

BEILAGE 1

J. Bubník

Überblick über die Methoden zur Messung der Luftschadstoffkonzentrationen

An den Stationen im Netz der manuellen Stationen werden die folgenden Methoden zur Messung der Luftschadstoffkonzentrationen verwendet.

Die Messung der durchschnittlichen Tageskonzentration an **Schwefeldioxid** (in unserem Fall bei der Station Paseky, Bezirk Písek der Firma Etotoxa in Opava) wird mit der spektrofotometrischen Methode mit TCM und Fuchsin (Methode **West - Gaeke**) durchgeführt. Das Schwefeldioxid wird in einer Lösung aus TCM mit der Zugabe von Chelaton III. abgenommen. Die entstehende Verbindung ergibt in saurem Milieu mit dem Fuchsin und dem Formaldehyd eine schwarz - violette Verfärbung, die bei einer Seehöhe von 586 m spektrofotometrisch gemessen wird. Für die Bestimmung der durchschnittlichen Tageskonzentration wird die Luftprobe (1,2 - 2,4 m³ in 24 h) durch zwei in Serie geschaltete Absorber mit Absorbtlösung gezogen. Die Entnahmeapparatur besteht aus zwei Kapillarabsorbern, einem Gasmesser und einer Membranpumpe. Die Luftprobe muß mit einer Teflonröhre zu den Absorbern gebracht werden.

An ausgewählten Stationen mit einer geringeren **Schwefeldioxidbelastung** (in unserem Fall auf der Meteorologischen Station des Tschechischen Hydrometeorologischen Instituts Temelin) wird die **Thorinspektrofotometrie** verwendet. Die Luft geht durch einen Filter zum Abfangen der Sulfateilchen und einen weiteren imprägnierten Filter, der zur Bestimmung des Schwefeldioxids dient. Die Sulfationen werden (nach der Extraktion aus den Filtern) mit einer ? . Der Überschuß ? wird spektrofotometrisch bei einer Meereshöhe von 520 mm nach der Reaktion mit Thorin bestimmt. Die Entnahmeapparatur besteht aus einem Entnahmekopf, einer Membranpumpe und einem Trockengasmesser. Das Volumen gesiebter Luft bewegt sich in einer Bandbreite von 2,5 bis 10 m³ in 24 h).

Die Messung der durchschnittlichen Tageskonzentration von **Stickstoffoxid** wird mit der **Guajakolmethode** (einer Modifikation der Jakobs - Hochheiser-Methode) mit spektrofotometrischer Methode mit NEDA und Sulfanilamiden (in unserem Fall wiederum bei der Station Paseky, Bezirk Písek der Firma Etotoxa in Opava) durchgeführt. Die Stickoxide werden über eine Oxidationsröhre (NO oxidiert auf NO₂) entnommen. An einigen Stationen wird nur NO₂ gemessen, die Oxidationsröhre fehlt daher. NO₂ wird in eine Natriumhydroxidlösung mit der Beigabe von Guajakol absorbiert in Dusitany ? übergeführt. Dann folgt die Griessersche Diazotation mit Sulfanilamiden in saurem Milieu H₂PO₄ mit dem Fühler NEDA (Lösung N-(1-Nafty)l Ätylendiamindihydrochlorid) unter der Entstehung einer roten Verfärbung. Die Intensität der Verfärbung wird bei einer Seehöhe von 560 m spektrofotometrisch gemessen. Die Entnahmeapparatur besteht aus einer Teflonsonde, die mit einer Röhre verbunden ist, die mit Oxidationsmasse?? mit einer Mündung von zwei in Serie geschalteten Kapillarabsorbern besteht. Weiters ist in der Apparatur ein Wassergasmesser und eine Membranpumpe.

Die Messung der **Staubaerosolkonzentration** wird mit der **gravimetrischen** Methode durchgeführt. Die Probe wird mit einer verbundenen Filtration von Außenluft über ausgesuchtes Filtermaterial (Membranenmaterial mit einer Porendurchschnittsgröße von 0,85 µm, das Filtermaterial aus Teflon mit einer Durchschnittsgröße der Poren von 1 µm oder der Glasfasern mit einer Abfangwirksamkeit von über 99,5%, mit einer Geschwindigkeit von 33 -35 cm/s) entnommen. Der Filterkopf ist mit der geöffneten Seite nach unten ausgerichtet. Die Höhe des Abnahmekopfes unter der Oberfläche beträgt 1,5 - 3,0 m. Die Dauer und Frequenz der Abnahme entspricht dem Charakter des Standorts, wo die Abnahmestelle eingerichtet ist. Die abgefangene Menge an Proben im Filter (s.µg) wird gravimetrisch als Unterschied der Filtermasse vor und nach der Exposition festgesetzt.

Für die Bestimmung der **Metallkonzentration** in der Luft werden Probenahmen auf Membranfiltern Synpor mit anschließender Mineralisierung HNO_3 auf nassem Weg im heißen Zustand verwendet. Im Tschechischen Hydrometeorologischen Institut (ČHMÚ) wurde diese Analyse bis 1996 mit der **Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)** durchgeführt. Die Methode wird an den Stationen des Hygienesdienstes und der ORGREU noch weiter verwendet. Im Jahre 1997 wurde im Rahmen des Programms **Schwarzes Dreiländereck** die Analyse mit der **Massenspektrometrie mit induktiv gebundenem Plasma** mit einem hohen Entnahmevermögen auf Glasfilter durchgeführt. An einigen Stationen des Hygienesdienstes wird eine **polarographische** Methode verwendet. Die atmosphärische Konzentration von Staubaerosol und eventuell von Metall in der Luft wird in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ angegeben. Die Probenahmeapparatur besteht aus dem Abnahmekopf, einem Trockengasmesser und einer Pumpe.

