

# Messung von Stickstoffdioxid-Immissionen mit Passivsammlern

H. Dütsch

## 1 Einleitung

Atmosphärenchemie und Luftverschmutzung sind äußerst dankbare und wichtige Unterrichtsthemen. Einerseits sind sie aktuell und zweitens kann damit sehr schön gezeigt werden, daß Umweltprobleme, zum Beispiel Sommersmog und Ozonbildung, nur mit gründlichen chemischen Kenntnissen verstanden werden können.

Besonders interessant sind für Schüler in diesem Zusammenhang natürlich eigene Luftuntersuchungen, d.h. die direkte Bestimmung der Immissionskonzentrationen einzelner Schadstoffe.

Leider sind die in der Praxis verwendeten instrumentellen Methoden (Spektralphotometrie, Chemilumineszenz) apparativ sehr aufwendig und deshalb in der Schule nicht anwendbar. Andere Methoden, z.B. die Absorption von Schadstoffen in Waschflaschen, Gasspür-Röhrchen etc. sind ebenfalls aufwendig, ungenau oder zu wenig empfindlich und meist von geringer praktischer Bedeutung.

Im folgenden werden Passivsammler für die Messung von Immissionskonzentrationen vorgestellt. Diese Methode basiert auf Arbeiten von *Palmer* 1976 [1] und ist in den letzten Jahren am Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETHZ) aufgegriffen [2], modifiziert und eingehend untersucht worden [3]. Als Alternative zu kontinuierlichen, aber teuren und punktuellen Meßverfahren finden Passivsammler zunehmende Verbreitung [4].

Passivsammler eignen sich auch geradezu ideal für den Einsatz in der Schule. Die Methode ist theoretisch gut fundiert, für die Schüler leicht verständlich und ohne großen apparativen Aufwand durchführbar. Sie liefert Resultate, die ausgezeichnet mit kontinuierlichen Meßverfahren korrelieren.

Im Rahmen von Praktika, Semester- oder Projektarbeiten lassen sich Schadstoffimmissionen in größeren Gebieten flächendeckend oder über längere Zeit mit relativ geringem Aufwand an Zeit und Material untersuchen. Dabei lassen sich z.B. Einflüsse der Witterung oder der Topographie untersuchen, Grenzwerte überwachen, etc.

Gegenwärtig stehen Passivsammler für Stickstoffdioxid, Schwefeldioxid [3], Ozon [5], Formaldehyd und Benzol/Toluol/Xylol [4] zur Verfügung.

## 2 Aufbau des Passivsammlers für Stickstoffdioxid

Es wird eine modifizierte Variante [3] des 1976 nach *Palmer* [1] eingeführten Passivsammlers für Stickstoffdioxid verwendet. Er besteht aus einem 7,47 cm langen Acrylglasröhrchen mit einem Innendurchmesser von 0,965 cm. Am einen

Ende werden mit einer dicht schließenden Kappe aus Polypropylen (Außendurchmesser ca. 17 mm) 3 Drahtgitternetze (Maschenweite ca. 0,4 mm, Drahtstärke ca. 0,2 mm) aus rostfreiem Stahl fixiert, die mit dem Adsorptionsmittel Triethanolamin (TEA) imprägniert sind. Das andere Ende wird vor und nach der Exposition mit einem Stopfen aus Polyethylen verschlossen (Abb. 1).

