

**PASSIVE MESSMETHODEN FÜR DIE  
ANALYSE DER LUFTSCHADSTOFFE  
NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> UND O<sub>3</sub> MITTELS  
DIFFUSIONSSAMMLERN**



**Passive Meßmethoden für die  
Analyse der Luftschadstoffe  
NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> mittels  
Diffusionssammlern**

BE-089

Wien, Juni 1997

Bundesministerium für Umwelt,  
Jugend und Familie



**Autor:**

Johannes Striedner

**Projektmitarbeiter:**

Margarethe Haas  
Heidrun Kragger  
Eva-Maria Sacher  
Erich Singer  
Wolfgang Sarny

**Impressum**

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

Druck: Eigenvervielfältigung

© Umweltbundesamt, Wien, 1997  
Alle Rechte vorbehalten (all rights reserved)  
ISBN 3-85457-379-0

## ZUSAMMENFASSUNG

Diese Studie über passive Luftmeßmethoden mittels Diffusionssammlern wurde durchgeführt, um die möglichen Anwendungsgebiete für die Erfassung anorganischer Luftschadstoffe zu testen, für den praktischen Einsatz zu optimieren und letztlich einige praktische Meßprogramme durchzuführen und ihre Aussagefähigkeit hinsichtlich der jeweiligen Zielsetzung unter Beweis zu stellen. Die Auswahl der dargestellten Meßdaten orientiert sich an praktischen Aspekten, daher sind statistische Auswertungen und Laborkenndaten für Diffusionssammler in diesem Bericht nicht enthalten.

Zu Beginn erläutert die Studie im theoretischen Teil wichtige Begriffe und Methodenbenennungen, um eine Einteilung und Abgrenzung verschiedener Luftimmissions-Meßtechniken zu ermöglichen. Die Stellung der Diffusionssammler im Bereich der passiven Immissionsmeßmethoden wird dabei ebenso dargestellt wie die drei großen Bereiche der Luftmeßtechnik selbst (aktive Messungen mittels Luftansaugung, passive Messungen, differenzoptische Absorptionmessungen).

Nach den Ausführungen über Aufbau und Berechnungsgrundlagen von Diffusionssammlern des Palmes-Typs werden allgemeine praktische Aspekte behandelt, welche die Präparation, Elution und Analyse der Sammler sowie die Meßstelleneinrichtung umfassen. Einfache Handhabung vor Ort, leichtes Gewicht und geringe technische Ansprüche an die Meßstelleneinrichtung, die ohne Strom- und Gasversorgung auskommt, ermöglichen eine weitgehend ortsunabhängige Installation der Meßstellen; das heißt, die Meßpunkte können nach Kriterien der Immissionsmeßaufgaben gewählt werden und unterliegen keinen technischen Limitationen.

Die zu beachtenden Kriterien sind:

- Verwendung derselben (standardisierten) Aufbauhöhe an allen Meßstellen,
- freie Anströmbarkeit der Meßstelle aus allen Richtungen,
- höchstmögliche Repräsentativität des Standortes für das umliegende Gebiet,
- Vermeidung extremer klimatischer Lagen.

Diffusionssammler sind vor allem für die Messung in schwer zugänglichen Hintergrundgebieten geeignet, wodurch sie für den Einsatz von Immissionsmessungen im Alpenraum prädestiniert sind. Es kann eine Vielzahl von Meßstellen in beliebig großen Untersuchungsgebieten eingerichtet werden. Damit können auf kleinem Raum wechselnde Immissionsmuster, wie sie in Alpentälern häufig vorkommen, genauso abgebildet werden wie großräumige, mit den Jahreszeiten variierende Schadstoffkonzentrationen eines ganzen Landes. Dabei können als Meßziele sowohl orts aufgelöste Schadstoffprofile, Jahresgänge, einzelne Kontrolluntersuchungen, Überwachung der Luftqualität in Luftkurorten sowie Vorerkundigungsmessungen für das Design von dauerregistrierenden Luftmeßnetzen genannt werden.

Ein wesentlicher Vorteil aller Diffusionssammler besteht darin, daß die technisch anspruchsvollen Arbeitsschritte der Präparation, Elution und Analyse von Chemikern im Labor erledigt werden können, während für den Betrieb vor Ort eine kurze Einschulung von auch wenig qualifiziertem Personal meistens ausreichend ist.

Messungen mit Diffusionssammlern sind limitiert durch

- die lange Integrationszeit (Expositionsdauer), wodurch nur eine mäßige Zeitauflösung der Meßdaten möglich ist,

- verspätete Verfügbarkeit der Meßergebnisse, so daß sie nicht zur unmittelbaren Kontrolle von Warn- und Eingreifgrenzen verwendet werden können,
- je nach Bauart Kontaminationsgefahr bei vernachlässigter Sorgfalt während des Betriebes, durch Fremdzugriff oder durch partikuläre Verunreinigungen bei starker Staubentwicklung.

Um Nachteile aufgrund von Handhabungsproblemen aber auch aufgrund ungeeigneter Materialeigenschaften, Sammlerkonstruktion, Meßstelleneinrichtungen und analytischer Verfahren zu minimieren, wurden alle Teilbereiche eingehend untersucht und entsprechende Optimierungen durchgeführt.

Schließlich werden Daten praktischer Meßprogramme präsentiert und interpretiert. Besonders wichtig war in diesem Zusammenhang die Teilnahme an zwei internationalen Vergleichsversuchen im Alpenraum, veranstaltet von der Arge Alp und Arge Alpen-Adria, und organisiert vom GSF-Forschungszentrum in München-Neuherberg. NO<sub>2</sub> und Ozon wurden von mehr als 10 teilnehmenden Arbeitsgruppen mit unterschiedlichen passiven Meßverfahren und begleitend mit dauerregistrierenden Methoden an mehreren Standorten nördlich und südlich der Alpen gemessen und die Ergebnisse verglichen.

Weitere Meßprogramme umfassen

- Jahressgangmessungen in 4 unterschiedlichen Gebieten in Kärnten und einem urbanen Standort in der Steiermark,
- Höhenprofilmessungen an Berghängen
- Voruntersuchungen als Auswahlhilfe für ein Umweltbeobachtungsgebiet („Integrated Monitoring“)
- den Einsatz von Diffusionssammlern zur Bewertung systematischer Unterschiede zwischen Aktivmeßverfahren mit punktueller Luftansaugung und differenzoptischen Absorptionsmessungen.

Alle Anwendungen zeigen, daß Diffusionssammler wertvolle Meßinstrumente in der Immissionsanalytik darstellen. Die Entscheidung, bei welchem Meßproblem dauerregistrierende aktive Verfahren, integrierende aktive Verfahren oder integrierende passive Verfahren vorteilhaft einsetzbar sind, ist im jeweiligen konkreten Fall von Experten zu treffen.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ZIELSETZUNG</b> .....	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>BEGRIFFSBESTIMMUNGEN, IMMISSIONSMESSMETHODEN</b> .....	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>AUFBAU, FUNKTIONSWEISE UND VERWENDUNG VON DIFFUSIONSSAMMLERN</b> .....	<b>5</b>
<b>4.1</b>	<b>Grundlagen</b> .....	<b>5</b>
4.1.1	Erstes Fick'sches Diffusionsgesetz .....	5
4.1.2	Diffusionskoeffizienten.....	7
4.1.3	Einfluß von Druck, Temperatur und sonstigen diffusionsverändernden Faktoren .....	8
<b>4.2</b>	<b>Aufbau der Diffusionssammler</b> .....	<b>9</b>
4.2.1	Bestandteile und Geometrie der Sammler .....	9
4.2.2	Präparation mit dem Absorptionsmittel.....	10
4.2.3	Aufstellung im Gelände.....	11
<b>4.3</b>	<b>Elution und Analytik</b> .....	<b>12</b>
4.3.1	Palmes-Röhrchen.....	12
4.3.2	Indigo-Filter.....	13
<b>4.4</b>	<b>Berechnungsmodus</b> .....	<b>13</b>
4.4.1	Grundgrößen der Berechnung: .....	13
4.4.2	Berechnung der Außenluftkonzentration (c <sub>A</sub> ) in µg/m <sup>3</sup> : .....	13
4.4.3	Berechnung der Außenluftkonzentration (c <sub>A</sub> ) in ppb:.....	14
4.4.4	Weitere Komponenten.....	14
<b>4.5</b>	<b>Übereinstimmung der Berechnung mit Testdaten</b> .....	<b>15</b>
<b>4.6</b>	<b>Verwendung von Passivsammlern</b> .....	<b>17</b>
<b>5</b>	<b>METHODENOPTIMIERUNG</b> .....	<b>19</b>
<b>5.1</b>	<b>Optimierung bestehender Meßgeräte und -methoden</b> .....	<b>19</b>
5.1.1	UV-Beständigkeit der Sammler.....	19
5.1.2	Witterungsschutz.....	20
5.1.3	Befestigung und Beschriftung.....	20
5.1.4	Optimierung von Präparation, Elution, Trägermaterialien.....	21
5.1.5	Optimierung der Analytik.....	22
<b>5.2</b>	<b>Adaptierung und Optimierung neuer Meßgeräte und Methoden</b> .....	<b>23</b>
5.2.1	Membranbedeckte SO <sub>2</sub> - Sammler .....	23
5.2.2	Ozonsammler .....	27

<b>6 VERGLEICHSVERSUCHE.....</b>	<b>29</b>
<b>6.1 Erster Vergleichsversuch (München, Wank).....</b>	<b>29</b>
<b>6.2 Zweiter Vergleichsversuch (Garmisch, Wank, Ritten, Bozen, Ispra, Mailand).....</b>	<b>30</b>
<b>7 JAHRESGANGMESSUNGEN .....</b>	<b>33</b>
<b>7.1 Beschreibung der Meßstellen und Meßergebnisse.....</b>	<b>33</b>
<b>7.2 Abbildungen der Jahresgangmessungen.....</b>	<b>36</b>
<b>8 HÖHENPROFILE .....</b>	<b>60</b>
<b>8.1 Höhenprofil Vorhegg.....</b>	<b>60</b>
<b>8.2 Höhenprofil Wank .....</b>	<b>61</b>
<b>8.3 Abbildungen von Höhenprofilen.....</b>	<b>61</b>
<b>9 WEITERE ANWENDUNGSGEBIETE VON DIFFUSIONSSAMMLERN ...</b>	<b>69</b>

## ANHANG

## LITERATURVERZEICHNIS

## 1 EINLEITUNG

Luft besteht im wesentlichen aus 78,08 % Stickstoff, 20,95 % Sauerstoff, 0,932 % Edelgasen, 0,033 % CO<sub>2</sub> und einem geringen Anteil sonstiger Komponenten (Angaben in Vol.-% für trockene Luft in Bodennähe). Diese sonstigen Komponenten sind verschiedene Gase, Aerosole, Ruß, Staub, Dämpfe und Niederschläge. Sie stammen aus geologischen, meteorologischen, biologischen und anthropogenen Aktivitäten, sind einer Vielzahl unterschiedlicher chemischer Stoffgruppen zuzuordnen, besitzen unterschiedlichste Reaktionsfreudigkeit in Abhängigkeit von Umgebungsbedingungen (Art und Anzahl an vorhandenen Reaktionspartnern, Feuchtigkeit, Temperatur, oberflächenkatalytische Effekte an Partikeln, UV-Einwirkung, Durchmischung) und umfassen die drei Aggregatzustände fest, flüssig und gasförmig. Obwohl anteilmäßig gering, bestimmen diese Komponenten die chemischen Vorgänge in der Luft und sind verantwortlich für physikalische und chemische Wechselwirkungen mit der Umwelt. Sie werden punktuell, d.h. von bestimmten Orten und Flächen aus, ungleichmäßig in die Luft eingetragen, so daß sich das zunächst homogen erscheinende System Luft vor allem hinsichtlich der kurzfristig umweltrelevanten Parameter als unerwartet heterogen darstellt.

Für das Studium des Verhaltens und der Auswirkungen luftfremder Stoffe sind entsprechend geeignete lufthygienische Messungen notwendig. In der Praxis ergibt sich die Notwendigkeit, daß je nach Aufgabenstellung unterschiedliche Meßmethoden zur Erfassung der Luftschadstoffe heranzuziehen sind. Beispielsweise erfordern Messungen zur Überprüfung der Einhaltung von Grenzwerten ein genormtes und gesetzlich zugelassenes Instrumentarium, das jenen Anforderungen gerecht wird, die durch die gesetzlichen Vorschriften festgelegt sind. Wenn das Untersuchungsziel die Erfassung der räumlichen Verteilung der Schadstoffe beinhaltet, muß aufgrund der zuvor genannten Heterogenität ein möglichst engmaschiges Meßnetz mit vielen Einzelmeßstellen errichtet werden. Oft treten dabei Probleme mit der Zugänglichkeit und Versorgung (Stromanschluß) der einzelnen Meßstellen auf. Um solchen und ähnlichen Fragestellungen methodisch gerecht werden zu können, ist es notwendig, über genormte und derzeit gesetzlich vorgeschriebene Methoden hinaus (diese sind technisch meist sehr aufwendig, sie benötigen Stromanschluß und klimatisierte Räume) die Entwicklung alternativer Systeme mit passiver Sammelmethode nicht zu vernachlässigen. Ein solches System stellt der zunächst für die personenbezogene Arbeitsplatzüberwachung entwickelte Diffusionssammler dar. Die mögliche Inhalation gesundheitsgefährdender Gase am industriellen Arbeitsplatz kann damit wirkungsvoll überwacht werden. Durch kontrollierte Diffusion der Gase und Abscheidung an geeigneten Trägermaterialien können nicht nur Gasemissionen an Arbeitsplätzen oder Maschinen festgestellt werden, es lassen sich auch Immissionsmessungen von Luftfremdstoffen durchführen. Der Probenahmeprozess - die Sammlung der Schadstoffe über ein Expositionsintervall hinweg - ist ähnlich einfach wie bei Arbeitsplatzmessungen. Die geringen Immissionskonzentrationen erfordern jedoch längere Expositionsintervalle und technisch hochentwickelte chemische Analysemethoden (Spurenanalytik).

Der Vorteil der Verwendung von Passivsammlern gegenüber Standardluftmeßgeräten mit kontinuierlicher Luftansaugung und Dauerregistrierung liegt darin, daß aufwendige Meßstelleninstallationen mit Stromanschluß entfallen, daß viele Meßstellen gleichzeitig und auch in schwierigen Lagen kostengünstig betrieben werden können. Die technisch aufwendigen und personell anspruchsvollen Methodenteile werden auf ein chemisches Untersuchungslabor konzentriert.

## 2 ZIELSETZUNG

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Verfahrensgrundlagen von Diffusionssammlern, Methodenvergleiche zwischen verschiedenen Passivsammlertypen sowie zwischen Passivsammlern und aktiven Meßmethoden und auch die Optimierung der Sammler des Umweltbundesamtes. Es werden Meßergebnisse - unter anderem von Jahresgangmessungen - präsentiert und ein Ausblick auf die wichtigsten Anwendungsbereiche für Diffusionssammler gegeben.

Für eine derartige Studie hat es mehrere Anlässe gegeben:

- Nach der ersten praktisch-analytischen Auseinandersetzung mit Diffusionssammlern für die Außenluftmessung bei Vorerkundungsmessungen im Burgenland waren viele methodische Fragen offengeblieben. Es zeigten sich auch Schwächen bei der Haltbarkeit der der Witterung ausgesetzten Sammler (Versprödung durch UV-Strahlung), in der Handhabung und bei der Analyse.
- Eine länderübergreifende Arbeitsgemeinschaft (Arge Alpen-Adria und Arge Alp) plante für Zwecke der Einführung passiver Meßmethoden im Alpenraum die Durchführung von Vergleichsversuchen unter Einbeziehung klimatischer und örtlicher Besonderheiten des Alpenraumes.
- Bisher verwendete Diffusionssammler vom Palmes-Typ erwiesen sich vorbehaltlos nur für den Parameter NO<sub>2</sub> als geeignet. Im Alpenraum ergeben sich jedoch durch die Höhenschichtung und kleinklimatische Einflüsse große Variabilitäten beim Parameter Ozon, sodaß großes Interesse besteht, auch dafür Passivsammler einzusetzen.
- Neben der Anwendung der Methodik auf neue Parameter war auch die Abgrenzung gegenüber anderen Methoden der Luftschadstoffmessung einer praktischen Beurteilung zu unterziehen, sodaß diese Studie unter anderem als Leitfaden dafür Verwendung finden kann, wann und unter welchen Voraussetzungen passive Meßmethoden empfohlen werden können.

### 3 BEGRIFFSBESTIMMUNGEN, IMMISSIONSMESSMETHODEN

Die heute in der Praxis Verwendung findenden Außenluft-Immissionsmeßgeräte lassen sich methodisch drei Gruppen zuordnen:

- Aktive Meßverfahren verfügen über inerte Ansaugsysteme für die Außenluft. Im konstanten Luftstrom werden die jeweils geeigneten Meßinstrumente plaziert. Dabei gelangt eine Vielzahl verschiedener Verfahren zur Anwendung:
  1. kontinuierliche (= dauerregistrierende) Monitore mit Bestimmung von
    - UV-Absorption
    - Photonenaktivitäten aus Redoxreaktionen an geeigneten Katalysatoren
    - Substanzkonzentrationen mit Hilfe chromatografischer Analysenverfahren
  2. Absorptions- und Adsorptionsröhrchen (z.B. DRÄGER-Röhrchen)
  3. Absorptionslösungen, meist in Form von Blasensäulen (Bubbler)
  4. chemisch präparierte Innenwandungen von Teilen des Ansaugsystems, sog. Denuder
  5. chemisch präparierte Filter oder Filterstapel
  6. kombinierte Verfahren (vor allem Denuder und Filter)
  
- Passive Meßverfahren benötigen keine Pumpen und daher keine Stromversorgung. Die Meßeinheiten lassen sich überall mit geringem Aufwand installieren. Man unterscheidet dabei:
  1. Diffusionsverfahren, bei denen die zu untersuchenden Komponenten in der Außenluft nach dem Passieren einer definierten Diffusionsstrecke in einem Absorbens aufgenommen werden. Das kann geschehen durch
    - Binden des Absorbens an einen festen Träger,
    - Verwendung einer Absorptionslösung, die durch eine gasdurchlässige Membran vom Diffusionsraum getrennt ist.
  2. SAM-Verfahren (Surface Active Monitoring), bei denen eine chemisch imprägnierte Oberfläche direkt der Außenluft ausgesetzt wird und eine Reaktion mit den zu bestimmenden Schadstoffen erfolgt. Dabei handelt es sich nicht, wie bei allen bisher vorgestellten Verfahren um Konzentrationsmessungen, sondern um Depositionsmessungen.
  3. Reine Depositionsmessungen ohne chemisch aktive Oberflächen. Sie werden beispielsweise zur Bestimmung der Staubdeposition aus der Außenluft - Verfahren von Bergerhoff - verwendet. In solchen Depositionsproben können anschließend auch einzelne Bestandteile gesondert analysiert werden (z.B. Schwermetalle). Die Depositionsanalytik wird jedoch zusehends durch aktive Verfahren abgelöst, da die Deposition für viele Fragestellungen zu wenig Selektivität bietet. Als Beispiel sei genannt, daß bei Staubuntersuchungen zukünftig vor allem die lungengängigen Größenfraktionen selektiv untersucht werden müssen.

- DOAS-Verfahren (Differential Optical Absorption Spectroscopy) liefern kontinuierlich Meßdaten und sind somit als dauerregistrierende Monitore zu bezeichnen. Im Gegensatz zu den eingangs genannten Typen benötigen jedoch DOAS-Monitore keine aktive Luftansaugung. Die zwischen einer Lichtquelle (Xenon-Strahler, Laser) und einem ca. 200 bis 2000 Meter entfernten Analysator liegende Luft dient direkt als Meßmedium. Schadstoffe in der Außenluft absorbieren Teile des ausgestrahlten Lichts in einem für sie spezifischen Wellenlängenband. Das Ausmaß der Absorption hängt von der Länge der Meßstrecke und von der Konzentration der jeweiligen Luftfremdstoffe ab. Im UV-Bereich durchgeführte Messungen (z.B. mit dem OPSIS-Gerät, Lichtquelle ist eine Xenon-Lampe) werden durch schlechte Witterungsverhältnisse (Regen, Wolken, Nebel) gestört, was zu einer Verminderung der Datenverfügbarkeit gegenüber kontinuierlichen Monitoren mit aktiver Luftansaugung führt.

Durch diese systematische Einteilung lassen sich Begriffe wie „aktive Methoden“ - „passive Methoden“ oder „Passivsammler - Diffusionssammler“ klar abgrenzen. Vielfach findet man in der Literatur auch den Begriff „Integrale Meßmethoden“, der nicht in diese Systematik paßt. Er beschreibt die Summe aller Verfahren, die keine aktuellen Einzeldaten liefern können, sondern lediglich einen Mittelwert über eine bestimmte Meßdauer (meist mehr als 12 Stunden) ergeben. Im Sinne der vorgestellten Systematik sind Integrale Meßverfahren

- alle passiven Verfahren,
- jene aktiven Verfahren, die mit Absorptionslösungen oder chemisch imprägnierten Oberflächen arbeiten (Punkt 3 bis 6 der aktiven Meßverfahren).

Integrale Meßverfahren stellen damit die begriffliche Abgrenzung zu den dauerregistrierenden Monitoren und den „Kurzzeit-Einmalmessungen“ (DRÄGER-Röhrchen) dar.

## 4 AUFBAU, FUNKTIONSWEISE UND VERWENDUNG VON DIFFUSIONSSAMMLERN

In diesem Kapitel werden alle grundlegenden Themen zum Verständnis der Funktionsweise und zur Handhabung von Diffusionssammlern bis hin zur Ergebnisermittlung sowie Anwendungsgebiete, Stärken, Schwächen und potentielle Fehlerquellen behandelt. Dazu werden zunächst die Grundlagen der Diffusion beschrieben, es folgen Abschnitte über den Aufbau und die Präparation der Sammler, gefolgt von Aufstellungshinweisen für das Gelände, die Bearbeitung im Laborbereich, Ergebnisermittlung und Anwendungsbereiche. Potentielle Fehlerquellen werden bei den jeweiligen Themen - soweit notwendig - mitdiskutiert.

### 4.1 Grundlagen

Grundsätzlich arbeiten alle Diffusionssammlertypen nach demselben Prinzip. Die zu analysierenden Komponenten aus der Luft werden nach einem Transfer über eine definierte Diffusionsstrecke in einem jeweils geeigneten Absorptionsmittel festgehalten. Der offene Ausgang der Diffusionsstrecke muß für Zwecke des Transportes und der Lagerung der Meßeinheiten dicht verschließbar sein.

Im folgenden sind die physikalischen Grundlagen des Verfahrens sowie der Berechnungsmodus zur Ergebnisermittlung dargestellt. Diese Gesetzmäßigkeiten gelten nur dann, wenn die zu analysierende Komponente während der Diffusion nicht durch chemische Reaktionen oder physikalische Vorgänge verändert wird. Die reaktionsfreudige, zum Zerfall neigende Komponente Ozon beispielsweise läßt sich zwar mittels Diffusionstechnik messen, jedoch gelten die Gesetzmäßigkeiten der Diffusion nicht mehr, so daß empirisch-vergleichende Verfahren für die Ergebnisberechnung eingesetzt werden müssen.

Die Geometrie der Diffusionsstrecke muß exakt bekannt sein und am Ende dieser Strecke muß die Konzentration der zu analysierenden Komponente im Gasstrom gleich Null sein; dies wird durch den Einsatz geeigneter Absorptionsmittel erreicht, welche die Schadstoffe rasch aufnehmen und festhalten.

#### 4.1.1 Erstes Fick'sches Diffusionsgesetz

Zu Beginn der Diffusion, also am äußeren - von der Außenluft umströmten - Ende des Diffusionsröhrchens, entspricht die Schadstoffkonzentration jener in der Umgebung. Das ist die zu messende Größe  $c_A$  (mol/cm<sup>3</sup>). Entlang des Diffusionsröhrchens nimmt die Konzentration mit zunehmender Länge der Diffusionsstrecke  $z$  (cm) ab, bis sie am Ende des Röhrchens (beim Absorbens) Null ist ( $z=L$ ,  $c=0$ ). Diese Konzentrationsabnahme ist nach Fick dem Diffusionsfluß proportional:

$$J = \frac{-D \cdot dc}{dz} \quad (\text{Gleichung 1})$$

- J .... Diffusionsfluß [mol/cm<sup>2</sup>/sec]  
 D .... Diffusionskoeffizient [cm<sup>2</sup>/sec]  
 c .... Konzentration des diffundierenden Gases [mol/cm<sup>3</sup>]  
 z .... Diffusionsstrecke [cm]

Die rechte Seite dieser Gleichung ist negativ, da der Diffusionsfluß in Richtung zur abnehmenden Konzentration zeigt - so fällt die Konzentration, wenn die Diffusionsstrecke wächst.

Durch Variablentrennung und Integration unter Berücksichtigung der o.g. Nebenbedingungen erhält man aus Gleichung 1:

$$J \cdot dz = -D \cdot dc$$

$$J \cdot \int_0^L dz = -D \int_{c_A}^{c=0} dc \quad (\text{Gleichung 2})$$

$$J \cdot L = -D(0 - c_A)$$

$$c_A = J \frac{L}{D}$$

Der Diffusionsfluß (J) kann auch als Funktion der Zeit geschrieben werden:

$$J = \frac{n}{(A \cdot t)} \quad (\text{Gleichung 3})$$

- n .... Anzahl der diffundierten Mole  
 A .... Querschnitt des Diffusionsrohres [cm<sup>2</sup>]  
 t .... Expositionszeit [h]

Gleichung (3) in (2) eingesetzt ergibt schließlich für die Außenkonzentration der mittels Diffusion zu bestimmenden gasförmigen Komponente:

$$c_A = \frac{n \cdot L}{t \cdot D \cdot A} \quad (\text{Gleichung 4})$$

Darin sind (L) und (A) konstante Größen, die durch die Geometrie des verwendeten Diffusionsröhrchens festgelegt werden.

Der Diffusionskoeffizient (D) ist eine stoffabhängige Konstante (-> siehe Tab. 1).

Als die den Meßwert der Außenkonzentration ( $c_A$ ) bestimmenden Variablen bleiben somit nur die Expositionszeit, die durch Vermerken von Datum und Uhrzeit bei Expositionsbeginn und -ende durch den Probennehmer bestimmt wird (üblich sind 1, 2 oder 4 Wochen), und die Anzahl der diffundierten Mole ( $n$ ) des Schadstoffes, die sich im Absorptionsmittel befinden. Im Labor werden die zu untersuchenden Komponenten aus dem Absorptionsmittel entfernt und in eine für die Messung geeignete Form überführt. Beispielsweise wird NO<sub>2</sub> zu Nitrit reduziert und ionenchromatografisch analysiert, während Ozon indirekt gemessen wird; man nutzt seine Oxidationskraft, um zum Beispiel den blauen Farbstoff Indigo zum gelben Leukofarbstoff Isatin zu oxidieren, der dann anstelle des Ozons fotometrisch analysiert werden kann.

#### 4.1.2 Diffusionskoeffizienten

Hirschfelder und Curtis (2) stellten eine Grundgleichung zur Abschätzung von Diffusionskoeffizienten auf, welche von Wilke und Lee (3) modifiziert wurde.

$$D_{12} = \frac{B \cdot T^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}}}{p \cdot r_{12}^2 \cdot I_D} \quad (\text{Gleichung 5})$$

B ..... Numerische Konstante (=9,2916·10<sup>-4</sup>)

T ..... Temperatur [°K]

M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> .... Molgewichte [g]

p ..... Druck [atm]

r<sub>12</sub> ..... „Collision Diameter“ [Å]

I<sub>D</sub> ..... „Collision Integral“

Diese Gleichung basiert auf mehreren Annahmen aus der Molekulartheorie über die Wechselwirkungen zwischen Molekülen beim Zusammenstoß und gestattet es, Diffusionskoeffizienten für binäre Systeme zu berechnen. Der „Collision Diameter“ ist gegeben durch

$$r_{12} = \frac{(r_0)_1 + (r_0)_2}{2}$$

r<sub>12</sub> .... „Collision Diameter“ [Å], mit r<sub>0</sub>=1,18·V<sub>b</sub><sup>1/3</sup>

V<sub>b</sub> .... Molvolumen der Flüssigkeit am Siedepunkt [cm<sup>3</sup>/g]

Die Diffusionskoeffizienten von Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid in Luft sind tabelliert (Tab.1) und müssen daher nicht eigens aus dieser Grundgleichung berechnet werden.

Tab. 1: Diffusionskoeffizienten

Komponente	D <sub>12</sub>
NO <sub>2</sub> - Luft	0,154
SO <sub>2</sub> - Luft	0,122

D<sub>12</sub> .... Diffusionskoeffizient [cm<sup>2</sup>/s]

#### 4.1.3 Einfluß von Druck, Temperatur und sonstigen diffusionsverändernden Faktoren

Eine Veränderung des Druckes hat zwei unterschiedliche Effekte auf den Gastransport in den Diffusionssammler. Aus Gleichung (5) folgt, daß der Diffusionskoeffizient verkehrt proportional dem Druck ist; d.h. wenn (p) steigt, sinkt (D<sub>12</sub>). Gleichzeitig erhöht sich aber auch proportional die Konzentration (c<sub>A</sub>) bei steigendem Druck, sodaß sich diese Effekte gegenseitig aufheben und somit keinen Einfluß auf die Anzahl der diffundierten Mole (n) haben.

Aus Gleichung (5) folgt ebenso, daß der Diffusionskoeffizient proportional zu T<sup>3/2</sup> ist; d.h. wenn (T) erhöht wird, steigt (D<sub>12</sub>) an. Die Konzentration (c<sub>A</sub>) sinkt mit wachsender Temperatur. Zusätzliche - wenngleich minimale - Einflüsse hat eine Temperaturänderung auf den „Collision Diameter“ (V<sub>12</sub>) und das „Collision Integral“ (I<sub>D</sub>).

Für die Praxis bedeuten diese Temperatureinflüsse, daß die Umrechnungen der Meßergebnisse auf Außenkonzentrationen nur bei 21°C exakt gültig sind. Bei Abweichungen ändert sich die Sammelrate um etwa 1% je 5,5°C. Da die Meßunsicherheiten bei Diffusionssammlern an wenig belasteten Meßstellen oder gar in Hintergrundgebieten („Reinluft“) systembedingt mehr als 15% betragen, wird für die hier vorgestellten Messungen auf rechnerische Korrekturen verzichtet!

Die Meßunsicherheit nimmt bei niedrigen Schadstoffkonzentrationen rasch zu. Der wichtigste Grund dafür ist neben zufälligen, partikulären Kontaminationen die lange Expositionsdauer. Sie ist unumgänglich, um analytisch ausreichende Mengen an Schadstoffen im Absorptionsmittel anzureichern. Die lange Zeitspanne führt jedoch dazu, daß die Diffusion beeinträchtigende Faktoren nennenswerte Ausmaße erreichen. Dazu zählen vor allem die Verkürzung der Diffusionsstrecke durch Turbulenzen am offenen Rohrende, welche durch Wind hervorgerufen werden, und die Desorption/Reabsorption von Analyten im Absorbens, wodurch die Forderung c=0 bei z=L nicht mehr erfüllt ist. Das Ausmaß der Desorption ist von der Stärke der Wechselwirkung zwischen Analyt und Absorbens sowie von den während der Exposition herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen abhängig. Zur Zeit sind diese Effekte nicht hinreichend quantifiziert, um für die Praxis geeignete Korrekturrechnungen durchführen zu können.

## 4.2 Aufbau der Diffusionssammler

### 4.2.1 Bestandteile und Geometrie der Sammler

#### a) Sammler nach Palmes

Palmes-Röhrchen bestehen aus Kunststoff mit Edelstahlgittern als Träger für das Absorbens. Der Grundkörper ist ein einfaches Kunststoffrohr, auf das beidseitig Verschlusskappen aufgesetzt werden. Unter einer der Verschlusskappen werden 3 chemisch imprägnierte Edelstahlgitter plaziert. Zur Kennzeichnung haben die beiden Verschlusskappen unterschiedliche Färbung. Die Gitter werden in eine weiße Kappe gelegt und das Röhrchen verschlossen. Die weiße Kappe darf während der Exposition nie geöffnet werden. Das offene Ende des Sammlers ist während der Lager- und Transportzeiten mit einer blauen Kappe verschlossen. Jedes Röhrchen wird mit einer laufenden Numerierung versehen, um das Protokollieren und eindeutige Zuordnen zu erleichtern. Die Bestandteile und deren Geometrie sind in der folgenden Abbildung zu sehen.

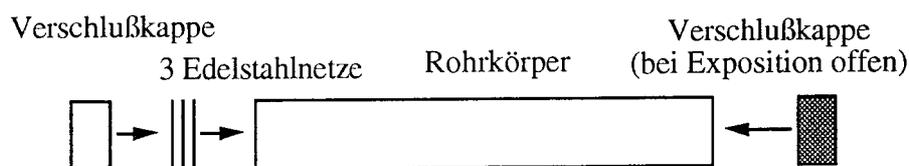


Abb. 1: Explosionszeichnung eines Palm'schen Röhrchens  
(Länge 71 mm, Innendurchmesser 11 mm)

#### b) Ozonsammler

In der Funktionsweise ähnlich wie Palmes-Röhrchen wird für die Ozonanalytik eine größere Reagenzmenge benötigt, das heißt, es muß eine entsprechend große Menge an Indigo als Ausgangssubstanz auf den Träger aufgetragen werden. Dadurch ergeben sich gegenüber dem Palmes-Röhrchen zwei wesentliche konstruktive Veränderungen, die auch die Handhabung beeinflussen. Zunächst wird anstelle der Edelstahlgitter ein Filterkarton als Träger mit großer Oberfläche verwendet. Weiters muß auch die Gesamtfläche des Trägers vergrößert werden, sodaß der Durchmesser der Palmes-Röhrchen nicht mehr ausreicht. Es wurden spezielle Rohre mit 30 und 50 mm Durchmesser angefertigt, die Längen wurden entsprechend mit 20 - 50 cm gewählt. Die Größe dieser Rohre macht einen Gesamtaustausch im Feld schwierig, deshalb wird die Kappe, unter der sich der Filter befindet, an Ort und Stelle abgenommen, der Filter wird erneuert, jedoch der Sammlerkorpus wird nicht getauscht. Neue und exponierte Indigofilter werden jeweils in dicht schließenden Kunststoffsäckchen transportiert und gelagert.

#### c) Sammler nach dem Badge-Typ

Für Experimente mit einem membranbedeckten Sammler, der speziell für SO<sub>2</sub> geeignet sein sollte (KRENN, 1993), weil aufgrund seiner Geometrie Desorptions- und Wandadsorptionseffekte gering gehalten würden, wurden spezielle Kunststoffdosen gefertigt. Sie weisen eine kurze Diffusionstrecke mit kleiner Wandfläche und eine Einspannvorrichtung für Teflonmembrane am offenen Ende auf. Teflonmembrane ermöglichen einen ungehinderten Gastransport, lassen jedoch Staubpartikel nicht passieren. Der Haupteffekt membranbedeckter Sammler liegt in der Einstellung einer definierten, turbulenzfreien Diffusionszone zwischen Membran und Absorbens, wodurch auch bei kurzer Diffusionsstrecke Fehler aus nicht idealem Diffusionsverhalten klein gehalten werden. Im Gegenzug ist jedoch ein beträchtlicher Aufwand im Labor bei der Präparation der Sammler vonnöten (Bespannen der Öffnung mit der Membran).

### 4.2.2 Präparation mit dem Absorptionsmittel

#### a) Sammler für NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>

Für die Messung von NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> wird Triethanolamin (C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>) als Absorptionsmittel verwendet. Pro Röhrchen werden 3 beschichtete Edelstahlgitter nach folgender Vorschrift eingesetzt:

- Waschen der Röhrchen, Kappen und Gitter in deionisiertem Wasser im Ultraschallbad (4 l deionisiertes Wasser + 100 ml Extran (Merck 107550))
- Nachspülen mit deionisiertem Wasser, zuletzt mit Reinstwasser
- Trocknen im Trockenschrank (10 Minuten, 80°C)
- Bereiten einer Lösung von 1 Teil TEA in 4 Teilen Aceton
- Eintauchen der Gitter in die Beschichtungslösung; schnelles und sauberes Arbeiten (Pinzette) ist erforderlich, damit TEA nicht zu lange der Luft ausgesetzt ist; dadurch würden die Präparationsblindwerte unzulässig erhöht werden.
- Nach Verdampfen des Aceton (1 Minute an der Luft) werden die gereinigten und trockenen Röhrchen und Kappen mit den Gittereinsätzen zusammengebaut und bis zur Verwendung im Kühlschrank gelagert.

#### *Verwendete Materialien*

- Diffusionsröhrchen Typ Diff-100-G aus Polystrol oder Teflon (Fa. Ormantine International Ltd., St. Martinshouse 77 Wales Street, Winchester/Hamshire, SO23 7RH, GB)
- Diffusion caps blue and white (Fa. Ormantine)
- Edelstahlgitter (Stanley steel meshdisks for diffusion caps Dift.-100-G, Fa. Ormantine)
- TEA z.A. (Merck Nr. 8379)
- Aceton z.A. (Merck Nr. 100014)
- Reinstwasser (MilliQ-Reinstwasseraufbereitungsanlage, 18,2 MΩ, Fa. Millipore)
- Deionisiertes Wasser

#### b) Ozonsammler

Indigo dient als Reaktionspartner für Ozon. Dabei wird der gelbe Farbstoff Isatin gebildet. Indigo wird in Form einer wäßrigen Suspension (2g Indigo/l Reinstwasser) eingesetzt.

- Das Imprägnieren der Filterpapierbögen erfolgt im Ultraschallbad.
- Nach dem Trocknen werden Filterkreise ausgeschnitten, die in die Endkappen der Ozonrohre passen.

Die Filterscheiben werden einzeln in dicht schließende Kunststoffsäckchen verpackt und im Kühlschrank gelagert.

