

**IMMISSIONSMESSUNGEN
ANORGANISCHER STICKSTOFF- UND
SCHWEFELVERBINDUNGEN MITTELS
IMPRÄGNIERTER FILTERPACKS**



**Immissionsmessungen anorganischer Stickstoff- und
Schwefelverbindungen mittels imprägnierter Filterpacks**

BE-101

Klagenfurt, Oktober 1997

Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie



Autoren

Haas Margarethe
Striedner Johannes

Projektmitarbeiter

Kragger Heidrun
Sacher Eva-Maria
Sarny Wolfgang
Singer Erich Johann
Wassermann Ulrike

Entwicklung und Herstellung des Steuergerätes zur Probenahme (siehe Abb. 4)

Sarny Wolfgang

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt, Spittelauer Lände 5, A-1090 Wien
Eigenvervielfältigung

© Umweltbundesamt, Wien, Oktober 1997
Alle Rechte vorbehalten (all rights reserved)
ISBN 3-85457-402-9

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG	1
2 MESSMETHODE MIT FILTERPACKS	2
3 FILTERPACKS	3
3.1 Aufbau der Filterpacks	3
3.2 Präparation der Filter.....	4
3.2.1 Teflonfilter	4
3.2.2 Alkalischer Filter	4
3.2.3 Saurer Filter	4
4 FELDMESSUNG.....	5
4.1 Beschreibung der Meßstelle.....	5
4.2 Technische Details.....	5
4.3 Meßdauer	6
5 ELUTION DER BESAUGTEN FILTER.....	8
5.1 Teflonfilter	8
5.2 Alkalischer Filter (KOH-Filter)	8
5.3 Saurer Filter (Citronensäurefilter).....	8
6 CHEMISCHE ANALYTIK.....	9
6.1 Analytische Parameter.....	9
7 AUSWERTUNG UND BERECHNUNG.....	10
7.1 Auswertung	10
7.2 Berechnung der einzelnen Komponenten in der Umgebungsluft	10
7.3 Qualitätssichernde Maßnahmen	12
8 ERGEBNISSE.....	13
9 VERGLEICH ZWISCHEN IMMISSIONSMESSSYSTEMEN - DISKUSSION	21
9.1 Vergleiche mit dem kontinuierlichen Meßsystem (OP SIS)	21
9.2 Vergleich mit Diffusionssammlern (Palmes-Röhrchen).....	23
10 ZUSAMMENFASSENGE DARSTELLUNG UND AUSBLICK	25
LITERATUR	
ANHANG	

EINLEITUNG

Die Methode der Messung von Luftschadstoffen mit Filterpackungen aus unterschiedlich imprägnierten Einzelfiltern ("Filterpacks") wird international gerne verwendet. Für die am EMEP-Programm über die Messung des Ferntransportes von Luftschadstoffen über Europa teilnehmenden Labors ist sie im Standardprogramm vorgesehen. Österreich ist am EMEP-Programm durch Messungen an drei nationalen Hintergrundmeßstellen beteiligt; an diesen Meßstellen werden Filterpacks derzeit nicht verwendet.

Die vorliegende Studie befaßt sich mit der Einführung der Filterpackmethode sowohl hinsichtlich der notwendigen Infrastrukturen vor Ort an einer EMEP-Meßstelle, als auch hinsichtlich der praktischen Einarbeitung im Labor (Präparation der Filterpacks, Vermeidung hoher Blindwerte, sicherer Transport, Analysen) und der Darstellung der Leistungsfähigkeiten dieser Methode.

Grundsätzlich ist diese in der Praxis leicht anzuwendende Methode geeignet, anorganische Stickstoff- und Schwefelkomponenten im gasförmigen und partikulären Zustand zu erfassen. Dadurch wird speziell für Schwefelverbindungen eine Bilanzierung hinsichtlich des Lufttransportes ermöglicht. Für die Schwefelverbindungen ist eine analytische Trennung zwischen partikulärer Herkunft und Gasphase möglich, für Stickstoffverbindungen können aufgrund von Disproportionierungen (Gase werden aus der bereits am Filter abgeschiedenen Partikelphase in unbekannter Menge freigesetzt und auf anderen Filtern miterfaßt) nur Summenwerte errechnet werden.

Gegenüber herkömmlichen kontinuierlichen Meßgeräten, die an den österreichischen Hintergrundmeßstellen verwendet werden, werden der Filterpackmethode drei wesentliche Vorteile zugeschrieben:

1. Die Methode ist bei Vorhandensein eines klimatisierten Meßcontainers kostengünstig zu betreiben.
2. Für Schwefelverbindungen eignen sich Filterpacks im besonderen Maße: die Genauigkeit soll auch bei geringsten Konzentrationen, wie sie in Hintergrundgebieten häufig auftreten, unübertroffen hoch sein.
3. Im Gegensatz zu kontinuierlichen Meßgeräten können auch partikuläre Verbindungen in der Luft erfaßt werden.

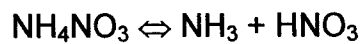
Dabei sind Filterpacks aber keineswegs als Ersatz für kontinuierliche Messungen anzusehen. Ein Meßintervall beträgt 24 Stunden, die zeitliche Auflösung ist also für manche lufthygienischen Meßprobleme zu gering. Das wichtige Schadgas NO_2 wird nicht erfaßt. Filterpacks wären daher an den EMEP-Meßstellen ergänzend zu betreiben.

Will man auch bei den Stickstoffkomponenten eine exakte analytische Trennung der gasförmigen und partikulären Anteile erreichen, müßten Denuder verwendet werden. Sie sind in der Anwendung wesentlich komplizierter zu betreiben als Filterpacks und benötigen in ihrer Grundversion ständige Aufsicht. Ein automatischer Betrieb über eine Woche erscheint nur schwer realisierbar. Deshalb sind Denuder im EMEP-Programm nicht routinemäßig vorgesehen. Sie sollten nur bei einzelnen speziellen Meßproblemen Anwendung finden. In dieser Studie wird auf Denudermessungen nicht näher eingegangen.

MESSMETHODE MIT FILTERPACKS

Die Schadstoffe werden auf hintereinandergeschalteten unterschiedlich beschichteten Filtern absorbiert (Filtermeßmethode). Die Grundzüge der Methode sind im EMEP-Manual for sampling and chemical analysis beschrieben (HANSSEN, 1996). Schwefeldioxid, Sulfat in Aerosolen, Aerosol und Gasanteil von Ammonium-, Nitrit- und Nitratverbindungen in der Umgebungsluft können mit einem Filterpack gleichzeitig erfaßt werden. Die Filterpacks sind mit drei verschiedenen Filtern beladen. Durch diese wird ein definiertes Volumen Umgebungsluft gesaugt. Die auf den Filtern absorbierten Schadstoffe werden in ionische Form überführt, quantitativ analysiert und auf die Konzentrationen in der Luft umgerechnet.

Nach dieser Methode wird Schwefeldioxid (SO₂) auf einem alkalisch imprägnierten Filter (KOH) absorbiert. Schwefeldioxid reagiert mit Kaliumhydroxid zu Kaliumsulfid. Oxidierende Substanzen in der Luft, z.B. Ozon, wandeln das Sulfid zu Sulfat um. Sulfat-Aerosole (SO₄²⁻) werden auf einem vorgeschalteten Teflonfilter abgefangen. Somit können die Schwefelkomponenten in der Luft in Aerosol und Gasanteil unterschieden werden. Eine Differenzierung in Aerosolanteile und Gase bei den Stickstoffkomponenten ist jedoch nicht möglich. Salpetersäure (HNO₃) im gasförmigen Zustand reagiert mit anderen atmosphärischen Bestandteilen zu Partikeln in Form von Nitraten. Wenn Ammoniumnitrat gebildet wird, ist diese Reaktion jederzeit reversibel. Die Verschiebung des Gleichgewichtes Aerosol - Gas ist abhängig von Temperatur und Luftfeuchte während der Messung.



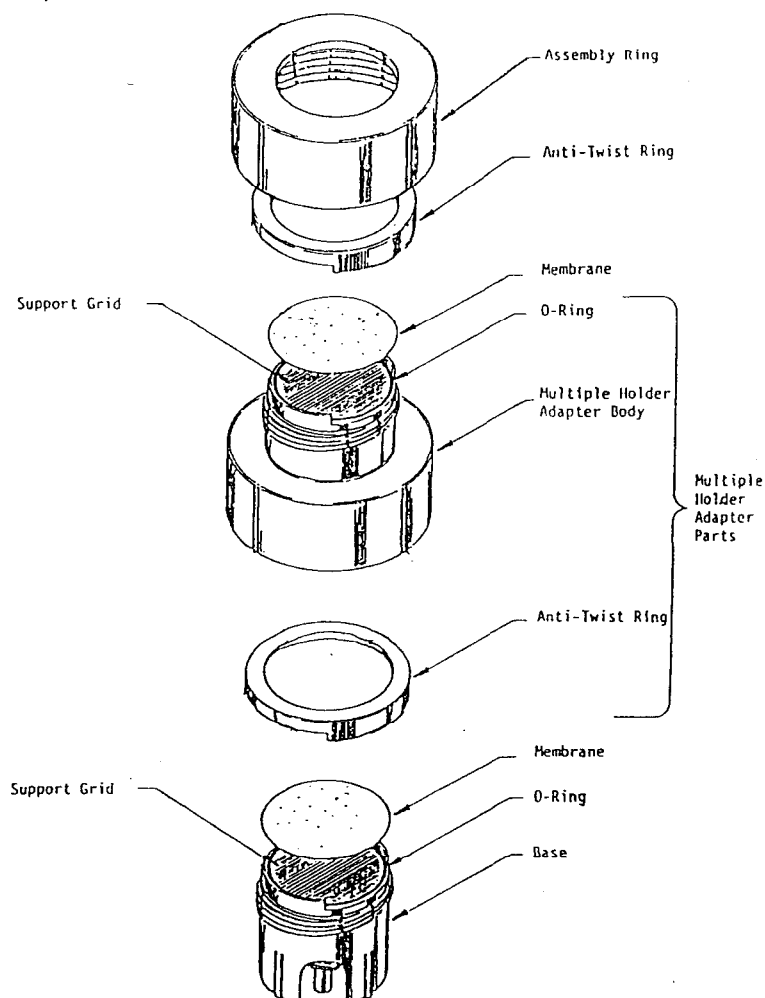
Die Aerosole werden am Teflonfilter, die säurebildenden Gase am alkalischen Filter absorbiert. Anschließend an den alkalischen Filter passiert der Luftstrom noch einen sauren Filter, an dem der gasförmige Ammoniak abgeschieden wird.

3 FILTERPACKS

3.1 Aufbau der Filterpacks

Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt im Aufbau eines Filterpacks mit dreistufiger Filteranordnung. An der Gaseintrittsstelle (1. Stufe) befindet sich der Teflonfilter zur Abscheidung der Aerosolkomponenten. In der Mitte (2. Stufe) ist der alkalische Filter für die Absorption der sauren Luftschadstoffe HNO_2 , HNO_3 und SO_2 eingebaut. Die dritte Stufe ist noch der saure Filter als Sammelmedium für NH_3 . Das Material der Filterhalter ist Polycarbonat, der als äußerst inerte Kunststoff keine Quelle für Kontaminationen oder Adsorption der zu bestimmenden Komponenten darstellt. Die einzelnen Teile der Filterhalter wurden gewaschen, mit deionisiertem Wasser gespült, laut NILU-Vorschrift zusammengestellt und die präparierten Filter eingesetzt. Für das Zusammenschrauben der einzelnen Filterhalter wurde ein spezielles Werkzeug (NILU Filterholder, Prospekt siehe Anhang) verwendet, um ein Drehmoment von 10-15 Nm zu erreichen. Damit werden undichte Stellen in den Filterpacks vermieden. Die Gaseintrittsöffnung wurde mit dem Deckel, der Pumpenansatz mit einem Schraubverschluß verschlossen. Es wurden Serien für eine Woche mit zusätzlich einem Blindwert vorbereitet. Bis zur Exposition wurden die präparierten Filterpacks im Kühlschrank gelagert.

