Texte
28/04
ISSN
0722-186X

Qualitätssicherungs-handbuch des UBA-Messnetzes

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 756
Telefax: 030/8903 2285
Internet: http://www.umweltbundesamt.de
Internet Messnetz:
http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/mbm

Redaktion: Fachgebiet II 5.6
Dr. Klaus Nienerowski

Berlin, Juni 2004

Inhaltsverzeichnis

Kap		Seite
1	Ziele des Qualitätsmanagements im Messnetz des Umweltbundesamtes ……....	4
2	Organisation und Aufgaben	
2.1	Die Struktur des Messnetzes und seine Einbindung in die Organisatonsstruktur des Umweltbundesamtes.....…...	6
2.2	Das Messprogramm des Messnetzes	7
2.3	Die Messstellennetz des UBA-Messnetzes	10
2.3.1	Das Container-Messnetz	11
2.3.2	Die Messstelle Brotjacklriegel	31
2.3.3	Die Messstelle Deuselbach	37
2.3.4	Die Messstelle Neuglobsow	44
2.3.5	Die Messstelle Schauinsland	51
2.3.6	Die Messstelle Schmücke	61
2.3.7	Die Messstelle Waldhof	66
2.3.8	Die Messstelle Westerland	73
2.3.9	Die Messstelle Zingst	79
2.3.10	Die GAW-Station Zugspitze	85
2.3.11	Die Betriebszentrale des Messnetzes	91
2.3.12	Die Datenzentrale des Messnetzes	94
2.3.13	Das Zentrallabor des Messnetzes	97
2.3.14	Das Depositionsmessnetz	102
2.4	Aufgabenverteilung, Zuständigkeiten und Informationsfluss im Messnetz (Logistik-Papier)	107
3	Standardbetriebsanweisungen	
3.1	Standardbetriebsanweisungen für kontinuierliche Messungen von Luftschadstoffen	
3.1.1	Das automatische Messsystem	120
3.1.2	Kontinuierliche Messung von SO_2	123
3.1.3	Kontinuierliche Messung von O_3	126
3.1.4	Kontinuierliche Messung von NO / NO_2	130
3.1.5	Kontinuierliche Messung von Schwebstaub	134
3.1.5-1	Kontinuierliche Messung von PM 10	137
3.1.6	Kontinuierliche Messung von CO_2 (IR)	145
3.2	Standardbetriebsanweisung für die Kalibrierung automatischer Luftschadstoffmessungen	153

Kap		Seite
3.2a	Qualitätssicherung der Transferstandards	165
3.3	Standardbetriebsanweisungen für Quasikontinuierliche und diskontinuierliche Messungen von Gasen	
3.3.1	Quasikontinuierliche Messungen (GC) von CH_4, N_2O und CO_2	170
3.3.2	Quasikontinuierliche Messungen von PAN 8in Vorbereitung)	
3.3.3	Diskontinuierliche Messungen von VOC (Aktivkohleröhrchen)	179
3.3.4a	Diskontinuierliche Messungen von VOC (Kanisterprobenahme)	192
3.3.4b	VOC-GC-Analyse	196
3.3.4c	VOC-Kanisterreinigung	212
3.3.5	GC-Klimagasanalyse von CH_4 N_2O, CO_2, SF_6	222
3.3.6a	Probenahme zur Bestimmung von Carbonylen	237
3.3.6b	Bestimmung von Carbonylen mit HPLC	244
3.4	Analyse von Schwefel im Schwebstaub	258
3.5	Analyse (AAS) von Kationen im bulk- Niederschlag	267
3.6	Ionenchromatographische Analysen	
3.6.0	Analyse (IC) von Anionen im bulk-Niederschlag.....	276
3.6.1	Probenahme bulk-Niederschlag (in Vorbereitung)	
3.6.2	Analyse (IC) von Kationen im bulk-Niederschlag, Oberflächen-wasser,Sickerwasser und Grundwaser	284
3.6.3	Analyse (IC) von Anionen im bulk-Niederschlag, Oberflächen-wasser, Sickerwasser und Grundwasser	295
3.6.4a	Probenahme wet only zur Bestimmung der Hauptionen	307
3.6.4b	Analyse (IC) von Kationen und Anionen im wet_only-Niederschlag (nach IfE-SOP)	
3.6.5	Analyse (IC) von Kationen und Anionen im Schwebstaub	312
3.7	Analyse von NH_4 im Niederschlag	319
3.8	Bestimmung von Spurenmetallen	
3.8a	Probenahme zur Bestimmung von Spurenmetallen im Niederschlag mit automatischem Niederschlagssammler. NSA 181/KD	327
3.8b	Analyse (AAS) von Schwermetallen im Schwebstaub und Niederschlag (nicht mehr im Analysenprogramm).....	
3.8c	Analyse (ICP-MS) von Schwermetallen im Schwebstaub und Niederschlag	334
3.9	Bestimmung von Gesamtquecksilber	
3.9a	Probenahme zur Bestimmung von Gesamtquecksilber im Nieder-schlag mit automaischem Niderschlagssammler ARS 721	355
3.9b	Analyse von Quecksilber im Niederschlag (Atomfluoreszenzspektrometrie)	362

Kap		Seite
3.10	Analyse von SO_2 in der Luft (TCM-Verfahren)	381
3.11	Analyse von NO_2 in der Luft (Saltzman-Verfahren)	390
3.12	Analyse von NO_2 in der Luft mit imprägnierten Fritten	397
3.13	Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit im Niederschlag	407
3.14	Messung des pH-Wertes im Niederschlag	415
3.15	Bestimmung der Schwebstaubkonzentration durch Wägung	425
3.16	Meteorologische Messungen	438
3.17	Messung der ultravioletten Strahlung (BfS-SOP)	
3.18	Bestimmung von Chlorpestiziden, PCB, PAK	
3.18a	Probenahme zur Bestimmung von Chlorpestiziden, PCB, PAK (wet- only) mit Niederschlagssammler NSA KD 181 (UBA-II3.5-SOP) ..	444
3.18b	Analyse von PAK mit HPLC	448
3.18c	Analyse von PCB und Chlorpestiziden mit GC-MS	466
3.19	Zentrale Kontrolle, Aufbereitung und Archivierung der Mess- und Analysendaten	480
3.20	Kalibrierung von Gasvolumenzählern	496
3.21	Bestimmunng von Luftinhaltstoffen mit imprägnierten Filtern	
3.21a	Probenahme mit imprägnierten Filtern	499
3.21b	Analyse (IC) von imprägnierten Filtern auf Sulfat, Nitrat, Schwefeldioxid, Salpetersäure	515
3.21c	Analyse (FIA) von imprägnierten Filtern auf Ammoniak und Ammonium	525

1. Ziele des Qualitätsmanagements im Messnetz des Umweltbundesamtes

Die potentiell großen Auswirkungen umweltpolitischer Entscheidungen mit teils gravierenden ökonomischen Konsequenzen erfordern eine hohe Qualität der Daten, auf denen diese Entscheidungen basieren. Dem Umweltbundesamt kommt in diesem Rahmen als zentrale Umweltbehörde des Bundes und wissenschaftliche Institution zur Beratung des Bundesumweltministeriums eine große Verantwortung zu. Es ermittelt, beschreibt und bewertet den Zustand der Umwelt, um Beeinträchtigungen von Mensch und Umwelt möglichst frühzeitig und umfassend zu erkennen und entwirft im Rahmen der Resortaufgaben fachliche Konzepte zur Verbesserung der Umweltsituation.

Innerhalb des Umweltbundesamtes besteht die Aufgabe des Messnetzes darin, die großräumige Immissionssituation und die Wirksamkeit von Sanierungsmaßnahmen zur Verbesserung der Luftqualität im Background zu erfassen und erforderliche Daten für die tägliche Politikberatung und für langfristige Konzeptionen zur Luftreinhaltung bereitzustellen.. Hinzu kommen Messverpflichtungen zur Überwachung der Einhaltung internationaler Abkommen und Protokolle; so die Realisierung des Messprogrammes von EMEP zur Erfassung der großräumigen Luftverunreinigungen und des grenzüberschreitenden Ferntransportes von Luftschadstoffen, von HELCOM / OSPARCOM zur Überwachung des Eintrages von Luftschadstoffen in die Randmeere und von GAW zur atmosphärischen Messung klimawirksamer Luftverunreinigungen, die gleichfalls durch die Erfassung langfristiger Trends die Einhaltung international vereinbarter Schritte zur Luftreinhaltung kontrollieren helfen.

Die Gewährleistung einer hohen Messdatenqualität erfordert im Messnetz ein Qualitätsmanagementsystem, dass alle die Qualität der Daten beeinflussenden Tätigkeiten mit dem Ziel erfasst und steuert, die Arbeitsabläufe zu optimieren und die Qualitätsforderungen zu erfüllen. Das Qualitätsmanagement ist in diesem Sinne ein komplexes System organisatorischer, technischer und personeller Maßnahmen. Es beinhaltet die Festlegung konkreter Zuständigkeiten für die einzelnen Messungen und Analysen sowie die Qualifizierung und ständige Weiterbildung des Personals für die zugewiesenen Aufgaben. Darüber hinaus ist die detaillierte schriftliche Fixierung aller Arbeitsabläufe in Standardbetriebsanweisungen und deren ständige Aktualisierung sowie die Durchsetzung dieser Anweisungen in der praktischen Arbeit eine wesentliche Voraussetzung, um die geforderten Qualitätsziele zu erreichen.

Das Qualitätsmanagementsystem des Messnetzes ist mit seinen Festlegungen, Aufgaben und Zielen im QS-Handbuch dokumentiert. Das QS-Handbuch dient der Durchsetzung der Gesamtheit aller Maßnahmen zur Gewährleistung einer hohen Qualität der Immissionsmessungen., die sich in der Vergleichbarkeit und Rückführbarkeit der Messergebnisse zeigt.

Kernstück des QS-Handbuches sind die Standardbetriebsanweisungen, in denen alle Arbeitsschritte - beginnend von der Probenahme über die Analyse, Kalibrierung und Messung bis zur Auswertung und Archivierung der Daten sowie der Wartung der Anlagen – sehr detailliert festgeschrieben sind, um systematische Fehler durch die Arbeitsweise des Einzelnen auszuschließen. In einem über die ganze Bundesrepublik verteilten Messnetz mit 9 personell besetzten Messstellen und 14 automatisch arbeitenden Messcontainern kommt diesen Standardbetriebsanweisungen für die Durchsetzung der Qualitätsanforderungen und vergleichbarer, nachvollziehbarer Mess- und Analysenabläufe an allen Messstellen eine sehr große Bedeutung zu.

Mit dem QS-Handbuch werden - ausgehend von der vorliegenden Qualifikationsstruktur des Personals an den Messstellen und den Labors - gemäß den Grundsätzen des Qualitätsmanagements genau die Zuständigkeiten für die einzelnen Messungen und Analysen und die Verantwortlichkeiten für die Weiterentwicklung der Messprogramme und Analysenvorschriften zugewiesen. Jeder Mitarbeiter kennt damit seine persönliche Verantwortung für die Qualität der Messergebnisse und ist aufgefordert, aktiv an der Weiterentwicklung und Verbesserung des Qualitätsmanagements mitzuwirken.

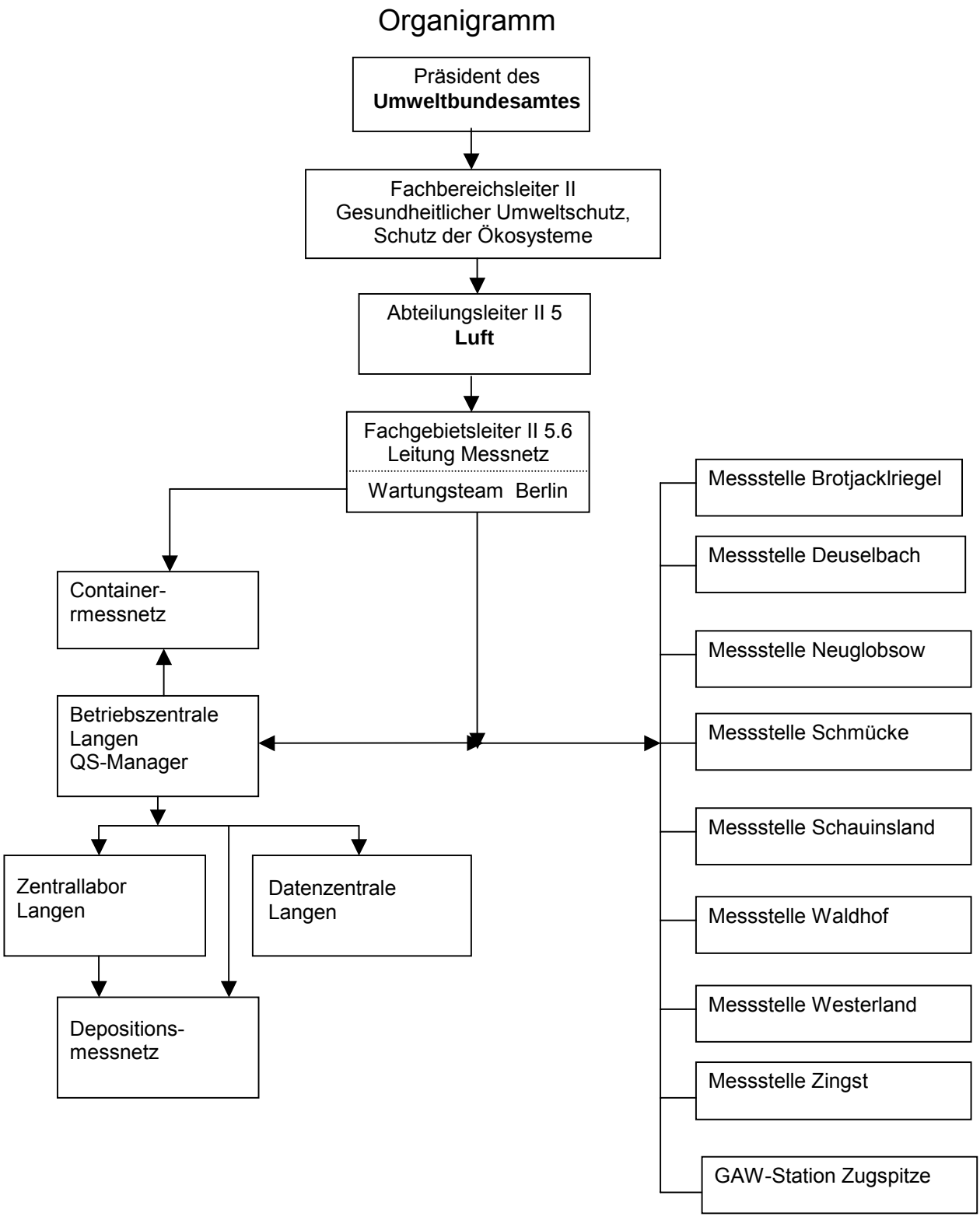
In den im QS-Handbuch befindlichen Stationsbeschreibungen werden darüber hinaus auch die räumlichen Gegebenheiten der Messstellen und die apparativtechnische Basis für die Mess- und Analysenprogramme dargestellt, so dass mit dieser Dokumentation gemäß ISO EN 17 025 gleichzeitig die wesentlichen Nachweise über die Erfüllung der allgemeinen Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien erbracht werden.

Literatur

1 DIN EN ISO 9000 Qualitätsmanagementsysteme - Grundlagen und Begriffe

2 DIN EN ISO 17025 Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien

2. 1 Die Struktur des Messnetzes und seine Einbindung in die Organisationsstruktur des Umweltbundesamtes



2.2 Das Messprogramm des Messnetzes

2.2.1 Mess- und Analysenprogramm der Messstellen

	Messstelle								
Messung, Probenahme, Analyse	**BRO**	**DEU**	**NGL**	**SC**	**SM**	**WA**	**WES**	**ZN**	**ZSP**
Kontinuierl. Messung $SO_2/NO_x/O_3$	**X**	**X**	**X**	**X +CO**	**X**	**X**	**X**	**X**	**X +CO**
Quasikont. Messung Quecksilber						**X**		**X**	
Quasikont. Messung CO_2 (IR)	**X**		**X**	**X**			**X**		**X**
GC-Analyse CO_2 / CH_4		**X**	**X**		**X**			**X**	**CH_4**
GC Klimagase CO_2 / CH_4 N_2O /SF_6				**X**					**X**
GC-Analyse PAN				**X**		**X**		**X**	**X**
Probenahme NO_2 Imprägnierte Fritten	**X**	**X**	**X**	**X**	**X**	**X**	**X**	**X**	
Analyse (FIA) NO_2 (imprägnierte Fritten	**X**								
Probenahme VOC's (Kanister)	**X**				**X**	**X**		**X**	**X**
GC-Analyse VOC's Zentr. Analytik f. BRO, SM, WAL, ZN, ZSP					**X**				
Probenahme KW/HKW Adsorptionsröhrchen		**X**		**X**					**X**
GC-Analyse KW/FCKW Zentr. Analytik f. DEU, SC, ZSP		**X**							
Probenahme Aldehyde /Ketone (Adsorptionskartusche) (Analyse UBA- II3.6)	**X**				**X**	**X**		**X**	**X**
Probenahme Filterpack		**X**	**X**	**X**			**X**	**X**	
Analyse Filterpack (Zentr. Analytik) -FIA: NH_4^+, NH_3 -IC:SO_2, $SO_4^{2+}HNO_3NO_3^-$				**X** **X**					
Kontinuierl. Messung Schwebstaub - PM10 - PM 1	**X**	**X**	**X**	**X**	**X**	**X** **X**	**X**	**X**	
Probenahme Schwebstaub (Digitel) -PM10 -PM 2,5 -PM 1 Massenbestimmung (Analysen auf Hauptionen u. Spurenmetalle im Zentrallab.Langen	**X**	**X** **X**	**X**	**X** **X**	**X**	**X** **X** **X**	**X**	**X**	
▼	**BRO**	**DEU**	**NGL**	**SC**	**SM**	**WA**	**WES**	**ZN**	**ZSP**

BRO = Brotjacklriegel **SC** = Schauinsland **WES** = Westerland
DEU = Deuselbach **SM** = Schmücke **ZN** = Zingst
NGL = Neuglobsow **WA** = Waldhof **ZSP** = Zugsapitze

Tabelle: Mess- und Analysenprogramm - Fortsetzung

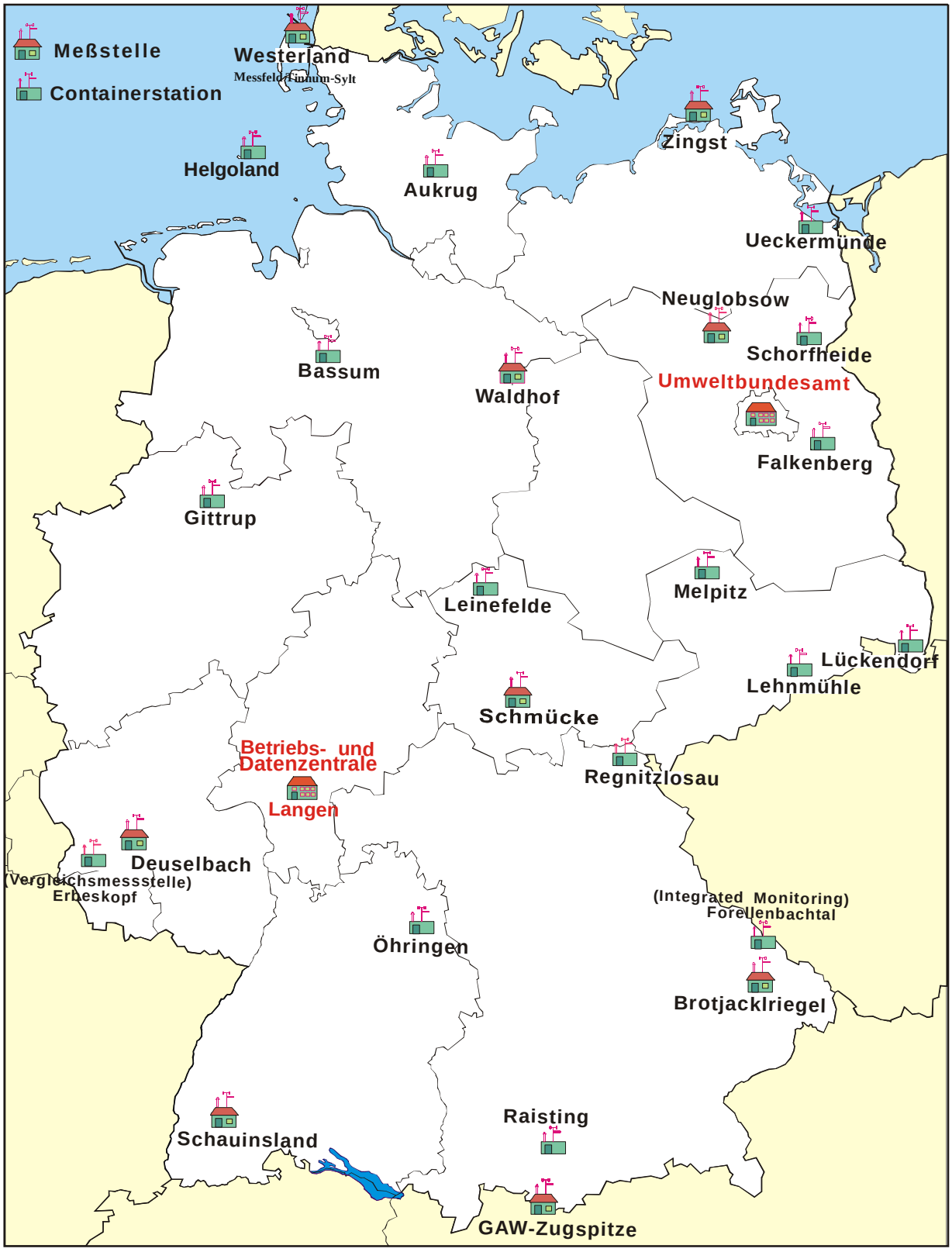
	Messstelle								
Messung, Probenahme, Analyse	**BRO**	**DEU**	**NGL**	**SC**	**SM**	**WA**	**WES**	**ZN**	**ZSP**
Probenahme Niederschlag wet only (Wochenproben) (Analyse Hauptionen im IFE Leipzig)	X	X	X	X	X	X	X	X	
Probenahme Niederschlag (4xbulk) (Tagespr. Bei Niederschlagsereignis) Bestimmung pH u. Leitfähigkeit (Anal. Hauptionen Zentrallab.Lan.)		X				X			
Probenahme Schwermetalle i Nschlg wet only Wochenproben (Analyse im Zentrallabor Langen)		X		X	X	X	X	X	
Probenahme Gesamt-Hg im Nschlg. wet only Wochenproben (Analyse im Zentrallabor Langen)						X	X	X	
Probenahme Organopestizide (PCB's, PAK, Chlorpestizide) Monatsproben, wet only (Analyse UBA-Wasserlabor)							X	X	
Meteorologische Messungen	X	X	X	X	X	X	X	X	
Probenahme Integrated Monitoring pH- u. Leitfähigkeitsmessungen			X						
UV(B)- Strahlungsmessung (+Dach Langen)				X				X	
Messung der spektralen opt. Dicke (f. DWD)								X	
Probenahme CO_2 / CH_4/ N_2O /SF_6 Flask-Sammler Momentprobe 1x/W (Analyse Uni,Heidelberg)				X					
Probenahme C^{14}-Bestimmung 14-Tagepr. Waschflkasche (Analyse Uni,Heidelberg)				X					
Probenahme Radioaktivität im Nschlg. Tagesprobe. bei Regen) (f. DWD)				X		X			
Messungen Wasserhaushaltsprogramm(Brdbg.)			X						
	BRO	**DEU**	**NGL**	**SC**	**SM**	**WA**	**WES**	**ZN**	**ZSP**

BRO = Brotjacklriegel
DEU = Deuselbach
NGL = Neuglobsow
SC = Schauinsland
SM = Schmücke
WA = Waldhof
ZN = Zingst
ZSP = Zugsapitze

2.2.2 Automatische Messungen im Containermessnetz

	Gase Kontinuierl Messung von $SO_2/NO_x/O_3$	Schwebstaub registrierend PM 10	Meteorologie	Bemerkungen
Aukrug	X	X	X	
Bassum	X	X	X	
Erbeskopf	X	X	X	
Falkenberg	X	X	X	
Gittrup	X	X	X	
Helgoland	X	X	X	
Leinefelde	X	X	X	
Lehnmühle	X	X	X	
Lückendorf	X	X	X	
Melpitz	X	X	X	
Öhringen	X	X	X	
Raisting	X	X	X	
Regnitzlosau	X	X	X	
Schorfheide	X	X	X	Zusätzlich 1x Digitel PM10, Tagesproben
Ueckermünde	X	X	X	

2.3 Die Messstellen des UBA-Messnetzes



2.3.1 Das Containermessnetz

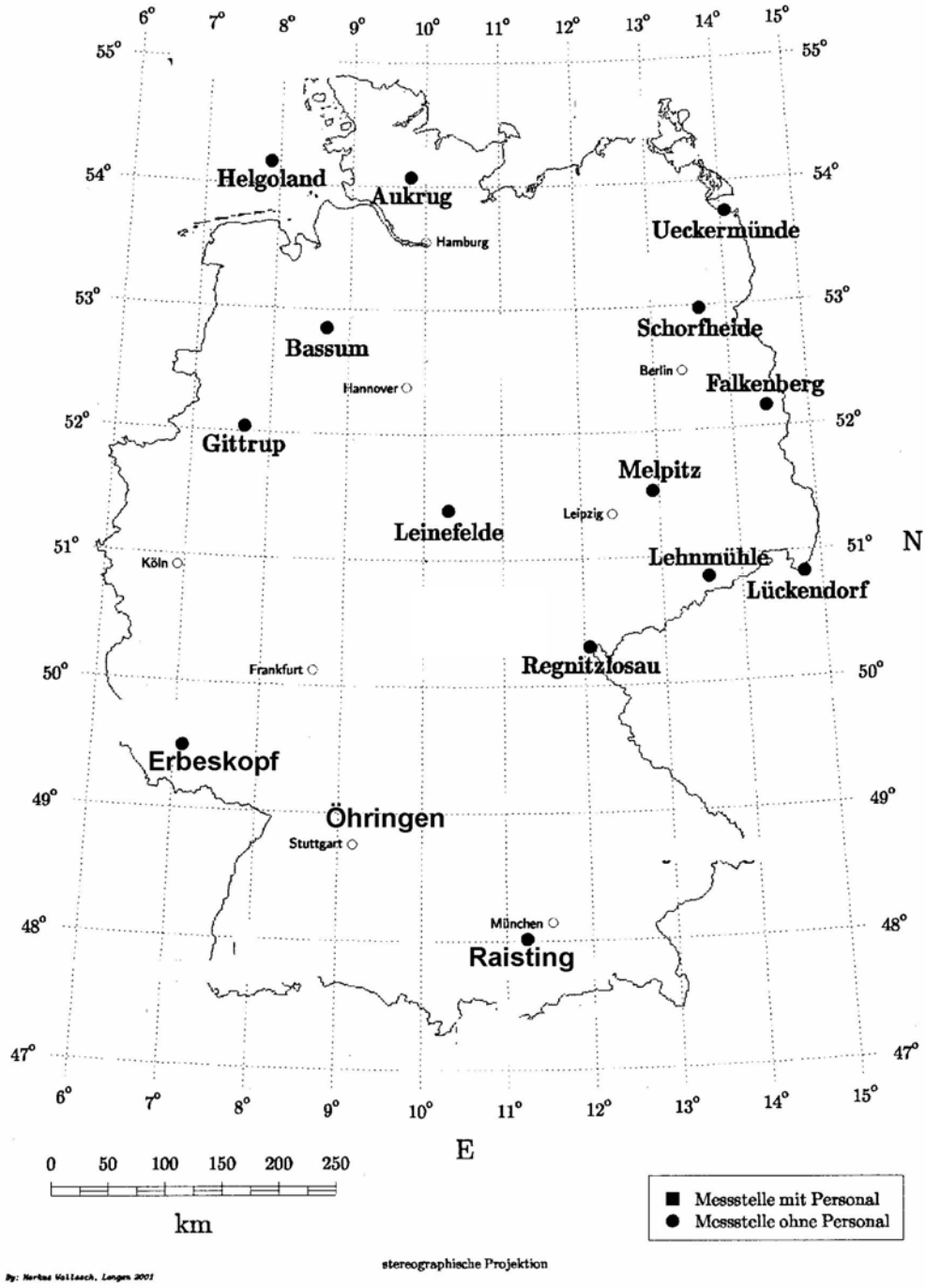
1. Allgemeines

Das Containermessnetz besteht aus 15 automatisch arbeitenden Luftmessstationen zur Bestimmung der Luftschadstoffe SO2, NO/NO2 und O_3 sowie zur Erfassung der meteorologischen Parameter. Gemäß der Aufgabenstellung des UBA-Messnetzes zur Überwachung des weiträumigen und grenzüberschreitenden Transports von Luftverunreinigungen kommt dem Containermessnetz gemeinsam mit den automatischen Messsystemen der personellen Messstellen die Aufgabe zu, möglichst flächendeckend in Deutschland die Hintergrundbelastung durch die genannten Luftschadstoffe zu ermitteln.

2. Containerstandorte

Stationsname	Geographische Koordinaten		Höhe ü. NN
	Nord	Ost	In m
Aukrug	54°041'29“	09°47'34“	15
Bassum	52°51'08”	08°42'05”	52
Erbeskopf	49°43'58“	07°05'42“	812
Falkenberg	52°10'01”	14°07'27”	73
Gittrup	52°02'38“	07°40'23“	43
Helgoland	54°11'18”	07°52'38”	50
Leinefelde	51°23'39”	10°18'49”	356
Lehnmühle	50°49'55“	13°35'18“	527
Lückendorf	50°49'44“	14°47'17“	490
Melpitz	51°31'32“	12°55'39“	86
Öhringen	49°14'32“	09°26'50“	283
Raisting	47°53'59“	11°06'45“	552
Regnitzlosau	50°18'28”	12°03'49”	595
Schorfheide	52°58'24“	13°38'48“	70
Ueckermünde	53°45'03“	14°04'24“	1

Containermessnetz des Umweltbundesamtes



2. Messparameter

Folgende Parameter werden kontinuierlich gemessen und als 30min-Mittelwerte ausgegeben:

- SO_2 , NO/ NO_2, O_3, Schwebstaub (PM10)
- Lufttemperatur, Luftfeuchte, Luftdruck , Windgeschwindigkeit, Windrichtung

3. Aufbau der Messstationen

Die Messstationen bestehen aus thermisch gedämmten Metallcontainern, die folgende Ausstattung enthalten:

- 2 St 19“-Geräteschränke mit Analysengeräten
- Probenahmesystem für Gase
- Probenahmesystem für Staub
- Gasflaschenhalterung für Nullgas und Prüfgase
- Raumklimagerät Elektroverteilung, Arbeitstisch, Feuerlöscher, Anlegeleiter
- Teleskopmast auf 10m Höhe ausfahrbar) für Windmessungen

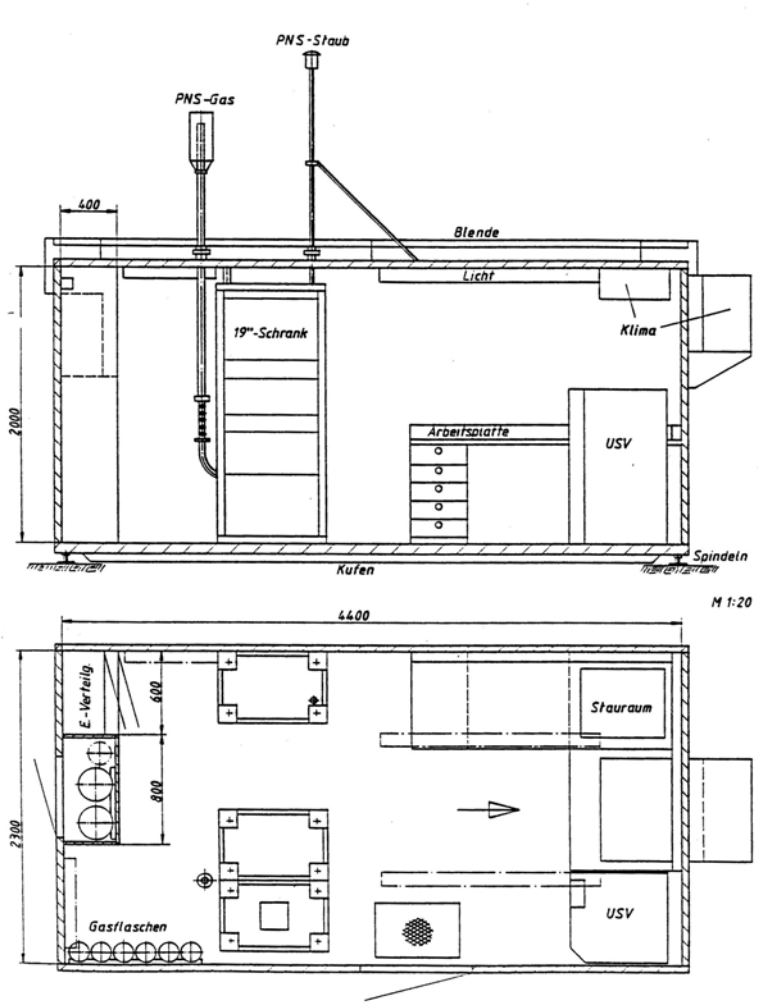


Abb.1: Messcontainer (schematischer Aufbau)

Abb. 2: Innenansicht eines Containers

Abb. 3: Außenansicht eines Containers

4. Messtechnische Ausstattung

Die Messcontainer (Typ Breitfuss) haben folgende messtechnische Ausstattung:

- Messplatz für SO_2
  Analysengerät Fabr. Monitor Labs Typ 8850
  Kalibriereinrichtung (eingebaut)
  Aufbereitungseinschub
- Messplatz für $NO/NO_2/NO_x$
  Analysengerät Fabr. HORIBA APNA 360
  Kalibriereinrichtung (eingebaut)
  Aufbereitungseinschub
- Messplatz für Ozon
  Analysengerät Fabr. HORIBA 350E
  Kalibriereinrichtung
  Aufbereitungseinschub
- Messplatz für Schwebstaub (PM10)
  Analysengerät Fabr. Eberline Typ FH 62 I-N
  Messkopf für PM10-Erfassung
- Messplatz für Meteorologie
  Geber für Temperatur, relative Feuchte, Luftdruck. Windgeschwindigkeit und Windrichtung
- Messplatz für Messhauskontrolle
  Erfassung der Innenraumtemperatur
  Kontrolle des Probenahmesystems
  Kontrolle der Klimaanlage

Die einzelnen Messplätze sind über ein Messdateninterface mit einem Datenerfassungsrechner verbunden. Die Erfassung der Messwerte und die Steuerung der Geräte erfolgt mit dem Datenerfassungsprogrammen „EASYCOMP“ und „ANAVIS“. Der Datenerfassungsrechner speichert die Messwerte und bildet aus diesen Halbstundenmittelwerte, die über eine ISDN-Leitung automatisch von der Datenzentrale Langen abgerufen werden.

5.1 Die Containerstation **Aukrug**

Ort und Lage:

Der Container steht auf dem Sportplatz der Gemeinde Aukrug-Bünzen. Aukrug liegt in Schleswig-Holstein, zwischen Neumünster und Hohenwestedt, nördlich der B 430.

Anschrift:

Gemeindeverwaltung

24613 Aukrug

Ansprechpartner vor Ort:

Herr Peter (Platzwart auf dem Sportplatz)

Bünzer Str. 5

24613 Aukrug

Tel.: 04873 / 793

Anfahrtsweg / Zugänglichkeit:

Von der Autobahn A 7 Abfahrt Neumünster-Mitte, Richtung Hohenwestedt. Nach ca. 7 km liegt rechts der B 430 die Gemeinde Aukrug-Bünzen. Im Ort der Beschilderung „Sportplatz“ oder auch „Schwimmbad“ folgen. Vor dem Sportgelände befindet sich ein Parkplatz, hier reinfahren.

Besonderheiten im Messprogramm

keine

Betreuung und Wartung:

Wartungsteam Berlin

5. 2 Die Containerstation **Bassum**

Ort und Lage:

Der Messcontainer steht auf einem eingezäunten Gelände (ehemals Warnamt) am Waldrand in der Nähe von Bassum. Der Ort Bassum (Niedersachsen) liegt ca. 30 km südlich von Bremen.

Anschrift:.

Bundesamt für Zivilschutz

Warnamt Bassum

27211 Bassum

Ansprechpartner vor Ort:

Herr Lücke

Försterei Bassum

27211 Bassum

Tel.: 04241 / 3837

Anfahrtsweg / Zugänglichkeit:

Von der Autobahn A 1, Abfahrt Wildeshausen-Nord, über Wildeshausen und Harpstedt nach Bassum fahren. Am Ortseingang von Bassum nach rechts abbiegen, der Straße folgen und dann nochmals rechts abbiegen, Richtung Waldrand, Weg führt bis zum ehemaligen Warnamt.

Besonderheiten im Messprogramm:

keine

Betreuung und Wartung:

TÜV Süddeutschland, Bau und Betrieb GmbH

Umweltservice

Tel. 08957912239

Westendstr. 199

80686 München

5. 3 Die Containerstation **Erbeskopf**

Ort und Lage:

Bundeswehr-Gelände auf dem Erbeskopf-Gipfel im Hunsrück, Rheinland-Pfalz

Anschrift:.

Heinrich-Hertz-Kaserne
Abgesetzter Techn. Zug/Erbeskopf
55765 Birkenfeld

UBA Außenstelle Deuselbach
Auf dem Römerkirch 4
54411 Deuselbach

Ansprechpartner vor Ort:

Messstelle Deuselbach
54411 Deuselbach
Tel.: 06504 / 91390

Bundeswehr:
Hauptmann Linz
Tel.: 06782 / 871 430

Anfahrtsweg / Zugänglichkeit:

Birkenfeld B 269 Richtung Morbach, Kreuzung B 422 / B 269, Abfahrt links Richtung Thalfang / Trier, nach ca. 1 km links ab, Hinweis Erbeskopf Aussichtsturm.

Messprogramm Besonderheiten:

keine

Betreuung und Wartung

UBA Messstelle Deuselbach

5. 4 Die Containerstation **Falkenberg**

Ort und Lage:

Der Container steht auf einem Messgelände des DWD am Rande der Gemeinde Falkenberg bei Beeskow (Land Brandenburg, südlich der A 12 Berlin-Frankfurt-Oder, ca. 6 km westlich der Stadt Beeskow).

Anschrift:

DWD

Observatorium Lindenberg

Schulstraße

15864 Lindenberg

Tel.: 033 677/600

Ansprechpartner vor Ort:

Herr Dzingel (Mitarbeiter des DWD)

DWD - Messwiese

15848 Falkenberg

Tel.: 033675 / 6070

Anfahrtsweg / Zugänglichkeit:

Von der A 12, Abfahrt Storkow, durch Storkow, B 246 in Richtung Beeskow fahren. In der Ortschaft Lindenberg rechts in eine Landstraße abbiegen, die nach Falkenberg fährt. Vor der Gemeinde Falkenberg die Straße nach rechts verlassen. Das Gelände ist wegen des 100 m hohen Stahlmastes gut zu sehen.

Messprogramm Besonderheiten:

Zusätzlich Probensammler für nasse Deposition (Wochenproben) vorhanden

Betreuung und Wartung:

Wartungsteam Berlin

5. 5 Die Containerstation **Gittrup**

Ort und Lage:

Der Messcontainer steht in der Nähe von Gittrup, einem Ortsteil von Münster / Westfalen. Der Standort liegt ca. 10 km nördlich von Münster. In der Nähe kreuzen sich die Ems und der Dortmund-Ems-Kanal.

Anschrift:

Gelände der Stadtwerke Münster, Wasserwerke

Inselweg

48157 Münster - Gittrup

Ansprechpartner vor Ort:

Kein Ansprechpartner

Anfahrtsweg / Zugänglichkeit:

Anfahrt über Autobahn A 1, Abfahrt „Greven“, Richtung Münster fahren. Nach Kanal-Überquerung rechts abbiegen Richtung Gimte /Gelmer. Am Stop-Schild geradeaus, 1. Straße links Richtung Gimte. Durch den Ort, über den Kanal, bis 1. Straße rechts „Inselweg“. Inselweg einbiegen und bis zum Container fahren.

Messprogramm Besonderheiten:

keine

Betreuung und Wartung:

TÜV Süddeutschland, Bau und Betrieb GmbH

Umweltservice

Tel. 08957912239

Westendstr. 199

80686 München

5. 6 Die Containerstation **Helgoland**

Ort und Lage:

Der Messcontainer steht auf der Insel Helgoland, auf der Wiese Oberland unweit des Bundeswehr-Funkmastes.

Anschrift:

Gemeindeverwaltung

Helgoland

27498 Helgoland

Ansprechpartner vor Ort:

Frau J. Schorn

Wilhelmshavener Str. 699

27498 Helgoland

Anfahrtsweg / Zugänglichkeit:

Insel ist mit Schiff oder Flugzeug erreichbar. Vom Hafen im Unterland ist der Container zu Fuß oder mit einem Elektro-Taxi erreichbar.

Messprogramm Besonderheiten:

Staubmessung nur Tagesproben mit Digitel

Betreuung und Wartung:

TÜV Süddeutschland,Bau- und Betrieb GmbH

Herr Trieb

Tel. 040 83295121

Sylvesterallee 2

22525 Hamburg

4. 7 Die Containerstation **Leinefelde**

Ort und Lage:

Der Messcontainer steht auf dem Gelände der Wetterstation Leinefelde des DWD, am Ortsrand der Stadt Leinefelde. Leinefelde liegt im Eichsfeld, das ist etwa in der Mitte zwischen Göttingen und Mühlhausen (Thüringen).

Anschrift:

Deutscher Wetterdienst

Wetterstation Leinefelde

Am Köhlersgrund

37327 Leinefelde

Ansprechpartner vor Ort:

Personal der Wetterstation

Am Köhlersgrund

37327 Leinefelde

Tel.: 03605 / 512385

Anfahrtsweg / Zugänglichkeit:

Vom Zentrum Leinefelde die B 80 Richtung Heiligenstadt fahren. Noch im Ort die B 80 nach rechts verlassen bis zu einer kleinen Bahn-Unterführung. Nach der Bahn-Unterführung geradeaus fahren, dann kommt „Am Köhlersgrund“. Das letzte Haus links ist die Wetterstation.

Messprogramm Besonderheiten:

Keine

Betreuung und Wartung:

TÜV Süddeutschland, Bau und Betrieb GmbH

Umweltservice

Tel. 08957912239

Westendstr. 199

80686 München

5. 8 Die Containerstation **Lehnmühle**

Ort und Lage:

Der Messcontainer steht auf dem Gelände der Talsperre Lehnmühle. Die Talsperre liegt in der Nähe der Gemeinde Hartmannsdorf, ca. 25 km südöstlich der Stadt Freiberg in Sachsen.

Anschrift:

Landestalsperrenverwaltung des Freistaates Sachsen

Talsperre Lehnmühle

Lehnmühler Str. 35 e

01762 Hartmannsdorf

Ansprechpartner vor Ort:

Herr Böhm

Lehnmühler Str. 35 e

01762 Hartmannsdorf

Tel.: 037326 / 1866

Anfahrtsweg / Zugänglichkeit:

Nach Frauenstein (ca. 25 km südöstlich von Freiberg in Sachsen) fahren. Von Frauenstein auf der B 171 Richtung Dippoldiswalde fahren, kurz hinter Frauenstein die B 171 links verlassen, bis Hartmannsdorf fahren. Am Ortseingang rechts abbiegen (Richtung Sadisdorf und Reichstädt). Nach einigen km liegt rechts von der Straße die Talsperre Lehnmühle.

Messprogramm Besonderheiten:

Keine

Betreuung und Wartung:

Wartungsteam Berlin

5. 9 Die Containerstation **Lückendorf**

Ort und Lage:

Lückendorf liegt ca 9 km südlich der Stadt Zittau, dicht am Dreiländereck Deutschland / Polen / Tschechien, Land Sachsen. Der Messcontainer steht auf dem Grundstück der früheren Revierförsterei in der Nähe der Gemeinde Lückendorf.

Anschrift:

Herr Meinhold

Gabeler Str. 1

02797 Lückendorf

Ansprechpartner vor Ort:

Herr Meinhold

Gabeler Str. 1

02797 Lückendorf

Anfahrtsweg / Zugänglichkeit:

Von Zittau der beschilderten Straße „Lückendorf“ bzw. „Zittauer Gebirge“ folgen. An Hartau vorbei führt die Straße bergauf. Auf dem Kamm, bevor die Straße wieder ins Tal führt, zweigt rechts eine Straße nach Oybin ab. Links von dieser Kreuzung liegt das ehemalige Forsthaus mit dem Messcontainer.

Messprogramm Besonderheiten:

keine

Betreuung und Wartung.

Wartungsteam Berlin

5. 10 Die Containerstation **Melpitz**

Ort und Lage:

Der Messcontainer steht auf einer Messwiese des Leipziger Instituts für Troposphärenforschung, die sich nahe der Gemeine Melpitz, ca. 5 km südwestlich der Stadt Torgau befindet.

Anschrift:

Institut für Troposphärenforschung

Permoser Str.

04347 Leipzig

Ansprechpartner vor Ort:

Herr Hanß

Institut für Energetik (nur zeitweise in Melpitz)

Tel.: 0341/235 2972

0341/ 235 2948

Anfahrtsweg / Zugänglichkeit:

Anfahrt über B 87 (Torgau - Leipzig). Von Torgau kommend, nach ca. 5 km die B 87 nach links verlassen und in die Gemeinde Melpitz fahren. Durch Melpitz durch, kurz vor Ortsausgang auf die gut sichtbare Messwiese abbiegen.

Messprogramm Besonderheiten:

keine

Betreuung und Wartung:

Wartungsteam Berlin

5. 11 Die Containerstation **Öhringen**

Ort und Lage:

Der Messcontainer steht bei Baumerlenbach beim Hochbehälter am Ortsausgang in den Obstfeldern hinter dem Fußballplatz. Baumerlenbach liegt nördlich von Öhringen in Baden-Württemberg.

Anschrift:

Landkreis Öhringen

Gemeinde Baumerlenbach

74613 Öhringen

Ansprechpartner vor Ort:

(kein Ansprechpartner)

Anfahrtsweg / Zugänglichkeit:

Von A 6 Ausfahrt Öhringen. Nicht nach Öhringen abbiegen, sondern entgegen - ca. 2 km am Berg oben rechte Abfahrt nach Baumerlenbach. Am Ortsanfang gleich hinter Fußballplatz rechts, nach 10 m wieder rechts. Feldweg bergauf ca. 300 m, dann Feldweg (befestigt) links den Berg hinauf ca. 500 m.

Messprogramm Besonderheiten:

keine

Betreuung und Wartung:

TÜV Süddeutschland, Bau und Betrieb GmbH

Umweltservice

Tel. 08957912239

Westendstr. 199

80686 München

5. 12 Die Containerstation **Raisting**

Ort und Lage:

Südlich von Raisting Erdfunkstelle. Freistaat Bayern, südwestlich von München

Anschrift:

Hofstätterweg 1

82399 Raisting

Ansprechpartner vor Ort:

Michael Sehrig
Blumenstr. 31
82327 Tutzing
Tel. privat: 08158 / 7056

Michael Sehrig
Westendstr. 199
80686 München
Tel. dienstl.: 089 – 5791-1001

Anfahrtsweg / Zugänglichkeit:

Autobahn A95 München - Garmisch, Abfahrt Starnberg, B2 Richtung Weilheim, Abfahrt Diessen u. Raisting. Durch Pöhl, am Ortsende links Richtung Raisting. In Raisting nach Bahnunterführung links weißes Schild – Telekom Erdfunkstelle. Station an der südwestlichen Antenne.

Messprogramm Besonderheiten:

keine

Betreuung und Wartung:

TÜV Süddeutschland, Bau und Betrieb GmbH

Umweltservice

Tel. 08957912293

Westendstr. 199

80686 München

5. 13 Die Containerstation **Regnitzlosau**

Ort und Lage:

Der Messcontainer steht auf dem Wasserwerks-Gelände der Gemeinde Regnitzlosau, auf einem Hügel in der Nähe des Ortes. Regnitzlosau liegt ca. 10 km östlich der Stadt Hof im Freistaat Bayern, nahe der Grenze zu Tschechien.

Anschrift:

Gemeindeverwaltung Regnitzlosau

94194 Regnitzlosau

Ansprechpartner vor Ort:

Gemeindeverwaltung Regnitzlosau

Herr Rau

94194 Regnitzlosau

Tel.: 09294 / 943331

Anfahrtsweg / Zugänglichkeit:

Die Stadt Hof auf der B15 Richtung Rehau verlassen. Noch vor Rehau die B15 nach links verlassen, Richtung Regnitzlosau. Im Ort das Gebäude mit Rathaus und Sparkasse aufsuchen, bei der Gemeindeverwaltung den Tor-Schlüssel holen.

Messprogramm Besonderheiten:

keine

Betreuung und Wartung:

TÜV Süddeutschland, Bau und Betrieb GmbH

Umweltservice

Tel. 08957912239

Westendstr. 199

80686 München

5.14 Die Containerstation **Schorfheide**

Ort und Lage:

Der Messcontainer steht auf einem forstwirtschaftlichen Messgelände in der Schorfheide (Biosphärenreservat, Waldgebiet im Land Brandenburg, ca. 60 km nördlich von Berlin).

Anschrift:

Revierförsterei Kienhorst

Kienhorst 01

16247 Joachimsthal

Ansprechpartner vor Ort:

Revierförster Grebbin

Revierförsterei Kienhorst

Tel.: 033361 / 292

Anfahrtsweg / Zugänglichkeit:

Anfahrt auf B 109, nördliche Richtung, ca. 11 km nach Groß Schönebeck führt eine Nebenstraße in das Waldgebiet (beschildert mit einem grünen Hinweisschild „Waldschule“). Nach der Waldschule bzw. dem Maschinenhof der Forstwirtschaft ist die Nebenstraße nach rechts zu verlassen. Der Waldweg ist durch eine Absperrschranke versperrt. Schlüssel sowie Waldfahrberechtigung sind für die Weiterfahrt erforderlich.

Messprogramm Besonderheiten:

Zusätzlich PM10 - Messung mit Digitel (Tagesproben)

Betreuung und Wartung:

Wartungsteam Berlin

5. 15 Die Containerstation **Ueckermünde**

Ort und Lage:

Der Messcontainer steht auf dem Gelände der Wetterstation in Ueckermünde. Der Ort liegt in Mecklenburg-Vorpommern nahe der Grenze zu Polen, am Stettiner Haff.

Anschrift:

Deutscher Wetterdienst

Wetterstation Ueckermünde

Haffstr. 4

17373 Ueckermünde

Ansprechpartner vor Ort:

Wetterstation Ueckermünde (Leiterin: Fr. Weinhard)

Haffstr. 4

17373 Ueckermünde

Tel.: 039771 / 27786

Anfahrtsweg / Zugänglichkeit:

In Ueckermünde die Straße Richtung Altwarp benutzen. Noch vor dem Ortsausgang nach links abbiegen, der Beschilderung „Haffbad“ folgen. In der zum Haffbad führenden „Haffstraße“ ist das letzte Gebäude auf der linken Seite die Wetterstation.

Messprogramm Besonderheiten:

keine

Betreuung und Wartung:

Wartungsteam Berlin

2.3.2 Die Messstelle Brotjacklriegel

1. Ort und Lage

Die Messstelle liegt im Südosten der Bundesrepublik im Bayerischen Wald auf der Bergspitze des Brotjacklriegel. Die zur Messstelle gehörenden Labor- und Büroräume befinden sich in der 12 km entfernt gelegenen Ortschaft Riggerding

Geographische Zuordnung

Höhe über NN	1016 m
Geographische Breite	48° 49' 10'' N
Geographische Länge	13° 13' 09'' E

Anschrift

Umweltbundesamt
Messstelle Brotjacklriegel (Bergstation)
94572 Schöfweg
Tel.: (09908) 89044

Anschrift der Labor- und Büroräume:
Umweltbundesamt
Messstelle Brotjacklriegel
Alte Schule 35 1/4
94508 Riggerding
Tel.: (09903) 94088
Modem: (09903) 94086
Fax: (09903) 94087

2. Personal:

Name, Vorname	Funktion	Beruf	Spez. Qualifikation
Strobel, Siegfried	Messstellenleiter	Dipl. Geograph	-Wartung u. Kalibrierung automatischer Messungen u. Geräte -EDV-Datenanalyse u. Qualitätskontrolle
Enzesberger, Renate	Laborantin	Chemie-laborantin	-Probenahme und Aufbereitung von Staubproben -Aufbereitung von NO_2-Proben (Fritten) -NO_2-Analytik (FIA)
Veit, Christina	Laborantin	Industrie-kauffrau	-Probenahme u. -aufbereitung.von Staubproben -Aufbereitung von NO_2-Proben (Fritten) -NO_2-Analytik (FIA) -Verwaltungsangelegenheiten

3. Räumlichkeiten und apparativ-technische Mittel

Die Messstelle besteht aus zwei Objekten: in der Ortschaft Riggerding befindet sich das Labor- und Bürogebäude, und auf dem ca 12 km entfernt gelegenen Berg Brotjacklriegel in einem 17 m hohen Holzturm ist der Messraum für automatische Messungen nebst Pumpenraum und eine Werkstatt untergebracht.

Tabelle Räume und Einrichtungen des Laborbereiches

Raumbezeichng. (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Brotjacklriegel Geräteraum	6	kontinuierliche Messungen - SO_2 - NO, NO_2, No_x - O_3	- Ansaugstutzen Riemer -TE 43C-TL - TE 42C - Horiba APAO 350E - Datenerfassungssystem f. Gase (Breitfuss) - Kalibriereinheit f. SO_2 - Kalibriereinheit f. NO_2	0123/60101 0123/60145 0123/60117 0123/60450 0123/60136 0123/60145 0123/60117
		Luftprobenahme -NO_2 -VOC -Carbonyle	 - Probenahmegerät f. NO_2-Fritten Mikro PNS (MCZ) - PSION Rechner - Probenahmeapparatur - Probenahmeapparatur	 0123/60148 0123/60148
		Meteorologische Messungen	- Barogeber Thies - Datenerfassungssystem f. Meteorologie (Breitfuss) - Stationsbarometer	0123/60125 0123/60136 0123/60024
			Nullgasanlage (Breitfuss)	0123/60123
Brotjacklriegel Werkstatt	28	kontinuierliche. Messung CO_2 -IR	- URAS 3E mit Steuerung. u. Kalibriereinheit - Thermostat Lauda RL6 - Thermostat HB CGEK 5 - Membranpumpe	0123/06110 0123/60110 0123/60110
		Datenerfassung u. -kontrolle	- PC f. Datenerfassung LION 586 120MHz - Modem ISDN/TL	0123/60136 0123/60136
		Reparaturarbeiten	- elektrotechn. Arbeitsplatz - Werkbank - Osziloskop - Kompressor	 0121/60016 0121/60007 0121/60118
		Sonstiges	-Dest. Wasser-Anlage -Kühlschrank -Stahlflaschen -Feuermeldeanlage - Ultraschallreinigungsgerät	0123/60044 0100/60025 0123/60103

Tabelle: Räume und Einrichtungen des Laborbereiches - Fortsetzung

Raumbezeichng. (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Brotjacklriegel Raum im Turm	8	Pumpenraum	Gebläse f. Ansaugstutzen	0123/60101
Brotjacklriegel Raum unter Turmplattform	9	Probenahme	Staubsammler Digital	0123/600090
		Kontinuierl. Staubmessung	Staubmessgerät FH 62 IN	0123/60090
			sonstige Ausrüstungen - Kompressor - Elektr. Seilzug	
Brotjacklriegel Turmplattform	9	Probenahme	- Ansaugstutzen - Niederschlagssammler bulk	0123/60101 0123/60119
		Meteorologische Messungen	-Temperaturgeber Thies - Hydrogeber Thies - Windgeber Thies - Barogeber - Niederschlagsmesser Thies	0123/60136 II II II II
Riggerding Nasslabor	26	nasschemische Analysen	- Spektralphotometer PERKIN ELMER - Spektrometer NEO LAB - Säuren-Laugenschrank - Sicherheitsschhrank - Dest.-Wasser-Anlage - Abzug - Trockenanlage f. Fritten - Nullluftanlage f. Fritten - Oberschalenwaage - Analysenwaage	0123/60080 0123/60111 0123/60075 0123/60096 0123/60044 0123/60096 0123/60146 0123/60142 0123/60143 0123/60008
Riggerding Trockenlabor	30	NO_2-Analyse (FIA)	- FIA-Gerät - Steuerrechner -Drucker - Psion-Rechner - Schüttelgerät - Schüttelgerät	0123/60139 II II 0123/60140 0123/60141
		Wägung	-Analysenwaage -Analysenwaage - Waage -Trockenschrank Memmert -Kühlschrank -Stahlflaschenschrank	0123/60009 0123/60138 0123/60057 0123/60144 0100/60025 0123/60137
Riggerding Werkstatt	14	Wartung u. Reparaturen	- elektrotechn. Arbeitsplatz -Trockenschrank Memmert - Sicherheitsschrank	 0123/60107 0123/60096

Tabelle: Räume und Einrichtungen des Laborbereiches - Fortsetzung

Raumbezeichng. (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Riggerding Lager	8	Materiallager	- 3 Schwerlastregale - Ruheliege	0100/60083 0106/60003
Büroraum	26	Datenerfassung u. -auswertg.	- APC DELL 200 - Drucker.. HP 720 - Schreibmaschine - Kopiergerät DANKA	0120/60007
Messstellenleiter-zimmer	18	Datenerfassung, -auswertung u. -übertragung.	-APCPentium 133 Drucker HP 840 C -ISDN-Modem -Faxgerät	

Neben den in der Tabelle aufgeführten Räumen befinden sich im Messstellengebäude Riggerding ein Sozial- und Aufenthaltsraum für Mitarbeiter und ein für Ausstellungszwecke geeigneter großer Korridor von ca 40 m^2 Größe

4. Probenahme- Mess- und Analysenprogramm

lfd. Nr.	Probenahme-, Mess-, Analysenvorschriften	SOP-Nr.
1	Kontinuierliche Messung der Luftschadstoffe SO_2, NO/NO_2, O_3, SST, CO_2 (IR)	3.1
2	Meteorologische Messungen	3.16
3	-Probenahme Schwebstaub (Tagesproben, High-Volume-Sampler) -Probenbehandlung und -versand zur Analyse von Spurenmetallen (Analysen im Zentrallabor Langen) -Probenbereitstellung zur Massenbestimmung durch Wägung	3.15 3.8.c 3.15
5	Probenahme NO_2 (Frittenmethode, Tagesproben)	3.12
6	- Probenahme VOC (Kanistermethode) - Probenversand zur GC-Analyse (Messstelle Schmücke)	3.3.4a
7	- Probenahme Carbonyle - Probenversand zur Analyse im Wasserlabor des UBA	3.3.6a

Tabelle: Probenahme- Mess- und Analysenvorschriften - Fortsetzung

lfd. Nr.	Probenahme-, Mess-, Analysenvorschriften	SOP-Nr.
8	-Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet-only-Sammler 181KD) -Probenbehandlung und -versand zur Bestimmung von -Hauptionen -elektrolytischer Leitfähigkeit -pH-Wert (Analysen und Messungen im IFE Leipzig)	IFE-SOP
10	Analyse von NO_2 in der Luft (Frittenproben) mit Fließinjektionsanalyse (Zentrale Analytik für alle Messstellen) (Probenahme gemäß Pos. 5)	3.12
11	Wägung von Schwebstaubproben (DIGITEL) (Probenahme gemäß Pos. 3)	3.15

5. Aufgabenverteilung und Kompetenzen

lfd. Nr	Aufgabe	SOP Nr	Verantwortl. f. Durchführg	Vertreter
1	Wartung und Kalibrierung der automatischen Messungen	3.1/3.2	Strobel	Veit / Enzesberger
2	Kontinuierliche Messungen CO_2 (IR)	3.1.4	Strobel	Veit / Enzesberger
3	Meteorologische Messungen	3.16	Strobel	Veit / Enzesberger
4	-Probenahme Schwebstaub (Tagesproben, High-Volume-Sampller) -Probenbehandlung u.-versand -f. Anal. v.Hauptinhaltstoffen -f. Anal. v. Spurenmetallen in Langen -Probenbereitstellung f. Wägung	3.5/3.6 3.8 3.15	Enzesberger	Veit /Strobel
5	Wägung von Schwebstaubproben	3.15	Enzesberger / Veit	Veit / Strobel
6	Probenahme NO_2 (Frittenmethode, Tagesproben)	3.12	Strobel	Veit / Enzesberger
7	Analyse von NO_2 in der Luft (Fritten) mit Fließinjektionsanalyse (Zentrale Analytik für alle Messstellen)	3.12	Enzesberger	Veit

Tabelle: Aufgabenverteilung und Kompetenzen - Fortsetzung

lfd. Nr	Aufgabe	SOP Nr	Verantwortl. f. Durchführg	Vertreter
8	- Probenahme VOC (Kanistermethode) - Probenversand zur GC-Analyse an der Messstelle Schmücke)	3.3.4a	Strobel	Enzesberger / Veit
9	- Probenahme Carbonyle - Probenversand zur Analyse im Wasserlabor des UBA	3.3.6a	Strobel	Enzesberger / Veit
10	- Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet-only Sammler) - Probenaufbereitung u. -versand zum IFE Leipzig	IFE-SOP	Strobel	Enzesberger / Veit
11	Datenvergleich (EDV) der kontinuierlichen Messungen (SO_2, NO_2, SST) mit den Tagesproben		Strobel	Veit / Enzesberger
12	Aufbereitung von Daten zur Übergabe an die Datenzentrale nach Langen		Strobel	Veit / Enzesberger
13	Archivierung sämtlicher Daten, Anlegen von Sicherheitskopien		Strobel	Veit / Enzesberger

2.3.3 Die Messstelle Deuselbach

1. Ort und Lage

Die Messstelle liegt auf einer frei anströmbaren Geländekuppe im Hunsrück nordwestlich des Erbeskopfes in einer Höhe von 480 m über NN. Sie befindet sich inmitten eines landwirtschaftlich genutzten Gebietes ca. 2 km nördlich des Dorfes Deuselbach (300 Einwohner). Nächstgrößere Ortschaft ist Thalfang (5 km entfernt in WSW-Richtung) mit ca. 1300 Einwohnern. Die nähere Umgebung der Messstelle ist frei von Industrieanlagen.

Geographische Zuordnung

Höhe über NN	480 m
Geographische Breite	49° 46' N
Geographische Länge	07° 03' E

Anschrift

Messstelle Deuselbach
Auf dem Römerkirch
54411 Deuselbach
Tel.: (06504) 9139-0
Fax.: (06504) 9139-50

2. Personal:

Name, Vorname	Funktion	Beruf	Spez. Qualifikation
Schäfer, Stefan	Messtechniker	Dipl. Geologe	- Wartung u. Kalibrierung automatischer Messungen u. Geräte - Ionenchromatographische Analytik - Probenahme u. –aufbereitung nasschem. Analysen - Bestimmung v. pH-Wert u. el. Leitfähigk. - Schwebstaubprobenahme - Niederschlagsprobenahme - Fritten-Probenahme - Datendokumentation und -auswertung
Schmidt, Karl-Otto	Messtechniker	Laborant	- Wartung von Mess- und Probenahme technik - Ionenchromatographische Analytik - Kalibrierung automatischer Messungen - VOC-GC-Analytik - Probenahme u. –aufbereitung nasschem. Analysen - Probenahme u. -aufbereitung Nieder schlag u. Filterpacks - Bestimmung von pH-Wert und elektrolytischer Leitfähigkeit - EDV-Datenanalyse - Gerätereparaturen

3. Räumlichkeiten und apparativ-technische Mittel

Die Messstelle besteht aus einem Gebäude mit einem Containeranbau, einem weiteren, freistehenden Container und zwei Garagen sowie einem Messfeld von 3450 m^2 Größe für die Aufstellung von Niederschlagssammlern, Staubsammlern und für meteorologische Messungen. Zur Messstelle gehört ein Luftmesscontainer, der auf dem ca. 4km entfernten Berg Erbeskopf (818m ü.NN) steht.

Tabelle Räume und Einrichtungen des Laborbereiches

Raumbezeichng. (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Labor 3	16,1	Kontinuierliche Messungen -SO_2 -NO, NO_2, No_x -O_3 -Staub	- Probenahmesystem AOA - TE 43C - TE 42C - ML 9812 - FH 62I IR - SO_2-Kalibrator - NO-Kalibriersystem MKS - O_3-Kalibrator TE 49C - Datenerfassungs- und Steuerrechner Breitfuss +Intercomp 6 + Thies Clima	0123/50130 /50217 /50163 /50191 /50219 /50217 /50211 /50220 /50204
		Meteorologische Messungen	Barogeber Thies	/50196
		Luftprobenahme - NO_2 -VOC/FCKW	- Ansaugstutzen mit Steuereinheit Fa. Riemer - Probenahmegerät NO_2- Frit ten Mikro PNS (MCZ) - Halterung Drägerröhrchen +Steuereinheit Fa. Riemer	/50176
		quasikont. Messungen -CO_2/CH_4	GC Meteoconsult mit Steuerrechner +Thermostat	/50183 /50189
		sonstige Ausrüstungen	-12-Punkte-Probengeber DIGITAL - Nullgasanlage NBS Fa. Breitfuss - Wasserstoffgenerator	/50185 /50193 /50200
Labor 2	29,1	Photometrische Messungen (eingestellt)	- Photometer - Perkin Elmer 550 SE	/50148
		nasschemische Arbeiten	-Thermostat Haake K20	/50020
		VOC/FCKW-GC-Analyse	-Gaschromatograph 8500 Perkin Elmer mit Rechner Peacock + Dampfrauminjektor	/50208

Tabelle: Räume und Einrichtungen des Laborbereiches – Fortsetzung

Raumbezeichng. (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
noch Labor 2		Leitfähigkeitsmessungen	Leitfähigkeitsmessgerät Metrohm	/50101
		pH-Messungen	pH-Meter Metrom	/50154
		Wägung	Satorius Präzisionswaage BP 3100 P	
		Sonstiges	- 2 Kühlschränke Privileg - 1 Kühlschrank ex-geschützt - Abzug - feuerf. Schrank Köttermann - 2Trockenschränke - Reinstwasseranlage Seralpur	/50190 /50100
Labor 1	18,2	Behandlung und Wägung der Staubfilter	- Analysenwaage Satorius - Trockenschrank Memmert - 2 Chemikalienschränke	/50202 /50151 /50120
		Bestimmung der Regeninhaltsstoffe (Analysen z.Z. ausgesetzt)	Ionenchromatograph DIONEX 4500	/50172
		Datenabruf Erbeskopf	Datenerfassungsrechner Anazent Breitfuss	120/50012
Messfeld		Meteorologische Messungen - Temperatur - rel. Feuchte - Wimdrichtg./-geschwindigkeit - Niederschlag	 - Temperaturgeber Thies - Hydrogeber Thies - Windgeber Thies - Ombrometer	
		Niederschlagssammlung - Hauptinhaltsstoffe - Schwermetalle	 - daily bulk (4-fach) - weekly wet only /2-fach) (Fa. Eigenbrodt) - weekly bulk (2-fach)	
		Feinstaubsammlung	- High volume sampler Digital DHA 80, Fa. Riemer mit PM 10-Kopf - High volume sampler Digital DHA 80, Fa. Riemer mit PM 2,5-Kopf	
		Luftprobenahme imprägnierte Filter (SO4-, NO3-, NH4-Aerosole HNO3, SO2, NH3 gasförmig)	Sequentieller Kleinfiltersampler SPF4, Fa. Riemer	

Tabelle: Räume und Einrichtungen des Laborbereichs – Fortsetzung

Raumbezeichng. (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Werkstatt (Containeranbau)	14	Reparaturarbeiten und Lager	- elektrotechn. Arbeitsplatz - mechanischer Arbeitsplatz	
Pumpenraum	7	- Nullluft-Erzeugung - Eichgase	- Nullluftanlage Fa. Breitfuss - Vakuumpumpe Neuberger - Gasflaschenschrank	/50193
Büro 1	23	Messstellenleiterzimmer Archiv, Bibliothek	- Stationsserver PIII - APC Eggert	
Büro 2	13	Datenverarbeitung, Qualitätssicherung	- APC Schmidt - APC Schäfer	120/50015
Vorraum		Kommunikation	Multifunktionsgerät Infotec 4220 MF (Fax, Kopierer, Drucker)	
Container Messfeld	14	Lagerung von Proben und Verbrauchsmaterial		
Garage 1	12	Gerätelager		
Garage 2	12	Chemikalienlager	Feuerfester Sicherheits-schrank f. brennbare Flüssig-keiten	

Neben den in der Tabelle aufgeführten Räumen befindet sich in der Messstelle ein kleiner Aufenthaltsraum (Sozialraum).

4. Probenahme- Mess- und Analysenprogramm

lfd. Nr	Probenahme-, Mess-, Analysenverfahren	SOP-Nr.
1	Kontinuierliche Messung der Luftschadstoffe SO_2, NO/NO_2, O_3, PM_{10}	3.1.
2	Meteorologische Messungen	3.16
3	Quasikontinuierliche Messung von CO_2 und CH_4 (Gaschromatographie)	3.3.1
4	Probenahme (Tagesproben, Aktivkohleröhrchen) für Analyse von VOC und FCKW (Gaschromatographie)	3.3.3
5	- Probenahme (Tagesproben, Fritten) NO2 - Versand der Fritten (zentrale Analytik in Brotjacklriegel)	3.12a

Tabelle: Probenahme-, Mess- und Analysenprogramm - Fortsetzung

lfd. Nr	Probenahme-, Mess-, Analysenverfahren	SOP-Nr.
6	- Probenahme mit imprägnierten Filtern (Filterpack) zur Bestimmung von Sulfat, Nitrat, Ammonium, Schwefeldioxid, Salpetersäure und Ammoniak - Probenbehandlung und –versand (zentrale Analytik an der Messstelle Schauinsland)	3.21a
7	- Probenahme Schwebstaub (Tagesproben, High volume sampler, PM 10 und PM 2,5) - Vorbereitung und Wägung der Filter - Herstellen und Versand von Filterstanzteilen (Analyse der Hauptinhaltsstoffe und Schwermetalle im Zentrallabor Langen) - Überprüfung und Wartung der Sammelgeräte und Vorabscheider	3.15
8	- Probenahme Niederschlag (Tagesproben, bulk) - Probenbehandlung und –versand (Analyse der Hauptinhaltsstoffe im Zentrallabor Langen) - Bereitstellung zur Messung von pH und Leitfähigkeit gemäß Pos. 13 u. 14	3.6.1
9	- Probenahme Hauptionen im Niederschlag (Wochenproben, wet only) - Probenbehandlung und -versand für Analyse in IfE Leipzig	3.6.4a (IfE-SOP)
10	- Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet only) - Proben- und Spülprobenbehandlung und –versand zur Analyse von Spurenmetallen im Niederschlag (Analyse im Zentrallabor Langen) - Reinigung und (Trichter-)Spülung der Probenahmeeinrichtung (Sammler Schwermetallanalytik)	3.8a
11	Messung der El. Leitfähigkeit von Niederschlagsproben	3.13
12	Messung des pH-Wertes von Niederschlagsproben	3.14
(13)*	Ionenchromatographische Analyse von Kationen und Anionen im Niederschlag (Probenahme gemäß Pos.8)	3.6.2/3.6.3
14	Analyse von VOC und FCKW mittels Gaschromatographie (Zentrale Analytik f. Deuselbach, Schauinsland und Zugspitze) Probenahme gemäß Pos 4	3.3.3

( )* Analyse z.Z. ausgesetzt

5. Aufgabenverteilung und Kompetenzen

Lfd. Nr.	Aufgabe	SOP	Verantwortl. f. Durchführung	Vertreter
1	Wartung und Kalibrierung der automatischen Messungen SO2, NO/NO2, Ozon, PM 10 - Messstelle - Container Erbeskopf	3.1/ 3.2	Schäfer	Schmidt
2	Wartung Meteorologie	3.16	Schäfer	Schmidt
3	Quasikontinuierliche Messungen - CO2 / CH4 (GC)	3.3.1	Schmidt	Schäfer
4	Probenahme (Aktivkohleröhrchen, Tagesproben) für VOC/FCKW-Analyse		Schmidt	Schäfer
5	- Probenahme (Tagesproben, Fritten) NO2 - Versand der Fritten für zentrale Analytik in Brotjacklriegel	3.1a	Schäfer	Schmidt
6	- Probenahme mit imprägnierten Filtern (Filter pack) zur Bestimmung von Sulfat, Nitrat, Ammonium, Schwefeldioxid, Salpetersäure und Ammoniak - Probenbehandlung und –versand (Analyse an der Messstelle Schauinsland)	3.21a	Schmidt	Schäfer
7	- Probenahme Schwebstaub (Tagesproben, High volume sampler, PM 10 und PM 2,5) - Vorbereitung und Wägung der Filter - Herstellen und Versand von Filterstanzteilen für Analyse der Schwermetalle im Zentralla bor Langen - Überprüfung und Wartung von Sammelgerät und Vorabscheider	3.15	Schäfer	Schmidt
8	- Probenahme Niederschlag (Tagesproben, bulk) - Trichterreinigung, Probenbehandlung und –versand für Analyse der Hauptinhaltsstoffe im Zentrallabor Langen - Messung von pH und Leitfähigkeit, - Bestimmung von Ammonium und anderen Ionen mittels IC ( )*	3.6.1	Schmidt	Schäfer
9	- Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet only) - Probenbehandlung und –versand für Analyse in IfE Leipzig	3.6.4a	Schmidt	Schäfer

Tabelle: Aufgabenverteilung und Kompetenzen - Fortsetzung

Lfd. Nr.	Aufgabe	SOP	Verantwortl. f. Durchführung	Vertreter
10	- Probenahme Niederschlag (Sammler Schwermetallanalytik) (Wochenproben, wet only) - Proben- und Spülprobenbehandlung und –versand zur Analyse von Spurenmetallen (Analyse im Zentrallabor Langen) - Reinigung und (Trichter-)Spülung der Probe nahmeeinrichtung	3.8a	Schmidt	Schäfer
11	Messung des pH-Wertes von Niederschlagsproben	3.14	Schäfer	Schmidt
12	Messung der El. Leitfähigkeit von Niederschlagsproben	3.13	Schäfer	Schmidt
15	Analyse von VOC/FCKW mit Gaschromatographie (Zentrale Analytik für Probenahmeorte Deuselbach, Frankfurt, Schauinsland, Zugspitze)	3.3.3	Schmidt	Schäfer
16	Abruf, Kontrolle und Dokumentation der Messdaten Erbeskopf Container		Schäfer	Schmidt
17	Kontrolle der Messwerte der automatischen Messgeräte Plausibilitätsprüfungen Qualitätssicherung (Validierung, Korrekturen, Kalibrierdaten)		Schmidt	Schäfer
18	Datenvergleich, Interpretation und Präsentation von Messdaten, Tagesprotokolle		Schäfer	Schmidt
19	Kontrolle, Dokumentation und Auswertung der Labordaten, Datenvergleich unterschiedlicher Messverfahren		Schmidt	Schäfer
20	Archivierung und Sicherung der Daten, Übermittlung an Datenzentrale		Schmidt	Schäfer
21	Phänologische Beobachtungen (DWD, GPM, IPM)		Schäfer	Schmidt
22	Öffentlichkeitsarbeit, Korrespondenz		Schäfer	Schmidt

( )* Probenahme / Analyse z.Z. ausgesetzt

Die Pflege und Wartung der Geräte und Anlagen erfolgt von den Mitarbeitern, die für die Probenahme bzw. Analyse verantwortlich sind.

2.3.4 Die Messstelle Neuglobsow

1. Ort und Lage

Die Messstelle liegt 1500 m südwestlich des Ortes Neuglobsow unmittelbar am Großen Stechlinsee (Naturschutzgebiet) im südlichen Teil der Mecklenburgischen Seenplatte. Die Station ist umgeben von einem ausgedehnten Waldgebiet. In der näheren Umgebung gibt es keine landwirtschaftliche und industrielle Nutzung. 3 km westlich von der Station liegt das seit 1990 stillgelegte Kernkraftwerk Rheinsberg.

Geographische Zuordnung

Höhe über NN	62 m
Geographische Breite	53° 09´ 00“N
Geographische Länge	13° 02´ 00“E

Anschrift:

Umweltbundesamt
Messstelle Neuglobsow
Zur alten Fischerhütte 1
16775 Stechlin – OT Neuglobsow
Tel: (033082) 70242
Fax: (033082) 70263

2. Personal:

Name, Vorname	Funktion	Beruf	Spez. Qualifikation
Bath, Olaf	Messstellenleiter	Mess- und Regeltechniker	-GC-Analytik -IR-Messung -automat. Messungen Breifusssystem -automat. Messungen Hg Tekransyst. -EDV-Datenanalyse
Casper, Christine	Laborantin	Biologie-laborantin	-Probenahmen u. -aufbereitungen -IC-Analyse Hauptionen u. NH3 -Messung pH-Wert u. Leitfähigk. -Wartung u. Kalibrierung automatischer Messungen (Breitfusssystem) -EDV-Ergebnisdarstellung
Schulze, Christel	Laborantin	Dipl. Chemiker	-Probenahmen und -aufbereitungen -PM10 u. 2,5-Feinstaubmessungen (Wägung) - Schwermetall u. Hg – Messung im Niederschlag (Probenaufbereitung) -EDV-Ergebnisdarstellung
Mohr, Gabriele	Laborantin	Agro-Ingenieur	-Grundwasserbeprobung -Seenbeobachtung -EDV-Datenanalyse und -ergebnisdarstellung

3. Räumlichkeiten und apparativ-technische Mittel

Zur Messstelle gehören zwei Gebäude (ein Laborgebäude und ein Büro-/ Funktionsgebäude) sowie ein ca 400 m^2 großes Messfeld für Niederschlags- und Staubmessungen, meteorologische Messungen sowie spezielle Messaufgaben. Außerdem werden auf dem Gelände der Messstelle ein Gebäude, ein Bootsschuppen und ein Messfeld vom Deutschen Wetterdienst genutzt.
Von der Messstelle wird das auf einem ca. 1500m² großen Waldgrundstück gelegene bodenhydrologisches Messfeld für das Integrated-Monitoring-Programm betreut, das gemeinsam mit dem Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei genutzt wird.

Tabelle Räume und Einrichtungen des Laborbereiches

Raumbezeichnung (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Messraum	42	kontinuierliche Messungen -SO_2, -NO, NO_2, NO_x -Ozon -Schwebstaub -CO_2(IR) - Quasikontin. Messung Hg	-Ansaugstutzen -TE 43C -TE 42C -APOA 35OE Horiba - FH 62 I - R -URAS 3E Hartmann & Braun -Kalibrieranlage -CO_2(IR)-Analysenrechner PC TREVINA -Kältethermostat - Quecksilberanalysator Tekran mit Steuer PC	*0123/70029-1* *0123/70081* *0123/70052-2* *0123/70051-1* *0123/70044-1* *0123/70044* *(Z2.2: 02854)* *0123/70010-1*
		quasikontinuierliche Messungen (GC) CH_4 / CO_2	GC Meteoconsult GC-Steuerrechner	*0123/70035-1* *0123/70035* *(Z2.2: 02856)*
		Luftprobenahme: NO_2	Fritten-Probenahmegerät Mikro PNS (MCZ)	 *0123/70080-1*
		meteorologische Messungen	-Temperaturgeber Thies -Hydrogeber Thies -Windgeber Thies -Barogeber Thies	*0123/70028-1* *II* *II* *0123/70068-1*
		Datenerfassung und -übertragung	-PC EASYCOMP, Breitfuss -DCP DEMUS -Modem	*0123/70028-4* *(Z2.2: 02845)* *0120/70013-1* *0120/70014-1*
		sonstige Ausrüstungen	-Vakuumpumpe -Klimaanlage -Kalibriergasflaschen -Wasserstoffwarnanlage -Notstromaggregat Galaxy 3000 -Nullgasanlage Breitfuss -H_2-Generator -Trockenschrank UE 400 -Kühlschrank Spezial 430	 *0123/70066-1* *0123/70067-1* *0123/70071-1* *0123/70012-1* *0100/70023 - 2*

Tabelle : Räume und Einrichtungen - Fortsetzung

Raumbezeichnung (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Nasschemisches Labor	27	Wägung Filterbearbeitung	-Analysenwaage Satorius R180D -Analysenwaage A200S -Trockenschrank UE 400 - Trockenschrank ULE 600 - Exsikkatoren	0123/70018 0123/70058-1 0123/70012-3 0123/70012-2
		Integrated Monitoring Wasser, - Boden – und biolog. Proben - Filtration - Leitfähigk.messung u. pH Messung - CO2 Messung - Streusammlung - Stammablaufwasser	 - Filtrieranlage - 2 St. Konduktometer - 2 St. pH- Meter - pH – u. Leitfähigkeitsmessger. 789 Robitic Sample Processor XL mit Steuer - u. AuswertePC -SD-2000 Entsalzer - (Fremdgeräte Uni-Göttingen) - Kältethermostat RL6 CP - Kühlschrank	 0123/70074-1 0123/70022-1 0123/70083-1 0123/70013-1 0123/70082-1 0123/70016 0123/070086 0100/70023-3
		Schwermetall - u. Hg-messung im Niederschlag (Probenaufbereitung)	- Laborabzug -Säure - Laugeschrank	0100/70017-1 0100/70014-2
Elektrowerkstatt	14	Reparaturarbeiten	Elektronischer Messplatz	0121/70064-1 bis 4
Büro- u.PC-Raum	9	-Datenerfassung und -verarbeitung -Büroarbeitsraum	-APC Casper -APC Schulze	Z2.2: 06521 Z2.2: 07494
Messstellenleiter-zimmer	19	-Zentrale Datenerfassung und -analyse -Telekommunikation, -Büroarbeitsraum	-Pentium-Rechner . mit Netz Lantastic 6.O -Fax-Gerät -APC Bath	0120/70013-1 (Z2.2: 02840) Z2.2:28079 Z2.2: 6520
Labor für NH3-Analytik	11	Aufbereitung der Proben u. Analytik	-Laborabzug -Kühlschrank -Analysenwaagen Sartorius R18OD, BP3100S - Ionen Chromatograph DX – 120 DIONEX u. Zubehör – Supressor, Automated Sampler -Auswertungs - u. SteuerPC -Reinstwasseranlage	100/70030-13 0100/70023-1 0123/70027-1 0123/70058-2 0123/010473 - 0123/10431-0/1 Z2.2 29554 0123/70016-3
E-Raum u. PC-Raum		- Wasserhaushalts-programm -Büroarbeitsplatz Mohr	-Laborscheibenschwingmühle - APC Mohr	0123/70070-1 Z2.2 07995

Tabelle : Räume und Einrichtungen - Fortsetzung

Raumbezeichnung (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Messfeld	800	Probenahme Niederschlag (Wochenprobe)	5 wet only-Sammler NSA 181 KD	0123/70039-1
		Probenahme Filterpack	1 Probenahmegerät - Riemer	0123/70078-1
		Probenahme Schwebstaub PM10	2 Digitel mit PM10-Messkopf	0123/70038-1
		Meteorologische Erfassung	- Windmast mit Geber f. Windrichtung u. Windgeschwindigkeit - elektr. Regenmesser (Thies) - Regenmesser (Hellmann) - Thermohydrogeber (Thies) - Sonnenscheindauer - - Globalstrahlung - Reflexionsstrahlung Strahlungsmesssystem inkl.Albedometer u. Datalogger	0123/70079-1 0123/70028-5
		Radioaktivität	- Messsonde (BfS)	
		Probenahme Schwebstaub f.Schwermetallanalytik - PM10 - PM 2,5	- Leckel Filterwechsler SEQ 47/50 mit PM10 Messkopf - Leckel Filterwechsler SEQ 47/50 mit PM 2,5 Messkopf	
Messfeld Integrated Monitoring Programm (Freifläche)	42	Depositionsmessungen Sickerwassermessungen Grundwassermessungen Bodenfeuchtemessung Bodensaugspannung CO2 Messung	5 Depositionssammler 21Saugsonden 3 Grundwasserpegel 12 Tensiometer 4 TDR Sonden 1 Datenlogger 4 Bodenprobenahmegeräte	0123/70076-1
Messfeld Integrated Monitoring Programm (Wald)	1500	Depositionsmessungen Sickerwassermessungen Grundwassermessungen Bodenfeuchtemessung Bodensaugspannung Redoxpotential Streusammlung CO2 Messung Stammablaufwasser	15 Depositionssammler 45 Saugsonden 3 Grundwasserpegel 12 TDR-Sonden 6Tensiometer 4 Redoxsonde 6 Thermofühler 1 Datenlogger (Notebook 11,3“) 12 Streusammler 4 Bodenprobenahmegeräte 1 Automat. Sammler	0123/70076-1 0123/70076-2 Z2.2 02844

4. Probenahme- Mess- und Analysenprogramm

Die Messstelle Neuglobsow erfüllt im Rahmen ihres Mess- und Probenahmeprogrammes auch die Aufgaben einer GAW-Regionalstation

lfd. Nr	Probenahme-, Mess-, Analysenverfahren	SOP-Nr.
1	Kontinuierliche Messung der Luftschadstoffe SO_2, NO/NO_2/NO_x, O_3, SST, CO_2(IR), Hg,	3.1.
2	Quasikontinuierliche Messung von CO_2 und CH_4 (Gaschromatographie)	3.3.1
3	Meteorologische Messungen	3.16
4	-Probenahme Schwebstaub PM10 (Tagesproben, High-Volume-Sampler) --Messfeld Neuglobsow -- Messfeld Schorfheide -Probenbehandlung und -versand zur Analyse von -Spurenmetallen (Analysen im Zentrallabor Langen) -Probenbereitstellung zur Massenbestimmung durch Wägung	 3.8c 3.15
5	Wägung von Schwebstaubproben PM10 (DIGITEL) (Probenahme gemäß Pos. 4)	3.15
6	-Probenahme NO_2 (Frittenmethode, Tagesproben) -Probenversand zur Analyse an der Messstelle Brotjacklriegel	3.12
7	-Probenahme Filterpack (Tagesproben) -Probenversand zur Analyse von SO_4^{-}, HNO_3, NO_3-,NH_3, NH_4+ (Analyse an der Messstelle Schauinsland)	3.21a
8	-Probenahme (Integrated-Monitoring-Programm) von - -Deposition (wöchentlich) - -Sickerwasser (14-tägig) - -Grundwasser (4-wöchig) - -Oberflächen- u. Tiefenwasser (Stechlinsee)(monatlich) -Probenbereitstellung für Messung von elektrolytischer Leifähigkeit und pH-Wert -Probenaufbereitung (Filtration) und Probenversand an das Zentrallabor Langen zur Bestimmung der Hauptinhaltsstoffe - biologische Probenahme - - CO2 Messung (wöchentlich) - - Streusammlung (14 tägig bzw. monatlich) - - Stammablaufwasser (monatlich)	
9	Messung von elektrolytischer Leitfähigkeit und pH-Wert von Proben aus dem Integrated Monitoring Programm	3.13/3.14

Tabelle: Probenahme-, Mess- und Analysenverfahren - Fortetzung

lfd. Nr	Probenahme-, Mess-, Analysenverfahren	SOP-Nr.
10	-Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet-only-S. NSA 181 KD) -Probenbehandlung und -versand z. Analyse von - Hauptionen (Analysen im IFE Leipzig)	3.6.4a
11	Messungen im Wasserhaushaltsprogramm Brandenburg (Pegelmessungen an 19 Seen und 40 Grundwassermessstellen)	LUA SOP
12	- Probenahme Schwebstaubmessung PM10 und PM 2,5 Tagesproben (Leckel Filterwechsler) - Probenbehandlung und Versand zur Analyse von Spurenmetallen im Zentrallabor Langen	3.8c
13	- Probenahme Schwermetalle im Niederschlag (Wochenproben, 2 wet -only - Sammler NSA 181 KD) - Probenbehandlung – u. versand zur Analyse Zentrallabor Langen	3.8.a
14	- Probenahme Gesamtquecksilber im Niederschlag (Wochenproben, 2 wet -only - Sammler NSA 181 KD) - Probenbehandlung u. Versand zur Analyse Zentrallabor Langen	3.9a

5. Aufgabenverteilung und Kompetenzen

	Aufgabe	SOP Nr	Verantwortl. f. Durchführg	Vertreter
1	Wartung und Kalibrierung der automatischen Messwerterfassung	3.1/3.2	Bath	Casper
2	Kontinuierliche Messungen -CO_2 (IR-Absorption), HG (Tekrananal.)	3.1.4	Bath	Casper
3	Quasikontinuierliche Messungen -CO_2 (GC), CH_4 (GC)	3.3.1	Bath	Casper
4	Meteorologische Messungen	3.16	Bath	Schulze
5	-Probenahme Schwebstaub PM10 (Tagesproben, High-Volume-Sampler) --Messfeld Neuglobsow --Messfeld Schorfheide -Probenbehandlung u.-versand f. Analyse von Spurenmetallen (Analysen im Zentrallabor Langen) -Probenbereitstellung f. Wägung	3.8. 3.15	Schulze	Casper
6	Wägung von Schwebstaubproben	3.15	Schulze	Casper

Tabelle: Aufgabenverteilung und Kompetenzen - Fortsetzung

	Aufgabe	SOP Nr	Verantwortl. f. Durchführg	Vertreter
7	Probenahme NO_2 (Frittenmethode) Probenversand (Analyse a. d. Messstelle Brotjacklriegel)	3.12	Casper	Schulze
8	-Probenahme Filterpack -Probenversand zur Bestimmung von SO_4, HNO_3, NO_3^-, NH_3 , und NH_4^+ (Analyse a. d. Messstelle Schauinsland)	3.21a	Casper	Schulze
9	-Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet-only-S. 181 KD) -Probenbehandlung und -versand zur Analyse von Hauptionen (Analyse im IFE-Leipzig)	3.6.4a	Casper	Schulze
10	Probenahme Integrated-Monitoring-Prog. -Deposition (wöchentlich) -Sickerwasser (14-tägig) -Grundwasser (4-wöchig) -Oberflächen- u. Tiefenwasser d. Stechlinsees (4-wöchig) - biolog. Probenahme CO2, Streu, Stammablaufwasser		Schulze / Casper	Bath
11	Leitfähigkeits- und pH-Messungen (Integrated Monitoring Programm)	3.13/ 3.14	Casper	Schulze
12	Messungen im Rahmen des Wasser-haushaltsprogrammes des Landes Brandenburg	SOP LUA	Mohr	Bath / Schulze
13	Wartung und Reparatur (-veranlassung) - Messsystem Breitfuss - Gaschromatograph - Infrarot-CO_2-Messgerät - Probenahmesysteme		Bath	Casper
14	- Datenerfassung der Tagesproben, -Datenvergleich mit den kontinuier-lichen Messungen (SO_2, NO_2, SST)		Casper	Bath
15	Aufbereitung von Daten zur Übergabe an die Datenzentrale nach Langen		Bath	Schulze / Casper
16	Archivierung sämtlicher Daten, Anlegen von Sicherheitskopien		Bath	Casper /Schulze
17	Gesamtquecksilber im Niederschlag, Probenahme und Versand	3.9a	Schulze	Casper
18	Schwermetallmessung im Niederschlag, Probenahme und Versand	3.8a	Schulze	Casper
19	NH3- Messung (IC), f. d. ges. Messnetz Probenaufbereitung und Analytik		Casper	Bath

2.3.5 Die Messstelle Schauinsland

1. Ort und Lage

Die Messstelle befindet sich auf dem Berg Schauinsland (Südschwarzwald) etwa 600m vom Gipfel in Richtung ONO. Das Messfeld liegt auf einem flachen Bergrücken, der nach Osten in einen weitläufigen Sattel - eine Bergwiese - mündet, die im Norden, Osten und Süden von Fichten und Tannenwald begrenzt wird. Die Messstelle liegt im Winter über längere Zeit über der bodennahen Mischungsschicht und eignet sich daher besonders zur Untersuchung vertikaler Verteilungen von Luftverunreinigungen.