#### *Verwendete Materialien*

- Diffusionsrohre ( Isolierrohre Evilon UPR 50 IEC bzw. VR 32 IEC, PVC )
- Filterpapierbögen (Machery & Nagel Type MN 827)
- Indigo (FLUKA 56980)
- Reinstwasser (MilliQ-Reinstwasseraufbereitungsanlage, 18,2 MΩ, Fa.Millipore)

#### 4.2.3 Aufstellung im Gelände

Für Diffusionssammler nach Palmes hat sich die Unterbringung in Schutzglocken bewährt. Dadurch werden Windeinflüsse minimiert und Kontaminationen durch Staub und eindringendes Regenwasser wirkungsvoll verhindert. Die Diffusionsstrecke wird dabei kaum verändert, weil die Röhrchenenden nur 2 bis 3 cm über dem Glockenrand liegen und die Querschnittsfläche der Glocke gegenüber den einzelnen Röhrchen 100-mal größer ist. In der Schutzglocke befindet sich ein schraubbarer Einsatz. Der Einsatz trägt 6 Klemmen, in denen die Röhrchen (Analysenröhrchen und verschlossene Blindwertröhrchen) Aufnahme finden. Die Glocke wird mittels Laborklemme an Gerüsten oder Geländerstäben befestigt, auf Wiesen und Äckern werden Stangen in den Boden gerammt, an denen die Glocke in 160 bis 200 cm Abstand über dem Boden befestigt werden. Ozonrohre werden direkt mit den Laborklemmen an geeigneten Stäben oder Stangen befestigt. *Wichtigstes Kriterium* bei der Standortwahl ist die *freie Anströmbarkeit* des Sammlers von allen Seiten, weil naheliegende Blätter, Äste, Hauswände und dergleichen Luftschadstoffe adsorbieren und der Messung entziehen. Weitere Kriterien bei der Standortwahl sind:

- gute Bedienbarkeit
- Abschirmung gegenüber Fremdzugriff
- keine nahegelegenen Emissionsquellen
- Wahl von Standorten mit „gleichartigem“ Umfeld, um die Repräsentativität auf eine möglichst große Fläche auszudehnen.

Alle Diffusionssammler werden grundsätzlich mit dem offenen Rohrende nach unten weisend in vertikaler Lage exponiert. Dadurch wird sichergestellt, daß in die Sammleröffnung Regentropfen und große Staubpartikel nicht eindringen können.

Für jeden Standort und jedes Expositionsintervall wird ein eigenes Protokollblatt geführt (Muster siehe Anhang).

Beim Exponieren bzw. Wechseln der Sammeleinheiten ist auf eine saubere, kontaminationsfreie Arbeitsweise zu achten und die Protokolle sind detailgenau zu führen, denn eine Verwechslung von Expositionszeiten führt zu schweren Fehlern im Ergebnis. Alle außergewöhnlichen Beobachtungen (Merkmale einer unbefugten Manipulation an den Sammeleinheiten, Risse, Bruch,

übermäßige Staubabscheidungen an den Schutzglocken oder Außenwandungen, Veränderungen des Umfelds (Bautätigkeiten), im Nachhinein erkannte Manipulationsfehler, etc.) sind unbedingt zu vermerken, um unerwartet abweichende Ergebnisse besser interpretieren zu können.

### 4.3 Elution und Analytik

#### 4.3.1 Palmes-Röhrchen

Im Labor werden die Diffusionssammler derart zerlegt, daß keine außen anhaftenden Schmutzpartikel auf die imprägnierten Edelstahlgitter gelangen können. Die Gitter verbleiben in der weißen Endkappe; sie werden darin sofort nach dem Öffnen mit 1 ml Elutionspuffer (optimale Zusammensetzung siehe Kapitel 5.1.4) überschichtet. Dadurch wird eine weitere Aufnahme von NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> aus der Laborluft weitgehend gestoppt. Nach 30 Minuten wird das Eluat mittels Pipette abgezogen und steht als Probe für die ionenchromatografische Analyse zur Verfügung. Aus dem Ionenchromatogramm wird jedoch nur die Komponente Nitrit zur Bestimmung von NO<sub>2</sub> herangezogen, weil Nitrat vorwiegend aus HNO<sub>3</sub> und partikulären Verunreinigungen (Aerosolen) stammt. Die Summe aus Nitrit und Nitrat hätte daher keinen direkten Bezug zum Parameter NO<sub>2</sub>. Anders bei SO<sub>2</sub>; es wird in der Elutionslösung fast ausschließlich zu Sulfat umgesetzt, nur in den Wintermonaten kann die Entstehung von Sulfit beobachtet werden. Somit wird für die Berechnung von SO<sub>2</sub> die Summe aus Sulfit und Sulfat herangezogen. Dabei wird natürlich auch das Sulfat aus Aerosolen als SO<sub>2</sub> mitbestimmt, was bei einem hohen Grad an partikulären Verunreinigungen (in urbanen Gebieten) zu nennenswerten Fehlern führen kann. Dem wirkt die hohe Neigung von SO<sub>2</sub> zur Wandadsorption und zur Desorption aus TEA entgegen. Im Gesamten wird durch diese Einflußfaktoren die Meßunsicherheit bei der Bestimmung von SO<sub>2</sub> vergrößert.

Die optimierten analytischen Parameter für den Betrieb des Ionenchromatografen mit Diffusionssammlereluat und die verwendeten Reagenzien und Materialien sind nachfolgend aufgelistet.

Geräte: Dionex 4500i Ionenchromatograf  
Leitfähigkeitsdetektor CDM II mit Mikromembransuppressor (AMMS)  
UV-Detektor VDM II (Wellenlänge 220 nm)

Vorsäule: AG4A Fa.Dionex

Trennsäule: AS4A Fa.Dionex

Eluent: 1,8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ 1,7 mM NaHCO<sub>3</sub> (FLUKA Micro Select)

Suppressorlösung: 50 mN H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5ml / min) Merck z.A.

Probenschleife: 200 µl

Sulfit und Sulfat werden am Leitfähigkeitsdetektor, Nitrit am UV-Detektor gemessen.

*Chromatogramm:* siehe Anhang Abb. 38

### 4.3.2 Indigo-Filter

Das durch das Ozon gebildete Isatin ist neben einem Überschuß an nicht umgesetztem Indigo adsorptiv an die Zellulosefasern des Filtermaterials gebunden. Es wird am Longitudinalschüttler (15 Minuten) in dicht schließenden Kunststoffbechern in eine alkoholische Lösung extrahiert (10 bzw. 20 ml Ethanol je Filter). Die Intensität des gelben Farbstoffes wird am Spektrofotometer bei einer Wellenlänge von 403 nm gegen Ethanol gemessen. Durch vergleichende Messungen mit einem dauerregistrierenden Ozonanalysator wird die gemessene Isatinintensität kalibriert. Dazu wurden über mehrere Perioden hinweg Ozonsammler an der dauerregistrierenden Meßstelle exponiert, sodaß über einen möglichst breiten Konzentrationsbereich Meßdaten für die Kalibration gewonnen werden.

#### Verwendete Materialien:

Isatin (Fluka Nr. 58240)

Ethanol (Primasprit, Fa. Mautner Markhof)

Bidest

Longitudinalschüttler (Fa. Gerhardt, Type LS 20)

Doppelstrahl-Spektrofotometer (Perkin Elmer, Lambda 2,  $\lambda = 403$  nm)

### 4.4 Berechnungsmodus

Die Berechnung der Außenluftkonzentration erfolgt mit der Einheit ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Auch die nicht SI-konforme Größe ppb (parts per billion) wird noch immer gerne verwendet. Deshalb wurden die Ergebnisse sowohl in ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) als auch in (ppb) errechnet und angegeben.

Nachfolgend ist der vollständige Berechnungsmodus für einen Diffusionssammler nach dem Palmes-Typ für die Komponente NO<sub>2</sub> angeführt.

#### 4.4.1 Grundgrößen der Berechnung:

Länge des Sammlers .....	L	=	7,1	cm
Innenquerschnittsfläche des Sammlers.....	A	=	0,95	cm <sup>2</sup>
Diffusionskoeffizient für NO <sub>2</sub> .....	D <sub>NO<sub>2</sub></sub>	=	0,154	cm <sup>2</sup> /s
Molmasse für NO <sub>2</sub> .....	M <sub>NO<sub>2</sub></sub>	=	46,0	g/mol
Universelle Gaskonstante.....	R	=	8,314	J/mol.K
Elutionsvolumen für das Überführen der gasförmigen Komponenten in wassergelöste ionische Form.....	V <sub>e</sub>	=	1,0	ml

#### 4.4.2 Berechnung der Außenluftkonzentration (c<sub>A</sub>) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ :

$$c_A = x \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} \right] \cdot \frac{1}{3600 \cdot t} \left[ \frac{1}{\text{s}} \right] \cdot \frac{L}{D_{\text{NO}_2} \cdot A} \left[ \frac{\text{s}}{\text{cm}^3} \right] \cdot V_e [\text{ml}] \cdot 10^{-3} \left[ \frac{\text{l}}{\text{ml}} \right] \cdot 10^6 \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3} \right] = \frac{x}{t} \cdot 13,48 \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right]$$

Variablen: x ...Konzentration von Nitrit im Eluat  $\left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} \right]$   
 (Analyse mittels Ionenchromatografie)  
 t ...Expositionsdauer [h]

#### 4.4.3 Berechnung der Außenluftkonzentration (c<sub>A</sub>) in ppb:

Bei dieser Größe handelt es sich um eine dimensionslose Verhältniszahl. Mit Hilfe der Gaszustandsgleichung wird die analysierte Konzentration in eine volumenbezogene Größe umgewandelt. Das Problem dabei ist, daß verschiedene Druck- und Temperaturwerte (p,T) für die Berechnung herangezogen werden können. Deshalb ist das Ergebnis in ppb kein Fixwert (nicht SI-konform!), sondern von den verwendeten p,T-Werten abhängig, die deshalb mit dem Ergebnis mitangegeben werden müssen.

Man kann für p und T jeweils die aktuellen Werte einsetzen, kann sie aber auch durch die Normalbedingungen ersetzen (p = 101,3 kPa, T = 273,15 K).

In dieser Studie wurde die mittlere, geschätzte Umgebungstemperatur während der Expositionsdauer verwendet, um eventuelle Temperatureinflüsse zwischen Sommer- und Wintermessungen besser sichtbar zu machen. Für p wurde bei allen Berechnungen der Normaldruck verwendet.

$$c_A = x \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} \right] \cdot \frac{T + 273,15 \left[ \frac{\text{K}}{\text{Pa}} \right]}{P} \cdot \frac{R}{M_{\text{NO}_2}} \left[ \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}}{\text{g} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}} \right] \cdot V_e [\text{ml}] \cdot 10^{-6} \left[ \frac{\text{g}}{\mu\text{g}} \right] \cdot 10^{-3} \left[ \frac{\text{l}}{\text{ml}} \right] \cdot 10^6 \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3} \right] \cdot \frac{L}{D_{\text{NO}_2} \cdot A} \left[ \frac{\text{s}}{\text{cm}^3} \right] \cdot \frac{1}{3600 \cdot t} \left[ \frac{1}{\text{s}} \right] \cdot 10^9$$

$\leftarrow$  volumenbezogene Konzentrationsgröße  $\rightarrow$   $\leftarrow$  Sammelrate  $\rightarrow$   $\leftarrow$  Expos.  $\rightarrow$   $\leftarrow$  Um-  $\rightarrow$   
 dauer wandl.  
 in ppb

$$= \frac{x}{t} \cdot (T + 273,15) \cdot 0,024 \text{ ppb}$$

Variablen: x .... Konzentration von Nitrit im Eluat  $\left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} \right]$   
 t .... Expositionsdauer [h]  
 T .... mittlere Expositionstemperatur [°C]

#### 4.4.4 Weitere Komponenten

Ähnlich wie hier für NO<sub>2</sub> gezeigt, erfolgt auch die Berechnung für SO<sub>2</sub> aus Sulfit und Sulfat im Eluat, wobei nur unter winterlichen Bedingungen Sulfit gebildet wird.

Die Berechnung der SO<sub>2</sub>-Konzentration erfolgt in Analogie zu NO<sub>2</sub>, wobei x aus der Summe von Sulfit und Sulfat als SO<sub>2</sub> berechnet wird:

$$c_A = \frac{x}{t} \cdot 17,01 \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right] \quad \text{bzw.} \quad = \frac{x}{t} \cdot (T + 273,15) \cdot 0,022 [\text{ppb}]$$

Anders als bei NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> ist beim Parameter Ozon eine direkte Berechnung über das Diffusionsgesetz nicht möglich, weil Ozon sehr kurzlebig und reaktiv ist. Deshalb kann es nur indirekt in Kopplung mit einer Oxidationsreaktion absorbiert werden und es treten zusätzliche Wandreaktionen auf, bei denen Ozon zerfällt und damit die Diffusionslänge nicht mehr genau definiert ist. Außerdem ist die Oxidationsreaktion nicht stöchiometrisch und verläuft über mehrere Zwischenstufen zum detektierbaren Endprodukt. Die Auswertung muß daher mittels Kalibration an einem Vergleichsverfahren - beispielsweise einem dauerregistrierenden Ozonanalysator nach der UV-Methode - durchgeführt werden. Eine solche Kalibration läßt sich für mehrere Passivsammlerstandorte mit gleichen oder ähnlichen klimatischen Bedingungen und ähnlicher Luftqualität verwenden. Unter geänderten Umgebungsbedingungen sollte die Kalibration überprüft und gegebenenfalls ersetzt werden. In der Praxis ist es natürlich schwierig festzulegen, wann Bedingungen als ähnlich angesehen werden können bzw. für jedes Untersuchungsgebiet eine dauerregistrierende Meßstelle für die Kalibration verfügbar zu haben.

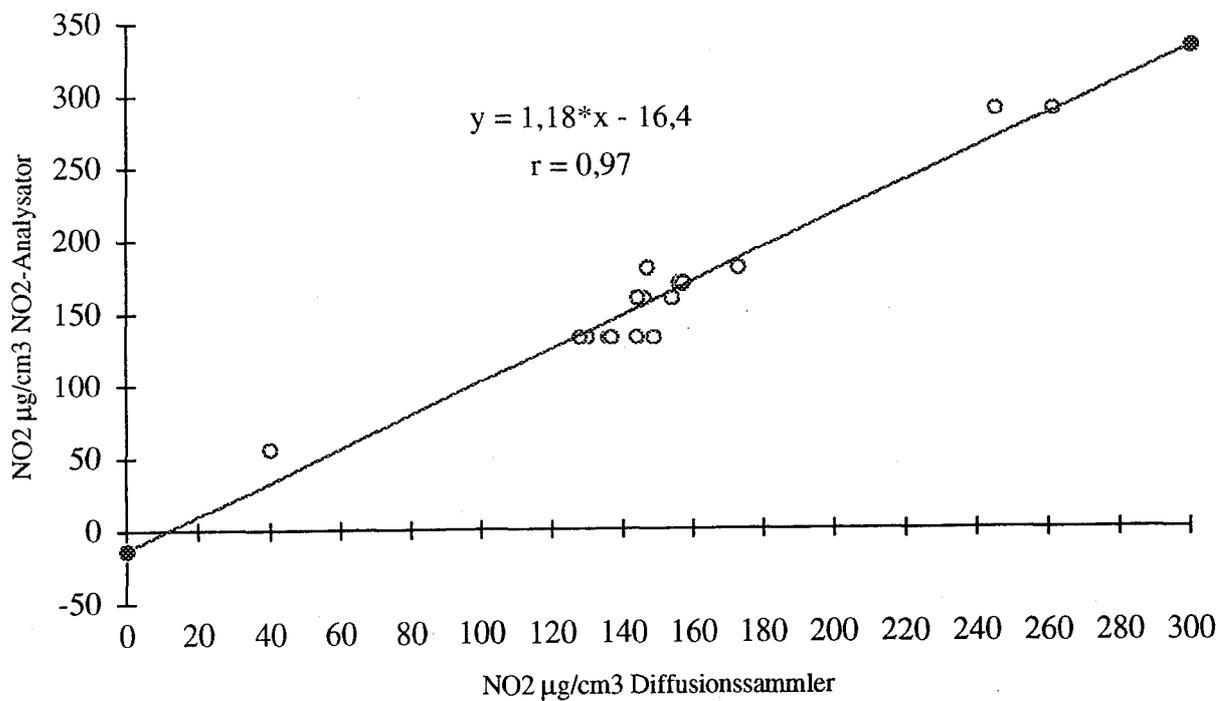
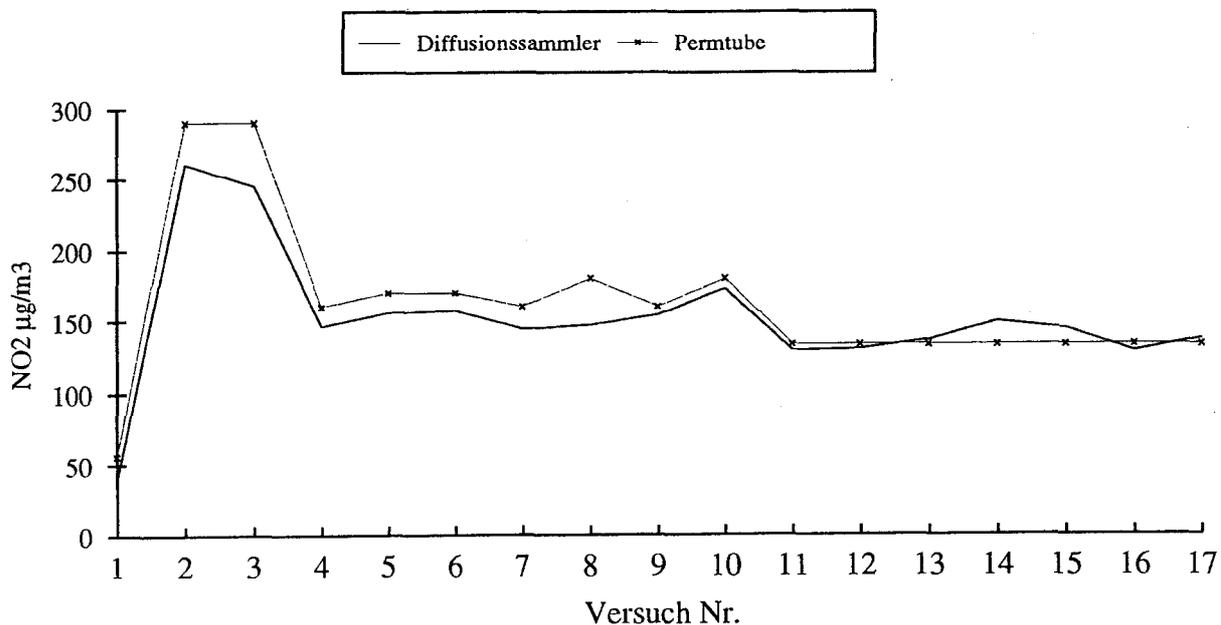
#### 4.5 Übereinstimmung der Berechnung mit Testdaten

##### Vergleich der Diffusionssammlerberechnung mit Testdaten

Zur Überprüfung der Gültigkeit des aus dem Fick'schen Diffusionsgesetz abgeleiteten Berechnungsmodus wurden die verwendeten Diffusionssammler unter Laborbedingungen im Testgasstrom exponiert. Das Testgas wurde mit Hilfe eines Kalibriergasgenerators erzeugt, wobei als Quelle für den Luftschadstoff NO<sub>2</sub> eine Permtube diente. Durch Verdünnung mit synthetischer Luft wurden die Schadstoffgehalte im Testgasstrom zwischen 50 und 300 µg im m<sup>3</sup> variiert. Über Teflonleitungen wurde der Testgasstrom in einen modifizierten Exsiccator geleitet, in dem sich die zu testenden Diffusionssammler befanden. Der Exsiccatorausgang wurde mit einem NO<sub>x</sub>-Analysator (Monitor Labs 8840) verbunden. Nach der Exposition wurden die Diffusionssammler chemisch analysiert, die Analysendaten mit Hilfe der Berechnungsformeln in Luftschadstoffkonzentrationen umgerechnet und mit den Daten des NO<sub>x</sub>-Analysators verglichen.

In Abb. 2 sind die Ergebnisse aus 17 derartigen Tests dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen den aus den Diffusionssammlern berechneten Schadstoffkonzentrationen und den Messungen des NO<sub>x</sub>-Analysators bestätigt die hohe Qualität der Messungen mit der Diffusionsmethode.

Abb. 2: Laborvergleich Diffusionssammler und NO<sub>2</sub> - Analysator mit Kalibriergas aus einer NO<sub>2</sub> Permtube, Regression



#### 4.6 Verwendung von Passivsammlern

Grundsätzlich werden durch alle passiven Meßmethoden komplizierte apparative Aufbauten an der Meßstelle vermieden. Direkt vor Ort werden keine Versorgungsmedien wie Strom, Gas oder Wasser benötigt. Die Anlieferung und Bedienung der kleinen und leichten Sammeleinheiten ist nicht allzu schwierig, es ist jedoch Sorgfalt bei der Protokollierung und einigen kontaminationsgefährdeten Arbeitsschritten notwendig. Vor Ort muß somit nicht ständig hochqualifiziertes Analysenpersonal tätig sein, sondern es können unqualifizierte Mitarbeiter in kurzer Zeit angeleitet werden, wenn das nötige Maß an Verantwortungsbewußtsein und Genauigkeit vorhanden ist.

Die qualifizierten und apparativ aufwendigen - somit auch teuren - Arbeitsschritte werden bei dieser Methodik allein auf das Analysenlabor konzentriert. Dort erfolgt die Reinigung und chemische Präparation der Sammeleinheiten, die Zuordnung zu den Meßstellen, der Versand in kontaminationsgeschützten Behältnissen, die Elution und chemische Analyse der exponierten Sammeleinheiten. Die Expositionsdauer ist wegen der meist niedrigen Schadstoffkonzentrationen in der Außenluft entsprechend lange; üblich sind 7, 14 oder 28 Tage.

Aus dieser Darstellung lassen sich bereits die wichtigsten Verwendungszwecke für Passivsammler ablesen und man erkennt auch, unter welchen Meßbedingungen die passive Methode Vorteile gegenüber Methoden der aktiven Messung aufweist.

Vorteile von Passivsammlern	Einsatzzweck
geringes Gewicht, Unabhängigkeit von Versorgungsmedien	Hintergrundgebiete, schwer zugängliche Meßstellen, große Entfernungen zu Anschlußstellen von Versorgungsleitungen -> daher besonders für den Einsatz im Alpenraum geeignet.
einfache Handhabung, geringe Qualifikation vor Ort -> Kostenvorteil bei großen Serien	Großserien mit einer Vielzahl von Meßstellen, Untersuchungen mit einer hohen räumlichen Auflösung (viele Meßstellen im Untersuchungsgebiet) bzw. Erfassung einer großen Fläche (z.B. Bundesland, gesamtes Bundesgebiet)
schnelle und kostengünstige Meßstelleninstallation, daher örtliche Flexibilität	Vorerkundungsmessungen, Messungen, die nicht ständig an derselben Stelle durchgeführt werden sollen (Einzelmessungen, Kontrollmessungen nach länger dauernden Pausen)

<b>Nachteile von Passivsammlern</b>	<b>bessere Methodik für diesen Zweck</b>
keine Kurzzeitmessung möglich (gesetzlich vorgeschrieben sind Halbstunden - oder Dreistundenmittelwerte)	dauerregistrierende Monitore
größere Fehlerhäufigkeit bei extremer Witterung und vor allem bei starkem Wind	alle Methoden der aktiven Messung

Für die Erfassung räumlicher Schadstoffverteilungen, saisonaler Veränderungen und für Jahresgangmessungen sind Passivsammler hervorragend geeignet. Der gravierendste Nachteil liegt in ihrer geringen zeitlichen Auflösung; kurze Episoden erhöhter Schadstoffkonzentrationen lassen sich bei entsprechendem Ausmaß zwar erkennen, aber zeitlich nicht exakt zuordnen. Die für Kontrollzwecke gesetzlich vorgeschriebenen Halbstunden - und Dreistundenmittelwerte können bei Immissionsmessungen in der Außenluft mit passiven Methoden keinesfalls verwirklicht werden.

## 5 METHODENOPTIMIERUNG

Ausgehend von den ersten praktischen Erfahrungen mit Diffusionssammlern wurden zwei Bereiche erkannt, in denen weiterführende Arbeiten vonnöten waren.

1. Die Materialeigenschaften der Sammler, konstruktive Details und Handhabung im Felde, aber auch Präparation und Analyse weisen erhebliche und offensichtliche Mängel auf. In verschiedenen Versuchsreihen wurden Optimierungsmöglichkeiten gesucht und erfolgreiche Ergebnisse für die Verbesserung der Methodik verwertet.
2. Die einfache Handhabung vor Ort, geringe Standortansprüche und die Zentralisierung der anspruchsvollen Arbeitsschritte auf ein einzelnes Labor - weitgehend unabhängig von der Anzahl und Entfernung der Meßstellen - machen passive Meßmethoden zum idealen Instrument für Vorerkundungsmessungen, raumbezogene Messungen, Messungen in schwierigem Gelände und an abgeschiedenen Standorten und dgl. mehr. Diese Vorteile sollten für möglichst viele umweltrelevante Parameter außer dem NO<sub>2</sub>, das methodisch als erstes gut charakterisiert wurde, genutzt werden. Somit wurde eine Verbesserung der Meßbedingungen für SO<sub>2</sub> und die Entwicklung von Diffusionssammlern für weitere Parameter, vordringlich Ozon, angestrebt. Auch Ammoniak wäre wegen der zum Teil beträchtlichen Emissionen aus der Landwirtschaft, aber auch aus der Industrie, ein wichtiger Parameter für raum aufgelöste Messungen. Die praktischen Arbeiten bis hin zum Ozon haben aber derart viel Zeit in Anspruch genommen, daß an eine Umsetzung im Rahmen dieses Projektes nicht mehr gedacht werden konnte. Für die diffusive Messung von Ammoniak sind die Grundlagen bereits in ausreichendem Maße publiziert, die methodische Adaptierung im Umweltbundesamt kann bei Bedarf auch zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt werden.

### 5.1 Optimierung bestehender Meßgeräte und -methoden

#### 5.1.1 UV-Beständigkeit der Sammler

Diffusionssammler sind ständig der Witterung im Freien ausgesetzt. Für Einwegartikel sind diese Sammler etwas zu teuer, weshalb auf die Verwendung geeigneter Kunststoffe besonderes Augenmerk gelegt werden muß.

Bei den Sammlern der ersten Generation mit dünnwandigen Kappen versprödeten zunächst die Kappen und rissen ein (Dichtheit des Systems ist nicht mehr gegeben!), später auch die Röhrchen selbst (Material: Polystyrol ohne Farbpigmente, durchsichtig). Durch die Verwendung von Schutzglocken werden die Sammler zwar gegen Regen und Staub besser geschützt, die UV-bedingte Versprödung kann damit aber nicht wesentlich verlangsamt werden.

Röhrchen aus Teflon halten der UV-Einwirkung zwar stand, haben aber zwei beträchtliche Nachteile. Zum einen sind sie sehr teuer und zum anderen haften auf der glatten Oberfläche die Kappen schlecht, sie springen leicht von den Röhrchen ab. Die bekannt hohe Gasdurchlässigkeit des Werkstoffes Teflon hat bei den verwendeten Palmes-Röhrchen keine erkennbaren Auswirkungen auf die Meßergebnisse gezeigt.

Die eingerissenen und deshalb nicht mehr verwendbaren Kappen wurden durch Eigenanfertigungen aus Polypropylen ersetzt. Es sind starre, dickwandige Kappen, die mit Hilfe von O-Ringen gedichtet werden müssen. Durch die hohen Fertigungstoleranzen dieser Kappen blieb

das Problem der zuverlässigen Dichtung zwischen Kappe und Röhrrchen jedoch weiterhin bestehen.

Auch bei den Herstellerfirmen führten die Unzulänglichkeiten der Materialbeständigkeit zu entsprechendem Handlungsbedarf, sodaß nach einer kurzen Überbrückungsphase, in der man sich mit selbst angefertigtem Material behelfen mußte, heute Diffusionssammler nach dem Palmes-Typ angeboten werden, deren Rohrkörper und Kappen auch nach oftmaliger Verwendung nicht verspröden und durch ihre Formstabilität trotz Beanspruchung die notwendige Dichtheit gewährleisten (z.B.: Fa. GRADKO, Type Diff-100-G aus Polystyrol)

### 5.1.2 Witterungsschutz

Zunächst wurden Diffusionsröhrrchen frei oder unter einem kleinen, kegelförmigen Aluminiumdach exponiert. Zur Befestigung diente ein Klebeband oder eine Laborklemme. Bei Parallelexpositionen mehrerer Röhrrchen wurden die Befestigungsmöglichkeiten schwierig und der Aufbau instabil, zumal sich die Röhrrchen nicht gegenseitig beeinflussen sollten und daher kein Paket „geschmürt“ werden durfte (Mindestabstand: doppelter Rohrdurchmesser).

Bei frei exponierten Röhrrchen bleiben lange Zeit Regenwassertropfen am offenen Rohrende hängen. Sie üben dabei die unerwünschte Funktion eines Gaswäschers aus. Mit dem Aluminiumdach werden Probleme mit der nassen Deposition vermieden, doch bieten sie keinerlei Schutz vor Wind und trockener Deposition (Staub). Daher wurde ein Schutzbehälter entwickelt, der gegen nasse Deposition, Wind und auch teilweise gegen Staub schützt und der sich gleichzeitig durch stabilen Aufbau und einfache Befestigungsmöglichkeiten für maximal 6 Röhrrchen auszeichnen sollte.

Dafür eignet sich ein nach unten offener Kunststoffbehälter in Glockenform, in den mittels Gewindestange ein Befestigungsblock für die Röhrrchen eingeschraubt wird. Alle 1 bis 6 Röhrrchen einer Glocke werden von Metallklappen in radialer Anordnung in ausreichendem Abstand voneinander und von der Glockenwand gehalten.

### 5.1.3 Befestigung und Beschriftung

Die Röhrrchen müssen frei anströmbar sein. Hauswände, Blätter und Äste in unmittelbarer Nähe behindern die Anströmung und adsorbieren darüberhinaus die Schadstoffe aus der Luft. Im freien Gelände müssen deshalb für die Befestigung der Glocken Metallstangen in den Boden gerammt werden, weil durch das Montieren an Ästen oder dicken Telefonmasten die zuvor genannten Probleme auftreten. An Masten von Starkstrom führenden Leitungen ist die Befestigung verboten.

Im verbauten Gebiet bieten sich oft Metallmasten oder Gerüste (Reling einer Dachplattform) an. Dabei ist jedoch auf den Meßzweck bedacht zu nehmen. Als Beispiel: wenn Luftschadstoffe in Höhe der menschlichen Atmungsorgane gemessen werden, um die Belastung des Menschen an verschiedenen Standorten zu überwachen, wird eine Dachplattform eher ein ungeeigneter Standort sein, da sich an diesen und vergleichbaren Orten nur selten Menschen aufhalten.

Große Bedeutung kommt auch der eindeutigen und unverwechselbaren Beschriftung der Sammelröhrrchen zu. Die Beschriftung vor Ort durch den Probennehmer hat viele Nachteile:

- der Probenahmevergung wird unnötig verzögert
- bei schlechtem oder kaltem Wetter erschwert jeder zusätzliche Handgriff die Arbeit; Sorgfalt und Genauigkeit leiden darunter

- Regen oder hohe Luftfeuchte lassen die Rohrwandung anlaufen, die Beschriftung ist nicht dauerhaft
- eventuell unleserliche Handschrift des Probennehmers
- Beschriftung nicht eindeutig

wenn viele verschiedene Probennehmer an mehreren Orten im Einsatz sind, hat das Analysenlabor hinterher mit unterschiedlichen Beschriftungsarten zu kämpfen.

Aus diesen Gründen werden die Röhrchen bereits im Labor vorbeschriftet. Eine standortspezifische Beschriftung ist nicht zielführend, weil dann Röhrchen vor Ort nicht austauschbar sind, sondern genau zur richtigen Zeit an ihren vorbestimmten Platz gelangen müssen.

Eine flexible und für alle Beteiligten zielführende Vorgangsweise hat sich nach etlichen anderen Versuchen schließlich bewährt:

- Alle Röhrchen werden fortlaufend und unlöslich mit einer Nummer versehen; diese wird in den Korpus des Röhrchens deutlich sichtbar eingraviert. Dadurch sind Doppelbeschriftungen und damit Verwechslungen ausgeschlossen und die Gefahr des Verblässens der Beschriftung bis zur Unlesbarkeit während der Exposition ist nicht gegeben.
- Vor Ort können beliebige Röhrchen verwendet werden; die Festlegung erfolgt erst bei Expositionsbeginn mit Hilfe eines Protokollblattes, auf dem neben allen Expositionsdaten auch die Röhrchennummer(n) vermerkt werden.
- Schlechte Witterungsverhältnisse zwingen nicht zum schnellen und ungenauen Beschriften, weil Protokollblätter auch im Fahrzeug geschrieben bzw. vervollständigt werden können.

#### 5.1.4 Optimierung von Präparation, Elution, Trägermaterialien

Ausgehend von dem Problem, daß nach manueller Elution noch Reste des Absorptionsmittels TEA auf den Trägergittern verbleiben, sollten verbesserte Elutions- und Präparationsmethoden entwickelt werden. In der Fachliteratur ist dieses Problem beschrieben (BRANTNER, 1986). Als Lösung wird die Verwendung eines Ultraschallbades sowohl für die Elution, als auch für die Reinigung im Zuge der Präparation propagiert. Ein kurzer Test zeigte tatsächlich gute Wiederfindungsraten bei der Elution bei gleichzeitig niedrigen Blindwerten aus der Präparation. Daher wurde diese Methode für weitere Untersuchungsreihen, auch bei Vergleichsversuchen in Deutschland und Italien, verwendet.

An den Meßdaten von parallel exponierten Röhrchen wurden bisweilen hohe Differenzen festgestellt, hin und wieder waren Blindwerte extrem hoch. Auf der Suche nach den Ursachen wurden Reinigungslösungen und Präparationschemikalien sowie verschiedene Trägermaterialien (siehe später in diesem Kapitel) überprüft. Nach vielen zeitraubenden Versuchen konnte die Ultraschallbehandlung als Verursacher erkannt werden.

Da die Elution nicht in hermetischen Behältnissen erfolgen kann, dringt Badflüssigkeit über Ritzen oder den oben offenen Gefäßrand in das Eluat ein. Dies geschieht in unterschiedlichem Ausmaß, sodaß dieses Problem bei Einzelexperimenten unentdeckt bleiben kann, in Serien mit vielen Parallelwerten wird es durch teilweise schlechte Übereinstimmungen offensichtlich.

Schließlich zeigte sich, daß die beste Methodik der Präparation die einfache Laugung in Reinigungs- und Spülflüssigkeiten ist. Dabei wird zwar der Blindwert nicht so stark verringert wie in einigen Fällen bei der Ultraschallbehandlung, dafür liegen die Werte in der Regel auf einem einheitlichen Niveau und können rechnerisch korrigiert werden, wenn eine statistisch ausreichende Zahl (15 - 20 Röhrchen je Präparationszyklus) an (Feld)blindwertmessungen durchgeführt wird. Die Elution gelingt am besten, wenn sofort nach dem Öffnen der Röhrchen die in der Kappe verbleibenden Trägergitter mit 1 ml Elutionspuffer überschichtet werden (Verweilzeit

30 Minuten). Der Puffer muß vor seiner Verwendung analytisch auf Nitrit/Nitrat- und Sulfatverunreinigungen geprüft werden.

Versuche, bei denen die Gitter in eigene Elutionsgefäße überführt werden, haben sich nicht bewährt. Der Aufwand beim Handling wird vergrößert und unter Umständen bleibt nach Entnahme der Gitter ein TEA-Tropfen in der Kappe zurück (Analytverluste!). Auch hinsichtlich der Puffermenge und -stärke wurden Variationsversuche durchgeführt; die optimierten Bedingungen sind:

1 ml Puffer für Röhrchen mit 3 Gittern und 75 µl TEA

Pufferzusammensetzung: NaHCO<sub>3</sub> ... 1,7 mmol/l  
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> .... 1,8 mmol/l

Bei analytischen Reinheitskontrollen konnte festgestellt werden, daß TEA an der Luft sehr schnell Schadstoffe aufnimmt, die Blindwertbelastung steigt daher zusehends an. Die einzige wirkungsvolle Gegenmaßnahme besteht darin, schon beim Einkauf TEA in möglichst kleinen Gebinden zu beziehen und beim ersten Öffnen der Originalverpackung sofort auf weitere, dicht schließende Gebinde zu verteilen. Ein Gebinde wird maximal 5 x geöffnet, danach verbleibende Reste sind zu verwerfen. Die Lagerung erfolgt im Kühlschrank bei +4°C.

Auch beim Verdünnungsreagenz Aceton lohnt eine analytische Untersuchung: Trotz z.A.-Qualität wurde in einer Charge Sulfat in bereits störenden Mengen gefunden. Durch Rektifikation des Aceton kann die Qualität in ausreichendem Maße verbessert werden.

Als Trägermaterialien wurden neben den Edstahlgittern auch Kunststoffgitter mit ähnlicher Maschenweite wie die Stahlgitter und Filterscheiben getestet. Filterpapiere sind grundsätzlich ungeeignet, weil hohe Blindwerte auftreten und das Auswaschen äußerst aufwendig ist und manchmal zu keinem befriedigendem Ergebnis führt. Bei den Kunststoffgittern wurden die Polymere Polystyrol, Nylon, Polypropylen, Polyester und Teflon getestet. Teflon nimmt wegen seiner schlechten Benetzbarkeit das TEA kaum auf, es stehen dann mehrere Tropfen an den Wandungen der Kappe; Teflon ist also schlecht geeignet. Alle anderen Kunststoffe liefern mit Edelstahl vergleichbare Ergebnisse, wesentlicher Vorteil der Stahlgitter ist ihre mechanische Robustheit; sie behalten auch nach vielen Zyklen ihre Form und Stabilität.

### 5.1.5 Optimierung der Analytik

Eluate von Palmes-Röhrchen können mit verschiedenen, jeweils geeigneten Methoden analysiert werden. Sehr häufig werden einfach handzuhabende spektralfotometrische Messungen durchgeführt. Das Umweltbundesamt hat sich für Analysen mit der Ionenchromatografie entschieden, weil damit aus einem Diffusionsröhrchen mehrere Luftschadstoffe zugleich bestimmt werden können. Im vorliegenden Falle der TEA-beschichteten Röhrchen können NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub> gemessen werden.

