



**7. Dezember 2004**

## **Cercl'Air - Empfehlung Nr. 25**

**Stickstoffdioxidmessung mit Passivsammlern**

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Geltungsbereich</b> .....	<b>3</b>
<b>2. Messverfahren</b> .....	<b>3</b>
2.1. Orientierende Messungen .....	3
2.2. Messungen mit Referenzbezug .....	3
<b>3. Bauteile</b> .....	<b>3</b>
3.1. Diffusions-Zylinder.....	3
3.2. Kappen, Deckel .....	3
3.3. Lichtempfindlichkeit .....	3
3.4. Sorbens.....	4
3.5. Sorbensträger.....	4
3.6. Windschutz.....	4
<b>4. Exposition</b> .....	<b>4</b>
4.1. Horizontalabstand von Hindernissen .....	4
4.2. Wetterschutz .....	4
4.3. Expositionsdauer .....	4
<b>5. Transport, Lagerung</b> .....	<b>5</b>
5.1. Transport.....	5
5.2. Lagerort.....	5
5.3. Lagerdauer .....	5
<b>6. Analytik</b> .....	<b>5</b>
6.1. NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -Bestimmung .....	5
6.2. Blindwerte .....	5
<b>7. Auswertung</b> .....	<b>5</b>
7.1. Diffusionskoeffizient.....	5
7.2. Diffusionsquerschnitt .....	6
7.3. Datenverfügbarkeit .....	6
<b>8. Qualitätssicherung</b> .....	<b>6</b>
8.1. Mehrfachbestimmung .....	6
8.2. Dokumentation .....	6
8.3. Protokollierung .....	6
8.4. Ringversuche .....	6
<b>9. Literatur</b> .....	<b>7</b>
<b>10. Anhang: Übersicht über die Anforderungen der Empfehlung</b> .....	<b>8</b>

## 1. Geltungsbereich

Diese Empfehlung gilt für die Messung von Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) in Aussenluft nach der kumulativen Sammelmethode und betrifft ausschliesslich Diffusionssammler.

Ihr liegen die Richtlinien CEN 13528-1/2/3, sowie die überarbeitete und ab Januar 2004 geltende Immissionsmessempfehlung des BUWAL zugrunde. Wo nicht weiter definiert, gelten die in der Immissionsmessempfehlung aufgeführten Bedingungen.

## 2. Messverfahren

### 2.1. Orientierende Messungen

Passivsammlermessungen, denen ein Bezug zum Referenz- resp. einem gleichwertigen Verfahren fehlt, gelten als orientierende Messungen. Sie sind eindeutig als orientierende Messungen zu kennzeichnen.

Sie sind als orientierende Messungen für Relativaussagen und/oder Trendbeobachtungen geeignet und dürfen nicht für direkte Vergleiche mit Immissionsgrenzwerten oder als Basiswerte für Immissionsmodelle (Belastungskarten) eingesetzt werden.

### 2.2. Messungen mit Referenzbezug

Die Gleichwertigkeit zum Referenzverfahren auf der Basis der Einzelmesswerte (Periodenmesswerte) ist nachzuweisen. Dabei sind folgende Bedingungen einzuhalten:

- Repräsentativ bezüglich Jahresverlauf, Belastungsspanne und Standortcharakteristik (z.B. NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnis)
- Korrelation mit  $r^2 \geq 0.90$
- Nachweis der Vergleichbarkeit des Passivsammlermessverfahrens zum Referenz- oder einem gleichwertigen Verfahren auf einem Signifikanzniveau von 95% gegeben.

Es wird empfohlen den Vergleich mit dem Referenzverfahren laufend weiterzuführen.

## 3. Bauteile

### 3.1. Diffusions-Zylinder

Die Toleranzen der Bauteile (z.B. Röhrchen) sind gering zu halten. Zu beachten ist vor allem der diffusionsbestimmende Innendurchmesser, der das Resultat quadratisch beeinflusst. Dies gilt besonders für die heute gebräuchlichen Palmes-Sammler mit einem relativ kleinen Diffusions-Querschnitt. Empfohlen werden im Spritzgussverfahren hergestellte Bauteile.

### 3.2. Kappen, Deckel

Bei der Montage der Passivsammler ist darauf zu achten, dass aufgesetzte Kappen und Deckel nicht beschädigt werden (Dichtheit). Scharfe Kanten sind zu glätten.

### 3.3. Lichtempfindlichkeit

Es wird empfohlen, die Sorbensträger mit geeigneten Mitteln (z.B. dunkle Kappen) abzudunkeln.

