

KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN

umwelt und qualität des lebens

**GERÄTE UND MESSTECHNIKEN FÜR DIE FESTSTELLUNG
DER LUFTVERSCHMUTZUNG**

SEPTEMBER 1974

EUR 5135 d

umwelt und qualität des lebens

GERÄTE UND MESSTECHNIKEN FÜR DIE FESTSTELLUNG DER LUFTVERSCHMUTZUNG

Dr. D. JOST

Pilotstation für Luftreinhalung
Frankfurt a. Main

Die vorliegende Studie wurde unter Vertrag für die
Kommission der Europäischen Gemeinschaften in Brüssel,
Dienststelle für Umweltfragen und Verbraucherschutz, durchgeführt

Geräte und Meßtechniken zur Feststellung der Luftverschmutzung.

1. Einleitung
2. Meßobjekte
 - Gasförmige Komponenten und partikelförmige Komponenten
3. Methoden zur Feststellung der Luftverschmutzung
 - 3.1 Meßmethoden für gasförmige Verunreinigungen
 - 3.1.1 Schwefeldioxid
 - Kontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren
 - 3.1.2 Schwefelwasserstoff
 - 3.1.3 Kohlenmonoxid
 - 3.1.4 Kohlendioxid
 - 3.1.5 Stickstoffdioxid
 - 3.1.6 Stickstoffmonoxid
 - 3.1.7 Ozon
 - 3.1.8 Kohlenwasserstoffe
 - 3.1.8.1 Gesamtkohlenwasserstoffe
 - 3.1.8.2 Nicht - Methan - Kohlenwasserstoffe
 - 3.1.8.3 Aldehyde
 - 3.1.8.4 Kohlenwasserstoffe, Kohlenstoffstufen 1 bis 5
 - 3.1.8.5 Phenole
 - 3.1.9 Halogene
 - 3.1.10 Ammoniak und Ammonium
 - 3.2 Meßmethoden für partikelförmige Verunreinigungen
 - 3.2.1 Schwebstaubkonzentration (Aerosole)
 - 3.2.2 Zahl der Schwebstaubteilchen (Aerosole)
 - 3.2.3 Chemische Analyse des Schwebstaubes
 - 3.2.3.1 Starke Säuren und deren Anionen
 - 3.2.3.2 Metalle
 - 3.2.3.2.1 Blei
 - 3.2.3.2.2 Eisen
 - 3.2.3.2.3 Übrige Metalle

- 3.2.3.3 Organische Komponenten
 - 3.2.3.3.1 Neutrale Fraktion
 - 3.2.3.3.2 Saure Fraktion
 - 3.2.3.3.3 Alkalische Fraktion
- 3.2.3.4 Asbest
- 3.3 Qualitative Messungen
 - 3.3.1 Schwefeldioxid
 - 3.3.2 Staubbiederschlag
- 4. Zusammenfassung

Geräte und Meßtechniken für die Feststellung der Luftverschmutzung

1. Einleitung

Bei der Vielzahl der verfügbaren Meßtechniken zur Feststellung der Luftverschmutzung kommen zahlreiche physikalische und chemische Prinzipien zur Anwendung, so daß eine Übersicht über die einsatzfähigen Meßmethoden eher an den Meßobjekten als an den Meßprinzipien zu orientieren ist. In dem Bestreben, eine möglichst vollkommene und trotzdem wenig arbeitsintensive Überwachung der Luftverschmutzung zu gewähren, wurden insbesondere für gasförmige Luftverschmutzungen direkt anzeigende kontinuierliche Meßverfahren entwickelt, die den automatischen Betrieb umfangreicher Meßsysteme ermöglichen (1). Für partikelförmige Verunreinigungen sind dagegen ähnliche Verfahren noch im Entwicklungszustand, lediglich für die Bestimmung der Gesamtaerosolkonzentration bzw. der Gesamtzahl sehr kleiner Aerosole kommen direkt anzeigende kontinuierliche Meßverfahren zur Anwendung. Analysen von Staubbiederschlag und Niederschlagswasser (incl. Schnee) erfolgen grundsätzlich integrierend diskontinuierlich. Für Messungen der Emissionskonzentration kommen sowohl kontinuierliche als auch diskontinuierliche Meßmethoden zur Anwendung. Die Methoden der Überwachung der Emissionen können in diesem Bereich nur sehr unvollkommen berücksichtigt werden.

Die Zusammenstellung verzichtet auf Meßmethoden, die entweder seit mehreren Jahren nicht mehr angewendet werden oder die zur Zeit der Berichterstattung erst in der Laborerprobung sind und noch nicht routinemäßig für Außenluft- bzw. Emissions-Messungen zum Einsatz kommen.

Die Referenzliste berücksichtigt für die einzelnen Meßmethoden nur solche Referenzen, die zum Verständnis der jeweiligen Meßmethode notwendig erscheinen und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit im Sinne einer Literaturzusammenstellung.

Jedem Kapitel ist eine zusammenfassende Tabelle der jeweils wichtigsten Meßmethoden mit den kennzeichnenden Daten beigelegt, wobei der Einsatz im Routinebetrieb besonders beachtet wurde. Die Daten stellen Werte aus wissenschaftlichen Veröffentlichungen bzw. Erfahrungswerte des Referenten dar und entsprechen nicht den Mitteilungen der Herstellerfirmen. In den Tabellen wird der Ausdruck Genauigkeit mit Angaben in Prozent in nicht exakter aber gebräuchlicher Form gebraucht; in der verwendeten Schreibweise besäße ein ideales Meßverfahren die Genauigkeit 0% statt, wie es der exakten Schreibweise entspräche 100%.

Im Bericht werden neben den Bezeichnungen für Nationen und Behörden, die auch jeweils direkt erklärt werden, weitere Abkürzungen verwendet:

AFNOR	- L'Association Française de Normalisation
APH	- American Public Health Service
EPA	- Environmental Protection Agency
ISO	- International Standardising Organisation
OECD	- Organisation for Economic Cooperation and Development
OECD - LRTAP	- Long Range Transport of Air Pollutants, Projekt OECD
VDI	- Verein Deutscher Ingenieure
WHO	- World Health Organisation

FED	- Flammenemissionsdetektor
FID	- Flammenionisationsdetektor
KW	- Kohlenwasserstoffe
NDIR	- Nichtdispersive Infrarotspektroskopie
TSP	- Gesamtschwebstaub (Total Suspended Particulate Matter).

Literaturhinweis :

(1) Universitätsinstitut für Meteorologie,
Frankfurt a. Main 1972 :

Wissenschaftliche Arbeiten zur Luftreinhaltung .

2. Meßobjekte

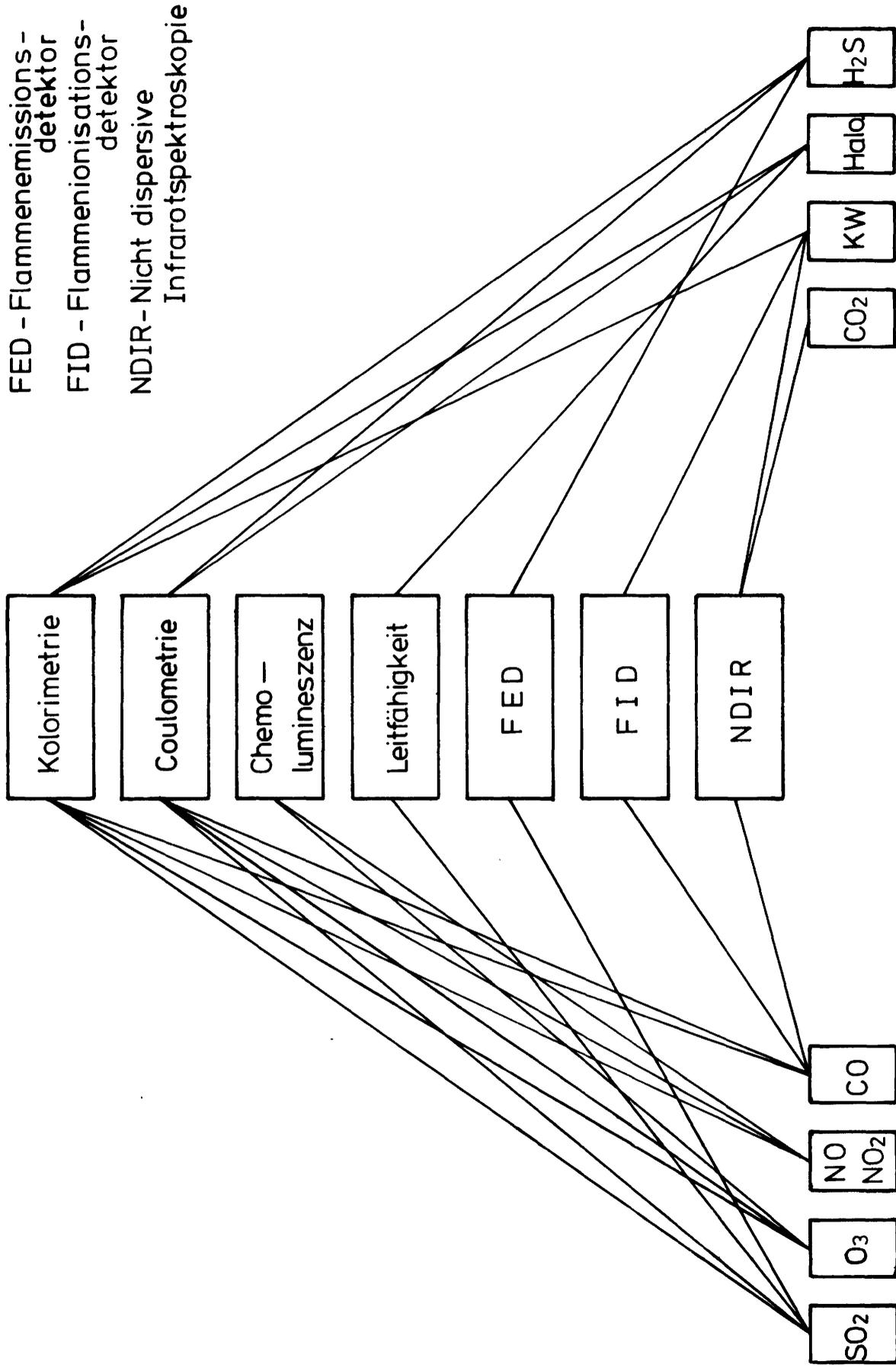
Dieser Bericht soll Meßmethoden beschreiben für Komponenten, die lufthygienisch oder luftchemisch relevant sind. Eine weitere Bedingung ist, daß diese Methoden von mehreren Arbeitsgruppen routinemäßig angewendet werden bzw. eine Standardisierung vorliegt. In diesem Sinne sind Meßobjekte die Feuerungs- und Kfz - Abgase:

SO₂, CO₂, CO, NO, NO₂, Staubniederschlag, Schwebstaub, partikelförmiges Blei und Cadmium. Weiterhin Abfallprodukte spezieller industrieller Prozesse: Halogene (HF, F⁻, Cl₂, Cl⁻), H₂S, Ammoniak, flüchtige Kohlenwasserstoffe, partikelförmige, organische Substanzen und Asbest. Die Aufschlüsselung der organischen Substanzen wird mit der Abhandlung der Meßmethoden erklärt. Von den Folgeprodukten luftchemischer Reaktionen, die in einzelnen Gebieten besorgniserregende Konzentrationen erreichen, werden nur Ozon - und Oxidantien allgemein gemessen. Die Säuren im Aerosol bilden ein Problem im großräumigen Transport der Luftverunreinigungen.

Messungen von Geruchsstoffen sind seither nicht routinemäßig möglich und werden deshalb hier nicht erwähnt.

Auf Seite 4 sind in einer schematischen Darstellung die lufthygienisch relevanten Luftverunreinigungen ihren gebräuchlichsten physikalischen und chemischen Meßmethoden zugeordnet.

Häufig praktizierte Meßmethoden



Meßobjekte: SO₂, O₃, NO, NO₂, CO, CO₂, Kohlenwasserstoffe,
 Halogene, H₂S

3.1.1 Schwefeldioxid (SO₂)

Diskontinuierliche SO₂ - Meßmethoden

Zur diskontinuierlichen Bestimmung der SO₂-Konzentration in der Außenluft sind drei Verfahren der SO₂-Anreicherung gebräuchlich, die jeweils ein spezielles Nachweisverfahren bedingen.

Weltweite Anwendung hat das SO₂-Nachweisverfahren nach P. WEST und C. GAECKE (1) gefunden, das im Laufe der Erprobung entsprechend den Anforderungen bei Messungen in stark verunreinigter oder relativ reiner Luft modifiziert wurde (2, 3). Das Verfahren dient weitgehend als Referenzmethode des SO₂-Nachweises (4, 5). Ergebnisse umfangreicher Tests dieser Methode ermöglichen den Einsatz bei vielfältigen Aufgabenstellungen. Das in einer Tetrachlorquecksilberlösung (TCM - Tetrachlormercurat) absorbierte SO₂ bildet mit Formaldehyd und Pararosanilin einen violetten Farbkomplex, dessen Intensität (Lichtabsorption bei 546 nm) der SO₂ - (Sulfit -) Konzentration proportional ist. Die Eichung erfolgt mit aliquoten Mengen einer Thiosulfitlösung, die wiederum mit Jodstärke zu titrieren ist. (6). SO₂ wird in der Absorptionslösung außerordentlich gut absorbiert, so daß die Verwendung nahezu jeder Gaswaschflasche oder Impingergefäße zur SO₂ - Anreicherung möglich ist. Die Meßproben sind vor Wärme und intensivem Sonnenlicht zu schützen (7, 8). Die Aufbewahrung der Proben über größere Zeiträume ist nicht möglich. Da die Verfärbung der Probelösung nicht nur der SO₂ - sondern auch der Formaldehydkonzentration proportional ist, muß die Zugabe des Formaldehyds sehr sorgfältig geschehen. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 0.01 µg SO₂ pro ml Absorptionslösung. Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens wird weniger durch die hier beschriebene Nachweismethode als durch die jeweiligen Bedingungen der Probenahme bestimmt. Unter sorgfältiger Arbeitsweise ist im Routinebetrieb eine Reproduzierbarkeit von etwa ± 10% des Meßwertes zu erreichen. Eine Querempfindlichkeit bei in der Außenluft vorkommenden Konzentrationen wird lediglich

für NO_2 berichtet, wenn dieses Gas in größeren Konzentrationen als das SO_2 im Meßgas enthalten ist (2). Die Methode eignet sich zur Automatisierung.

Weitgehende Anwendung hat der SO_2 - Nachweis nach Absorption in angesäuerter H_2O_2 - Lösung gefunden. Das in der sauren Lösung absorbierte SO_2 wird bis zur Stufe des $\text{SO}_4^=$ oxidiert, die entstehende Schwefelsäure (Sulfatbildung) erniedrigt den pH - Wert der Lösung. Sowohl die Messung der Änderung des Säuregrades als auch die Analyse des in der Lösung gebildeten Sulfates mittels sulfatspezifischer Methoden (BaCl_2 - Methode (9) Thorin - Methode (10), Isotopenverdünnungsverfahren (11)) dienen als SO_2 - Meßmethode. Die untere Nachweisgrenze liegt bei $0,05 \mu\text{g SO}_2 / \text{m}^3$. Der Nachweis nach der Isotopenverdünnungsmethode verspricht eine wesentlich niedrigere untere Nachweisgrenze.

Die Eichung erfolgt durch Zugabe aliquoter Teile Sulfat. Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens wird wesentlich durch die Probenahme bestimmt und beträgt etwa $\pm 10\%$ des Meßwertes. Die Methode ist positiv querempfindlich gegen Sulfationen. weshalb bei der Probenahme die Lösung mittels eines Filters vor sulfathaltigen Aerosolen zu schützen ist. Dieses Vorfilter bedingt Unsicherheiten im SO_2 - Nachweis, weshalb bereits umfangreiche Versuche durchgeführt wurden, um geeignete Filter zu finden, so daß die Methode besonders bei umfangreichen Meßreihen in Gebieten ohne nahegelegene Analysenlabors erfolgreich angewendet wird. Die Methode eignet sich in den drei beschriebenen Varianten zur Automatisierung.

Für Messungen der SO_2 - Konzentration in umfangreichen Meßreihen eignet sich ein Verfahren der SO_2 - Anreicherung an präpariertem Silikagel und anschließender Analyse im Labor (12).

Die Probenahme wurde in der Bundesrepublik dadurch standardisiert, daß die Messungen vorwiegend in einem Institut bzw. unter Anleitung dieses Institutes erfolgen (z. B. 13).

Die zu untersuchende Luft leitet man zur Abscheidung von Feuchtigkeit, Staub und Schwefeltrioxid bzw. Schwefelsäure zunächst durch eine Vorlage mit konzentrierter Phosphorsäure. Anschließend wird SO_2 an präpariertem Silikagel quantitativ absorbiert. Im Laboratorium wird das SO_2 im H_2 - Strom bei 500°C desorbiert und an Pt zu H_2S reduziert. H_2S reagiert sodann mit einer Ammoniummolybdat - Lösung unter Bildung von Molybdenblau, das kolorimetriert wird.

Die untere Nachweisgrenze des Verfahrens wird ebenso wie die Reproduzierbarkeit durch die Reinheit des Adsorptionsmaterials bestimmt und beträgt etwa $5\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ Luft (= $1\mu\text{g SO}_2$ pro Probe). Die Probenahme ist standardisiert. Das Verfahren eignet sich nicht zur Automatisierung. Die Reproduzierbarkeit im Routinebetrieb beträgt etwa $\pm 20\%$ inclusive Präparierung der Adsorptionsrohre, statistische Ausreißer aus Meßreihen müssen vom Bearbeiter erkannt werden.

Ebenso für umfangreiche Routinemessungen geeignet sind neu entwickelte Methoden nach denen SO_2 auf präparierten Filtern absorbiert wird. (KOH, Zinkacetat in Glycerin, Pyridin). Umfangreiche Testuntersuchungen wurden von Bourbon durchgeführt (15); die untere Nachweisgrenze liegt bei $20\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$.

Kontinuierliche SO_2 - Meßmethoden

Zur kontinuierlichen Bestimmung der SO_2 - Konzentration kommen folgende Meßprinzipien zur Anwendung :

Kolorimetrie entsprechend dem beschriebenen diskontinuierlichen Verfahren nach WEST.P. und C.GAECKE. Konduktometrie einer angesäuerten, verdünnten H_2O_2 - Lösung; Coulometrie eines durch SO_2 reduzierten Elektrolyten; UV - Absorptionsspektrometrie; Korrelationspektrometrie; Messung der 2. Ableitung der Absorption des SO_2 nach der Wellenlänge ; Flammenspektrometrie .

Zu den genannten Meßprinzipien werden auf dem europäischen Markt

jeweils 1 bis 4 Meßgeräte gehandelt, die sich jeweils nur geringfügig in ihren für die Messung in automatischen Meßnetzen und in Labors wesentlichen Eigenschaften (Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit, Wartung) unterscheiden. Aus diesem Grunde werden hier die Meßprinzipien diskutiert, ohne die einzelnen Geräte zu beschreiben.

Die kontinuierliche Bestimmung der SO_2 - Konzentration nach dem von WEST, P. und GAECKE, C. beschriebenen Prinzip erfolgt weitgehend selektiv, mit einer unteren Nachweisgrenze von $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im kontinuierlichen Betrieb und einer Genauigkeit von $\pm 1\%$. Empfindlichkeitsänderungen bleiben $< 2\%$ pro Woche, die Nulldrift ist beträchtlich, wird jedoch von den Geräten automatisch korrigiert.

Die Geräte zeichnen sich durch seltenen Betriebsausfall aus, erfordern jedoch eine häufige, kurzzeitige Wartung, eine chemische Eichung bzw. Eichung mit Gasgemischen wird nicht praktiziert. Die Anschaffungskosten betragen ca. DM. 15.000.-- für Geräte mit Meßzeitintervallen von 1/4 bis 1/1 - Stunde, Geräte mit schnellerer Auflösung kosten etwa DM. 30.000.-- .

Die kontinuierliche Bestimmung der SO_2 - Konzentration nach dem konduktometrischen Verfahren (Änderung der Leitfähigkeit eines wässrigen Elektrolyten oder Relation dieser Leitfähigkeitsänderung zur Leitfähigkeit des ungestörten Elektrolyten) (14) erfolgt bei Verwendung geeigneter Vorfilter hinreichend spezifisch mit einer unteren Nachweisgrenze von $30 - 40 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ und einer Genauigkeit von $\pm 1\%$.

Empfindlichkeitsänderungen bleiben $< 1\%$ pro Woche, Nullpunktdrift $< 2\%$ pro Woche bei ordnungsgemäßem Betrieb . Die Kontrolle des ordnungsgemäßen Betriebs der Geräte (Meßgas - und Flüssigkeitsdurchfluß) ist einfach und zeitaufwendig. Die Betriebssicherheit verschiedener Fabrikate ist sehr unterschiedlich, Ausfallzeiten reichen von 5% bis ca. 20% der Einsatzzeit; die Fehlersuche ist leicht. Eine Eichung mit Gasgemischen wird nicht praktiziert. Die Kontrolle der Nullanzeige erfolgt einfach mittels gereinigtem Meßgas,

wegen die Empfindlichkeit elektrisch geprüft wird. Der Anschaffungspreis der Geräte beträgt DM. 13.000.-- bis 15.000.-- .

