



Messung von Stickstoffdioxid mit Passivsammlern des Palmes-Typs - Praktische Erfahrungen und Resultate aus der Stadt Zürich, der Ostschweiz und dem Fürstentum Liechtenstein (OSTLUFT)

veröffentlicht in VDI-Berichte Nr. 1656, 2002

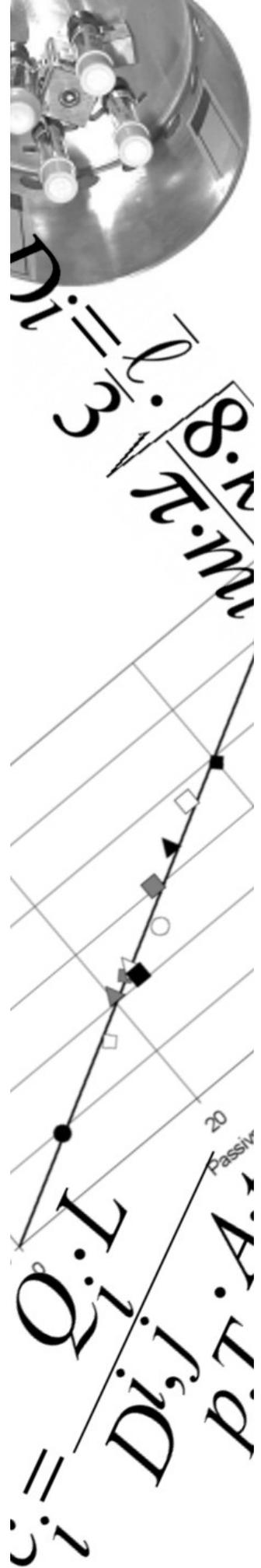
Bericht Nr. 20020211

Verfasser/in:

Jürg Brunner, Leiter Immissionsteam
Susanne Schlatter, analytische Chemikerin

Fachbereich Labor

Zürich, Februar 2002



Impressum

Herausgeberin

Stadt Zürich

Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich UGZ

Abteilung Umwelt
Fachbereich Labor
Walchestrasse 31
8021 Zürich

INHALTSVERZEICHNIS

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung	2
3	Aufbau der Passivsammler	3
4	Exposition	4
5	Untersuchung verschiedener Einflussgrössen.....	5
6	Auswertung	10
7	Messresultate aus der Stadt Zürich und OSTLUFT	12
8	Schlussfolgerung	14
9	Literatur.....	15

1 Zusammenfassung

Seit einigen Jahren kommen für Immissionsmessungen, auch für Stickstoffdioxid, vermehrt Passivsammler zum Einsatz. Der Umwelt- und Gesundheitsschutz der Stadt Zürich (UGZ) führt seit 1994 Immissionsmessungen mit Stickstoffdioxidpassivsammlern auf dem Gebiet der Stadt Zürich, ab 2001 zusätzlich im Raum von OSTLUFT, einer Vereinigung der Lufthygienefachstellen der Ostschweizer Kantone (AI, AR, GL, SG, TG und ZH) und des Fürstentum Liechtensteins, durch.

Aus der Anwendung des Messverfahrens, ursprünglich für Innenraummessungen entwickelt, auf Aussenluftmessungen, ergeben sich auf Grund von Witterungseinflüssen (Wind, Temperatur und Luftfeuchte) und chemischen Einflüssen (insbesondere der Nachoxidation durch Ozon) diverse Schwierigkeiten. An dieser Stelle werden die Resultate der Untersuchungen der einzelnen Einflussgrössen geschildert und konkrete Ergebnisse aus den Passivsammlermessungen vorgestellt.

2 Einleitung

Das Prinzip des Passivsammlers basiert auf der Diffusion eines Luftschadstoffes über einen Konzentrationsgradienten. Das Konzentrationsgefälle wird mittels Adsorption des Schadstoffes an ein geeignetes Medium (im Falle der NO₂-Passivsammler: Triethanolamin) erreicht [1, 2]. Das System verhält sich nach Fick's 1. Gesetz der Diffusion:

$$j_i = -D_{T,p}^{i,j} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (1)$$

Dabei ist D der Diffusionskoeffizient der Komponente i im Medium j in Abhängigkeit von Druck und Temperatur; j_i der Teilchenfluss der Komponente i pro Fläche und Zeit. Der Teilchenfluss kann über die adsorbierte Menge Q der Substanz i, den Diffusionsquerschnitt A und der Probenahmedauer t wie folgt ausgedrückt werden:

$$j_i = \frac{Q_i}{A \cdot t} \quad (2)$$

Die Konzentration der Komponente i ergibt sich nach Integration von (1) zu:

$$c_i = \frac{Q_i \cdot L}{D_{p,T}^{i,j} \cdot A \cdot t} \quad (3)$$

mit L als der Diffusionsstrecke.