Für das ionenchromatografische Analysensystem mit Leitfähigkeitsdetektion wurden Pufferzusammensetzung und pH-Wert, Art und Größe der Trennsäule, Flußrate, Suppression sowie Größe der Probenschleife variiert und die Auswirkungen untersucht. Die in Kapitel 4.3.1 angeführten Systemparameter erlauben einen stabilen und robusten Analysenbetrieb über einen breiten Konzentrationsbereich hinweg (Hintergrund bis urbane Messungen an emissionsreichen Standorten). Bei hohen Konzentrationen kann eine Eluatverdünnung mit Puffer notwendig sein, um den vorgegebenen Kalibrationsbereich (0 bis 1000 µg/l) nicht zu überschreiten.

## 5.2 Adaptierung und Optimierung neuer Meßgeräte und Methoden

### 5.2.1 Membranbedeckte SO<sub>2</sub> - Sammler

#### a) Palmes-Röhrchen

Palmes-Röhrchen wurden am offenen Ende mit einer Teflonmembran bespannt, um störende partikuläre Sulfatverunreinigungen bei der Messung von SO<sub>2</sub> auszuschließen. Die Ergebnisse ergaben im Vergleich zu konventionell exponierten Parallelproben keinerlei Hinweise auf erhebliche Mengen an partikulärem Sulfat. Offensichtlich ist die Länge der Palmes-Röhrchen ausreichend, um entsprechende Partikel nicht bis zum Absorptionsmittel TEA vordringen zu lassen. Andererseits waren die Parallelwerte der membranbespannten Röhrchen untereinander beträchtlich schlechter als bei den konventionellen Röhrchen. Palmes-Röhrchen mit Membranbespannung sollten deshalb nicht zum Einsatz gelangen.

#### b) Schutzglocken

Um die Problematik der schlechten Parallelwerte bei membranbespannten Röhrchen näher zu beleuchten, wurde die gesamte Schutzglocke an ihrer offenen Unterseite mit einer Teflonmembran bespannt. In dieser Glocke wurden konventionelle Röhrchen exponiert. Abermals waren die Differenzen bei Parallelwerten unerwartet hoch.

Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die Problematik bei der SO<sub>2</sub>-Messung ausschließlich auf die Diffusionsröhrchen selbst zurückzuführen ist. Wandabsorption und im Vergleich zu NO<sub>2</sub> schlechtere Absorptionseigenschaften von SO<sub>2</sub> in TEA sind als Ursache dafür bekannt. Jedenfalls konnte gezeigt werden, daß Membranbespannungen ohne Veränderungen des Sammlers selbst keine Vorteile gegenüber konventionellen Diffusionssammlern aufweisen.

#### c) Badge-Sammler

In der Literatur werden knopfförmige Diffusionssammler mit extrem kurzer Diffusionsstrecke als Badge-Sammler bezeichnet; sie werden zur Messung von SO<sub>2</sub> empfohlen. Die kurze Wegstrecke in Verbindung mit einer vergrößerten Absorptionsfläche verbessert das Oberflächen-/Volumenverhältnis dahingehend, daß geringere Verluste durch SO<sub>2</sub>-Wandabsorption auftreten. Um die kurze Diffusionsstrecke an der offenen Seite exakt zu begrenzen und die Störung durch bis zum Absorbens vordringende Partikel ausschließen zu können, ist bei diesem Sammlertyp eine Membranbedeckung unbedingt notwendig.

Zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen gab es noch keine kommerziell erhältlichen Badge-Sammler, deshalb wurden Eigenanfertigungen aus Polypropylen verwendet (L=1,64 cm, A=12,57 cm<sup>2</sup>)

Die Ergebnisse, die mit den Badge-Sammlern an den Meßstellen Klagenfurt Koschatstraße (Kärnten) und Arnfels (Steiermark) erzielt wurden, sind in den Abb. 3 und 4 im Vergleich zu den kontinuierlichen Meßdaten dargestellt. Neben SO<sub>2</sub> wurde auch der Parameter NO<sub>2</sub> mit ausgewertet, weil ja bei den Badge-Sammlern dasselbe Absorbens (TEA) wie bei den Palmes-Röhrchen für NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> verwendet wird und daher auch NO<sub>2</sub> mit gleicher Qualität mittels Badges meßbar sein sollte.

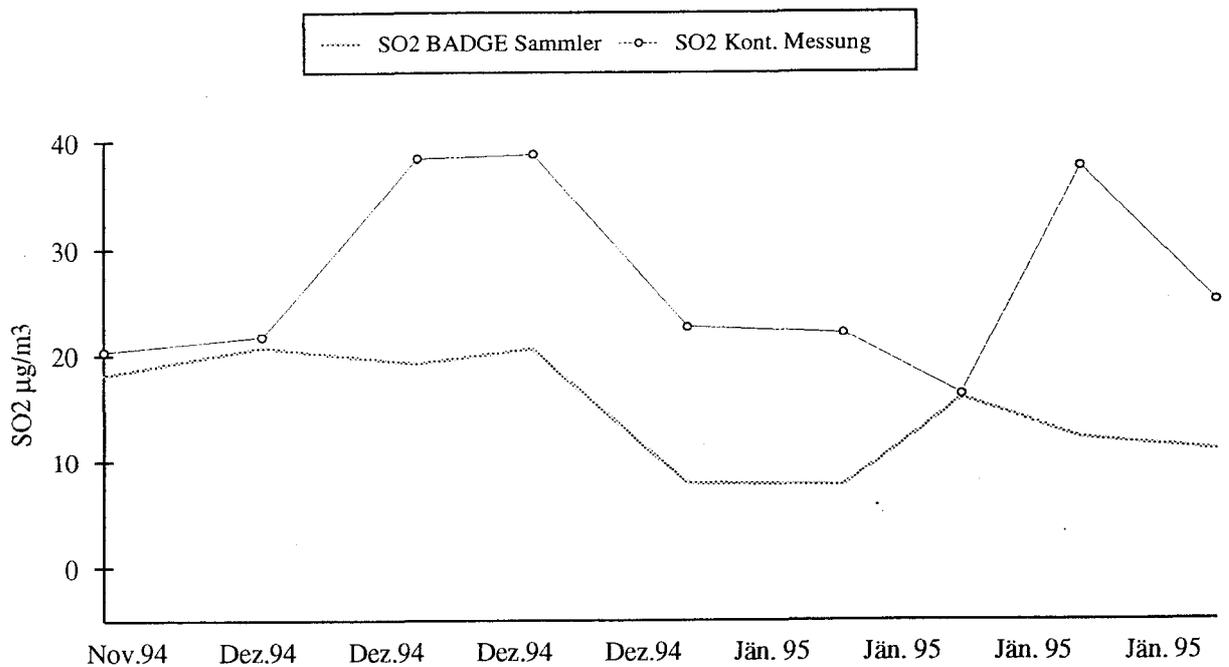
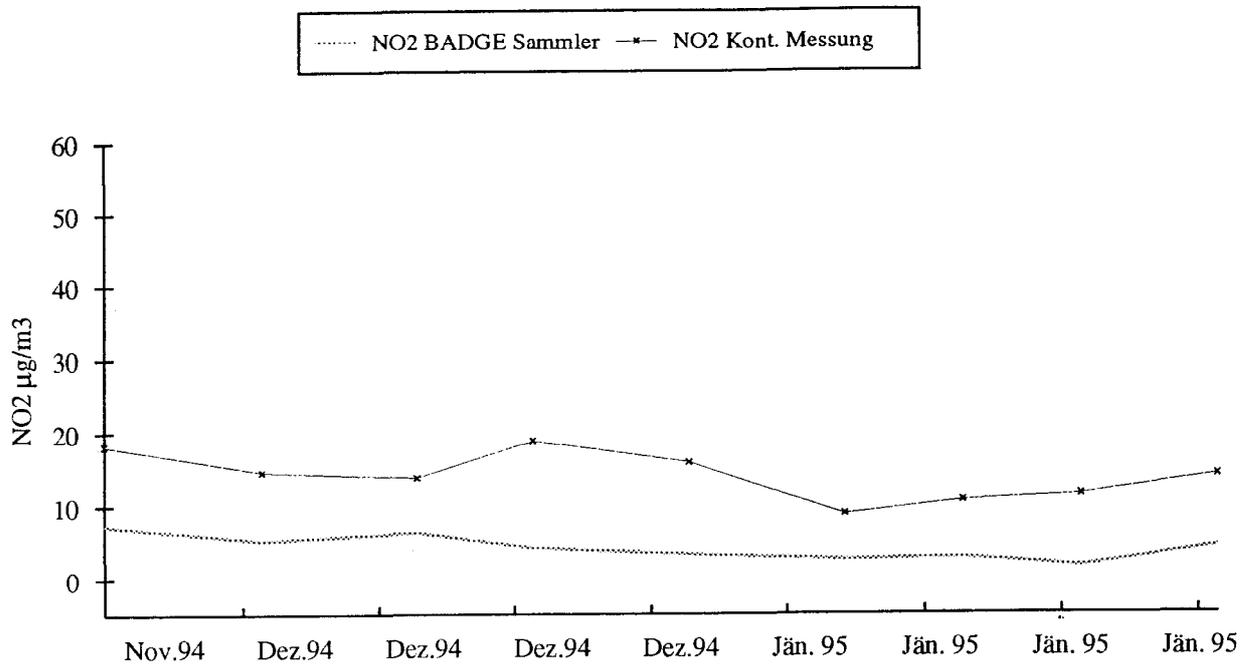
Die Abbildungen von Meßergebnissen mit Palmes-Röhrchen im Vergleich zu den kontinuierlichen Meßdaten können am Schluß der Kapitel 7 und 8 nachgeschlagen werden, um die Qualitätsunterschiede zwischen Palmes-Röhrchen und Badge-Sammlern herauszuar-

beiten. Dabei sieht man, daß eine Verbesserung der SO<sub>2</sub>-Meßergebnisse durch den Badge-Sammler primär nicht gegeben ist. In der wissenschaftlichen Literatur (KRENN, 1993) wird argumentiert, daß die Membrane der Badge-Sammler und der Spannring für die Membran die effektive Sammlerlänge erhöhen, wobei das Ausmaß windabhängig ist.

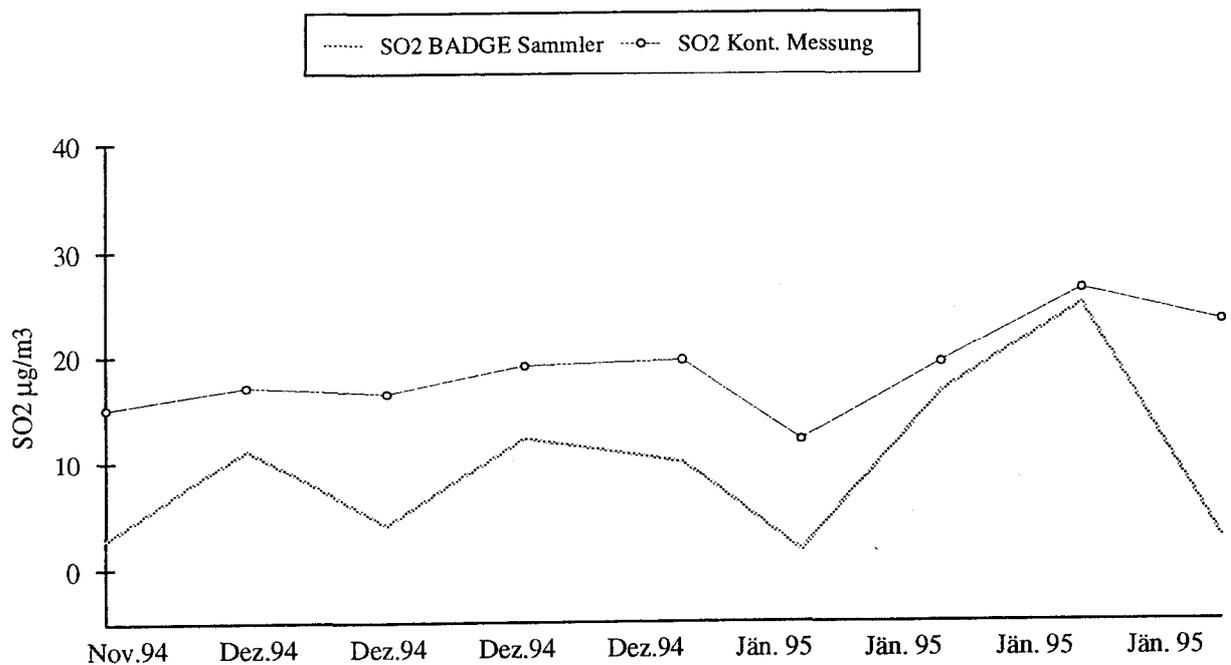
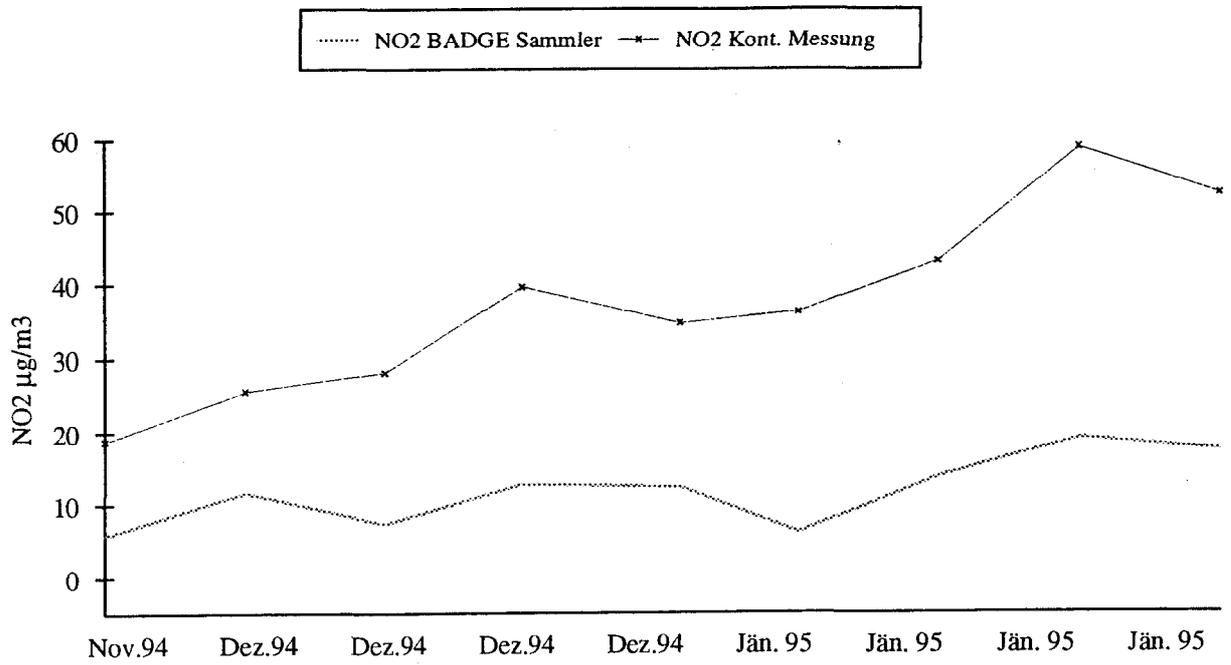
Eine grundlagenwissenschaftliche Untersuchung dieser Effekte war in unserer praxisorientierten Arbeitsgruppe nicht möglich, daher können keine geeigneten Korrekturfaktoren angegeben werden. Andererseits ließen sich durch entsprechende Untersuchungen an Palmes-Röhrchen auch Korrekturfaktoren (z.B. für die Wandadsorption) erarbeiten, um die Minderbefunde rechnerisch auszugleichen, aus praktischer Sicht ließen sich zum Zeitpunkt der Untersuchungen keine Vorteile für den Badge-Sammler erkennen. Deshalb und auch weil die exakte Herstellung der Sammler im eigenen Labor schwierig und zeitaufwendig ist, wurde für weitere Messungen auf Badge-Sammler verzichtet.

Der große Vorteil von Badge-Sammlern liegt in der gegenüber Palmes-Röhrchen wesentlich höheren Sammelrate, so daß größere Materialmengen aus der Luft gesammelt werden und die Analytik erleichtert wird. Für praktische Anwendungen wäre es aber unbedingt notwendig, daß Badge-Sammler kommerziell zur Verfügung stehen und die effektive Sammlerlänge - die ja für die Berechnung der Schadstoffkonzentration von höchster Wichtigkeit ist - vom Hersteller mit hinreichender Genauigkeit angegeben werden kann!

**Abb. 3: Arnfels, Luftmeßkontainer, Badge-Sammler, 1994 - 1995**  
 Mittelwerte über 1 Woche, Vergleich mit kontinuierlicher Messung



**Abb. 4: Klagenfurt Koschatstraße, Luftmeßkontainer, Badge-Sammler, 1994 - 1995, Mittelwerte über 1 Woche, Vergleich mit kontinuierlicher Messung**



### 5.2.2 Ozonsammler

Ein weiterer wichtiger - und deshalb vordringlich zu untersuchender - anorganischer Luftschadstoff ist neben SO<sub>2</sub> und den Stickoxiden das Ozon.

Aus Depositionsmessungen sind mit Indigo imprägnierte Papiere bereits seit langer Zeit bekannt. Die zumeist frei exponierten Papiere sind in extremer Weise der Witterung ausgesetzt und sich an der Oberfläche abscheidene Partikel (ruß- oder schwermetallhaltig) können die Reaktionskinetik des Indigo mit Ozon gravierend verändern.

In der universitären Forschung bemüht man sich, die Einfachheit des Indigo-Ozon-Systems mit den Vorteilen der diffusionskontrollierten Sammelmethode zu kombinieren (WERNER, 1991). Aus Anlaß der Teilnahme an internationalen Vergleichsversuchen im Alpen-Adria-Raum wurden im Umweltbundesamt Diffusionssammler für Ozon erprobt.

#### a) Palmes-Röhrchen als Ozonsammler

Die vorhandenen handlich-kleinen Diffusionsröhrchen können einfach für Ozonmessungen adaptiert werden. Anstelle der beschichteten Edelstahlgitter wird eine mit Indigo imprägnierte Filterkartonscheibe eingelegt. Leider erwies sich dieses System als analytisch zu unempfindlich, die Reagenzmenge als zu gering.

#### b) Rohre mit vergrößerter Querschnittsfläche

Die einzige Möglichkeit zur Erhöhung der Empfindlichkeit bestand somit in der Vergrößerung der Diffusionssammler. Rohr Typ Ø30 mit 29 mm Innendurchmesser und Rohr Typ Ø50 mit 45 mm Innendurchmesser und mit Längen von 10 bis 50 cm wurden in Eigenanfertigung als Diffusionssammler adaptiert. In diesen Sammlern ist die Ozonfracht gegenüber den Palmes-Röhrchen stark erhöht; ebenso steht im imprägnierten Filter nun ein Vielfaches an Reagenzmenge (Indigo) zur Verfügung.

Mit diesem Sammelsystem können nun dieselben analytischen Meßbereiche abgedeckt werden wie bei der Depositionsmessung mit Indigopapieren, jedoch mit größerer Datensicherheit und geringeren Ausfällen durch extreme Witterungsverhältnisse (Gewitterregen, Stürme).

Der Einfluß unterschiedlicher Rohrlängen hat sich als nicht entscheidend herausgestellt, sollte aber nicht im Verhältnis zur Querschnittsfläche zu kurz geraten. Je länger das Rohr wird, desto geringer wird die Sammeleffizienz, weshalb die Verwendung von Rohren mit einem Innendurchmesser von 45 mm und einer Länge von 30 cm empfohlen wird.

#### c) Indigo-Beschichtungsverfahren

Die Qualität der Ozon-Diffusionssammler hängt in erster Linie von der Homogenität der Indigo-Beschichtung auf den Filterkartonscheiben ab.

Werden Filterscheiben, zuerst entsprechend den Sammlerdurchmessern ausgeschnitten und anschließend in einer wäßrigen Indigosuspension gefärbt, sind die Ergebnisse schlecht; die Beschichtungsdichte variiert von Filter zu Filter extrem stark.

Nach Gesprächen mit anderen Arbeitsgruppen, die sich mit der Indigomethode beschäftigen und Ausprobieren mehrerer Varianten, konnten homogene Indigo-Schichten nach folgendem Verfahren hergestellt werden: die Filterpapierbögen werden in Rechtecke vorgeschritten, sodaß sie in die Wanne des Ultraschallbades passen. Die Wanne wird mit Indigosuspension (2 g Indigo/l Reinstwasser) gefüllt und zur Verteilung der Partikel 10 Minuten beschallt. Mehrere Filterbögen werden danach frei hängend (ohne die Wanne zu berühren) in die Suspension getaucht und der Ultraschall für 3 Minuten eingeschaltet. Nach dem Trocknen

der Bögen im Trockenschrank bei 80°C und Wiederholung der gesamten Färbeprozedur werden Filterscheiben mit entsprechenden Durchmesser ausgeschnitten und in dicht verschlossenen Kunststoffsäckchen einzeln aufbewahrt. Von jeder Charge werden Blindwerte zurückbehalten, die bei der Auswertung einzubeziehen sind. Bei Manipulationen mit den Filterpapierbögen und -scheiben werden immer Latexhandschuhe benutzt, um zu verhindern, daß Fettspuren auf die Filteroberfläche gelangen.

## 6 VERGLEICHSVERSUCHE

Am 10. April 1991 fand in Salzburg ein Workshop über integrale Meßmethoden statt. Im Bericht zu diesem Workshop (BIEBL et al., 1991) werden die Ergebnisse folgendermaßen zusammengefaßt:

„Integrale Meßmethoden sind geeignet, regionale Verteilungen von Schadstoffen wie Ozon, NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> zu bestimmen. Größere Diskrepanzen ergeben sich jedoch bei der absoluten Bestimmung dieser Luftschadstoffkonzentrationen. Vergleiche mit kontinuierlich arbeitenden Meßgeräten weisen unterschiedliche Streubereiche auf. Um die Funktionsweise der integralen Meßmethoden untereinander und mit kontinuierlichen Geräten zu vergleichen, wäre ein umfassender Versuch notwendig. Analog zum Abgleich der Transferstandards bei kontinuierlich arbeitenden Meßgeräten sollten Vergleichsmessungen aller integralen Meßmethoden simultan durchgeführt werden. Die Beteiligung aller Gruppen aus Österreich, Deutschland und der Schweiz wäre wünschenswert. Diese Studie sollte an einem unabhängigen Ort durchgeführt werden und von einer unabhängigen Gruppe ausgewertet werden. Alle bei diesem Workshop anwesenden Gruppen erklärten sich im Prinzip dazu bereit, an einer Vergleichsstudie teilzunehmen.“

Die Forderung nach einem umfassenden Vergleichsversuch wurde prompt aufgegriffen und somit wurde das deutsche GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit von der Arge Alp und der Arge Alpen-Adria in Zusammenarbeit mit dem Bayerischen Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen beauftragt, geeignete Meßstellen im Alpenraum auszuwählen und Vergleichsversuche zu organisieren.

### 6.1 Erster Vergleichsversuch (München, Wank)

Von Ende September bis Anfang Dezember 1991 wurden an den kontinuierlich betriebenen Meßstellen in München, Amalienstraße und an der Basisstation am Wank bei Garmisch-Partenkirchen vergleichende Messungen zwischen kontinuierlichen und integralen Verfahren durchgeführt.

Die Ergebnisse (KIRCHNER & SUPPAN, 1992) zeigen, daß für die meisten Arten von passiven Sammlern sowohl hinsichtlich der Handhabung, aber auch in Bezug auf die Vergleichbarkeit mit kontinuierlichen Messungen Expositionsintervalle von 2 Wochen am besten geeignet sind.

#### *Parameter NO<sub>2</sub>*

Bei niedrigen Konzentrationen (< 10 µg/m<sup>3</sup>) war die Übereinstimmung mit dem kontinuierlichen Verfahren, welches NO<sub>2</sub> mit Hilfe von Luminol in einer Chemolumineszenzreaktion mißt, hervorragend. In der Abb. 5 werden die Meßergebnisse des Parameters NO<sub>2</sub> von Diffusionssammlern, exponiert unter einem Aluminiumdach bzw. einer Schutzglocke, im Vergleich zur kontinuierlichen Messung dargestellt.

Bei höheren Konzentrationen zeigen die Diffusionssammler die Tendenz zur Überbestimmung, vor allem wenn diese nicht in einer Schutzglocke exponiert werden. Teflonmembrane am Sammlereintritt zeigen keinen signifikanten Effekt, ihre Verwendung bei der NO<sub>2</sub> - Messung ist deshalb unnötig, stört jedoch die Messung nicht.

*Parameter SO<sub>2</sub>*

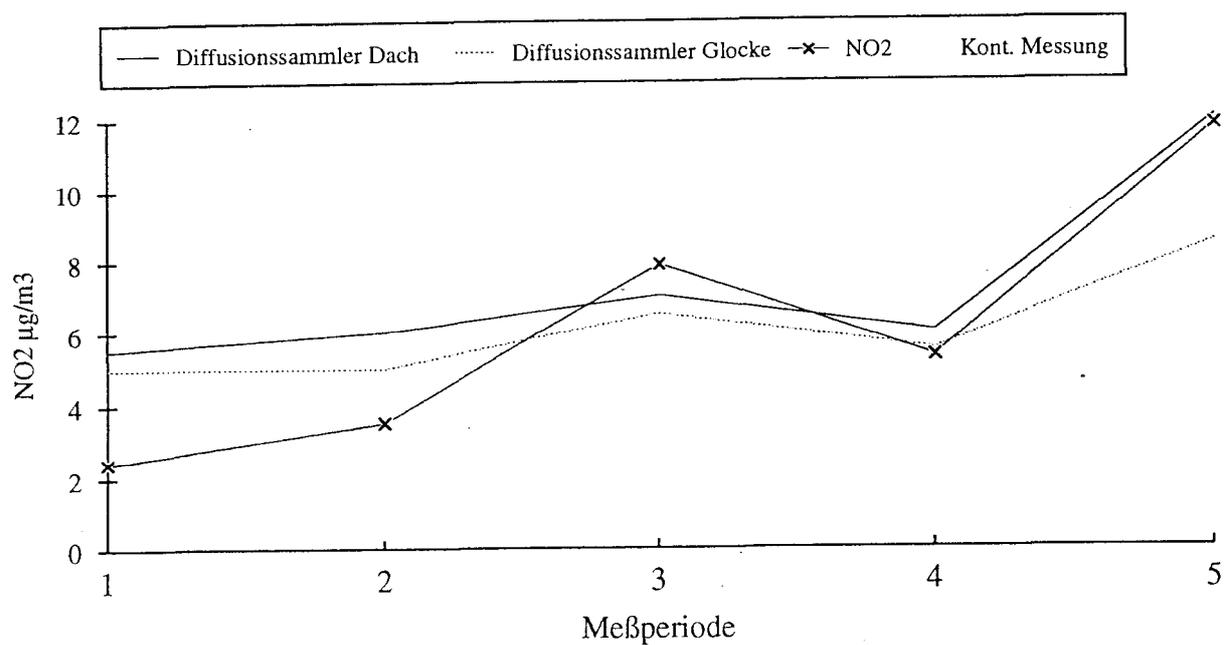
Die Übereinstimmung zwischen Diffusionssammlern und kontinuierlichen Messungen ist am besten gegeben, wenn bei den Sammlern keine Einlaßmembrane verwendet werden.

**6.2 Zweiter Vergleichsversuch (Garmisch, Wank, Ritten, Bozen, Ispra, Mailand)**

Die Dauer des ersten Vergleichsversuches war an täglichen bis wöchentlichen Expositionsintervallen orientiert. Es zeigte sich jedoch, daß die meisten Arbeitsgruppen aufgrund ihrer Methodik 14-tägige Intervalle bevorzugen. Um bei diesen Expositionen eine ausreichende Zahl an Meßdaten zu erhalten, ist es notwendig, über längere Zeitspannen hinweg zu exponieren. Diesem Umstand wurde beim 2. Vergleichsversuch von Mai bis Oktober 1992 Rechnung getragen. Zusätzlich wurde an zwei Standorten sowohl an einer im Tal gelegenen Meßstation wie auch an einer Bergstation kontinuierlich und integral gemessen (Garmisch und Wank, Bozen und Ritten), um Einflüsse der Höhenlage ersichtlich zu machen. Die Beschreibung der eingesetzten Diffusionssammler sowie Ergebnisse sind dem GSF-Bericht 3/94 (KIRCHNER et al., 1994) zu entnehmen. Als Zusammenfassung wurden die Abb. 6 und Abb. 7 entnommen, die den Vergleich der Meßergebnisse zwischen Diffusionssammlern des UBA Klagenfurt und kontinuierlichen Daten im Mittel über die 6 Stationen für NO<sub>2</sub> bzw. Ozon darstellen.

**Abb. 5: 1. Vergleichsversuch 24. 9. 1991 bis 4. 12. 1991, Wank NO<sub>2</sub>**

Vergleich Diffusionssammler exponiert unter Dach bzw. Glocke mit kontinuierlichem Meßgerät, Mittelwerte über 7 Tage

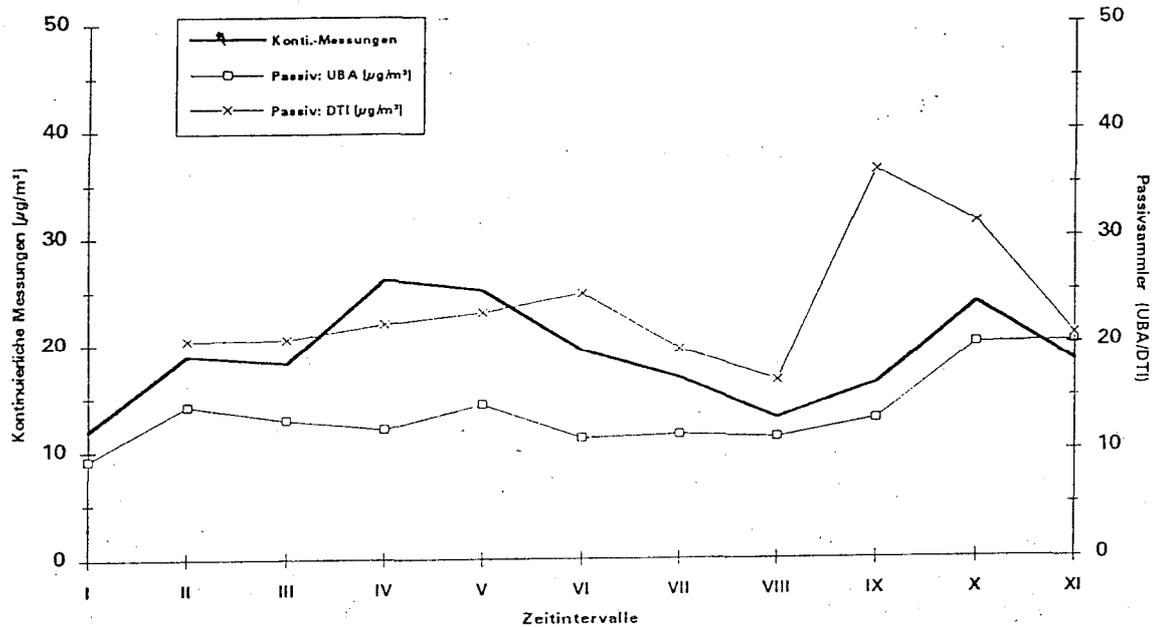


**Abb. 6: 2. Vergleichsversuch 4. 5. 1992 bis 6. 10. 1992**

**NO<sub>2</sub> - Meßvergleich** zwischen Analysatormessung und Passivsammlermessungen - Mittel über 6 Stationen (Garmisch, Wank, Bozen, Ritten, Ispra und Mailand) - auf 14-tägiger Basis (aus KIRCHNER et al., 1994)

UBA = Verfahren des Umweltbundesamtes, Klagenfurt

DTI = Verfahren einer anderen teilnehmenden Gruppe

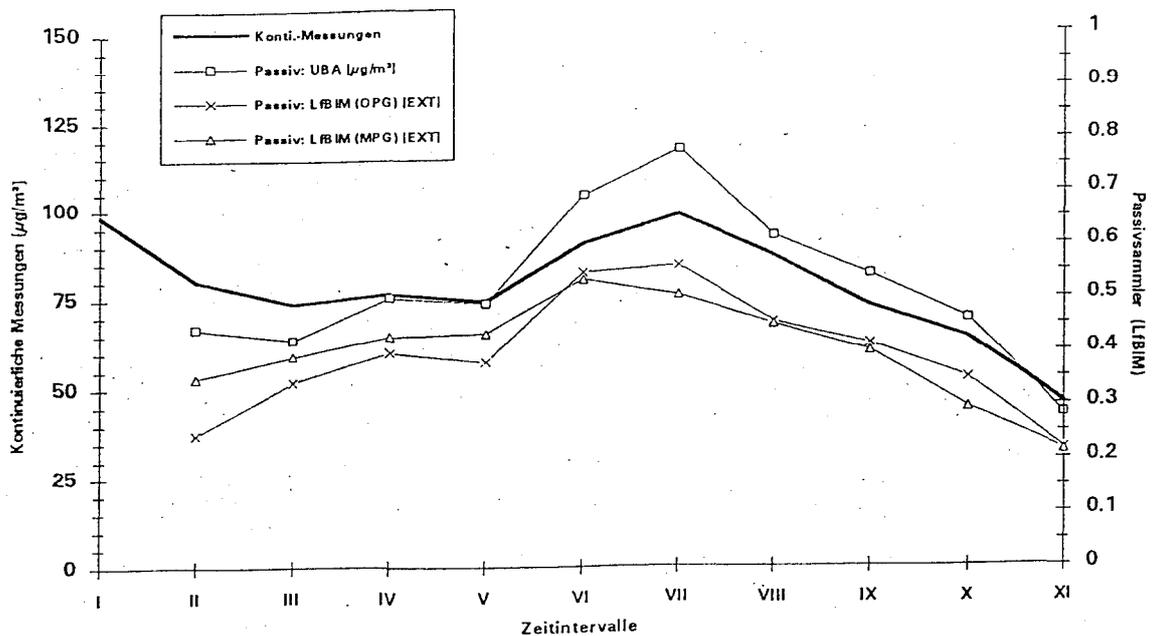


**Abb. 7: 2. Vergleichsversuch 4. 5. 1992 bis 6. 10. 1992**

**O<sub>3</sub> - Meßvergleich** zwischen Analysatormessung und Passivsammlermessungen - Mittel über 6 Stationen (Garmisch, Wank, Bozen, Ritten, Ispra und Mailand) - auf 14-tägiger Basis (aus KIRCHNER et al., 1994)

UBA = Verfahren des Umweltbundesamtes, Klagenfurt

LfBIM = Verfahren einer anderen teilnehmenden Gruppe



## 7 JAHRESGANGMESSUNGEN

Der jahreszeitliche Verlauf von Schadstoffkonzentrationen in der Luft ist bei vielen Fragestellungen von großer Bedeutung. Zwar sind Normalzustände bekannt, d.h. man weiß, wie sich die Konzentrationen einzelner Luftschadstoffe im Jahresverlauf verändern, jedoch gelten solche Beziehungen nur in klimatischen „Normalzonen“ und sie sind ohne Messungen nicht quantifizierbar.

In Zonen mit

- klimatischen Besonderheiten  
Emissionsfaktoren, die außerhalb des Durchschnittsbereiches liegen  
und in besonders überwachungsbedürftigen Regionen wie
- (Wasser)Schutzgebieten,
- hinsichtlich Luftschadstoffen empfindlichen und unter Naturschutz stehenden Ökosystemen,
- Luftkurorten,
- Gebieten, in denen für ein Industrieprojekt eine Umweltverträglichkeitserklärung abgegeben werden muß,

müssen Jahrgangmessungen durchgeführt werden. Der Betrieb dauerregistrierender Meßgeräte über ein volles Jahr ist äußerst kostspielig.

Zudem sind für Jahrgangmessungen wöchentliche oder 14-tägige Integrationszeiträume für eine Charakterisierung ausreichend, es ist also nicht erforderlich, Meßdaten in 30-Minuten-Intervallen zur Verfügung zu stellen.

Aktive chemisch-analytische Methoden, die mit Absorptionslösungen oder imprägnierten Filtern arbeiten, wurden für diese Messungen bereits erfolgreich eingesetzt. In dieser Studie werden die Ergebnisse einiger Jahrgangmessungen - teilweise im Vergleich mit kontinuierlichen Meßdaten - für Diffusionssammler vorgestellt.

In den Jahren 1992, 1993 und 1994 wurden mit unterschiedlichen Beginnzeiten und mit einer Dauer von 1 bis 3 Jahren Messungen der Parameter NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> in Graz, Arnfels, Vorhegg, Villach und Klagenfurt durchgeführt. Desweiteren wurde in Graz, Arnfels, Vorhegg und Klagenfurt zwischen Juni 1992 und Dezember 1994 Ozon gemessen.

### 7.1 Beschreibung der Meßstellen und Meßergebnisse

*Graz:*

Diffusionssammler wurden 1993 und 1994 am Dach des Luftmeßcontainers der Steiermärkischen Landesregierung in Puntigam im Süden von Graz exponiert. Es ist ein urbaner Standort, der zwar im Nahbereich von verkehrsbedingten und häuslichen Emissionen liegt, jedoch durch dichtes Strauchwerk und hohe Bäume während der Vegetationsperiode von der direkten Schadstoffeinwirkung abgeschirmt wird.

Die Meßergebnisse in den Abb. 8 und 9 zeigen, daß die Messungen von NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> in aufeinanderfolgenden Jahren vom Profil her nicht wesentlich differieren und auch mit den

kontinuierlichen Daten übereinstimmen. Man erkennt die für das Grazer Becken typische Inversionslage an der Anreicherung aller Luftschadstoffe während der Wintermonate.

Beim Parameter Ozon (Abb. 10 bzw. 11) zeigen die Jahresläufe die größte Belastung in den Sommermonaten mit einem Mittel von 50 µg/cm<sup>3</sup>.

#### *Arnfels:*

Im südsteirischen Hügelland an der slowenischen Grenze gelegen, befindet sich die Meßstelle auf einer Hügelkuppe in unmittelbarer Nähe eines Luftmeßcontainers des Umweltbundesamtes. Die Region ist verkehrsarm und mäßig besiedelt. Vom nahegelegenen Dampfkraftwerk Sostanj in Slowenien werden häufig SO<sub>2</sub>-Immissionen registriert.

Die Meßergebnisse in den Abb. 12 und 13 zeigen, daß es sich in Arnfels bezüglich NO<sub>2</sub> um eine Ganzjahreshintergrundmeßstelle handelt, während der Parameter SO<sub>2</sub> zusätzlich zu dem winterlichen Maximum an Hausbrand unregelmäßige Episoden - wahrscheinlich aufgrund von Verfrachtungen aus Slowenien - aufweist.

