

Abweichungen zwischen optischen und gravimetrischen PM10-Messungen - eine Fallstudie.

1. Ausgangslage

Im Zeitraum vom 24. bis 31. Januar 2017 wurde an der städtischen Station Necker des Beobachtungsnetzes für Luftschadstoffe im Kanton Genf (ROPAG) eine Reihe von Diskrepanzen zwischen den Konzentrationen des PM10-Messgeräts vom optischen Typ (Äquivalenzmethode) und denen des Messgeräts vom gravimetrischen Typ (Referenzmethode) beobachtet.

Der Service de l'air, du bruit et des rayonnements non ionisants (SABRA) des Kantons Genf hat sich zum Ziel gesetzt, diese Unterschiede durch eine Charakterisierung des in den betroffenen Filtern enthaltenen PM10 zu verstehen. Mit der Durchführung dieser Arbeiten wurde die Firma Particle Vision beauftragt.

2. Beprobung und Filteraufbereitung

Gravimetrische Messung: Digital DHA-80 auf Glasfaserfiltern.

Optische Messung: Grimm Dust Monitor #180.

Filteraufbereitung: Aus dem Filter wurden drei Kreise mit 1 cm Durchmesser ausgeschnitten, die jeweils unterschiedlich analysiert wurden. Das für die Rasterelektronenmikroskopische Analyse (Particle Vision GmbH) vorgesehene Exemplar wurde mit einer dünnen Kohlenstoffschicht überzogen, die die Leitfähigkeit der Probe erhöht. Die zweite Teilprobe wurde mittels Ionenchromatographie (FUB AG) analysiert, um den Gehalt an wasserlöslichen Ionen zu bestimmen. Die letzte Teilprobe diente der thermo-optischen Transmissionsanalyse (Sunset Lab Inc.) zur Bestimmung des Gehalts an elementarem und organischem Kohlenstoff.

Zusätzlich zu den Filtern aus dem Zeitraum, in dem die beiden Messmethoden unterschiedliche Konzentrationen aufwiesen, wurde auch ein Filter analysiert, dessen gravimetrische Konzentration der optisch ermittelten Konzentration entsprach.

3. Resultate

Ionenchromatographische Analysen auf den Digital-Filtern zeigten eine Korrelation zwischen erhöhten Nitratkonzentrationen und der markanten Differenz zwischen optischen und gravimetrischen Messungen von PM10 (siehe Abbildung 1). Diese Korrelation deutet darauf hin, dass die Nitratkonzentrationen entweder durch die optische Messmethode unterschätzt oder durch die gravimetrische Messmethode überschätzt werden könnten.

Die Digital-Filter wurden dann mit einem Rasterelektronenmikroskop, das mit einem Detektor für energiedispersive Röntgenspektroskopie (SEM-EDS) ausgestattet ist, auf Auffälligkeiten hin untersucht. Es stellte sich heraus, dass diese Digital-Filter wider Erwarten zahlreiche Partikel enthielten, die deutlich größer als 10 Mikrometer waren und teilweise die Filterfasern beschichteten/umhüllten. Die Partikel sind in der Tat derart gross, dass sie den für die aktive Probenahme verwendeten PM10-Impaktor nicht passieren können. Außerdem ist es sehr auffällig, dass sie unter einigen der oberen Filterfasern als ausgedehnte Masse oder Schicht abgelagert sind (siehe gelb gestrichelte Linie und Maßstab in Abb. 1). Dies deutet darauf hin, dass sie sich während der Probenahme *in-situ* in den Filtern gebildet haben müssen.

