

**ERGEBNISSE DER LUFTGÜTEMESSUNG
ENTLANG DER SÜDGRENZE
IN DER STEIERMARK UND IN KÄRNTEN
MITTELS DIFFUSIONSSAMMLER
FÜR SO₂ UND NO₂**

OKTOBER 1996 BIS MÄRZ 1997



**Ergebnisse der Luftgütemessung
entlang der Südgrenze
in der Steiermark und in Kärnten
mittels Diffusionssammler
für SO₂ und NO₂**

BE-092

Klagenfurt, Juli 1997

Bundesministerium für Umwelt,
Jugend und Familie



Autor:

Johannes Striedner

Projektmitarbeiter:

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

Impressum

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

Druck: Eigenvervielfältigung

© Umweltbundesamt, Wien, 1997
Alle Rechte vorbehalten (all rights reserved)
ISBN 3-85457-386-3

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG.....	1
2 MESSPRINZIP.....	1
2.1 Physikalische Grundlagen.....	1
2.2 Aufbau der Diffusionssammler nach Palmes.....	2
3 PRÄPARATION DER SAMMLER.....	3
4 AUFSTELLUNG IM GELÄNDE.....	3
5 ELUTION UND ANALYTIK.....	4
6 AUSWERTUNG	4
7 ERGEBNISSE.....	5
8 QUALITÄTSSICHERUNG.....	12
8.1 Qualitätssichernde Maßnahmen.....	12
8.2 Vergleich mit kontinuierlichen Meßsystemen.....	12

ANHANG

LITERATURVERZEICHNIS



1 EINLEITUNG

Ziel dieses Projekts war es, den Schadstoffeintrag von Schwefeldioxid (SO₂) aus den Industriegebieten unseres Nachbarstaates Slowenien nach Österreich zu untersuchen. Begleitend wurden auch die Immissionen von Stickstoffdioxid (NO₂) erfaßt.

Das gesamte Arbeitsvorhaben wurde

- vom Amt der Steiermärkischen Landesregierung, Fachabteilung 1a, Herr Mag. Schopper
- vom Amt der Kärntner Landesregierung, Abteilung 15, Herr DI. Heimbürger
- und vom Umweltbundesamt, Abteilung für Lufthygiene in Wien, Herr DI. Spangl bzw. dem Labor in Klagenfurt

gemeinsam durchgeführt.

Auch bei der Auswertung und Interpretation werden die gute Basis der Zusammenarbeit zwischen den Dienststellen und die speziellen Fähigkeiten in den einzelnen Abteilungen weiterhin genutzt werden.

Dieser Bericht enthält alle Daten und grafischen Auswertungen, welche das analytische Meßinstrumentarium der Diffusionssammler betreffen, von den Grundlagen der Messungen über die Exposition im Gelände, Laborarbeit und Sicherung der Analysenqualität bis zu den einzelnen Meßdaten.

Für die Messung der Luftkonzentrationen von SO₂ und NO₂ wurden Diffusionssammler nach dem Palmes-Typ eingesetzt, welche die Schadstoffe in einem Absorbionsmaterial binden. Im Analytiklabor wurden die gebundenen Schadstoffe mit Hilfe eines Puffers herausgelöst (Elution) und anschließend ionenchromatografisch analysiert.

Die Grundlagen für die simultane Bestimmung mehrerer Parameter durch Diffusionssammlung nach dem Palmes-Typ wurden von der TU Wien, Institut für Analytische Chemie im Auftrag der MA22-Umweltschutz erarbeitet (BRANTNER, 1986).

2 MESSPRINZIP

2.1 Physikalische Grundlagen

Das Erste Fick'sche Gesetz gibt die Beziehungen zwischen Diffusionsfluß und Konzentrationsunterschieden am Beginn und am Ende der Diffusionsstrecke in mathematischer Form wieder. Durch das hocheffiziente Absorbionsmittel, welches die Schadstoffe zur Gänze aufnimmt, wird deren Konzentration in unmittelbarer Nähe des verschlossenen Rohrendes gleich Null. Am offenen Rohrende entspricht sie der zu bestimmenden Außenluftkonzentration. Dazwischen stellt sich ein Konzentrationsgradient ein, der durch die vorgegebene Röhrengometrie bestimmt wird.

Die Außenkonzentration (c_A) der mittels Diffusion zu bestimmenden gasförmigen Komponente berechnet sich daher wie folgt:

$$c_A = \frac{n}{t} \frac{L}{D \cdot A}$$

Darin sind (L) und (A) konstante Größen, die durch die Geometrie des verwendeten Diffusionsröhrchens festgelegt werden. Die verwendeten Diffusionssammler haben eine Länge (L) von 71 mm und eine Innenquerschnittsfläche (A) von 0,95 cm². Der Diffusionskoeffizient (D) von Schwefeldioxid und Stickstoffdioxid in Luft ist in chemisch physikalischen Tabellenwerken (LIDE, 1990) beschrieben (Tab.1). Als die den Meßwert der Außenkonzentration (c_A) bestimmenden Variablen bleiben somit nur die Expositionszeit (t in Stunden), die durch Vermerken von Datum und Uhrzeit bei Expositionsbeginn und -ende durch den Probennehmer bestimmt wird und die Anzahl der diffundierten Mole (n) des Schadstoffes, der sich im Absorptionsmittel befindet.

Tab. 1: Diffusionskoeffizient (D₁₂)

Komponente	D ₁₂ [cm ² · s ⁻¹]
SO ₂ -Luft	0,122
NO ₂ -Luft	0,154

2.2 Aufbau der Diffusionssammler nach Palmes

Kunststoffröhrchen von 71 mm Länge und 11 mm Innendurchmesser bilden den Korpus der Diffusionssammler nach dem Palmes-Typ. Jedes Röhrchen wird mit zwei dicht schließenden Kappen unterschiedlicher Färbung versehen. In der weißen Kappe sind 3 Edelstahlgitter plziert, die mit dem Absorptionsmittel (Triethanolamin) imprägniert wurden. Die blaue Kappe dient als Schutz vor ungewolltem Eindringen von Luftschadstoffen in das Röhrchen. Dementsprechend sind die Röhrchen während der Lagerung und dem Transport mit beiden Kappen fest verschlossen. Über den gesamten Expositionszeitraum von ca. 14 Tagen hingegen ist die blaue Kappe abgenommen. 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.

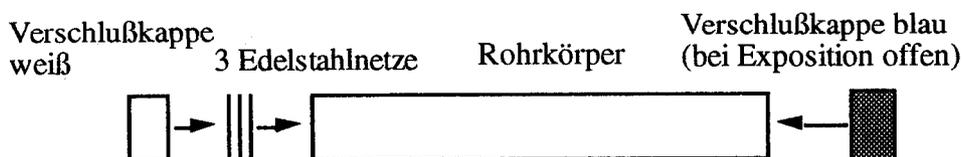


Abb. 1: Explosionszeichnung eines Palmes-Röhrchens
(Länge 71 mm, Innendurchmesser 11 mm)

3 PRÄPARATION DER SAMMLER

Für die Bestimmung von SO₂ und NO₂ wird Triethanolamin (C₆H₁₅NO₃) als Absorptionsmittel verwendet. Die Präparation der Diffusionssammler erfolgte nach folgender Vorschrift:

- 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 der Röhrchen, Kappen und Gitter im Trockenschrank (10 Minuten, bei 80°C)
- Die Gitter werden unmittelbar vor der Präparation in Aceton geschwenkt und im Trockenschrank bei 80 °C 5 Minuten getrocknet
- Herstellung der Beschichtungslösung: 1 Teil TEA und 3 Teile Aceton
- Auf 3 übereinander gelegte Edstahlgitter werden 75 µl Beschichtungslösung pipettiert; 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 Acetons (2 Minuten im Trockenschrank) 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/ Hampshire, SO23 7RH, GB)
- Diffusion caps blue and white (Fa. Ormantine)
- Edstahlgitter (Stanley steel mashdisks for diffusion caps Diff.-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

4 AUFSTELLUNG IM GELÄNDE

Die Unterbringung der Diffusionssammler nach Palmes erfolgte in Schutzglocken. Dadurch werden Windeinflüsse minimiert und Kontaminationen durch Staub und eindringendes Regenwasser wirkungsvoll verhindert. 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 wurde mit einer geeigneten Klemmvorrichtung an Gerüsten oder Geländerstäben befestigt, auf Wiesen und Äckern werden Stangen in den Boden gerammt, an denen die Glocken in 160 bis 200 cm Abstand über dem Boden befestigt werden. Je Standort wurden in einer Glocke 2 - 3 Diffusionsröhrchen mit dem offenen Ende nach unten in die Metallklemmen eingesetzt. An insgesamt 6 Meßstellen des Betreuungsgebietes wurde in jedem Expositionszyklus ein weiteres Röhrchen als Feldblindwert ungeöffnet befestigt. Die Auswahl erfolgte zufällig und nicht immer an demselben Meßpunkt.