Die kontinuierliche Bestimmung der SO₂ - Konzentration nach dem coulometrischen Verfahren (Reduktion eines Elektrolyten durch SO₂ und Regenerierung an einer Elektrode) erfolgt spezifisch (einzelne Ausführungen zeigen einen erheblichen Einfluß von NO₂, O₃ und organischer Schwefelverbindungen mit einer unteren Nachweisgrenze von 40 µg SO₂/m³ und einer Genauigkeit von ± 15% . Empfindlichkeitsänderungen bleiben < 3% pro Woche. Nullpunktsdrift < 3% pro Woche, bei Einsatz von eingebauten SO₂ - Eichanlagen bleiben sowohl Empfindlichkeitsänderungen als auch Nullpunktsdrift < 0.5% pro Woche. Fehlanzeigen der Geräte dieses Typs sind schwer zu erkennen. Ausfallzeiten der Geräte betragen 5% bis 40% der Einsatzzeit, vor Anschaffung ist auf gute Servicemöglichkeit zu achten. Der Preis der Geräte beträgt DM . 14.000.-- bis 20.000.-- je nach Ausrüstung (z. B. Eichanlage) .

Die kontinuierliche Bestimmung der SO₂ - Konzentration mittels UV - Absorptionsspektrometrie befindet sich in der Erprobung. Erfahrungen aus längeren Meßreihen liegen nicht vor. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 50 µg SO₂ / m³ . Die Genauigkeit dürfte ± 2% betragen. Die Geräte sind mit SO₂ - Prüfgasen eichfähig. Die Fehlersuche gestaltet sich sehr schwierig. Der Anschaffungspreis wird ca. DM. 14.000.-- betragen.

Die kontinuierliche Bestimmung der SO₂ - Konzentration mittels Korrelationspektrometer befindet sich in der Erprobung. Diese Methode ermöglicht Messungen über größere Entfernungen (remote sensing) . Änderungen der Aerosolkonzentration wirken im Einsatz als remote - sensing - instrument störend auf die SO₂ - Anzeige. Der Anschaffungspreis beträgt DM. 80.000.-- bis 120.000.-- . Das Gerät wird sich nach weiteren Entwicklungsarbeiten zum Einsatz in automatischen Meßnetzen eignen.

Die kontinuierliche Bestimmung der SO₂ - Konzentration durch Messung der 2. Ableitung der Lichtabsorption nach der Wellenlänge erfolgt spezifisch mit einer unteren Nachweisgrenze von 40 µg /m³. Geräte dieses Typs befinden sich in der Erprobung. Der Anschaffungspreis beträgt DM. 80.000.-- als Mehrkomponenten - Analysator (NO₂, NH₃, O₃ - Messung möglich.)

Die kontinuierliche Bestimmung der SO₂ - Konzentration mittels Flammenemissions - Spektrometer erfolgt schwefelspezifisch mit einer unteren Nachweisgrenze von 10 µg /m³. Genauigkeit, Nullpunktdrift und Empfindlichkeitsänderungen variieren sehr stark. Folgende Leistungen der Geräte werden im Routinebetrieb erreicht:

Genauigkeit etwa ± 1%, Nullpunktdrift < 4% pro Woche, Empfindlichkeitsänderung < 2%. Diese Leistungen werden mit dem Einsatz von Eichvorrichtungen wesentlich verbessert. Umfangreiche Tests dieser Geräte werden insbesondere von der US - Environmental Protection Agency durchgeführt. Der Anschaffungspreis beträgt DM. 14.000.-- bis 24.000.-- .

Tabelle 1 : Diskontinuierliche SO₂ - Meßmethoden

	TCM	pH- Änderung	BaCl ₂ Trübung	Thorin	Isotopen- Verdünnung	LIB
Untere Nachweis- grenze pro m ³ Lö- sung oder m ³ Luft (i)	0.05 µg/ml	2 bis 10 µg /m ³ (iii)	0.2 µg/ml	0.2 µg/ml	0.01 µg/ml	5 µg SO ₂ /m ³
Genauigkeit (ohne Probenahme)	+ 5 %	+ 10 %	+ 10 %	+ 7 %	+ 5 %	5 % (ii)
Querempfind- lichkeit	NO ₂ , O ₃	SO ₄ ⁻ , OH ⁺ , H ⁺	SO ₄ ⁻	SO ₄ ⁻	unbekannt	H ₂ S
Geräte - Aufwand	Kolorimeter	pH Meter	Spektro- meter	Kolorime- ter	Scintilla- tionszähler	Kolorimeter, Labor- geräte
Bemerkungen	Referenzver- fahren für WHO, OECD, EPA, VDI, ISO-Vorschlag	Vorwiegend in (AFNOR) Frankreich ü. England mit smoke- Messung kom- biniert (16, 17)	bei hoher Konzentra- tion stört die Form d. Sul- fitsole	Luftab- schluß bei d. Analyse	Die Methode befindet sich noch in der Erprobung. Die Anwendung f. Reinluftmes- sungen ist wahr- scheinlich	VDI-Methode, Reinheit des Materials ist problematisch

Tabelle 1 (2)

(i) : abhängig vom jeweiligen Konzentrationsbereich. Angaben für etwa den 10-fachen Wert der unteren Nachweisgrenze.

(i i) : statistische Ausreißer müssen vom Bearbeiter erkannt werden.

(i i i) : je nach verwendetem pH - Meter

WHO : World Health Organisation

OECD : Organisation for Economic Cooperation and Development

EPA : USA Environmental Protection Agency

VDI : Verein Deutscher Ingenieure BRD

ISO : International Standardisind Organisation
Diskussionsvorschlag für T C 146 WG

LIB : Landesanstalt für Immissionsschutz - und Bodennutzungsrecht des Landes Nordrhein - Westfalen

AFNOR: l'Association Francaise de Normalisation

Tabelle 2 :

Kontinuierliche SO₂ - Meßmethoden für SO₂ - Konzentrationen von 0 bis 3 mg / m³.

	K onduktometrie	Coulometrie	Flammen- emission	Spektrometrie
Feld- oder Laborbetrieb	F	F	F	L
Meßbereich (a)	0.030-3.0mg /m ³	0.040 - 3.0mg/m ³	0.010 - 3.0mg/m ³	0.005 - 3.0mg/m ³
Querempfind- lichkeit	lösl. Elektrolyte	Oxid. u. Redukti- onsmittel	Schwefel- komponenten	unbekannt
Genauigkeit (b)	1%	1,5%	1%	unbekannt
Wiederholbar- keit (b)	<1%	< 1%	< 1%	unbekannt
Nullpunkt- drift	2%/Woche	autom. Korrektur	erheblich (d)	erheblich
Empfindl.- Drift	<1%/Woche	< 3%/Woche (c)	< 2%/Woche	unbekannt
T - 90% - Zeit	ca. 2 min.	< 3%/Woche (c)	ca. 10 sec.	einige Se- kunden
Umgebungs- bedingung	5°-40°C (f)	5°-40°C (f)	5°-40°C (f)	unbekannt
Betriebsdauer ohne Wartung	> 4 Wochen (e)	> 4 Wochen (e)	ca. 2 Tage (e)	unbekannt
Anschaffungs- preis	DM. 13.000.-- bis 15.000.--	14.000.-- bis 20.000.--	15.000.-- bis 24.000.--	80.000.-- bis 140.000.--(g)
Bemerkungen	VDI-Methode		Wird von E P A als "äquivalent method" entwickelt	

Tabelle 2 : (Seite 2)

- (a) mit Bereichsumschaltung, übliche Meßbereiche 0 - 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- (b) Angaben in Prozent des Meßbereichendwertes
- (c) Geräte werden mit automatischer Korrektur geliefert, die Drift ist dann innerhalb einer Woche vernachlässigbar.
- (d) Driftverhalten sehr unterschiedlich je nach Gerätetyp, es muß eine Korrektur nach längstens 2 Tagen erfolgen.
- (e) Falls automatische Kalibrierung erfolgt, was seither für F E D Geräte noch nicht üblich ist.
- (f) Die handelsüblichen Geräte genügen diesen Bedingungen, können teilweise auch ohne zusätzliche Thermostatisierung bei noch tieferen Umgebungstemperaturen betrieben werden.
- (g) Da diese Geräte für den Routinebetrieb noch nicht geeignet sind wird in der zusammenfassenden Tabelle auf eine Differenzierung nach verschiedenen Meßprinzipien verzichtet.

Literaturhinweise :

- (1) West, B.W., Gaecke, G.C., 1956 : Fixation of SO₂ as Disulfitomercurate (II) and subsequent colorimetric estimation.
Analyt. Chemistry 28, 1816 - 1819
- (2) Scaringelli, E.P., Saltzman, B.E., Frey, S.A., 1966 : Spectrophotometric Determination of SO₂ in the Atmosphere with Pararosaniline. Vortrag vor Division of Water, Air and Waste Chemistry, American Chemical Soc. Pittsburgh, Pennsylvania. Dort als Sonderdruck erhältlich.
- (3) Pilotstation Frankfurt, 1973 : Erprobung der TCM - SO₂ - Meßmethode. Jahresbericht der Pilotstation Frankfurt 1972.
- (4) Selected Methods for the Measurement of Air Pollutants. U.S. Depmt. Health, Educ., Welfare, PHS Publication NO. 999, 1965
- (5) OECD, 1971 : Detailed description of the reference methods for measurement of sulphur dioxide.
- (6) Jacobs, M.B., 1960 : The chemical Analyse of Air Pollution. Interscience Publishers, Inc. N.Y.
- (7) Lahmann, E., 1970 : Handbuch der Lebensmittelchemie. Bd. 8, 1. und 2. Teil. Springer-Verlag, Berlin.
- (8) Georgii, H.W., Jost, D., Schaefer, H.J., 1968 : Über die räumliche und zeitliche Verteilung von Schwefeldioxid und Sulfataerosolen in der unteren Troposphäre. Wiss. Bericht T - 483 - J - 203, Meteor. Inst. Universität Frankfurt a. Main
- (9) Dubois, L., Teichmann, T., Baker, C.J., Thomars, R.S. Monkmann, J.L. 1968 : Sulphur Compounds in Urban Air Ottawa.
- (10) OECD 1972 : Handbook on Analyses in Project Long Range Transport of Air Pollutants by C. Brosset.
- (11) Klockow, D., Denzinger H., Rönicke, G., 1973 : On the Determination of Sulphate and Sulphur Dioxide in Clean Air and Background Air. Lecture to CAGP Symp. Mainz

- (12) Stratmann, H. 1954 : Eine mikroanalytische Methode zur Bestimmung von Schwefeldioxid in der Atmosphäre. *Mikrochimica Acta* 6.
- (13) Stratmann, H., Ixfeld, H. 1970 : Schwefeldioxid-Immissionsmessungen im Land Nordrhein-Westfalen. *Mitteilungen No. 5. Schriftenreihe der Landesanstalt für Immissions- und Bodennutzungsschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 20, Verlag Girardet.*
- (14) Grupinski, L. 1965 : Gas-Immissionsmessungen nach dem Leitfähigkeitsverfahren. *Wasser-, Luft-, Betrieb.* 1, 38 - 40.
- (15) Bourbon, P., Malbosc, R., Bel, M.J. 1972 : Contribution a la détermination du dioxyde de soufre sur absorbant sec. application aux atmosphères polluées. *Etude de la stabilité Cent. Belge Etude Doc. Eaux* 25, 182 - 186.
- (16) A F N O R, 1967 : Méthode de Détermination de la Teneur en Fumée Noire et de l'Acidité Forte Gazeuse dans l'Environnement. *N F X 43 - 005.*
- (17) Warren Spring Laboratory 1966 : National Survey of Smoke and Sulphur Dioxide. *Instruction Manual.*

Weitere Literaturstellen, die sich mit SO₂ - Meßmethoden befassen:

Scaringelli, F.P., Elfers, L., Norris, D., Hochheiser, S., 1970 : Enhanced Stability of Sulfur Dioxide in Solution. Anal. Chem. 42, 1818 - 1820.

Scaringelli, F.P., O'Keefe, A.E., Rosenberg, E., Bell, J.P., 1970 : Preparation of Known Concentrations of Gases and Vapours with Permeation Devices Calibrated Gravimetrically. Anal. Chem. 42, 871 - 874 .

U.S. PHS 1965 : Selected Methods for Measurement of Air Pollutants. U.S. Dept. Health, Education, Welfare. PHS Publication No. 999.

Stevens, R.K., Mulik, J.D., O'Keefe, A.E., 1971 : Gas Chromatography of Reactive Sulfur Gases in Air at the Parts - per - Billion Level, Anal. Chem. 43, 27 - 83.

Stratmann, H., Buck, M. 1965 : Comparative Measurements for the Ascertainment of Sulfur Dioxide in the Atmosphere by Means of the Silica Gel Method and the TCM Method. Int. Journ. Air Water Pollution, 6, 199 - 218.

Breuer, W. 1969 : Neue Methoden zur kontinuierlichen Spurenanalyse. Archiv. f. Techn. Messen, 396, 7 - 12

Breuer, W., Schreckling, K. 1970 : Eine Anordnung zur kontinuierlichen Erzeugung genauer Gasspurenkonzentrationen für die Überprüfung analytischer Verfahren. Archiv Techn. Messen 723 - 34, 5 - 10

Preining, O., Baumann, R., Moser, F. 1969 : Ergebnisse von SO₂ - Messungen mit dem "Ultragas 3 " und nach der Methode West - Gaecke, durchgeführt mit Hilfe eines Eichkanals. Zeitschr. Staub - Reinhaltung der Luft 29 , 443 - 446

3.1.2 Schwefelwasserstoff

Alle seither berichteten Schwefelwasserstoff - Methoden sind querempfindlich, entweder gegen SO_2 oder oxidierende Substanzen oder gegen verschiedene organische Komponenten. Da H_2S - Messungen vorwiegend bei spezieller Aufgabenstellung und kaum routinemäßig durchgeführt werden, konnten sich keine allgemeingültigen Meßmethoden durchsetzen.

Diskontinuierliche H_2S - Meßmethoden beruhen vorwiegend auf dem reduzierenden Effekt von H_2S auf Metalle. Als ein Beispiel sei die Absorption von H_2S in einer alkalischen Lösung von Cadmiumhydroxid in Waschflaschen genannt. Das Sulfid fällt als Cadmiumsulfid aus und ist somit vor einer Oxidation geschützt. Das Sulfid wird kolorimetrisch bestimmt aus der Verfärbung nach Zugabe von N, N dimethyl - p - phenylendiamin und Eisen (II) chlorid (I). Die untere Nachweisgrenze liegt bei $1 - 2 \mu\text{g H}_2\text{S} / \text{m}^3$ ($0.008 \mu\text{g} / \text{ml}$), die Genauigkeit beträgt etwa $\pm 5 \%$, etwa 80 % einer H_2S Vorgabe werden bei der Analyse wieder gefunden. Sowohl Ozon als auch Kationen vermindern die H_2S - Anzeige (2).

Als ein Beispiel der H_2S - Messung mittels Störung eines Fluoreszenzvorganges sei eine von Hardwick (3) entwickelte Methode genannt. H_2S wird in einer verdünnten NaOH - Lösung absorbiert. Dieser Lösung wird Fluoreszein - Quecksilberacetat zugegeben. Die Verminderung der Fluoreszenz ist ein Maß der Sulfidkonzentration in der Lösung. Die untere Nachweisgrenze beträgt weniger als $0.01 \mu\text{g} / \text{m}^3$. Organische Komponenten und SO_2 wirken störend. Angaben zur Genauigkeit des Verfahrens werden vom Verfasser mit $\pm 1 \%$ des Meßwertes gemacht.

Die Bestimmung von H_2S nach Absorption an Silber ist Grundlage eines weitgehend angewendeten Verfahrens.

Das Meßgas wird durch ein Sorptionsrohr geleitet, dieses enthält mit Silbersalz präparierte Glasperlen. H_2S wird quantitativ als Silbersulfid gebunden. Im Laboratorium wird das Silbersulfid mit Zinn (II) chloridhaltiger Salzsäure zersetzt und der gebildete H_2S mit Ammonium-molybdat in schwefelsauerer Lösung zu Molybdenblau umgesetzt, die Farbintensität der Lösung photochemisch gemessen (7). Die untere Nachweisgrenze beträgt $1 \mu g H_2S$, die Genauigkeit $\pm 5 \%$ (8). Das Verfahren zeigt geringe Querempfindlichkeit.

Die gleiche Methode wurde modifiziert, in dem H_2S auf einem imprägnierten Filterpapier absorbiert wird, die Farbreaktion erfolgt dann entweder am Filter oder in der durch Waschen des Filters erhaltenen Lösung (4), Ähnlich wird bei einer Methode mit H_2S - Absorption an einem mit $Hg Cl_2$ getränkten Filterpapier vorgegangen (5), wonach die Braunfärbung des mit H_2S beladenen Filters in einer NH_4OH - Atmosphäre kolorimetrisch bestimmt wird.

Zur kontinuierlichen Bestimmung von H_2S wird die Oxidation des H_2S an einer Silberelektrode in einem Elektrolyten und der dabei erfolgende Ladungsübergang verwendet. (6).

Die untere Nachweisgrenze dieser Geräte beträgt etwa $5 \mu g H_2S / m^3$, die Reproduzierbarkeit $\pm 10 \%$ (je nach Reinheit des Meßgases), die Drift von Nullpunkt und Empfindlichkeit ist $< 10 \%$ pro Woche. Der Anschaffungspreis der Geräte beträgt DM. 8.000.--. Da die H_2S - Messung mittels spezifischer Elektroden ähnlich verläuft, sei auf diese Geräte nicht näher eingegangen.

Tabelle 1 :

H₂S - Meßmethoden

	Cd OH Methode	Fluoreszenz- löschung	Molybden- blau	Impregn. Filter	Coulometrie kontinuierlich
Untere Nach- weisgrenze (ii)	0.008 µg/ml	0.01 µg/m ³	1µgH ₂ S	1µgH ₂ S	5µg/m ³
Genauig- keit (i)	± 5 %	± 1 %	± 5 %	± 10 %	± 10 %
Querempfind- lichkeit	O ₃	organ. Komponent.	SO ₂	SO ₂	SO ₂ , NO _x (iii)
Geräteauf- wand	Kolorime- ter	Fluorome- ter	Kolorime- ter	Kolorime- ter	Preis ca. DM. 8.000.--
Bemerkungen	A P H	Die angegebenen Daten konnten bisher nur selten verifiziert werden.	V D I		

(i) abhängig vom jeweiligen Konzentrationsbereich. Angaben für etwa den 10-fachen Wert der unteren Nachweisgrenze.

(ii) Angaben in µg H₂S pro ml Absorptionslösung oder µg H₂S pro m³ Luft oder µg H₂S absolut, je nachdem wie die Methoden angewendet werden.

(iii) Einsatz von spezifischen Vorfiltern zur Ausschaltung von Oxidations- und Reduktionsmitteln notwendig.

A P H American Public Health Service

V D I Verein Deutscher Ingenieure

Literaturhinweise :

- (1) Meklenburg, W. Rozenkranzer, R., 1964 : Colorimetrie Determination of hydrogen sulfide. Anal. Anorg. Chem. 86, 143 - 145
- (2) Intersociety Committee 1972 : Tentative Method of Analysis for Hydrogen Sulfide Content of the Atmosphere , in Methods of Air Sampling and Analysis. Am. Public Health Publication, 426 - 472
- (3) Hardwich, B.A., Thistlethwayte, D.K.B., Fowler, R.T., 1970 : A fluorometric method for determining low concentrations of hydrogen sulphide in air. Atm. Environment 4, 379 - 385
- (4) Axelrod, H.D., Cary, J.H., Bonelli, J.E., 1969 : Fluorescence Determination of Sub. Parts per Billion Hydrogen Sulfide in the Atmosphere. Anal. Chem. 41, 1856 - 1858
- (5) Hochheiser, S., Elfers, L.A., 1970 : Automatic sequential sampling of atmospheric H₂S by chemisorption on mercuric chlorid treated papers. Environ. Sci. Technol. 4, 672 - 676
- (6) Breuer, W. 1969 : Neue Verfahren zur kontinuierlichen Spurenanalyse. Archiv für techn. Messen 396, 7 - 12.
- (7) Stratmann, H., 1953 : Eine Methode zur Bestimmung von Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff in Rauchgasen und in der Atmosphäre. Mitteilung Vereinigung Großkesselbesitzer. 23, 396 - 401.
- (8) VDJ, 1967 : Messung der Schwefelwasserstoff-Konzentration Molybdenblau - Sorptionsverfahren. VDJ Richtlinie 2454, Blatt 2

3.1.3 Kohlenmonoxid

Kontinuierliche CO - Meßmethoden

Für Messungen der CO - Konzentration in der Außenluft haben nicht-dispersive Infrarotanalysatoren die weitestgehende Anwendung gefunden. Diese Geräte verwenden die Eigenschaft des CO, infrarotes Licht zu absorbieren als Meßeffect. Im Prinzip bestehen die Geräte aus einem wärmestrahrenden Metallfaden (oder Wendel), einem Chopper, Meßgas- und Vergleichsgas-Durchflußküvette und Empfänger. Der Empfänger besteht aus zwei entweder quer zum Strahlengang oder hintereinander angeordneten, mit CO-haltigem Gas gefüllten Kammern, die durch eine Kondensatormembrane getrennt sind. Das im gasdicht geschlossenen Empfänger enthaltene Gas absorbiert die durch die Vergleichs- bzw. Meßküvette gelangende infrarote Strahlung und erwärmt sich. Die mit dieser Erwärmung gekoppelte Druckerhöhung wird elektronisch gemessen (1). Die Meßgeräte für CO - Konzentrationen im ppm - Bereich sind Zweistrahlergeräte, d. h. der IR-Lichtstrahl durchstrahlt abwechselnd die Vergleichs- und die Meßküvette und erzeugt somit im Empfänger ein pulsierendes Signal (gebräuchliche Frequenz des Meßsignals ist 6.25 Hz). Die untere Nachweisgrenze liegt bei 0.5 bis 1.0 ppm. Für Messungen in der Außenluft kommen Geräte mit Meßbereichen von 0 - 50 ppm bzw. 0 - 100 ppm zur Anwendung. Die Ansprechgeschwindigkeit der Geräte wird durch die Leitungssysteme der Probenahme bestimmt und beträgt 1 sec. bis einige Minuten. Die Geräte sind querempfindlich für alle 3 - und mehratomigen Gase, wovon in der Außenluft H_2O und CO_2 in beachtenswerten Konzentrationen auftreten. Der Grad der Querempfindlichkeit hängt von der Konstruktion des Empfängers ab. Die Geräte mit hintereinander angeordneten Empfängerammern sind grundsätzlich weniger querempfindlich. Die beiden CO - Meßgeräte "UNOR" (2) und "URAS" (3) zeigen einen für Messungen in der Außenluft vernachlässigbaren Einfluß der CO_2 - und H_2O - Konzentration auf die CO - Meßwertanzeige (4). Dagegen ist bei den in USA produzierten JR-CO-Meßgeräten (Lyra-Gerät) eine erhebliche Querempfindlichkeit gegenüber H_2O zu beachten (5).