Abb. 1: Aufbau eines Filterpacks (Ausschnitt)



Präparation der Filter

Teflonfilter

Material: Zefluor 1 µm, Ø 47 mm, Prod. P5PLO47, Firma Gelman Sciences Inc., Ann Arbor, Michigan 48106

Die Teflonfilter wurden direkt aus der Originalpackung ohne Reinigung und Beschichtung in die Packs eingesetzt.

Alkalischer Filter

Material: Papierfilter, Schwarzband 589, Ø 45mm, Schleicher und Schüll, Postfach 4, D-3354 Dassel

Reinigung: Die Filter wurden in 0,1M K₂CO₃-Lösung eine Minute geschwenkt, anschließend in Reinstwasser dreimal ausgespült. Die gewaschenen Filter wurden auf einer Petrischale aufgelegt und im Trockenschrank bei 50°C 15 Minuten getrocknet

Beschichtung: 300 µl der Beschichtungslösung (1M KOH in Methanol + 10 % (v/v) Glycerin) wurden auf einen Filter zentral aufgetropft, 30 Minuten im Abzug getrocknet und in luftdicht verschließbaren Kunststoffsäckchen verpackt. Die Zugabe von Glycerin verbessert die Sammelrate bei niedriger Luftfeuchtigkeit.

Saurer Filter

Material: Papierfilter, Schwarzband 589, Ø 45mm, Schleicher und Schüll, Postfach 4, D-3354 Dassel

Reinigung: Die Filter wurden in 0,1M Citronensäure eine Minute geschwenkt, danach in Reinstwasser dreimal ausgespült. Die gewaschenen Filter wurden 15 Minuten bei 50 °C getrocknet.

Beschichtung: 300 µl der Beschichtungslösung (1M Citronensäure in Methanol) wurden auf einen Filter zentral aufgetropft. Die Filter wurden 30 Minuten im Abzug getrocknet und in luftdicht verschließbaren Kunststoffsäckchen verpackt.

Verwendete Materialien und Reagenzien

Reinstwasser: MilliQ- Reinstwasseraufbereitungsanlage, 18,2 MΩ, Fa. Millipore

Deionisiertes Wasser: Miele Aqua Purificator 67749

Trockenschrank: Heraeus UT6060

Kaliumcarbonat z.A, Merck 4928

Kaliumhydroxid Plätzchen z.A., Merck 5033

Citronensäure-Monohydrat z.A., Merck 244

Methanol Riedel de Haën 32213

Glycerin puriss. p a. Fluka 49770

FELDMESSUNG

Beschreibung der Meßstelle

Für die Besaugung der Filterpacks wurde Vorhegg ausgewählt. An dieser Meßstelle befindet sich ein Luftmeßkontainer des Umweltbundesamtes. Der Kontainer steht auf einem Südhang oberhalb des Marktes Kötschach-Mauthen am Eingang des Kärntner Lesachtales. Hinsichtlich der Luftschadstoffe ist diese Region als Hintergrundmeßstelle einzuordnen. In diesem Gebiet steht seit Beginn dieses Jahres auch eine EMEP-Meßstelle für nasse Deposition.

Technische Details

Die Filterpacks wurden hängend, d. h. Gaseintritt von unten in die Schutzglocken eingebaut (Abb. 3). Für 24-Stundenmittelwerte wird ein Ansaugvolumen von ca. 20 m³ empfohlen. Die Filterpacks wurden an einer Reeling am Dach des Meßkontainers installiert, der Gasstrom wurde über Teflonleitungen in den Meßkontainer geführt, wo ein Modul - bestehend aus Umschaltventilen, Zeitsteuerung, Pumpen und Gaszähler - für die Ansaugung und korrekte Erfassung der jeweils angesaugten Volumina sorgte (Abb. 2a und 2b).

Abb. 2a: Aufbau der Probenahmeverrichtung. Foto siehe Abb. 4

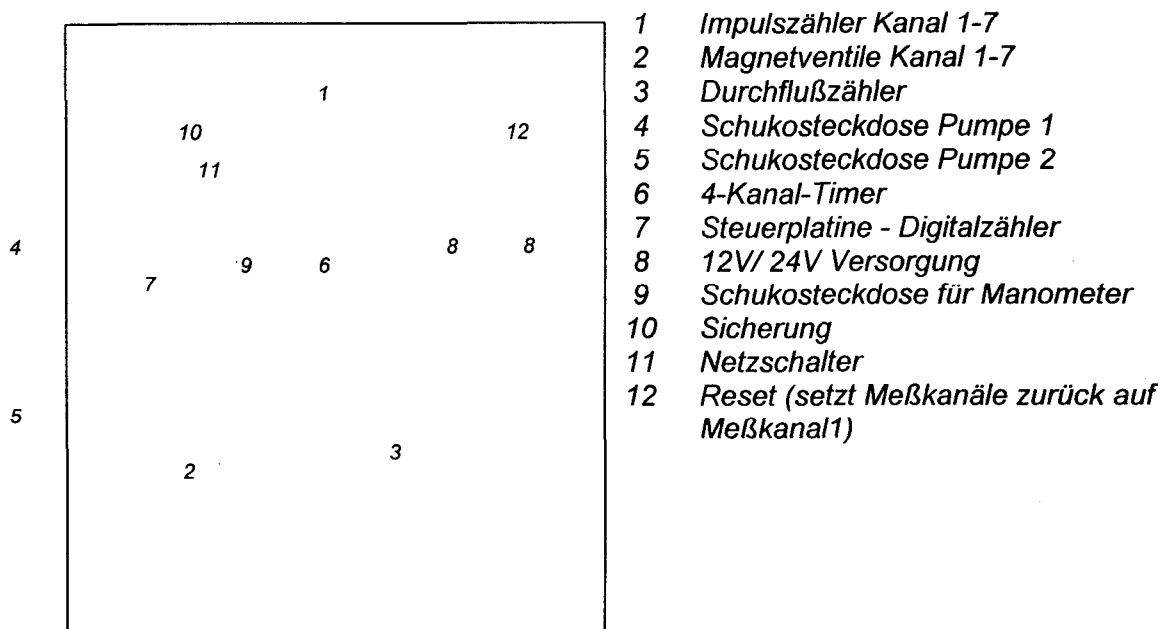
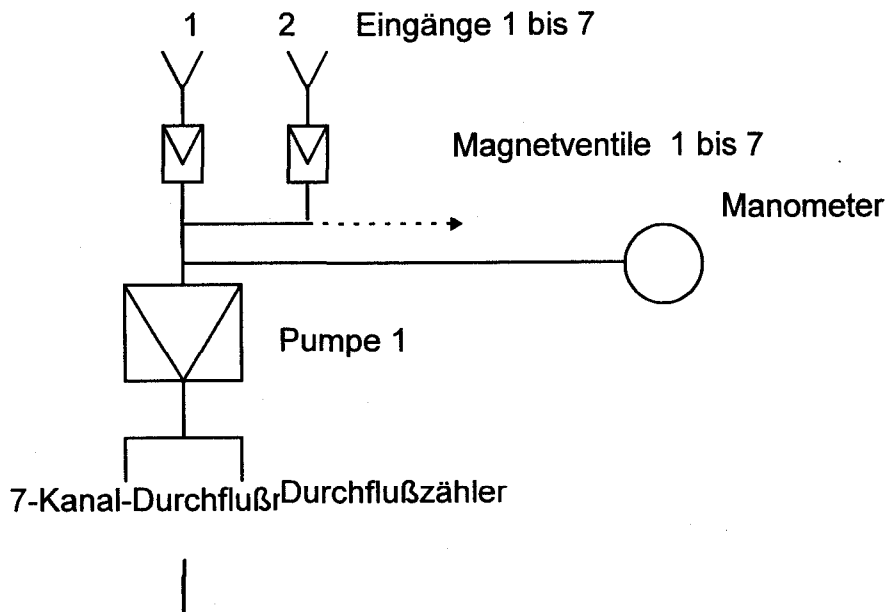


Abb. 2b: Probenahmeverrichtung, Pneumatik



Meßdauer

Es wurden Serien für jeweils eine Woche vorbereitet. 8 Filterpacks wurden in die Ansaugvorrichtung eingebaut. Je ein Filterpack wird während 24 Stunden im Luftstrom besaugt. Zusätzlich wurde ein Filterpack pro Woche als Parallelwert an einem beliebigen Tag mitbesaugt. Ein Pack wurde als Blindwert zurückbehalten.

Abb. 3: Glocken mit den Filterpacks am Dach des Meßcontainers.

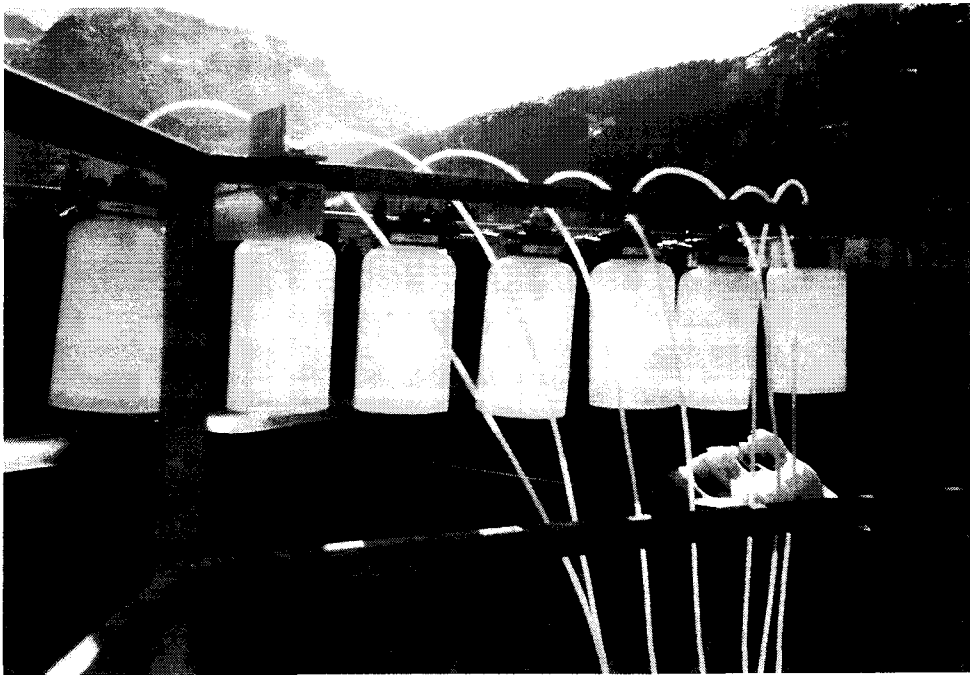
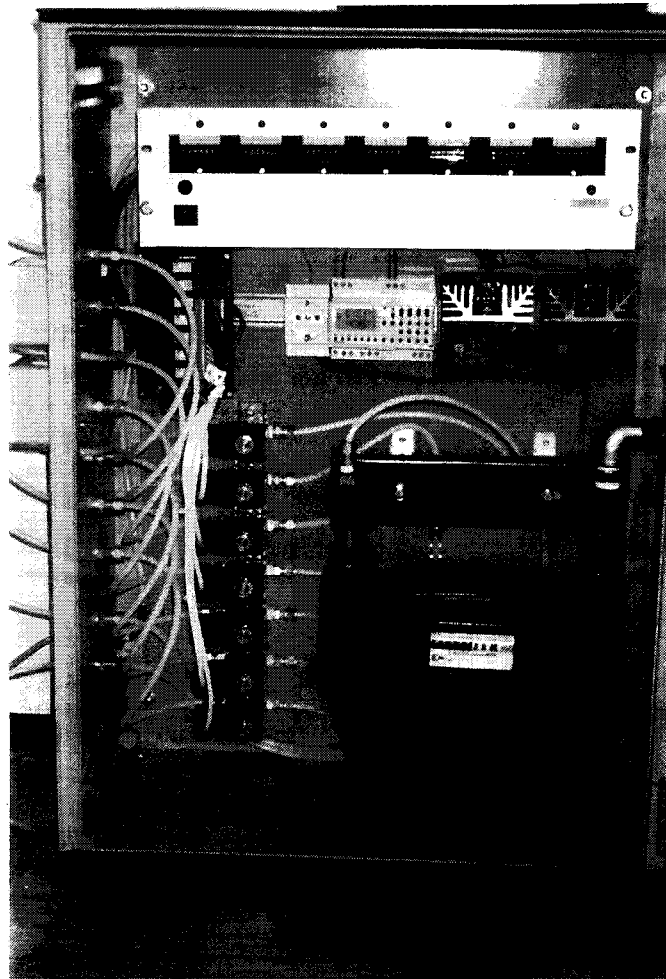