Von allen Standorten an denen Ozon gemessen wurde, weist Arnfels mit einem Jahresmittel von rund 80 µg/m<sup>3</sup> Ozon die höchste Belastung auf ( Abb. 14 bzw. 15)

#### *Vorhegg:*

Auch an dieser Meßstelle steht ein Luftmeßcontainer des Umweltbundesamtes. Sie befindet sich oberhalb des Marktes Kötschach-Mauthen am Eingang des Kärntner Lesachtals auf einem Südhang. Hinsichtlich der Luftschadstoffe ist diese Region als Hintergrundgebiet zu klassifizieren.

Die Abb. 16 und 17 zeigen, daß die Schadstoffkonzentrationen bei den Parametern NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> das ganze Jahr unter 10 µg/m<sup>3</sup> liegen. Einzelne Spitzen beim Parameter SO<sub>2</sub> wurden wahrscheinlich durch den Hausbrand von den in der Nähe der Meßstelle gelegenen Gehöften verursacht. Hausbrandimmissionen aus der unmittelbaren Umgebung werden je nach Windrichtung mehr oder weniger stark registriert. Die Abb. 18 und 19 bzw. 20 und 21 zeigen den Jahresverlauf des Parameters Ozon von Juni 1992 bis Dezember 1994. Gut zu erkennen sind die maximalen Werte im August und die darauf folgende kontinuierliche Abnahme des Ozons.

#### *Villach:*

Hier wurde ein verkehrsberuhigtes Siedlungsgebiet am Stadtrand als Meßstelle gewählt. Rundum befinden sich in erster Linie Einfamilienhäuser mit Hausgärten. Für die Wintersaison wurden erhöhte SO<sub>2</sub> - Werte aufgrund des Hausbrandes erwartet.

Die Meßergebnisse in der Abb. 22 zeigen beim Parameter NO<sub>2</sub> über drei Jahre hinweg exakt die gleichen Profile, mit etwas höheren Werten im Winter. Die winterlichen SO<sub>2</sub>-Spitzen treten wie erwartet aufgrund des Hausbrandes deutlich hervor. Bemerkenswert ist, daß sie sich in den einzelnen Jahren beträchtlich unterscheiden, möglicherweise wegen unterschiedlicher Witterungsverläufe.

### *Klagenfurt:*

Jahresgangmessungen wurden in Klagenfurt teils hintereinander, teils parallel an insgesamt drei Standorten durchgeführt, um Variationsbreiten innerhalb eines urbanen Gebietes zu erkunden. Alle drei Standorte (Luegerstraße, Kraßniggstraße und Koschatstraße) liegen im verbauten Gebiet mit großem Abstand zur Industriezone, dafür mit regem Verkehrsaufkommen in den anliegenden Straßenzügen.

Die Meßergebnisse der Parameter NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> für den Standort Luegerstraße sind in der Abb. 23, jene für den Standort Kraßniggstraße in der Abb. 24 und jene für den Standort Koschatstraße in den Abb. 25 und 26 wiedergegeben. Aus diesen Abbildungen erkennt man, daß im Vergleich zu den Messungen in Graz alle drei Klagenfurter Meßstellen weniger stark mit NO<sub>2</sub> belastet sind. Das Jahresprofil vom Parameter SO<sub>2</sub> ist bei allen Messungen im Stadtgebiet ähnlich.

Abb. 27 bzw. 28 zeigen den Jahresgang von Ozon in der Koschatstraße mit Mittelwerten über einen Expositionszeitraum von 1 Woche. Abb. 29 bzw. 30 geben Mittelwerte am gleichen Standort über 2 Wochen wieder.

### Zusammenfassende Darstellung:

Vergleiche mit kontinuierlichen Meßdaten zeigen, daß die SO<sub>2</sub> Messungen mit Palmes-Diffusionsröhrchen zu niedrige Werte liefern. Bei NO<sub>2</sub> ist diese Charakteristik nicht einfach nachvollziehbar, weil die kontinuierlichen Messungen wegen Querempfindlichkeiten nicht NO<sub>2</sub> alleine repräsentieren.

Jahresmittelwerte der Ozonmessungen mit den Diffusionsrohren stimmen mit den kontinuierlichen Messungen überein, jedoch zeigen die Diffusionsrohre viel ausgeprägtere Minima und Maxima. Die Ozonwerte im Jahresmittel an den verschiedenen Standorten im Vergleich zu den kontinuierlich arbeitenden Meßgeräten sind der Tab. 2 zu entnehmen.

Tab. 2: Jahresmittel Ozon an den verschiedenen Standorten im Vergleich zur kontinuierlichen Messung. Berechnungsgrundlage: Regression des Standortes und Regression aller Meßwerte

Standort		Ozon (µg/m <sup>3</sup> )	Meß- dauer (Wochen)				
		TYP Ø30	TYP Ø30	TYP Ø50	TYP Ø50	TYP Ø50	
	Berechnungs- grundlage	Regression des Standortes	Regression aller Werte	Regression des Standortes	Regression aller Werte	<b>Kontinuierliche Messung</b>	
Graz	ab 4/1993	33	30	37	36	<b>38</b>	2
	1994	33	30	29	30	<b>31</b>	2
Arnfels	ab 4/1993	76	82	80	84	<b>80</b>	1-2
	1994	78	86	75	78	<b>76</b>	1-2
Vorhegg	ab 6/1992	68	72	66	73	<b>72</b>	1-2
	1993	66	70	68	75	<b>72</b>	1-2
	1994	69	74	67	74	<b>75</b>	1-2
Klagenfurt Koschatstraße	ab 4/1993	46	45	41	42	<b>43</b>	1
	1994	41	41	43	45	<b>41</b>	1
Klagenfurt Koschatstraße	ab 4/1993	42	42	37	42	<b>43</b>	2
	1994	40	41	36	42	<b>41</b>	2

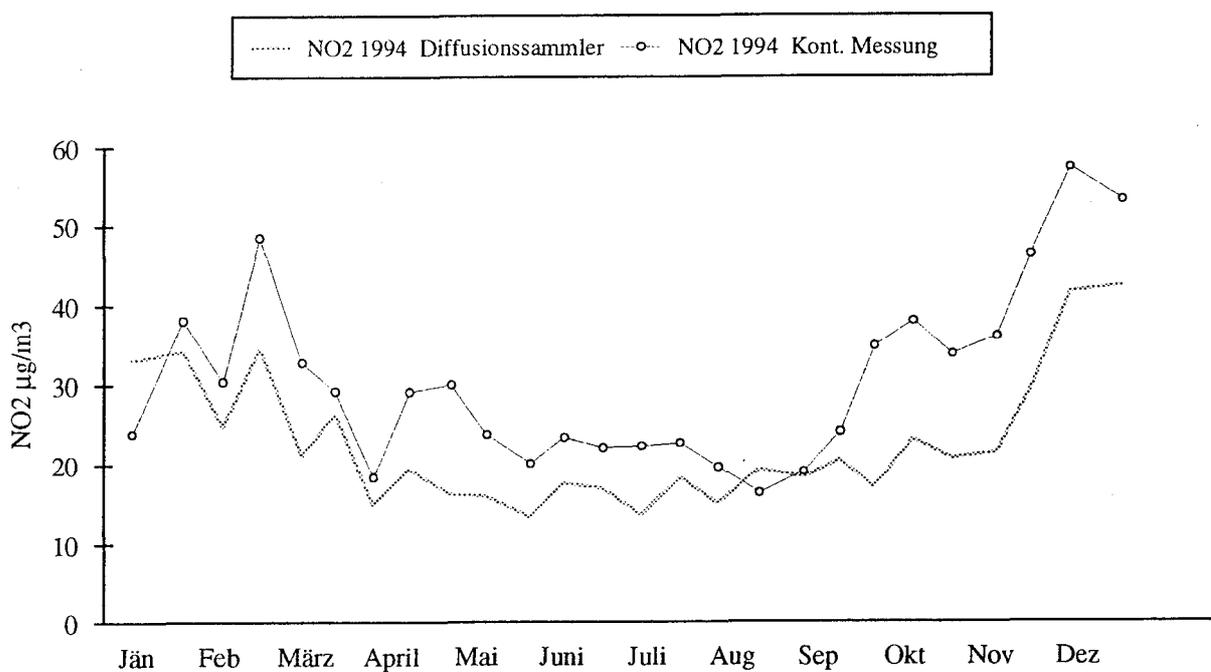
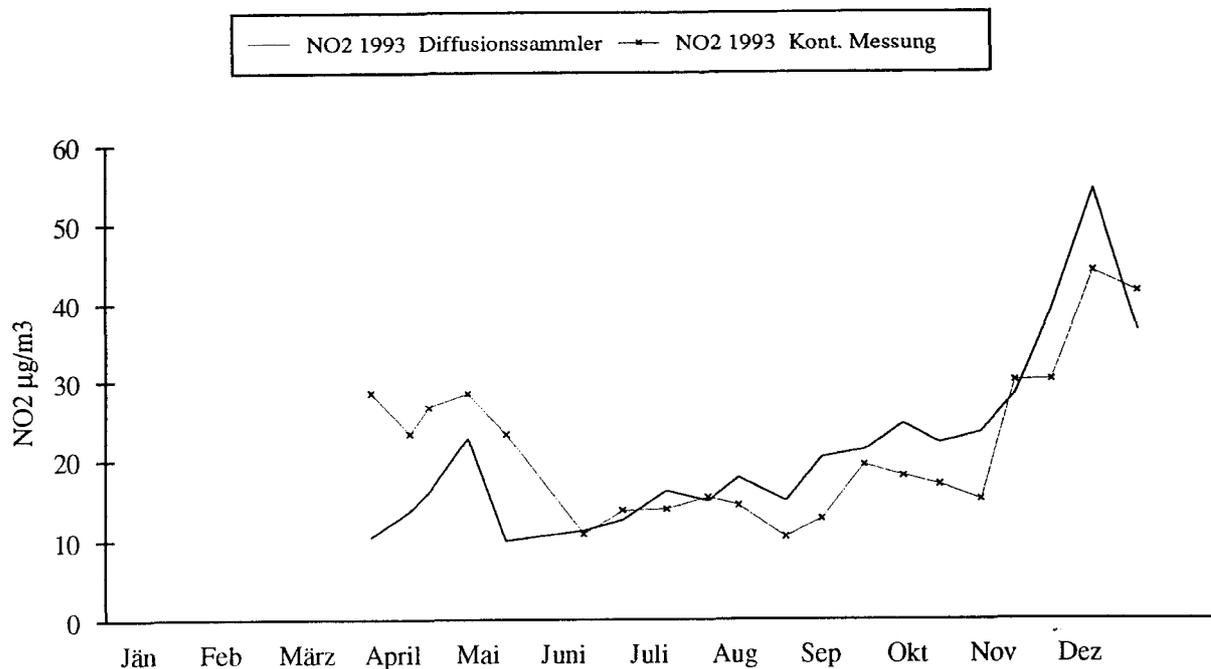
Das Hauptproblem der Ozonmessungen mit Diffusionsrohren ist, daß Ozon als Reaktivgas nicht nach dem Diffusionsgesetz berechnet werden kann. Deshalb ist es notwendig, die Diffusionsrohre mit einer unabhängigen Methode zu kalibrieren. Es herrscht wenig Einigkeit darüber, ob einmalige Kalibrierungen ausreichend sind oder ob unter unterschiedlichen Witterungs- und Standortbedingungen jeweils eigene Kalibrationen zur Verfügung stehen müssen. Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß bezüglich der Jahresmittelwerte (siehe Tab. 2) keine signifikanten Unterschiede zwischen getrennten Kalibrationen („Regression des Standortes“) und einer Summenkalibration („Regression aller Werte“) auftreten. Die Abbildungen für Ozon im Kap. 7.2 zeigen jedoch größere Streuungen bei den Meßdaten der Einzelperioden, wenn mit der Summenkalibration ausgewertet wird.

Das bedeutet, daß für die Überwachung von Langzeitmittelwerten und für orientierende Einzelmessungen die vorhandene Summenkalibration verwendet werden kann. Somit steht ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Ozonmessung zur Verfügung. Detailstudien und gesteigerte Präzisionsvorgaben werden jedoch ohne standortspezifische Kalibration nicht das Auslangen finden.

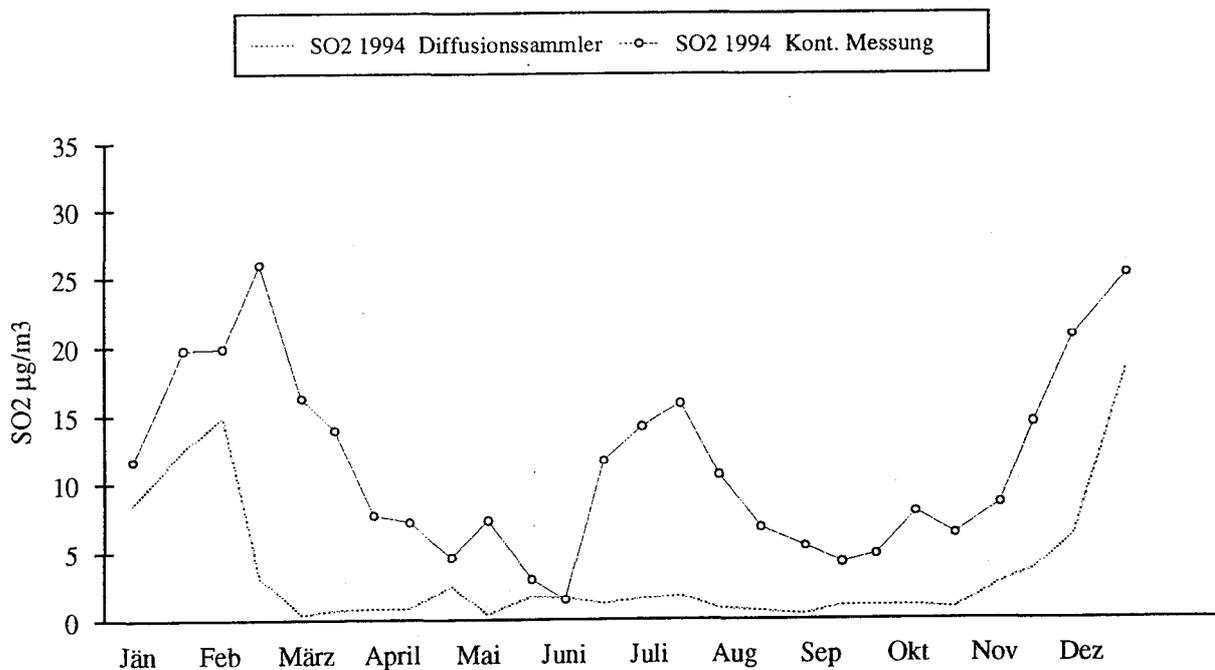
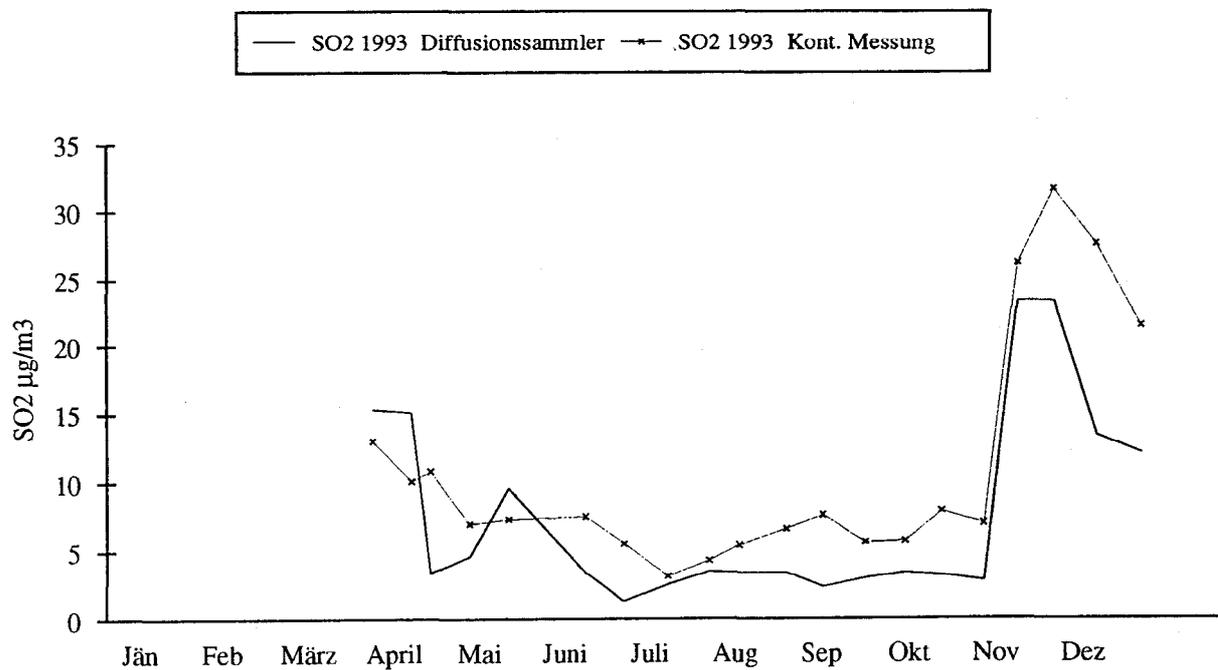
## 7.2 Abbildungen der Jahresgangmessungen

Abb. 8 bis 30 auf den Seiten 37 - 59

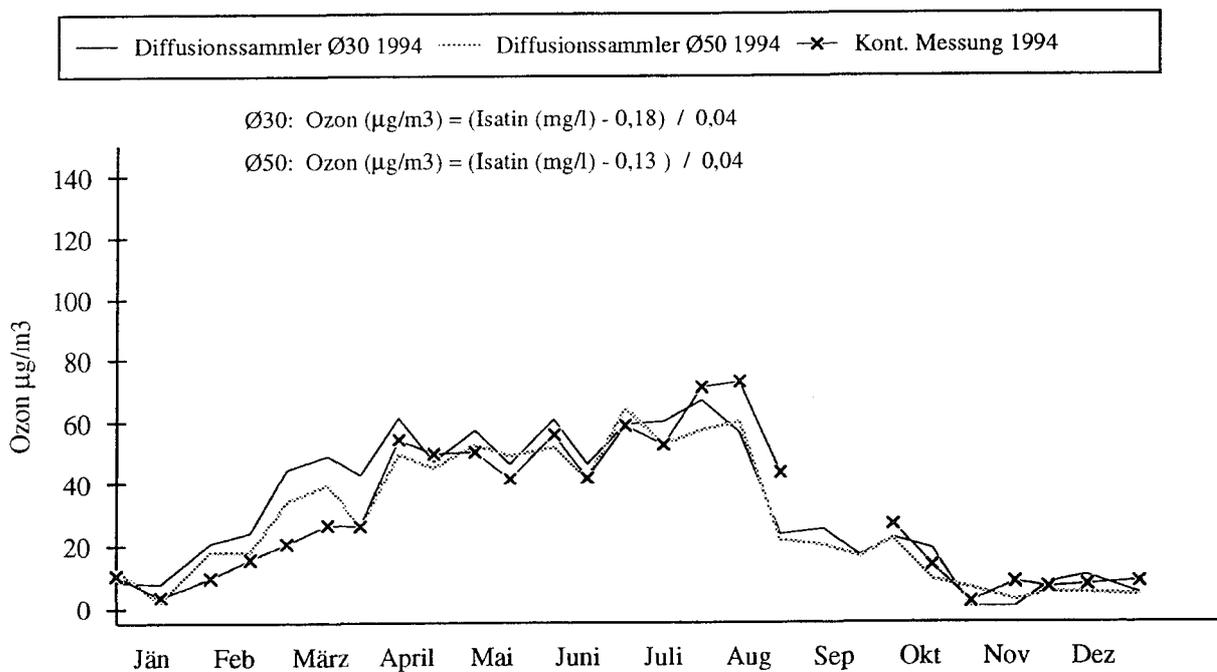
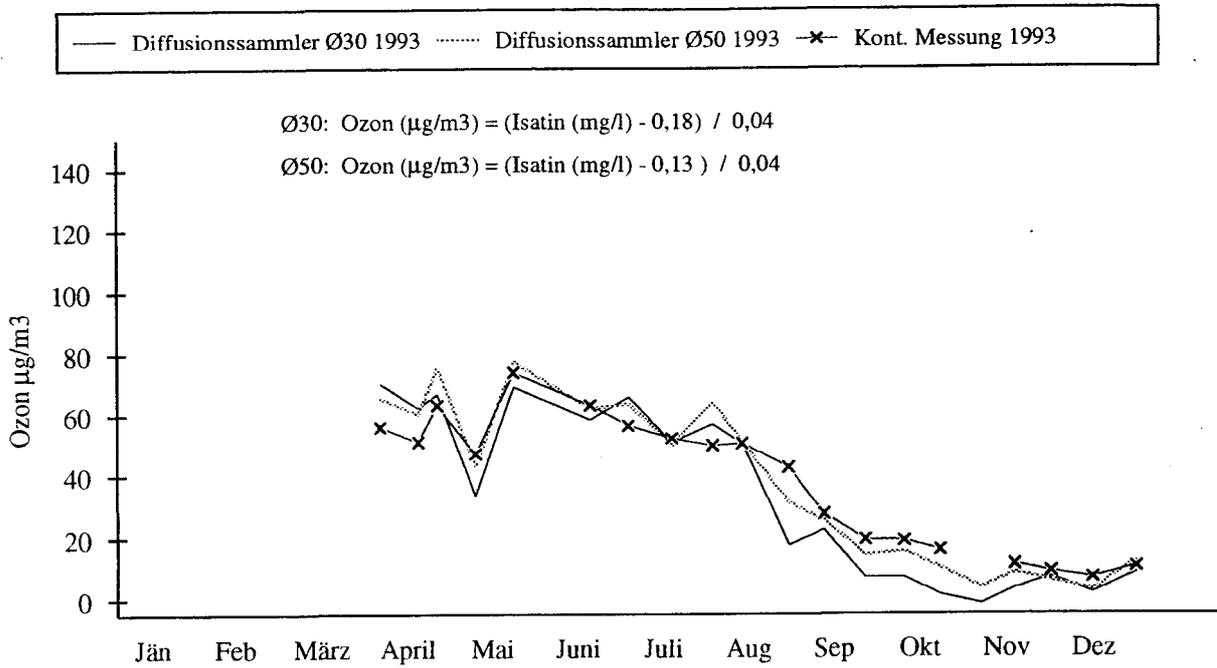
**Abb. 8: Graz Süd Luftmeßkontainer, NO<sub>2</sub> Jahresgangmessungen 1993 und 1994**  
 Mittelwerte über 14 Tage, Vergleich mit kontinuierlichem Meßgerät



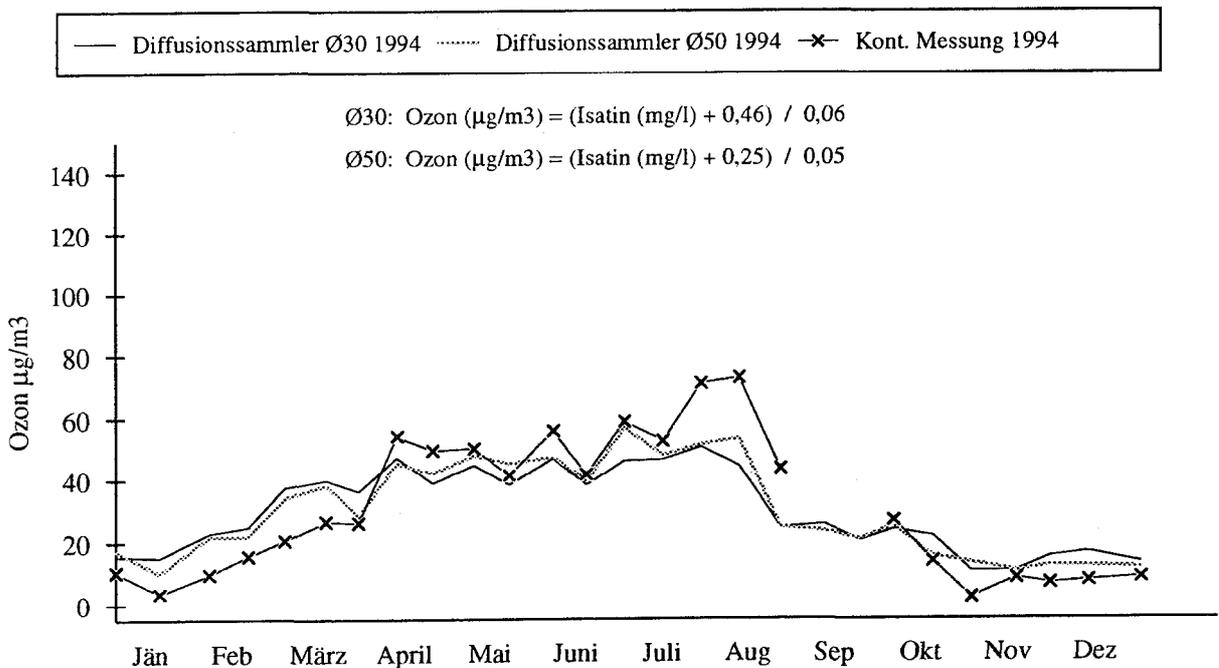
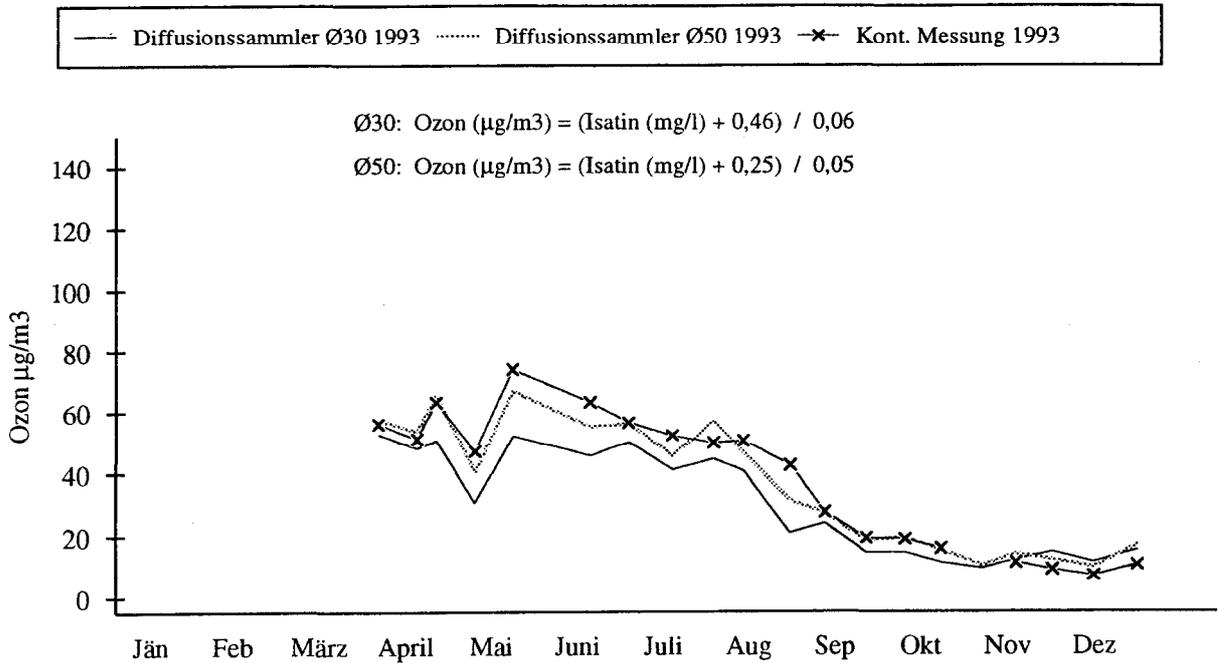
**Abb. 9: Graz Süd Luftmeßkontainer, SO<sub>2</sub> Jahresgangmessungen 1993 und 1994**  
 Mittelwerte über 14 Tage, Vergleich mit kontinuierlichem Meßgerät



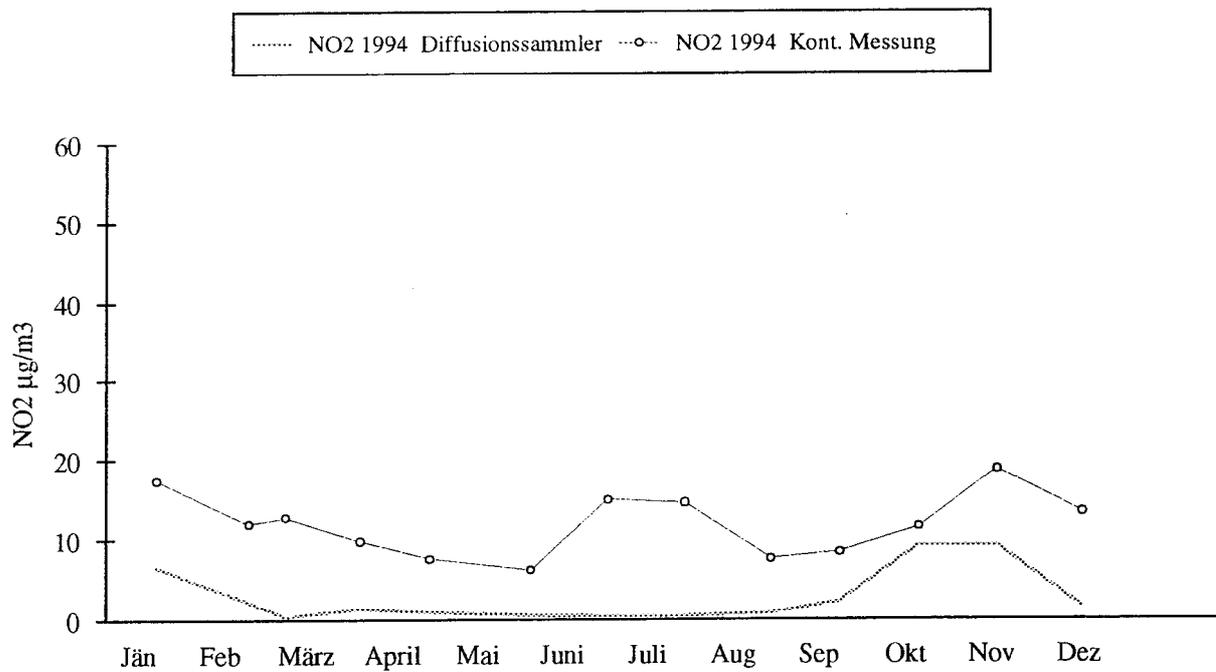
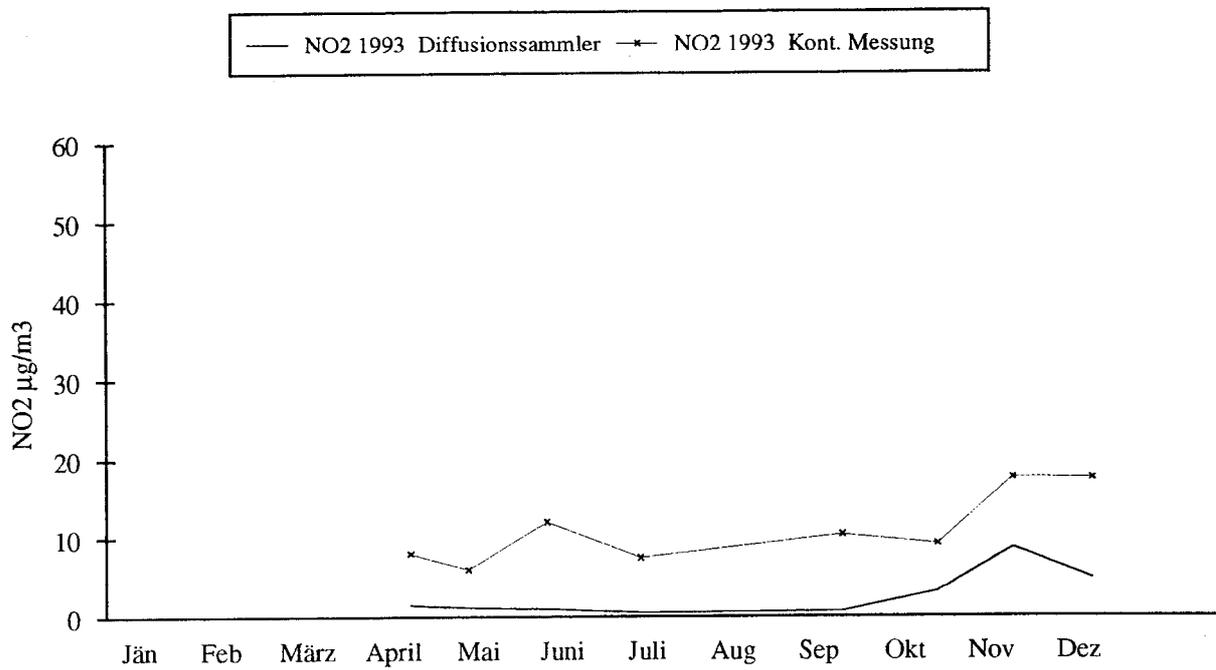
**Abb. 10: Graz Süd Luftmeßkontainer, Ozon**  
 Jahresgangmessungen 1993 und 1994, Mittelwerte über 2 Wochen,  
 Vergleich Rohre Typ Ø30 und Typ Ø50 mit kontinuierlicher Messung  
 Regression des Standortes



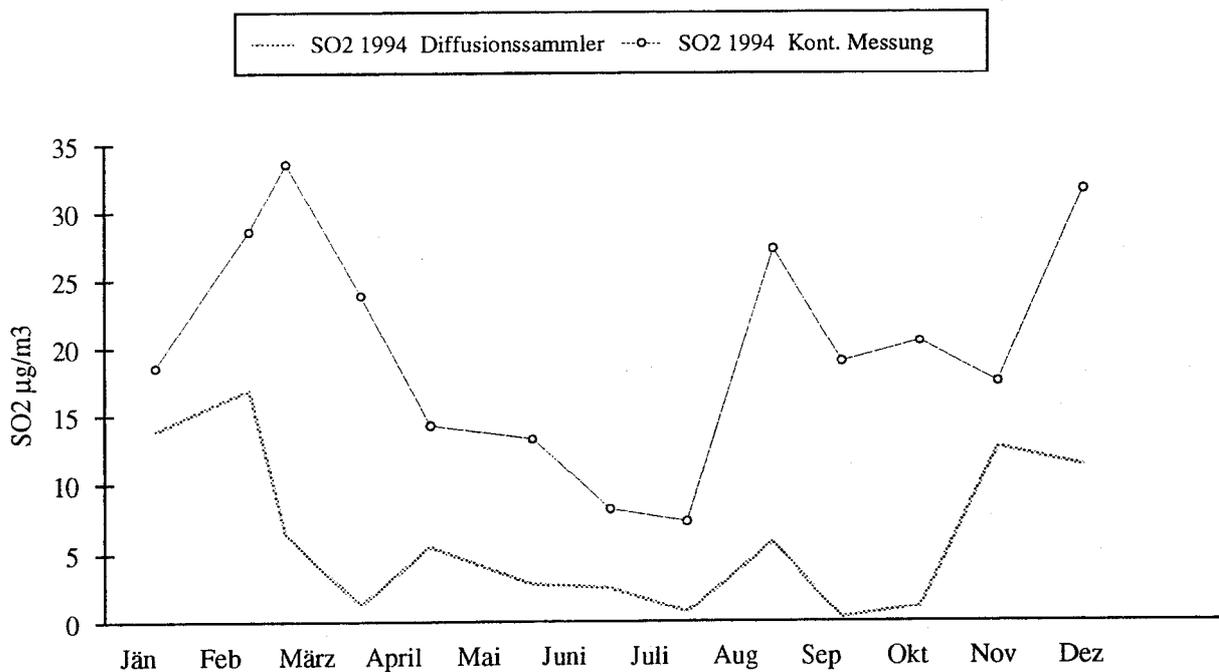
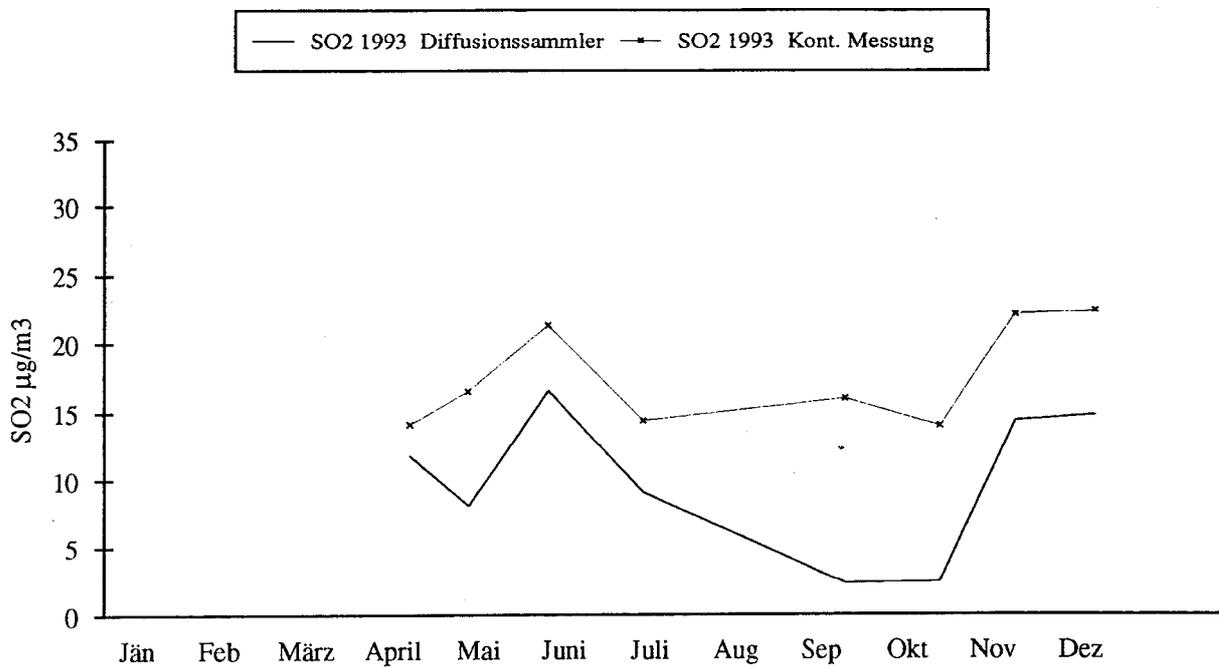
**Abb. 11: Graz Luftmeßkontainer, Ozon**  
 Jahresgangmessungen 1993 und 1994, Mittelwerte über 2 Wochen  
 Vergleich Rohre Typ Ø30 und Typ Ø50 mit kontinuierlicher Messung  
 Regression aller Werte