3 Aufbau der Passivsammler

Abb. 1 zeigt den Aufbau der eingesetzten Passivsammler. Beim Passivsammlerrohr handelt es sich um ein 7.4 cm langes, im Spritzgussverfahren hergestelltes, Polymethylmetacrylatrohr **4**. Die im Spritzgussverfahren gefertigten Rohre weisen gegenüber kommerziell hergestellten (extrudierten) Rohren deutlich tiefere Fertigungstoleranzen auf. Da der Rohrradius quadratisch in die Diffusionsfläche (~0.74 cm²) fertigungsbedingte Abweichungen einen grossen Einfluss.

Im Gegensatz zu den üblichen offenen Anwendungen wurde der Passivsammler um einen Windschutz **3** zur Eliminierung von Windeinflüssen (vgl. Abschnitt 5.1) erweitert. Beim Windschutz handelt es sich um eine PTFE-Membran (Porengrösse 5 µm, Porosität 60%, Schichtdicke 200 µm), welche mittels einer ausgestanzten PE-Kappe **2** an der Passivsammlermündung befestigt wird. Als Sorbensträger kommen drei mit Triethanolamin (TEA) benetzte Chromstahlnetze **5** zum Einsatz, die mit einer dunkel eingefärbten PE-Kappe **6** auf das Passivsammlerrohr aufgesetzt werden. Der Passivsammler wird mit einer PE-Kappe **1** verschlossen.

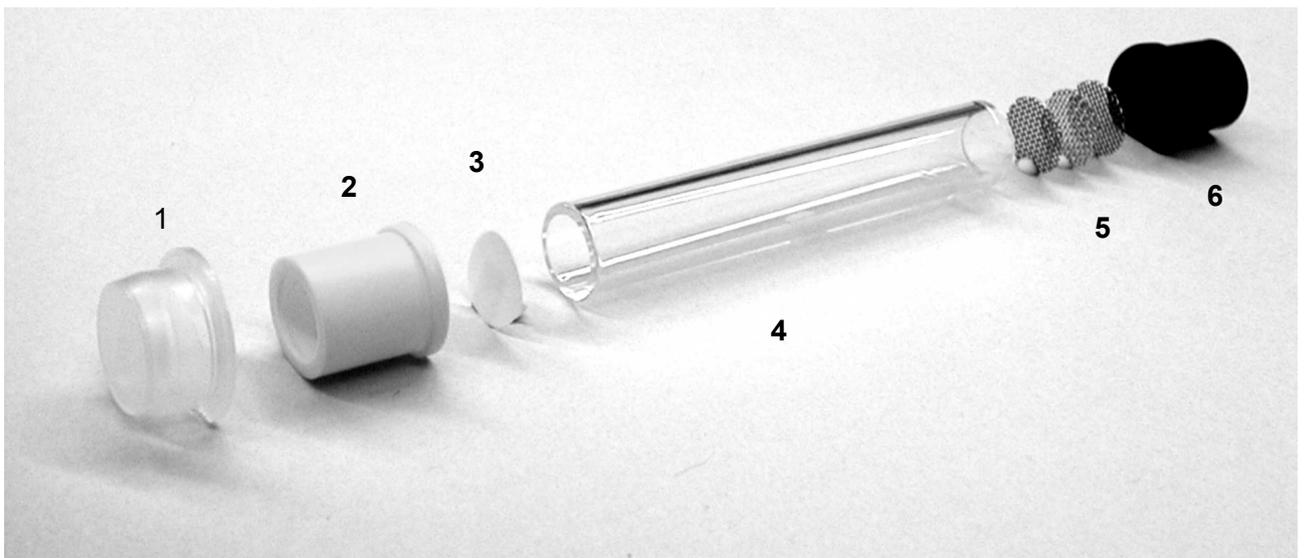


Abb. 1 Explosionsansicht der UGZ-Passivsammler

4 Exposition

Zum Schutz vor Wettereinflüssen (Regen, Sonneneinstrahlung etc.) erfolgt die Exposition der Passivsammler unter einer Schutzhaube (Abb. 2) aus Aluminium.

Die polierte Oberfläche der Schutzhaube verhindert eine übermässige Erwärmung an Messorten mit intensiver Sonneneinstrahlung. Öffnungen entlang der Oberkante ermöglichen einen vertikalen Konvektionsstrom.

Chromstahlklemmen in der Schutzhaube ermöglichen eine einfache Montage der Passivsammler. Die Öffnungen der Passivsammler liegen auf Höhe der Unterkante der Schutzhaube.

Die Exposition der Passivsammler erfolgt üblicherweise in einem 2-Wochen Intervall. An schwach belasteten Messorten wird das Messintervall auf 1 Monat vergrössert. Die Messungen erfolgen mittels Dreifachbestimmung. Zusätzlich wird an Messorten mit kontinuierlicher Schadstofffassung ein geschlossener Passivsammler als Feldblindprobe mit exponiert.



Abb. 2 Aluminiumwetterschutzhaube

5 Untersuchung verschiedener Einflussgrössen

5.1 Wind

Aus verschiedenen Quellen wird von Windeinflüssen auf offene Passivsammler berichtet [3-5]. Windstille kann zu einer Verarmung an NO_2 am Passivsammlereingang und zu einer Verlängerung der Diffusionsstrecke führen. Bei Aussenluftmessungen wird dieser Effekt nur bei Passivsammlern mit einer hohen Sammelrate (grosse Diffusionsfläche, kurze Diffusionsstrecke) zum Tragen kommen, da eine absolute Windstille bei Messungen unter Aussenbedingungen kaum zu erwarten ist.