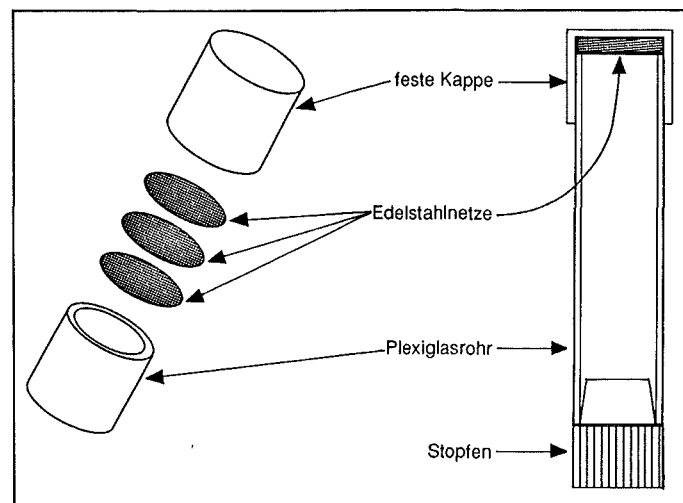


Abb. 1: Aufbau des Passivsammlers für Stickstoffdioxid

## 3 Theoretische Grundlagen des Passivsammlers

Das Prinzip der Passivsammler beruht auf der passiven Diffusion, wonach Moleküle von einem Gebiet hoher Stoffkonzentration in Richtung niedriger Konzentration wandern, so daß ein Ausgleich der Konzentrationen stattfindet. Der molare Stofffluß  $J_1$ , d.h. die Menge von Stoff 1,  $Q_1$ , die pro Zeit- und Flächeneinheit transportiert wird:

$$J_1 = \frac{Q_1}{F \cdot t} \quad (1)$$

ist nach dem 1. Fickschen Gesetz proportional zum Konzentrationsgradienten

$$J_1 = -D_{12} \cdot \frac{dc_1}{dz} \quad (2)$$

wobei  $D_{12}$  den Diffusionskoeffizienten von Stoff 1 im Medium 2 und  $z$  den Diffusionsweg bedeuten.

Wird nun die Konzentration  $c_1$  am einen Ende des Diffusionsweges durch ein geeignetes Adsorptionsmittel auf 0 reduziert, während das andere Ende der Umgebungskonzentration  $c_u$  ausgesetzt ist, wandern die Moleküle in Richtung des Adsorptionsmediums. Das bedeutet, daß in den Gleichungen (1) und (2) die Konzentration von  $c_1 = c_u$  nach  $c_1$

= 0, und der Diffusionsweg  $z$  von 0 bis  $L$  (= Röhrenlänge) integriert werden müssen

$$\int_{z=0}^{z=L} \frac{Q_1}{F \cdot t} dz = \int_{c_1=c_u}^{c_1=0} -D_{12} dc_1 \quad (3)$$

Das ergibt

$$\frac{Q_1}{F \cdot t} \cdot L = D_{12} \cdot c_u \quad (4)$$

und nach Umformung für die gesuchte Umgebungskonzentration von Stoff 1

$$c_u = \frac{L}{D_{12} \cdot F} \cdot \frac{Q_1}{t} \quad (5)$$

Auch ohne exakte Herleitung ist diese Gleichung verständlich. Es ist leicht einsehbar, daß die adsorbierte Stoffmenge  $Q_1$  proportional zur Umgebungskonzentration  $c_u$ , zum Diffusionsquerschnitt  $F$  sowie zur Meßdauer  $t$  und umgekehrt proportional zum Diffusionsweg  $L$  ist. Die Diffusionskonstante  $D_{12}$  erhält in der qualitativen Betrachtungsweise die Bedeutung einer stoffspezifischen Proportionalitätskonstante.

Für die Bestimmung der Immissionskonzentration von Stickstoffdioxid eignet sich als Adsorptionsmittel Triethanolamin (TEA), das mit Stickstoffdioxid einen selektiven, stabilen Komplex bildet (Abb. 2).

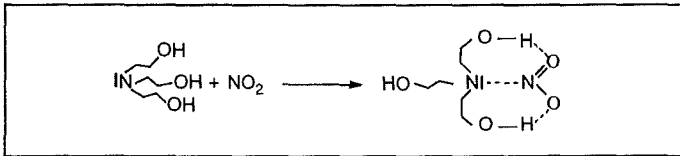


Abb. 2: Komplexierung von Stickstoffdioxid durch Triethanolamin

Dieser Komplex kann in saurem Milieu gespalten und die während der Zeit  $t$  adsorbierte Menge Stickstoffdioxid anschließend z. B. nach *Saltzman* als Azofarbstoff spektralphotometrisch bestimmt werden.