### 3.4. Sorbens

Das empfohlene Sorbens ist Triethanolamin (z.B. Merck 8379, Fluka 90280). Bei anderen Sorbentien muss die Gleichwertigkeit aufgezeigt werden.

### 3.5. Sorbensträger

Das Prinzip des Passivsammlers soll eine möglichst vollständige effiziente Absorption aller beim Sorbens eintreffenden  $\text{NO}_2$ -Moleküle gewährleisten. Zu beachten sind folgende Punkte:

- Material (z.B. Chromstahlnetze)
- Maschenweite, Oberfläche und Benetzbarkeit
- Anzahl der Sorbensträger.

Es ist nachzuweisen, dass auch bei hohen Konzentrationen eine vollständige Absorption aller beim Sorbens eintreffenden  $\text{NO}_2$ -Moleküle gewährleistet ist. Die Passivsammler sind in dieser Hinsicht zu optimieren.

### 3.6. Windschutz

Der Einsatz eines Windschutzes (z. B. Permeations-Membran an der Sammler-Mündung) für offen anströmbare Passivsammler ist erforderlich. Ein solcher Windschutz erlaubt es, die Diffusionslänge konstant zu halten.

Bei der Wahl einer Permeationsmembran ist auf inertes Material (z.B. Teflon), auf hohe Porosität (>60%), auf geringe Schichtdicke und auf konstante Porengrösse (0.5 bis  $5\mu\text{m}$ ) zu achten.

## 4. Exposition

### 4.1. Horizontalabstand von Hindernissen

Allgemein ist für rundum gute Anströmbbarkeit zu sorgen. Der Abstand der Probestelle zu einem grösseren Hindernis (z.B. zu einer Hauswand oder zu Blattwerk), soll mindestens 1 m betragen.

### 4.2. Wetterschutz

Die Passivsammler sind vor Wettereinflüssen (Niederschläge, Sonneneinstrahlung) zu schützen. Bei der Wahl des Wetterschutzes ist folgenden Punkten Beachtung zu schenken:

- freie horizontale Anströmbbarkeit der Passivsammlermündung
- Verhindern von Wärmestaus, ermöglichen eines senkrechten Konvektionsstroms (Öffnungen)
- Konstruktion, Oberfläche und Farbe sollen Temperatur- und Strahlungseffekte bei Sonneneinstrahlung gering halten

### 4.3. Expositionsdauer

Die Expositionsdauer ist der jeweiligen Aufgabe und den Immissions-Verhältnissen anzupassen (üblicherweise 2 Wochen oder 1 Monat). Passivsammler mit einer hohen Sammelrate (d.h. grosser Diffusions-Fläche und/oder kleiner Diffusions-Strecke) können mit kürzeren Expositionszeiten eingesetzt werden.

## 5. Transport, Lagerung

### 5.1. Transport

- Der Transport der geschlossenen Sammler vor und nach der Exposition soll in geschlossenen Behältern erfolgen (redundanter Schutz vor unbeabsichtigtem Zutritt verschmutzter Luft).
- Verschlusskappen und -stopfen müssen dicht sein.
- Die Sammler sollten keiner grossen mechanischen Belastung und Temperaturveränderungen ausgesetzt werden.

### 5.2. Lagerort

- Die geschlossenen Sammler sind vor und nach der Exposition (bis zur Analyse) in einem geschlossenen Behälter an einem kühlen, dunkeln Ort (vorzugsweise Kühlschrank bei 0 bis 10 °C) zu lagern.

### 5.3. Lagerdauer

- Unter idealen Umständen ist eine Lagerungsdauer von 2 Monaten vor und 2 Monaten nach der Exposition kein Problem. Die Lagerzeiten sollten jedoch möglichst kurz gehalten werden.

## 6. Analytik

### 6.1. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Bestimmung

Zugelassen ist jedes Verfahren, das eine hinreichend richtige und präzise Bestimmung der im Sorbat vorliegenden Nitrit-Ionen erlaubt. Als Beispiele:

- Farbstoff-Bildung mittels Saltzmann-Reaktion, gefolgt von einer photometrischen Auswertung z.B. Fliessinjektionsanalyse (FIA).
- Ionenchromatographie

### 6.2. Blindwerte

Eine permanente Kontrolle der Labor-Blindwerte durch Exposition geschlossener Sammler unter Lagerbedingungen ist für jede Messperiode vorzunehmen.