Geographische Zuordnung

Höhe über NN 1205 m
Geographische Breite: 47° 54' 53''N
Geographische Länge: 7° 54' 31''E

Anschrift

Umweltbundesamt
Messstelle Schauinsland
Postfach 1229
79196 Kirchzarten
Tel.: 07602 91000
Fax: 07602 243

2. Personal

Name, Vorname	Funktion	Beruf	Spez. Qualifikation
Meinhardt, Frank	Messstellenleiter	Dipl.-Ing. (FH)	- GC-Analytik - Wartung und Kalibrierung automatischer Messungen - EDV-Programmierung u. -Datenanalyse - Weiterentwicklung von Messverfahren u. Ausarbeitung v. Verfahrensanweisungen
Eberling, Monika	Chemotechnikerin	Dipl.-Ing. (FH)	- IC-Analytik Kationen - Ergebnisdarstellung mittels EDV - Betreuung und Wartung des NH_3-Denuders - GC-Analytik - Datenkontrolle der Zentralen Analysen
Goldschmidt, Walter	Chemotechniker	Chem.-techn. Assistent	- NH_4-Analyse mit FIA

Tabelle: Personal – Fortsetzung

Hummel, Lioba	Chemotechnikerin	Chemielaborantin	- IC-Analytik Anionen
Koslik, Hubert	Chemo- techniker	Industriemeister	- Wartung automatischer Messungen - Reparatur- und Wartungsarbeiten - EDV-Datenbearbeitung
Koslik, Marlies	Datenverarbeiterin	Industriekauffrau	- Probenvorbereitung von imp. Filtern für die Analyse - EDV-Datenbearbeitung
Roth, Peter	Chemo- techniker	Umweltschutz- techniker	- Wartung automatischer Messungen - Reparatur und Wartungsarbeiten - Versuchsaufbauten

3. Räumlichkeiten und apparativ-technische Mittel

Die Messstelle besteht aus einem Gebäude, in welchem die Büros und Labore untergebracht sind und einem Messfeld von ca. 1200 qm Größe für die Probenahme von Niederschlägen, Schwebstaub, imprägnierten Filtern und für Denudermessungen sowie zur Durchführung meteorologischer Messungen.

Tabelle: Räume und Einrichtungen des Laborbereiches

Raumbezeichng (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.
Messraum 1 Nr. 23	32	Kontinuierliche Messungen - SO_2 - NO_x - O_3 - Schwebstaub PM10 - CO2	- Ansaugstutzen Riemer - Thermo Environmental 43C - Thermo Environmental 42C - Horiba Ambient APOA 350 E - Thermo ESM - Anderson FH 62 i - R - Uras 3 E Hartmann & Braun - Messwerterfassungsrechner Breitfuss, Modem	/20107/5 20402 20388 20407 20353 20383
		Kalibrieraufgaben	- Kalibrator Verdünnungseinheit MCZ MK5 - Thermo Environmental O3-Calibrator 49 PS	 20404
		Quasikont. Messung PAN	- PAN-GC Meteoconsult	20374
		Luftprobenahme (Tagespr.) - NO_2 - Kohlenwasserstoffe	 - Probenahmesteuergerät MCZ Micro PNS für imp. Fritten - Dräger KW-Röhrchen	 (20387) 20260
		Meteorologische Messungen (Geber auf dem Messfeld installiert)	-Temperaturgeber - Windgeber - Hygrogeber - Regenmesser - Barogeber (im Raum)	 20405 20337 20373 (20371)
		UV-B Strahlungsmessung	Spektroradiometer Bentham PM C 3B/IEEE	20375/0
		Sonstige Ausrüstung	- Klimaanlage - 4-Tage-Umschalteinheit - Messgaskühler Lauda RL6 - Nullluftanlage (Breitfuss)	 20953/4 (20369)

Tabelle: Räume und Einrichtungen des Laborbereiches - Fortsetzung

Raumbezeichng (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.
Messraum 2 Raum Nr. 21	12	Quasikont. Messungen - CO_2/CH_4, N_2O/SF_6 - CO-Monitor	- Ansaugstutzen Riemer - GC HP 6890 (modifiziert) - Aero Laser AL 5001	20107 20394 (20406)
		Probenahme f. Uni Heidelberg	Probenahmesystem für Flasks	
Labor Raum Nr. 20	30	Ionenchromatographie Analyse imp. Filter, Kationen AP Eberling	- Dionex DX 500 - APC Eberling	20379
Labor Raum Nr. 19	12		- Laborspülautomat Miele G 7735 CD MCU - Wasseraufbereitungsanlage SG euRo 20 plus - Trockenschrank	20399 20399
Labor Raum Nr. 13	18	Ionenchromatographie Analyse imp. Filter, Anionen AP Hummel	- Dionex DX 500 - APC Hummel	20366
Labor Raum Nr. 1	18	NH_4-Analytik AP Goldschmidt	Flow Injection Analyzer FIAstar 5000, Foss Tecator	20398
Nasslabor Raum Nr. 3	18	- Ansätze chem. Lösungen und Standards - Niederschlagsaufbereitung - Präparation und Extraktion von Filtern	- Chemikalien-Sicherheitsschrank	20385/2
Trockenraum Raum Nr. 2	9	Aufbereitung und Trocknen von Proben	- Laborabzugsschrank - Trockenschrank	20385/3
Wägeraum Raum Nr. 4	18	Gravimetrische Schwebstaubbestimmung	- Waage Satorius BP 211 D - Waage Satorius LP 5200 P	20345/3 20345
Elektrowerkstatt Raum Nr. 24	12	Elektrotechn. Arbeitplatz	Reparaturarbeiten	
Büroraum Raum Nr. 25	12	Büroarbeitsraum Verwaltung und Ablage		

Tabelle: Räume und Einrichtungen des Laborbereiches - Fortsetzung

Raumbezeichng (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.
Gasflaschen-raum	5	Bereitstellung der Versor-gungsgase für ED-Monitor	Gasflaschen mit Halterung	
EDV-Raum Raum Nr. 8	18	- Erfassung, Bearbeitung und Fernabfrage von Messwerten	- Telefax 4180MF mit Kopierer - Backuprechner für LAN mit ISDN-Karte - Server Hermes SIO - APL - Rechner f. Gasmonitoring	
Labor (Keller) Raum Nr. K6	16	Kalibrierlabor für CO_2, Arbeitsgase, Vergleich der Standards	- UNOR Erfassungs- u. Kali-brieranlage - Primärstandards und Arbeits-gase	20209/1
Werkstatt Raum Nr. K2	28	Reparaturarbeiten Anfertigen von Vorrichtungen	- Drehmaschine - Bohrmaschine - Werkbank	20024 20093
Lagerraum Raum Nr. K5	34	- Materiallager - Zentrales Ersatzteillager für Messstellen - Archiv		
Gasraum Raum Nr. K4	17	Zentrale Gasversorgung	- Gasflaschen mit Anschlüssen - SPS-Steuerung	
Lagerraum Raum Nr. K7	4	Wasserstofflager	Gasflaschensicherheitsschrank	20384
Pumpenraum Raum Nr. K3	11	Pumpenraum	Vakuumpumpen	20225
Büro Raum Nr. 7	18	Büroarbeitsraum	APC	
Büro Raum Nr. 9	18	Büroarbeitsraum	APC Meinhardt	

Tabelle: Räume und Einrichtungen des Laborbereiches - Fortsetzung

Raumbezeichng (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.
Büro Raum Nr. 5	24	Büroarbeitsraum Auswertungen	APC Koslik	
Büro Raum Nr. 11	18	Büroarbeitsraum AP Roth		
Sitzungsraum Raum Nr. 17	37	Sitzungsraum und Bibliothek		

Neben den in der Tabelle aufgeführten Räumen befinden sich im Messstellengebäude ein Aufenthaltsraum, ein Unterkunftsraum, drei weitere Lagerräume und eine Garage.

4. Probenahme- Mess- und Analysenprogramm

Lfd. Nr.	Probenahme-, Mess-, Analysenverfahren	SOP-Nr.
1	Kontinuierliche Messung der Luftschadstoffe SO_2, NO/NO_2, O_3, SST, CO - Monitoring	3.1.1- 3.1.5
2	Kontinuierliche Messung der Luftschadstoffe CO_2 (IR-Absorption)	3.1.6
3	Quasikontinuierliche Messung von CO_2, CH_4, N_2O und SF_6 (Gaschromatographie)	3.3.5
4	Quasikontinuierliche Messung von PAN (Gaschromatographie)	3.3.2
5	- Probenahme von VOC mit Aktivkohleröhrchen (Tagesproben) - Probenversand zur Analyse nach Deuselbach	3.3.3
6	- Probenahme Niederschlag mit wet-only-Sammler (Wochenproben) - Probenversand zur Analyse von Spurenmetallen im Zentrallabor Langen	3.8a
7	- Probenahme Schwebstaub PM10 u. PM2,5 mit High-Volume-Sampler (Tagesproben) - Probenbehandlung und -versand z. Zentrallabor Langen z. Analyse v. - Spurenmetallen - Probenbereitstellung zur Massenbestimmung (siehe Pos. 17)	3.15 3.8.2 3.1.5
8	Probenahme NO_2 mit Fritten (Tagesproben) und Versand zur Analyse an die Messstelle Brotjacklriegel	3.12a
9	Probenahme mit imprägnierten Filtern (Tagesproben) zur Bestimmung von partikelgebundenem Nitrat, Sulfat u. Ammonium und der Gase Salpetersäure, Schwefeldioxid und Ammoniak	3.21a
10	Wägung von Schwebstaubproben- (Probenahme gemäß Pos. 7)	3.15
11	Meteorologische Messungen	3.16
12	Messung des solaren UV-Spektrums	3.17
13	Analyse (Filter-Pack-Methode) - des Vorfilters auf SO_4^{2+} u. NO_3^- - des mit KOH imprägnierten Filters (2.Stufe) auf SO_2/SO_4^{2+} und HNO_3/NO_3^- mit Ionenchromatographie (Zentrale Analytik für die Messstellen: We, Zg, Ng, De, Sc)	3.21b

Tabelle: Probenahme-, Mess- und Analysenvorschriften - Fortsetzung

Lfd. Nr.	Probenahme-, Mess-, Analysenverfahren	SOP-Nr.
14	Analyse (Filter-Pack-Methode) - des Vorfilters auf NH_4^+ - des mit Oxalsäure imprägnierten Filters (3.Stufe) auf NH_3/NH_4^+ mit Fließinjektionsanalyse (FIA) (Zentrale Analytik für die Messstellen We, Zg, Ng, De, Sc)	3.21c
15	Analyse (Filter-Pack-Methode) des Vorfilters auf Kationen mit Ionenchromatographie (Zentrale Analytik für die Messstellen We, Zg, Ng, De, Sc)	3.5
16	- Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet-only-sammler) - Probenbehandlung und -versand zum IFE Leipzig zur Analyse von - Hauptionenen	IFE-SOP
17	- Probenahme CO_2 /CH_4 /N_2O/SF_6 mit Flask-Sammler (Moment-Probe, 1x/W) - Probenversand zum Institut f. Umweltphysik Heidelberg zur Analyse	
18	- Probenahme für C^{14}-Bestimmung (Waschflasche; 14-Tage-Proben) - Probenversand zum Institut f. Umweltphysik Heidelberg zur Analyse	
19	- Probenahme Radioaktivität im Niederschlag (Auffangwanne, Tagesprobe bei Regenereignis) - Probenversand zum Deutschen Wetterdienst zur Analyse	DWD

5. Aufgabenverteilung und Kompetenzen

Lfd. Nr.	Aufgabe	SOP Nr.	Verantwortl. f. Durchführg	Vertreter
1	Wartung der automatischen Messungen SO_2, NO/NO_2, O_3, SST	3.1	Meinhardt	Koslik Roth
2	Kontinuierliche Messungen CO_2 (IR-Absorption)	3.1.6	Meinhardt	Koslik Roth
3	Quasikontinuierliche Messungen - CO_2, CH_4, N_2O, SF_6 (GC) - PAN (GC)	3.3.5 3.3.2	Meinhardt	Eberling

Tabelle: Aufgabenverteilung und Kompetenzen - Fortsetzung

Lfd. Nr.	Aufgabe	SOP Nr.	Verantwortl. f. Durchführg	Vertreter
4	- Gewinnung und Aufbereitung von Niederschlagsproben (Wochenproben, wet-only-Sammler), Versand zum Zentrallabor Langen zur Analyse von Spurenmetallen	3.8a	Koslik Roth	Koslik Roth
5	- Probenahme Schwebstaub (Tagesproben, High-Volume-Sampler) - Probenbereitstellung für - Wägung - Probenversand zum Zentrallabor Langen zur Analyse von Spurenmetallen und Hauptinhaltsstoffen	3.15 3.15 3.8c 3.6.5	Koslik Roth	Koslik Roth
6	- Probenahme (Tagesproben, imp. Fritten) - Probenversand	3.12	Koslik Roth	Koslik Roth
7	Fertigung von Filterstanzteilen für die Bestimmung von Hauptinhaltsstoffen und Schwermetallen, PM10 und PM2,5	3.15	Roth	Koslik
8	Filterpack Logistik	3.21	Koslik Roth	Koslik Roth
9	Filterpräparation (Filterpack) und Probenahme zur Bestimmung von NH_3, NH_4^+, HNO_3, NO_3^-, SO_2, SO_4^{2-}	3.21a	Koslik Roth	Koslik Roth
10	Meteorologische Messungen	3.16	Koslik	Roth
11	Erfassung d. solaren UV-Spektrums	3.17	Meinhardt	Eberling
12	- Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet-only-Sammler), Probenaufbereitung und -versand zum IFE Leipzig	3.6.4a	Koslik Roth	Koslik Roth
13	- Probenahme zur C_{14}-Bestimmung (14-Tageproben, Waschflaschen), Versand der Proben zum Inst. f. Umweltphysik Heidelberg		Roth	Koslik

Tabelle: Aufgabenverteilung und Kompetenzen - Fortsetzung

Lfd. Nr.	Aufgabe	SOP Nr.	Verantwortl. f. Durchführg	Vertreter
14	- Probenahme Radioaktivität im Niederschlag (Tagesprobe bei Regenereignis), Versand der Proben zum DWD		Koslik Roth	Koslik Roth
15	- Probenahme für CO_2, CH_4, N_2O u. SF_6 mit Flask-Sammler, Momentprobe (1/W), Versand der Proben zum Inst. f. Umweltphysik Heidelberg		Eberling	Meinhardt
16	Analyse der imp. Filter auf NH_3 /NH_4^+ mit Flow Injection Analyzer (Zentrale Analytik fürs Messnetz)	3.21c	Goldschmidt	Meinhardt
17	Analyse der imp. Filter und Vorfilter Anionen mit Ionenchromatographie (Zentrale Analytik fürs Messnetz)	3.21b	Hummel	Eberling
18	Analyse der Vorfilter Kationen mit Ionenchromatographie (Zentrale Analytik fürs Messnetz)	3.21b	Eberling	Hummel
19	- Kalibrierung von Messgeräten - Durchführung von Kalibrierfahrten	3.2	Meinhardt	
20	Kalibrierung von CH_4, CO_2, N_2O, u. SF_6 Arbeitsgasen für die Messstellen		Meinhardt	
21	Sicherung der Primärstandards für CH_4, CO_2, N_2O, u. SF_6 zur IR- u. GC-Analytik im Messnetz		Meinhardt	
22	Datenverarbeitung, Hard- und Softwarebetreuung, Datensicherung		Meinhardt Koslik	Meinhardt Koslik
23	- Plausibilitätsprüfung von Tageswerten aus dem Messnetz - Aufstellung von Bilanzen		Meinhardt Eberling	Meinhardt Eberling
24	Aufnahme von Messdaten in Tabellenkalkulationsblätter		M. Koslik	

Die Pflege und Wartung der Geräte und Anlagen erfolgt von den Mitarbeitern, die für die Probenahme bzw. Analyse verantwortlich sind.

2.3.6 Die Messstelle Schmücke

1. Ort und Lage

Die Messstelle befindet sich im Kammbereich des Thüringer Waldes etwa in der Mitte Deutschlands. Sie liegt innerhalb einer Bergrückengruppe im Sattel zwischen dem Schneekopf im Norden und dem Fichtenkopf im Süden und ist bezüglich der Immissionssituation typisch für eine Bergstation. Die Messstelle ist allseitig von Nadelwald umgeben, die weitere Umgebung ist frei von landwirtschaftlicher und industrieller Nutzung.

Geographische Zuordnung

Höhe über NN	937 m
Geographische Breite	50° 39' N
Geographische Länge	10° 46' E

Anschrift

Umweltbundesamt
Messstelle Schmücke
98559 Gehlberg
Tel.: (036845) 50467
Fax.: (036845) 50900

2. Personal:

Name, Vorname	Funktion	Beruf	Spez. Qualifikation
Junek, Rita	Messstellen-leiter	Dipl.-Ing (FH) für Meteorologie	-CO_2/CH_4-GC-Analytik -VOC-GC-Analytik -EDV-Datenanalyse
Neumann, Thomas	Messtechniker	Facharbeiter f. BMSR-Technik	-Wartung u. Kalibrierung automatischer Messungen u. Geräte -Probenahme u. Aufbereitung von Staub- und Niederschlagsproben
Straube, Eike	Messtechniker	Techn. Assistent f. Meteorologie	-Wartung u. Kalibrierung automatischer Messungen und Geräte -CO_2/CH_4-GC-Analytik -VOC-GC-Analytik, -Aufbereitung von VOC-Proben -Wartung der Staubprobensammler

3. Räumlichkeiten und apparativ-technische Mittel

Die Messstelle ist Mieter im Gebäude des Deutschen Wetterdienstes. Für Niederschlags- und Staubmessungen sowie meteorologische Messungen und spezielle Messaufgaben steht ein 700 m^2 großes Messfeld zur Verfügung. Außerdem befindet sich auf dem Gelände eine Doppelgarage, die gemeinsam vom Deutschen Wetterdienst und von der Messstelle genutzt wird.

Tabelle Räume und Einrichtungen des Laborbereiches

Raumbezeichng. (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Messraum Nr.4.02	13	kontinuierliche Messungen -SO_2 -NO, NO_2, No_x -O_3	-Ansaugstutzen Riemer -TE 43C Thermo Instr. -TE 42C Thermo Instr. -APAO 350E Horiba -Messwerterfassungsrechner mit Breitfußanlage -Drucker Print Waiter -Carbonylprobenahmesystem -VOC-Probenahmesystem	95029 95065 95055 95035 95055 95005 95061
		quasikont. Messungen CO_2/CH_4	-GC Meteorologieconsult -Steueranlage	95037 60115
		Messwerterfassung meteorologischer Daten -Temperatur -rel. Feuchte -Luftdruck	 -Temperaturgeber Thies -Hydrogeber Thies -Barogeber Thies	 95028 95028 95047
		Luftprobenahme NO_2	Probenahmegerät MicroPNS	95063
			sonstige Ausrüstungen -Wasserstoffwarnanlage EXYTRON 5020 Dräger -Kältethermostat RM6 T, Lauda -Klimaanlage -Folienhandschweißgerät	 95045 95010 95069
Nasschem. Labor Nr. 1.05	13	Aufbereitung von Niederschlagsproben	-Nanocolorspektrometer100D - Mikrowaage R160P -Präzisionswaage CP 4001P -Säure- u. Laugenschrank -Trockenofen Memmert -Wasservollentsalzer -Ultraschallreiniger -Magnetrührer -Magnetrührer -Tischabzug -Konduktometer Knick	95021 95027 95068 95026 95012 95018 95020 95019 95049 95026 95016

Tabelle: Räume und Einrichtungen des Laborbereiches - Fortsetzung

Raumbezeichng. (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
VOC-GC-Raum Nr. 2.04	13	VOC-Gaschromatographie	-VOC-Air-Analyser Chrompack mit -Analysenrechner -Klimaanlage -USV-Anlage -Dewar-Gefäß -Kühlschrank -Heliumlekdetektor -Kanisterreinigungsanlage -Trockenschrank UM600	95056 95059 95057 95056 95041 95064 95051
Wägeraum und Datenauswertg. Nr. 2.05	13	-Wägung u. Bearbeitung der Staubfilter -Probenvorbereitung	-APC Neumann -Monitor -Drucker Desk Jet 520 -Analysenwaage Satorius AC211S	6525 29500 95004 95027
Nr. 2.07 Elektro-Werkstatt	11	Gerätereparaturen	-elektrotechn. Arbeitsplatz -Ultraschallreinigungsgerät -Trockenofen Memmert -Elektronischer Messplatz -Multipenrecorder Rikadenki -Multipenrecorder Rikadenki -Kältethermostat Lauda -Kältethermostat Lauda -Trommelgaszähler -Experimentiergaszähler	95009 95058 95012 95042 95002 95003 95043 30152-1 95011 95048
Gasflaschen-raum Nr. 1.04	12	-Aufbewahrung von Gasflaschen -Standort von Kompressoren und Pumpen	-Gasflaschen-Sicherheits-schränk NSG mit Abzug -Gasflaschen-Sicherheits-schrank -Kompressor 1200-5 MD, 2* -2 Vakuumpumpen -Seralpur-Delta -Wasserstoffgenerator	95037 95051 95046 95006 95018 95062
Datenerfassungs- und Auswerteraum Nr. 2.02		Datenerfassung und -verarbeitung	-APC Straube -Drucker desk Jet 930C -Waage Satorius LC 4200S -Messsstellenserver Hermes SU 0	6526 95007 95039
Messstellenleiter-zimmer Nr. 2.06	16	Datenerfassung u. -verarbeitung	-APC Junek (Pentium 75MHz) -BTX-Rechner mit -Drucker Paint Jet -Fax Kopiergerät Infotec	6524 95001 95006
Messfeld		Messwerterfassung	-Staubprobensammler (HVS) -2 Niederschlagssammler Eigenbrodt -Staubmessgerät FH62-IR -Temperaturfühler -Feuchtefühler	95032 95034 95066 95028 95028

4. Probenahme- Mess- und Analysenprogramm

Lfd. Nr	Probenahme-, Mess-, Analysenverfahren	SOP-Nr.
1	Kontinuierliche Messung der Luftschadstoffe SO_2, NO/NO_2, O_3, SST(PM10)	3.1
2	Quasikontinuierliche Messung von CO_2 (Gaschromatographie)	3.3.1
3	Quasikontinuierliche Messung von CH_4 (Gaschromatographie)	3.3.1
4	-Probenahme NO_2 mit Fritten (Tagesproben) -Probenversand zur Analyse (FIA) an die Messstelle Brotjacklriegel	3.12
5	-Probenahme Schwebstaub PM10 (High-Volume-Sampler Tagesproben) -Probenbehandlung und -versand - zur Analyse von Spurenmetallen (Analysen im Zentrallabor Langen) - zur Massenbestimmung durch Wägung (siehe Pos 10)	3.15 3.8.c 3.15
6	-Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet-only -S. NSA 181) -Probenbehandlung und -versand zur Analyse von Spurenmetallen (Pb, Cd, Cu, Zn, Mn, Cr, Ni, Fe, Al, As) (Analyse im Zentrallabor Langen)	3.8a
7	-Probenahmevorbereitung für VOC-Analyse (zentrale Kanisterreinigung für die Messst. WAL.,SM, BRO, ZN, GAW) -Probenahme für VOC-Analyse (Kanistermomentprobe, 2x pro Woche)	3.3.4c 3.3.4a
8	Analyse von VOC (Kanisterprobe) (Gaschromatographie) Zentrale Analyse für die Messst. WAL, SC, SM, ZN, GAW	3.3.4b
9	- Probenahme zur Analyse von Aldehyden / Ketonen (DNPH-Kartuschen, 2x pro Woche, 8-15Uhr, gleiche Tage wie VOC-Probenahme) -Probenversand zur Analyse im UBA-Wasserlabor)	3.3.6a
10	Behandlung, Wägung und Versand von Schwebstaubproben (DIGITEL) Probenahme gemäß Pos. 5)	3.15
11	Meteorologische Messungen	3.16
12	-Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet-only-Sammler) -Probenbehandlung und -versand zur Bestimmung von -Hauptionen -elektrolytischer Leitfähigkeit -pH-Wert (Analysen und Messungen im IFE Leipzig)	IFE-SOP

5. Aufgabenverteilung und Kompetenzen

lfd. Nr	Aufgabe	SOP Nr	Verantwortl. f. Durchführg	Vertreter
1	Wartung und Kalibrierung der automatischen Messwerterfassung	3.1	Neumann	Straube
2	Quasikontinuierliche Messungen -CO2 (GC) -CH4 (GC)	 3.3.1 3.3.1	 Junek Junek	 Straube Staube
3	-Probenahme NO_2 (Fritten,Tagesproben)	3.12	Neumann	Straube
4	-Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet-only S. NSA 181) -Probenaufbereitung u. -versand zum IFE Leipzig	IFE-SOP	Neumann	Straube
5	-Probenahme Schwebstaub PM10 (Tagesproben, High-Volume-Sampller) -Probenaufbereitung u. Wägung -Probenversand f. Anal. Spurenmetalle zum Zentrallabor Langen	3.15 3.15 3.8c	Neumann	Straube
6	-Probenahme Carbonyle -Probenversand		Neumann	Straube
7	-VOC -Kanisterreinigung -Probenahme für VOC-Analyse	3.3.4a	Straube	Neumann
8	Analyse von VOC (Kanisterproben) (Gaschromatographie)	3.3.4b	Junek	Straube
9	Meteorologische Messungen	3.16	Straube	Neumann
10	Datenvergleich (EDV) der kontinu-ierlichen Messungen (SO2, NO2, SST) mit den Tagesproben		Straube-	Neumann
11	Aufbereitung von Daten zur Übergabe an die Datenzentrale nach Langen		Junek	Straube
12	Archivierung sämtlicher Daten, Anlegen von Sicherheitskopien		Straube	Junek

2.3.7 Die Messstelle Waldhof

1. Ort und Lage

Die Messstelle befindet sich in der südöstlichen Randlage der Lüneburger Heide und ist bezüglich der Immissionssituation typisch für das nordwestdeutsche Tiefland. Sie ist von Kiefernwald umgeben. Die weitere Umgebung ist landwirtschaftlich genutzt und frei von Industrieanlagen. Die nächstgelegene Ortschaft ist Langenbrügge mit 300 Einwohnern. Sie liegt ca 3 km entfernt in westlicher Richtung.

Geographische Zuordnung

Höhe über NN	74 m
Geographische Breite	52° 48' 02"N
Geographische Länge	10° 45' 27" E

Anschrift

Umweltbundesamt
Messstelle Waldhof
29394 Langenbrügge
Tel.: (05824) 658
Fax.: (05284) 3394
ISDN (05284) 4035

2. Personal:

Name, Vorname	Funktion	Beruf	Spez. Qualifikation
Schwerin, Andreas	Messstellen-leiter	Dipl. Ing. E-Technik	-Wartung u. Kalibrierung automatischer Messungen u. Geräte -Gaschromatographische Analysen -DV-Datenanalysen -Gerätereparaturen und Justierungen -Weiterentwicklung v. Messverfahren
Schütze, Maik	Messtechniker	Meister Elektrotechnik	-Wartung u. Kalibrierung automatischer Messungen u. Geräte -Reparatur von Analysen-, Steuer-, Regel- und DV-Geräten -EDV-Ergebnisdarstellung und Bewertung -Probenahme und –aufbereitung -Bestimmung von pH und Leitfähigkeit

3. Räumlichkeiten und apparativ-technische Mittel

Die Messstelle besteht aus dem aus Holzbauelementen errichteten Messstellengebäude und einem kleinen Nebengebäude. Das zugehörige Messfeld hat eine Größe von 150 m^2 .

Tabelle: Räume und Einrichtungen des Laborbereiches

Raumbezeichng. (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Messraum Raum 9	21	kontinuierliche Messungen	-Ansaugstutzen Riemer (Zentrales Probenahmesyst.)	0123/30127-1
			-thermostatisiertes 19"-Rack mit:	0123/30118-3
			-Rack-Klimagerät Knürr	
		-SO_2	-Systemsteuerung Riemer	
			-SO_2-Analysator TE 43C mit Kalibriersystem MKAL PM, Fa. Breitfuss	0123/30159
		-NO, NO_2, NO_x	-NOx-Analysator TE 42C	0123/30105-7
			-Verdünnungseinschub MCZ	
		-O_3	-Ozonanalysator APAO 360	
		-Staub PM10 u. PM1	-Staubmessgerät FH 62I-R mit PM1-Kopf	
			-Staubmessgerät FH 62I-R mit PM10-Kopf	0123/30166
		Erfassung meteorologischer Parameter -Windrichtung -Windgeschwindigkeit -Luftdruck, Lufttemperatur -Luftfeuchte -Niederschlagsmenge	- 19"-Rack mit -Datenerfassungssystem Breitfuss	0123/30154-1
		quasikont. Messung Quecksilber	- Quecksilberanalysator Tekran 2537 m. Steuer-PC	0123/30172
		quasikont. Messungen -PAN	-19"-Rack mit: -PAN-GC Meteoconsult -Kalibrator Meteoconsult -Gasaufbereitung - Steuerrechner	0123/30147-1
		Luftprobenahme	Freigestell Seibert Stinnes mit:	
		-VOC	-VOC-Probenahmesystem f. Kanisterproben	
		- NO_2	19"-Rack mit - Probenahmesystem µPNS - Breitfuss- Nullluftsystem	
		-Aldehyde / Ketone	-Probenahmesystem f. Aldehyde / Ketone m. Adsorptionskartusche	
			Sonstige Ausrüstungen -Ultraschallbad -Raumklimagerät -Messstellen-Server -Netzwerkzentrale	0123/30022-1

Tabelle: Räume und Einrichtungen des Laborbereichs - Fortsetzung

Raumbezeichng. (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Nasschemisches Labor Raum 4	15	Probenvorbereitung und nasschemische Analyse	-Sicherheitsschrank -Rührwerk E549 -Umlaufthermostat Lauda -2Trockenschränke Memmert -Deionisierungsanlage -2-Kanal-Schreiber -Kühlschrank f. Proben	0123/30097-2 0123/30155-1 0123/30167 0123/30168 0123/30062-2 0123/30148-1
		pH-Messung	pH-Meter Knick 764	0123/95013
		Leitfähigkeitsmessung	Conductometer Metrohm 660	0123/30112-1
Auswerteraum I Raum 3	13	Auswertung von Laboranalysen und Messdaten	APC- Schütze APC	Z2.2 6527 Z2.2 6529
Wägeraum Raum 8	7	-Filterpräparation -Wägung -Probenversand	-Exikator -Analysenwaage Satorius -Trockenschrank Memmert	0123/30051-1 0123/30104-1
Kopierraum Raum 6	4	Lagerung von Verbrauchs material Bibliothek	Kopierer / Drucker / Fax	
Betriebsraum Raum 1	9	Haustechnik	-Vakuumpumpen -Wasseraufbereitung -Wärmepumpenheizung	
Büro Raum 5	19	-Messstellenleiterzimmer -Messwertzentrale	-APC-Schwerin m. Drucker	Z32.2 6528
Werkstatt (Nebengebäude) Raum 11	18	Reparaturarbeiten	-Elektronik-Arbeitsplatz -Werkbank -Schleifbock -Drehmaschine	
Container Raum 13	11	Lager		

Tabelle: Räume und Einrichtungen des Laborbereichs - Fortsetzung

Raumbezeichng. (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Messfeld	400	Probenahme Schwermetalle	2 wet only-Sammler NSA 181 KD	
		Probenahme Quecksilber	2 wet only-Sammler NSA 181 KD	
		Probenahme Niederschlag (Wochenprobe)	1 wet only-Sammler NSA 181 KD	
		Probenahme radioaktive Isotope im Niederschlag	DWD Niederschlagssammler	
		Probenahme Schwebstaub PM10	Digitel mit PM10-Messkopf	
		Probenahme Schwebstaub PM10	Digitel mit PM10-Messkopf Kampagne- bzw. Ersatzgerät	
		Probenahme Schwebstaub PM2,5	Digitel mit PM2,5-Messkopf	
		Probenahme Schwebstaub PM1	Digitel mit PM1-Messkopf	
		Probenahme Schwebstaub PM10	2 Leckel-Filterwechsler SEQ 47/50 mit PM10-Messkopf	
		Probenahme daily bulk	4 bulk-Sammker ARS 721	
		Probenahme daily bulk	4 bulk-Sammker ARS 721 Ersatzgeräte	
		Probenahme Niederschlag Schwermetalle (Tagesproben)	1 bulk-Sammler ARS 721	
		Meteorologische Erfassung	-Windmast mit Geber f. Windrichtung u. Windgeschwindigkeit (Thies) -elektr. Regenmesser (Thies) -Regenmesser (Hellmann) -Thermohydrogeber (Thies)	

4. Probenahme- Mess- und Analysenprogramm

lfd. Nr	Probenahme-, Mess-, Analysenverfahren	SOP-Nr.
1	Kontinuierliche Messung der Luftschadstoffe SO_2, NO/NO_2, O_3, SST	3.1
2	Quasikontinuierliche Messung von PAN (Gaschromatographie)	3.3.2
3	Quasikontinuierliche Messung von Quecksilber in der Luft	

lfd. Nr	Probenahme-, Mess-, Analysenverfahren	SOP-Nr.
4	-Probenahme Niederschlag (Tagesproben bei Niederschlagsereignis, bulk-Sammler ARS 721) -Probenbehandlung und -versand zur Analyse von -Kationen(Analyse im Zentrallabor Langen) -Anionen (Analyse im Zentrallabor Langen) -Probenbereitstellung zur -Leitfähigkeitsmessung(siehe Pos 8) -pH-Wert-Messung (siehe Pos 9)	3.6.1 3.6.2 3.6.3 3.13 3.14
5	-Probenahme Schwebstaub PM10, PM2,5 und PM1 (Tagesproben, High-Volume-Sampler) -Probenbehandlung und -versand zur Analyse von Spurenmetallen (Analysen im Zentrallabor Langen) -Probenbereitstellung z. Massenbestimmung d. Wägung (siehe Pos 10)	 3.8c 3.15
6	-Probenahme Schwebstaub PM10 (Tagesproben, Low-Volume-Sampler Leckel-Filterwechsler SEQ 47/50) -Probenbehandlung und -versand zur Analyse von Spurenmetallen (Analysen im Zentrallabor Langen)	 3.8c
7	-Probenahme NO_2 (Fritten, Tagesproben) und -Probenversand zur Analyse (FIA) an der Messsstelle Brotjacklriegel	3.12a
8	Messung der elektrolytischen Leifähigkeit von Niederschlagsproben (Probenahme gemäß Pos. 4)	3.13
9	Messung des pH-Wertes von Niederschlagsproben (Probenahme gemäß Pos. 4)	3.14 .
10	Behandlung, Wägung und Versand von Schwebstaubproben (DIGITEL) (Probenahme gemäß Pos. 5)	3.15
11	Meteorologische Messungen	3.16
12	-Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet-only-S. NSA 181 KD) -Probenbehandlung und -versand zur Analyse von Hauptionen (Analysen im IFE Leipzig)	IFE-SOP
13	-Probenahme zur Analyse von VOC (Kanistermomentprobe 2x pro Woche) -Probenversand zur Analyse an der Messstelle Schmücke	3.3.4a
14	- Probenahme zur Analyse von Aldehyden / Ketonen (DNPH-Kartuschen, 2x pro Woche, 8-16Uhr, gleiche Tage wie VOC-Probenahme) -Probenversand zur Analyse im UBA-Wasserlabor)	3.3.6a
15	-Probenahme Schwermetalle im Niederschlag (Wochenproben, 2 wet-only-Sammler NSA 181 KD) -Probenbehandlung und .versand zur Analyse im Zentrallabor Langen	3.8.a
16	-Probenahme Gesamtquecksilber im Niederschlag (Wochenroben, 2 wet-only-Sammler NSA 181 KD) -Probenbehandlung und -versand zur Analyse im Zentrallabor Langen	3.9a
17	-Probenahme radioaktive Isotope im Niederschlag (Tagesproben bei Niederschlagsereignis , DWD-Niederschlagssammler) -Probenversand und Datenübermittlung an den DWD	DWD-SOP

5. Aufgabenverteilung und Kompetenzen

lfd. Nr	Aufgabe	SOP Nr	Verantwortl. f. Durchführg	Vertreter
1	Wartung und Kalibrierung der automatischen Messwerterfassung	3.1/3.2	Schütze	Schwerin
2	Quasikontinuierliche Messungen PAN	3.3.2	Schwerin	Schütze
3	Quasikontinuierliche Messungen von Quecksilber in der Luft -Reinigung, Konditionierung und Überprüfung von Goldfallen für die Quecksilbermessung		Schütze	Schwerin
4	-Probenahme Niederschlag (Tagesproben, bulk-Sammler) -Probenbehandlung und -versand -f.Analyse v. Hauptionen im Zentrallabor Langen -Probenbereitstellung f. Leitfähigkeits- u. pH-Messungen	3.6.1 . 3.13/3.14	Schwerin	Schütze
5	-Probenahme Schwebstaub PM10, PM2,5 und PM1 (Tagesproben, High-Volume-Sampler) -Probenbehandlung u.-versand zur Analyse von Spurenmetallen im Zentrallabor Langen -Probenbereitstellung f. Wägung	3.15 3.8c 3.15	Schwerin	Schütze
6	-Probenahme Schwebstaub PM10 (Tagesproben, Low-Volume-Sampler) -Probenbehandlung u.-versand zur Analyse von Spurenmetallen im Zentrallabor Langen		Schwerin	Schütze
7	-Probenahme NO_2 (Fritten,Tagesproben) -Probenversand zur Messstelle Brotjacklriegel.	3.12	Schütze	Schwerin
8	Messung der elekrolyt. Leitfähigkeit von Niederschlagsproben	3.13	Schwerin	Schütze
9	Messung des pH-Wertes von Niederschlagsproben	3.14	Schwerin	Schütze
10	Wägung von Schwebstaubproben	3.15	Schwerin	Schütze
11	Meteorologische Messungen	3.16	Schütze	Schwerin
12	-Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet-only-S. NSA 181) -Probenbehandlung und -versand zur Analyse von Hauptionen (Analysen im IFE Leipzig)	IFE-SOP	Schütze	Schwerin

Tabelle Probenahme- Mess- und Analysenverfahren - Fortsetzung

lfd. Nr	Aufgabe	SOP Nr	Verantwortl. f. Durchführg	Vertreter
13	-Probenahme VOC (Kanistermomentprobe 2x pro Woche) - Probenversand zur Messst. Schmücke	3.3.4a	Schwerin	Schütze
14	-Probenahme Aldehyde / Ketone (DNPH-Kartuschen, 2x pro Woche an gleichen Tagen wie VOC-Probenahme, 8-16 Uhr) -Probenversand zum UBA-Wasserlabor -Technische u. logistische Betreuung aller Probenahmestellen f. Carbonyle	3.3.6a	Schütze	Schwerin
15	-Probenahme Schwermetalle im Niederschlag (Wochenproben, 2 wet- only-Sammler NSA 181 KD) -Probenbehandlung und .versand zur Analyse im Zentrallabor Langen	3.8a	Schütze	Schwerin
16	-Probenahme Gesamtquecksilber im Niederschlag (Wochenproben, 2 wet-only-Sammler NSA 181 KD) -Probenbehandlung und .versand zur Analyse im Zentrallabor Langen	3.9a	Schütze	Schwerin
17	-Probenahme radioaktive Isotope im Niederschlag (Tagesproben bei Niederschlagsereignis DWD-Niederschlagssammler) -Probenversand und Datenübermittlung an den DWD		Schütze	Schwerin
18	Pflege und Wartung -High-Volume-Sampler -Low-Volume-Sampler -Niederschlagssammler -meteorologische Geber -Laborwasseraufbereitung -Software der Erfassungsrechner		Schütze	Schwerin
19	Reparaturen -Analysen- u. Messgeräte, Haustechnik -Software-Fehler -radiologische Geräte		Schütze	Schwerin
20	Messwerterfassung (Laborwerte)		Schütze	Schwerin
21	Datenvergleich (EDV) der kontinuierlichen Messungen (SO_2, NO_2, SST) mit den Tagesproben		Schwerin	Schütze
22	Aufbereitung von Daten zur Übergabe an die Datenzentrale nach Langen		Schwerin	Schütze
23	Archivierung sämtlicher Daten, Anlegen von Sicherheitskopien		Schwerin	Schütze
24	Betreuung Schaukasten / Öffentlichkeitsarbeit		Schwerin	Schütze

Die Pflege und Wartung der nicht gesondert genannten Geräte und Anlagen erfolgt von den Mitarbeitern, die für die Probenahme bzw. Analyse verantwortlich sind.

2.3.8 Die Messstelle Westerland

1. Ort und Lage

Die Messstelle liegt am Westufer der Insel Sylt. Sie charakterisiert die immissionsseitige Belastung des schleswig-holsteinischen Naturschutzgebietes (Wattenmeer) sowie den Eintrag luftgetragener Schadstoffe in die Nordsee. Der 1999 fertiggestellte Neubau der Messstation liegt landseitig der Dünenkette etwa 150m vom Flutsaum entfernt und 1,5 km nördlich des Zentrums, am Stadtrand der Stadt Westerland. Im Osten und Norden schließen sich locker bebaute Flächen ohne industrielle Nutzung an.

Geographische Koordinaten

Höhe über NN	12 m
Geographische Breite:	54°55´36'' N
Geographische Länge	08°18´33'' E

Anschrift:

Umweltbundesamt
Messstelle Westerland
Lornsenweg 9
25980 Westerland
Tel: (04651) 82 44 05-0
Fax: (04651) 82 44 05-20

2. Personal:

Name, Vorname	Funktion	Beruf	Spez. Qualifikation
Dr. Eggert, Axel	Messstellen-leiter	Diplom-Geograph	- Wartung u. Kalibrierung automatischer Geräte - Klimadatenanalyse - EDV-Datenanalyse - Ergebnisdarstellung und Bewertung zur Präsentation von Messdaten - Projektbetreuung - Öffentlichkeitsarbeit - CO_2-IR-Messung
Eggers, Vidar	Messtechniker	Umweltschutz-techniker	- Wartung und Kalibrierung automatischer Analysatoren - CO_2-IR-Messung - Probenahme u. Aufbereitung von Niederschlags- u. Staub-Proben - EDV-Ergebnisdarstellung - technische Betreuung

3. Räumlichkeiten und apparativ-technische Mittel

Die Messstation ist ein holzverkleidetes zweigeschossiges Steinhaus. In ihm befinden sich die Messräume, Labors, Büros und ein Informationsraum für die Öffentlichkeit.

Für Niederschlags- und Staubmessungen besitzt die Messstelle in ca 4 km Entfernung auf den Tinnumer Wiesen ein Messfeld (90 m^2) mit einem Raumcontainer.

Tabelle Räume und Einrichtungen des Laborbereiches

Raumbezeichnung (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Probennahme- und Messraum (Raum 10)	25	kontinuierliche Messungen - SO_2, -NO, NO_2/NO_x -Ozon -CO_2 (IR)	-Ansaugstutzen -ML 8850 Monitor Labs -TI 42 C -ML 9812 -Messwerterfassungsrechner -URAS 3E Hartmann & Braun -IR-Steuerung (Schmidt)	80 129-0 80123 80121 80135 80083 80133 80134
		Kalibrieraufgaben	ML 8500 Monitor Labs (Kalibrator mit Permeation und Kalibriergasen)	80 072-1
		Luftprobenahme NO_2	- MCZ- Micro PNS-PH 16	
		meteorologische Messungen	-Temperaturgeber Thies - Hydrogeber Thies - Windgeber Thies - Barogeber Thies	
		sonstige Ausrüstungen	Server, Stationsrechner Router	
Nasslabor (Raum 1)	16	- Ansatz von Lösungen und Standards - Aufbereitung von Niederschlagsproben	Abzugschrank	
Analysenraum (Raum 3)	16	Gravimetrische Schwebstaubbestimmung	Analysenwaagen - Satorius 2004 MP - Satorius 1215 MP	 80 106 80 079
		Aufbereitung und Trocknen von Proben	Trockenschränke Memmert	80 037-4 80 037-5
Datenverarbeitungs-raum (Raum 5)	13	- Messdatenverarbeitung - Datenbankpflege	- Pentiumrechner mit lokalem Netz Lantastic 6.0 - Öffentlichkeitsrechner - Telefonzentrale	

Tabelle: Räume und Einrichtungen des Laborbereichs - Fortsetzung

Raumbezeichnung (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Büro (Raum 6)	12	- 2 Büroarbeitsplätze - Archiv - Datenfernabfrage u. -erfassung	- APC WIN-NT V. Eggers - Datenerfassungs-PC	
Messstellenleiterbüro (Raum 9)	15		- APC WIN-NT Dr. Eggert - Modem	80 134
Elektrowerkstatt (Raum 11)	10	- Reparaturarbeiten an Messgeräten - Lager f. Elektronikteile		
Mechanische Werkstatt (Raum 4)	8	Reparaturarbeiten	- Drehmaschine - Bohrmaschine - Werkbank	
Lager (Raum 2)	6	Lagerung von Chemikalien und Verbrauchsmaterial		
Lager (Raum 7)	4	Lagerung von Reinigungs- und Putzmitteln		
Pumpenraum	6	- Nullgaserzeugung - Steuerung der Klimaanlage - Steuerung Lastenfahrstuhl - Warmwasserboiler	- Nullgasanlage - Vakuumpumpen	80 138-1
Messfeld (Tinnum)	140	Probenahme Schwermetalle	2 wet only-Sammler NSA 181 KD	0123/80137
		Probenahme Quecksilber	2 wet only-Sammler ARS 721	In Langen inventarisiert
		Probenahme Niederschlag. Wochenproben (Hauptionen) für IFE-Leipzig	1 wet only-Sammler NSA 181 KD	0123/80142
		Probenahme POP	1 wet only-Sammler NSA 181 KD	?
		Probenahme Schwebstaub PM10	Digitel High Volume Sampler mit PM10-Messkopf	0123 - 80118
		Probennahme Partikelgeb. Sulfat, Nitrat, Ammonium u. d. Gase der Salpetersäure, Schwefeldioxid. u. Ammoni-ak, (Tagesproben)	SPF4-Filterpack - Sammler	
		Niederschlag - Kontrollmes-sung	Hellmann	
		Niederschlagmessung, konti nuierlich	Thies Kippwaage-Ombrometer	0123 - 80124
Messfeld-Container		Lagerung, Wägung, Mes-sung, Protokollierung etc		

4. Probenahme- Mess- und Analysenprogramm

lfd. Nr	Probenahme-, Mess-, Analysenverfahren	SOP-Nr.
1	Kontinuierliche Messung der Luftschadstoffe SO_2, NO/NO_2, O_3,	3.1.
2	Kontinuierliche Messung von CO_2 (IR-Absorption)	3.1.6
3	- Probenahme Schwebstaub PM10 (Tagesproben, High-Volume-Sampler) - Probenbehandlung und –versand zur Analyse von Spurenmetallen zum Zentrallabor Langen - Probenbereitstellung zur Massenbestimmung durch Wägung (Pos 9)	3.15 3.6.5. 3.8c
4	- Probennahme Schwebstaub PM10 u. gasförmige POP (Filter u. Schaumkartusche; Wochenproben, High-Volume-Sammler) - Probenbereitstellung (Filter) zur Wägung (Pos 9) - Probenversand zur Analyse v. POP´s zum Zentrallabor Langen, II 6.5	o.A.
5	- Probenahme Gesamtquecksilber im Niederschlag (Wochenprobe 2 St wet-only-Sammler ARS 721) - Probenbehandlung u -versand zur Analyse von Quecksilber (Hg_{total}) (Analyse im Zentrallabor Langen)	3.9a
6	-Probenahme Niederschlag, (Wochenprobe, wet-only-S. NSA 181) -Probenbehandlung und -versand zur Analyse von Spurenmetallen (Pb, Cd, Cu, Zn, Mn, Cr, Ni, Fe, Al, As) (Analyse im Zentrallabor Langen)	3.8a
7	-Probenahme NO_2 (Fritten, Tagesproben) und -Probenversand zur Analyse (FIA) zur Messstelle Brotjacklriegel	3.12
8	- Probenahme mit imprägnierten Filtern (Filterpack, Tagesproben) zur Bestimmung von partikelgebundenem Sulfat, Nitrat u. Ammonium und der Gase Salpetersäure, Schwefeldioxid und Ammoniak -Probenversand zur Analyse zur Messstelle Schauinsland	3.21a
9	Behandlung, Wägung und Versand von Schwebstaubproben (Digitel) (Probenahme gemäß Pos. 3 u. 4)	3.15
10	Meteorologische Messungen	3.16
11	- Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet-only-Sammler NSA 181 gekühlt) zur Analyse von - Hauptionen (SO_4, NO_3, NH_4, Cl, Na, Mg, Ca) - Probenbehandlung und -versand (Analysen im IFE Leipzig f. HELCOM u. OSPARCOM)	IFE SOP
11	- Probenahme Niederschlag (Monatsproben, wet-only-Sammler NSA 181) zur Analyse von Organopestiziden (PCB's, PAK, Chlorpestizide) - Probenbehandlung und -lagerung (Kühlschrank) (Abholung der Proben ¼-jährlich durch UBA Berlin) (Analysen durch UBA-Wasserlabor f. HELCOM u. OSPARCOM)	FG II3.5- SOP

5. Aufgabenverteilung und Kompetenzen

	Aufgabe	SOP Nr	Verantwortl. für Durchführung	Vertreter
1	Wartung und Kalibrierung der automatischen Messwerterfassung	3.1	Dr. Eggert	V. Eggers
2	kontinuierliche Messungen -CO2 (IR-Absorption)	 3.1.6	 Dr. Eggert	 V. Eggers
3	- Probenahme Schwebstaub PM10 (Tagesproben, High-Volume-Sampler) - Probenbehandlung u.-versand -f. Anal. Spurenmetalle (Analysen im Zentrallabor Langen) - Probenbereitstellung f. Wägung	3.15 38c 3.15	V. Eggers	Dr. Eggert
4	- Probenahme Schwebstaub PM10 (Wochenproben, High-Volume-Sampler) - Probenbehandlung u. -versand -f. Anal. POP´s (II 6.5, Langen) - Probenbereitstellung f. Wägung	3.15 3.15	V. Eggers	Dr. Eggert
5	- Probenahme Niederschlag Quecksilber (Wochenpr., 2 wet-only-S. ARS 721) - Probenbehandlung und -versand f. Analyse von Gesamtquecksilber (Analyse im Zentrallabor Langen)	3.9a	V. Eggers	Dr. Eggert
6	- Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet-only-S.NSA 181) - Probenbehandlung und -versand f. Analyse von Spurenmetallen (Pb, Cd, Cu, Zn, Mn, Cr, Ni, Fe, Al, As) (Analyse im Zentrallabor Langen)	3.8a	V. Eggers	Dr. Eggert
7	-Probenahme NO_2 (Fritten, Tagesproben) -Probenversand zur Analysean die Messstelle Brotjacklriegel	3.12	Dr. Eggert	V. Eggers
8	- Probenahme mit imprägnierten Filtern (Filterpack, Tagesproben) -Probenversand zur Analyse an die Messstelle Schauinsland	3.21a	Dr. Eggert	V. Eggers
9	- Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet-only-S. NSA 181 zur Analyse von Hauptionen - Probenbehandlung u. -versand (Analyse im IFE Leipzig)	3.6.4a	V. Eggers	Dr. Eggert
10	- Probenahme Niederschlag (Monatsproben, wet-only -S. NSA 181 zur Analyse von Organopestiziden, PCB' und PAK - Probenbehandlung und -versand (Analysen im Wasserlabor, UBA Berlin)	II3.5-SOP	V. Eggers	Dr. Eggert
11	Wägung von Schwebstaubproben	3.15	V. Eggers	Dr. Eggert

Tabelle: Aufgabenverteilung und Kompetenzen -Fortsetzung

	Aufgabe	SOP Nr	Verantwortl. f. Durchführung	Vertreter
12	Meteorologische Messungen	3.16	Dr. Eggert	V. Eggers
13	Datenvergleich (EDV) der kontinuierlichen Messungen (SO_2, NO_2,) mit den Tagesproben		Dr. Eggert	V. Eggers
14	Aufbereitung von Daten zur Übergabe an die Datenzentrale nach Langen		Dr. Eggert	V. Eggers
15	Archivierung sämtlicher Daten, Anlegen von Sicherheitskopien		Dr. Eggert	V. Eggers
16	Inhaltliche und graphische Gestaltung des Ausstellungsfoyer		Dr. Eggert	V. Eggers

2.3.9 Die Messstelle Zingst

1. Ort und Lage

Die Messstelle befindet sich an der Ostseeküste Mecklenburg-Vorpommerns auf der Halbinsel Fischland-Darß-Zingst (Landkreis Nordvorpommern). Das Ostseebad Zingst liegt ca 3 km westlich der Messstelle. In nördlicher Richtung beginnt in ca 500 m Entfernung die Ostseeküste. Die Boddenküste befindet sich ebenfalls in ca 500 m Abstand südlich von der Messstelle. Östlich wird die Messstelle durch die Kernzone des Nationalparks Vorpommersche Boddenlandschaft begrenzt.

Geographische Zuordnung

Höhe über NN	1 m
Geographische Breite	54° 26'14'' N
Geographische Länge	12° 43'30'' E

Anschrift:

Umweltbundesamt
Messstelle Zingst
Landstr. 3
18374 Zingst
Tel.: (038232) 15 596
Fax.: (038232) 15 597

2. Personal:

Name, Vorname	Funktion	Beruf	Spez. Qualifikation
Thees, Barnim	Messstelleleiter	Dipl. Met.	-GC-Analytik -Wartung u. Kalibrierung automatischer Messungen -Math. stat. Methoden -DV-Programmierung u. -Datenanalyse -Fachkunde Strahlenschutz
Teuerkauf, Udo	Messtechniker	Hochseefischer	-Wartung u. Kalibrierung automatischer Messungen -GC-Analytik -Probenahme und -aufbereitung -elektron. u. elektromech. Repararuren -Ergebnisdarstellung mittels DV

3. Räumlichkeiten und apparativ-technische Mittel

Die Messstelle besteht aus einem Messstellengebäude und zwei Nebengebäuden. In dem Messstellengebäude befinden sich die Büroräume und Labore. Die Nebengebäude dienen als Garage und Lagerräume. Zur Messstelle gehört ein Messfeld von 880 m^2 Größe für Staub-, Niederschlags- und meteorologische Messungen sowie für Sondermessungen.

Tabelle Räume und Einrichtungen des Laborbereiches

Raumbezeichng. (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Messraum 1	27	kontinuierliche Messungn -SO_2 -NO, NO_2, No_x -O_3 -Staub PM10 -Hg	-Ansaugstutzen Riemer -Te 43C -TE 42C -APAO 350E Horiba -FH 62 IR ESM -Messwerterfassungsrechner ANACOMP 4, EASYCOMP Fa. Breitfuss -Hg-Analysator TEKRAN 2537 A	
		Luftprobenahme NO_2	Probenahmesystem µPNS Fa MCZ	
		Meteorologie -Temperatur -rel. Feuchte -Luftdruck -Wind -Regen -Globalstrahlung	 -Temperaturgeber Thies -Hydrogeber Thies -Barogeber Thies -Windgeber Thies -Ombrometer Thies -Pyranometer CM11 Thies	
Messraum 2	28	UV-Messungen (UBA / BfS)	Solares UV-System Bentham	
		Wägung von Staubproben	Waage Satorius R 160P	
Naßchem. Labor	14	Aufbereitung von Niederschlagsproben		
PC-Raum	21	-Datenzentrale -Datenauswertung -Telekommunikation	-Pentium-Rechner m. lokal. Netz Lantastic 6.0 -BTX-Rechner HP QS7165 m. Modem-Anschluß -Telefonzentrale, Fax	

Tabelle: Räume und Einrichtungen des Laborbereiches – Fortsetzung

Raumbezeichng. (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Mechanik-werkstatt		Reparaturarbeiten		
Elektrowerkstatt		Reparaturarbeiten		
Büroraum			APC- Teuerkauf	
Büroraum		Messstellenleiterzimmer	APC-Thees	
Messfeld		Probenahme Schwermetalle Im Niederschlag (Wochenprobe)	1 wet-only-Sammler NSA 181 KD	
		Probenahme Quecksilber Im Niederschlag (Wochenprobe)	1 wet-only-Sammler NSA 181 KD	
		Probenahme Quecksilber (bulk Wochenprobe)	1 bulk-Sammler ARS 721	
		Probenahme Schwebstaub PM10	Digitel mit PM10-Messkopf	
		Probenahme Niederschlag (nasse Deposition) (Wochenprobe)	1 wet-only-Sammler NSA 181/K	
		Probenahme imprägnierte Filter (Tagesprobe)	SPF4 (Riemer)	
		Meteorologische Erfassung	- Windmast mit Geber f. Windrichtung Windgeschwindigkeit - elektr. Regenmesser - Regenmesser (Hellmann) - Thermohygrogeber (Thies)	

Zusätzlich zu den in der Tabelle aufgeführten Räumen befinden sich in der Messstelle eine Nasszelle (Spüle für Nasslabor), und ein Aufenthalts/Präsentationsraum.

4. Probenahme- Mess- und Analysenprogramm

lfd. Nr	Probenahme-, Mess-, Analysenverfahren	SOP-Nr.
1	Kontinuierliche Messung der Luftschadstoffe SO_2, NO/NO_2, O_3, SST	3.1.
2	Quasikontinuierliche Messung von PAN (Gaschromatographie)	3.3.2
3	-Probenahme NO_2 (FrittenTagesproben) -Probenversand zur Analyse (Messstelle Brotjacklriegel)	3.12
4	- Probenahme mit imprägnierten Filtern (Filterpack, Tagesproben) zur Bestimmung von partikelgebundenem Sulfat, Nitrat u. Ammonium und der Gase Salpetersäure, Schwefeldioxid und Ammoniak -Probemnversand zur Analyse zur Messstelle Schauinsland	3.21a
5	-Probenahme Schwebstaub PM10 (Tagesproben, High-Volume-Sampler) -Probenbehandlung und -versand zur Analyse von -Spurenmetallen (Analysen im Zentrallabor Langen) -Probenbereitstellung zur Massenbestimmung durch Wägung	3.15 3.8c 3.15
6	-Probenahme für VOC-Analyse (Kanistermomentprobe, 2x pro Woche) -Probenversand zur Analyse an der Messstelle Schmücke	3.3.4a
7	- Probenahme zur Analyse von Aldehyden / Ketonen (DNPH-Kartuschen, 2x pro Woche, 8-15Uhr, gleiche Tage wie VOC-Probenahme) -Probenversand zur Analyse im UBA-Wasserlabor)	3.3.6a
8	-Probenahme Gesamtquecksilber im Niederschlag (Sammelzeit max. 3 Wochen, wet-only-Sammler ARS 721) -Probenbehandlung und -versand zur Analyse im Zentrallabor Langen)	3.9a
9	-Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet-only -S. NSA 181 -Probenbehandlung und -versand zur Analyse von Spurenmetallen (Pb, Cd, Cu, Zn, Mn, Cr, Ni, Fe, Al, As) (Analyse im Zentrallabor Langen)	3.8a
10	-Probenahme Niederschlag (Monatsproben, wet-only - S. NSA 181 zur Analyse von Organopestiziden, PCB' und PAK -Probenbehandlung und -lagerung (Kühlschrank) (Analysen durch UBA-Wasserlabor f. HELCOM u. OSPARCOM)	FG II3.5-SOP

Probenahme-, Mess- und Analysenverfahren - Fortsetzung

lfd. Nr	Probenahme-, Mess-, Analysenverfahren	SOP-Nr.
11	Behandlung, Wägung und Versand von Schwebstaubproben (Probenahme gemäß Pos. 7)	3.15
12	Meteorologische Messungen	3.16
13	Messung des solaren UV-Spektrums	3.17
14	Messung der spektralen optischen Dicke	DWD-SOP
15	-Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet-only-S. NSA 181) -Probenbehandlung und -versand f. Analyse von -Hauptionen (SO_4, NO_3, NH_4, Cl, Na, Mg, Ca) -Schwermetallen (Pb, Cd, Cu, Zn, Mn) -pH u. Leitfähigkeit (Analysen im IFE Leipzig f. HELCOM u.PARCOM)	3.6.4a

.5. Aufgabenverteilung und Kompetenzen

lfd. Nr	Aufgabe	SOP Nr	Verantwortl. f. Durchführg	Vertreter
1	Wartung und Kalibrierung der automatischen Messwerterfassung	3.1	Teuerkauf	Thees
2	Quasikontinuierliche Messungen -PAN (GC)	3.3.2	Thees	Teuerkauf
3	-Probenahme Schwebstaub PM10 (Tagesproben, High-Volume-Sampller) -Probenbehandlung u.-versand -f. Anal. Spurenmetalle zum Zentrallabor Langen -Probenbereitstellung f. Wägung	3.15 3.8c 3.15	Teuerkauf	Thees
4	-Probenahme NO_2 (Fritten, Tagesproben) -Probenversand zur Analyse (Analyse in der Messstelle Botjacklriegel	3.12	Thees	Teuerkauf
5	- Probenahme mit imprägnierten Filtern (Filterpack, Tagesproben) -Probenversand zur Analyse zur Messstelle Schauinsland	3.21a	Thees	Teuerkauf

Tabelle: Aufgabenverteilung und Kompetenzen - Fortsetzung

lfd. Nr	Aufgabe	SOP Nr	Verantwortl. f. Durchführg	Vertreter
6	-Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet-only-S. NSA 181) für Analyse von Hauptionen -Probenbehandlung u. -versand (Analysen im IFE Leipzig)	3.6.4a	Teuerkauf	Thees
7	-Probenahme Niederschlag (Wochenproben, wet-only-S. NSA 181) -Probenbehandlung u.-versand zur Analyse von Spurenmetallen (Analysen im Zentrallabor Langen)	3.8a	Teuerkauf	Thees
8	-Probenahme Niederschlag (3-Wochenprobe, wet-only S. ARS 721) -Probenaufbereitung u. -versand zur Analyse von Gesamtquecksilber (Analyse im Zentrallabor Langen)	3.9a	Teuerkauf	Thees
9	-Probenahme POP im Niederschlag (Monatsproben, wet-only-S. NSA 181) -Probenahme POP gas- u. partikelförmig für Analyse von Organopestiziden, PCB's, PAK's -Probenbehandlung u.-versand/ -lagerung (Analysen im Fremdlabor)	FG II3.5-SOP	Teuerkauf	Thees
10	Wägung von Schwebstaubproben	3.15	Teuerkauf	Thees
11	Meteorologische Messungen	3.16	Thees	Teuerkauf
12	Erfassung d. solaren UV-Spektrums	3.17	Thees	Teuerkauf
13	Messung d. spektralen opt. Dicke	DWD	Teuerkauf	Thees
14	Globaler phänologischer Garten Erfassung der phänologischen Phasen und Meldung an DWD		Thees	Teuerkauf
15	-Datenvergleich (EDV) der kontinuierlichen Messungen (SO2, NO2, SST) mit den Tagesproben -Weitergabe der Tagesprobendaten an die Messst. Schauinsland		Thees	
16	Aufbereitung von Daten zur Übergabe an die Datenzentrale nach Langen		Thees	
17	Archivierung sämtlicher Daten, Anlegen von Sicherheitskopien		Thees	Teuerkauf

Die Pflege und Wartung der Geräte und Anlagen erfolgt von den Mitarbeitern, die für die entsprechenden Probenahmen bzw. Analysen verantwortlich sind.

2.3.10. Die GAW-Station Zugspitze

1. Ort und Lage

Die Zugspitze, in der Nähe von Garmisch-Partenkirchen, ist der höchste Berg Deutschlands. Sie liegt auf einem langgestreckten Gratrücken des Wettersteingebirges im SW, an der Grenze zu Österreich.

Die GAW- Station Zugspitze hatte bis Ende März 2002 zwei räumlich getrennte Messorte, das Schneefernerhaus und das Gipfellabor auf dem Zugspitzgipfel 2962m ü. NN. Ab 1.04.2002 werden die Messungen nur noch im Schneefernerhaus durchgeführt. Die Station liegt 300 m südlich unterhalb des Zugspitzgipfels auf 2650 m ü. NN.

Aufgrund der großen Höhe, liegt der Messort in der Zeit von Oktober bis März durchgehend und im Sommerhalbjahr mindestens im täglichen Zeitfenster von 00:00 Uhr bis 05:00 Uhr im Bereich der unteren unbelasteten Troposphäre und ist weitgehend unbeeinflusst von regionaler Kontamination

Geographische Zuordnung

Höhe über NN: 2650 m
Geographische Breite: 47°25' N
Geographische Länge: 10°59' E

Anschrift

Umweltbundesamt, GAW
Schneefernerhaus
Zugspitze 5
82475 Garmisch-Partenkirchen
Tel: 08821/ 924 110
Fax: 08821/ 924 209

2. Personal:

Name, Vorname	Funktion	Beruf	Spez. Qualifikation
Ries, Ludwig	Messstellenleiter	Dr. rer. nat. Geoökologe Dipl. Ing.	EDV-Datenauswertung Qualitätssicherung Cranox-Messtechnik
Treffert, Ullrich	Ingenieur	Chem-Ing.	Qualitätssicherung GC-Analytik VOC, FCKW, PAN Klimagase
Sohmer, Ralf	Techniker	Umweltschutztechniker	O_3, Cranox-Messtechn. Probenahme Carbonyle Sicherheitsfachkraft Strahlenschutzfachkraft
Knabe, Steffen	Techniker	Umweltschutztechniker	NO_x, CO, Klimagas-GC-Analyse EDV-Datenverarbeitung Strahlenschutzfachkraft

3. Räumlichkeiten und apparativ-technische Mittel

Die Station ist im 3. und 4. Stock des Schneefernerhauses untergebracht. Zur Station gehören 9 Räume und 2 Labore. Darüber hinaus befindet sich ein Labor auf dem Gipfel.

Tabelle Räume und Einrichtungen des Laborbereiches

Raumbezeichnung (evtl. Raum-Nr.	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtung / Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Messraum (Raum 413)	34	kontinuierliche Messungen	- Ansaugstutzen Riemer	
			- Ansaugrohrheizung ARH 70	0123/75011
			- Massendurchflussregler	0123/75018
		- NO_x	- NO_x-Analysator TE 42C	0123/10792
			- Microcal 5000	0123/10792
		- CO	- CO- Analysator TE 48C (GAW-Tec-Gerät für Schulungen, restl. Zeit für Messzwecke)	
			- CO- Analysator TE 48S	
		- NO_x, NO_y	- Cranox Ecophysics	0123/75022
		- Ozon	- Ozonkalibrator TE 49C	
			-Ozonanalysator TE 49 S	0123/75026
			- Horiba O_3 –Analysator (z.Zt. Gipfellabor)	
		- CO_2	- URAS 14 (im Aufbau)	0123/75024
			- Ansyco Prüfgasaufgabeeinheit	0123/75030
		quasikont. Messung		
		- PAN	- PAN-Gaschromatograph	0123/75020
		- Methan	- Methan-GC (MCZ)	0123/75021
		- Nanopartikel	- TSI SMPS	0123775056
		Luftprobenahme		
		- VOC	- Probenahmesystem Kanister	0123/75015
		- Carbonyle	- Probenahmesystem DNPH- Kartuschen	
		- FCKW	- Probenahmesystem Aktivkohle- Röhrchen	
		Sonstige Ausrüstung	- Nullluftanlage (CMC)	0123/75029
			- Nullluftanlage (Breitfuss)	0123/75011
			- H_2- Generator (CMC)	0123/75028
			- Kühlbadgerät EK 45	0123/75023
			- Kühlbad	0123/75027
			- Digital Flowmeter Agilent	0123/75041
(Raum 414)	22	quasikont. Messung		
		-CH_4,CO_2,N_20,SF_6	- Gaschromatograph HP6890	0123/75034
		- FCKW	- EM 640S	0123/75049
		- VOC	- VOC- GC	0123/75047
			- MicroCal 5000	0123/75031

Tabelle: Räume und Einrichtungen des Laborbereiches - Fortsetzung

Raumbezeichnung (evtl. Raum-Nr.	Größe (m²)	Raumnutzung	Einrichtung / Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Nasslabor, Büro (Raum 312)	34,8	Chem. Analysen, Datenauswertung,	- UV-VIS- Spektralphotometer - Exsikkator NOVUS - Ultraschallreiniger RK 100 - Laborkühlschrank LABEX - Universal Trockenschrank - Conductometer 712 - pH- Meter 713 metrhom - Magnetrührer MR 3001 - Abzug HS 12 Heraeus - Reistwasseranlage Millipore - APC Sohmer - Laptop, Drucker	0123/75019 0123/75001 0123/75002 0123/75004 0123/75005 0123/75008 0123/75012 Z2.2 07996
Büro (Raum 314)	14,5	Messstellenleitung	APC Ries, Drucker, Fax,	
Büro (Raum 310)	14,3	Datenauswertung, Verwaltung	APC Treffert	
Büro (Raum 311)	14,3	Datenauswertung, Verwaltung	APC Knabe	
Werkstatt (Raum 316)	15	Reparatur und Wartung		
Archiv/ Bibliothek/ Handakten/ Registratur/ Besprechung (Raum 302)	25	Konferenzraum / Archiv	Konferenztisch mit 14 Plätzen,	
Küche (Raum 315)	12,8			
Chemikalienlager (Raum 313)	4,9	Lagerung von Säuren und Basen	- Säure- Basenschrank - Sartorius Analysenwaage BP 211D - Scaltec Laborwaage SBC 52	 0123/75013 0123/75009
Gaslager (Raum 318)	4,9	Lagerung von Gasflaschen		
Terrasse (Messfeld)		Meteorologische Erfassung (durch DWD)	- Windmast mit Geber für Windgeschwindigkeit Windrichtung	
Talbüro	13	Bei Nichterreich-barkeit der Station Fernabfrage d. Datenerfassung u. Gerätesteuerung, Sonderauswer-tungen	2 Büro-AP, Telefon APC Kopierer Canon NP 6317	0120/75003

4. Probenahme-, Mess- und Analysenprogramm

lfd. Nr.	Probenahme-, Mess-, Analysenverfahren	SOP-Nr.
1	Kontinuierliche Messung von NO / NO_2	3.1.4
2	Kontinuierliche Messung von NO, NO_X, NO_Y Cranox-Analysator	SOP in Vorbereitung
3	Kontinuierliche Messung O_3	3.1.3
4	Kontinuierliche Messung CO	
5	Kontinuierliche Messung CO_2	
6	Gaschromatographische Messung von CO_2, CH_4, SF_6, N_2O mit GC HP 6890	3.3.5
7	Quasikontinuierliche Messung (GC) von Methan	
8	Gaschromatographische Messung PAN (Peroxyacetylnitrat)	3.3.2
9	Probenahme zur Bestimmung von VOC/FCKW täglich, Aktivkohleröhrchen GC- Analyse an der Messstelle Deuselbach	3.3.3.
10	Probenahme zur Bestimmung von Carbonylen und Ketonen Stichprobenmessung 2x /Woche mit DNPH- Kartuschen HPLC- Analyse in FG II 3.6, Berlin	
11	Probenahme zur Bestimmung der VOC Stichprobenmessung 2x /Woche mit Edelstahlkanistern (GC-Analyse an der Messstelle Schmücke	3.3.4
12 im Aufbau	Quasikontinuierliche Messung (GC) von leichten VOC ($\leq C_6$) und von schweren VOC ($\geq C_5$) , (BTX, Isopr, Terp) (im Aufbau)	SOP in Vorbereitung
13 im Aufbau	Quasikontinuierliche Messung (GC) von FCKW's , (im Aufbau) Bruker EM 640S	
14 im Aufbau	Diskontinuierliche Messung von HNO_3 (in Vorbereitung)	
15 im Aufbau	1x pro Tag Red. N- Verbindungen (in Vorbereitung)	
16 im Aufbau	Probenahme Niederschlag (14tägig) - zur Bestimmung von pH und Leitfähigkeit - zur Analyse von SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, NH^{4+}, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} und Schwermetallen - Bestimmung von Wolkenwasser (in Vorbereitung)	3.13 / 3.14 3.5 / 3.6 3.8b

Tabelle: Probenahme- Mess- und Analysenverfahren - Fortsetzung

lfd. Nr.	Probenahme-, Mess-, Analysenverfahren	SOP-Nr.
17 im Aufbau	Aerosol (10 min. Mittelwert) $\sum$ Konz. (TSP) (vorraus. Entwicklung des Fraunhofer Inst. f. Aerosolforschung)	
18 im Aufbau	Aerosol (1x pro Tag) Chem. Zus. (Ionen) > 2 Klassen, Ruß (in Vorbereitung)	
19 im Aufbau	UV- Messung (Gerät wird von der BfS übernommen)	

5. Aufgabenverteilung und Kompetenzen

lfd. Nr.	Aufgabe	SOP Nr.	Verantwortl. f. Durchführung	Vertreter
1	Kont. Messung Ozon	3.1.3.	Sohmer	Knabe
2	Kont. Messung NO_x	3.1.4.	Ries	Sohmer
3	Kont. Messung Cranox		Ries	Sohmer
4	Kont. Messung CO		Knabe	Treffert
5	Kont. Messung CO_2	3.1.6.	n.n.	n.n.
6	Quasikont. Messung HP 6890 GC	3.3.1.	Knabe	Treffert
7	Quasikont. Messung PAN	3.3.2.	Treffert	n.n.
8	Quasikont. Messung Methan		Treffert	Sohmer
9	Probenahme VOC/ FCKW Aktivkohle (täglich)	3.3.3.	Sohmer	Treffert
10	Probenahme VOC Kanister (2x / Woche)	3.3.4.	Knabe	Sohmer
11	Probenahme Carbonyle DNPH- Kart. (2x /Woche)		Sohmer	Treffert
12	Quasikont. Messung VOC	im Aufbau	Treffert	Ries
13	Quasikont. Messung FCKW	im Aufbau	Treffert	Ries
14	Diskont. Messung HNO_3	im Aufbau	n.n.	n.n.
15	Red. N- Verbindungen	im Aufbau	n.n.	n.n.

Tabelle: Aufgabenverteilung und Kompetenzen - Fortsetzung

lfd. Nr.	Aufgabe	SOP Nr.	Verantwortl. f. Durchführung	Vertreter
16	Probenahme Niederschlag und Wolkenwasser	im Aufbau	n.n.	n.n.
17	Aerosol (TSP)	im Aufbau	n.n.	n.n.
18	Aerosol (Ionen, Ruß)	im Aufbau	n.n.	n.n.
19	UV- Messung	im Aufbau	n.n.	n.n.
20	Datenaufbereitung zur Übergabe an Datenzentralen	Im Aufbau	Ries	Treffert
21	Datensicherung		Knabe	Ries

Die Wartung der Geräte erfolgt von den Mitarbeitern, die für die entsprechenden Probenahmen bzw. Analysen verantwortlich sind.

2.3.11 Die Betriebszentrale des Messnetzes

1. Ort und Lage

Die Betriebszentrale des Messnetzes befindet sich im Gebäude der UBA-Außenstelle Langen (ehem. Institut für Wasser-, Boden und Lufthygiene) ca 20 km südlich von Frankfurt am Main.

Geographische Koordinaten

Höhe über NN 124 m
Geographische Breite: 50°00´17'' N
Geographische Länge 08°39´04'' E

Anschrift:

Umweltbundesamt
Außenstelle Langen
Paul-Ehrlich-Str 29
63225 Langen
Tel: (06103) 704-0
Fax: (06103) 704-147

2. Personal:

Name, Vorname	Funktion	Beruf	Spez. Qualifikation/
Dr. Bieber, Elke	Laborleiterin	Dipl.- Chem.	Gesamte chem. Analytik
Cazzato, Sandro	Messtechniker	Dipl.-Ing. (FH)	- Kalibrierung automatischer Messsysteme - Vorbereitung von Transferstandards - Datenerfassung u. -auswertung
Jäschke, Manfred	wissenschaftl. Mitarbeiter	Dipl.-Meteorologe	- Meteorologische Messungen - Messung klimawirksamer Gase - Messdatenauswertungen
Uhse, Karin	Verantwortliche f. Datenzentrale	Technikerin	- Datenerfassung u. -auswertung - Softwareentwicklung - Computergraphik - Gestaltung von Berichten
Wallasch, Markus	QS-Manager des Messnetzes	Dipl.- Chem.	- Chemische Analytik - Luft- Messtechnik - UV-Messungen - Qualitätsmanagement im Messnetz

Fortsetzung Tabelle Personal - Mitarbeiter am Standort Berlin

Name, Vorname	Funktion	Beruf	Spez. Qualifikation
Krüger, Klaus	Messtechniker	Dipl.-Ing. (FH) E-Technik	- Wartung u. Kalibrierung automat. Messsysteme - Reparaturen von Analysatoren und Datenerfassungssystemen
Opolka, Werner	Messtechniker	Dipl.-Ing. (FH) E-Technik	- Wartung u. Kalibrierung automat. Messsysteme - Informationstechnik - Computergraphik

3. Räumlichkeiten und apparativ-technische Mittel

Die Büroräume (mit PC-Arbeitsplätzen) der Betriebszentrale sind über das gesamte Gebäude verstreut. Laborräume stehen nicht zur Verfügung. Für die Vorbereitung von Transferstandards und die Erprobung von Messgeräten ist eine Mitbenutzung der Labore der Pilotstation möglich.
Auf dem Gebäudedach (136m über NN) befindet sich ein Messcontainer für UV-Strahlungsmessungen.

4. Arbeitsaufgaben und Kompetenzen

	Aufgabe	SOP Nr	Verantwortl. f. Durchführg	Vertreter
1	Bearbeitung von Grundsatzfragen des Betriebes und der Qualitätssicherung der Messung von Spurengasen und Stäuben der unteren Troposphäre im Messnetz	2.4 3.1 bis 3.3	Wallasch	
2	Bearbeitung von Grundsatzfragen des Betriebes und der Qualitätssicherung der Bestimmung der nassen und Gesamtde-position im Messnetz	2.4 3.5 bis 3.9	Dr. Bieber	

Tabelle: Arbeitsaufgaben und Kompetenzen – Fortsetzung

	Aufgabe	SOP Nr	Verantwortl. f. Durchführg	Vertreter
3	Bearbeitung von Grundsatzfragen des Betriebes und der Qualitätssicherung der Messung von Schwermetallen in Luft im Messnetz	2.4 3.8 3.9 3.12 3.15	Dr. Bieber	
4	Bearbeitung von Grundsatzfragen des Betriebes und der Qualitätssicherung der Messung von Schwebstaubinhaltsstoffen Im Messnetz	2.4 3.8 3.12	Dr. Bieber	
5	Bearbeitung von Grundsatzfragen des Betriebes und der Qualitätssicherung der Messung von klimawirksamen Gasen in der Atmosphäre im Messnetz	2.4 3.3	Jäschke	
6	Bearbeitung von Grundsatzfragen des Betriebes und der Qualitätssicherung der Messung meteorologischer Parameter Im Messnetz	2.4 3.16	Jäschke	
7	Bearbeitung von Grundsatzfragen des Betriebes und der Qualitätssicherung der Messung der bodennahen solaren UV-Strahlung im Messnetz	2.4 3.17	Wallasch	
8	Organisation der Betreuung des Containermessnetzes	2.4 3.1 3.2	Wallasch	
9	Vorbereitung von Transferstandards: Bereitstellung und Zertifizierung von Prüfgasen / Prüfgasgeneratoren für die Kalibrierung (in Zusammenarbeit mit II6.3)	3.2	Cazzato	
10	Dauererprobung von Messgeräten (in Zusammenarbeit mit II6.3)		Cazzato	
11	Planung und Durchführung von Kalibrierfahrten	3.2	- Cazzato / Meinhardt (SC) - Opolka / Krüger	
12	Wartung der Containerstationen	3.1	Opolka / Krüger	
13	Reparatur von Messgeräten, Baugruppen und Datenerfassungs- sowie - übertragungstechnik		Krüger / Opolka	
14	Aufbau und Pflege der -Messgeräte-datenbank		Cazzato	
15	Aufgaben der Datenzentrale - Datenerfassung u. -übertragung - Datenkontrolle der automatischen Messungen - Datenkorrektur - Datensicherung - Datenberichtserstellung - Anfertigen von Wochen- und Monatsbrichten	3.19	Uhse	Cazzato

2.3.12 Die Datenzentrale des Messnetzes

1. Ort und Lage

Die Datenzentrale des Messnetzes befindet sich in der Außenstelle Langen des Umweltbundesamtes.

Anschrift: Umweltbundesamt
Außenstelle Langen
Paul-Ehrlich-Strasse 29
63225 Langen
Tel.: 06103/704-104
Fax.: 06103/704-184
email: karin.uhse@uba.de

2. Personal:

Name,Vorname	Funktion	Beruf	Spez. Qualifikation
Uhse, Karin	Verantwortl. Mitarbeiterin für den Betrieb d. Datenzentrale	Technikerin	- Elektronische Datenbearbeitung - Programmierung von Korrektur-, Auswerte- und Umformatierungsoftware - Graphik- und Berichterstellungen
Cazzato, Alessandro	Mitarbeiter	Agrar-Ingenieur Umwelt—Informatiker	- Elektronische Datenbearbeitung - Kalibrierung automatischer Luftmesssysteme

Neben den genannten Personen werden von weiteren Mitarbeitern der Außenstelle Langen (Jäschke, Sukale, Berg) im Rahmen von Vertretungen und zur Unterstützung bei speziellen Aufgabenstellungen Teilaufgaben zur Aufrechterhaltung des Betriebes der Datenzentrale wahrgenommen.

3. Räumlichkeiten und apparativ-technische Mittel

Die Datenzentrale nutzt im Gebäude der Außenstelle Langen zwei Arbeitsräume und einen Kellerraum. Die Computer sind innerhalb des Hauses vernetzt (gemeinsamer NT-Server) und über eine Standleitung mit dem UBA-Netz (Intranet) in Berlin verbunden.

Raumbezeichnung (evtl. Raum-Nr)	Größe (m²)	Raumnutzung	Einrichtungen/ Geräte	Geräte-Karte Nr.
Datenzentrale Raum 004	32	- AP Uhse		
		- Zentraler Datenabruf der kontinuierl. Messungen - Funktionskontrolle der Messgeräte	Datenabrufrechner (Breitfusssystem) ISDN-Box	
		- Führung der Datenbank UBAMeN - Programmierung von Auswerte- und Korrektur software - Auswertungen von Labor- und kont. Messwerten - Internationale Daten-berichtspflichten - Datenanfragen - Datensicherung - Erstellung von Berichten u. Internetdarstellungen - Führung der Gerätedatenbank	APC-Uhse	
		- Weitergabe der Mess-werte für das Online-Informationssystem - Bund-Länder Datenaus-tausch - Datenweitergabe an Im-missionsdatenbank in Berlin	UMEG-Rechner (Datenaustausch-box)	
Raum 104	20	- AP Cazzato - Messwertkorrekturen - Plausibilitätskontrollen	APC-Cazzato	
Raum 109 Keller	20	- Datensicherung - Lagerung der Backup-bänder	PC Fileserver Stahltresor PC (NT-Server)	

4. Aufgabenverteilung und Kompetenzen

	Aufgabe	SOP Nr.	Verantwortl. f. Durchführung	Vertreter
1	Zentraler Datenabruf der kontiniuierlichen Messungen	3.19.6	Uhse	Cazzato
2	Funktionskontrolle der automat. Messsysteme (Wochenbericht)	3.19.6.3	Uhse	Cazzato
3	Überprüfung der Routinekalibrierungen	3.19.6.4	Cazzato	
4	Vorbereitung und Durchführung von Ringkalibrierungen	2.4	Cazzato	
5	Qualitätssicherung der Messwerte, Korrektur nach unterschiedlichen Kriterien	3.19.6	Cazzato	Uhse
6	Datensicherung	3.19.8	Uhse	Sukale
7	Führung und Weiterentwicklung der Datenbank UBAMeN	3.19.4.1 3.19.5	Uhse	
8	Datentechnische Integration von Laborwerten in die Datenbank UBAMeN	3.19	Uhse	
9	Weitergabe der Messwerte im Rahmen der Online-Informationssystems	3.19.7.1	Uhse	Cazzato / Jäschke
10	Datenweitergabe an die Berliner Immissionsdatenbank	3.19.7.4	Uhse	
11	Erfüllung der Berichtspflichten an internationale Organisationen	3.19	Uhse	
12	Erstellung der Monatsberichte für das Internet	3.19.7.5	Uhse/Jäschke	
13	Erstellung des Jahresberichtes des Messnetzes	3.19.7.5	Uhse/Jäschke	
14	Beantwortung von Datenanfragen	3.19.7.3	Uhse	Cazzato
15	Weiterentwicklung sowie Pflege der Auswerte- und Korrektursoftware	3.19.2.2 3.19.6	Uhse/Wallasch	
16	Pflege und Weiterentwicklung der Stations- und Gerätedatenbank	3.19.4.2	Uhse	Cazzato
17	Netzwerkpflege	3.19.2.1	Uhse / Sukale	

Die Realisierung einiger der unter Pos. 1 – 17 aufgeführten Aufgaben erfolgt mit Unterstützung von Mitarbeitern außerhalb der Datenzentrale

2.3.13 Das Zentrallabor des Messnetzes

1. Ort und Lage

Das Zentrallabor des Messnetzes befindet sich im Gebäude der UBA-Außenstelle Langen (ehem. Institut für Wasser-, Boden und Lufthygiene) ca. 20 km südlich von Frankfurt am Main.