Für jeden Standort und jedes Expositionsintervall wurde ein eigenes Protokollblatt geführt, auf dem Röhrennummer, Feldblindwert, Standort, Beginn und Ende der Exposition notiert wurden. 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.) wurden vom Meßstellenbetreuer vermerkt, um unerwartet abweichende Ergebnisse besser interpretieren zu können. Ein Muster des Protokollblattes und das Merkblatt für den Meßstellenbetreuer ist im Anhang beigelegt.

5 ELUTION UND ANALYTIK

Im Labor wurden die Diffusionssammler derart zerlegt, daß keine außen anhaftenden Schmutzpartikel auf die imprägnierten Edeltstahlgitter gelangen können. Die Gitter verbleiben in der weißen Endkappe; sie werden darin sofort nach dem Öffnen mit 1 ml Elutionspuffer (1,7 mmol NaHCO₃/ 1,8 mmol Na₂CO₃) überschichtet.

Nach 30 Minuten wird das Eluat mittels Pipette abgezogen und ionenchromatografisch analysiert. Sulfit und Sulfat werden am Leitfähigkeitsdetektor, Nitrit am UV-Detektor quantitativ bestimmt.

Aus dem Ionenchromatogramm wird die Komponente Nitrit zur Berechnung von NO₂ herangezogen. SO₂ wird zu Sulfat umgesetzt und besonders in den Wintermonaten wird auch die Entstehung von Sulfit beobachtet. Somit wird SO₂ aus der Summe von Sulfit und Sulfat berechnet. Ein typisches Chromatogramm einer Probe zeigt die Abb. 9. im Anhang.

Bei hohen Konzentrationen kann eine Eluatverdünnung mit Puffer notwendig sein, um den vorgegebenen Kalibrationsbereich (0 bis 1000 µg/l Nitrit, Sulfit und Sulfat) nicht zu überschreiten.

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

Geräte: Firma Dionex 4500i Ionenchromatograf, Autosampler AS3500
Leitfähigkeitsdetektor CDM II mit Mikromembransuppressor (AMMS)
UV-Detektor VDM II bzw. AD 20 (Wellenlänge 220 nm)

Vorsäule: AG4A Fa.Dionex
Trennsäule: AS4A Fa.Dionex
Eluent: 1,8 mM Na₂CO₃/ 1,7 mM NaHCO₃ (FLUKA Micro Select)
Suppressorlösung: 50 mN H₂SO₄ (5ml/ min) Merck z.A.
Probenschleife: 200 µl

6 AUSWERTUNG

1. Die Berechnung der SO₂-Konzentration (µg.m⁻³) in der Umgebungsluft erfolgt mit nachstehender Formel, wobei x aus der Summe von Sulfit und Sulfat als SO₂ berechnet wird:

$$c_A = \frac{x}{t} \cdot 17,01 \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right]$$

2. Die Außenluftkonzentration (c_A) von NO₂ in µg.m⁻³ wird nach folgender Formel berechnet:

$$c_A = \frac{x}{t} \cdot 13,48 \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right]$$

x ... Konzentration von Nitrit im Eluat $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{l}} \right]$

t ... Expositionsdauer [h]

7 ERGEBNISSE

Im folgenden werden die Meßergebnisse tabellarisch dargestellt. Grafische Auswertungen wurden nur an jenen Standorten vorgenommen, bei denen ein Vergleich mit Meßdaten von registrierenden Verfahren möglich war (siehe Abbildungen im Kapitel 8.2). Die erste Tabelle (Tab. 2) zeigt die Zuordnung der Ortsbezeichnungen zu den intern verwendeten Standortnummern. Auf diese Nummern beziehen sich alle weiteren Angaben. In Tab. 3 sind die Expositionszeiträume angegeben. Die Tab. 4 und 5 zeigen die mittleren Meßwerte in µg.m⁻³ von SO₂ aus Kärnten und der Steiermark, jeweils in Form einer Raum/Zeit-Matrix. In den Tab. 6 und 7 sieht man die mittleren Konzentrationen für das begleitend gemessene NO₂ der einzelnen Standorte entlang der Südgrenze Österreichs zu Slowenien. In einer eigenen Spalte wird die mittlere Standardabweichung aller exponierten Röhrchen an dem jeweiligen Meßpunkt in Prozent aufgezeigt. Die Bestimmungsgrenze (BG) für SO₂ und NO₂ wird mit 2 µg.m⁻³, die Nachweisgrenze (NWG) mit 0,5 µg.m⁻³ angegeben. Werte unter der NWG sind mit „n.n.“ (nicht nachweisbar) gekennzeichnet, Werte zwischen NWG und BG mit „<2“.

Im Regelfall waren alle Meßwerte zu niedrig, es ergeben sich daher keine Rückschlüsse auf lokale Emittenten. Das verwendete Analysenverfahren weist in diesen niedrigen Meßbereichen erwartungsgemäß keine gute Präzision auf. Viele Meßwerte liegen unter der Bestimmungsgrenze. Es gab nur 2 Standorte in Kärnten und 4 Standorte in der Steiermark, an denen die SO₂ Meßwerte in keiner Periode unter der Bestimmungsgrenze lagen. Zeitlich fallen die höheren Meßwerte für SO₂ in der 6. und 8. Expositionsperiode auf.

Tab. 2: Verzeichnis der Standorte

Kärnten

Meßpunkt Nr.	Standort	Meßpunkt Nr.	Standort
1	Hemmaberg	11	Jh.Brandl
2	Gradischnig	12	Herzogberg
3	Bleiburg	13	Windisch Grutschen
4	Mittlern	14	Glaboniathkreuz
5	St.Peter a.Wallersberg	15	Pölling
6	St.Nikolai	16	Mosern
7	Schottergrube Zeil	17	Rieding
8	Hornigkreuz	18	Gießhütte
9	Ob.Paulitsch	19	Weinberg
10	Prachoinig		

Steiermark

Meßpunkt Nr.	Standorte	Meßpunkt Nr.	Standorte
1	St.Josef	14	Kitzeck im Sausal
2	Bad Gams	15	Ratsch
3	St.Oswald im Freiland	16	Retznei
4	Weinebene	17	Bockberg
5	Trahütten	18	Klein-Breitenfeld
6	Hasreith	19	Glojach
7	Limberg	20	St.Peter am Ottersbach
8	Soboth	21	Trössing
9	Radlpaß	22	Kinsdorf
10	St.Ulrich in Greith	23	Klöch
11	Arnfels-Remschnigg	24	Kapfenstein
12	Eichberg-Trautenburg	25	Riegersburg
13	Kläranlage Radiga		

Tab. 3: Liste der Expositionszeiten

Kärnten

Exposition Nr.	Standort 1 bis 5	Standort 6 bis 10	Standort 11 bis 19
1	15.10.-30.10.1996	15.10.-28.10.1996	15.10.-30.10.1996
2	30.10.-14.11.1996	28.10.-13.11.1996	30.10.-14.11.1996
3	14.11.-27.11.1996	13.11.-26.11.1996	14.11.-27.11.1996
4	27.11.-9.12.1996	26.11.-10.12.1996	27.11.-9.12.1996
5	9.12.-19.12.1996	10.12.-23.12.1996	9.12.-19.12.1996
6	19.12.1996-7.1.1997	23.12.1996-9.1.1997	19.12.1996-7.1.1997
7	7.1.-21.1.1997	9.1.-23.1.1997	7.1.-21.1.1997
8	21.1.-5.2.1997	23.1.-5.2.1997	21.1.-5.2.1997
9	5.2.-18.2.1997	5.2.-18.2.1997	5.2.-18.2.1997
10	18.2.-5.3.1997	18.2.-6.3.1997	18.2.-5.3.1997