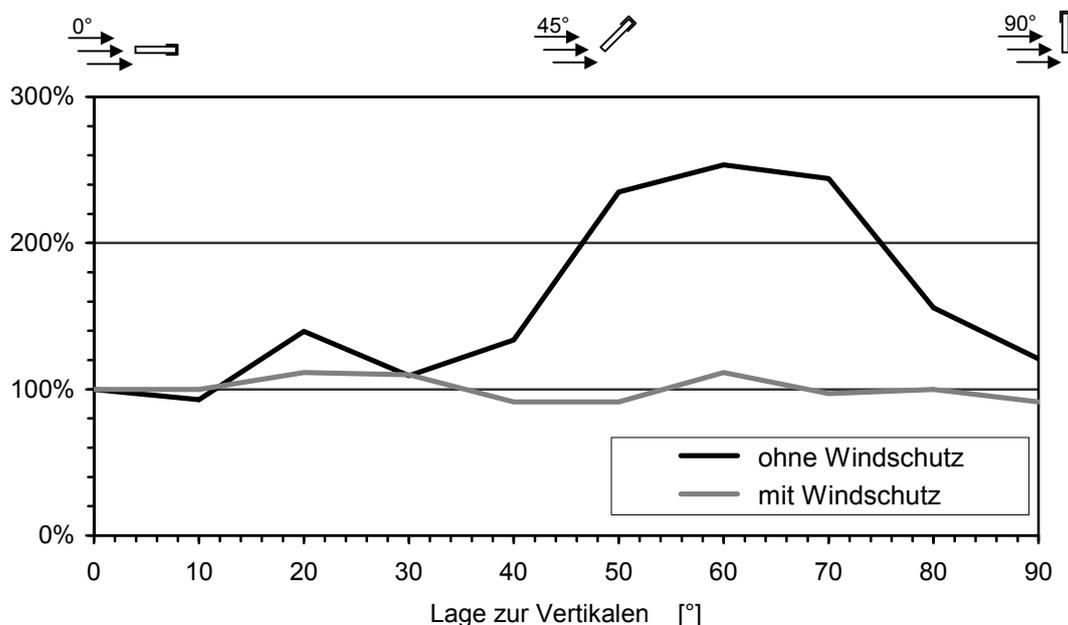
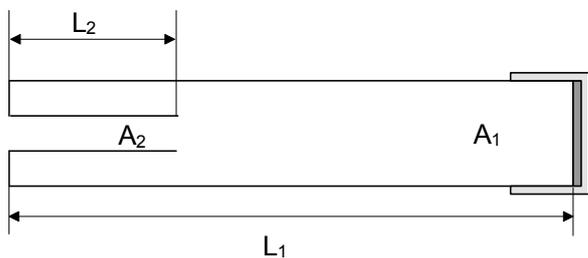


Abb. 3 Windeinfluss auf Passivsammler im Windkanalexperiment (100% entspricht dem Messwert bei 0°)

Turbulenzen und Windstösse greifen in das Passivsammlerrohr und führen zu einer Verkürzung der Diffusionsstrecke. Dieser Effekt bewirkt eine Überschätzung der NO_2 -Konzentrationen, da mit einer zu grossen Diffusionsstrecke gerechnet wird. Da der Windeinfluss von Messperiode zu Messperiode stark variieren kann, wird die Diffusionsstrecke L zu einer variablen Grösse ($L \neq \text{konstant}$).

Dieser Effekt konnte bei Windkanalexperimenten des Stadtlabors Bern [6-8] der Passivsammler mit und ohne Windschutz nachgewiesen werden. Werden offene und mit einem Windschutz ausgestattete Passivsammler in unterschiedlichem Winkel im Luftstrom exponiert, zeigt sich bei den offenen Passivsammlern eine starke Beeinflussung der Messergebnisse. Abb. 3 zeigt dieses Verhalten der Passivsammler im Windkanal in Abhängigkeit der Expositionsrichtung.

Der Einfluss des Windschutzes auf die Diffusion kann näherungsweise abgeschätzt werden. Wird der Passivsammler mit Windschutz nach Palmes und Lindenboom [9] als System aus 2 Passivsammlern in Serie betrachtet, so gilt für die Serieschaltung zweier Passivsammler



$$\frac{L'}{A'} = \frac{L_1 - L_2}{A_1} + \frac{L_2}{A_2} \quad (4)$$

Für den als Windschutz vormontiertem Teflonmembranfilter gilt

$$L_1 \gg L_2 \quad (5)$$

und

$$A_2 \cong 0.6 \cdot A_1 \quad (6)$$

In Gleichung (4) eingefügt:

$$\frac{L'}{A'} \cong \frac{L_1}{A} + \frac{L_2}{0.6 \cdot A_1} = \frac{0.6 \cdot L_1 + L_2}{0.6 \cdot A}$$

und da auch $0.6 \cdot L_1 \gg L_2$

$$\frac{L'}{A'} \cong \frac{L_1}{A} \quad (7)$$

Werden exakte Lösung (4) und Näherungslösung (7) verglichen, ergibt sich ein Unterschied von 0.2%. Der Einfluss eines Membranfilters als Windschutz hat theoretisch nur einen marginalen Einfluss auf die Diffusion.