Abb. 4: Modul im Meßcontainer.



ELUTION DER BESAUGTEN FILTER

Die Filterpacks wurden im Labor mit dem NILU-Werkzeug in die drei Stufen zerlegt, die Filter mit einer Pinzette entnommen, gefaltet und in verschließbare PE-Röhrchen von 10 ml Nenninhalt überführt.

Teflonfilter

Die Röhrchen mit den Teflonfiltern wurden mit je 6 ml Reinstwasser 30 Minuten im Ultraschallbad verschlossen extrahiert, und weitere zwei Stunden vor der Analyse unter häufigem Schütteln bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Eluat wurde auf Anionen und Kationen ionenchromatografisch analysiert.

Alkalischer Filter (KOH-Filter)

Die Extraktion der Schadstoffe aus den Filtern erfolgte mit je 6 ml Reinstwasser unter sorgfältigem Schütteln bei Raumtemperatur. Vorsichtiges Schütteln im Extraktionsschritt ist notwendig, um den Verlust von Faserteilchen aus den Papierfiltern zu vermeiden. Nach einer Standdauer von mindestens zwei Stunden wurden im Eluat die Anionen mittels Ionenchromatografie quantitativ bestimmt.

Saurer Filter (Citronensäurefilter)

Die Citratfilter wurden mit je 6 ml 0,01 M HNO_3 mindestens 2 Stunden unter sorgfältigem Schütteln in den verschließbaren PE-Röhrchen extrahiert. Anschließend wurde im Eluat Ammoniumstickstoff ionenchromatografisch untersucht.

Verwendete Materialien und Reagenzien

PE-Röhrchen: 10 ml mit Schraubverschluß

Reinstwasser: MilliQ- Reinstwasseraufbereitungsanlage, 18,2 M Ω , Fa. Millipore

Ultraschallbad: Sonorex Super DK 514 B-P, Fa. Bandelin electronic

Salpetersäure 65%, Merck

CHEMISCHE ANALYTIK

Analytische Parameter

Analysengerät

Dionex 4500i Ionenchromatograf mit Mikromembransuppression

Anionenanalyse

Teflonfilter und alkalischer Filter (KOH-Filter)

Detektoren: Leitfähigkeitsdetektor CDM-II; UV-Detektor VDM-II , 220 nm (Fa. Dionex)

Säulen: Vorsäule IonPac AG4A-SC und Hauptsäule IonPac AS4A-SC (Fa. Dionex)

Eluent: 1,8 mM Na₂CO₃ / 1,7 mM NaHCO₃ (Fluka MicroSelect)

Suppression: AMMS-II Suppressor, Fa. Dionex, Regeneration mit 13 mN H₂SO₄ (5 ml/ Min), Merck z.A.

Probenschleife: 200 µl

Kationenanalyse

Teflonfilter und saurer Filter (Citronensäurefilter)

Detektoren: Leitfähigkeitsdetektor CDM-II (Fa. Dionex)

Säulen: IonPac CG12 Guard Column- und IonPac CS12 Analytical Column (Fa. Dionex)

Eluent: 18,5 mM Methansulfonsäure (Fluka puriss.)

Suppression: CSRS-I Self Regenerating Suppressor, Fa. Dionex

Probenschleife: 50 µl

AUSWERTUNG UND BERECHNUNG

Auswertung

Aus den Chromatogrammen der Standardlösungen wurden mittels Gerätesoftware quadratische Kalibrationskurven erstellt. Die Identifizierung der Ionen erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten der Probe und der Kalibrationslösung.

Von den erhaltenen Konzentrationen der Anionen und Kationen auf den einzelnen Filtern wurden die Blindwerte abgezogen und die Werte auf die gewünschten Luftschadstoffe umgerechnet.

Anionen:

Im Eluat des Teflonfilters und des alkalischen Filters wurden Sulfat mit dem Leitfähigkeitsdetektor, Nitrit und Nitrat mit dem UV-Detektor bestimmt.

Kationen:

Für die Berechnung wurde die Konzentration des Ammoniumstickstoffes am Teflonfilter und sauren Filter herangezogen.

Berechnung der einzelnen Komponenten in der Umgebungsluft

Die Konzentration von Sulfat im Aerosol als $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ wurde mit nachstehender Formel berechnet:

$$C = a \cdot f \cdot v_1 / v_2$$

$a = \text{SO}_4^{2-}$ (mg. l^{-1}) im Teflonfiltereluat abzüglich des Blindwertes

$f =$ Umrechnungsfaktor von Sulfat auf $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ (0,3338)

$v_1 =$ Volumen des Eluates (6 ml)

$v_2 =$ Ansaugvolumen in m^3

Die Berechnung von gasförmigem SO_2 als $\text{SO}_2\text{-S}$ in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ erfolgte nach folgender Formel:

$$C = a \cdot f \cdot v_1 / v_2$$

$a = \text{SO}_4^{2-}$ (mg. l^{-1}) im Teflonfiltereluat abzüglich des Blindwertes

$f =$ Umrechnungsfaktor Sulfat auf $\text{SO}_2\text{-S}$ (0,3338)

$v_1 =$ Volumen des Eluates (6 ml)

$v_2 =$ Ansaugvolumen in m^3

Für den Gesamtschwefel $\text{SO}_x\text{-S}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) wurden die $\text{SO}_2\text{-S}$ -Konzentrationen vom Teflonfilter und die $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ -Konzentrationen vom alkalischen Filter addiert.

Die Konzentration von $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) in der Umgebungsluft (gasförmig und partikulär) wurde mit folgender Formel berechnet:

$$C = a \cdot g \cdot v_1 / v_2$$

$a = \text{NO}_3^-$ (mg. l⁻¹) im Eluat vom Teflonfilter und alkalischen Filter abzüglich des Blindwertes

$g =$ Umrechnungsfaktor Nitrat auf NO_3^- -N (0,2259)

$v_1 =$ Volumen des Eluates (6 ml)

$v_2 =$ Ansaugvolumen in m³

Analog zu NO_3^- -N erfolgte die Berechnung von NO_2^- -N ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) in der Umgebungsluft:

$$C = a \cdot h \cdot v_1 / v_2$$

$a = \text{NO}_2^-$ (mg. l⁻¹) im Eluat vom Teflonfilter und alkalischen Filter abzüglich des Blindwertes

$h =$ Umrechnungsfaktor Nitrit auf NO_2^- -N (0,3045)

$v_1 =$ Volumen des Eluates (6 ml)

$v_2 =$ Ansaugvolumen in m³

Die Konzentration von NH_x -N ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) in der Umgebungsluft (gasförmig als NH_3 und partikulär als NH_4^+) wurde mit folgender Formel berechnet:

$$C = a \cdot v_1 / v_2$$

$a = \text{NH}_4^+$ -N (mg. l⁻¹) im Eluat des Teflonfilters und sauren Filters abzüglich des Blindwertes

$v_1 =$ Volumen des Eluates (6 ml)

$v_2 =$ Ansaugvolumen in m³

Qualitätssichernde Maßnahmen

Um die Qualität dieses neu einzuführenden Luftmeßsystems zu prüfen und vergleichende Auswertungen zu ermöglichen, wurden folgende Maßnahmen ergriffen:

- 1 x wöchentlich Parallelbesaugung von Filterpacks
- Kontrollstandards zur Sicherung der einwandfreien Funktion von Analysengeräten
- Testläufe zur Ermittlung von 24-h-Ansaugvolumina und Druckabfällen über den Filterpack
- Zeitgleiche kontinuierliche Messungen (OP SIS-System, differenzoptische Absorptions-Spektrometrie, Messung entlang eines mehrere hundert Meter langen Luftweges von einer Hangseite zur anderen über den Talboden hinweg; das bedeutet, es werden zum Großteil Luftschichten durchmessen, die nicht knapp über dem Boden liegen!) Das in Vorhegg betriebene OP SIS-System mißt die Parameter NO_2 und SO_2 , ein direkter Vergleich mit den Filterpacks ist daher nur bei SO_2 möglich.
- Zeitgleiche Messungen mit Diffusionssammlern
- Auswertung von Parallelwerten unter Angabe der Relativ-Standardabweichung (RSD, Tab.1)
- grafische Auswertungen von Vergleichsmessungen in Form von Zeitreihen

ERGEBNISSE

Die erste Meßperiode lag im Frühjahr (2.3.1996 bis 19.4.1996). Eine zweite Meßperiode folgte vom 28.8.1996 bis 7.10.1996. Die gemessenen Werte waren erwartungsgemäß sehr niedrig. Im Mittel lagen die Konzentrationen von Sulfat im Aerosol und SO₂-Gas unter 1 µg.m⁻³. Bei NO_x-N wurden im Durchschnitt nur 0,35 µg.m⁻³ und NH₃-N 1,16 µg.m⁻³ gemessen. In Abb. 5 und 6 sind die Summen von Aerosol und Gasanteil der Stickstoff-, Schwefel- und Ammoniumkomponenten in der Umgebungsluft als Tagesmittelwerte grafisch dargestellt

In Tab. 1 sind die Mittelwerte der einzelnen Komponenten für die 2 Meßserien dargestellt. Die gemessenen Konzentrationen in der zweiten Meßperiode waren bei allen Komponenten geringer.

Tab.1: Mittlere Schadstoffkonzentrationen in den zwei Meßperioden und relative Standardabweichung (RSD).