Steiermark

Exposition Nr.	Standort 1 bis 7	Standort 8 bis 13	Standort 14 bis 16	Standort 17 bis 25
1	15.10.-29.10.1996	14.10.-28.10.1996	15.10.-29.10.1996	16.10.-30.10.1996
2	29.10.-12.11.1996	28.10.-13.11.1996	29.10.-12.11.1996	30.10.-13.11.1996
3	12.11.-26.11.1996	13.11.-26.11.1996	12.11.-26.11.1996	13.11.-27.11.1996
4	26.11.-10.12.1996	26.11.-10.12.1996	26.11.-10.12.1996	27.11.-11.12.1996
5	10.12.-23.12.1996	10.12.-23.12.1996	10.12.-23.12.1996	11.12.-23.12.1996
6	23.12.1996-7.1.1997	23.12.1996-9.1.1997	23.12.-7.1.1996	23.12.1996-8.1.1997
7	7.1.-21.1.1997	9.1.-23.1.1997	7.1.-21.1.1996	8.1.-22.1.1997
8	21.1.-6.2.1997	23.1.-5.2.1997	21.1.-6.2.1997	22.1.-6.2.1997
9	6.2.-19.2.1997	5.2.-18.2.1997	6.2.-19.2.1997	6.2.-20.2.1997
10	19.2.-5.3.1997	18.2.-6.3.1997	19.2.-5.3.1997	20.2.-6.3.1997

Tab. 4: Mittlere Meßwerte von SO₂ der einzelnen Standorte in Kärnten

Kärnten

SO₂ (µg cm⁻³)

Standort Nr.	Exposition Nr.										RSD%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	2	<2	n.n.	3	<2	22	<2	10	5	4	18
2	4	<2	n.n.	2	<2	27	4	8	11	6	16
3	3	<2	2	3	<2	24	2	6	6	4	19
4	<2	n.n.	<2	2	<2	14	<2	2	<2	2	27
5	2	<2	<2	<2	<2	9	<2	3	3	<2	25
6	n.n.	<2	<2	3	<2	15	7	4	4	<2	17
7	<2	<2	<2	4	<2	14	4	6	5	3	21
8	7	6	2	7	2	15	4	6	15	9	13
9	11	4	2	22	4	21	4	26	16	6	15
10		<2	2	10	4	10	2	19	7	8	25
11	2	n.n.	<2	<2	<2	<2	n.n.	2	<2	2	28
12	3	n.n.	2	<2	<2	10	3	8	6	3	24
13	3	<2	<2	<2	<2	11	4	7	7	4	18
14	4	<2	<2	5	2	13	4	20	7	4	18
15	3	<2	n.n.	4	<2	9	4	11	7	6	17
16	n.n.	<2	2	3	<2	5	<2	4	2	2	26
17	6	<2	2	8	2	11	2	18	3	4	18
18	5	<2	6	9	3	8	3	5	5	3	23
19	<2	<2	2	<2	<2	11	3	7	4	5	25

Tab. 5: Mittlere Meßwerte von SO₂ der einzelnen Standorte in der Steiermark

Steiermark		SO ₂ (µg cm ⁻³)										RSD%
Standort Nr.	Exposition Nr.											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	<2	<2	n.n.	3	<2	10	2	6	4	<2	20	
2	<2	<2	<2	4	3	13	3	10	3	<2	32	
3	n.n.	3	3	<2	<2	6	<2	4	2	<2	20	
4	2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	4	5	6	n.n.	<2	30	
5	2	<2	<2	2	2	8	3	4	<2	<2	33	
6	n.n.	2	<2	2	<2	12	3	4	5	<2	26	
7	2	6	<2	4	<2	14	3	9	5	<2	19	
8	3	<2	2	2	<2	6	3	4	2	2	19	
9	3	2	<2	5	4	11	3	7	13	13	17	
10	<2	6	2	3	<2	10	2	3	7	6	18	
11	4	12	4	8	6	19	10	14	16	12	13	
12	2	5	<2	5	<2	14	<2	8	9	4	17	
13	<2	3	<2	3	<2	10	3	3	<2	n.n.	27	
14	3	10	<2	3	<2	18	5	13	7	4	23	
15	5	9	2	5	3	26	9	11	10	7	14	
16	2	5		4	2	20	8	10	10		21	
17	3	5	3	4	3	12	9	9	7	2	17	
18	2	4	<2	<2	<2	13	4	7	5	<2	26	
19	2	5	<2	2	2	19	8	13	6	<2	18	
20	2	2	<2	<2	n.n.	14	9	7	9	3	21	
21	2	3	n.n.	3	n.n.	15	7	3	6	3	24	
22	2	2	<2	2	n.n.	17	7	6	6	<2	17	
23	<2	2	<2	3	2	21	13	10	6	3	18	
24	2	2	<2	<2	<2	18	6	7	6	2	20	
25	2	<2	<2	4	4	22	10	9	5	3	17	

Tab. 6: Mittlere Meßwerte von NO₂ der einzelnen Standorte in Kärnten

Kärnten

NO₂ (µg cm⁻³)

Standort Nr.	Exposition Nr.										RSD%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	2	2	5	6	13	8	3	4	<2	<2	10
2	4	4	7	11	15	9	13	6	2	2	9
3	11	12	15	19	23	15	26	19	11	8	9
4	5	6	11	18	21	8	16	14	7	5	14
5	7	9	12	21	21	9	17	15	8	4	6
6	7	6	10	20	19	10	19	16	9	7	7
7	8	8	18	23	19	11	21	18	10	6	12
8	5	4	7	15	14	6	14	10	4	3	7
9	5	3	6	15	13	7	8	7	4	4	7
10		2	3	4	6	4	2	2	2	2	8
11	2	<2	3	<2	3	<2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	16
12	8	<2	12	21	21	9	23	16	8	5	9
13	6	7	11	17	20	8	16	13	5	3	14
14	3	3	8	10	14	8	6	6	2	2	12
15	4	4	5	10	11	7	7	7	2	2	12
16	5	6	10	18	20	10	21	18	8	5	13
17	2	2	6	10	14	7	4	5	2	2	12
18	2	2	5	5	4	4	<2	<2	<2	<2	13
19	8	12	13	19	23	12	22	13	6	5	5

Tab. 7: Mittlere Meßwerte von NO₂ der einzelnen Standorte in der Steiermark

Steiermark		NO ₂ (µg cm ⁻³)										RSD%
Standort	Nr.	Exposition Nr.										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1		9	19	13	27	21	10	14	14	5	7	8
2		3	3	4	10	11	7	3	3	<2	<2	5
3		2	3	3	3	6	4	<2	<2	<2	<2	17
4		<2	<2	<2	2	3	<2	19	n.n.	n.n.	n.n.	11
5		4	3	4	6	8	6	3	<2	<2	<2	8
6		8	7	10	20	21	11	21	10	4	3	8
7		6	4	6	14	13	9	8	5	<2	<2	3
8		<2	3	5	2	5	4	<2	<2	<2	<2	11
9		6	4	7	19	17	10	18	9	6	4	10
10		7	4	9	17	18	10	22	9	5	3	9
11		4	4	6	13	12	7	10	6	4	3	10
12		5	3	7	15	14	8	13	6	5	3	13
13		7	6	9	17	18	10	23	13	8	4	13
14		6	6	8	15	17	10	20	6	3	2	7
15		6	5	8	14	18	9	18	6	3	3	9
16		10	8		21	20	10	20	13	6		11
17		13	14	23	22	25	14	26	15	9	8	6
18		8	9	12	17	20	8	20	9	7	5	8
19		7	8	11	15	21	7	18	6	4	4	6
20		9	7	10	13	19	7	17	8	4	3	8
21		9	10	11	14	21	8	19	7	5	4	7
22		8	7	12	11	21	7	14	6	2	3	9
23		7	7	9	10	18	6	10	4	3	3	5
24		7	7	13	11	20	8	12	7	4	4	10
25		7	7	9	12	21	8	16	5	4	2	5

8 QUALITÄTSSICHERUNG

8.1 Qualitätssichernde Maßnahmen

Eventuelle Fremdstoffeinträge während Lagerung und Transport sowie Kontaminationen durch unsachgemäßes Hantieren an der Meßstelle werden durch die Exposition von Feldblindwerten registriert. Das Hantieren an der Meßstelle wird so gut als möglich simuliert, indem auch Blindwertröhrchen geöffnet, dann aber sofort wieder verschlossen werden. Hohe Blindwerte können auch auftreten, wenn die Röhrchenkappen nicht dicht schließen.

Die Qualität der eingesetzten Chemikalien und der kontaminationsfreie Zusammenbau der Sammler wurden stets analytisch kontrolliert. Nur einwandfreie Chargen wurden an die Meßstellen ausgeliefert.

Die analytische Auswertung im chemischen Labor unterliegt strengen Kontrollen. Die Stabilität und Richtigkeit des verwendeten Analysensystems (Ionenchromatografie) wird ständig durch Nullwertüberprüfungen, Kontrollproben nach jeder 10. Analyse und Überprüfung der Stabilität von Verfahrenskennwerten verifiziert.

8.2 Vergleich mit kontinuierlichen Meßsystemen

Vergleichsmessungen zwischen aktiven und passiven Meßmethoden stellen sicher, daß methodisch bedingte Abweichungen erkannt werden können, auch wenn aus solchen Feldvergleichsmessungen nicht abgeleitet werden kann, mit welcher Methode die richtigeren Ergebnisse erzielt werden!