Der Vergleich von Passivsammlern mit einem Membranfilter als Windschutz und doppelt besetztem Windschutz (2 PTFE-Membranen) ergibt für den Passivsammler mit doppeltem Windschutz um 3% tiefere Messwerte. Der Einfluss eines Membranfilters als Windschutz wird somit $\leq 3\%$ betragen.

Für den Vorteil einer konstanten, bekannten Diffusionsstrecke wird die recht bescheidene Beeinflussung jedoch in Kauf genommen und vernachlässigt.

5.2 Temperatur und Luftfeuchte

Insbesondere im Winterhalbjahr bei niedrigen Temperaturen waren im Vergleich zum Referenzverfahren (Chemilumineszenz) sehr tiefe Passivsammlerwerte zu verzeichnen. Ein analoges Verhalten der Passivsammler wurde bereits von Moriske [10] beschrieben.

Um mögliche Temperatureinflüsse zu untersuchen wurde in einem Plexiglas-Laborschrank mittels eines NO₂-Prüfgases und anschliessender Verdünnung eine künstliche Atmosphäre mit einer NO₂-Konzentration im Bereich von 15 – 25 ppb erzeugt (Abb. 4). Ein Ventilator sorgte für homogene Konzentrationsverhältnisse im Laborschrank. Der Laborschrank wurde unter Aussenbedingungen auf einem Balkon platziert. Ein Stickoxidanalysator nach dem Chemilumineszenzverfahren überwachte kontinuierlich die NO₂-Konzentration.

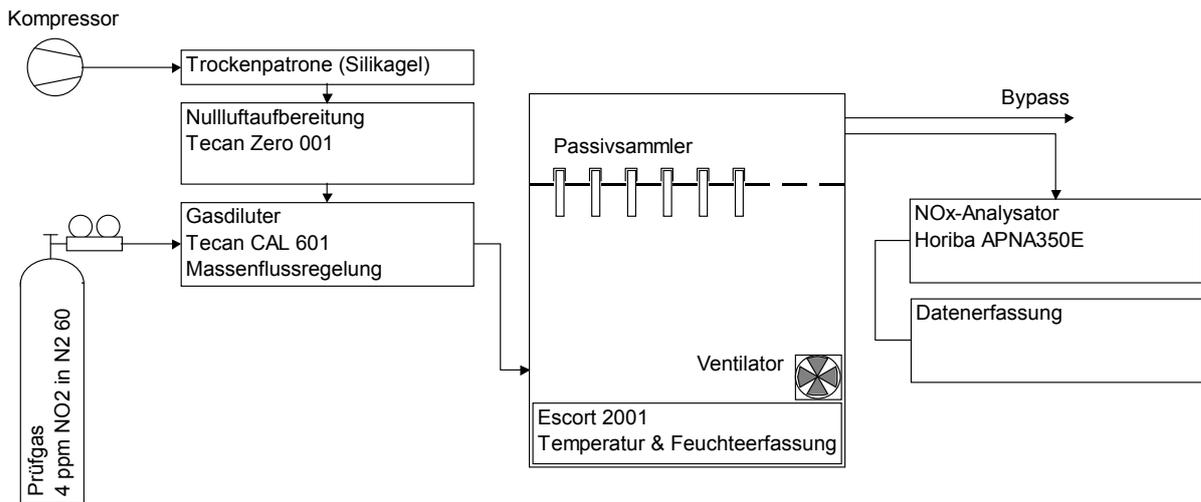


Abb. 4 Versuchsaufbau für die Untersuchung der Temperatur- und Feuchteabhängigkeit der eingesetzten Passivsammler.

Die Luftfeuchte konnte mit einer vorgeschalteten Trockenpatrone variiert werden. Im Laborschrank erfasste eine mobile Einheit kontinuierlich Temperatur und Luftfeuchte. Die Passivsammler wurden über einen Zeitraum von 5 Monaten jeweils über eine Messperiode von 1 Woche exponiert.

Es zeigte sich, dass sowohl die Temperatur, in bescheidenerem Ausmass auch die Luftfeuchte, wesentlichen Einfluss auf die Passivsammler haben. Je tiefer die mittlere Temperatur und Luftfeuchte, umso tiefer der Passivsammlermesswert gegenüber dem kontinuierlichen Messverfahren.

Wird das Verhältnis Passivsammler zu kontinuierlichem Messgerät in Abhängigkeit der mittleren Temperatur [°C] und der Luftfeuchte [%rH] betrachtet, zeigt sich, dass es im untersuchten Bereich gut durch eine Regressionsebene angenähert werden kann (Tab. 1 und Abb. 5).