Bei Einsatz der wasserdampfquerempfindlichen Geräte ist das Vorschalten von Trockenmitteln, Gaskühlern zur Konstanthaltung der H_2O - Konzentration im Meßgas oder der Einsatz von optischen Filtern, die in den JR - Absorptionsbanden des H_2O sehr stark absorbieren, notwendig. Der Einsatz von optischen Filtern führt zu einer Reduzierung der Empfindlichkeit des Meßgerätes, so daß dies nur bei relativ hohen Konzentrationen möglich ist. Der Einsatz von Gaskühlern ist nur bei Temperaturen des Meßgases oberhalb $0^\circ C$ möglich.

Die Vorteile der nichtdispersiven Infrarot-Analysatoren zur Messung der CO - Konzentration in der Außenluft sind folgende :

Unabhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit .

Weitgehend unabhängig von der Temperatur des Meßgases, allerdings sollte die Umgebungstemperatur für die Meßgeräte im Bereich von $+ 10^\circ C$ bis $+ 40^\circ C$ liegen. Keine Naßchemikalien . Anwendbar über große Konzentrationsbereiche. Kurze Ansprechdauer. Handhabbar durch nichttechnisches Personal.

Die Nachteile sind : Drift des Nullpunktes und der Empfindlichkeit.

Mangelnde Linearität (bei den deutschen Geräten UNOR und URAS ist dieser Fehler behoben) und hoher Preis (ca. 12.000.-- DM).

In nachfolgender Tabelle sind einige Eigenschaften der nichtdispersiven Infrarot-Analysatoren zur Messung der CO - Konzentration zusammengefaßt.

Folgende Forderungen werden von den handelsüblichen IR - CO - Spektrometern erfüllt :

Tabelle 1 :

Eigenschaften der handelsüblichen CO - IR - Spektrometer.

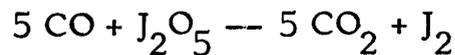
IR - Spektrometer

Feld- oder Laborbetrieb	F
Meßbereich (a)	0 - 110 mg/m ³
Querempfindlichkeit	CO ₂ , H ₂ O
Genauigkeit (b)	± 2 %
Wiederholbarkeit (b)	< 1 %
O-Punktdrift	≤ 3 %/Woche < 1 %/ Tag
Empfindl. Drift	≤ 3 %/Woche < 1 %/ Tag
T - 90% Zeit	ca. 30 sec.
Umgebungsbedingungen	+ 10° bis + 40° C
Betriebsdauer ohne Wartung	3 Tage
Anschaffungspreis	DM. 12.000.--
Bemerkungen	VDI - Methode, ISO - TC 146 - Vorschlag, WHO - Referenzmethode, OECD - Referenzmethode, EPA - Referenzmethode. Bisher werden alle routinemäßigen CO - Messungen nach dieser Methode durchgeführt, lediglich die Probenahme variiert.

(a) mit Bereichsumschaltung erhältlich, modifizierte Ausführungen als "Einstrahlgeräte" kommen bei der Emissionsmessung zur Anwendung.

(b) Angaben in Prozent des Meßbereichendwertes.

Weniger verbreitet als die Infrarotanalysatoren werden CO - Nachweisgerätee mit elektronischem Prinzip angewandt. In diesen Gerätee reagiert Kohlenmonoxid in einem Reaktor bei 150 °C mit Jodpentoxid nach der folgenden Reaktionsgleichung :



Das freiwerdende Jod wird in einem nachgeschalteten, flüssigen Elektrolyten absorbiert und gelangt zur Kathode einer galvanischen Zelle. An der Kathode wird das Jod reduziert, der hieraus resultierende Strom wird mit einem Galvanometer gemessen. Das gleiche Meßprinzip wird erfolgreich zur Messung von Ozon eingesetzt (6). Der Vorteil dieser Gerätee besteht in der einfachen Betriebsweise und der vielfältigen Einsatzmöglichkeit. Durch Wechseln der Vorfilter und Austausch des Elektrolyten werden die Gerätee zu Mehrkomponenten-Analysatoren. Für CO liegt die untere Nachweisgrenze bei 0.6 mg/m³. Die Version dieses Geräetyps zur Messung von CO ist querempfindlich gegen Wasserdampf und verschiedene reduzierende Substanzen (H₂S, H₂) deren Einfluß mittels geeigneter Absorptionsrohre durch Vorabscheidung (z. B. Hg SO₄ auf Silikagel) ausgeschaltet werden kann. Verschiedene Modifikationen dieses Meßprinzips betreiben mit dem durch das CO freigesetzte J₂ eine galvanische Zelle (7). Die Gerätee haben eine relativ lange Einstellzeit von 3 bis 10 min. bis Erreichen von 90 % der Endanzeige je nach Art der Meßzelle. Der CO - Nachweis ist stark temperaturabhängig.

Besonders für Messungen der CO - "background - Konzentration (8) sind Gerätee geeignet, die den durch die Reduktion von festem HgO freiwerdenden Quecksilberdampf spektrometrisch messen. Die Reaktionsgleichung bei 210 °C ist $\text{CO} + \text{HgO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Hg}$. Die untere Nachweisgrenze beträgt etwa 0.002 ppm CO. Die relative Genauigkeit der Meßwertanzeige ist etwa $\pm 3 \%$ bei 0.1 mg/m³. Feuchteeinfluß und Querempfindlichkeit gegen reduzierende Substanzen sind durch Vorfilter zu beseitigen. Gerätee dieses Typs sind in Europa nicht handelsüblich, auf dem amerikanischen Markt beträgt der Preis etwa DM. 10.000.--.

Seit etwa 1970 kommen Geräte zur Anwendung, die nach dem Prinzip der Gaschromatographie arbeiten und in einer Gasprobe den Nachweis von CO und CH₄ ermöglichen. Die Geräte arbeiten quasi kontinuierlich, da die Probenahme und Analyse automatisiert sind. Eine Vorsäule des Gaschromatographen trennt CO₂, H₂O und Kohlenwasserstoffe, die schwerer als CH₄ sind aus dem Probegasstrom ab. Das restliche Meßgas durchströmt die Chromatographiesäule, sodann wird das CO quantitativ (am Ni - Katalysator) zu CH₄ reduziert und in einem Flammenionisationsdetektor gemessen (9). Proben im Abstand von etwa 5 min. werden analysiert. Der Meßbereich für CO beträgt 0.1 - 1000 mg/m³. Die Meßwertanzeige ist stark von der Temperatur in der Umgebung der Meßgeräte abhängig. Wegen der nicht vollkommen kontinuierlichen Arbeitsweise ist das Gerät für Routinemessungen in automatischen Meßnetzen schlecht geeignet. Die Geräte müssen durch technisch ausgebildetes Personal betrieben werden.

Diskontinuierliche CO - Messungen

Das Sammeln von Luftproben in geeigneten Behältern und die anschließende Analyse dieser Proben im Labor nach einer der unter den kontinuierlichen CO - Messungen aufgeführten Methode hat besonders in Frankreich verbreitete Anwendung gefunden (10).

Eine sehr preiswerte Methode zur Messung der CO - Konzentration in der Außenluft ermöglichen kolorimetrische Prüfröhrchen, die mit CO - Indikatoren (z. B. Jodperoxid) gefüllt sind (11). Die untere Nachweisgrenze liegt bei 5.5 mg/m³, die relative Genauigkeit der Meßwertanzeige beträgt etwa + 25 %.

- (1) Luft, K.F. 1958 : Über nichtdispersive Ultrarotanalysengeräte. Zeitschr. Anal. Chem. 164, 100 - 108
- (2) Luft, K.F., G.Kessler, K.H.Zörner 1967 : Nichtdispersive Ultrarot -Gasanalyse mit dem UNOR. Chem. Ing. Techn. 39, 937 - 945
- (3) Schaefer, W. 1961 : Gasanalyse mit dem URAS bei kompliziert zusammengesetzten Meßgasen. Chem. Ing. Techn. 33, 426 - 430
- (4) VDJ Richtlinien 1973 : VDJ 2459, Blatt 1 - 3
- (5) Moore, H. 1968 : A critical evaluation of the analysis of carbon monoxide with nondispersive infrared (NDJR). Presented at the 9th Conf. on Methods in Air. Poll. and Ind. Hyg. Studies. Pasadena, Calif.
- (6) Hersch, P. 1964 : Galvanic Analysis : Adv. Anal. Chem. and Instrumentation, Reilley, C.A. Vol. 1. N.Y. Intersc. Publ. p. 183 - 249
- (7) Dubois, L., A. Zdrojewski, J.R. Monkman. The analysis of carbon monoxide in urban air at the ppm level and the normal carbon monoxide value. J. Air. Poll. Contr. Assec. 16, 135 - 139.
- (8) Seiler, W., C. Junge 1970 : Carbon monoxide in the atmosphere. J. Geophys. Res. 75 , 2217 - 2226.

3.1.4 Kohlendioxid

Die diskontinuierliche Bestimmung der CO_2 -Konzentration z.B. nach Absorption in Barrytlauge (1) wird nicht mehr praktiziert.

Die kontinuierliche Bestimmung der CO_2 -Konzentration geschieht mittels nichtdispersiver Infrarotanalytoren (NDIR). Die Geräte sind handelsüblich und stellen die technisch am meisten ausgereiften Meßgeräte zur Feststellung von Luftbeimengungen dar. Alle handelsüblichen Geräte zeigen eine positive Querempfindlichkeit gegen H_2O -Dampf. Konzentrationsdifferenzen von 1 - 2 ppm werden noch aufgelöst, die Reproduzierbarkeit beträgt $\pm 1\%$ des Meßwertes. Drift von Nullpunkt und Empfindlichkeit ist etwa 1% des Meßwertes. Die Genauigkeit der CO_2 -Messung nach dem NDIR-Verfahren wird nicht durch die Meßgeräte sondern durch die CO_2 -Eichgase bestimmt. Der Anschaffungspreis der Geräte beträgt DM 12.000.-- bis 16.000.--. Die Kenndaten der Methode entsprechen den auf S. 19 für CO mitgeteilten Daten.

Literaturhinweis

Luft, K.F., Kessler, G., Zörner, K.H., 1967:
Nichtdispersive Ultrarot-Gasanalyse mit dem UNOR.
Chem. Ing. Techn. 39, 937-945.

Schaefer, W., 1961: Gasanalyse mit dem URAS bei
kompliziert zusammengesetzten Meßgasen. Chem.
Ing. Techn. 33, 426-430.

3.1.5 Stickstoffdioxid

Diskontinuierliche NO₂ - Meßmethoden

Der kolorimetrische Nachweis von NO₂ nach Griess-Saltzman (1) basiert auf der Reaktion von Nitrit mit Sulfanilsäure, diese Verbindung bildet mit N-(1-naphtyl)-ethylendiamindihydrochlorid einen rötlichen Azofarbstoff, dessen Färbung (Lichtabsorption bei 550 nm) der Nitritkonzentration in einem weiten Bereich (Gültigkeit des Lambert'schen Gesetzes) proportional ist. Die Absorption des NO₂ in der Absorptionslösung (Sulfanilsäure oder Sulfanilamid in verdünnter Essigsäure) erfolgt in, meist von den betreffenden Laboratorien entwickelten Spezialwaschflaschen. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 0.05 µg NO₂⁻ / ml. Die Sammeldauer und der Luftdurchsatz sind in den einzelnen Laboratorien sehr unterschiedlich. Die Absorptionsgüte für NO₂ in der Absorptionslösung wird sehr stark durch die Art der Waschflasche und die Sauggeschwindigkeit bestimmt und beträgt 50 bis 90%. Diese Absorptionsgüte wird durch die Temperatur und Feuchte des Meßgases beeinflusst (2) in dem Sinne, daß niedrige Temperatur und hohe Feuchte des Meßgases zu guter Absorptionsgüte für NO₂ führen. Strittig ist die Größe des als Saltzman-Faktor bekannt gewordenen stöchiometrischen Faktors, der berücksichtigt, daß bei Absorption von NO₂ in wässriger Lösung ein Teil zu HNO₂ und ein Teil des NO₂ zu HNO₃ reduziert wird und nur HNO₂ in die geschilderte NO₂-Bestimmung eingeht. Die Größe dieses stöchiometrischen Faktors ist grundsätzlich von der Konzentration des NO₂ im Meßgas abhängig (3). Der Faktor ist klein bei hoher NO₂-Konzentration. Neuere Untersuchungen zeigen, daß für in der Außenluft vorkommende NO₂-Konzentration dieser Faktor 1.0 beträgt (3,4,5). Dem Referenten sind jedoch auch neuere Untersuchungen bekannt, die auf einen Faktor von ca. 0.7 bis 0.8 bei Außenluft - NO₂ - Konzentrationen hinweisen (9). Die Griess-Saltzman-Methode zum Nachweis von NO₂ ist kaum querempfindlich gegen die normalerweise vorkommenden Luftverunreinigungen, so daß Vorfilter nicht notwendig sind. Lediglich O₃-Konzentrationen, wie sie an Reinluftmeßstellen auftreten (50 µg O₃ / m³ bei weniger als

$5 \mu\text{g NO}_2 / \text{m}^3$) führen zu einer bräunlichen Färbung der Lösung, was bei der Kolorimetrie mit Filtergeräten anstatt mit Spektrometern beträchtliche Fehlanzeigen verursacht. Für Messungen in Luftmassen mit erheblich höherer O_3 - als NO_2 - Konzentration sind Vorfilter, z. B. reinste Baumwolle, vorzuschalten oder die kolorimetrische Auswertung ist an Spektrometern auszuführen. Die Beschaffenheit des für die Ansaugleitungen verwendeten Materials ist zu beachten, da NO_2 teilweise sehr gut an den Leitungswandungen absorbiert wird (2). Dieser NO_2 - Nachweis wird mit NaNO_2 geeicht, in letzter Zeit wurden Eichquellen entwickelt, die eine Eichung der Methode mit NO_2 - haltigem Gas ermöglichen (6) und somit die Unsicherheit der Wahl des stöchiometrischen Faktors vermeiden. NO_2 - Messungen, die routinemäßig bis 1972 durchgeführt wurden beruhen noch auf Nitriteichungen. Alle NO_2 - Messungen leiden unter der erwähnten Unsicherheit mit der die Absorptionsgüte für NO_2 in der Absorptionslösung angegeben werden kann.

Der NO_2 - Nachweis nach Griess - Saltzman wird vorwiegend für spezielle Untersuchungen, die eine niedrige Nachweisgrenze erfordern und als Referenzmethode angewendet, dagegen kommt diese Methode kaum im routinemäßigen Betrieb zum Einsatz, da die Meßproben innerhalb kurzer Zeit (etwa 1 - 2 Stunden) nach der Probenahme analysiert werden müssen.

Eine Abwandlung der Griess - Saltzman - Methode zum NO_2 - Nachweis ist die Methode nach Jacobs - Hochheiser (7). Das NO_2 wird in eine wässrige NaOH - Lösung absorbiert. Nach der Probenahme wird der Meßprobe H_2O_2 zugegeben, um das bei Messungen in verunreinigter Atmosphäre absorbierte SO_2 restlos zu $\text{SO}_4^{=}$ zu oxidieren, eine Maßnahme, die nach neueren Untersuchungen sinnlos ist, da SO_2 in NaOH - Lösung sehr schnell zu $\text{SO}_4^{=}$ oxidiert wird. Das in der Absorptionslösung aus dem NO_2 des Meßgases gebildete NO_2^-

wird wie bei Griess - Saltzman kolorimetrisch bestimmt. Bezüglich Absorptionsgüte und stöchiometrischem Faktor gilt das Gleiche wie für die Griess-Saltzman-Methode, nämlich das die Absorptionsgüte stark von der Art der Waschflasche und dem Meßgasdurchsatz abhängt. Die Angaben zum stöchiometrischen Faktor schwanken zwischen 0.63 und 1.0, bei niedrigen Konzentrationen ist mit dem Faktor 1.0 zu rechnen (5). Die untere Nachweisgrenze liegt bei $10 \mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$. Die Methode zeigt ebenfalls keine Querempfindlichkeit, auch Ozon ist ohne Einfluß auf die Meßwertanzeige. Die Meßproben sind über mehrere Wochen haltbar. Die gute Haltbarkeit der Meßproben bedingt, daß diese Methode in ausgedehnten Meßnetzen angewendet wird.

Kontinuierliche NO_2 - Meßmethoden

Die seit einigen Jahren angewendeten Methoden zur kontinuierlichen Bestimmung der NO_2 -Konzentration in der Außenluft beruhen auf der Griess-Saltzman-Methode, die bereits im Rahmen der diskontinuierlichen Meßmethoden eingehend beschrieben wurde. Das Meßgas wird mit genau vorgegebener Geschwindigkeit im Gegenstrom durch die Absorptionslösung gesaugt, anschließend gelangt die Probelösung in ein Kolorimeter oder Spektrophotometer, wo die Verfärbung der Lösung kontinuierlich gemessen wird. Die Meßwertanzeige hängt sehr stark von der Absorptionsgüte für NO_2 während der Probenahme ab. Vergleichsmessungen, die einen quantitativen Vergleich mehrerer Meßgeräte erlauben würden sind nicht bekannt. Der Preis der Geräte beträgt etwa DM. 8.000.-- bis 15.000.--.

Elektrochemische Meßmethoden, die die Oxidation eines Elektrolyten durch NO_2 ausnutzen kommen seit etwa drei Jahren vor allem in Mittel- und Westeuropa zum Einsatz. Verwendung für routinemäßige Messungen findet seither lediglich ein in der BRD entwickeltes Gerät (8). Die Nachweismethode wird vom Gerätehersteller geheim gehalten. Bei Verwendung geeigneter, vom Hersteller vorgeschriebener Vorfilter erfolgt die NO_2 -Messung hinreichend spezifisch mit einer unteren Nachweisgrenze von $20 \mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$ und einer Genauigkeit von $\pm 10\%$. Empfindlichkeitsänderungen bleiben $< 10\%$ pro Woche, O-punktdrift $< 5\%$ pro Woche. Die Kontrolle des ordnungsgemäßen Betriebes ist schwierig und zeitaufwendig.

Besonders zu verweisen ist auf die große Trägheit der Meßwertanzeige, sowie auf die unbedingte Notwendigkeit, das Gerät mit geeigneten Vorfiltern zu betreiben. Der Preis des Gerätes beträgt DM. 7.000.--.

Für Messungen mit dem Ziel, Mittelwerte über Strecken von einigen 100 m zu erhalten, hat sich die Messung der Lichtabsorption im sichtbaren Wellenlängenbereich als geeignet erwiesen. Die untere Nachweisgrenze dieser Methode wird durch die Länge der Meßstrecke bestimmt. Änderungen der Aerosolkonzentration in der Meßstrecke stören die NO_2 - Messung. Diese NO_2 - Meßmethode kann nicht geeicht werden.

Messungen mit Korrelations-Spektrometern erlauben bis jetzt nur relative Konzentrationsangaben. Diese Geräte sind praktisch frei von Querempfindlichkeiten, lediglich die Aerosolkonzentration stört die NO_2 - Messung unkontrollierbar. Diese Methode ermöglicht die Fernerkundung der NO_2 - Konzentration sowie den Einsatz als Mehrkomponentenanalysator. Eine Eichung der Geräte mit NO_2 -haltigen Gasen ist nicht möglich. Der Anschaffungspreis für diese Geräte liegt bei DM. 50.000.-- bis 120.000.-- je nach Ausrüstung.

Die Bestimmung des NO_2 in automatischen Gaschromatographen ist prinzipiell eine sehr genaue Meßmethode kommt jedoch seither für Routinemessungen nicht zum Einsatz.

Eine Neuentwicklung stellen Geräte dar, die die Chemolumineszenz messen, die bei der Reaktion von NO mit O_3 erfolgt. Dieses Meßprinzip kann zur NO_2 - Messung verwendet werden, wenn das Meßgas vor der Reaktion mit O_3 einen Reduktor passiert, der das im Meßgas enthaltene NO_2 zu NO reduziert und als solches nachweist. Eine weitere Beschreibung der Meßmethode erfolgt bei der Darstellung der NO - Meßmethode.

Tabelle 1 :

Diskontinuierliche NO₂ - Meßmethoden

	Griess- Saltzman	Jacobs -Hochheiser
Untere Nachweisgrenze (i i)	0.05 µg/ml	0.05 µg/ml
Genauigkeit (i)	+ 10 %	+ 10 %
Querempfindlichkeit (i i i)	O ₃	unbekannt
Meßgasvorbehandlung	keine	keine
Geräteaufwand	Kolorimeter, Spez. Waschflaschen	Kolorimeter, Spez. Waschflaschen
Bemerkungen	verschiedene Modifikationen in den Ländern der EG	Bis vor kurzem (1973) EPA - Referenzmethode s. a. (10)

(i) abhängig vom Konzentrationsbereich. Angaben für etwa den 10-fachen Wert der unteren Nachweisgrenze.

(i i) Angaben in µg NO₂ pro ml Probelösung

(i i i) für in der Außenluft auftretende Konzentrationen, Einflüsse spezieller Emittenten unberücksichtigt.