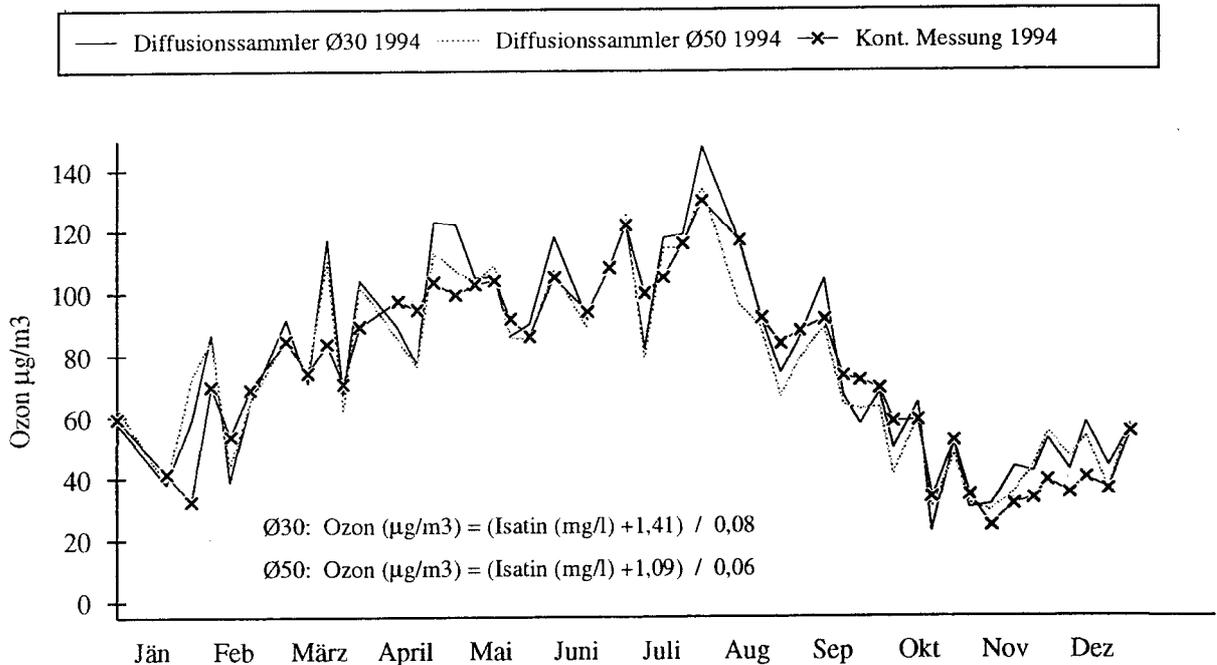
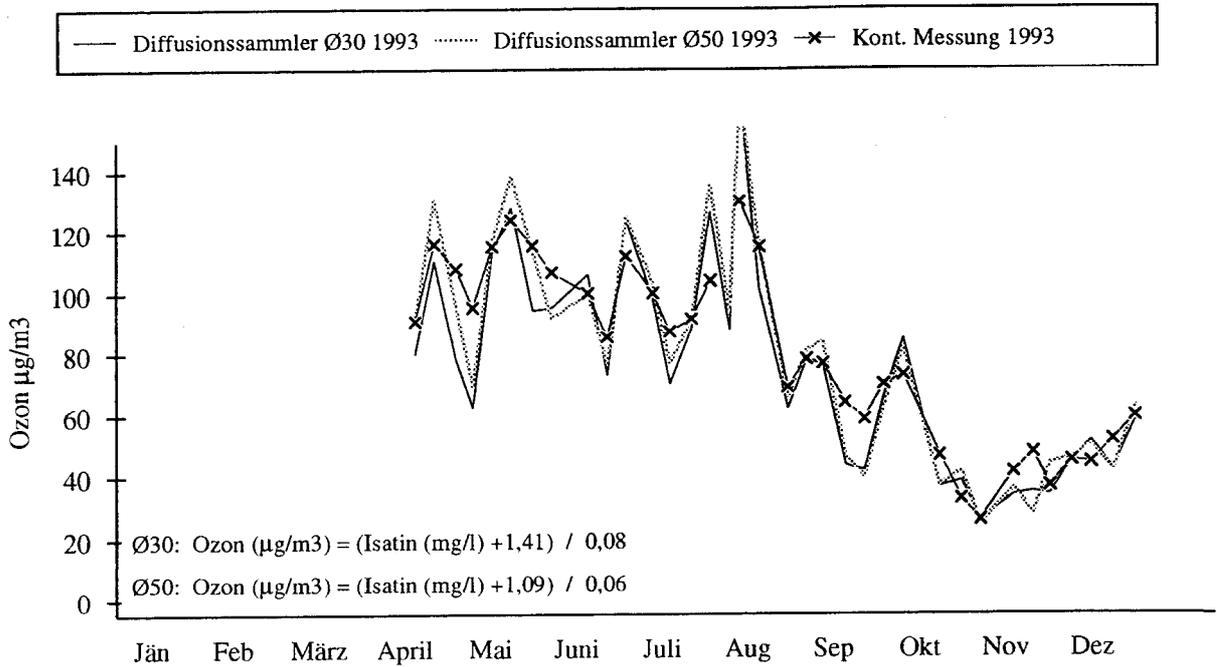
**Abb. 12: Arnfels Luftmeßkontainer, NO<sub>2</sub> Jahresgangmessungen 1993 und 1994**  
 Mittelwerte über 4 Wochen, Vergleich mit kontinuierlichem Meßgerät



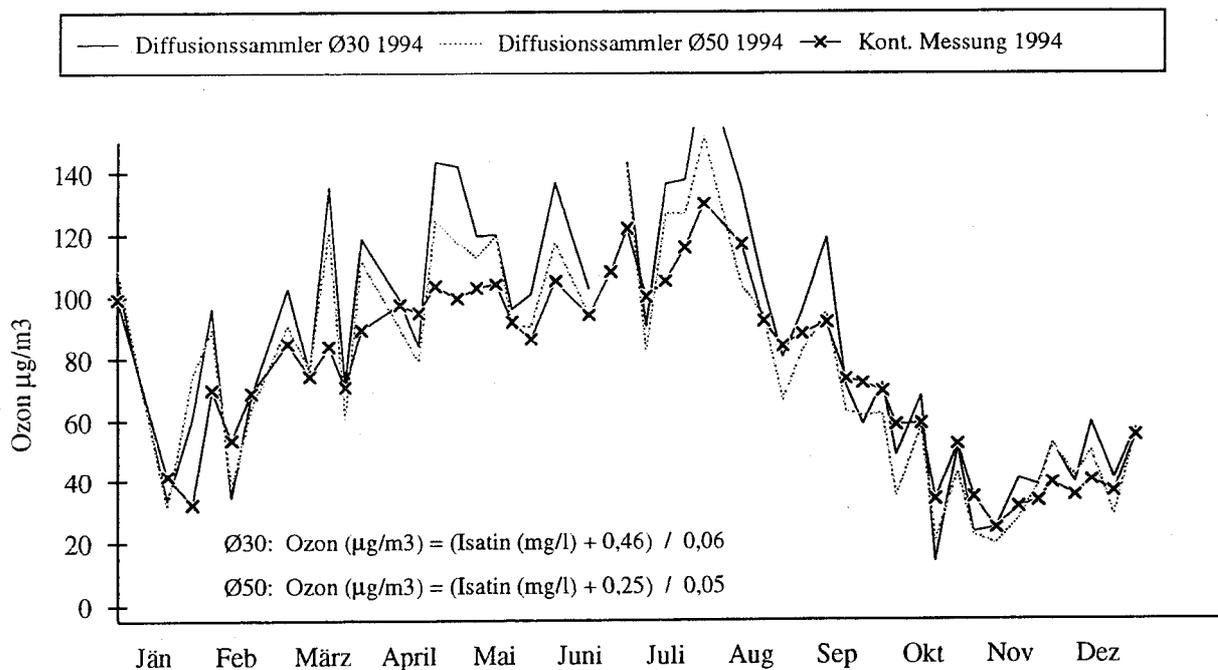
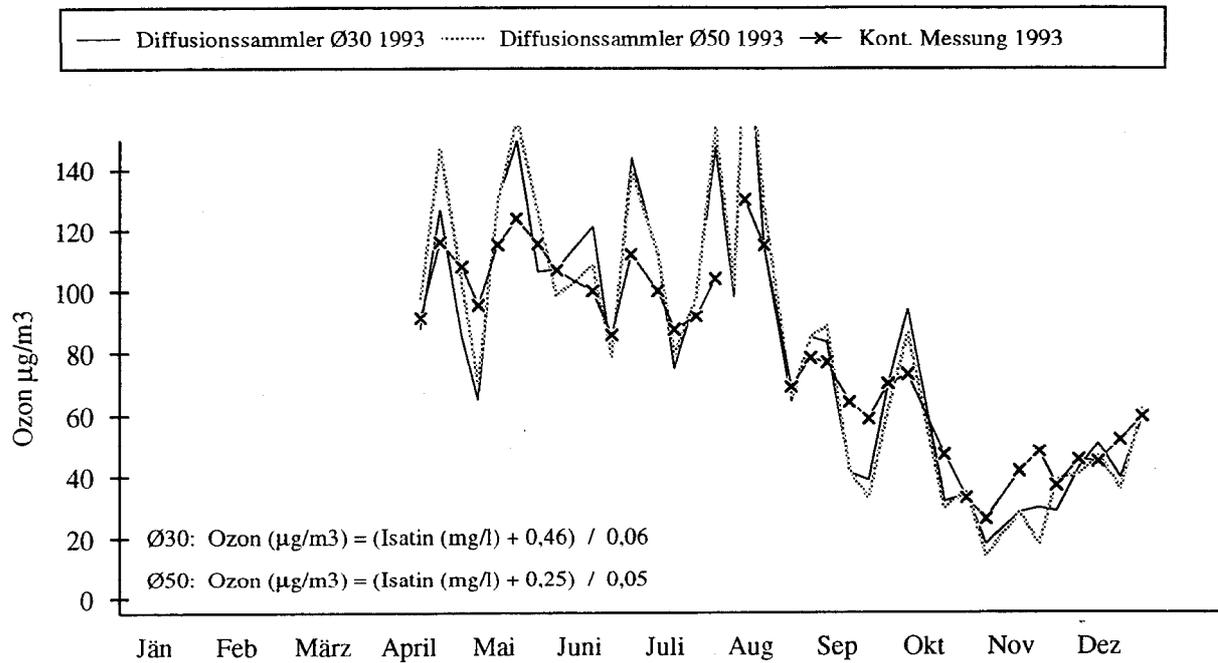
**Abb. 13: Arnfels Luftmeßkontainer, SO<sub>2</sub> Jahresgangmessungen 1993 und 1994**  
 Mittelwerte über 4 Wochen, Vergleich mit kontinuierlichem Meßgerät



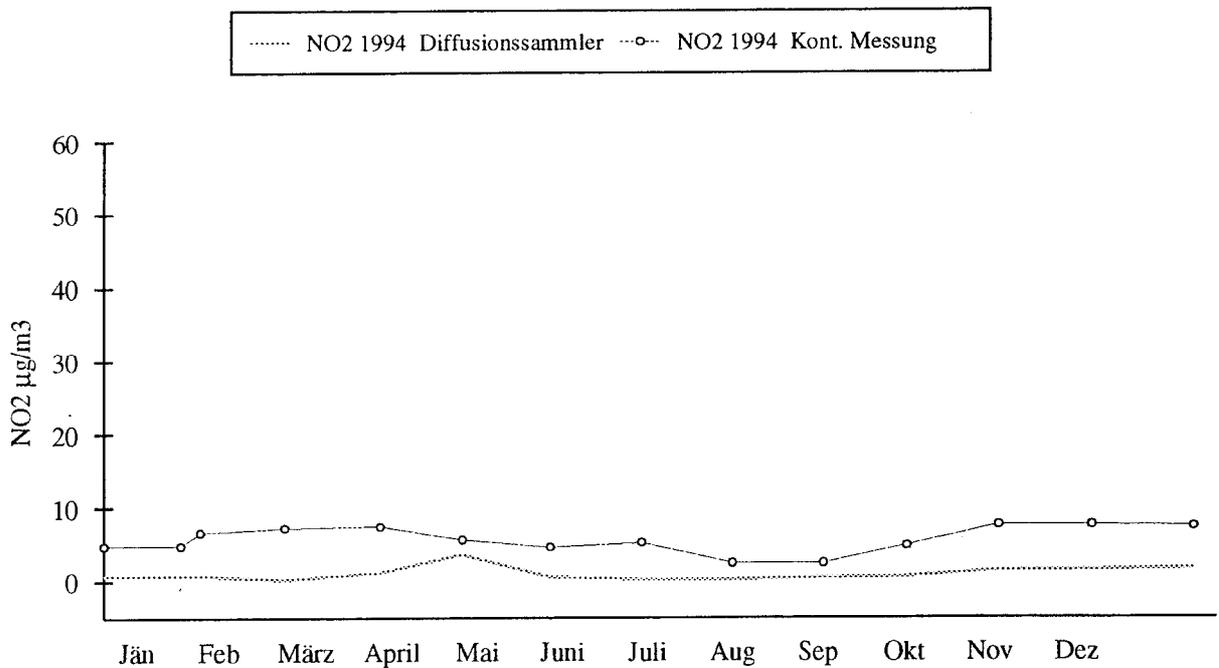
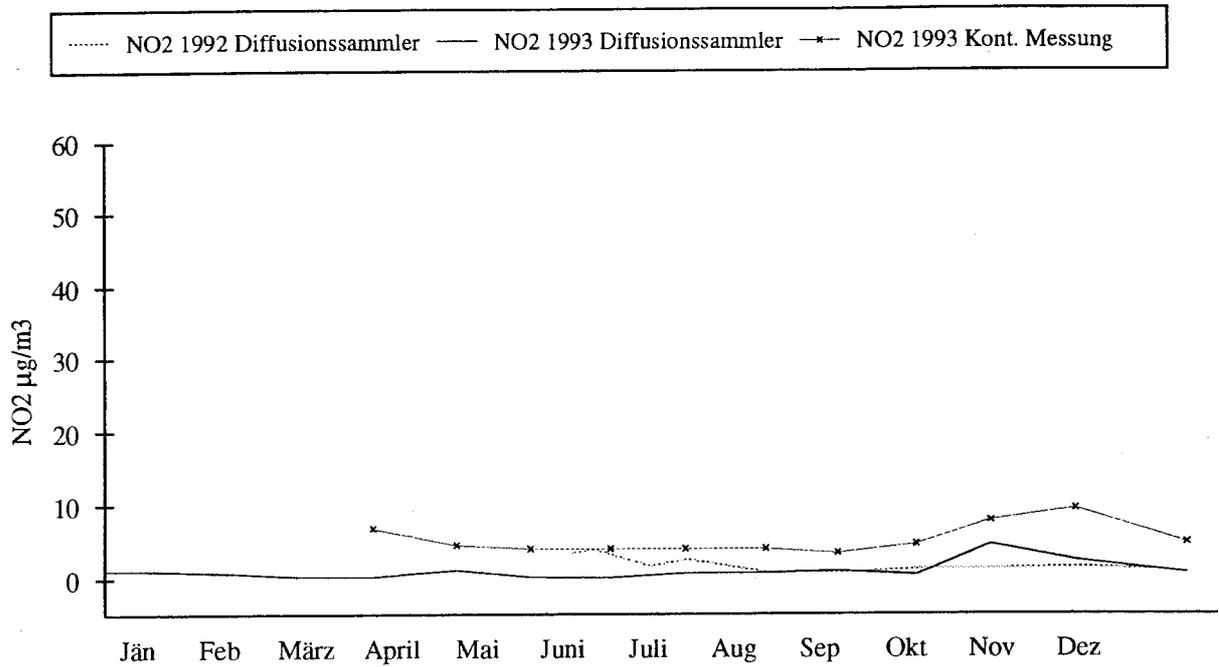
**Abb. 14: Arnfels Luftmeßkontainer, Ozon**  
 Jahresgangmessung 1993 und 1994, Mittelwerte über 1 bis 2 Wochen  
 Vergleich Rohre Typ Ø30 und Typ Ø50 mit kontinuierlicher Messung  
 Regression des Standortes



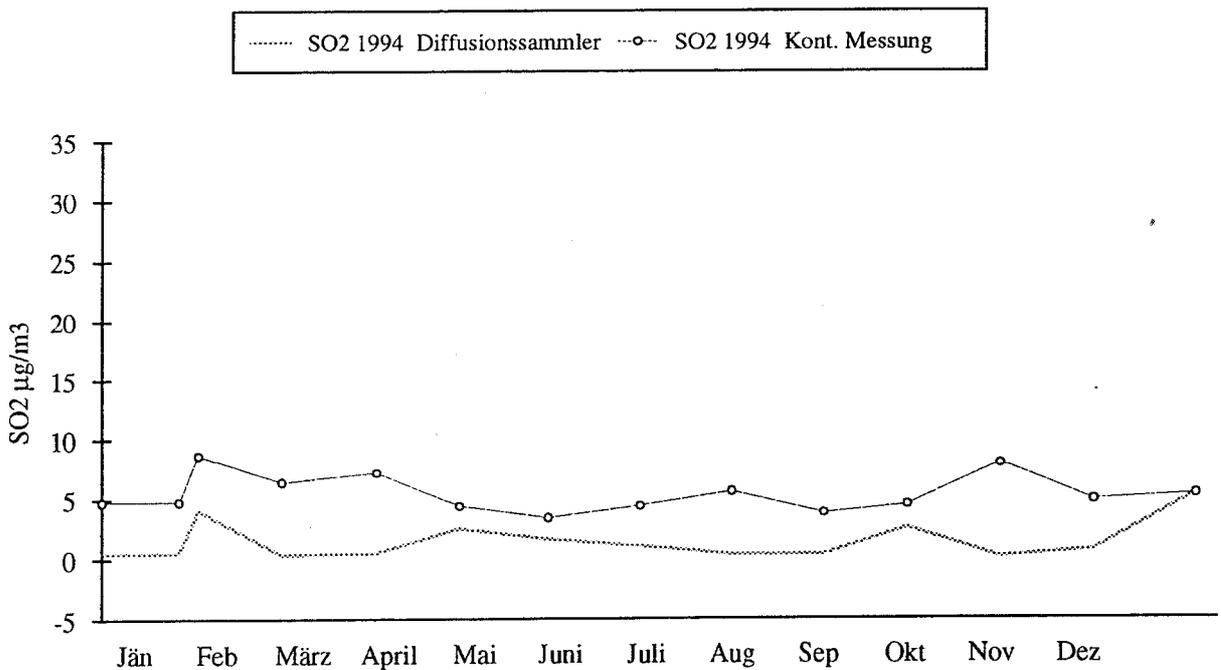
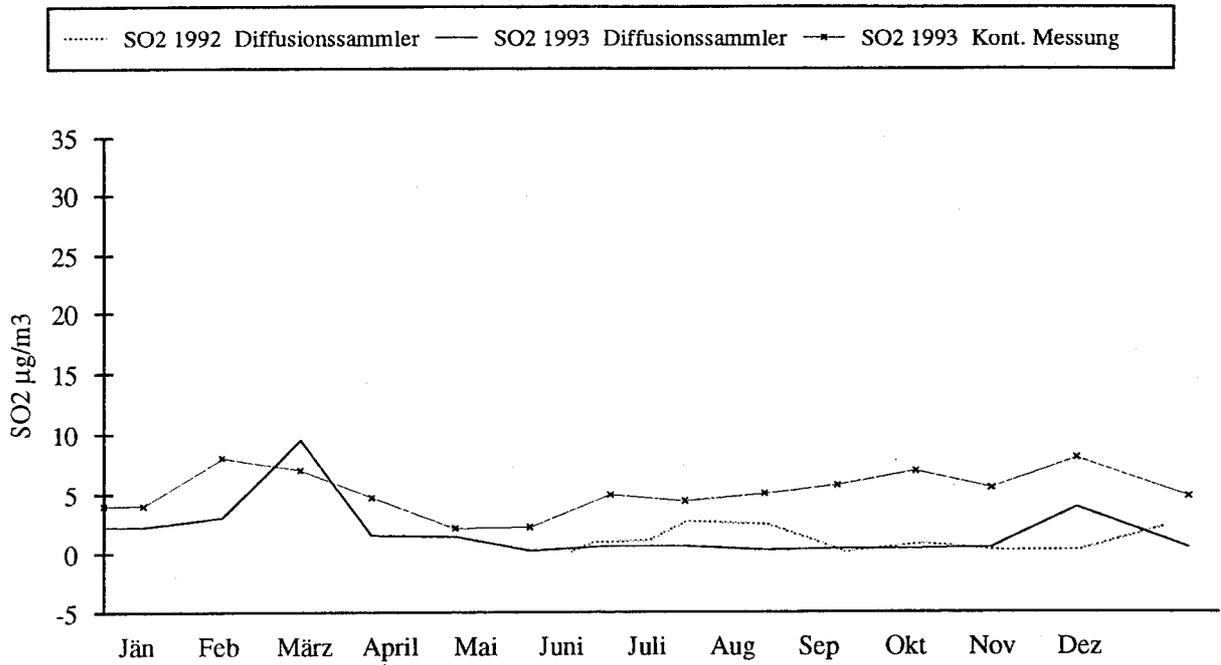
**Abb. 15: Arnfels Luftmeßkontainer, Ozon**  
 Jahresgangmessung 1993 und 1994, Mittelwerte über 1 bis 2 Wochen  
 Vergleich Rohre Typ Ø30 und Typ Ø50 mit kontinuierlicher Messung  
 Regression aller Werte



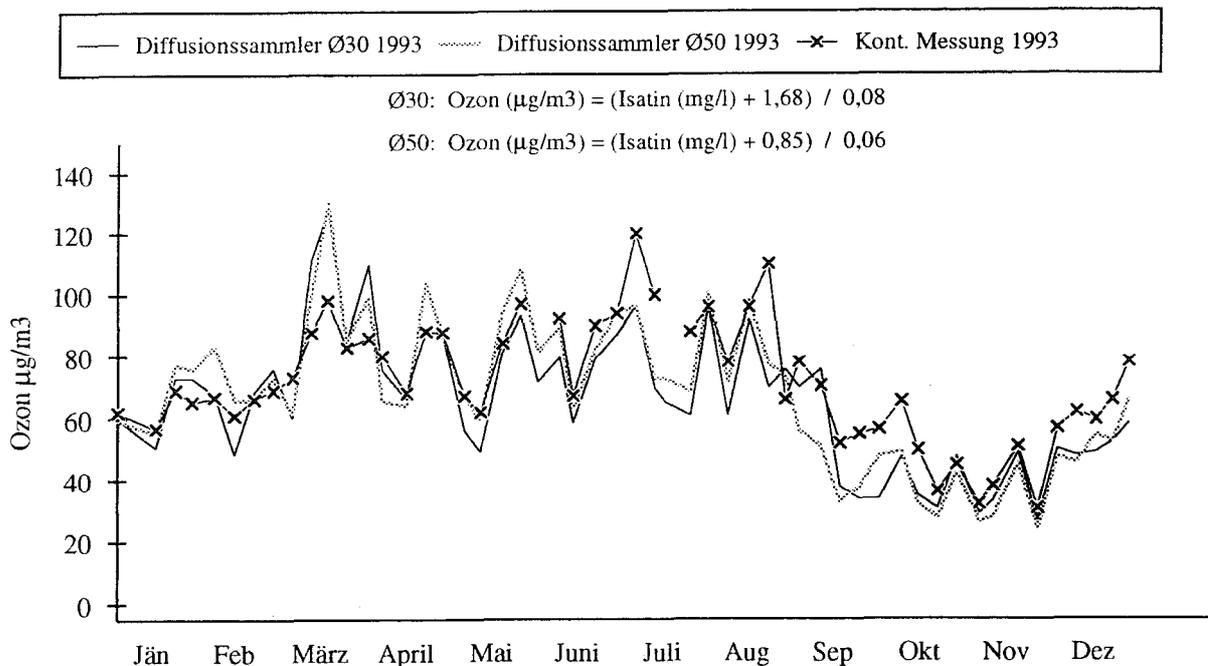
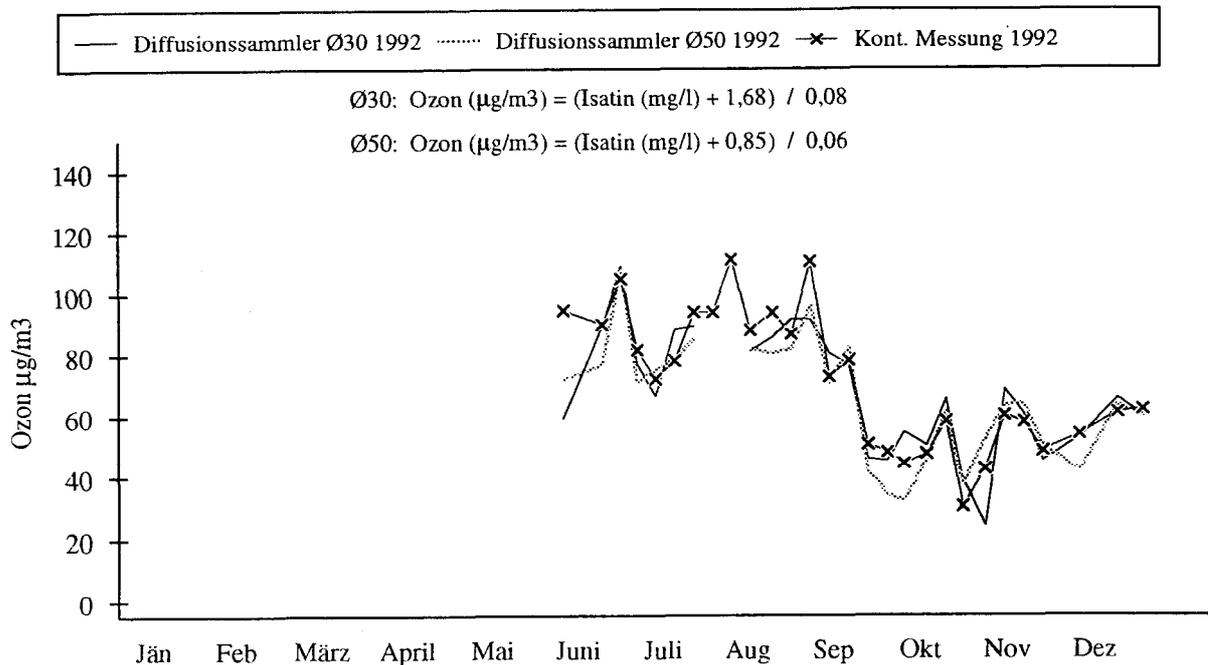
**Abb. 16: Vorhegg Luftmeßkontainer, NO<sub>2</sub> Jahresgangmessungen 1992 - 1994**  
 Mittelwerte über 4 Wochen, Vergleich mit kontinuierlicher Messung



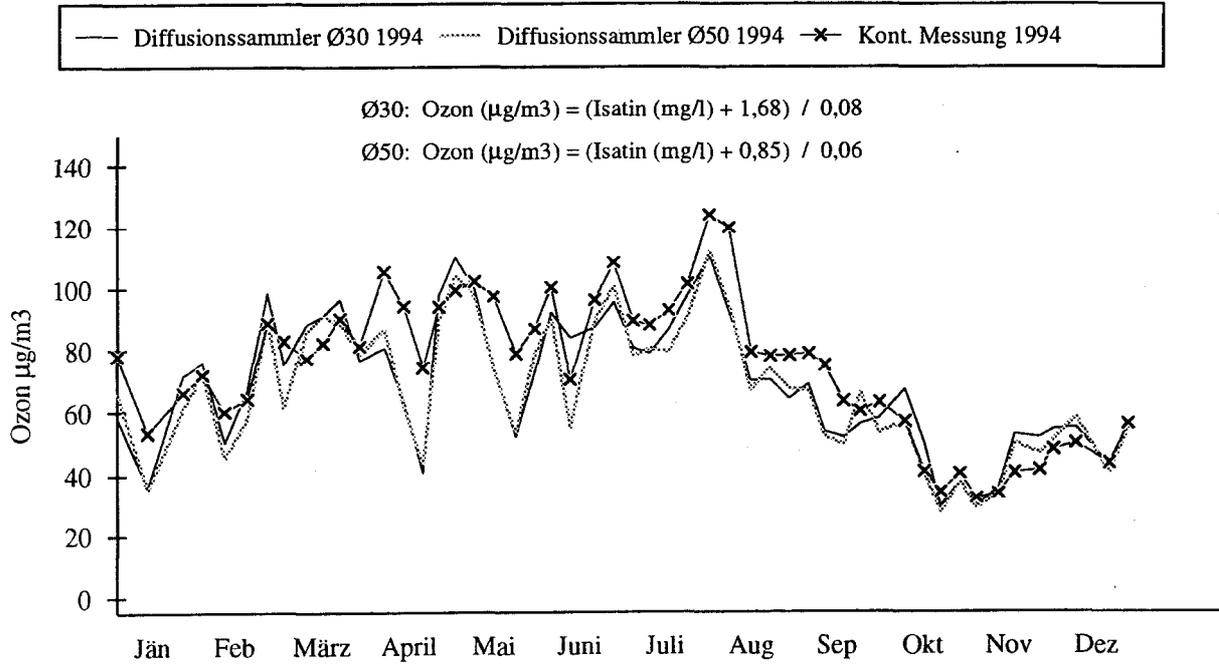
**Abb. 17: Vorhegg Luftmeßkontainer, SO<sub>2</sub> Jahresgangmessungen 1992 - 1994**  
 Mittelwerte über 4 Wochen, Vergleich mit kontinuierlicher Messung



**Abb. 18: Vorhegg Luftmeßkontainer, Ozon**  
 Jahresgangmessungen 1992 und 1993, Mittelwerte über 1 bis 2 Wochen  
 Vergleich Rohre Typ Ø30 und Typ Ø50 mit kontinuierlicher Messung  
 Regression des Standortes

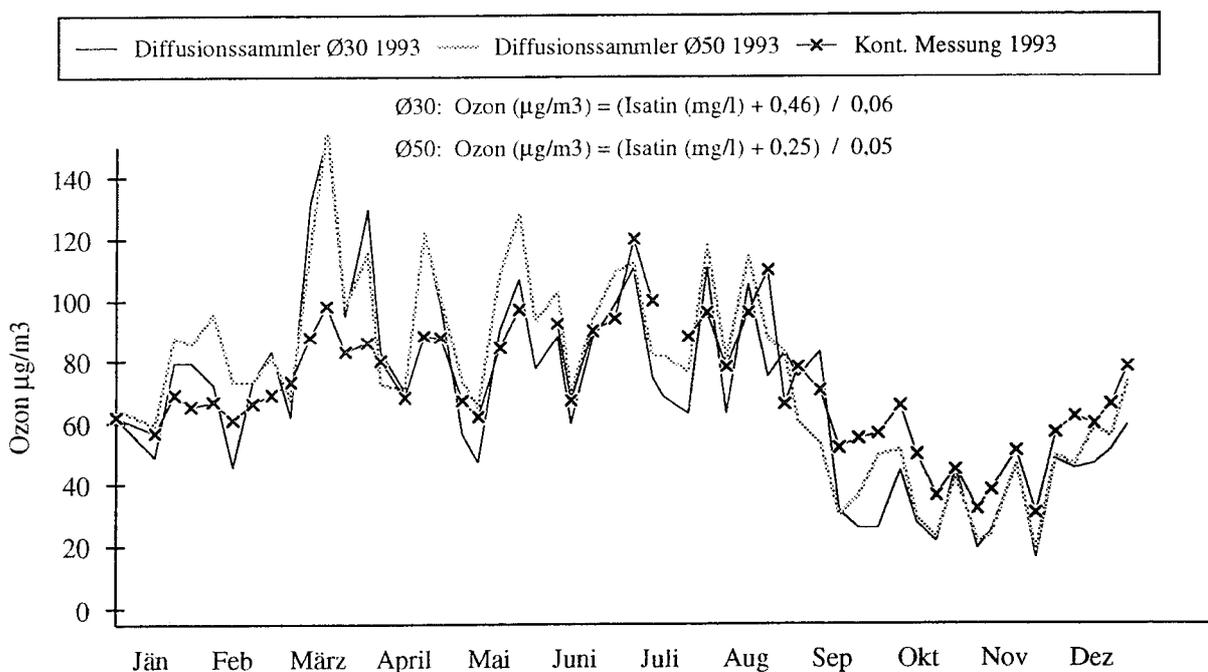
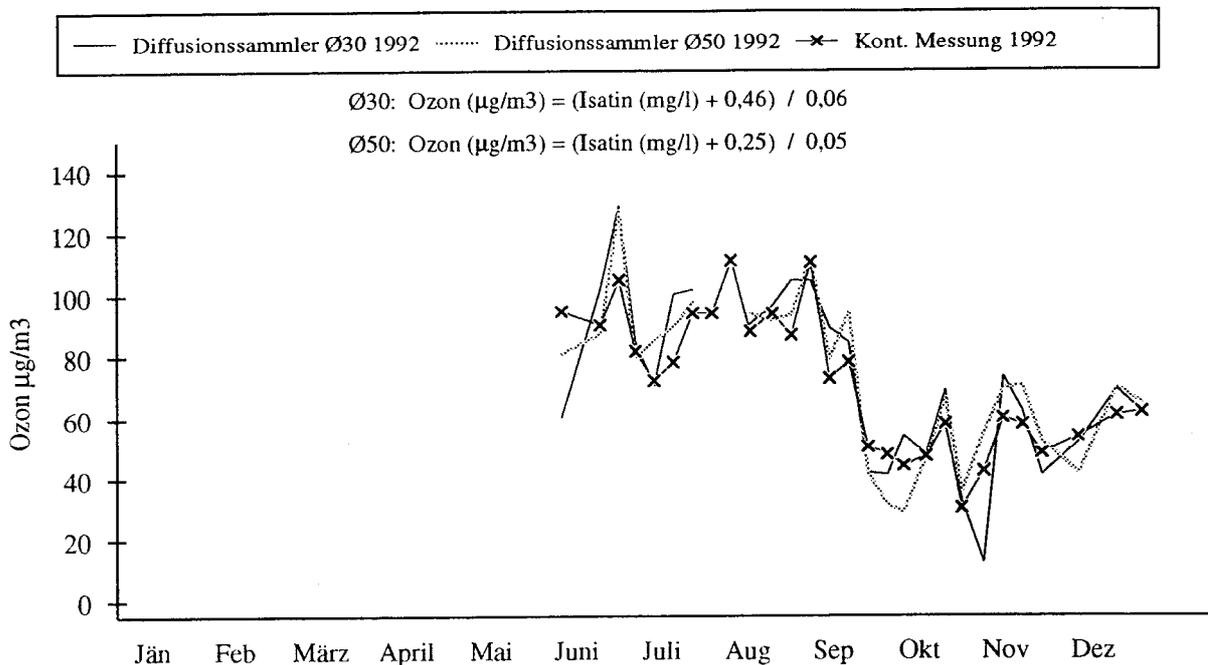


**Abb. 19: Vorhegg Luftmeßkontainer, Ozon**  
 Jahresgangmessung 1994, Mittelwerte über 1 bis 2 Wochen  
 Vergleich Rohre Typ Ø30 und Typ Ø50 mit kontinuierlicher Messung  
 Regression des Standortes