Anschrift:

Umweltbundesamt
Außenstelle Langen
Paul-Ehrlich-Straße 29
63225 Langen
Tel: (06103) 704-0
Fax: (06103) 704-147

2. Personal

Name, Vorname	Funktion	Beruf	Spez. Qualifikation
Dr. Bieber, Elke	Laborleiterin	Dipl.- Chem.	- Gesamte chemische Analytik - Qualitätssicherung, Harmonisierung und Standardisierung der Analysenmethoden
Althoff, Stefanie	Chemieingenieurin	Dipl.-Ing. (FH)	- Quecksilbermessungen in Luft u. Niederschlag - Atomfluoreszenzspektroskopie - Reinstwasseranlagen - Ionenchromatographie
Berz, Marion	Laborhilfe		- Reinigung und chemische Konditionierung der Messeinrichtungen - Probenvorbereitung - Probenarchivierung
Maier-Aulbach, Gertrud	Chemieingenieurin	Chemotech-nikerin	- Schwermetallmessungen in Luft u. Nieder schlag - Plasmamassenspektrometrie (ICP/MS) - Mikrowellendruckaufschluss - Atomabsorptionsspektrometrie
Riedel, Françoise	Chemieingenieurin	BTS Chimie (franz. Inge-nieur)	- Messungen anorganischer Anionen und Katio-nen in wässrigen Umweltproben - Ionenchromatographie - Messung flüchtiger organischer Luftverun-reinigungen - Gaschromatographie - QS-Office besonders Excel, Access - Ergebnisdarstellung mittels DV

Tabelle Personal - Fortsetzung

Name, Vorname	Funktion	Beruf	Spez. Qualifikation
Schwarz, Sieglinde-Heidi	Chemieingenieurin	Dipl.-Ing. (FH)	- Schwermetallmessungen in Luft und Niederschlag - Plasmamassenspektrometrie (ICP/MS) - Mikrowellendruckaufschluss - Atomabsorptionsspektrometrie
Roters, Bernd	Labordaten-verarbeiter		- EDV-Kenntnisse, insbesondere MS Excel

3. Räumlichkeiten und apparativ-technische Mittel

Raum-bezeichnung (evtl.Raum-Nr.)	Größe (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Raum 202	10	Büroarbeitsraum (Labordatenverar-beitung)	Fujitsu Scenic Monitor View Sonic	07976 29524
Raum 101	14	Proben-vorbereitung pH-Wert-Messung	-Ultraschall-Homogenisator (Bandelin) -Zentrifuge (Hearaus, Varifuge 3) -pH-Meter (Metrohm 713) + Zubehör -PC Dell	0123/10458-1 0123/10470-1 0123/10444-1
Raum 102	10	Wägeraum Filterarchiv	-Analysenwaage (Mettler AE 240) -Analysenwaage (Sartorius) -2 Wägetische -Büroschränke	0123/10292-1 0123/10028-3
Labor 107	42	Ionen-chromatographie	1 x Dionex-Chromatograph DX 120 Kühlschrank Reinstwassersystem TKA 2 x Dionex-Chromatograph DX 500 Trockenschrank Lösungsmittelschrank	0123/10473-1 0120/10000-4 0123/010832 0123/10431-0 0123/10412-1
Labor 108	42	Quecksilber-analytik	Quecksilberanalysatoren PSA Millenniumsystem Galahad-System	 0123/010905 0123/10366-0

Tabelle: Räumlichkeiten und apparativ-technische Mittel - Fortsetzung

Raum-bezeichnung (evtl.Raum-Nr.)	Grö-ße (m^2)	Raumnutzung	Einrichtungen/Analysengeräte	Gerätekarte Nr.:
Noch Labor 108			Kühlschrank Säureschrank Giftschrank Säuredestillationsanlage Reinstwasseraufbereitungsanlage	0120/10000-5 0123/10413-1 0123/10400-1
Raum 203	18	Büroarbeitsraum (Laborleiterin)	Fujitsu Scenic	
Labor 216	42	Schwermetallbe-stimmung in ICP/MS Probenvorbereitung	ICP/MS Elan 6100 DRC+ Quarzdestille Hereaus Säureschrank Kühlschrank Umlaufkühler Van der Heijden Reinraumkabine Fa. Gabler	0123 / 415-1 0123 / 10456-1 0123 / 10413-1 0123 / 10000-9 0123 / 10395-1 0123 / 10440-1
Labor 215	20	Mikrowellen-aufschlüsse für Schwermetallbe-stimmung Wasseraufbereitung Säuredestillation Probenvorbereitung	Mikrowelle Mars 5 Mikrowelle Mars 5 Seralpur Delta Säuredestille Berghof Zentrifuge Hermle Z 513 Umlaufkühler National Lab Profi Cool ICP/MS Umlaufkühler Merlin Series	0123 / 10425-3 0123 / 10425-0 0123 / 10431-51 0123 / 10400-1 0123 / 10457-1 0123 / 10459-1 0123 / 415-1
Raum 221	19	Büroarbeitsraum (Auswertung ICP/MS)	PC Dell Fujitsu Scenic	04559 07471
Raum 103	18	Büroarbeitslatz (Auswertung)	Fujitsu Scenic Fujitsu Scenic	07979

4. Arbeitsaufgaben und Kompetenzen

lfd. Nr	Probenahme-, Mess-, Analysenverfahren	SOP-Nr.	Verantwortl. f. Durchführg	Vertreter
1	Bearbeitung von Grundsatzfragen des Betriebes und der Qualitätssicherung der chemischen Analytik im Messnetz		Dr. Bieber	
2	Probenahme Schwermetalle im Niederschlag		Schwarz Maier-Aulbach	
3	Probenahme Schwermetalle im Schwebstaub		Schwarz Maier-Aulbach	
4	Probenahme Quecksilber im Niederschlag	3.9a	Althoff	
5	Probenahme Hauptinhaltsstoffe im Niederschlag	3.6.4a	Riedel	Althoff
6	Analyse Anionen und Kationen im Niederschlag u. i. a. wässrigen Umweltproben mit Ionenchromatographie	3.6.4b	Riedel	Althoff
7	Messung des pH-Wertes von Niederschlagsproben	3.14	Riedel Althoff	Berz
8	Analyse von Quecksilber im Niederschlag mit Atomfluoreszenzspektrometrie	3.9b	Althoff	
9	Analyse von Schwermetallen in Niederschlag und Schwebstaub mit Atomabsorptionsspektrometrie	3.8b	Schwarz Maier-Aulbach	Hoffmann II.5.5
10	Probenvorbereitung und Probenarchivierung für die Schwermetallanalytik	ZL-9	Schwarz Maier-Aulbach	Berz
11	Analyse von Schwermetallen in Niederschlag und Schwebstaub mit Plasmamassenspektrometrie	3.8c	Schwarz Maier-Aulbach	Maier-Aulbach Schwarz
12	Analyse von Anionen und Kationen im Schwebstaub mit Ionenchromatographie	3.6.5	Riedel	Althoff
13	Mikrowellendruckaufschluss von Filterproben für die Schwermetallanalytik	ZL-12	Schwarz Maier-Aulbach	Maier-Aulbach Schwarz
14	Kontinuierliche Messung von Quecksilber in der Außenluft mit Atomfluoreszenzspektrometrie	ZL-13	Althoff	Thees (ZG) Schütze (WA)

Tabelle: Arbeitsaufgaben und Kompetenzen - Fortsetzung

lfd. Nr	Probenahme-, Mess-, Analysenverfahren	SOP-Nr.	Verantwortl. f. Durchführg	Vertreter
15	Messung flüchtiger organischer Luftverunreinigungen mit Gaschromatographie	3.3.3	Riedel	Schmidt (DE)
16	Erfassung und formale Prüfung der Labordaten mit der EDV (einschließlich tabellarischer und graphischer Darstellung)	ZL-15	Roters	Schuster

2.3.14 Das Depositionsmessnetz

1. Allgemeines

Für die Erfassung der Stoffeinträge über den Niederschlag betreibt das Umweltbundesamt in niedrig belasteten Gebieten der Bundesrepublik Deutschland ein Wet-only-Depositionsmessnetz. Dieses Messnetz umfasst 20 Stationen (siehe Abb. 1: Messnetzkarte und Tabelle 1: Stationsübersicht). Es sind dies die 8 personell besetzten UBA-Messstellen, sowie 12 Stationen ohne UBA-Personal (7 UBA-Containermessstellen und 5 weitere Messpunkte).

Das Messprogramm dient der Untersuchung des Eintrags von weiträumig und grenzüberschreitend transportierten Luftschadstoffen mit dem Ziel der Ermittlung des großräumigen Verteilungsmusters der nassen Deposition, insbesondere von Schwefel und Stickstoff, zur Feststellung der großräumigen Belastung und zur Verfolgung der Wirksamkeit von belastungsmindernden Maßnahmen.

An den 20 Probenahmestandorten werden Wochenproben der nassen Deposition für die Bestimmung der Stoffeinträge gesammelt. Die Analytik erfolgt in einem zentralen Labor.

2. Messparameter:

pH-Wert, elektrolytische Leitfähigkeit, Niederschlagsmenge

Sulfat, Nitrat, , Chlorid,

Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Ammonium

3. Sammeltechnik

Für die Niederschlagssammlung wird einheitlich der Feuchtesensor-gesteuerte Wet-only-Depositionssammler NSA 181/KD der Fa. Eigenbrodt eingesetzt. Dieser Sammler erfasst nur die nasse Deposition (sammelt nur bei Niederschlagsereignissen). Der Niederschlagssammler verfügt über ein permanentes Kühlsystem (4°C) und einen zeitgesteuerten Probenwechsler mit zwei 5l-Probenahmeflaschen.

An einigen Stationen wird zusätzlich ein meteorologischer Regenmesser nach Joss Tognini bzw. ein Hellmann-Regenmesser eingesetzt.

4. Probenahmemanagement

An allen Stationen werden die Wochenproben von Dienstag 9 Uhr bis Dienstag 9 Uhr der Folgewoche gesammelt . Liegt in diesem Zeitraum kein Niederschlagsereignis, fällt keine Probe an. (Die Probenahme erfolgt durchgehend nach MEZ, d.h. im Sommerhalbjahr beginnt und endet das Wochenintervall erst dienstags 10 Uhr). Da sich im Gerät zwei

Probenahmeflaschen befinden, kann der Austausch der Flaschen auch in 2-Wochen-Intervallen durchgeführt werden. Der Inhalt jeder Sammelflasche wird mit Hilfe eines für diese Arbeiten bestimmten Messzylinders gemessen und ein Teil in eine PE- Probenflasche (100 ml) gefüllt. Bis zum Versand der Probenflaschen werden diese im Kühlschrank aufbewahrt. Die Proben werden 14-tägig (i.d.R. 2 Proben) an das Zentrallabor zur Analyse versandt.

(Detaillierte Arbeitsanweisungen zur Probenahme, zum Probenversand, zur Wartung der Sammler und Reinigung sowie Konditionierung der Sammeltrichter und –flaschen siehe:
- Kap 3.6.4a: Probenahme Wet-only zur Bestimmung von Kat- und Anionen.
- „Hinweise für das Betreuungspersonal zum Einsatz des Niederschlagssammlers NSA 181/KD der Firma Eigenbrodt im Wet-only-Depositionsmessnetz des Umweltbundesamtes“).

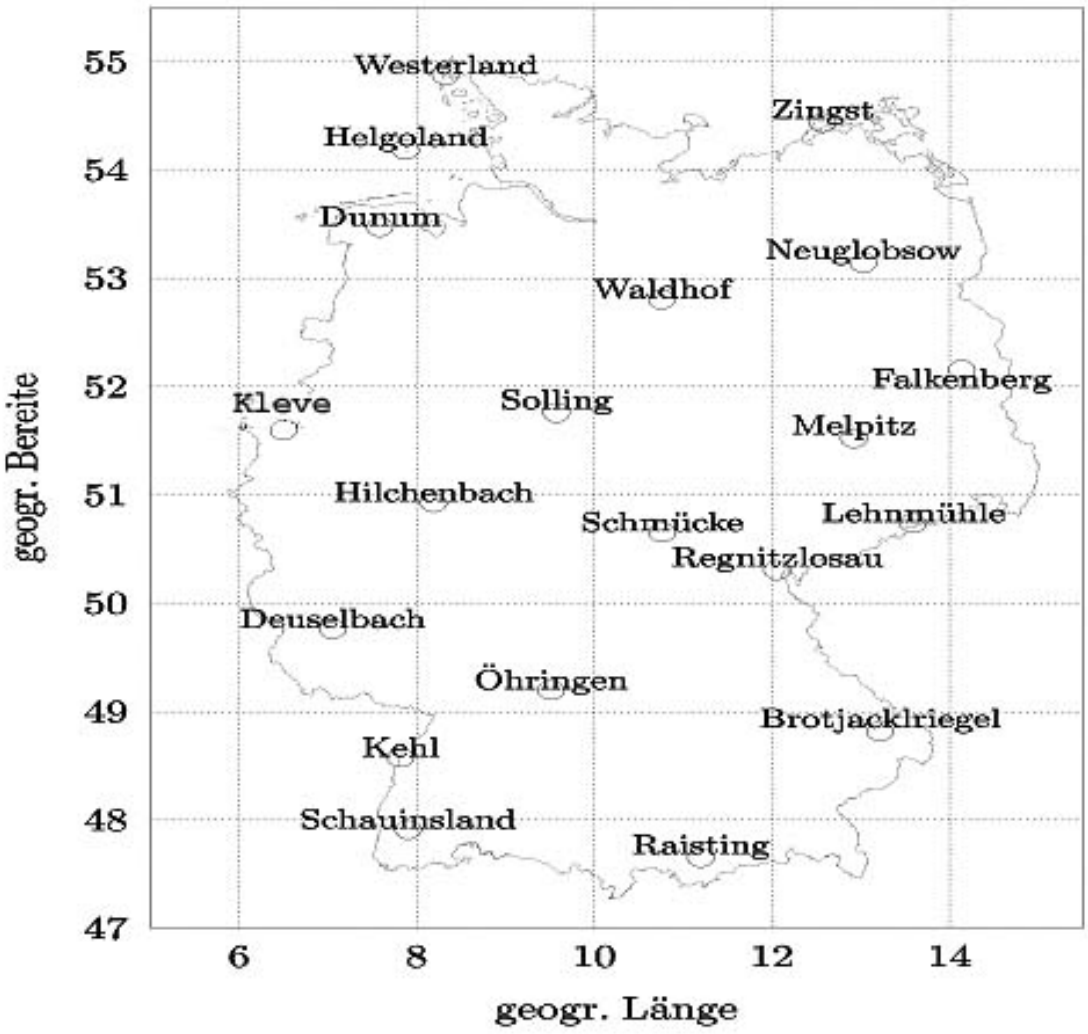


Abb. 1: Messnetzkarte des Wet-only-Messnetzes

Tabelle 1: Stationen des Wet-only-Depositionsmessnetzes des Umweltbundesamtes

Messnetz	Bundesland	Stationstyp	Betreuung . durch	Freiland-Deposition Wet-only	Regen-messung
Brotjacklriegel	Bayern	UBA-Messstelle	UBA	x	Joss Tognini
Deuselbach	Rheinland-Pfalz	UBA-Messstelle	UBA	x	Hellmann-Regenmesser
Dunum	Niedersachsen	Messpunkt	Privatperson	x	Joss Tognini
Falkenberg	Brandenburg	UBA-Container	DWD	x	Hellmann-Regenmesser
Helgoland	Schleswig-Holstein	UBA-Container	Privatperson	x	-
Hilchenbach	Nordrhein-Westfalen	Messpunkt	Privatperson	x	-
Kehl	Baden-Württemberg	Messpunkt	UMEG	x	Hellmann-Regenmesser
Lehnmühle	Sachsen	UBA-Container	Privatperson	x	Hellmann-Regenmesser
Melpitz	Sachsen	UBA-Container	Privatperson	x	Hellmann-Regenmesser
Neuglobsow	Brandenburg	UBA-Messstelle	UBA	x	Hellmann-Regenmesser
Öhringen	Baden-Württemberg	UBA-Container	Privatperson	x	-
Raisting	Bayern	UBA-Container	Privatperson	x	-
Regnitzlosau	Bayern	UBA-Container	Privatperson	x	-
Schauinsland	Baden-Württemberg	UBA-Messstelle	UBA	x	Hellmann-Regenmesser
Schmücke	Thüringen	UBA-Messstelle	UBA	x	Hellmann-Regenmesser
Solling	Niedersachsen	Messpunkt	Forstl.Versuchs-anstalt	x	-
Waldhof	Niedersachsen	UBA-Messstelle	UBA	x	Hellmann-Regenmesser
Westerland	Schleswig-Holstein	UBA-Messstelle	UBA	x	Hellmann-Regenmesser
Kleve	Nordrhein-Westfalen	Messpunkt	Privatperson	x	-
Zingst	Mecklenburg Vorpommern	UBA-Messstelle	UBA	x	Hellmann-Regenmesser
	Sammlertyp: NSA 181 Sammelintervall: 7 Tage (Di - Di)				

5. Analyse der Niederschlagsproben

Folgende Bestimmungen werden vorgenommen:

- Quantitative Bestimmung der Niederschlagsmenge (nach Probenahme)
- Bestimmung von pH-Wert und elektrolytischer Leitfähigkeit (Zentrallabor)
- Chemische Analyse der Proben auf den Gehalt von Hauptionen (Zentrallabor)

Tabelle 2: Analysenmethoden und Bestimmungsgrenzen im Wet-only-Messnetz

Parameter	**Analysenmethode**	**Bestimmungsgrenze**	
		µg/L	µmol/L
Nitrat	Ionenchromatographie gemäß EMEP-Manual, Kap. 4.1 oder DIN 38405-D19	10	0,16
Sulfat	Ionenchromatographie gemäß EMEP-Manual, Kap. 4.1 oder DIN 38405-D19	10	0,10
Chlorid	Ionenchromatographie gemäß EMEP-Manual 4.1 oder DIN 38405-D19	10	0,28
Natrium	Ionenchromatographie gemäß EMEP-Manual, Kap. 4.1 oder DIN 38405-D19 bzw. Atomabsorptionsspektrometrie gemäß EMEP-Manual, Kap. 4.6	10	0,43
Kalium	Ionenchromatographie gemäß EMEP-Manual, Kap. 4.1 oder. DIN 38405-D19 bzw. Atomabsorptionsspektrometrie gemäß EMEP-Manual, Kap. 4.6	10	0,26
Magnesium	Ionenchromatographie gemäß EMEP-Manual, Kap. 4.1 oder DIN 38405-D19 bzw. Atomabsorptionsspektrometrie gemäß EMEP-Manual, Kap. 4.6	10	0,42
Calcium	Ionenchromatographie gemäß EMEP-Manual, Kap 4.1 oder DIN 38405-D19 bzw. Atomabsorptionsspektrometrie gemäß EMEP-Manual, Kap. 4.6	10	0,25
Ammonium	Ionenchromatographie gemäß EMEP-Manual, Kap. 4.1 oder DIN 38405-D19	10	0,56
pH-Wert	Potentiometrie gemäß EMEP- Manual, Kap. .7 oder VDI 3870 Blatt 10	0,05 pH-Einheiten	
el. Leitfähigkeit	Konduktometrie gemäß EMEP- Manual, Kap.4.9		
Niederschlagsmenge	Auslitern im Messzylinder		
EMEP-Manual:	EMEP manual for sampling and chemical analysis EMEP/CCC-Report 1/95, Kjeller, 1996 Norwegian Institute for Air Research, P.O. Box 100, N-2007 Kjeller, Norwegen, bzw. im Internet http://www.nilu.no/projects/ccc/manual/index.html		

6. Betrieb des Depositionsmessnetzes

Der Betrieb des Depositionsmessnetzes erfolgt z.Z. im Rahmen eines Werkvertrages durch einen Auftragnehmer außerhalb des Umweltbundesamtes.

Auftragnehmer: Institut für Energetik Leipzig GmbH
Bereich Umweltanalytik
Torgauer Straße 116
04343 Leipzig

Ansprechpartner: Dr. Ihle
Tel. O341 2434 527

Die Betreuung der Probenahmestellen und die Beprobungen erfolgen teils von Mitarbeitern des UBA-Messnetzes, teils von ortsansässigen, in Unterauftrag genommenen Privatpersonen (siehe Tabelle 1).
Die Proben werden vom Auftragnehmer analysiert.

Verfasser	Stand	Freigabe durch	Unterschrift	Datum
FGL II6.5	Febr. 00	Dr. H. Werner		01.03.2000

2.4 Aufgabenverteilung, Zuständigkeiten und Informationsfluss im Messnetz

Vorbemerkungen

Diese Vorschrift gilt für alle Teile des Messnetzes des Umweltbundesamtes Hierzu zählen:

- alle Messstellen mit Personal
- das Containermessnetz
- zusätzliche Depositionsmesspunkte
- die Betriebs- und Datenzentrale Langen
- das Zentrallabor Langen
- die Fachgebietsleitung Berlin einschließlich Wartungsteam

Ziel dieser Vorschrift ist es, die verschiedenen Arten der Verantwortlichkeiten und Zuständigkeiten im Messnetz zu dokumentieren. Dabei soll nachvollziehbar dargestellt werden, welche(r) Mitarbeiter(in) für welche messnetzweit relevante Probenahmen und Messungen einschließlich der qualitätsbestimmenden Schritte zuständig ist. Untersetzt werden diese Vorgaben im Kap.2.3 durch die Festlegungen zu den Arbeitsaufgaben der Betriebszentrale, der Datenzentrale als Teil der Betriebszentrale und der Messstellen.

1. Zuständigkeiten für Teilaufgaben / Untersuchungsprogramme, Messkomponenten und für übergreifende Aufgaben

Die Verantwortlichkeiten und Zuständigkeiten im Messnetz sind nach folgenden Gesichtspunkten festgelegt:

a) Messaufgabenübergreifende Verantwortlichkeiten und Zuständigkeiten
b) Wissenschaftliche Verantwortlichkeiten und Zuständigkeiten nach Messaufgaben und Programmen
c) Technische Verantwortlichkeiten und Zuständigkeiten nach Messaufgaben, Programmen und Messnetzinfrastruktur
d) Verantwortlichkeiten und Zuständigkeiten für die Aufrechterhaltung der technischen Betriebsbereitschaft vor Ort (Messstellen, Container)

Zu a.) ***Messaufgabenübergreifende Verantwortlichkeiten und Zuständigkeiten***

Der Fachgebietsleiter ist verantwortlich für:

- Festlegung der Messprogramme
- Aufgabenzuordnung und Festlegung von wissenschaftlichen und technischen Verantwortlichkeiten
- Festlegung von Abläufen im Messnetz
- Planung des Einsatzes der materiellen und personellen Kapazitäten

Weitere übergreifende Aufgaben sind:

- Erstellung, Aktualisierung und laufende Ergänzung des QS-Handbuches des Messnetzes
- Erstellung der Planungsunterlagen für die Jahreshaushaltspläne und Vertretung der Investitionen des Messnetzes im Beschaffungskreis des UBA.

Zu b) ***Wissenschaftliche Verantwortlichkeiten und Zuständigkeiten entsprechend Anlage 1***

- Vertretung des Messnetzes in wissenschaftlichen Arbeitsgruppen (z.B. Standardisierung)
- Erarbeitung von Entscheidungsvorschlägen zu erforderlichen Veränderungen und Ergänzungen bestehender Messaufgaben sowie zur Einführung neuer Messaufgaben einschließlich der finanziellen und personellen Sicherstellung
- Unterstützung der technisch Verantwortlichen und Betreuer vor Ort
- Leitung der zentralen Laboranalytik
- Leitung des Qualitätsmanagements
- Fachbegleitung von Werkverträgen / Wartungsverträgen
- Auswertung und Veröffentlichung wissenschaftlich aufbereiteter Daten
- Präsentation des Messnetzes in nationalen und internationalen Programmen

Zu c) **Technische Verantwortlichkeiten und Zuständigkeiten nach Messaufgaben, Programmen und Infrastruktur entsprechend Anlage 2**

Dazu zählen:

- Unterstützung der Messstellen bei der Aufrechterhaltung der technischen Betriebsbereitschaft der jeweiligen Mess- und Probenahmesysteme
- Messnetzweite Schulung des Vorortpersonals
- Mitarbeit bei der Erarbeitung von Entscheidungsvorschlägen zu erforderlichen Veränderungen und Ergänzungen der jeweiligen Messaufgabe

- Organisation der Beschaffung von Ersatzteilen und Verbrauchsmaterial für das jeweilige Probenahme-/Messsystem.
- Mitarbeit in technischen Arbeitsgruppen
- Mitarbeit bei Qualitätssicherungsmaßnahmen
- Erstellung und Pflege von Standardbetriebsanweisungen
- Erprobung neuer Mess- und Probenahmeverfahren zur Weiterentwicklung der Messprogramme entsprechend festgestelltem Bedarf
- Funktionskontrolle des automatischen Messbetriebes
- Plausibilitätskontrolle / Validierung der automatisch gewonnenen Daten
- Führung der Messnetzdatenbank

Zu d) ***Verantwortlichkeiten und Zuständigkeiten für die Aufrechterhaltung der technischen Betriebsbereitschaft vor Ort***

Die MitarbeiterInnen in den Messstellen und im Wartungsteam nehmen folgende Arbeiten wahr:

- Pflege und Wartung der Geräte nach den Vorgaben der Standardbetriebsanweisungen oder Empfehlungen der für technische Fragen Verantwortlichen für die jeweiligen Messaufgabe bzw. der Hersteller
- Regelmäßige Kontrolle der Systeme nach bestätigten Checklisten bzw. der entsprechenden Standardbetriebsanleitungen
- Eigenverantwortliche Fehlersuche bei Störungen des Messbetriebes und der Datenübertragung in Abstimmung mit den für die Messaufgabe technisch Verantwortlichen bzw. der Herstellerfirma.

2. Zuständigkeiten der Organisationseinheiten

2.1 Aufgaben und Zuständigkeiten der Messstellen

Wichtigste Aufgabe der Messstellen ist die qualitätsgerechte Durchführung der Probenahme- und Messaufgaben. Darüber hinaus führen sie grundlegende Arbeiten der Prüfung und Optimierung vorhandener bzw. neuer Probenahmesysteme und Messverfahren durch. Die Durchführung solcher Arbeiten erfolgt in Abstimmung mit dem Fachgebietsleiter und dem für die jeweilige Messaufgabe wissenschaftlichen Verantwortlichen. Gleiches gilt für die Durchführung von Qualitätssicherungsmaßnahmen (Ringversuche, Kalibrierungen).

Der Messstellenleiter ist gegenüber den Mitarbeitern der Messstelle weisungsbefugt. Er untersteht disziplinarisch dem Fachgebietsleiter.

Der Messstellenleiter leitet die Mitarbeiter der Messstelle bei ihren Arbeiten an.
Er ist verantwortlich für die qualitätsgerechte Durchführung der für die Messstelle festgelegten Messaufgaben (bestätigtes Mess- und Analysenprogramm, siehe

Kap. 2.3). Er gewährleistet, daß die Arbeiten an der Messstelle nach den verbindlichen Standardbetriebsanweisungen und den Grundsätzen der „guten Laborpraxis“ sowie unter Berücksichtigung der Arbeitsschutzbestimmungen ausgeführt werden. Darüber hinausgehende Tätigkeiten der Messstelle bedürfen der Zustimmung des Fachgebietsleiters.

Durch den Messstellenleiter sind jährlich Arbeitsschutzbelehrungen mit den Mitarbeitern durchzuführen. Diese sind zu dokumentieren

Der Messstellenleiter unterzieht die Mess- und Analysendaten an der Station einer ersten Qualitätsprüfung. Eine Vor-Ort-Korrektur der Messwerte und die Vergabe der Fehlerstati sind gemäß Vorschrift vorzunehmen (Kap. 3.19 in Vorbereitung; solange diese Vorschrift noch nicht verbindlich vorliegt, ist wie bisher zu verfahren).

Der Messstellenleiter ist dafür verantwortlich , daß Abläufe und Ereignisse an der Messstelle mit Einfluß auf die Daten im Stationsjournal dokumentarisch festgehalten werden. Das Stationsjournal besteht aus Laborbüchern und Ringordnern mit den Messprotokollen sowie verakteten handschriftlichen Erläuterungen von Ereignissen, Besonderheiten und Notwendigkeiten. Über außergewöhnliche Ereignisse, Abweichungen vom regulären Betrieb und erforderliche Eingriffe sowie Veränderungen an Probenahmeapparaturen, Messgeräten und an Datenerfassungssystemen ist der Fachgebietsleiter über die Betriebs- und Datenzentrale per Fax zu informieren. Dies gilt auch für arbeits- und stationsspezifische Abweichungen von Standardbetriebsanweisungen.

Der Messstellenleiter macht rechtzeitig auf Defizite im Stationsbetrieb und technischen Ausrüstungen aufmerksam, die die Qualität der Arbeitsergebnisse betreffen und legt geeignete Lösungsvorschläge vor.

Der Messstellenleiter nimmt an Qualitätsaudits - sowohl als Auditor als auch als Auditierter - teil.

Der Messstellenleiter beantragt für den Betrieb der Messstelle erforderliche Investitionen sowie die Aussonderung nicht mehr gebrauchsfähiger Ausrüstungsgegenstände. Werden Messstellenleiter vom Fachgebietsleíter beauftragt, in Vorbereitung von Beschaffungen mit Firmen und Lieferanten Gespräche zu führen, sind die Festlegungen der Beschaffungsrichtlinie des UBA zu berücksichtigen. Über den Fortgang und Ergebnisse solcher Gespräche ist dem Fachgebietsleiter zu berichten.

Der Messstellenleiter ermittelt den Schulungsbedarf der Mitarbeiter und gibt diesen an den Fachgebietsleiter weiter.

Der Messstellenleiter repräsentiert die Messstelle im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit. Diese ist mit dem Fachgebietsleiter abzustimmen.

2.2 Aufgaben und Zuständigkeiten der Betriebszentrale

Die Betriebszentrale ist für die Organisation des Messnetzbetriebes einschließlich der erforderlichen Qualitätssicherungsmaßnahmen verantwortlich und berät die Messstellen sowie die Wartungs- und Kalibrierteams bei der Gewährleistung eines störungsfreien Betriebes der Messtechnik. Sie greift dabei auf die Unterstützung der technisch Verantwortlichen zurück.

Die Betriebszentrale ist berechtigt, von den Messstellen, Wartungs- und Kalibrierteams Auskünfte über Betriebszustände, Unregelmäßigkeiten im Messbetrieb und deren Ursachen einzuholen. Sie entscheidet in Abstimmung mit dem jeweils Verantwortlichen vor Ort über einzuleitende Maßnahmen. Die Betriebszentrale informiert den Fachgebietsleiter regelmäßig und in Problemfällen über den Betriebszustand des Messnetzes.

Die Betriebszentrale kontrolliert die Tätigkeit des / der Auftragnehmer(s), die Probenahme-, Mess- und Wartungsarbeiten für das Messnetz wahrnehmen, koordiniert mit den Auftragnehmern die erforderlichen Maßnahmen für den qualitätsgerechten Betrieb und bereitet die Ausschreibungen für Werk- und Wartungsverträge vor.

Die Betriebszentrale führt die aktuelle Inventarliste der Mess-, Probenahme- und Analysentechnik.

Zur Betriebszentrale gehört die Datenzentrale.

Die Aufgabenzuordnung zu den Mitarbeitern der Betriebszentrale wird in einer gesonderten Standardbetriebsanweisung geregelt.

2.3 Aufgaben und Zuständigkeiten der Datenzentrale

Die Datenzentrale erfaßt und bereitet die online übertragenen Daten des Messnetzes auf. Die Arbeiten umfassen den zentralen Messwertabruf mit werktäglicher Funktionsüberprüfung der automatisch registrierenden Geräte, die Plausiblilitätskontrolle und Korrektur der Messwerte, die Führung, Pflege und Aktualisierung der Messnetzdatenbank sowie Aufgaben im Rahmen der deutschlandweiten Ozonprognose. Die speziellen Aufgaben und Zuständigkeiten sind in einer gesonderten Standardbetriebsanweisung (Kap. 3.19 - Datenzentrale) geregelt.

2.4 Aufgaben und Zuständigkeiten des Wartungspersonals

Das Wartungspersonal für die Container (einschließlich Auftragnehmer) und das Stationspersonal sowie das Personal der Betriebszentrale / Datenzentrale unter-

ziehen werktäglich die online übertragenen Daten einer Plausibilitätsprüfung und veranlassen erforderlichenfalls weitere Prüfschritte und Abhilfemaßnahmen. Das Wartungs- und Stationspersonal und die Datenzentrale informieren sich gegenseitig über Probleme der Datenqualität sowie Datenausfälle und veranlaßte Maßnahmen.

Vom Wartungs- und Stationspersonal sind alle Wartungen sowie außergewöhnliche Ereignisse und aus zwingendem Erfordernis vorgenommene Veränderungen an Geräten und Datenerfassungsanlagen im Stationsjournal des Containers bzw. der Messstelle nachvollziehbar festzuhalten. Die Wartung von Containern ist nach einer Checkliste durchzuführen. Die Checklisten sind für den Zeitraum von einem Jahr zur Einsicht aufzubewahren. Darüber hinaus sind in dem jedes Mess- und Probenahmegerät begleitenden Gerätepaß Reparaturen und vorbeugende Wartungen (z. B. Tausch von Strahlen, Lampen usw.) zu dokumentieren.

Über außergewöhnliche Ereignisse und vorgenommene Veränderungen sind die Betriebszentrale und der Fachgebietsleiter umgehend zu informieren. Telefonische Sofortinformation sind mit nachgesendetem Fax zu dokumentieren. Diese sind entsprechend der Bedeutung des Sachverhaltes mindestens aber 6 Wochen aufzubewahren.

Nach Reparaturen von automatischen Messgeräten ist eine Kalibrierung entsprechend Kap. 3.2 durchzuführen. Stehen hierfür keine Transferstandards zur Verfügung, ist eine Kalibrierung durch das zuständige Kalibrierteam zu veranlassen.

2.5 Aufgaben und Zuständigkeiten der Kalibrierteams

Durch die Kalibrierteams sind jährlich zweimal (Frühjahr und Herbst) die automatisch arbeitenden Messgeräte zu kalibrieren. Zur Anwendung kommen hierbei zuvor an einem Primärstandard (Pilotstation) eingemessene Transferstandards.

Die Kalibrierteams führen selbständig und eigenverantwortlich die notwendigen Arbeiten an den Geräten aus. Die Kalibrierungen sind nach der Kalibriervorschrift (Kap. 3.2) durchzuführen. Den darüber hinaus gültigen Standardbetriebsanweisungen ist Folge zu leisten.

Über die durchgeführten Kalibrierungen ist entsprechend der Kalibriervorschrift (Standardbetriebsanweisung 3.2) Protokoll zu führen.

Die Ergebnisse der Ringkalibrierung werden nach Abschluß der Kalibriertour gemeinsam mit der Betriebszentrale ausgewertet.

Reparierte Geräte sind bei Wiederinbetriebnahme neu zu kalibrieren.

2.6 Aufgaben und Zuständigkeiten der zentralen Laboranalytik

a) Zentrale Messnetzlaboratorien

Spezielle Laboranalysen, für die in den Messstellen nicht die apparativ-technischen Voraussetzungen gegeben sind bzw. die aus Gründen der Qualitätssicherung zentral ausgeführt werden müssen, werden in den zentralen Messnetzlabors in der Außenstelle Langen und der Messstelle Schauinsland durchgeführt.

Im Zentrallabor der Messstelle Schauinsland liegt der Schwerpunkt der Untersuchungen auf der Bestimmung der Schwefel- und Stickstoffkomponenten in den Filterpackproben und im daily-bulk-Niederschlag, mit Ionenchromatographie (IC) und Fließinjektionsanalyse (FIAS). Alkali- und Erdalkalimetalle werden ebenfalls bestimmt (IC, AAS). Hier erfolgt auch die Vorbereitung der Filterpacks sowie die entsprechende Probenaufarbeitung für das gesamte Messnetz. Darüber hinaus werden auch methodische Arbeiten zur Bestimmung gasförmiger und partikelförmiger Stickstoffkomponenten durchgeführt.

Im Zentrallabor des Messnetzes in der Außenstelle Langen liegt der Schwerpunkt der Untersuchungen auf der Bestimmung von Schwermetallen in Niederschlags- und Schwebstaubproben mit spektrometrischen Methoden (Atomabsorption, Atomfluoreszenz und Plasmamassenspektrometrie). Die Bestimmung der Hauptinhaltsstoffe (Anionen und Kationen) in Niederschlagsproben, sowie in den Sickerwasser-, Grundwasser- und Oberflächenwasserproben aus dem Integrated Monitoring Programm erfolgt ebenfalls in der Außenstelle Langen mit der Ionenchromatographie.

Den zweiten Schwerpunkt der Arbeiten im Zentrallabor Langen bilden methodische Arbeiten zur Probenahme und Analyse von anorganischen Spuren- und Hauptinhaltsstoffen in Schwebstaub- und Niederschlagsproben aus dem UBA-Meßnetz, die Durchführung von bzw. Teilnahme an Methodenvergleichen und die Mitarbeit bei der Erstellung nationaler und internationaler Richtlinien und Methodenhandbücher.

Die fachliche Verantwortung für Fragen der Laboranalytik und der Entwicklung von Analysenmethoden liegt bei der Leitung des Zentrallabors in Langen. Dies betrifft insbesondere alle konzeptionellen und methodischen Fragen, die die Messungen mit zentraler Laboranalytik in den zentralen Messnetzlaboratorien betreffen.

Für die Teilbereiche wie Filterpackmessungen und daily-bulk-Deposition trägt das Zentrallabor Schauinsland eine fachliche Mitverantwortung, d. h. in Abstimmung mit dem Zentrallabor Langen übernimmt das Zentrallabor Schauinsland in diesen Bereichen die fachliche Anleitung der Meßstellen. Im Sinne einer effektiven und praktikablen Qualitätssicherung werden verschiedene Ebenen der Verantwortlichkeit festgelegt :

Die Meßstellenleiter sind für die qualitätsgerechte Durchführung der Probenahme und der dezentralen Analysen gemäß Standardbetriebsanweisung verantwortlich. Für die qualitätsgerechte Durchführung der zentralen Analysen gemäß Standardbetriebsanweisung ist dagegen die Leitung des jeweiligen Zentrallabors verantwortlich. Hierzu gehört auch die Qualitätskontrolle (z. B. statistische Tests, Plausibilitätskontrollen, Ionenbilanzen).

b) Zentrale Analytik außerhalb der zentralen Messnetzlabors

Einzelne spezielle analytische Aufgaben für das gesamte Messnetz werden an den Messstellen Schmücke (VOC) und Brotjacklriegel (NO_2) durchgeführt. Darüber hinaus sind Kooperationspartner (FG II 3.6 für Carbonyle und POPs) sowie Auftragnehmer (wet-only-Deposition) an den Analysen beteiligt.

In diesen Fällen liegt die fachliche Verantwortung für Fragen der Laboranalytik und der Entwicklung der Analysenmethoden bei demjenigen Mitarbeiter, der die wissenschaftliche Verantwortung für die betreffende Messaufgabe innehat. Für die qualitätsgerechte Durchführung der zentralen Analysen gemäß Standardbetriebsanweisung ist in diesen Fällen die Leitung der betreffenden Messstelle bzw. der Kooperationspartner oder Auftragnehmer zuständig. Darin eingeschlossen ist auch die Qualitätskontrolle (z.B. statistische Tests, Plausibilitätskontrollen, Ionenbilanzen). Für die qualitätsgerechte Durchführung der Probenahme gemäß Standardbetriebsanweisung sind die Messstellenleiter verantwortlich.

3. Zuständigkeiten für spezielle Messprogramme

3.1 Aufgaben und Zuständigkeiten im Rahmen des Programmes der GAW-Globalstation

Die GAW-Station misst im Rahmen des Global Atmosphäre Watch Programmes der WMO auf der Zugspitze im Schneefernerhaus in Arbeitsteilung mit dem DWD klimawirksame und reaktive atmosphärische Spurengase in der freien Troposphäre. Die Station sichert entsprechend den WMO-Vorgaben die Qualität der Daten durch eigene Maßnahmen, validiert die Daten und kennzeichnet sie entsprechend ihrer Repräsentativität.

Die Station arbeitet eng mit dem zuständigen Qualitätssicherungs- und wissenschaftlichen Beratungszentrum (QA SAC) der WMO zusammen und unterzieht sich regelmäßigen Audits und Kalibrierungen durch das jeweils verantwortliche World Calibration Centre . Darüber hinaus wird es in die QS-Maßnahmen des Messnetzes eingebunden.

3.2 Aufgaben und Zuständigkeiten UV-Messnetz

Das Umweltbundesamt betreibt zusammen mit dem Bundesamt für Strahlenschutz seit 1993 ein UV-Messnetz. Es wird im Routinebetrieb an vier Stationen alle 6 Minuten hochaufgelöst (1nm) die solare Strahlung im UV-Bereich (290nm bis 450 nm) gemessen.

Für die Gewährleistung der technischen Betriebsbereitschaft des UV-Messetzes sind die Betreuer vor Ort verantwortlich, über technische Störungen ist das BfS und die Betriebszentrale zu informieren. Die Bewertung der Daten wird durch die Betriebszentrale vorgenommen.

Die Kalibrierung der Anlagen sowie die Qualitätssicherung und -kontrolle sowie die Datenverarbeitung erfolgen durch das BfS.

Das UBA wertet die gemessenen Daten aus ökologischer und luftchemischer Sicht aus.

3.3 Aufgaben im Zusammenhang mit Veränderungen der Messprogramme

Ergeben sich aus Veränderungen internationaler Programme (z.B. Erweiterungen, Streichungen, methodische Veränderungen) oder aus anderen Gründen Erfordernisse , das Mess- und Probenahmeprogramm des Messnetzes zu ändern, sind von den für die Programme Verantwortlichen die sich daraus ergebenden Anforderungen (Kosten, Personaleinsatz u.a.) darzustellen und dem Fachgebietsleiter ein mit den von der vorgeschlagenen Vorgehensweise Betroffenen abgestimmter Entscheidungsvorschlag (ggf. mit Alternativen) vorzulegen. Für die Einführung im Messnetz wird vom Fachgebietsleiter ein Verantwortlicher festgelegt. Dieser koordiniert die erforderlichen Maßnahmen.

4. Übergreifende Aufgaben und Zuständigkeiten

4.1 Aufgaben und Zuständigkeiten im Rahmen der Planung und Beschaffung

Beschaffungen dienen einerseits der Erweiterung der Messprogramme, andererseits der Aufrechterhaltung des Mess- und Probenahmebetriebes.

Zur Bereitstellung qualitativ gesicherter Daten werden jährlich Planentwürfe für den materiellen Bedarf des Messnetzes erstellt. Die Erarbeitung der Planentwürfe erfolgt in Abstimmung zwischen dem Fachgebietsleiter, dem Gremium der fachlich zuständigen Mitarbeiter und den Messstellenleitern auf der Grundlage von Vorschlägen und Begründungen der wissenschaftlich und technisch Verantwortlichen sowie der Messstellenleiter. Für die Vorbereitung des Planentwurfes ist das Mitglied im Arbeitskreises Beschaffung des Fachgebietes verantwortlich.

Die Messstellenleiter und technisch zuständigen Mitarbeiter ermitteln und dokumentieren den Bedarf an Verbrauchsmaterial, Ersatzteilen und Kleingeräten.
Anträge für erforderliche Kleingeräte und Verbrauchsmaterialien für die Aufrechterhaltung des Betriebes sind im Rahmen der Plansummen rechtzeitig von den technisch Verantwortlichen, den Messstellenleitern, der Außenstelle Langen bzw. dem Wartungsteam Berlin zu stellen. Die Anträge sind über das Mitglied des Beschaffungskreises einzureichen.

Anträge auf Investitionen (Großgeräte) sind nur im Rahmen des bestätigten bzw. präzisierten Planes möglich. Der Auftrag zur Vorbereitung der Beschaffungsunterlagen und zum Einholen von Preisinformationen wird durch den Fachgebietsleiter erteilt. Das Mitglied des Arbeitskreises Beschaffung vertritt das Messnetz in diesem Gremium und hat die Aufgabe, dort die Beschaffungsmaßnahmen (Großgeräte) zu begründen.

Bei allen Beschaffungen sind Anforderungen bzgl. der Qualitätssicherung (z.B. Verwendung einheitlicher Chargen, Produkte des gleichen Herstellers u.a.m.) zu berücksichtigen.

4.2 Aufgaben und Zuständigkeiten im Qualitätsmanagement/Qualitätskontrolle

Die Qualitätssicherung ist fester Bestandteil der fachlichen Arbeit aller Mitarbeiter. Durch die Messstellenleiter ist zu sichern, daß alle Tätigkeiten gemäß den qualitätssichernden Vorgaben (Standardbetriebsanweisungen) ausgeführt werden. Zu den Aufgaben der Messstellenleiter gehört die laufende Kontrolle der Qualität der Mess- und Analysenergebnisse.

Die Betriebszentrale kontrolliert in geeigneter Weise die Anwendung der festgelegten Maßnahmen zur Herstellung und Erhaltung der Qualität der Mess- und Analysenergebnisse. Sie führt in regelmäßigen Abständen Vergleichsmessungen, Ringanalysen und Qualitätsaudits durch, organisiert die Ringkalibrierungen der automatischen Messsysteme, wertet diese aus und erarbeitet Vorschläge für das weitere Vorgehen. Für die Qualitätssicherung der Klimagasmessungen ist die Messstelle Schauinsland zuständig.

Der QS-Manager des Messnetzes ist für die Koordinierung, die Kontrolle der Durchführung und Dokumentation der QS-Arbeit des Messnetzes verantwortlich.

Die die Qualität der Mess- und Analysenergebnisse bestimmenden Vorgaben sind für alle Mess- und Analysenverfahren in den Standardbetriebsanweisungen des Qualitätssicherungshandbuches verbindlich festgeschrieben.

Zuständig für die Erarbeitung von Standardbetriebsanweisungen für neue Messaufgaben sind die für die Einführung dieser Messaufgaben wissenschaftlich verantwortlichen Mitarbeiter im Zusammenwirken mit den technisch Verantwortlichen.

Aufgabe schließt ein, die betreffenden Standardbetriebsanweisungen auf dem Laufenden zu halten.

Der Verantwortliche für das QS-Handbuch ist für die Koordinierung der Arbeiten zur Aktualisierung und laufenden Ergänzung des QS-Handbuches verantwortlich. .

Die wissenschaftlich Verantwortlichen legen die Verfahren für die Datenvalidierung fest. Diese Verfahren sind Bestandteil der Standardbetriebsanweisungen.

In die Verträge mit Auftragnehmern sind die zur Qualitätssicherung erforderlichen Maßnahmen als Bestandteil der zu erbringenden Leistung aufzunehmen. Die Kontrolle der Realisierung dieser Maßnahmen unterliegt den fachlichen Betreuern. Die Auftragnehmer sind in Ringversuche und Qualitätsaudits einzubeziehen.

Anlage 1

Verantwortlichkeiten für Meßaufgaben / Messprogramme

Meßaufgabe./ wiissenschaftl. Verantwortung	Meßgrößen		Mitwirkung durch
	Medium /Erfassungsart	Komponente	
Spurengase / Stäube in der unteren Troposphäre **Wallasch**	gasförmig (kontinuierl)	SO_2, NO/NO_2 O_3	
	gasförmig (diskontinuierl.)	PAN	
		FCKW, CKW	
		VOC (aliphat. Komp.)	
		VOC ((Carbonyl-Komp)	UBA-Wasserlabor
		NO_2 / imprägn. Fritten	
		HNO_3, NH_3	
	Schwebstaub (kontinuierl.)	PM_{10} / β-Strahlung	
	Schwebstaub (diskontinuierl.)	Probenahme PM_{10} , $PM_{2,5}$	
		Wägung	
	Filterpack	Probenahme der S- und N-Komponenten	
Klimagase in der unteren Troposphäre **Jäschke / Graul**	gasförmig (kontininuierl.)	CO_2 - IR	
	gasförmig (quasikontinuierl.)	CO_2 / CH_4 / N_2O / SF_6 - GC	
Spurengase in der freien Troposphäre **Ries**	gasförmig	NO, NO_2, N_2O CO_2, CO, CH_4 FCKW, VOC PAN, O_3	
Zentrale Analytik **Bieber**	gasförmig (kontininuierl.)	Quecksilber	
	Schwebstaub (PM_{10}, $PM_{2,5}$)	Probenaufbereitung Schwermetalle	
		Anionen, Kationen	
	Filterpack, S- u. N- Komponenten	Probenaufbereitung	
		SO_2 + Sulfat	
		HNO_3 + Nitrat	
		NH_3 + Ammonium	
	Niederschlag daily-bulk	Probenahme pH-Wert, Leitfähigkeit	
		Anionen, Kationen	
	Niederschlag f. Schwermetallanalytik	verschiedene Probenahmen	
	-Niederschlag, bulk	Schwermetalle	
	-Niederschlag daily-bulk	Schwermetalle	
	-Niederschlag daily-bulk	Quecksilber	
	Niederschlag Freiland/Bestand	Anionen, Kationen	
	Sickerwasser / Grundwasser / Oberflächenwasser	Anionen, Kationen	
	Niederschlag wet-only	Probenahme	Auftragnehmer
		pH-Wert, Leitfähigkeit	Auftragnehmer
		Anionen, Kationen	Auftragnehmer
		Schwermetalle, Quecksilber	Auftragnehmer
		POP's	UBA-Wasserlabor
Meteorologie **Jäschke**	Meteorologische Meßparameter		
Solare UV-Strahlung **Wallasch**	Messung des solaren UV-Spektrums		BfS
QS-Management **Wallasch**		EMEP-relevante Messgrö-	

Anlage 2

Technische Verantwortlichkeiten und Zuständigkeiten nach Messaufgaben / Gerätetechnik / Messnetzinfrastruktur

SO_2, NO_x, O_3	Meinhardt
Hg	Althoff
PAN-Messung	Thees
FCKW, CKW	Riedel
VOC	Junek
Carbonyle (Probenahme)	Schulze
NO_2 (neuer Saltzmann)	Strobel
Schwebstaub kont. (ß-Strahlung)	Opolka
Schwebstaub diskont.	Schulze
S und N-Komponenten Filterpack	Graul
CO_2-IR - Technik	Graul
CO_2 / CH_4 / N_2O / SF_6 - GC - Technik	Meinhardt
Schwermetalle	Maier-Aulbach / Schwarz
Filterpackmessungen	Graul
Niederschlag, daily-bulk	Graul
Meteorologie	Thees
Solare UV-Strahlung	Wallasch / Meinhardt / Thees
Datenzentrale	Uhse
Qualitätssicherung Spurengase	Kalibrierteams
Qualitätssicherung Klimagase	Graul
Containermessnetz aBL	Oehm
Containermessnetz nBL	Krüger / Opolka
EDV im Messnetz	Meinhardt / Thees / Uhse / Opolka
Inventarisierung Mess- /Probenahmetechnik	Oehm

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
F. Meinhardt	*März 01*	*Dr. H. Werner*		

3.1.1 Das automatische Messsystem für die kontinuierliche Messungen der Luftschadstoffe - Standardbetriebsanweisung -

1. Aufbau des automatischen Messsystems

Das automatische Messsystem zur kontinuierlichen Erfassung der Luftschadstoffe besteht aus dem Probenahmesystem, den Analysatoren für die einzelnen Luftschadstoffe, der Datenerfassungseinheit sowie den Einrichtungen zur automatischen Funktionskontrolle der Messsysteme.
In den Containerstationen sind die automatischen Messsysteme mit Analysatoren für die Messung der Luftschadstoffe SO_2, $NO/NO_2/NO_x$, O_3 und für Schwebstaubmessungen ausgerüstet. Die entsprechenden Messsysteme an den personell besetzten Stationen sind teilweise darüber hinaus mit Analysatoren zur kontinuierlichen Messung der CO_2-Konzentrationen nach dem IR-Absorptionsprinzip ausgestattet.

2. Das Probenahmesystem für kontinuierliche Messungen

Das Probenahmesystem für gasförmige Schadstoffe besteht aus dem Probenahmekopf, einem Probenahmerohr, den Probenahmeleitungen vom zentralen Probenahmerohr zu den einzelnen Messgeräten und einem Lüfter (siehe Abb. 1).

Der Probenahmekopf des Ansaugstutzens besteht aus Edelstahl; er soll das Eindringen von Niederschlägen und damit Feuchtigkeit verhindern. Das Probenahmerohr ist an den Containern aus Borsilikatglas, an den Messstellen aus Edelstahl gefertigt. Der Lüfter sorgt für einen laminaren Luftstrom durch das Probenahmerohr. Um Kondensation von Wasserdampf zu vermeiden sind an den personell besetzten Stationen die Ansaugsysteme beheizt.

Aus dem Probenahmerohr werden die für die Messungen erforderlichen Teilströme entnommen und über flexible Leitungen an die entsprechenden Analysatoren geführt. Die Ansaugpumpen der Analysatoren sorgen für einen konstanten Probengasstrom.

Zum Schutz der Messgeräte befinden sich vor den Messgaseingängen Partikelfilter aus Teflon. Diese Filter sind bei jeder Wartung zu überprüfen und erforderlichenfalls (Verfärbung von weiß nach grau) zu wechseln.

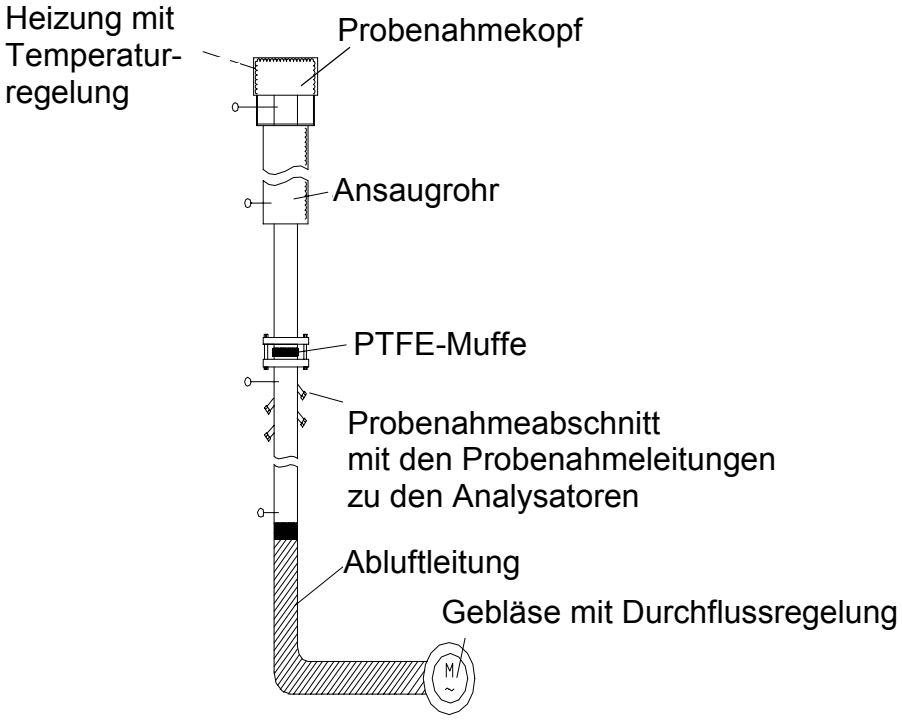


Abb. 1: Probenahmesystem (schematische Darstellung)

Um Wechselwirkungen des Messgases an den Wandungen der Gasleitung zum Messgerät minimal zu halten, müssen die Leitungen aus inerten Materialien mit glatter Oberfläche bestehen. Es sind ausschließlich Leitungen aus Teflon einzusetzen. Die Gasleitungen sind so kurz wie möglich zu halten.

3. Analysengeräte

Die Funktionsweise der Analysatoren und die gerätespezifischen Daten sind den Standardbetriebsanweisungen zur Messung der einzelnen Schadstoffkomponenten zu entnehmen. (Siehe SOP 3.1.2 - 3.1.6).

4. Datenerfassungs- und Steuersystem

Im UBA-Messnetz kommt das Datenerfassungs- und Steuersystem der Firma Breitfuss mit der Systemsoftware ANACOMP 4 zum Einsatz.

Der Datenerfassungs- und Steuerrechner hat die Aufgabe, die von den Messgeräten kommenden Rohdaten über einen A/D-Wandler zu digitalisieren und mit der entsprechenden Analysenfunktion zu Echtwerten zu verarbeiten sowie diese zu speichern und für den Abruf bereitzuhalten. Außerdem führt dieser Rechner im Abstand von 25 Stunden für jede Messkomponente (ausgenommen Schwebstaub) eine automatische Systemkontrolle durch. Dabei wird über eine 2-Punktmessung stationsinterner Prüfgase eine Kalibrierfunktion ermittelt. Die Kalibrierfunktion wird nur zur Funktionskontrolle aufgenommen (Siehe auch SOP 3.2). Sie dient nicht der automatischen Korrektur des Messsystems.
Der Datenerfassungsrechner fügt den Echtwerten zusätzlich einen Statuscode mit Betriebs- und Fehlerstati bei, der für Plausibilitätskontrollen und Gerätechecks genutzt wird.

Die Messdaten werden täglich über Modem von der Datenzentrale in Langen aus den automatischen Messstationen abgerufen. In der Datenzentrale erfolgt die Kontrolle, Aufbereitung und zentrale Speicherung der Daten (siehe SOP 3.19).
Neben der Kontrolle durch die Datenzentrale werden die Daten aus den automatischen Messsystemen der personellen Messstellen außerdem monatlich von den Messstellen auf Plausibilität geprüft (UBA-Datenformat, Halbstundenwerte ohne explizite Zeitinformation). Datenlücken werden durch eine Ausfallkennung (-91) ersetzt. Die Datenzentrale erhält monatlich eine Kopie dieser korrigierten Daten.

Zur Datensicherung werden an den Messstellen regelmäßig Backup's der Messwerte (Echtwerte) auf einem MO-Laufwerk bzw. Streamer erstellt.

5. Literatur:

Probenahmesystem für das UBA-Messnetz, Herstellerinformation, Fa. Riemer Messtechnik, Hausen

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
F. Meinhardt	*März 01*	*Dr. H. Werner*		

3.1.2 Standardbetriebsanweisung für die kontinuierliche Messung von Schwefeldioxid

Diese Standardbetriebsanweisung gilt in Verbindung mit den Standardbetriebsanweisungen: Automatische Messsysteme für kontinuierliche Messungen (SOP 3.1.1) und Kalibriervorschrift (SOP 3.2).

1. Grundlagen des Messverfahrens

Im Messnetz des Umweltbundesamtes kommen für die Komponente Schwefeldioxid Messgeräte zum Einsatz, die nach dem UV-Fluoreszenzverfahren arbeiten. Die SO_2-Moleküle werden mit UV-Strahlung im Wellenlängenbereich von 190 bis 320 nm angeregt. Beim Übergang der angeregten Moleküle in den Grundzustand kommt es zu einer charakteristischen Fluoreszenzstrahlung. Für die Intensität dieser emittierten Strahlung gilt:

$$I = k_\lambda \cdot I_o \cdot \Phi \bullet C$$

mit :
- I Intensität der Fluoreszenzstrahlung
- I_o Intensität des einfallenden Lichtes
- Φ Quantenausbeute
- k_λ Konstante, die die Schichtlänge, den molaren Absorptionskoeffizienten, die Detektorleistung und die Geometrie des Gerätes berücksichtigt
- C Konzentration des angeregten Stoffes

Bei konstanter Intensität der Lichtquelle ist die Intensität der Fluoreszenzstrahlung proportional der SO_2 -Konzentration im Messgas.

Das angesaugte Messgas durchströmt eine Messküvette, durch welche ein mechanisch zerhackter UV-Lichtstrahl geleitet wird. Die dabei induzierte Sekundäremission (Fluoreszenz) der SO_2 -Moleküle, die im Bereich von 320 - 380 nm liegt, wird mit einem auf diesen Bereich abgestimmten Photomultiplier gemessen. Das elektrische Ausgangssignal ist proportional der SO_2-Volumenkonzentration in ppb. Die Umwandlung des Ergebnisses in µg/m^3 erfolgt über den Datenerfassungsrechner und die Systemsoftware durch Multiplikation mit dem für Standardbedingungen (20°C, 1013 hPa) geltenden Umrechnungsfaktor.

2. Geräte

SO_2 -Analysator Typ ML 8850

- Kleinster Messbereich: 0 - 250 ppb
- Nachweisgrenze: 1 ppb
- Temperaturbereich: 0 - 40 °C
- Probendurchsatz: 0,5 l/min

SO2-Analysator Typ TE 43C TL (Trace Level) (geplant für personelle Messstellen)

- Kleinster Messbereich: 0 - 10 ppb
- Nachweisgrenze: 0,1 ppb
- Probendurchsatz: 0,5 und 1 l/min (wahlweise)

3. Probenahme

(Siehe SOP 3.1.1)

4. Automatische Funktionskontrolle und Kalibrierung

Zur Funktionskontrolle werden im 25-Stunden-Rhythmus durch den Steuerrechner die Magnetventile, die den Gasfluss zum SO_2 - Analysator regeln, von Außenluft auf Nullgas und anschließend auf Prüfgas umgeschaltet.

Die im UBA-Messnetz eingesetzten SO_2 -Prüfgase werden ausschließlich durch Permeation hergestellt.. Die Grundlage des Verfahrens besteht in der Permeation der jeweiligen Beimengung durch eine Membran in einen Grundgasstrom. Die in den Messstellen der nBL eingesetzten SO_2-Analysatoren TE 43C TL arbeiten mit internen Permeationsquellen. Die Nullluft wird von einer Nullluftanlage bereitgestellt.

Neben der automatischen Funktionskontrolle ist zur Überprüfung und Korrektur der Messsysteme zweimal im Jahr eine Ringkalibrierung mit Transferstandards vorzunehmen.(Siehe Kalibriervorschrift SOP 3.2). Dabei wird das Analysengerät auf den Sollwert des Transferstandards neu eingestellt. Bei Abweichungen in der zurückliegenden Messperiode vom Sollwert größer 5 % (Korrekturfaktor < 0,95 oder > 1.05) werden die Messwerte in der Datenzentrale nachträglich mit dem entsprechenden Korrekturfaktor korrigiert (siehe Kalibriervorschrift SOP 3.2).

Eine Neukalibrierung der Messgeräte mit Transferstandards ist auch nach Reparaturen und größeren Wartungsarbeiten (z.B. Lampenwechsel,) durchzuführen.

5. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung

Im Bedienungshandbuch des Gerätes ist ein detaillierter Wartungsplan enthalten. Die wichtigsten Wartungsarbeiten sind:

Partikelfilter	
- prüfen	- bei jeder Wartung
- wechseln	- bei Verfärbung von weiß nach grau
UV-Lampe wechseln	- alle 2 Jahre

Die durchgeführten Wartungs- und Reparaturarbeiten sowie der Austausch von Bauteilen, Lampen und Filtern ist in der Gerätekarte zu dokumentieren. Darüber hinaus ist über diese Arbeiten im Stationshandbuch Nachweis zu führen.

6. Literatur

Bedienungshandbücher der SO_2 -Analysatoren, Herstellerinformationen

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
F. Meinhardt	*März 01*	*Dr. H. Werner*		

3.1.3 Standardbetriebsanweisung für die kontinuierliche Messung von Ozon

Diese Standardbetriebsanweisung gilt in Verbindung mit den Standardbetriebsanweisungen: Automatische Messsysteme für kontinuierliche Messungen (SOP 3.1.1) und Kalibriervorschrift (SOP 3.2).

1. Grundlagen des Messverfahrens

Die im Messnetz des Umweltbundesamtes eingesetzten Ozonmessgeräte arbeiten nach dem UV-photometrischen Verfahren (siehe VDI 2468 Blatt 6). Es beruht auf der Tatsache, dass Ozon UV-Licht absorbiert. Dabei besteht nach dem Gesetz von Lambert-Beer zwischen dem Intensitätsverlust am Absorptionsmaximum (λ = 254 nm) und der Konzentration des Ozons im durchstrahlten Messgas ein proportionaler Zusammenhang.
Gemäß diesem Gesetz ergibt sich die Volumenkonzentration (ppb) von Ozon im Messgas aus der Schwächung des eingestrahlten UV-Lichtes unter Berücksichtigung der Absorption im Nullgas (ozonfreie Luft) nach folgender Beziehung:

$$C = \frac{1}{k * \chi} * \frac{T}{T_o} * \frac{1}{p} * 10^{2} \log \frac{I_o}{I}$$

mit:
- C Volumenverhältnis des Ozons [ppb v/v]
- p Druck des Messgases in bar
- k dekadischer Absorbtionskoeffizent des Ozons (134 +/- 2 bar $^{-1}$ cm $^{-1}$) bei der Wellenlänge λ = 253,7 nm und der Temperatur T = 273K
- χ optische Weglänge in cm
- T Temperatur des Messgases in K
- T_o Normtemperatur
- I_o mit Nullgas gemessene Lichtintensität
- I mit ozonhaltigem Messgas gemessene Lichtintensität

Die UV-Lampe, eine Quecksilber-Niederdrucklampe, sendet ihre Strahlung unmoduliert durch die Messküvette zum Stahlungsempfänger, einer Photodiode. Die von der Pumpe angesaugte Messluft gelangt, über das Magnetventil gesteuert, wechselweise direkt bzw. über einen Scrubber (Ozonvernichter) in die Messküvette. Somit wird

abwechselnd die Intensität *I* des Messgases bzw. die Intensität des ozonfreien Vergleichsgases I_0 bestimmt. Die gemessene Intensität *I* wird auf die Ausgangsintensität I_0 bezogen und delogarithmiert. Das resultierende Signal ist somit proportional zur Ozonkonzentration. Um die Abhängigkeit von der Gasdichte zu eliminieren, wird vom Gerät eine Druck- und Temperaturkompensation vorgenommen (Anzeige des Messergebnisses in µg/m^3 bezogen auf Standardbedingungen: 20°C, 1013hPa).

2. Geräte

Für die Komponente Ozon kommen im UBA-Messnetz unterschiedliche Messgerätetypen zum Einsatz. Der oben beschriebene prinzipielle Aufbau der Geräte ist jedoch gleich.

Horiba APOA 350E:

Einsatz in allen Containern und in den Stationen de neuen Bundesländer.

kleinster Messbereich:	0-100 ppb
untere Nachweisgrenze:	1 ppb
Prüfgasbedarf :	1.2 l/min

Monitor Labs 9812

Einsatz an den Stationen der alten Bundesländer (mit integrierter Prüfgasquelle)

Messbereich:	frei konfigurierbar
untere Nachweisgrenze:	1 ppb
Prüfgasbedarf :	0.5 l/min

3. Probenahme

(Siehe Kap.3.1.1: Das Probenahmesystem für kontinuierliche Messungen)
Für Ozon gilt in noch stärkerem Maße als für andere Komponenten, dass die Ansaugleitung so kurz wie möglich zu halten ist, um Verluste zu vermeiden. Deshalb ist das Messgas zur Bestimmung von Ozon im Ansaugrohr am ersten Abzweig abzunehmen.

4. Automatische Funktionskontrolle und Kalibrierung

Bei der im 25-Stunden-Rhythmus ablaufenden automatischen Funktionskontrolle werden durch den Steuerrechner die Magnetventile von Außenluft auf Nullluft und anschließend auf Prüfgas umgeschaltet. Der komplette Kontrollzyklus (EW0, EW1 und Spülen) ist in maximal 59 Minuten durchzuführen.

Wegen der hohen Instabilität von Ozon muss das Prüfgas grundsätzlich unmittelbar vor der Verwendung hergestellt werden. Es wird vornehmlich in photochemischen Generatoren durch die Wirkung der von Quecksilberdampflampen erzeugten kurzwelligen UV-Strahlung (λ<220 nm) auf Sauerstoff gebildet. Die Ozonkonzentration des Prüfgases ist dabei abhängig von der Intensität der UV-Strahlung.

Im Messnetz kommen interne und externe Ozongeneratoren zum Einsatz. So sind in den neueren Analysatoren (ML 9812) die Ozongeneratoren integriert. Die älteren Analysatoren (Horiba APOA 350E) hingegen werden in Verbindung mit einem externen Ozonerzeuger (Breitfuss-Ozongenerator) betrieben. Die Nulluft wird von den Generatoren selbst erzeugt.

Zur Validierung des Messsystems ist neben der täglichen automatischen Funktionskontrolle zweimal im Jahr eine Kalibrierung mit einem Transferstandard vorzunehmen (Ringkalibrierung im gesamten Messnetz). Als Transferstandard dient ein externer Ozongenerator, der zuvor einer speziellen Kalibrierung unterzogen wurde. (Siehe Lit. /2/) Bei der Kalibrierung wird das Analysengerät auf den Sollwert des Transferstandards neu eingestellt. Bei Abweichungen in der zurückliegenden Messperiode vom Sollwert > 5% (Korrekturfaktor < 0,95 oder > 1,05) werden die Messwerte in der Datenzentrale nachträglich um den entsprechenden Faktor korrigiert.. (Siehe Kalibriervorschrift, Kap. 3.2)

.

Eine Neukalibrierung der Messgeräte mit Transferstandards ist auch nach Reparaturen und größeren Wartungsarbeiten durchzuführen. Dazu zählen Lampenwechsel, Scrubberwechsel, Pumpenwechsel oder -reparatur und Reinigung des optischen Systems.

5. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung

Der Partikelfilter ist bei jeder Wartung zu überprüfen und erforderlichenfalls (Verfärbung von weiß nach grau) zu wechseln.
Zusätzlich fallen folgende Wartungs- und Reparaturarbeiten an:

- Lampenwechsel,
- Pumpenwechsel oder Reparatur,
- Scrubberwechsel,
- Reinigung des optischen Systems,

Die in den Bedienungsanleitungen festgelegten Austauschzyklen und Prüfprozeduren für einzelne Verschleißteile sind einzuhalten. Dabei ist zu beachten, dass der Verschleiß von Partikelfiltern, NO_x-Konvertern und Trockenvorlagen auch von den Außenluftbedingungen abhängig ist.

Die durchgeführten Wartungs- und Reparaturarbeiten sowie der Austausch von Bauteilen, Lampen und Filtern ist in der Gerätekarte zu dokumentieren. Darüber hinaus ist über diese Arbeiten im Stationshandbuch Nachweis zu führen.

6. Literatur

1 Gerätehandbücher der NO/NO_x-Analysatoren

2 VDI 2468 Bl. 2: Kalibrieren von Ozonmessverfahren mit Ozongeneratoren

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
F. Meinhardt	*März 01*	*Dr. H. Werner*		

3.1.4 Standardbetriebsanweisung für die kontinuierliche Messung von NO / NO_2 / NO_x

Diese Standardbetriebsanweisung gilt in Verbindung mit den Standardbetriebsanweisungen: Automatische Messsysteme für kontinuierliche Messungen (SOP 3.1.1) und Kalibriervorschrift (SOP 3.2).

1. Grundlagen des Messverfahrens

Die im Messnetz des Umweltbundesamtes eingesetzten Stickoxidmessgeräte arbeiten nach dem Prinzip der Chemolumineszenz.
Bei diesem Verfahren wird Stickstoffmonoxid durch Reaktion mit Ozon zu angeregtem Stickstoffdioxid umgewandelt. Die angeregten NO_2 -Moleküle senden bei Rückkehr in den Grundzustand eine charakteristische Strahlung im infraroten Wellenlängenbereich (1200 nm) aus, deren Intensität ein Maß für die zu bestimmende Konzentration ist. Gemessen wird die Lichtausbeute der chemischen Reaktion:

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2^* + O_2$$
$$NO_2^* \longrightarrow NO_2 + hv$$

Die in einem streng linearen Zusammenhang mit der Konzentration stehende Intensität der emittierten Strahlung wird mit einem Photomultiplier in ein elektrisches Signal umgewandelt.

Neben dieser Reaktion kommt es zu einer zweiten, unerwünschten Reaktion mit strahlungsloser Energieabgabe, dem sog. Quenching. Um diesen Quenchingeffekt zu minimieren, wird in der Messkammer ein Unterdruck von ca. 100 hPa gehalten.

Da nach dem beschriebenen Verfahren nur NO gemessen werden kann, wird das Messgas zur Bestimmung von NO_2 durch einen Konverter geschickt, in welchem der NO_2 -Anteil zu NO reduziert wird. Es wird abwechselnd NOx (NO und zu NO reduziertes NO_2) und NO gemessen. Der NO_2 -Gehalt wird rechnerisch aus der Differenz NO_2 = NO_x - NO ermittelt. Die jeweiligen Ausgangssignale sind proprtional zu den entsprechenden Volumenkonzentrationen in ppb. Die Umwandlung der Ergebnisse in µg/m^3 erfolgt über den Datenerfassungsrechner und die Systemsoftware durch Multiplikation mit den jeweiligen, für Standardbedingungen (20°C, 1013 hPa) geltenden Umrechnungsfaktoren.

2. Geräte

Im Messnetz des Umweltbundesamtes kommen drei verschiedene Gerätetypen zum Einsatz.

Analysator AC 30M (ANSYCO)
Einsatz in den Containern der nBL und Container Aukrug
untere Nachweisgrenze 2 ppb
Messbereich 0-1000 ppb
Messgasfluss ca. 1,2 l/min

Analysator ML 9841A (Monitor Labs)
Einsatz in den Containern der aBL
untere Nachweisgrenze: 1 ppb
Messbereich: 0 - 500 ppb

Analysator TE 42TL (Thermo Instruments)
Einsatz in den personellen Messstellen
untere Nachweisgrenze: 5 ppt
Messbereich: 0 - 200 ppb

3. Probenahme

(Siehe SOP 3.1.1)

4. Automatische Funktionskontrolle und Kalibrierung

Bei der im 25-Stunden-Zyklus ablaufenden automatischen Funktionskontrolle werden durch den Steuerrechner die Magnetventile von Außenluft auf Nullluft und anschließend auf Prüfgas umgeschaltet. Um auch die Arbeitsweise des Konverters zu überprüfen, bezieht sich die Funktionskontrolle sowohl auf den NO- als auch auf den NO_x-Kanal. Für den kompletten Kontrollzyklus stehen maximal 59 Minuten zur Verfügung.

Als Kalibriersysteme für NO_x-Messgeräte werden im UBA-Messnetz Prüfgasverdünnungseinheiten (kritische Düsen oder thermische Massenflussregler) in Kombination mit NO-Flaschengasen (Flaschenkonzentration ca. 100ppm) eingesetzt.

Zweimal jährlich wird eine Kalibrierung mit Transferstandards durchgeführt (Ringkalibrierung im gesamten Messnetz). Bei dieser Kalibrierung wird das Analysengerät auf den Sollwert des Prüfgases neu eingestellt. Bei Abweichungen in der zurückliegenden Messperiode vom Sollwert größer 5 % (Korrekturfaktor < 0,95 oder > 1.05) werden die Messwerte in der Datenzentrale nachträglich mit dem entsprechenden Korrekturfaktor korrigiert (siehe Kalibriervorschrift SOP 3.2).

Zur Kalibrierung gehört auch die Überprüfung des Konverterwirkungsgrades. Dieser muss mindestens 95% betragen.

5. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung

Folgende wichtige Wartungsarbeiten fallen an:

- Partikelfilter bei jeder Wartung prüfen, bei Verfärbung von weiß nach grau wechseln
- Aktivkohlepatrone wechseln bzw. neu füllen (Analysator AC30M) alle 4 Wochen
- Prüfen der Konvertereffizienz alle 6 Monate
- Blaugelpatrone (Analysator AC30M u. TE 42TL) bei Bedarf neu füllen.

Nach umfangreicheren Wartungs- und Reparaturarbeiten z.B.:
- Lampenwechsel,
- Pumpenwechsel oder Reparatur,
- Reinigung des optischen Systems,
- Austausch des Photomultipliers

ist eine Neukalibrierung notwendig.

Die durchgeführten Wartungs- und Reparaturarbeiten sowie der Austausch von Bauteilen und Lampen ist in der Gerätekarte zu dokumentieren. Darüber hinaus ist über die durchgeführten Arbeiten im Stationshandbuch Nachweis zu führen.

6. Datenbehandlung

Die Messergebnisse werden von dem Analysengerät in ppb ausgegeben. Für die Umrechnung in µg/m³ gelten folgende Umrechnungsfaktoren:

NO: 1ppb = 1,34µg/m³ (0°C, 1013mbar)
= 1,25µg/m³ (20°C, 1013mbar)
NO_2: 1ppb = 2,05µg/m³ (0°C, 1013mbar)
= 1,91µg/m³ (20°C, 1013mbar)

(Zur Datenbehandlung siehe auch SOP 3.1.1 und 3.19)

7. Literatur

1 Gerätehandbücher der Analysatoren, Herstellerinformationen
2 VDI 2453 Bl. 5: Messen gasförmiger Immissionen; Messen von Stickstoffmonoxid-Gehalten; Messen von Stickstoffdioxid-Gehalten unter Verwendung eines Konverters

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
F. Meinhardt	*März 01*	*Dr. H. Werner*		

3.1.5 Standardbetriebsanweisung für die kontinuierliche Messung von Schwebstaub

1. Grundlagen des Messverfahrens

Die kontinuierliche Staubmessung erfolgt nach dem radiometrischen Prinzip der Abschwächung von β-Strahlung bei Durchstrahlung eines staubbelegten Filters.

Die über das Probenahmesystem angesaugte Luft wird mit konstantem Volumenstrom durch einen Filterpapierstreifen geleitet. Der in der Luft enthaltene Staub wird auf dem Filterband abgeschieden und der erzeugte Staubfleck von einem β-Strahler durchgestrahlt . Die Messkammer liefert im Vergleich mit einer Kompensationskammer (durchstrahltes Filter ohne Staubbelegung) ein Ausgangssignal, das kontinuierlich die akkumulierte Staubmasse repräsentiert. Als Detektor wird eine Ionisationskammer eingesetzt.

Die Staubkonzentration ergibt sich bei Berücksichtigung des Luftdurchsatzes aus der Änderung des Messsignals als Maß für das Anwachsen der Staubmasse auf dem Filter, dividiert durch die Zeiteinheit. Um Verstärkerrauschen und Schwankungen des Strahlers infolge der Zerfallsstatistik auszugleichen und die Messgenauigkeit zu erhöhen, wird bei den im Messnetz eingesetzten Staubmessgeräten FH 62 I-N die Staubkonzentration als gleitender Mittelwert der über einen (einstellbaren) Mittelungszeitraum (5 min. bis 4 Stunden) erfassten 60 Einzelmesswerte bestimmt. Bei Einstellung des Mittelungszeitraumes auf „variabel“ wird dieser vom Gerät so gewählt, dass unabhängig von der Höhe der Staubkonzentration die Standardabweichung der Messwerte (Einstellung auf 10%) konstant bleibt, d.h. bei hohem Staubanfall wird der Mittelungszeitraum kürzer, und der angezeigte Konzentrationswert wird in kürzeren Abständen aktualisiert. So wird bei einem. Mittelungszeitraum von 60 min mit 60 gespeicherten Messwerten die angezeigte Konzentration alle 60 s neu berechnet.

Der einzelne Filterfleck bleibt während der ganzen Messzeit bis zur vollen Beladung in der gleichen Position stehen. Nach Erreichen der maximalen Beladung (diese ist bei einer Konzentration von 50µg/m³ nach ca. 48 Stunden erreicht) bewegt sich das Filterband weiter, und der Messzyklus beginnt von neuem an einem noch unbeladenen Filterfleck.

2. Geräte

Automatisches Staubmessgerät FH 62 I-N,
(Fa. ESM Eberline)
- Nachweisgrenze : 10 µg/m³
- Messbereich: 0 - 2400 µg/m³
- Luftdurchsatz: 1 m³/h

Probenahmeköpfe
- TSP zur Bestimmung des Gesamtstaubes
- PM10 zur Bestimmung der Partikelgrößenfraktion <10µm

3. Probenahme

(Siehe SOP 3.1.1)

Das Gerät kann mit dem Probenahmekopf TSP zur Bestimmung des Gesamtschwebstaubes oder mit dem Probenahmekopf PM10 zur Bestimmung der Partikelfraktion < 10 µm ausgerüstet werden.

Die Ansaugleitungen können zur Vermeidung der in der kalten Jahreszeit möglichen Wasserdampfkondensation über die gesamte Rohrlänge (bis 2,5m) beheizt werden. Bei Messungen mit dem PM_{10}-Probenahmekopf ist diese Maßnahme zwingend erforderlich. Deshalb erfolgt hier die Ansaugung nicht über den allgemeinen Probenahmestutzen sondern direkt über ein separates, beheiztes Probenahmerohr.

4. Funktionskontrolle und Kalibrierung

Die Masse-Anzeige der FH 62 I-N-Geräte ist im Vergleich zur gravimetrischen Massenbestimmung mit Quarzstaub (SiO_2) kalibriert. Die Kalibrierung kann mit einem Standardfoliensatz überprüft werden. Die Schwächung der Strahlung durch die Folie entspricht unter Berücksichtigung des Luftdurchsatzes einer genau definierten Staubmasse.
Die Kalibrierfunktion ist entsprechend Herstellerangabe im Abstand von 3 Monaten mit der Kalibrierfolie zu überprüfen. Dabei sind die Soll/Ist-Werte festzuhalten. Eine Neueinstellung erfolgt nicht. Außerdem ist im gleichen Zeitabstand die Einstellung der Luftdurchsatz-Messsonde zu kontrollieren.
Da Eingriffe in das Gerät mit seiner ß-Strahlungsquelle gemäß Strahlenschutzvorsorgegesetz nur von einem hierfür zugelassenem Fachbetrieb vorgenommen werden dürfen, erfolgt eine Neueinstellung der Kalibrierfunktion nur im Zusammenhang mit den durch die Fa. Eberline Instruments durchzuführenden Wartungs- und Reparaturarbeiten.
Eine tägliche automatische Funktionsüberprüfung (Routinekalibrierung) wird nicht vorgenommen.

5. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung

Bei der Routinewartung ist die Filterbandrolle zu kontrollieren und erforderlichenfalls durch eine neue auszutauschen. Mit dem Prüfstift ist eine Funktionskontrolle vorzunehmen.
Alle weiteren Wartungsarbeiten werden durch die Fa. Eberline Instruments durchgeführt.
Achtung: Alle Arbeiten, die einen Ausbau des β-Stahlers erfordern, dürfen nur durch speziell geschultes Personal ausgeführt werden.

Die von der Fa. ESM Eberline durchgeführten Wartungs- und Reparaturarbeiten sowie der Austausch von Bauteilen sind auf der Gerätekarte zu dokumentieren. Darüber hinaus ist über Routinewartungen und Funktionskontrollen im Stationshandbuch Nachweis zu führen.

6. Literatur

Herstellerinformation zum Staubmessgerät FH 62 I-N, Fa. ESM Eberline, ehemals FAG Kugelfischer, Erlangen 1998

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
S.Schäfer /A.Eggert	*Juni 03*	*Dr. Werner*		

3.1.5-1 Standardbetriebsanweisung für die kontinuierliche Messung von Feinstaub (PM10)

1. Grundlagen des Verfahrens

Die kontinuierliche Staubmessung erfolgt nach dem radiometrischen Prinzip der Abschwächung von β-Strahlung bei Durchstrahlung eines staubbelegten Filters.

Die über das Probenahmesystem angesaugte Luft wird mit konstantem Volumenstrom durch einen Filterpapierstreifen geleitet. Der in der Luft enthaltene Staub wird auf dem Filterband abgeschieden und der erzeugte Staubfleck von einem im Gerät eingebauten β- Strahler (radioaktive Quelle) durchstrahlt. Die Messkammer liefert im Vergleich mit einer Kompensationskammer (durchstrahlte Ti-Folie mit gleichem Flächengewicht wie das des Filterbandes) ein Ausgangssignal, das kontinuierlich die akkumulierte Staubmasse repräsentiert. Als Detektor wird eine Ionisationskammer eingesetzt.

Die Staubkonzentration ergibt sich bei Berücksichtigung des Luftdurchsatzes aus der Änderung des Messsignals als Maß für das Anwachsen der Staubmasse auf dem Filter, dividiert durch die Zeiteinheit . Um Verstärkerrauschen und Schwankungen des Strahlers infolge der Zerfallsstatistik auszugleichen und die Messgenauigkeit zu erhöhen, wird bei den im Messnetz eingesetzten Messgeräten FH 62 I-N und FH 62 I-R die Staubkonzentration als gleitender Mittelwert der über einen (einstellbar) Mittelungszeitraum (5 min. bis 4 Stunden) erfassten 60 Einzelmesswerten bestimmt.

Gemäß der definierten Abscheidecharakteristik PM10 (siehe /8/, /9/) der Probenahmeeinheit (PM 10-Kopf) passieren die Staubpartikeln der Größe 1µm zu 100 % - die Staubpartikeln der Größe 10µm zu 55,1 % ihres Massenanteils den Probenahmekopf und werden von dem Messsystem erfasst. Staubpartikeln >15µm werden vollständig zurückgehalten. Die Einhaltung der Abscheidecharakteristik erfordert einen genau definierten, konstanten Luftdurchsatz. Weitere Parameter, die das Messergebnis beeinflussen können, sind die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit in der Messkammer. Diese Effekte werden durch Beheizung des Probenahmerohres minimiert.

Zur Konzentrationsberechnung wird als Standardverfahren das der „Linearen Regression“ (LR) verwendet. Hierbei wird der Mittelungszeitraum vom Gerät so gewählt, dass unabhängig von der Höhe der Staubkonzentration die Standardabweichung der Messwerte (Einstellung auf 10 %) konstant bleibt, d.h. bei hohem Staubanfall wird der Mittelungszeitraum kürzer, und der angezeigte Konzentrationswert wird in kürze-

ren Abständen aktualisiert. So wird bei einem Mittelungszeitraum von 60 min mit 60 gespeicherten Messwerten die angezeigte Konzentration alle 60 s neu berechnet.

Der einzelne Filterfleck bleibt während der gesamten Messzeit bis zur vollen Belegung oder bis ein anderer vorgewählter Filterwechselparameter (Uhrzeit, Standzeit, Unterdruck, Luftdurchsatz, Massenbelegung) erreicht wird, in der gleichen Position stehen. Nach Erreichen der maximalen Beladung (diese ist bei einer Staubmenge von 1.500 µg erreicht), bewegt sich das Filterband automatisch weiter und der Messzyklus beginnt von neuem an einem noch unbeladenen Filterfleck.