Damit sind bei Verwendung der beschriebenen Adsorptionsröhren alle Größen bekannt, um die Immissionskonzentration von Stickstoffdioxid nach (5) zu berechnen:

- $F$  = Diffusionsquerschnitt =  $0,7314 \text{ cm}^2$
- $L$  = Diffusionsweg =  $7,47 \text{ cm}$
- $D_{12}$  = Diffusionskoeffizient von  $\text{NO}_2$  in Luft bei  $21^\circ \text{C}$  und  $1 \text{ atm} = 0,154 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  [1]
- $t$  = Adsorptionszeit in Stunden
- $Q_1$  = adsorbierte Menge  $\text{NO}_2$  in nmol

Die so erhaltene Konzentration von Stickstoffdioxid in  $\text{nmol/cm}^3$  läßt sich unter Zusammenfassung der konstanten Größen in die gebräuchliche Einheit  $\mu\text{g/m}^3$  umrechnen:

$$c_u = 847 \frac{Q_1}{t} \quad (6)$$

#### 4 Ein Beispiel

Abb. 3 zeigt Resultate einer Schülerarbeit an der Kantonschule Zürich Oerlikon. Es wurde ein Gebiet der Autobahn-Nordumfahrung N20 der Stadt Zürich während einer Woche

(24. bis 30. August 1991) untersucht. Die Autobahn führt durch schwach besiedeltes, vorwiegend landwirtschaftlich genutztes Gebiet. In nördlicher Richtung des Autobahnan schlusses liegt das Naturschutzgebiet Katzenssee in südlicher Richtung die Siedlung Zürich-Unteraffoltern. Quer zur Autobahn verläuft die ebenfalls sehr verkehrsreiche Wehntalerstraße, eine Hauptausfallachse aus der Stadt Zürich in nordwestliche Richtung. Ziel der Arbeit war es, einerseits die Immissionskonzentrationen von Stickstoffdioxid entlang der beiden Verkehrsachsen, andererseits die Auswirkungen auf das benachbarte Naturschutzgebiet und das Wohngebiet Unteraffoltern zu untersuchen.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, zeigen die Resultate unter Berücksichtigung der topographischen und der meteo-

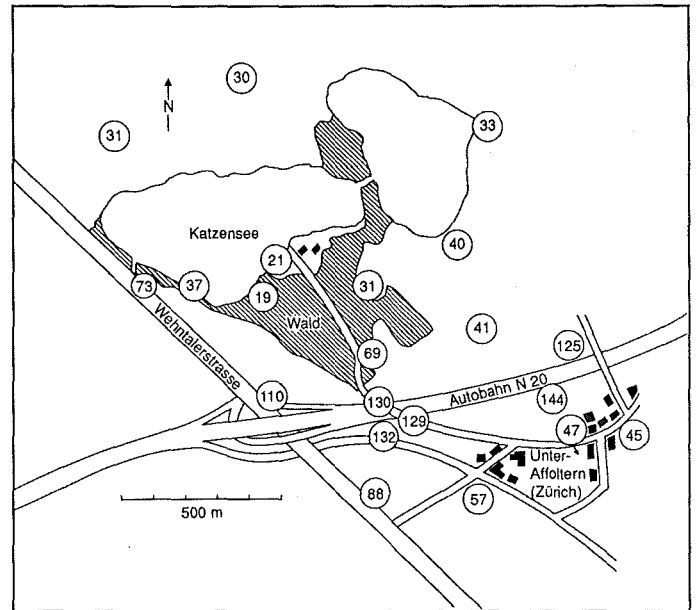


Abb. 3: Stickstoffdioxid-Konzentrationen im Bereich der Nordumfahrung von Zürich (in  $\mu\text{g/m}^3$ )

rologischen Verhältnisse (schwache Südwestwinde, keine Niederschläge) deutlich, daß die Stickstoffdioxid-Werte im Bereich der Autobahn massiv über dem in der Schweiz gültigen Jahresmittelwert von  $30 \mu\text{g/m}^3$  lagen, daß dieser Wert aber auch in den angrenzenden Gebieten an den meisten Meßstellen überschritten wurde, daß aber bereits relativ schmale Waldstücke die Stickstoffdioxid-Emissionen weitgehend absorbieren. Abb. 4 zeigt das zur Meßstelle 129  $\mu\text{g/m}^3$  gehörige Meßprotokoll.

### 5 Experimenteller Teil

#### 5.1 Vorbereitung der Passivsammler [3]

Alle Kunststoffbestandteile der zerlegten Passivsammler werden mit heißem Wasser gründlich gewaschen, mit dest. Wasser dreimal gespült und über Nacht im Trockenschrank bei  $65^\circ \text{C}$  getrocknet. Danach werden sie zur Aufbewahrung in luftdicht schließenden Minigrip®-Beuteln verpackt. Die Drahtgitter aus rostfreiem Stahl werden mit heißem Wasser und Abwaschmittel gewaschen und mit dest. Wasser dreimal gut gespült. Dann werden sie mit Ethanol (leichtentzündlich, F) gespült und drei Stunden bei  $120^\circ \text{C}$  getrocknet. Die gereinigten Drahtgitter werden in gut verschließbaren Flaschen aufbewahrt.