		NO₂⁻-N Teflon µg.m ⁻³	NO₂⁻-N Teflon RSD%	NO₂⁻-N KOH µg.m ⁻³	NO₂⁻-N KOH RSD%
1.	Mittelwert	0,003	51	0,06	23
Serie					
2.	Mittelwert	0,002	27	0,02	22
Serie					
		NO₃⁻-N Teflon µg.m ⁻³	NO₃⁻-N Teflon RSD%	NO₃⁻-N KOH µg.m ⁻³	NO₃⁻-N KOH RSD%
1.	Mittelwert	0,23	18	0,20	13
Serie					
2.	Mittelwert	0,03	22	0,11	13
Serie					
		SO₄²⁻-S Teflon µg.m ⁻³	SO₄²⁻-S Teflon RSD%	SO₂-S KOH µg.m ⁻³	SO₂-S KOH RSD%
1.	Mittelwert	1,13	31	1,48	6
Serie					
2.	Mittelwert	0,39	56	0,23	9
Serie					
		NH₄⁺-N Teflon µg.m ⁻³	NH₄⁺-N Teflon RSD%	NH₃-N Citrat µg.m ⁻³	NH₃-N Citrat RSD%
1.	Mittelwert	1,07	32	0,45	22
Serie					
2.	Mittelwert	0,32	59	0,37	15
Serie					

Abb. 5: Filterpack. Summe Aerosol und Gas der Schwefel-, Stickstoff- und Ammoniumkomponenten in der Umgebungsluft. Tagesmittelwerte, Serie 1, März bis April 1996

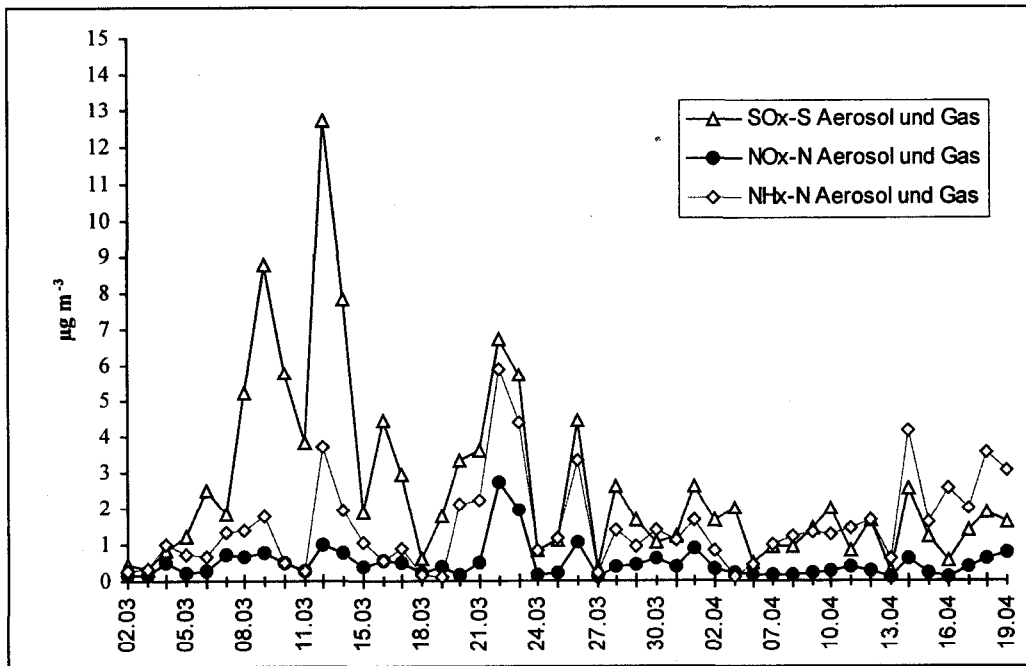
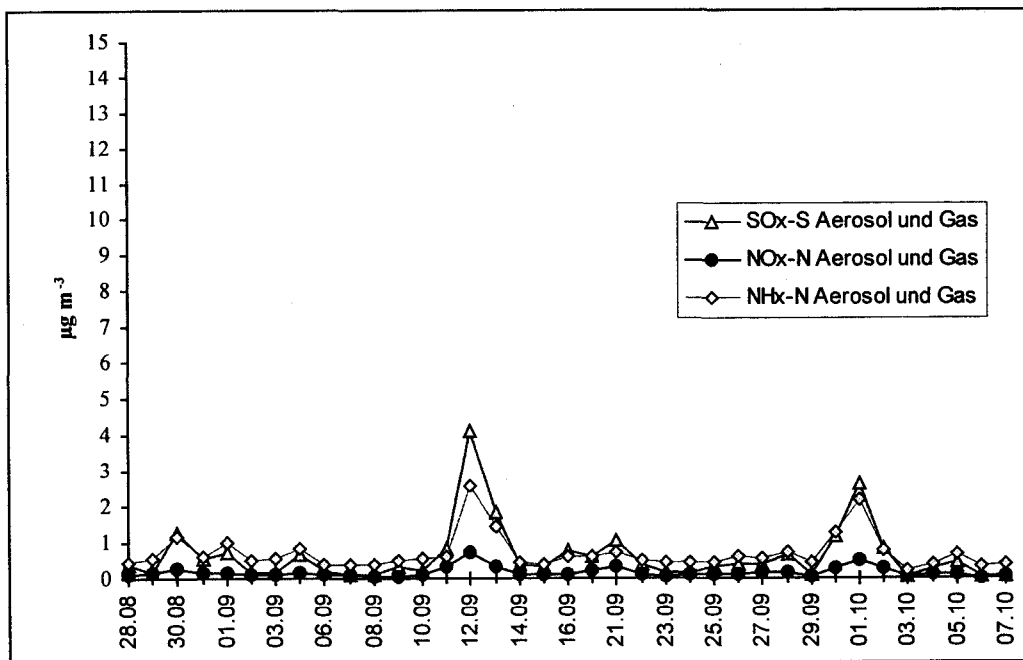


Abb. 6: Filterpack. Summe Aerosol und Gas der Schwefel-, Stickstoff- und Ammoniumkomponenten in der Umgebungsluft. Tagesmittelwerte, Serie 2, August bis Oktober 1996



In Abb. 7 und 8 ist das Verhältnis Aerosol Sulfat und Gas SO_2 während der zwei Meßserien grafisch dargestellt. Im Durchschnitt sind in Vorhegg die Schwefelkomponenten während dieser zwei Meßperioden zur einen Hälfte als Gas und zur anderen als Aerosol vorhanden.

In Abb. 9 bis Abb. 14 werden der gemessene Anteil Aerosol am Teflonfilter und der gasförmigen Komponente am alkalischen Filter von NO_3^- -N bzw. NO_2^- -N sowie der Anteil des Aerosol NH_4^+ und Gas NH_3 , grafisch dargestellt. Eine Aussage über das tatsächliche Verhältnis Aerosol - Gas in der Umgebungsluft kann mit dieser Methode nicht geliefert werden.

In Abb. 15 und 16 ist der Anteil von NO_2^- -N und NO_3^- -N am NO_x -N während der zwei Meßperioden grafisch dargestellt. Im Mittel liegen rund 86% der NO_x -Werte als NO_3^- -N vor.

Auf den Seiten 16 bis 20 folgen die Abb. 7 bis 16.

Abb. 7: Filterpack. Anteil Aerosol SO_4^{2-} -S und Gas SO_2 -S am Gesamtschwefel in der Umgebungsluft. Tagesmittelwerte Serie 1, März bis April 1996.

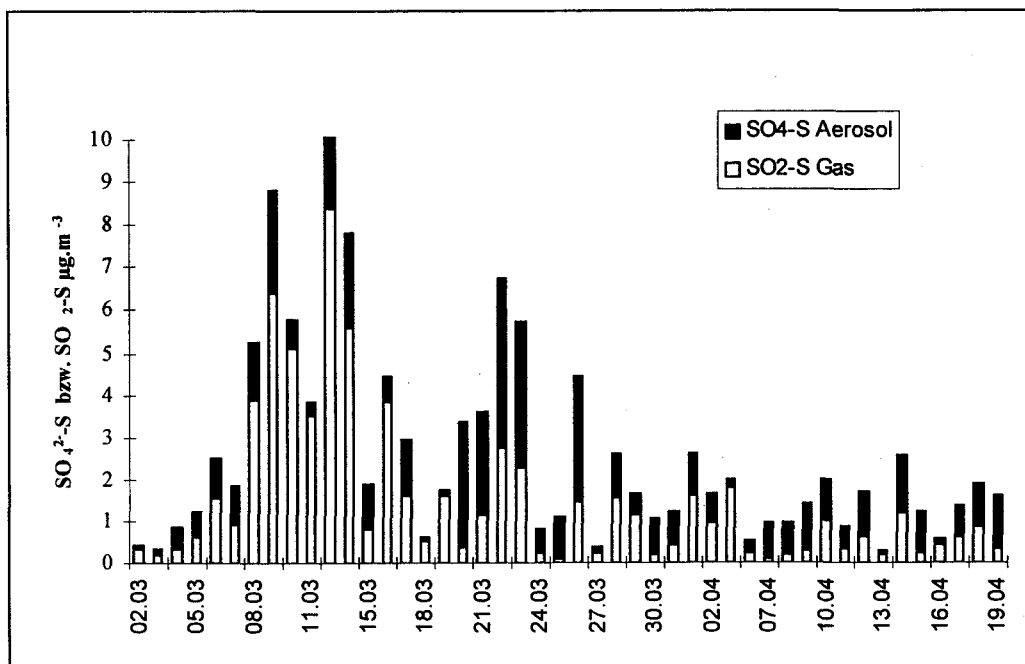


Abb. 8: Filterpack. Anteil Aerosol SO_4^{2-} -S und Gas SO_2 -S am Gesamtschwefel in der Umgebungsluft. Tagesmittelwerte Serie 2, August bis Oktober 1996.

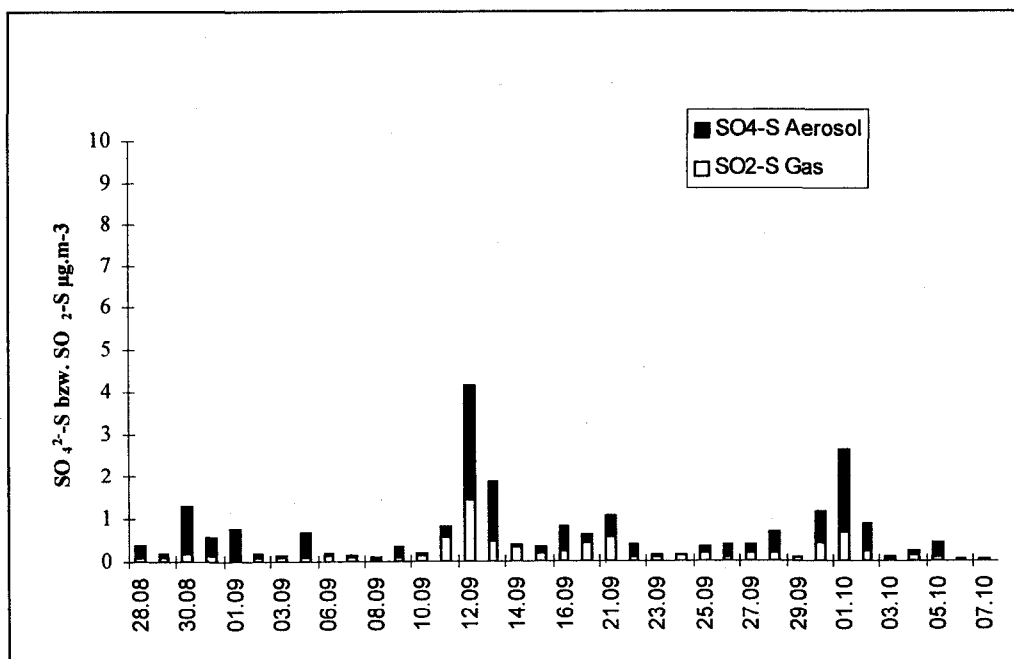


Abb. 9: Filterpack. Gemessener Anteil Aerosol $\text{NO}_2\text{-N}$ und Gas $\text{HNO}_2\text{-N}$ in der Umgebungsluft. Tagesmittelwerte Serie 1, März bis April 1996.