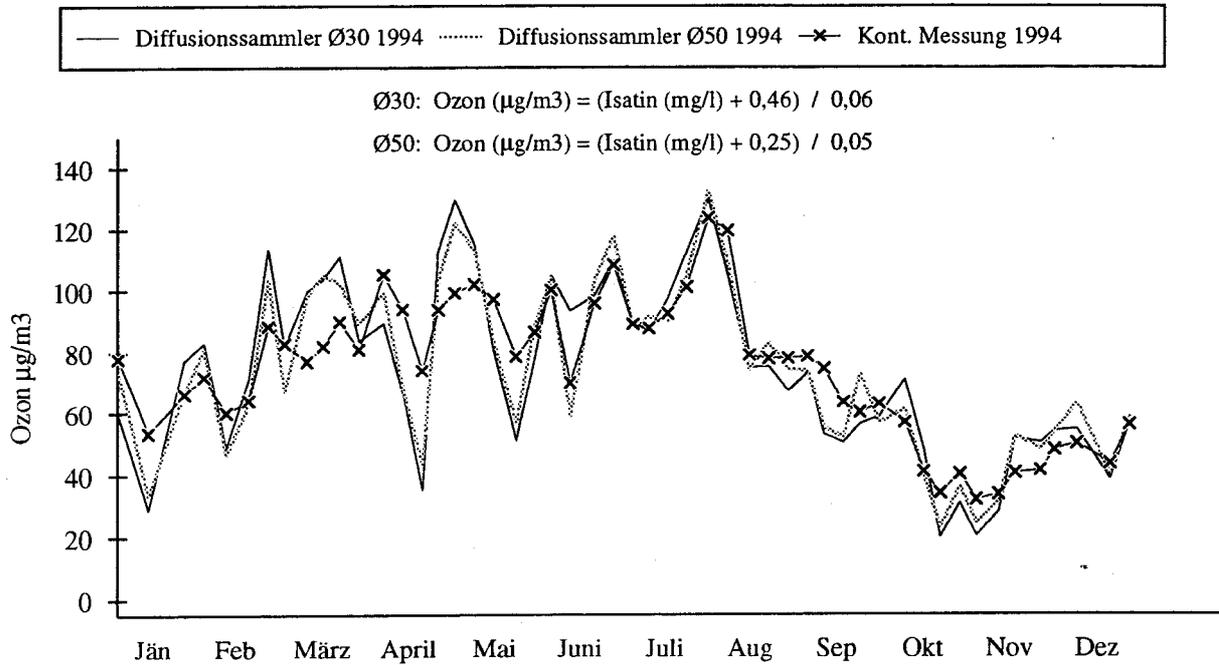


**Abb. 20: Vorhegg Luftmeßkontainer, Ozon**

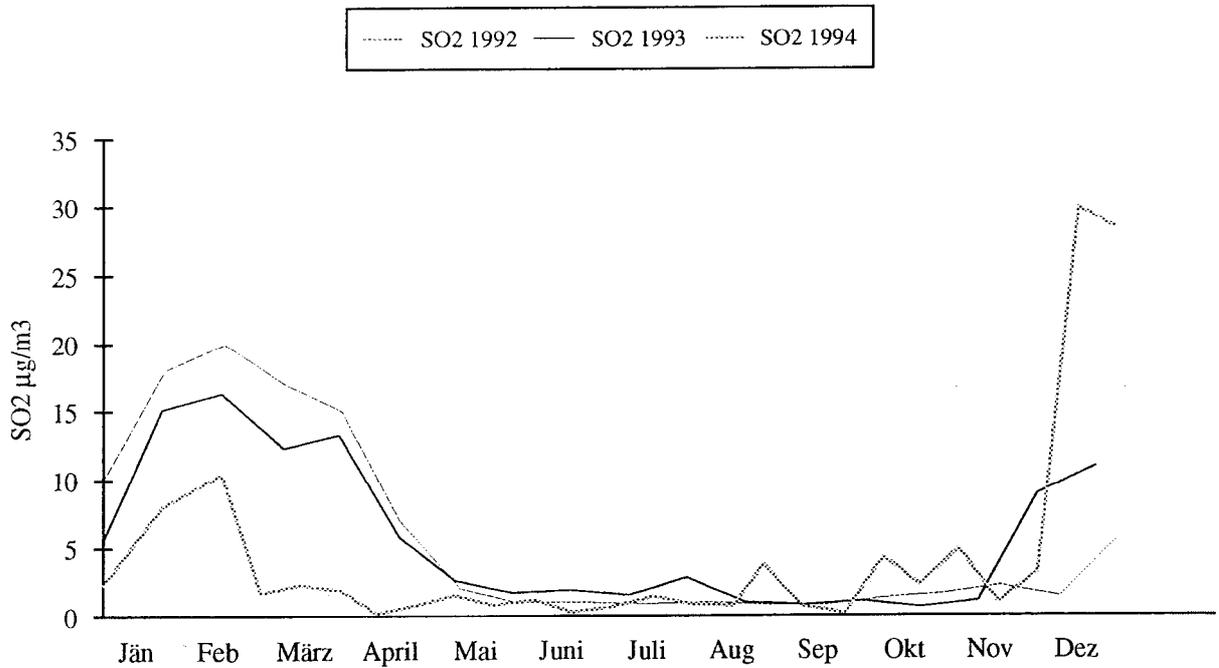
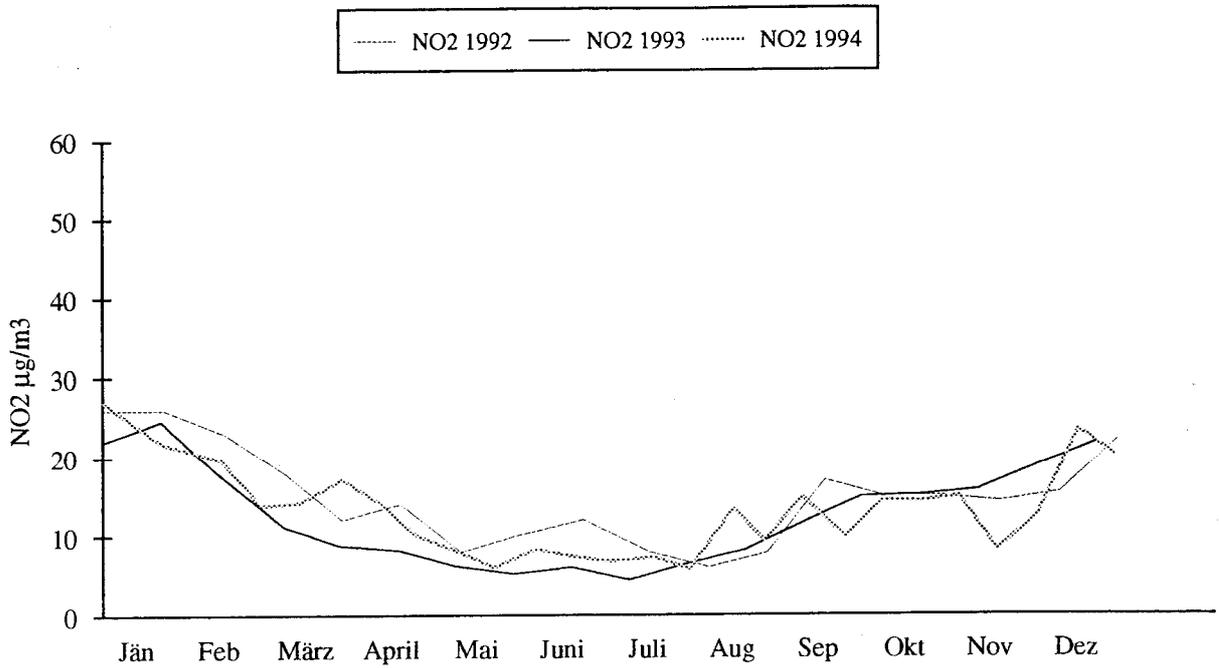
Jahresgangmessungen 1992 und 1993, Mittelwerte über 1 bis 2 Wochen  
 Vergleich Rohre Typ Ø30 und Typ Ø50 mit kontinuierlicher Messung  
 Regression aller Werte



**Abb. 21: Vorhegg Luftmeßkontainer, Ozon**  
 Jahresgangmessung 1994, Mittelwerte über 1 bis 2 Wochen  
 Vergleich Rohre Typ Ø30 und Typ Ø50 mit kontinuierlicher Messung  
 Regression aller Werte



**Abb. 22: Villach Landskron , NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> Jahresgangmessungen 1992 - 1994**  
 Mittelwerte der Diffusionsammler über 2 bis 3 Wochen



**Abb. 23: Klagenfurt Luegerstraße, NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> Jahresgangmessung 1991 - 1992**  
Mittelwerte der Diffusionssammler über 2 Wochen

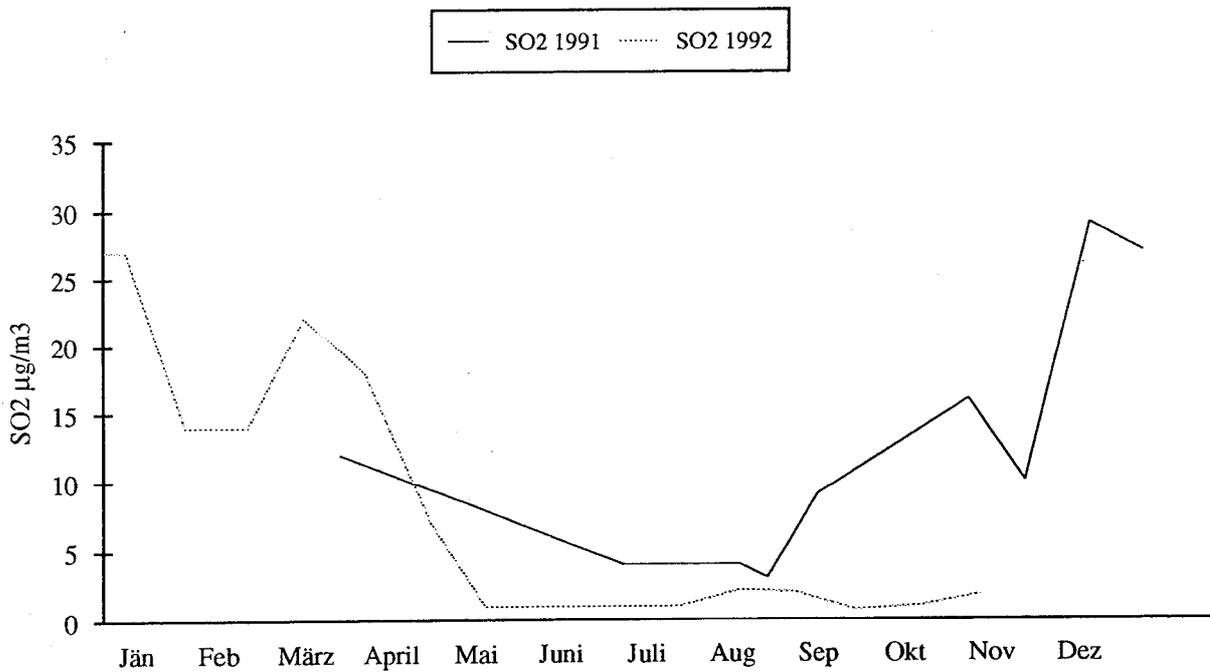
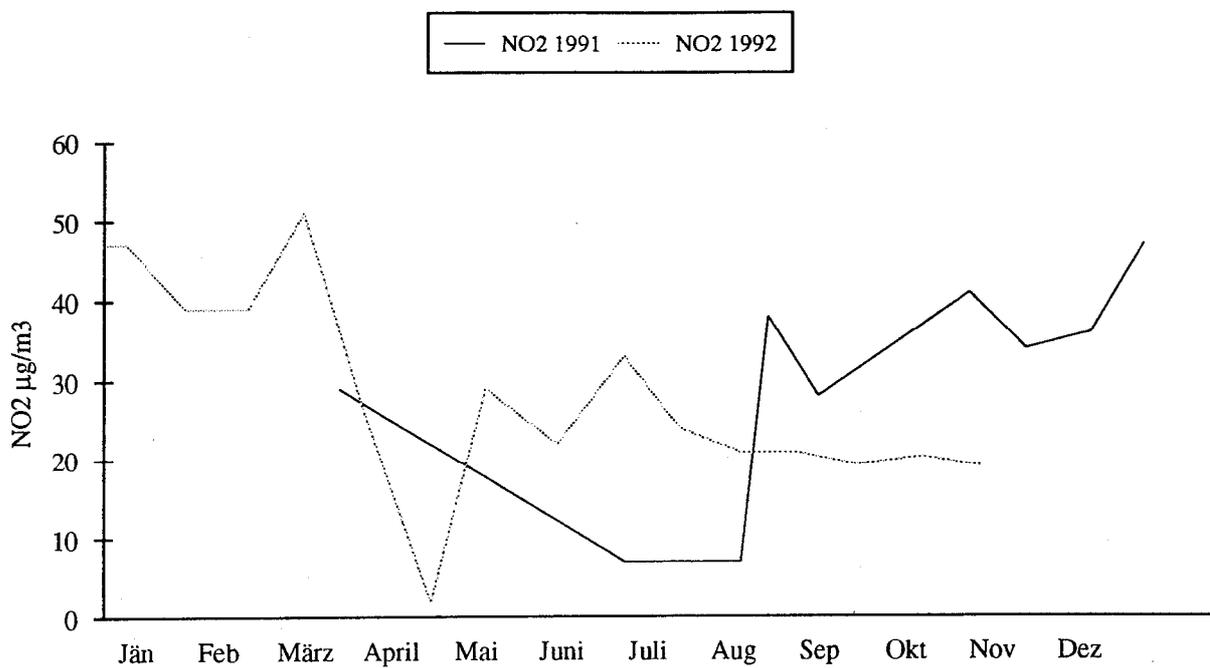
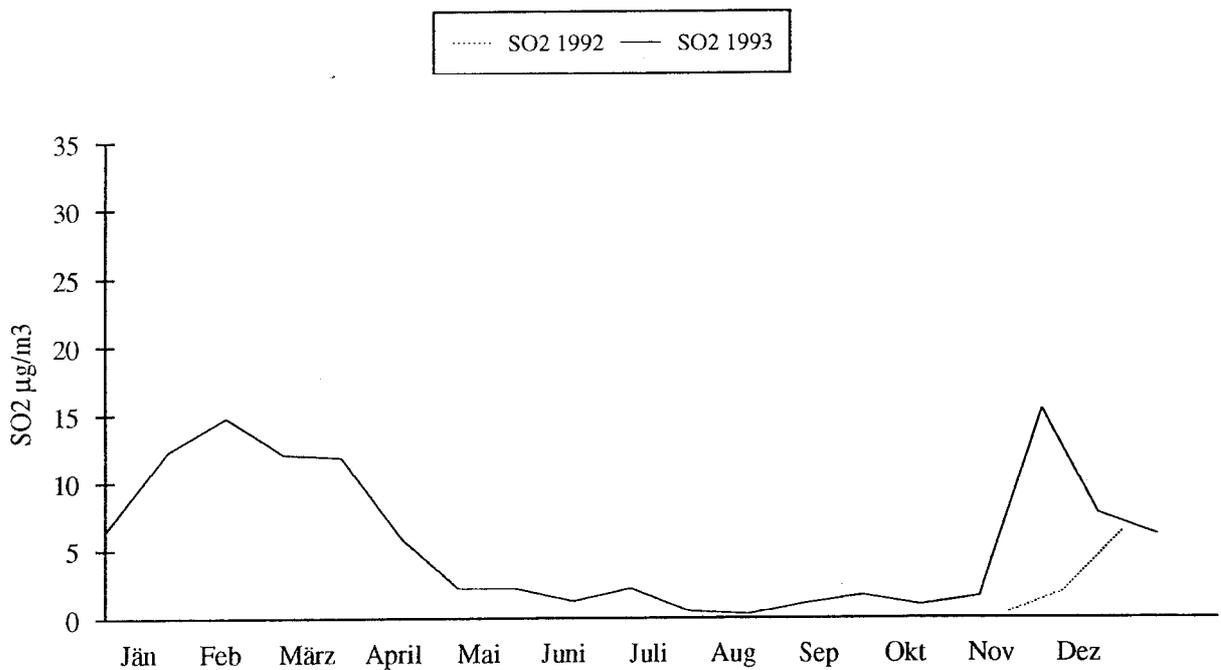
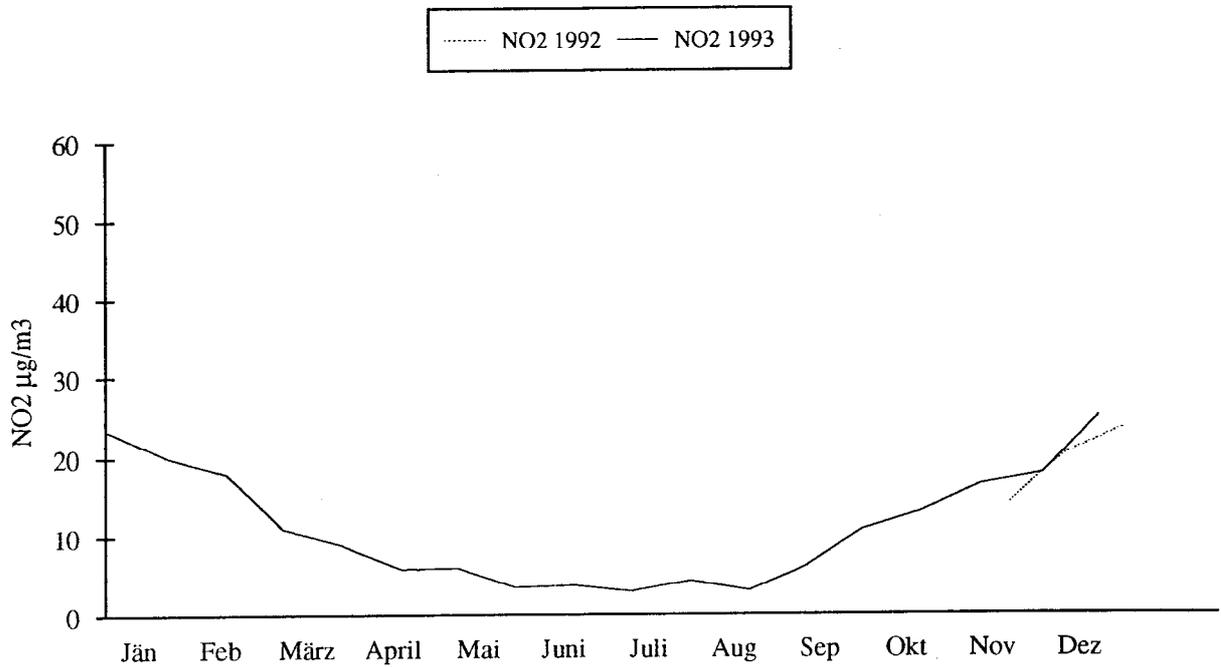
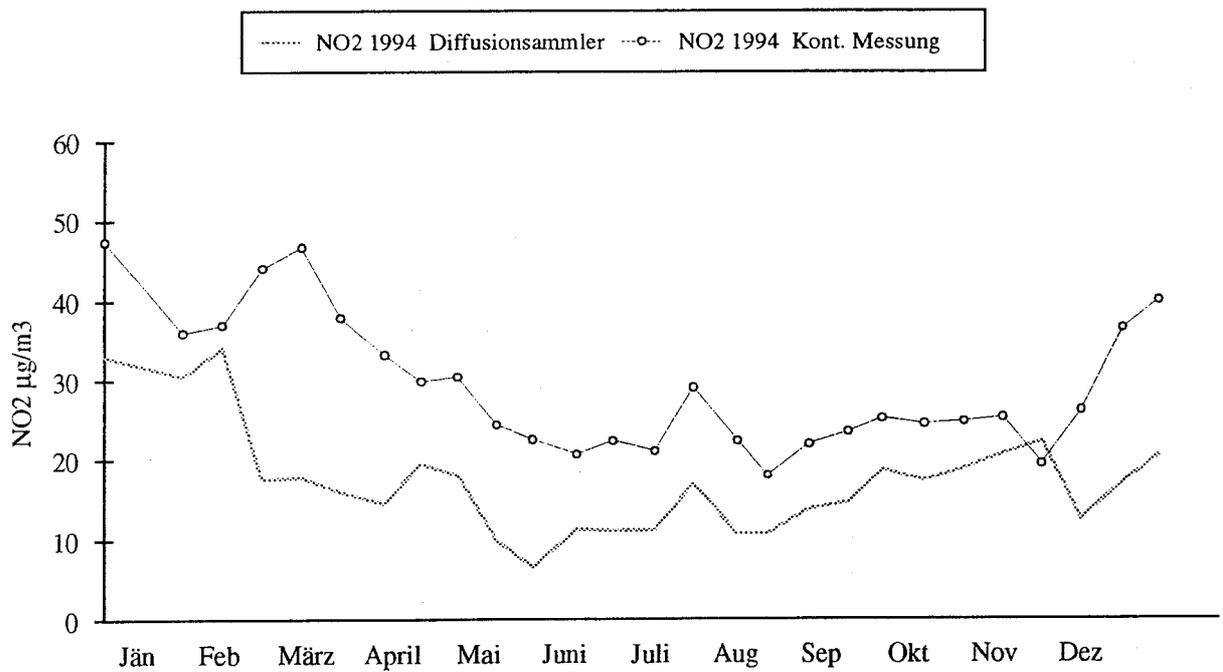
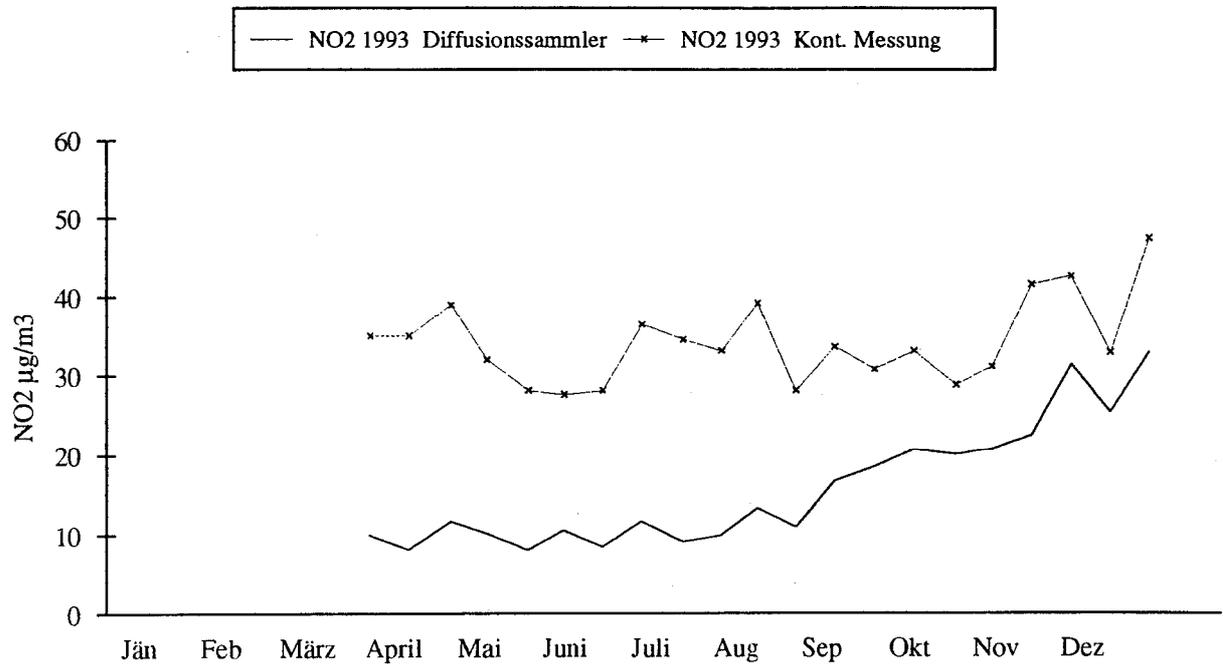


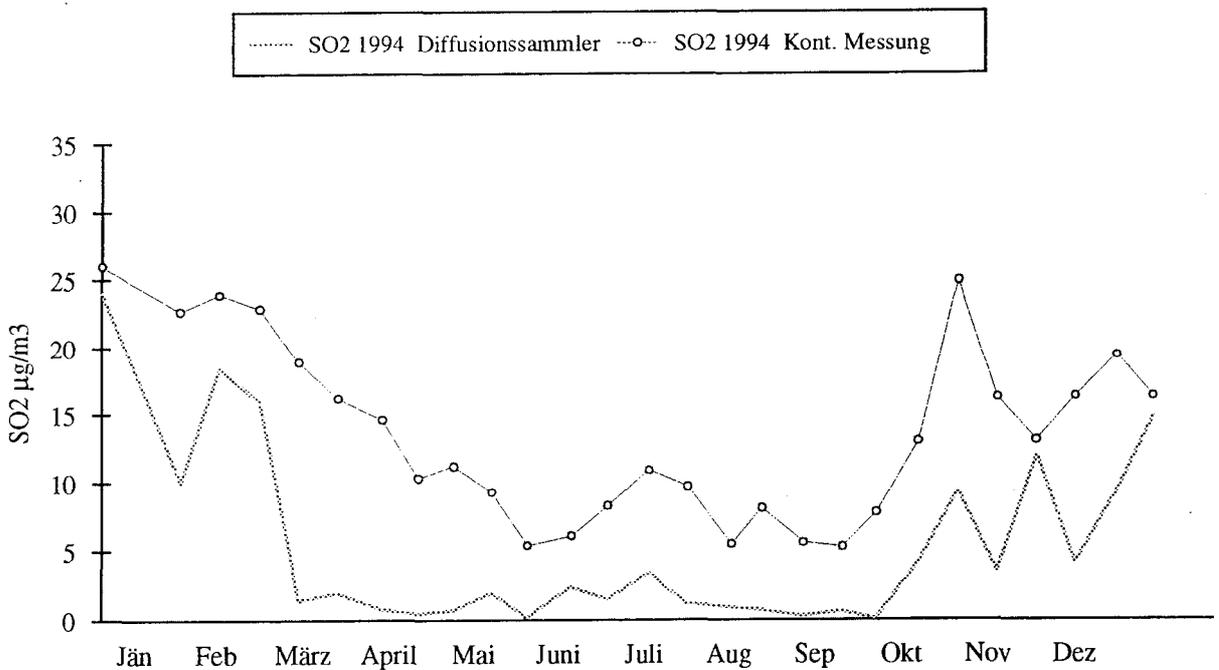
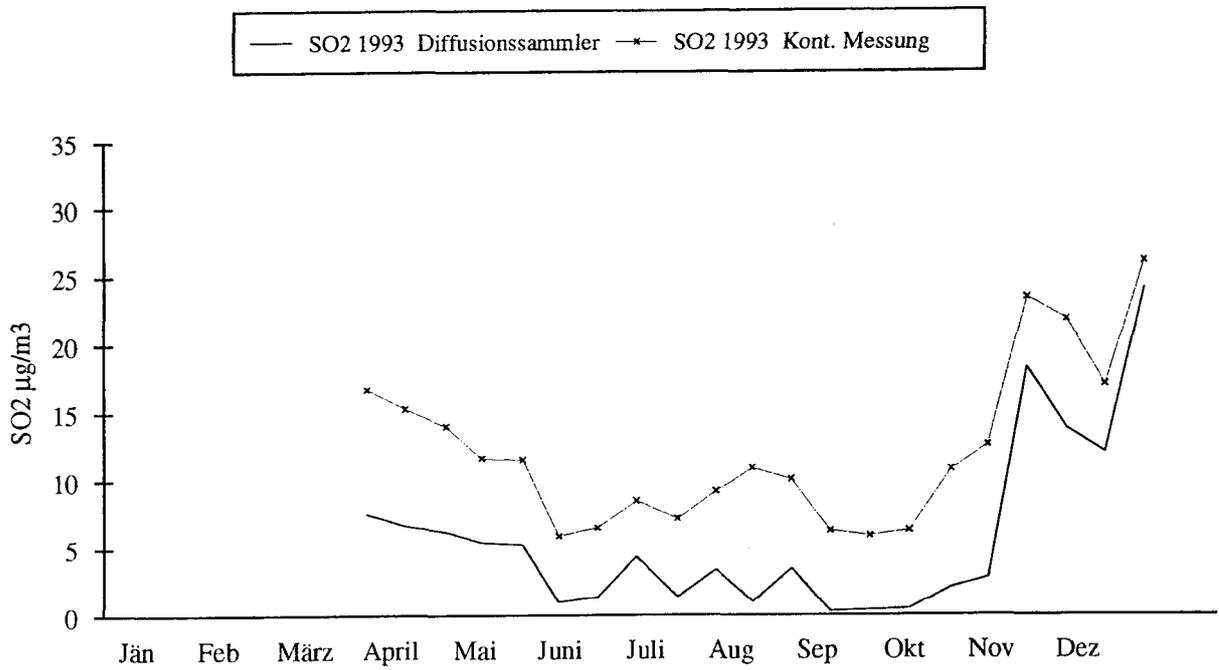
Abb. 24: Klagenfurt Kraßniggstraße, NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> Jahresgangmessungen 1992 - 1993  
Mittelwerte der Diffusionssammler über 3 bis 4 Wochen



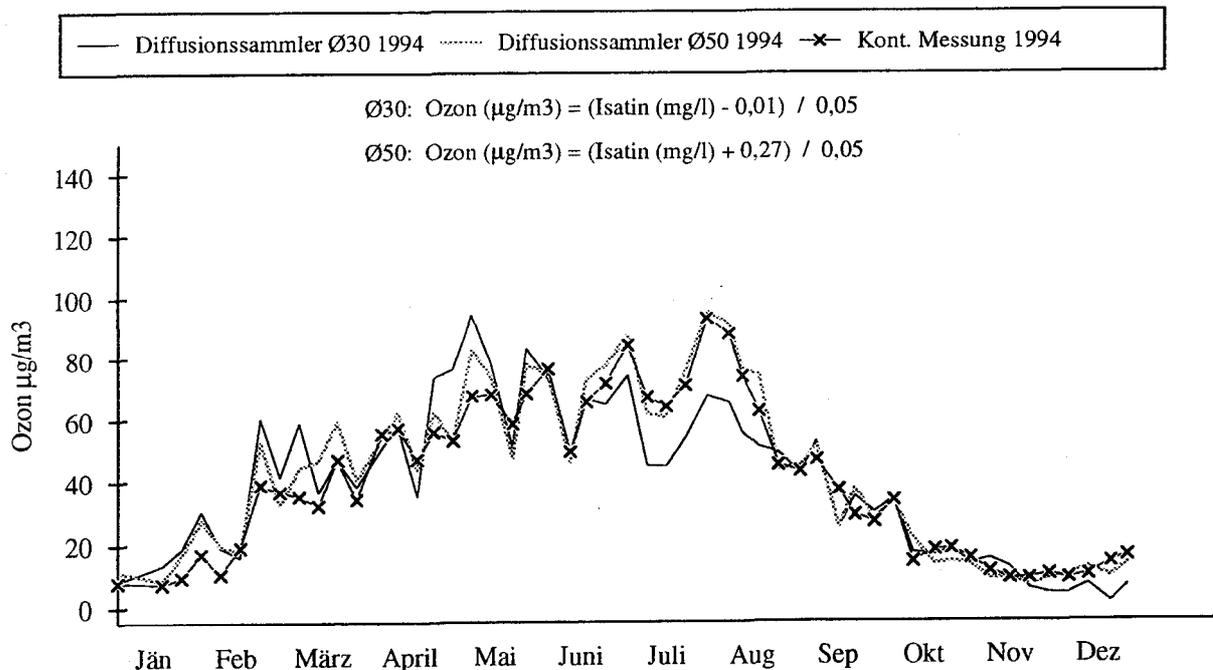
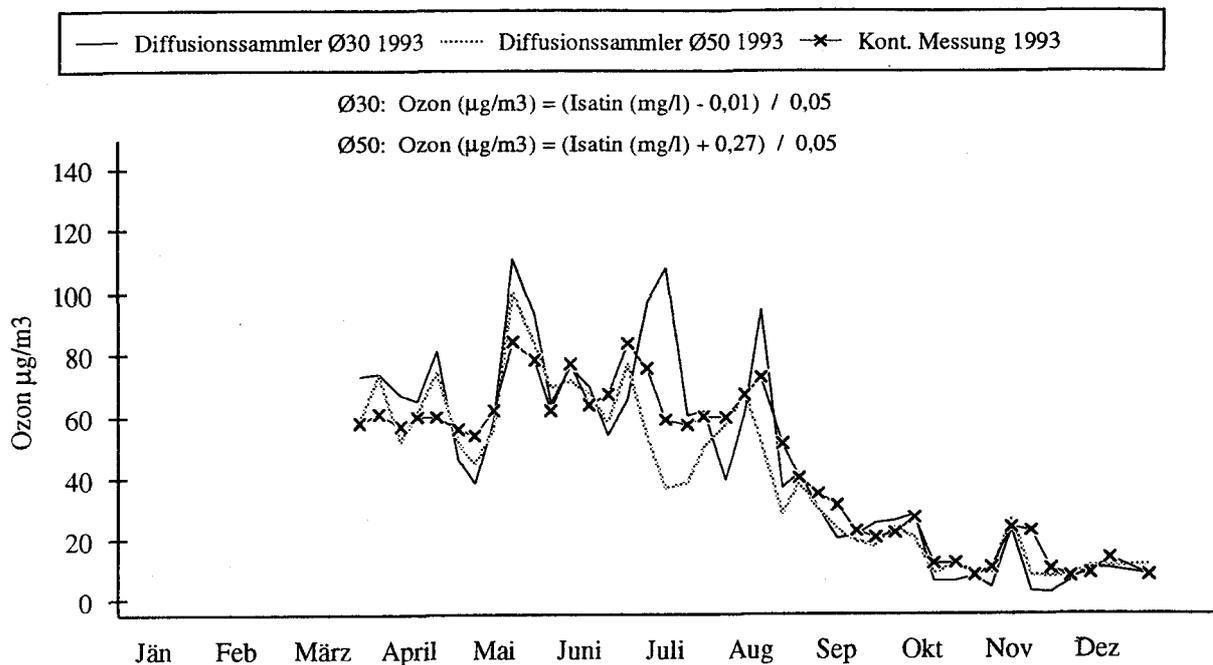
**Abb. 25: Klagenfurt Koschatstraße Luftmeßkontainer, NO<sub>2</sub> Jahresgangmessungen 1993 - 1994, Vergleich mit kontinuierlichem Meßgerät, Mittelwerte über 14 Tage**



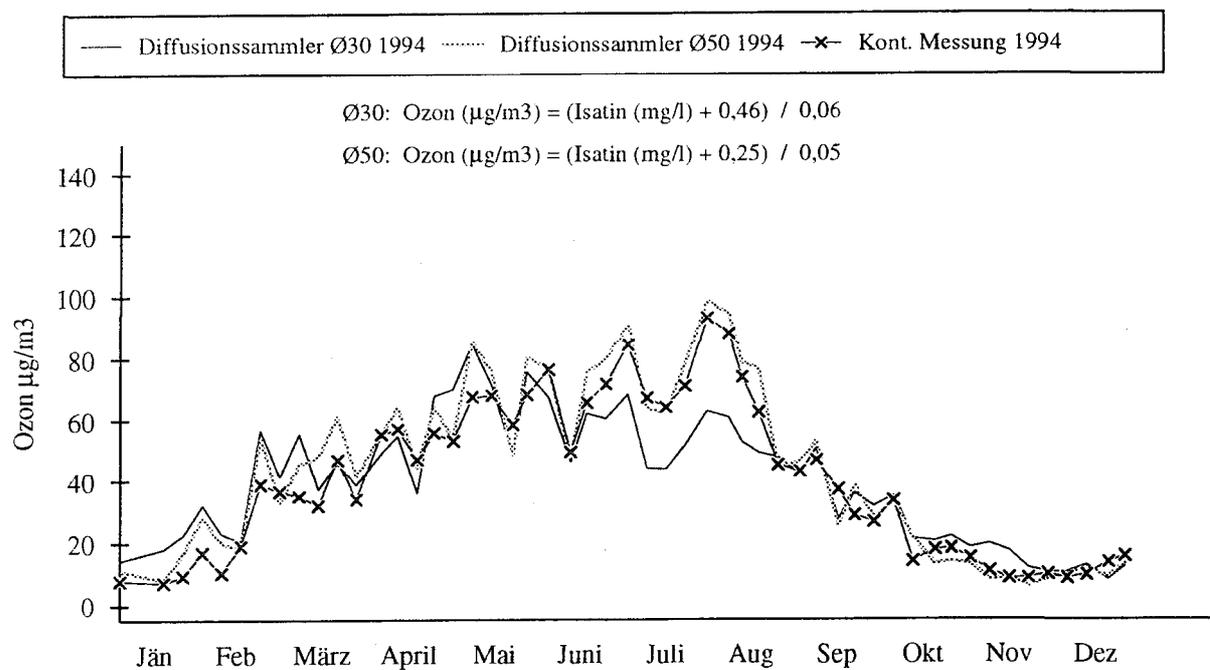
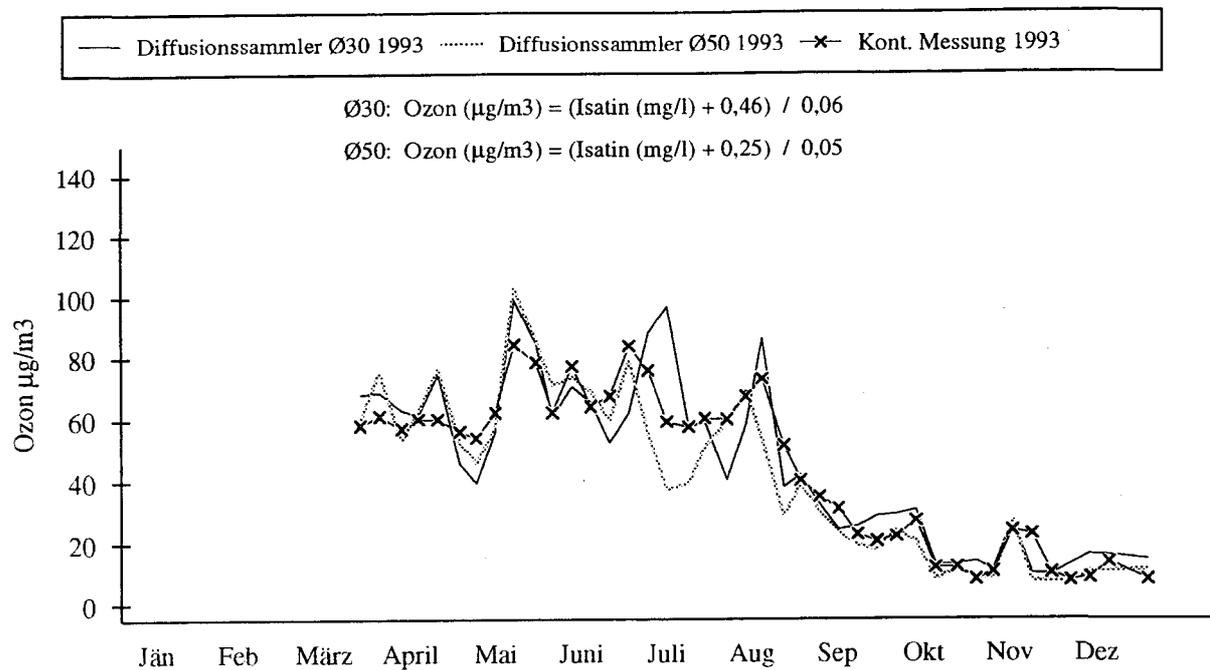
**Abb. 26: Klagenfurt Koschatstraße Luftmeßkontainer, SO<sub>2</sub> Jahresgangmessungen 1993 - 1994, Vergleich mit kontinuierlichem Meßgerät, Mittelwerte über 14 Tage**