Tabelle 2 :

Kontinuierliche NO₂ - Meßmethoden

	Saltzman	Coulometr.	Chemolum.	Spektrometrie
Feld- oder Laborbetrieb	F	F	F	F.L
Meßbereich (a)	0.010- 2.0 mg/m ³	0.020- 2.0 mg/m ³	0.010- 2.0 mg/m ³	variierend
Querempfindlichkeit	O ₃	Oxid., SO ₂	unbekannt	Aerosole
Genauigkeit	± 10%	± 10%	± 5%	unbekannt
Wiederholbarkeit	< 1%	< 1%	< 1%	< 1%
Nullpunkt-drift	< 1%/Woche	< 5%/Woche	< 1%/Woche	unbekannt
Empfindl.-Drift	< 1%/Woche	< 10%/Woche	< 2%/Woche	unbekannt
T - 90% -Zeit	einige Min.	ca. 6 Min.	1 Min.	unterschiedlich
Umgebungsbedingung	+ 10° bis +40°C	+10° bis +40°C	+ 10° bis +40°C	unbekannt
Betriebsdauer ohne Wartung	ca. 1 Woche	2 Wochen	2 Wochen	Laborbetrieb
Anschaffungspreis	DM. 8.000.-- bis 15.000.--	7.000.--	15.000.-- bis 35.000.--	
Bemerkungen			NO ₂ wird zu NO reduziert und als solches gemessen. Die Stabilität der Meßwertanzeige ist hervorzuheben. EPA arbeitet diese Methode zur Referenzmethode aus.	Fernmessungen möglich. Die Methoden befinden sich noch in der Erprobung

Literaturhinweise :

- (1) Saltzman, B.E. 1949 : Colorimetric microdetermination of nitrogen dioxide in the atmosphere. Anal. Chem. 31, 1954 - 1956.
- (2) Jost, D. 1963 : Messung der Konzentrationsverteilung von Spurengasen in der freien Atmosphäre. Met.Inst.Univ.Frankfurt/M.
- (3) Buck, M., Stratmann, H. 1967 : Die Messung von Stickstoffmonoxid neben Stickstoffdioxid in der Atmosphäre. Zeitschr. Staub-Reinhaltung der Luft 27, 265 - 268.
- (4) Crecelius, H.J., Forwer, W. 1970 : Untersuchungen zum "Saltzman-Faktor", Zeitschr. Staub-Reinhaltung der Luft 30, 294-296.
- (5) Purdue, L.P., Dudley, J.E., Clements J.B., Thompson, R.J. 1972 : Reinvestigation of the Jacobs-Hochheiser Procedure for Determining Nitrogen Dioxide in Ambient Air. Envir.Sce.Techn. 6, 152 - 154.
- (6) Scaringelli, F.P., O'Keefe, A.E., Rosenberg, E., Bell, J.P. 1970 : Preparation of Known Concentrations of Gases and Vapors with Permeation Devices Calibrates Gravimetrically. Anal. Chem. 42, 871 - 873.
- (7) Jacobs, M.B. 1960 : The Chemical Analysis of Air Pollution, 211 - 214, Interscience Publ. N.Y.
- (8) Schütz, H. 1970 : Der neue H+B - Gasspuren Analysator Picos Zeitschr. H+B Meßwerte L 3404.
- (9) Stewart, H. 1973 : Mündliche Mitteilung
- (10) E P A 1971 : Federal Register, 36, No. 84 . National Primary and Secondary Ambient Air Quality Standards.

Weitere Literaturstellen, die sich mit NO₂-Meßmethoden befassen:

Nietruch, F., Prescher, K. 1969 : Dosierung kleiner Stickstoffdioxid-Mengen und Bestimmung des "Saltzman-Faktors", J. Anal. Chem. 294-302.

Creelius, H.J., Forwer, W. 1970: Der Störeinfluß durch Ozon auf die Stickstoffdioxid-Bestimmung nach Saltzman. Möglichkeiten zur Ausschaltung Atm. Environm. 4, 689 - 693.

Breuer, W. 1969 : Neue Verfahren zur kontinuierlichen Spurenanalyse, ATM 396, 7 - 12.

Nash, T. 1970 : An efficient absorbing reagent for Nitrogen Dioxide. AMM. Env. 4, 661 - 665.

3.1.6 Stickstoffmonoxid

Diskontinuierliche Methoden zur NO - Messung

Die gebräuchlichen diskontinuierlichen Methoden zur Messung der NO - Konzentration in der Außenluft beruhen auf der Oxidation des NO zu NO₂ und anschließender NO₂ - Messung mittels der in 3.1.5 beschriebenen NO₂ - Meßmethoden. Zu den erwähnten Fehlermöglichkeiten der NO₂ - Meßmethoden tritt die Oxidation des NO zu NO₂ mittels Oxidationsvorlagen.

In der Literatur werden verschiedene Modifikationen der folgenden prinzipiellen Möglichkeiten der NO - Oxidation im Meßgasstrom erwähnt:

Oxidation durch Bestrahlung des Meßgasstromes mit UV - Licht,
Oxidation in K Mn O₄ - bzw. K (Cr^{VI} O₃)₂ - oder CrO₃ - Vorlagen.

Diese Oxidationsmittel können wiederum in saurer Lösung (Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder Schwefel- + Phosphorsäure) vorliegen oder auf Trägermaterialien (Quarzwolle, Filterpapier, Silberwatte, Kieselgel, Porzellankugeln, Bimssteinsplitter) aufgebracht sein.

Die Messung der NO - Konzentration erfolgt entweder in Serie mit der NO₂ - Messung, d. h. das Meßgas passiert eine NO₂ - Absorptionsanlage sodann die Oxidationsvorlage und anschließend wieder eine NO₂ - Absorptionsanlage in der das aus NO oxidierte NO₂ gemessen wird. Da die NO₂ - Absorption unvollständig ist wird auch bei der NO - Messung noch NO₂ absorbiert, das die erste NO₂ - Absorptionsanlage passieren konnte. Eine weitere Möglichkeit bietet die parallele Messung von NO und NO₂, d. h. ein Teil des Meßgases durchströmt die NO₂ - Absorptionsanlage und ein zweiter Teil passiert eine Oxidationsvorlage und sodann eine NO₂ - Absorptionsanlage. Die NO - Konzentration wird dann aus der Differenz der parallel erfolgten NO₂ - Messungen berechnet. Bei Anwendung dieser Methode wird unkontrolliert NO₂ in der Oxidationsvorlage absorbiert und entgeht der (NO + NO₂) Messung.

Alle erwähnten Oxidationsvorlagen absorbieren in zwar geringem aber unterschiedlichem Maße NO₂, das somit der (NO + NO₂) Messung entzogen wird. Dieser Effekt führt gelegentlich zu niedrigeren (NO + NO₂)

Konzentrationen als die gleichzeitig gemessene NO_2 - Konzentration beträgt. Die Effektivität der NO - Oxidation nach den erwähnten Verfahren wurde trotz der weiten Verbreitung dieser Meßmethode relativ selten untersucht und die Angaben seitens der Benutzer dieser NO - Meßmethode schwanken zwischen etwa 60 % und sogar 110 %. Die Effektivität der Oxidationsvorlagen ist teilweise sehr von der Feuchtigkeit des Meßgases abhängig. Mit zunehmender Feuchte erfolgt eine vollkommene Oxidation, jedoch absorbieren die trockenen Oxidationsvorlagen bei einer Feuchte des Meßgases von mehr als 95 % erhebliche Mengen an NO_2 , die somit der Analyse von ($\text{NO} + \text{NO}_2$) verloren gehen. Die Vorbehandlung des Meßgases in den Oxidationsvorlagen beeinflusst die Effektivität der Absorption des NO_2 in der eigentlichen NO_2 - Waschflasche (1, 2, 3).

Die Vielfalt der erwähnten Effekte ist nicht systematisch untersucht, weshalb eine Fehlerabschätzung zu den genannten Meßverfahren nur qualitativ erfolgen kann. Ein Vergleich von in der Literatur beschriebenen NO - und NO_2 - Konzentrationswerten, bei vergleichbaren Meßorten und Meßzeiten, sollte Fehler von $\pm 60\%$ berücksichtigen, sofern nicht durch die Meßmethoden bedingte Korrekturen angebracht werden.

Kontinuierliche Methoden zur NO - Messung

Zur kontinuierlichen Bestimmung der NO - Konzentration wurden Geräte entwickelt, die die Chemolumineszenz der Oxidation von NO mit O_3 messen (4). Das zur Oxidation des NO benötigte O_3 wird mittels UV - Bestrahlung von O_2 aus Vorratsflaschen oder bei Geräten neuester Entwicklung aus gereinigter Außenluft erzeugt. Zur Messung atmosphärischer NO - Konzentrationen benötigen einige Fabrikate Vakuum in der Reaktionskammer, da die Energie der Chemolumineszenz unter atmosphärischen Bedingungen sehr schnell abgeführt wird. Die untere Nachweisgrenze beträgt $10 - 20 \mu\text{g NO}/\text{m}^3$, die Genauigkeit $\pm 5 - 10\%$. Die Drift von Nullpunkt und Empfindlichkeit bleiben $< 3\%$ pro Woche. Angaben über Querempfindlichkeiten liegen noch nicht vor. Ausfallzeiten der derzeit handelsüblichen Geräte betragen 10 bis 20% der Einsatzzeit. Im Laufe des Jahres kommen auf Anregung der U. S. Environmental Pro-

tection Agency in ihrer Betriebssicherheit wesentlich verbesserte Geräte zum Verkauf. Bei der genannten U.S. - Behörde werden umfangreiche Geräte-Tests durchgeführt. Der Anschaffungspreis der Geräte beträgt DM. 15.000.-- bis 40.000.--. Wegen der sehr großen Preisspanne ist vor Anschaffung eine Beratung durch Institutionen anzuraten, die bereits über Erfahrung mit diesen neu entwickelten Geräten verfügen. Die genannten Geräte ermöglichen NO_2 - Messungen, wenn das NO_2 über erhitzten Metallreduktoren zu NO reduziert wird. Angaben zur Effektivität dieses Reduktionsprozesses schwanken zwischen 80 und 100%.

Literaturhinweise

- (1) Hartkamp, H. 1970 : Untersuchungen über die Oxidation und die Messungen von Stickstoffdioxid in kleinen Konzentrationen. Schriftenreihe der Landesanstalt für Immissions- und Bodennutzungsschutz NRW., 18, 55 - 74.
- (2) Jost, D. 1963 : Messung der Konzentrationsverteilung von Spurengasen in der freien Atmosphäre. Meteor. Institut der Universität Frankfurt a. Main
- (3) Levaggi, P.A., Kothny, E.L., Belsky, T., de Vera, E.R., Mueller, P.K. 1971 : A Precise method for analysing accurately the content of nitrogen oxides in the atmosphere. Presented at the 17th Annual Meeting, Inst. Environmental Sciences. L.A.
- (4) Stevens, R.K., Clark, T.A., Decker, C.E., Ballard, L.F. 1972 : Field Performance Characteristics of advanced Monitors for Oxides of Nitrogen, Ozone, Sulfur, Dioxide, Carbon Monoxide, Methane and Nonmethane Hydrocarbons. Presented at Air Pollution Control Association Meeting. Sonderdrucke erhältlich durch Env. Prot. Agency, Raleigh, North Carolina, USA.

Weitere Literaturstellen die sich mit der NO - Messung befassen :

Pikus, J.M., Goldstein, H.W., Riethof, T.R. 1971 : The remote sensing of Nitric Oxide from an Airplane or Space Platform. Presented at Joint. Conf. Sensing of Env. Pollutants. Paolo Alto, Calif. Sonderdrucke erhältlich durch Envir. Prot. Agency. Raleigh, North Carolina, USA.

Langen, L. 1971 : Remote sensing measurements of regional gaseous pollution. Presented at Joint Conf. Sensing of Env. Pollutants, Paolo Alto, Calif. Sonderdrucke erhältlich durch Environ. Prot. Agency. Raleigh, North Carolina, USA.

Dimitriyev, M.T., Serbina, L.P., Formia, S.A. 1971 : Razdednoye opredeleniye okislov azota v atmosfernom vozdukh. Gigiena i Sanit. 36, 60 - 64

3.1.7 Ozon (O_3)

Diskontinuierliche O_3 - Meßmethoden

Zur diskontinuierlichen Bestimmung der O_3 - Konzentration in der verunreinigten Atmosphäre (meteorologisch interessierende O_3 - Messungen in reiner Luft und in der hohen Atmosphäre bleiben unberücksichtigt) kommen Varianten der neutral gepufferten Kalium - Jodid - Methode (1 % KJ) (1) zur Anwendung. In einer KJ - Absorptionsvorlage oxidiert O_3 Jodid zu Jod, das kolorimetrisch bei 0.352μ bestimmt wird. Sauer bzw. alkalisch gepufferte KJ - Lösungen zeigen sehr starke Querempfindlichkeit gegen andere Luftverunreinigungen und finden deshalb für Messungen in verunreinigter Luft keine Anwendung. Eine Eichung des O_3 - Meßverfahrens nach der KJ - Methode erfolgt chemisch (z. B. Zugabe von Jod) . Die Analyse im Kolorimeter muß unmittelbar nach der Probenahme erfolgen. Einzelheiten der Durchführung der Messung und Eichung sind Beschreibungen dieser Methode zu entnehmen. Die untere Nachweisgrenze beträgt etwa $20 \mu g O_3 / m^3$. Die KJ - Methode liefert eine globale Angabe des Oxidationspotentials der in der KJ - Absorptionsvorlage absorbierten Luftbeimengungen (z. B. Oxidation durch NO_2 , Reduktion durch SO_2). NO_2 geht mit etwa 20% positiv und SO_2 mit 100% negativ in die O_3 - Bestimmung nach der KJ - Methode ein. Zur Verminderung des SO_2 - Einflusses kann ein CrO_3 - Filter vorgeschaltet werden. Mit diesem Filter steigt allerdings der NO_2 - und Feuchteeinfluß.

Die Genauigkeit der Methode hängt stark von den jeweiligen Versuchsbedingungen ab und beträgt ± 10 bis etwa ± 80 %. Die Meßproben sind vor direktem Sonnenlicht zu schützen. Die KJ - Methode dient unter definierten Bedingungen (O_3 - Bildung aus O_2 mit UV - Licht in Abwesenheit weiterer Luftverunreinigungen) als Referenzmethode zur Prüfung weiterer kontinuierlicher Meßmethoden. Weitere diskontinuierliche Methoden zur O_3 - Bestimmung haben sich nicht durchsetzen können und seien hier deshalb nur kurz erwähnt. Die O_3 - Bestimmung mittels Oxidation einer K Br - Lösung verläuft ähnlich der bereits geschilderten KJ - Methode. Spezifischer für O_3 als die geschilderten Methoden ist der O_3 - Nachweis mittels Entfärbung einer Indigoblau - Lösung (2). Die untere Nachweisgrenze liegt bei etwa $20 \mu\text{g } O_3 / \text{m}^3$. Dieses Verfahren wird durch NO_2 und SO_2 bei Messungen in der Außenluft nicht gestört.

Der O_3 - Nachweis mittels der Eisen (III) - Ammonium - Sulfat Methode wird zur Zeit erprobt, da sich diese Methode wahrscheinlich zum Einsatz in diskontinuierlich messenden Meßnetzen eignet, besonders da die Analyse nicht sofort nach der Probenahme erfolgen muß. Die Luft wird durch eine angesäuerte Eisen (III) - Ammonium - Lösung gesaugt, wo O_3 das Eisen (III) - Ion zu Eisen (II) - Ion oxidiert, welches wiederum mit Ammoniumthiocyanat komplex gebunden wird. Die resultierende Verfärbung wird kolorimetriert. Die untere Nachweisgrenze beträgt etwa $1 \mu\text{g } O_3 / \text{m}^3$. Reduzierende Komponenten im Meßgas stören den O_3 - Nachweis und führen zu scheinbar niedrigen O_3 - Konzentrationen. Ausführliche Testuntersuchungen dieser Methode stehen noch aus.

Kontinuierliche O₃ - Meßmethoden

Zur kontinuierlichen Bestimmung der O₃ bzw, Oxidantienkonzentration kommen folgende Meßprinzipien zur Anwendung :

Kolorimetrie, Coulometrie, Chemilumineszenz, UV - Absorptionsspektrometrie.

Zur kontinuierlichen kolorimetrischen Bestimmung der O₃ - Konzentration kommt die bereits beschriebene KJ - Methode mit CrO₃ - Vorfilter zur Anwendung. Die Geräte haben eine untere Nachweisgrenze von 10 - 15 µg O₃ / m³, die Genauigkeit des Meßsignals beträgt ± 10 %, das Driftverhalten ist sehr gut, mit < 3% Nullpunkts - und Empfindlichkeits-Drift pro Woche. Eine Korrektur der Anzeige bezüglich des Einflusses von NO₂ auf die angezeigte O₃ - Konzentration ist notwendig. Die Geräte zeichnen sich durch seltenen Betriebsausfall und leichte Fehlersuche aus.

Eine einwöchige Wartung ist notwendig. Der Meßbereich muß an den handelsüblichen Geräten von Hand eingestellt werden. Eine Eichung der Optik erfolgt mit mitgeliefertem Glasfilter, dagegen wird eine Eichung mit Prüfgas nicht praktiziert, da die Geräte nur eine sehr geringe zeitliche Auflösung ermöglichen. Der Anschaffungspreis beträgt DM. 12.000.-- bis 15.000.-- .

Die kontinuierliche, kolorimetrische Bestimmung des nach Einleiten von O₃ in einer alkalischen Phenophtalin - Lösung gebildeten Phenophtalein erwies sich als sehr stark temperatur - und pH - abhängig, sowie stark querempfindlich gegen NO₂. Nachweisgrenze, Genauigkeit, Driftverhalten und Wartungshäufigkeit entspricht den bereits geschilderten Geräten, die auf der KJ - Methode basieren. Der Anschaffungspreis für diese Geräte beträgt etwa DM. 15.000.--

Eine weitere Möglichkeit der kontinuierlichen O₃ - Messung bietet die Blaufärbung von N,N,N',N'-Tetramethyl-p - phenylen-diamin in Zitronensäurelösung (6). Da dieses Verfahren sehr stark querempfindlich sowohl gegen NO₂ als auch gegen SO₂ ist, wird die Verfärbung der Absorptionslösung in einem Kanal mit unbehandelte Außenluft und in einem Kanal mit ozonfreier Luft (Kautschukfilter) automatisch kolorimetriert. Die untere Nachweisgrenze beträgt 10 µg O₃/m³, die Genauigkeit $\pm 5\%$. Die Nullpunktdrift ist kleiner als 10% pro Woche. Bei den handelsüblichen Geräten kann die Änderung der Empfindlichkeit 70% pro Woche betragen, weshalb eine tägliche Überprüfung mittels kalibrierten, optischen Filtern notwendig ist. Eine Eichung muß mit O₃ - haltigem Gas erfolgen. Der Anschaffungspreis der Geräte beträgt DM. 15.000.-- bis 18.000.-- .

Die kontinuierliche Bestimmung der O₃ - Konzentration nach dem coulometrischen Verfahren (Oxidation eines Elektrolyten) konnte sich seither nicht durchsetzen, da die in Europa handelsüblichen Geräte untere Nachweisgrenzen von ca. 60 - 80 µg O₃/m³, Genauigkeit ± 20 %, Nullpunktdrift und Empfindlichkeitsdrift von 30 bis 40 % pro Woche haben und sehr stark querempfindlich gegen oxidierende und reduzierende Luftverunreinigungen sind. Die Ausfallzeiten dieser Geräte betragen bis 40 % der Einsatzzeit. Die Geräte besitzen ein geringes, zeitliches Auflösungsvermögen. Der Anschaffungspreis beträgt DM. 14.000.--

Die kontinuierliche Bestimmung der O₃ - Konzentration mittels UV - Absorptionsspektrometrie gelingt nur bei relativ hohen O₃ - Konzentrationen. Die untere Nachweisgrenze beträgt etwa 80 µg O₃/m³ (über ein Gerät mit unterer Nachweisgrenze von 30 µg O₃/m³ liegen keine näheren Erfahrungen vor). Die Genauigkeit ist mit ± 20 % anzugeben, bei einer Drift des Nullpunktes und der Empfindlichkeit von 30 % pro Woche. Die O₃ - Messung mittels UV - Absorption (bzw. 2. Ableitung der Absorption) ist spezifisch (insbesondere bei 2. Ableitung der Absorption). Die Geräte gewähren lediglich eine geringe zeitliche Auflösung (iterative Messung bei 2. Ableitung der Absorption). Der Anschaffungspreis beträgt DM. 14.000.-- (DM. 80.000.-- bei 2. Ableitung der Absorption, Mehrkomponentenmessung $\dot{\text{NO}}_2$, NH₃ SO₂ möglich).

Die kontinuierliche Bestimmung der O₃ - Konzentration basierend auf der Messung der Chemolumineszenz der Reaktion von O₃ mit Äthylen erfolgt mit einer unteren Nachweisgrenze von 10 µg O₃ / m³. Die Genauigkeit beträgt ± 5%. Die Drift des Nullpunktes bis zu 40 % pro Woche macht eine häufige Justierung (2 x pro Woche) notwendig. Querempfindlichkeiten für Messungen in der Außenluft sind nicht bekannt. Ausfallzeiten im Routinebetrieb betragen 5 bis 10 % der Einsatzzeit. Bei einigen Geräten ist der

Äthylenverbrauch beachtlich, so daß diese für Messungen in einem Meßnetz ungeeignet erscheinen. Ein Fabrikat mit einem Preis von DM 23.000.-- ist für den automatischen Betrieb geeignet.

Ein weiteres kontinuierliches Verfahren mißt die Chemilumineszenz der Reaktion von Rhodamin B mit O_3 (Festkörper - Gas - Reaktion) (3, 4) . Diese Methode befindet sich in der Entwicklung und Erprobung. Mit dem Verkauf ist zu Beginn des Jahres 1974 zu rechnen. Die untere Nachweisgrenze beträgt $2 \mu g O_3 / m^3$, die Genauigkeit etwa $\pm 10 \%$. Das Driftverhalten ist günstig zu beurteilen, da das Verfahren eine automatische Nullwertkontrolle beinhaltet. Ein Anschaffungspreis ist nicht bekannt.