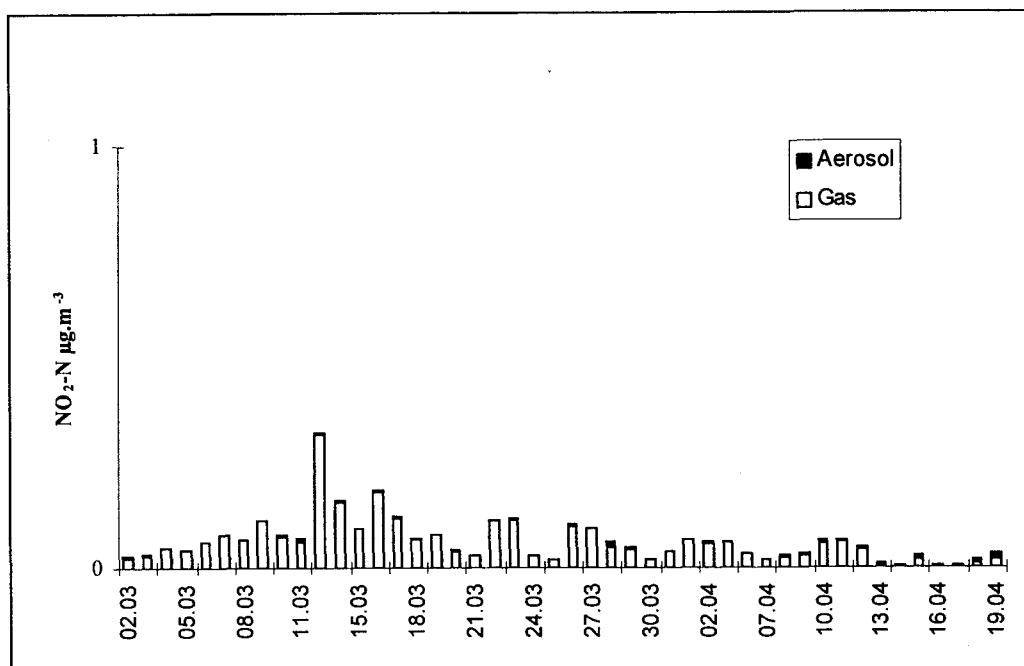


Abb. 10: Filterpack. Gemessener Anteil Aerosol $\text{NO}_2\text{-N}$ und Gas $\text{HNO}_2\text{-N}$ in der Umgebungsluft. Tagesmittelwerte Serie 2, August bis Oktober 1996.

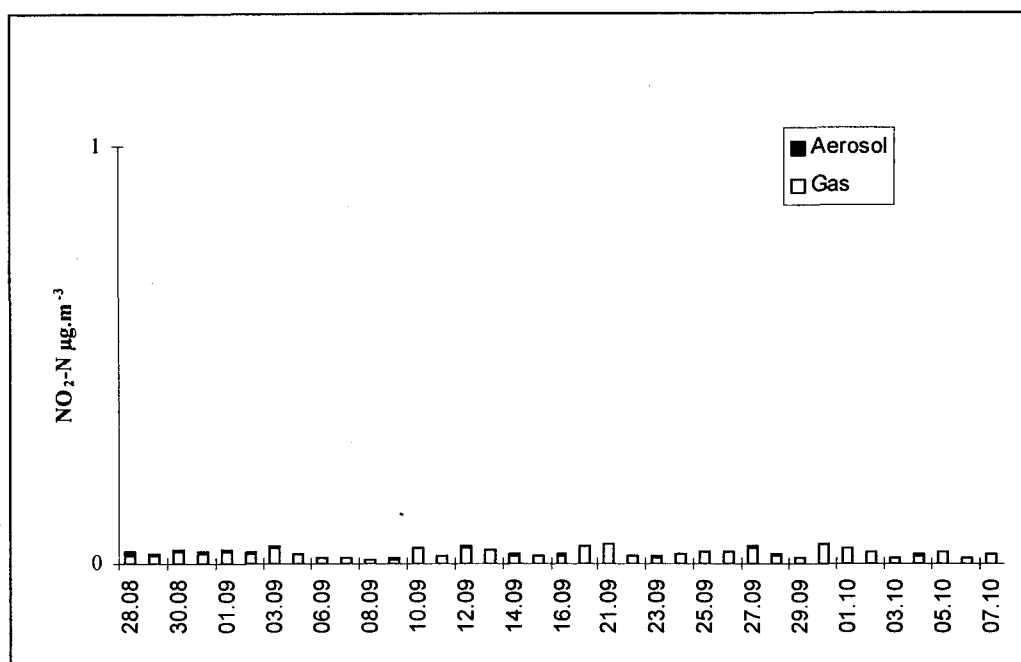


Abb. 11: Filterpack. Gemessener Anteil Aerosol NO_3^- -N und Gas HNO_3 -N in der Umgebungsluft. Tagesmittelwerte Serie 1, März bis April 1996.

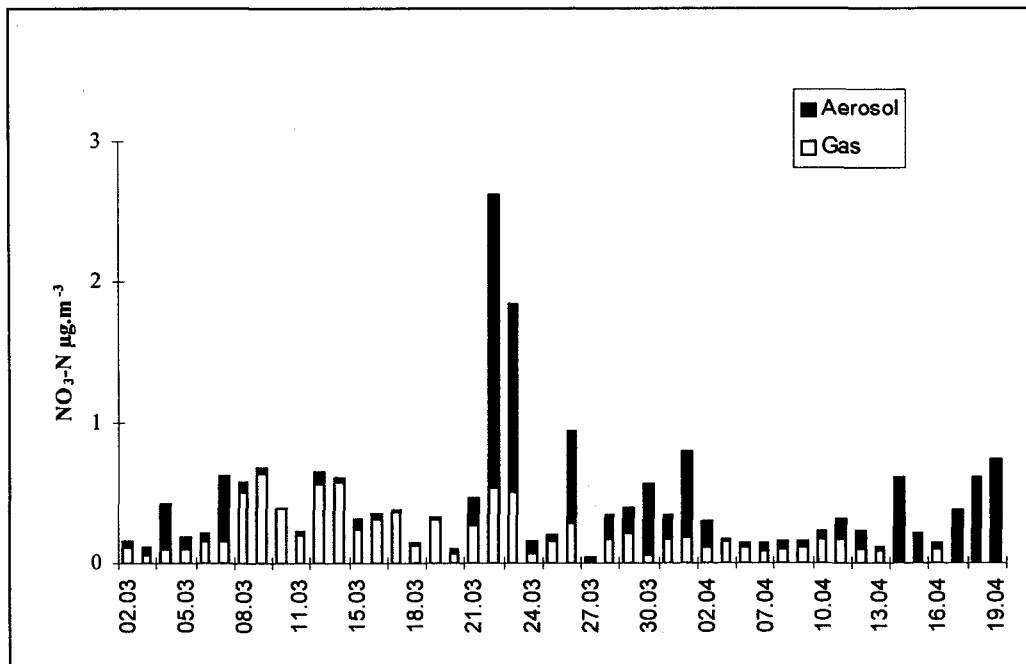


Abb. 12: Filterpack. Gemessener Anteil Aerosol NO_3^- -N und Gas HNO_3 -N in der Umgebungsluft. Tagesmittelwerte Serie 2, August bis September 1996.

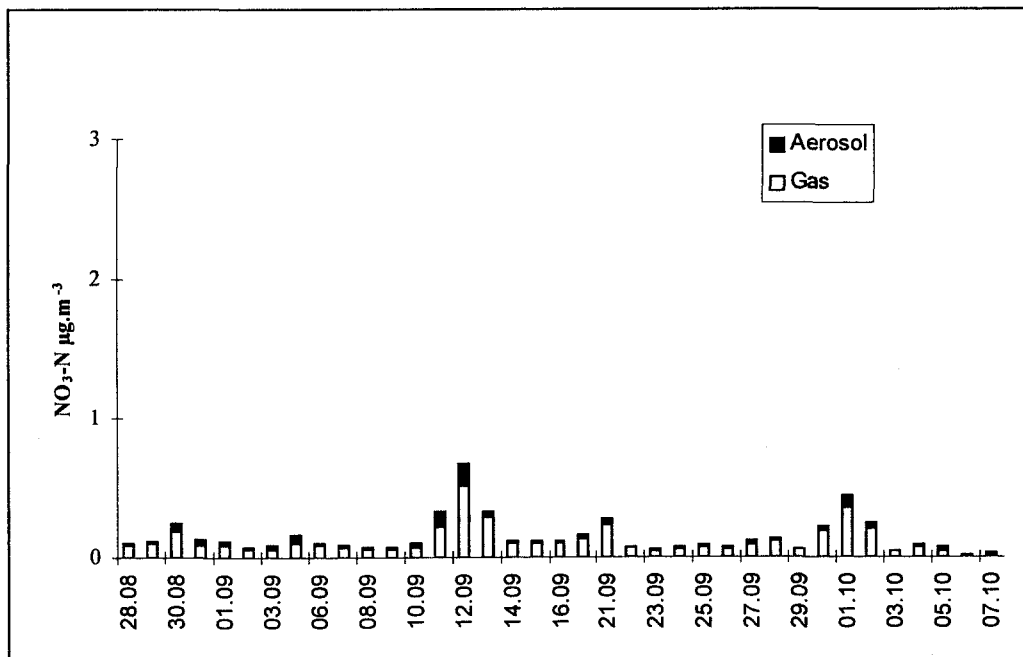


Abb. 13: Filterpack. Gemessener Anteil Aerosol $\text{NH}_4^+\text{-N}$ und Gas $\text{NH}_3\text{-N}$ in der Umgebungsluft. Tagesmittelwerte Serie 1, März bis April 1996.

