dem Normaldruck und dem Partialdruck des Schwefeldioxides, läßt sich die Schwefeldioxid-Stoffmenge in 100 ml Gas über der Lösung berechnen:

$$n_{\text{SO}_2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/100 ml Gasgemisch} \quad .$$

Berechnung der Schwefeldioxid-Stoffmenge in einem bestimmten Gasvolumen aus den ermittelten Meßwerten

Nach der Gas-Flüssig-Extraktion wurde die Absorptionslösung aus der CM-Zelle in die Probeschleife ($V = 1 \text{ ml}$) des Ionenchromatographen transportiert. Die quantitative Messung ergab bei einer Anreicherungszeit von $t = 4 \text{ min}$ und einer Gasflußrate des Schwefeldioxid-haltigen Gasgemisches von $\dot{V} = 25 \text{ ml/min}$ eine Massenkonzentration an Sulfat von $583 \text{ } \mu\text{g/l}$ (siehe Abb. 5-14). Wird diese Konzentration auf das Volumen der Probeschleife bezogen und in die Stoffmenge an Schwefeldioxid umgerechnet, so erhält man den Wert:

$$n_{\text{SO}_2} = 6,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol/100 ml Gasgemisch} \quad .$$

Die aus den ermittelten Meßwerten berechnete Schwefeldioxid-Stoffmenge ist um etwa das 10^6 -fache kleiner als die bei einer ungestörten Gleichgewichtseinstellung mögliche. Das zur Messung benutzte Schwefeldioxid-haltigen Gasgemisch wurde permanent dem Gasraum über der Lösung entnommen, so daß sich dort kein Gleichgewicht zwischen Lösung und Gasphase einstellen konnte. Der Schwefeldioxidgehalt entspricht also dem unter konstanten Bedingungen von der Lösung abgegebenen Mengen.

6. Schlußbetrachtung

Die erzielten Meßwerte zeigen, daß die Herstellung eines Schwefeldioxid-haltigen Gasgemisches in der durchgeführten Weise möglich ist. Gründe für die relativ lange Zeit, die benötigt wird, damit sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Flüssigkeit und der Gasphase einstellt, sind sicherlich die niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten der auf der Seite 75 dargestellten Reaktionsgleichungen für die Erzeugung des SO_2 -Gasgemisches. Es wurde nachgewiesen, daß für die Berechnung der Schwefeldioxid-Konzentration in dem verwendeten Gasgemisch das Henry'sche Gesetz nicht herangezogen werden kann, da sich lediglich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem Gas ausbildete.

Die Herstellung des Schwefeldioxid-haltigen Gasgemisches ist mit einer Natriumsulfat-Lösung nicht sinnvoll. Es kann angenommen werden, daß aus der sauren Natriumsulfat-Lösung Schwefeltrioxid gebildet wurde, das in der wäßrigen Wasserstoffperoxid-Lösung in der CM-Zelle zu Sulfat reagierte.

Die erzielten Meßwerte für die Variation der Gasflußrate und der Anreicherungszeit zeigen eine Konstanz der Schwefeldioxid-Konzentration in dem hergestellten Schwefeldioxid-haltigen Gasgemisch. Dies bedeutet, daß unter den dargestellten Bedingungen (Gasflußrate, Volumen der Makroporen, Anreicherungszeit) noch keine Sättigung in der CM-Zelle erfolgt. Außerdem kann bei der CM-Methode hervorgehoben werden, daß sich noch Schwefeldioxid-Konzentrationen im nmol/l-Bereich erfassen lassen.