Die Ozonmessung mittels Gastitration mit 2 - Transbuten (5) hat sich nicht durchgesetzt.

Literaturnachweis

- (1) Byers, D.H., Saltzman, B.E., 1958 : Determination of Ozone in Air by Neutral and Alkaline Jodide Procedures. Amer. Ind. Hyg. Assoc. Journ. 19, 251 - 257
- (2) VDJ, 1973; Messung gasförmiger Immissionen. Messen der Ozonkonzentration. Indigosulfonsäure. Richtlinienentwurf VDJ 2488, Blatt 2.
- (3) Regener, V.H. 1964 : Measurement of Atmospheric Ozone with the Chemiluminescence Method. Journ. Geophys. Res. 65, 3795 - 3800
- (4) Guicherit, R. 1969 : Determination of Ozone and Total Oxidants. TNO Report G. 368
- (5) Bufalini, J.J. 1968 : Gas Phase Titration of Atmospheric Ozone. Environ. Sci. Technol. 2, 703 - 704
- (6) Crecelius, H.J., Dopfer, P. Forwerg, W. 1972 : Selective Messung von Ozon mit einem registrierenden Gerät. Zeitschrift Staub - Reinhaltung der Luft 31, 14 - 17.

Weitere Literaturstellen, die sich mit der O_3 - Messung befassen:
Carrol, H., Dimitriades, B., Ray, R.M. 1972 : A chemoluminescence detector for Ozone measurement. Rep. 76 50 Bureau of Mines, Pittsburgh, Pa. USA.

3.1.8 Kohlenwasserstoffe

Neben einigen naßchemischen Nachweisverfahren für spezielle, leichte Kohlenwasserstoffe wurden eine Reihe von Meßverfahren für Gaschromatografen und Massenspektrometer entwickelt. Die Anwendung dieser Verfahren erfordert die Beachtung der sehr detaillierten Analysenvorschriften. Seither wurden für lufthygienische Untersuchungen keine allgemein anwendbaren Verfahren entwickelt. Insbesondere die Beschaffenheit und Behandlung der Chromatografiesäulen sind von größter Bedeutung für die Analyseergebnisse. Für die meisten leichten Kohlenwasserstoffe ist das Problem der Probenahme unter atmosphärischen Bedingungen noch nicht gelöst. Wegen der genannten Unzulänglichkeiten werden hier nur einige Analysenverfahren angegeben, die Anwendung in mehreren Arbeitsgruppen gefunden haben. Im übrigen ist auf die umfangreiche Spezialliteratur der Gaschromatografie zu verweisen. (z.B. 1).

Literaturhinweis

Jeffery, P.D., Kipping, P.J., 1973: Gas Analysis by Gaschromatography, Perg. Press, N.Y.

3.1.8.1 Gesamtkohlenwasserstoffe

Für Messungen der Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration in der Außenluft eignen sich Flammenionisationsdetektoren (1). Hierbei mißt ein Elektrometer die Ionenzunahme in einer Wasserstoffflamme bei Zuführung kohlenwasserstoffhaltiger Luft. Die Anzeige ist etwa proportional der Zahl der "organisch" gebundenen Kohlenwasser-

stoffatome. Das Meßergebnis wird in Äquivalenten des Eichgases (z. B. Methan, Hexan) ausgedrückt. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 50 ppb. Die Genauigkeit ist etwa $\pm 5\%$. Das Driftverhalten der meisten am Markt erhältlichen Geräte ist mit ca. 10 % für den Nullpunkt und 5% für die Empfindlichkeit günstig zu beurteilen. Außer der Kalibrierung ist eine monatliche Wartung notwendig. Der Anschaffungspreis beträgt ca. DM. 15.000.-- .

Literaturhinweise

- (1) Andreatch, A.J., Feinland, R., 1960 : Continuous trace Hydrocarbon analysis by flame ionisation.
Anal. Chem. 32, 1021 - 1024.

3.1.8.2 Nicht - Methan - Kohlenwasserstoffe

Die in der Atmosphäre auftretenden Methankonzentrationen sind sowohl hygienisch als auch luftchemisch ohne Bedeutung. Die Methankonzentration in der Atmosphäre beträgt ein Mehrfaches der übrigen reaktiven Kohlenwasserstoffe. Aus diesen Gründen wurden Geräte konstruiert, die eine Kohlenwasserstoff-Messung ohne Methan ermöglichen. Diese Meßmethode beruht ebenfalls (wie in 3.1.8.1 beschrieben) auf der FID - Technik , mit Vorsäule in der die Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe ausgefiltert werden. Das den FID erreichende Meßgas enthält noch das Methan. Im Wechsel hierzu wird der Gesamtkohlenwasserstoffgehalt des Meßgases gemessen. Die Differenz beider Messungen wird als Nicht-Methan-Kohlenwasserstoff - Konzentration angegeben (1) . Die untere Nachweisgrenze beträgt 50 ppb, die Genauigkeit $\pm 10\%$, die Drift der Empfindlichkeit 10 %, die Drift des Nullpunktes 20 % pro Woche. Eine Wartung in etwa 3 - tägigem Abstand ist notwendig. Der Anschaffungspreis beträgt ca. DM. 30.000.-- . Diese Geräte sind oft noch als CO - Analysatoren verwendbar, so daß sie drei Komponenten (CO, CH₄, Kohlenwasserstoffe) erfassen.

3.1.8.3 Aldehyde

Speziell für Aldehyde, die bei atmosphärisch auftretenden Konzentrationen gesundheitsschädigende Wirkung zeigen, als auch bei photochemischen Reaktionen eine wesentliche Rolle spielen, wurden Meßverfahren entwickelt, die auch routinemäßig eingesetzt werden.

Weitgehende Anwendung hat eine Modifikation der TCM - SO₂ - Meßmethode gefunden (s. 3. 1. 1). wobei das im Meßgas enthaltene Aldehyd in einer Bisulfitlösung absorbiert und komplex gebunden wird (z. B. 1). Das überschüssige Bisulfit wird zerstört, der Komplex gebrochen (alkalisch) und das dann freiwerdende Sulfit kolorimetrisch bestimmt. Schwere, unlösliche Aldehyde werden nicht erfaßt, einige Ketone gehen störend ein. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 10 ppb (2).

Weitgehend angewendet für Aldehydmessungen ist die direkte (aliphatische) Formaldehydmessung mit MBTH - Reagenz (3,4). Die untere Nachweisgrenze liegt bei $10 \mu\text{g} / \text{m}^3$. Auf die Reinheit des MBTH - Reagenz ist besonders zu achten.

Literaturhinweis

- (1) Wilson, K.W., 1938: Fixation of atmospheric Carbonyl compounds by Sodium Bisulfate. Anal. Chem. 30, 1127-1129.
- (2) Intersociety Committee, 1972: Tentative method of analysis for low molecular weight Aliphatic Aldehydes in the Atmosphere. Americ. Publ. Health Assoc. N.Y.
- (3) Altshuller, A.P., Leng, L.J., 1963: Application of the 3-Methyl-2-Benzothiazolone Hydrazone method for atmospheric analysis of Aliphatic Aldehydes. Anal. Chem. 35, 1541-1542.
- (4) CRC, 1968: Oxygenates in automotive exhaust: Part I. Techniques for determining Aldehydes by the MBTH method. CRC Report No. 415.

3.1.8.4 Kohlenwasserstoffe der Kohlenstoffstufen 1 bis 5

In neuerer Zeit wurden automatische Gaschromatografen entwickelt, die eine routinemäßige Messung der Kohlenwasserstoffe von Methan (C-1-Stufe) bis Pentane (C-5-Stufe) ermöglichen. Die untere Nachweisgrenze beträgt etwa 5 - 10 ppb. Das Driftverhalten der durch interne Computer gesteuerten und kalibrierten Geräte ist mit weniger als 5% pro Woche für Nullpunkt und Empfindlichkeit sehr günstig zu beurteilen. Der Anschaffungspreis dieser Anlagen beträgt ca. DM 70.000,--.

Literaturhinweis

Firmenprospekt der Fa. Enraf, Delft, Niederlande.
Persönl. Mittlg. durch Brasser, T.N.O. Delft,
Niederlande.

3.1.8.5 Phenole

Gasförmige Phenole werden in alkalischer Lösung angereichert. Dieser Lösung wird ein Oxidationsmittel zugegeben, sodann folgt eine Kopplung mit 4-Aminoantipyrin. Die Verfärbung wird bei $\lambda = 0,460 \mu$ kolorimetriert. Die untere Nachweisgrenze ist etwa $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1).

Literaturhinweis

Smith, R.G., MacEwan, J.D., 1959: Sampling and analysis of Phenols in air. Amer. Indust. Hyg. Assoc. Journ. 142-148.

3.1.9 Halogene

Zusätzlich zur üblichen Unsicherheit der Messung tritt bei der Bestimmung der Halogenkonzentration noch die Schwierigkeit der Unterscheidung nach gasförmigen und teilchenförmigen (flüssig oder fest) Halogenverbindungen auf. In der Literatur werden eine Vielzahl häufig nur einmalig angewandter Halogenmeßmethoden mitgeteilt. An dieser Stelle seien einige häufig angewendete Verfahren erwähnt.

Cl⁻ wird in verdünnter Salpetersäure oder auf Filtern gesammelt. Der Probe wird Quecksilbernitrat zugegeben, sodaß sich das Chlorid (Cl⁻) mit dem Quecksilber zu HgCl₂ verbindet. Wenn alles Chlorid verbraucht ist, reagiert das überschüssige Hg⁺⁺ mit ebenfalls zugegebenem Diphenylcarbazon zu einem blauvioletten Komplex, dessen Farbintensität kolorimetrisch bestimmt wird. (1). Schwermetall, Sulfit, Sulfid stören die Anzeige, Jodid, Bromid, Cyanid und Thiocyanat werden wie Chlorid erfaßt. Die untere Nachweisgrenze beträgt etwa 2 - 5 µg/m³. Die Genauigkeit ist mit +2% gegeben.

Eine weitere Möglichkeit des Cl⁻-Nachweises bietet die turbidimetrische oder nephelometrische Bestimmung des Silberchloridniederschlags nach Zugabe von Silbernitratlösung zur Meßprobe (verdünnte Salpetersäure). Die untere Nachweisgrenze beträgt etwa 0,001 µg Cl⁻ pro 1 ml Absorptionslösung, d.h. etwa 1 µg Cl⁻/m³ Luft (8).

In USA hat die Cl⁻-Messung in wässriger Lösung basierend auf der Blaufärbung nach Zugabe von Eisen III Perchlorat in Perchlorsäure ($\lambda = 350 \mu$) weitgehende An-

wendung gefunden (z.B.11).

Fl⁻ wird häufig kombiniert, d.h. gasförmig und fest gesammelt und analysiert, d.h. Probenahme mit Impinger oder Filter. Gasförmiges Fluorid, d.h. HF wird zweckmäßigerweise auf imprägnierten Filtern gesammelt (Imprägnierung mit Ca(OH)₂-Lösung). Die Fluoridbestimmung erfordert eine aufwendige Destillation der Probe aus einer starken Säure, z.B. H₂SO₄ oder Reinigung der Probe durch Behandlung mit einem Anionenaustauscher. Die so vorbehandelte Probe wird schließlich mit Thoriumnitrat titriert bis zur Blaufärbung (2,3). Der Nachweis von F⁻ mittels des Farbkomplexes von Alizarin und Lanthaniden wurde eingehend untersucht, sodaß nach dieser Methode zuverlässige Fluoridmessungen möglich sind (4).

Ein häufig routinemäßig angewendetes Verfahren zur Messung gasförmiger und staubförmiger Fluorverbindungen besteht aus der Abscheidung der gasförmigen Bestandteile (incl. sehr kleiner Teilchen) an mit Soda präparierten Silberkugeln, anschließender Eluierung der Kugeln und der potentiometrischen F⁻-Messung mit einer fluorspezifischen Lanthanfluoridelektrode (9,10). Teilchenförmige Fluorverbindungen passieren die Sammelvorrichtung. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 0,5 µg/m³. Die Eignung dieses Verfahrens für den routinemäßigen Betrieb ist hervorzuheben.

Cl₂, freies Chlor kann in pH 3,0 gepufferter Lösung mit Methylorange kolorimetrisch bestimmt werden, da Cl₂ diesen Farbstoff bei pH 3,0 bleicht. Die untere Nachweisgrenze beträgt etwa 1 µg Cl₂/m³, die Genauigkeit ist ungefähr ± 5% (5).

Eine weitere Methode zum Nachweis von freiem Chlor basiert auf einer Redoxreaktion des Chlors nach Absorption in verdünnter Natronlauge. Nach der Probenahme wird die Probe mit H_2SO_4 bis pH 7 aufgefüllt, anschließend wird die Verfärbung nach Zugabe von O - Tolidin bei $\lambda = 435 - 490 \text{ m}\mu$ kolorimetriert. Die untere Nachweisgrenze liegt bei $0,01 \mu\text{g Cl}_2$ pro ml Absorptionslösung (6,7). Nähere Tests dieser Methode sind nicht bekannt.

Tabelle 1 : Methoden der HCl - , F^- , NO_3^- - Bestimmung

	HCl	F^-	NO_3^-
Untere Nachweisgrenze	1 μg HCl / ml	--	0.1 μg NO_3^- / ml
Genauigkeit	ca 15 %	--	10 %
Querempfindlichkeit	Säuren Alkali	--	unbekannt
Probenaufbereitung	Lösung SO_4^{2-} -Fällung	--	Lösung
Geräteaufwand	Zentrifuge Titriervorrichtung	--	Kolorimeter
Bemerkungen	in verunreinigter Luft nur selten untersucht		in verunreinigter Luft nur selten untersucht

Literturnachweis

- (1) Clarke, F.E., 1950: Determination of Chloride in water. Anal. Chem. 22, 553-555.
- (2) Mavrodineanu, R., Gwirtsman, J., 1955: Photoelectric and -point determination in the titration of fluorides with thorium nitrate. Contrib. Boyce Thompson Inst.
- (3) Intersociety Committee 1972: Tentative Method of Analysis for Fluoride content of the Atmosphere and Plant Tissues, in Methods of Air Sampling and Analysis, 246-265. Americ. Public Health Assoc. Publication.
- (4) West, P.W., Lyles, G.R., Miller, J.L., 1970: Spectrophotometric determination of atmospheric fluorides. Environ. Sci. Technol. 4, 487-492.
- (5) Taras, M., 1947: Colorimetric Determination of Free Chlorine with Methyl Orange. Anal. Chem. 19, 342-343.
- (6) Am. Publ. Health Assoc. 1960: Standard methods for the examination of water and wastewater. 11th ed. Am. Public Health Assoc. N.Y.
- (7) Katz, M., 1968: Free Chlorine - o - Tolidine Method. in Stern, A.C. Air Pollution, Vol. 2, 99-101, Acad. Press, N.Y.
- (8) Jacobs, M.B., 1960: The chemical analysis of air pollutants, 200, Intersc. Publ. N.Y.
- (9) Svoboda, K., Ixfeld, H., 1971: Probenahme und automatische Analyse gasförmiger Fluor-Immissionen. Zeitschr. Staub- Reinhaltung der Luft, 31.
- (10) Buck, M., Ixfeld, H., 1971: Fluorid-Immissionsmessungen im Lande Nordrhein-Westfalen. Schriftenreihe Landesanstalt Immissions- und Bodennutzungsschutz. Essen.

- (11) West, P.W., 1968: Chemical analysis of inorganic pollutants. Chloride. in Air Pollution by A.C. Stern. Ac. Press. N.Y.

3.1.10. Ammoniak und Ammonium

Gasförmiges Ammoniak wird nach Absorption in verdünnter Schwefelsäure bestimmt, während Analysen auf ammoniumhaltige Teilchen dementsprechend in sauren, wässrigen Lösungen der Aerosolproben durchzuführen sind. Das in der Absorptionslösung gebildete Ammoniumsulfat wird in alkalischer Lösung mit Phenol und Natriumhypochlorid mit katalytischer Wirkung des Dinatrium-pentacyanonitrosylferrat zu einem blauen Indophenolfarbstoff umgesetzt, der bei $\lambda = 0,625 \mu$ kolorimetriert wird (1,2).

Die untere Nachweisgrenze beträgt etwa $1 \mu\text{g NH}_3$. Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens ist mit $\pm 5\%$ günstig zu beurteilen. Das Verfahren eignet sich für routinemäßigen Betrieb (3). Störend wirken die gelegentlich mit NH_3 gleichzeitig auftretenden Amine, während H_2S bei den atmosphärisch vorkommenden Konzentrationen nicht stört.

Die Analyse auf Ammoniak mittels des Neßler-Verfahrens hat eine untere Nachweisgrenze von ca. $5 \mu\text{g NH}_3$ und eine Genauigkeit von $\pm 10\%$. H_2S stört die Messung (4).

Literaturhinweise

- (1) Leithe, W., Petschl, G., 1967: Bestimmung von Ammoniak in Luft über die Indophenolreaktion. Z. Analyt. Chem. 230, 344-347.
- (2) Lorentz, K., 1967: Mechanismus und Spezifität der Indophenolreaktion zur Ammoniakbestimmung. Zeitschr. klin. Chem. u. klin. Biochem. 5, 281-298.
- (3) VDI, 1971: Richtlinie 2461, Blatt 1. Messung gasförmiger Immissionen. Messung der Ammoniak Konzentration. Indophenol-Verfahren.

- (4) VDI, 1971: Richtlinie 2461. Messung gasförmiger Immissionen. Messung der Ammoniak-Konzentration. Nebler-Verfahren.

Weitere Literaturstellen, die sich mit der Messung von Ammoniak und Ammonium befassen:

Georgii, H.W., Jost, D., Müller, W. 1973: Erprobung eines Verfahrens zur Messung von Ammonium und Ammoniak im ppb-Bereich. Ber. Inst. Met. Geophys. Univ. Frankfurt/M.

3.2.1 Bestimmung der Aerosolkonzentration

Alle Methoden zur Bestimmung der Aerosolkonzentration, ohne Staubbiederschlag, bedürfen einer Aerosolanreicherung, bevor eine Messung vorgenommen wird, die der gravimetrischen Bestimmung adäquat sein soll. Aerosolanreicherung und Messung können sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich erfolgen.

3.2.1.1 Diskontinuierliche Bestimmung der Aerosolkonzentration.

Der Vorgang der diskontinuierlichen Bestimmung der Aerosolkonzentration ist zu trennen nach Probenahme und Messung.

Die Aerosolprobenahme erfolgt auf Filtern. Das Filtermaterial ist der jeweiligen Aufgabenstellung anzupassen, hierbei sind zu beachten: Reinheit des Filtermaterials, Sammeleffektivität (Porengröße), Strömungswiderstand, Hitzebeständigkeit, Beständigkeit gegen den Einfluß von Chemikalien.

Die Probenahme wird unterschieden nach "High- und Low-Volume" Methoden. Die Probenahme nach der Low-Volume Methode beschränkt sich auf einen Luftdurchsatz durch das Filter $< \text{ca. } 10 \text{ m}^3/\text{h}$. Probenahme nach der High-Volume Methode bedeutet einen Luftdurchsatz von ca. $100 \text{ m}^3/\text{h}$. Für beide Methoden ist das Problem der strömungsgerechten Probenahme noch nicht endgültig geklärt. Probenehmer mit senkrecht nach unten gerichteter Probenahmeöffnung stellen die zur Zeit optimale Lösung dar, die häufig praktiziert wird. Der Luftdurchsatz wird zweckmäßiger Weise mittels einer kritischen Düse, bei vorgegebenem Druckabfall über diese Düse, kontrolliert

und bestimmt. Die Kosten für Probenehmer nach der Low-Volume Methode (Filterhalter, Leitung, kritische Düse, Kontrolle des Unterdrucks, elektrische Pumpe) belaufen sich auf DM 1.200.-- bis 2.500.--. Die Kosten für Probenehmer nach der High Volume Methode (Filterhalter, Leitung, Strömungsmesser, Pumpe) belaufen sich auf DM 800.-- bis 1.500.--, je nach Art des Filterhalters und des Strömungsmessers. Es ist zu erwähnen, daß häufig Geräte zur Anwendung kommen, die nur eine sehr ungenaue Bestimmung des Luftdurchsatzes mit kleinen Strömungsmessern im Nebenschluß ermöglichen und die einen durch Staubbeladung allmählich zunehmenden Strömungswiderstand des Filters nicht zu berücksichtigen vermögen. Eine in der BRD gefertigte Apparatur vermeidet weitgehend die Fehler nichtströmungsgerechter Probenahme und unrichtiger Bestimmung des Luftdurchsatzes, hierzu ist der Anschaffungspreis ca. DM 3.700.--. Beide Methoden werden häufig mit Schaltuhren versehen, sodaß bei Einsatz mehrerer Geräte ein kontinuierlicher Betrieb ohne großen Personalaufwand möglich ist. Die Messung der auf den Filtern abgeladenen Staubmasse erfolgt entweder gravimetrisch oder mittels Messung der Intensität des durch die Staub-Filterprobe reflektierten Lichtes (1.2). Die Genauigkeit der gravimetrischen Bestimmung der Staubmasse hängt stark von der Sorgfalt ab, mit der die Wägung erfolgt, z.B. Beachtung des H₂O-Gehaltes der Aerosolproben. Die Bestimmung der Staubmasse mittels Lichtreflektion wird stark durch Variationen des optischen Brechungsindex des Aerosols gestört. Abweichungen zu gleichzeitigen gravimetrischen Bestimmungen können 100 % betragen.