Bei luftchemischen Untersuchungen orientiert man sich dabei vorwiegend an kontinuierlichen Meßsystemen, weil diese zur Schadstofffassung zwecks Kontrolle der Einhaltung gesetzlich vorgeschriebener Grenzwerte zum Einsatz gelangen. Diverse Vergleichsversuche zwischen Diffusionssammlern und kontinuierlichen Meßsystemen haben gezeigt, daß bei höheren Schadstoffkonzentrationen, wie sie in urbanen Gebieten vorliegen, gute Regressionsübereinstimmungen vorliegen (Regressionskoeffizienten um 0,9). Die Absolutwerte liegen bei SO₂ für Diffusionssammler im urbanen Meßbereich etwa 20 bis 30% unter denen kontinuierlicher Messungen, bei NO₂ hängt die Beziehung stark vom verwendeten kontinuierlichen Meßverfahren ab. Verfahren mit photolytischer Konversion bestimmen NO₂ aus der Differenz zwischen NO_y und NO, daher treten Fehler bei der NO₂-Bestimmung auf, wenn noch andere Stickstoffverbindungen vorhanden sind (vor allem HNO₃). Dementsprechend findet man im Vergleich zu Diffusionssammlern oft höhere NO₂-Werte, die vor allem im Hintergrundmeßbereich auffällig werden, weil die NO₂-Konzentrationen sehr klein werden, während andere Stickstoffkomponenten biogenen Ursprungs in den Vordergrund treten können. Fluorimetrische Verfahren messen das NO₂ direkt. Auch diese Messung hat Querempfindlichkeiten, jedoch weniger zu anorganischen Stickstoffkomponenten; die Übereinstimmung mit den Palmes-Diffusionssammlern ist in der Regel besser.

Die größtmöglichen Meßfehler bei Diffusionssammlern treten in der Praxis einerseits durch Kontamination auf, andererseits sind Desorptionsverluste in Situationen möglich, in denen große Konzentrationsdifferenzen im Verlauf der Exposition auftreten (z.B. extreme Tag-/Nacht-Unterschiede). Die Beeinflussung der Diffusion durch unterschiedliche Windgeschwindigkeiten wird durch die Verwendung der Schutzglocken gering gehalten.

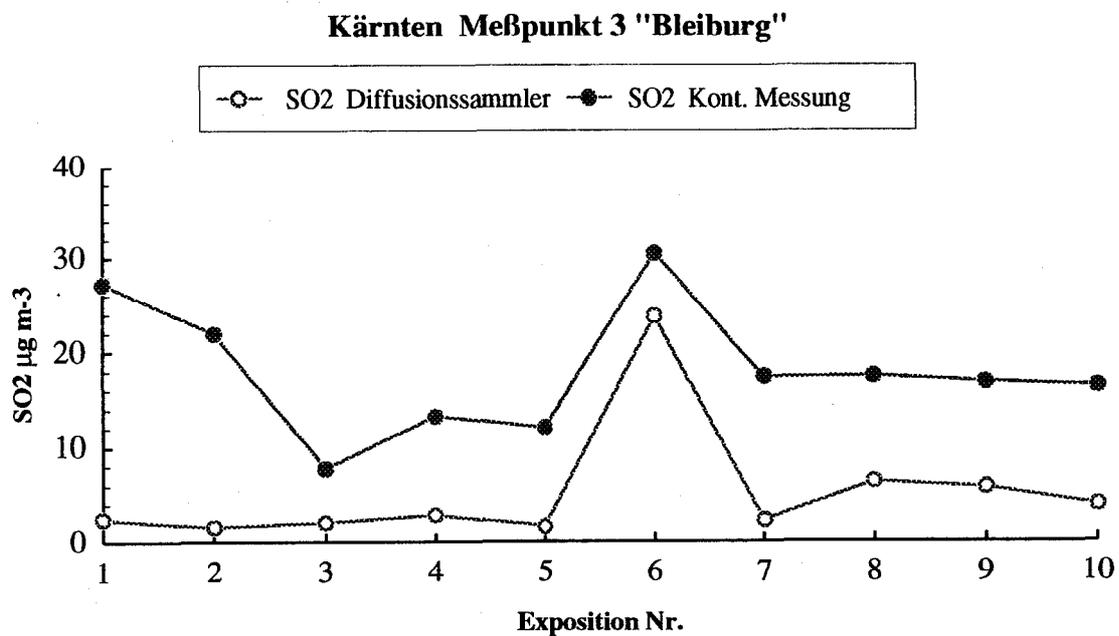
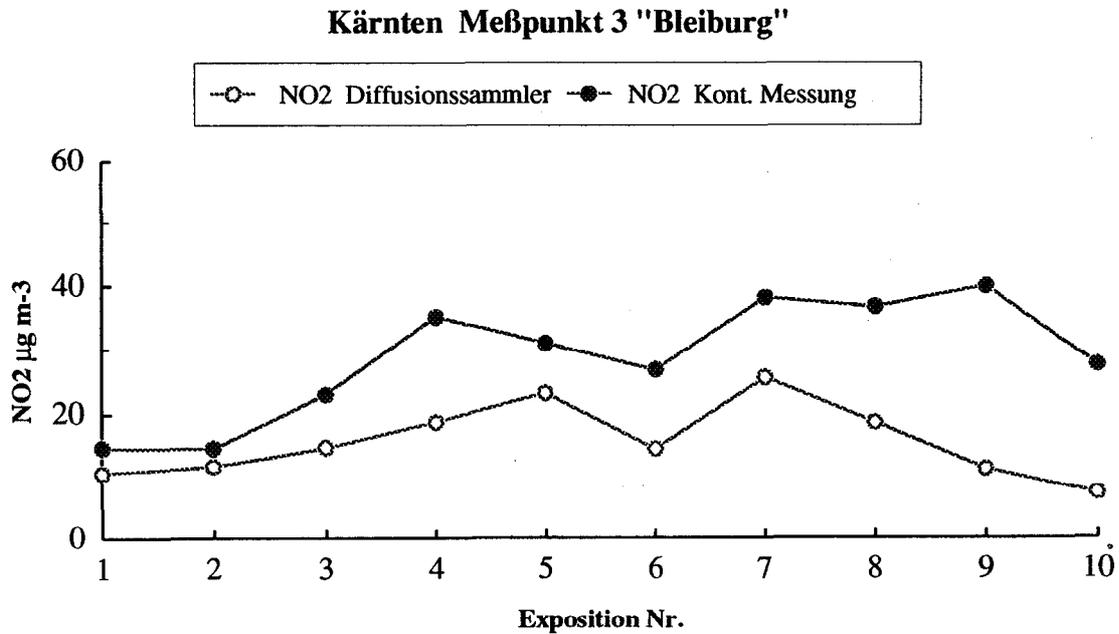
Bei niedrigen Schadstoffgehalten der Luft, die in Hintergrundgebieten mit nur geringem Einfluß von lokalen Emittenten auftreten, sind die zu messenden Konzentrationen derart gering, daß wegen der großen Meßunsicherheiten beider Methoden im Nachweisgrenzbereich die Regression bei jeder Messung unterschiedlich gute Übereinstimmung anzeigt.

Für die Berechnung von SO₂ wird die Summe aus Sulfit und Sulfat herangezogen. Dabei wird natürlich auch das Sulfat aus Aerosolen als SO₂ mitbestimmt, was bei einem hohen Grad an partikulären Verunreinigungen (in urbanen Gebieten) zu nennenswerten Fehlern führen kann. Dem wirkt die Neigung von SO₂ zur Wandadsorption und zur geringfügigen Desorption aus TEA entgegen. Im Gesamten wird durch diese Einflußfaktoren die Meßunsicherheit bei der Bestimmung von SO₂ vergrößert.

In den Abb. 2 bis 6 sind die Meßergebnisse von Diffusionssammlern und die entsprechenden Mittelwerte der kontinuierlichen Meßdaten über die jeweiligen Expositionszeiträume grafisch dargestellt. Es fällt auf, daß Konzentrationsverläufe von beiden Verfahren in gleicher Weise wiedergegeben werden. Hingegen ist der relative Unterschied zwischen aktiven und passiven Messungen nicht konstant, im Falle des Meßpunktes 17 in der Steiermark (Abb. 6) erfolgt sogar eine Umkehrung in jener Weise, daß die passiv gemessenen NO₂-Ergebnisse über denen der aktiven Methode liegen. Das zeigt, wie schwierig der Geräteabgleich trotz ständiger Überprüfung der Kalibration im niedrigen Meßbereich ist. In diesem Meßbereich kann auch bei kontinuierlichen Meßgeräten nicht sichergestellt werden, daß signifikante systematische Abweichungen vermieden werden.