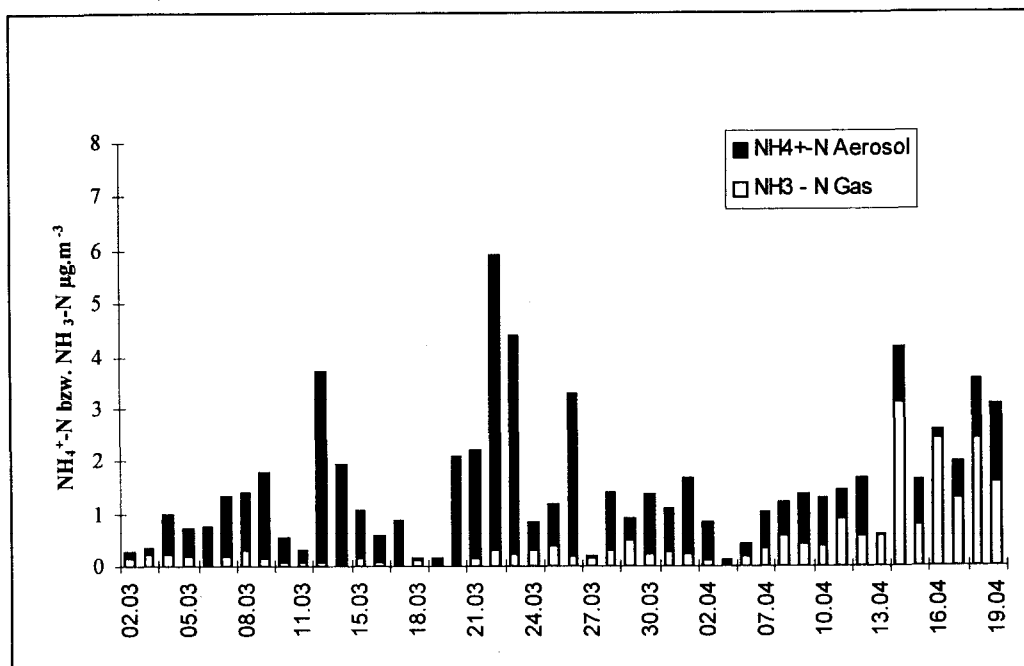


Abb. 14: Filterpack. Gemessener Anteil Aerosol $\text{NH}_4^+\text{-N}$ und Gas $\text{NH}_3\text{-N}$ in der Umgebungsluft. Tagesmittelwerte Serie 2, August bis September 1996.

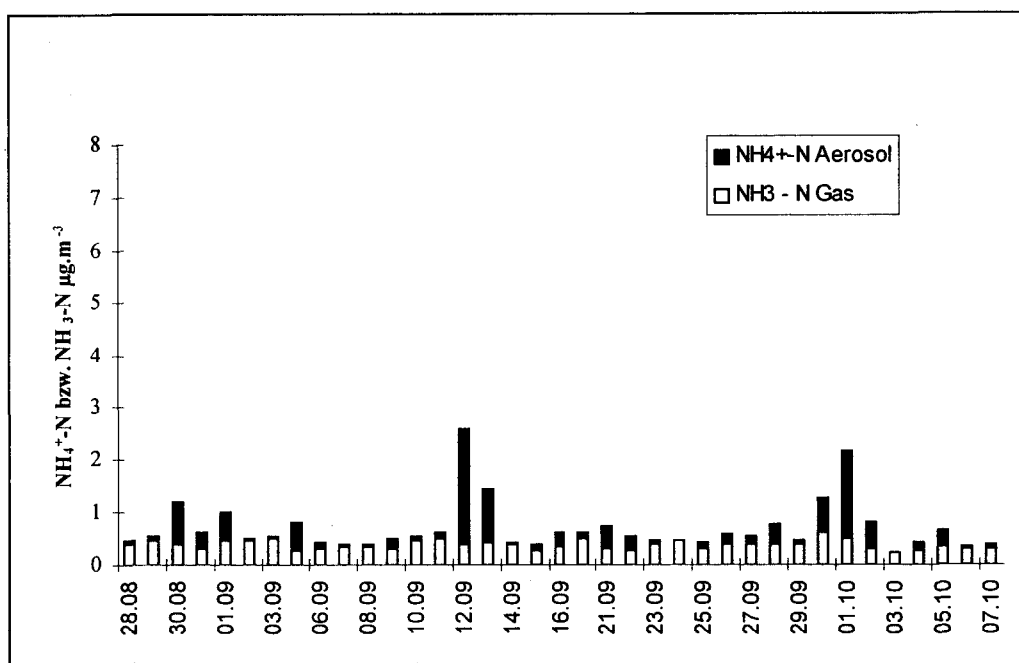


Abb. 15: Filterpack. Gemessenes Verhältnis NO_3^- -N und NO_2^- -N (Aerosol und Gas) am NO_x -N in der Umgebungsluft. Tagesmittelwerte Serie 1, März bis April 1996.

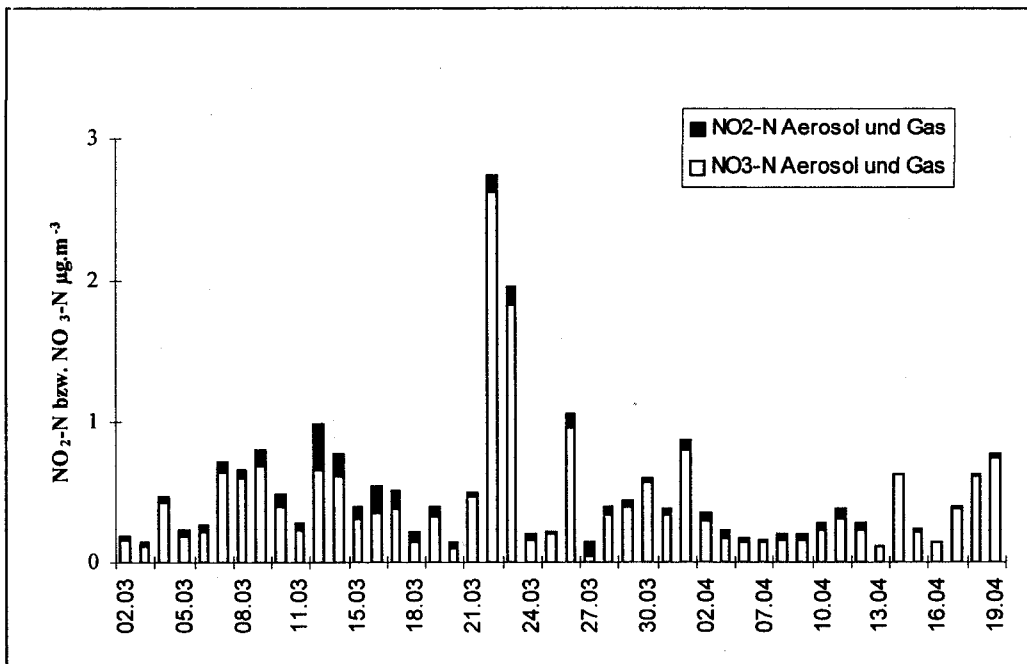
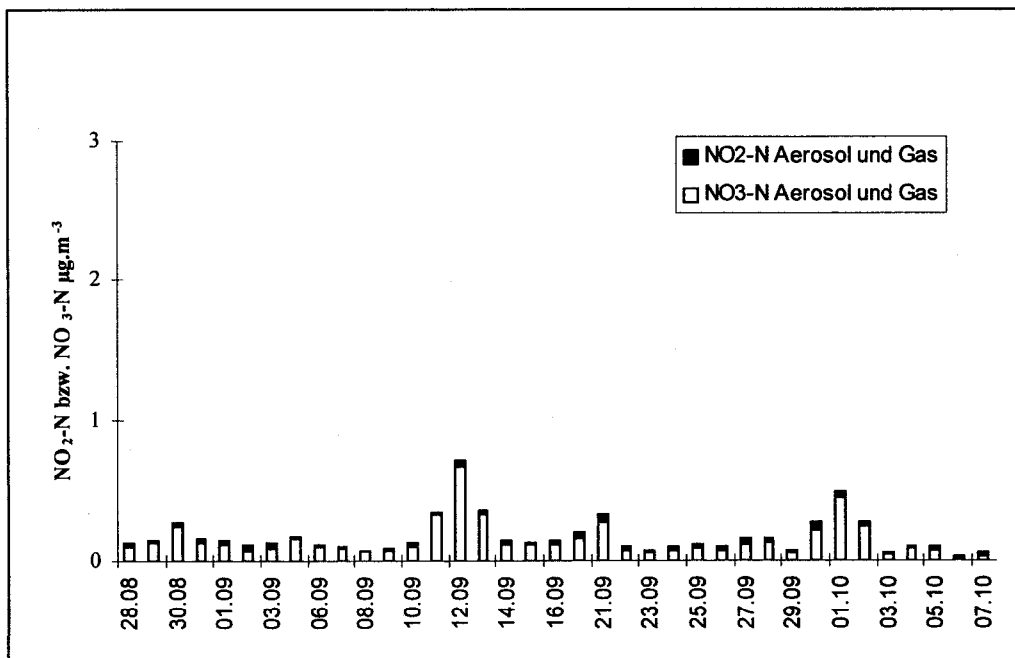


Abb. 16: Filterpack. Gemessenes Verhältnis NO_3^- -N und NO_2^- -N (Aerosol und Gas) am NO_x -N in der Umgebungsluft. Tagesmittelwerte Serie 2, August bis September 1996.



VERGLEICH ZWISCHEN IMMISSIONSMESSSYSTEMEN - DISKUSSION

Vergleiche mit dem kontinuierlichen Meßsystem (OPSIS)

Vergleiche mit dem OPSIS sind nur in der 1. Meßperiode möglich. Für die 2. Meßserie stehen auf Grund technischer Probleme am Gerät nur einzelne Daten zur Verfügung, so daß eine Auswertung nicht sinnvoll war. Abb. 17 zeigt den Verlauf der SO₂-S Konzentration in der Luft von März bis April gemessen mit den Filterpacks und dem kontinuierlichen Meßsystem. Die Übereinstimmung ist vor allem bei den höheren Meßwerten zufriedenstellend. Die maximalen Konzentrationen Mitte März werden von den Filterpacks bestätigt.

Der Vergleich Filterpack - Opsis bei den Stickstoffkomponenten bringt deutlich niedrigere Werte für den Filterpack (Abb. 18). Selbst wenn man alle Stickstoffkomponenten (NO_x-N vom Teflonfilter und alkalischen Filter) addiert, liefert das OPSIS noch deutlich höhere Daten (Abb. 19). Das bedeutet, daß das gasförmige NO₂ (OPSIS-Messung) alle mittels Filterpack erfassbaren Stickoxidkomponenten mengenmäßig bei weitem übertrifft. Auch an der Hintergrundmeßstelle Vorhegg erweist sich daher NO₂ als vorrangig vorhandenes Stickoxid

Abb. 17: Vergleich SO₂-S Filterpack und kontinuierliche Messung (OPSIS). März bis April 1996

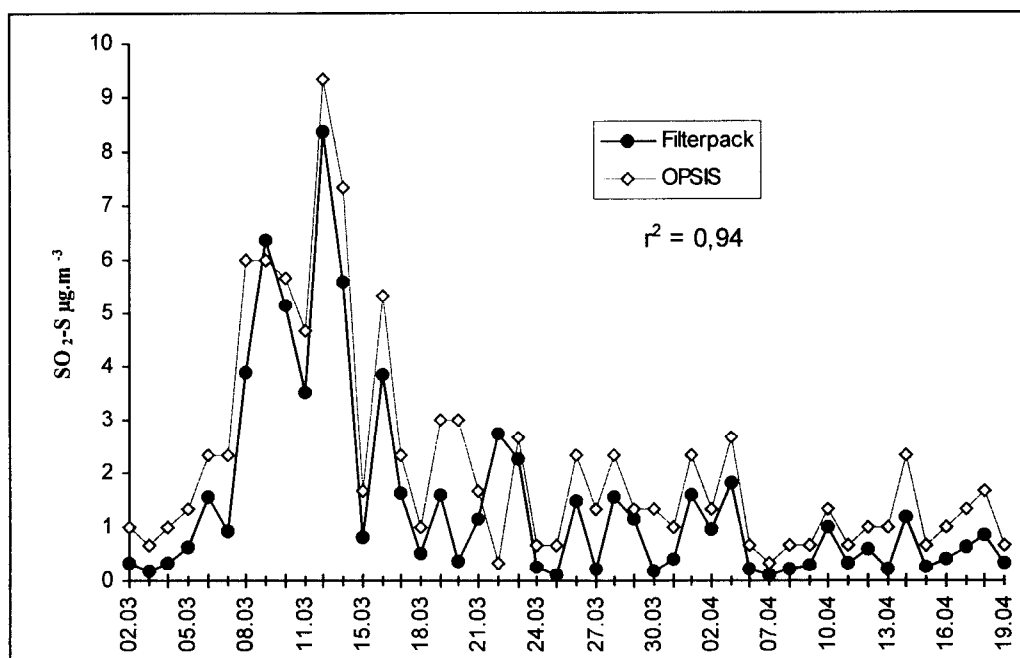


Abb. 18: Vergleich $\text{NO}_2\text{-N}$ Filterpack und kontinuierliche Messung (OPSIS). März bis April 1996