Die Anreicherung der Aerosole auf Metallplatten mittels elektrostatischer Kräfte wird nur noch vereinzelt angewendet. Geräte dieses Typs erwiesen sich extrem empfindlich gegen Abweichungen von der strömungsgerechten Probenahme. Fehler von mehr als 100% traten häufig auf. Der Anschaffungspreis eines solchen Gerätes beträgt etwa DM 4.500.--.

Die Anreicherung der Aerosole durch Ausschleudern, ermöglicht eine gravimetrische Bestimmung der Aerosolmasse (4). Der Fehler wird hauptsächlich durch die Wägung und die Volumenmessung bestimmt. Der Anschaffungspreis beträgt etwa DM 1.500.--.

Zu Forschungsarbeiten werden Aerosole größenabhängig auf Objektträgern (z.B. Glasplatten, Kunststoffolien) in mehrstufigen Impaktoren (Trägheitsabscheidung) abgeschieden. Masse und chemische Zusammensetzung der Aerosolproben werden anschließend im Labor bestimmt. Die Teilchenabscheidung in Impaktoren erfolgt ab Durchmesser $0,1 \mu$ in mehreren Stufen. Da Durchmesser und Trägheit des Aerosols nicht eindeutig verknüpft sind, erfolgt auch die Abscheidung der Aerosole nicht in eindeutiger Funktion vom Teilchendurchmesser (5, 6, 7). Die verschiedenen Möglichkeiten der Auswertung von auf Filtern oder Objektträgern angereicherten Aerosolproben seien hier neben der erwähnten Methode der Gravimetrie und Fotometrie nur summarisch erwähnt. Mikroskopie, Elektronenmikroskopie, Raster-Elektronenmikroskopie, Emissionsspektrometrie (8).

Die Anreicherung von Teilchen im Thermalpräzipitator dient häufig als Standardmethode, wenn die Aerosolmasse als Funktion der Teilchengröße zu bestimmen ist (z.B.14

Die Luft tritt in ein zentral geheiztes und außen gekühltes Rohr ein. Entsprechend des starken Temperaturgradienten werden, der konvektiven Luftbewegung folgend, zunächst die kleineren und dann die größeren Aerosole an der kalten Wandung abgelagert, wo sie einer weiteren Untersuchung zugänglich sind.

3.2.1.2 Kontinuierliche Bestimmung der Aerosolkonzentration

Die kontinuierliche Bestimmung der Aerosolkonzentration basiert größtenteils auf einer Automatisierung der erwähnten, diskontinuierlichen Meßmethode mittels Lichtabsorption oder Lichtreflektion (z.B.9). Außenluft wird nach Vorabscheidung der großen Teilchen (z.B. $d > 10 \mu$, $d > 40 \mu$ mittels Schwereabscheidung) durch Filterpapier gesaugt. Das beaufschlagte Papier wird zwischen eine Lichtquelle und optischen Empfänger (Absorptionsmessung) oder vor eine Lichtquelle und geeignet angeordneten optischen Empfänger (Reflektionsmessung) gebracht und vermessen im Vergleich zu unbeaufschlagtem Filterpapier (10). Änderungen der Luftfeuchte, des Brechungsindex der Teilchen, des mittleren Teilchendurchmessers u.a. verursachen Fehlanzeigen von mehr als 100 %, wenn das optische Signal nicht nur als Filterschwärzung (z.B.11), sondern als Aerosolmasse interpretiert wird (3). Der Anschaffungspreis derartiger Geräte beträgt etwa DM 16.000.--.

Zur kontinuierlichen Bestimmung der Aerosolkonzentration kann die Messung der Eigenfrequenz eines Schwingoszillators (z.B. Quarz) dienen, auf den elektrostatisch, kontinuierlich atmosphärisches Aerosol geladen wird. Die Frequenzänderung ist ein direktes Maß der abgelagerten Aerosolmasse. Im Gegensatz zu anderen elektrostatischen

Staubabscheidemethoden wird die vorliegende Methode anscheinend nur wenig durch die Luftfeuchte gestört. Ausführliche Testergebnisse, insbesondere der Probenahme unter Feldmeßbedingungen, liegen noch nicht vor. Der Anschaffungspreis beträgt etwa DM 26.000,--.

Die kontinuierliche Bestimmung der Aerosolkonzentration mittels Messung der β -Strahlenabsorption erfolgt prinzipiell ähnlich der bereits geschilderten Lichtabsorptions- oder Lichtreflektionsmessung. Aerosol wird auf einem Filterband abgeschieden, die von einer im Gerät eingebauten, behördlich als unbedenklich genehmigten β -Quelle ausgehende Strahlung wird nach Durchstrahlung der Aerosolprobe bzw. des leeren Filters (Vergleichsmessung) gemessen. Die Absorption der β -Strahlung (Differenz leeres Filter - Aerosolprobe) ist in mg Aerosol/m³ Luft bei konstantem Luftdurchsatz durch das Filterband geeicht (12). Untersuchungen zum Vergleich von gravimetrischer und β -Absorptions-Aerosolkonzentrationsmessung stehen noch aus. Sowohl Nullpunktsdrift als auch Empfindlichkeitsdrift sind <10% pro Woche. Eine einwöchige Justierung ist anzuraten. Der Anschaffungspreis beträgt ca. DM 24.000,--.

Die Bestimmung der Aerosolkonzentration mittels Szintillationsspektralanalyse (13) dient vorwiegend Forschungsaufgaben und wird zur Überwachung der Luftreinhalte nicht eingesetzt, weshalb auch keine Daten zum Routinebetrieb dieser Geräte vorliegen. Der Anschaffungspreis beträgt etwa DM 80.000,--. Die Geräte ermöglichen quantitative Messungen bestimmter Aerosolbestandteile (z.B. Na) im luftgetragenen Zustand.

Die Bestimmung der Aerosolkonzentration mittels Ionisationskammern. Hierbei werden Aerosole in elektrischem Feld ionisiert, die Ladungsaufnahme (Messung am Elektrometer) ist aerosolmassenproportional, konnte sich bis jetzt nicht durchsetzen. Die Abweichungen der Ergebnisse von der gravimetrischen Bestimmung sind erheblich. Das Gleiche gilt für die kontaktelektrische Methode. .

Tabelle 1 : Methoden der diskontinuierlichen Bestimmung der Aerosolkonzentration, Aerosolanreicherung.

	Low Volume Filter	High Volume Filter	elektr. stat. Abscheidung	Thermalpräzipitator
Luftdurchsatz	10 m ³ /h	ca. 100 m ³ /h	ca. 10 m ³ /h	---
Störeinflüsse	Windgeschwindigkeit	Volumenbestimmung	Luftfeuchte Windgeschwindigkeit	---
Geräteaufwand	Sammelgerät ca. DM. 1.200.-- bis 2.500.--	Sammelgerät (a) ca. DM. 800.-- bis 1.500.--	Sammelgerät ca. DM. 4.500.--	Sammelgerät ca. DM. 5.000.--

Bemerkungen

Referenzmethode in verschiedenen Ländern, s. Tabelle 2

E P A-Referenzmethode

dient häufig als Bezugsmethode bei Grundlagenstudien. Größenabhängige Aerosolabscheidung.

Die Genauigkeit der Methoden wird vorwiegend durch die Form der Probenahmesonde (aerodynamische Effekte) bestimmt.

(a) Im Laufe des Jahres 1973 wurde in Deutschland (BRD) ein Gerät entwickelt, das nun handelsüblich ist und Fehler der Volumenbestimmung vermeidet.

Tabelle 2 : Methoden der diskontinuierlichen Bestimmung der Aerosolkonzentration. Bestimmung der Aerosolmasse.

	Gravimetrie	Lichtreflektion
Untere Nachweisgrenze	je nach Probe-nahme	je nach Probe-nahme
Genauigkeit (i)	$\pm 10\%$	$\pm 5\%$ (ii)
Störeinflüsse	Feuchte	Aerosolbeschaffenheit
Geräteaufwand	Waage ca. DM. 4.000.--	Analysator ca. DM. 4.500.--
Bemerkungen	VDI (iii)	A F N O R U K - National

(i) abhängig vom jeweiligen Konzentrationsbereich. Angaben für etwa den 10-fachen Wert der unteren Nachweisgrenze.

(ii) Angaben für methodeninterne Prüfung. Die unterschiedliche Beschaffenheit von Aerosolproben (z.B. Brechungsindex) verursacht Fehler von mehr als 100 %.

(iii) Die Methode wird in Deutschland in Verbindung mit Low-Volume-Aerosolanreicherung und Vorabscheidung großer Aerosolteilchen durch Zentrifugalabscheider eingesetzt.

VDI : Verein Deutscher Ingenieure A F N O R : l'Association Francaise de Normalisation
 U K NATIONAL : National Survey of Smoke , United Kingdom

Tabelle 3 : Methoden der kontinuierlichen Bestimmung der Aerosolkonzentration.
Bestimmung der Aerosolmasse.

	Lichtreflektion	β - Absorption	Schwingquarz
Meßbereich (i)	ca. 0.03 bis 3.0 mg/m ³	ca. 0.03 bis 3.0 mg/m ³	ca. 0.02 bis 1.0 mg/m ³
Störeinflüsse	Aerosolbeschaffenheit	β - Quelle	Umgebungstemperatur
Genauigkeit (b)	+ 1 % (c)	+ 1 %	+ 1 %
Wiederholbarkeit (d)	1 %	1 %	2 %
O-Punktdrift (d)	1 % pro Woche	1 % Pro Woche	unbekannt
Empfindlichkeits- drift (d)	1 % pro Woche	1 % pro Woche	unbekannt
T - 90% - Zeit	wenige Sekunden	wenige Sekunden	wenige Sekunden
Umgebungsbeding.	5° C bis 40° C	5° C bis 40° C	Temperatureinfluß
Betriebsdauer ohne Wartung	1 Monat	1 Monat	unbekannt
Anschaffungspreis	ca. DM. 16.000.--	24.000.--	26.000.--
Bemerkungen	In USA weitgehend ange- wendet, ebenso in WHO unterstützten Projekten	In Deutschland (BRD) weitgehend angewendet	Bedarf noch der Erprobung

Table 3 : (2)

- (a) unterschiedlich, je nach Luftdurchsatz
- (b) Angaben in Prozent des Meßbereichendwertes
- (c) Unterschiedliche Beschaffenheit der Aerosolproben verursacht Fehler von mehr als 100 %.
- (d) Zu allen erwähnten Meßmethoden gibt es kaum systematische Untersuchungen über das zeitabhängige Verhalten der Meßgeräte.

Literaturhinweise:

- (1)
- (2)
- (3) Intersociety Committee, 1972 : Tentative method of analysis for suspended particulate matter in the atmosphere (High Volume Method). In Methods of air sampling and analysis. Am. Public Health Assoc. N.Y.
- (4) Herpertz, E., Gläser, H.H. 1971 : LIB Kaskaden-Impaktor-ein Kurzzeitmeßgerät zur Ermittlung der Schwebstoffimmission. Schriftr. Landesanstalt f. Immissions- und Bodennutzungsschutz. 23, 60 - 63.
- (5) Lundgren, D.A.-1971 : Determination of particulate composition, concentration and size distribution changes with time. Atm. Env. 5, 645 - 651.
- (6) Jänicke, R. 1970 : Untersuchungen von Geräten zur Messung der Größenverteilung großer Aerosolteilchen in anthropogen nicht beeinflussten Atmosphären. Diss. Univ. Mainz, außerdem Zeitschr. Staub - Reinhaltung der Luft, 31, 229 - 236.
- (7) Lee, R.E., Flesh, J.P. 1969 : A gravimetric method for determining the size distribution of particulates suspended in air. Paper APCA No. 69 - 125. Annual meeting Air Poll. Contr. Assoc.
- (8) Forschungsvereinigung Feinmechanik und Optik, 1973 : Umweltschutz, Umweltplanung, Broschüre, Köln.
- (9) ASTM 1959 : Tentative method of test for particulate matter in the atmosphere. Optical density of filteres deposit. ASTM Standards. Methods of atmospheric sampling and analysis.

- (10) Katz, M., Sanderson, H.P., Ferguson, M.B., 1958: Evaluation of particulate matter in air pollution studies. Anal. Chem. 30.
- (11) Meetham, A.R., 1952: Atmospheric Pollution. London, Perg. Press.
- (12) Drêsia, H., Spohr, F., 1971: Erfahrungen mit dem radiometrischen Staubmeßgerät "Beta-Staubmeter". Zeitschr. Staub- Reinhaltung der Luft, 31, 243-249.
- (13) Olìn, J., Sem, G.J., Christenson, D.L., 1971: Piezo-electric-electrostatic aerosol mass concentration monitor. Am. Ind. Hyg. Assoc. Journ., 32, 209-2220.
- (14) Ebens, R., Meyer, P.B., 1971: Vergleich der mit dem Thermalpräzipitator und dem Langzeit-Thermalpräzipitator gefundenen Ergebnisse der Teilchenzahl-Konzentration. Zeitschr. Staub- Reinhaltung der Luft, 31, 249-252.

Weitere Literaturstellen, die sich mit Problemen der Messung von Aerosolen (Massenkonzentration) befassen:

Burton, R.M., Howard, J.N., Penley, R.L., Ramsay, P.A., Clark, T.A., 1973: Field evaluation of the High Volume Particle Fractionating Cascade Impactor. Journ. Air Poll. Contr. Assoc., 23, 277-281.

McKee, H.C., Childers, R.E., Saenz, O., Stanley, T.W., Marqeson, J.H., 1972: Collaborative testing of methods to measure air pollutants: I The High Volume method for suspended particulate matter. Journ. Air Poll. Contr. Assoc., 22, 342-347.

Fortun, S.F.G., 1964: Factors affecting the precision of high volume air sampling. M.S. Thesis, Univ. of Florida, Gainesville, Florida, USA.

Tierney, G.P., Couner, W.P., 1964: Hygroscopic effects on weight determination of particulates collected on glas-fibre-filters. Am. Ind. Hyg. Assoc. Journ. 28, 363-366.

3.2.2 Bestimmung der Teilchenzahl

Entsprechend den Meßmethoden zur Bestimmung der Teilchenzahl ist nach Größenklassen mit $r < 0,01 \mu$ und $r > 0,1 \mu$ zu unterscheiden. Für den Zwischenbereich gibt es kaum gesicherte, routinemäßig verwendbare Meßmethoden.

Die Aerosole mit $r < 0,01 \mu$ (Aitken nuclei) werden routinemäßig in Expansionskammern gemessen. In feuchtübersättigter Luft bilden Aerosole Kondensationskerne und folglich Tropfen, deren Konzentration (Absorption oder Streuung oder mikroskopisch) bestimmt wird. Zur Eichung dieser Geräte werden Vergleichsmessungen mit einer Standardmethode durchgeführt (1,2,3). Der Anschaffungspreis dieser Geräte beträgt DM 1.500,-- bis 40.000,-- je nach Ausführung, d.h. handbetrieben bis vollautomatisch. Objektive Angaben zur Genauigkeit und zum Driftverhalten der Anzeige dieser Geräte sind kaum vorhanden.

Die Zahl der Aerosole mit $r > 0,1 \mu$ wird häufig mittels der Lichtstreuung dieser Teilchen bestimmt. Die Intensität des an einem Aerosol gestreuten Lichtes hängt stark von deren Größe, Form und Brechungsindex ab, so daß die Anzeige entsprechender Meßgeräte nicht eindeutig ist. Geräte die das Streulicht in einem sehr spitzen Winkel messen, vermeiden viele der genannten Fehler (4,5). Der Anschaffungspreis beträgt DM 40.000,-- bis 60.000,-- pro Gerät. Angaben zur Meßgenauigkeit sind der genannten Literatur zu entnehmen.

In die Reihe dieser Meßgeräte gehören auch inegrierende Nephelometer, die die Lichtstreuung von Aerosolen

in größeren Luftvolumina bestimmen. Geräte dieser Art werden nicht für lufthygienische Untersuchungen sondern für Studien optischer Effekte in der Atmosphäre sowie als Indikator für das Auftreten von teilchenförmigen Luftbeimengungen eingesetzt. Angaben zur Genauigkeit sind der Literatur zu entnehmen (z.B.6). Der Anschaffungspreis beträgt DM 40.000,-- bis 80.000,--.

Literaturhinweis

- (1) Pollak, L.W., Metnieks, A.L., 1959: New calibration of Photo Electric Nucleus Counter. Geof. Pura Appl. 43, 285-301.
- (2) Radke, L.F., Hobbs, P.V., 1969: An automatic cloud condensation nuclei counter. Journ. Appl. Met., 8, 105-109.
- (3) Whitby, K.T., Benjamin, Y.H., Lin, B.Y.H., Husar, R.B., Barsic, N.J., 1972: The Minnesota aerosol analysing system used in the Los Angeles smog project. Aerosols and Atmospheric Chemistry, by G.M.Hidy, Ac. Press, N.Y.
- (4) Science Spectrum, 1971: Atlas of light scattering characteristics.
- (5) Wyatt, P.J., Phillips, D.T., 1972: A new instrument for the study of individual aerosol particles in Aerosols and Atmospheric Chemistry, by G.H.Hidy, Ac. Press, N.Y.
- (6) Ensor, D.S., Charlson, R.J., Ahlquist, N.C., Whitby, K.T., Husar, R.B., Lin, B.Y.H., 1972: Multiwavelength nephelometer measurements in Los Angeles smog aerosol. Aerosols and Atmospheric Chemistry, 315-324, by C.M.Hidy.

3.2.3 Chemische Analyse des Schwebstaubs

Die hygienische Bedeutung des Schwebstaubs ist erst erfaßt, wenn neben der Größe- und der Masse der Staubteilchen auch deren chemische Zusammensetzung bekannt ist. Hygienische Probleme infolge von Schwebstaub-Immissionen treten häufig nur in der Nachbarschaft von Schwebstaubemittenten auf. Der hier angestrebte Überblick über Meßmethoden zur Feststellung der Luftverunreinigung muß sich auf solche Nachweis- und Analysenmethoden beschränken, die allgemeine Anwendung gefunden haben und die sich nicht auf den Nachweis von Komponenten beschränken, die nur in unmittelbarer Nachbarschaft von seltenen Emittenten auftreten.

3.2.3.1 Starke Säuren und deren Amonen.

Schwefelsäure

Da Schwefelsäure als Oxidationsprodukt des SO_2 sowie im Lee zahlreicher, industrieller Emittenten anzutreffen ist, genügt es häufig, Aerosolproben auf ihren Säuregehalt zu analysieren und das Ergebnis als Schwefelsäuregehalt mitzuteilen. Eine einfache Methode zur Schwefelsäuremessung besteht aus der Probenahme auf gut gereinigten Filtern, die nach der Probenahme mit H_2O (pH 7) gespült werden, die so erhaltene Lösung wird mit NaOH o.ä. bis pH 7 titriert und so deren Acidität bestimmt (z.B. 1). Die untere Nachweisgrenze wird durch die Sorgfalt bei der Probenahme und Analyse bestimmt und beträgt etwa $10 \mu\text{g H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3$. Säuren wie Laugen verfälschen das Ergebnis erheblich.

Nach dieser von Cominns (2) empfohlenen Methode zur Messung des Schwefelsäuregehaltes von Aerosolproben wird ein Teil der Probelösung (Spülen von Filterproben) mit einer Tetraboratlösung bis pH 7 mit Bromthymolblau als Indikator titriert. Das Ergebnis ist zu korrigieren, da die in der Probe enthaltene Säure mit etwa vorhandenen wasserlöslichen basischen Komponenten reagiert und so der Titration verlorenght. Die Korrekturgröße erhält man aus der Rücktitration der mit Tetraborat versetzten unbenützten Probelösung. Gase, soweit sie die

Sammelfilter passieren, stören die Messung nicht, Inwieweit diese Gase, z.B. SO_2 an der Filteroberfläche entweder zur Säure oxidiert oder adsorbiert und schließlich in der Probelösung zur Säure oxidiert werden läßt sich noch nicht beurteilen. Ammoniak geht ebenso verfälscht in die Messung ein, wie basische Bestandteile der Filter. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 5 bis $10 \mu\text{g H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3$.

Die im OECD - Projekt "Long Range Transport of Pollutants" angewendte Methode der H_2SO_4 -Messung beruht ebenfalls auf einer Titration (4).

Auch die sehr empfindliche Methode nach Junge und Scheich (4) kann die Fehler durch "saure" und "basische" Gase nicht vermeiden.

Sulfate

Zahlreiche Sulfatmeßmethoden beruhen auf Variationen der Sulfatfällung in wässrigen Lösungen (Spülen der Filter) nach der Zugabe von Bariumchlorid (z.B. 5).

Der Probelösung wird verdünnter Alkohol zur Stabilisierung der Fällung sowie Bariumchlorid (etwa 0.2 g) zugegeben. Anschließend wird der Grad der Fällung entweder turbidometrisch ($\lambda = 0.5 \mu$) oder nephelometrisch im Vergleich zu Lösungen mit bekanntem Sulfatgehalt bestimmt (z.B. 6). Diese Methoden liefern ausreichend genaue Ergebnisse, wenn nicht in kationenreicher Lösung (z.B. Meerwasser) gemessen wird, in diesem Fall ist die Lösung vor dem Analysengang mit einem Ionenaustauscher zu reinigen. Die untere Nachweisgrenze hängt von der Reinheit des Filtermaterials ab. Sulfatkonzentrationen von $0.1 \mu\text{g}/\text{ml}$ sind noch meßbar. Sowohl die Probenahmetechnik als auch die Prozedur der Sulfatlösung sowie die Bariumchloridzugabe werden sehr unterschiedlich durchgeführt, so daß die Genauigkeit der Ergebnisse innerhalb einer Arbeitsgruppe mit ± 5 bis 10% zu schätzen ist, dagegen sind bei Vergleichen von Ergebnissen mehrerer Arbeitsgruppen größere Abweichungen zu erwarten.

Eine Abwandlung der beschriebenen Methode besteht in der Bestimmung des in der Probelösung gelöst verbliebenen Bariums mittels eines Atom-Absorptions-Spektrometers (7).