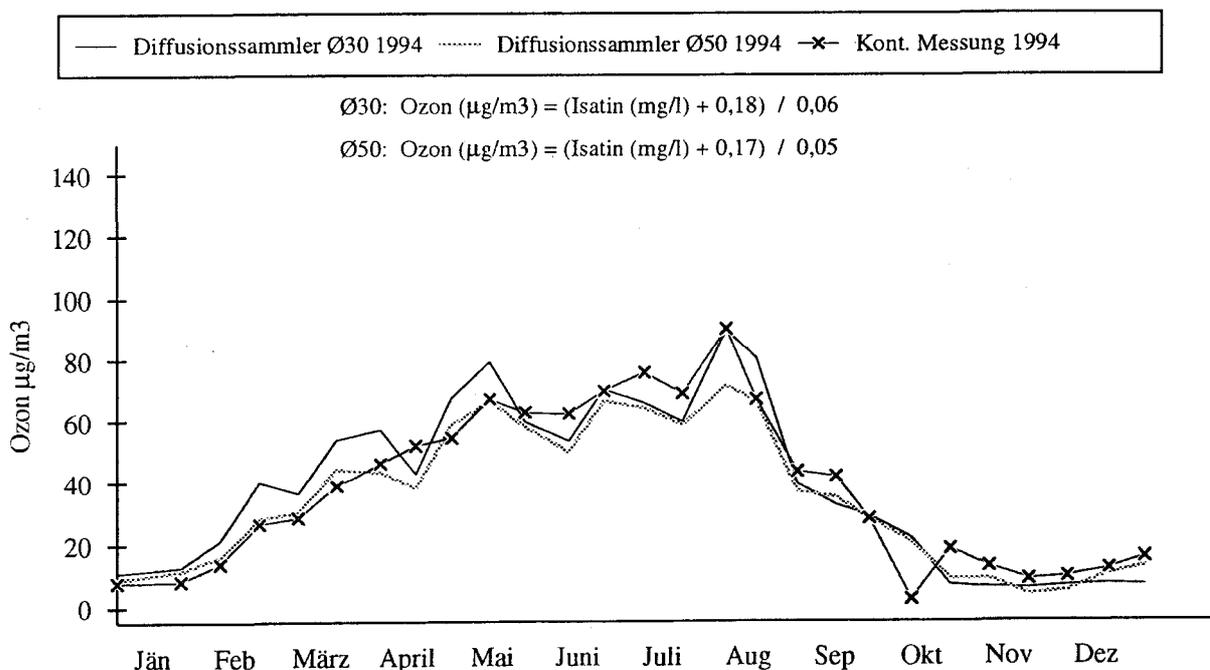
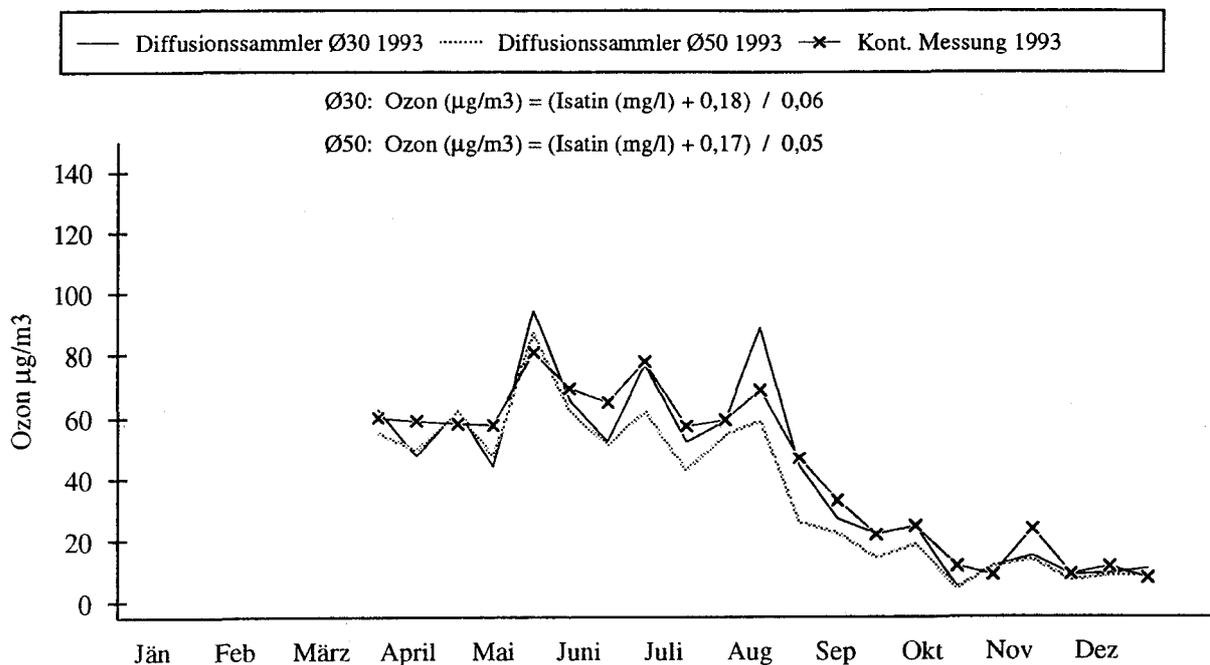
**Abb. 27: Klagenfurt Koschatstraße Luftmeßkontainer, Ozon**  
 Jahressgangmessungen 1993 und 1994, Mittelwerte über 1 Woche  
 Vergleich Rohre Typ Ø30 und Typ Ø50 mit kontinuierlicher Messung  
 Regression des Standortes



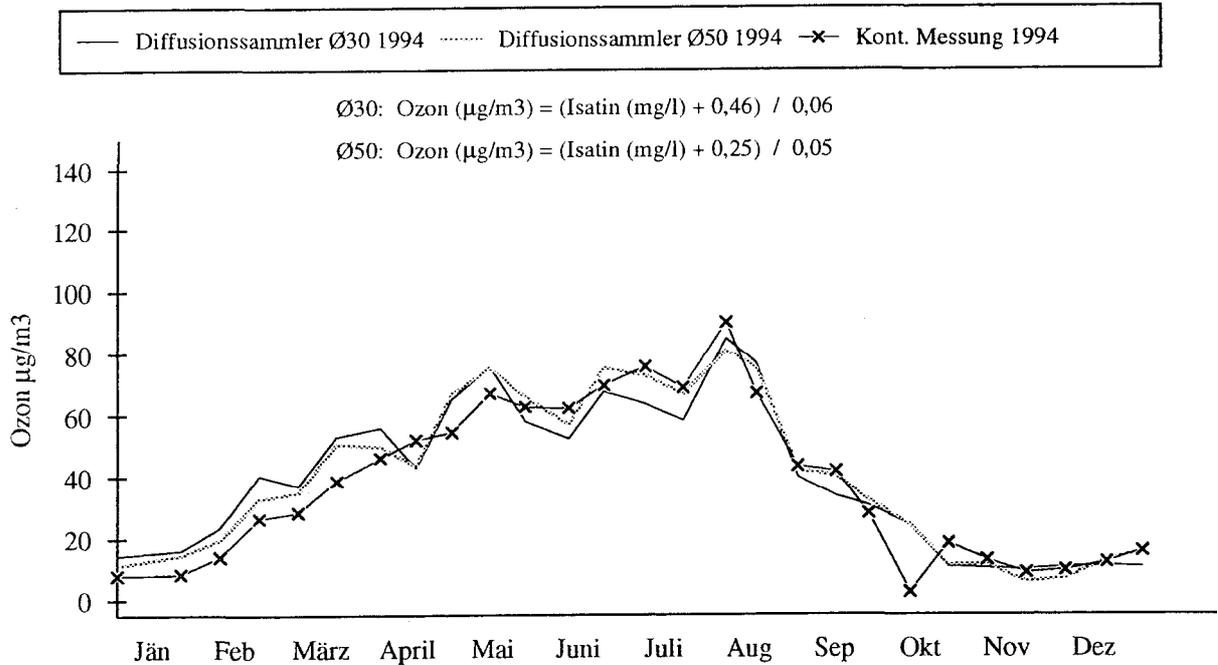
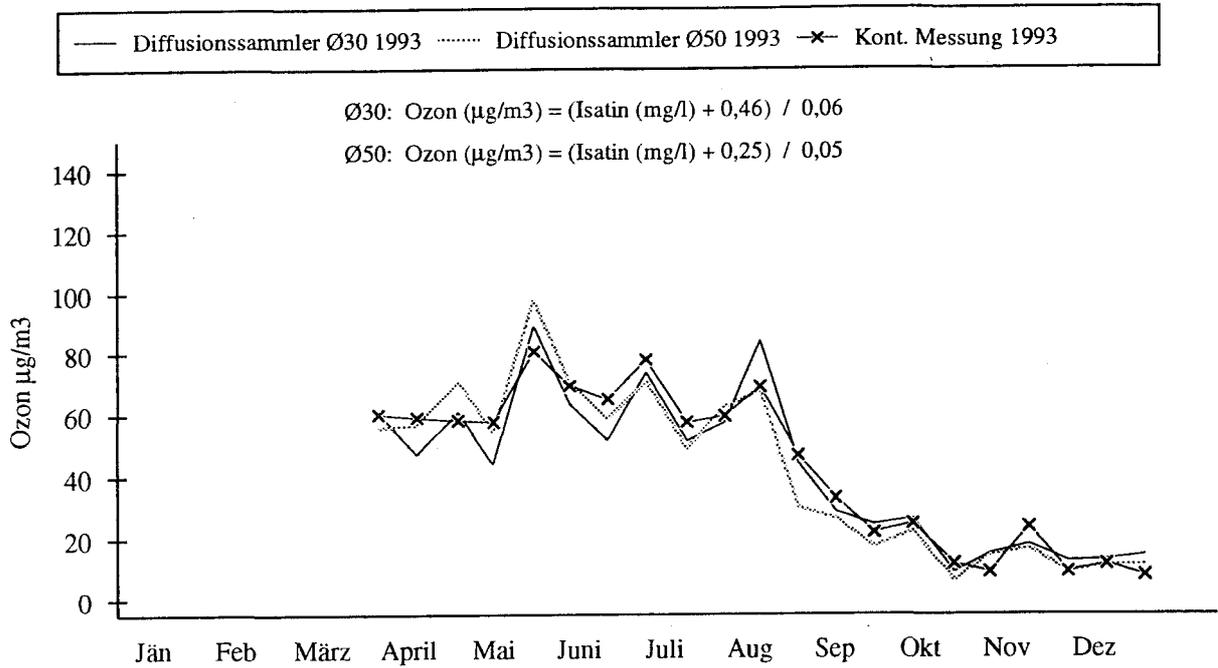
**Abb. 28: Klagenfurt Koschatstraße Luftmeßkontainer, Ozon**  
 Jahresgangmessungen 1993 und 1994, Mittelwerte über 1 Woche  
 Vergleich Rohre Typ Ø30 und Typ Ø50 mit kontinuierlicher Messung  
 Regression aller Werte



**Abb. 29: Klagenfurt Koschatstraße Luftmeßkontainer, Ozon**  
 Jahresgangmessungen 1993 und 1994, Mittelwerte über 2 Wochen  
 Vergleich Rohre Typ Ø30 und Typ Ø50 mit kontinuierlicher Messung  
 Regression des Standortes



**Abb. 30: Klagenfurt Koschatstraße Luftmeßkontainer, Ozon**  
 Jahresgangmessungen 1993 und 1994, Mittelwerte über 2 Wochen  
 Vergleich Rohre Typ Ø30 und Typ Ø50 mit kontinuierlicher Messung  
 Regression aller Werte



## 8 HÖHENPROFILE

Aus theoretischen Gründen (siehe Druck- und Temperaturabhängigkeit der Diffusion) ist die Verwendung von Diffusionssammlern unter extremen Bedingungen, wie Höhenlagen über 2000 m, Temperaturen weit unter dem Gefrierpunkt und hohen Windgeschwindigkeiten nur eingeschränkt möglich. Auf der anderen Seite erlaubt die einfache Handhabung der Diffusionssammler die Wahl beliebiger Standorte, auch in unwegsamen und extremen Lagen. Aus meteorologischer Sicht stellt die Schichtbildung von Luftmassen einen wichtigen Parameter dar. Der Luftchemismus kann sich zwischen den Schichten teilweise erheblich unterscheiden.

Somit ist auch bei Schadstoffmessungen die Konzentrationsverteilung in den verschiedenen Luftschichten von großem Interesse. An geeigneten Berghängen lassen sich mit Hilfe der Diffusionssammler schnell und einfach Meßstellen in unterschiedlichen Höhenstufen einrichten, selbst wenn nicht überall eine leichte Geländezugänglichkeit gegeben ist. Als Einschränkung müssen die eingangs erwähnten Faktoren in Kauf genommen werden, was nicht bedeutet, daß unter extremen klimatischen Bedingungen eine Messung mit Diffusionssammlern nicht möglich ist: die entsprechenden Einflüsse lassen sich durch geeignete Korrekturfaktoren berücksichtigen. Allerdings müssen dazu die Einflußfaktoren genau quantifiziert sein und die Einflußgrößen müssen während der gesamten Expositionsdauer exakt mitgemessen werden, sodaß eine einfache Diffusionsmeßstelle nicht mehr ausreicht.

Die folgenden Fallbeispiele „Vorhegg“ und „Wank“ zeigen, daß auch über kleinere Höhenabstufungen mit einfachen Diffusionsmeßstellen innerhalb des klimatischen „Normalbereiches“ gute Aussagequalitäten zu einem Schadstoff-Höhenprofil erreicht werden.

### 8.1 Höhenprofil Vorhegg

Details zur Region, in der sich die Meßstelle Vorhegg befindet, sind in Kap. 7 nachzuschlagen. Im Bereich der Talsohle wurde die erste Meßstelle in einer Seehöhe von 740 m errichtet. Die Meßstelle beim Luftmeßkontainer Vorhegg liegt in einer Höhe von 1020 m, darüber wurde eine dritte Meßstelle beim Schilift errichtet (1200 m).

Die Meßergebnisse in den Abb. 31 und 32 zeigen beim Parameter NO<sub>2</sub> die Abnahme der Konzentrationen mit zunehmender Höhenlage. Beim Parameter SO<sub>2</sub> zeigen sich Spitzen in den Wintermonaten sowohl im Tal als auch beim Kontainer - verursacht durch den Hausbrand der umliegenden Gehöfte. SO<sub>2</sub>-Spitzenwerte treten nur kurzzeitig auf, d.h. es bildet sich keine langzeitstabile Schichtung mit andauernder Akkumulation der Schadstoffe. Die Erfassung von Schadstoffen aus dem Hausbrand ist windrichtungsabhängig. Beim Parameter Ozon - die Ergebnisse sind in den Abb. 33, 34 und 35 dargestellt - zeigen die Jahresverläufe 1993 und 1994 die höchsten Konzentrationen im Frühjahr und Sommer. Im Tal ist die Ozonkonzentration erwartungsgemäß am niedrigsten. Mit zunehmender Höhenlage steigt sie an, wobei durch die Ausbildung stabiler Luftschichten in Abhängigkeit der chemischen Reaktivität manchmal in tiefer liegenden Schichten höhere Konzentrationen anzutreffen sind als in höheren Lagen.

## 8.2 Höhenprofil Wank

Im Rahmen eines Vergleichsversuches zur Auswahl der Sammlertypen für das Projekt zur Erhebung der Ozonbelastung in ausgewählten Gebieten (KIRCHNER et al., 1995) wurde der Parameter Ozon im Zeitraum Mai bis September 1993 am Wank (Deutschland) in drei verschiedenen Höhenlagen gemessen. Die erste Meßstelle wurde mit „Tal“ bezeichnet. Sie war am Fuße des Wanks in Garmisch, Seehöhe 700 m in unmittelbarer Umgebung der kontinuierlichen Meßstation gelegen. Die zweite Meßstelle (Mittelstation) war am Wank in einer Höhe von 1175 m aufgebaut. Die Gipfelstation war am Dach der kontinuierlichen Meßstelle in einer Höhe von 1780 m eingerichtet.

Die Meßergebnisse in der Abb. 36 zeigen ein Höhenprofil, in dem die Zunahme der Ozonkonzentration mit der Seehöhe deutlich sichtbar ist. Beide Sammlertypen zeigen einen ähnlichen Verlauf mit Spitzen in der 3. und 9. Meßperiode.

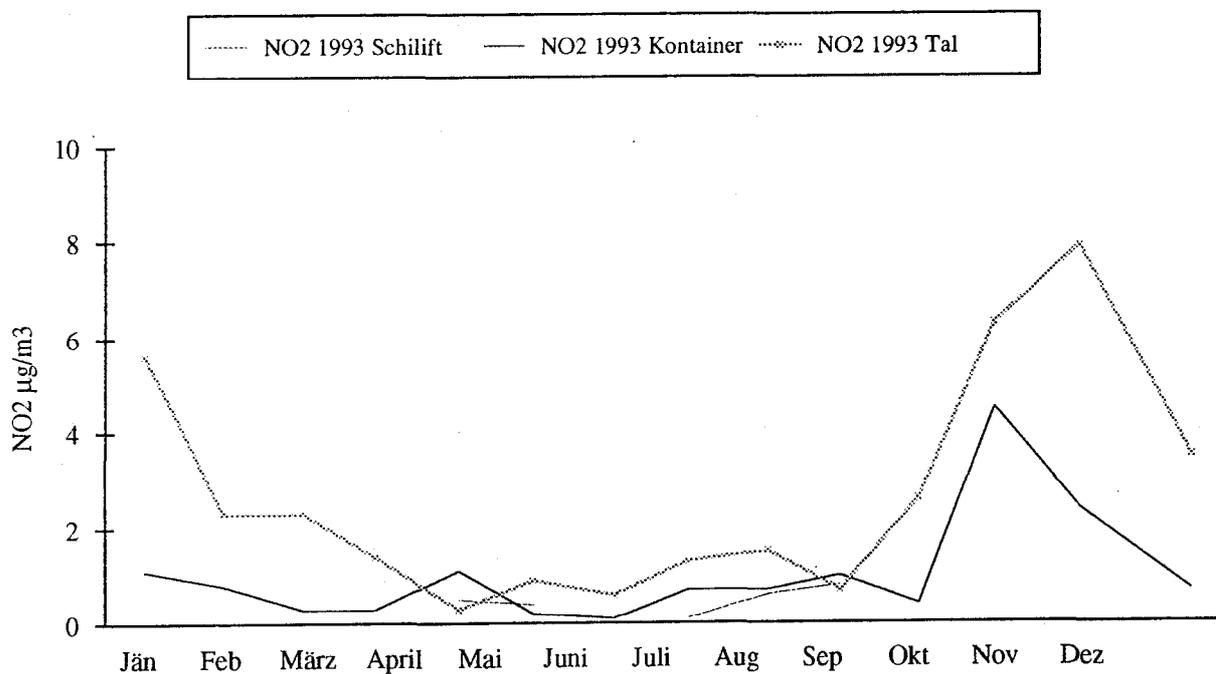
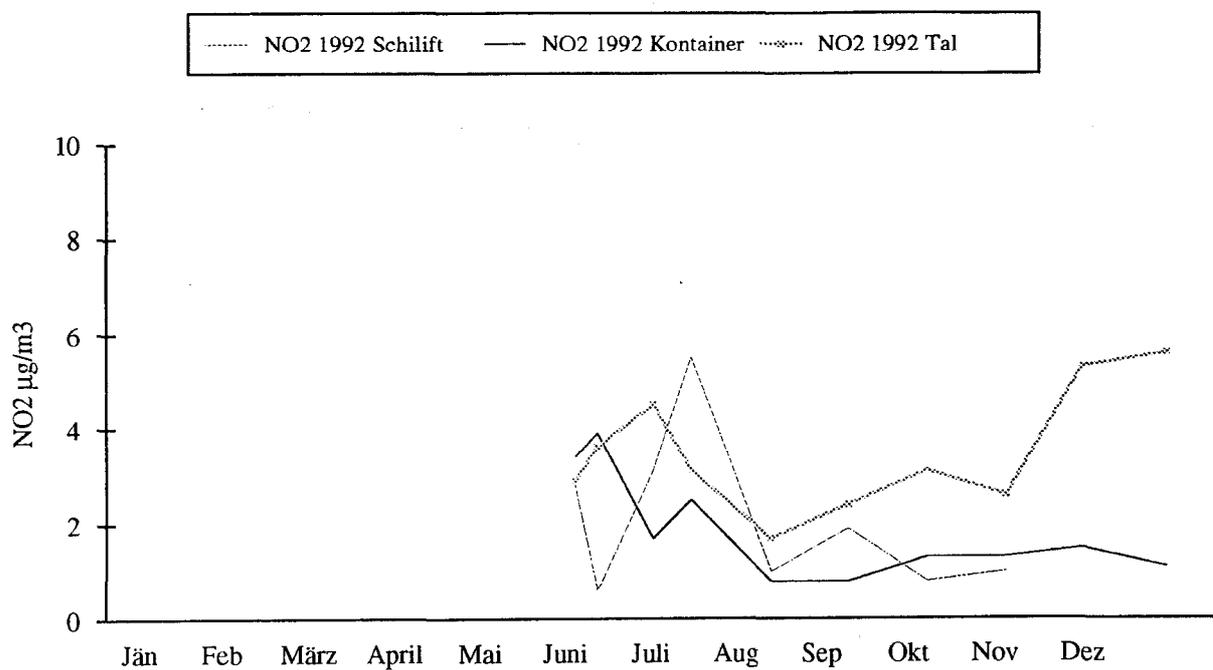
Die Abb. 37 zeigt im Vergleich die beiden Diffusionsrohre an jenen Standorten, an denen parallel auch kontinuierliche Messungen durchgeführt wurden. Die Ozonkonzentrationen wurden hier über die Regression unter Berücksichtigung aller Standorte berechnet (siehe Kap. 7), da sonst zu wenige Daten zur Verfügung gestanden wären.

Sehr deutlich ist zu erkennen, daß bei Veränderungen in Richtung „extremer“ Klimabedingungen in diesem Beispiel repräsentiert durch die Gipfelstation - die Übereinstimmung der Meßdaten aus unabhängigen Methoden an Genauigkeit verliert. Dabei wird nicht grundsätzlich das Konzentrationsniveau, d.h. die Richtigkeit der Messungen, verfehlt, sondern die Variationsbreite und damit nimmt die Meßunsicherheit zu.

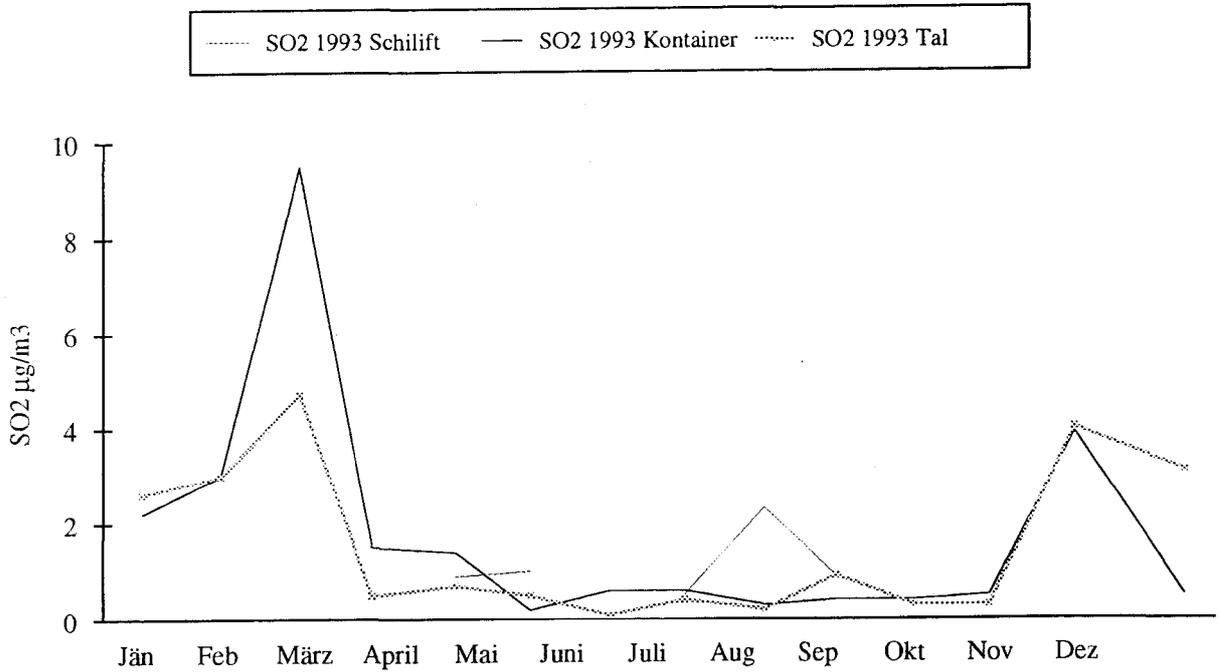
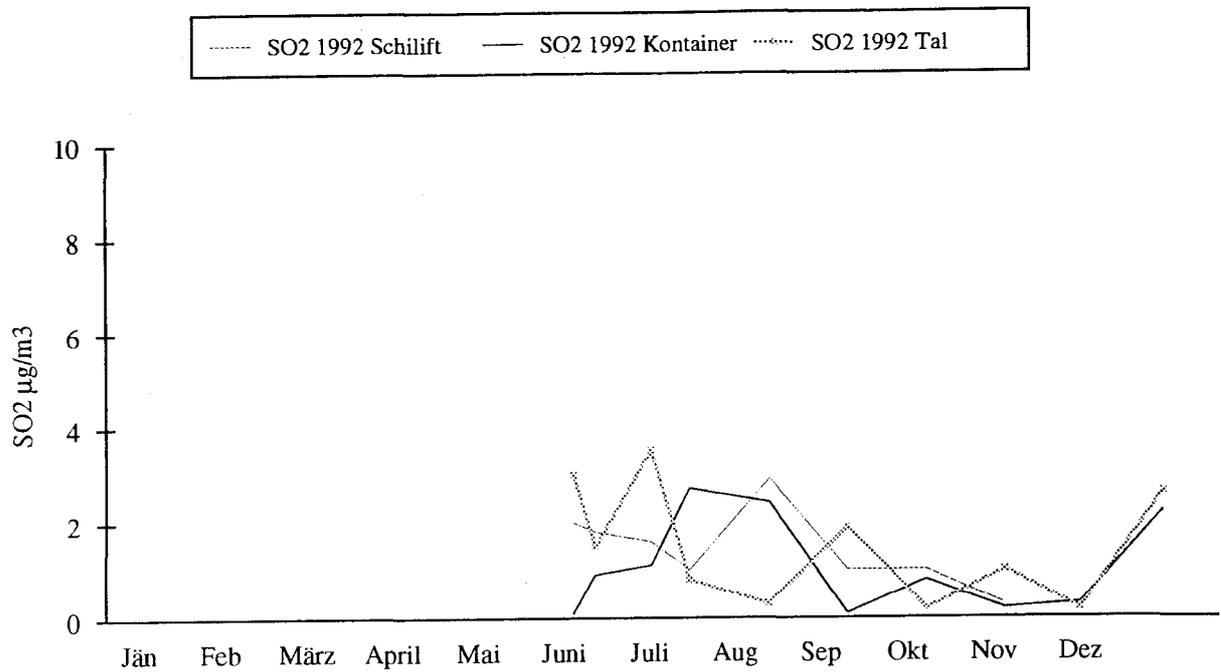
## 8.3 Abbildungen von Höhenprofilen

Abb. 31 bis 37 auf den Seiten 62 - 68

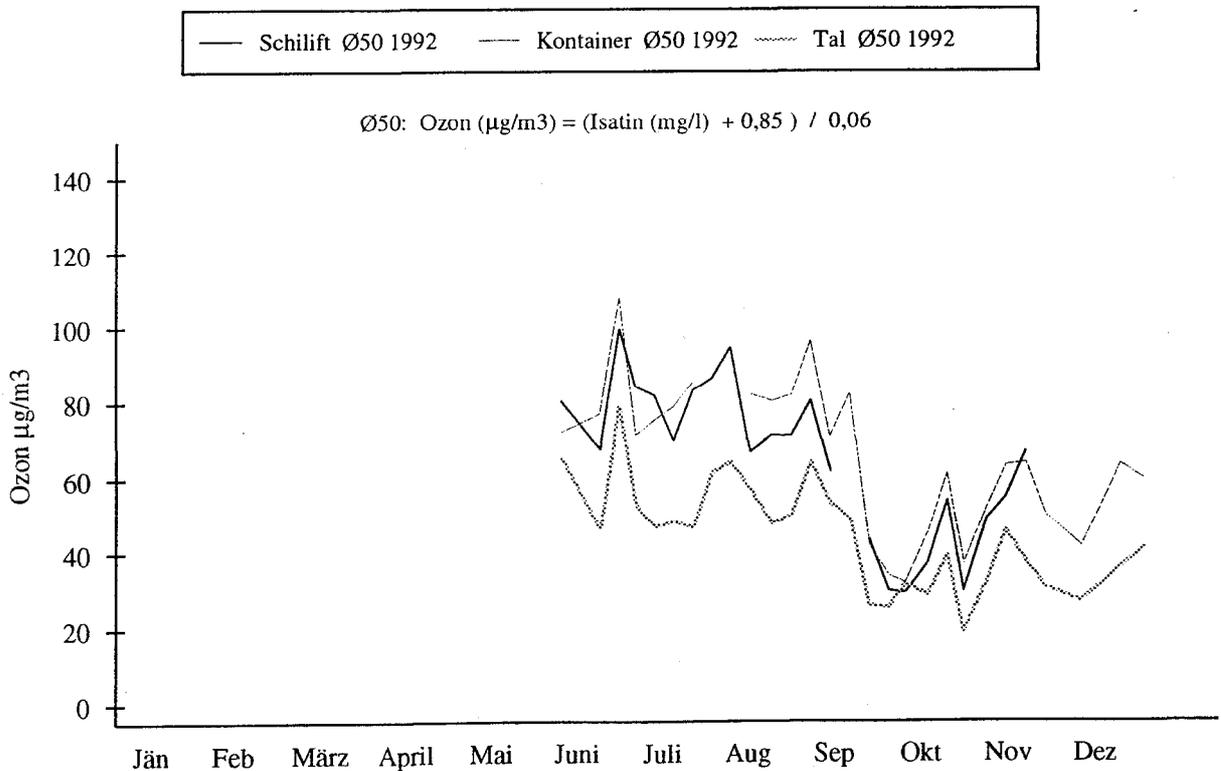
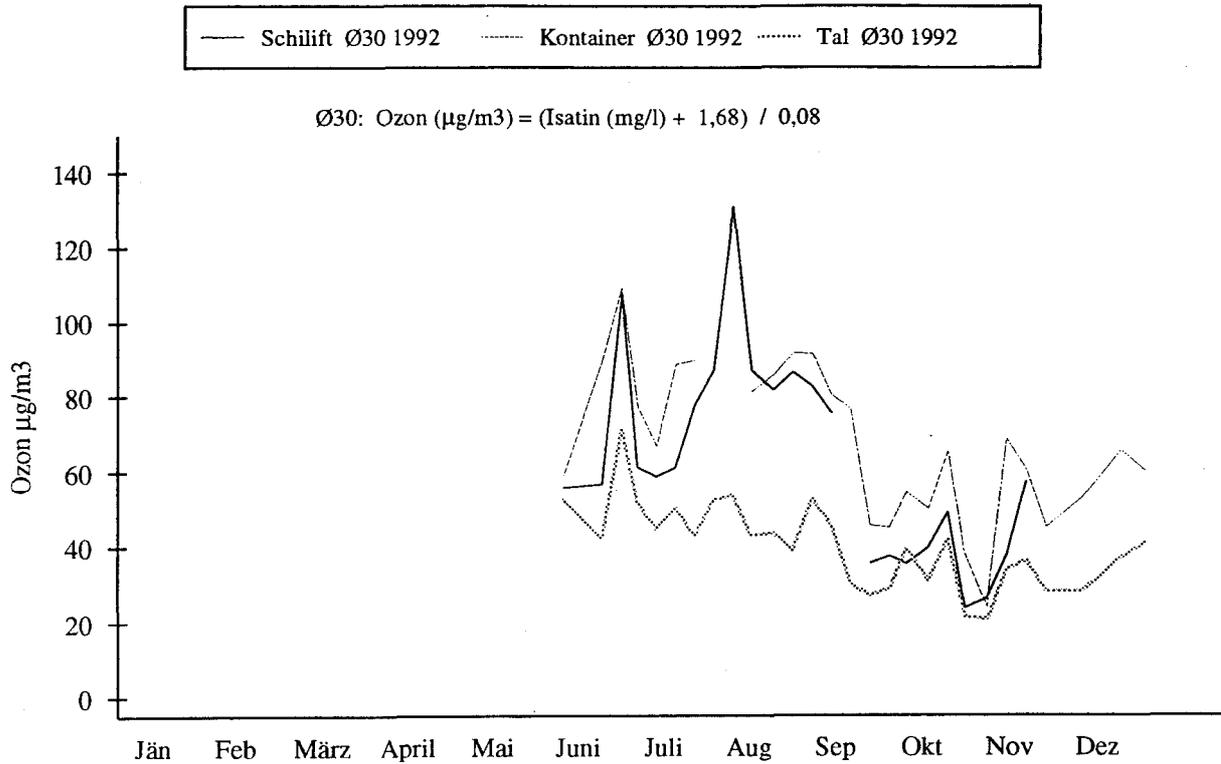
**Abb. 31: Vorhegg Höhenprofil, NO<sub>2</sub> Jahrgangsmessungen 1992 - 1993**  
Mittelwerte über 4 Wochen



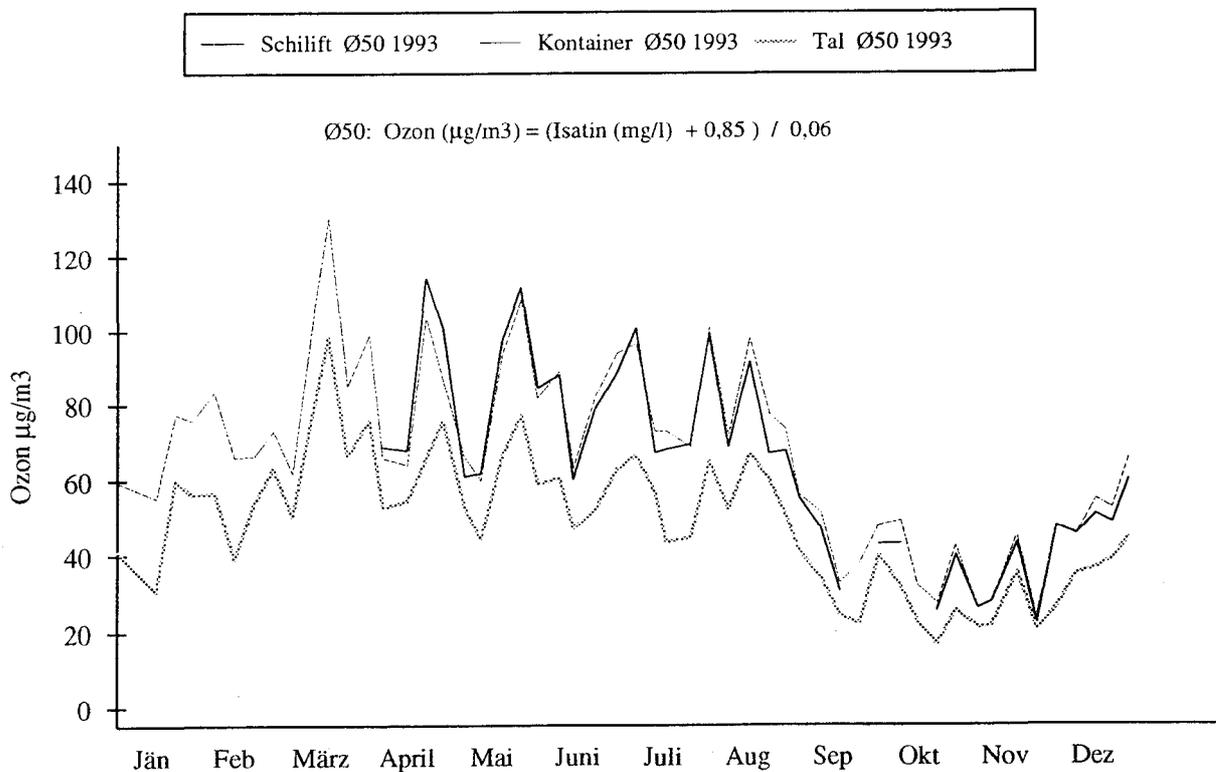
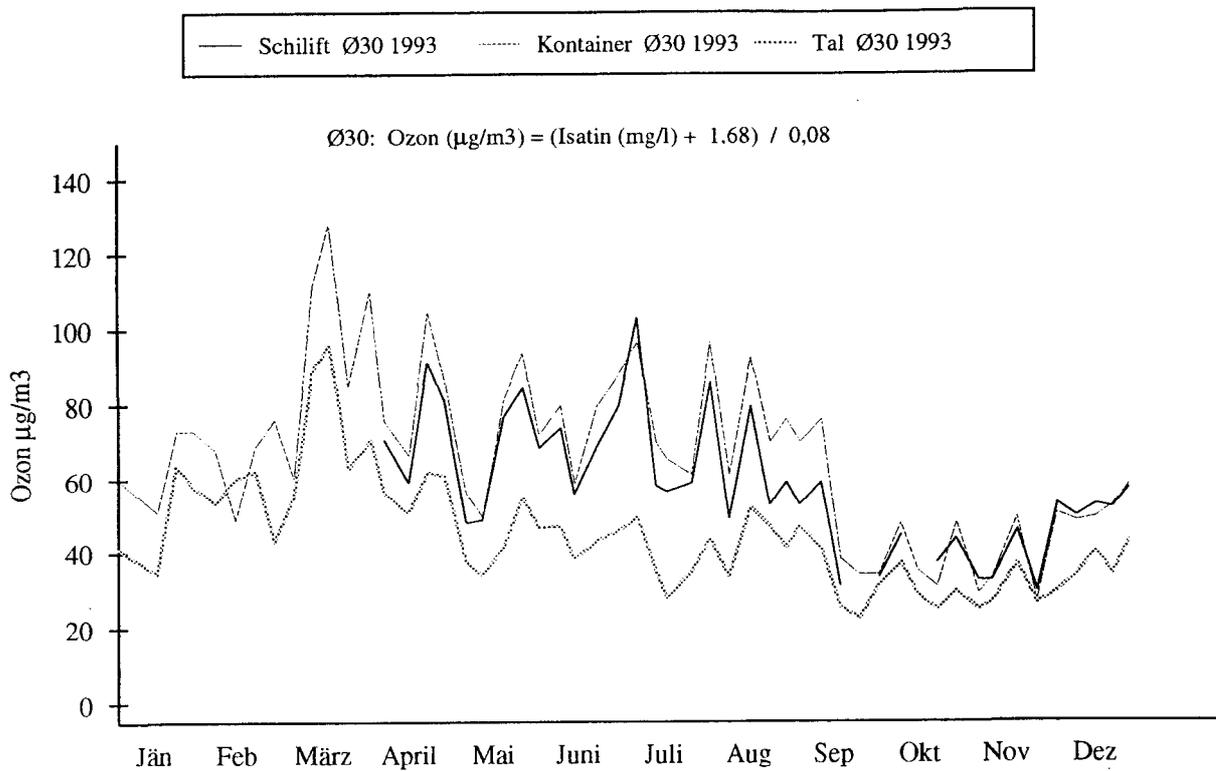
**Abb. 32: Vorhegg Höhenprofil, SO<sub>2</sub> Jahresgangmessungen 1992 - 1993**  
 Mittelwerte über 4 Wochen