2. Geräte

Im Messnetz sind zwei automatische Staubmessgeräte der Fa. Thermo ESM Andersen Instruments GmbH, Erlangen, im Einsatz:

- Automatisches Staubmessgerät FH 62 I-R (aktuelles Modell)
- Automatisches Staubmessgerät FH 62 I-N (Vorgängermodell)

Gerät / **Kennwert**	Thermo ESM Andersen FH 62 I-R	Thermo ESM Andersen FH 62 I-N
Nachweisgrenze	0,5 – 4 µg/m³	10 µg/m³
Messbereich	0 – 2400 µg/m³	0 – 2400 µg/m³
Luftdurchsatz	1000 l/h	1000 l/h
Softwareversion	2.0 (08/2002)	V 7,5

Probenahmeköpfe

- PM 10 ESM Inlet (1 m³/h) – USA EPA design /9/ zur Bestimmung der Partikelgrößenfraktion PM10
- DIGITEL DPM 10100 mit PM 10 Inlet (1 m³/h)

Filterpapier:

- Für Immissionsmessungen sollte ausschließlich der Filtertyp: **Glasfaserfilterband Schleicher & Schüll GF 10, 40 mm breit**, verwendet werden. Das Filter ist auf einem 42 m langen Band aufgerollt und erlaubt ca. 1.300 Einzelmessungen.

3. Probennahme

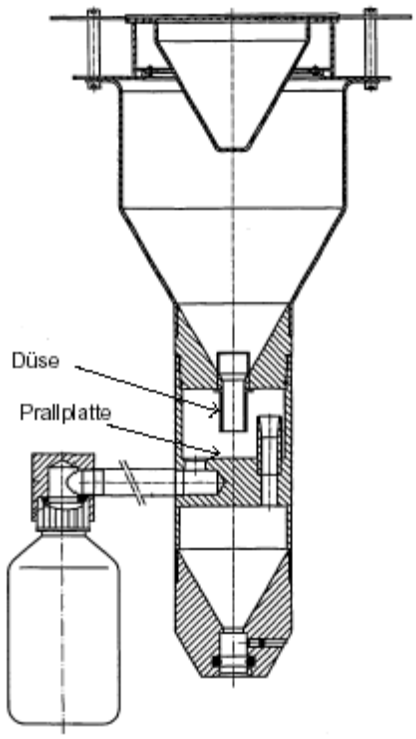
(siehe auch SOP 3.1.1)

3.1 Probenahmekopf PM 10, Thermo ESM Andersen

Die Luftproben werden mit Hilfe einer separaten Drehschieber-Vakuumpumpe (150 hPa, Luftdurchsatz 1000l/h) über den Probenahmekopf und das Probenahmerohr in den Staubmonitor gesaugt.

Der Probenahmekopf PM 10 dient der aerodynamischen Trennung der Feinstaubfraktionen von den größeren Partikeln aus der Probenluft. Die PM 10-Fraktion wird durch den Probenahmekopf in das Probenahmerohr geleitet, während die größeren Partikel an der Prallplatte abgesondert werden.

Das Gerät ist standardmäßig mit einem PM 10 Kopf der Fa. ESM Andersen Instruments GmbH ausgestattet, es kann (nach EN 12341, Annex 1) aber auch mit dem Probenahmekopf DIGITEL DPM 10100 mit PM 10 Inlet betrieben werden.



Der PM 10 Kopf ESM Anderson besteht aus einem Oberteil mit dem Insektengitter und der Eingangsdüse sowie dem Unterteil mit Impaktorplatte und einem Wassersammelbehälter.

Das Oberteil ist durch ein Gewinde mit dem Unterteil verbunden. Die Dichtigkeit wird durch Dichtringe gewährleistet.

Im Unterteil des Probenahmekopfes befindet sich die Prallplatte, auf der drei Impaktordüsen zum Probennahmerohr und ein Ausgang zum Wassersammelbehälter eingelassen sind. Das Unterteil des Probenahmekopfes wird auf das Probenahmerohr aufgesteckt und durch eine Imbusschraube justiert.

Der Wassersammelbehälter (Glasflasche) ist durch ein Gewinde am Probenahmekopf befestigt.

3.2 Beheiztes Probenahmerohr

Zur Vermeidung von Wasserdampfkondensation wird das Probenahmerohr über die gesamte Länge beheizt. Die Temperaturabhängigkeit der Konzentrationsmesswerte erfordert eine stabile Temperaturregelung, die durch eine 4-Punkt-Sensortechnik überwacht wird. Dazu werden die Temperaturen außen (T_1), über dem Filterband (T_2), unter dem Filterband (T_3) und an der Rohrwand (T_4) gemessen und geregelt (siehe Abb.2).

Beim FH 62 I-R wird durch Veränderungen in der Software die Rohrtemperatur automatisch in Abhängigkeit von der Außentemperatur (T_1 + 8°K ⇨ T_4) geregelt. Für T_1 bis T_4 gibt es in der aktuellen Softwareversion ab Version 2.0 (2002) keine Sollwerte mehr.

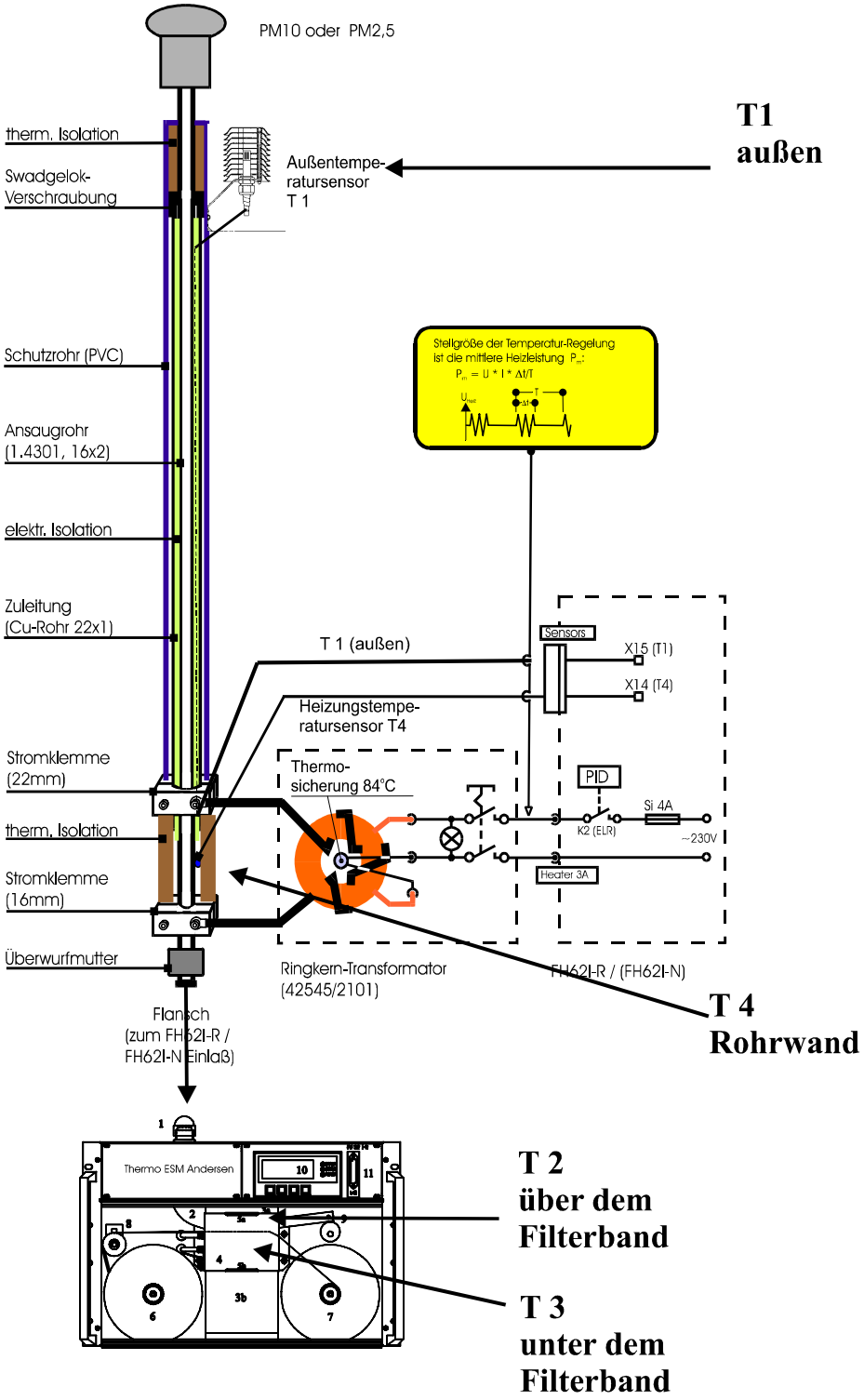


Abb. 2: Staubmonitor mit beheiztem Probenahmerohr und Temperaturschema

4. Wartung und Kalibrierung

Um ein gleichbleibendes Betriebsverhalten des Gerätes zu gewährleisten, müssen durch die Nutzer die im Folgenden aufgeführten Überprüfungs- und Wartungsarbeiten ausgeführt werden (vgl. /2/ Bedienungshandbuch FH 62 I-R):

- Reinigung des Probenahmekopfes PM 10 (2-monatlich)
- Wechsel des Filterbandes (bei Bedarf, vierteljährliche Kontrolle)
- Wartung der Saugpumpe
- Kalibrierung des Staubmessgerätes FH 62 I-R (halbjährlich)

ACHTUNG: Reinigungs- und Wartungsarbeiten am Strahler sind ausschließlich von ausgebildetem Personal mit entsprechender Genehmigung des Herstellers durchzuführen!

4.1 Wartung und Reinigung des Probenahmekopfes ESM PM 10

Der Messbetrieb muss für den Vorgang der Reinigung unterbrochen werden (Pumpe abstellen, Werte „per Hand ungültig“ machen).

Die Reinigung erfolgt in folgenden Schritten:

1. Probenahmekopf komplett von Probennahmerohr abziehen;
2. Wassersammelbehälter entleeren, ggf. ausspülen und trocknen;
3. Insektengitter ggf. ausbauen, und mit Wasser reinigen. Wenn in den Sommermonaten Kleinstinsekten Störungen verursachen, kann ein engmaschigeres Insektengitter eingesetzt werden.
4. Oberflächen des Oberteils auf der Innenseite und an der oberen Platte mit Haushaltsreiniger reinigen.
5. Prallplatte (Impaktorplatte) in Unterteil reinigen. Dazu muss die alte Silikonschicht mit einem Teflon-Spachtel abgekratzt werden und die Platte mit einem staub- und fusselfreien Tuch und Haushaltsreiniger gereinigt werden;
6. Impaktorplatte wieder mit Silikon-Paste einfetten (Baysilone-Paste mittelviskos)
7. Oberflächen an Unterteil mit Haushaltsreiniger säubern;
8. Alle drei Impaktordüsen und Wasserablaufloch mit Haushaltsreiniger säubern;
9. Gewinde und O-Dichtringe reinigen und ggf. fetten;
10. Probennahmekopf zusammenbauen und auf Probennahmerohr befestigen.

4.2 Wechsel des Filterbandes

Der Wechsel des Filterbandes hat gemäß Bedienungsanweisung des Geräteherstellers zu erfolgen (siehe auch: /2/, Bedienungshandbuch FH 62 I-R, Kap. 4.4).

Der Zeitraum, nach welchem der Wechsel des Filterbandes erforderlich wird, hängt bei zeitgesteuertem Betrieb von der eingestellten Schrittzeit ab. Routinemäßig erfolgt ein Filterfleckwechsel alle 24 h, täglich um 00:00 Uhr. Da ein Filterband von 42 m Länge für ca. 1.300 Einzelmessungen ausreicht, ist ein Wechsel des Filterbandes spätestens nach ca. dreieinhalb Jahren notwendig, meistens jedoch früher.

4.3 Wartung der Saugpumpe

Die Standzeit des Kohleflügelsatzes liegt bei mehr als einem Jahr Betriebszeit. Dennoch sollten die Kohleflügel im Abstand von 3 Monaten überprüft und erforderlichenfalls gewechselt werden.

4.4 Justierung der Masseanzeige der Staubmessgeräte

Die Masseanzeige der Staubgeräte FH 62 I-N und FH 62 I-R wird mit einem Standardfoliensatz justiert, der mit Quarzstaub (SiO_2) über eine gravimetrische Massenbestimmung kalibriert ist. Die Schwächung der Strahlung durch die Folie entspricht, unter Berücksichtigung des Luftdurchsatzes, einer genau definierten Staubmasse, d.h. die Staubkonzentration folgt daraus durch reine Berechnung.

4.5 Kalibrierung des Staubmessgerätes FH 62 I-R mit Standardfoliensatz

(Zur grundsätzlichen Verfahrensweise siehe SOP 3.2: Standardbetriebsanweisung für die Kalibrierung automatischer Luftschadstoffmessungen – Kalibriervorschrift -)

Die Kalibrierung der Geräte FH 62-IN kann nur durch die Herstellerfirma ESM Andersen Instruments GmbH vorgenommen werden. Diese wird im Rahmen eines Wartungsvertrages im zweijährigen Abstand durchgeführt.

Zu den Geräten FH 62-IR gehört ein Standardfoliensatz, mit dem durch den Nutzer selbst die Kalibrierung durchgeführt werden kann.

Die folgenden Hinweise geltennur für die Kalibrierung des FH 62 I-R:

1. Funktionskontrolle mit der „Automatischen Justierüberprüfung“
2. Kalibrierung mit dem Standardfoliensatz

Mit der „Automatischen Justierüberprüfung“, die als Geräteoption verfügbar ist, kann die Justierung des Gerätes überprüft werden.

Mit dem Standardfoliensatz kann die Empfindlichkeit auf etwa ± 1% vom Endwert, bezogen auf den durch die Kalibrierfolie vorgegebenen Sollwert eingestellt werden. Es wird empfohlen, das Gerät halbjährlich mit dem Standardfoliensatz (= Kalibrierfoliensatz oder Justierfoliensatz) Z.-Nr. 42545/1012 zu kalibrieren. Eine Kalibrierung mit dem Foliensatz ist insbesondere nach Reparaturarbeiten durchzuführen.

Allgemeine Hinweise:

- Der Justierfoliensatz besteht aus jeweils drei Folien (Nullfolie, Span-Folie 1 (z.B. 1450 µg) und Span-Folie 2 (z.B. 2688 µg) und einem Folienhalter. Die

Folien sind in einem Koffer verschlossen aufzubewahren. Jeder Foliensatz ist individuell unterschiedlich.

- Die Folien dürfen nur an der Metallhalterung angefasst werden. Die Kalibrierfolien sind im Folienhalter nicht zu berühren. Eine Reinigung ist mit trockenem, weichen Tuch möglich. Feine Kratzer haben keinen Einfluss auf das Kalibrierergebnis.

- Vor der Kalibrierung soll das Gerät einige Minuten bei abgeschalteter Heizung abkühlen.

Durchführung der Kalibrierung:

(Vorgehensweise gemäß /2/, Bedienungshandbuch des FH 62 I-R, Kap. 6.1.4. und Kap. 7.11)

- Die Kalibrierprozedur ist menügeführt. Unter Menüpunkt „KALIBRIERUNG“ ist ein „FREIGABECODE“ einzugeben. Die Kurzform des Freigabecode ist die Eingabe der „**4**“. Danach ist der Menüpunkt „KALIBRIERUNG MASSE, FOLIEN JUSTIERPROZEDUR“ zu wählen und mit „JA“ zu bestätigen.
- Entsprechend der Menüaufforderung muss der auf der Folie angegebene **Sollwert** eingegeben werden.
- Das Filterband muss für die Kalibrierung durchschnitten und aus dem Messkopf entfernt werden. Nachdem der Filterspalt geöffnet wurde, ist das Filterband aus der Bestaubungsstelle zu entfernen und der Folienhalter von links in den Filterspalt bis zum Anschlag einzuschieben. Anschließend wird der Messkopf wieder gesenkt. Durch Drücken der Taste „VOR“ wird der Filterspalt geschlossen Die Null- und Spanfolien können bei abgesenkten Messkopf in den Filterhalter geschoben werden, der als Führungsbügel fungiert.
- Es folgt ein Nullabgleich, der durch Verwendung der Nullfolie durchgeführt wird, die mit der Beschriftung nach oben in den Filterhalter bis zum Anschlag eingeschoben werden muss. Offset und Massewert werden angezeigt. Dauer ist ca. 3 Minuten. Danach erscheint im Display die Aufforderung die Nullfolie zu entfernen und die Span-Folie entsprechend in den Filterhalter einzuschieben. Stets mit Taste “VOR“ bestätigen.
- Die Justierung mit der Span-Folie läuft ca. 5 Minuten, bis sich der Messwert stabilisiert. Danach wird der bisherige Kalibrierfaktor F_{kal} sowie der vorgeschlagene neue angezeigt und zur Übernahme aufgefordert. Mit Taste „JA“ wird der neue Kalibrierfaktor übernommen, mit „NEIN“ wird der bisherige beibehalten.
- Der Messwert der Span-Folie wird angezeigt und kann mit dem aufgedruckten verglichen werden. Mit Taste „VOR“ bestätigen. Dadurch wird der Filterspalt wieder geöffnet. Nach Entnahme der Span-Folie und des Filterhalter muss das Filterband eingelegt und an der Aufwickelrolle (rechte Seite) festgeklebt werden.
- Mit Taste „VOR“ wird ein Filterwechsel ausgelöst und der Messbetrieb wieder aufgenommen.

Die gesamte Prozedur dauert ca. 15 Minuten. Mit der Taste „ABBR." kann der Vorgang abgebrochen werden.

5. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung durch die Herstellerfirma

Im Zweijahresrhythmus werden gemäß bestehendem Wartungsvertrag die Staubmessgeräte FH 62 I-N und FH 62 I-R durch geschulte Mitarbeiter der Fa. ESM Andersen Instruments GmbH präventiv gewartet und Verschleißteile ausgewechselt.

Auftretende Fehler sind nur in Absprache mit der Fa. ESM Andersen Instruments GmbH, (Frauenauracher Str. 96, 91056 Erlangen, Tel.: 09131/909-0, Fax.: 09131/909-227) zu beheben.

Die von der Fa. ESM Andersen Instruments GmbH durchgeführten Wartungs- und Reparaturarbeiten sowie der Austausch von Bauteilen sind auf der Gerätekarte zu dokumentieren.

Über Routinewartungen, Reinigungsarbeiten, Funktionskontrollen und Kalibrierungen sind im Stationshandbuch die erforderlichen Nachweise zu führen.

6. Literatur

1 Herstellerinformation zum Staubmessgerät FH 62 I-N, FAG Kugelfischer ESM Eberline Instruments GmbH, Erlangen 1998

2 Bedienungshandbuch Staubmessgerät FH 62 I-R, ESM Andersen Instruments GmbH, Erlangen 2000

3 PM-10 TUEV Approval Report for the Particulate Monitor FH 62 I-R with reference to European Standard EN 12341, Thermo ESM Andersen (2000) : in: GMBl No. 60 (2000) p.1195

4 Softwareversion 2.0 für FH 62 I-R, Thermo ESM Andersen (2002), Änderungen (per e-mail von ESM Eberline Instruments GmbH am 24.10.02)

5 Strahlenschutzverordnung StrlSchV, Bundesgesetzblatt 2001, Teil 1, Nr. 38

6 VDI-Richtlinie 2463 Bl.1: Messen von Partikeln in der Außenluft

7 Empfehlungen zur Messung und Beurteilung von gesundheitsgefährlichen Stäuben, In: Staub – Reinhaltung der Luft, Bd. 33, Nr. 1, S. 1 – 3,

8 EN 12341: Ermittlung der PM10 -Fraktion von Schwebstaub – Referenzmethode und Feldprüfverfahren zum Nachweis der Gleichwertigkeit von Messverfahren und Referenzmethoden

9 Ambient monitoring reference and equivalent methods. United States Environmental Protection Agency, Federal Register 40 CFR Part 53, 1987

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
R. Graul	*März 01*	*Dr. H. Werner*		

3.1.6 Standardbetriebsanweisung für die kontinuierliche Messung der Kohlendioxid-Konzentration durch Infrarotabsorption

1. Grundlagen des Messverfahrens

Das Messprinzip beruht auf der Eigenschaft von Gasen, infrarote Strahlung (IR), deren Frequenz mit der charakteristischen Eigenfrequenz der nachzuweisenden Gasmoleküle übereinstimmt, zu absorbieren. Die Intensität der absorbierten Strahlung ist dabei ein Maß für die Konzentration.

Die im Messnetz zum Einsatz kommenden CO_2 –Analysatoren arbeiten nach dem nichtdispersiven Verfahren (NDIR), d.h. es findet keine spektrale Zerlegung der von der Strahlungsquelle erzeugten Infrarotstrahlung statt. Die Selektivität auf die zu messende Gaskomponente ist bei diesem Verfahren durch den Einsatz eines Empfängers gegeben, welcher mit der nachzuweisenden Gasart gefüllt ist (siehe Abb.1). Die Absorption der Infrarotstrahlung durch die CO_2-Moleküle im Probegas der Messküvette bewirkt in der Empfängerkammer eine Druckänderung, die als Maß für die Intensität der absorbierten Strahlung messtechnisch erfasst wird.

Der Analysator arbeitet als 2-Strahl-Wechsellicht-Photometer nach dem Stoffvergleichsverfahren. Die erzeugte Infrarotstrahlung wird wechselweise durch eine Vergleichsküvette und Messküvette geschickt. Die Vergleichsküvette enthält eingeschlossen das CO_2-Vergleichsgas oder wird von diesem mit konstanter Konzentration im Bereich von 350 ppm durchströmt. Durch die Messküvette wird kontinuierlich die CO_2-haltige Außenluft geleitet. Die Differenz der Messsignalintensitäten ist ein Maß für die CO_2-Konzentration.

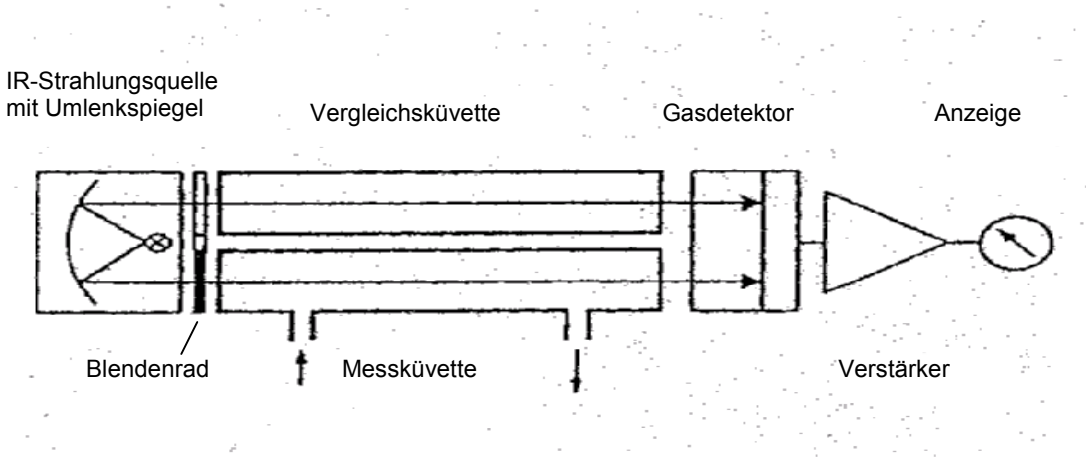


Abb. 1: CO_2-Messung nach dem nichtdispersiven IR-Absorptionsverfahren (Schema)

2. Geräte und Hilfsgase

- URAS 3E-Analysator
- Entnahmesonde (aus Ansaugstutzen) alle Leitungen in Edelstahl
- Kältethermostat Lauda RLS-6
- Kühlfalle
- Membranpumpe
- Messgaskühler
- Kalibrierumschalteinheit mit Durchflussüberwachungseinheit
- Vergleichsgas
- Kalibriergase

3. Anordnung und Einstellung der Messgeräte

Die CO_2-Messeinrichtung besteht im wesentlichen aus der Membranpumpe zur Förderung der Probenluft aus dem Probenahmestutzen, aus dem Messgaskühler zur Reduzierung des Wasserdampfanteils in der Probenluft, der Kalibrier- und Umschalteinheit, der Kühlfalle, dem Analysator und dem Erfassungsrechner. Den schematischen Aufbau der Messeinrichtung zeigt Abbildung 2.

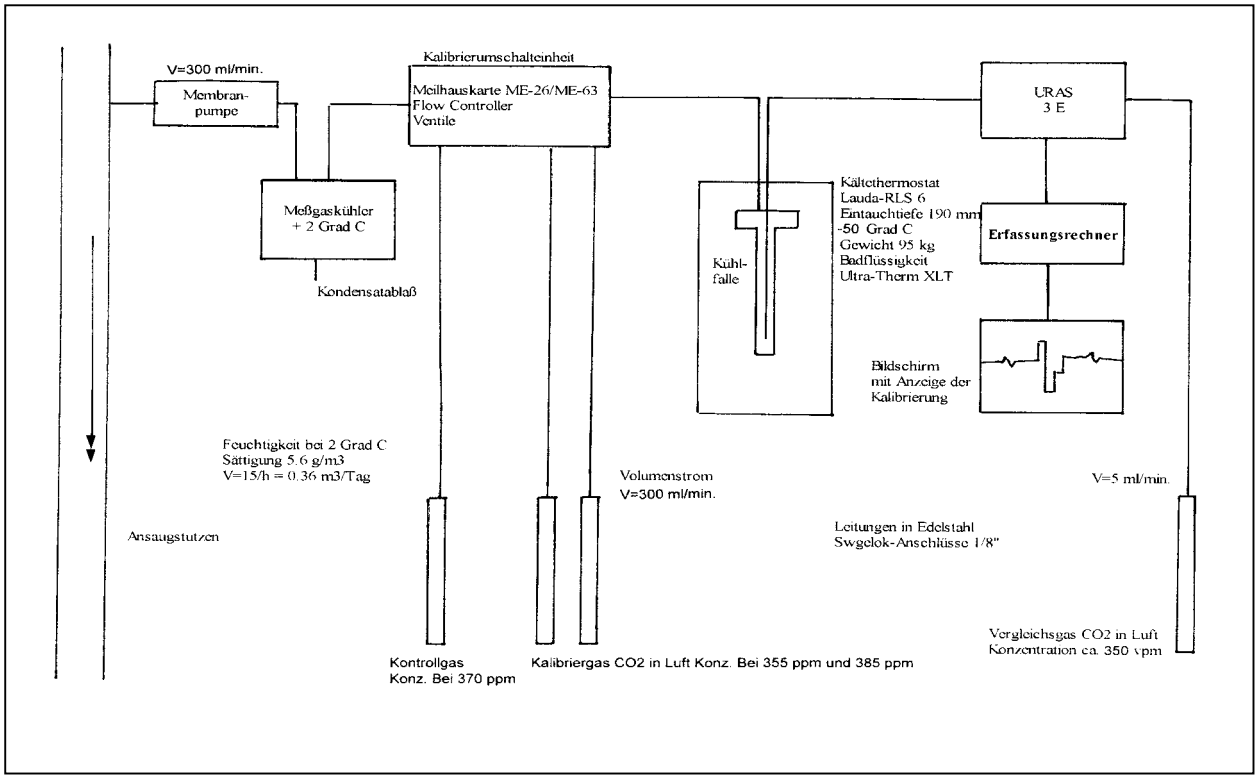


Abb. 2: CO_2-Messanlage (Gaslaufplan)

3.1. Messgaskühler und Kältethermostat

Um den Einfluss des Wasserdampfes auf das Messsignal auszuschalten, wird dieser in einer Kühlfalle bei - 50°C ausgefroren. Damit der Kondensatanfall in der Kühlfalle nicht zu groß wird, durchströmt die zu messende Außenluft zuvor einen elektrischen Messgaskühler. Der Kondensatableiter des Messgaskühlers ist wöchentlich auf Kondensat zu kontrollieren, ggf. muss das Kondensat abgelassen werden.
Die Kühlfalle ist mit Glasperlen (d = 5 mm) bis zu einer Höhe von 80 mm gefüllt, damit keine Eiskristalle aus der Kühlfalle mitgerissen werden können.
Die Kühlfalle im Kältethermostat ist wöchentlich 2 x zu wechseln. Das Kondensat wird aus der Kühlfalle entleert. Danach wird die Kühlfalle im Trockenschrank bei ca. 70°C solange ausgeheizt, bis die Kühlfalle völlig trocken ist. (Bewährt hat sich das Einlegen der Kühlfalle in ein Sandbad oder eine Schale, gefüllt mit Trockenmittel)

3.2 Analysator URAS 3 E

Der CO_2-Analysator URAS 3 E arbeitet mit strömendem Vergleichsgas, dessen CO_2-Konzentration ca. 350 ppm betragen soll (1 ppm = 10^{-4} Vol. %). Der Gasdurchfluss beträgt 5 ml/min.
Der Luftdruckeinfluss wird durch eine vollelektronisch arbeitende und als Steckkarte aufgebaute Baro-Korrektureinheit kompensiert.
Da die Infrarotabsorption nach dem Lambert-Beerschen Gesetz einen nichtlinearen Verlauf zeigt, wird das Ausgangssignal zur besseren Darstellung durch eine weitere Steckkarte linearisiert.
Der Messbereich des Analysators ist so zu wählen, dass die zu erwarteten CO_2-Aussenluftkonzentrationen möglichst im dritten Drittel des Messbereiches liegen (im allgemeinen Messbereich 1), weil der absolute Messfehler vom Messbereichsendwert abhängt.
.

4. Probenahme

Die CO_2-Messanlage ist in unmittelbarer Nähe des Ansaugstutzens aufzubauen. Alle Verbindungen vom Ansaugstutzen bis zum Analysator sind mit Edelstahl und Swagelok-Anschlüssen 1/8“ zu verlegen. Auf eine erschütterungsfreie Aufhängung des Gerätes ist zu achten.

Von der Membranpumpe wird die Außenluft mit konstantem Gasvolumenstrom (300 ml/min) über den Messgaskühler, die Umschalteinheit, den Flow Controller und die Kühlfalle des Kältethermostates in den CO_2-Analysator gedrückt. Es ist darauf zu

achten, dass alle Leitungen und Verbindungsteile gasdicht sind. Besonderes Augenmerk ist auf die Dichtigkeit der Membranpumpe zu legen (rechtzeitig Membranen ersetzen).

5. Kalibrierung

Die Kalibrierung des CO_2-Analysators wird automatisch im 4-Stundenzyklus mit 2 Kalibriergasen durchgeführt. Außerdem wird zur Kontrolle der Kalibriergase und der Funktionsweise des Analysators in jedem Kalibrierzyklus ein Kontrollgas (Targetgas) bekannter Konzentration gemessen.
Der gesamte Kalibrierzyklus dauert 28 Minuten. Dieser untergliedert sich für jedes Gas in eine Einlaufphase von 6 min und eine Messphase von 3 min Dauer (siehe Abb.2).
Die atmosphärische CO_2-Konzentration unterliegt örtlichen und saisonalen Schwankungen. Im Mittel betrug sie 1998 368 ppm. Da die Konzentrationen der Prüfgase den jeweiligen Gegebenheiten angepasst werden sollen, sollte das untere Kalibriergas eine CO_2-Konzentration von ca. 355 ppm, das obere von ca. 385 ppm und das Targetgas eine CO_2-Konzentration von ca. 370 ppm besitzen, so dass das Signal für die CO_2-Außenluft-Konzentration - von Extremfällen abgesehen - zwischen den Signalen der Kalibriergase liegt.
Da die Zusammensetzung des Trägergases einen Einfluss auf das Messergebnis hat (Druckverbreiterungseffekt der Absorptionslinien: Carrier-Gas-Effekt durch O_2 und Ar), müssen die Prüfgase als Trägergas natürliche Luft enthalten, dessen Zusammensetzung genau der der atmosphärischen Luft entspricht.
Der Volumenstrom des Kalibriergases soll wie der der Probenluft ebenfalls 300 ml/min betragen.
Der Druck in den Prüfgasflaschen darf 20 bar keinesfalls unterschreiten. Zur Nachkalibrierung sind die Prüfgasflaschen mit mindestens diesem Restdruck zurückzugeben.

Grundlage für alle Kalibrierungen der verwendeten Prüfgase (Arbeitsgase) sind CO_2-Standards aus dem NOAA Central CO_2-Labor C.D. Keeling (Bezug Manometric Calibration 1987). Die CO2- Prüfgase werden von der Messstelle Schauinsland bereitgestellt.

Abbildung 3 zeigt die Bildschirmgrafik mit dem Konzentrationsverlauf der Außenluft über eine vollständige Kalibrierung. Oberhalb der Grafik erscheint der Konfigurationsname, hier Kalib. 1.cfg (Filename zum Speichern), das Jahr und Tageskennziffer (JJ DDD) und die aktuelle Uhrzeit (MEZ) sowie das Datum.
Rechts neben der Grafik sind alle aktivierten Kanäle mit ihrem Namen (aus der ADC-Configuration) und dem aktuellen ADC-Wert aufgeführt.
Unterhalb der Grafik befindet sich die X-Achsenbeschriftung (hier eingestellt 3 Stunden = 10800 sec) im gewählten Intervall.

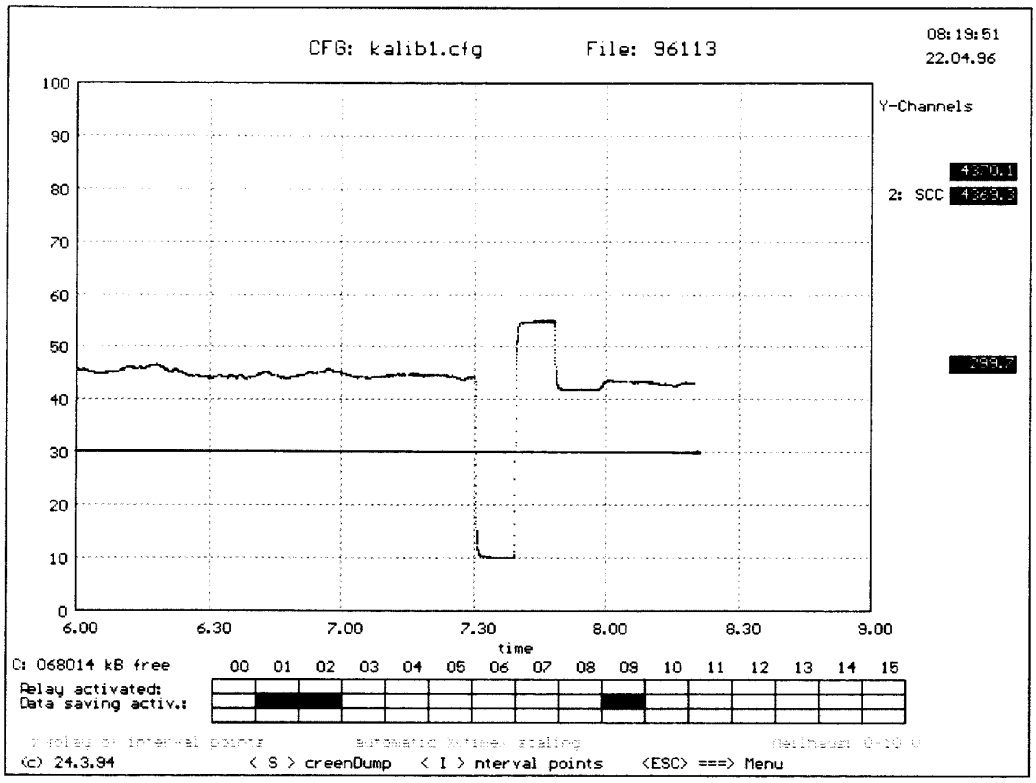


Abb. 3: Darstellung des Konzentrationsverlaufes über einen Kalibrierzyklus

Links unterhalb der X-Achsenbeschriftung wird der freie Speicherplatz auf der Festplatte angezeigt. Die oberen Kästchen (00-15 Kanäle) zeigen an, wann welches Relais aktiviert ist, die unteren Kästchen, , welche AD-Kanäle aktiviert sind und welche Daten gesichert werden.

Im Abstand von zwei Jahren ist eine Kalibrierung mit Transferstandards durchzuführen (Ringkalibrierung aller CO_2-(IR)-Analysatoren des Messnetzes). Um dabei die ganze CO_2-Messanlage in die Prüfung einzubeziehen, sind die Transferstandards über die gesamte Ansaugleitung zuzuführen.

.

6. Einstellungen für das Steuer- und Messprogramm

Zur Steuerung der Kalibrierumschalteinheit mit den Ventilen sowie des Flow-Controllers und zur Aufzeichnung der Messwerte wird ein PC-gestütztes System verwendet.

Über die Meilhauskarten ME26/ME63 steuert das Programm TVADAM26 die CO_2-Messanlage und erfasst die Messwerte. Auf dem CO_2-Rechner müssen folgende Programme, Dateien oder Befehle vorhanden sein:

Verzeichnisse:

Rohdaten	(zum Speichern der Messwerte)	
Kalib. Messen:	(enthält alle zum Messen und Steuern notwendigen Programmteile: TV ADAM mit den Konfigurationen)	
File Name to Save:	Name zum Sichern der Daten JJDDD (JJ = Jahr, DDD = fortlaufende Tageszählung im Jahr; Lotus)	
Path to Save:	:\Rohdaten	
Load Config.:	:GC .cfg	
Configuration:	ADC-Configuration	siehe Anhang
	Save Time	dto.
	Relay switching time	dto.
Graphic-Settings:	Display:	YT-Plot
	Scaling y:	100 % FS (Full Scale)
	Scaling x:	auto
Meilhaus-Boards:	ADC-Board:	exist
	Jumper:	monopolar
	Jumper:	10 V
Special:	Exit time:	00:00:45
	Autostart time:	0020

Nach Aufruf der Stapeldatei Kalib.bat erscheint auf dem Rechnerbildschirm die grafische Darstellung der Analogsignale für den Volumenstrom und für das CO_2-Signal. Der Volumenstrom für die Außenluft und für die Kalibriergase ist auf 300 ml/min eingestellt (Potentiometer auf der Frontplatte der Kalibriereinheit). Durch den Umrechnungsfaktor 0.2 in der Kalib1.cfg Kanal 9 (hier SCF) wird der Fluss in der Grafik mit 300 Skt. angezeigt.

7. Laborinterne Qualitätssicherung

Alle Prüfgase werden im zentralen CO_2-Kalibrierlabor gegen einen CO_2-Sekundärstandard gemessen. Die Prüfgase sind nur bis zu einem Minimal-Druck von 20 bar zu benutzen. Danach sind die Kalibriergasflaschen zur Nachkalibrierung an das Kalibrierlabor zurückzugeben. Die Rückkalibrierung erfolgt wieder gegen den Sekundärstandard. Sollte zwischen den Kalibrierungen eine Differenz > 0,5 ppm. aufgetreten sein, ist diese der Messstelle mitzuteilen.

Bei der Kalibrierung des CO_2-Analysators darf der Istwert des Kontrollgases (Targetgas) keinesfalls mehr als 0,3 ppm vom vorgegebenen Sollwert abweichen. Ist die Abweichung größer, müssen als erste Maßnahme die Kalibriergase überprüft werden. Erforderlichenfalls ist eine Rückkalibrierung im Kalibrierlabor vorzunehmen.

8. Ringversuche

Die Ergebnisse der im 2–jährlichen Abstand stattfindenden internationalen CO_2-Ringkalibrierungen (NOAA) mit 3 Transferstandards im Konzentrationsbereich von 340 - 380 ppm werden im Messnetz im Sinne von Ringversuchen ausgewertet.
Der Sekundärstandard des CO_2-Kalibrierlabors ist in diese Ringkalibrierungen einbezogen.

9. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung

Die Geräte sind nach den Angaben der Hersteller zu warten. Die entsprechenden Sicherheitshinweise sind zu beachten. Folgende Kontroll- und Wartungsarbeiten sind durchzuführen:

- Tägliche Kontrolle einer vollständigen Kalibrierung auf dem Bildschirm sowie der Temperatur des Kühlaggregates und des Durchflusses.
- Wechsel der Kühlfalle zweimal wöchentlich.
- Wöchentliche Überprüfung und ggf. Entleerung des Kondensatgefäßes.
- Monatliche Kontrolle des Pegelstandes der Kühlflüssigkeit.
- Rechtzeitiger Austausch der Kalibriergase, wenn der Flaschendruck von 30 bar unterschritten wird, um zu sichern, dass im Kalibrierlabor eine Rückkalibrierung der Prüfgase bei einem Flaschendruck > 20 bar möglich ist.
- Monatliche Kontrolle der Membranpumpe auf Dichtigkeit. (einmal jährlich ist die Pumpenmembran zu ersetzen.

Bei Störungen im elektrischen Teil des Analysators z.B. bei erhöhter Anzeigenunruhe ist das Gerät vom Hersteller überprüfen zu lassen.

10. Datenbehandlung:

Die Auswertung der Messwerte erfolgt mit dem Programm Datman oder mit dem Programm CO2Kal.
Der Verlauf des Target-Gases ist für jeden Monat grafisch darzustellen. Es dürfen keine Abweichungen > 0,3 ppm vom Soll-Wert des Target-Gases auftreten, anderenfalls sind die CO_2-Messwerte für den Zeitraum der Überschreitung zu verwerfen.

11. Literatur

1 Gebrauchsanweisung: Infrarot-Gasanalysator URAS 3G, Mannesmann Firmeninformation 42/20-12-2;
Zusatzgebrauchsanweisung für URAS 3E 42/20-12 Z
2. World Meteorological Organisation, Global Atmosphere Watch No. 134, Guide on Sampling and Analysis Techniques for Chemical Constituents and Physical Properties in Air and Precipitation as Applied at Stations of Global Atmosphere Watch, Part 1: Carbon Dioxide

Verfasser	Stand	Freigabe durch	Unterschrift	Datum
F. Meinhardt	März 01	Dr. H. Werner		

3.2 Standardbetriebsanweisung für die Kalibrierung automatischer Luftschadstoffmessungen - Kalibriervorschrift -

Inhalt:

	Seite
1 Allgemeine Grundlagen	
1.1 Aufgaben und Ziele der Kalibrierung	2
1.2 Arten der Kalibrierung	2
1.3 Transferstandards	3
2 Das automatische Messwerterfassungs- und Kalibriersystem des UBA-Messnetzes	4
3 Die Durchführung der Kontrollkalibrierung	
3.1 Allgemeines	6
3.2 Formelzeichen und Indices	6
3.3 Kontrollkalibrierung und Sollwertänderung am Breitfuss-System	6
3.4 Berechnung der Abweichung und des Korrekturfaktors	9
3.5 Bestimmung des Konverterwirkungsgrades von NO_x - Analysatoren mittels Gasphasentitration	10
4 Weitere Maßnahmen der Qualitätssicherung	11
5 Protokollführung und Datenbehandlung	11
6 Auswertung der Ringkalibrierung	11
7 Literatur	12
Anhang: Protokollformular „Kontrollkalibrierung im UBA-Messnetz“	

1 Allgemeine Grundlagen

1.1 Aufgaben und Ziele der Kalibrierung

In dem automatischen Luftmessnetz des Umweltbundesamtes fallen große Mengen von Messdaten an, deren Qualität hohen Anforderungen genügen muss, denn nur mit hinreichend validierten Messdaten lassen sich Messwerte von verschiedenen Orten vergleichen, aus langen Messreihen Trends ablesen und Modellrechnungen bestätigen.

Eine wesentliche Voraussetzung zur Sicherung einer hohen Qualität der Messdaten ist die richtige und regelmäßige Kalibrierung der Messsysteme, d.h. die Überprüfung und Korrektur der Messeinrichtungen mit Hilfe von Transferstandards, deren Werte bekannt sind und - weil sie auf verbindliche Standards bezogen sind - als richtig gelten.

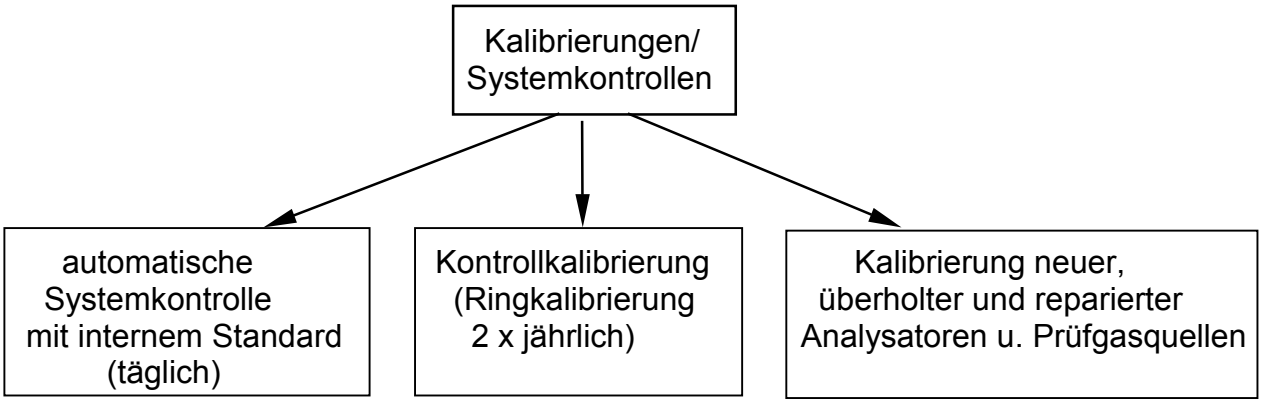
Die besondere Spezifik des UBA-Messnetzes d.h.

- die großräumige Verteilung der Messstellen über ganz Deutschland,
- die Betreuung der Messeinrichtungen durch unterschiedliche Wartungsteams bzw. Messstellenpersonal,
- der gegenwärtig noch bestehende Einsatz heterogener Messtechnik,

macht zur Gewährleistung einer qualitätsgerechten Durchführung der Kalibrierung eine detaillierte Vorschrift erforderlich, die für alle mit Kalibrieraufgaben befassten Personen klare und eindeutige, auf das jeweilige Messsystem zutreffende, Anweisungen enthalten muss.

1.2 Arten der Kalibrierung

Zur Gewährleistung der Datenqualität bei automatischen Luftschadstoffmessungen an den personell besetzten Messstellen und den Containern im UBA-Messnetz kommen nachfolgend beschriebene qualitätssichernde Maßnahmen der Kalibrierung bzw. Systemkontrolle zur Anwendung.



a) Die automatische Systemkontrolle

Die automatische Systemkontrolle dient der Überprüfung der Gültigkeit der Kalibrierdaten aus der Grundkalibrierung für die betreffenden Analysatoren. Sie läuft automatisch ab und wird durch den Erfassungs- und Steuerrechner des automatischen Messwerterfassungssystems in der Regel für jede Messkomponente alle 25 Stunden ausgelöst.

Bei der Systemkontrolle wird über eine 2-Punkt-Messung der stationsinternen Prüfgase eine Kalibrierfunktion ermittelt. Eine Übernahme der ermittelten Kalibrierfaktoren ist zur automatischen Korrektur des Messsystems möglich, wird aber gemäß Vereinbarung im UBA-Messnetz seit Dezember 1996 nicht mehr vorgenommen, d.h. die ermittelte Kalibrierfunktion dient nur zur Funktionskontrolle der Analysatoren und Messwandler. Da die täglich neu ermittelte Kalibrierfunktion gespeichert wird, kann sie jedoch für nachträgliche Messdatenkorrekturen verwendet werden.

b) ***Die Kontrollkalibrierung***

Bei der Kontrollkalibrierung wird mittels Transferstandards die Kalibrierfunktion für jede Messkomponente des automatischen Luftmesssystems überprüft und bei Abweichungen vom Sollwert neu eingestellt

In Form einer Ringkalibrierung, die zweimal jährlich (Frühjahr und Herbst) durch zwei spezialisierte Kalibrierteams an allen Messstellen und Containern durchgeführt wird, fällt der Kontrollkalibrierung die Aufgabe zu, die Kompatibilität der Messdaten verschiedener Messeinrichtungen (verschiedene Gerätetypen, verschiedene Messverfahren, unterschiedliche Einrichtungen) zu sichern und diese damit untereinander vergleichbar zu machen.

c) ***Kalibrierung neuer und reparierter Geräte***

Bei jedem Neugerät und nach jeder Reparatur von Analysatoren ist eine Überprüfung der Kalibrierfunktion durch eine Kontrollkalibrierung erforderlich. Um das Transportrisiko auszuschalten, sind diese Arbeiten grundsätzlich an den Einsatzorten (Messstellen, Container) der Geräte auszuführen.

1.3 Transferstandards

Die Genauigkeit von Immissionsmessungen ist unter anderem abhängig von der Genauigkeit der eingesetzten Kalibriermethoden. Im Gegensatz zu vielen anderen Messungen kann bei Luftschadstoffmessungen wegen der Schwierigkeiten, entsprechende Referenzmaterialien (Normale) herzustellen und zu handhaben, nicht auf bewährte, unter öffentlicher Kontrolle stehende Systeme der Eichung bzw. Kalibrierung zurückgegriffen werden. Die Kalibrierung der Geräte für Immissionsmessungen erfolgt deshalb mit Prüfgasen, deren Konzentrationen nach bestimmten Basisverfahren / Referenzmethoden gemäß verbindlicher VDI-Richtlinien bestimmt werden.

Nach diesen Richtlinien vermessene Flaschengase (Transferstandards) werden im Messnetz für die Kalibrierung von SO_2 - und Stickstoffoxidanalysatoren eingesetzt.
Da für Ozon keine stabilen Prüfgase verfügbar sind, erfolgt die Ozonkalibrierung mit Ozonkalibratoren, deren Konzentration zuvor über eine Referenzmethode (UV-Messstrecke) bestimmt wurde.

Die Prüfung der für die Kontrollkalibrierung als Transferstandard eingesetzten Prüfgase obliegt dem Kalibrierlabor Langen. Diese Überprüfung erfolgt jeweils vor und nach der Kontrollkalibrierung . In die Überprüfung werden auch die Kalibratoren für die Ozonkalibrierung einbezogen.

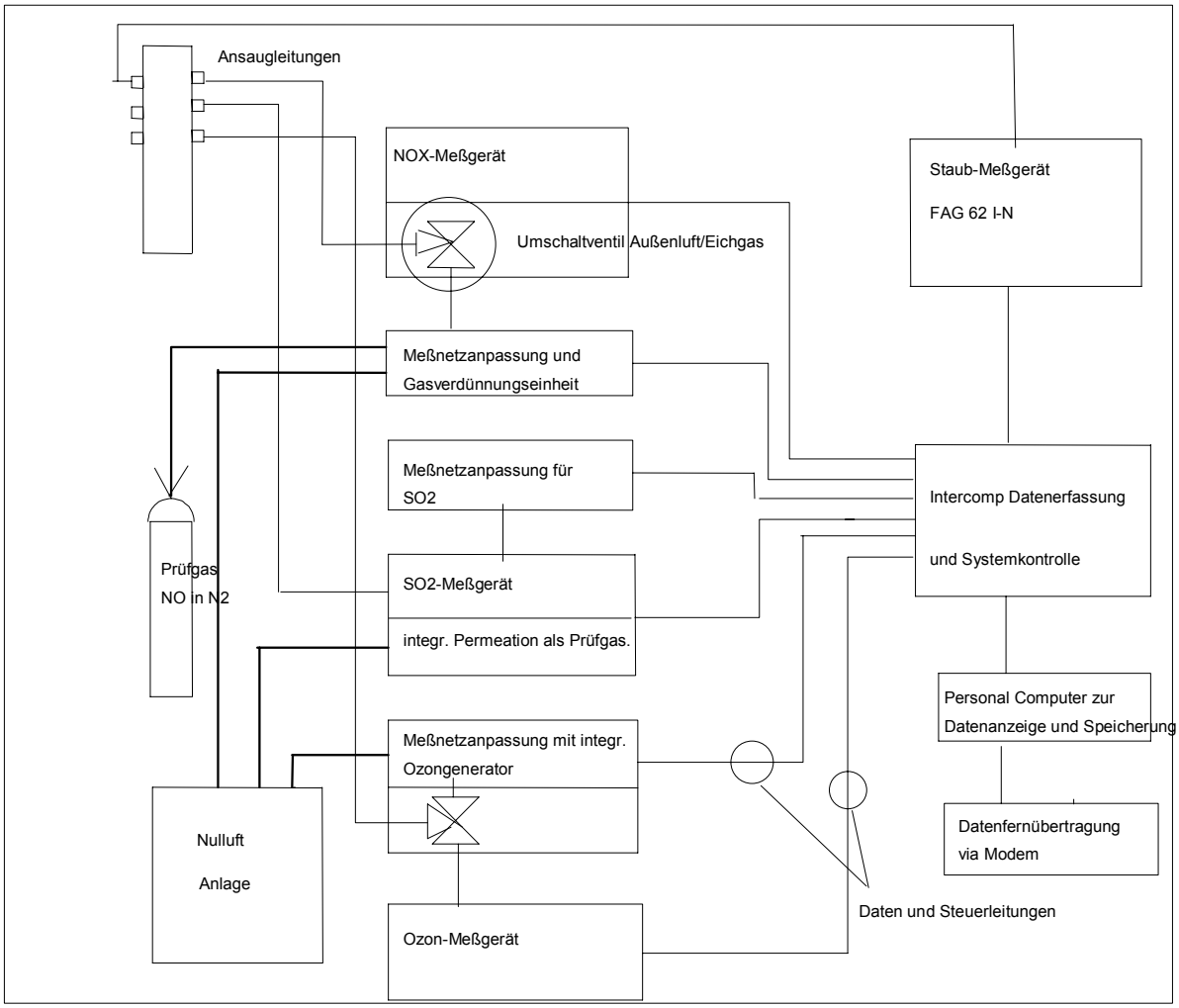
2. Das automatischen Messwerterfassungs- und Kalibriersystem des UBA- Messnetzes

An den Messstellen und Containerstationen des UBA-Messnetzes wird das Messwerterfassungssystem INTERCOMP der Fa. Breitfuss eingesetzt..
Das Messdateninterface dieses Systems dient in erster Linie als A/D-Wandler für die ankommenden Rohwerte der Analysatoren. Darüber hinaus erfolgt über dieses Interface die Gerätesteuerung.

Durch die Messdatenerfassungssoftware ANACOMP wird die automatische Systemkontrolle der Messgeräte und des Interfaces vorgenommen. Dabei erfolgt die Steuerung der automatischen Systemkontrolle mit digitalen Steuersignalen vom Rechner, der über die sogenannten Messnetzanpassungen die Magnetventile von Außenluftmessung auf die stationsinternen Prüfgase umschaltet. Die Prüfgasquellen sind in die Messnetzanpassungen oder in die Analysatoren integriert.

Zur Messwerterfassung werden die analogen Signale der Analysatoren vom INTERCOMP-Modul digitalisiert und an den Erfassungsrechner weitergeleitet. Dort werden diese zu Echtwerten (Konzentrationen) verrechnet und am Monitor angezeigt. Die Daten werden vom Programm zu Halbstundenwerten verarbeitet und auf der Festplatte des Rechners sowie zusätzlich zur Datensicherung auf einer Diskette gespeichert.

Das Breitfuss-Erfassungssystem
(schematische Darstellung)



Geräteausstattung

- Ozon-Analysator (UV-Absorption)
- Messnetzanpassung für den Ozon-Analysator mit integrierter Prüfgasquelle (UV-Lampe) und Magnetventilumschaltung für Systemkontrollen
- SO_2-Analysator (UV-Fluoreszenz) mit integrierter Prüfgaserzeugung (Permeation)
- Messnetzanpassung für SO_2 mit Umschalteinheit
- NO_x-Analysator (Chemilumineszenz)
- Messnetzanpassung für das NO_x-Gerät mit Umschalteinheit und einem internen Gasmischsystem zur Prüfgaserzeugung
- Staubmessgerät FH 62I-N
- Nullluftanlage (in personellen Messstellen), Nullluftflaschen (in Containern)

3. Die Durchführung der Kontrollkalibrierung

3.1 Allgemeines

Die vorliegende Anleitung zur Durchführung von Kontrollkalibrierungen im UBA-Messnetz gilt für die Komponenten SO_2, NO/NO_x und O_3.

Der komplette Ablauf der Kontrollkalibrierung ist durch Schreiberaufzeichnungen oder vergleichbare Computergraphiken zu verfolgen und zu dokumentieren, um den Ablauf der Kalibrierung beurteilen und nachvollziehen zu können. Die Einlaufzeiten der Geräte (siehe Gerätebeschreibungen) sind strikt einzuhalten.

Während der Kalibrierung sind alle relevanten Parameter in die entsprechenden Formulare (siehe Anhang) einzutragen. Dazu gehören Temperatur, Luftdruck, Soll- und Istwert für die einzelnen Komponenten und die für die Ermittlung des Konverterwirkungsgrades notwendigen Größen. Darüber hinaus sind alle Veränderungen, die am Messsystem durchgeführt werden, wie z.B. Empfindlichkeitsänderungen am Analysator oder Sollwertänderungen im Parametersatz, zu dokumentieren.

3.2 Formelzeichen und Indices

$K_{trans}( )$	Konzentration eines Transferstandards - (0) des Transfer-Nullgases - (1) des Transfer-Prüfgases
$K_A( )$, $K_B( )$	Konzentrationsanzeigen
$K( )_v$, $K( )_n$, $R( )_v$	• Index A - Analysengerät B - Breitfussdisplay • Index v - vor der Korrektur n - nach der Korrektur

3.3 Kontrollkalibrierung und Sollwertänderung am Breitfuss-System

Folgende Arbeitsschritte sind bei der Kontrollkalibrierung durchzuführen

Vorbereitung:

Wechsel des Teflonfilters (mindestens 48 Sunden jedoch höchstens 14 Tage vor der Kontrollkalibrierung)

Durchführung der Kontrollkalibrierung:

- Transfer-Prüfgasflaschen mit Druckminderventilen im Messraum temperieren und Leitungen spülen: Nach dem Anschluss des Druckreglers an die Flasche muss das Hauptventil dreimal geöffnet und wieder geschlossen werden, um den Regler und die gesamte Leitung zu spülen.
- Transfer-Ozongenerator einlaufen lassen (ca. 60 min.) und Leitungen spülen .
- Transfer-Nullgas aufschalten:
  - Bei der NO_x- und SO_2-Kalibrierung Ansaugleitung vom Ansaugstutzen abschrauben und an die Nullluft (synthetische Luft aus der Flasche) anschließen. (Bei Verwendung einer T-Schlauchverbindung kann das Nullgas gleichzeitig auf beide Analysatoren gegeben werden.)
  - Bei der Ozon-Kalibrierung Nullgas aus dem Ozongenerator aufschalten. Den Gasfluss so einstellen, dass über den Bypass ein Überschuss abströmt. Dieser ist mit einem Schwebekörperdurchflussmesser zu überprüfen und des öfteren zu kontrollieren.

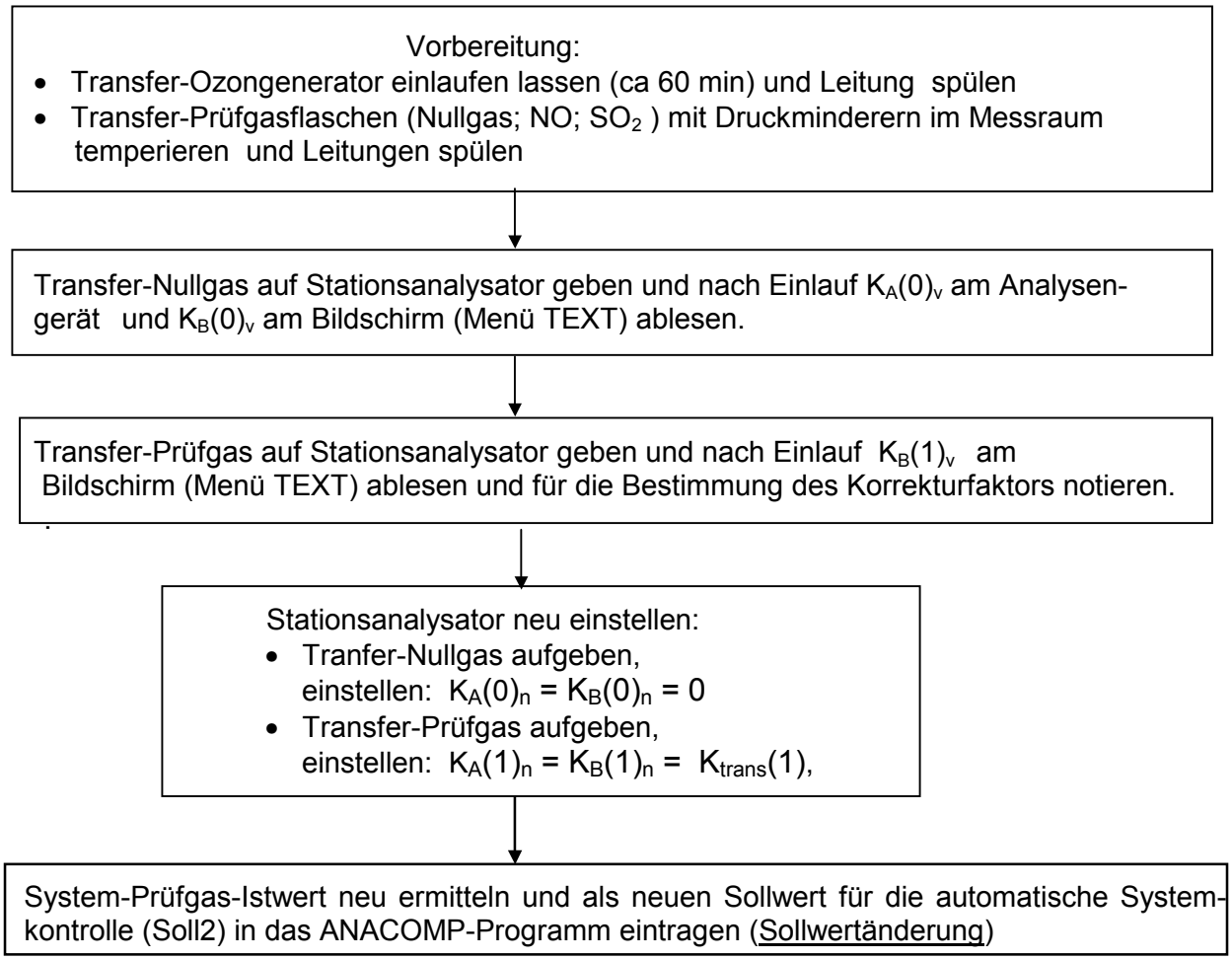
Die nachfolgenden Kalibrierschritte sind für jeden Analysator getrennt durchzuführen. Zeitgleiches Arbeiten ist unter Ausnutzung der Einlaufzeiten sinnvoll.

- Wenn der Messwert eingelaufen ist (Kontrolle an Analogdarstellung im Programm ANAVIS, Menü Graphik), Istwerte $K_A(0)_v$ am Analysengerät und $K_B(0)_v$ am Bildschirm (Aufruf Menü TEXT im Programm ANACOMP) ablesen und notieren. (Zwischen Menü Graphik im Programm ANAVIS und Menü Text im Programm ANACOMP kann mit Tastenkombination ALT+Tab gewechselt werden).
- Prüfgas (Transferstandard) aufschalten. Den Gasfluss so einstellen, dass über den Bypass ein Überschuss abströmt. Dieser ist mit einem Schwebekörperdurchflussmesser zu überprüfen und des öfteren zu kontrollieren.
- Wenn der Messwert eingelaufen ist, ist dieser als Istwert $K_B(1)_v$ am Bildschirm (Menü TEXT) abzulesen und zu notieren. Dieser Wert, ins Verhältnis zum Sollwert $K_{trans}(1)$ gesetzt, dient der Berechnung der Abweichung Δ und des Korrekturfaktors (siehe Abschnitt 3.5), der für die nachträgliche Korrektur zurückliegender Messwerte herangezogen werden kann.
- Stationsanalysator neu einstellen:
  - Transfer-Nullgas aufgeben (nur erforderlich, wenn $K_A(0)_v >$ Nachweisgrenze), $K_A(0)_n = K_B(0)_n = K_{trans}(0) = 0$ am Stationsanalysator einstellen.
  - Transfer-Prüfgas aufgeben, $K_A(1)_n = K_B(1)_n = K_{trans}(1)$ am Stationsanalysator einstellen;
- Stationsinternes System-Prüfgas aufgeben, Messwert einlaufen lassen, am Bildschirm (Menü TEXT) ablesen und als neuen Sollwert für die automatische Systemkontrolle in das ANACOMP-Programm eintragen (siehe Sollwertänderung).

Sollwertänderung:

- Menü **Parameter->Datenkanal->Kalibrierung->Soll** aufrufen. Der Soll2-Wert ist mit der zuvor ermittelten Konzentration des stationsinternen Prüfgases zu überschreiben; Enter beenden.
  Zur Änderung der Sollwerte weiterer Komponenten ist **F1 = Neuer Datenkanal** aufzurufen
  Die Messkomponenten sind wie folgt den Datenkanälen (Dk) zugeordnet:
  SO_2 - Dk 1; NO - Dk 2; NO_x - Dk 31; O_3 - Dk 4
  Nach Wahl des Datenkanals weiter im Menü **>Kalibrierung->Soll** und Überschreiben des Soll2-Wertes.
- Nach den Sollwertänderungen müssen die neuen Daten gespeichert werden: **Parameter->Datenkanal->Speichern->Enter**

Grundsätzlicher Ablauf der Kontrollkalibrierung



Besonderheiten bei NO und NO_x :

NO und NO_x werden am gleichen Analysengerät gemessen. Die beiden Kanäle werden gleichzeitig mit NO-Prüfgas kalibriert. Die Einstellungen müssen jedoch für jeden Kanal getrennt vorgenommen werden.

- NO-Kalibrierung mit Span-Einstellregler
- NO_x-Kalibrierung mittels Balance-Einstellregler

Besonderheiten bei SO_2 :

Wird am Analysator ML8850 die Span-Einstellung verändert, kann sich auch der Nullpunkt verschieben. Deshalb muss nach der Span-Einstellung erneut der Nullpunkt kontrolliert werden. Wenn erforderlich , sind mehrmals abwechselnd Transfer-Nullgas und Transfer-Prüfgas aufzugeben und die Konzentrationswerte $K_B(0)$ sowie $K_B(1)$ nachzustellen.

3.4 Berechnung der Abweichung und des Korrekturfaktors

Mit Hilfe des bei der Kalibrierung ermittelten Korrekturfaktors lassen sich nachträglich Korrekturen an den Messwerten aus der zurückliegenden Messperiode vornehmen.

Abweichung Δ = (Istwert/ Sollwert - I) $\times$ 100%

Korr.-Faktor = Sollwert / Istwert

$$= \frac{K_{trans}(1)}{K_B(1)_v}$$

Beispiel:

Sollwert (Kalibrierstandard): 100µg/m³ . Das Display am Erfassungsrechner zeigt hingegen eine Konzentration von 92µg/m³ an:

Abweichung Δ = (92µg/m³ / 100µg/m³ - 1) $\times$ 100% $\rightarrow$ Δ = -8.%

Korr.-Faktor = 100µg/m³ / 92µg/m³ = 1.087

Beispiel:

Nachträgliche Korrektur von Messwerten, die vor der Kontrollkalibrierung ermittelt wurden:

Messwert [alt] = 138µg/m³ , Korrekturfaktor = 1,087
Echtwert [neu] = Messwert [alt] $\times$ Korr.-Fakt.
= 138 $\times$ 1,087 = 150 µg/m³

3.5 Bestimmung des Konverterwirkungsgrades von NO_x-Analysatoren mittels Gasphasentitration

Geräte

10 l - Flasche 50 ppm NO in N_2 (ohne nachweisbare Verunreinigungen mit NO_2; bei Konzentrationsbestimmung des Transferstandards überprüft).
(Das vorhandene Gasphasen-Titrationssystem der Fa. Breitfuss verdünnt dieses NO-Vorgemisch mittels kritischer Düsen).

Durchführung der Wirkungsgradbestimmung (mit Breitfuss- Gut-System)

- Anschluss von Vorgemisch (10l-Flasche , 50 ppm NO in N_2) und Verdünnungsluft (synthetische Luft aus der Flasche oder Nulluft aus der Nullluftanlage) am GPT-Gerät mit 3,0 $\pm$ 0.5 Bar vornehmen. Das Vorgemisch und das Grundgas sind mit sauberen, ausgegasten PE-, PA-, oder PTFE-Schläuchen zuzuführen:
- Prüfgasverbindung vom GPT-Gerät zum Analysator schaffen. Das Prüfgas muss drucklos mit Überschuss angeboten werden. (Das GPT-System hat intern einen Bypass mit Überschusskontrolle).
- Druckminderer und Vorgemischleitung dreimal spülen.
- Am eingeschalteten GPT-Gerät das Digitalpotentiometer der Ozonlampe („O_3/NO_2 Konz“) auf Null stellen:
- Drehschalter in Stellung EICH bringen. Dadurch wird das Absperrventil für Prüfgas geöffnet. An der Überschussanzeige prüfen, ob mindestens 20 % Überschuss erreicht werden.
- NO-Konzentration am Digital-Potentiometer „NO Konz“ so einstellen, dass sich ein geeigneter Konzentrationswert (obere Hälfte des Messbereiches) am Analysengerät ergibt (abhängig von der Flaschenkonzentration und dem Messbereich des Analysengerätes).
- Nach Einlaufzeit die Messwerte für NO(1) und NO_x(1) notieren (beide Werte von der gleichen Anzeige: Analysengerät oder Datendisplay ablesen)
- Am GPT-Gerät Digitalpotentiometer der Ozonlampe („O_3 /NO_2 Konz“) auf den Arbeitspunkt einstellen. (Die UV-Lampe zündet erst bei einem Wert > 100. Der Arbeitspunkt der Lampe sollte so gewählt werden, dass mindestens 20% des Anfangswertes an NO im Prüfgas verbleiben. (Wenn kein Erfahrungswert vorliegt, besteht die Möglichkeit, nach Einlauf eine Nachkorrektur vorzunehmen).
- Nach Einlaufzeit sind die Messwerte des NO-Kanals (NO(2)) und des NO_x-Kanals (NO_x(2)) zu notieren (beide Werte von der gleichen Anzeige wie beim Ablesen von NO(1) und NO_x(1).

Der Konverterwirkungsgrad (Wk) wird nach folgender Formel berechnet:

$$WK = [1 - \frac{NO_x(1) - NO_x(2)}{NO\,(1) - NO\,(2)}] \times 100\%$$

Ein Austausch des Konverters ist bei Wk < 95 %. erforderlich.

Die Lebensdauer des Konverters ist abhängig von der Beaufschlagung mit NO_2. Die Erfahrungen im UBA-Messnetz zeigen, dass der Konverter der Analysengeräte eine Lebensdauer von 3 bis 6 Jahren besitzt. Die Überprüfung des Wirkungsgrades ist deshalb nur einmal jährlich erforderlich.

4. Weitere Maßnahmen der Qualitätssicherung

Angleichung / Anpassung der Zeiten für die automatische Systemkontrolle

Die Einlaufzeiten für die automatische Systemkontrolle sind so einzustellen, dass die Konzentrationen der internen Prüfgase ausreichend stabil einlaufen können. Dabei ist zu beachten, dass die Analysatoren unterschiedliche Einlaufzeiten erfordern.

Maßnahmen zur Angleichung der Prüfgaskonzentrationen

Die Konzentrationen der stationsinternen Prüfgase sollten sich an der Höhe des gewählten Messbereiches orientieren.

Maßnahmen nach dem Tausch von stationsinternen Prüfgasquellen

Werden Permeationsquellen (SO_2), Ozongeneratoren/UV-Lampen oder Flaschengase (NO) ausgetauscht, müssen anschließend die neuen Istwerte der Quellen mit dem zuvor kalibrierten Stationsanalysator bestimmt und als neue Soll 2-Werte für die automatische Systemkontrolle eingetragen werden (siehe 3.3 Sollwertänderung).

5. Datenbehandlung

Die Schreiberaufzeichnungen bzw. die rechnergestützten Ausdrucke und das Protokoll der Kalibrierung (Formular siehe Anhang) sind im Stationsprotokoll abzulegen.

6. Auswertung der Ringkalibrierung

Die bei den Ringkalibrierungen ermittelten Abweichungen der Kalibrierfunktionen der einzelnen Systeme und Komponenten sind in graphischer Form darzustellen und der Betriebszentrale zu übergeben.

Nach jeder Ringkalibrierung sind von der Betriebszentrale die Ergebnisse des gesamten Messnetzes zusammengefasst darzustellen und dem Fachgebietsleiter, gegebenenfalls mit Vorschlägen für erforderliche QS-Maßnahmen, vorzulegen. Die Ergebnisse sind mit den Messstellenleitern sowie den Kalibrier- und Wartungsteams auszuwerten.

7. Literatur

1 Bundeseinheitliche Praxis bei der Überwachung der Immissionen;
Richtlinien für die Festlegung von Referenzwerten, die Auswahl der Äquivalenzverfahren und die Anwendung von Kalibrierverfahren.
Gemeinsames Ministerialblatt 39 (1988) 191 - 195

Anhang: Protokollformular „Kontrollkalibrierung im UBA-Messnetz“

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
A. Cazzato.	*Jan. 04*	*Dr. H. Werner*		

3.2a Standardbetriebsanweisung für das Einmessen und die Bereitstellung von Transferstandards

Hinweis: Diese Standardbetriebsanweisung gilt in Verbindung mit den Standardbetriebsanweisungen: Automatische Messsysteme für kontinuierliche Messungen (SOP 3.1.1 bis 3.1.6) und Kalibriervorschrift (SOP 3.2).

1. Einführung

Die bei der Kalibrierung zur Anwendung kommenden Transferstandards dienen der Rückführbarkeit der Messungen auf die jeweiligen Nationalen Normale. Im Messnetz des Umweltbundesamtes kommen als Transferstandard für die Komponenten Schwefeldioxid und Stickoxyde Gasflaschen mit SO_2 bzw. NO in synthetischer Luft bzw. Stickstoff und für die Komponente Ozon Ozon-Kalibratoren zum Einsatz.

Der Anschluss der Transferstandards an das Nationale Normal der jeweiligen Komponente (NO, SO2, Ozon), d.h. das Einmessen der als Transferstandard vorgesehenen Flaschengase bzw. des Ozonkalibrators durch Vergleich mit den entsprechenden Primärstandards, erfolgt im Nationalen EU-Referenzlabor Luftqualität, das für die Bereitstellung der Nationalen Normale für diese Komponenten im Auftrag der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt die Verantwortung trägt.

2. Flaschengase als Transferstandards

2.1 Primärstandard für Transferstandardgase

Der Primärstandard für die Komponenten SO_2 und NO wird im EU-Luftqualitäts-Referenzlabor des Fachgebiets II 6.5 in Langen hergestellt. Als Verfahren wird die volumetrisch-statische Injektion eingesetzt. (*Siehe*: QM-Handbuch des Nationalen EU-Luftqualitäts-Referenzlabors, VA 019 /1/). Bei diesem Verfahren wird eine definierte Menge des Reingases, das in eine geschlossene Kammer injiziert wird, auf ein definiertes Volumen verdünnt. Unter Berücksichtigung der allgemeinen Gasgleichung lässt sich aus dem Volumenverhältnis die Massenkonzentration des Primärgases bestimmen. Diese wird mit Referenzgeräten gemessen.

Ausgangsreferenzmaterialien sind NO- und SO_2-Reingase der Fa. Messer-Griesheim . Als Referenzgeräte werden z.Z. Analysatoren der Fa. Horiba vom Typ APNA 360 für die Stickoxide und APSA 360 für SO_2 verwendet.

2.2 Flascheninhalt und Verwendungszweck

Im Messnetz werden vier Typen von Gasflaschen (Druckgaszylinder,150 bar) verwendet:

- NO 2,5 in N_2 5.0, Konzentration 50 ppb, 10 l Flasche, 2-Komponenten Gasgemisch, Klasse 2, Ziffer1A. Diese Flaschen werden für die Kalibrierung der NO_x-Analysatoren verwendet.
- NO 2,5 in N_2 5.0, Konzentration 5 ppm, 10 l Flasche, 2-Komponenten Gasgemisch, Klasse 2, Ziffer1A. Diese Flaschen werden für die Kalibrierung der PAN-Messgeräte verwendet.
- NO 2,5 in N_2 5.0, Konzentration 10 ppm, 10 l Flasche, 2-Komponenten Gasgemisch, Klasse 2, Ziffer1A. Diese Flaschen werden unter Einsatz der Breitfuss-Verdünnungseinheit als NO-Quelle für die automatische Kontrollkalibrierung der NOx-Analysatoren verwendet.
- SO_2 3,8 in synthetischer Luft, Konzentration 100 ppb, 10 l Flasche, 2-Komponenten Gasgemisch, Klasse 2, Ziffer1A. Diese Flaschen werden für die Kalibrierung der SO_2-Analysatoren verwendet.

2.3 Beschaffung der Gasflaschen

Die Beschaffung der Gase ist in einem Rahmenvertrag „Gase“ mit der Fa. *Messer Griesheim GmbH* geregelt. Lt. diesem Vertrag, der alle drei Jahre erneuert wird, kann die Bestellung der Gase direkt von dem Anwender telefonisch erfolgen bei

Firma Messer Griesheim GmbH
Fritz-Klatte-Straße 6 – Ffm.

Herr Lannert
Telefon 069-38019-4547 oder

Frau Pass
Telefon 069-38019-4548 oder
Fax-Nr. 069-38019-4549

Die Lieferzeit beträgt i.d.R. 4-6 Wochen. Wird dieser Zeitraum überschritten, ist die Lieferung bei Herrn Lannert anzumahnen, um den Vorgang zu beschleunigen.

Erfahrungsgemäß ist es sinnvoll, den Bedarf der Flaschengase in Sammelbestellungen vorzunehmen und zwar entsprechend dem Bedarf des Messnetzes

- im Jahr zwei Teilbestellungen (Frühjahr und Herbst) nach Abschluss der jeweiligen Kalibriertour ca. 8x NO 50 ppb und 8x SO_2 100 ppb,
- einmal im Jahr 3x NO 5 ppm,
- einmal alle zwei Jahre 3x NO 10 ppm.

2.4 Rückführbarkeit der Transferstandards auf das Nationale Normal

Werkseitig werden die Gasflaschen mit 150 bar Druck und ausgewiesener, nach gravimetrischem Verfahren ermittelter Gaskonzentration geliefert. Auf dem Begleitzettel wird für die niedrigen Konzentrationen (50 ppb NO und 100 ppb SO_2) eine Stabilitätsgarantie von einem Jahr gegeben.

Die Anschlussmessungen (Vergleich mit dem Primärstandard) erfolgen gemäß Verfahrensanweisung 014 „Aufzeichnen und Auswerten von Anschlussmessungen, Kategorie 4-normale metrologische Genauigkeit“, des Qualitätsmanagementhandbuchs /1/.

2.4.1 Eingangsanalyse, Kontrollanalysen während der Lagerung und Kontrollanalysen vor und nach Kalibriereinsätzen

Unmittelbar nach der Lieferung der Kalibriergasflaschen, alle 6 - 8 Wochen während des Lagerungszeitraums sowie unmittelbar vor und nach Kalibriereinsätzen erfolgt eine Anschlussmessung an das jeweilige nationale Normal im EU-Referenzlabor. Durch die regelmäßige Analyse der Flaschengase wird das Ziel verfolgt, die Bereitstellung von Gasflaschen mit einer konstanten Konzentration an Kalibriergas zu gewährleisten. Bei Abweichungen wird gemäß Pkt. 2.4.2 verfahren.

2.4.2 Stabilitätskriterien

Weicht bei den Messungen das Ergebnis von dem Richtwert (erster Analysenwert nach der Lieferung) über 3% ab, dann ist das Qualitätskriterium nicht mehr erfüllt und die Flasche darf nicht mehr für Kalibrierungen eingesetzt werden. Wird in den NO-Flaschen NO_2 nachgewiesen, dann kann diese Flasche ebenfalls nicht mehr für die Kalibrierung genutzt werden.

2.5 Dokumentation der Analysendaten und Kontrolle des Flaschenbestandes

Die Daten aller im Einsatz und am Lager befindlichen Gasflaschen einschließlich der Analysendaten werden in den beiden Datenbankdateien

SO_2-Gas-Flaschen-Bestand.xls und
NO-Gas-Flaschen-Bestand.xls

erfasst (siehe Abb. 1). Die Dateien enthalten sowohl Informationen zur Identifikation der Flaschen wie die Flaschennummer. und andere Werksangaben als auch alle Angaben über die durchgeführten Prüfungen mit den entsprechenden Analysenergebnissen, darüber hinaus Angaben, an wen die Flasche geschickt wurde bzw. wo sie sich gegenwärtig befindet. Die Dateien werden nach jeder Änderung aktualisiert und gespeichert. Diese Dokumentation gewährleistet einen ständigen Überblick über die Verfügbarkeit und den aktuellen Standort der Gasflaschen innerhalb des Messnetzes. Der Einsatz der Flaschen als Transferstandard ist nur dann zulässig, wenn die Qualitätskriterien bezüglich der Stabilität der Gaskonzentration erfüllt sind und wenn noch ein Restdruck von mindestens 70 bar vorhanden ist.

Bestandsliste der NO-Kalibrierflaschen (50 ppb)

NO 2.5 in Stickstoff 5.0 - Gasgemisch der Klasse 2, Ziffer 1A, UN-Nr 1956 --- Produkt Nr. 5393 - Fl.-Volumen 10 L - GLB-Nr. 01800102107 - Fülldrück bei 15 °C ca. 150 bar

Nr	Messer-Grisheim				Konzentration in ppb UBA						Druck (bar)			
	Flasche Nr.	Herstellungs-datum	Liefer-datum	Zertifikat in ppb	1. Prüfung	2. Prüfung	3. Prüfung	4. Prüfung	5. Prüfung	6. Prüfung	nach der letzten Prüfung	Zustand	Verwendun	Flaschen-Rückgabe am
1	6511 G	11.04.01	02.05.01	51,5	09.05.01 52,5	23.08.01 52,5					150	gut	für TÜV-Bayern am 27.8.01 abgeholt	
2	A 9330	26.07.01	10.08.01	51	23.08.01 55,5	13.06.02 55	31.10.02 55	26.02.03 55			80	gut	in DE?!	
3	A 1901	10.04.02	04.05.02	51	13.06.02 57,5	31.10.02 57,5	26.02.03 58	24.09.03 58			140	gut	Meinhardt/Cazzato Tour II/2003	
4	5682 D	10.04.02	04.05.02	50	13.06.02 58	31.10.02 58	26.02.03 58	24.09.03 58			70	gut	Ersatz	
5	A 7750	10.04.02	04.05.02	50	13.06.02 57	31.10.02 57					150	gut	Sehrig 25.11. Tüv-Bayern	
6	1398F	05.02.03	19.02.03	49	26.02.03 52						150	gut	Opolka/Krüger Tour I/2003	
7	1540C	05.02.03	19.02.03	49	26.02.03 52						150	gut	Opolka/Krüger Tour I/2003	
8	2995B	05.02.03	19.02.03	51	26.02.03 55	24.09.03 55					150	gut	Opolka/Krüger Tour II/2003	
9	5725G	05.02.03	19.02.03	47	26.02.03 51	24.09.03 51					150	gut	Meinhardt/Cazzato Tour II/2003	
10	6190G	05.02.03	19.02.03	47	26.02.03 52						150	gut	auf dem Schauinsland	
11	6851E	05.02.03	19.02.03	47	26.02.03 51						150	gut	Sehrig 27.03.03 Tüv-Bayern	

Abb. 1: Tabellenausdruck der NO-Gasflaschen-Bestandsdatei

2.6 Lagerung und Transport der Gasflaschen

Die Lagerung und der Transport von Druckgaszylindern (Gasflaschen) unterliegen der Gefahrstoffverordnung /2/. Der Umgang mit Druckgaszylindern soll nach den Technischen Regeln für Druckgase erfolgen. Insbesondere sind die Vorschriften

TRG Nr. 102 für Gasgemische /3/,
TRG Nr. 280 für Beförderung und Lagerung /4/.

zu beachten.

3. Ozon-Kalibratoren als Transferstandard

Da Ozon ein reaktives Gas ist, kann es nicht als Kalibriergas gelagert oder aufbewahrt werden. Das für die Kalibration benötigte Ozon definierter Konzentration muss deshalb mit einem Ozongenerator direkt vor Ort jeweils neu hergestellt werden. Die Ozonkonzentration wird mit Hilfe eines im Gerät eingebauten Photometers bestimmt. Die Ozongeneratoren erfüllen hier die Aufgabe eines Transferstandards. Der Anschluss an das nationale Normal für Ozon (NIST Standard Referenz Photometer Nr. 29) erfolgt im EU-Referenzlabor.

Zur Zeit sind folgende Ozon-Kalibratoren im Einsatz:

- Team Opolka/Krüger – UV-Photometric O_3 -Calibrator, Thermo Environmental Instruments 49 PS - Nr. 53422-296
- Team Meinhardt/Cazzato – UV-Photometric O_3-Calibrator, Thermo Environmental Instruments 49 PS - Nr. 53675-297

- TÜV-Bayern – UV-Photometric O_3 -Calibrator, Thermo Environmental Instruments 49 CPS - Nr. 55807-305

Die Anschlussmessungen für die Ozon-Kalibratoren erfolgen vor und nach jeder Kalibriertour. Jede Prüfung wird dokumentiert. Wird am O_3-Kalibrator bei der Anschlussmessung eine Abweichung vom Sollwert von über 3% festgestellt, ist eine Überholung des Ozon-Kalibrators bei der Herstellerfirma notwendig. Nach der Überholung ist eine erneute Anschlussmessung erforderlich.

4. Literatur

1 Qualitätsmanagementhandbuch des Nationalen EU-Luftqualitäts-Referenzlabors, Verfahrensanweisung 019: Herstellung primärer Standards mittels volumetrisch statischer Injektion, Umweltbundesamt, Langen 2003, Reihe UBA-Texte 08/03

2 Gefahrstoffverordnung vom 15.11. 1999, BGL I S. 2233

3 TRG 102: Technische Regeln Druckgase – Gasgemische, März 1985, BArbBl. 3/1985, S.106

4 TRG 280: Technische Regeln Druckgase, Allgemeine Anforderungen an Druckgasbehälter, Betreiben von Druckgasbehältern, August 1995, BarbBl. 10/1995, S. 66

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
R. Graul	*Aug. 00*	*Dr. H. Werner*		

Methode aus Analysenprogramm genommen: ***gültig bis Aug. 2000***

3.3.1 Standardbetriebsanweisung für die gaschromatographische Messung von Methan-, Kohlendioxid- und Distickstoffoxid-konzentrationen in der Außenluft

1. Grundlagen des Verfahrens

Die Bestimmung der Methan(CH_4)-, Kohlendioxid (CO_2)- und der Distickstoffoxid (N_2O)-Konzentration erfolgt mit einem Gaschromatographen.
Kalibriergas und Außenluft spülen abwechselnd die Probenschleife und werden nach Druckausgleich mit dem Trägergas auf die Trennsäulen injiziert. Die Gaskomponenten durchströmen die Trennsäule mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten und erreichen somit das Ende der Trennsäule in für die einzelnen Gase charakteristischen Zeitabständen. Hinter der Trennsäule werden die Gaskomponenten in die Detektoren geleitet, in denen die Konzentrationen gemessen werden. Die quantitative Analyse für CH_4 und CO_2 erfolgt mit einem Flammenionisationsdetektor (FID), die für N_2O mit einem Elektrodeneinfangdetektor (ECD).

2. Geräte und Chemikalien

2.1 Geräte

- Gaschromatograph Sichromat 1-4 der Firma Siemens, modifiziert für vollautomatische Messungen von der Firma Meteorologie Consult
- Entnahmesonde (aus Ansaugstutzen) alle Leitungen aus Edelstahl
- Kältethermostat Lauda RLS-6
- Kühlfalle
- Membranpumpe NO6 KN18, Neuberger
- Brennluftgenerator J.U.M. TJ 36
- Wasserstoffgenerator
- 10-Port-Dosierventil E6C10UWP VALCO mit Antrieb
- 8-Port-Dosierventil EQ 45
- 6-Port-Dosierventil E3C6W VALCO mit Antrieb
- Messwerterfassungseinheit mit PC

2.2 Chemikalien

- Deionisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit < 0,05 µS für die Elektrolyt-Lösung des Wasserstoffgenerators
- Natriumhydroxid (NaOH)

2.3 Gase

- Standardgas mit CH_4/CO_2 und N_2O in natürlicher Luft mit Druckminderer
- Stickstoff 5,0 mit Druckminderer für GC

3. Anordnung und Einstellung der Meßgeräte

Den schematischen Aufbau der Meßeinrichtung zeigt Abbildung 1. Die gaschromatographischen Parameter sind in Tabelle 1 enthalten.