Die Präparation der Passivsammler soll an einem Ort möglichst geringer Stickstoffdioxid-Belastung erfolgen. Zum Imprägnieren der Drahtnetze werden diese in eine Lösung aus einem Teil Triethanolamin in 7 Teilen Aceton (leichtentzündlich, F) getaucht und zum Verdampfen des Lösungsmittels für 10 Minuten einzeln auf Kleenex®-Tüchlein ausgelegt. Dann werden mit einer Pinzette jeweils drei Drahtnetze in eine Bodenkappe gelegt, das Plexiglasröhrchen mit Stopfen aufgesetzt und mit einem Gummihammer in die Kappe geschlagen. Es ist darauf zu achten, daß alle Drahtnetze möglichst gleich behandelt werden, da diese schon während des Verdampfens des Lösungsmittels Stickstoffdioxid aufnehmen, was zu hohen Blindwerten führen kann. Die fertigen Passivsammler werden luftdicht in Minigrip®-Beuteln

Meßprotokoll	
Ort:	Autobahnbrücke N 20 Zürich Affoltern
Code:	10a, 10b.
Exposition:	
Beginn:	24. Aug. 1991, 13.00
Ende:	30. Aug. 1991, 13.00
Dauer:	168 Stunden
Auswertung:	Samstag, 7. 9. 1991
Absorption:	a: 0.523 b: 0.540
[NO <sub>2</sub> ] (µg/m <sup>3</sup> ):	a: 127 b: 131
[NO <sub>2</sub> ] (µg/m <sup>3</sup> ):	129
Bemerkung:	Messung 5 m über Fahrspur Richtung Seebach

Abb. 4: Meßprotokoll der Meßstelle 129 µg/m<sup>3</sup>

verpackt und können vor Gebrauch im Kühlschrank bis 4 Monate gelagert werden.

## 5.2 Durchführung der Messung [7]

Es empfiehlt sich, pro Meßstelle zwei (evtl. sogar drei) Passivsammler einzusetzen, damit Ausreißer eliminiert werden können. Die Passivsammler werden senkrecht, mit der Öffnung nach unten, frei anströmbar aufgehängt. Zum Schutz vor Regen (Tropfen am Röhrchenende würden die Geometrie verändern und damit die Messung verfälschen) eignen sich zum Beispiel leere Joghurtbecher, in denen die Sammler mit doppelseitigem Klebband befestigt werden.

Normalerweise werden die Sammler in einer Höhe von zwei bis drei Metern, nicht unmittelbar an Hauswänden, sondern an Pfählen, Kandelabern, etc. angebracht. Zu stark befahrenen Straßen soll die Meßstelle einen seitlichen Abstand von 3 bis 5 m haben. In der Regel beträgt die Expositionszeit 7 Tage (168 Std.), kann aber bei vermuteter hoher Belastung auf z. B. 24 Stunden reduziert werden, so daß der Tagesmittelwert (Grenzwert in der Schweiz 80 µg/m<sup>3</sup>) erfaßt werden kann. Die Passivsammler sollen für Unbefugte nicht leicht zu erreichen sein, evtl. kann ein Hinweis über den Zweck der Messung angebracht werden. Mit Vorteil werden während der Meßdauer auch meteorologische Daten wie Wind, Temperatur, Niederschläge, etc. festgehalten.

## 5.3 Analytische Stickstoffdioxid-Bestimmung

Das adsorbierte Stickstoffdioxid wird in saurem Medium mit Sulfanilsäure (mindergiftig, Xn) und N-(1-Naphthyl)-ethylendiamin-dihydrochlorid (NEDA) zu einem Azofarbstoff umgesetzt (Saltzman-Reaktion), der spektralphotometrisch bei 540 nm bestimmt werden kann. Für alle Lösungen wird vollentsalztes Wasser verwendet, das zusätzlich durch Destillation über Kalilauge und Kaliumpermanganat gereinigt wurde (= bidest. Wasser). Folgende Lösungen werden hergestellt:

**Lösung A:** 20 g Sulfanilsäure (Merck z. A.) (mindergiftig, Xn) werden in 50 ml o-Phosphorsäure (Merck, z. A. 85 %) und ca. 400 ml bidest. Wasser unter Erhitzen gelöst und auf 2000 ml aufgefüllt.