Eine weitere Sulfatmeßmethode beruht auf der Reaktion von Bariumchloranilat mit Sulfat pH 4 wobei ein stark gelbes, saures Chloranilat frei wird, das bei $\lambda = 0.50 \mu$ zu kolorimetrieren ist (8). Das überschüssige Bariumchloranilat sowie gefälltes Bariumsulfat müssen abzentrifugiert werden. Die untere Nachweisgrenze beträgt $5 \mu\text{g SO}_4$ pro ml Lösung. Die untere Nachweisgrenze von $0.05 \mu\text{g Sulfat}$ pro ml Lösung wird mit einer Modifikation dieser Methode erreicht (9).

Phosphate, Fluoride und Chloride stören diese Methode. Eine untere Nachweisgrenze von weniger als $0.001 \mu\text{g SO}_4^-$ pro ml Lösung verspricht eine in jüngster Zeit entwickelte Isotopenverdünnungsmethode, die ebenfalls auf der Sulfatfällung beruht. Hier wird vor der Sulfatfällung ein schwach radioaktives Sulfatpräparat zugefügt und die Isotopenzusammensetzung in der Lösung nach der Fällung bestimmt (10).

Im OECD - Projekt "Long Range Transport of Air Pollutants" kommt die als Thorin-Methode bekannte Variation zur Anwendung (11), in der der nicht sulfatgebundene Bariumgehalt der Lösung möglichst unter Luftabschluß mit Thorin als Indikator bestimmt wird. Die untere Nachweisgrenze liegt bei $0.05 \mu\text{g SO}_4/\text{ml}$ Probelösung (nach Spülen der Filterproben). Da für diese Meßmethode weitgehend gleiche Versuchsbedingungen bei allen Anwendern eingehalten werden, ist die Genauigkeit (exclusive Probenahme) auf $\pm 3\%$ zu schätzen. Messungen weiterer Schwefel-Anionengruppen (z.B. Sulfide, Sulfite) sind lufthygienisch von untergeordneter Bedeutung.

Von mehreren Arbeitsgruppen wird der Schwefelnachweis mittels Röntgenfluoreszenz als Sulfatmeßmethode angewendet. Der Vorteil dieser Methode besteht in der einfachen Handhabung und der zerstörungsfreien Analyse, so daß die Probe für anschließende Untersuchungen verfügbar bleibt. Die Apparatur ist finanziell sehr aufwendig (ca. DM. 100.---). Die Eichung ist

problematisch. Die untere Nachweisgrenze beträgt etwa $0.6 \mu\text{g SO}_4^{=}$ (s.z.B. 15).

Salzsäure

Die Titrationsmethoden zur Bestimmung des Salzsäuregehalts von wässrigen Aerosollösungen unterscheiden grundsätzlich nicht zwischen den verschiedenen anorganischen Säuren. Bei Anreicherung oder Lösung der Salzsäure in H_2O_2 -Lösungen (s. 3.1.1 und 3.2.3.1) kann die gleichzeitig angereicherte Schwefelsäure mittels Bariumchloridzugabe als Bariumsulfat gefällt werden.

Die restliche Lösung wird sodann titriert und das Ergebnis als Salzsäuregehalt angegeben. Die untere Nachweisgrenze liegt bei $1 \mu\text{g H Cl/ml}$. Genauere Angaben liefern Chloridbestimmungen, wobei allerdings nicht zwischen H Cl und Cl^- unterschieden wird (s. 3.1.9).

Flußsäure, (s. Schwefelsäure und Salzsäure).

Fluoride s. 3.1.9

Nitrite

Der Nitritgehalt von auf Filtern gesammelten Aerosolproben erfolgt nach deren Lösung in Wasser entsprechend den NO_2 -Meßmethoden (s.3.1.5). Nitritmessungen erfolgen meistens im Rahmen spezieller Forschungsvorhaben und sind lufthygienisch von untergeordneter Bedeutung.

Nitrate

Als Endoxidationsstufe der Stickstoffoxide werden Nitrate gelegentlich im Rahmen der Feststellung der Luftverunreinigung gemessen. Eine Möglichkeit bietet die in USA standardisierte 2,4 - Xylenol-Methode (12, 13). Die gelöste Aerosolprobe wird mit 2,4 - Xylenol versetzt, mit Toluol extrahiert, abermals mit NaOH extrahiert und bei 0.435μ kolorimetriert.

Die untere Nachweisgrenze liegt bei $0.1 \mu\text{g NO}_3^- / \text{ml}$. Nitrite gehen zu 80% störend ein. Oxidantien können die Färbung stören.

Phosphate

Die Messung von Phosphaten ist vorwiegend ein Problem der Feststellung der Verunreinigung von Gewässern, trotzdem werden gelegentlich lufthygienische Messungen durch die Feststellung des Phosphatgehaltes des Aerosols ergänzt. Der Phosphatnachweis ist kolorimetrisch nach der Zugabe von Orthodiansidinmolybdat (Braunfärbung) möglich (14). Die untere Nachweisgrenze liegt bei $0.02 \mu\text{g}$. Störeinflüsse sind nicht bekannt.

Tabelle 1 : Methoden der H_2SO_4 - und SO_4^{2-} - Bestimmung in Aerosolproben

H_2SO_4 Commins	SO_4^{2-} Nephelometer	SO_4^{2-} Chloranilat	SO_4^{2-} Isotopenverd.	SO_4^{2-} Thorin	SO_4^{2-} Röntgenfluor.
Untere Nachweisgrenze	ca'10 $\mu g H_2SO_4/m^3$	0.1 $\mu g SO_4^{2-}/ml$	0.001 $\mu g SO_4^{2-}$	0.06 $\mu g SO_4^{2-}/ml$	ca 0.6 $\mu g SO_4^{2-}$
Genauigkeit (i)	10%	10%	3%	3%	1%
Querempfindlichkeit	alkal. Kompon.	Kationen	Kationen	unbekannt	Kationen CO_2
Probenaufbereitung	Lösung in H_2O	Lösung	Lösung	Lösung	keine
Geräteaufwand	Titriervorrichtung	Nephelometer	Kolorimeter	Scintillationszähler	autom. Kolorimeter Röntgenfluorozenzanalysator
Bemerkungen	Metallionen stören ISO-Vorschlag	ISO-Vorschlag	selten angewendet	OECD-LRTAP Vorschlag	ISO-Vorschlag Die Eichung dieser Methode ist problematisch u. vermag größere Fehler zu verursachen

(i) abhängig vom Konzentrationsbereich. Angaben für etwa den 10-fachen Wert der unteren Nachweisgrenze.

3.2.3.1 Literaturhinweise

- (1) Hollemann-Wiberg, 1968: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 57.-70.Auflage. W.de Gruyter, Berlin.
- (2) Commins,B.T., 1963: Determination of particulate acid in town air. Analyst 88, 364-367.
- (3) OECD, 1971: Detailed description of the method for analysing strong acid in rain. Long range transport of air pollutants.
- (4) Junge,C., Scheich,G., 1969: Studien zur Bestimmung des Säuregehaltes von Aerosolteilchen. Atm. Env. 3, 423-441.
- (5) Jander,G., Wendt,H., 1958: Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum. Hirzel Verl.Leipzig. Ebenso in allen neueren Lehrbüchern d.anorg. Chemie.
- (6) Katz,M., 1968: Analysis of inorganic gaseous pollutants. Sulfur Dioxide. Barium Sulfate method. in Air Pollution by A.C.Stern. Ac.Press, N.Y.
- (7) Varley,J.A., Chin,P.Y., 1969: Determination of water soluble Sulphate in acidic Sulphate soils by Atomic-Absorption Spectroscopy. Analyst 95, 592-595.
- (8) Gales,M.E., Kaylov,W.H., Longbottom,J.E., 1968: Determination of Sulphate by automatic colorimetric analysis. Analyst 93, 97-100.
- (9) Carlson,R.M., Rosell,R.A., Vallejos,W., 1967: Modification to increase sensitivity of Barium Chloranilate method for Sulfate. Anal.Chem. 39, 688-690
- (10) Klockow,D., Denzinger,H., Rönicke,G., 1973: On the determination of Sulphate and Sulphur Dioxide in clean air and background air - New methods and results. Lecture to CACGP Symposium on Trace Gases, Mainz.

- (11) OECD, 1971: Detailed description of the reference methods for measurement of sulphur dioxide.
Persson, G.A., 1966: Automatic colorimetric determination of low concentrations of sulphate for measuring Sulphur Dioxide in ambient air.
Air Water Poll. 10, 845-852.
- (12) Barnes, H., 1950: A modified 2 : 4 Xylenol method for Nitrate estimation. Analyst 75, 388-391.
- (13) Intersociety Committee, 1972: Tentative method of analysis for Nitrate in atmospheric particulate matter. Americ. Publ. Health Assoc. N.Y.
- (14) West, P.W., 1968: Chemical analysis of inorganic particulate pollutants. Phosphate in Air Pollution by A.C. Stern. Ac. Press, N.Y.
- (15) Grennfelt, P., Åkerström, A., Brosset, C., 1971: Determination of filter-collected airborne matter by X-Ray fluoreszens.

Weitere Literaturstellen die sich mit der Messung der chemischen Zusammensetzung, insbesondere des Säuregehalts des Aerosols befassen:

Dubois, L., Teichmann, T., Baker, C.J., Thomas, R.S., Monkman, J.L., 1967: Communication No. 8. Proceeding of the OECE-Symposium on the compounds in the atmosphere and the formation of acid smogs. Paris.

Benarie, M., Nonat, A., 1972: Traitement préliminaire des filtres en fibres de verre utilisés pour le prélèvement et le dosage de l'aérosol d'acide sulfurique de l'atmosphère. Atm. Env. 6, 45-46.

Dubois, L., Baker, C.J., Teichmann, T., Zdrojewski, A., Monkman, J.L., 1969: The determination of sulphuric acid in air: a specific method. Mikrochim. acta, 269-279.

3.2.3.2 Metalle

3.2.3.2.1 Messung der Bleikonzentration im Aerosol

Zur Messung der Bleikonzentration in Aerosolproben eignet sich der kolorimetrische Nachweis mit Dithizone. Die Sammelprobe (Filter) wird erhitzt, um organische Bestandteile zu verbrennen. Angaben zur notwendigen Temperatur bei dieser Erhitzung reichen von 200°C bis 500°C (s.B. 1). Der Rest wird mit Salpetersäure behandelt. Die Komplexbildung mit Dithizon erfolgt wasserfrei, die kolorimetrische Bestimmung bei $\lambda = 0,510\ \mu$ (2). Die untere Nachweisgrenze ist etwa $0,001\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ je nach Menge der weiteren Verunreinigungen. Die Fehlermöglichkeiten bei der Probenvorbereitung sind relativ groß. Auch zur Bleibestimmung mittels Atom-Absorptions-Spektrometer muß die Aerosolprobe zuvor erhitzt und somit von organischen Komponenten möglichst befreit werden. Hierzu reicht jedoch auch eine kalte Oxidation aus. Anschließend werden die Bleiverbindungen in Salpetersäure (oder Perchlorsäure) zu Bleinitrat (Bleiperchlorat) umgesetzt und im Atom-Absorptions-Spektrometer nach vorheriger Zentrifugierung analysiert. (1.3). Die untere Nachweisgrenze beträgt etwa $0,001\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, je nach Menge der weiteren Verunreinigungen. Die Fehlermöglichkeiten bei der Probenahme sind relativ groß. Etwas raschere Arbeitsweise bei sehr guter Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ermöglicht die flammenlose Atom-Absorptions-Spektrometrie (4).

Die Messung der Bleikonzentration in Aerosolproben ohne Vorbehandlung erfolgt mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (5); Matrixeffekte sind noch nicht vollständig geklärt.

Die untere Nachweisgrenze beträgt ca. $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Reproduzierbarkeit ist $\pm 5 \%$. Die notwendige Geräteausstattung kostet ca. DM 100.000.--. Die Eichung der Meßanlage ist schwierig, es ist auf gleichbleibendes Filtermaterial zu achten.

Das Verfahren des "Anodic Stripping" wird vorwiegend für Bleimessungen in Blutproben angewendet, eignet sich jedoch auch für atmosphärische Messungen, sofern die Proben vor der Analyse mineralisiert werden (6.7). Diese Methode ermöglicht Messungen mit relativ geringer Laborausstattung. Die untere Nachweisgrenze beträgt ca. $5 \mu\text{g Pb}$. Mit geringem Aufwand können innerhalb kurzer Zeit zahlreiche Proben auf mehrere Komponenten analysiert werden.

Die Analyse mittels Neutronenaktivierung ermöglicht ebenfalls die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Metalle in einer Filterprobe. Die Analyse erfolgt zerstörungsfrei (8). Die Messungen sind nur in Zusammenarbeit mit Instituten an Atomreaktoren möglich. Die untere Nachweisgrenze beträgt ca. $5 \mu\text{g Blei}$. Die Bestimmung der organischen Bleiverbindungen in der Luft kann nach Anreicherung in GC-Säulen bei tiefen Temperaturen und anschließender Analyse in einer Kombination von Gaschromatografen und Massenspektrometer erfolgen (9).

Tabelle 1 : Methoden zur Bestimmung der Bleikonzentration in Aerosolproben

	Dithizone	AAS	Röntgenfluoreszenz
Untere Nachweisgrenze	ca 0.001 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.001 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Genauigkeit (i)	5 %	5 %	5 %
Querempfindlichkeit	organische Komponent.	organische Komponent.	verschiedene Matrixeffekte
Probenaufbereitung	erhitzen chem. Reaktion	erhitzen chem. Reaktion	---
Geräteaufwand	Kolorimeter	Atomabsorptions- spektrometer	Röntgenfluoreszenz- spektrometer
Bemerkungen :	ca. DM. 5.000.--	ca. DM. 35.000.--	ca. DM. 100.000.--
	Diese Methoden wurden inclusive Probenahme in einer Meßreihe der Länder der EG verglichen.		

(i) abhängig vom Konzentrationsbereich. Angaben für etwa den 10-fachen Wert der unteren Nachweisgrenze.
 Im internationalen Vergleich betragen die Abweichungen inclusive Probenahme ca. 20 %.

- (1) Jost, D., Müller, J., Jendricke, U. 1972 : Lead in atmospheric aerosol. Proceedings zu Symposium " Die gesundheitlichen Aspekte der Umweltverschmutzung durch Blei". Amsterdam.
- (2) Intersociety Committee 1972 : Tentative method of analysis for inorganic lead content of the atmosphere. Amer. Publ. Health Assoc. N.Y.
- (3) Thilliez, G. 1967 : Determination of traces of Lead in air by Atomic Absorption Spectrometry. Anal. Chem. 39, 427 - 432.
- (4) Boudène, C., Arzac, F., Godin, J. 1972 : Etablissement d'une méthode de prélèvement et de dosage du plomb minéral atmosphérique utilisant l'absorption atomique sans flamme. Proceedings zu Internationales Symposium " Die gesundheitlichen Aspekte der Umweltverschmutzung durch Blei" Amsterdam.
- (5) Teder, U. 1969 : Bestämning av bly i bilavgaser och luft AE - DK - 88 Report
- (6) Voloder, K., Branica, M., Ivicic, N., Eder-Trifunovic, J. 1972 : Determination of lead in normal and intoxicated blood by Anodic Stripping. Proceedings zu Internationales Symposium "Die gesundheitlichen Aspekte der Umweltverschmutzung durch Blei" Amsterdam.
- (7) Kublik, Z. 1961 : Anwendung der hängenden Quecksilberelektrode zur Bestimmung von Kupfer, Blei und Cadmium-Spuren in Wassern. Acta. Chim. Hung. 27, 79 - 84
- (8) Keane, J.R., Fisher, E.M.R. 1968 : Analysis of trace elements in air - borne particulates, by neutron activation and gamma-ray spectrometry. Atm. Env. 2, 603 - 614.
- (9) Lavesky, A. 1970 : A method for determination of Tetramethyl Lead (TML) and tetraethyl Lead (TEL) in air. Lecture to 2nd Int. Clean Air Congr. Washington, D.C.

Weitere Literaturstellen, die sich mit der Bleimessung befassen :

Macorkindale, J.B., Lamond, J.J. 1963 : The use of Perchloric Acid in propellant analysis. Anal. Chem. 35, 1058 - 1060.

Grunder, F.J., Boettner, E.A. 1966 : Water analysis by Atomic Absorption and Flame Emission Spectroscopy. Americ. Ind. Hyg. Assoc. Meeting, Pittsburgh, Pennsylvania.

Sachdev, S.L., Robinson, J.W., West, P.W. 1967 : Determination of Manganese, Iron, Cobalt and Nickel in air and water by Atomic Absorption Spectroscopy. Anal. Chim. Acta. 38, 499 - 506

Heller, A., Kettner, H. 1969 : Probenahme und Bestimmung kleinster Bleimengen in der Luft. Schriftenreihe Ver. Wasser-, Boden- und Lufthygiene, 29 , 3 - 50 .

3.2.3.2.2 Eisen

Die kolorimetrische Bestimmung der Eisenkonzentration in Lösungen von Aerosolproben ist außerordentlich spezifisch und empfindlich. Alles Eisen wird in Eisen III - Ionen übergeführt, die mit Bathophenanthroline zu einem roten Komplex reagieren (1,2).

Die Bestimmung der Eisenkonzentration in Aerosolproben kann ebenso wie die in 3.2.3.2.1 beschriebenen Bleibestimmungen erfolgen, mit Ausnahme der dort erwähnten kolorimetrischen Methode.

3.2.3.2.3 Übrige Metalle

Weitere Metalle wie Cadmium, Vanadium, Nickel, Chrom, Zink, Mangan ebenso wie bei sorgfältiger Behandlung auch Brom und Jod, werden mittels folgender Methoden bestimmt: Atom-Absorptions-Spektrometrie, Polarografie, Röntgenfluoreszenz, Neutronenaktivierung. Die Vorbehandlung der Proben sowie die Empfindlichkeit der Messung entspricht den in 3.2.3.2.1 beschriebenen Angaben.

Literaturhinweis

Lee, C.F., Stumm, W.J., 1960: Determination of Ferrous Iron in the presence of Ferric Ion with Bathophenanthroline. J.A.W.W.A. 52, 1567-1569.

Intersociety Committee, 1972: Tentative method of analysis for Iron content of atmospheric particulate matter. Am. Publ. Health Assoc. N.Y.

Weitere Literaturstellen, die sich mit der Messung von Metallen befassen:

Rahn, K.A., Daws, R., Robbins, J.A., Winchester, J.W., 1971: Diurnal variations of aerosol trace element concentrations as determined by nondestructive neu-

tron activation analysis. *Atm.Env.* 5, 413-422.

Harrison, P.R., Matson, W.R., Winchester, J.W., 1971: Time variations of lead copper and cadmium concentrations in aerosols in Ann Arbor, Michigan. *Atm.Env.* 5, 613-619.

Osteryoung, J.G., 1972: Pulse polarographic analysis of toxic metals. *Int. Laboratory - Pollution Analysis*, 10-18.

Randerson, D., 1970: The distribution of Mn and Br in an urban area as revealed through activation analysis.

3.2.3.3. Organische Komponenten

Zur Messung teilchenförmiger, organischer Komponenten ist es notwendig, die auf Filtern gesammelten Aerosolproben zu fraktionieren in eine neutrale, eine saure und eine alkalische Fraktion.

3.2.3.3.1 Neutrale Fraktion

In der neutralen Fraktion teilchenförmiger, organischer Komponenten werden die meisten lufthygienisch bedeutsamen, organischen Komponenten erfaßt.

Die einzelnen Schritte zur Erlangung der neutralen Fraktion über den Extrakt mit Äther, Natronlauge, Hexan, Benzin und Chloroform sind in der Spezialliteratur beschrieben (1). Die Erstellung der neutralen Fraktion erfolgt in den verschiedenen Arbeitsgruppen nicht einheitlich. Da Vergleichsmessungen seither nicht durchgeführt wurden sind Angaben zur Vergleichbarkeit der verschiedenen Fraktionierungsmethoden nicht möglich.

Die neutrale Fraktion enthält die Aliphaten, Aromaten und die Kohlenwasserstoff-Sauerstoffverbindungen (Epoxide, Peroxide, Aldehyde, Ketone u.a.). Die neutrale Fraktion enthält schon etwa 70% der organischen Bestandteile des Aerosols in der verunreinigten Atmosphäre.

Zur Analyse der neutralen Fraktion kommen die Papierchromatografie und die Gaschromatografie mit Elektroneneinfangdetektoren zur Anwendung. Die Messung gesättigter Kohlenwasserstoffe der neutralen Fraktion ist Gegenstand von Forschungsarbeiten, sodaß allgemein übliche Meßmethoden nicht existieren.

Obwohl die carcinogene Wirkung ungesättigter Kohlenwasserstoffe der neutralen Fraktion nachgewiesen ist, gibt es keine unbestrittenen Meßmethoden, sodaß auch hier ausschließlich Messungen im Rahmen spezieller Forschungsarbeiten und nicht zur Überwachung der Luftverunreinigung durchgeführt werden. Benzene, Naphtalene und deren Derivate sind meist leicht flüchtig und stellen nur einen unbedeutenden Teil der neutralen Fraktion dar.

Die am meisten untersuchte Gruppe der neutralen Fraktion bilden die polyzyklischen Kohlenwasserstoffe. Hiervon wiederum sind Benzpyrene Meßobjekte routinemäßiger Messungen.

Bei der Messung polyzyklischer Kohlenwasserstoffe sind fotochemische Reaktionen und Verluste während des Analysenganges zu vermeiden. Benz (a)Pyrene wird aus der neutralen Fraktion mittels Aluminium-Dünnschichtchromatografie getrennt, in konzentrierter H_2SO_4 gelöst. Die Intensität der gelblichen Fluoreszenz (Anregung bei $\lambda = 0,470 \mu$, Emission bei $\lambda = 0,540 \mu$) ist ein Maß der Benz (a) Pyren-Konzentration (2,3). Die untere Nachweisgrenze ist $0,2 \mu g$, die Reproduzierbarkeit ist $\pm 7\%$ (exclusive Sammeln und Fraktionierung).