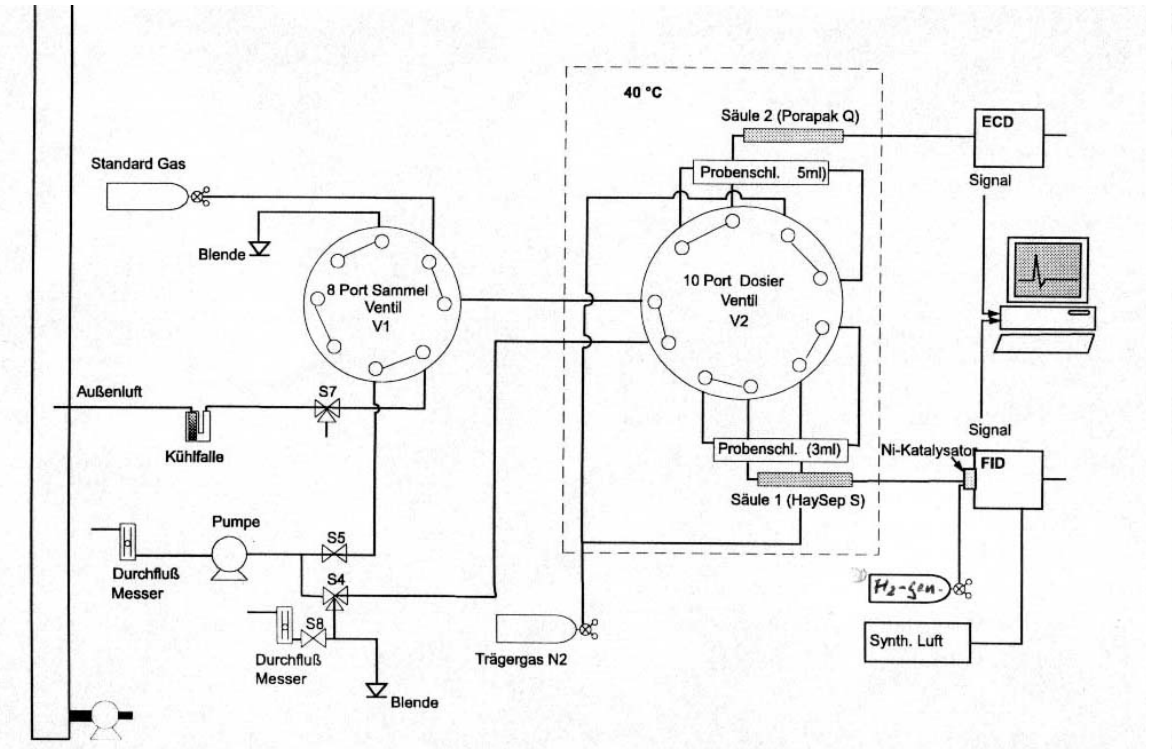


Abb.1: Schematischer Aufbau der Meßeinrichtung

Tabelle 1: Gaschromatographische Parameter

Komponente	CH_4 / CO_2	N_2O
Detektor	FID	ECD
Detektortemperatur	350 °C	330 °C
H_2 -fluss	26,5 ml	-
Synth. Luftfluss	10 l/h	-
Länge der Trennsäule	3,04 m	1 m
Innendurchmesser d. Trennsäule	3/16“	1,2 mm
Trennmaterial	Porapack QS	Cabosieve II
Trägergasfluss N_2 5.0	2,2 l/h	0,6 l/h
Probenschleife	3 ml	2 ml
Ofentemperatur	42 °C	42 °C
Katalysator f CO_2	Methanizer bei 350 °C	

Probenahmeleitung
Die Meßanlage ist in unmittelbarer Nähe des Ansaugstutzen aufzubauen. Alle Verbindungen sind in Edelstahl mit Swagelokverschraubungen 1/8“ zu verlegen.

Messgaskühler und Kühlfalle
Um den Einfluß des Volumenfehlers auf das Meßsignal auszuschalten, wird der Wasserdampf in einer Kühlfalle bei < - 20°C ausgefroren. Die Kühlfalle ist mit Glasperlen (D=5cm) bis zu einer Höhe von ca. 80 mm zu füllen, damit Eiskristalle nicht aus der Kühlfalle mitgerissen werden können. Die Kühlfalle im Kältethermostat ist wöchentlich 2-mal zu wechseln. Das Kondensat wird aus der Kühlfalle im Trockenschrank bei ca. 70°C ausgeheizt, bis die Kühlfalle völlig trocken ist. Der Meßkühler ist nach den Angaben des Herstellers zu betreiben.
Der Füllstand des Kältemittels ist monatlich zu kontrollieren und ggf. zu ergänzen.

Wasserstoffgenerator
Bei der Benutzung des Wasserstoffgenerators muß die Betriebsvorschrift des Herstellers genau beachtet werden !

4. Kalibrierung des Standardgases

Die genauen Konzentrationen der einzelnen Komponenten im Standardgas werden in der Kalibrierzentrale durch Vergleich mit internationalen Standards gemessen. So erfolgt die Kalibrierung für CH_4 gegen den NBS-Standard SRM # 165 B (NIST National Institut of Standard and Technology), für CO_2 nach NOAA CO_2-Labor C.D. Keeling (Bezug Manometric Calibration 1987) und für N_2O nach NIST CLM-005577.
.

Die Konzentrationen im Standardgas sollten in folgenden Bereichen liegen:

CH_4 ca. 1880 ppb
CO_2 ca. 365 ppb
N_2O ca. 315 ppb.

Der Druck der Gasflasche soll 20 bar nicht unterschreiten, weil bei zu geringerem Restdruck die Stabilität des Gasgemisches nicht mehr gewährleistet ist.
Vor Erreichen des minimalen Restdruckes ist die Standardgasflasche zur Nachkalibrierung an die Kalibrierzentrale zurückzugeben

5. Durchführung der Messung

Innerhalb eines Meßzyklusses von 30 Minuten werden hintereinander das Standardgas und die Außenluftprobe analysiert
Ein Beispiel für ein mit den Einstellungen nach Tabelle 2 erhaltenes Chromatogramm ist in Abbildung 2 dargestellt.

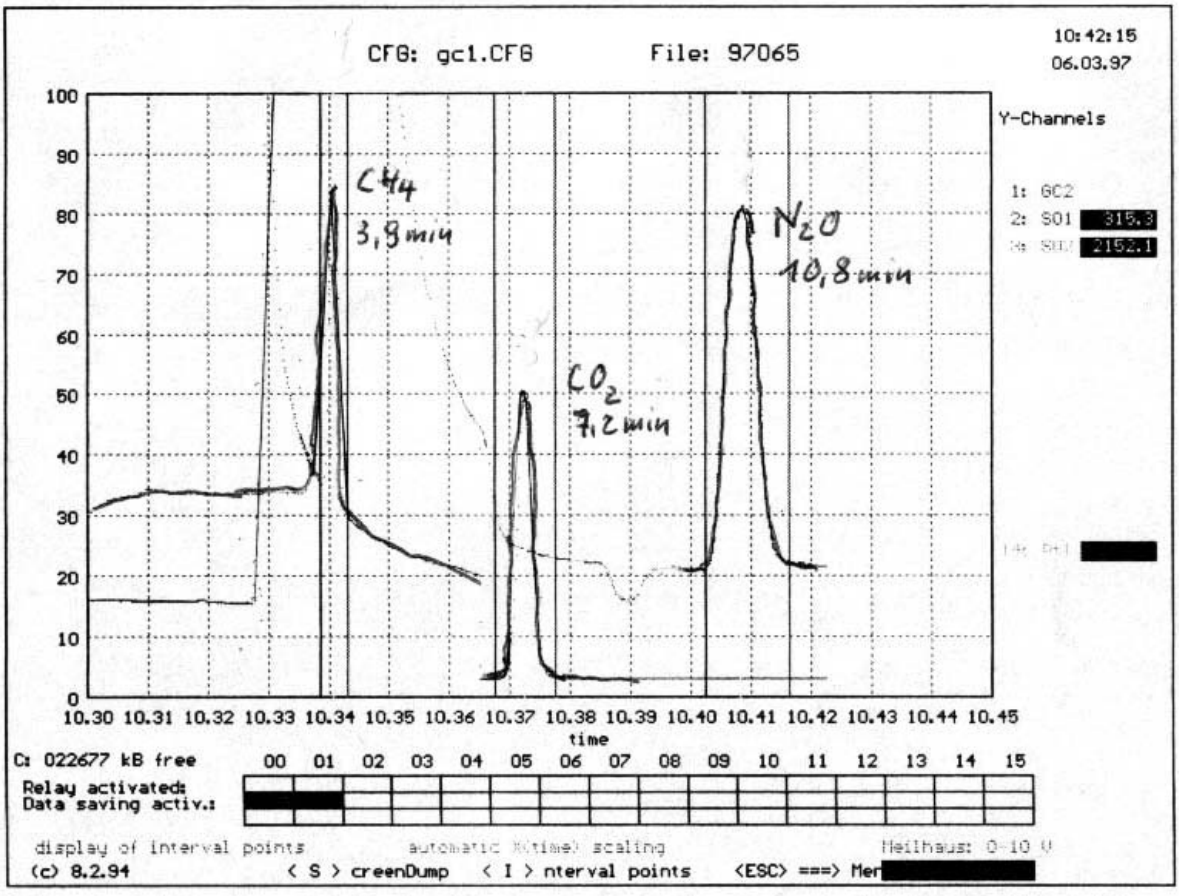


Abb 2: Chromatogramm eines Standardgases mit CH_4 , CO_2 und N_2O

Die Steuerung der Außenluft und des Standardgases erfolgt über das Zeitprogramm (Tabelle 2) durch die Steuerelektronik des Gaschromatographen.

Tabelle 2: GC - Zeitprogramm

Zeile	Zeit	Funktion	Wert
1	0,03	Dosieren	EIN
2	0,7	Dosieren	AUS
3	0.02	V8	EIN
4	0,75	V8	AUS
5	0,5	CUT	EIN
6	0,74	CUT	AUS
7	6,5	BACK	EIN
8	14	BACK	AUS
9	21,5	BACK	EIN
10	29,0	BACK	AUS
11	0,05	MB A	3
12	6,5	MB A	10
13	15,0	MB A	3
14	21,5	MB A	10
15	14,5	CUT	EIN
16	15,72	CUT	AUS
17	14,51	V4	EIN
18	15,4	V4	AUS
19	14,52	V5	EIN
20	15,41	V5	AUS
21	14,6	Dosieren	EIN
22	15,7	Dosieren	AUS
23	0,0	MB B	5
24	11,0	V6	EIN
25	16,0	V6	AUS
26	0,47	V7	EIN
27	0,8	V7	AUS
28	15,43	V7	EIN
29	15,73	V7	AUS
30	29,5	Reset	

Die Retentionszeiten betragen für CH_4: 3,9 min.
CO_2: 7,2 min.
N_2O: 10,8 min.

Die Basislinie für den FID zeigt nach 6,5 Minuten einen starken Sprung, dieser wird durch die Messbereichsumschaltung verursacht, denn durch den großen Konzentrationsunterschied muß die CH_4-Konzentration im Meßbereich 3, die CO_2 - Konzentration im Meßbereich 10 gemessen werden. Da Standardgas und Außenluft im Wechselrhythmus gemessen werden, erhält man für jede halbe Stunde einen Meßwert für die jeweilige Komponente. Um eine Zeitsynchronisation zwischen dem Gaschroma-

tographen und dem zur Datenaufnahme verwendeten PC zu erhalten, wird das GC-Zeitprogramm alle 30 Minuten über eine Relaiskarte mit dem Datenaufnahmeprogramm TVADAM26 gestartet.

Die Bestimmung der Außenluftkonzentrationen erfolgt durch Vergleich der Meßsignale mit denen des Standardgases.

6. Einstellungen für die Datenaufnahme

Das Programm TVADAM26 dient der Datenerfassung mit der AD-Wandlerkarte ME 26 (16 Kanal 12 bit) der Firma Meilhaus und zum Anstoß des Zeitprogrammes für den Gaschromatographen.

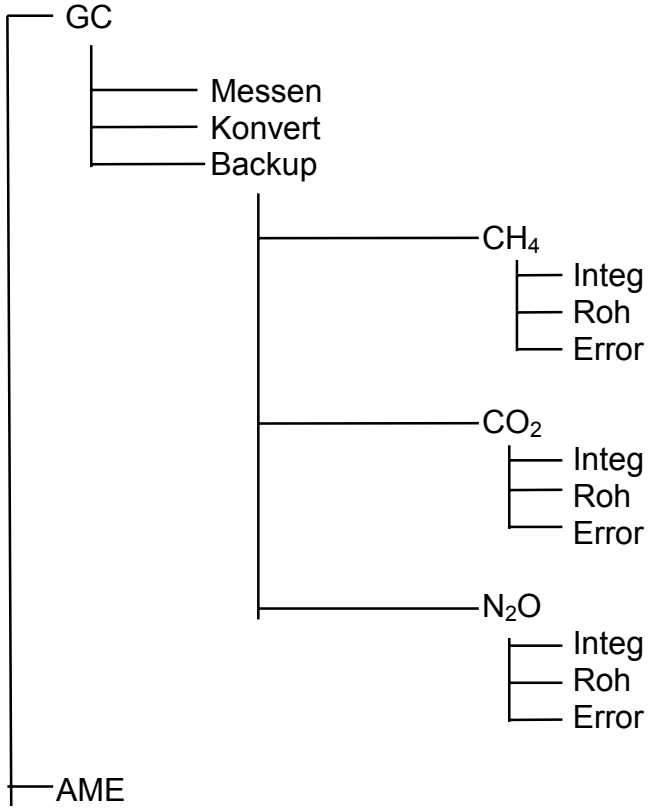
Folgende Einstellungen müssen in dem Menue vorgenommen werden:

File Name to Save:	Name zum Sichern der Daten JJDDD (JJ=Jahr, DDD=fortlaufende Tageszählung im Jahr, Lotus)	
Path to Save:	:\Daten\	
Load Config.:	GCl.cfg	
Configuration:	ADC-Configuration	siehe Anhang
	Save Time	siehe Anhang
	Relay switching time	siehe Anhang
Graphic-Settings:	Display:	YT-Plot
	Scaling y:	100 % FS (Full Scale)
	Scaling x:	auto
Meilhaus-Bords:	ADC-Board:	exist
	Ki, per:	monopolar
	Jumper:	10 V
Special:	Exit time:	00:02:00
	Autostart time:	00:20 sec
	# of chromatogr.:	048

Mit Alt-E wird der Textmodus verlassen, und die Datenaufzeichnung erfolgt im Graphicmodus.
Auf dem Bildschirm erscheint die graphische Darstellung für das CH_4/CO_2 und das N_2O-Signal (Abb. 2).

Oberhalb der Grafik erscheint der Konfigurationsname hier GCl, CFG, der Filename zum Speichern (33DDD, Jahr und Tageskennziffer), sowie aktuelle Uhrzeit und Datum.
Neben der Grafik sind alle aktivierten Kanäle mit ihrem Namen und dem dazugehörigen ADC-Wert aufgeführt.

Die Verzeichnisstruktur ist wie folgt aufgebaut:



C:\GC
- enthält das Programm, zum darstellen der einzelnen Chromatogramme; kann die Integrationsparameter überprüfen und ggf. optimieren
- und alle Programme und Daten in den folgenden Unterverzeichnissen.

C:\GC\Messen
- den TVADAM26 mit den Konfigurationen

C:\GC\Messen\Daten
- hier speichert TVADM26 alle Daten

C:\GC\Konvert
- hier befinden sich alle Programme mit ihren Konfigurationen die TVADM26-Daten in AME wandeln

C:\GC\Backup

hier werden die Daten nach der Konvertierung gespeichert, dies geschieht getrennt in folgenden Unterverzeichnissen
\Backup\ADAM
(Speichert evtl. vorhandene Dateien der ADAM ADC Kanäle)

Für CH_4:

\Backup\CH_4\Integ	(Enthält die *.ASC-Dateien des Integrators)
\Backup\CH\Roh	(Enthält die Chromatogramme für CH_4)
\Backup\CH_4\Error	(Enthält die *.ASF-Dateien und die vom Konvertierungsprogramm als fehlerhaft erkannte Dateien)

Für CO_2:

\Backup\CO_2\Integ	(Enthält die *.ASC-Dateien des Integrators)
\Backup\CO_2\Roh	(Enthält die Chromatogramme für CO_2)
\Backup\CO_2\Error	(Enthält die *.ASF-Dateien und die vom Konvertierungsprogramm als fehlerhaft erkannten Dateien)

Für N_2O:

\Backup\N_2O\Integ	(Enthält die *.ASC-Dateien des Integrators)
\Backup\CH_4\Roh	(Enthält die Chromatogramme für N_2O)
\Backup\N_2O\Error	(Enthält die *.ASF-Dateien und die vom Konvertierungsprogramm als fehlerhaft erkannten Dateien)

7. Datenbehandlung

Die Werte der mit dem Erfassungsprogramm TVADM26 registrierten Integrationsflächen sind den Konzentrationen proportional und werden in Tages-ASCII-Files abgelegt. Die Tagesfiles der Halbstundenwerte für die Außenluftkonzentration von CH_4, CO_2 und N_2O mit den dazugehörigen Standards STM, STC und STN werden vom Programm KONVERT in Monatsvektoren umgewandelt und durch das Programm CONCALC in Konzentrationen umgerechnet.
Die Datenkonvertierung und die Konzentrationsberechnung wird täglich automatisch um 0 Uhr vorgenommen. Nach Beendigung dieses Prozesses wird wieder durch den Batch-File das Programm TVADAM26 gestartet. Mit dem AME-Programm werden die Daten grafisch dargestellt und durch das Untermenue Text-Files im ASCII-Format abgespeichert.
Die End-Überprüfung erfolgt mit dem Programm KORREK64.

Mit dem Programm READCHRO.EXE werden die Chromatogramme einmal wöchentlich und darüber hinaus bei Bedarf kontrolliert.
Änderungen der Detektorempfindlichkeit, der Temperatur und Luftdruckschwankungen wirken sich gleichermaßen auf die Probenluft- und Standardgasmessungen aus, so dass durch die alternierende Messung der Luftprobe und des Standardgases und die Berechnung der Probenkonzentration über dieses Verhältnis Fehler durch äußere Einflüsse minimiert werden.

8. Literatur

Gaschromatograph Sichromat 1-4, Herstellerinformation, Fa. Siemens

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
K.-0.Schmidt / S. Schäfer	*Feb. 03*	*Dr. H. Werner*		

3.3.3 Standardbetriebsanweisung für die gaschromatographische Analyse von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOC) und Halogenkohlenwasserstoffen nach Probenahme mit Aktivkohleröhrchen

1. Grundlagen des Verfahrens

Bei der nachfolgend beschriebenen Methode zur Bestimmung der Tagesmittelkonzentrationen von Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen in der Luft wird ein diskontinuierliches Messverfahren angewendet, d.h. Probenahme und Analyse sind voneinander getrennt. Zur Probenahme wird über 24 Stunden Außenluft durch ein Aktivkohleröhrchen geleitet (ca. 1000l/Tag). Die in der Luft befindlichen Kohlenwasserstoffe werden an die Aktivkohle gebunden. Im Labor werden die flüchtigen Kohlenwasserstoffe in einem Aufbereitungsprozess gelöst und anschließend gaschromatographisch nachgewiesen sowie ihre Konzentrationen bestimmt.

Die mit den Kohlenwasserstoffen belegte Aktivkohle aus dem Probenahmeröhrchen wird zusammen mit Benzylalkohol (+ interner Standard Cyclooctan) in Glasampullen überführt, die mittels eines Septums druckdicht verschlossen und in einen Dampfraum-Injektor (Head space, HS 101) gegeben werden. Im Probenwechsler-Teil des Dampfraum-Injektors wird die Probe auf eine konstante Temperatur aufgeheizt. Anschließend wird in die Ampulle über eine Injektionsnadel Trägergas (Stickstoff) gedrückt. Nach Absperrung der Trägergaszufuhr entspannt sich der Druck in der Glasampulle auf die Trennsäule im Gaschromatographen. Das Trägergas strömt als mobile Phase über die Säule und transportiert die Probe durch die stationäre Phase (Dünnfilmkapillarsäule). Entsprechend dem Verteilungsgleichgewicht zwischen mobiler und stationärer Phase werden die Komponenten unterschiedlich schnell mitgeführt. Die Gas- bzw. Dampfbestandteile durchströmen daher die Trennsäule mit verschiedenen Geschwindigkeiten und erreichen nach charakteristischen Zeiten den am Ende der Trennsäule befindlichen Detektor. Zum Nachweis von Halogenkohlenwasserstoffen wird eine zweite Trennsäule nachgeschaltet, die eine Durchflussreduzierung bewirkt und eine bessere Trennung der Peaks ermöglicht

Zur Ermittlung der Stoffkonzentrationen werden ein Flammenionisationsdetektor (FID) und ein Electron Capture Detector (ECD) verwendet. Nach Durchlaufen der 1.Trennsäule wird für die Messung der VOC ein Teil der Probe direkt zum Flammenionisationsdetektor geleitet. Der restliche Anteil der Probe wird für die Bestimmung der halogenierten Kohlenwasserstoffe über die zweite Trennsäule (Durchmesser 0,20mm, Länge ca. 4m) zum ECD geführt.

In der Flamme des FID verbrennen die organischen Komponenten, wobei Ladungspartikel entstehen, die zu der Kollektorelektrode wandern. Der Strom ist abhängig von der Anzahl der C-Atome und für jede Komponente proportional zu ihrer Konzentration.

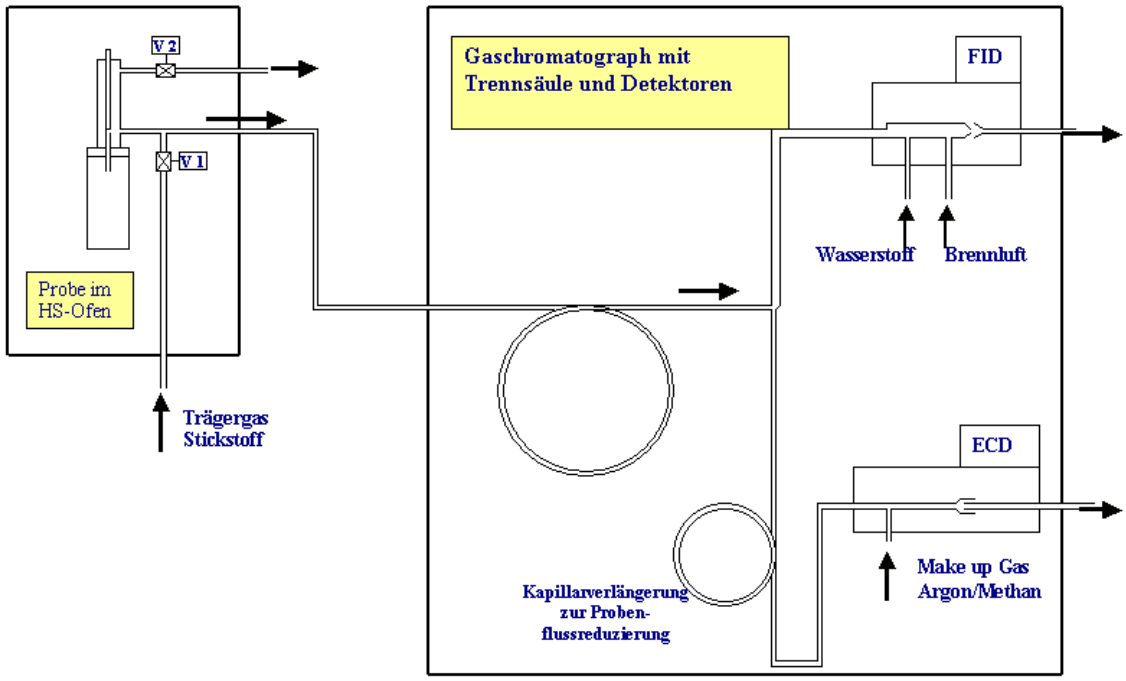


Abb. 1: Gaslaufplan des Gaschromatographen

Im ECD wird mit einer ß-Strahlenquelle das Trägergas (Stickstoff) ionisiert und unter dem Einfluss einer angelegten Spannung ein Grundstrom erzeugt. Gelangen Verbindungen in die Ionisierungskammer, die Elektronen einfangen können, nimmt der Grundstrom in Abhängigkeit von der Konzentration dieser Stoffe ab, d.h. die zu messenden Komponenten schwächen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration diesen Elektronenstrom. Direkt vor dem ECD wird Argon/Methan als Make-up-Gas (Durchflussbeschleunigung, bessere Peak-Schärfe) zugeführt.

Die Detektorsignale zeigen einen charakteristischen Kurvenverlauf (Chromatogramm) aus dem sich im Vergleich mit den Chromatogrammen der Standards die einzelnen Stoffe anhand der Lage der Peaks identifizieren lassen. Die Stoffkonzentration wird über das Verhältnis der Peakflächen von Standard und Probe berechnet. Die Auswertung (Identifikation und Berechnung) erfolgt durch den Analysenrechner.

2. Geräte und Chemikalien

2.1 Geräte

- Gaschromatograph, Perkin Elmer GC 8500 ausgestattet mit:
  - Dampfraum-Injektor, Perkin Elmer Head space HS-101
  - Trennsäule 1: Kapillartrennsäule SPB 5, 60 m, 0,32 mm,
  - Trennsäule 2: Kapillartrennsäule, 4 m, 0,20 mm
  - Flammenionisationsdetektor FID mit Gasversorgung
  - Elektroneneinfangdetektor ECD, ^{63}Ni-Strahlenquelle
- PC mit Auswerteprogramm EZChrom Chromatography Data System 6.6 (Scientific Software, Inc.)
- Probenahmegerät bestehend aus:
  - Vakuumpumpe Neuberger
  - Zeitschaltuhr
  - Vierfach-Ventilsteuerung

2.2 Chemikalien

Substanz	Chem. Formel	Merck-Nr.
Benzylalkohol	C6H5-CH2-OH	1.09626.1000
Benzol z. A.	C6H6	1.01783.1000
Chloroform z. A.	CHCl3	1.02445.1000
Cyclooctan	C8H16	Fluka 29600
Ethyl-Benzol z. Synthese	C6H5-CH2-CH3	8.01372.1000
n-Heptan z.A.	C7H16	1.04379.1000
n-Hexan	C6H14	1.04367.1000
Isopentan (2-Methylbutan)	C4H9-CH3	1.06056.1000
Isopren (2-Methyl-1,3-Butadien)	C4H5-CH3	8.21258.0100
2-Methylpentan z.Synth.	C5H11-CH3	8.20818.0100
MTBE (tert-Butylmethylether)	C5H12O	1.01849.0250
n-Pentan	C5H12	1.07179.1000
Tetrachlorethylen	CCl2=CCl2	1.00965.0500
Tetrachlorkohlenstoff	CCl4	1.02209.1000
Toluol	C6H5-CH3	1.08325.1000
Trichlorethylen	CHCl=CCl2	1.11872.1000
1,1,1-Trichlorethan	CH3-CCl3	1.08749.1000
1.1.2-Trichlortrifluorethan (R 113)	FCl2C-CF2Cl	1.08440.1000
o-Xylol zur Synthese	CH3-C6H4-CH3	8.08697.1000
p-Xylol zur Synthese	CH3-C6H4-CH3	8.08691.1000

2.3 Gase

- ECD-Gas (5Vol% Methan in Argon)
- Wasserstoff (Whatman-Generator)
- Stickstoff 5.0
- Brennluft (Breitfuss-Nullgas-Anlage)

2.4 Sonstiger Laborbedarf

- Aktivkohleröhrchen Typ NIOSH, Drägerwerk Best.-Nr. 6728631
- Bördelkappen N 20 TB/oA Machery Nagel Best.-Nr. 70234
- Injektionsflaschen 20 ml, 75,5 x 23 0mm Wd. 1,2mm (Glasampullen)
- Mikroliterspritzen 5 µl, 10 µl,25 µl, 50 µl, 100 µl
- 100 ml-Messkolben
- 50 ml-Messkolben
- Glasschneidemesser
- Pinzette
- Verschließzange, Öffnungszange

3. Probenahme

Die Probennahme erfolgt mit Aktivkohleröhrchen der Firma DRÄGER, Typ NIOSH. Die Probenahmedauer (24 h) wird über Ventile durch ein Relais gesteuert, der Probenwechsel erfolgt jeweils um 24:00 Uhr.
Beide Spitzen der Aktivkohleröhrchen werden mit einem Glasschneidemesser angeritzt und abgebrochen. Beim Einsetzen der Röhrchen in die Probeluftleitung ist darauf zu achten, dass der Pfeil auf dem Röhrchen mit der Durchflussrichtung übereinstimmt. Während der Probennahme (von 0.00 bis 24.00 Uhr) werden ca. 1000 l Luft durch das Probenahmeröhrchen gesaugt, der exakte Luftdurchsatz wird gemessen und ins Probenahmeprotokoll eingetragen. Nach der Probennahme werden die Röhrchen an beiden Enden mit Polyethylenkappen verschlossen und bis zur Analyse im Kühlschrank aufbewahrt.

4. Lösungen und Ansätze

4.1 Herstellen der Stamm-Kalibrierlösung

Lösung 1, interner Standard: 90 ml Benzylalkohol werden in einen 100 ml-Messkolben gefüllt, dazu gibt man 10 µl Cyclooctan. Dann füllt man bis 100ml mit Benzylalkohol auf.

Lösung 2, Stamm-Kalibrierlösung: In einen 50ml-Kolben werden ca. 40 ml der Lösung 1 eingefüllt. Dazu gibt man die in der folgenden Tabelle aufgeführten Mengen (µl) der zu untersuchenden Kohlenwasserstoffe. Nach Zugabe aller Substanzen wird mit Lösung 1 auf 50 ml aufgefüllt.
Die restlichen 50 ml der Lösung 1 werden in Injektionsflaschen gefüllt und verschlossen.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Stamm-Kalibrierlösung

Reihen-folge	Substanz	Zugabe µl zur Lösung 1	Menge ng [1]) in 50ml Stammlösung	Menge ng [1]) in 0,5µl Stammlösung
1	o-Xylol	10	8 780 000	87,800
2	p-Xylol	20	17 200 000	172,000
3	Et-Benzol	10	8 660 000	86,600
4	Toluol	50	43 550 000	435,500
5	Benzol	10	8 780 000	87,800
6	Tetrachloretylen	2	3 245 200	32,452
7	Trichlorethylen	1	1 466 000	14,660
8	Tetrachlorkohlenstoff	3	4 782 000	47,820
9	1.1.1-Trichlorethan	2	2 698 000	26,980
10	1.1.2-Trichlortrifluorethan	3	4 680 000	46,800
11	Chloroform	1	1 498 000	14,980
12	Heptan	10	6 830 000	68,300
13	Hexan	20	13 200 000	132,000
14	Methyl2Pentan	20	13 140 000	131,400
15	Pentan	20	12 680 000	126,800
16	Isopentan	30	18 600 000	186,000
17	Isopren	10	6 800 000	68,000
18	MTBE	5	3 700 000	37,000
	Cyclooctan		4 180 932	~42

[1]) Die Gewichtsangaben (ng) ergeben sich durch Umrechnung über die jeweilige Dichte der Substanzen bei 20°C.

Anmerkung zu Cyclooctan:
Durch die Zugabe von 10µl Cyclooctan enthält die Lösung 1 in 100ml 8400 µg dieser Substanz. (1l Cyclooctan = 840g). Das bedeutet, dass in 1µl Lösung 1 genau 84ng Cyclooctan enthalten sind. Dasselbe gilt auch angenähert (bei Vernachlässigung der Volumina der zusätzlichen Substanzen in Lösung 2) für die Stamm-Kalibrierlösung. In allen Standards befinden sich schließlich immer 8400ng Cyclooctan.

Beispiel:
Standard 1: 100µl Lösung 1 und 0µl Lösung 2 : (8400 + 0) ng Cyclooctan
Standard 2: 99,5µl Lösung 1 und 0,5µl Lösung 2 : (8358 + 42) ng Cyclooctan
Standard 3: 99µl Lösung 1 und 1µl Lösung 2 : (8316 + 84) ng Cyclooctan
etc.

Cyclooctan dient als interner Standard, d.h. in jeder Probe, ob Standard oder unbekannte Probe befinden sich 8400 ng dieser Substanz, da jede Probe insgesamt 100µl der Lösung 1 enthält (direkt als Lösung 1 zugegeben + Anteil aus Lösung 2).

Speziell bei den durch FID nachzuweisenden Substanzen (VOC) werden für die Kalibrierung die Flächen bzw. Konzentrationen der zu messenden Stoffe zusätzlich auf die Fläche und Konzentration des internen Standards bezogen (Kalibrierkurve : Verhältnis der Flächen gegen Verhältnis der Mengen). Dadurch wird der mögliche Fehler durch einen Probeverlust bei der Analyse automatisch korrigiert.

Die mit ECD nachzuweisenden Substanzen (halogenierte KW) werden nur über die sogenannten externen Standards (d.h. die Kalibrierproben) berechnet. (Kalibrierkurve : Fläche gegen Menge). Hier muss gegebenenfalls eine Korrektur über die Cyclooctan-Fläche nachträglich manuell durchgeführt werden.

4.2 Standard-Kalibrierreihe

Zur Herstellung der Standards nimmt man jeweils eine Injektionsflasche und füllt sie mit dem Inhalt (Aktivkohle und Schaumstoffpfropfen) eines unbenutzten Probenahmeröhrchens. Dann gibt man für den Standard 1 von der Lösung 1 100µl hinein und verschließt sie mit einer Kappe. Für den Standard 2 gibt man zu dem Inhalt des Probenahmeröhrchens in der Ampulle 99,5µl der Lösung 1 und verschließt mit einer Kappe. Durch das Septum der Kappe injiziert man danach mit einer 10µl-Spritze 0,5µl der Lösung 2.
Mit den übrigen Standards 3 bis 9 verfährt man in gleicher Weise nach den in der Tabelle 2 angegebenen Mengen (die Stammlösung für den Standard 9 wird mit einer 25µl-Spritze injiziert).

Tabelle 2: Standardlösungen

Stufe / Standard	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Menge der Lösung 1 (µl)	100	99,5	99	98	97	95	93	90	86
Volumina der Stamm-Kalibrierlösung Lösung 2 (µl)	0	0.5	1	2	3	5	7	10	14

Nach Fertigstellung der Standards werden diese im GC analysiert. Aus den Analyseergebnissen werden die Kalibrierkurven der einzelnen Substanzen erstellt (siehe Kalibrierung).

Die Tabelle 3 enthält die Massenanteile der verschiedenen Kohlenwasserstoffe, Tabelle 4 die Massenanteile der FCKW in den neun Standards.

Tabelle 3: Massenanteile der verschiedenen Kohlenwasserstoffe in den 9 Standards

	Substanzmassen in ng								
Stufe/ Standard	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Isopentan	0	186,0	372,0	744,0	1116,0	1860,0	2604,0	3720,0	5208,0
Pentan	0	126,8	253,6	507,2	760,8	1268,0	1775,2	2536,0	3550,4
Isopren	0	68,0	136,0	272,0	408,0	680,0	952,0	1360,0	1904,0
Methyl2 Pentan	0	131,4	262,8	525,6	788,4	1314,0	1839,6	2628,0	3679,2
MTBE	0	37,0	74,0	148,0	222,0	370,0	518,0	740,0	1036,0
Hexan	0	132,0	264,0	528,0	792,0	1320,0	1848,0	2640,0	3696,0
Benzol	0	87,8	175,6	351,2	526,8	878,0	1229,2	1756,0	2458,4
Heptan	0	68,3	136,6	273,2	409,8	683,0	956,2	1366,0	1912,4
Toluol	0	435,5	871,0	1742,0	2613,0	4355,0	6097,0	8710,0	12194,0
Et-Benzol	0	86,6	173,2	346,4	519,6	866,0	1212,4	1732,0	2424,8
p-Xylol	0	172,0	344,0	688,0	1032,0	1720,0	2408,0	3440,0	4816,0
o-Xylol	0	87,8	175,6	351,2	526,8	878,0	1229,2	1756,0	2458,4

Tabelle 4: Massenanteile (Nanogramm) der FCKW in den Standards 1 bis 9

Stufe/ Standard	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.1.2-Trrichlor-trifluorethan	0	46,80	93,60	187,2	280,8	468,0	655,2	936,0	1310,4
Chloroform	0	14,98	29,96	59,92	89,88	149,80	209,72	299,60	419,44
1,1,1-Trichlor-ethan	0	26,98	53,96	107,92	161,88	269,80	377,72	539,60	755,44
Tetrachlorkoh-lenstoff	0	47,82	95,64	191,3	286,9	478,2	669,5	956,4	1339,0
Trichlorethylen	0	14,66	29,32	58,64	87,96	146,60	205,24	293,20	410,48
Tetrachloretylen	0	32,45	64,90	129,81	194,71	324,52	454,33	649,04	908,66

5. Kalibrierung

Monatlich wird eine neue Stamm-Kalibrierlösung angesetzt und daraus die Reihe der Standards hergestellt. Diese werden anschließend gaschromatisch analysiert, d.h. die Kalibrierkurven werden ermittelt. Die Peak-Flächen der identifizierten Stoffe sind proportional zu ihren Konzentrationen.

Die Kalibrierung wird mit 9 Standardstufen der Kalibrier-Lösung durchgeführt (Interner/externer Standard siehe Tabelle 3 und 4). Weicht ein Kalibrierpunkt extrem von der Kurve ab, ist er nachträglich ungültig zu machen, so dass das Bestimmtheitsmaß optimiert wird. Bei mehreren Ausreißern muss die Kalibrierung wiederholt werden.

Tabelle 5: Retentionszeiten und Kalibrierparameter

Kanal A (FID)

Nr.	Komponente	Retentionszeit (min)	Fenster (+/-min)	Kurven-Typ	durch Nullpunkt
1	Isopentan	4,960	0,25	Quadratic	ja
2	Pentan	5,445	0,25	Quadratic	nein
3	Isopren	5,740	0,30	Quadratic	ja
4	Methyl 2 Pentan	7,650	0,30	Quadratic	ja
5	MTBE	7,890	0,40	Quadratic	ja
6	Hexan	9,230	0,30	Quadratic	ja
7	Benzol	13,435	0,35	Quadratic	nein
8	Heptan	15,830	0,35	Quadratic	ja
9	Toluol	20,150	0,45	Quadratic	nein
10	Et-Benzol	25,382	0,45	Quadratic	ja
11	p-Xylol	25,780	0,45	Quadratic	ja
12	o-Xylol	26,990	0,47	Quadratic	ja
13	Cyclooctan	28,430	0,47	Average RF	nein

Kanal B (ECD)

Nr.	Komponente	Retentionszeit (min)	Fenster (+/-min)	Kurven-Typ	durch Nullpunkt
1	1.1.2-Trichlortrifluorethan	9,903	1,0	Linear	ja
2	Chloroform	14,554	0,50	Linear	ja
3	Trichlorethan	16,530	0,80	Linear	ja
4	Tetrachlorkohlenstoff	17,700	0,90	Quadratic	ja
5	Trichlorethylen	20,030	1,20	Linear	ja
6	Perchlorethylen	26,88	1,30	Linear	ja

Nachdem die Standardproben gemessen sind, werden aus den gemessenen Peak-Flächen und den zugeordneten, vorgegebenen Konzentrationen die Kalibrierkurven erstellt. Dies erfolgt automatisch durch die GC-Steuerungssoftware. Damit wird die sogenannte „Methode“ festgelegt und benannt, die anschließend zur Berechnung der Luftproben mit unbekannter Zusammensetzung herangezogen wird. Die Methode enthält außerdem alle Analysenparameter, u.a. die Retentionszeiten und Integrationsbreiten der einzelnen Substanzen des Messprogramms.

6. Vorbereitung und Durchführung der Analyse

6.1 Probenvorbereitung zur Analyse

Die Anweisungen zur Probenvorbereitung sind genauestens zu beachten und sorgfältigst auszuführen.

1. Eine 100 µl Spritze ist mit Lösung 1 (Benzylalkohol und Cyclooctan) zu füllen, die Nadel ist mit einem Tuch abzuwischen.
2. Das Aktivkohleröhrchen wird im Bereich des Metallsiebes (etwa in der Mitte) mit dem Glasschneider angeritzt und durchgebrochen.
3. Das Metallsieb wird mit der Pinzette entnommen und verworfen.
4. Die Aktivkohle wird in eine Injektionsflasche überführt, indem man die abgebrochene Seite über die Injektionsflasche hält, die Polyethylenkappe der Rückseite, die vorher mit einem Skalpell aufgeschnitten wurde, abzieht und mit der gefüllten Mikroliterspritze die restliche Aktivkohle mit den Schaumstoffpfropfen in die Injektionsflasche drückt. Dabei ist darauf zu achten, dass keine Aktivkohle verschüttet wird.
5. Die 100 µl der Lösung 1 werden hinzugegeben.
6. Die Injektionsflasche wird mit einer Bördelkappe verschlossen (Zange), mit Nummer oder Datum gekennzeichnet und in das Probenmagazin des Dampfraum-Injektors gestellt.

6.2 Geräteeinstellungen

Gasdrücke (aktuelle Einstellung):

Wasserstoff	84 kPa
Brennluft	140 kPa
Stickstoff	120 kPa
Argon/Methan	140 kPa

Tabelle 6: Gerätekonfiguration (Bildschirmdarstellung)

Instrument configuration

Heated zones		Oven	
Injector 1	unheated	Temperature range	15-500 °C
Injector 2	heated	Column max. temp.	320 °C
Detector 1	FID		
Detector 2	ECD		
Auxilliary 1	unheated		
Auxilliary 2	unheated		
carrier gas control		Options	
pressure 1		Automation	HS-101
pressure 2			
pressure units	kPa		
software revision			
CT05AT00			

Parameter für Autosampler (AS) -Programm : Temperaturen und Zeiten der Thermostatisierung und Injektion.

Es wird mit folgenden Einstellungen gearbeitet (Angaben entsprechend Bildschirmanzeige):

page 1 of 3

PROG NO	SAMPLE TEMP (°C)	NEEDLE TEMP (°C)	TRANSFER TEMP (°C)	INJ PER VIAL	THERMOSTAT TIME (min)
1	80	110	110	1	60

page 2 of 3

PROG NO	INCREMENT THERMOSTAT	PRESSURIZATION TIME (min)	INJECT TIME(min)	WITHDRAWAL TIME (min)	NUMBER OF VENTS
1	no	2.0	0.1	0.2	1

page 3 of 3

PROG NO	P/CUT OFF	B/FL ON	B/FL OFF
1	0.0	0.0	0.0

Parameter für Methode

Temperaturprogramm Ofen / Trennsäule / Detektoren:

	1	2	3	
Ofen – Temperatur	35	140	230	°C
Iso Time	10,0	0,0	5,0	min
Ramp Rate	5,0	30,0		°C/min

INJ 2	TEMP	110 °C
DET 1	TEMP	300 °C
DET 2	TEMP	300 °C

Total run time	39.0 min
Equilib time	0.0 min
FID 1 - SENS	high
ECD 2 - %SAT	0,7 bis 1,2
DET-ZERO	on
ACTIVE DET	2

6.3 Durchführung der Analyse

(1) Vorbereitung des Analysenrechners

1. Rechner starten
2. Programm EZChrom Chromatography Data System 6.6 starten
3. Sowohl für die Kalibrierproben als auch die Luftproben wird eine Probenliste (Schedule) angelegt, die die Reihenfolge der Proben festlegt. Damit wird automatisch vom Rechner die Abarbeitung der Proben gesteuert. Jede Probe ist gekennzeichnet durch einen eindeutigen Namen, die benutzte Analysenmethode und den Ort der gespeicherten Chromatogramme.

(2) Starten der Analyse am GC (Erstellen eines Sets)

Die GC-Methode und das Autosampler-Programm (AS) werden durch die Kopplung beider zu einem Set über die Menütasten am GC miteinander verbunden und am GC-Monitor kontrolliert.

1. Auswählen einer Methode
2. Auswählen eines AS-Programms
3. Startposition der ersten Probe
4. Anzahl der Proben
5. Akzeptieren einer Queue (Queue kann mehrere Sets enthalten)
6. Starten der Queue

7. Verfahrenskenngrößen

Die Nachweisgrenzen der gaschromatographischen Analyse betragen 0,2 µg/m³ für jede Komponente (VDI 3482/4).
Nachweisgrenze des ECD: < 0.3 pg Perchlorethylen bei Argon/Methan-Trägergas.

8. Laborinterne Qualitätssicherung

- Einsatz zertifizierter Referenzmaterialien (siehe 2.2, Tabelle Chemikalien).
- Verwendung eines internen Standards (Cyclooctan).
- Monatliche Kalibrierung, d.h. Neuansatz der Stammkalibrierlösung und der Standardlösungen und Aufnahme der Kalibrierkurve.
- Einfügen von Standards in den Analysengang nach jeweils 15 Proben (1 Blindstandard S_1 und zweimal einen der Standards S_2 ...S_9).
- Detaillierte Nachbearbeitung jedes Chromatogrammes (Integrations-Korrekturen)
- Überprüfung der Konzentrationswerte im längerfristigen Verlauf (Ursache von Sprüngen klären und korrigieren).

9. Datenbehandlung

- Abspeichern der Rohdaten, Sicherung auf externem Datenträger
- Berechnung der Konzentrationen aus den Peak-Flächen
- Überprüfung und Nachbearbeitung der integrierten Chromatogramme (Integrationszeitpunkte) ggf. Neuberechnung
- Abspeichern der korrigierten Chromatogramme
- Übertragung der Konzentrationen in Excel-Arbeitsblätter
- Verrechnung des Luftdurchsatzes
- Auflistung und grafische Darstellung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten

10. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung

- Kontrolle der GC-Betriebsdaten (Gasdrücke, Temperaturen, ECD) bei jeder Analyse
- Dichtigkeitstests nach Flaschenwechsel

- Funktionstest des Dampfraum-Injektors (Transportmechanik) mind. 1x jährlich
- Funktionstest des GC mit Einzelproben (Standards) vor Erstellen einer Kalibrierreihe, monatlich
- Wartung des Probengebers, Überprüfung und Wechsel von Dichtungen, mind. 1x jährlich
- Kontrolle der ECD-Reinheit und gegebenenfalls Reinigung, monatlich

Die durchgeführten Wartungsarbeiten und Reparaturen sind im Gerätehandbuch zu dokumentieren.

Achtung :

- Beim Umgang mit dem ECD sind die Bestimmungen der Strahlenschutzverordnung zu beachten
- Die Probenvorbereitung ist unter Anwendung der erforderlichen Schutzmittel (Schutzhandschuhe, Schutzbrille, Kittel) unter einem Abzug durchzuführen.

11. Literatur

1 Kaiser, R.E.: Chromatographie in der Gasphase, Bibliographisches Institut, Mannheim - Wien - Zürich, 1973

2 Schomburg, G.: Gaschromatographie, Chemie, Weinheim 1977

3 Kolb, Bruno: Headspace Gaschromatography, Perkin Elmer, Überlingen 1992

4 VDI-Richtlinie 3482/1: Organische Verbindungen, Grundlagen der Gaschromatographie, 02.86

5 VDI-Richtlinie 3482/2: Aliphatische Kohlenwasserstoffe, Momentprobenahme, Gaschromatographie, 02.79

6 VDI-Richtlinie 3482/3: Aromatische Kohlenwasserstoffe, Momentprobenahme, Gaschromatographie, 02.79

7 VDI-Richtlinie 3482/4: Organische Verbindungen, Probenahme mit Aktivkohle, Gaschromatographie mit Kapillarsäulen, 11.84

8 VDI-Richtlinie 3482/5: Aromatische Kohlenwasserstoffe, Probenahme mit Aktivkohle, Gaschromatographie, 11.84

9 VDI-Richtlinie 3483/1: Summe organischer Verbindungen, Flammenionisationsdetektor, Grundlagen, 12.79

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
R. Junek	*Nov. 03*	*Dr. H. Werner*		

3.3.4a Standardbetriebsanweisung für die Kanisterprobenahme zur Analyse flüchtiger Kohlenwasserstoffe (VOC)

1. Grundlage der Probenahme

Die Beprobung zur Analyse flüchtiger Kohlenwasserstoffe (VOC: volatile organic compounds) erfolgt gegenwärtig an 5 Messstellen des Umweltbundesamtes. Die Proben werden zentral an der Messstelle Schmücke analysiert.

Bei der Probenahme wird die zu analysierende Probenluft aus dem zentralen Luftansaugstutzen der Messstelle entnommen und über eine Pumpe in den evakuierten Edelstahlkanister mit einem Überdruck von ca. 20 psi gedrückt (1 psi = 68,95 mbar, 20 psi = 1,379 bar) gepresst.

2. Geräte für die Probenahme

- VA4-Edelstahlkanister, einschließlich Absperrventil und Blindstopfen
  Inhalt: 1,85 Liter (runde oder ovale Form)
- Transportbehälter zum Versand der Edelstahlkanister.
  passend für 2 Stück Edelstahlkanister
- Air Pump Ultra Clean, Spannung: 12V DC mit Netzteil
- Manometer
- Toggle-Ventil (Ein – Aus – Ventil)
- Swagelok-Verbindungen
- Teflonschlauch

3. Aufbau des Probenahmesystems

Die Pumpe ist direkt mit dem Luftansaugstutzen verbunden. Hinter der Pumpe sind über eine Kreuzverschraubung ein Manometer und ein Überdruckablassventil angeschlossen. Der vierte Abgang der Kreuzverschraubung dient als Anschluss für den Edelstahlkanister. Befindet sich an diesem Abgang kein Edelstahlkanister, ist er mit einem Blindstopfen zu verschließen. Über das Überdruckablassventil werden der Edelstahlkanister und die Schlauchverbindungen vor Beginn der Probenahme gespült.

Als Material für die Verschlauchung sind ausschließlich Edelstahl oder Teflon zu verwenden.

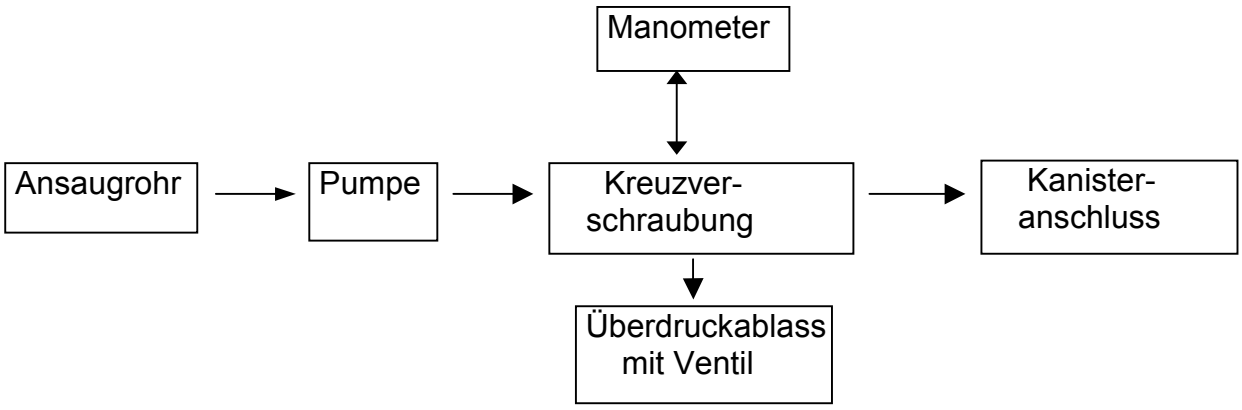


Abb. 1: Anordnung der Geräte und Armaturen zur Probenahme (Blockschema)

4. Probenahmevorbereitung

Die Edelstahlkanister werden in einer speziellen Reinigungsanlage an der Messstelle Schmücke gereinigt und evakuiert. Danach werden die Edelstahlkanister (2 Kanister je Kanisterbehälter) im verschlossenen evakuierten Zustand an die für die Probenahme vorgesehenen Messstellen verschickt.

5. Durchführung der Probenahme

Der unter Vakuum stehenden Edelstahlkanister ist nach Entfernen der Swagelok-Verschlusskappe am vorgesehenen Kanisteranschluss der Armatur anzubringen. Beim Schließen der Swagelok-Verbindung ist nach leichtem Anziehen mit Hand- und Fingerkraft eine abschließende 20 bis 30 Grad Umdrehung erforderlich und ausreichend.

Die Pumpe wird bei geschlossenem Edelstahlkanister eingeschaltet. Der entstehende Überdruck wird durch kurzes Öffnen des Ventils B am Überdruckablass (siehe Abb. 2) entspannt. Dieser Vorgang wird zur Spülung der Anschlussarmatur und Schlauchverbindungen mindestens 10mal wiederholt. Es ist dabei darauf zu achten, dass der Messbereich des Manometers nicht überschritten wird.

Nach der Spülung der Schlauchverbindungen und der Armatur ist der Edelstahlkanister zu spülen: Das Ventil A wird langsam und vorsichtig geöffnet, um einen Defekt des Manometers zu verhindern. Ist ein Druck von ca. 15psi (ca 1000mbar) er-

reicht (am Manometer ablesen), wird bei laufender Pumpe das Ventil B am Überdruckablass so lange geöffnet bis der Edelstahlkanister wieder entspannt ist (Manometeranzeige geht auf „0“ zurück). Zur Spülung des Edelstahlkanisters ist dieser Vorgang mindestens 5mal zu wiederholen.

Nach diesem Spülvorgang wird der Edelstahlkanister befüllt. Ist ein Enddruck von ca. 20psi erreicht, wird der Kanister verschlossen. Auch hierbei ist nur Hand- und Fingerkraft einzusetzen.

Die Pumpe ist auszuschalten, und der Edelstahlkanister ist vom Kanisteranschluss zu trennen. Danach ist der Kanisteranschluss mit einem Blindstopfen zu verschließen.
Auf den Edelstahlkanister ist die Verschlusskappe aufzusetzen.

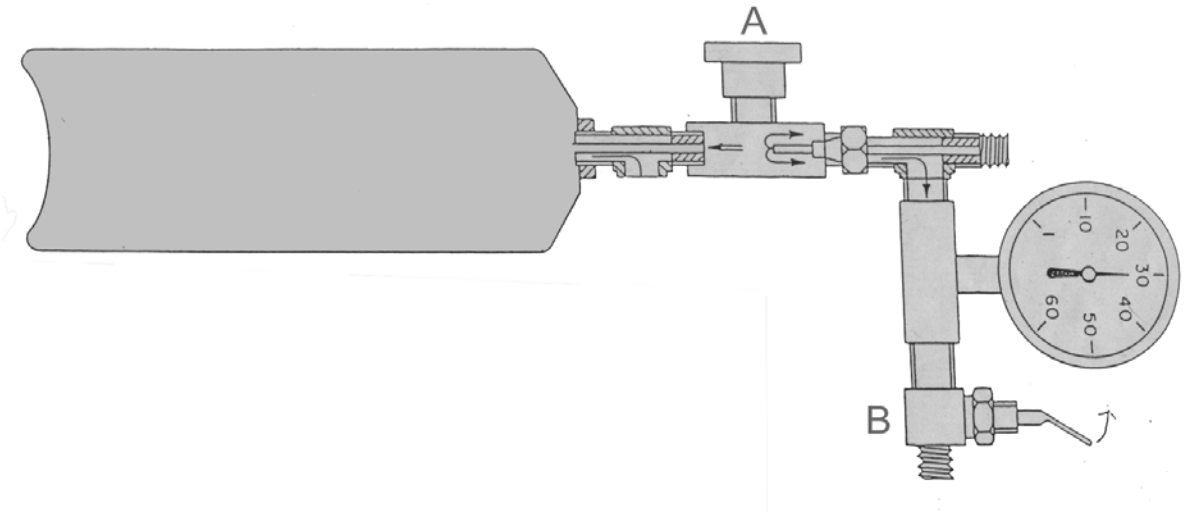


Abb. 2: Probenahmeapparatur

6. Beschriftung des Etikettes

Das Etikett zur Aufnahme der Probenahmedaten wird von der Messstelle Schmücke auf dem Edelstahlkanister aufgebracht. Zur Beschriftung des Etikettes ist ausschließlich ein Bleistift zu verwenden.

Auf dem Etikett sind Datum, Temperatur in °C, Bewölkung in Achteln, Windrichtung in Windsektoren, Windgeschwindigkeit in m/s, Niederschlag und Sonne zu vermerken. Bei Niederschlag und Sonne genügt ein Ankreuzen für Vorhandensein bzw. ein Strich für Nichtvorhandensein. Es kann auch mit „ja“ oder „nein“ dokumentiert werden. Das Nichtausfüllen für Nichtvorhandensein ist dagegen nicht zulässig.
Sollte es während der Probenahme zu nicht vorhersehbaren Zwischenfällen kommen, ist dies auf dem Etikett zu vermerken. Erforderlichenfalls ist eine entsprechende Notiz beizulegen.
Die Eintragungen sind vom Probennehmer durch Signum zu bestätigen

7. Probenahmezeit

Die Probenahme ist um 12Uhr GMT zweimal wöchentlich, jeweils am Montag und Donnerstag, durchzuführen. Sie ist auch an Feiertagen, die auf diese Wochentage fallen, zu gewährleisten.

8. Aufbewahrung der Proben

An die befüllten Edelstahlkanister sind keine besonderen Lagerbedingungen geknüpft. Sie können bei Zimmertemperatur aufbewahrt werden.
Das Gleiche gilt auch für die evakuierten Edelstahlkanister, diese können bis zu ihrem Einsatz im Transportbehälter bei Zimmertemperatur gelagert werden.

9. Versand der Proben

Jeweils zwei befüllte Edelstahlkanister sind in dem entsprechenden Kanisterbehälter umgehend an die Messstelle Schmücke zu senden. Die Versendung erfolgt normal per Post (keine Gefahrstoffsendung).

Jeder Edelstahlkanister und jeder Kanisterbehälter ist nummeriert. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass das Set „Kanisterbehälter und 2 Edelstahlkanister“ in der Zusammenstellung, wie es von der Messstelle Schmücke geliefert wurde, beibehalten wird. Ein Vertauschen der Edelstahlkanister bzw. Kanisterbehälter ist zu vermeiden.

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
Rita Junek	*Jan. 04*	*Dr. H. Werner*		

3.3.4b Standardbetriebsanweisung für die gaschromatographische Analyse leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe (VOC) in der Außenluft nach Kanisterprobenahme

1. Grundlagen des Verfahrens

Bei der gaschromatographischen Analyse wird das Phänomen genutzt, dass unterschiedliche Gaskomponenten für das Durchströmen einer sogenannten Trennsäule unterschiedliche Zeiten benötigen und somit hinter der Trennsäule durch einen Detektor zeitlich versetzt und damit selektiv nachgewiesen werden können.

Die Bestimmung von flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (C_2 – C_8) erfolgt qualitativ und quantitativ mittels Kapillargaschromatographie.
Die im Kanister gezogene Luftprobe wird unter Kühlung auf einem Adsorptionsrohr angereichert. Die Komponenten werden thermisch desorbiert und nach Fokussierung in der Kühlfalle auf die Säule überführt, wo auf Grund ihrer unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften (Polarität und Siedepunkt) das Gemisch getrennt wird. Die quantitative Analyse der Kohlenwasserstoffe erfolgt mit einem Flammenionisationsdetektor. Die qualitative Zuordnung wird über die Retentionszeiten vorgenommen, die zuvor durch die Analyse einer Standardprobe ermittelt werden.

2. Geräte und Chemikalien

2.1 Geräte

VOC-Gaschromatograph „VOC-Air“ der Firma Chrompack bestehend aus:

- Auto-TCT (automatische Aufgabeeinheit) mit
  - Adsorptionsrohr gefüllt mit Carbotrap C, Carbotrap und Carbosieve SIII, Kat. Nr.: CP 16097)
  - Cold Trap , Plot Fused Silica Poraplot U, 0,53mm Innendurchmesser, Kat. Nr.: 16283)
  - Pump unit
  - Sample Selector (Probengeber)
  - Trockeneinheit
- Gaschromatographieeinheit mit
  - GC-Ofen
  - Plot Fused Silica-Säule mit 0,32mm Innendurchmesser, 50m Länge, Coating AL_2O_3 / KCl (Kat.Nr.: CP 7515)
  - Flammenionisationsdetektor (FID)
  - Gasversorgungseinheit
- PC mit Chromatographie-Auswertungs-Software (Maestro) und Drucker

2.2 Laborgeräte und -materialien

- Kühlmittelbehälter, Dewargefäß für 150 Liter flüssigen Stickstoff
- Glasröhrchen (TCT-Tubes Kat.Nr.: 16250)
- Spitzpinzette
- Pulverlöffel
- Wolle-Extraktor
- Dünne Bürste oder Pfeifenreiniger
- Gummidruckball
- Trockenofen

2.2 Betriebsmittel

- Helium 5.0 als Trägergas
- Stickstoff 5.0 als Spülgas und für FID
- Wasserstoff 5.0 für FID
- gereinigte kohlenwasserstofffreie Luft für FID
- NPL-Standard, Mischung von 30 Kohlenwasserstoffen für Spurenkonzentrati onen in Stickstoff (National Physical Laboratory, Teddington Middlesex, UK)
- Flüssig-Stickstoff als Kühlmittel

2.3 Chemikalien

- Magnesiumperchlorat-hydrat
- Natriumhydroxid, granuliert
- Glaswolle
-

2.4 Anordnung der Geräte

Die Anordnung der Geräte ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Verbindungen dürfen nur aus GC-geeignetem Edelstahlrohr oder aus Tubing-Teflon bestehen. Das Dewargefäss ist über eine isolierte Zuleitung mit Schnellkupplung zu verbinden.

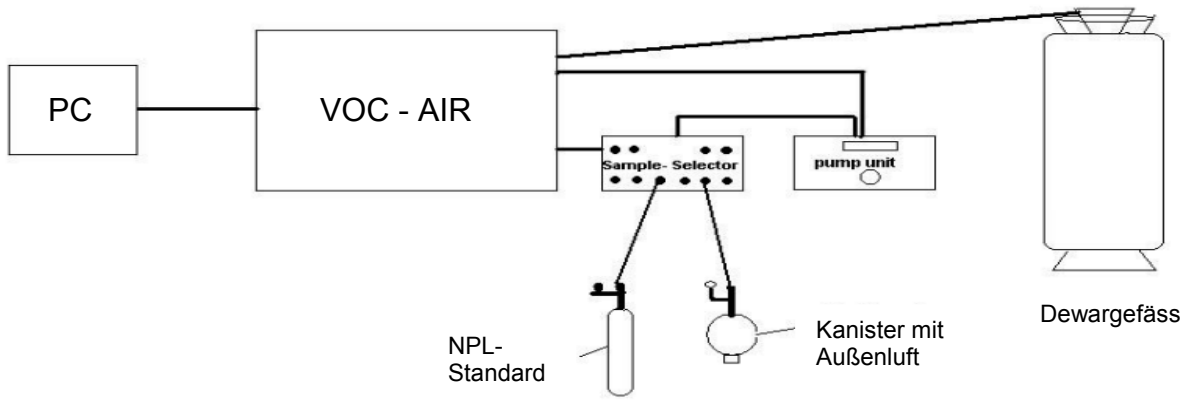


Abb. 1 Schematischer Aufbau des Analysenmessplatzes

3. Probenahme

Zweimal wöchentlich werden an den Messstellen Brotjacklriegel, Schmücke, Waldhof, Zingst und Zugspitze Außenluftproben in 1,8l Edelstahlkanister gezogen. Siehe hierzu QS-Handbuch, Kapitel 3.3.4.a.Die beprobten Edelstahlkanister werden zur Analyse an die Messstelle Schmücke geschickt. .

4. Arbeitszyklus und gaschromatographische Parameter des „VOC-AIR“

Der gaschromatographische Arbeitszyklus besteht im wesentlichen aus der Probenaufgabe, der Adsorption, der thermischen Desorption, der Anreicherung und der Überführung in die Trennsäule. Das Gerät bearbeitet gleichzeitig 2 Proben. Während die eine Probe auf die Trennsäule gegeben und analysiert wird, beginnt bereits die Aufgabe der nächsten Probe. (Siehe Abb. 2)

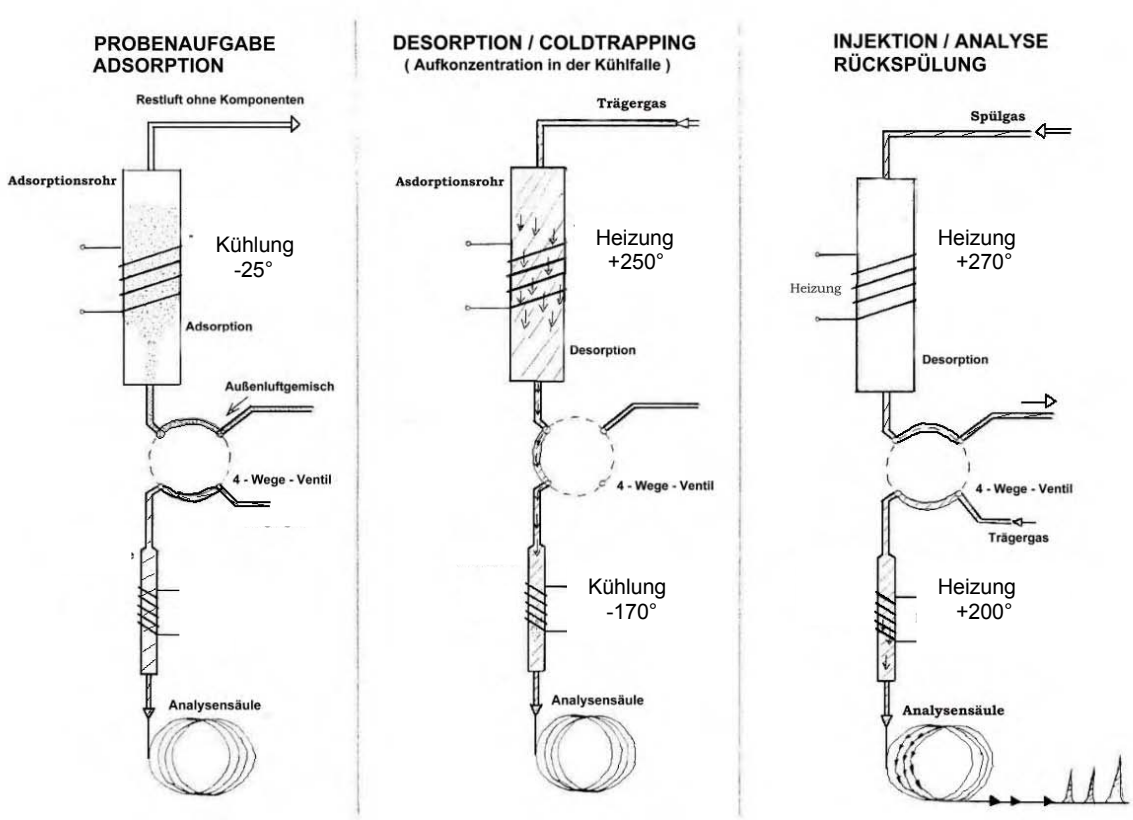


Abb. 2: Arbeitsweise des VOC-Air-Gaschromatographen

4.1 Programmstufen

Folgende Arbeitsgänge werden mit ihren spezifischen Parametern durchlaufen:

4.1.1 Rückspülung

Backflush erfolgt 12 Minuten lang. Die Temperatur des Adsorptionsrohres beträgt dabei 270°C.

4.1.2 Probenaufgabe

Die Proben werden mit Überdruck aus einem Edelstahlkanister bzw. aus Gasflaschen angeboten. Mittels Pumpe wird die Probe auf das auf –25°C gekühlte Adsorptionsrohr gezogen. Der Massenflussregler begrenzt dabei den Probenvolumenstrom auf 25ml/min. Bei einer Dauer von 20 Minuten ergibt sich somit ein Probenvolumen von 500ml.

4.1.3 Spülung

Das Adsorptionsrohr (Temperatur noch -25°C) wird entgegen der Flussrichtung der Probenaufgabe 1 min mit Trägergas gespült.

4.1.4 Desorption / Fokussierung

Das Adsorptionsrohr wird auf 250°C geheizt. Das Trägergas (Helium 5.0) treibt die Komponenten, entgegen der Flussrichtung der Probenaufgabe in die Goldtrap-Kühlfalle. Hier kommt es bei einer Kühlfallentemperatur von -170°C zu einer Fokussierung der Komponenten.

4.1.5 Injektion

Die Kühlfalle wird 7 Minuten auf 200°C aufgeheizt und die Kohlenwasserstoffe werden durch das Trägergas auf die analytische Trennsäule überführt.

4.2 Temperaturprogramm des GC-Ofens

Die Starttemperatur beträgt 50°C, dann wird mit 5 K/min auf 75 °C, danach mit 10 K/min auf 125°C, anschließend mit 15 K/min auf 200°C geheizt. Die isotherme Endperiode wird nach 15 Minuten erreicht. Die Endtemperatur von 200°C wird 55 Minuten beibehalten.

4.3 Weitere gaschromatische Parameter

Injektortemperatur: 175°C
Detektortemperatur: 250°C
Ventiltemperatur: 150°C

4.4 Programmabläufe

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Programmabläufe für die verschiedenen Analysenzyklen.

A) Programmablauf für Proben aus dem Edelstahlkanister, für angesaugte Außenluft und für den 500ml-Standard (Zyklusdauer 120min)

Stufe	Programm	Aktivität
Stufe 0	Start	Die Kontrolleinheit stellt alle Temperaturen auf Sollwert ein und das Probenahmesystem wartet startbereit.
Stufe 1	Rückspülung / Injektion	Die Goldtrap-Kühlfalle mit der Probe wird sehr schnell auf 200°C aufgeheizt, die Komponenten werden auf die Säule injiziert. Gleichzeitig wird das Adsorptionsrohr rückgespült und für die nächste Probenaufgabe vorbereitet. Dauer 26 min.
Stufe 2	Wartephase	Diese Stufe erlaubt die Abstimmung der GC-Analysenzeit mit dem Probenaufgabezyklus. Die Wartezeit beträgt 59 Minuten.
Stufe 3	Vorkühlung Absorptionsrohr	Das Adsorptionsrohr wird innerhalb von 6 min mit flüssigem Stickstoff auf -25°C gekühlt.
Stufe 4	Probenaufgabe	Die Temperatur von -25°C des Adsorptionsrohres wird beibehalten und die Probe wird auf das Adsorptionsrohr gezogen. Die Probensammelzeit beträgt 20 Minuten, die letzten 2 Minuten enden in Stufe 5.
Stufe 5	Vorkühlung der Goldtrap-Kühlfalle	Während der Endphase der Probensammelzeit wird die Goldtrap-Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff innerhalb von 2 Minuten auf -170°C gekühlt.
Stufe 6	Spülung	Das Adsorptionsrohr wird bei einer Temperatur von -25°C eine Minute mit Trägergas gespült.
Stufe 7	Desorption / Fokussierung	Das Adsorptionsrohr wird auf 250°C erhitzt, wobei die Komponenten im Trägergasstrom entgegen der Beladungsrichtung in die Goldtrap-Kühlfalle (-170°C) überführt und dort aufkonzentriert werden. Dauer 8 Minuten.
Weiter mit Stufe 1		Alle Programmstufen laufen zeitprogrammiert nacheinander ab. Der Zyklus kann beliebig oft automatisch wiederholt werden.

B) Programmablauf für den 50ml-Standard (Zyklusdauer 120 min)

Stufe	Programm	Aktivität
Stufe 0	Start	Die Kontrolleinheit stellt alle Temperaturen auf Sollwert ein und das Probenahme system wartet startbereit.
Stufe 1	Rückspülung / Injektion	Die Goldtrap-Kühlfalle mit der Probe wird sehr schnell auf 200°C aufgeheizt und die Komponenten werden auf die Säule injiziert. Gleichzeitig wird das Adsorptionsrohr rückgespült und für die nächste Probenaufgabe vorbereitet. Dauer 26 Minuten
Stufe 2	Wartephase	Diese Stufe erlaubt die Abstimmung der GC-Analysenzeit mit dem Probenaufgabezyklus. Die Wartezeit beträgt 74 Minuten.
Stufe 3	Vorkühlung Adsorptionsrohr	Das Adsorptionsrohr wird innerhalb von 6 Minuten mit flüssigem Stickstoff auf -25°C gekühlt.
Stufe 4	Probenaufgabe	Die Temperatur von -25°C des Adsorptionsrohres wird beibehalten und die Probe wird auf das Adsorptionsrohr gezogen. Die Probensammelzeit beträgt 5 Minuten, die letzten 2 Minuten enden in Stufe 5.
Stufe 5	Vorkühlung der Goldtrap-Kühlfalle	Während der Endphase der Probesammelzeit wird die Kältefalle mit flüssigem Stickstoff innerhalb von 2 Minuten auf -170°C vorgekühlt.
Stufe 6	Spülung	Das Adsorptionsrohr wird bei einer Temperatur von -25°C eine Minute mit Trägergas gespült.
Stufe 7	Desorption / Fokussierung	Das Adsorptionsrohr wird auf 250°C erhitzt, wobei die Komponenten im Trägergasstrom entgegen der Beladungsrichtung in die Goldtrap-Kühlfalle (-170°C) überführt und dort aufkonzentriert werden. Dauer 8 Minuten.
Weiter mit Stufe 1		Alle Programmstufen laufen zeitprogrammiert nacheinander ab. Der Zyklus kann beliebig oft automatisch wiederholt werden.

C) Programmablauf für Helium blank und zur Überprüfung der gereinigten Kanister (Zyklusdauer 60 min)

Stufe	Programm	Aktivität
Stufe 0	Start	Die Kontrolleinheit stellt alle Temperaturen auf Sollwert ein und das Probenahmesystem wartet startbereit.
Stufe 1	Rückspülung / Injektion	Die Goldtrap-Kühlfalle mit der Probe wird sehr schnell auf 200°C aufgeheizt und die Komponenten werden auf die Säule injiziert. Gleichzeitig wird das Adsorptionsrohr rückgespült (Temperatur 270°C) und für die nächste Probenaufgabe vorbereitet. Dauer 20 Minuten.
Stufe 2	Wartephase	Diese Stufe erlaubt die Abstimmung der GC-Analysenzeit mit dem Probenaufgabezyklus. Die Wartezeit beträgt 11 Minuten.
Stufe 3	Vorkühlung Absorptionsrohr	Das Adsorptionsrohr wird innerhalb von 3 Minuten mit flüssigem Stickstoff auf -25°C gekühlt.
Stufe 4	Probenaufgabe	Die Temperatur von -25°C des Adsorptionsrohres wird beibehalten, und die Probe wird auf das Adsorptionsrohr gezogen. Die Probensammelzeit beträgt 20 Minuten, die letzten 2 Minuten enden in Stufe 5.
Stufe 5	Vorkühlung der Goldtrap-Kühlfalle	Während der Endphase der Probesammelzeit wird die Kältefalle mit flüssigem Stickstoff innerhalb von 2 Minuten auf -170°C vorgekühlt.
Stufe 6	Spülung	entfällt
Stufe 7	Desorption / Fokussierung	Das Adsorptionsrohr wird auf 250°C erhitzt, wobei die Komponenten im Trägergasstrom entgegen der Beladungsrichtung in die Kältefalle (-170°C) überführt und dort aufkonzentriert werden. Dauer 6 Minuten.
Weiter mit Stufe 1		Alle Programmstufen laufen zeitprogrammiert nacheinander ab. Der Zyklus kann beliebig oft automatisch wiederholt werden.

4.5 Außerbetriebnahme des "VOC-AIR"

Der Gaschromatograph sollte nur ausgeschaltet werden, wenn er mehrere Wochen nicht benutzt wird. Die hierfür durchzuführende Prozedur ist im Gerätehandbuch, Kapitel 6-26 /1/ beschrieben. Bei sonstigem Nichtbenutzen (z.B. Arbeitszeitende) des Gaschromatographen ist der „Stand-by – Betrieb“ einzustellen und die Zuleitung zum Flüssig-Stickstoff zu unterbrechen. Dabei bleiben die Temperaturen und die Gasflüsse auf den Werten der Solleinstellungen. Mit dieser Fahrweise des Gaschromatographen vermeidet man das zeitaufwändige Anfahren; außerdem wird die Säule ständig mit Trägergas gespült.

5. Durchführung der Analyse

5.1 Zu analysierende Proben

Folgende Proben sind zu analysieren:
- Außenluftprobe im Edelstahlkanister
- Direkt angesaugte Außenluft
- NPL-Standard (500ml)
- NPL-Standard (50ml)
- Helium blank
- Helium 5.0 zur Überprüfung der gereinigten Edelstahlkanister

5.1.1 Außenluftprobe aus dem Edelstahlkanister

Die Außenluftproben werden in die 1,8 l Edelstahlkanister gezogen. (Siehe Abschnitt 3: Probenahme).

5.1.2 Direkt angesaugte Außenluft

An der Messstelle Schmücke wird zusätzlich zu den Kanisterproben direkt angesaugte Außenluft analysiert. Dabei wird dem „VOC-AIR“ über eine Edelstahlleitung 24 Stunden lang (im 2-Stunden-Rhythmus) Außenluft vom Ansaugstutzen zugeführt. Dieses Außenluft-Tagesprofil wird jeweils von Donnerstags 12:00 Uhr UTC bis Freitags 13:00Uhr UTC analysiert. Hierfür gelten die gleichen Analyseparameter wie für die Kanister-Außenluftproben.

5.1.3 NPL-Standard

Der NPL-Standard dient der Überprüfung des Gaschromatographen. 1x monatlich erfolgt ein Analysenlauf mit einem Probenvolumen von 500ml zur Überprüfung des Responsefaktors. 1x wöchentlich erfolgt eine Analyse mit einem Probenvolumen von 50ml zur Überprüfung der Peakflächen der einzelnen Komponenten.

5.1.4 Helium blank

Ca. alle drei Wochen ist das gaschromatographische System auf Kontaminationen zu prüfen. Hierbei wird das Probenvolumen auf „0“ gesetzt, so dass lediglich das Trägergas durch das System fließt.

5.1.5 Gereinigte Edelstahlkanister

Die gereinigten Edelstahlkanister werden nach jedem 4. Einsatz auf ihre Sauberkeit überprüft. Hierzu werden sie mit Helium 6.0 gefüllt und analysiert. Genaue Handhabungen zur Reinigung der Edelstahlkanister sind im QS-Handbuch, Kapitel 3.3.4.c, nachzulesen.

5.2 Analysenspektrum

Entsprechend EMEP-Messprogramm sind die Konzentrationen folgender leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe zwischen C_2 und C_8 in der Maßeinheit ppb zu bestimmen:

Ethan	i-Buten	Isopren
Ethen	cis-2-Buten	n-Hexan
Propan	i-Pentan	n-Heptan
Propen	n-Pentan	Benzol
Ethin	Butadien-1,3	Toluol
i-Butan	trans-2-Penten	Ethylbenzol
n-Butan	cis-2-Penten	m/p-Xylol
trans-2-Buten	2-Methylpentan	o-Xylol
1-Buten	3-Methylpentan	

Sarüber hinaus werden die Pentene (trans-2-Penten, 2-Methyl-2-Buten, 1-Penten, 2-Methyl-1-Buten, cis-2-Penten) als Gruppe erfasst.

5.3 Start der Analyse

Die zu analysierende Probe (Edelstahlkanister, Edelstahlleitung für angesaugte Außenluft, bzw. Standard-Gasflasche) wird mit dem Sample-Selector verbunden und der entsprechende Ausgang angewählt. Die Verbindung darf nur mit GC-geeignetem Edelstahlrohr bzw. mit Tubing-Teflon erfolgen.

Die Kühlmittelversorgung ist zu öffnen. Das Dewar-Gefäß wird über die Schnellkupplung mit der Zuleitung verbunden und der Entnahmehahn geöffnet. Wenn die Entnahmearmatur des Stickstoffbehälters zwischen den Analysen nicht abtaut, sind die Verschraubungen und das Ventil auf Undichtigkeit zu prüfen. Das Sicherheitsdatenblatt zum Flüssig-Stickstoff ist zu beachten.

Nach Drücken der Taste „Start“ am Gaschromatographen wird das Analysenzeitprogramm mit den eingegebenen Parametern gestartet. Die Steuerung der einzelnen Stufen erfolgt automatisch über die Steuerelektronik des Gaschromatographen. Der Zyklus wird automatisch so oft wiederholt bis manuell der Schalter „Stop“ an der Bedieneinheit des Gaschromatographen gedrückt wird.

5.4 Analysenlauf

Nach Anschalten des Computers ist unter Windows das Programm „Maestro 2.3“ aufzurufen. Für die laufende Probe ist ein Batch (Abfolge der Analyse) einzurichten, um die Analysendaten aufzuzeichnen. Genauere Handhabungen sind im Benutzerhandbuch „Maestro-Chromatographie-Datensystem“ /4/ nachzuschlagen.

Während die Probenaufgabe zum größten Teil automatisch abläuft, ist die Analyse manuell, also nichtautomatisch, durchzuführen. Je nach der zu analysierenden Probe sind die entsprechenden Programmstufen am „VOC-AIR“ einzustellen (siehe Punkt 4.4).

Am PC ist der Batch, der die Analyse verwaltet, zu starten. Die Software veranlasst den Analysenstart des Gaschromatographen und zeichnet das Chromatogramm auf. Die Software integriert das Chromatogramm mit den Vorgaben der Integrationstabelle und wertet die Peaks aus.
Die Peaks werden über ihre Retentionszeit identifiziert. Da es sich hier um eine sehr empfindliche und komplexe Analysentechnik handelt und sich die Retentionszeiten der Peaks ändern, ist die Computerauswertung nur als ein Vorschlag anzusehen. Bei jedem einzelnem Peak ist zu prüfen, ob er der richtigen Komponente zugeordnet ist. Anhand ihrer Stellung innerhalb der Peakgruppen eines Chromatogramms kann man die Komponenten sicher identifizieren. Ist im Einzelfall dennoch nicht klar erkennbar, um welchen Peak es sich handelt, muss die Bestimmung durch Vergleich mit dem Standardpeak (Übereinanderlegen beider Chromatogramme) erfolgen.
Besonders wichtig ist es auch, bei **jedem** Peak durch Sichtung der Integrationsmarker und der eingezeichneten Basislinie die Plausibilität der Integration zu prüfen. Die Basislinie kann manuell angelegt werden, gegebenenfalls ist die Integrationsmetho-

de zu ändern. Genauere Handhabungen sind im Benutzerhandbuch /4/ nachzuschlagen.
Die Chromatogramme und ihre Berechnungen werden als Report abgelegt.
Ein Beispiel für eine Analyse aus einem Edelstahlkanister ist in Anlage 1 gezeigt.

6. Qualitätssicherung

Die Qualitätssicherung beinhaltet die Kalibrierung mittels NPL-Standard mit den gleichen Probenahmeparametern wie bei der Analyse der Außenluftproben (Probenahmevolumen 500ml). Des weiteren umfasst die Qualitätssicherung die Analyse des NPL-Standards mit einem Probevolumen von 50 ml zur Überwachung des Detektorgrundsignals sowie die Teilnahme an Ringversuchen.

6.1 Kalibrierung mit NPL-Standard 500ml

Die Kalibrierung erfolgt mit externen Standards. Durch die Linearität des Detektors genügt eine Ein-Punkt-Überprüfung der Kalibrierfunktion zur Bestimmung der Responsefaktoren.
Monatlich ist eine Analyse des NPL-Standards durchzuführen. Nach Eingabe der Standardkomponenten mit ihren bekannten Konzentrationen in den Batch wird ein Kalibrier-Analysenlauf durchgeführt. Mit dem entsprechenden Level in der Peaktabelle der zu kalibrierenden Methode wird der Responsefaktor nach folgender Formel berechnet:

Peakfläche / Konzentration = Responsefaktor

Die Programmstufeneinstellung des „VOC-Air“ wird genauso gewählt wie bei den zu analysierenden Außenluftproben (siehe Abschnitt 4.4).
Da sicher gestellt ist, dass das Analysensystem für alle Komponenten quantitativ arbeitet, wird das Verfahren des relativen Kohlenstoffresponsefaktors angewendet. Als Bezugskomponente wird n-Butan verwendet. Der für n-Butan ermittelte Responsefaktor wird auf Response / C-Atom umgerechnet. Der Wert Response / C-Atom multipliziert mit der C-Zahl der Komponente ergibt dann den relativen Responsefaktor für diese Komponente. Dieser relative Responsefaktor wird als manueller Responsefaktor unter „Review Calibration Curve“ im PC-Programm eingetragen. Damit werden die Konzentrationen nach der Formel

Peakfläche / manueller Responsefaktor = Konzentration

berechnet.

Die Abweichung des für n-Butan von Monat zu Monat ermittelten Responsewertes sollte gegenüber dem ermittelten n-Butan-Responsewert der Standardflasche unter 5% liegen. Ist die Abweichung höher, müssen die Responsefaktoren neu eingegeben und die Ursache für die Abweichung untersucht werden.

Da eine Mehrfachbestimmung die Genauigkeit erhöht, werden zur Bestimmung des n-Butan-Responsefaktors drei Analysenläufe durchgeführt und der Responsefaktor über die 3 Analysen gemittelt.

Die Chromatogramme mit den Auswertungen sind dokumentarisch abzulegen. Weiterhin werden in einer Excel-Datei der n-Butan-Responsefaktor sowie die Responsefaktoren aller Komponenten ausgewertet und auf ihre Größenverhältnisse zueinander verglichen. Abweichungen weisen auf Fehler im gaschromatographischen System hin.
Ein Beispiel für eine Analyse mit einem 500ml-Standard ist in Anlage 2 gezeigt.

6.2 Kalibrierung mit NPL-Standard 50ml

Zum Vergleich der Peakflächen jeder Komponente wird wöchentlich eine NPL-Standard-Analyse mit einem Probenahmevolumen von 50ml durchgeführt. Alle anderen Probenahmeparameter werden genauso gewählt wie bei den zu analysierenden Außenluftproben. Die entsprechenden Programmstufen (siehe Punkt 4.4) sind einzustellen.
Die Peakflächen des 50ml NPL-Standard werden in einer Excel-Datei auf Konzentrationsänderungen und auf das Verhältnis der Peakflächen aller Komponenten zur Peakfläche von n-Butan ausgewertet.

6.3 Detektorgrundsignal

Ändert sich das Grundsignal des Detektors im Laufe der Zeit, so ist dies ein Alarmsignal , das auf eine Veränderung des linearen Bereiches hindeutet.
Das Detektorgrundsignal ist täglich im Menü des Gaschromatographen abzulesen und zu dokumentieren. Dazu wird das Detektorgrundsignal graphisch dargestellt, dies lässt Veränderungen schneller erkennen.

6.4 Ringversuche

Im Rahmen von EMEP befinden sich Ringversuche in Vorbereitung. Unregelmäßig stattfindende Ringversuche mit anderen Institutionen (GAW, Staatliche Umweltbetriebsgesellschaft Radebeul) werden wahrgenommen.

7. Wartung

Die Wartungsarbeiten umfassen das Wechseln des Trockenröhrchens, das Nachmessen der Gasflüsse, das Ausheizen der Säule, die Kontrolle auf Kontaminationen und die Leckageprüfung der Standardflasche.
Die Anwesenheit aller zu erwartenden Peaks , die Stabilität und Regelmäßigkeit der Basislinie und die Peakform sind täglich zu beobachten, um mögliche Störungen rechtzeitig zu erkennen.
Darüber hinaus sind täglich alle Systemanzeigen zu prüfen: Gasdrucke, Temperaturen, Höhe des Detektorgrundsignals, Fehlermeldungen.