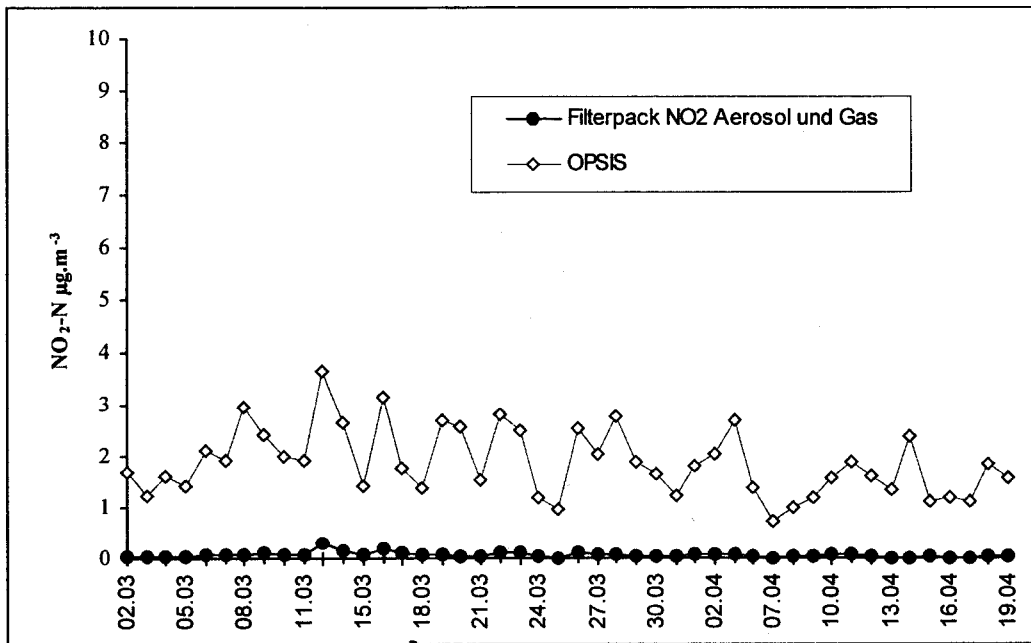
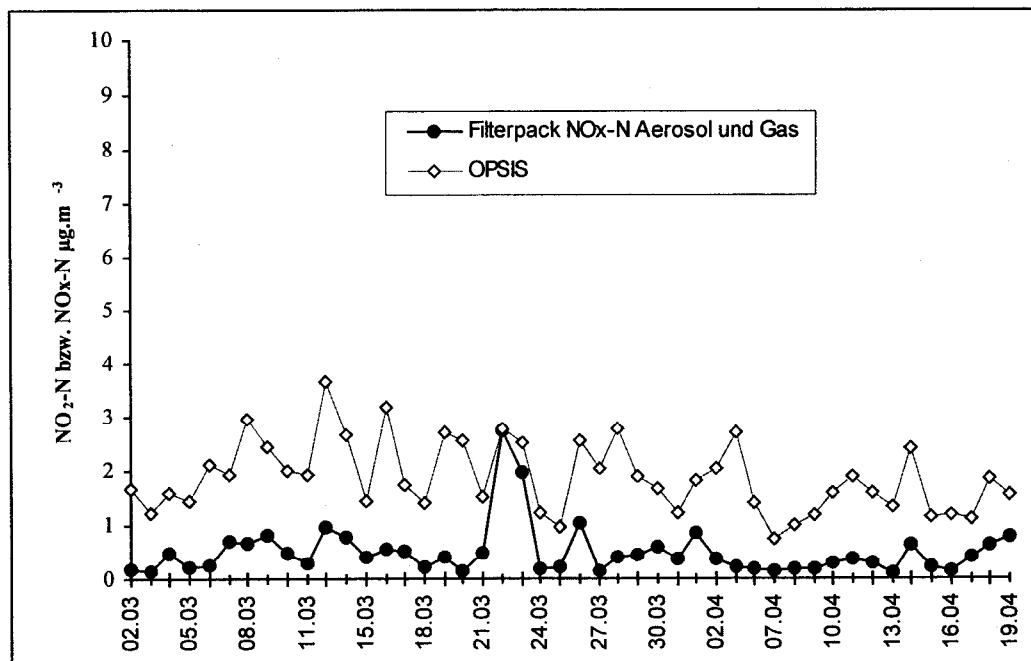


Abb. 19: Vergleich $\text{NO}_x\text{-N}$ Filterpack und $\text{NO}_2\text{-N}$ kontinuierliche Messung (OPSIS). März bis April 1996



Um auszuschließen, daß eventuell Stickstoffkomponenten nicht vollständig am alkalischen Filter absorbiert werden, wurde nachträglich in einer Versuchsserie, die im Keller des Umweltbundesamtes exponiert wurde, noch ein zweiter alkalischer Filter vor den sauren Filter geschaltet. In der Tab. 2 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Die gemessenen Werte sind höher als in Vorhegg. Trotzdem wurden am ersten Filter die sauren Komponenten vollständig absorbiert. Am zweiten Filter wurden nur noch Konzentrationen im Bereich der Blindwerte gemessen.

Tab. 2: Ergebnisse der Besaugung von Filterpacks mit zwei hintereinander geschalteten alkalischen Filter (KOH 1 und KOH 2)

UBA KELLER 23.9.1997 bis 29.9.1997				Werte in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		
SO_4^{2-} - S		NO_2^- -N		NO_3^- -N		NH_4^+ -N
Teflon		Teflon		Teflon		Teflon
0,90		0,01		0,15		2,73
1,70		0,00		0,12		1,56
0,69		0,00		0,08		0,54
0,90		0,00		0,10		1,13
1,28		0,00		0,07		2,14
SO_2 -S	SO_2 -S	NO_2^- -N	NO_2^- -N	NO_3^- -N	NO_3^- -N	NH_3 -N
KOH 1	KOH 2	KOH 1	KOH 2	KOH 1	KOH 2	Citrat
0,58	0,07	0,42	0,01	0,16	0,01	3,83
0,56	0,07	0,29	0,01	0,27	0,01	3,02
0,28	0,09	0,33	0,00	0,15	0,01	3,21
0,22	0,03	0,64	0,00	0,17	0,00	3,96
0,28	0,10	0,76	0,01	0,11	0,01	6,22

Vergleich mit Diffusionssammlern (Palmes-Röhrchen)

Gleichzeitig waren in Vorhegg vom Dezember 1995 bis August 1996 Diffusionssammler nach dem Palmes-Typ zur Bestimmung von SO_2 und NO_2 exponiert. Die Konzentrationen dieser Luftschadstoffe sind im Bereich der Nachweisgrenze, die mit der verwendeten Sammlergeometrie erzielt werden kann, zu finden. Jahresgangmessungen von 1992 bis 1994 zeigten auch zu keiner Zeit höhere Konzentrationen als $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ SO_2 und $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ NO_2 (STRIEDNER, 1997). In Tab. 3 wird eine Übersicht über die Vergleichswerte Filterpack, Diffusionssammler und Opsis gegeben.

Die Bestimmungsgrenze (BG) für Palmes-Röhrchen wird mit $0,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, die Nachweisgrenze (NWG) mit $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ angegeben. Werte unter der NWG sind mit n.n. (nicht nachweisbar) gekennzeichnet, Werte zwischen NWG und BG mit " $<0,6$ ".

Tab.3: Vergleich Filterpack (Filter), Diffusionssammler (Palmes) und Kontinuierliche Messung (OP SIS)

Nr.	Exposition		OPSIS	Palmes	Filter	OPSIS	Palmes	Filter
	Beginn	Ende	NO ₂ -N µg m ⁻³	NO ₂ -N µg m ⁻³	NO _x -N µg m ⁻³	SO ₂ -S µg m ⁻³	SO ₂ -S µg m ⁻³	SO ₂ -S µg m ⁻³
1	18.12.1995	19.1.1996	1,0	<0.6	-	1,9	n.n.	-
2	19.1.1996	2.2.1996	5,0	<0.6	-	3,4	n.n.	-
3	2.2.1996	14.2.1996	3,0	<0.6	-	2,6	n.n.	-
4	14.2.1996	1.3.1996	2,3	<0.6	-	2,0	0,9	-
5	1.3.1996	7.3.1996	1,3	(4,3)	0,3	1,6	(3,2)	0,7
6	7.3.1996	14.3.1996	5,7	0,7	0,7	2,5	4,1	5,5
7	14.3.1996	27.3.1996	2,7	<0.6	0,7	2,1	<0.6	1,3
8	27.3.1996	12.4.1996	1,3	<0.6	0,4	1,8	<0.6	0,8
9	12.4.1996	24.4.1996	3,0	n.n.	-	1,8	1,0	-
10	23.5.1996	5.6.1996	1,3	n.n.	-	0,7	1,0	-
11	5.6.1996	20.6.1996	1,7	n.n.	-	0,6	<0.6	-

Allgemein zeigt der Vergleich zwischen den Filterpacks und kontinuierlichen sowie diffusiven Meßmethoden folgende Trends:

- Filterpacks eignen sich hervorragend für die Bestimmung der Schwefelkomponenten in Umgebungsluft, selbst bei niedrigsten Konzentrationen in Hintergrundgebieten. Damit sind sie anderen Analysenmethoden überlegen!
- Von Diffusionssammlern nach dem Palmes-Typ ist schon lange bekannt, daß sie SO₂ unterbestimmen. Daher zeigen die gegenüber den Filterpacks ständig niedrigeren Werte eine gute Konformität an.
- Stickstoffkomponenten sind aufgrund ihrer Neigung zur Disproportionierung aus der partikulären Phase schwieriger zu erfassen. Für die exakte Messung in diesem Bereich (gasförmig und partikulär) wären Denudersysteme die geeignete - jedoch sehr aufwendige - Alternative.
- Die relative Standardabweichung parallel exponierter Filterpacks ist auf den Teflonfiltern am größten (siehe RSD in Tab. 1). Die geringen Partikelkonzentrationen einerseits und das generelle Problem, daß partikuläre Substanzen in der Luft nicht gleichverteilt sind, führen zu den hohen Abweichungen. Im Gegensatz dazu überraschen die SO₂-Daten mit einer hervorragenden Übereinstimmung trotz äußerst niedriger Absolutkonzentrationen.

ZUSAMMENFASSENDER DARSTELLUNG UND AUSBLICK

Filterpacks zur Messung von anorganischen Schwefel- und Stickstoffverbindungen in Umgebungsluft wurden während einer Frühjahrs- und einer Herbst-Meßkampagne an einer EMEP-Meßstelle des Umweltbundesamtes getestet.