Tab. 1 Temperatur- und Feuchteabhängigkeit (Regressionsebene)

$$\frac{c_{\text{Passivsammler}}}{c_{\text{Referenzverfahren}}} = A \cdot \text{Temperatur} + B \cdot \text{Luftfeuchte} + C \quad (8)$$

r ² =0.80		+/-
A	5.96·10 ⁻³	0.80·10 ⁻³
B	2.22·10 ⁻³	0.33·10 ⁻³
C	0.65	0.02

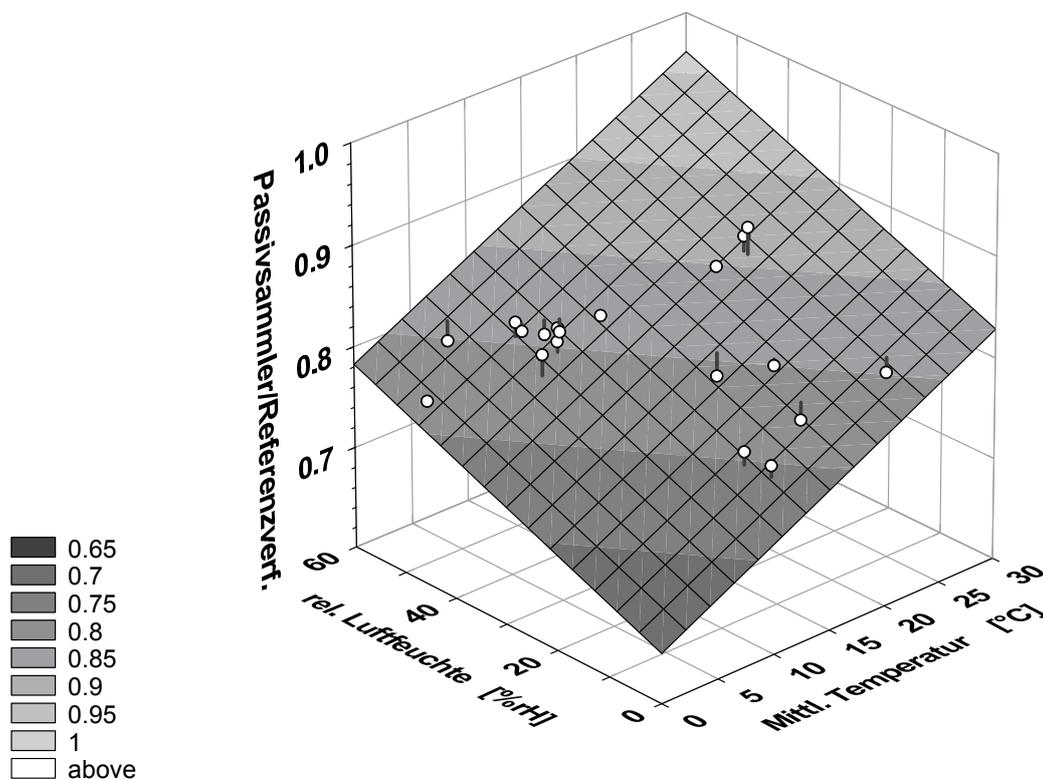


Abb. 5 Temperatur- und Feuchteabhängigkeit des Verhältnis Passivsammler zu kontinuierlichem Messgerät
Triethanolamin besitzt einen Erstarrungspunkt von 21 °C und wird bei tieferen Temperaturen viskoser, was die Einlagerung von NO₂ zunehmend erschweren dürfte.

5.3 Streulicht

Im Rahmen der Untersuchung von Temperatur- und Feuchteabhängigkeit wurde auch der Einfluss von Streulicht auf die Sorbensträger untersucht. Die üblicherweise mit halbtransparenten Kappen abgedeckten Sorbensträger wurden mit Alufolie abgedeckt. Die abgedunkelten Passivsammler ergaben systematisch höhere Messwerte. In der Folge wurde das Experiment auch unter realen Messbedingungen an drei der Sonne ausgesetzten Messorten wiederholt. Hier fiel der Unterschied noch deutlicher aus: Im Mittel über den untersuchten Zeitraum (3 Messorte unterschiedlicher Belastung mit je 26 Messperioden à 2 Wochen) ergaben sich für die geschützten Passivsammler im Feldversuch um 5% höhere Messwerte, in der geschlossenen Kammer um 3% höhere Messwerte (Abb. 6).

Wahrscheinlich führen fotochemische Reaktionen zu Umlagerungen oder Veränderungen im Charge-Transfer-Komplex (Bildung von Nitrat/Salpetersäure).

Eine Eindunklung des gesamten Passivsammlerröhrchens erbrachte jedoch keinen zusätzlichen Unterschied zwischen abgedunkeltem und transparentem Passivsammler.