Um diese großen Partikel besser charakterisieren zu können, wurde zusätzlich ihre chemische Zusammensetzung mit dem EDS-Detektor bestimmt. Es wurde festgestellt, dass die meisten Partikel aus Natrium (Na), Stickstoff (N) und Sauerstoff (O) bestanden (siehe Abb. 2). Es gab allerdings auch einige wenige Partikel, die aus Magnesium (Mg), Schwefel (S) und Sauerstoff (O) bestanden (Abb. 3). Über das Massenverhältnis der Elemente wurde die Stöchiometrie von $\text{Na}_{1.3}\text{N}_{1.0}\text{O}_{3.2}$ berechnet, die sich durch eine von Natriumnitrat (NaNO_3) dominierte Zusammensetzung erklären lässt. Darüber hinaus lässt sich das Vorhandensein von Partikeln, die Magnesium (Mg), Schwefel (S) und Sauerstoff (O) enthalten, durch eine von Magnesiumsulfat (MgSO_4) dominierte Zusammensetzung erklären.

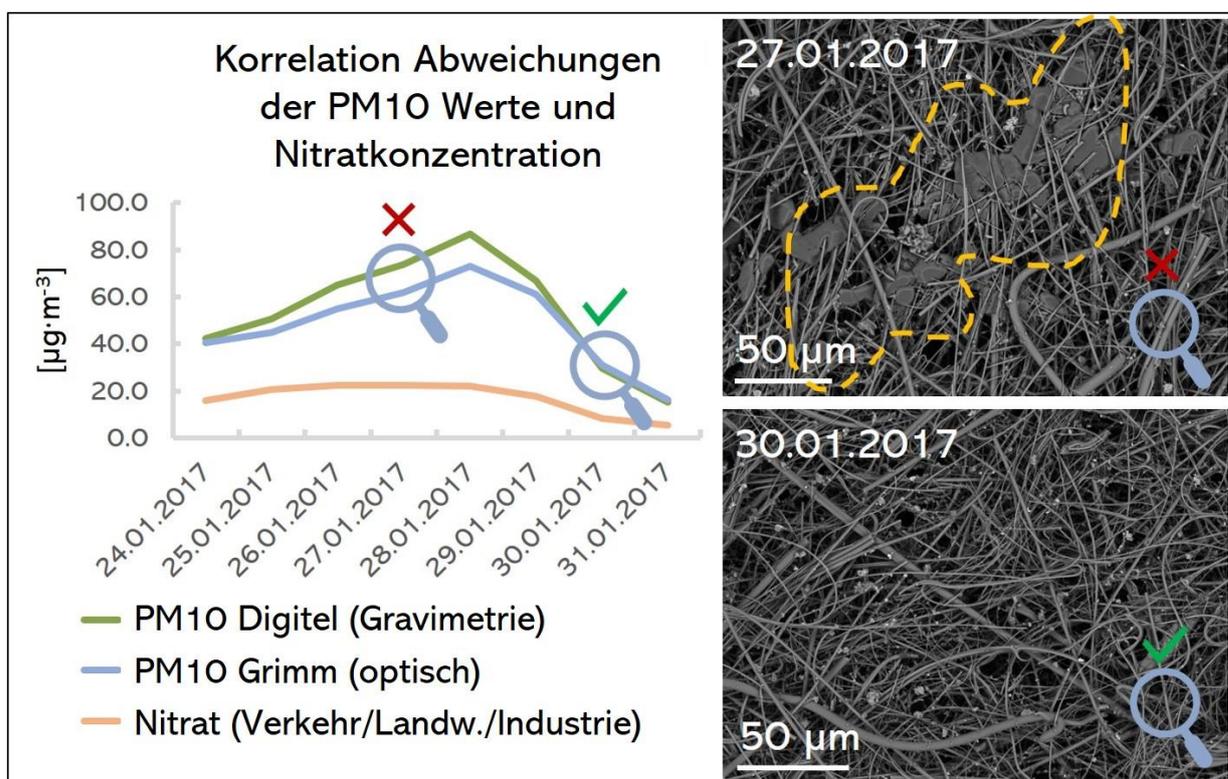


Abbildung 1:

Links: Vergleich zwischen der Differenz von optischen und gravimetrischen Messungen von PM10 und dem Nitratgehalt der betroffenen Filter.