**Lösung B:** 141,6 mg N-(1-Naphthyl)-ethylendiamin-dihydrochlorid (Merck, z. A.) werden in 50 ml bidest. Wasser gelöst und auf 100 ml verdünnt.

**Farbreagenz:** Lösungen A und B werden gemischt und über Nacht stehen gelassen. Dieses Reagenz ist, im Dunkeln und im Kühlschrank aufbewahrt, 2 Monate haltbar.

**Nitritstandards:** In einem 100-ml-Meßkolben werden 172,5 mg Natriumnitrit (giftig, T; brandfördernd, O) (Merck, z. A.) in bidest. Wasser gelöst. Davon werden 50 ml mit bidest. Wasser auf 500 ml verdünnt. Jeweils x ml dieser verdünnten Lösung werden mit bidest. Wasser auf 50 ml aufgefüllt (x = 0,5, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50) und ergeben die Standardlösungen S<sub>x</sub>. In 20 µl dieser Lösung sind jeweils x nmol Nitrit enthalten. Diese Standards sind im Kühlschrank 1 Monat haltbar.

Zur Analyse der Passivsammler werden 2 ml Farbreagenz direkt in den Passivsammler gegeben. Der Sammler wird wieder verschlossen, von Hand geschüttelt oder besser mit einem Vibromischer gut gemischt, um alles adsorbierte Stickstoffdioxid sofort in Lösung zu bringen. Nach 15 bis 30 Minuten Wartezeit wird die nun rotviolette Lösung in die Meßküvette (Schichtdicke 10 mm) des Spektralphotometers transferiert. Mit Vorteil werden Halbmikroküvetten verwendet, so daß mit der Hälfte der Lösung die Zelle gespült werden kann. Die Absorptionsmessung erfolgt bei 540 nm gegen Wasser.

Falls kein Spektralphotometer zur Verfügung steht, ist eine Auswertung durch visuellen Vergleich der Farbtintensitäten von Probe und Standardlösungen ebenfalls möglich, allerdings mit geringerer Genauigkeit.

Zur Aufnahme einer Eichgeraden werden in einem kleinen Reagenzglas 2 ml Farbreagenz vorgelegt und mit einer Mikropipette 20 µl der Standardlösung S<sub>x</sub> zugegeben. Die spektralphotometrische Messung erfolgt wie oben beschrieben.

Im Bereich  $0 \leq Q_1 \leq 26$  nmol ist die Eich-Kurve sehr gut linear und die Absorption A folgt der Beziehung

$$A = 0,0017 + 0,0207 \cdot Q_1 \quad (6)$$

(Mittelwert aus mehreren Bestimmungen), wobei

$$Q_1 = \text{Menge NO}_2 \text{ bzw. NO}_2^- \text{ pro 2 ml (in nmol)} \quad (7)$$

Nach Gleichung (6) entspricht dieser lineare Bereich bei einer Expositionsdauer von 7 Tagen einer Stickstoffdioxid-Konzentration von 0 bis 131 µg/m<sup>3</sup>.

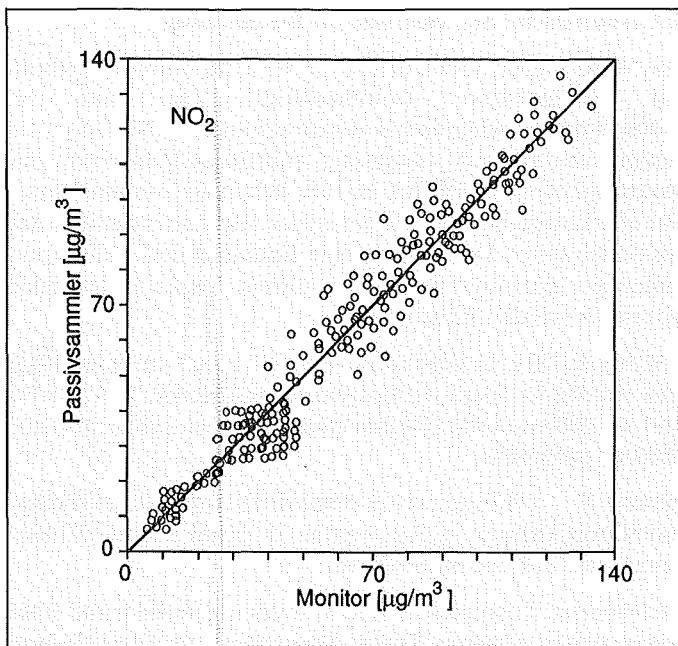


Abb. 5: Vergleich der Meßwerte Passivsammler/Monitor [3]