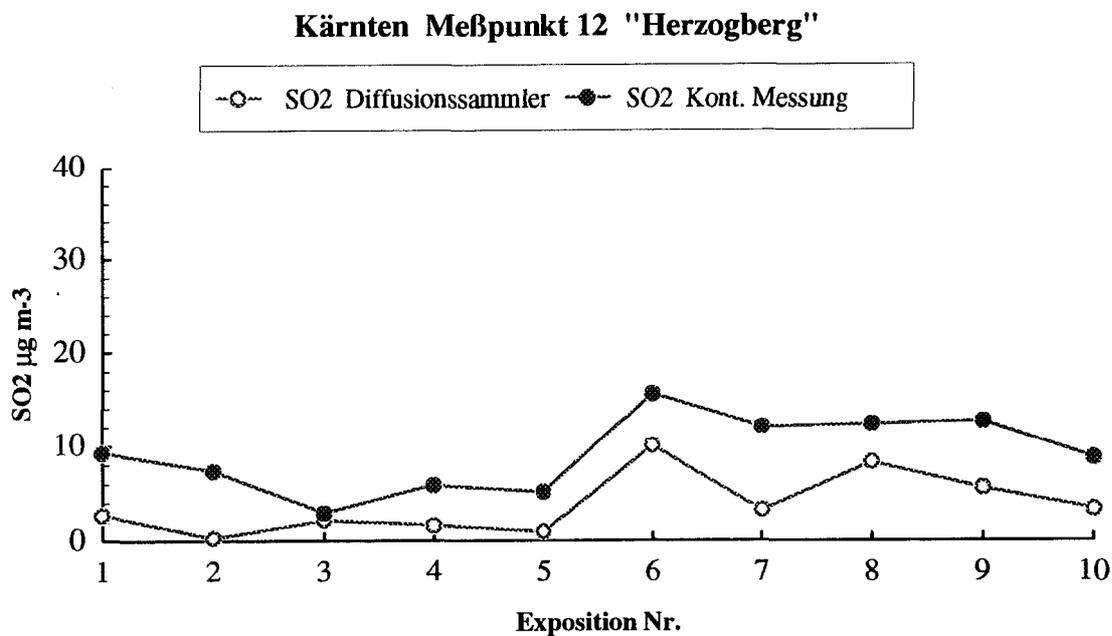
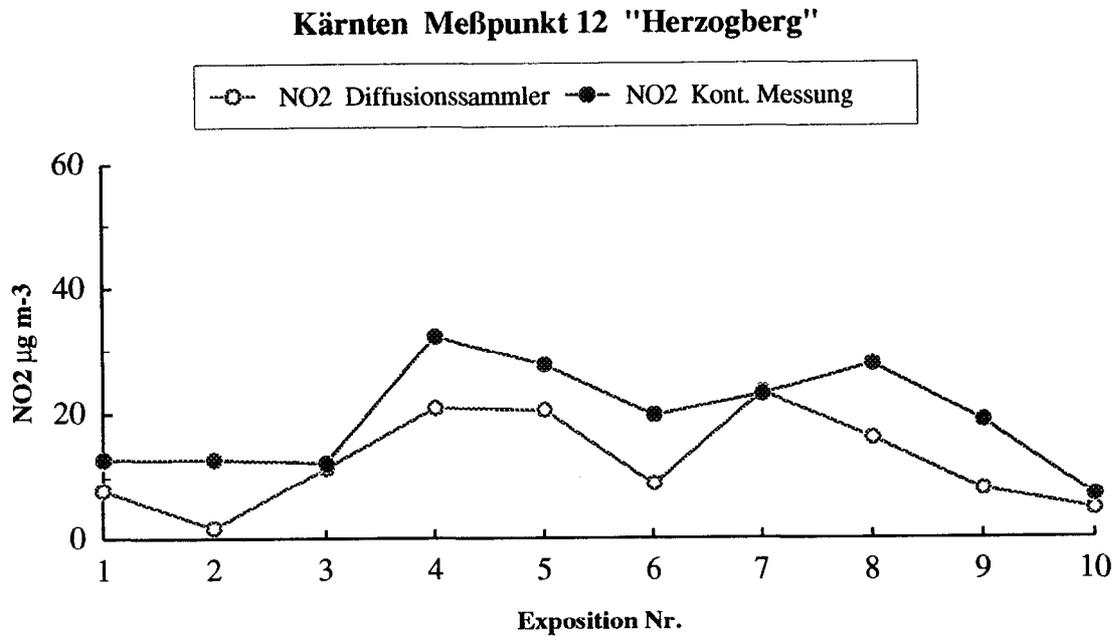
Dementsprechend weichen auch die Regressionsdaten der Meßstellen untereinander ab (Abb. 7 und 8). Die Korrelationen sind aber an den einzelnen Meßstellen trotz der niedrigen Immissionskonzentrationen noch immer sehr gut.

Abb. 2: Vergleich Diffusionssammler mit kontinuierlicher Messung
Kärnten Meßpunkt 3, Bleiburg, NO₂ und SO₂



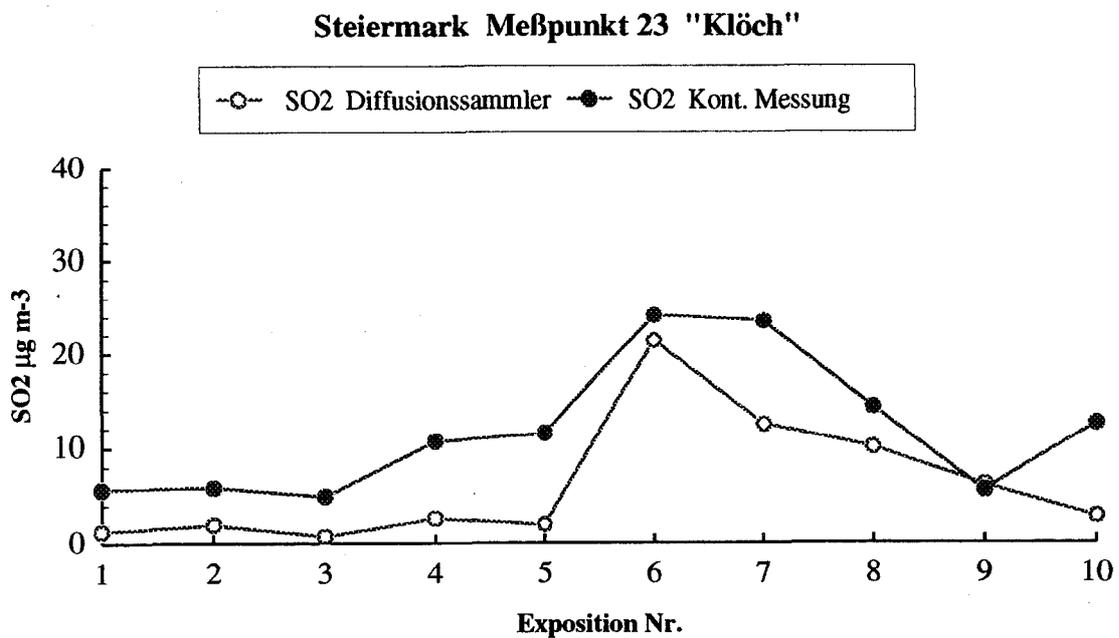
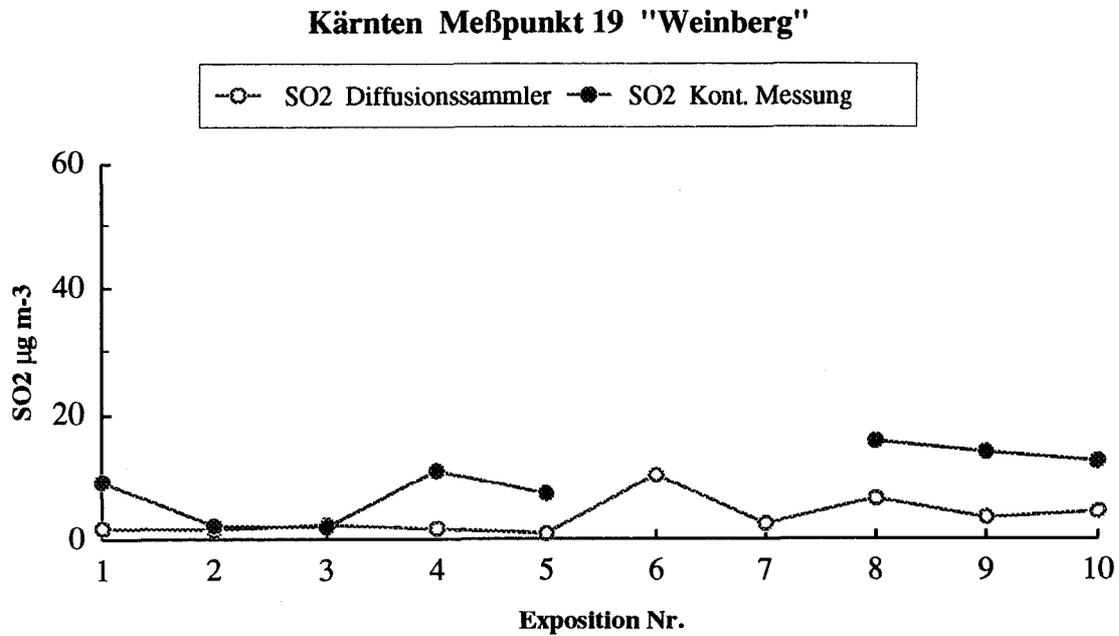
Umweltbundesamt
Zweigstelle Süd