Rechts: REM-Bilder, die mit dem Detektor für rückgestreute Elektronen reproduziert wurden:

- 27.01.2017: Glasfaserfilter, der große Partikel zeigt, die im Filter und um die Faser eingebettet sind. Dieser Filter wurde während des Zeitraums mit großen Unterschieden zwischen den beiden PM10-Messungen beprobt.

- 30.01.2017: Glasfaserfilter, der nach dem Zeitraum beprobt wurde, der einen Unterschied zwischen optischen und gravimetrischen PM10-Messungen zeigt. Dieser Filter weist eine normale Partikelgrößenverteilung und keine umhüllten Fasern auf.

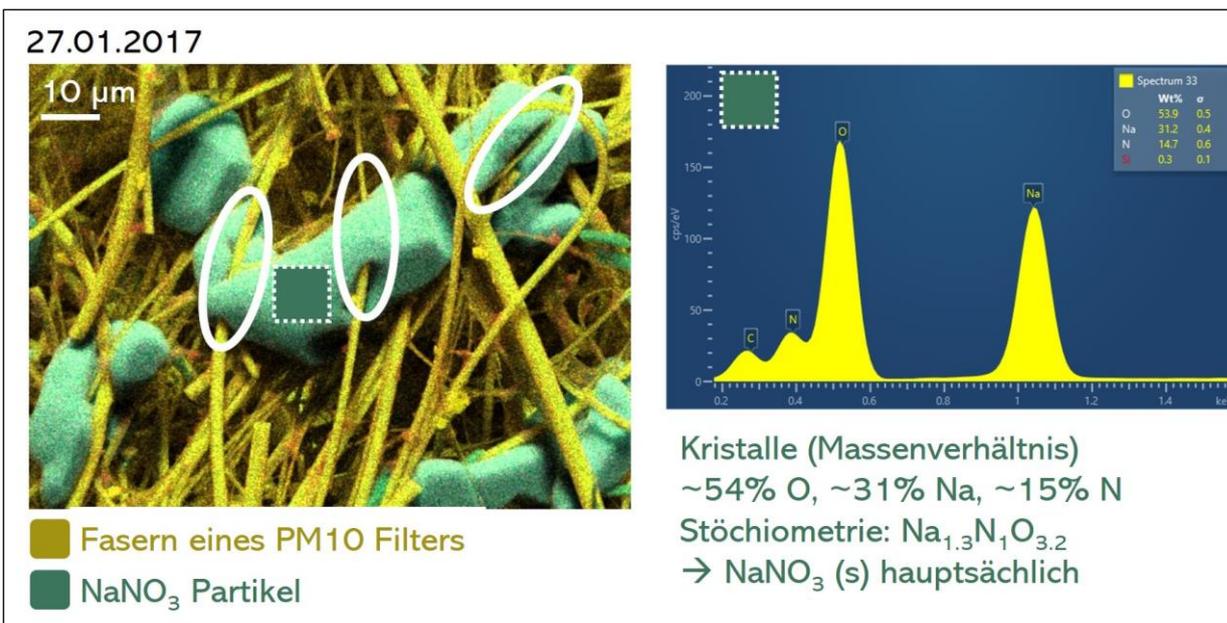


Abbildung 2:

Links: Detailaufnahme des Glasfaserfilters (27.01.2017), welche große Partikel (grün) zeigt, die im Filter eingebettet sind und einige Fasern (gelbe Farbe) umhüllen. Weiße Ovale zeigen Filterfasern, die von den großen Partikeln umhüllt sind.

Rechts: Die EDX-Analyse zeigt, dass diese Partikel Natrium (Na), Stickstoff (N) und Sauerstoff (O) enthalten.