7.1 Wechsel des Trockenröhrchens

Vor der Überführung der Probe in den Gaschromatographen muss die Probe getrocknet und das CO_2 entfernt werden. Eine unzureichende Trocknung lässt sich durch schlechte chromatographische Leistungen erkennen.
Die Probe wird über ein beheiztes Glasröhrchen mit Trockenmittel gezogen. Mindestens 1x pro Woche sind die Chemikalien im Glasröhrchen zu erneuern. Hierzu sind nach Öffnen des Heizblockes am TCT die Verschraubungen beidseitig am Glasröhrchen zu lösen, die obere Verschraubung ist anzuheben und das Glasröhrchen ist vorsichtig herauszunehmen. Der Wechsel sollte nur nach Abkühlung des Heizblockes erfolgen, da sonst das Glasröhrchen leicht bricht. Beim Einbau ist das Glasröhrchen mit der Verjüngung nach oben einzusetzen. Nach dem Festziehen der unteren Verschraubung ist die obere Verschraubung auf das Glasröhrchen zu setzen und ebenfalls fest anzuziehen. Anschließend ist mittels Leckdetektor auf Leckage zu prüfen. Der Heizblock ist wieder zu verschließen.

7.1.1 Wechsel des Trockenmittels

Das Glasröhrchen besitzt an einer Seite eine Verjüngung. Das Trockenmittel wird von der anderen Seite eingefüllt und bis an die Verjüngung heran geschoben. Die Glaswolle und das Trockenmittel werden mit einem dünnen Gegenstand (Bsp.: fester Draht) in das Röhrchen eingeschoben und vorsichtig gestopft. Die 11,5 cm des Glasröhrchens ab der Verjüngung sind wie folgt zu befüllen:

- ca. 0,5 cm Glaswolle
- ca. 2 cm Magnesiumperchlorat-hydrat
- ca. 6,5 cm Natriumhydroxid
- ca. 2 cm Magnesiumperchlorat-hydrat
- ca. 0,5 cm Glaswolle

Die Glaswolle ist mit der Pinzette, das Magnesiumperchlorat-hydrat und das Natriumhydroxid mit dem Pulverlöffel zu entnehmen. Da die Chemikalien Feuchtigkeit aufnehmen, sind diese nicht mit der bloßen Hand zu berühren (Einmalhandschuhe). Die Chemikaliengefäße sind sofort nach Entnahme zu verschließen.

7.1.2 Reinigen des Glasröhrchens

Das Glasröhrchen kann nach einer Reinigung wieder verwendet werden. Mit einem Wolle-Extraktor wird von beiden Seiten der Befüllung die Glaswolle entfernt. Anschließend wird der Gummiball mit etwas warmen Wasser gefüllt und auf die Glasrohrseite mit der Verjüngung gesetzt. Nun wird durch Drücken des Gummiballs das Wasser in das Glasröhrchen gedrückt und der Inhalt herausgepresst. Da hierbei die Chemikalien mit Druck herausgespült werden und ein Spritzen nicht zu vermeiden ist, sind geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe, sowie Schutzbrille zu tragen. Sollte das Herausspülen nicht gleich gelingen, ist der Vorgang zu wiederholen, (evtl. das Wasser ein wenig einwirken lassen).
Anschließend wird das Glasröhrchen mit Hilfe einer dünnen Bürste oder einem Pfeifenreiniger mit destilliertem Wasser gereinigt und im Trockenofen bei ca. 80°C getrocknet.

Es ist zu beachten, dass das Glasröhrchen nur bei völliger Unversehrtheit wieder einsetzbar ist.

7.2 Überprüfung der Gasflüsse

Sämtliche Gasausgänge am Auto-TCT des Gaschromatographen sind nach jedem Wechsel des Trockenröhrchens, jedoch mindestens einmal wöchentlich , mit einem digitalem Durchflussmesser (Gaseinstellung Helium) oder einem Seifenblasen-Strömungsmesser und der im Menü des Gaschromatographen eingebauten Stoppuhr, nachzumessen. Folgende Durchflüsse müssen kontrolliert und wenn nötig neu eingestellt werden:

- Backflush: 20 ml/min
- Preflush: 5 ml / min
- Desorption: 8 ml /min
- Column carrier: 3-4 ml / min
- System carrier: 3-4 ml / min

Die Durchflusskontrolle und eventuelle Änderungen sind in einem Protokoll zu dokumentieren.

Die Gasversorgungeinheit des Gaschromatographen ist wöchentlich zu kontrollieren. Für die Gasversorgungseinheit gelten folgende Werte:

Gas	Fluss ml/min	Eingangsdruck kPa	Verwendung
Helium 5.0	3	300	Trägergas
Stickstoff 5.0	30	400	Spülgas u. FID
Wasserstoff 5.0	30	150	FID-Brenngas
Gereinigte, kohenwasserstofffreie Luft	250	150	FID-Betriebsgas

7.3 Helium blank

Zur Prüfung des Systems auf Kontaminationen (ca. alle drei Wochen) wird bei der Analyse das Probenaufgabevolumen auf „0“ gesetzt, so dass lediglich das Trägergas durch das chromatographische System fließt (Leerchromatogramm). Zusätzlich ist der entsprechende Ausgang am Sample Selector mit einem ¼“ Edelstahl- Verschlussstopfen abzudichten.
Die Ergebnisse der Prüfung müssen dokumentiert werden.
Eine Helium blank - Analyse ist in Anlage 3 gezeigt.

7.4 Ausheizen der Säule

Bei jedem Analysenlauf wird die Säule 55 Minuten bei 200°C ausgeheizt. Dadurch werden Hochsieder, eventuelle Verunreinigungen aus dem Trägergas und eventuell eingedrungene Feuchtigkeit beseitigt. Feuchtigkeit auf der Säule zeigt sich als Erhöhung auf der Basislinie.

Je nach Anzahl der durchgeführten Analysen ist die Säule zusätzlich ein- bis zweimal pro Woche über Nacht auszuheizen. Hierzu ist der „VOC-AIR“, z.B.. bei Arbeitsende, in der Programmstufe 1 zwischen der 20. und 27. Minute anzuhalten (1x Stop-Taste an der Bedieneinheit des Gaschromatographen drücken). Die zu diesem Zeitpunkt bestehenden Temperaturen und Gasflüsse bleiben nun bis zum Start des Gerätes (z. B. zu Arbeitsbeginn am nächsten Tag) erhalten.

8. Datenbehandlung

Die Kalibrier-, Prüf- und Messdaten sind in den entsprechenden Protokollen zu dokumentieren.
Die Analysedaten sind monatlich in einem Excel-Arbeitsblatt zusammenzustellen und per e-Mail an die Messnetzzentrale in Langen zu senden. Dieses Excel-Arbeitsblatt ist fortlaufend jeweils für ein Jahr darzustellen. An der Messstelle sind die Arbeitsblätter auf Diskette bzw. Kassette zu archivieren.

9. Literatur

1 Gerätehandbuch, Herstellerinformation, Fa. Chrompack, 1992

2 Manual Auto TCT; Herstellerinformation, Fa. Chrompack, 1990

3 B. Baars u. H Schaller, Fehlersuche in der Gaschromatographie, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1994

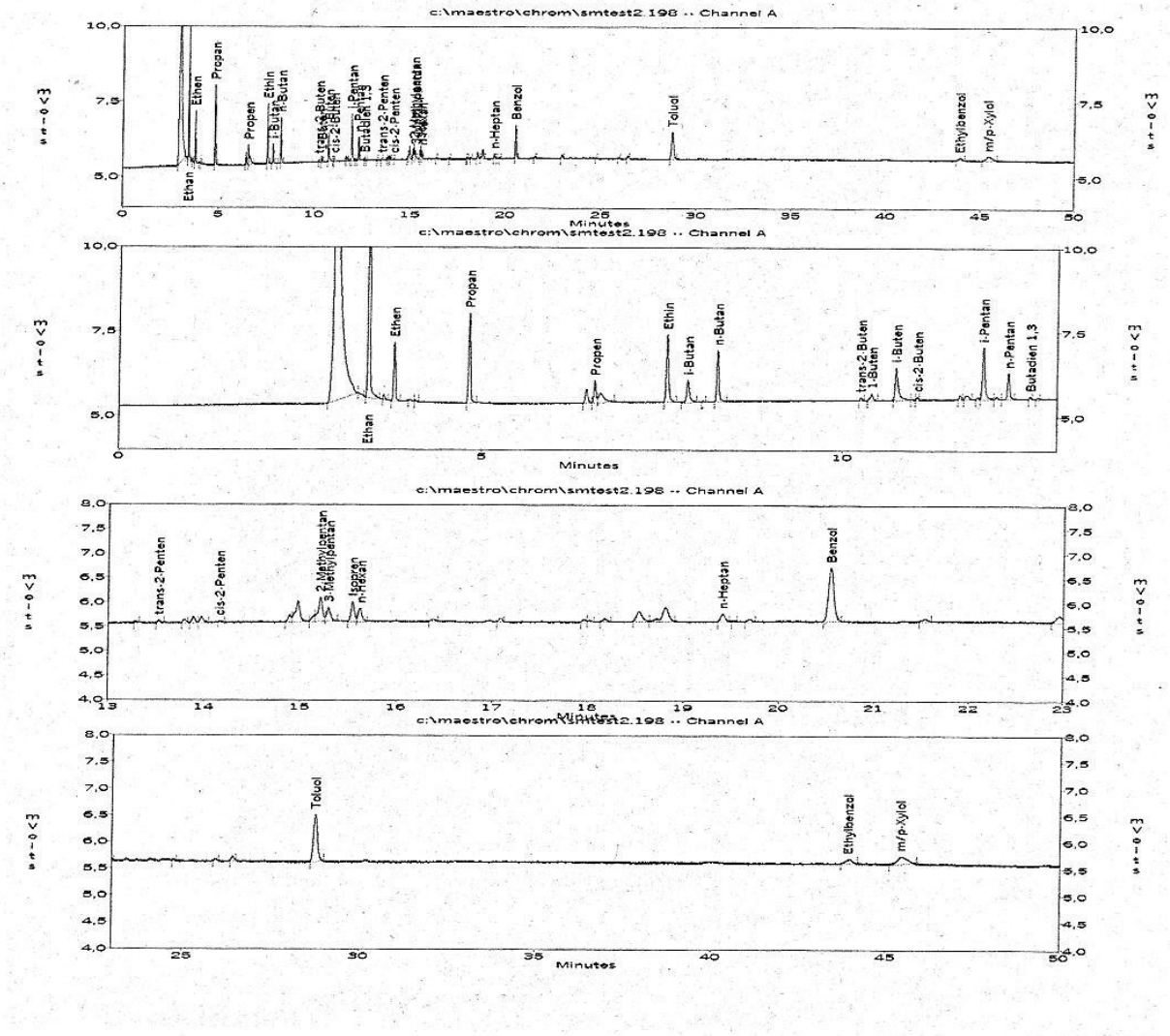
4 Benutzerhandbuch, Maestro-Chromatographie-Datensystem, Fa. Chrompack, 1992

Anlagen: 3

Kanistermessung Messstelle Schmücke Kanisternr.: 13 vom 27.05.2002 Page 1 of
Sample ID : smtest2.198

Anlage 1:

Analyse aus einem Edelstahlkanister



Channel A Results

Page 1

Peakname	Retentionszeit	Fläche	Konz. in ppb
Ethan	3,432	17845	1,209
Ethen	3,790	3062	0,207
Propan	4,820	4855	0,219
Propen	6,564	1333	0,060
Ethin	7,562	4317	0,292
i-Butan	7,852	1856	0,063
n-Butan	8,260	3252	0,110
trans-2-Buten	10,252	216	0,007
1-Buten	10,408	622	0,021
i-Buten	10,746	3183	0,108
cis-2-Buten	11,044	165	0,006
i-Pentan	11,964	3886	0,105
n-Pentan	12,316	1768	0,048
Butadien 1.3	12,624	160	0,005
trans-2-Penten	13,526	155	0,004
cis-2-Penten	14,154	47	0,001
2-Methylpentan	15,204	1573	0,036
3-Methylpentan	15,288	773	0,017
Isopren	15,540	1027	0,028
n-Hexan	15,620	785	0,018
n-Heptan	19,402	571	0,011
Benzol	20,540	4471	0,101
Toluol	28,760	6882	0,133
Ethylbenzol	43,912	964	0,016
m/p-Xylol	45,402	2911	0,049
o-Xylol	51,640	615	0,010
Pentene		1038	0,028

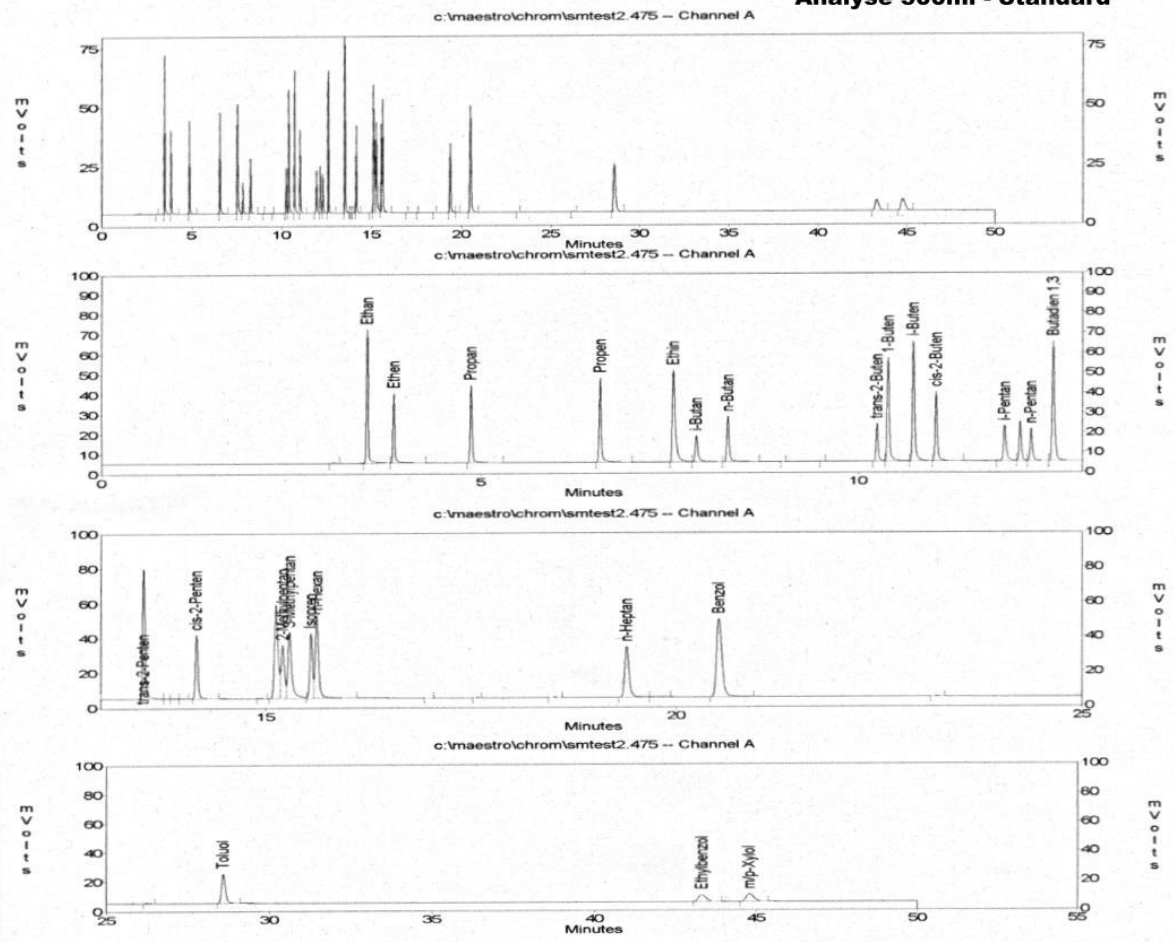
500 ml Standart - Messstelle Schmücke- 17.09.2002 Lauf3

File : c:\maestro\chrom\smtest2.475
Method : c:\maestro\methods\rita.met
Acquired : Sep 18, 2002 09:22:51

Page 1 of 2

Anlage 2:

Analyse 500ml - Standard



Page 2 of 2

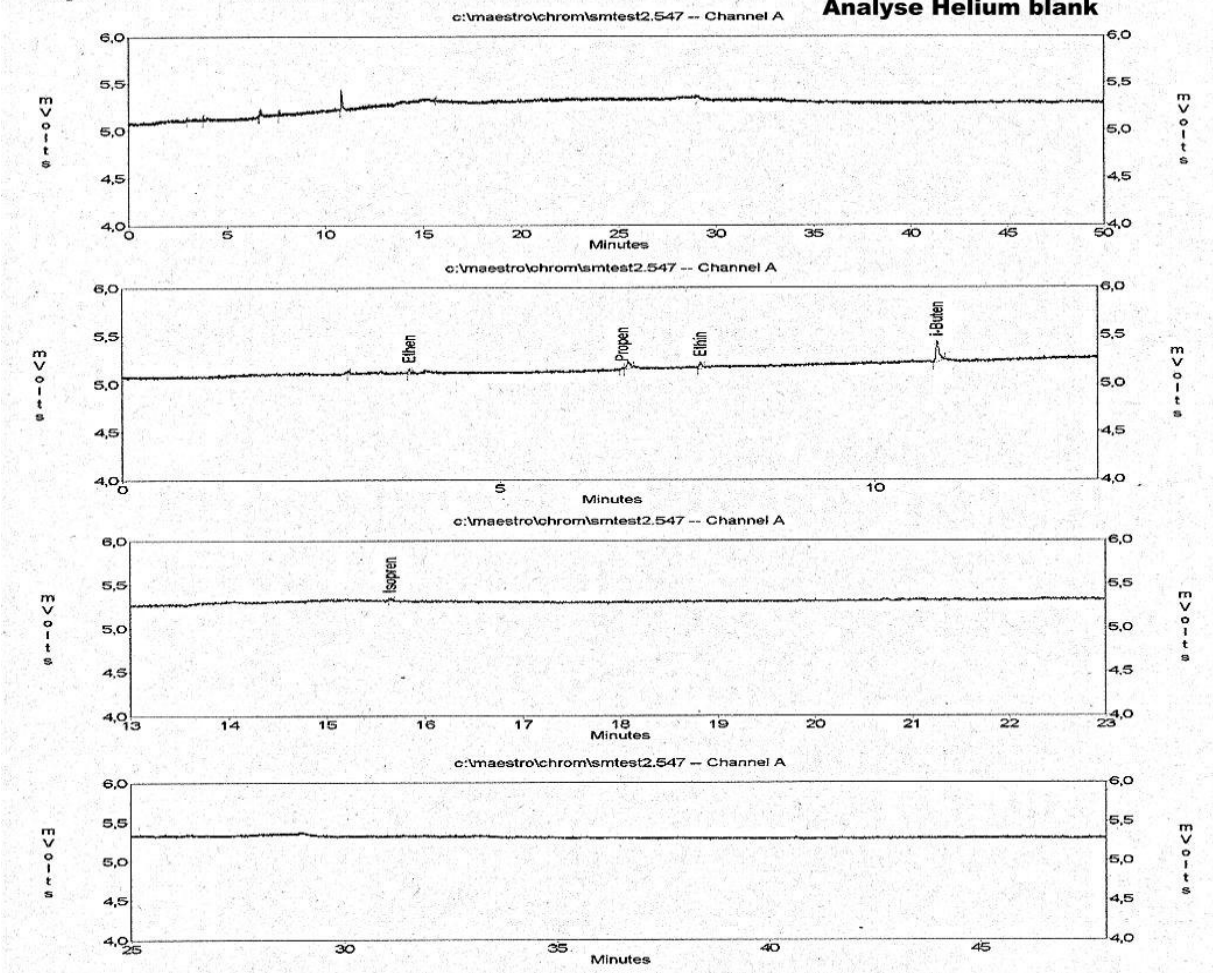
Channel A Results

Peak-Name	Retent.zeit	Fläche	Konz.in ppb	Responz
Ethan	3,496	110082	7,850	14023,18
Ethen	3,848	60559	4,100	14770,49
Propan	4,866	74234	3,490	21270,49
Propen	6,576	85814	3,930	21835,62
Ethin	7,542	127920	8,700	14703,45
i-Butan	7,848	34495	1,150	29995,65
n-Butan	8,266	52609	1,820	28906,04
trans-2-Buten	10,250	36907	1,300	28390,00
1-Buten	10,396	110993	3,850	28829,35
i-Buten	10,732	133283	3,870	34440,05
cis-2-Buten	11,038	74611	2,580	28918,99
i-Pentan	11,952	47363	1,340	35345,52
n-Pentan	12,310	38498	1,070	35979,44
Butadien 1.3	12,606	138975	5,220	26623,56
trans-2-Penten	13,518	158045	4,480	35277,90
cis-2-Penten	14,158	79506	2,310	34418,18
2-Methylpentan	15,208	86778	1,720	50452,32
3-Methylpentan	15,292	128064	2,660	48144,36
Isopren	15,552	91372	2,810	32516,73
n-Hexan	15,622	136196	3,020	45098,01
n-Heptan	19,398	110047	2,320	47434,05
Benzol	20,528	208569	5,170	40342,16
Toluol	28,590	164399	3,990	41202,76
Ethylbenzol	43,328	66475	1,640	40533,54
m/p-Xylol	44,784	76879	2,030	37871,43
o-Xylol	51,000	0	0,000	0,00
Pentene		238824	0,000	0,00

Helium blank - Messstelle Schmücke - vom 22.10.2002 Durchfluss 0 Page 1 of
File : c:\maestro\chrom\smtest2.547
Method : c:\maestro\methods\rita.met
Acquired : Oct 22, 2002 08:21:46

Anlage 3

Analyse Helium blank



Channel A Results

Peak-Name	Retent.zeit	Fläche	Konz.in ppb
Ethan	3,470	0	0,000
Ethen	3,808	103	0,007
Propan	4,860	0	0,000
Propen	6,642	24	0,001
Ethin	7,680	160	0,011
i-Butan	7,850	0	0,000
n-Butan	8,260	0	0,000
trans-2-Buten	10,250	0	0,000
1-Buten	10,400	0	0,000
i-Buten	10,844	658	0,022
cis-2-Buten	10,990	0	0,000
i-Pentan	11,960	0	0,000
n-Pentan	12,300	0	0,000
Butadien 1.3	12,620	0	0,000
trans-2-Penten	13,530	0	0,000
cis-2-Penten	14,330	0	0,000
2-Methylpentan	15,230	0	0,000
3-Methylpentan	15,320	0	0,000
Isopren	15,654	44	0,001
n-Hexan	15,700	0	0,000
n-Heptan	19,400	0	0,000
Benzol	21,000	0	0,000
Toluol	28,780	0	0,000
Ethylbenzol	43,900	0	0,000
m/p-Xylol	45,430	0	0,000
o-Xylol	51,600	0	0,000

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
Rita Junek	*Jan. 04*	*Dr. H. Werner*		

3.3.4c Standardbetriebsanweisung für die Reinigung der Edelstahlkanister zur Probenahme leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe (VOC)

1. Anforderungen und Reinigungsregime

Bei der Probenahme flüchtiger Kohlenwasserstoffe (VOC) mit Edelstahlkanistern sind zur Vermeidung von Verfälschungen des Analysenergebnisses hohe Ansprüche an die Reinheit der Probenahmebehälter zu stellen.. Deshalb werden die an den 5 Messstellen des Umweltbundesamtes für die Beprobung eingesetzten Edelstahlkanister zentral gemäß dieser Vorschrift gereinigt und für die nächste Probenahme vorbereitet. Diese Arbeiten werden an der Messstelle Schmücke vorgenommen, an der auch die Analysen durchgeführt werden.

Reinigungsregime:
Nach jeder Analyse ist der Edelstahlkanister vor dem erneuten Probenahmeeinsatz einer Grundreinigung zu unterziehen. Diese besteht in einer Ausheizung des Edelstahlkanisters unter Vakuum.
Nach jedem 4. Probenahmeeinsatz und anschließender Grundreinigung sind die Edelstahlkanister mit Helium 6.0 auf Sauberkeit zu prüfen. Sind bestimmte, mittels GC-Analyse nachzuweisende Sauberkeitskriterien nicht erfüllt, ist eine Intensivreinigung durchzuführen. Diese besteht im Ausspülen mit organischen Lösungsmitteln (Methanol, Aceton) und destilliertem Wasser sowie Ausheizen im Trockenofen. Jede Intensivreinigung ist mit einer Grundreinigung abzuschließen. Anschließend ist das Reinigungsergebnis nochmals mit Helium 6.0 analytisch zu kontrollieren.

2. Geräte, Hilfsmittel und Chemikalien

a) Grundreinigung

Vakuum – Reinigungsanlage (GIV-Enviro GmbH, Bad Homburg)
Maulschlüssel 9/16“
Maulschlüssel 22/24“
Schutzhandschuhe gegen Verbrennungen

b) Intensivreinigung

Vollpipette 50 ml
Aceton 50ml
Methanol 50ml
Destilliertes Wasser
Maulschlüssel 9/16“

Ultraschallbad mit Einhängekorb (mind. 17 l Fassungsvermögen)
Trockenofen
Leitungswasser

c) Überprüfung der Reinigungsergebnisse

VOC-Gaschromatograph
Dreiwegehahn
Edelstahlleitung
Helium 6.0

3. Grundreinigung

Die Grundreinigung erfolgt durch Ausheizen der evakuierten Edelstahlkanister bei 80°C in einer eigens dafür konstruierten Reinigungsanlage.. Diese Prozedur ist vor jedem neuen Probenahmeeinsatz durchzuführen..

3.1 Aufbau der Reinigungsanlage

Abbildung 1 zeigt die Reinigungsanlage. Diese besteht aus der thermisch isolierten Kanisterbox (Fassungsvermögen 10 Edelstahlkanister), in der die Kanister ausgeheizt werden, der Vakuumanlage mit dem Vakuumleitungssystem und der Steuereinheit. Über das Vakuumleitungssystem sind die Kanister während des Ausheizprozesses zunächst mit einer ölfreien Vorvakuumpumpe verbunden, die ein Vakuum

Abb. 1: Reinigungsanlage zur Reinigung der Edelstahlkanister

von ca. 10^2 mbar erzeugt. Anschließend übernimmt eine Hochvakuumpumpe (Molekularpumpe) die weitere Evakuierung der Edelstahlkanister bis in den Bereich von 10^{-3} mbar.

3.2 Bestücken der Reinigungsanlage

Die Grundreinigung ist wegen der Auslastung der Reinigungsanlage stets mit mehreren Edelstahlkanistern durchzuführen. Die Reinigungsanlage fasst maximal 10 Edelstahlkanister.

Folgende Arbeitsschritte sind in der vorgegebenen Reihenfolge durchzuführen:

- In das Begleitprotokoll ist das Datum und die Nummer des zu reinigenden Edelstahlkanisters (Anlage 1, Spalte 1 und 2) eintragen.
- Die Schutzkappen für die Schraubverbindungen der Edelstahlkanister sind zu entfernen.
- Beide Türen der Kanisterbox sind mittels Schnappverschlüsse zu öffnen.
- Die Edelstahlkanister sind mit dem Ventil nach unten in die entsprechenden Öffnungen der Kanisterbox einzulegen.
- Die Kanisterbox ist wieder zu schließen und mit den beiden Schnappverschlüssen zu verriegeln.
- Jeder einzelne Edelstahlkanister ist über seine Schraubverbindung mit der entsprechenden Verbindung des Vakuumleitungssystems anzuschließen (siehe Abb. 2).
- Die Verschraubungen sind mittels Maulschlüssel sehr fest anzuziehen.
- Zur Beseitigung des noch vorhandenen Überdruckes in den Edelstahlkanistern sind jeweils die einzelnen Ventile zu öffnen. Danach ist das linke Handrad 1 bis zum Anschlag aufzudrehen.

Abb. 2: Anschluss des Edelstahlkanisters an das Vakuumleitungssystem

- Nach erfolgter Entlüftung (die Luft entweicht hörbar) ist das Handrad 1 wieder zu verschließen.

3.3 Durchführung der Reinigung

Folgende Arbeitsschritte sind in der vorgegebenen Reihenfolge durchzuführen:

- Der Ausheiz- und Evakuierungsvorgang ist mittels Hauptschalter zu starten (die Heizung wird eingeschaltet):
- Die Vorvakuumpumpe ist einzuschalten und das rechte Handrad bis zum Anschlag aufdrehen.
- Nach etwa einer halben Stunde ist die Vakuumanzeige der Reinigungsanlage zu kontrollieren; sie sollte ein Vakuum von ca. $2 * 10^{2}$ mbar anzeigen.
- Das erreichte Vakuum ist im Begleitprotokoll (Anlage 1, Spalte 4) einzutragen.
- Mittels Fernbedienung ist die Hochvakuumpumpe zuzuschalten.
- Das obere Handrad 3 ist langsam (Druckausgleich) bis zum Anschlag aufzudrehen.
- Danach ist das Handrad 2 zu schließen und die Vorvakuumpumpe abzuschalten.
- Es ist nochmals zu kontrollieren, ob die beiden Handräder 1 und 2 richtig geschlossen sind.
- Das Anzeigefeld der Hochvakuumpumpe ist zu kontrollieren; es brennt zunächst eine gelbe Leuchtdiode, die nach ca. einer Minute von einer grünen Leuchtdiode abgelöst wird.
- Während des Vakuumpumpvorganges ist stündlich die Vakuumanzeige zu prüfen. Nach ca. 5 Stunden sollte ein Vakuum von mindestens $4 * 10^{-3}$ mbar erreicht sein. Ist bereits vorher abzusehen, dass das geforderte Vakuum nicht erreicht werden kann (Stagnation), muss jeder Edelstahlkanister einzeln kontrolliert werden (siehe hierzu Abschnitt 3.4).
- Das erreichte Vakuum ist in das Begleitprotokoll (Anlage 1, Spalte 5) einzutragen,
- Nach Beendigung der Reinigung und Evakuierung ist das Ventil jedes Edelstahlkanisters zu schließen.
- Die Hochvakuumpumpe ist mittels Fernbedienung abzuschalten.
- Das Handrad 3 ist zu verschließen und die Reinigungsanlage über den Hauptschalter abzuschalten.
- Der Zählerstand der Hochvakuumpumpe ist im Begleitprotokoll (Anlage 1, Spalte 6) zu notieren.

3.4 Probleme bei der Evakuierung

Kann das geforderte Vakuum von mindestens $4 * 10^{-3}$ mbar nicht erreicht werden, muss im Vakuumsystem eine undichte Stelle vorhanden sein. Zunächst sollten in diesem Fall die Schraubverbindungen zwischen den Edelstahlkanistern und dem

Vakuumleitungssystem kontrolliert und erforderlichenfalls nochmals nachgezogen werden. Führt das nicht zum Erfolg, ist jeder Edelstahlkanister einzeln zu überprüfen, indem zeitlich nacheinander die Ventile der einzelnen Edelstahlkanister geschlossen werden, um so festzustellen, welche Verbindung zu einem Edelstahlkanister eventuell eine Undichtigkeit aufweist.

3.5 Reinigungsnachbereitungen

Da die Edelstahlkanister nach Abschalten der Anlage sehr heiß sind, sollten sie vor der Entnahme aus der Reinigungsanlage einige Stunden abkühlen (am besten über Nacht) . Ist dies nicht möglich, sind wegen Verbrennungsgefahr entsprechende Schutzhandschuhe zu benutzen.

Zur Entnahme der Edelstahlkanister aus der Kanisterbox sind folgende Arbeitsschritte in der vorgegebenen Reihenfolge durchzuführen:

- Handrad 1 öffnen, damit das Vakuumleitungssystem belüftet wird,
- die Schraubverbindungen zwischen Edelstahlkanister und Vakuumleitungssystem mittels Maulschlüssel lösen,
- die Kanisterbox über die Schnappverschlüsse öffnen und die Edelstahlkanister herausnehmen,
- besitzt der Edelstahlkanister ein Manometer, das erreichte Vakuum in das Begleitprotokoll (Anlage 1, Spalte 3) eintragen,
- die Schutzkappe für die Schraubverbindung des Edelstahlkanisters wieder aufsetzen und fest verschließen (½ Umdrehung mit Maulschlüssel).

Nach dieser Prozedur sind die Edelstahlkanister zur nächsten Probenahme bereit.

Um zu überprüfen, ob die Sauberkeit der Edelstahlkanister den Qualitätsanforderungen genügt, sind diese nach jedem 4. Probenahmeeinsatz und anschließender Grundreinigung mit Helium 6.0 zu befüllen (siehe Abschnitt 5) und mittels Analyse auf Kontaminationen zu überprüfen.

Wird festgestellt, dass die Reinigung nicht zufriedenstellend verlaufen ist, muss eine Intensivreinigung (siehe Abschnitt 4) durchgeführt werden.

4 Intensivreinigung

Werden die Sauberkeitskriterien für die Edelstahlkanister nicht erfüllt (siehe Abschnitt 5.3), ist eine Intensivreinigung durchzuführen. Zu beachten ist hierbei, dass an Messstellen mit Carbonyl-Probenahme (trifft für die Messstelle Schmücke zu) die Intensivreinigung nicht montags oder donnerstags erfolgen darf (Verfälschungen bei der Probenahme), da hierbei mit Aceton gearbeitet wird.

4.1 Durchführung der Intensivreinigung

An dem zu reinigenden Edelstahlkanister sind folgende Arbeiten in der vorgegebenen Reihenfolge durchzuführen:

- Ventileinheit abschrauben,
- 50ml Methanol einfüllen und den Edelstahlkanister vorsichtig so bewegen (leicht schütteln), dass die Flüssigkeit die gesamte Innenwand benetzt,
- Methanol 10 Minuten einwirken lassen und dabei den Edelstahlkanister immer wieder leicht schütteln,
- Edelstahlkanister entleeren,
- 50ml Aceton einfüllen und den Edelstahlkanister vorsichtig so bewegen (leicht schütteln), dass die Flüssigkeit die gesamte Innenwand benetzt,
- Aceton 10 Minuten einwirken lassen und dabei den Edelstahlkanister immer wieder leicht schütteln,
- Edelstahlkanister entleeren,
- Edelstahlkanister randvoll mit destilliertem Wasser füllen und über Nacht im Ultraschallbad stehen lassen, das Ultraschallbad muss bis zur Markierung mit normalen Leitungswasser gefüllt sein (siehe Gerätebeschreibung),
- Edelstahlkanister entleeren,
- 3x mit 50ml destilliertem Wasser spülen,
- den Edelstahlkanister restlos entleeren und so abstellen, dass er austropfen kann,
- Edelstahlkanister 24 Stunden bei 80°C im Trockenofen trocknen,
- nach Abkühlen des Edelstahlkanisters das Ventil wieder fest aufschrauben.

4.2 Reinigungsnachbereitungen

Nach erfolgter Intensivreinigung sind die Kanisternummer und das Datum der Reinigung zu dokumentieren. Der Edelstahlkanister ist danach noch zusätzlich einer Grundreinigung zu unterziehen. Hiernach ist das Reinigungsergebnis durch Prüfung mit Helium 6.0 (siehe Abschnitt 5.3) zu kontrollieren. Konnten die Kontaminationen durch die Intensivreinigung nicht entfernt werden, ist der Edelstahlkanister für die VOC-Pobenahme nicht mehr zu verwenden und auszusondern.

5 Überprüfung der Reinigungsergebnisse

Um vorhandene Kontaminationen im Edelstahlkanister festzustellen, ist jeder Edelstahlkanister nach jedem 4. Probenahmeeinsatz und anschließender Grundreinigung sowie nach jeder Intensivreinigung + Grundreinigung mit Hilfe von Helium 6.0 auf Sauberkeit zu prüfen.

5.1 Apparatur für das Befüllen der Edelstahlkanister

Über einen Dreiwegehahn wird der Edelstahlkanister mit der Helium 6.0 Gasflasche und einer Spülleitung verbunden. Die Verbindungen dürfen nur aus GC-geeignetem Edelstahl oder aus Tubing-Teflon bestehen.

Abb. 3: Apparatur zur Befüllung der Edelstahlkanister mit Helium 6.0

5.2 Befüllung des Edelstahlkanisters mit Helium 6.0

Folgende Arbeitsschritte sind in der vorgegebenen Reihenfolge durchzuführen:

- Schutzkappe für die Schraubverbindung des Edelstahlkanisters entfernen,
- Edelstahlkanister über die Schraubverbindung am Dreiwegehahn anschließen,
- öffnen der Helium 6.0 Gasflasche,
- den Dreiwegehahn und die Ventileinheit 10x spülen, d.h. durch entsprechende Ventilstellungen Heliumgas einströmen und anschließend nach außen abströmen lassen,
- Ventil des Edelstahlkanisters öffnen und das im Edelstahlkanister befindliche Vakuum durch Helium 6.0 ersetzen (Fülldruck ca. 20 psi), danach die Füllung nach außen abströmen lassen. Spülvorgang 14 x wiederholen,
- den Edelstahlkanister bis ca. 25 psi mit Helium 6.0 befüllen,
- das Edelstahlkanisterventil schließen,
- die Schraubverbindung des Edelstahlkanisters vom Dreiwegehahn lösen,
- Schutzkappe für die Schraubverbindung aufsetzen und handfest anziehen,
- Helium 6.0 Gasflasche verschließen

Damit ist der Edelstahlkanister zur Analyse (siehe SOP Nr.: 3.3.4.b) bereit. Nach erfolgter Analyse muss eine Grundreinigung durchgeführt werden, um den Edelstahlkanister für den nächsten Probenahmeeinsatz vorzubereiten.

5.3 Sauberkeitskriterien

Die Überprüfung der Sauberkeitskriterien , die nach jeder 4. Grundreinigung und nach jeder Intensivreinigung + Grundreinigung durchgeführt werden muss, erfolgt anhand des Chromatogramms der Kanisterfüllung mit Helium 6.0. Am Verhältnis der Konzentrationen der einzelnen Komponenten zueinander und zu den entsprechenden Konzentrationen in der Außenluft lassen sich Rückschlüsse auf den Grad der Sauberkeit des Edelstahlkanisters ziehen. Dabei sollte die Komponente i-Buten von allen Komponenten den höchsten Konzentrationswert aufweisen.
Als noch zulässige Kontaminationen gelten im Verhältnis zu den gemessenen Konzentrationen in der Außenluft folgende Richtwerte:

- Bei Außenluftkonzentration einer Komponente unter 10 ppt sollte die Kontamination durch diese Komponente 20% der entsprechenden Außenluftkonzentration nicht überschreiten.
- Bei Außenluftkonzentrationen einer Komponente zwischen 10 ppt und 1000 ppt sollte die Kontamination durch diese Komponente maximal 10% der entsprechenden Außenluftkonzentration betragen.
- Bei Außenluftkonzentration einer Komponente über 1000 ppt sollte die Kontamination durch diese Komponente 5% der entsprechenden Außenluftkonzentration nicht übersteigen.
- Ausnahmen bilden hierbei die Komponenten i-Buten und 1-Buten, deren Kontaminationen jeweils bei maximal 25% der Außenluftkonzentration liegen können

Die Ergebnisse der Überprüfung der Reinigung sind für jeden Edelstahlkanister einzeln in einer Excel-Datei zu erfassen und graphisch darzustellen.

Können die Sauberkeitskriterien nicht erfüllt werden, ist eine Intensivreinigung (siehe Abschnitt 4) durchzuführen, nach der der betroffene Edelstahlkanister nochmals auf seine Sauberkeitskriterien überprüft werden muss. Sind die Kontaminationen nach der Intensivreinigung noch immer zu hoch, darf der Edelstahlkanister für die VOC-Probenahme nicht mehr verwendet werden.
Ein Chromatogramm eines mit Helium 6.0 gefüllten Edelstahlkanisters zeigt Abb. 4.

6 Wartung der Reinigungsanlage

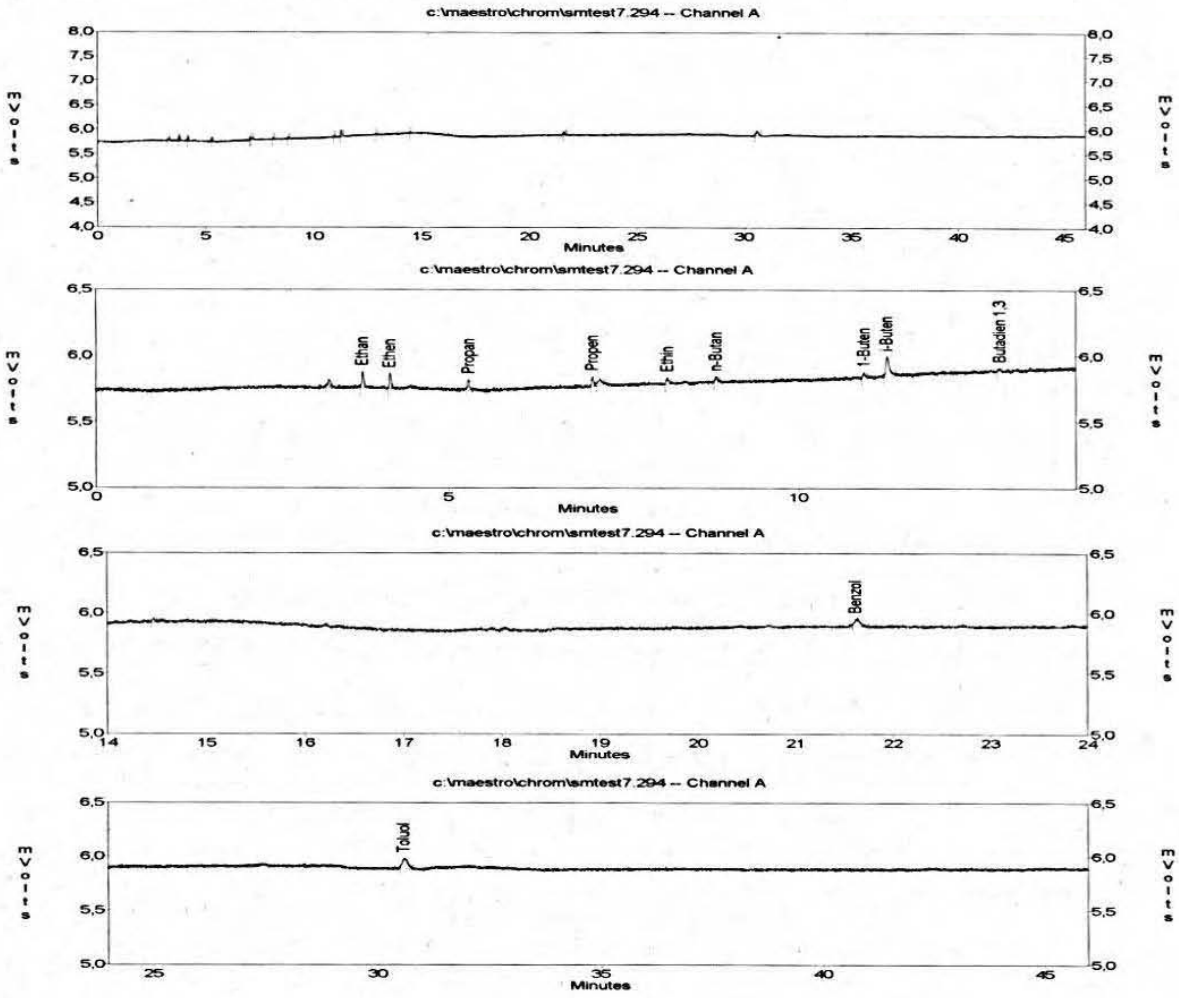
Die Reinigungsanlage ist vor jedem Einsatz visuell auf Undichtigkeiten zu prüfen. Besonderes Augenmerk ist auf die beweglichen Schläuche des Vakuumleitungssystems zu richten. Weitere Kontrollen sind nicht erforderlich.

7 Literatur

1 VDI-Richtlinie 2100, Messung von leicht flüchtigen organischen Verbindungen, insbesondere Ozon-Vorläufersubstanzen

2 Aufbau- und Betriebsanleitung der Kanisterreinigungsanlage, Fa. GIV-Enviro GmbH, Limbach 1996

Kanister nach Reinigung mit Helium 6.0 gefüllt, Nr. 76 13.05.2003
File : c:\maestro\chrom\smtest7.294
Method : c:\maestro\methods\rita.met
Acquired : May 13, 2003 07:02:34



Channel A Results

Peak-Name	Retent.zeit	Fläche	Konz.in ppb
Ethan	3,786	218	0,015
Ethen	4,174	230	0,016
Propan	5,296	196	0,009
Propen	7,064	167	0,008
Ethin	8,134	132	0,009
i-Butan	8,400	0	0,000
n-Butan	8,826	126	0,004
trans-2-Buten	10,600	0	0,000
1-Buten	10,948	114	0,004
i-Buten	11,282	573	0,019
cis-2-Buten	11,500	0	0,000
i-Pentan	12,000	0	0,000
n-Pentan	12,500	0	0,000
Butadien 1.3	12,904	68	0,002
trans-2-Penten	15,000	0	0,000
cis-2-Penten	15,740	0	0,000
2-Methylpentan	17,070	0	0,000
3-Methylpentan	17,140	0	0,000
Isopren	17,500	0	0,000
n-Hexan	17,540	0	0,000
n-Heptan	20,000	0	0,000
Benzol	21,616	274	0,006
Toluol	30,596	898	0,017
Ethylbenzol	46,740	0	0,000
m/p-Xylol	47,450	0	0,000
o-Xylol	51,000	0	0,000

Abb. 4: Chromatogramm von Helium 6.0 zur Überprüfung der Reinigung

Anlage 1:
Protokoll zur Reinigung und Evakuierung von Edelstahlkanistern

1	2	3	4	5	6	7
Datum	Edelstahl-kanister Nr.	Manometeranzeige nach Evakuierung psi	erreichtes Vakuum Vakuumpumpe mbar	Hochvakuumpumpe mbar	Zählerstand Hochvakuum-pumpe	Bemerkung
04.07.03	19	21	$1{,}0 * 10^{2}$	$2{,}8 * 10^{-3}$	565	
	60	20				
	734	26				
	76	24				
	58	29				Reinigungskontrolle
	729					
	741	23				Reinigungskontrolle
	70					
11.07.03	57	30	$2{,}3 * 10^{2}$	$3{,}0 * 10^{-3}$	571	
	121	26				
	118					
	733	21				
	742	28				
	122					Reinigungskontrolle
	123	28				
	117	24				
	731	24				Reinigungskontrolle
	64	26				
	.	.				
	.	.				
	.	.				
	.	.				
	.	.				

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
F. Meinhardt / R.Graul	*Mai 03*	*Dr. H. Werner*		

3.3.5 Standardbetriebsanweisung für die gaschromatographische Messung von Methan-, Kohlendioxid-, Distickstoffoxid- und Schwefelhexafluorid-Konzentrationen in der Außenluft

1. Grundlagen des Verfahrens

Bei der gaschromatographischen Analyse wird das Phänomen genutzt, dass unterschiedliche Gaskomponenten für das Durchströmen einer sogenannten Trennsäule unterschiedliche Zeiten benötigen und somit hinter der Trennsäule durch Detektoren zeitlich versetzt und damit selektiv nachgewiesen werden können.

Zur gaschromatographischen Bestimmung der Konzentrationen von Methan (CH_4), Kohlendioxid (CO_2), Distickstoffoxid (N_2O) und Schwefelhexafluorid (SF_6) in der Außenluft werden innerhalb des Gaschromatographen zwei parallele Trennsäulensysteme benutzt, weil für die quantitative Analyse der Gaskomponenten hinter den Trennsäulen unterschiedliche Detektoren erforderlich sind. Während die Gase CH_4 und CO_2 mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) nachgewiesen werden, ist für die Analyse der Gase N_2O und SF_6 ein Elektroneneinfangdetektor (ECD) erforderlich..

Die Gaskomponenten erreichen in für die einzelnen Gase charakteristischen Zeitabständen die hinter den Trennsäulen befindlichen Detektoren. Aus dem Kurvenverlauf des Detektorsignals, dem Chromatogramm, lassen sich im Vergleich mit den Chromatogrammen der Standardgase die einzelnen Stoffe anhand der Lage der Peaks identifizieren. Die Stoffkonzentration wird über das Verhältnis der Peakflächen von Standard und Probe berechnet. Die Auswertung (Identifikation und Berechnung) erfolgt durch den Analysenrechner.

2. Geräte und Chemikalien

2.1 Geräte

- Gaschromatograph HP 6890 der Firma Hewlett Packard
- Entnahmesonde (aus Ansaugstutzen) alle Leitungen aus Edelstahl
- Kältethermostat Lauda RLS-6 und Kühlfalle
- Membranpumpe NO6 KN18, Fa. Neuberger
- Air-Purifier CAP 30 Firma Headline Filters GmbH
- Wasserstoffgenerator Model 75-32-22 Firma Whatman
- Kompressor zur Erzeugung der Brennluft
- 1-Multipositionsventil E2CSD16UWE (0.4), Firma Valco
- 4 Stück Valco.Dosierventile E2C6UWE
- PC mit Steuer-, Datenerfassungs- und Integrationssoftware

2.2 Chemikalien

- Natriumhydroxid (NaOH)
- Deionisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit < 0,05 µS für die Elektrolyt-Lösung des Wasserstoffgenerators

2.3 Gase

- Kalibriergas (Standardgas) mit CH_4, CO_2, N_2O und SF_6 in natürlicher Luft mit Druckminderer; Konzentrationen dem jeweiligen Messbereich angepasst
- Kalibriergas als Target mit CH_4, CO_2, N_2O und SF_6 in natürlicher Luft mit Druckminderer; Konzentrationen dem jeweiligen Messbereich angepasst
- Stickstoff 5.0 mit Druckminderer und Nachreinigungspatrone (Gas-Purifier)
- Argon-Methan-Gasgemisch CH_4 4.5 5 % in Ar 6.0 (ECD-Qualität)
- Wasserstoff (aus H_2-Generator oder Flasche)

3. Anordnung und Einstellung der Messgeräte

Den schematischen Aufbau der Messeinrichtung zeigt Abbildung 1. Die gaschromatographischen Parameter sind in Tabelle 1 enthalten.

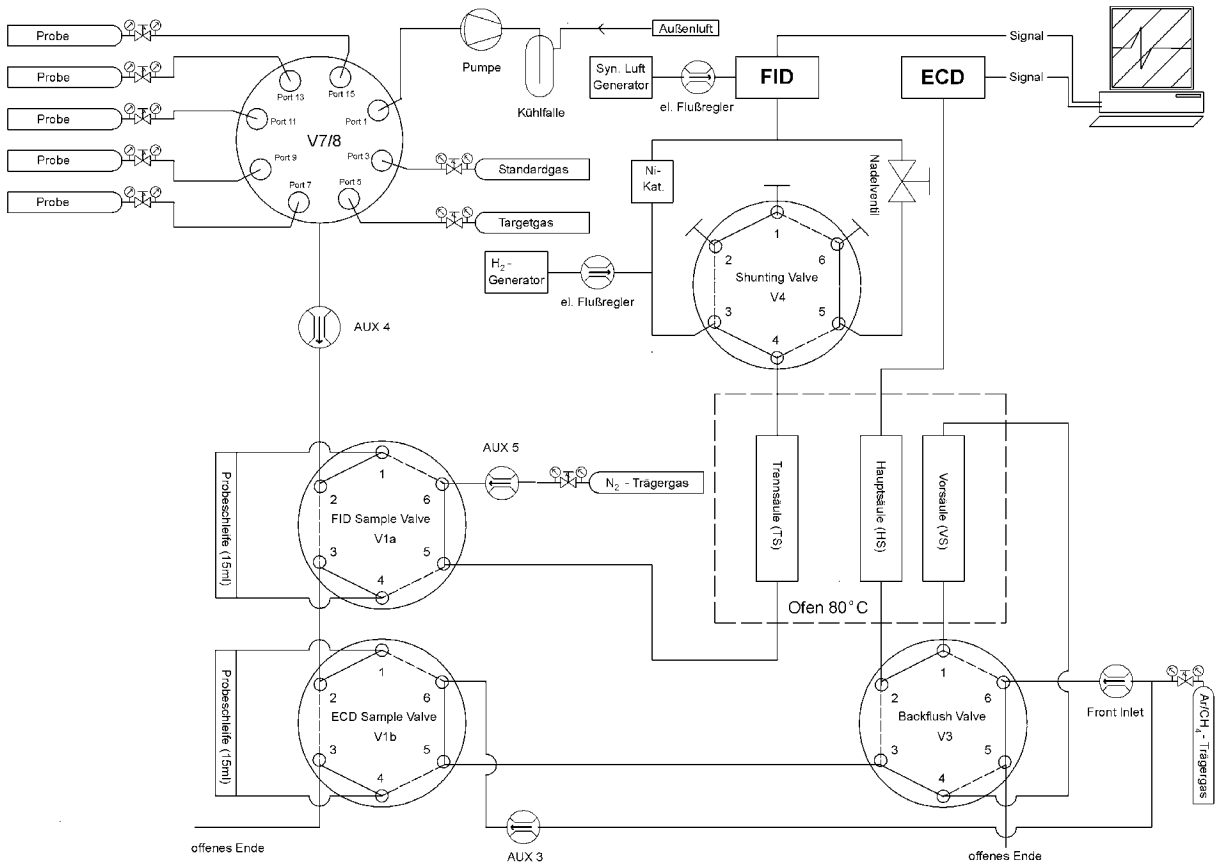


Abb. 1: Messeinrichtung mit Gaslaufplan

Ventilschaltplan:

Ventil	Schalter	Bedeutung
V1a		Sample Valve für CH_4 und CO_2
V1b		Sample Valve für N_2O und SF_6
	ON	load (Probengas wird auf die Probenschleifen gespült)
	OFF	inject (Trägergas wird auf die Probenschleifen gespült)
V3		Backflushvalve für N_2O und SF_6
	ON	Vorsäule + Hauptsäule in Reihe
	OFF	(Vorsäule wird zurückgespült)
V4		Shuntingvalve für CH_4 und CO_2
	ON	Probengas über den Katalysator zum FID
	OFF	Probengas über Nadelventil zum FID
V7	ungerade	Multipositionsventil auf entspr. Port
	gerade	Multipositionsventil auf entspr. Zwischenstellung
V8	ON	Multipositionsventil auf Port 1
	OFF	Multipositionsventil beliebig

Tabelle 1: Gaschromatographische Parameter

Komponente	CH_4 / CO_2	N_2O / SF_6
Detektor	FID	ECD
Detektortemperatur	250 °C	350 °C
H_2 -fluss	80 ml/min.	-
Synth. Luftfluss	300 ml/min.	-
Backflush (Ar/CH_4)	-	100 ml/min.
Trennsäulen	Hayesep 80/100 mesh 12 feet (3/16”)	Hayesep 80/100 mesh 4 feet (3/16”) 6 feet (3/16”)
Trägergas	N_2 , 2,2 l/h	Ar/$CH_4$0,6 l/h
Probenschleife	15 ml	15 ml
Ofentemperatur	80 °C	80 °C
Katalysator f. CO_2-Messung	Nickel bei 375 °C	-

Probenahmeleitung

Die Messanlage ist in unmittelbarer Nähe des Ansaugstutzen aufzubauen. Alle Verbindungen sind in Edelstahl mit Swagelokverschraubungen 1/8“ zu verlegen.

Messgaskühler und Kühlfalle

Um den Einfluss des Volumenfehlers auf das Messsignal auszuschalten, wird der Wasserdampf in einer Kühlfalle bei < - 20°C ausgefroren. Die Kühlfalle ist mit Glasperlen (D=5mm) bis zu einer Höhe von ca. 80 mm zu füllen, damit Eiskristalle nicht aus der Kühlfalle mitgerissen werden können. Die Kühlfalle im Kältethermostaten ist wöchentlich 2-mal zu wechseln. Das Kondensat wird aus der Kühlfalle im Trockenschrank bei ca. 70°C ausgeheizt, bis die Kühlfalle völlig trocken ist. Der Messkühler ist nach den Angaben des Herstellers zu betreiben.

Der Füllstand des Kältemittels ist monatlich zu kontrollieren und ggf. zu ergänzen.

Wasserstoffgenerator

Bei der Benutzung des Wasserstoffgenerators muss die Betriebsvorschrift des Herstellers genau beachtet werden !

4. Kalibrieren des Standardgases und des Targetgases

Neben dem Standardgas, das der Kalibrierung der Messungen dient, wird zur Überwachung der vollen Funktionsweise des Gaschromatographen und als weitere Qualitätssicherungsmaßnahme in einem bestimmten Rhythmus ein Targetgas aufgegeben und gemessen, an das die gleichen qualitativen Anforderungen wie an das Standardgas zu stellen sind. Die genauen Konzentrationen der einzelnen Komponenten im Standardgas und im Targetgas für die Klimagaschromatographen der Messstellen Zugspitze und Schauinsland werden in der Kalibrierzentrale Schauinsland durch Vergleich mit internationalen Standards gemessen.
Die Kalibrierung für CH_4 erfolgt gegen den NBS-Standard SRM # 165 B (NIST National Institut of Standard and Technology), für CO_2 nach NOAA CO_2-Labor C.D. Keeling (Bezug Manometric Calibration 1987) und für N_2O über einen Gastank des Scripps Institution of Oceanography, der in der SiO 93-Skala kalibriert ist.

Die Kalibrierung für SF_6 wird am Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg vorgenommen. Sie basiert auf einem gravimetrischen Standard der Firma Messer-Griesheim von 0,1 ppm, der volumetrisch auf einen Wert von 93,7 ppt verdünnt wird (siehe /6/). Die absolute Präzision dieses SF_6-Standards beträgt 1,1%.
Die Konzentrationen im Standardgas sollten in folgenden Bereichen liegen:

CH_4	(1880 ± 5) ppb
CO_2	(375 ± 5) ppm
N_2O	(318 ± 3) ppb
SF_6	(5,0 ±0,2) ppt

Die Konzentrationen der Komponenten im Targetgas sind ebenfalls der Messaufgabe anzupassen und sollten innerhalb des Messbereiches liegen

Der Restdruck der Gasflasche darf 30 bar nicht unterschreiten, weil bei geringerem Druck die Stabilität des Gasgemisches nicht mehr gewährleistet ist.

Vor Erreichen des minimalen Restdruckes ist die Standardgasflasche zur Nachkalibrierung an die Kalibrierzentrale zurückzugeben

5. Durchführung der Messung

Der Ablauf der Messungen und die Auswertung werden vom Analysenrechner über die Software ChemStation gesteuert. Der Analysengang wird vor Durchführung der Messung konkret in Steuerdateien, den Sequenzen, festgelegt. Die dazu notwendige Abfolge von Ventilstellungen für die verschiedenen Gasflüsse und das Temperaturregime werden in den sogenannten Methoden zusammengefasst und ebenfalls in das Rechnerprogramm eingegeben.

5.1 Methoden

Mit den Methoden wird neben der Abfolge von Ventilschaltungen, Temperaturen, Träger- und Versorgungsgasflüssen und deren Grundeinstellungen während eines Messzyklusses auch die Datenaufnahme und die Identifizierung sowie Integration der Chromatogrammpeaks gesteuert. Es gibt für jedes Port jeweils eine Methode. Da das Auswerteprogramm „ GC-Organizer 2000 “ den Probenamen identifiziert, sind nur die 9 Methodennamen (“ PORT1.M, PORT3.M, PORT5.M bis PORT15.M und “CONFIG.M“) zu verwenden.

In der Methode “CONFIG.M werden Datenpfade, Portbelegung, Standardkonzentrationen und Retentionszeiten abgefragt und unter D:\Data\Config.dat als Textfile abgespeichert. Die Dauer einer Methode ist mit 4,3 Minuten festgelegt. Dies ergibt mit der Zeit für Integration, Abspeichern der Ergebnisse und Laden der nächsten Methode einen Injektionsabstand von durchschnittlich 5 Minuten.

In der „Run Time Table“ werden Ereignisse ("Events") während der Methode festgelegt. Die Anzahl der „Events“ ist auf max. 25 pro Methode festgelegt. Die nachfolgende Tabelle zeigt die 18 Events der Methode “PORT1.M“ :

Tabelle 2: TIME TABLE (für eine Injektion an Port1)

	Time	Specifier	Parameter & Setpoint
1	0.00	Aux 3 Pressure:	55.0 psi
2	0.00	Aux 4 Pressure:	22.0 psi
3	0.00	Aux 5 Pressure:	20.0 psi
4	0.00	Valve 1:	On
5	0.00	Valve 3:	Off
6	0.01	Multi-Valve Position	1

Tabelle 2, Fortsetzung

7	0.50	Valve 4:	Off
8	0.55	Aux 5 Pressure:	50.0 psi
9	1.00	Aux 4 Pressure:	0.0 psi
10	1.00	Multi-Valve Position:	2
11	1.49	Valve 3:	On
12	1.50	Valve 1:	Off
13	1.55	Multi-Valve Position:	1
14	1.56	Valve 8:	On
15	1.70	Valve 8:	Off
16	2.30	Aux 3 Pressure:	30.0 psi
17	2.80	Valve 3:	Off
18	2.81	Valve 4:	On

1) Ar/CH_4 Trägergasfluss (ECD) wird auf 55 psi (ml/min) eingestellt (hoher Fluss über die Vorsäule)
2) Probengas wird auf die Probenschleifen gespült (22 psi = 140 ml/min, 1 min)
3) N_2 Trägergasfluss (FID) wird auf 20 psi (ml/min) eingestellt (niedriger Fluss, damit beim schalten des Shunting Valve (V4) die Flamme des FID nicht aus geht)
4) Beide Sample Valves (V1a/b) werden auf die Position „load“ gestellt (Probenschleifen spülen)
5) Backflush (V3) wird eingeschaltet (Rückspülen der Vorsäule)
6) Mulipositionsventil (MPV) wird auf entsprechendem Port eingestellt (1 = Luft, etc.)
7) Shunting Valve (V4) wird geschaltet (Fluss über Nadelventil)
8) N_2 Trägergasfluss (FID) wird auf 50 psi (ml/min) eingestellt (hoher Fluss, für bessere Peak Trennung)
9) Probengas wird abgeschaltet (Druckausgleich 0.5 min)
10) MPV wird auf die nächste Zwischenstellung gestellt
11) Backflush wird abgeschaltet (Probenfluss über Vor- und Hauptsäule in Reihe)
12) Beide Sample Valves (V1a/b) werden auf die Position „inject“ gestellt (Proben werden auf die Säulen gespült)
13) MPV wird auf Grundstellung 1 (Luft) gefahren (in Einzelschritten über jeden Port)
14) MPV wird mit Home (V8 (On)) direkt auf Grundstellung gestellt (vorher ist Schritt 13 nötig, da damit der Sollwert eingestellt wird)
15) Home wird ausgeschaltet
16) Ar/CH_4 Trägergasfluss (ECD) wird auf 30 psi (ml/min) eingestellt (niedriger Fluss über die Hauptsäule)
17) Backflush wird eingeschaltet
18) Shunting Valve (V4) wird geschaltet (CO_2 über Katalysator)

5.2 Sequenzen

Die Sequenz ist eine Steuerdatei zur Abarbeitung von Proben mit unterschiedlichen Methoden. Sie legt zwei Dinge fest, die für die Anwendung notwendig sind: Zum einen wird in den "Sequence Parameters" das „Subdirectory“, d.h. das Verzeichnis, in dem die aufgenommenen Daten ("Rohdaten") gespeichert werden, bestimmt. Dieses soll in der Form „JJMMTT“ („010827“ für den 27.August 2001) angegeben werden. Zum anderen legt das "Sequence Table" den Messablauf, d.h. die Hintereinanderschaltung von Methoden fest. Dabei ist zu beachten, dass die Sequenz jeweils für "front" (FID) und für "back" (ECD) identisch ist. Die Sequenz muss somit immer zweimal geschrieben werden.

Zur Dauermessung werden abwechselnd zweimal Außenluft (Port1.M) und einmal Standardgas (Port3.M), mit welchem die Außenluftkonzentration berechnet wird, injiziert. Alle elf Stunden wird sechsmal jeweils eine Außenluftmessung durch ein Targetgas (Port 5.M) ersetzt, um die Stabilität des gesamten Systems zu überprüfen. Mit der Methodendauer von 5 Minuten und der maximalen Zeilenzahl der Sequenztabelle (999 Zeilen) wird so ein Dauerbetrieb von 5 Tagen erreicht. Spätestens danach muss der GC unter einem neuen Namensverzeichnis gestartet werden.

Vorhandene Sequenzen sind:

STANDARD.S Standardsequenz zur Dauermessung Außenluft	Abwechselnd [Luft, Luft, Standard]. Alle 11 Std. 3X [Target, Standard, Luft]	(ca. 5 Tage)
PORT 7.S Zur Konzentrationsbestimmung eines Gases (zu messende Gasflasche an Port 7)	3 x [Luft, Luft, Standard]	(0:00 h bis 0:45 h)
	20 x [Luft, Port7, Standard]	(0:45 h bis 5:45 h)
	Abwechselnd [Luft, Luft, Standard]. Alle 11 Std. 3X [Target, Standard, Luft]	(5:45 h bis 5 Tage)

Eine Sequenz muss immer mit der Methode "CONFIG.M" beginnen und sollte alle 11 Stunden 3 x Target - Standard - Luft ("PORT5.M" - "PORT3.M" - "PORT1.M") injizieren (am Port 5 ist das Target-, an Port 3 das Standardgas und an Port 1 die Außenluft angeschlossen, siehe Abb. 1).

Das Abspeichern einer langen Sequenztabelle (bis 999 Zeilen) kann bis zu zwei Minuten dauern.

5.3 Check und Protokollierung des Gerätesystems

Prüfungen des GC-Gerätesystems sind täglich (Tagescheck) und im 2-wöchigen Rhythmus (2-Wochencheck) gemäß der Checkliste nach Anlage 1 durchzuführen.

5.4 Integration

Bei einer Einzelinjektion sind zwei Peaks auf der FID-Seite (Signal 1: CH_4 und CO_2), sowie zwei Peaks auf der ECD-Seite (Signal 2) für N_2O und SF_6 zu integrieren. Der Beginn einer Integration erfolgt durch das Einschalten des Integrators (Integrator on) sowie die Festlegung des Maßes für die Steigung (Abweichung in einem bestimmten Intervall: Slope Sensitivity). Das Ende der Integration wird üblicherweise ebenso durch die Slope Sensitivity bestimmt.

Um den CH_4-Peak besser integrieren zu können, wird der vorangehende O_2-Peak ebenfalls integriert. Dieser erscheint im Report.txt File als Peak Nr. 1. Bei der Auswertung wird dieser Peak nicht berücksichtigt.

Die Integration-Events werden mit der Methode gespeichert. Wenn sie geändert werden, müssen sie in jeder Methode geändert und abgespeichert werden. Da alle Chromatogramme gespeichert werden, ist es im Fall einer fehlerhaften Integration möglich, manuell nachzuintegrieren.

6. Auswertung der Integrationsergebnisse

6.1 Daten - Pfade

Die Auswertung wird in verschiedenen Schritten vorgenommen, dabei sind folgende Datenformen vorgesehen:

Rohdaten:	Integrationsergebnisse:
	D:\Data\Rohdaten\<Datum>\FID(ECD)00001.d\Report.TXT
Chromatogramme:	\FID1A.CH \ECD2B.CH
vorausgewertete Daten:	D:\Data\Vorausge\<Datum>.ch4
	D:\Data\Vorausge\<Datum>.co2
	D:\Data\Vorausge\<Datum>.n2o
	D:\Data\Vorausge\<Datum>.sf6
Konzentrationsdaten:	D:\Data\Daten\<Probenkennung>\<Probenname>.dat
<Datum>	Datum, wie es in der „Sequence Parameter“ in das Feld „Subdirectory“ geschrieben wurde, z.B. 010827 für den 27.Aug. 2001
<Probenkennung>	1. Buchstabe des Probennamens (a,b,c,...) bzw. "zahlen" für alle Proben, deren Kennung mit einer Zahl beginnt "luft" für Außenluftmessungen "l"+Lotusdatum "standard" für alle Standardmessungen "s"+Lostusdatum
<Probenname>	max. 8-stellig mit Stationskennung, bzw. s/l + Lotusdatum

Durch die Software werden die Integrationsergebnisse in den Rohdatenpfad geschrieben. Das Programm "Probenfiles erzeugen“ erstellt die Files für den Datenpfad „Vorausgewertete Daten“. Die weitere Auswertung übernimmt das Programm "GC-Organizer".

6.2 Integrationsergebnisse -"Report.TXT-files"

Die Ergebnisse der Integration werden zu jedem Chromatogramm in einem Report.TXT-File abgespeichert. Im Kopf der Datei befinden sich die Messzeit, d.h. der Beginn der Methode (Injection Date), der Methodenname, aus der der Port hervorgeht (und damit der Probenname), und im unteren Teil finden sich zeilenweise in der Reihenfolge der Peaks die Retentionszeit, Integrationstyp (Code zur Beschreibung der Peaktrennung), Integrationsfläche, Peakhöhe und -breite.

Peak Nr. 1 ist der O_2 -Peak, der mitintegriert wurde, Nr. 2 CH_4 und Nr. 3 CO_2.

Tabelle 3**:** Integrationsergebnisse einer FID-Messung

Data File D:\DATA\DATA\FID00223.D Sample Name: Standard
Instrument 1 07.07.00 10:36:42

Injection Date : **07.07.00 10:32:23** Seq. Line : 152
Sample Name : Standard Vial : 1
Acq. Operator : Inj : 1
Inj Volume : External

Sequence File : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\LULUST.S
Method : C:\HPCHEM\1\METHODS**PORT3.M**
Last changed : 06.07.00 15:18:03

==========

Area Percent Report

==========

Sorted By : Signal
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	2.371	BP	0.0977	176.93896	24.38418	0.24289
2	2.663	VBA	0.1416	354.71313	41.54686	0.48692
3	3.165	PB	0.1503	7.23172e4	7938.87109	99.27020
Totals :				7.28488e4	8004.80214	

==========

*** End of Report ***

6.3 Vorausgewertete Files - Probenfiles

Im nächsten Datenverarbeitungsschritt werden von dem Programm "Probenfiles erzeugen" die sogenannten vorausgewerteten Files erstellt, in welchen die einzelnen Integrationsergebnisse (Zeilen der TXT-Files) der jeweiligen Probe dem entsprechenden Spurenstoff zugeordnet werden. Dabei werden den Integrationsergebnissen noch die Probenkennung, der Port und bei Standards Standardkennung und Konzentration vorangestellt. Alle Messungen werden chronologisch in einer Datei aufgeführt, die durch den jeweiligen Sequenzbeginn festgelegt wird.

Tabelle 4: Methan „Vorausge-File" einer Standardsequenz mit Standard 5863C1

Proben-Name	Lotuszeit	Port Nr.	Stand.	Konz.	Peak Nr.	Ret. Zeit	Area	Height	Com	Width	Rel.%	
l36713	36713.5542	1			2	2.664	17558	41.04059	VBA	0.1208	0.49833	-99 ml
l36713	36713.5576	1			2	2.665	17533	40.96328	VBA	0.1429	0.49834	-99 ml
?s36713	36713.5611	3	5863C1	1884	2	2.663	17821	41.63017	VBA	0.1419	0.48685	-99 ml
l36713	36713.5646	1			2	2.664	17516	40.89439	VBA	0.1199	0.49711	-99 ml
l36713	36713.5681	1			2	2.665	17495	40.84538	VBA	0.1189	0.49768	-99 ml
s36713	36713.5722	3	5863C1	1884	2	2.663	17832	41.61695	VBA	0.142	0.48717	-99 ml
l36713	36713.5757	1			2	2.661	17494	40.83047	VBA	0.125	0.49454	-99 ml
l36713	36713.5792	1			2	2.664	17481	40.80759	VBA	0.123	0.4927	-99 ml
s36713	36713.5826	3	5863C1	1884	2	2.665	17826	41.61147	VBA	0.123	0.4869	-99 ml
l36713	36713.5861	1			2	2.661	17500	40.84339	VBA	0.121	0.49436	-99 ml
l36713	36713.5896	1			2	2.662	17513	40.8741	VBA	0.122	0.49579	-99 ml
s36713	36713.5931	3	5863C1	1884	2	2.663	17825	41.61854	VBA	0.1429	0.487	-99 ml
l36713	36713.5972	1			2	2.661	17489	40.81997	VBA	0.122	0.49434	-99 ml
l36713	36713.6007	1			2	2.665	17487	40.81874	VBA	0.12	0.4929	-99 ml
s36713	36713.6042	3	5863C1	1884	2	2.663	17821	41.61345	VBA	0.1429	0.48695	-99 ml
l36713	36713.6076	1			2	2.665	17487	40.82072	VBA	0.143	0.49428	-99 ml
l36713	36713.6111	1			2	2.663	17462	40.79361	VBA	0.1199	0.49477	-99 ml
s36713	36713.6146	3	5863C1	1884	2	2.664	17825	41.61608	VBA	0.1219	0.4872	-99 ml
l36713	36713.6181	1			2	2.664	17453	40.75333	VBA	0.1199	0.49414	-99 ml
l36713	36713.6215	1			2	2.665	17456	40.76792	VBA	0.1209	0.49546	-99 ml
s36713	36713.6257	3	5863C1	1884	2	2.662	17836	41.62435	VBA	0.142	0.48743	-99 ml
l36713	36713.6292	1			2	2.665	17412	40.68765	VBA	0.1199	0.49163	-99 ml
l36713	fehlt											

Lotuszeit = "fehlt" heißt, es wurde kein Peak gefunden, der dieser Probe zugeordnet werden kann.

"? " vor einer Zeile bedeutet, dass diese Zeile nicht bei der Konzentrationsbestimmung berücksichtigt wird.

6.4 Konzentrationen und Resultate

Aus den Probenfiles werden die Konzentrationen berechnet. Dies geschieht folgendermaßen: Zu einer Einzelmessung wird innerhalb einer halben Stunde vor und nach der entsprechenden Messung nach Standards gesucht. In der Regel sollten so immer mindestens zwei Standards gefunden werden. Aus den Flächen und der Konzentration der Standards wird dann die Empfindlichkeit des Detektors zu dem Zeitpunkt der Messung interpoliert und mit der Fläche der Probe multipliziert. Aus den Messungen einer Probe innerhalb einer Sequenz wird schließlich der Mittelwert und

die Standardabweichung des Ensembles (Ergebnismenge) berechnet. Die Konzentrationsergebnisse werden nach Probenkennung getrennt abgespeichert.

Tabelle 5: Konzentrationsfile der Probe 5863C1

Ergebnisse der Konzentrationsmessung an der Probe: 5863C1

gespeichert unter: D:\Data\Daten\Zahlen\5863C1.dat

Messung
vom
***000503
Std:8369b1

Injektion#	Lotuszeit	CH4[ppb]	CO2[ppm]	N2O[ppb]	SF6[ppt]	Standards	(2=beide Std, -1=Std davor, 1=Std danach)
1	36649.3875	1908.84	396.41	314.23	0	2,2,2,1,	
2	36649.3986	1909.7	396.54	-99999	0	2,2,-9,2,	
3	36649.409	1908.39	396.53	313.62	0	2,2,2,2,	
4	36649.4306	1909.64	396.58	313.93	0	2,2,2,2,	
5	36649.4535	1910.81	396.57	312.99	0	2,2,2,2,	
6	36649.4639	1911.26	396.49	312.39	0	2,2,2,2,	
.	.....	.....	.....	.....			
n	.....	.....	.....	.....			
Mittelwert		1909.2	396.51	313	0		
Standardabweichung		2.5	0.06	0.9	0		

***000503a
Std:8369b1

Injektion#	Lotuszeit	CH4[ppb]	CO2[ppm]	N2O[ppb]	SF6[ppt]	Standards	(2=beide Std, -1=Std davor, 1=Std danach)
1	36649.6063	-99999	-99999	-99999	10.437	-9,-9,-9,	1,
2	36649.6167	1906.64	396.45	313.96	4.493	1,1,1,2,	
3	36649.6306	-99999	-99999	-99999	6.043	-9,-9,-9,	2,
4	36649.641	1905.7	396.45	314.52	4.415	2,2,2,2,	
5	36649.6521	1912.02	396.52	-99999	5.781	2,2,-9,2,	
6	36649.6625	1911.52	396.54	313.86	5.034	2,2,2,2,	
.	.....	.....	.....	.....	.....		
n	.....	.....	.....	.....	.....		
Mittelwert		1909.8	396.5	313.4	5.392		
Standardabweichung		2.91	0.04	0.35	0.715		

7. Datenbehandlung

Mit dem GC-Organizer erfolgt die Weiterverarbeitung der von der Software ChemStation erzeugten Ergebnisse einschließlich der gesamten. Datenauswertung. Die Funktionen sind:

- Überprüfung der Integrationsergebnisse - Selektion von Ausreißern
- Konzentrationen berechnen
- Probenverwaltung
- Ausgabe und Betrachtung von Halbstundenwerten für Außenluft, Standard und Target
- Editor

Korrektur der N_2O-Messung

Da CO_2 und N_2O auf der ECD-Seite nicht vollständig getrennt sind, kommt es zu einer CO_2 –Querempfindlichkeit am ECD, außerdem ist der ECD nicht linear in der N_2O- Messung. Aus diesem Grund müssen die N_2O-Messergebnisse nach folgender Formel korrigiert werden.

$$\mathbf{C}_{korr}[N_2O] = \mathbf{C}_{gem}[N_2O] - (-0{,}229) * (\mathbf{C}_{gem}[N_2O] - \mathbf{C}_{Standard}[N_2O]) - \mathbf{a}_{quer} * (\mathbf{C}_{gem}[CO_2] - \mathbf{C}_{Standard}[CO_2])$$

Das erste Glied enthält die aktuell gemessene N_2O-Konzentration. Mit dem zweiten Glied erfolgt die Korrektur der Nichtlinearität und mit dem dritten Glied die der Querempfindlichkeit für CO_2. Der Korrekturwert a_{quer} hängt von den Geräteeigenschaften ab. Zur Zeit gelten folgende Korrekturwerte:

Schauinsland a_{quer} = 0.01215 ppb (N_2O) /ppm (CO_2)
Zugspitze a_{quer} = 0.00686 ppb (N_2O) /ppm (CO_2).

Da sich die Korrekturwerte für die Querempfindlichkeit mit der Zeit verändern, müssen sie einmal im Jahr neu bestimmt werden (siehe hierzu Bader /2/). Die Korrekturen werden in einem Excel-Arbeitsblatt vorgenommen.

8. Laborinterne Qualitätssicherung

Alle Kalibriergase werden im zentralen Kalibrierlabor gegen den Sekundärstandard gemessen. Die Kalibriergase sind nur bis zu einem Minimaldruck von 30 bar zu benutzen. Danach sind die Kalibriergasflaschen zur Nachkalibrierung an das Kalibrierlabor zurückzugeben. Die Rückkalibrierung erfolgt wieder gegen den Sekundärstandard.

Die Verläufe der Standard- und Targetgase sind für alle 4 Komponenten jeden Monat grafisch darzustellen. Dabei sollten folgende Standardabweichungen nicht überschritten werden:

CH_4 : < 2 ppb
CO_2 : <0.2 ppm
N_2O : <0.4 ppb
SF_6 : <0.15 ppt

Bei Überschreiten einer dieser Werte ist eine Fehleranalyse vorzunehmen und die Schadensursache zu beseitigen

9. Ringversuche

Ringanalysen sind im Messnetz im zeitlichen Abstand von 2 Jahren mit 3 Kalibriergasen im Konzentrationsbereich der Außenluft durchzuführen. (Das Trägergas der Kalibriergasflaschen ist natürliche Luft). Die Ergebnisse sind im Messnetz auszuwerten.

Der Primärstandard des zentralen Kalibrierlabors wird in die zweijährlich durchzuführenden internationalen Ringkalibrierungen (NOAA) einbezogen.

10. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung

Die Geräte sind nach den Angaben der Hersteller zu warten. Die entsprechenden Sicherheitshinweise sind zu beachten. Folgende Kontroll- und Wartungsarbeiten sind durchzuführen:

- Im Dauerbetrieb muss das System zweimal wöchentlich gestartet werden.
- Tägliche Kontrolle des Bildschirmes, des Manometerdruckes für den Durchfluss, der Temperatur des Kühlaggregates
- Protokollierung der Basislinienwerte für FID und ECD
- Wechsel der Kühlfalle zweimal wöchentlich
- Kontrolle des Wasserstandes für den H_2-Generator
- Monatliche Kontrolle des Pegelstandes der Kühlflüssigkeit des Kühlaggregates
- Überprüfung der freien Festplattenkapazität, (die Daten werden auf d: gespeichert); für den Messbetrieb müssen mindestens 200 MB, besser 500MB frei sein
- Monatliche Kontrolle der Membranpumpe auf Dichtigkeit (einmal jährlich ist die Pumpenmembran zu ersetzen).
- Austausch der Gase, wenn ein Flaschendruck auf 30 bar abgesunken ist.

Beim Wechseln der Gasflaschen kann es zu einem sogenannten Safety shut down kommen (wird im Display der ChemStation angezeigt). Das Programm ist dann zweckmäßigerweise zu beenden und neu zu starten.

Sollte der FID nicht automatisch zünden, kann dieser auch von Hand gezündet werden. Hier wird wie folgt vorgegangen:

- Sequenz beenden
- Flüsse an ChemStation auf Sollwerte kontrollieren
- Im Frontdetektor auf Flamme gehen und On drücken
- Zündet die Flamme nicht, mit Streichholz oder Feuerzeug nachhelfen

Zum Betrieb des Elektronen-Einfang-Detektors (ECD):

Beim Betrieb des Nickel-Elektroneneinfang-Detektor (ECD) ist die Strahlenschutzverordnung zu beachten. Die Ni 63- Folie ist ein offener radioaktiver Strahler , der nicht die Kriterien für umschlossene Strahlungsquellen erfüllt.
Folgende Hinweise sind zu berücksichtigen:

- Der Betrieb des ECD ist beim zuständigen Gewerbeaufsichtsamt anzumelden (die Umgangsgenehmigung muss vor Lieferung des radioaktiven Strahlers vorliegen).
- Ein Strahlenschutzbeauftragter ist (für jede betroffene Messstelle) schriftlich zu bestellen.
- Der Bestand an radioaktiven Strahlern ist am Anfang jedes Jahres dem Gewerbeaufsichtsamt schriftlich mitzuteilen.
- Die Angaben des Herstellers für den Betrieb des ECD müssen streng eingehalten werden. (z.B. kein Ausbau, keine Reinigung, Temperaturbegrenzung beachten)
- Die Abgase des ECD´s sind über eine Schlauchleitung ins Freie zu leiten.
- Der Raum, in dem der ECD betrieben wird, muss mit dem Strahlerwarnzeichen versehen sein.
- Eine Dichtigkeitsprüfung des Strahlers sollte jährlich durchgeführt werden (wird nicht von allen Ländern in gleicher Weise gefordert, Nachfrage beim zuständigen Gewerbeaufsichtsamt).

11. Literatur

1 Bedienungshandbuch Gaschromatograph HP 6890 Band 1-4, Firmeninformation, Hewlett Packard Company

2 Bader J., Gaschromatographische Messungen von atmosphärischem CH_4, CO_2, N_2O und SF_6 am Schauinsland und an der Zugspitze, Diplomarbeit Universität Heidelberg

3 Guide on Sampling and Analysis Techniques for Chemical Constituents and Physical Properties in Air and Precipitation as Applied at Stations of Global Atmosphere Watch, Part 1: Carbon Dioxide, World Meteorological Organisation, Global Atmosphere Watch No. 134

4 Reference Gas Preparation and Calibration Climate Monitoring & Diagnostics Laboratory CMDL NOAA Technical Memorandum ERL-14

5 Guidelines for Standard Gas Cylinder and Pressure Regulator Use, P.M. Lang, NOAA 1998

6 Maiss et al., Atmospheric Environment 30, No. 10/11 1968, p. 1621-1629)

Anlage 1: Prüfliste für den Tages- und 2-Wochen-Check (Kopiervorlage)

Checkliste HP-GC

Tages-Check

Tag	Da-tum	Basis-linien		Außenluft		Standard und Versorgungs-gase					Datenaufnahme & Auswertung			
		FID	EDC	Mano-gmeter >1.7bar	Kühl-fallen-wechsel Uhrzeit	H2 Gene-rator	N2 5.0 [bar]	AR/ CH4 [bar]	Stan-dard-gas [bar]	Target gas [bar]	Sequenz	Name Unter-verzeich-nis	Auswertg. vorheri-ger Messtag	
Montag														
Dienstag														
Mittwoch														
Don-nerst.														
Freitag														
Montag														
Dienstag														
Mittwoch														
Don-nerst.														
Freitag														

2-Wochen Check

Sollwerte Standardgas				Sollwerte Targetgas			
CO2 [ppm]	CH4 [ppb]	N2O [ppb]	SF6 [ppt]	CO2[ppm]	CH4[ppb]	N2O[ppb]	SF6[ppt]
Retentionszeiten FID		**Retentionszeiten ECD**		**Sicherung**	**Monatsfile**	**Plot**	**Chromat.**
[s]	[s]	[s]	[s]	Rohdaten	Target	Monatsfile	**m. Integrat.**
CO2	CH4	N2O	SF6				

Standardpeakflächen			
CO2	CH4	N2O	SF6
Flächeneinheiten			

Bemerkungen:

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
A. Schwerin	*Sep. 03*	*Dr. H. Werner*		

3.3.6a Standardbetriebsanweisung für die Probenahme zur Bestimmung von Carbonylen in der Luft

1. Grundlagen des Verfahrens

Carbonylverbindungen in der Luft (Aldehyde und Ketone) werden bei der Probenahme an mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) beschichtetem Absorbermaterial derivatisiert und abgeschieden, wobei das die Carbonylverbindungen abbauende Ozon im Ansaugsystem durch einen Scrubber beseitigt wird. Nach der Extraktion der gebildeten Dinitrophenylhydrazone werden diese mittels Hochdruckflüssikeitschromatograph (HPLC) und UV-Diodenarray-Detektor bestimmt (siehe SOP 3.3.6b) und daraus der Carbonylgehalt der Luft berechnet.

2. Geräte, Chemikalien und Materialien

2.1 Geräte für die Probenahmeapparatur

Die in Eigenfertigung gebaute Probenahmeapparatur (Abb. 1) besteht aus folgenden Teilen:

- Ozon-Scrubber — Eigenbau
- Mass Flow Controller (MFC) — TYLAN, Typ FC 280 (0-5 SLM)
- Steuerkassette — TYLAN, Typ 710 FC (0-5 SLM)
- Unterdruckkessel — Marktartikel
- Membran-Vakuumpumpe — Neuberger, Typ N 035.1.2.AV.18
- Digitale Zeitschaltuhr — Conrad Elektronic Typ HT 456
- Magnetventile mit Swagelok/Luer-Verbindern
- ¼ Zoll-Swagelok.Verschraubungen
- HD-PE- bzw. Teflon-Verschraubungen
- HD-PE-Schlauch oder Teflonschlauch

2.2 Kartusche zur Probenahme

Als Absorptionskartusche werden die von der Fa. Waters angebotenen Sep-Pak Cartridges verwendet. Ihr Aufbau zeigt Abb. 1.

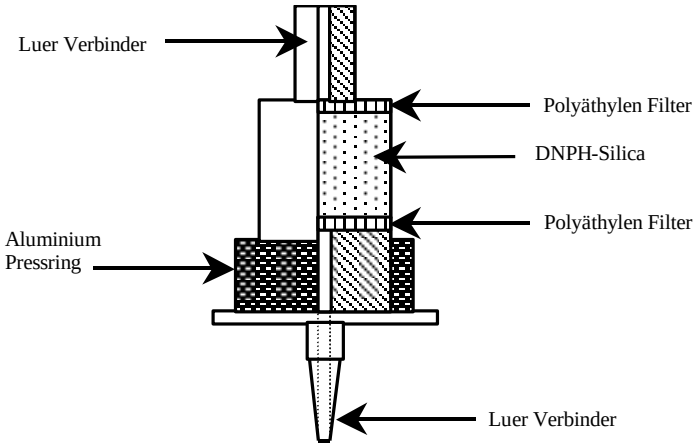


Abb. 1: Absorptionskartusche

2.3 Ozon-Scrubber

Der Ozon-Scrubber besteht aus einem zu einer Wendel geformten Kupferrohr von ca. 6-12 mm Durchmesser. Diese Wendel wird mit Kaliumjodid-Lösung (500 g KJ mit dest. Wasser auf 1 Liter auffüllen) für eine Zeit von 10 Minuten gefüllt. Nachdem die Lösung abgelassen wurde, trocknet man den Scrubber, indem man Stickstoff oder Nullluft bis zur vollständigen Trocknung durch das Rohr leitet.
Wegen der begrenzten Standzeit des Scrubbers wird im Abstand von einem halben Jahr der Scrubber im Probenahmesystem erneuert. Die Vorbereitung und der Versand der Ozon-Scrubber erfolgen durch die Messstelle Waldhof. Die ausgetauschten Scrubber werden in Waldhof auf ihre noch vorhandene Wirksamkeit überprüft.