Abb. 3: Vergleich Diffusionssammler mit kontinuierlicher Messung
Kärnten Meßpunkt 21, Herzogberg, NO₂ und SO₂



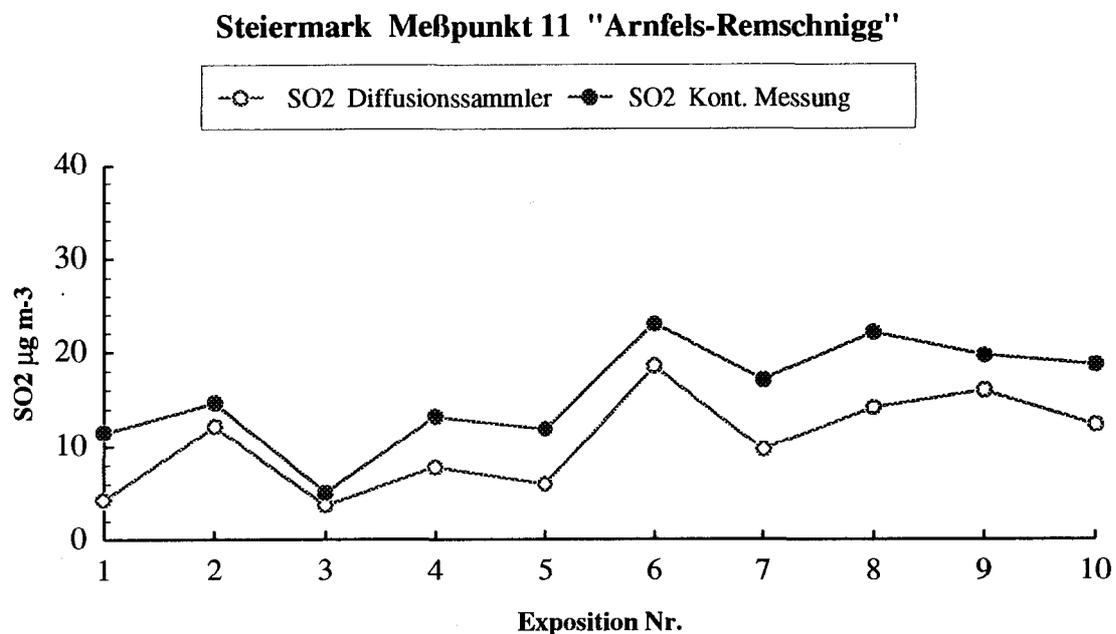
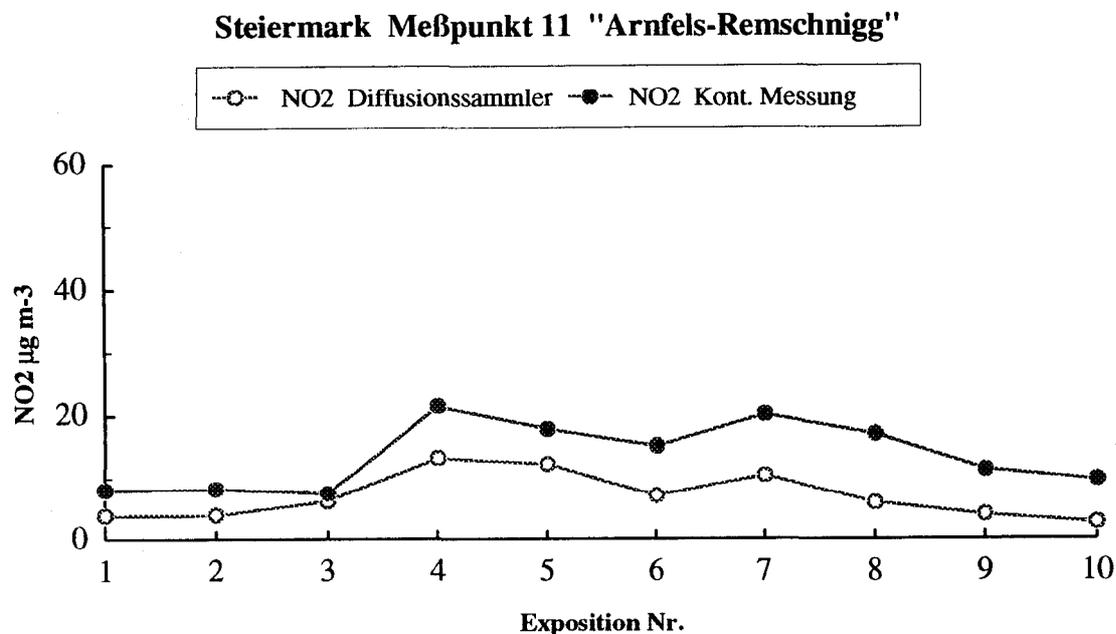
Umweltbundesamt
Zweigstelle Süd

Abb. 4: Vergleich Diffusionssammler mit kontinuierlicher Messung
Kärnten Meßpunkt 19, Weinberg, Steiermark Meßpunkt 23, Klöch, SO₂



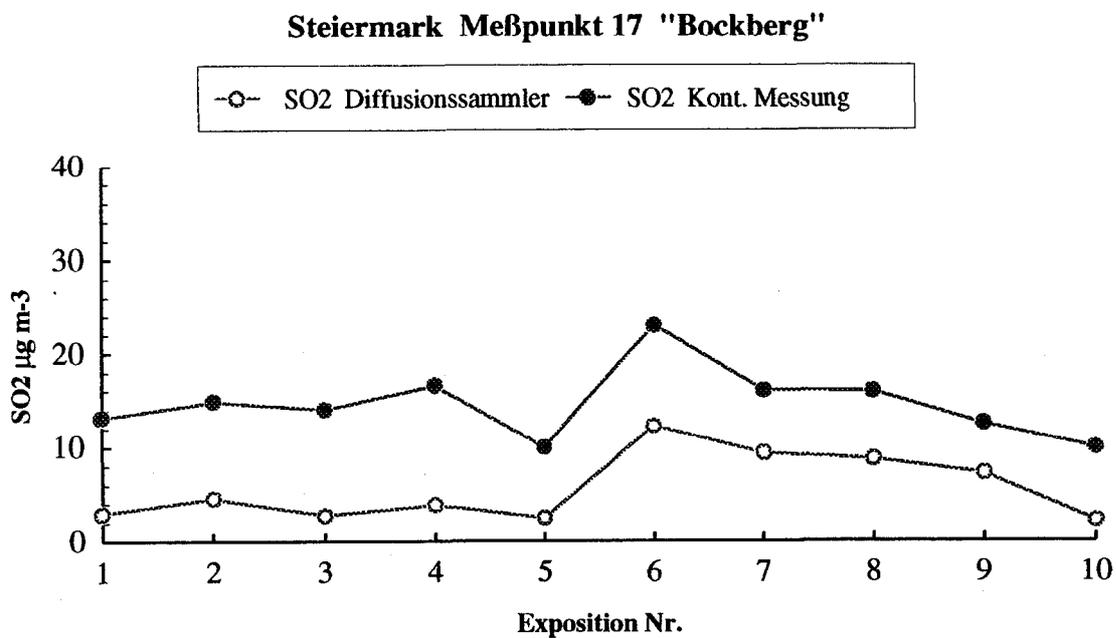
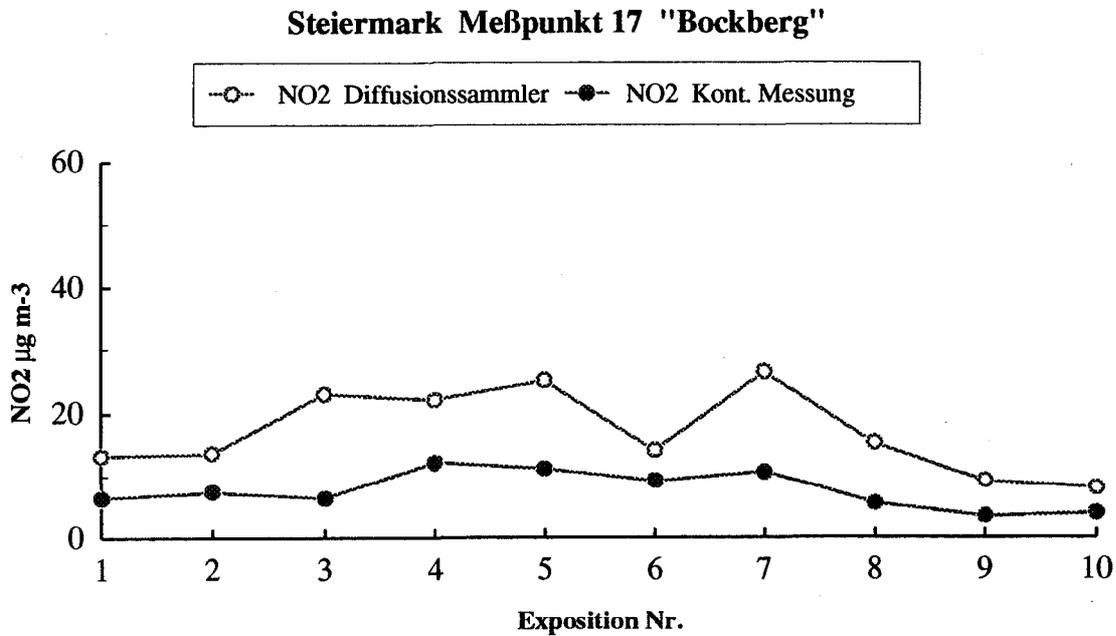
Umweltbundesamt
Zweigstelle Süd