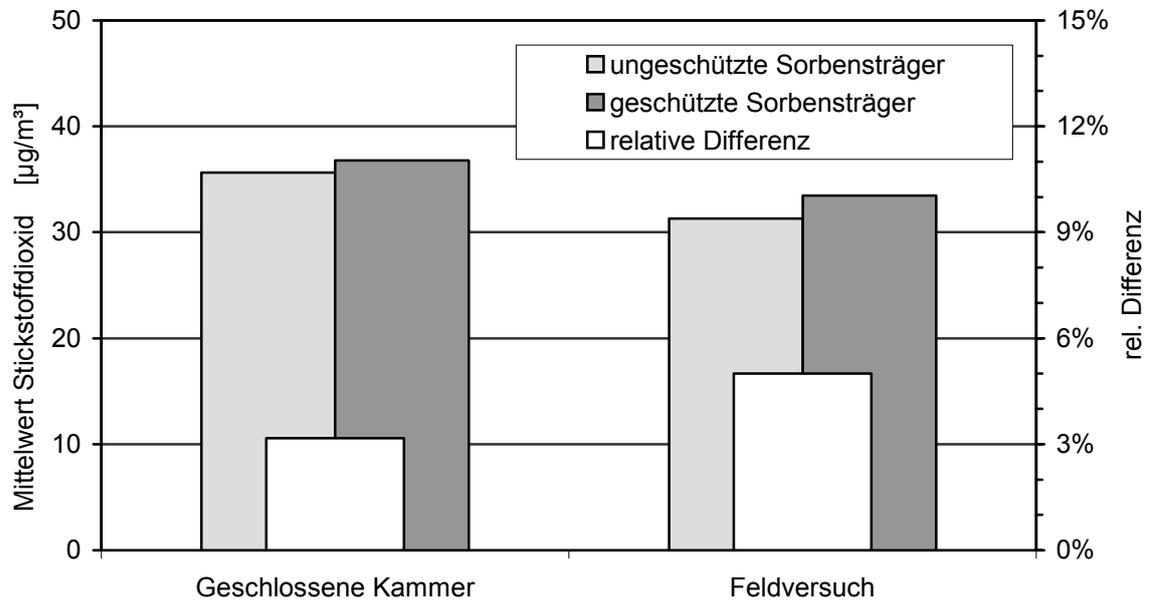


Abb. 6 Resultate der Untersuchung des Streulichteinflusses

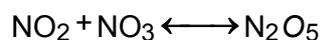
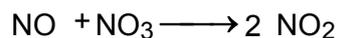
5.4 Nachoxidation

Während den Sommermonaten zeigten Passivsammlermessungen in der Aussenluft, insbesondere an stark befahrenen Strassen, gegenüber den kontinuierlichen Messungen stark überhöhte Messwerte. Die Ursache ist die schnelle Oxidation von Stickstoffmonoxid NO durch Ozon O₃ unter Bildung von NO₂ im Passivsammlerrohr.



In Sommersmogepisoden kann sich im Passivsammlerrohr auch ein Konzentrationsgefälle von NO und O₃ aufbauen, das dazu führt, dass laufend NO und O₃ nachgeführt werden kann. Bei stark wechselnden Aussenkonzentrationen ist zudem auch eine periodenweise Rückdiffusion möglich.

Neben der Oxidation von NO durch O₃ können in geringerem Ausmass auch noch weitere chemische Reaktionen eine Rolle spielen:



Der Einfluss dieser chemischen Reaktionen auf Passivsammlermessungen wurde bereits von Heal und Cape [11] numerisch bestimmt.

6 Auswertung

6.1 Diffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient D ist definiert als

$$D_i = \frac{\bar{\ell}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m_i}} \quad (9)$$

$\bar{\ell}$: mittl. Weglänge
T: abs. Temperatur

k: Boltzmann-Konstante
 m_i : Masse Molekül i

Dabei ist $\bar{\ell}$ die freie mittlere Weglänge, das heisst die mittlere Strecke, die die Moleküle zurücklegen, ohne einen Zusammenstoss zu erfahren. Die mittlere Weglänge ist proportional zur inversen Teilchenzahl. Unter Annahme von idealen Gasen ergibt sich

$$\bar{\ell} \sim n^{-1} = \frac{R \cdot T}{p \cdot V} \quad (10)$$

Für eine konstante Volumeneinheit ergibt sich

$$D_i = f \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}}}{p} \quad (11)$$

Der Diffusionskoeffizient ist temperatur- und druckabhängig. Zur Berechnung der Massenkonzentration sollten die aktuellen Messbedingungen eigentlich berücksichtigt werden. Dazu ist jedoch die Erfassung der Temperatur und des Luftdrucks am Messort nötig.

Soll auch noch der Einfluss der Luftfeuchte einbezogen werden, dementsprechend auch die Erfassung der Luftfeuchte.

Dies hätte für das, an und für sich einfache und kostengünstige Messverfahren einen grossen apparativen Aufwand zur Folge. Die Berechnung der Massenkonzentration erfolgt deshalb generell unter Standardbedingungen (20 °C, 1013 mbar).

6.2 Kalibration mit dem Referenzverfahren

Als Folge der diversen Einflussgrössen, welche sich teilweise gegenläufig auswirken und der zusätzlichen jahreszeitlichen Abhängigkeit, wird das Passivsammlermessverfahren auf das Referenzverfahren kalibriert.