## 6 Zuverlässigkeit der Methode

Eine ausführliche Untersuchung von Störeinflüssen ist in [3] enthalten. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Passivsammler sowohl in Labor- wie auch in Feldversuchen weder von anderen Schadstoffen (Stickstoffmonoxid, Ozon, Schwefeldioxid, etc.) noch durch Witterungseinflüsse (Regen, Temperatur, Wind) gestört werden. Auch die Übereinstimmung mit kontinuierlich messenden Stationen ist ausgezeichnet, wie eine Vielzahl von Vergleichsmessungen in Abb. 5 eindrücklich zeigt.

## 7 Bezugsquellen

Die Passivsammler können leicht selber hergestellt werden, wobei geringe Abweichungen von den in Kapitel 2 angegebenen Massen keine Rolle spielen.

Unpräparierte Passivsammler für Stickstoffdioxid (Röhrchen, 3 Drahtnetze, Bodenkappe und Deckel) können in Einheiten von 50 Stück zum Preis von sFr. 2.50/Stück bezogen werden bei: Eidgenössische Technische Hochschule, Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie, Clausiusstr. 21, CH-8092 Zürich.

Die Passivsammler lassen sich nach Reinigung (vgl. 5.1) beliebig oft verwenden.

## Literatur

- [1] E. D. Palmes, A. F. Gunnison, J. DiMatto und C. Tomczyk, Personal sampler for nitrogen dioxide. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **37**, 570–577 (1976)
- [2] M. Hangartner, Passivsammler für Immissionsmessungen — Forschungsschwerpunkte am Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie ETHZ, 1990
- [3] P. A. Burri, Passivsammler für die Messung von Stickstoffdioxid- und Schwefeldioxid-Immissionen. Diss. ETH Nr. 8961, 1989
- [4] M. Hangartner, Aktuelle Aufgaben der Meßtechnik in der Luftreinhaltung. VDI Berichte 833, 1990
- [5] Ch. Monn, Entwicklung eines Passivsammlers für die Messung von Ozonimmissionen. Diss. ETH Nr. 8939 (1989)
- [6] M. Hangartner et al., Vergleich von Ozon-Passivsammlern mit kontinuierlichen Meßgeräten. *Umwelttechnik* **4** (1990)
- [7] M. Hangartner, Empfehlungen zur Messung und Beurteilung von Stickstoffdioxid-Immissionen mit der Passivsammlermethode. Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie ETHZ, 1988

## Anschrift des Verfassers:

Dr. Hansrudolf Dütsch, Kantonsschule Freudenberg, Gutenbergstr. 15, CH-8002 Zürich (Schweiz)

# Quantitative Bestimmung von Formaldehyd in der Innenraumluft

T. Salthammer

## 1 Zur Problematik von Formaldehyd

Formaldehyd ist ein farbloses, stechend riechendes Gas mit der Summenformel  $H_2CO$  und hat eine große Bedeutung als chemischer Grundstoff für zahlreiche Anwendungen. Formaldehyd dient in vielen Konsumprodukten als Konservierungsmittel und findet vor allem als Bestandteil von Klebstoffen (Harnstoff-, Phenol- und Melaminharze) bei der Herstellung von Span- und Faserplatten Verwendung [1].

Durch ihre vielfältige Verbreitung gehört die Substanz zu den bedeutendsten und bestuntersuchten Stoffen im Innenraumbereich.

Formaldehyd wirkt auf Atmungsorgane, Augen und Schleimhäute lokal reizend und kann schon bei einmaliger Exposition eine Sensibilisierung auslösen. Der MAK-Wert beträgt 0,5 ppm, in der MAK-Liste wird die Substanz als Stoff mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potential geführt (III B) [2]. Das toxikologische Potential