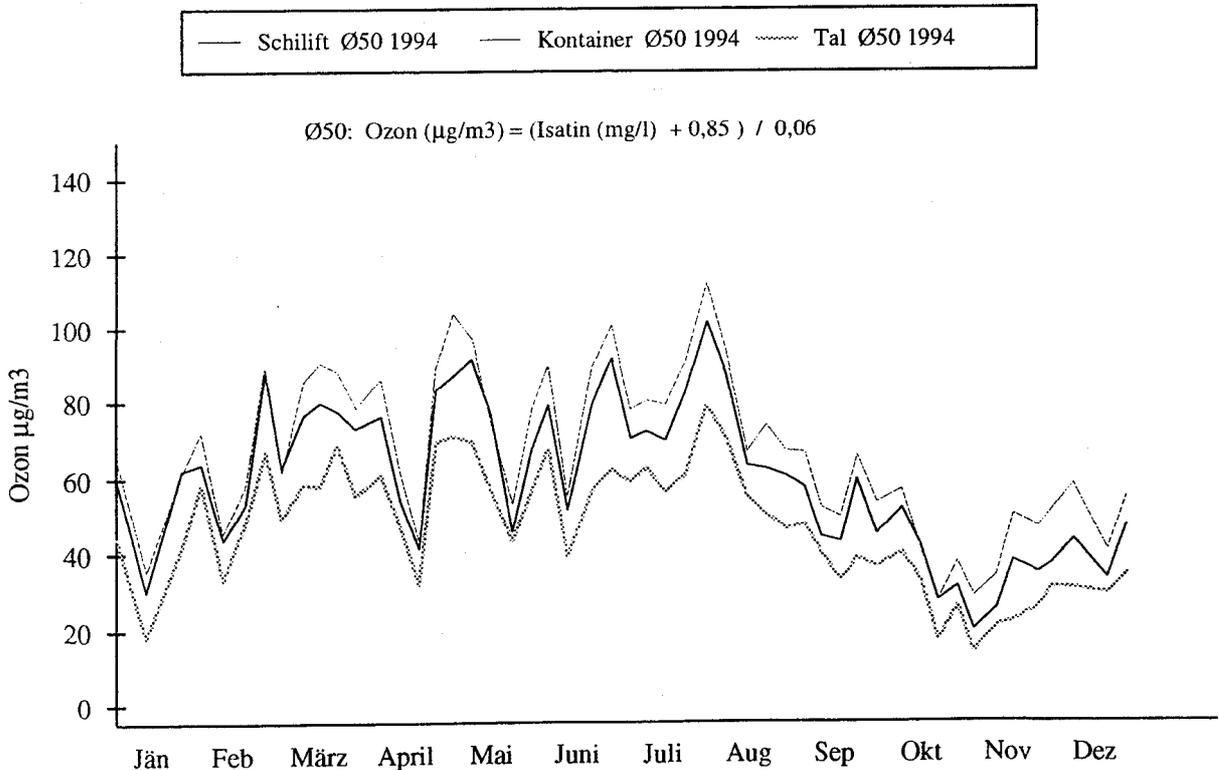
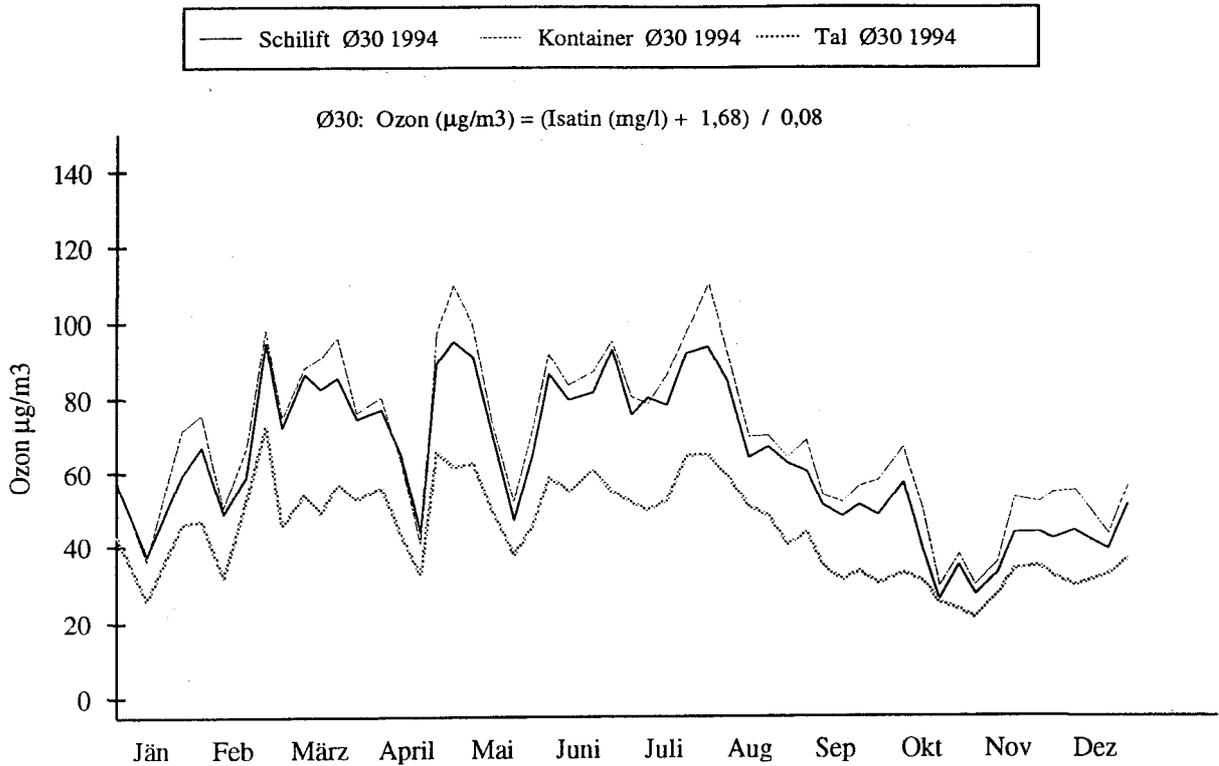
**Abb. 33: Vorhegg, Ozon Jahresgangmessung 1992, Höhenprofil**  
 Diffusionsrohr Typ Ø 30 und Typ Ø 50, Einzelwerte über 1 bis 2 Wochen  
 Regression des Standortes



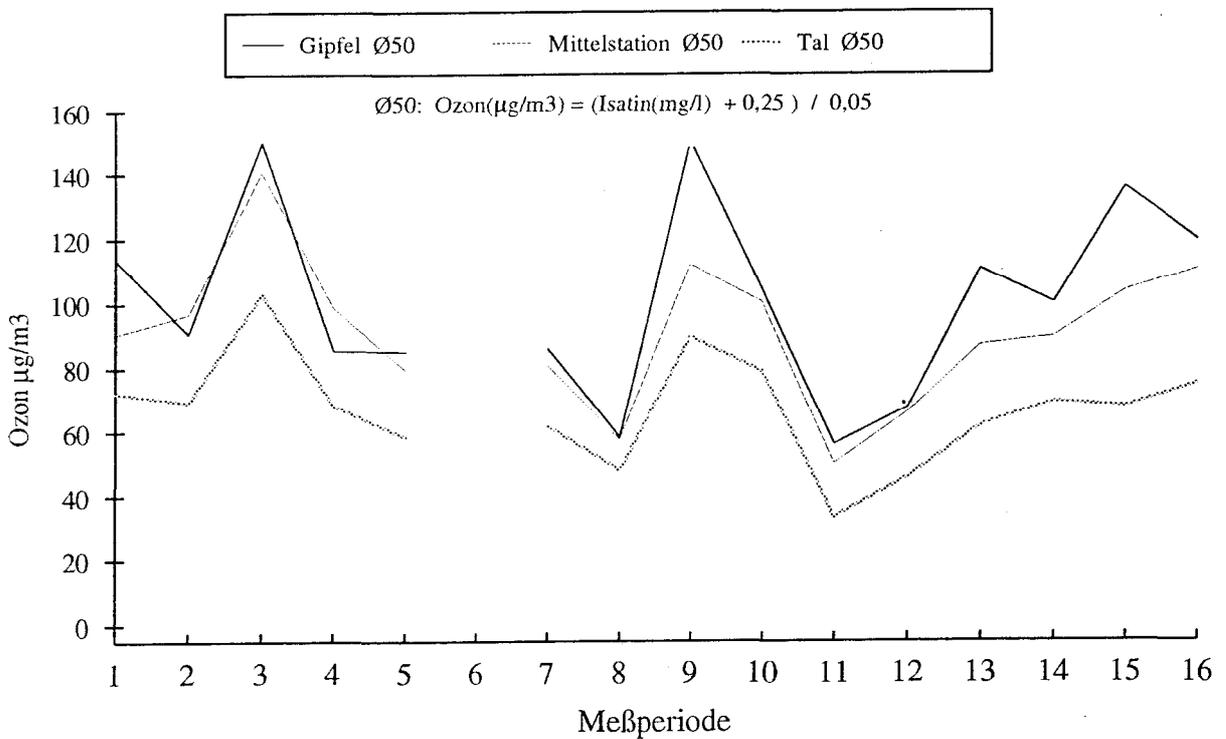
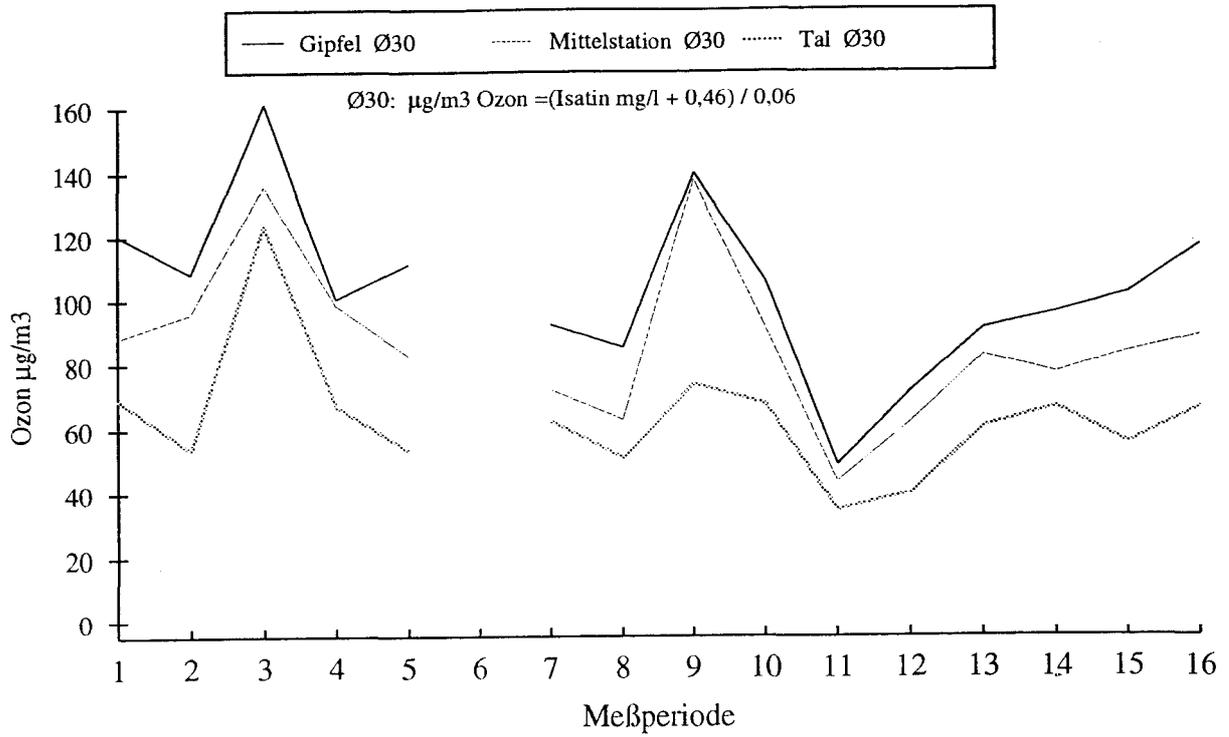
**Abb. 34 : Vorhegg , Ozon Jahresgangmessung 1993, Höhenprofil**  
 Diffusionsrohr Typ Ø 30 und Typ Ø 50, Einzelwerte über 1 bis 2 Wochen  
 Regression des Standortes



**Abb. 35: Vorhegg, Ozon Jahresgangmessung 1994, Höhenprofil**  
 Diffusionsrohr Typ Ø 30 und Typ Ø 50, Einzelwerte über 1 bis 2 Wochen  
 Regression des Standortes

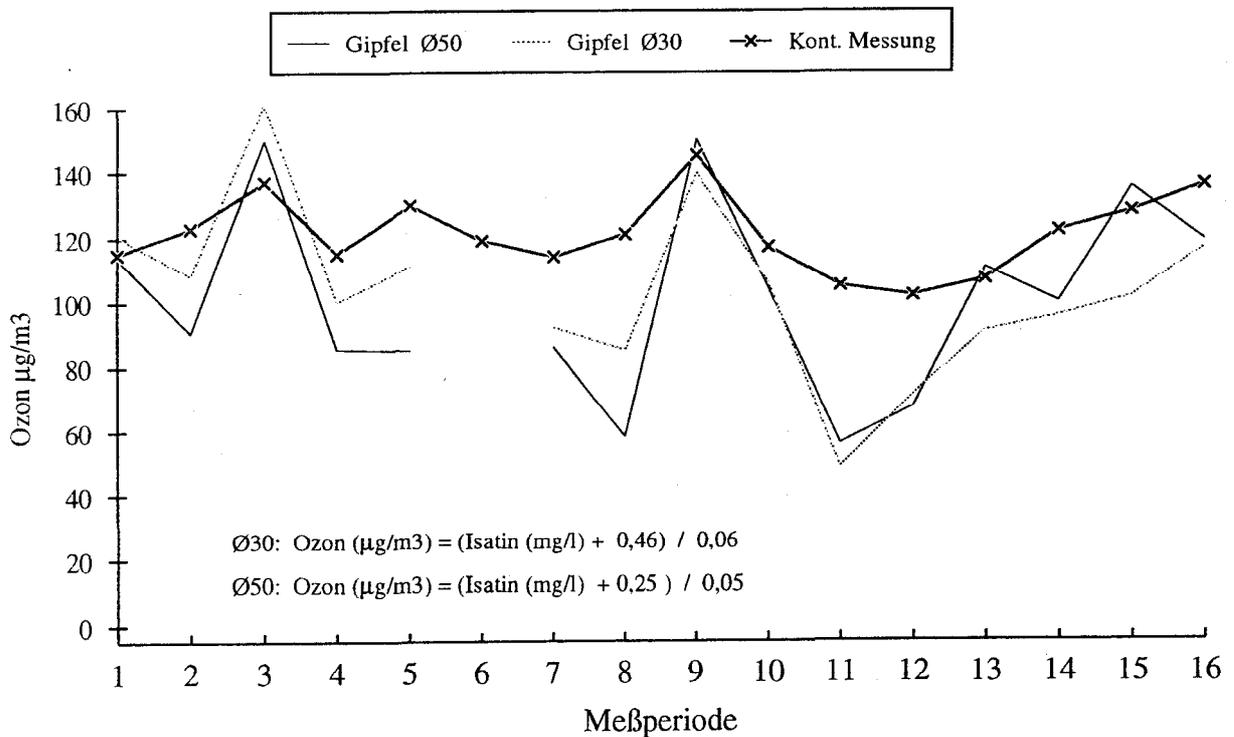
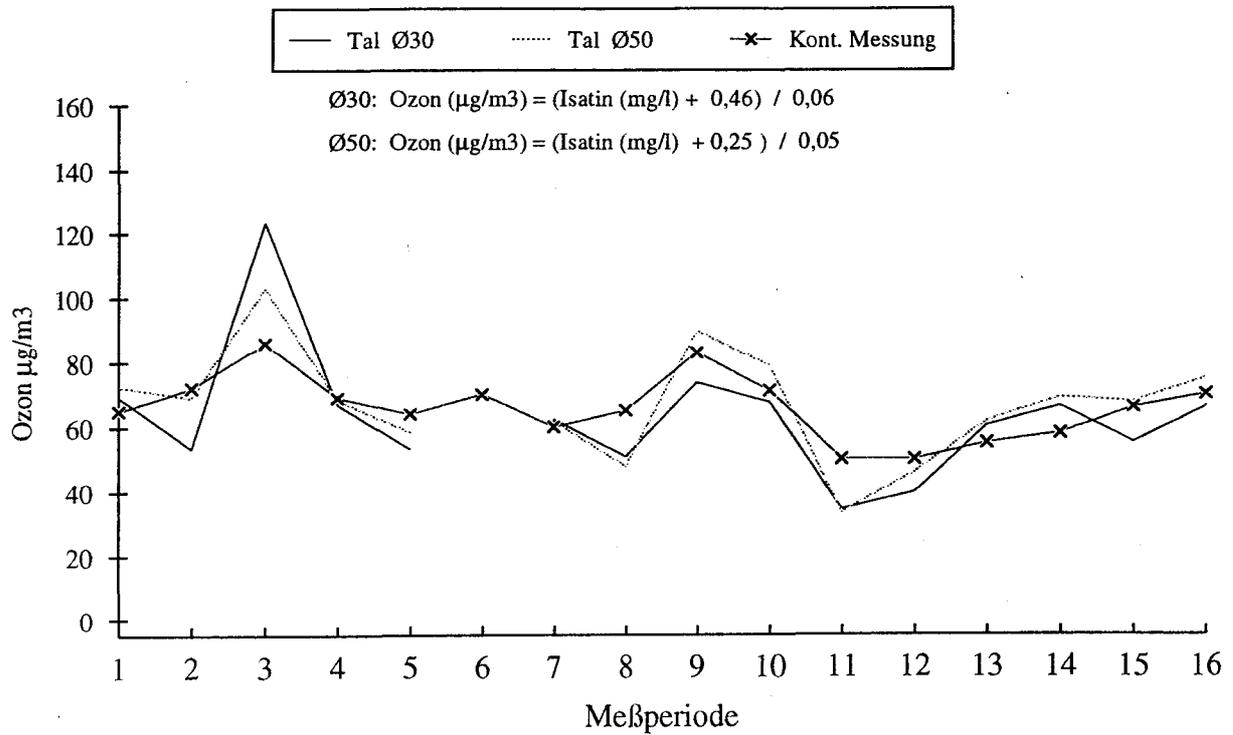


**Abb. 36: Wank , Ozon Höhenprofil, Meßperiode 5. 5. 1993 bis 24. 8. 1993**  
 Diffusionsrohre Typ Ø30 und Typ Ø50, Mittelwerte über 1 Woche  
 Regression aller Werte



**Abb. 37: Wank Ozon, Meßperiode 5. 5. 1993 bis 24. 8. 1993**

Diffusionsrohre Typ Ø 30 und Typ Ø 50, Vergleich mit kontinuierlicher Messung, Mittelwerte über 1Woche, Regression aller Werte



## 9 WEITERE ANWENDUNGSGEBIETE VON DIFFUSIONS-SAMMLERN

Bereits im Verlauf der Arbeiten zu dieser Studie zeigte sich reges Interesse an der Durchführung von Diffusionsmessungen für Zwecke der Standortsuche für Dauermeßstellen, für Vergleichsmessungen mit anderen Gerätetypen und für Messungen in Lufkurorten.

Jene zwei Meßprogramme, die in diesem Rahmen für „Auftraggeber“ innerhalb des Umweltbundesamtes durchgeführt wurden, sind nachfolgend beschrieben.

### *Diffusionssammler als Hilfsmittel bei der Standortauswahl*

In den Jahren 1991 und 1992 wurden vom Umweltbundesamt Gebiete in Österreich ausgewählt, die als Standorte für eine „Integrated-Monitoring-Meßstelle“ in Frage kommen.

Integrated Monitoring wurde europaweit von der Genfer Luftreinhaltekonvention unter der europäischen Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen (UN-ECE) ins Leben gerufen. Dabei wurden ca. 1 km<sup>2</sup> große Flächen innerhalb eines sensiblen Naturraumes national als Gebiet zur Langzeitbeobachtung eingerichtet. Dort werden Stoffeinträge durch Luft und Niederschläge gemessen, die Wirkungen auf das Ökosystem langfristig untersucht, sowie die Austräge durch Oberflächen- und Grundwasserströme erfaßt.

Aus diesen Untersuchungen erwartet man sich unter anderem Antworten auf folgende Fragen:

- Wie unbelastet sind sogenannte „Hintergrundgebiete“ wirklich?
- Wie empfindlich reagiert ein solches Ökosystem schon auf geringe Schadstoffeinträge?
- Welche maximalen Einträge an Schadstoffen dürfen zugelassen werden, um den funktionellen Erhalt von Naturräumen nachhaltig zu sichern?
- Sind die derzeit geltenden Grenzwerte ausreichend niedrig?

Die Kriterien für die Auswahl eines geeigneten Gebietes für Integrated Monitoring sind vielfältig und reichen von Fragen der Zuordnung des Landschaftsraumes über Gebietsmindestgrößen, Verfügbarkeit vergleichbarer Flächen, auf Dauer unveränderte Flächennutzung bis hin zur Höhe der erwarteten Schadstoffeinträge aus der Luft. Zu diesem letztgenannten Punkt wurden Untersuchungen mit Hilfe von Diffusionssammlern durchgeführt (siehe Tab. 3).

Bei den gemessenen Parametern NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> gilt als Kriterium nicht, daß der geeigneteste Standort jener mit den niedrigsten Konzentrationen ist, sondern daß alle Standorte geeignet sind, die übliche Hintergrundkonzentrationen aufweisen.

Mittlerweile wurde das Integrated-Monitoring-Gebiet am „Zöbelboden“ in den nördlichen Kalkalpen installiert. Die zugehörigen Immissionsvoruntersuchungen mit Diffusionssammlern wurden seinerzeit am Gipfel des Schobersteins, der in unmittelbarer Nähe des Zöbelbodens liegt, durchgeführt.

### *Vergleichsmessungen mit unterschiedlichen Typen von Immissionsmeßgeräten*

Im Hintergrund-Luftmeßnetz des Umweltbundesamtes werden dauerregistrierende Monitore eingesetzt. Sie messen die Immissionskonzentrationen von Luftschadstoffen nach aktiven Verfahren. An der Meßstelle St. Koloman im Bundesland Salzburg wurde parallel zu den bestehenden Meßinstrumenten ein differenzoptisches Absorptionsspektrometer (DOAS) in Betrieb genommen. Dieser dauerregistrierende Monitor hat keine aktive Luftansaugung, sondern mißt mit Hilfe eines UV-Lichtstrahls aus einer Xenon-Quelle direkt die Absorption in einem langen (500 - 2000 m) Luftweg. Da dieses Meßverfahren im Vergleich zu den bisher verwendeten aktiven Methoden völlig unterschiedlich ist, vor allem weil es nicht an einem Punkt mißt, sollten die Unterschiede in der Charakteristik der Ergebnisse beleuchtet werden.

Parallelmessungen wurden mit beiden Monitor-Typen und mit Diffusionssammlern durchgeführt. Diffusionssammler haben dabei den Vorteil, daß Charakteristiken von punktförmigen Messungen ebenso nachvollziehen können wie jene von Streckenmessungen. Für Streckenmessungen müssen lediglich mehrere Meßstationen von Diffusionssammlern entlang der DOAS-Meßlinie betrieben werden; aus ihren Meßdaten wurden Mittelwerte gebildet und mit den DOAS-Ergebnissen verglichen.

In St. Koloman konnten nur zwei Meßstationen errichtet werden, weil die DOAS-Messung von Berghang zu Berghang über ein Tal hinweg in großer Höhe über Grund erfolgte.

Für erste Hinweise über die Vergleichbarkeit der Messungen mit unterschiedlichen Verfahren sollte diese Meßanordnung jedoch genügen.

Die Ergebnisse wurden in einem Vortrag am EMEP-Workshop in Les Diablerets präsentiert (STRIEDNER, 1992). Die Daten zeigen, daß die Übereinstimmung der Diffusionssammler-Mittelwerte mit den DOAS-Ergebnissen sehr gut ist. Für den Parameter NO<sub>2</sub> ist die Übereinstimmung hervorragend, während bei SO<sub>2</sub> viele DOAS-Ergebnisse niedriger sind, was auf eine systematische Abweichung aufgrund des Fehlens (bzw. der geringen Konzentration) partikulärer Schwefelverbindungen in höheren Luftschichten hinweist.

Die Korrelation zwischen aktiven Messungen und DOAS-Messungen war bei SO<sub>2</sub> gut, bei NO<sub>2</sub> etwas schlechter, abgesehen von der hier ebenfalls zu Tage tretenden systematischen Abweichung mit insgesamt niedrigeren Werten der DOAS-Messungen.

Tab. 3:

**Ergebnisse Diffusionssammler**  
**"Integrated Monitoring Meßstelle"**

Proben- nahmeort	Exposition Beginn	Exposition Ende	NO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	NO <sub>2</sub> (ppb)	SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	SO <sub>2</sub> (ppb)
Gleinalm	15.12.1991	25.1.1992	3,4	1,7	4,1	1,4
Gleinalm	25.1.1992	1.3.1992	2,9	1,4	2,8	1,0
Gleinalm	1.3.1992	17.4.1992	2,8	1,4	3,3	1,2
Gleinalm	17.4.1992	30.5.1992	5,5	2,7	<1,5	<0,5
Viehberg	15.12.1991	26.1.1992	8,1	3,9	8,2	2,9
Viehberg	26.1.1992	13.3.1992	6,2	3,0	15,2	5,3
Viehberg	13.3.1992	20.4.1992	4,8	2,4	8,7	3,1
Viehberg	20.4.1992	31.5.1992	Station zerstört			
Feichtau	16.12.1991	26.1.1992	2,6	1,3	3,2	1,1
Feichtau	26.1.1992	20.2.1992	4,6	2,2	5,5	1,9
Feichtau	20.2.1992	26.3.1992	2,2	1,1	2,6	0,9
Feichtau	26.3.1992	6.5.1992	2,8	1,4	1,9	0,7
Feichtau	6.5.1992	5.6.1992	4,5	2,2	<1,5	<0,5
Schoberstein Gipfel	17.12.1991	25.1.1992	Röhrchen am Boden			
Schoberstein Gipfel	25.1.1992	20.2.1992	6,8	3,3	6,8	2,4
Schoberstein Gipfel	20.2.1992	27.3.1992	5,2	2,6	5,7	2,0
Schoberstein Gipfel	27.3.1992	17.4.1992	5,5	2,7	9,5	3,4
Schoberstein Gipfel	17.4.1992	5.6.1992	3,7	1,9	1,6	0,6
Lockenhaus	15.12.1991	25.1.1992	7,2	3,5	15,5	5,4
Lockenhaus	25.1.1992	2.3.1992	5,9	2,9	13,9	4,9
Lockenhaus	2.3.1992	22.4.1992	3,9	1,9	2,6	0,9
Lockenhaus	22.4.1992	1.6.1992	4,1	2,0	1,7	0,6
Wienerwald	25.12.1991	7.2.1992	21,9	10,7	30,4	10,7
Wienerwald	7.2.1992	10.4.1992	14,6	7,3	20,5	7,3
Wienerwald	10.4.1992	31.5.1992	13,6	6,8	3,7	1,3
Kobernausser Wald	28.12.1991	8.2.1992	14,4	7,0	6,4	2,2
Kobernausser Wald	8.2.1992	19.3.1992	7,8	3,9	4,2	1,5
Kobernausser Wald	19.3.1992	20.4.1992	7,1	3,5	4,1	1,5
Kobernausser Wald	20.4.1992	31.5.1992	6,0	3,0	<1,5	<0,5
Kobernausser Wald	28.12.1991	19.3.1992	9,3	4,6	4,4	1,6

## ANHANG

1. Protokollblatt
2. Merkblatt für den Meßstellenbetreuer
3. Ionenchromatogramm einer Probe

# Protokoll

Luftgütemessungen  
Südgrenze 10/96 - 3/97

Meßstelle Nr.:.....

## Diffusionssammler für NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>

Röhrchennummern:.....

Blindprobe ja  nein  Nummer.....

Probenahmezeit (Datum und Uhrzeit)

Beginn der Exposition:.....

Ende der Exposition:.....

Bemerkungen (bei Zutreffen bitte einkreisen + evtl. schriftl. Anmerkung):

Bruch.....

Diebstahl.....

Fremdeinflüsse (z.B. Staub durch Baustelle):.....

.....

Name des Probenehmers:.....

**UMWELTBUNDESAMT, Zweigstelle Süd**  
**A-9020 KLAGENFURT, ÖSTERREICH**

Siriusstraße 3

Telefon Nr. 0463/34150-35 (Fr. Haas oder Hr. Striedner)

**ARBEITSVORSCHRIFT PASSIVSAMMLER**

**SAMMELRÖHRCHEN FÜR NO<sub>2</sub> UND SO<sub>2</sub>**

**Je 1 Glocke mit je 4 Röhrchen + 2 Blindwert pro Standort - Expositionsdauer 14 Tage**

- 1.) Von 4 Röhrchen bei Expositionsbeginn die blaue Verschlusskappe entfernen, mit dem offenen Ende nach **unten** in die Klemmen einsetzen (Rohröffnung bitte nicht mit den Fingern berühren!). Die 2 Blindwerte öffnen, sofort wieder verschließen und ungeöffnet einsetzen.
- 2.) Verschlusskappen im beiliegenden Kunststoffsäckchen aufbewahren! Röhrchennummern, Beginn der Exposition auf dem Protokoll notieren !
- 4.) Klemmenteller in der Glocke befestigen.
- 5.) Nach Ablauf der **Expositionszeit** (Datum/Uhrzeit am Protokoll notieren !) die Röhrchen mit der blauen Verschlusskappe fest verschließen.

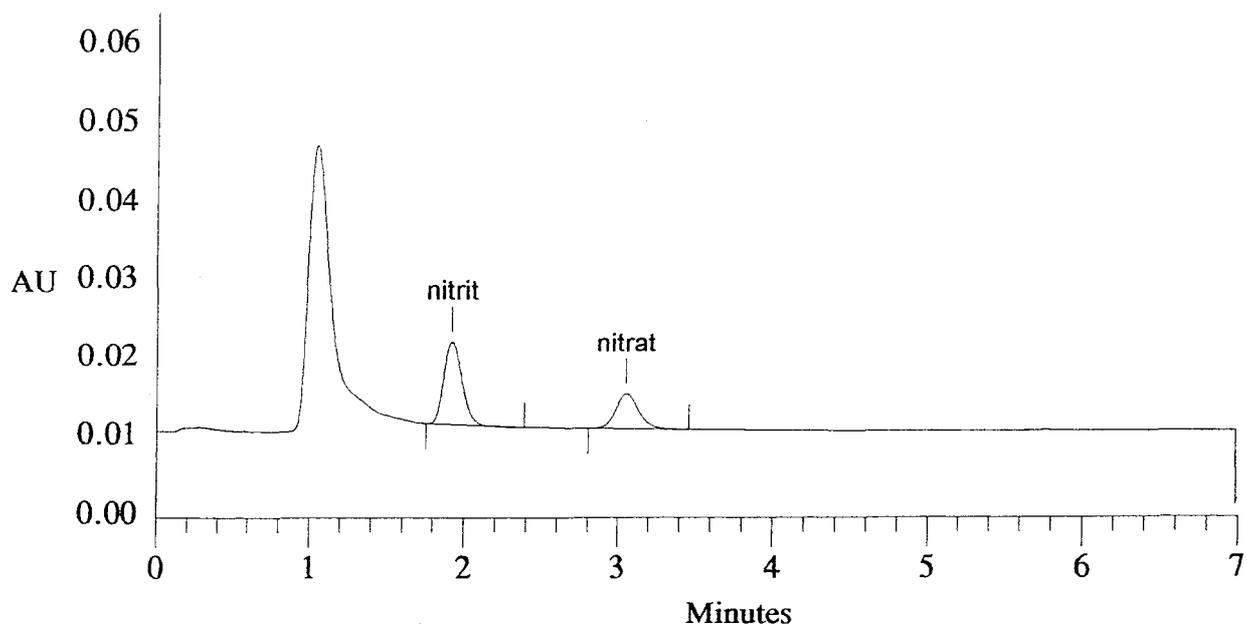
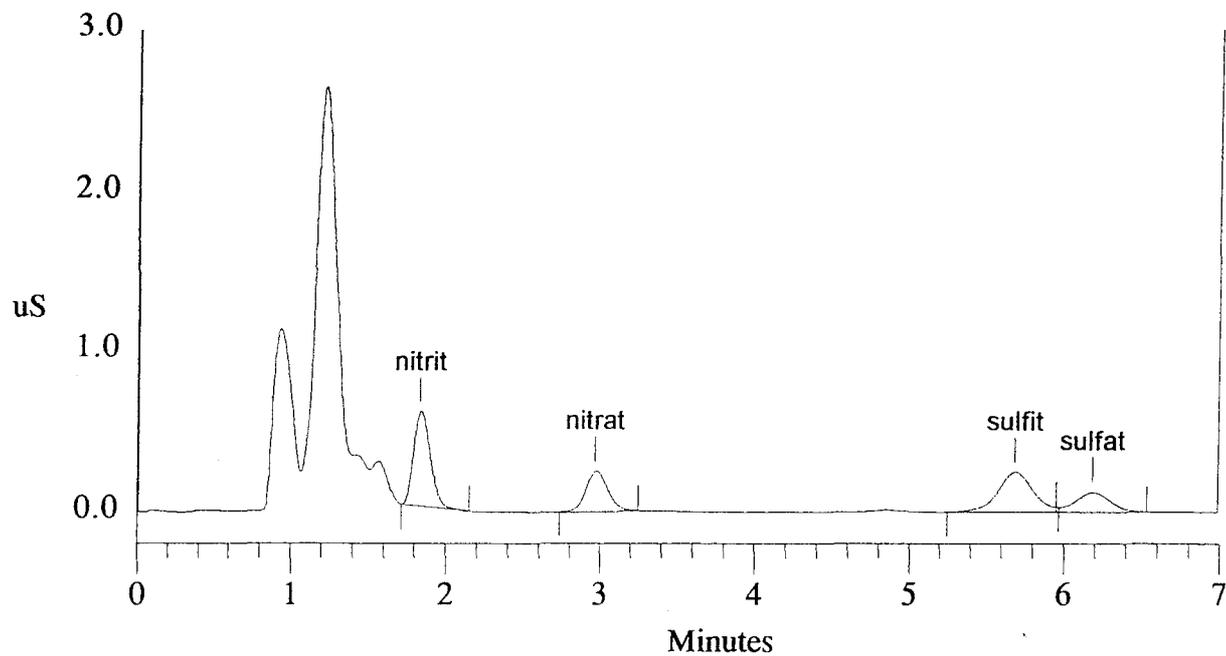
**SAMMELROHRE FÜR O<sub>3</sub>**

**Typ Ø30: je 3 pro Standort**

**Typ Ø50: je 3 pro Standort**

- 1.) Von den Rohren bei Expositionsbeginn die Verschlusskappe abnehmen und mittels Pinzette den imprägnierten Filter aus dem Kunststoffsäckchen entnehmen und in die Kappe einlegen. Die Filter sind mit roten Klebepunkten versehen, um zu gewährleisten, daß alle Filter in der selben Richtung eingebaut werden können. Dazu ist der Filter so in die Verschlusskappe einzulegen, daß der **rote Klebepunkt nicht sichtbar** ist.
- 2.) Die Verschlusskappe auf das oben liegende Rohrende aufsetzen (Rohröffnung dabei bitte nicht mit den Fingern berühren!).
- 3.) Filternummer, Datum/Uhrzeit am Protokoll notieren !
- 4.) Das Kunststoffsäckchen, aus dem der Filter entnommen wurde, bitte aufbewahren!
- 5.) Nach Ablauf der **Expositionszeit von 1 Woche** (Datum/Uhrzeit am Protokoll notieren !) den Filter gegen einen frisch imprägnierten Filter tauschen; den exponierten Filter in das entsprechende Kunststoffsäckchen zurückgeben und dieses verschließen.
- 6.) Bis zur Rücksendung sollten die Filter möglichst dunkel gelagert werden.

Abb. 38: Ionenchromatogramm einer Probe, Leitfähigkeitsdetektor und UV-Detektor  
Die analytischen Parameter sind dem Kapitel 4.3.1 zu entnehmen.



## LITERATUR

BIEBL, P.; BRANTNER, B.; PUXBAUM, H. & WEISSGERBER, K. (1991): II. Workshop zum Thema Integrale Meßmethoden. Amt der Salzburger Landesregierung, A-5020 Salzburg.

BRANTNER, B. (1986): Entwicklung eines Passivsammlers zur simultanen Dosisbestimmung von NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl und HNO<sub>3</sub> für den „Indoor“-Bereich. Diplomarbeit 10/F86, Institut für Analytische Chemie, TU Wien.

CAMPBELL, G. W.; COULING, S. B.; DOWNING, C. E. H. & TOMKINSON, K. (1992 a): Field and laboratory testing of passive samplers for ambient sulphur dioxide and ozone. Warren Spring Laboratory, Gunnels Wood Road, Stevenage Hertfordshire SG1 2BX, United Kingdom.

CAMPBELL, G. W.; COX, J.; DOWNING, C.E. H.; STEDMAN, J. R. & STEVENSON, K. (1992 b): A survey of nitrogen dioxide concentrations in the United Kingdom using diffusion tubes: (July to December 1991). Warren Spring Laboratory, Gunnels Wood Road, Stevenage Hertfordshire SG1 2BX, United Kingdom.

COLLS, J. J. (1986): Measurements of nitrogen dioxide profiles by diffusion tubes within a barley canopy. Atmos. Environment, Bd 20: 239-242.

HANGARTNER, M.; KIRCHNER, M. & WERNER H. (1996): Evaluation of Passive Methods for Measuring Ozone in the European Alps. Analyst, Vol. 121: 1269-1272.

HIRSCHFELDER, J. O.; CURTISS, C. F. & BIRD, R. B. (1954): Molecular Theory of Gases and Liquids, New York.

LIDE, R. L. (1990): Handbook of Chemistry and Physics, 71st Edition, CRC Press, Inc.

KIRCHNER, M. & SUPPAN, P. (1992): Datensammlung zum 1. Ringversuch „Passivsammler“ (1991). Unveröffentlichter Bericht der PBWU beim GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit.

KIRCHNER, M.; SUPPAN, P. & WELZL, G. (1994): Erfassung der Immissionsbelastung im Alpenraum mit Passivsammlern. Vergleichsversuch zur Messung von Ozon und Stickstoffdioxid. GSF Bericht 3/94. GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, D-85764 Oberschleißheim.