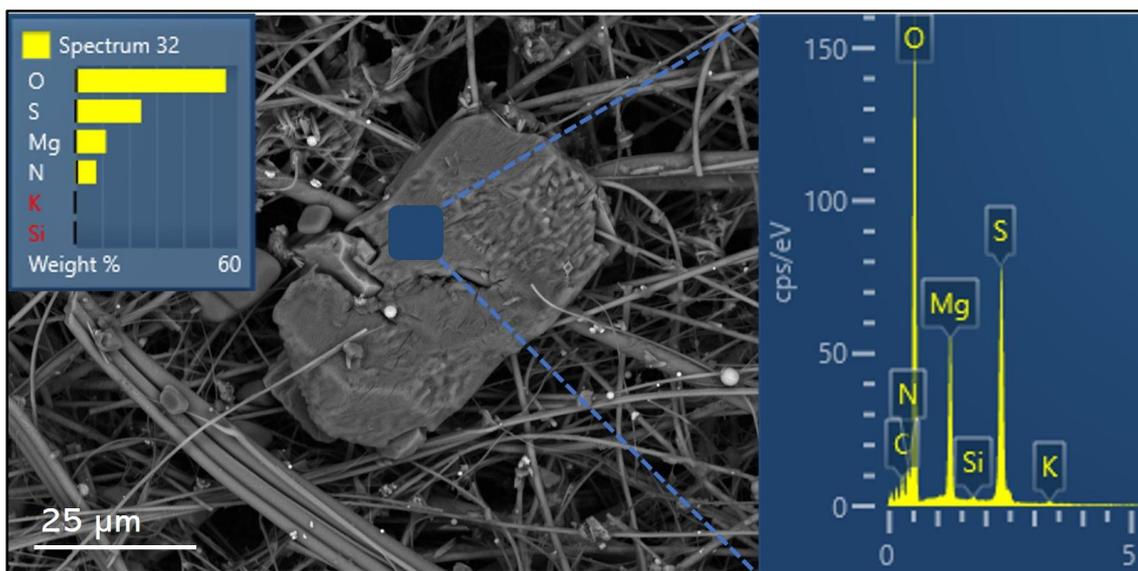


Abbildung 3: Magnesiumsulfat (MgSO₄)-Partikel, deutlich größer als 10 µm, auf einem PM10 Filter, dessen mit der gravimetrischen Methode gemessene Konzentration stark von der mit der optischen Methode ermittelten Konzentration abweicht (Filter vom 28.01.2017).

4. Interpretation und Fazit

Die Beobachtungen mit dem SEM-EDS-System zeigen, dass die Ursache für die höheren Konzentrationen bei den gravimetrischen Messungen (Digital) im Vergleich zu den Konzentrationen bei den optischen Messungen (Grimm) auf Sekundärpartikel zurückzuführen ist, die sich *in situ* auf/in den Filtern gebildet haben. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Sekundärpartikel bestehend aus NaNO_3 und einen schwächeren Anteil an MgSO_4 Partikel, die sich während der aktiven Probenahme der gravimetrischen Proben auf/in den Glasfaserfiltern gebildet haben müssen.

Das bedeutet, dass die großen Partikel ($\gg \text{PM}_{10}$), die in den Glasfaserfiltern gefunden wurden, ein Artefakt bei der Probenahme darstellen, welches zu einer Überschätzung von NaNO_3 und MgSO_4 geführt hat (für weitere Details zur Bildung dieser Partikel siehe Kapitel 5 des vollständigen Berichts).

Daher wurde die Diskrepanz zwischen den gravimetrischen und den optischen Messungen nicht durch eine unvollständige Erkennung einiger Partikel durch das optische Gerät verursacht, sondern durch die Bildung von Sekundärpartikeln während der Probenahme auf den Glasfaserfiltern, die zur Durchführung der gravimetrischen Messungen (Referenzmethode) verwendet wurden.

Der vollständige Bericht (französische Version) ist unter folgendem Link verfügbar: https://cerclair.ch/assets/pdf/Rapport-caractérisation-PM10_filtres-en-fibres-de-verre_Necker_2017-2018.pdf

Particle-Vision

Folgen Sie uns auf LinkedIn für weitere Artikel zur Luftqualitätsanalyse: <https://www.linkedin.com/company/particlevision/?viewAsMember=true>

SABRA - Kanton Genf

Folgen Sie uns unter (Nachrichten, Schadstoffkonzentrationen, Informationen, praktische Hinweise): <https://air.ge.ch>