2.4 Sonstige Materialien und Geräte

Neben der zur Probenahme verwendeten Apparatur und den Absorptionskartuschen werden folgende Materialien und Geräte verwendet:

- aluminiumkaschierte Papiertüten
- Folienschweißgerät
- Polyäthylenhandschuhe
- lösemittelfreier Stift (Bleistift)

3. Aufbau der Probenahmeapparatur

Der Mass Flow Controller (MFC), die Steuerkassette, der Unterdruckkessel, die Vakuumpumpe und die Zeitschaltuhr sind gemeinsam auf einem 19 Zoll-Einschubbrett betriebsfertig als Probenahmesystem (siehe Abb.2) montiert.

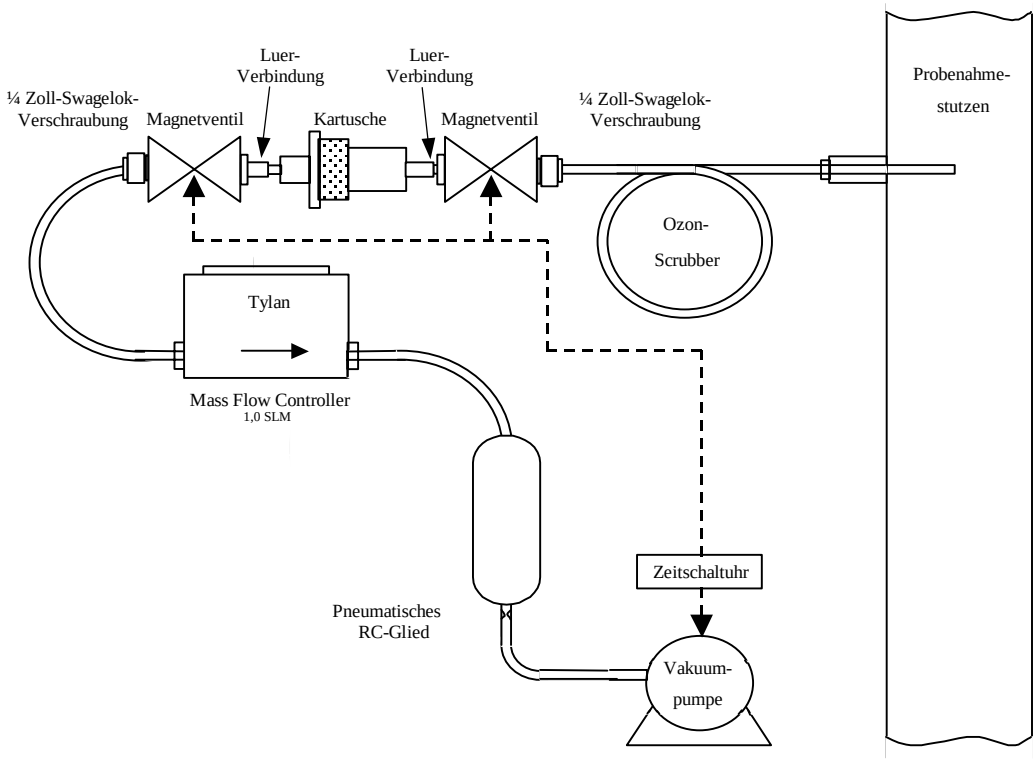


Abb. 2: Probenahmeapparatur

Die Vakuumpumpe wird von der Zeitschaltuhr gesteuert. Der MFC muss so mit dem Netz verbunden werden, dass er sich im betriebsbereiten Zustand befindet.

Der Ozon-Scrubber wird mit Hilfe einer ¼ Zoll-Swagelok-Verschraubung mit dem Probenahmestutzen verbunden. Dabei soll das eine Ende des Scrubbers bis in die Mitte des Stutzens hineinragen.

Zwischen dem freien Ende des Ozon-Scrubbers und der Verschlauchung zum MFC sind zwei Magnetventile angeordnet, die den Durchfluss während der Probenahmezeit freigeben. Die Magnetventile sind auf der einen Seite mit einer Swagelok-Verbindung und auf der anderen Seite mit einer Luer-Verbindung ausgestattet.

Die Kartusche wird mit ihren Luer-Verbindungen zwischen die Magnetventile gesteckt.

Die Magnetventile sind mit der Zeitschaltuhr der Pumpe verbunden, so dass gewährleistet ist, dass die Kartusche nur bei Betrieb der Pumpe mit Luft beaufschlagt ist.

4. Probenahme

Am Tag der Probenahme ist grundsätzlich auf die Verwendung von Lösungsmitteln bzw. lösemittelfreisetzenden Substanzen z.B. Aceton, Lacke, Farben usw. in der Messstelle und deren Umgebung zu verzichten. Der Probenahmeraum ist vor Einfügen und Entnahme der Kartusche gut zu lüften. Bei der Handhabung der Kartuschen sind grundsätzlich Polyäthylenhandschuhe zu tragen. Die Prozedur sollte möglichst von einem Nichtraucher, der zudem nicht an Diabetes leiden sollte, vorgenommen werden.
Zur Beprobung sind Sep-Pak Cartridges der Firma Waters (part. No. WAT037500) zu verwenden (siehe Abb. 1). Die Probenahme erfolgt am Montag und am Donnerstag jeweils von 08.00 bis 16.00 Uhr MEZ. Die Zeitintervalle sind in die Zeitschaltuhren einzugeben, damit die Pumpe und die Magnetventile entsprechend zu- und abgeschaltet werden. Die Uhrzeit und die Schaltpunkte der Zeitschaltuhr sind regelmäßig im Abstand von einem Monat zu kontrollieren

Der Mass Flow Controller ist auf einen Durchsatz von 1 Standardliter pro Minute eingestellt. Der Wert ist auf der Steuerkassette ablesbar und sollte über die gesamte Messzeit konstant sein. Da der Strömungswiderstand der Kartuschen unterschiedlich sein kann, muss das Gesamtvolumen nach der Probezeit überprüft werden. Dazu wird es im Erfassungssystem, an das der MFC angeschlossen ist, abgelesen und in das Protokoll übertragen.

Der MFC darf auf keinen Fall geöffnet bzw. dejustiert werden. Bei Ausfall oder zweifelhafter Anzeige ist die Messstelle Waldhof zu verständigen.

Alle die Probe betreffenden Informationen müssen sorgfältig in das Probenahmeformular (Anlage 1) eingetragen werden.

Im Zeitraum zwischen den Probenahmen ist eine sogenannte „Leerkartusche“ in das Probenahmesystem einzusetzen.

Etwa 1/2 Stunde vor Probenahmebeginn wird die zu beprobende Kartusche eingesetzt. Dazu werden die verschweißte Tüte geöffnet, die Leerkartusche aus dem System entnommen, die Verschlusskappen ausgetauscht und die neue Kartusche zwischen die Magnetventile gesteckt. Es ist auf einen dichten und festen Sitz zu achten, damit keine Falschluft das Messergebnis verfälscht.

Nach Beendigung der Probenahme sind die beprobte Kartusche aus dem System zu entnehmen, die Verschlusskappen zu tauschen und die „Leerkartusche“ in das System einzufügen. Dies sollte baldmöglichst nach Ablauf der Beprobung erfolgen, da die Kartuschen bei 4°C gelagert werden sollen.
Die Verschlusskappen sind fest, mit drehender Bewegung auf die Kartuschen aufzudrücken.
Die Leerkartusche kann mehrfach zu dem genannten Zweck eingesetzt werden. Nach ihrem Einsatz ist sie ebenfalls mit Verschlusskappen zu versehen

5. Versand

Im Anschluss an die Entnahme der Kartusche aus dem Probenahmesystem wird eine der zum Lieferumfang der Kartuschen gehörenden aluminiumkaschierten Tüten mit einem Bleistift (lösemittelfreier Stift) beschriftet (Name der Messstelle und Datum). Die beprobte Kartusche legt man in diese Tüte, verschweißt sie mit einem Folienschweißgerät und lagert sie bis zum Versand im Kühlschrank.

Der Versand der beiden in der Woche gezogenen Proben einschließlich des Protokolls erfolgt am jeweils folgenden Montag als Warensendung in einem gepolsterten Umschlag an das FGII 3.6, Labor für Wasseranalytik des Umweltbundesamtes in Berlin.
Eine Kopie des Protokolls verbleibt an der Messstelle.

6. Lagerung der Kartuschen

Die Kartuschen können originalverpackt bei 4°C in einem Kühlschrank über einen Zeitraum von sechs Monaten gelagert werden.

Beprobte Kartuschen müssen bei gleicher Temperatur gut verschlossen gelagert werden. Sie dürfen niemals an Orten aufbewahrt werden, an denen Carbonylverbindungen vorhanden sind.

7. Proben für die Blindwertbestimmung

Begleitend zur Analyse der Proben wird dem Labor wöchentlich eine nicht exponierte, verschlossene Kartusche zur Verfügung gestellt, um den Blindwert zu ermitteln.

Nach Aufforderung durch das Labor ist zusätzlich eine Blindwertkartusche in der Messstelle zu erzeugen. Dazu wird vor Beginn der Probenahme eine weitere Kartusche der gleichen Charge der verschweißten Originalpackung entnommen und während der Probezeit in unmittelbarer Nähe der Probe platziert. Die Verschlüsse der Kartusche bleiben geschlossen.

Nach Beendigung der Probenahme ist die Blindwertkartusche in gleicher Weise zu behandeln wie die beprobte Kartuschen. Auf der aluminiumkaschierten Papiertüte trägt man mit einem Bleistift den Namen der Messstelle, das Datum und das Wort „Blindwert“ ein. Das entsprechende Formular ist mit Namen der Messstelle, dem Datum, der Probenahmezeit, der Raumtemperatur und der Unterschrift auszufüllen. Als Kommentar wird unter Bemerkungen das Wort „Blindwert“ eingetragen.

Die Blindwertkartuschen werden gemeinsam mit den Proben und den Formularen an das Labor geschickt.

8. Verantwortung der Messstelle Waldhof

Die Messstelle Waldhof ist für

- die Beschaffung der Kartuschen
- die Herstellung der Ozon-Scrubber
- die retrospektiven Überprüfung der noch gegebenen Wirksamkeit der Ozon-Scrubber

einschließlich der Verteilung der Materialien verantwortlich.

Die Messstelle fungiert darüber hinaus als Ansprechpartner bei technischen Problemen mit der Probenahmeapparatur.

9. Wartung der Probenahmeapparatur

Bei Bedarf sind die Gummimembranen und die Ventile der Pumpe zu tauschen. Die Ozon-Scrubber werden halbjährlich durch Messstelle Waldhof regeneriert.

10. Literatur

Care and use manual of Waters Sep-Pak DNPH-Silica Cartridge, Firmeninformation der Firma Waters

Anhang: Probenahmeformular (Kopiervorlage)

Probenahmeformular zur Analyse von Aldehyden und Ketonen in der Luft

Name der Messstelle			
Datum			
Probenahmebeginn	**08:00 Uhr MEZ**		
Probenahmeende	**16:00 Uhr MEZ**		
Chargennummer der Kartusche			
Nummer des Ozon-Scrubbers			
Volumendurchsatz (Standardliter)	**480 sl**		
Raumtemperatur		°C	
Außentemperatur		°C	
Windgeschwindigkeit		m/s	
Sonnenschein ☐	Bewölkung ☐	Schneefall ☐	
Regen ☐	Nebel ☐	Signum	

Bemerkungen :

erstellt: 14.11.01	***Probenahmeformular zur Analyse von Aldehyden und Ketonen in der Luft***	Umwelt Bundes Amt für Mensch und Umwelt
Blatt 1		

Umweltbundesamt	Standardarbeitsanweisung	Version: 07/2001
Fachgebiet: II 3.5 – Labor für Wasseranalytik **Bearbeiter:** Harnisch / Sawal	**SAA Nr.:**	Seiten 1 bis 14

Bestimmung von Aldehyden und Ketonen in Luft mit DNPH-Silica Kartuschen und Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Diodenarraydetekor

1. Anwendungsbereich

2. Grundlagen des Verfahrens

3. Geräte

3.1 Geräte für die Probennahme und -vorbereitung

3.2 Geräte für die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)

4. Chemikalien

4.1 Chemikalien für die Probenvorbereitung

4.2 Chemikalien für die HPLC

5. Probennahme

6. Probenvorbereitung

6.1 Extraktion und Herstellung der Messlösung

7. Durchführung der Messungen

7.1 Inbetriebnahme des HPLC Messplatzes

7.1.1 Allgemeine Anforderungen

7.1.2 Chromatographische Trennung

7.1.3 Chromatographische Arbeitsbedingungen

7.2 Trennung der DNPH-Derivate

7.3 Kalibrierung

7.4 Messen von Proben

7.5 Blindwertmessungen

7.5.1 Acetonitril-Blindwert

7.5.2 Kartuschenblindwert / Laborblindwert

8. Auswertung

8.1 Identifizierung der einzelnen DNPH

8.2 Angabe von Analysenergebnissen

9. Qualitätssicherung

9.1 Zertifizierte Kontrollsubstanzen

9.2 Verfahrenskenndaten

10. Anlagen

10.1 Herstellung der Kalibrierstandards

10.2 Nachweisgrenzen von Carbonylen in der Luft (Beispiel)

10.3 Bestimmungsgrenzen von Carbonylen in der Luft (Beispiel)

11. Literatur

1. Anwendungsbereich

Das Verfahren ist geeignet zur Bestimmung der in Tabelle 1 genannten Carbonylverbindungen in der Luft in Massenkonzentrationen von ca. 0,05 bis 0,1 µg/m^3.
Der Anwendungsbereich hängt von der gesammelten Luftmenge und der untersuchten Komponente ab.

Tabelle 1: Carbonylverbindungen, die nach diesem Verfahren bestimmbar sind

Name	Synonym	Summenformel	Molare Masse	CAS-Nr
Formaldehyd	Methanal	CH_2O	30,03	50-00-0
Acetaldehyd	Ethanal	C_2H_4O	44,05	75-07-0
Aceton	2-Propanon	C_3H_6O	58,08	67-64-1
Acrolein	2-Propenal	C_3H_4O	56,06	107-02-8
Propionaldehyd	n-Propanal	C_3H_6O	58,08	123-38-6
Crotonaldehyd	2-Butenal	C_4H_6O	70,09	4170-30-3
Butyraldehyd	n-Butanal	C_4H_8O	72,11	123-72-8
Benzaldehyd	Phenylmethanal	C_7H_6O	106,12	100-52-7
Isovaleraldehyd	3-Methylbutanal	$C_5H_{10}O$	86,13	590-86-3
Valeraldehyd	n-Pentanal	$C_5H_{10}O$	86,13	110-62-3
o-Tolualdehyd	2-Methylbenzaldehyd	C_8H_8O	120,15	529-20-4
m-Tolualdehyd	3-Methylbenzaldehyd	C_8H_8O	120,15	620-23-5
p-Tolualdehyd	4-Methylbenzaldehyd	C_8H_8O	120,15	104-87-0
Hexaldehyd	n-Hexanal	$C_6H_{12}O$	100,16	66-25-1
2,5-Dimethylbenzaldehyd	Isoxylaldehyd	$C_9H_{10}O$	134,18	5779-94-2

2. Grundlagen des Verfahrens

Das Verfahren wird in Anlehnung an das Waters SEP-PAK® DNPH-Silica Kartuschen Care and Use Manual (Ausgabe 1994) durchgeführt.

Die Aldehyde und Ketone in der Luft werden in den Meßstellen des UBA mittels eines Pumpensystems auf Waters SEP-PAK® DNPH-Silica Kartuschen adsorbiert.

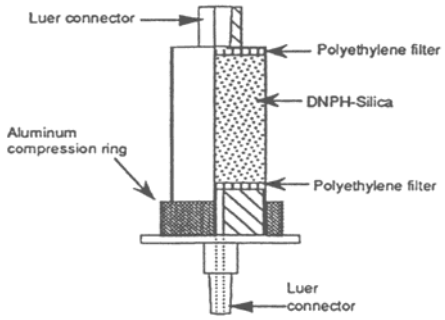


Abb. 2: SEP-PAK DNPH-Silica Kartusche (Quelle: Waters 1994)

Während der Probenahme findet auf dem mit DNPH beschichteten Kieselgelsorbens eine säurekatalysierte Derivatisierung zu stabilen Hydrazonderivaten statt.

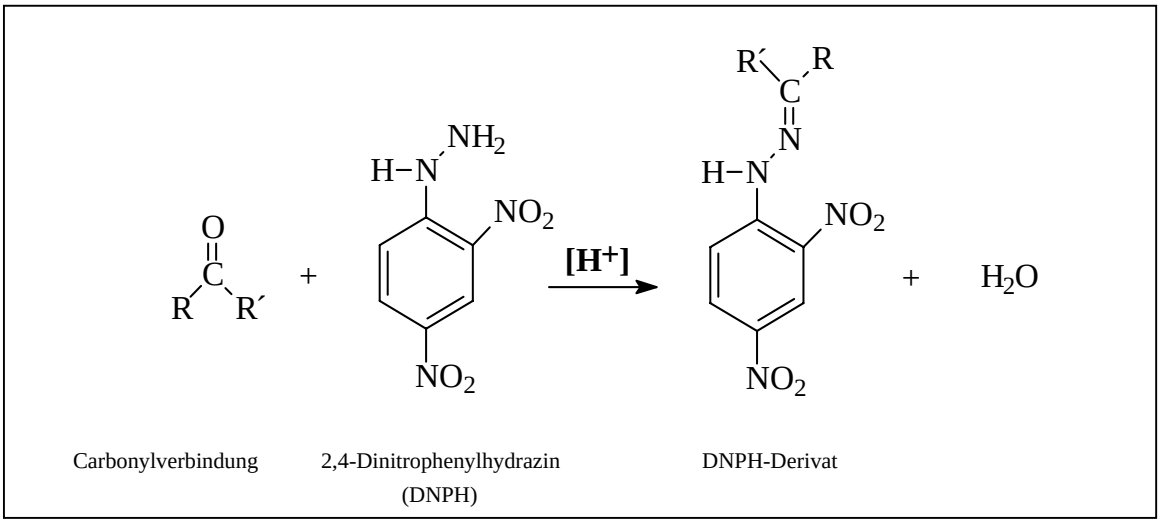


Abb. 1: Reaktionsschema für die Derivatisierung der Carbonyle mit DNPH

Die DNPH-Carbonylverbindungen werden mit Acetonitril von der Kartusche eluiert, mittels HPLC mit Gradientenelution aufgetrennt und die Einzelstoffe mit einem Diodenarraydetektor identifiziert und quantifiziert.

3. Geräte

3.1 Geräte für die Probennahme und -vorbereitung

Die verwendeten Geräte (Flaschen, Meßkolben, Stopfen usw.) müssen frei von Aldehyden und Ketonen insbesondere Aceton sein. Alle Glasgeräte mit Acetonitril ausspülen und kurz vor der Verwendung bei 100-150 °C ausheizen (Raum 3003/3005 „AAS-Raum“ Trockenschrank).

- 5 ml Meßkolben, braun NS 14,5
- Messzylinder, Nennvolumen 100 ml, 500 ml, 1000 ml
- Waters SEP-PAK® DNPH-Silica Kartuschen
- Variabel einstellbare Verdrängerpipette Kapillettor 0,5 - 2,5 ml
- SPE Säulen aus Glas, 5 ml
- SPE Vakuum-Extraktionsgerät (SUPPELCO)
- Schraubampullen, braun mit 2 ml Nutzvolumen
- Teflonbeschichtete Silikonsepten (d=8 mm)

3.2 Geräte für die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)

- HPLC Anlage Hewlett Packard HP1100 bestehend aus:
  - Gradientensystem mit automatischer Probenaufgabe
  - Entgasungsvorrichtung (Vakuum-Degasser)
  - Säulenthermostat, mit der Sicherstellung einer konstanten Temperatur (Abweichung im Bereich ± 1°C)
  - Diodenarray-Detektor zur Aufnahme von Absorptionsspektren zwischen 250 nm und 600 nm
  - Datenverarbeitungs- / Integrationssystem (HP ChemStation for LC 3D Rev. A.08.03 [847])
- Trennsäule: Hypersil 150*3 mm, 5 µm HyPurity™Elite C18
- Vorsäule: ODS Hypersil 10*3 mm, 5 µm

4. Chemikalien

Die eingesetzten Chemikalien sollen keine Aldehyde und Ketone in nachweisbaren Konzentrationen enthalten. Dies ist durch regelmäßige Überprüfung des Blindwertes (gemäß Abschnitt 7.5) sicherzustellen.
Die Aufarbeitung der Proben, sowie die Lagerung des geöffneten Lösemittelbehälter mit dem zur Extraktion der Kartuschen benötigten Acetonitril, erfolgt unter dem Abzug in einem nachweislich mit Carbonylverbindungen unbelasteten Raum (R 3116 „Wickbold Raum“).

4.1 Chemikalien für die Probenvorbereitung

Acetonitril, Hypergrade (Merck)
Wasser, suprapur, aus der Seralanlage

4.2 Chemikalien für die HPLC

- Einzelstandardlösungen der Aldehyde und Ketone (Supelco) mit 10 ng/µl, 20 ng/µl, 100 ng/µl
- T011/IP-6A Aldehyde/Ketone DNPH-Mix (Supelco) ca. 15 ng/µl
- Acetonitril, Hypergrade (Merck)
- Tetrahydrofuran für die HPLC, unstabilisiert (Baker)
- Wasser, suprapur, aus der Seralanlage

5. Probennahme

(Zur Durchführung der Probenahme siehe Standardbetriebsanweisung 3.3.6a)

Die Probennahme der Luftproben erfolgt zweimal wöchentlich mit entsprechenden Luftsammelpumpen in den 4 Messstationen (Waldhof, Brotjacklriegel, Zingst und Schmücke). Die mit den Carbonylverbindungen beladenen, beidseitig fest verstöpselten Kartuschen werden in alukaschierten Beuteln verpackt wöchentlich zum UBA Bismarckplatz per Post versendet.
Die Proben werden bis zur Weiterverarbeitung in einem Kühlschrank (R 3123 „Lager für nichtbrennbare Chemikalien“) bei 4°C kühl und dunkel gelagert.

6. Probenvorbereitung

Die Extraktion der Kartuschen einer Probenserie (Sammelzeitraum einer Woche) soll möglichst umgehend nach Eingang der kompletten Probenserie erfolgen.

6.1 Extraktion und Herstellung der Messlösung

Die Arbeiten werden im Aufschlussraum (R 3116 „Wickbold Raum“) durchgeführt.

Die mit Probenluft beaufschlagte Kartusche wird dem Probenbeutel entnommen, die beiden Endkappen entfernt und dann die Kartusche zügig mittels des vorhandenen Luer-Anschlusses auf das Vakuum-Extraktionsgerät gesteckt. Als Vorratsgefäß für das Elutionsmittel wird das andere Ende der Kartusche mit einer SPE Glassäule (5ml) verbunden.

Die DNPH-Derivate werden portionsweise mit dreimal je 1 ml Acetonitril extrahiert Das Eluat jeder einzelnen Probe wird in einem braunen 5 ml Messkolben aufgefangen, in dem 1,5 ml Wasser, suprapur, aus der Seralanlage vorgelegt wurde. Abschließend werden alle Messkolben mit Acetonitril bis zur Endmarke aufgefüllt. Die Messkolben werden im Kühlschrank in speziellen Kästen lichtgeschützt gelagert. Dabei werden die wöchentlichen Proben gemeinsam aufbewahrt.
Zur Blindwertüberprüfung wird bei jeder Messserie eine SEP-PAK® DNPH-Silica Kartusche (derselben Charge) frisch geöffnet und in gleicher Weise wie die Proben eluiert.
Es ist darauf zu achten, alle Proben einer Messserie mit Elutionsmittel (Acetonitril) aus der gleichen Flasche zu eluieren.

Die Abfüllung der Eluate erfolgt in 2-ml-Schraubampullen (braun) mit teflonbeschichteten Silikonsepta. Pro Probe werden zwei Ampullen befüllt. Eine Probe wird ver-

messen und nach der Messung verworfen, die zweite wird als Rückstellprobe aufbewahrt.
Bis zur Messung werden die abgefüllten Eluate in einem Kühlschrank (R 3123 „Lager für nichtbrennbare Chemikalien“) bei 4°C kühl und dunkel gelagert.

7. Durchführung der Messungen

Störungen

Koeluierende Substanzen können zu unvollständig aufgelösten Peaks führen und je nach Ausmaß die Richtigkeit des Ergebnisses beeinflussen. Bei Peaküberlagerungen ist eine Auswertung des Signals nicht möglich. Unsymmetrische und gegenüber den Referenzsubstanzen verbreiterte Peaks weisen auf Störungen hin.
Durch Aufnahme der Absorptionsspektren kann die Identität und die Peakreinheit überprüft werden.

7.1 Inbetriebnahme des HPLC Messplatzes

7.1.1 Allgemeine Anforderungen

Bei der Inbetriebnahme des HPLC-Gerätes sind die Anweisungen des Geräteherstellers zu beachten und die Einzelgeräte regelmäßig auf Funktionsfähigkeit und Messbereitschaft zu überprüfen. Es ist sicherzustellen, dass das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis und die Basisliniendrift ausreichend niedrig sind.

7.1.2 Chromatographische Trennung

Es sind Trennsäulen mit RP-C18-Material (siehe Abschnitt 3.2) zu verwenden, die die Trennung der Verbindungen nach Tabelle 1 ermöglichen.
Als Elutionsmittel ist für die Pumpe A ein Gemisch aus 60 % Wasser, 30 % Acetonitril und 10 % Tetrahydrofuran und für die Pumpe B ein Gemisch aus 60 % Acetonitril und 40 % Wasser zu verwenden.
Die Lösemittel-Volumina werden einzeln in Messzylindern abgemessen und in einer 1 l Flasche gemischt. Zur Vorentgasung werden diese Gemische jeweils in der mit Alufolie zugedeckten Flasche 15 min mit Ultraschall behandelt.

7.1.3 Chromatographische Arbeitsbedingungen

Injektionsvolumen:	30 µl
Säule:	Hypersil 150*3 mm, 5µm HyPurity^{TM}Elite C18
Vorsäule	ODS Hypersil 10*3 mm, 5µm
Säulentemperatur:	19 °C
Durchfluss:	0,6 ml/min
Gleichgewichtseinstellung:	30 min Equilibrierungszeit unter Anfangsbedingungen
Gradient:	s. Tabelle 2
Posttime:	6 min
Diodenarray-Detektor:	Durchflusszelle, d=10mm, Zeitkonstante: > 0,2 min, Spaltbreite 16 nm

Tabelle 2: Gradientenprogramm

Zeit in min	Gemisch A	Gemisch B	Flussrate in ml/min
0 – 7	80	20	0.6
7 - 12	80 auf 40	20 auf 60	0.6
12 - 16	40	60	0.6
16 - 24	40 auf 0	60 auf 100	0.6
24 - 40	0	100	0.6
40 - 41	0 auf 80	100 auf 20	0.6
41 - 45	80	20	0.6

Tabelle 3: Zeitprogramm für Detektion mit Diodenarray-Detektor

Zeit [in min]	Signal (Kanal)	Messwellen-länge [in nm]	Bandbreite [in nm]	Referenzwel-lenlänge[in nm]	Bandbreite [in nm]
0,00	A	358	22	450	50
6,50	A	370	22	460	50
9,00	A	373	22	460	50
14,40	A	386	22	480	50
16,10	A	366	22	460	50
18,70	A	384	22	480	50
22,80	A	368	22	460	50
24,00	A	384	22	480	50
27,70	A	364	22	460	50
29,80	A	390	22	490	50

Neben dem Chromatogramm wird zur etwaigen Überprüfung und Absicherung der Identifizierung einzelner Peaks ein Spektrum aufgenommen (Apex+Base+Slope), welches mit Spektren in einer Spektrenbibliothek verglichen werden kann.

Nach Einstellen der Anfangsbedingungen und nach einer Equilibrierungszeit von ca. 30 min wird die Bezugslösung (Standard 300 pg/µl) injiziert. Der Systemdruck bei Anfangsbedingungen ist im Gerätebuch zu notieren.

Richtwert: Druck 180 bar

Sollte der Druck wesentlich über diesen Richtwert liegen, liegt möglicherweise eine Verstopfung vor (Leitungen und Fritten überprüfen), ggf. testen, ob die Vorsäule noch brauchbar ist. Bei zu niedrigem Druck ist auf Lecks zu prüfen.
Vor dem Start einer Messsequenz sind mindestens 3 Equilibrierungsläufe durchzuführen, die, jeweils auf die letzte Kalibrierung bezogen, als Wiederfindungsraten zu berechnen sind.

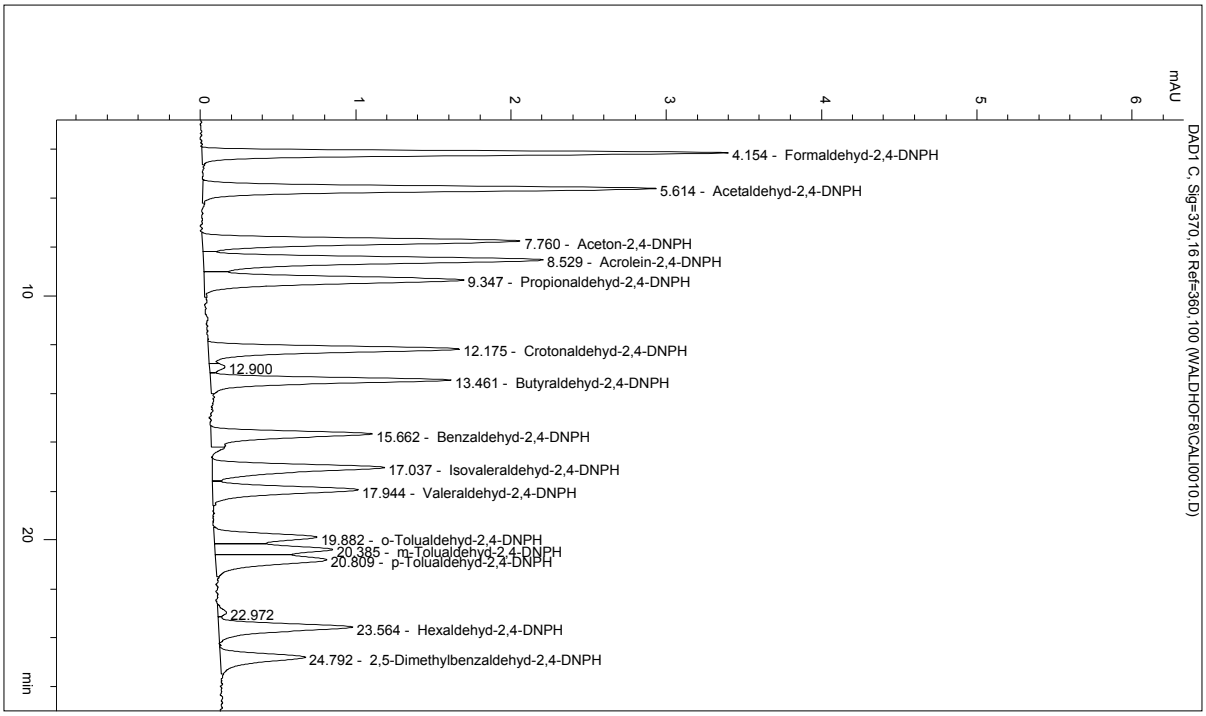


Abb. 2: Trennbeispiel eines Standardgemisches mit einem Gehalt von 150 pg/µl

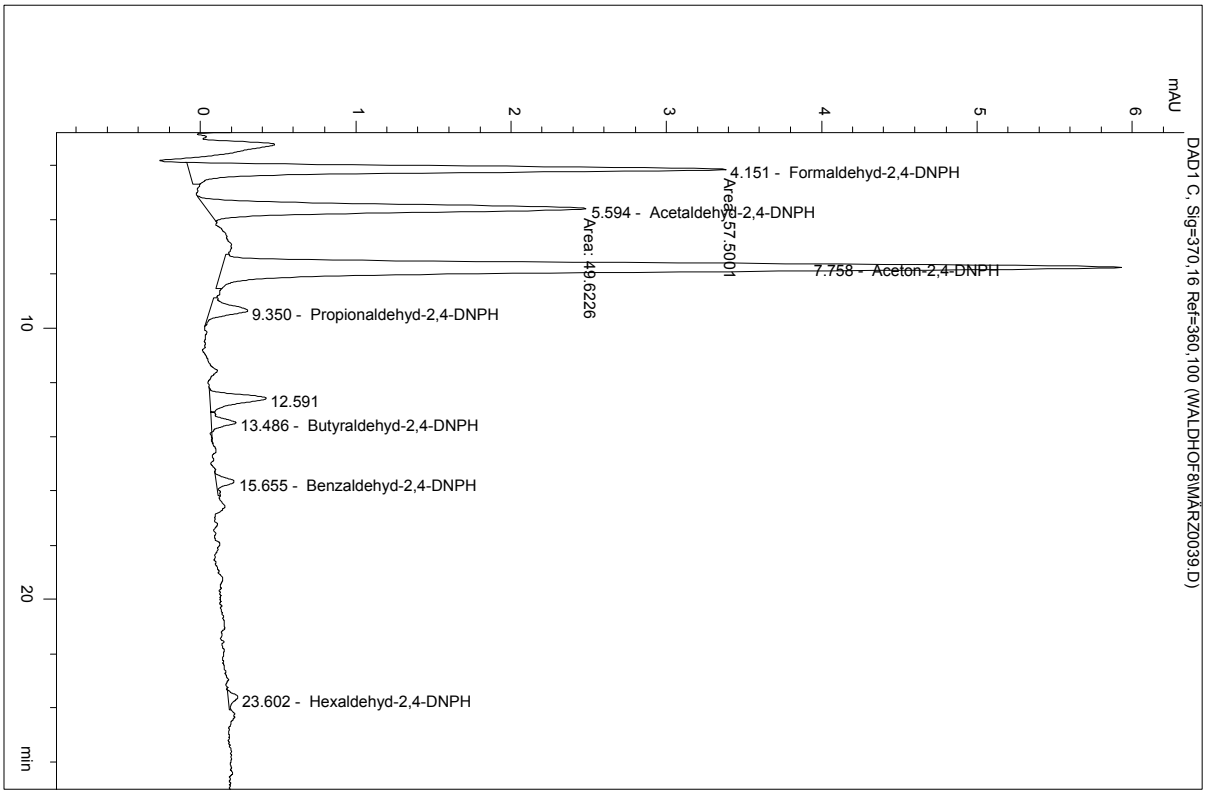


Abb. 3: Trennbeispiel einer Realprobe

7.2 Trennung der DNPH-Derivate

Die Trennung der DNPH sollte mit der in Abbildung 3 vergleichbar sein.
Wird die angestrebte Trennleistung mit der verwendeten Säule nicht mehr erreicht, so ist diese mit geeigneten Lösemitteln zu spülen, um Verunreinigungen auf der Säule zu entfernen (z.B. je 6 mal Säulenvolumen Acetonitril, Chloroform und dann THF und dann wieder zurück zum Acetonitril). Gegebenenfalls ist die Säule auszuwechseln.

7.3 Kalibrierung

Kalibriert wird der HPLC-Bestimmungsschritt (Systemkalibrierung).
Für jede Einzelsubstanz wird dabei eine Bezugsfunktion über 8 Konzentrationsniveaus im Arbeitsbereich von 7,5 pg/µl - 600 pg/µl durch lineare Regression erstellt:

Es ist die Methode laden (ALD3103.M) aufzurufen, die Sequenz-Tabelle (z.B. WAL14CAL.S) zu laden und unter neuer Nummer abzuspeichern (z.B. WAL15CAL.S). Zweckmäßigerweise wird eine Nummerierung verwendet, die sich in die Bezeichnung für die Proben-Sequenzen eingliedert.
Die Sequenz soll in ähnlicher Weise aufgebaut sein, wie im nachfolgende Beispiel dargestellt:

Tabelle 4: Beispiel für eine Kalibrier-Sequenz

Lauf Nr.	Sampler - Position	Probe/Standard
1	1	Vorlauf (Standard 300 pg/µl)
2	1	Vorlauf (Standard 300 pg/µl)
3	1	Vorlauf (Standard 300 pg/µl)
4	2	Standardlösung 30 pg/µl
5	3	Standardlösung 600 pg/µl
6	4	Standardlösung 75 pg/µl
7	5	Standardlösung 450 pg/µl
8	6	Standardlösung 150 pg/µl
9	7	Standardlösung 300 pg/µl
10	8	Standardlösung 15 pg/µl
11	9	Standardlösung 7,5 pg/µl

Die Chromatogramme der einzelnen Standardlösungen werden quantitativ ausgewertet und die Responsedaten bzw. Retentionszeiten in die Kalibriertabelle übernommen. Nach Erstellung der Kalibriertabelle wird die Methode gesondert als Quantifizierungsmethode unter derselben Bezeichnung wie die Kalibriersequenz abgespeichert (also z.B. WAL15CAL.M).
Mit dieser Methode werden die nachfolgenden Proben ausgewertet.

7.4 Messen von Proben

Die Erstellung der Proben-Sequenz erfolgt in der Reihenfolge wie hier dargestellt

und wird fortlaufend in der Form (z.B. WALDHO16.S) abgespeichert. Die Kalibrierungen werden dabei in ihrer Nummerierung eingegliedert.

Tabelle 5: Beispiel für eine Proben-Sequenz

Lauf Nr.	Sampler – Position	Probe/Standard
1	1	Vorlauf (Standard 300 pg/µl)
2	1	Vorlauf (Standard 300 pg/µl)
3	1	Vorlauf (Standard 300 pg/µl)
4	2	Probe 1
5	3	Probe 2
6	4	Probe 3
7	5	Standardlösung 300 pg/µl
8	6	Probe 4
9	7	Probe 5
10	8	Probe 6
12	9	Standardlösung 150 pg/µl
12	10	Probe 7
11	11	Probe 8
12	12	BW
13	13	Standardlösung 30 pg/µl

7.5 Blindwertmessungen

7.5.1 Acetonitril-Blindwert

1. Glasgerät mit Acetonitril spülen und bei 100-150 °C ausheizen. (Raum 3003/3005 „AAS-Raum“ Trockenschrank)
2. Eine frisch geöffnete Kartusche mit 3 ml Acetonitril eluieren.
3. Innerhalb von 3 Minuten das Eluat mittels HPLC vermessen und auf das Vor -
4. handensein von DNPH-Derivaten überprüfen.
5. Einen Tropfen konz. HCl zum Eluat hinzufügen und bei Raumtemperatur 30 Minuten reagieren lassen. (Die Derivatisierung läuft säurekatalysiert ab).
6. Erneute Bestimmung der DNPH-Konzentrationen mittels HPLC vermessen.
7. Berechnung der Differenz der Konzentrationen bei Punkt 3. und 5. ergibt den
8. Anteil des Acetonitril-Blindwertes.

Die Konzentration der DNPH-Derivate im Acetonitril sollte nicht mehr als 25% des Kartuschenblindwertes ausmachen.

7.5.2 Kartuschenblindwert / Laborblindwert

Bei jeder Aufarbeitung einer Probenserie wird eine frisch geöffnete Waters SEP-PAK® DNPH-Silica Kartusche mit extrahiert.

1. Eine frisch geöffnete Kartusche (dieselbe Charge wie die Proben-Kartuschen und dieselbe Flasche mit Acetonitril verwenden) mit dreimal je 1 ml Acetonitril in einen braunen 5-ml-Messkolben portionsweise extrahieren, in welchem 1,5 ml Wasser, suprapur, aus der Seralanlage, vorgelegt wurde. Auf Endmarke auffüllen.

2. Die Lösung wie die Proben mittels HPLC auf Carbonyle messen.
3. Die Konzentration von jedem DNPH-Derivat mit dem Volumen der Eluat-Lösung multiplizieren um den Anteil des Kartuschenblindwertes zu ermitteln.

Die Fa. Waters gibt als garantierte Kartuschenblindwerte (als Carbonyl) an:

Formaldehyd < 0,15 µg; Aceton < 0,50 µg; Andere < 0,75 µg (als DNPH Derivat)

Die in den Proben gemessenen Werte sollten nach Empfehlung der U.S. - EPA mindestens 10-fach höher liegen als die Kartuschenblindwerte!

8. Auswertung

8.1 Identifizierung der einzelnen DNPH

Die DNPH im Chromatogramm der Probe werden identifiziert, indem die Retentionszeiten der Peaks in den Chromatogrammen der Probe mit den unter gleichen Bedingungen erhaltenen Retentionszeiten der Peaks in den Standardlösungen verglichen werden. Für eine richtige Zuordnung soll die Abweichung kleiner 1% bzw. kleiner 10 s der Referenzstandards sein.

8.2 Angabe von Analysenergebnissen

Probenläufe mit Integrierprogramm der aktuellen Quantifizierungsmethode (s.a. Punkt 7.3 - Kalibrierung) integrieren (Höhenwert) und ggf. manuell nachintegrieren. Ausdruck der Ergebnisse. Bei Unsicherheit der Identifizierung ist zusätzlich das Spektrum heranzuziehen. Rohdaten werden zur Sicherung auf ein ZIP-Medium abgespeichert.

Das Ergebnis in µg Carbonylverbindung /m^3 Luft ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$a_{ie} = \frac{y_{ie} * V}{L * 1000}$$

$a_{i\,e}$ = Massenkonzentration der gesuchten Substanz *i* in der Luftprobe, in µg/m^3;
y_{ie} = Messwert für die gesuchte Substanz *i*, in ng/ml; (s.a. Abschnitt 9.1)
V = Volumen der Eluatlösung (hier 5 ml)
L = gezogene Luftmenge, in m^3

9. Qualitätssicherung

9.1 Zertifizierte Kontrollsubstanzen

Nach jeweils 4 bis 5 Proben erfolgt alternierend die Messung von Kalibrierstandards zur Überprüfung der chromatographischen Bedingungen sowie die Messung eines Blindwertes innerhalb einer Aufarbeitungsserie (Proben einer Woche). Zur Kontrolle

einzelner ausgewählter Stoffe (Aceton und Formaldehyd) werden Lösungen entsprechender zertifizierter DNPH-Carbonylverbindungen in den Probenlauf integriert.

9.2 Verfahrenskenndaten

Die Kalibrierung erfolgt mit einem externen Standard, nicht über das Gesamtverfahren. Durch lineare Regression wird die Kalibrierfunktion wie folgt ermittelt:

$$y_{i\,e} = a_i x_{ie} + b_i$$

y_{ie} = Messwert der Substanz *i* aus der Kalibrierung;

a_i = Steigung der Kalibrierfunktion der Substanz *i;*

x_{ie} = Massenkonzentration der Substanz *i* (externer Standard in der Bezugslösung) in pg/µl;

b_i = Achsenabschnitt der Bezugsgraden auf der Ordinate

Aus dem Peak-zu-Peak-Rauschen (ermittelt durch Aufnahme von purer Eluatlösung ohne Messanalyten) und einem für die Ermittlung der jeweiligen Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze einzusetzenden Faktor ergibt sich ein Wert, der bei Division durch a_i, also dem Response (Steigung) der Kalibrierfunktion, für den jeweiligen Stoff *i* den Wert für die Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze ergibt (s.a.Abschnitt 10.2 bzw. 10.3).

10. Anlagen

10.1 Herstellung der Kalibrierstandards

10.1.1 Stammlösung

Aus dem T011/IP-6A Aldehyde/Ketone DNPH-Mix 15 µg/ml (15 ng/µl) wird mittels einer 1 : 5 Verdünnung eine Stammlösung von 3 ng/µl hergestellt. Hierzu wird 1 ml vom DNPH-Mix in einem 5 ml Messkolben vorgelegt und mit Acetonitril bis zur Marke aufgefüllt.

10.1.2 Verdünnungsreihe

Die Kalibrierstandards werden in braunen 5-ml-Messkolben angesetzt. Hierzu werden In jedem Messkolben 1.5 ml Wasser, suprapur, aus der Seralanlage und 1 ml Acetonitril vorgelegt, die entsprechende Menge Stammlösung zugesetzt und mit Acetonitril bis zur Endmarke aufgefüllt. Die Aufbewahrung der Standardlösungen erfolgt im Kühlschrank bei 4°C.

Vor der Entnahme von Lösung werden diese auf Raumtemperatur equilibriert.
Vor und nach einer Entnahme werden die Kolben gewogen. Die Massen werden in den zugehörigen Datenblättern notiert.

Tabelle 6: Verdünnungsreihe für Carbonylmessungen

Konzentration des Standards	7,5 pg/µl	15 pg/µl	30 pg/µl	75 pg/µl	150 pg/µl	300 pg/µl	450 pg/µl	600 pg/µl
Volumen der Stammlösung	12,5 µl	25 µl	50 µl	125 µl	250 µl	500 µl	750 µl	1000 µl

10.2 Nachweisgrenzen von Carbonylen in der Luft (Beispiel)

	Kalibrierfunktion		NG für DNPH-Verb.		NG für die Carbonyl-Verb.	
	Anstieg	Abschnitt	in pg/µl	in µg/m3	in ng/m3	ppm(V)
Formaldehyd	9,107E-02	1,537E-01	0,5	0,005	5,3	4,2
Acetaldehyd	5,232E-02	4,962E-02	0,9	0,009	9,2	5,0
Aceton	3,784E-02	3,623E-03	1,2	0,013	12,8	5,3
Acrolein	4,717E-02	2,447E-02	1,0	0,010	10,2	4,4
Propionaldehyd	3,758E-02	2,179E-02	1,2	0,013	12,9	5,3
Crotonaldehyd	5,012E-02	4,384E-02	0,9	0,010	9,6	3,3
Butyraldehyd	3,255E-02	5,926E-03	1,4	0,015	14,8	4,9
Benzaldehyd	2,928E-02	-2,587E-02	1,6	0,017	16,5	3,7
Isovaleraldehyd	2,329E-02	2,006E-02	2,0	0,021	20,7	5,8
Valeraldehyd	2,345E-02	3,061E-03	2,0	0,021	20,6	5,7
o-Tolualdehyd	2,643E-02	2,030E-03	1,8	0,018	18,3	3,7
m-Tolualdehyd	2,859E-02	1,793E-02	1,6	0,017	16,9	3,4
p-Tolualdehyd	2,882E-02	1,901E-02	1,6	0,017	16,8	3,4
Hexaldehyd	2,022E-02	-2,259E-02	2,3	0,024	23,9	5,7
2,5-Dimethylaldehyd	2,150E-02	-7,309E-03	2,2	0,022	22,5	4,0

Daten: 0,48 m^3 Luft
5 ml Messkolben für Eluat
30 µl Injektionsvolumen
0,046 mAU 0,58
0,08 Rauschen (Peak-zu- Peak)

10.3 Bestimmungsgrenzen von Carbonylen in der Luft (Beispiel)

	Kalibrierfunktion		BG für DNPH-Verb.		BG für die Carbonyl-Verb.	
	Anstieg	Abschnitt	in pg/µl	in µg/m3	ng/m3	ppm(V)
Formaldehyd	9,107E-02	1,537E-01	1,5	0,016	15,8	12,7
Acetaldehyd	5,232E-02	4,962E-02	2,6	0,028	27,6	15,0
Aceton	3,784E-02	3,623E-03	3,7	0,038	38,1	15,8
Acrolein	4,717E-02	2,447E-02	2,9	0,031	30,6	13,1
Propionaldehyd	3,758E-02	2,179E-02	3,7	0,038	38,4	15,9
Crotonaldehyd	5,012E-02	4,384E-02	2,8	0,029	28,8	9,9
Butyraldehyd	3,255E-02	5,926E-03	4,3	0,044	44,3	14,8
Benzaldehyd	2,928E-02	-2,587E-02	4,7	0,049	49,2	11,1
Isovaleraldehyd	2,329E-02	2,006E-02	5,9	0,062	61,9	17,3
Valeraldehyd	2,345E-02	3,061E-03	5,9	0,061	61,5	17,2
o-Tolualdehyd	2,643E-02	2,030E-03	5,2	0,055	54,6	10,9
m-Tolualdehyd	2,859E-02	1,793E-02	4,8	0,050	50,4	10,1
p-Tolualdehyd	2,882E-02	1,901E-02	4,8	0,050	50,0	10,0
Hexaldehyd	2,022E-02	-2,259E-02	6,8	0,071	71,3	17,1
2,5-Dimethylaldehyd	2,150E-02	-7,309E-03	6,4	0,067	67,0	12,0

Daten: 0,48 m^3 Luft
5 ml Messkolben für Eluat
30 µl Injektionsvolumen
0,138 mAU 1,73
0,08 Rauschen (Peak-zu- Peak)

11. Literatur

1 VDI 3862 Blatt 3 (Entwurf) Messen von gasförmigen Emissionen; Messen aliphatischer und aromatischer Aldehyde und Ketone nach dem DNPH-Verfahren - Kartuschen-Methode

2 Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology], Compendium Method TO-11A in Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition U. S. Environmental Protection Agency, EPA/625/R-96/010b, January 1999

3 Günter Like (1998). Qualitätssicherung - Nachweisgrenze und Rauschen. LaborPraxis, Juni 1998, 62-67

4 WATERS SEP-PAK DNPH-SILICA CARTRIDGE – Care and Use Manual, 037506TP, Revision 1, Waters, 34 Maple Street, Milford, MA 017557

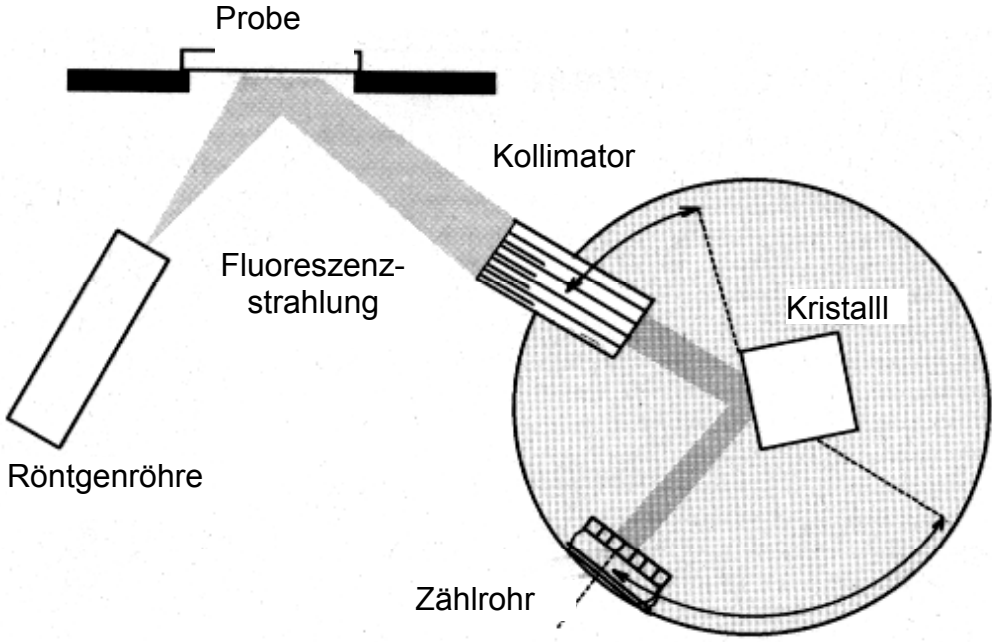
Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
R. Graul / J. Fehrenbach	*Dez. 99*	*Dr. H. Werner*		

gültig bis Dez.1999

3.4 Standardbetriebsanweisung für die Analyse von Schwefel im Schwebstaub mit dem Sequenz-Röntgenspektrometer

1. Grundlagen des Analysenverfahrens

Mit dem Sequenz-Röntgenspektrometer können alle Elemente der Ordnungszahl 9 (Fluor) bis 92 (Uran) qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Wird die zu analysierende Probe mit Röntgenstrahlung bestrahlt, verursacht diese die Emission sekundärer (fluoreszenter) Röntgenstrahlung. Diese enthält Wellenlängen, die für jedes Element in der Probe charakteristisch sind. Der Kollimator leitet die sekundäre Strahlung zu einem Analysatorkristall, der die Strahlung nach den verschiedenen Wellenlängen trennt und in einen Strahlungsdetektor ablenkt. Aus dem Ablenkwinkel kann auf das Element in der Probe, aus der Intensität auf seinen Gehalt geschlossen werden. Durch Vergleich der gemessenen Intensität mit der Intensität von Standardproben lässt sich die Konzentration des nachgewiesenen Elementes ermitteln. Diese Analysenmethode arbeitet zerstörungsfrei, d.h. die Probe kann archiviert und später nochmals mit anderen Methoden analysiert werden.



Schematische Darstellung des Strahlenganges der Röntgenfluoreszenzanalyse

2. Geräte und Chemikalien

2.1 Geräte

- Röntgenspektrometer SRS 300 AS
  bestehend aus:
  - Probenwechsler für 72 Proben
  - Generator
  - Spektrometer
  - Messelektronik
  - Steuerelektronik mit Mikroprozessor Bildschirm und Eingabetastatur
  - Auswerterechner mit dem Programm SPECTRA AT
- Kompressor
- Messgasversorgung: 10 % Methan in Argon
- Probenhalter zur Aufnahme der Filter
- Mikroliterpipetten mit den Volumina 20, 100 und 1000 µl
- Milliliterpipetten mit den Volumina 10, 20, 40 und 100 ml

2.2 Chemikalien

Merck-Nr.	Bezeichnung	
5153	Kaliumsulfat	p.a.

Für die Herstellung der Standardlösungen ist stets entionisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit < 1 µS/cm zu verwenden.

3. Lösungen und Ansätze

3.1 Stammlösung I

5,435 K_2SO_4 werden in einen 1l Messkolben gegeben und mit Wasser bis zur Strichmarke aufgefüllt. Diese Stammlösung hat eine Konzentration von

1g S/l = 20µg S/20µl

3.2 Stammlösung II

50 ml Stammlösung I werden in einem Messkolben mit entionisiertem Wasser auf 200 ml aufgefüllt . Diese Lösung enthält:

0,25 g S/l = 5µg S/20µl

3.3 Standardlösungen

Die Kalibrierlösungen werden wie folgt hergestellt:

Standard-lösung	Stammlösung I (ml)	Stammlösung II (ml)	Verdünnung auf (ml)	Schwefelgehalt µg S pro 20 µl Standardlösung
E0			H_2O	0,0
E1		10	100	0.5
E2		20	100	1,0
E3		30	100	1,5
E4		40	100	2,0
E5		50	100	2,5
E6		Stammlösung II	-	5,0
E7	50		100	10,0
E8	75		100	15,0
E9	Stammlösung I		-	20,0

4. Probenahme

(Siehe Standardbetriebsanweisung 3.15)

5. Vorbereitung und Durchführung der Analyse

5.1 Geräteeinstellungen

a) Einstellung der Analysenparameter

Röntgenröhre	Rhodium Stirnfensterröhre AG Rh 66 - G
Generator	40 kW, 60 mA
Zählrohrgas	90 % Argon, 10 % Methan
Emissionslinie	S KA 1
Winkel	110,658
Betriebsart	Vakuum, mit Probenrotation
Kristall	Germanium
Detektor	Flow Counter
Diskriminator	0,6 / 1.5
Filter	offen
Soller Slit	coarse
Maske	free
Messintervall	40 sec.
Bestrahlte Probenfläche	35 mm

b) Optimieren der Peaklage

Das Integrator-Programm SPECTRA AT wird am Auswerterechner aufgerufen. Im Programm ADJUST/MEASURE IMMEDIATE werden anfänglich die SRS-Messbedingungen kontrolliert und die Lage des Elementpeaks optimiert.

Unter dem Hauptmenüpunkt QUANTITATIVE PROGRAM MANAGER wird ein quantitatives Messprogramm aufgebaut.

c) Einrichten der Programmfiles

Für Vorder- und Rückseite der Filter werden verschiedene Programmfiles auf die gleiche Weise eingerichtet.

Erstellen des Programmfiles z.B. SIMSTVS.QAN für die Vorderseite:

- EDIT ANALYTICAL PROGRAM wird angewählt.
- Programmfilename wird eingegeben, hier: SIMSTVS.
- Bei einem neuen File wird auf die Frage: File not fond: Create (Y/N) mit ‘Y’ (Yes) geantwortet.

- EDIT PROGRAM PARAMETERS wird mit ‘return’ bestätigt.

Mode:	Vacuum (verstellbar mit: Leertaste)
Mask.	free (verstellbar mit : Leertaste)
123 Worksheet:	z.B. C:\123\SIMSTVS.WK 1 (File des Lotus-Arbeitsblattes, in welchem die gemessenen Werte eingetragen und weiterverarbeitet werden)
Suppress printer output	Yes
Sample rotation:	Yes
Background optimization:	No
„Eingabetaste„	

d) Eingabe der zu bestimmenden Komponente (Schwefel)

ADD/REMOVE COMPOUNDS (S) bestätigen,

Der Name der zu messenden Komponente ‘Schwefel’ ist einzugeben. Es erscheint das Komponenten-Datenblatt-S mit der zugehörigen MPS (Measurement Parameter Set), der entsprechenden Spektrallinie:

Unit:	µg
Counting time:	40,0

Mit 3-maligem ‘ESC’ gelangt man wieder zurück in das QUANTITATIVE PROGRAMM EDITION MENU.

e) Auflisten der Standards

ADD/REMOVE STANDARDS (S) mit ‘Return’ bestätigen, dann Standardliste für die Vorderseite eingeben, z.B.:

1 1SV97
2: 2SV97
3: 3SV97
4: 4SV97
5: 5SV97
6: 6SV97
7: 7SV97
8: 8SV97
9: 9SV97 usw. bis
: :
30: 30SV97

ESC,
RETURN TO MAIN MENU.

f) Eingabe der Standard-Konzentrationen

Betätigen der Menüfelder STANDARD DATA EDITION MENU und INPUT CONCENTRATIONS. Hier werden die entsprechenden Konzentrationen eingegeben.

Nach Abschluss 2-maliges ESC.

g) Messfile-Erstellung für die Standards

Betätigen von MAKE STANDARD MEASUREMENT FILE

Auf dem Bildschirm erscheint der Name des „Sample Set Files„ - gleiche Bezeichnung wie beim Programmfile nur veränderte Namenserweiterung, hier: SIMSTVS.SSF, beliebige Taste drücken, verlassen des Hauptmenüs mit Menüpunkt RETURN TO SPECTRA/DOS.

5.2 Probenvorbereitung zur Analyse

Es bedarf keiner Probenvorbereitung. Die Filter werden mit einer Pinzette der Versanddose entnommen und in den Filterhalter eingelegt.

Beim ersten Analysendurchgang sind die Filter mit der belegten Seite nach unten einzulegen. Nach der Analyse der Probenvorderseiten erfolgt die der Rückseiten jeweils unter Berücksichtigung der Kalibrierkurven für Vorder- und Rückseite.

5.3 Analytische Bestimmung

Im SPECTRA/AT-Hauptmenü wird der Menüpunkt MEASURE NAMED SAMPLE SET aufgerufen, ein ‘Sample set file’ für die Messung erstellt und der Befehl: EDIT SAMPLE SET FILE angewählt.

Hier werden in die Spalten ‘Probe’, ‘Position’, ‘Program file name’ und ‘Mod’ die Daten der zu analysierenden Proben eingegeben und durch Betätigung der Funktionstaste ‘F10’ und Vakuum-Kennwort: ‘VAC’ das Programm gestartet.

Das Ergebnis der Messung wird für die Weiterverarbeitung direkt in ein Tabellenkalkulations-Arbeitsblatt übertragen.

6. Kalibrierung

6.1 Herstellen der Kalibrierfilter

Zur Ermittlung der Kalibrierfunktion werden auf 27 (3-fach Bestimmung) unbeaufschlagte Filter (Typ Schleicher und Schüll 589/4 Gelbband aschefrei) mit Hilfe einer 20µl-Pipette 20 µl der Standardlösungen E1 bis E9 (je 3 Filter mit der gleichen Standardlösung) aufgetropft, so dass eine Kalibrierreihe mit 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 und 20,0 µg Schwefel/Filter entsteht.
Für die Nullkonzentration werden drei Filter mit 20 µl H_20 beträufelt.

Die Lösungen sind mit der 20µl-Pipette auf die Filter ringförmig, möglichst gleichmäßig bis auf den Durchmesser von ca. 30 mm verteilt, aufzutropfen. Danach sind die Filter bis zur vollständigen Trocknung auf eine Lochplatte mit Bohrungen von 35 mm zu legen, so dass die Filter von beiden Seiten trocknen können.

6.2 Messung der Standardproben

Nach Betätigen des Menüpunktes: MEASURE NAMED SAMPLE SET wird nach dem „Sample set file„ (hier: SIMSTVS) gefragt; bestätigt wird mit 'Return'.

Die mit der Kalibrierlösung beträufelten Filter (s.o.) werden mit der Vorderseite nach oben nacheinander in aufsteigender Reihenfolge in den Probenwechsler gelegt und mit Befehl EDIT SAMPLE SET FILE fortgefahren.

Es erscheint eine Auflistung der zu messenden Standardproben des Standardproben-Files. Durch Drücken der Funktionstaste „F 10„ und Eingeben des Kennwortes „VAC„ wird die Kalibrierung gestartet und nacheinander abgearbeitet.

Alle Filter werden von beiden Seiten gemessen.

6.3 Erstellen der Kalibrierfunktion

Im QUANTITATIVE PROGRAM MANGER erfolgt die Berechnung der Kalibrierfunktion und die Auswertung.

Nach Betätigung des Menüpunktes PROGRAM FILE SELECTION, der Eingabe des „Program files„ (hier: SIMSTVS) Bestätigung der Befehle LOAD ALL STANDARDS (MEASURED) und
CALIBRATION ROUTINES MENU, GRAPHICAL EVALUATION werden die gemessenen Intensitäten über den eingegebenen Konzentrationen der Standards aufgetragen.

Durch Wählen von Feld: ADJUST_COEF in der untersten Menüzeile wird die Kalibrierkurve berechnet und graphisch auf dem Bildschirm dargestellt.

Nach weiterem Anwählen von DISP_TABLES erfolgt eine Auflistung der Kalibrierdaten mit Probename, Intensitäten, eingegebenen und berechneten Konzentrationen und Abweichungen.
Durch Eingabe von '-' (minus) können Standardproben aus dem Standardkalibriersatz herausgenommen werden. Die Neuberechnung erfolgt durch 'Return'.

7. Verfahrenskenngrößen

Die Nachweisgrenze beträgt 0.2 µg Schwefel / Filter.

8. Laborinterne Qualitätssicherung

Bei jedem Probenlauf wird ein Schwefel-Referenzstandard (Al-Scheibe) mitgemessen. Dabei wird die Ist-Zählrate mit der Soll-Zählrate verglichen.

In regelmäßigen Abständen (2 mal pro Jahr und bei neuen Filterchargen) sowie nach jeder Reparatur des Gerätes ist eine vollständige Kalibrierung durchzuführen.

Die Korrelationen zwischen Schwefel im Schwebstaub und der Gesamtschwebstaubkonzentration werden für jede Station und jeden Monat auf dem Bildschirm dargestellt und beurteilt. (Bei allen Stationen - außer Westerland - besteht ein straffer Zusammenhang zwischen diesen Konzentrationen). Proben, deren Werte außerhalb der Korrelation liegen, werden nochmals vermessen.

9. Ringversuche

Die RFA-Methode gehört nicht mehr zu den von der EMEP empfohlenen Methoden. Deshalb werden im Rahmen von EMEP keine Ringanalysen durchgeführt.

10. Datenbehandlung

Wegen der unterschiedlichen Eindringtiefe des Röntgenstrahls in die Standardprobe und die Staubfilterprobe muss eine Korrektur der Messergebnisse durchgeführt werden. Vergleichsmessungen an mit Aerosolen beaufschlagten Kalibrierfiltern mit der Röntgenfluoreszenzanalyse und anderen Analysenmethoden haben bei EMEP je nach Filtertyp Faktoren zwischen 0,6 und 0,8 ergeben. Für das Filter S&S 589 wurde ein Faktor von 0,7 ermittelt, indem die Proben zuerst mit der Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt und anschließend in 20 ml entionisiertem Wasser eluiert und mit der Ionenchromatrographie analysiert wurden.

Die Schwefelkonzentration ergibt sich nach folgender Formel:

$$C = \frac{(I_V + I_R) * 0{,}7}{2 * V}$$

- C = Schwefelkonzentration in µg/m^3
- I_V = nachgewiesene Schwefelmenge auf der Filtervorderseite in µg
- I_R = nachgewiesene Schwefelmenge auf der Filterrückseite in µg
- V = Probenvolumen in m^3

Die aus den Impulsraten errechneten Konzentrationen der Filtervorder- und Filterrückseite werden während der Messung getrennt in entsprechende Tabellenkalkulationsblätter (s.o. Kapitel 5.1c) übertragen. Mit Hilfe von Makros werden diese Daten in ein weiteres Arbeitsblatt importiert und mit der oben angegebenen Formel errechnet.

11. Literatur

1 EMEP-Manual for sampling and chemical analysis, EMEP/CCC-Report 1/95, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller 1996

2 Physikalische und gerätetechnische Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse (Siemens Firmeninformation)

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
R. Graul	*Dez. 2000*	*Dr. H. Werner*		

gültig bis Dez. 2000

3.5 Standardbetriebsanweisung für die atomabsorptions-spektrometrische Analyse von Kationen (Na, K, Ca, Mg) im Niederschlag

1. Grundlagen des Analysenverfahrens

Bei der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) macht man sich die Eigenschaft der Elemente zunutze, dass sie bei Verdampfen in der Flamme Licht in einer für sie charakteristischen Wellenlänge absorbieren.

Die Lichtquelle muss so gewählt werden, dass sie die Resonanzlinie des zu messenden Elementes aussendet.

Mit Hilfe eines Zerstäubers wird die Probe, die in wässriger Lösung vorliegen muss, in eine Flamme gesprüht. Dabei wird die Probe in die Gasphase überführt, und die Moleküle zerfallen in freie Atome. Das von der Lichtquelle erzeugte Spektrum wird durch die in der Flamme vorliegenden Atome infolge ihrer Anregung in für jedes Element charakteristischer Weise absorbiert. Die absorbierten Linien werden mit einem Monochromator aus dem Spektrum ausgesondert. Die Schwächung Ihrer Intensität ist ein Maß für die Konzentration.

Als Empfänger dient ein Photomultiplier, welcher das Lichtsignal in ein elektrisches Signal umwandelt. Über einen Verstärker kommt das Signal zur Anzeige.

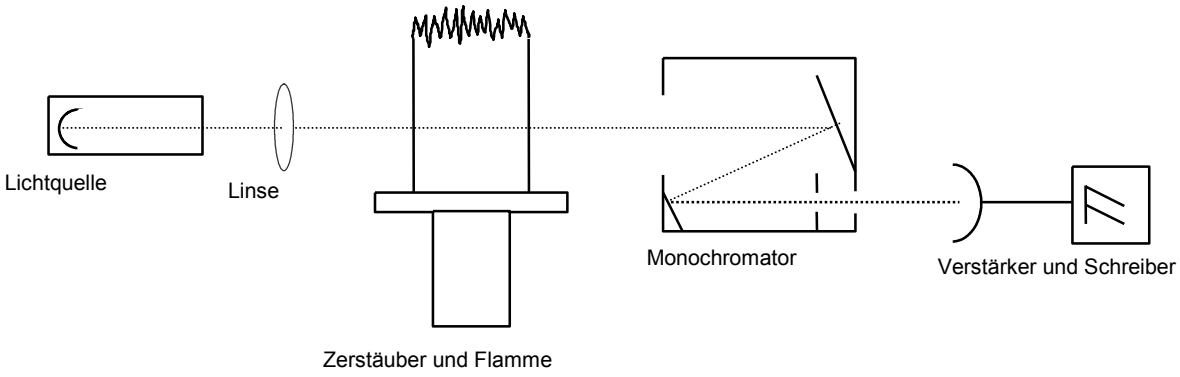


Abb. 1: Schematischer Aufbau des Atomabsorptionsspektrometers

Erdalkalimetalle haben ein niedriges Ionisationspotential, so dass der Anteil der sich in der Flamme im Grundzustand befindlichen Atome nur gering ist und das Messsignal klein ausfällt. Durch Zugabe von Cäsiumchlorid kann dieser Effekt gepuffert werden. Außerdem können bei der Erdalkalianalyse Störungen durch Begleitelemente auftreten, die zu einer starken Depression des Messsignals führen. Abhilfe schafft die Zugabe von Lanthanoxid. Hierzu geben die Methodenhandbücher der verschiedenen Gerätehersteller entsprechende Hinweise.

2. Geräte und Chemikalien

2.1 Geräte

- Atomabsorptionsspektrometer der Firma Perkin Elmer Type 3030
- Probenautomat AS 50 mit Steuereinheit und abnehmbarem Probenkarussell
- Abzugsgebläse
- Kompressor (Kaeser KT 4)
- Acetylen 2.6
- Flammenrückschlagsicherheitswasserflasche
- Druckminderer
- Messkolben 1000 ml, 500 ml, 100 ml,
- PE Weithalsflaschen 1000 ml
- Vollpipetten 30 ml, 10 ml, 2 ml, 1 ml

Das Abzugsgebläse (Material: Edelstahl) mit Abzugshaube ist über dem Brenner zu installieren, damit die Abluft ins Freie geführt werden kann.

Für die Aufstellung des Brenngases sind die Sicherheitsvorschriften zu beachten. Die Flammenrückschlagsicherheitswasserflasche wird nach der Gebrauchsanweisung angeschlossen. Der Wasserstand muss monatlich kontrolliert werden.

Der Probengeber AS-50 besteht aus einer Mikroprozessor-Steuereinheit und einem Probentisch. Der runde Probentisch trägt ein abnehmbares Probenkarussell, das mit 50 Proben, 3 Kalibrierstandardlösungen und einer Blindwertlösung bestückt werden kann.

2.2 Chemikalien

Merck Nr.		
1.09949	Magnesium Standard Titrisol	
1.09943	Calcium-Standard Titisol	
1.09924	Kalium-Standard Titrisol	
1.09927	Natrium-Standard Titrisol	
1.02039	Cäsiumchlorid	suprapur
1.10982	Lanthan III Oxid	für die AAS
1.00318	Salzsäure 30 %	Suprapur

3. Lösungen und Ansätze

3.1 $CsCl / La_2O_3$ - Lösung

25 g Lanthan III Oxid werden mit 40 – 50 ml HCl in einem 1000 ml Messkolben gelöst. Danach wird der Messkolben bis zur Hälfte mit deionisiertem Wasser aufgefüllt, 25 g Cäsiumchlorid zugegeben und anschließend bis zur Strichmarke aufgefüllt.

3.2 Standardlösungen der Einzelelemente

Es wird für jedes Element (Na, K, Ca und Mg) 1l Lösung mit der Konzentration 1 g/l (Standard-Titrisol) in einem 1000 ml Messkolben angesetzt. Diese Lösungen werden jeweils in 1000 ml PE-Flaschen überführt und im Kühlschrank aufbewahrt. Die Lösungen sind 6 Monate haltbar.

3.3 Stammlösung

Aus den Einzelelement-Standard-Lösungen wird eine Mehrelement-Stammlösung hergestellt:
In einem 1000 ml Messkolben werden aus den Einzelelement-Standardlösungen für die Elemente Na, K, Ca je 10 ml sowie für das Element Mg 5 ml vorgelegt und

mit deionisiertem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Diese Stammlösung enthält für Na, K, Ca die Konzentrationen von 10 mg/l, für Mg 5 mg/l.

Aus dieser Stammlösung werden für die Analyse 3 Standards gefertigt:
In 1000 ml Messkolben werden jeweils 20, 50 und 100 ml Stammlösung vorgelegt und mit deionisiertem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Diese Standards enthalten dann die Elemente in folgenden Konzentrationen :

	Stammlösung (auf 1000ml aufgefüllt)	Na	K	Ca	Mg
Standard 1	20 ml	0.2 mg/l	0.2 mg/l	0.2 mg/l	0,10 mg/l
Standard 2	50 ml	0,5 mg/l	0,5 mg/l	0,5 mg/l	0,25 mg/l
Standard 3	100 ml	1,0 mg/l	1,0 mg/l	1,0 mg/l	0,50 mg/l

4. Probenahme

(Siehe Standardbetriebsanweisung 3.12)

5. Vorbereitung und Durchführung der Messung

5.1 Probenvorbereitung zur Analyse

Die 10ml-Proben werden dem Kühlschrank entnommen und in den Probengeber gesetzt. Den Probelösungen sowie den Kalibrierstandards und der Blindlösung werden 1 ml Cäsiumchlorid / Lanthanoxid - Lösung zugegeben.

Ist das Probenvolumen V kleiner als 10 ml, wird den Proben im entsprechenden Verhältnis (V/10 $\times$ 1ml) weniger Cäsiumchlorid / Lanthanoxid - Lösung zugegeben.

5.2 Vorbereitung des AAS

Vor Messbeginn muss das AAS für das zu bestimmende Element eingestellt werden. Zur Stabilisierung der Hohlkathodenlampen werden diese ca. 0,5 Stunden vor Beginn der Messungen eingeschaltet und auf die festgelegte Stromstärke eingestellt.

Anschließend werden Wellenlänge, Sperrfilter, Spaltbreite, Brennerhöhe, Brennergas und Trägergas optimal eingestellt. Danach werden die Hohlkathodenlampe und die Wellenlänge auf das Maximum justiert.

Spalt- und Bandbreite:

Sie sind für die einzelnen Elemente in den Methodenblättern der Gerätehersteller angegeben. Wird beste Anzeigenruhe für die Messung kleiner Konzentrationen verlangt, muss die Spaltbreite vergrößert werden, um das Verstärkerrauschen zu verringern.

Brennerhöhe

Die Brennerhöhe ist für wässrige Lösungen ebenfalls in den Methodenblättern angegeben. Für andere Lösungsmittel muss die Zone der besten Empfindlichkeit erst ermittelt werden.

Brennergas

Als Brennergas wird Acetylen 2.6 verwendet.

Hinweis ! Die Acetylenflasche darf nicht unter 5 bar entleert werden, weil der leicht verunreinigte Restbestand zu Störungen in der Flamme führen kann.

Lampen

Es werden Mehrelement-Hohlkathodenlampen verwendet. Jeweils Na und K sowie Ca und Mg sind in einer Lampe vereinigt.

Bei Lampenwechsel ist der Lampenstrom zuvor auf Null zu setzen.

Zusammenstellung optimierter Analysenbedingungen als Richtlinie für den Routinebetrieb:

	Trägergas:	Luft
	Brennergas:	Acetylen 2.6
NATRIUM:	Wellenlänge:	589,0 nm
	Spaltbreite:	0,2 mm
	Lampentyp:	Hohlkathodenlampe Na / K
	Lampenstrom:	10 mA
KALIUM:	Wellenlänge:	766,5 nm
	Spaltbreite:	0,7 mm
	Lampentyp:	Hohlkathodenlampe Na / K
	Lampenstrom:	12 mA

CALCIUM:	Wellenlänge:	422,7 nm
Spaltbreite:	0,7 mm	
Lampentyp:	Hohlkathodenlampe Ca / Mg	
Lampenstrom:	10 mA	

MAGNESIUM:	Wellenlänge:	285,2 nm
Spaltbreite:	0,7 mm	
Lampentyp:	Hohlkathodenlampe Ca / Mg	
Lampenstrom:	15 mA	

Nach Einschalten des Rechners erscheint auf dem Bildschirm das Elementauswahl-Menü. Das zu bestimmende Element wird über seine gemäß Periodensystem der Elemente festgelegte Ordnungszahl aufgerufen.

Auf dem Bildschirm werden danach die Parameter für das zu bestimmende Element angezeigt. Es wird ausgewählt, nach welchen voreingestellten Bedingungen gearbeitet werden soll.

Es werden eingestellt:

1.	Technik:	AA
2.	Lampenstrom:	nach Tabelle
3.	Signalverarbeitung	Auto/Kalibr.
4.	Normalgewicht:	1,0
5.	Statistik:	Einzelwert
6.	Messzeit (sek.):	1,0
7.	Messzeitverzögerung:	0,0
8.	Bildschirm:	Nur Ergebnis
9.	Drucker:	Einzelwerte
10.	Schreibersignal:	0,2 Kontin. Ext.
11.	Schreiberskala:	1000
12.	S 1:	Konzentration des Standards 1
13.	S 2:	Konzentration des Standards 2
14.	S 3:	Konzentration des Standards 3

Einstellung am Autosampler AS 50:

1.	Read Delay :	3 sek
2.	Read Time :	5 sek
3.	STDS (Kal.-Standards):	3
4.	Last Sample:	Probenanzahl eingeben.

5.3 Analytische Bestimmung

Auf dem Rechner werden die Tasten ‘kontinuierlich’ und ‘Messbetrieb’ gedrückt. Durch Betätigen der Starttaste am Autosampler wird mit der Messung begonnen. Die Ergebnisse (in mg/l) werden für jede Probe auf einem Drucker ausgegeben. Proben deren Konzentrationen außerhalb des kalibrierten Bereiches liegen, müssen verdünnt und nochmals gemessen werden.

6. Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgt mit 3 verschiedenen Standards und der Nullösung. Die Kalibrierfunktion wird für die Elemente Na, K, Ca im Bereich von 0,0–1,0 mg/l und für Mg im Bereich von 0,0–0,5 mg/l ermittelt. Die lineare Regression wird aus den Konzentrationen der Standards und den dazugehörigen Extinktionen vom Programm automatisch errechnet.
Für höhere Konzentrationen wird eine Eichkurve im Bereich von 1,0-6,0 mg/l aufgenommen.

Nach jeder 10ten Probe wird ein Kontrollstandard gemessen.

7. Verfahrenskenngrößen

Die Nachweisgrenzen für die beschriebenen Verfahren betragen:

Na	=	0,01	mg/l
Mg	=	0,01	mg/l
Ca	=	0,01	mg/l
K	=	0,01	mg/l

8. Laborinterne Qualitätssicherung

- Einsatz zertifizierter Referenzmaterialien
- Doppelbestimmungen (zeitweise)
- Im Analysenlauf ist nach jeder 10. Probe ein Standard zu analysieren
- Prüfung der Ionenbilanz: Nachdem alle Ergebnisse der Bestimmung von pH,

elektrolytischer Leitfähigkeit, Anionen und Kationen vorliegen, ist die Ionenbilanz gemäß EMEP-Report 6/98 und WMO-Report No. 112 nach folgender Formel zu prüfen:

$$IB = ID \times 100 / IS$$

$ID = \sum eq_{Kat} - \sum eq_{An}$
Differenz zwischen der Summe der Kationen- und der Anionenkonzentrationen

$IS = \sum eq_{Kat} + \sum eq_{An}$
Summe aller Ionenkonzentrationen

IB = Abweichung in %

(Die Konzentrationen sind in Mikroäquivalente pro Liter anzugeben)

Sollten bei der Ionenbilanz Abweichungen größer 10 % auftreten, ist eine Prüfroutine einzuleiten. Diese beinhaltet u.a. die Wiederholungsmessung von pH-Wert und Leitfähigkeit sowie aller gemessenen Komponenten.

- Neben der Prüfung der Ionenbilanz ist die gemessene Leitfähigkeit mit der Summe der Leitfähigkeiten aus den negativ geladenen Anionen und den positiv geladenen Kationen zu vergleichen. Diese Differenz sollte ebenfalls nicht größer als 10% sein.

9. Ringversuche

Das Messnetz beteiligt sich regelmäßig an Ringversuchen, die jedes Jahr sowohl im Rahmen von EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme der ECE) als auch von GAW (Global Atmospheric Watch Programme der WMO) veranstaltet werden.

10. Datenbehandlung

Die Element-Konzentrationen werden in das Arbeitsblatt für die Zentrallaborwerte zwecks Weiterverarbeitung übernommen.
Jeder Datensatz enthält über einen Probenahme- und einen Analysenschlüssel zusätzliche Kennungen. Der Probenahmeschlüssel gibt Auskunft über eine eventuelle Verunreinigung. Der Analysenschlüssel enthält Angaben über Ergebnisse der Ionenbilanz und die Wiederholungen der Analyse.

11. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung

- Die Reinigung des Brennsystems ist in regelmäßigen Abständen nach Anleitung des Herstellers vorzunehmen.
- Um Verschmutzungen der Optik und der Lampen zu vermeiden, dürfen diese nicht mit den Fingern berührt werden.
- Wird die angegebene Empfindlichkeit auch nach Überprüfung der Geräte- und Messparametereinstellung (Justierung von Brenner und Lampe) nicht erreicht, muss die Lampe ausgetauscht werden.
  (Die meisten Fehler werden vom Mikroprozessor des Gerätes erkannt und ausgegeben.)
- Auf einwandfreie Funktion des über dem Gerät befindlichen Abzuges ist zu achten.
- Die Acetylenflasche muss ausgetauscht werden, wenn ihr Druck unter 5 bar absinkt.

12. Literatur

1 Bernhard Welz, Atomabsorptionsspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1972

2 EMEP manual for sampling and chemical analysis,
Kap. 3.1:Sampling of precipitation and determination of major ions in precipitation samples,
Kap. 4.6: Determination of sodium, potassium, magnesium and calcium in precipitation,
EMEP/CCC-Report 1/95, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller 1996

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
R. Graul / L. Hummel	*Dez. 00*	*Dr. H. Werner*		

Methode aus Analysenprogramm genommen, ***gültig bis Dez. 2000***

3.6.0 Standardbetriebsanweisung für die ionenchromatographische Analyse von Anionen (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{--}) im (bulk-) Niederschlag

1. Grundlagen des Analysenverfahrens

Die Ionenchromatographie ist eine sehr gebräuchliche und zuverlässige Methode zur Bestimmung von Anionen und Kationen in wässrigen Lösungen. Sie trennt und detektiert elektrisch geladene Teilchen.

Ein geringes Volumen der zu untersuchenden Probe wird mittels einer Pumpe über das Injektionsventil und die Probenschleife mit dem Eluent durch eine Vorsäule, eine Trennsäule und einen Suppressor in den Detektor gefördert.

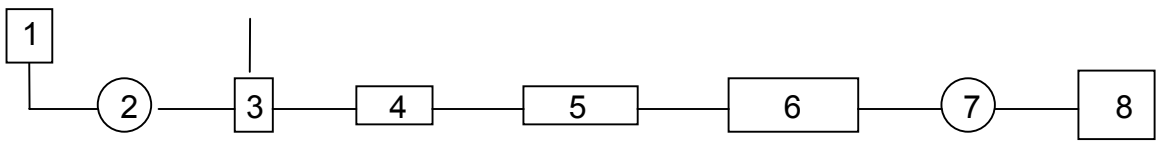
Die Trennung der Ionen erfolgt durch ihre unterschiedliche Affinität an der Trennsäule durch Ionenaustausch. Die Anionen eluieren in der Reihenfolge: Chlorid, Nitrat, Sulfat.

Zum Schutz der Trennsäule wird eine Vorsäule verwendet, die die gleiche stationäre Phase enthält wie die analytische Trennsäule.

Der Suppressor hat die Aufgabe, die hohe Grundleitfähigkeit des als Eluent fungierenden Elektrolyten chemisch zu verringern. Dies geschieht kontinuierlich durch Ionenaustausch über eine Mikromembran.

Die Konzentrationsbestimmung der einzelnen Komponenten erfolgt mittels Leitfähigkeitsmessung. Die Ausgangssignale werden von einem PC aufgenommen und entsprechend ihrer Retentionszeit den Komponenten zugeordnet.

Schematischer Aufbau des Ionenchromatographen mit Suppressortechnik:



1 - Eluens-Vorrat
2 - Pumpe
3 - Probeninjektion
4 - Vorsäule
5 - Trennsäule
6 - Suppressor
7 - Messzelle
8 - Rechner

2. Geräte und Chemikalien

2.1 Geräte

Ionenchromatograph der Fa. Dionex DX 500
bestehend aus:

- Säulenkabinett LC 20 mit
  - Vorsäule AG 14 4-mm
  - Trennsäule AS 14 4-mm
- Anionensuppressor ASRS-1
- Injektionsventil
- Leitfähigkeitsmesszelle CD20
- Gradientenpumpe GP 40
- Vorratsbehälter für den Eluenten
- Kompressor zur Ventilsteuerung
- Heliumgas mit Druckminderer zum Entgasen und Beaufschlagen des Eluenten
- Zertifiziertes Regenwasser GRM – 02; Reference Materials for Macro-, Micro and Trace Element Analysis; Oromochem GmbH, 46469 Wesel
- Probengeber Dionex AS 40. Automated Sampler Cassetten zur Aufnahme von Probengefäßen für 5 ml- und 0,5 ml-Proben. Bei Bestückung von 5 ml Probengefässen Gesamtzahl 72, bei Bestückung mit 0,5 ml Probengefäßen Gesamtzahl 96.
- PC mit Software Chromatographie Datensystem Peak Net zur Steuerung und Auswertung des Chromatographen und zur Datenaufnahme, sowie eines Druckers.

Probengefäße zur Aufnahme der Probe bestehend aus Vials und Caps.
Mikroliterpipetten mit den Volumen 50, 100, 300, 500 und 1000 µl.

2.2 Chemikalien

Merck-Nr.		
119897.0500	Chlorid - Standardlösung 1000mg/l	
119813.0500	Sulfat - Standardlösung 1000mg/l	
119811.0500	Nitrat-Standardlösung 1000mg/l	
106392.0500	Natriumcarbonat, wasserfrei	zur Analyse
106329.0500	Natriumhydrogencarbonat, wasserfrei	zur Analyse

3. Lösungen und Ansätze

Für die Herstellung des Eluenten und der Standardlösungen ist stets deionisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit < 1µS/cm zu verwenden.

3.1 Eluenten

Als Eluenten werden angesetzt:

3,5 mMol/l Na_2CO_3
1,0 mMol/l $NaHCO_3$

3.2 Stammlösung

Die Ionen-Standardlösungen enthalten jeweils die Konzentrationen von 1000mg/l. In einem 1l-Kolben werden aus diesen Lösungen vorgelegt:

100 ml SO_4^{2-} -Standardlösung
100 ml NO_3^- -Standardlösung
20 ml Cl^- -Standardlösung

und mit deionisiertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.
Diese Lösung ist ½ Jahr haltbar.

3.3 Standardlösungen

Zur Kalibrierung des Gerätes werden 4 Standardlösungen verwendet. Diese werden bereitet, indem aus der Stammlösung die nachfolgenden Mengen jeweils in einen 1Liter-Kolben gegeben werden und dieser anschließend mit deionisiertem Wasser auf 1 l aufgefüllt wird:

Standardlösung	Stammlösung (ml)	Cl-Gehalt (mg/l)	NO_3-Gehalt (mg/l)	SO_4-Gehalt (mg/l)
E_1	10	0,2	1	1
E_2	20	0,4	2	2
E_3	50	1,0	5	5
E_4	100	2,0	10	10

Die Lösungen sind im Kühlschrank 3 Monate haltbar.

4. Probenahme

(Siehe Standardbetriebsanweisung 3.12)

5. Vorbereitung und Durchführung der Analyse

5.1 Probenvorbereitung zur Analyse

Die Niederschlagsproben werden dem Kühlschrank entnommen und in die Probengefäße überführt. Die Probengefäße werden mit Caps verschlossen, in diese ist ein Filter integriert. Bei der Entnahme werden alle Proben automatisch filtriert.
Es ist darauf zu achten, dass Probengefäße, Caps und Probenlösung nicht mit den Fingern in Berührung kommen. Die Handhabungen sind mit PE-Handschuhen durchzuführen. Die Caps werden mit Hilfe einer Pinzette auf die Probengefäße gesetzt.
Für die Niederschlagsproben ist keine weitere Probenaufbereitung notwendig.