Flüchtige organische Stoffe (VOC) werden mit Hilfe der **Gaschromatographie** durch die Trennung in Kapillarkolonnen der Luftprobenahmen, die in spezielle Stahlkanistern entnommen werden, am Meßstandort bestimmt. Die Proben werden am Montag und Donnerstag jede Woche um 12:00 UTC entnommen. Die Probenahme dauert ca. 10 Minuten. Die Luftprobe wird über eine Vorkonzentrationseinheit aus dem Transportkanister in den Chromatographen dosiert.

Persistente organische Schadstoffe (POPs) werden mit einer Großvolumenpumpe auf einen Filter aus Polyuretanschaum mit einem Glasfaserfilter genommen. Die Probenahme dauert 24 Stunden, Beginn ist stets am Mittwoch um 7:00 UTC (ČHMÚ – MS Košetice). An den Stationen des Hygienesdienstes werden sie jeden sechsten Tagen abgenommen, auch um 7:00 UTC. Die exponierten Filter werden mit Dichlormethan extrahiert. Nach der Reinigung und Konzentrierung des Extrakts werden ausgesuchte POPs mit der **Gaschromatographie** mit einer Masseselektionsdetektion im Regime der ausgewählten Ionen bestimmt.

An den Stationen des Netzes der automatisierten Monitoringstation werden folgende Methoden verwendet:

Die Messung der **SO_2** – Konzentration wird mit der **Ultraviolettfluoreszenzmethode** durchgeführt, wo die analysierte Probe mit einer UV – Lampe bestrahlt wird. Dabei kommt es zur Energieanregung der SO_2 – Moleküle. Bei der Wiederkehr der Moleküle in den normalen Energiezustand kommt es zur Energiefreisetzung in Form von fluoreszierender Strahlung. Diese Strahlung, die proportional zur SO_2 – Konzentration ist, wird gemessen.

Die Messung der **NO_x** – Konzentration wird mit dem **chemiluminiszierenden Analysator** für die Messung der Konzentration von NO , NO_2 , NO_x durchgeführt. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Anregung der Stickstoffmoleküle mit Ozon. Beim Übergang der Moleküle vom angeregten in den Normalzustand kommt es zur Freisetzung von Strahlung in Form von Chemiluminiszenz, die dann gemessen wird. Die Konstruktion des Geräts ermöglicht es, Informationen über Konzentration von NO , NO_2 , und NO_x zu gewinnen.

Die Messung der Konzentration **PM_{10}** (Fraktion des Staubaerosols bis $10\ \mu\text{m}$) wird mit der **radiometrischen Methode** durchgeführt, die auf der Absorption der Beta – Strahlung der Probe im Filtermaterial beruht. Aus dem Unterschied in der Absorption von Beta – Strahlung zwischen dem exponierten und dem nicht exponierten Filtermaterial, der proportional zur Masse des abgefangenen Staubaerosols ist, werden die Angaben über dessen Konzentration abgeleitet.

Die automatisierte Station des Staatlichen Gesundheitsamts und einige Stationen des Hygienesdienstes verwenden zur kontinuierlichen Messung des **Staubaerosols oszillierende Quarzmikrowaagen (TEOM)**, die die Gewichtsmenge der auf dem austauschbaren Filter abgefangenen Probe entsprechend der Frequenz des oszillierenden Kegelträgers messen. Die Luftprobe geht über einen Filter, wo Staubteile abgefangen werden und dann durch das Kegelelement über die elektronische Durchflußsteuerung in die Luftpumpe.

Die Messung der **CO** – Konzentration wird mit der Methode der **IR – Korrelationsabsorptions-Spektrometrie** durchgeführt. Die Strahlung aus der Infrarotquelle geht durch zwei parallele Küvetten, von denen eine die Referenzatmosphäre enthält und durch die andere die Luftprobe der Außenluft

durchgeht. Der gemessene Unterschied der Strahlenintensität ist proportional der Kohlenstoffoxid – Konzentration. Die Messung der Ozon–Konzentration beruht auf der UV- Absorptionsfotometrie, die auf der Strahlenabsorption der Wellenlänge 254 nm in der analysierten Probe beruht. Die Strahlenquelle ist eine UV–Lampe, wobei in den Küvetten abwechselnd null – saubere Luft und die eigentliche Probe gemessen werden. Die angeführte Methode mit automatischer Kompensation von Druck und Temperatur erfüllt die anspruchsvollen Anforderungen an die Messung von O₃.

Im Laufe des Jahres 1997 wurde an zwei AMS (Libuš, Most) die kontinuierliche Messung der **aromatischen Kohlenwasserstoffe** (Benzen, Toluol, Etylbenzen und Xylen) mit Hilfe von BTX – Analysatoren mit der Methode der **Gaschromatographie** eingeführt. Es handelt sich um einen Standardanschluß an die Entnahmesonde im Container.