An allen kontinuierlichen Messstationen in der Ostschweiz wurden zusätzlich Messungen mit Passivsammlern durchgeführt. Abb. 7 zeigt die Korrelation der Passivsammler mit dem Referenzverfahren. Es zeigt sich, dass die Werte unabhängig von der Belastungssituation sehr gut miteinander korrelieren.

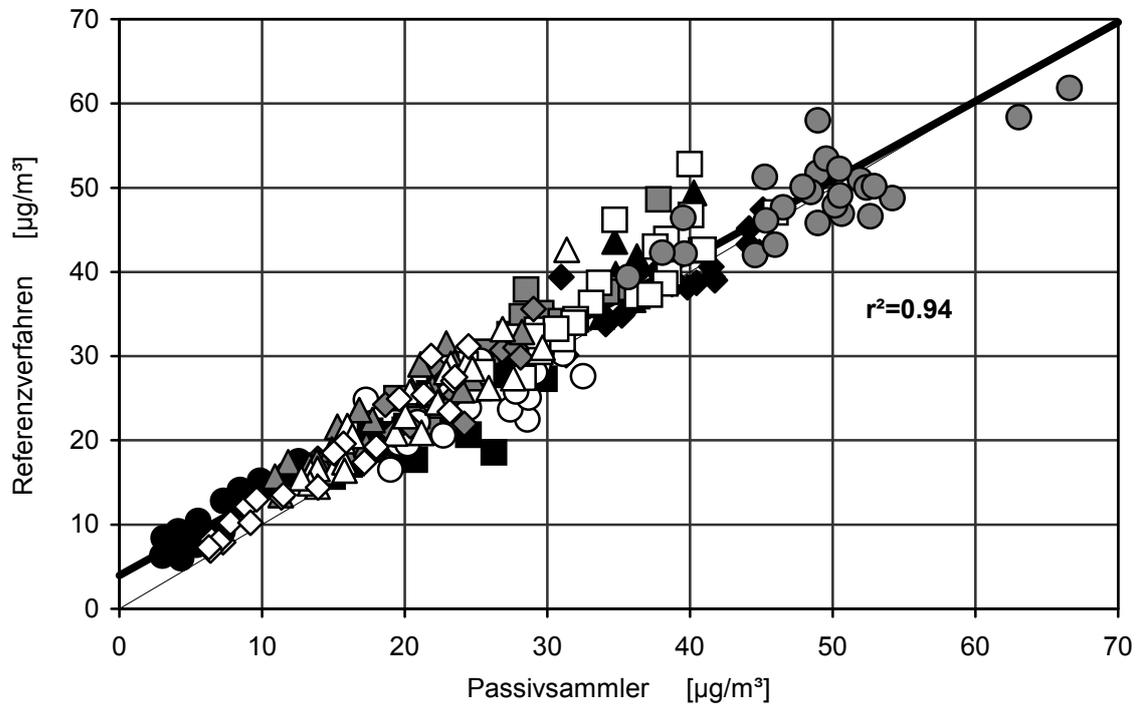


Abb. 7 Vergleich UGZ-Passivsammler und Referenzverfahren anhand der Messwerte 2001 im Raum OSTLUFT an 12 Messorten

Die Kalibrationsgerade

$$C_{Referenz} = 0.94 \cdot C_{Passivsammler} + 3.95 \quad (12)$$

kann unabhängig der Belastungssituation angewandt werden.

7 Messresultate aus der Stadt Zürich und OSTLUFT

Im Folgenden sind die, mit der universellen Kalibrierfunktion (12) bereinigten, Passivsammlermessresultate des Jahres 2001 den entsprechenden Resultaten aus den Messungen mit dem Referenzverfahren gegenübergestellt.