Abb. 5: Vergleich Diffusionssammler mit kontinuierlicher Messung
Steiermark Meßpunkt 11, Arnfels-Remschnigg, NO₂ und SO₂



*Umweltbundesamt
Zweigstelle Süd*

Abb. 6: Vergleich Diffusionssammler mit kontinuierlicher Messung
Steiermark Meßpunkt 17, Bockberg, NO₂ und SO₂



Umweltbundesamt
Zweigstelle Süd

Abb. 7: Vergleich Diffusionssammler mit kontinuierlicher Messung
Regression SO₂

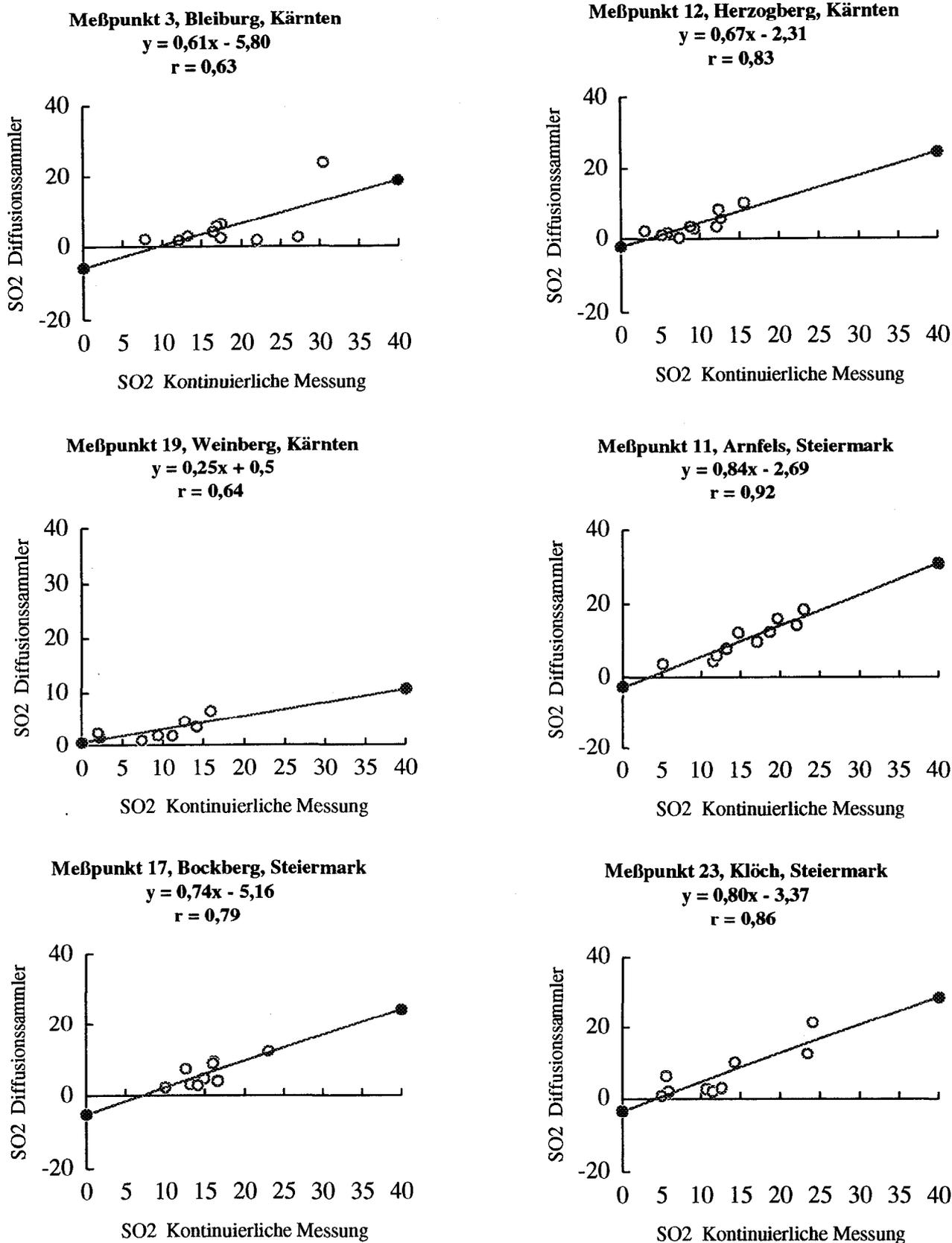
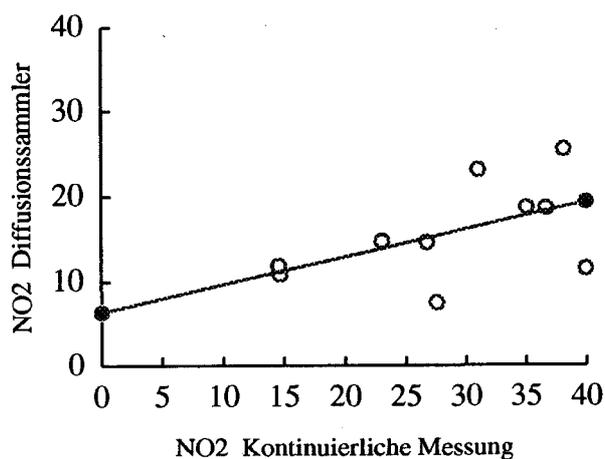