Die Ausdehnung der geschilderten Methode auf weitere polyzyklische Kohlenwasserstoffe (z.B. Benzo (a) Fluoranthen) ist durch Messung der Fluoreszenz bei weiteren Wellenlängen möglich (4).

Eine Ausdehnung dieses Verfahrens auf weitere polyzyklische Kohlenwasserstoffe ist durch Variation der Lösungsmittel möglich (5).

Weder für Peroxide noch für schwer flüchtige Aldehyde oder andere Verbindungen der Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-Gruppe der neutralen Fraktion existieren routinemäßig angewendete Meßmethoden, wenn auch umfangreiche Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet bereits geleistet wurden (z.B.6)

Literaturhinweise :

- (1) Wynder, E.L., Hoffmann, J. 1965 : Some laboratory and epidemiological aspects of air pollution carcinogenesis. Journ. Air Poll. Contr. Assec. 15, 155 - 158
sowie Spezialzeitschriften für Gaschromatografie.
- (2) Sawicky, E., Stanley, T.W., Elbert, W.C., Meeker, J. 1967 : Comparison of methods for the determination of Benzo (a) Pyrene in particulates from urban and other atmospheres. *Atm. Env.* 1, 131 - 145.
- (3) Intersociety Committee 1972 : Tentative method of spectrophotometric analysis for Benzo (a) Pyrene in atmospheric particulate matter. *Am. Publ. Health Assoc. N.Y.*
- (4) Dubois, L., Zdrojewski, A., Baker, C., Monkman, J.L. 1967 : Some improvements in the determination of Benzo (a) Pyrene in air Samples. *Journ. Air Poll. Contr. Assoc.* 17, 818 - 821.
- (5) Intersociety Committee 1972 : Tentative method of analysis for 7 H - Benz (de) Anthracen - 7 - One and Phenalen - 1 - One content of the atmosphere (rapid fluorimetric method). *Am. Publ. Health Assoc. N.Y.*
- (6) Hoffmann, D., Wynder, E.L. 1972 : Chemical analysis and carcinogenic bioassays of organic particulate pollutants. In *Air Pollution* by A.C. Stern, N.Y.

3.2.3.3.2 Saure Fraktion

Die saure Fraktion enthält nur ca. 15% der organischen Bestandteile des Aerosols in verunreinigter Atmosphäre.

Messungen der sauren Fraktion sind Gegenstand von Forschungsarbeiten. Routinemäßige Messungen werden nicht berichtet.

3.2.3.3.3 Alkalische Fraktion

Die alkalische Fraktion enthält ca. 0,5 bis 1% der organischen Bestandteile des Aerosols in verunreinigter Atmosphäre. Es bestehen noch Probleme der Identifikation der einzelnen Komponenten dieser Fraktion des organischen Aerosols. Routinemäßige Messungen werden nicht berichtet.

Literaturhinweis

- (1) Wynder, E.L., Hoffmann, J., 1965: Some laboratory and epidemiological aspects of air pollution carcinogenesis. Journ. Air Poll Contr. Assoc. 15, 155-158.

sowie Spezialzeitschriften für Gaschromatografie.
- (2) Sawicky, E., Stanley, T.W., Elbert, W.C., Meeker, J., 1967: Comparison of methods for the determination of Benzo (a) Pyrene in particulates from urban and other atmospheres. Atm. Env. 1, 131-145.
- (3) Intersociety Committee, 1972: Tentative method of spectrophotometric analysis for Benzo (a) Pyrene in atmospheric particulate matter. Am. Publ. Health Assoc. N.Y.
- (4) Dubois, L., Zdrojewski, A., Baker, C., Monkman, J.L., 1967: Some improvements in the determination of Benzo (a) Pyrene in air Samples. Journ. Air Poll. Contr. Assoc. 17, 818-821.
- (5) Intersociety Committee, 1972: Tentative method of analysis for 7H-Benz (de) Anthracen-7-One and Penalen-1-One content of the atmosphere (rapid fluorimetric method). Am. Publ. Health Assoc. N.Y.
- (6) Hoffmann, D., Wynder, E.L., 1972: Chemical analysis and carcinogenic bioassays of organic particulate pollutants in Air Pollution by A.C. Stern, N.Y.

3.2.3.4 Messung von Asbest im Aerosol

Die zu analysierenden Proben werden auf Membranfiltern gesammelt (1). Eine anschließende Auswertung kann im Lichtmikroskop erfolgen, wobei unterschiedliche Mindest- und Höchststradien sowie Relationen von Länge zu Durchmesser der Teilchen als Kriterien zur Wertung als Asbestteilchen zugrunde gelegt werden. Die optische Analyse liefert hinreichende Ergebnisse, wenn das Aerosol nicht zu kompliziert zusammengesetzt ist (2). Chemische Aufbereitung wird notwendig, wenn die Asbestteilchen z.B. in Zementkonglomeraten stecken (2).

Die Auswertung im Mikroskop ist sehr zeitaufwendig, weshalb Wege einer schnelleren Auswertung gesucht werden. Die röntgenografische Analyse (3) besitzt den Nachteil sehr schwieriger Eichung, da die Eichproben in ihrer Struktur den Meßproben gleichen müssen. Dagegen sind infrarotspektrografische Analysen weniger stark von der Form der Asbestteilchen abhängig und ermöglichen eine Unterscheidung nach den wesentlichen Arten des Asbests (Chrysotil, Amosit, Krokydolith. und Antophylith) (4). Die untere Nachweisgrenze liegt bei 0,5 µg Asbestmaterial.

Literaturhinweis

- (1) Recommendation of Dust Measurement Working Group of the Asbestosis-Sub-Committee of the Permanent Commission and International Association on Occupational Health.
- (2) Heidermanns, G., 1973: Asbestgehaltsbestimmung durch optische, chemische, röntgenografische und infrarotspektrografische Analysenverfahren. Zeitschr. Staub-Reinhaltung der Luft, 33, 66-70.

- (3) Goodhead, K., Martindale, K.W., 1969: The determination of amosite and chrysotile in airborne dusts by an X-ray diffraction method. *Analyst* 94, 985-988.
- (4) Gadsen, I.A., Parker, J., Smith, W.L., 1970: Determination of chrysotile in airborne asbestos by an infra-red spectrometric technique. *Atm. Env.* 4, 667-670.

3.3 Qualitative Messungen

3.3.1 Schwefeldioxid

Schon frühzeitig wurde die "Bleiperoxid-Kerzen" Methode für Übersichtsmessungen der Belastung eines Gebietes durch SO_2 entwickelt (1). An einer Kerze mit PbO_2 -Paste wird SO_2 zu Sulfat oxidiert. Das Sulfat wird mit Natriumcarbonat-Lösung ab gespült. Die anschließende Sulfatmessung erfolgt gravimetrisch. Die Ergebnisse werden als mg SO_2 pro $100 \text{ cm}^2 \text{ PbO}_2$ und Tag angegeben. Der Meßwert ist windabhängig. Bei Parallelmessungen wird eine Reproduzierbarkeit von $\pm 7\%$ erreicht.

Literaturhinweis

US-Department of Scientific and Industrial Research,
1933: The investigation of atmospheric Pollution
1931-1932. 18th Dept. H.M. Stationary Office.

3.3.2 Staubniederschlag.

Am Beginn der Messungen zur Überwachung der Luftreinhaltung standen Messungen des Staubniederschlags, der insbesondere in der Nähe von Emittenten in beträchtlichen Mengen auftrat.

Verschiedene Gefäße zur Sammlung des Staubniederschlages liefern sehr unterschiedliche Ergebnisse. Weiterhin sind die Ergebnisse stark vom Ort der Aufstellung des Sammelgefäßes abhängig (1). Das in USA gebräuchliche Standardgerät besteht aus einem $8 \frac{1}{4}$ " hohen, runden Gefäß mit einem Durchmesser von $7 \frac{3}{8}$ ", das von einem "Vogelring"

mit dem 1,5 fachen Durchmesser in 3" über der Sammelöffnung umgeben ist. Ein 20 mesh-Netz hält übermäßig große Teilchen (z.B. Blätter) zurück (2). In der BRD wurde das Bergerhoff-Gerät als Standardverfahren (3) eingeführt. Dieses Gerät besteht aus einem genormten, zylindrischen Glasgefäß mit "Vogelring", das auf einem Pfahl mit Sammelöffnung in 1,50 m Höhe angebracht wird. Die Auffangfläche beträgt $62,5 \text{ cm}^2$ (4). Eine an die Sammlung anschließende chemische Analyse ist möglich.

Ebenfalls in der BRD standardisiert wurden 2 trichterförmige Staubniederschlagssammelgefäße. Das Hiberniagerät aus einem innen lackierten Zinkblechtrichter, einer Sammelflasche und einem Gestell (5). Der Trichter verjüngt sich nach oben, die Auffangfläche beträgt 500 cm^2 .

Beim Löbner-Liesegang-Gerät sind Trichter und Sammelflasche in einem zylindrischen Blechgehäuse untergebracht. Die Auffangfläche beträgt 730 cm^2 (5).

In Großbritannien ist eine weitere Modifikation dieser Sammelgefäße standardisiert (7). Diese Vorrichtung ermöglicht die Sammlung des Staubniederschlags unter Berücksichtigung der Windrichtung.

Bei allen Staubniederschlagsmeßgeräten wird die mit H_2O ausgespülte Staubprobe getrocknet und anschließend gravimetrisch bestimmt.

Haftfolien zur Bestimmung des Staubniederschlags kommen vorwiegend in Frankreich (6) zur Anwendung. Das auf die Folien aufgebrachte Haftmittel stört die gravimetrische Staubbestimmung stark und erschwert eine chemische Analyse der Probe.

Literaturhinweis

- (1) Köhler, A., Fleck, W., 1963: Untersuchungen zur Festlegung eines Standardmeßgerätes für Staubniederschlag. Bericht Met. Inst. T.H. Darmstadt.
- (2) Intersociety Committee, 1972: Tentative method of Analysis for Dustfall from the atmosphere. Am. Publ. Health, Assoc. N.Y.
- (3) VDI, 1972: Richtlinie 2119, Blatt 2. Messung partikelförmiger Niederschläge. Bestimmung des partikelförmigen Niederschlags mit dem Bergerhoff-Gerät.
- (4) Bergerhoff, H., 1956: Staubpegelzonen nach Sedimentationsmessungen der Landesanstalt für Bodennutzungsschutz des Landes NW. Eigenverlag.
- (5) VDI, 1972: Richtlinie 2119, Blatt 3. Messung partikelförmiger Niederschläge. Bestimmung des partikelförmigen Niederschlags mit dem Hibernia- und Löbner-Liesegang-Gerät.
- (6) AFNOR

- (7)

4. Zusammenfassung

Bis auf wenige Komponenten (CO und CO_2) werden die Luftverunreinigungen vorwiegend mittels chemischer oder physikalisch-chemischer Methoden gemessen. Im Jahre 1973 war bereits ein Trend zur verbreiteten Anwendung physikalischer Methoden festzustellen, so daß die hier vorliegende Zusammenstellung von Meßmethoden zur Feststellung der Luftverunreinigung eventuell schnell veraltet und einer kontinuierlichen Fortschreibung bedarf. Die wichtigsten Meßmethoden, die international zur Anwendung kommen, sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt, wobei jeweils die entsprechende Kapitelnummer und ein Literaturhinweis beigelegt sind. Soweit möglich wurden Aktivitäten von EG, NATO, OECD, WHO und WMO berücksichtigt. Ausarbeitungen von UNEP lagen noch nicht vor, Meßmethoden, die nur außerhalb der EG angewendet werden (Australien, Japan, Ostblockstaaten, USA), blieben ebenfalls unberücksichtigt.

In dieser Zusammenstellung bleiben die Probleme der Herstellung von Eichgemischen zur Eichung der Meßgeräte unberücksichtigt.

Für Schwefeldioxid werden in allen Staaten der EG diskontinuierliche Messungen mittels der "TCM-Methode" oder der "Säure-Methode" sowie kontinuierliche Messungen nach der "Leitfähigkeitsmethode", "Coulometrischen Methode" oder "Flammenemission" vorgenommen.

Zur Feststellung der Kohlenmonoxidkonzentration kommt bis jetzt nur die nichtdispersive Infrarotspektroskopie zur Anwendung.

Stickstoffdioxidmessungen werden diskontinuierlich nach

der "Saltzman-Methode" oder kontinuierlich ebenfalls nach der "Saltzman-Methode", "coulometrisch" oder nach Reduktion mittels "Chemilumineszenz" vorgenommen.

Stickstoffmonoxid wird entweder nach Oxidation zu NO_2 als solches oder direkt mittels Chemilumineszenz gemessen.

Zur Ozon- und Oxidantienbestimmung dient die "Neutralgepufferte KJ-Methode" oder die Messung der Chemilumineszenz der Reaktion von Ozon mit Äthylen.

Die Messung der Schwebstaubkonzentration erfolgt in den Ländern der Gemeinschaft vorwiegend durch Gravimetrie von auf Filtern angereicherten Aerosolproben oder mittels Messung der Lichtreflektion oder β -Strahlenabsorption durch diese Proben.

Neben spezifischen kolorimetrischen Methoden kommen die Atomabsorptionsspektrometer sowie die Röntgenfluoreszenzanalyse bei der Bestimmung verschiedener Metallkomponenten (vorwiegend Blei) des Aerosols zur Anwendung.

Zur Bestimmung organischer Komponenten haben sich seither keine allgemein gültigen Meßmethoden durchsetzen können mit Ausnahme der Benz-a-pyren-Bestimmung, wo sich die Dünnschichtchromatografie mit Fluoreszenzanalyse weitgehend durchgesetzt hat.

Tabelle 1 : Zusammenfassung der wichtigsten Meßmethoden.

Komponente	Diskontinuierl. od. kontinuierl. Methode	Untere Nachweisgrenze	Referenz Kapitel u. Literatur	Anwendung vorwiegend in	Preis (DM.)	Bemerkungen
SO ₂	disk. Kolorimetrie	1-5 µg/m ³	3.1.1.(1)	alle Länder der EG	--	als kont. Methode Preis ca. DM. 15.000.--
	disk. Säurebestimmung	---	3.1.1.(16, 17)	B, F, GB, I, NL		
	kont. Konduktometrie	30 µg/m ³	3.1.1.(14)	D	14.000.--	unspezifisch
	kont. Coulometrie	40 µg/m ³	3.1.1.----	D, NL, B	ca. 17.000.--	
	kont. Flammenemission	10 µg/m ³	3.1.1.----	USA, I, GB, D	ca. 19.000.--	
CO	kont. NDIR	0.5-1mg/m ³	3.1.3.(1)	alle Länder der EG	12.000.--	
NO ₂	disk. Kolorimetrie	2 µg/m ³	2.1.5.(1)	alle Länder der EG		als kont. Methode Preis ca. DM. 12.000.--
	kont. Coulometrie	20 µg/m ³	---	D	8.000.--	die Methode wird z. Zt in Ländern der EG eingeführt
	kont. Chemilumineszenz	10 µg/m ³	3.1.5.	USA	23.000.--	
NO	disk. Kolorimetrie	2 µg/m ³	3.1.6.(1)	alle Länder der EG		
	kont. Chemilumineszenz	10 µg/m ³	3.1.6.(4)	USA	23.000.--	die Methode wird z. Zt. in Ländern der EG eingeführt

Tabelle 1 : Zusammenfassung der wichtigsten Meßmethoden.

Komponente	Diskontinuierl. od. kontinuierl. Methode	Untere Nachweisgrenze	Referenz Kapitel u. Literatur	Anwendung vorwiegend in	Preis (DM.)	Bemerkungen
O ₃	disk. Kolorimetrie	20 µg/m ³	3.1.7.(1)	alle Länder der EG		
	kont. Chemilumineszenz	10 µg/m ³	3.1.7.(3)	USA	23.000.--	die Methode wird z. Zt in Ländern der EG eingeführt
Halogene	disk. Kolorimetrie	1 µg/m ³	3.1.9.			
	disk. Potentiometrie	1 µg/m ³	3.1.9.			
TSP	disk. Gravimetrie		3.2.1.1.	D		sehr unspezifisch
	disk. Lichtreflektion		3.2.1.1.(1.2)	B. F, GB, I		
	kont. Lichtreflektion	30 µg/m ³	3.2.1.2.(9)	USA, GB	ca. 16.000.--	sehr unspezifisch
	kont. β-Absorption	30 µg/m ³	3.2.1.1.(12)	D	24.000.--	
H ₂ SO ₄	disk. Titration	10 µg/m ³	3.2.3.1.(2)			unspezifisch, weitere Methoden werden z. Zt. entwickelt
	disk. Nephelometrie	0.1 µg/ml Lösung	3.2.3.1.(6)	D		
SO ₄ ²⁻	disk. Kolorimetrie	0.05 µg/ml Lösung	3.2.3.1.(11)			
	disk. Isotopenverdünnung	0.001 µg/ml Lösung	3.2.3.1.(10)	OECD		diese Methode wird z. Zt. eingeführt -3-

Tabelle 1 : Zusammenfassung der wichtigsten Meßmethoden.

Komponente	Diskontinuierl. od. kontinuierl. Methode	Untere Nachweisgrenze	Referenz Kapitel u. Literatur	Anwendung vorwiegend in	Preis (DM.)	Bemerkungen
Blei	disk. Röntgenfluoreszenz	ca. 0.6 µg SO ₄ ²⁻	3.2.3.1.(15)	OECD		
	disk. Kolorimetrie	0.001 µg/m ³	3.2.3.2.1.(2)			
	disk. AAS	0.001 µg/m ³	3.2.3.2.1.(3)	alle Länder der EG		
	disk. Röntgenfluoreszenz	0.01 µg/m ³	3.2.3.2.2.(5)	alle Länder der EG	ca. 100.000.--	
Benz-a-Pyren	disk. Dünnschichtchromatograph	0,2 µg	3.2.3.3.1.(4)	alle Länder der EG		
	Staubnieder-schlag		3.3.2.(3,5,7)	D, GB, USA		
	disk. Folien		3.3.2.(6)	F		

Weitere Komponenten wie H₂S, CO₂, Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ammoniak, H₂SO₄, HCl, Salze, Metalle, werden nur selten routinemäßig untersucht, weshalb die zugehörigen Meßmethoden nicht in die zusammenfassende Tabelle aufgenommen wurden. Diese und weitere, zum Teil noch unzureichend erprobte Methoden werden in den jeweiligen Kapiteln beschrieben.

VERTRIEBSSTELLEN

Alle von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften veröffentlichten Dokumente werden durch das Amt für amtliche Veröffentlichungen bei den nachstehenden Anschriften zu dem unten angegebenen Preis verkauft. Bei schriftlicher Bestellung bitte die genaue Referenz und den Titel des Dokumentes deutlich angeben.

DEUTSCHLAND (BR)

Verlag Bundesanzeiger
5 Köln 1 — Postfach 108 006
Fernschreiber : Anzeiger Bonn 08 882 595
Tel. (0221) 21 03 48
Postscheckkonto 834 00 Köln

BELGIEN

Moniteur belge — Belgisch Staatsblad
Rue de Louvain, 40-42 — Leuvenseweg 40-42
1000 Bruxelles — 1000 Brussel. — Tel. 12 00 26
CCP 50-80 — Postgiro 50-80

Nebenstelle :
Librairie européenne — Europese Boekhandel
Rue de la Loi 244 — Wetstraat 244
1040 Bruxelles — 1040 Brussel

GROßHERZOGTUM LUXEMBURG

*Amt für amtliche Veröffentlichungen
der Europäischen Gemeinschaften*
Case postale 1003 — Luxembourg 1
und 29, rue Aldringen, Bibliothek
Tel. 4 79 41 — CCP 191-90
Compte courant bancaire : BIL 8-109/6003/200

FRANKREICH

*Service de vente en France des publications
des Communautés européennes*
26, rue Desaix
75 Paris-15^e — Tel. (1) 306 5100
CCP Paris 23-96

ITALIEN

Libreria dello Stato
Piazza G. Verdi 10
00198 Roma — Tel. (6) 85 09
CCP 1/2640

Nebenstellen :
00187 Roma — Via del Tritone 61/A e 61/B
00187 Roma — Via XX Settembre (Palazzo
Ministero delle finanze)
20121 Milano — Galleria Vittorio Emanuele 3
80121 Napoli — Via Chiaia 5
50129 Firenze — Via Cavour 46/R
16121 Genova — Via XII Ottobre 172
40125 Bologna — Strada Maggiore 23/A

NIEDERLANDE

Staatsdrukkerij- en uitgeverijbedrijf
Christoffel Plantijnstraat
's-Gravenhage — Tel. (070) 81 45 11
Postgiro 42 53 00

GROßBRITANNIEN UND COMMONWEALTH

H.M. Stationery Office
P.O. Box 569
London S.E. 1

VEREINIGTE STAATEN VON AMERIKA

European Community Information Service
2100 M Street, N.W.
Suite 707
Washington D.C., 20 037

IRLAND

Stationery Office
Beggar's Bush
Dublin 4

SCHWEIZ

Librairie Payot
6, rue Grenus
1211 Genève
CCP 12-236 Genève

SCHWEDEN

Librairie C.E. Fritze
2, Fredsgatan
Stockholm 16
Post-Giro 193, Bank Giro 73/4015

SPANIEN

Libreria Mundi-Prensa
Castello 37
Madrid 1

ANDERE LÄNDER

*Amt für amtliche Veröffentlichungen
der Europäischen Gemeinschaften*
Case postale 1003 — Luxembourg 1
Tel 4 79 41 — CCP 191-90
Compte courant bancaire : BIL 8-109/6003/200

PREIS : BF 125.—