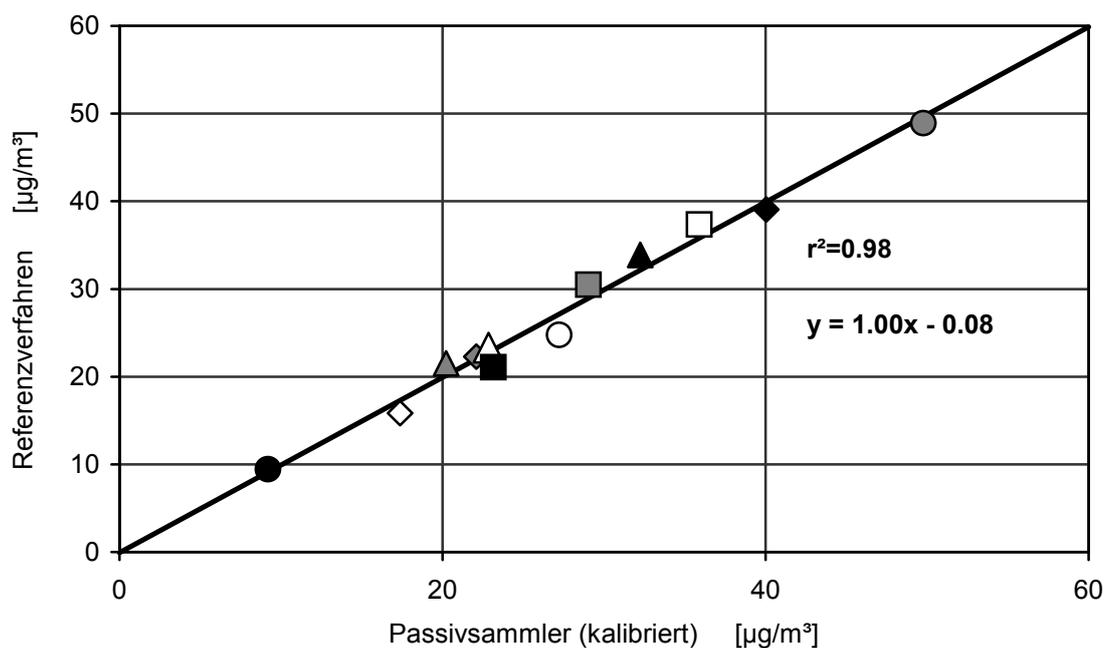


Abb. 8 Vergleich der Jahresmittelwerte aus den Passivsammlermessungen (kalibriert) und den Jahresmittelwerten aus dem Referenzverfahren unter Standardbedingungen (20 °C, 1013 mbar).

Tab. 2 Kalibrierte Passivsammlerresultate und Jahresmittelwerte aus den Messungen mit dem Referenzverfahren 2001 (20 °C, 1013 mbar)

Messort	Kanton /Land	Symbol	Höhe m. ü. Meer	Passivsammler $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Referenz $\mu\text{g}/\text{m}^3$
St. Gallen Grosse Stuelegg	SG	●	920	9.2	9.4
Grabs	SG	◇	475	17.4	15.8
Vaduz	FL	▲	452	20.2	21.5
Wallisellen	ZH	◆	470	22.1	22.3
Arbon	TG	△	407	22.9	23.3
Chur	GR	■	595	23.1	21.1
Frauenfeld	TG	○	403	27.2	24.8
St. Gallen Rorschacherstrasse	SG	■	660	29.0	30.5

Messort	Kanton /Land	Symbol	Höhe m. ü. Meer	Passivsammler $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Referenz $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Zürich Kaserne	ZH	▲	410	32.2	33.9
Zürich Stampfenbachstrasse	ZH	□	445	35.9	37.4
Opfikon	ZH	◆	430	40.0	39.1
Zürich Schimmelstrasse	ZH	●	413	49.8	48.9

8 Schlussfolgerung

Das Passivsammlermessverfahren erweist sich als ein komplexeres Messverfahren als oft angenommen. Diverse Einflüsse beeinflussen das Messverfahren, teils mit entgegengesetzten Vorzeichen und jahreszeitlicher Abhängigkeit. Das Passivsammlerverfahren kann unter gewissen Voraussetzungen jedoch zu sehr guten Resultaten führen:

- Einsatz eines Windschutzes, welcher die Voraussetzung für eine konstante Diffusionsstrecke ist
- Eliminierung von Streulichteinflüssen
- Kalibration mit dem Referenz- oder einem gleichwertigen Verfahren

9 Literatur

- [1] E. D. Palmes und A. F. Gunnison, Personal Monitoring Device for Gaseous Contaminants
Am. Ind. Hyg. Assoc. J., **34**, 78 - 81, 1973
- [2] E. D. Palmes et al., Personal Sampler for Nitrogen Dioxide
Am. Ind. Hyg. Assoc. J., **37**, (10), 570 - 577, 1976
- [3] A. J. Gair und S. A. Penkett, The Effects of Wind Speed and Turbulence on the Performance of Diffusion Tube Samplers
Atmos. Environ., **29**, (18), 2529 - 2533, 1995
- [4] H.-J. Moriske et al., Erfassung von NO₂-Konzentrationen in der Aussenluft mittels Passivsammlern nach Palmes - Teil 1: Laborversuche und Qualitätssicherung
Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, **56**, 129 - 132, 1996
- [5] M. Ferm, The Theories Behind Diffusive Sampling
International Conference Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling, Montpellier, 2001
- [6] G. Dübendorfer und A. Stämpfli, Windkanal - Teil 1: Grundlagen, Planung, Bau
Stadtlabor Bern, Bern, 1999
- [7] G. Dübendorfer und A. Stämpfli, Windkanal - Teil 2: Physikalische Prüfung
Stadtlabor Bern, Bern, 1999
- [8] G. Dübendorfer und A. Stämpfli, Windkanal - Teil 3: Prüfung von Passivsammlern (Pasa) für NO₂
Stadtlabor Bern, Bern, 2000
- [9] E. D. Palmes und R. H. Lindenboom, Ohm's Law, Fick's Law, and Diffusion Samplers for Gases
Anal. Chem., **51**, (14), 2400 - 2401, 1979
- [10] H.-J. Moriske und M. Schöndube, Einsatz von Stickstoffdioxid (NO₂) Passivsammlern für verkehrsbezogene Immissionsmessungen
VDI Berichte, **1257**, 341 - 354, 1996
- [11] M. R. Heal und J. N. Cape, A Numerical Evaluation of Chemical Interferences in the Measurement of Ambient Air
Atmos. Environ., **31**, 1911 - 1923, 1997