Für die Messungen mit Filterpacks wurde ein spezielles Steuergerät im Umweltbundesamt in Klagenfurt konstruiert und im Rahmen der hier vorliegenden Untersuchungen erfolgreich an der Meßstelle eingesetzt. Damit ist ein unbeaufsichtigter automatischer Betrieb der Filterpackmessungen über eine Woche zuverlässig möglich.

Für NH_3 und NH_4^+ stellen Filterpacks eine einfache Methode der summarischen Erfassung dar, andere Methoden, speziell kontinuierliche Messungen sind schwierig und betreuungsintensiv, und werden üblicherweise nicht eingesetzt.

Bei den Stickoxiden ist die Filterpackmethode durch die summarische Erfassung partikulärer Nitrate und der Gase HNO_2 und HNO_3 geeignet, ergänzend zu NO_2 - und NO -Messungen mit anderen Methoden zusätzliche oxidierte Stickstoffkomponenten zu messen.

Die Ergebnisse bestätigen, daß diese Methode geeignet ist, Schwefel- und Stickstoffkomponenten in der Luft für eine Bilanzierung dieser Elemente auf einfache Weise zu messen. Für die Analyse von SO_2 zeigt diese Methode eine derart hohe Präzision, daß sie vor allem im Bereich niedriger Hintergrundkonzentrationen als "Methode der Wahl" anzusehen ist.

Aus diesen Gründen ist es zu empfehlen, an allen drei österreichischen EMEP-Meßstellen zukünftig derartige Meßsysteme zu installieren und routinemäßig zu betreiben.

Die Einfachheit und Robustheit dieses Meßsystems legt es nahe, auch die Eignung für Messungen an urbanen Standorten zukünftig einem Test zu unterziehen bzw. sonstige Anwendungsbereiche zu diskutieren.

LITERATUR

ANDREASSON, K.; HANSEN, J. E.; LØVBLAD, G.; SEMB, A. & TYKESSON, A. (1991): VAVHILL. Field intercomparison of samplers for sulphur dioxide and sulphate in air. EMEP/ CCC-Report 4/91, O-8821. Norwegian Institute for Air Research, P. O. Box 100, N-2007 Kjeller.

FELLINGER, R.; BRANTNER, B.; OBERLANNINGER, H & PUXBAUM, H. (1989): Entwicklung einer Meßmethode zur Bestimmung von HNO₃, SO₂, NH₃ und partikulärem Nitrat, Sulfat und Ammonium an Background-Meßstellen. Bericht 6/89, Institut für Analytische Chemie, TU Wien.

HANSEN, J. E.; SCHAUG, J. & SEMB, A. (1996): EMEP manual for sampling and chemical analysis. NILU EMEP/ CCC-Report 1/95, Revision 1/96. Norwegian Institute for Air Research, P. O. Box 100, N-2007 Kjeller.

STRIEDNER, J. (1997): Passive Meßmethoden für die Analyse der Luftschadstoffe NO₂, SO₂ und O₃ mittels Diffusionssammlern. Bericht BE-089. Umweltbundesamt, Spittelauer Lände 5, A-1090 Wien.

ANHANG

1. Protokollblatt für den Meßstellenbetreuer
2. Prospekt - NILU Filter Holder

N - und S - Verbindungen in der Luft
an einer EMEP - Meßstelle
Probenahmeprotokoll

Probenahmestandort: Vorhegg

Laufende Protokollnummer: 8

Kanalbelegung der 7 - Tage Probenahmevorrichtung:

	Filterstack Nr.:	Ansaugzeitraum von - bis	Ansaugvolumen [m3]
Kanal 1:	40	27.8.96 / 15 ⁰⁰ - 28.8.96 / 15 ⁰⁰	17 49
Kanal 2:	4	28.8.96 / 15 ⁰⁰ - 29.8.96 / 15 ⁰⁰	18 62
Kanal 3:	10	29.8.96 / 15 ⁰⁰ - 30.8.96 / 15 ⁰⁰	18 25
Kanal 4:	17	30.8.96 / 15 ⁰⁰ - 31.8.96 / 15 ⁰⁰	19 64
Kanal 5:	20	31.8.96 / 15 ⁰⁰ - 1.9.96 / 15 ⁰⁰	19 53
Kanal 6:	23	1.9.96 / 15 ⁰⁰ - 2.9.96 / 15 ⁰⁰	19 38
Kanal 7:	26	2.9.96 / 15 ⁰⁰ - 3.9.96 / 15 ⁰⁰	18 82
Summe:			131, 73
Referenzkanal:	34	30.8.96 / 15 ⁰⁰ - 31.8.96 / 15 ⁰⁰	

	Beginn: [m3]	Ende: [m3]	Differenz: [m3]
Zählerstand Hauptdurchflußmengenähler:	7681, 183	7812, 831	131, 65
Zählerstand Referenzdurchflußmengenähler:	1029, 095	1045, 916	16, 82

Nächster Referenzkanalperiodenbeginn Datum / Zeit:: 5.9.96 / 12⁰⁰
Nächstes Referenzkanalperiodenende Datum / Zeit:: 6.9.96 / 12⁰⁰

Nächster Meßperiodenbeginn Datum / Zeit:: 4.9.96 / 12⁰⁰
Nächstes Meßperiodenende Datum / Zeit::

Bemerkung:

Datum:
4.9.96

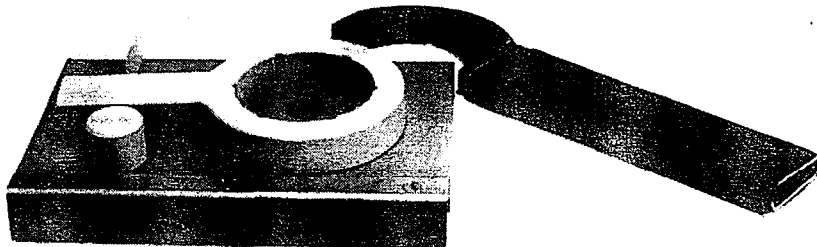
Probenahmepersonal:

Wolfgang Samy



NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING

Norwegian Institute for Air Research



Verktøy for sammensetning og adskillelse av NILUs filterholder

For å hjelpe operatøren i arbeidet med å sette sammen og adskille NILUs filterholdere er det konstruert et enkelt verktøy.

For å hindre lekkasje er det nødvendig å skru til med et moment på 10-12 Nm. Verktøyet har en momentindikator.

Når de forskjellige deler er satt sammen for hånd, brukes en nøkkel for å stramme til. Riktig moment er oppnådd når det sorte feltet på indikatorarmen faller sammen med sort linje på basisplaten.

Tool for assembling and disassembling of the NILU Filter holder

A simple tool has been constructed to help the operator assemble and disassemble the NILU Filter holder.

In order to avoid leakage, a torque of 10-12 Nm is needed when screwing the holder together. The tool has a built in torque indicator.

When the various parts in the filter holder assembly have been mounted by hand, a special wrench is used to tighten the whole assembly together. The required torque is reached when the black mark on the indicator arm aligns with the black line on the base plate.



Operatør i arbeid med å sette sammen en filterholder. Et par tvinger holder verktøyet fast til bordplata.

An operator assembling a filterholder. Two clamps secure the plate down to the table top.

Vennligst adresser post til NILU, ikke til enkeltpersoner/Please reply to the institute.

Postal address:
P.O. Box 100
N-2007 KJELLER, Norway

Office address:
Instituttveien 18
KJELLER

Telephone : +47 63 89 80 00
Telefax : +47 63 89 80 50
Telex : 74854 nilu n

Bank: 5102.05.19030
Postgiro: 0813 3308327

Eksempel på sammensetning av NILU filterholder.

(Her er det valgt "One stage open face" filterholder)

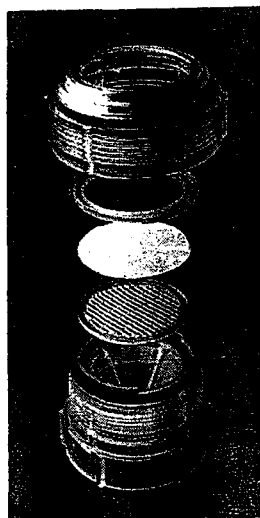
- Se brosjyren NILU filterholder system.

Example of assembling the NILU filter holder.

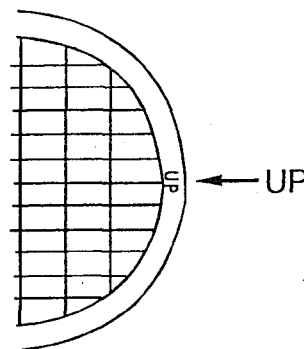
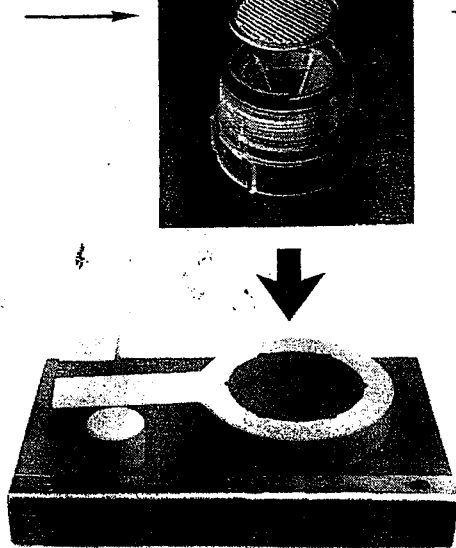
(Shown "One stage open face" filterholder)

- See the pamphlet NILU filterholder system.

NB! Monter FILTER BACKING riktig vei. Den plane siden som er merket UP i kanten, skal være opp.

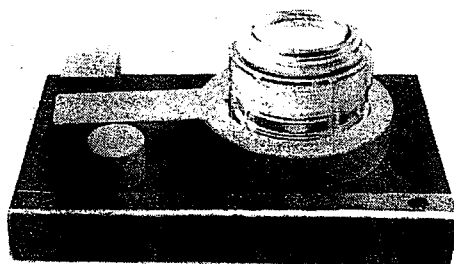


NB! Mount the FILTER BACKING in the right direction. The smooth side marked UP at the edge, shall point upwards.



- Start med å sette OUTLET SECTION ned i verktøyet.

- Start by placing the OUTLET SECTION into the tool.



- Bygg opp filterholderen og stram til for hånd.

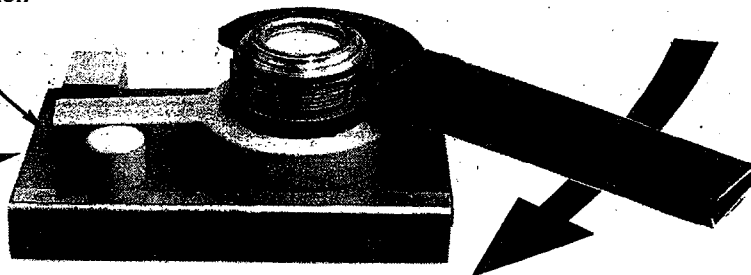
- Put the parts together and tighten by hand.

Sort merke på indikatorarmen

Black mark on the indicator arm

Sort linje på basisplaten

Black line on the base plate



- Trekk til med nøkkelen til riktig moment er oppnådd. (Sort merke på indikatorarmen faller sammen med sort linje på basisplaten).

- Tighten with the wrench until the the required torque is reached. (The black mark on the indicator arm shall align with the black line on the base plate).