Eine periodische Kontrolle der Feld-Blindwerte durch Exposition geschlossener Sammler im Feld wird empfohlen.

## 7. Auswertung

### 7.1. Diffusionskoeffizient

Zur Berechnung der Masse/Volumen-Konzentration wird der Diffusionskoeffizient D unter den in der BUWAL-Immissionsmessempfehlung definierten Bezugsbedingungen verwendet.

Standardbedingungen (20 °C, 1013 mbar)

$$D_{\text{Std}} = 0.153 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

Für beliebige Bezugsbedingungen ( $T_B$ ,  $p_B$ ) kann der Diffusionskoeffizient wie folgt berechnet werden:

$$D_{T_B, p_B} = \frac{T_B^{3/2} \cdot p_{Std}}{p_B \cdot T_{Std}^{3/2}} \cdot D_{T_{Std}, p_{Std}}$$

T: Temperatur [K]  
p: Luftdruck [mbar]

Bei gleichzeitiger Erfassung von Temperatur und Druck kann der Diffusionskoeffizient unter den aktuellen Messbedingungen mit anschließender Umrechnung auf die Bezugsbedingungen verwendet werden.

## 7.2. Diffusionsquerschnitt

Bei konischen Röhrchen wird der Diffusionsquerschnitt durch den kleinsten Innendurchmesser bestimmt.

## 7.3. Datenverfügbarkeit

Für die Berechnung von Jahresmittelwerten müssen mindestens 80% der möglichen Basiswerte verfügbar sein. Es darf jedoch kein Ausfall von mehr als einem Monat vorliegen.

Jahresmittelwerte, die auf weniger als 80% der möglichen Basiswerte beruhen oder längere Datenlücken beinhalten, müssen entsprechend gekennzeichnet werden.

## 8. Qualitätssicherung

### 8.1. Mehrfachbestimmung

Es werden 3 Einzelmesswerte pro Messstelle und Messperiode empfohlen, damit bei grösseren Abweichungen zwischen einzelnen Passivsammlern Ausreissertests durchgeführt werden können. Das Streichen von Ausreissern muss stetes begründet werden.

Falls nur 1 Passivsammler pro Standort und Messperiode exponiert wird, so soll periodisch mit Stichproben von Messperioden mit 3 Einzelmesswerten die Ausreisserhäufigkeit erhoben werden.

### 8.2. Dokumentation

Die gesamte Methode (Sammler-Vorbereitung und -Belegung, -Exposition, -Transport und -Lagerung, Laboranalytik und Auswertung) ist schriftlich festzulegen.

### 8.3. Protokollierung

Für jeden Messort sind Auffälligkeiten, Eigenheiten und Ereignisse (z.B. Bauarbeiten) zu protokollieren.

### 8.4. Ringversuche

Eine Teilnahme an nationalen und/oder internationalen Labor-Ringversuchen wird empfohlen.

Eine Teilnahme an nationalen und/oder internationalen Feld-Ringversuchen wird empfohlen.

## 9. Literatur

BUWAL, Immissionsmessung von Luftfremdstoffen, Vollzug Umwelt, 2004

CEN, Passivsammler zur Bestimmung der Konzentration von Gasen und Dämpfen - Anforderungen und Prüfverfahren - Teil 1: Allgemeine Anforderungen, Aussenluftqualität, **EN 13528-1**, 2002

CEN, Passivsammler zur Bestimmung der Konzentration von Gasen und Dämpfen - Anforderungen und Prüfverfahren - Teil 2: Spezifische Anforderungen und Prüfmethode, Aussenluftqualität, **EN 13528-2**, 2002

CEN, Diffusive Samplers for the Determination of Gases or Vapours - Part 3: Guide for Selection, Use and Maintenance, Ambient Air Quality, **Entwurf EN 13528-3**, 2001

E. D. Palmes und A. F. Gunnison, Personal Monitoring Device for Gaseous Contaminants, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **34**, 78 - 81, 1973

E. D. Palmes et al., Personal Sampler for Nitrogen Dioxide, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **37**, (10), 570 - 577, 1976

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

G. Dübendorfer und A. Stämpfli, Windkanal - Teil 3: Prüfung von Passivsammlern (Pasa) für NO<sub>2</sub>, Bern, 2000

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

M. Ferm, The Theories Behind Diffusive Sampling, International Conference Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling, Montpellier, 2001

## 10. Anhang: Übersicht über die Anforderungen der Empfehlung