Abb. 8: Vergleich Diffusionssammler mit kontinuierlicher Messung
Regression NO₂

Meßpunkt 3, Bleiburg, Kärnten

$$y = 0,32x + 6,40$$

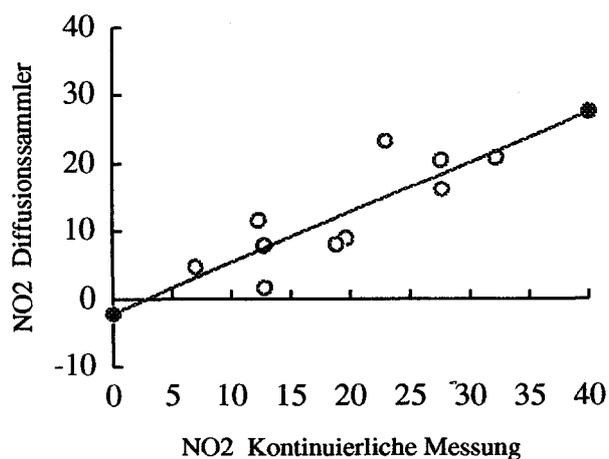
$$r = 0,51$$



Meßpunkt 12, Herzogberg, Kärnten

$$y = 0,74x - 2,06$$

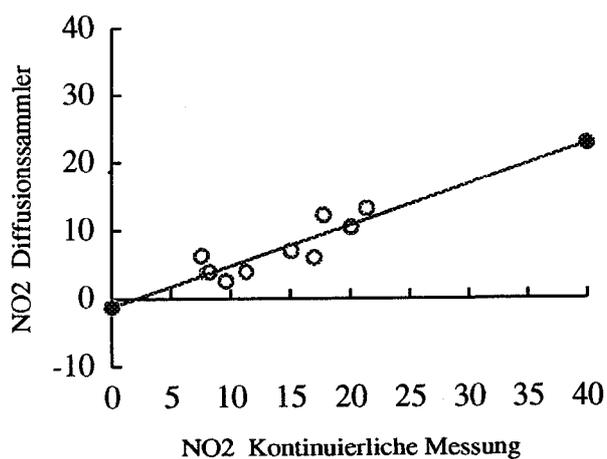
$$r = 0,82$$



Meßpunkt 11, Arnfels, Steiermark

$$y = 0,60x - 1,29$$

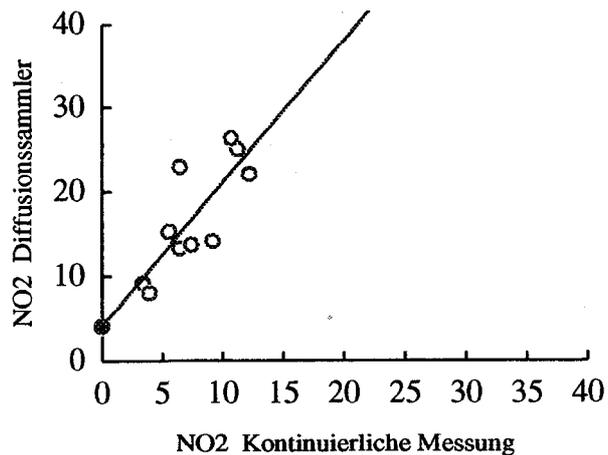
$$r = 0,85$$



Meßpunkt 17, Bockberg, Steiermark

$$y = 1,7x - 4,07$$

$$r = 0,79$$



Umweltbundesamt
Zweigstelle Süd

ANHANG

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

Protokoll

Luftgütemessungen
Südgrenze 10/96 - 3/97

Meßstelle Nr.:.....

Diffusionssammler für NO₂ und SO₂

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:.....

**Luftgütemessungen entlang der Südgrenze in der Steiermark und in Kärnten
mittels Diffusionssammlern für SO₂ und NO₂**

Oktober 1996 bis März 1997

Projektleitung:

Herr DI Wolfgang Spangl, UMWELTBUNDESAMT Wien

Ausführung, Analytik, Rückfragen während der Meßphase:

UMWELTBUNDESAMT, Zweigstelle Süd
A-9020 KLAGENFURT, Siriusstraße 3

☎ 0463/34150-50 oder 51 (Herr Dr. Striedner, Frau Sacher, Frau Wassermann)

Meßstellenbetreuung:

AMT DER STEIERMÄRKISCHEN LANDESREGIERUNG
Fachabteilung Ia, A-8011 Graz Landhausgasse 7

☎ 0316-877-4959

AMT DER KÄRNTNER LANDESREGIERUNG
Abteilung 15, A-9020 Klagenfurt, Flatschacherstraße 70

☎ 0463-536-31552

ARBEITSVORSCHRIFT DIFFUSIONSSAMMLER

Je Standort 1 Glocke mit je 2 Röhrchen (bei einigen Standorten + 1 Blindwert bzw. + eine 3. Probe) - Expositionsdauer 14 Tage

- 1.) Von 2 Probenröhrchen (großer Kunststoff sack) bei Expositionsbeginn die **blaue** Verschlusskappe mit Hilfe der Abzieheinrichtung entfernen. Die Kappen fallen dabei in die Auffangflasche, die gleichzeitig als Lagergefäß während der 14-tägigen Exposition dient.
- 2.) 2 Röhrchen mit dem offenen Ende nach **unten** in die Metallklemmen - die Klemmenhalterung wird zuvor aus der Glocke herausgeschraubt - einsetzen (Rohröffnung bitte nicht mit den Fingern berühren!).
- 3.) An insgesamt 6 Meßstellen Ihres Betreuungsgebietes (Auswahl zufällig und nicht immer an denselben Meßpunkten) wird in jedem Expositionszyklus ein drittes Röhrchen mitexponiert. Die Hälfte dieser Röhrchen dienen als Feldblindwerte und sind **ungeöffnet** einzusetzen (bitte aus dem

kleinen Kunststoffsack entnehmen!). Die restlichen Röhrrchen (3 Stück aus dem großen Sack) als Proben exponieren (wie Punkt 2).

- 4.) Beginn der Exposition und Röhrrchennummern (Blindwerte in der entsprechenden Zeile eintragen!) am Protokollblatt notieren! Für jede Exposition und jeden Standort ein neues Blatt verwenden. Alle Eintragungen und Anmerkungen (zu Boden gefallen, Beschädigungen, Auffälligkeiten, Schmutz oder Nässe im Inneren der Glocke, ...) am jeweiligen Protokollblatt notieren, kein Röhrrchen beschriften!
- 5.) Den mit Röhrrchen bestückten Tellereinsatz in die Glocke schrauben.
- 6.) Verschlusskappen in der Kunststoffflasche aufbewahren (Abzieheinrichtung abschrauben und mit Originalverschluß dicht verschließen.
- 7.) Nach **Ablauf der Expositionszeit** wiederum Datum und Uhrzeit am zugehörigen Protokollblatt notieren, die Röhrrchen mit den in der Kunststoffflasche befindlichen blauen Verschlusskappen unter Verwendung der mitgelieferten Manipulationsdose (um die Berührung mit den Fingern möglichst zu vermeiden) fest verschließen. Blindwertröhrrchen mit Hilfe der Abzieheinrichtung kurz öffnen (blaue Kappe) und sofort wieder verschließen.
- 8.) In den jeweiligen Kunststoffsäcken bis zum Versand im Kühlschrank dunkel lagern. Eventuell Säcke markieren, sodaß nicht irrtümlich eine weitere Exposition mit diesen Sammlern erfolgen kann.
- 9.) Unmittelbar nach Beenden der Exposition wird bereits die nächste Serie exponiert (Schritte 1 bis 6 durchführen). Dafür werden rechtzeitig frisch präparierte Röhrrchen sowie eine zweite Kunststoffflasche zum Auffangen der Kappen zur Verfügung gestellt.

Anmerkung: Im großen Sack befinden sich 3 bis 4 zusätzliche Röhrrchen, die bei Bedarf (z.B. wenn ein Sammler zu Boden fällt und dabei verschmutzt oder naß wird) benutzt werden können.

Manipulationswerkzeuge und Sammler sauber halten!

Die Arbeitsanweisung wird zur Kenntnis genommen:

Datum

Unterschrift

LITERATUR

BRANTNER, B. (1986): Entwicklung eines Passivsammlers zur simultanen Dosisbestimmung von NO₂, SO₂, HCl und HNO₃ für den „Indoor“-Bereich. Diplomarbeit 10/F86, Institut für Analytische Chemie, TU Wien.

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. & 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.

KRENN, S. (1994): Ein Passivsammler zur Immissionsmessung von NO₂ und SO₂. Diplomarbeit. Institut für Analytische Chemie, TU Wien.

PALMES, E. D.; GUNNISON, A. F.; DI MATTIO, J. & TOMCZYK, C. (1976): Personal sampler for nitrogen dioxide. J. Am. Ind. Hyg. Assoc., Bd 37: 570-577.

RADUNSKY, K. & STRIEDNER, J. (1992): Flächendeckende Vorerkundung für Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid im Burgenland im Winter (1990/1991). Report UBA-92-059, Wien/ Klagenfurt.

DE SAEGER, E.; GERBOLES, M.; PEREZ BALLESTA, P.; AMANTINI, L. & PAYRISSAT, M. (1995): Air Quality Measurements in Brussels (1993-1994). NO₂ and BTX Monitoring Campaigns by Diffusive Samplers. Report EUR 16310 EN, Ispra, Italy.

STRIEDNER, J. (1991): Integralmessung von NO₂ und SO₂ im Burgenland mit Palm'schen Röhrchen im Winter 1990/91. In: BIEBL, P.; BRANTNER, B.; PUXBAUM, H. & WEISSGERBER, K. (Hrsg.): II. Workshop zum Thema Integrale Meßmethoden. Amt der Salzburger Landesregierung, A-5020 Salzburg.

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

Abb. 9: Ionenchromatogramm einer Probe, Leitfähigkeitsdetektor und UV-Detektor