5.2 Einstellung der Analytischen Parameter am PC

Das Programm METHODE wird zum Erstellen, Speichern und Editieren von Methoden verwendet. Jede Methode besteht aus den Befehlen zur zeitlichen Steuerung des Chromatographiesystems sowie den Anweisungen für die Datenaufnahme, der automatischen Datenbearbeitung und der Berichterstellung.
Die Analysen sind mit folgenden Einstellungen durchzuführen:

Zeitsteuerung für die Gradientenpumpe GP 40 (Einstellungen):

Kolbengröße:	Standard	
Pumpe:	Ein	
Drucklimits oben:	2500	psi
unten:	250	psi
Druckeinheit:		psi

Zeitsteuerung für den Leitfähigkeitsdetektor (Einstellungen):

Datenaufnahme:	9,0	min
Abtastrate:	5	Hz
Skalierung max:	10	µS
min:	- 1	µS

Integrationsparameter:

Peakbreite:	10,0	Sekunden
Rauschschwelle:	1	
Flächenunterdrückung:	100	Flächeneinheiten
Referenzpeaks:	100	
Flächenunterdrückung:	100	Flächeneinheiten

Schedule

Zur Abarbeitung der Proben wird ein Schedule erstellt. Dieses Schedule (Tabelle) enthält die Bezeichnung der Proben und die jeweilige Methode, mit welcher die Proben analysiert werden sollen, den Dateinamen, unter dem die Analysenwerte abgelegt werden und eventuelle Korrekturfaktoren sowie weitere Parameter zur Messung und Auswertung der Probe.

5.3 Analytische Bestimmung

- Am Pumpenmodul wird der Eluentenstrom auf 1,4 ml/min eingestellt.
- Analysen dürfen erst durchgeführt werden, wenn sich ein konstanter Druck in den Säulen aufgebaut hat und die Leitfähigkeit im Bereich von 15 bis 17 µS liegt.
- Die Basislinie darf weder einen Trend noch Strukturen aufweisen.
- Der Probengeber wird mit den Standards E1 bis E4 und den zu untersuchenden Proben bestückt. Nach jeder 10-ten Probe wird ein Standard eingesetzt.
- Durch Aufrufen des Programms RUN wird die Analyse gestartet, wonach die Proben entsprechend dem Schedule abgearbeitet werden.

Die Anionenkonzentration der untersuchten Proben ergibt sich aus dem Messsignal mit Hilfe der Kalibrierfunktion für die entsprechende Ionenart. Proben deren Konzentrationen außerhalb des kalibrierten Bereiches liegen, müssen verdünnt und nochmals vermessen werden.

Berichtsoptionen:

Textausgabe:	Ausdruck
Textbereiche:	
Substanzen:	alle
Peaks:	unbekannte

Grafikoptionen:

Peakbezeichnung: Peaknummer, Retentionszeit, Substanzname
Autokalibrierungsmax: nach 2,0 min
Autokalibrierungsmin: nach 2,0 min

Jeder Standard und jede Probe werden in die Scheduletabelle mit den entsprechenden Daten und Parametern eingetragen.

6. Kalibrierung

Die Kalibrierung wird täglich mit 4 Standardlösungen durchgeführt. Die Peakflächen, welche mittels elektronischer Integration aufgenommen werden, sind proportional zur Konzentration der entsprechenden Ionenart.
Zur Überprüfung der Kalibrierfunktion, sowie zur Kontrolle der Stabilität des Gesamtsystems wird nach jeweils zehn Proben eine Standardlösung (E_2) vermessen.
Als Kalibrierparameter werden eingegeben:

Anzahl der Kalibrierpunkte: 4
Kurventyp: linear
durch Nullpunkt: nein
Aktualisierung durch: ersetzen
Standard: extern
definierter Peak: Fläche
Probenvolumen: 1.00
Verdünnungsfaktor: 1.00
Kalibrierprobenvolumen: 1.0

Retentionsparameter

Komponenten Nr.	Komponenten Name	Retentionszeit (min)	Fenster (±min)
1	Chlorid	3,18	0,5
2	Nitrat	5,35	0,5
3	Sulfat	7,15	0,5

Zur Bestimmung der Kalibriergraden werden vier Kalibrierungen mit den Standardlösungen E_1 bis E_4 (siehe 3.3) durchgeführt

7. Verfahrenskenngrößen

Die Nachweisgrenzen mit dem beschriebenen System betragen:

Cl^-	0,01	mg/l
NO_3^--N	0,01	mg/l
SO_4^{2-}-S	0,01	mg/l

8. Laborinterne Qualitätssicherung

- Einsatz zertifizierter Referenzmaterialien
- Vor jedem Analysenlauf ist eine Kalibrierung mit den Standards E1 bis E4 durchzuführen.
- Es werden für jede Analyse Doppelbestimmungen aus einer Probe durchgeführt.
- Zur Überprüfung der Gültigkeit der Kalibrierfunktion wird nach jeweils 10 Proben eine Standardlösung (E_2) analysiert.
- Bei Analysenergebnissen außerhalb der Kalibrierkurve werden die Proben verdünnt und nochmals analysiert.
- Nachdem alle Ergebnisse der Bestimmung von pH-Wert, elektrolytischer Leitfähigkeit, Anionen und Kationen vorliegen, ist eine Ionenbilanz gemäß EMEP-Report 6/98 und WMO-Report No. 112 nach folgender Formel aufzustellen:

$$\mathbf{IB = ID \times 100 / IS}$$

ID = $\sum \mathbf{eq_{Kat}} - \sum \mathbf{eq_{An}}$
Differenz zwischen der Summe der Kationen- und der Anionenkonzentrationen

IS = $\sum \mathbf{eq_{Kat}} + \sum \mathbf{eq_{An}}$
Summe aller Ionenkonzentrationen

IB = Abweichung in %

Die Konzentrationen sind in Mikroäquivalente pro Liter anzugeben.

Sollten bei der Ionenbilanz Abweichungen größer 10 % auftreten, ist eine Prüfroutine einzuleiten. Diese beinhaltet u.a. die Wiederholungsmessung von pH-Wert und Leitfähigkeit sowie aller gemessenen Komponenten.

Neben der Überprüfung der Ionenbilanz ist die gemessene Leitfähigkeit mit der Summe der Leitfähigkeiten aus den Anionen und den Kationen zu vergleichen. Diese Differenz sollte ebenfalls nicht größer 10% sein.

9. Ringversuche

Das Messnetz beteiligt sich regelmäßig an Ringversuchen, die jedes Jahr sowohl im Rahmen von EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme der ECE) als auch von GAW (Global Atmospheric Watch Programme der WMO) veranstaltet werden.

10. Datenbehandlung

Alle Chromatogramme der Proben werden mit Hilfe des Programms *Dataview* gesichtet. Dabei werden die vorgegebenen Zeitfenster mit den Retentionszeiten, die Peakformen, der Wasserpeak, die Basislinie und ggf. zusätzliche Peaks der Chromatogramme beurteilt. Die Konzentrationen werden über das *Batch-Programm* in das Arbeitsblatt für die Zentrallaborwerte zwecks Weiterverarbeitung übernommen.
Jeder Datensatz enthält über einen Probenahme- und einen Analysenschlüssel zusätzliche Kennungen. Der Probenahmeschlüssel gibt Auskunft über eine eventuelle Verunreinigung. Der Analysenschlüssel enthält Angaben über Ergebnisse der Ionenbilanz und Wiederholungen der Analyse.

11. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung

Die präventive Wartung und Fehlerbeseitigung beinhaltet folgende Maßnahmen:

- Kontrolle auf Dichtigkeit des Pumpensystems und der Drucke
- tägliche Prüfung auf Leckagen und Luftblasen im System
- wöchentliche Kolbenhinterspülung der Gradientenpumpe , um eventuell angesetzte Verunreinigungen zu beseitigen.

12. Literatur

1. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Bd. 4, Richtlinie 3870 Bl. 13: Bestimmung von Chlorid, Nitrat und Sulfat in Regenwasser mittels Ionenchromatographie (Ausg. 12/96)

2. J. Weiß, Ionenchromatographie, VCH-Verlag, Weinheim 1991

3 EMEP manual for sampling and chemical analysis,
Kap. 3.1:Sampling of precipitation and determination of major ions in precipitation samples,
Kap. 4.1: Determinatiuon of sulphate, nitrate, chloride... with ion chromatography,
EMEP/CCC-Report 1/95, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller 1996

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
F. Riedel	*Mai 03*	*Dr. H. Werner*		

3.6.2 Standardbetriebsanweisung für die ionenchromatographische Analyse von Kationen (Na^+, K^+, Ca^+, Mg^{2+} und NH_4^+) im Niederschlag (bulk) sowie Oberflächen-, Sicker- und Grundwasser

1. Grundlagen des Analysenverfahrens

Die Ionenchromatographie ist eine sehr gebräuchliche und zuverlässige Methode zur Bestimmung von Anionen und Kationen in wässrigen Lösungen. Sie trennt und detektiert elektrisch geladene Teilchen.

Ein geringes Volumen der zu untersuchenden Probe wird über das Injektionsventil und die Probenschleife in den von einer Pumpe geförderten Eluentenstrom gegeben und mit diesem durch eine Vorsäule, eine Trennsäule und einen Suppressor in den Detektor befördert.

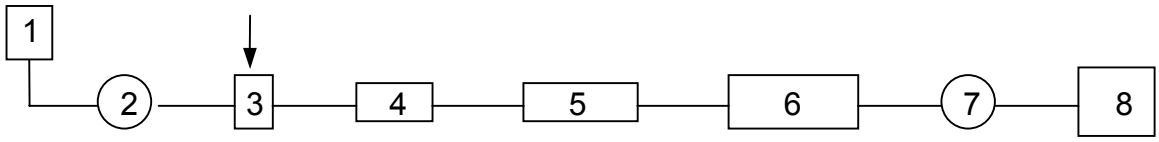
Die Trennung der Ionen erfolgt durch ihre unterschiedliche Affinität an der Trennsäule durch Ionenaustausch. Die einzelnen Kationen weisen unterschiedliche Retentionszeiten auf und eluieren in der Reihenfolge: Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium und Calcium.

Zum Schutz der Trennsäule wird eine Vorsäule verwendet, die die gleiche stationäre Phase enthält wie die analytische Trennsäule.

Der Suppressor hat die Aufgabe, die hohe Grundleitfähigkeit des als Eluent fungierenden Elektrolyten chemisch zu verringern. Dies geschieht kontinuierlich durch Ionenaustausch über eine Austauschmembran.

Die Konzentrationsbestimmung der einzelnen Komponenten erfolgt mittels Leitfähigkeitsmessung. Die Ausgangssignale werden von einem PC aufgenommen und entsprechend ihrer Retentionszeit den Komponenten zugeordnet.

Schematischer Aufbau des Ionenchromatographen mit Suppressortechnik



1 - Eluentenvorrat
2 - Pumpe
3 - Probeninjektion
4 - Vorsäule
5 - Trennsäule
6 - Suppressor
7 - Messzelle
8 - Rechner

2. Geräte und Chemikalien

Die allgemeine Regeln für den Umgang mit Gefahrstoffen (R-Sätze, S-Sätze u.a.) sind zu beachten. Gruppenbetriebsanweisungen für den Umgang mit Gefahrstoffen (Aushang im Labor) sind zu befolgen. Bedienungsanleitungen und Sicherheitshinweise der Gerätehersteller sind zu beachten. Die vorliegende Standardbetriebsanweisung ersetzt nicht die Gruppenbetriebsanweisungen für Gefahrstoffe oder die Gerätehandbücher der Gerätehersteller.

2.1 Geräte und chromatographische Bedingungen:

Ionenchromatograph der Fa. Dionex DX 120

- Säulen:
  - Vorsäule CG 12 4-mm
  - Trennsäule GS 12 4-mm
- Kationensuppressor CSRS-Ultra 4mm
  SRS Strom: 100 mA
- Injektionsventil
- Probenschleife: 25µl
- Thermostatisierte Leitfähigkeitsmesszelle
  Temperatur: 35°C
- Vorratsbehälter für den Eluenten:
  Eluent: 20mM Methansulfonsäure (Merck) in entionisiertem Wasser
  Durchfluss: 0,96 ml/min
  Druck: ≈1000 psi
- Heliumgas mit Druckminderer zum Entgasen und Beaufschlagen des Eluenten
- Probengeber Model AS 40 der Firma Dionex
  - Automated Sampler Cassetten für 5 ml Probengefäße
- Probengefäße zur Aufnahme der Probe bestehend aus 5ml Vials und Caps.
- PC mit Software Chromatographie Datensystem PeakNet zur Steuerung des Chromatographen und des Druckers, sowie zur Datenaufnahme und Auswertung.

Präzisionswaage Mettler AE240

2.2 Chemikalien und Labormaterial

- 3 Messkolben 500ml aus PFA für die Kalibrierlösungen
- 2 Messkolben 250 ml aus PFA für die Kalibrierlösungen
- Pipetten mit den Volumen 10, 20 und 50ml
- Variopipetten von 10 ml, 5 ml, 1 ml und 200 µl.
- Fläschchen von 100ml aus Polyethylen
- Wägeschälchen
- Messkolben, Glas 100 ml und 1000 ml

	Ref.-Nr.		
Merck	1.02123.0100	Calciumnitrat-Tetrahydrat	Suprapur
	1.05855.0050	Magnesiumnitrat-Hexahydrat	Suprapur
	1.19507.0500	Natrium-Standard Certipur	1000 mg/l
	1.19812.0500	Ammonium-Standard Certipur	1000 mg/l
	1.70230.0500	Kalium-Standard Certipur	1000 mg/l
Fluka	64280	Methansulfonsäure (100 ml)	C>99%
Promochem	CRM 408	Simulated Water	Reference Materials for Macro-, Micro and Trace Element Analysis
	CRM 409	Simulated Water	
	Rain 97	Grimsby Rain	
	ION 20	Lake Ontario Water diluted	
		Entionisiertes Wasser	Leitfähigkeit <0,05 µS/cm

3. Lösungen und Ansätze

3.1 Eluent und Lösung zum Ansäuern der Proben

Der Eluent ist eine 20 mmol/l Lösung Methansulfonsäure in Wasser.
Zum Ansäuern der Proben wird eine 200 mmol/l Lösung Methansulfonsäure in Wasser verwendet.
Die beiden Lösungen werden durch Verdünnung von 1,3 ml Methansulfonsäure (MM: 96, d: 1,482) mit entionisiertem Wasser in einen 1000ml bzw. 100ml Messkolben angesetzt

3.2 Stammlösungen

Die Stammlösungen werden in den 500ml Teflon-Messkolben angesetzt. In diesen werden die unten angegebenen Volumina der Standard- bzw. Analytlösungen gegeben und mit dem Eluent auf 500 ml aufgefüllt.

Als Standards für Na^+, NH_4^+, K^+ kommen käuflich erworbene Standardlösungen zum Einsatz. Die Standards für Magnesium und Calcium werden hergestellt durch Einwaage von 250mg des jeweiligen Analyten in einen 250ml PFA-Messkolben und Auffüllen auf 250ml mit dem Eluent.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Stammlösungen

	Na-Standard	NH4-Standard	K-Standard	Mg-Standard	Ca-Standard
Stammlösung I	20 ml	10 ml	20 ml	10 ml	50 ml
Stammlösung II	2 ml	1 ml	2 ml	1 ml	5 ml
Stammlösung III	200 µl	100 µl	200 µl	100 µl	500 µl

Diese Lösungen werden jede Woche frisch angesetzt.

3.3 Kalibrierlösungen

Zur Kalibrierung des Gerätes werden die Stammlösungen direkt mit den Variopipetten (5ml und 1ml) im Vial mit dem Eluent verdünnt, so dass sich bis zu 30 Konzentrationsstufen ergeben. Es wird immer mit dem Eluent auf 5 ml ergänzt.

Tabelle 2: Kalibrierlösungen

Volumen von Stammnglsg. I (ml)	Kalibrier-stufe	Na^+ Konz. (mg/l)	NH_4^+ Konz. (mg/l)	K^+ Konz. (mg/l)	Mg^{2+} Konz. (mg/l)	Ca^{2+} Konz. (mg/l)
5	29	40	20	40	20	100
4,5	28	36	18	36	18	90
4	27	32	16	32	16	80
3,5	26	28	14	28	14	70
3	25	24	12	24	12	60
2,5	24	20	10	20	10	50
2	23	16	8	16	8	40
1,5	22	12	6	12	6	30
1	21	8	4	8	4	20
0,5	20	4	2	4	2	10
0	1	0	0	0	0	0

Volumen von Stammlsg. II (ml)	Kalibrier-stufe	Na^+ Konz, (mg/l)	NH_4^+ Konz. (mg/l)	K^+ Konz. (mg/l)	Mg^{2+} Konz. (mg/l)	Ca^{2+} Konz. (mg/l)
5	20	4	2	4	2	10
4,5	19	3,6	1,8	3,6	1,8	9
4	18	3,2	1,6	3,2	1,6	8
3,5	17	2,8	1,4	2,8	1,4	7
3	16	2,4	1,2	2,4	1,2	6
2,5	15	2,0	1,0	2,0	1,0	5
2	14	1,6	0,8	1,6	0,8	4
1,5	13	1,2	0,6	1,2	0,6	3
1	12	0,8	0,4	0,8	0,4	2
0,5	11	0,4	0,2	0,4	0,2	1
0	1	0	0	0	0	0

Volumen von Stammlsg. III (ml)	Kalibrier stufe	Na^+ Konz. (mg/l)	NH_4^+ Konz. (mg/l)	K^+ Konz. (mg/l)	Mg^{2+} Konz. (mg/l)	Ca^{2+} Konz. (mg/l)
5	11	0,4	0,2	0,4	0,2	1,0
4,5	10	0,36	0,18	0,36	0,18	0,9
4	9	0,32	0,16	0,32	0,16	0,8
3,5	8	0,28	0,14	0,28	0,14	0,7
3	7	0,24	0,12	0,24	0,12	0,6
2,5	6	0,20	0,10	0,20	0,10	0,5
2	5	0,16	0,08	0,16	0,08	0,4
1,5	4	0,12	0,06	0,12	0,06	0,3
1	3	0,08	0,04	0,08	0,04	0,2
0,5	2	0,04	0,02	0,04	0,02	0,1
0	1	0	0	0	0	0

Für die Kalibrierung werden nicht alle Stufen benutzt. Zum Einsatz kommen für die Analyse von

Niederschlag: Stufen 1, 3, 5, 7, 9, 11, 12, 14
Oberflächenwasser: Stufen 1, 14, 16, 18, 20, 21, 22, 24
Sickerwasser: Stufen 1, 12, 14, 16, 18, 20, 21, 23, 25, 27
Grundwasser: Stufen 1, 11, 12, 14, 18, 21, 25, 27, 29 (NH_4^+ nicht immer vorhanden, < 0,2 mg/l)

Aufgrund der z. T. stark unterschiedlichen Analytkonzentrationen in den einzelnen Proben werden in einem Lauf mindestens 8 Kalibrierstufen verwendet, aus denen mehrere Teilkalibrierkurven erstellt werden. Wenn in einer Probe die Konzentration eines Ions dennoch außerhalb des kalibrierten Bereiches liegt, müssen zusätzlichen Kalibrierstufen eingefügt werden.

4. Probenahme

Siehe Standardbetriebsanweisungen 3.6.1: Probenahme bulk-Niederschlag sowie Integrated Monitoring Manual (für Oberflächen-, Sicker- und Grundwasser)

5. Vorbereitung und Durchführung der Analyse

5.1 Probenvorbereitung zur Analyse

Damit die Proben fast den gleichen pH-Wert wie die Kalibrierlösung haben, muss ihnen eine 200 mmol/l Methansulfonsäurelösung zugegeben werden.

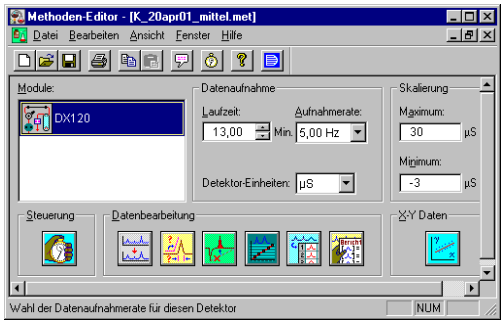
Die Proben werden dem Kühlschrank entnommen, auf Raumtemperatur gebracht und dann mit der 5 ml Variopipette in die Probengefäße überführt. Zu der Probe wird mit der 1 ml Variopipette 0,5 ml der 20 mmol/l Methansulfonsäurelösung zugegeben. Die Probengefäße werden mit Caps verschlossen, in diese ist ein Filter integriert. Bei der Entnahme werden alle Proben automatisch filtriert.

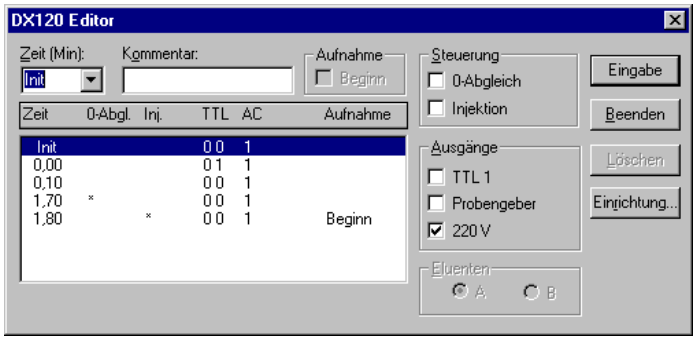
Der Probengeber wird mit den Standards, den zu untersuchenden Proben und zertifizierten Referenzstandards bestückt. Nach jeder 10-ten Probe wird ein Kontrollstandard eingesetzt.
Der Probengeber wird auf 2 Injektionen pro Vial eingestellt.

5.2 Einstellung der Analytischen Parameter am PC

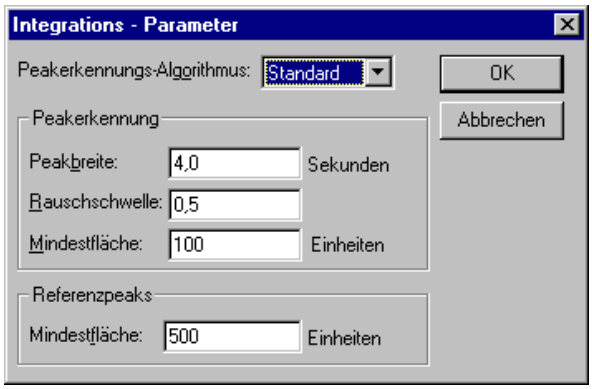
Eine „Methode“ beinhaltet
- die Zeitsteuerung des Ionenchromatographen
- die Integrationsparameter
- die Kalibrierparameter
- die Komponentenparameter und die Angaben zur Kalibrierung.

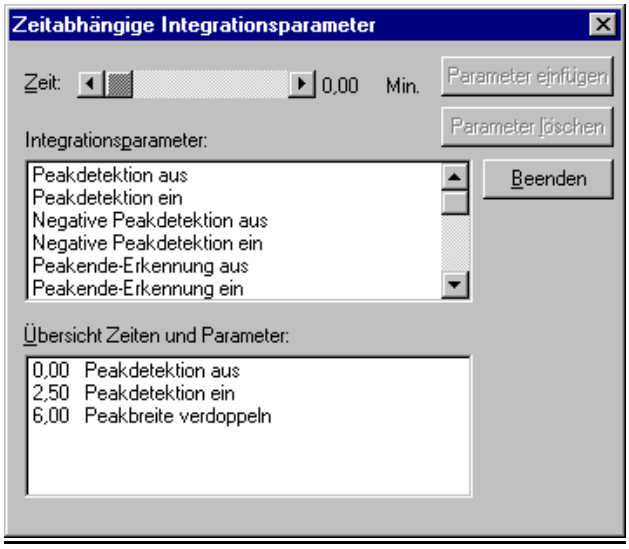
Zeitsteuerung:





Integrationsparameter:

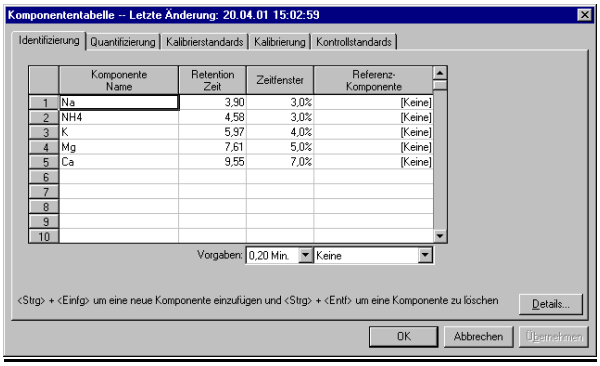


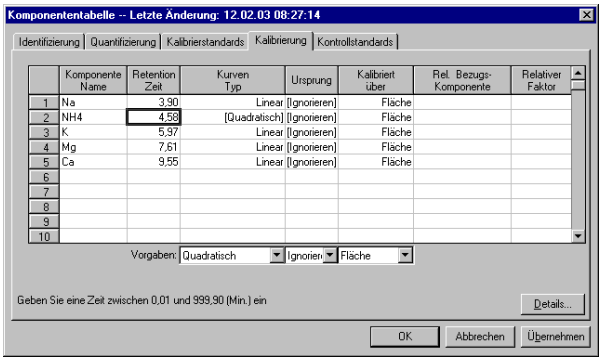


Kalibrierparameter:

Die Anzahl der Wiederholmessungen muss mindestens 2 betragen.

Komponentenparameter:





In die Karten der Kalibrierstandards und Kontrollstandards werden die Konzentrationen der Ionen eingetragen. Als Stufe 1 wird immer ein Blindwert verwendet (Reinstwasserprobe mit Methansulfonsäure versetzt).

Schedule

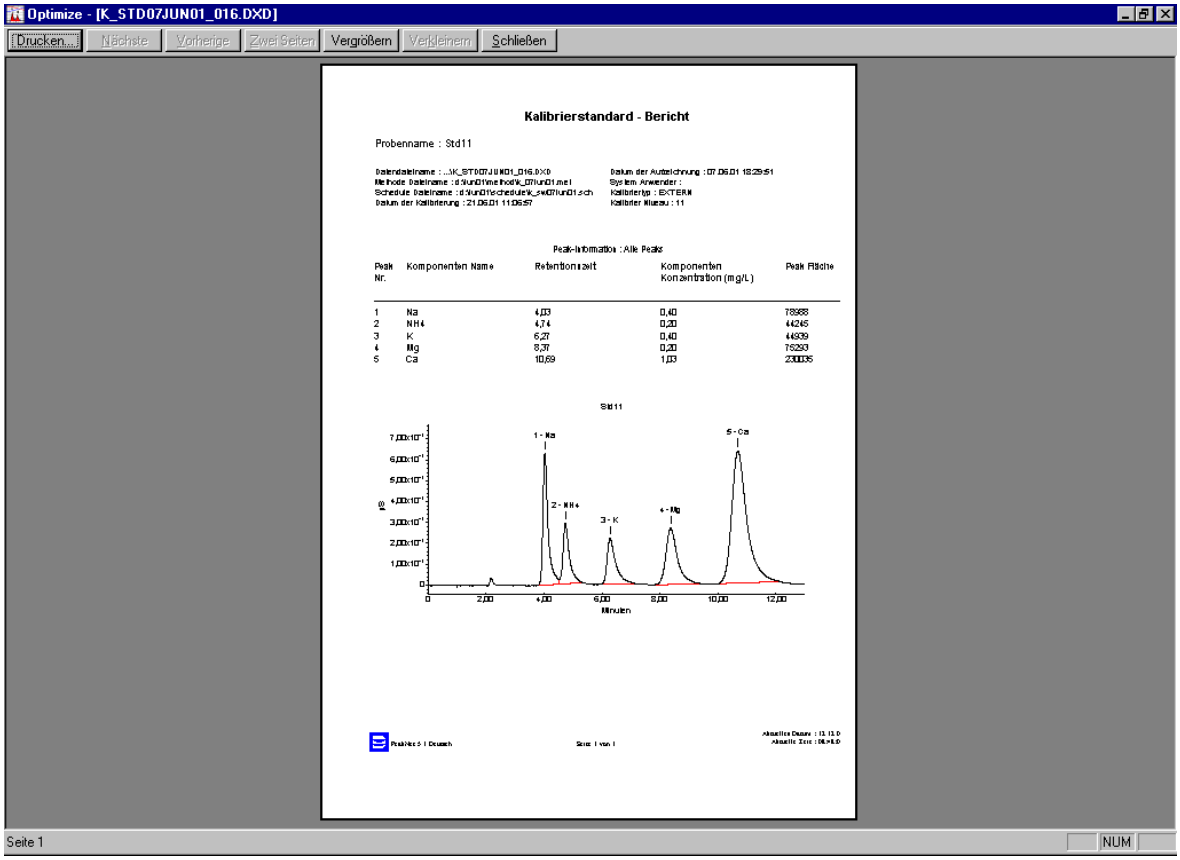
Zur Abarbeitung der Proben wird ein Schedule erstellt. Dieses Schedule (Tabelle) enthält die Bezeichnung der Proben und die jeweilige Methode, mit welcher die Proben analysiert werden sollen, den Dateinamen, unter dem die Analysenwerte abgelegt werden und eventuelle Korrekturfaktoren (wegen der Verdünnung mit Methansulfonsäure Faktor 1,1 für die Proben) sowie ggf. weitere Parameter zur Messung und Auswertung der Probe. Jeder Standard und jede Probe werden in die Scheduletabelle mit den entsprechenden Daten und Parametern eingetragen

5.3 Analytische Bestimmung

- Analysen dürfen erst durchgeführt werden, wenn sich ein konstanter Druck in den Säulen aufgebaut hat und die Leitfähigkeit im Bereich von 2 µS liegt.
- Die Basislinie darf keinen Trend aufweisen.
- Durch Aufrufen des Programms RUN wird die Analyse gestartet. Danach erfolgt die Abarbeitung der Proben entsprechend dem Schedule.

Die Kationenkonzentration der untersuchten Proben ergibt sich aus dem Messsignal mit Hilfe der Kalibrierfunktion (Externer Standard) für die entsprechende Ionenart. Wenn in der Messreihe Konzentrationen außerhalb des kalibrierten Bereiches liegen, müssen zusätzliche Kalibrierpunkte eingefügt werden.

Berichtsoptionen:



6. Kalibrierung

Innerhalb von 24 Stunden wird mindestens eine komplette Kalibrierung durchgeführt. Geeignete Kalibrierstufen werden während des Laufes wiederholt. Für die Alkali- und Erdalkalimetallionen wird eine lineare Kalibrierung verwendet, für Ammonium wird dagegen mit der quadratischen Kalibrierfunktion gearbeitet.

Zur Überprüfung der Kalibrierfunktion, sowie zur Kontrolle der Stabilität des Gesamtsystems wird nach jeweils zehn Proben eine Standardlösung als Probe oder ein zertifizierter Referenzstandard, der der Zusammensetzung der Proben ähnelt, gemessen.

Aufgrund der z. T. stark unterschiedlichen Analytkonzentrationen in den einzelnen Proben werden in einem Lauf mindestens 8 Kalibrierstufen verwendet, aus denen mehrere Teilkalibrierkurven erstellt werden. Im *Batch-Programm* werden zuerst gemittelte Teilkalibrierkurven erstellt. Aus diesen verschiedenen Teilkalibrierkurven werden die Probenkonzentrationen berechnet und die Ergebnisse in eine Excel-Tabelle exportiert. Als endgültiges Ergebnis werden nur die Konzentrationen berücksichtigt, die mit der passenden Teilkalibrierkurve berechnet wurden.

7. Verfahrenskenngrößen

Die nach DIN 32 645 bestimmten Nachweisgrenzen mit dem beschriebenen System betragen:

Na^+	0,014 mg/l
NH_4^+	0,013 mg/l
K^+	0,016 mg/l
Mg^{2+}	0,006 mg/l
Ca^{2+}	0,023 mg/l

8. Laborinterne Qualitätssicherung

Vor und nach jedem Analysenlauf, jedoch mindestens einmal alle 24 Stunden, ist eine Kalibrierung durchzuführen. Kalibrierkurven werden aus den gemittelten Analysenergebnissen der Wiederholmessungen der Kalibrierstandards erstellt. Die Anzahl der Wiederholmessungen ist in der Methode (s. Kalibrierparameter) festgelegt. Weitere Maßnahmen der Qualitätssicherung sind:

- Externe Kalibrierung (wenn nötig in einem Analysenlauf für unterschiedliche Konzentrationsbereiche)
- Einsatz zertifizierter Referenzmaterialien und Kontrollstandards. Nach jeweils zehn Proben ist eine Standardlösung als Probe oder ein zertifizierter Referenzstandard, der der Zusammensetzung der Proben ähnelt, zu analysieren
- Es werden für jede Analyse Doppelbestimmungen aus einer Probe durchgeführt.
- Nachdem alle Kationen- und Anionenkonzentrationen vorliegen, ist eine Ionenbilanz gemäß EMEP-Report 6/98 und WMO-Report No. 112 nach folgender Formel aufzustellen:

$$IB = ID \times 100 / IS$$

mit

$ID = \sum eq_{An} - \sum eq_{Kat}$ Differenz zwischen der Summe der Anionen- und der Kationenkonzentrationen

$IS = \sum eq_{Kat} + \sum eq_{An}$ Summe aller Ionenkonzentrationen

IB = Abweichung in %

Die Konzentrationen sind in Mikroäquivalente pro Liter anzugeben.

Sollten bei der Ionenbilanz Abweichungen größer 10 % auftreten, ist eine Prüfroutine einzuleiten.
Neben der Überprüfung der Ionenbilanz ist die gemessene Leitfähigkeit mit der Summe der Leitfähigkeiten aus den Anionen und den Kationen zu vergleichen. Diese Differenz sollte ebenfalls nicht größer 10% sein.

9. Ringversuche

Das Messnetzlabor beteiligt sich regelmäßig an Ringversuchen, die jedes Jahr sowohl im Rahmen von EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme der ECE) als auch von GAW (Global Atmosphere Watch Programme der WMO) veranstaltet werden.

10. Datenbehandlung

Alle Chromatogramme der Proben werden mit Hilfe des Programms *Optimize* gesichtet. Dabei werden die vorgegebenen Zeitfenster mit den Retentionszeiten, die Peakformen, der Wasserpeak, die Basislinie und ggf. zusätzliche Peaks der Chromatogramme beurteilt.

Probenkonzentrationen werden im *Batch-Programm* mit den unterschiedlichen Teilkalibrierkurven berechnet und zur Weiterverarbeitung nach MS-Excel exportiert. Als endgültiges Ergebnis werden nur die Konzentrationen berücksichtigt, die mit der passenden Teilkalibrierkurve berechnet wurden.

11. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung

Die präventive Wartung und Fehlerbeseitigung beinhaltet folgende Maßnahmen:

- Kontrolle auf Dichtigkeit des Pumpensystems und der Drucke
- Prüfung auf Luftblasen im System nach Wechseln des Eluentenvorrats
- Regelmäßige Kontrolle auf Ablagerung und Färbung: Supports am Säuleneingang regelmäßig wechseln (nur an der Vorsäule)
- Verfärbung des Säulenmaterials kontrollieren

- Wird der Gegendruck der Vor- oder Trennsäule zu hoch, müssen diese gespült werden. Das erfolgt wie folgt:
  - Suppressor ausbauen
  - Erste Spülung (bei Bedarf) : 10 bis 100–fache Eluentkonzentration

  Wenn Vor- und Trennsäule gleichzeitig gespült werden , ist die **Vorsäule hinter der Trennsäule einzubauen,** die Trennsäule ist in Flussrichtung und Vorsäule entgegen der Flussrichtung zuspülen.

- Stillegung des Suppressors CSRS-Ultra

  a) für kurze Zeiträume (1 – 5 Tage):
  Der Suppressor wird aus dem Trennsystem ausgebaut. Die Eluentenanschlüsse („ELUENT-IN“ und „ELUENT-OUT“) werden mit Blindstopfen verschlossen. Mit Hilfe einer Spritze wird entionisiertes Wasser durch den „REGEN IN“ –Anschluss gedrückt, bis alle Blasen entfernt sind. Die Anschlüsse „REGEN IN“ und „REGEN OUT“ werden mit einer mit entionisierten Wasser gefüllten Lagerungsleitung (P/N 035936) verbunden.

  b) für Langzeit-Lagerung (mehr als 5 Tage):
  Der Suppressor wird aus dem Trennsystem ausgebaut. Die Eluenten- und die Regenerenskammer des Suppressors werden getrennt zunächst mit entionisiertem Wasser gespült (jeweils ca. 10 ml in „ELUENT-OUT“ bzw. “REGEN-IN”), danach ist eine Spülung mit 0,1 mol/l H_2SO_4-Lösung (jeweils ca. 10 ml in „ELUENT-OUT“ bzw. “REGEN-IN”) vorzunehmen. Die Eluentenanschlüsse („ELUENT-IN“ und „ELUENT-OUT“) werden mit Blindstopfen verschlossen. Die Anschlüsse „REGEN IN“ und „REGEN OUT“ werden mit einer mit 0,1 mol/l H_2SO_4 gefüllten Lagerungsleitung (P/N 035936) verbunden.

  Vor der Wiederinbetriebnahme : Eluentenkammer mit 0,2mol/l NaOH-Lösung füllen (ca. 5 ml in „ELUENT-OUT“), Regenerenskammer mit entionisiertem Wasser spülen (ca. 5 ml in „REGEN-IN“), 20 bis 30 min quellen lassen.

12. Literatur

1 VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Bd. 4, Richtlinie 3870 Bl. 13: Bestimmung von Chlorid, Nitrat und Sulfat in Regenwasser mittels Ionenchromatographie (Ausg. 12/96)

2 DIN 32 645, Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Ausgabe 05/1994

3 J. Weiß, Ionenchromatographie, VCH-Verlag, Weinheim 1991

4 EMEP manual for sampling and chemical analysis,
Kap. 3.1:Sampling of precipitation and determination of major ions in precipitation samples,
Kap. 4.1: Determination of sulphate, nitrate, chloride, ... with ion chromatography,
EMEP/CCC-Report 1/95, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller 2001

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
F. Riedel	*Mai 03*	*Dr. H. Werner*		

3.6.3 Standardbetriebsanweisung für die ionenchromatographische Analyse von Anionen (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) im Niederschlag (bulk), Oberflächenwasser, Sickerwasser und Grundwasser

1. Grundlagen des Analysenverfahrens

Die Ionenchromatographie ist eine sehr gebräuchliche und zuverlässige Methode zur Bestimmung von Anionen und Kationen in wässrigen Lösungen. Sie trennt und detektiert elektrisch geladene Teilchen.

Ein geringes Volumen der zu untersuchenden Probe wird über das Injektionsventil und die Probenschleife in den von einer Pumpe geförderten Eluentenstrom gegeben und mit diesem durch eine Vorsäule, eine Trennsäule und einen Suppressor in den Detektor gefördert.

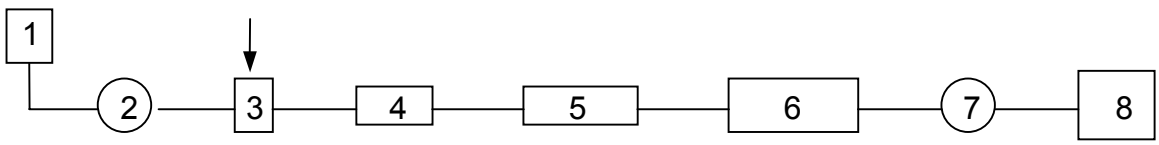
Die Trennung der Ionen erfolgt durch ihre unterschiedliche Affinität an der Trennsäule durch Ionenaustausch. Die einzelnen Anionen weisen unterschiedliche Retentionszeiten auf und eluieren in der Reihenfolge: Chlorid, Nitrat, und Sulfat.

Zum Schutz der Trennsäule wird eine Vorsäule verwendet, die die gleiche stationäre Phase enthält wie die analytische Trennsäule.

Der Suppressor hat die Aufgabe, die hohe Grundleitfähigkeit des als Eluent fungierenden Elektrolyten chemisch zu verringern. Dies geschieht kontinuierlich durch Ionenaustausch über eine Austauschmembran.

Die Konzentrationsbestimmung der einzelnen Komponenten erfolgt mittels Leitfähigkeitsmessung. Die Ausgangssignale werden von einem PC aufgenommen und entsprechend ihrer Retentionszeit den Komponenten zugeordnet.

Schematischer Aufbau des Ionenchromatographen mit Suppressortechnik:



1 - Eluentenvorrat
2 - Pumpe
3 - Probeninjektion
4 - Vorsäule
5 - Trennsäule
6 - Suppressor
7 - Messzelle
8 - Rechner

2. Geräte und Chemikalien

Die allgemeine Regeln für den Umgang mit Gefahrstoffen (R-Sätze, S-Sätze u.a.) sind zu beachten. Gruppenbetriebsanweisungen für den Umgang mit Gefahrstoffen (Aushang im Labor) sind zu befolgen. Bedienungsanleitungen und Sicherheitshinweise der Gerätehersteller sind zu beachten. Die vorliegende Standardbetriebsanweisung ersetzt nicht die Gruppenbetriebsanweisungen für Gefahrstoffe oder die Gerätehandbücher der Gerätehersteller.

2.1 Geräte und chromatographische Bedingungen:

Ionenchromatograph der Fa. Dionex DX 120

- Säulen:
  - Vorsäule AG 14 4-mm
  - Trennsäule AS 14 4-mm
- Anionensuppressor ASRS-Ultra 4mm
  SRS Strom: 100 mA
- Injektionsventil
- Probenschleife: 25µl
- Thermostatisierte Leitfähigkeitsmesszelle
  Temperatur: 35°C
- Vorratsbehälter für den Eluenten:
  Eluent: 3,5mM Na_2CO_3, 1mM $NaHCO_3$ in entionisiertem Wasser
  Durchfluss: 1,17 ml/min
  Druck: ≈1300 psi
- Probengeber Model AS 40 der Firma Dionex
  - Automated Sampler Cassetten zur Aufnahme von Probengefäßen für 5 ml-Proben
- PC mit Software Chromatographie Datensystem PeakNet zur Steuerung des Chromatographen und des Druckers, sowie zur Datenaufnahme und Auswertung,.

Heliumgas mit Druckminderer zum Entgasen und Beaufschlagen des Eluenten
Probengefäße zur Aufnahme der Probe bestehend aus 5ml Vials und Caps.

2.2 Chemikalien und Labormaterial

- 3 Messkolben von 500ml für die Kalibrierlösungen
- Pipetten 25, und 50ml
- Variopipetten von 10 ml, 5 ml, 1 ml und 200 µl.
- Fläschchen von 100 ml aus Polyethylen

	Ref.-Nr.		
Merck	1 19897.0500	Chlorid-Standard	1000 mg/l
	1 19811.0500	Nitrat-Standard	
	1 19813.0500	Sulfat-Standard	
	1 06392.0500	Natriumcarbonat	wasserfrei zur Analyse
	1 06329.0500	Natriumhydrogencarbonat	
Promochem	CRM 408	Simulated Water	Reference Materials for Macro-, Micro and Trace Element Analysis
	CRM 409	Simulated Water	
	Rain 97	Grimsby Rain	
	ION 20	Lake Ontario Water diluted	
		Entionisiertes Wasser	Leitfähigkeit< 1µS/cm

3. Lösungen und Ansätze

3.1 Stammlösungen:

Die Stammlösungen werden in 500ml Glaskolben angesetzt. (Die unten angegebenen. Volumina der Analytlösungen werden mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt)

.

	Cl^--Standard	NO_3^--Standard	SO_4^{2-}-Standard
Stammlösung I	25 ml	50 ml	50 ml
Stammlösung II	2,5 ml	5 ml	5 ml
Stammlösung III	250 µl	500 µl	500 µl

Diese Lösungen werden jede Woche frisch angesetzt.

3.2 Kalibrierlösungen

Zur Kalibrierung des Gerätes werden die Stammlösungen direkt mit den Variopipetten (5ml und 1ml) im Vial mit entionisiertem Wasser verdünnt, so dass sich bis zu 30 Konzentrationenstufen ergeben. Es wird immer mit entionisiertem Wasser auf 5 ml ergänzt.

Volumen von Stammlösg I (ml)	Kaibrier-stufe	Cl^- Konzentration (mg/l)	NO_3^- Konzentration (mg/l)	SO_4^{2-} Konzentration (mg/l)
5	29	50	100	100
4,5	28	45	90	90
4	27	40	80	80
3,5	26	35	70	70
3	25	30	60	60
2,5	24	25	50	50
2	23	20	40	40
1,5	22	15	30	30
1	21	10	20	20
0,5	20	5	10	10
0	1	0	0	0

Volumen von Stammlösg II (ml)	Kaibrier-stufe	Cl^- Konzentration (mg/l)	NO_3^- Konzentration (mg/l)	SO_4^{2-} Konzentration (mg/l)
5	20	5,0	10	10
4,5	19	4,5	9	9
4	18	4,0	8	8
3,5	17	3,5	7	7
3	16	3,0	6	6
2,5	15	2,5	5	5
2	14	2,0	4	4
1,5	13	1,5	3	3
1	12	1,0	2	2
0,5	11	0,5	1	1
0	1	0	0	0

Volumen von Stammlösg III (ml)	Kaibrier-stufe	Cl^- Konzentration (mg/l)	NO_3^- Konzentration (mg/l)	SO_4^{2-} Konzentration (mg/l)
5	11	0,50	1,0	1,0
4,5	10	0,45	0,9	0,9
4	9	0,40	0,8	0,8
3,5	8	0,35	0,7	0,7
3	7	0,30	0,6	0,6
2,5	6	0,25	0,5	0,5
2	5	0,20	0,4	0,4
1,5	4	0,15	0,3	0,3
1	3	0,10	0,2	0,2
0,5	2	0,05	0,1	0,1
0	1	0	0	0

Für die Kalibrierung werden nicht alle Stufen benutzt. Zum Einsatz kommen für die Analyse von

Niederschlag:	Stufen 1, 3, 5, 7, 9, 11, 12, 14, 16, 18, 20
Oberflächewasser:	Stufen 1, 2, 3, 4, 5, 21, 22, 23, 24
Sickerwasser:	alle Stufen
Grundwasser:	Stufen 1, 11, 12, 14, 18, 21, 25, 27, 29 ($N0_3^-$ nicht immer vorhanden, < 0,2 mg/l)

Aufgrund der stark unterschiedlichen Analytkonzentrationen in den einzelnen Proben werden in einem Lauf mindestens 9 Kalibrierstufen verwendet, aus denen mehrere Teilkalibrierkurven erstellt werden. Wenn in einer Probe die Konzentration eines Ions außerhalb des kalibrierten Bereiches liegt, müssen zusätzlichen Kalibrierstufen eingefügt werden.

4. Probenahme

Siehe Standardbetriebsanweisung 3.6.1: daily bulk Niederschlag,
sowie Integrated-Monitoring-Manual (für Oberflächen-, Sicker- und Grundwasser)

5. Vorbereitung und Durchführung der Analyse

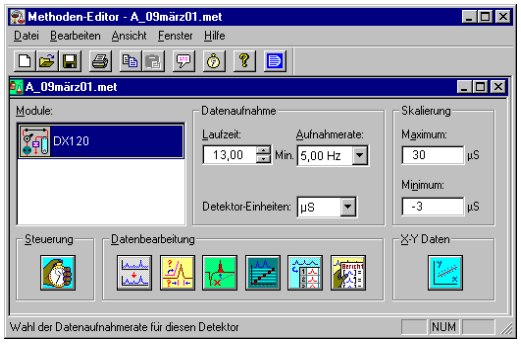
5.1 Probenvorbereitung zur Analyse

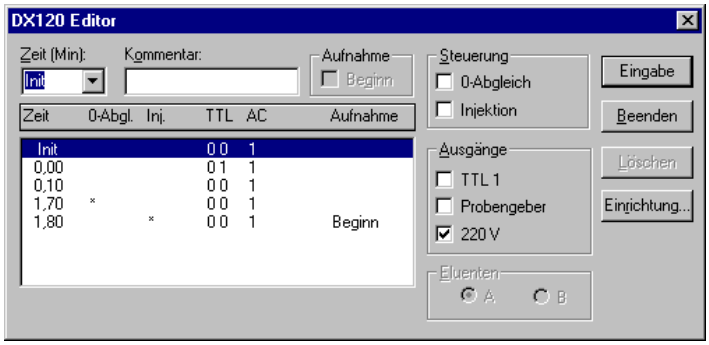
Die Proben werden dem Kühlschrank entnommen, auf Raumtemperatur gebracht und mit der 5 ml Variopipette in die Probengefäße überführt. Die Probengefäße werden mit Caps verschlossen, in diese ist ein Filter integriert. Bei der Entnahme werden alle Proben automatisch filtriert.
Der Probengeber wird mit den Standards, den zu untersuchenden Proben und zertifizierten Referenzstandards bestückt. Nach jeder 10-ten Probe wird ein Kontrollstandard eingesetzt.
Der Probengeber wird auf 2 Injektionen pro Vial eingestellt.

5.2 Einstellung der Analytischen Parameter am PC

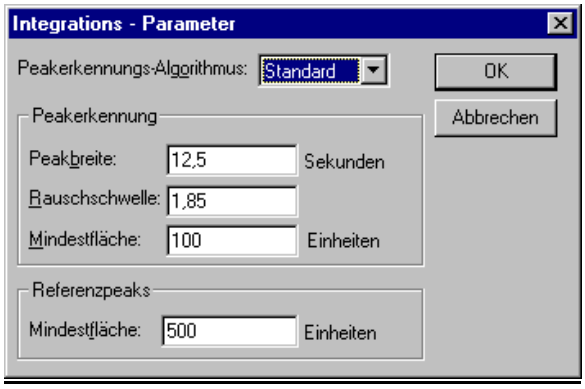
Eine „Methode“ beinhaltet
- die Zeitsteuerung des Ionenchromatographen
- die Integrationsparameter
- die Kalibrierparameter
- die Komponentenparameter und die Angabe zur Kalibrierung.

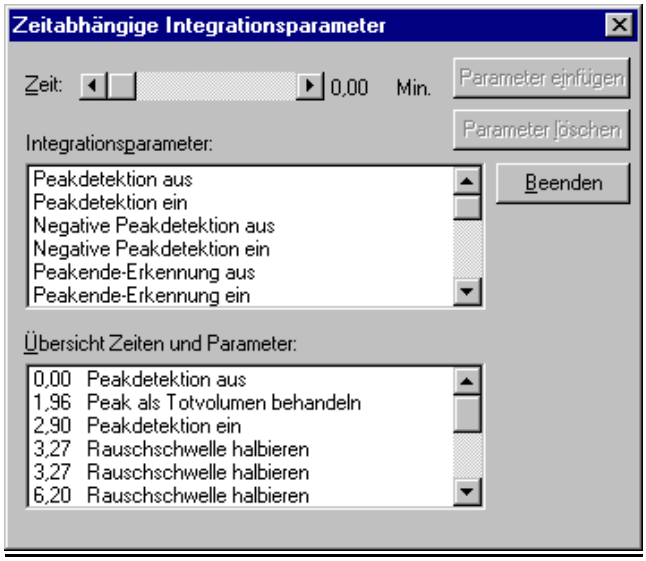
Zeitsteuerung:





Integrationsparameter:

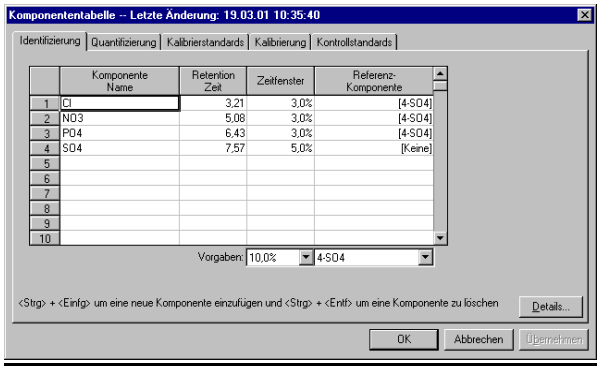


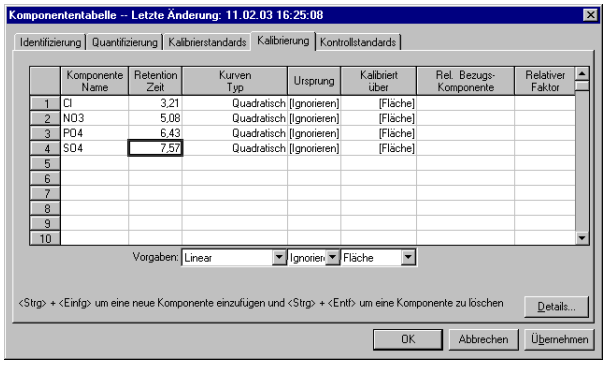


Kalibrierparameter:

Die Anzahl der Wiederholmessungen muss mindestens 2 betragen.

Komponentenparameter:





In die Karten der Kalibrierstandards und Kontrollstandards werden die Konzentrationen der Ionen eingetragen. Bei der Stufe 1 wird immer ein Blindwert verwendet.

Schedule

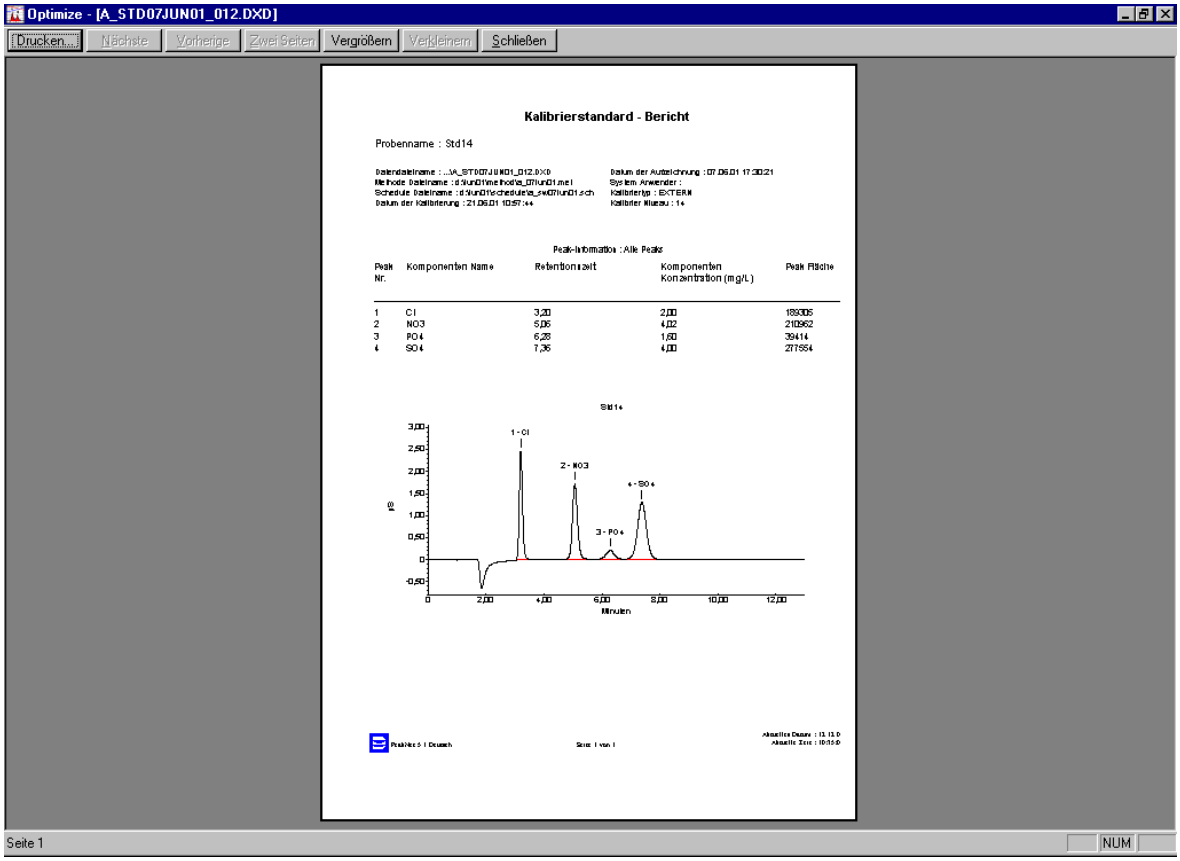
Zur Abarbeitung der Proben wird ein Schedule erstellt. Dieses Schedule (Tabelle) enthält die Bezeichnung der Proben und die jeweilige Methode, mit welcher die Proben analysiert werden sollen, den Dateinamen, unter dem die Analysenwerte abgelegt werden und eventuelle Korrekturfaktoren sowie weitere Parameter zur Messung und Auswertung der Probe. Jeder Standard und jede Probe werden in die Scheduletabelle mit den entsprechenden Daten und Parametern eingetragen.

5.3 Analytische Bestimmung

- Analysen dürfen erst durchgeführt werden, wenn sich ein konstanter Druck in den Säulen aufgebaut hat und die Leitfähigkeit im Bereich von 17 µS liegt.
- Die Basislinie darf keinen Trend aufweisen.
- Durch Aufrufen des Programms RUN wird die Analyse gestartet, danach werden die Proben entsprechend dem Schedule abgearbeitet.

Die Anionenkonzentration der untersuchten Proben ergibt sich aus dem Messsignal mit Hilfe der Kalibrierfunktion (Extern. Standard) für die entsprechende Ionenart. Wenn in der Messreihe Konzentrationen außerhalb des kalibrierten Bereiches liegen, müssen zusätzliche Kalibrierpunkte eingefügt werden.

Berichtsoptionen:



6. Kalibrierung

Innerhalb von 24 Stunden wird mindestens eine komplette Kalibrierung durchgeführt. Ausgewählte Kalibrierstufen werden während des Laufes wiederholt. Für alle Anionen wird eine lineare Kalibrierung bis zur Stufe 11 verwendet, ab dieser Stufe muss die quadratische Funktion genommen werden.

Zur Überprüfung der Kalibrierfunktion, sowie zur Kontrolle der Stabilität des Gesamtsystems wird nach jeweils zehn Proben eine Standardlösung als Probe oder ein zertifizierter Referenzstandard, der der Zusammensetzung der Proben ähnelt, gemessen.

Aufgrund der z. T. stark unterschiedlichen Analytkonzentrationen in den einzelnen Proben werden in einem Lauf mindestens 9 Kalibrierstufen verwendet, aus denen mehrere Teilkalibrierkurven erstellt werden. Im *Batch-Programm* werden zuerst gemittelte Teilkalibrierkurven erstellt. Aus diesen verschiedenen Teilkalibrierkurven werden die Probenkonzentrationen berechnet und die Ergebnisse in eine MS-Excel-Tabelle exportiert. Als endgültiges Ergebnis werden nur die Konzentrationen berücksichtigt, die mit der passenden Teilkalibrierkurve berechnet wurden.

7. Verfahrenskenngrößen

Die nach DIN 32 645 bestimmten Nachweisgrenzen mit dem beschriebenen System betragen:

Cl^-	0,011 mg/l
NO_3^-	0,023 mg/l
SO_4^{2-}	0,043 mg/l

8. Laborinterne Qualitätssicherung

- Vor und nach jedem Analysenlauf, mindestens aber alle 24 Stunden**,** ist eine Kalibrierung durchzuführen. Kalibrierkurven werden aus den gemittelten Analysenergebnissen der Wiederholmessungen der Kalibrierstandards erstellt. Die Anzahl der Wiederholmessungen ist in der Methode (s. Kalibrierparameter) festgelegt.
- Einsatz zertifizierter Referenzmaterialien und Kontrollstandards. Nach jeweils zehn Proben ist eine Standardlösung als Probe oder ein zertifizierter Referenzstandard, der der Zusammensetzung der Proben ähnelt, zu analysieren
- Es werden für jede Analyse Doppelbestimmungen aus einer Probe durchgeführt.
- Nachdem alle Ergebnisse der Bestimmung von pH-Wert, elektrolytischer Leitfähigkeit, Kationen und Anionen vorliegen, ist eine Ionenbilanz gemäß EMEP-Report 6/98 und WMO-Report No. 112 nach folgender Formel aufzustellen:

$$\mathbf{IB = ID \times 100 / IS}$$

mit:

ID $= \sum eq_{An} - \sum eq_{Kat}$
Differenz zwischen der Summe der Anionen- und der Kationenkonzentrationen

IS $= \sum eq_{Kat} + \sum eq_{An}$
Summe aller Ionenkonzentrationen

IB = Abweichung in %

Die Konzentrationen sind in [Mikroäquivalente pro Liter] anzugeben.

Für die Bewertung von Niederschlägen gilt: Sollten bei der Ionenbilanz Abweichungen größer 10 % auftreten, ist eine Prüfroutine einzuleiten.

Neben der Überprüfung der Ionenbilanz ist die gemessene Leitfähigkeit mit der Summe der Leitfähigkeiten aus den Anionen und den Kationen zu vergleichen. Diese Differenz sollte ebenfalls nicht größer 10% sein.

9. Ringversuche

Das Messnetz beteiligt sich regelmäßig an Ringversuchen, die jedes Jahr sowohl im Rahmen von EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme der ECE) als auch von GAW (Global Atmosphere Watch Programme der WMO) veranstaltet werden.

10. Datenbehandlung

Alle Chromatogramme der Proben werden mit Hilfe des Programmes *Optimize* gesichtet. Dabei werden die vorgegebenen Zeitfenster mit den Retentionszeiten, die Peakformen, der Wasserpeak, die Basislinie und ggf. zusätzliche Peaks der Chromatogramme beurteilt.

Die Probenkonzentrationen werden im *Batch-Programm* mit den unterschiedlichen Teilkalibrierkurven berechnet und zur Weiterverarbeitung nach MS-Excel exportiert. Als endgültiges Ergebnis werden nur die Konzentrationen berücksichtigt, die mit der passenden Teilkalibrierkurve berechnet wurden.

11. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung

Die präventive Wartung und Fehlerbeseitigung beinhaltet folgende Maßnahmen:

- Kontrolle auf Dichtigkeit des Pumpensystems und der Drucke
- Prüfung auf Luftblasen im System nach wechseln des Eluentenvorrats
- Regelmäßige Kontrolle auf Ablagerung und Färbung: Bed Supports am Säuleeingang regelmäßig wechseln (nur an der Vorsäule)
- Verfärbung des Säulenmaterials kontrollieren
- Wird der Gegendruck der Vor- oder Trennsäule zu hoch, sollten diese gespült werden:
  . Suppressor ausbauen
  . Erste Spülung (bei Bedarf) 10- bis 100-fache Eluentenkonzentration
  Wenn Vor- und Trennsäule gleichzeitig gespült werden sollen oder müssen, **Vorsäule hinter der Trennsäule einbauen,** Trennsäule in Flussrichtung und Vorsäule entgegen der Flussrichtung spülen.
- Stillegung des Suppressors CSRS-Ultra

  a) <u>für kurze Zeiträume</u> (1 – 5 Tage):
  Der Suppressor wird aus dem Trennsystem ausgebaut. Die Eluenten-Anschlüsse („ELUENT-IN“ und „ELUENT-OUT“) werden mit Blindstopfen verschlossen. Mit Hilfe einer Spritze wird entionisiertes Wasser durch den „REGEN IN“ –Anschluss gedrückt, bis alle Blasen entfernt sind. Die Anschlüsse „REGEN IN“ und „REGEN OUT“ werden mit einer mit entionisierten Wasser gefüllten Lagerungsleitung (P/N 035936) verbunden.

b) <u>für Langzeit-Lagerung</u> (mehr als 5 Tage):
Der Suppressor wird aus dem Trennsystem ausgebaut. Die Eluenten- und die Regenerenskammer des Suppressors werden getrennt zunächst mit entionisiertem Wasser gespült (jeweils ca. 10 ml in „ELUENT-OUT“ bzw. “REGEN-IN”), danach erfolgt eine Spülung mit 0,1 mol/l NaOH-Lösung (jeweils ca. 10 ml in „ELUENT-OUT“ bzw. “REGEN-IN”). Die Eluentenanschlüsse („ELUENT-IN“ und „ELUENT-OUT“) werden mit Blindstopfen verschlossen. Die Anschlüsse „REGEN IN“ und „REGEN OUT“ werden mit einer mit 0,1mol/l NaOH gefüllten Lagerungsleitung (P/N 035936) verbunden.

Vor der Wiederinbetriebnahme : Eluentenkammer mit 0,2mol/l H_2SO_4-Lösung füllen (ca. 5 ml in „ELUENT-OUT“), Regenerenskammer mit entionisiertem Wasser spülen (ca. 5 ml in „REGEN-IN“), 20 bis 30 min quellen lassen.

12. Literatur

1 VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Bd. 4, Richtlinie 3870 Bl. 13: Bestimmung von Chlorid, Nitrat und Sulfat in Regenwasser mittels Ionenchromatographie (Ausg. 12/96)

2 DIN 32 645, Chemische Analytik- Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze (Ausg. 05/1994)

3 J. Weiß, Ionenchromatographie, VCH-Verlag, Weinheim 1991

4 EMEP manual for sampling and chemical analysis,
Kap. 3.1:Sampling of precipitation and determination of major ions in precipitation samples,
Kap. 4.1: Determination of sulphate, nitrate, chloride... with ion chromatography,
EMEP/CCC-Report 1/95, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller 1996

4. Probenahme

(Siehe Standardbetriebsanweisung 3.15)

5. Vorbereitung und Durchführung der Analyse

5.1 Einstellung der Analysenparameter am PC

Das Programm wird am Rechner mit **„AQ“** gestartet und die Methode „**AMMONIUM 590 nm“** aufgerufen. Unter dem Menüpunkt Ammonium können 4 Analysenmethoden mit ihren Analysenparametern, den Kalibrierungen und den Programmabläufen. gespeichert werden

Unter dem Menüpunkt **‘ANALYSENPARAMETER‘** werden folgende Angaben eingegeben:

- Injektion pro Probe: 2
- Stellenanzahl der Ergebnisausgabe 4
- Anzeige der Basislinie: nein

Mit **‘UNTERZEILE 6‘** werden diese Parameter gespeichert. Sie sind damit für spätere Analysen sofort verfügbar.

Unter dem Menüpunkt **‘EICHUNG‘** werden folgende Parameter eingegeben:

- Eichung: linear
- vollständige Eichung:
- Volumen der Probenschleife: 200 µl
- Konzentrationen der Kalibrierlösungen mit den dazugehörigen Probenummern
  von PNr 1 5 mg/l
  bis PNr 6 0 mg/l

Unter dem Menüpunkt **‘PROGRAMMABLAUF‘** werden folgende Parameter eingegeben:

- Gesamtprobenzahl:
- Nr. der ersten Probe: 1
- Bauart des Probengebers: 5071/40
- Nacheichung: Nein

Mit **‘UNTERZEILE 8‘** werden die Eingabeparameter gespeichert.

MärzVerfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
Dr. Elke Bieber	*März 04*	*Dr. H. Werner*		

3.6.4a Standardbetriebsanweisung für die Probenahme der nassen Deposition zur Bestimmung von pH-Wert und elektrolytischer Leitfähigkeit sowie zur Analyse der Hauptionen

1. Einführung

Die Proben für die Bestimmung des pH-Wertes und elektrolytischer Leitfähigkeit sowie zur Analyse der Hauptionen in der nassen Deposition (Regen und Schnee) werden im Niederschlagssammelgerät Eigenbrodt NSA 181 / KD gesammelt. Diese Sammler sind im Gegensatz zu ständig offenen Sammlern , die sowohl die nasse als auch die trockene Deposition erfassen, mit einem feuchteempfindlichen Sensor ausgestattet und beproben nur während der Niederschlagsereignisse (wet-only-Sammler).

2. Sammeltechnik

Das Gerät NSA 181 / KD besteht aus einem isolierten PVC Gehäuse mit konstanter Kühlung (4°C) des Innenraumes, in welchem die Niederschlagssammeleinrichtung untergebracht ist.

Abb. 1: Automatischer Niederschlagssammler NSA 181 / KD

Das Gerät verfügt über einen zeitgesteuerten Probenwechsler mit zwei Probenahmeflaschen. . Der zylindrische Sammeltrichter (Auffangfläche: 500 cm^2), besteht aus Polyethylen und ist mit der jeweiligen Probenahmeflasche (Volumen 5l) über einen Ablaufschlauch verbunden.

Während der regenfreien Zeit ist der Sammeltrichter mit einem Deckel verschlossen. Bei einsetzendem Niederschlag löst der Regensensor die Öffnung des Sammeltrichters aus. Nach dem Ende des Regenereignisses wird der Trichter automatisch wieder abgedeckt.

Eine geregelte Trichter- und Flaschenheizung verhindert das Einfrieren der Probe im Winter.

Geräteeinstellungen: In der warmen Jahreszeit (frostfreie Periode) muss das Kühlaggregat des Niederschlagssammlers eingeschaltet werden (Stufe 3). Im Winter müssen Trichter- und Flaschenheizung in Betrieb sein (Einstellung 10 bis 12).

3. Sammelzeitraum / Probenwechsel

Das Messprogramm des Umweltbundesamtes sieht die Sammlung von Wochenproben vor. An allen Stationen wird von Dienstag 9 Uhr bis Dienstag der Folgewoche 9 Uhr die Niederschlagswochenprobe gesammelt. Liegt in diesem Zeitraum kein Niederschlagsereignis vor, fällt keine Probe an.
(Anmerkung: Die Probenahme erfolgt durchgehend nach MEZ, d.h. im Sommerhalbjahr endet das Wochenintervall erst dienstags 10 Uhr Sommerzeit.)

Nach einer Woche wechselt der Sammler automatisch die Sammelflasche (5 l). Somit kann dienstags nach 9 Uhr (bzw. im Sommer 10 Uhr) die Niederschlagsprobe entnommen werden. Im Ausnahmefall kann der Austausch der 2 im Gerät befindlichen Probenahmeflaschen auch in 2-Wochen-Intervallen durchgeführt werden.

Jede Station verfügt über 4 Sammelflaschen, so dass verschmutzte Sammelflaschen ausgetauscht werden können. Die Reinigung stark verschmutzter Sammelflaschen erfolgt im Zentrallabor.

4. Probenversand

Der Inhalt jeder Sammelflasche wird mit Hilfe eines nur für diese Arbeiten bestimmten Messzylinders gemessen. Davon wird ein Teil in eine PE-Probenflasche (100 ml) gefüllt, die mit dem Stationsnamen und der Datumsangabe der zugehörigen Woche versehen wird. Die Restflüssigkeit wird verworfen.
(Anmerkung: Wenn es die gesammelte Wassermenge zulässt, die PE- Probenflaschen ganz füllen. Darauf achten, dass die Flaschen fest zugeschraubt sind.)
Beträgt die gesammelte Wassermenge weniger als 30ml , wird die Probe verworfen.

Für jede Probe ist ein Protokollzettel (siehe Anlage 1) auszufüllen, der folgende Angaben enthält:

- Sammelort:
- Wochendatum:
- gesammelte Niederschlagsmenge in ml:
- Niederschlagsmenge nach Hellmann in mm (wenn verfügbar):
- Bemerkungen:
  (z.B. Störungen des Sammlers, Überlaufen der Sammelflaschen infolge extrem starker Niederschläge, Verschmutzungen der Probe durch Laubblätter, Insekten u.a. sowie andere mögliche Einflüsse auf die Probenahme).

Wenn kein Niederschlag fiel oder ein Geräteausfall vorlag, ist für diese Woche ebenfalls ein Protokollzettel mit der Bemerkung „kein Niederschlag" bzw. „zu wenig Niederschlag" bzw. „Geräteausfall von.. bis..." auszufüllen, der dann mit der nächsten Probensendung mit verschickt wird.
Bis zum Versand der Proben sind die Probenflaschen im Kühlschrank aufzubewahren.
Die Proben sind 14-tägig (2 Proben) in speziellen Versandtaschen per Post an das Analysenlabor zu verschicken (möglichst zu Beginn der Woche, um eine längere Lagerung der Proben auf dem Postweg über das Wochenende zu vermeiden).

Gegenwärtiges Analysenlabor: IfE Leipzig,
Bereich Umweltanalytik
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig

5. Wartungsarbeiten durch das Betreuungspersonal

Voraussetzung für eine repräsentative Niederschlagsprobenahme ist eine saubere Sammelvorrichtung.

Die Reinigung des Sammlers darf grundsätzlich nur mit destilliertem Wasser erfolgen. Alle mit Niederschlagswasser in Berührung kommenden Innenflächen dürfen dabei nicht mit bloßen Händen angefasst werden.

Insbesondere sind zu reinigen:

- Sammeltrichter: Alle 2 Wochen mit reichlich destilliertem Wasser unter Zuhilfenahme der mitgelieferten Bürste; ausgiebig nachspülen (Spritzflasche verwenden).
  Anmerkung: Es hat sich gezeigt, dass die Oberfläche der Sammeltrichter nicht in jedem Fall ganz glatt ist und mit der Zeit Verschmutzungsstellen auftreten, die nicht leicht zu entfernen sind. In einem solchen Fall sollte der Ersatztrichter eingesetzt werden. Der verschmutzte Trichter wird im Zentrallabor gereinigt.

- Ablaufschlauch: Reinigung mit dünner Flaschenbürste.
  Der Schlauch kann auch durch den mitgelieferten Ersatzschlauch ausgetauscht werden. Der verunreinigte Schlauch ist dann mit der nächsten Probensendung an das Zentrallabor zu schicken, wo er gereinigt und zurückgesandt wird.
-
- Drehteller: Durch Lösen der großen Mutter kann der Deckel des Drehtellers abgehoben werden. Das Innere des Drehtellers ist mit destilliertem Wasser zu spülen (Spritzflasche), gegebenenfalls mit Filterpapier auszuwischen und anschließend zu spülen. Es ist darauf zu achten, dass die beiden Ablauflöcher frei und sauber sind.
  Zur Beachtung: Die Mutter auf dem Drehteller nur leicht von Hand anziehen.
- Sammelflaschen: Die Sammelflaschen sind nach jeder Probenahme mit destilliertem Wasser auszuspülen.
- Niederschlagssensor: Der Sensor ist in größeren Abständen oder bei sichtbarer Verschmutzung mit einem sauberen Lappen zu reinigen (bei starker Verschmutzung kann hierzu auch Waschbenzin oder Spiritus verwendet werden).

Auf Grund der Erfahrungen über häufiger auftretende Defekte des Niederschlagssammlers ist auf folgende Funktionen des Gerätes besonders zu achten:

- Öffnet der Sammler bei Regen?
- Ist die Heizung des Niederschlagssensors in Ordnung?
  (Die Sensoroberfläche muss sich schwach lauwarm anfühlen.)
  Steht der Sammler nach Niederschlagsende längere Zeit offen, so ist die Sensorheizung meist defekt.
- Funktioniert der automatische Wechsel der Sammelflaschen?
- Kühlt das Kühlaggregat? (Sommerbetrieb)
- Ist die Trichterheizung in Ordnung, d.h. schmilzt aufgenommener Schnee im Trichter? (Winterbetrieb)

Bei Problemen zu den Reinigungsarbeiten bzw. zu obengenannten Defekten ist das Analysenlabor, Ansprechpartner Dr. Ihle, Tel.: 0341 2434-527 zu informieren.

6. Literatur

1 Bedienungsanleitung: Automatischer Niederschlagssammler NSA 181 / KD, Fa. Eigenbrodt, Königsmoor 1999

Anlage 1

UBA-Depositionsmessnetz

Probenahmeprotokoll Niederschlag

Auffangort:

Woche vom..... bis.....

Niederschlagsmenge: .....mm nach Hellmann

.....ml in Sammelflasche

Bemerkungen:

Achtung: Für die Analyse aller Komponenten wird mindestens eine Probenmenge von 30 ml benötigt. Ist die Probenmenge kleiner als 30 ml, wird die Probe verworfen. In diesem Fall wie auch bei Geräteausfällen ist dennoch ein Probenahmeprotokoll aus zufüllen.

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
B. Schröder	*Dez. 01*	*Dr. H. Werner*		

Methode aus Analysenprogramm genommen: ***gültig bis Dez. 2001***

3.6.5 Standardbetriebsanweisung für die ionenchromatographische Analyse von Hauptionen im Schwebstaub

1. Grundlagen des Analysenverfahrens

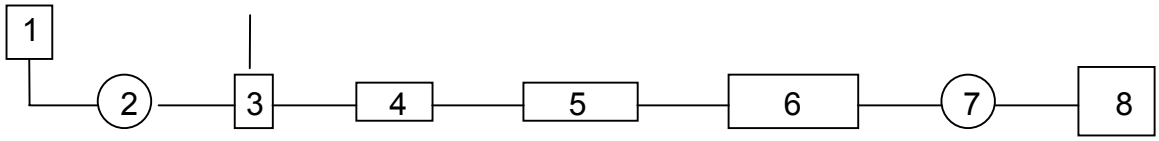
Um die Hauptionen im Schwebstaub mittels Ionenchromatographie bestimmen zu können, müssen die Staubfilterproben in wässriger Lösung aufgeschlossen werden.

Ein geringes Volumen des Probenaufschlusses wird mittels einer Pumpe über das Injektionsventil und die Probenschleife mit dem Eluent durch eine Vorsäule, eine Trennsäule und einen Suppressor in den Detektor gefördert. Die Analyse von Kationen und Anionen erfolgt getrennt in unterschiedlichen Vorsäulen, Trennsäulen und Suppressoren.

Die Trennung der Ionen erfolgt durch ihre unterschiedliche Affinität an der Trennsäule durch Ionenaustausch. Die Kationen eluieren in der Reihenfolge Natrium Ammonium Kalium, Magnesium und Calzium, die Anionen in der Reihenfolge: Chlorid, Nitrat, und Sulfat.

Die Konzentrationsbestimmung der einzelnen Komponenten erfolgt mittels Leitfähigkeitsmessung. Die Ausgangssignale werden von einem PC aufgenommen und entsprechend ihrer Retentionszeit den Komponenten zugeordnet.

Schematischer Aufbau des Ionenchromatographen mit Suppressortechnik:



1 - Eluents-Vorrat
2 - Pumpe
3 - Probeninjektion
4 - Vorsäule
5 - Trennsäule
6 - Suppressor
7 - Messzelle
8 - Rechner

2. Probenahme

(Siehe auch Standardbetriebsanweisung 3.15)
Grundsätzlich werden Tagesproben gesammelt (24 Std.).

Sammelgerät: High Volume Sampler (Digitel DHA-80)
Gesammelte Staubfraktion : PM 10
Gesammelte Luftmenge: ca. 720 m^3 (0,5 m^3/min)
Filtermaterial: Glasfaserfilter Macherey-Nagel bindemittelfrei (MN 85/90 BF), Durchmesser : 15 cm.

Nachdem die Schwebstaubmasse an den Messstellen gravimetrisch bestimmt wurde, werden Stanzteile ausgestanzt und zum Zentrallabor des Messnetzes geschickt.

3. Probenvorbereitung

Filterproben von in der Regel 10 aufeinander folgenden Tagen eines Monats werden zusammen aufgeschlossen und analysiert :

10 Stanzteile von Tagesfiltern (Fläche der Stanzteile 8 cm^2; Durchmesser 3,2 cm) werden mit einer Keramikschere zerkleinert und in ein Becherglas (400 ml, Duranglas) überführt. Pro Stanzteil werden 30 mL $H_2O_{demin.}$ zugesetzt, im Ultraschall-Homogenisator 10 min. aufgeschlossen und anschließend zentrifugiert. Das Zentrifugat wird in PE-Flaschen überführt und analysiert. Als Blindwerte werden Stanzteile von Leerfiltern analog aufgearbeitet.

4. Kalibrierung

4.1 Bereitung der Stammlösung aus Standardlösungen

Chlorid-Standard (1 g/L, in H_2O), Merck-Nr.: 119897
Nitrat-Standard (1 g/L, in H_2O), Merck-Nr.: 119811
Sulfat-Standard (1 g/L, in H_2O), Merck-Nr.: 119813
Natrium-Standard (1 g/L, in H_2O), Merck-Nr.: 119507
Ammonium-Standard (1 g/L, in H_2O), Merck-Nr.: 119812
Kalium-Standard (1 g/L, in 0,5 mol/L HNO_3), Merck-Nr.: 119505
Magnesium-Standard (1 g/L, in 0,5 mol/L HNO_3), Merck-Nr.: 119788
Calcium-Standard (1 g/L, in 0,5 mol/L HNO_3), Merck-Nr.: 119778
$H_2O_{demin.}$ (Reinstwasser, el. Leitfähigkeit <0,05 µS/cm)

Anionen – Stammlösung :

3 mL Chlorid-Standard, 20 mL Nitrat-Standard und 40 mL Sulfat-Standard werden mit Vollpipetten (Glas) in einen 500 mL Messkolben (Glas) pipettiert und mit $H_2O_{demin.}$ aufgefüllt. In eine Polyethylen-Flasche überführt kann die Lösung max. 6 Monate im Kühlschrank gelagert werden.

Kationen – Stammlösung :

30 mL Natrium-Standard, 30 mL Ammonium-Standard, 10 mL Kalium-Standard, 4 ml Magnesium-Standard und 30 mL Calcium-Standard werden mit Vollpipetten (Glas) in einen 500 mL Messkolben (PTFE oder PFA) pipettiert und mit $H_2O_{demin.}$ aufgefüllt. Im PTFE/PFA-Kolben kann die Lösung max. 6 Monate im Kühlschrank gelagert werden.

4.2 Bereitung der Kalibrierstandards aus der Stammlösung

Geeignete Volumina der Stammlösung (Verdünnungsbeispiele s. Tabellen) werden in Messkolben (Glas für Anionen, PTFE/PFA für Kationen) mit $H_2O_{demin.}$ aufgefüllt. Die Kalibrierstandards werden jede Woche frisch angesetzt.

Konzentrationen der Anionen in den Kalibrierstandards:

Verdünnung (Beispiel)	Stammlösung (mL)	aufgefüllt auf (mL)	Cl^- (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)
Standard-1	2 mL	250 mL	0,05	0,32	0,64
Standard-2	10 mL	250 mL	0,24	1,60	3,20
Standard-3	30 mL	200 mL	0,90	6,00	12,0
Standard-4	25 mL	100 mL	1,50	10,0	20,0
Standard-5	40 mL	100 mL	2,40	16,0	32,0
Stammlösung			6,00	40,0	80,0

Konzentrationen der Kationen in den Standards:

Verdünnung (Beispiel)	Stammlösung (mL)	aufgefüllt auf (mL)	Na^+ (mg/L)	$NH4^+$ (mg/L)	K^+ (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)
Standard-1	2 mL	250 mL	0,48	0,48	0,16	0,06	0,48
Standard-2	5 mL	250 mL	1,20	1,20	0,40	0,16	1,20
Standard-3	5 mL	100 mL	3,00	3,00	1,00	0,40	3,00
Standard-4	10 mL	100 mL	6,00	6,00	2,00	0,80	6,00
Standard-5	15 mL	100 mL	9,00	9,00	3,00	1,20	9,00
Stammlösung			60,0	60,0	20,0	8,00	60,0

5. Analyse

Die Analyse der Anionen (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) und der Kationen (Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}) erfolgt getrennt in 2 Ionenchromatographen (Typ : Dionex DX 500), die jeweils über einen automatischen Probengeber (Typ : Dionex AS 40) sowie über eine gemeinsame Steuer- und Auswerteeinheit (Peaknet-Software) verfügen.

5.1 Herstellung der Eluentenlösungen

Anoinen :

Chemikalien : $NaHCO_3$ (MG 84), Qualität : zur Analyse, Merck-Nr.: 106329
Na_2CO_3 (MG 106), Merck-Nr.: 106392

5,712 g $NaHCO_3$ und 7,631 g Na_2CO_3 werden im Messkolben (Glas) mit $H_2O_{demin.}$ auf 1 L aufgefüllt. Diese Eluenten-Stammlösung wird in eine Polyethylenflasche überführt und kann im Kühlschrank max. 6 Monate aufbewahrt werden. Für die gebrauchsfertige Eluentenlösung werden 25 mL der Stammlösung mit $H_2O_{demin.}$ auf 1 L aufgefüllt. Die Eluentenlösung wird jede Woche frisch angesetzt.

Kationen :

Chemikalien : Methansulfonsäure (MG 96,1), Qualität : zur Synthese,
Dichte ~1,481,Merck-Nr.: 806022

1,3 mL Methansulfonsäure werden mithilfe einer Mikrobürette (2mL) abgemessen und mit $H_2O_{demin.}$ auf 1 L aufgefüllt. Die Eluentenlösung wird vor jedem Analysenlauf frisch angesetzt.

Analysenbedingungen - Anionen

1. Säule 2. Vorsäule 3. Suppressor 4. Suppressor-Strom	Typ AS 4 A Typ AG 4 A Typ ASRS (selbstregenerierend) 50 mA
5. Eluent Flußrate	1,7 mM $NaHCO_3$ / 1,8 mM Na_2CO_3 in $H_2O_{demin.}$ 1,3 mL/min
6. Retentionszeiten H_2O (Totzeit) Cl^- NO_3^- SO_4^-	(abhängig vom Alter und Beladungszustand der Säule) ca. 1,3 min ca. 2,2 min ca. 4,0 min ca. 8,5 min

Analysenbedingungen - Kationen

1. Säule 2. Vorsäule 3. Suppressor 4. Suppressor-Strom	Typ CS 12 A Typ CG 12 Typ CSRS Ultra (selbstregenerierend) 100 mA
5. Eluent Flußrate	20 mM Methansulfonsäure in $H_2O_{demin.}$ 0,9 mL/min
6. Retentionszeiten H_2O (Totzeit) Na^+ NH_4^+ K^+ Mg^{2+} Ca^{2+}	(abhängig vom Alter und Beladungszustand der Säule) ca. 2,4 min ca. 4,7 min ca. 5,4 min ca. 7,0 min ca. 9,5 min ca. 12,0 min

6. Auswertung und Berechnung des Ergebnisses

Für die Berechnung des Messergebnisses für die einzelne 10-Tagesprobe wird die folgende Auswerteformel verwendet:

$$c_i = (c_i^{'} - c) \cdot \frac{V}{LV}$$

mit

c_i Konzentration des zu bestimmenden Parameters $_i$ in der Außenluft, in µg/m³

$c_i^{'}$ Konzentration des zu bestimmenden Parameters $_i$ in der Probenlösung, in mg/L

c Konzentration des zu bestimmenden Parameters $_i$ in der Blindwertlösung, in mg/L

V Volumen der zur Analyse aufbereiteten Probenlösung, in mL (bei 10-Tagesproben in der Regel 300 mL)

LV Luftvolumen in in m³ (bei 10-Tagesproben in der Regel 372 m³)

7. Qualitätssicherung

a. Direkte Kalibrierung mit 5 Standards. Die Kalibrierung wird nach 25 Proben wiederholt. Proben, deren Konzentration nicht im kalibrierten Bereich liegt, werden in einem geeigneten Kalibrierbereich nochmals gemessen.

b. Überprüfung der Kalibrierung durch Analyse eines zertifizierten Referenzstandards (z. B. GRM-2 oder CRM 409). Abhängig von der Wiederfindung wird entschieden, ob die Kalibrierung wiederholt werden muss.

c. Überprüfung der Qualität des für die Verdünnung von Standards und Eluenten verwendeten Wassers ($H_2O_{demin.}$) durch Analyse von Wasserproben. Abhängig von den gemessenen Ionenkonzentrationen wird entschieden, ob der Analysenlauf fortgesetzt werden kann.

d. Alle Messungen als Doppelbestimmungen. Abhängig von der Standardabweichung der Doppelbestimmungen und der gemessenen Ionenkonzentration wird entschieden, ob die Probe nochmals gemessen werden muss.

e. Nach jeweils 12 Proben wird ein Kontrollstandard (Standard-2) als Probe gemessen. Abhängig von der Wiederfindung wird entschieden, ob der Analysenlauf wiederholt werden muss.

f. Kontrollkarten zur Erkennung systematischer Fehler (z.B. bei Geräteeinstellungen, Kalibrierstandards): Peakflächen der Standardlösungen (Kalibrierung und Kontrollstandards) werden fortlaufend in Listen notiert und mit den vorherigen Werten verglichen. Überschreitet die Abweichung einen bestimmten Wert, setzt eine Prüfroutine ein.

g. Plausibilitätskontrollen:
z.B. Verhältnis der Ionen in einer Probe zueinander; Vergleich mit Konzentrationen in entsprechenden Proben aus früheren Jahren; Berücksichtigung der meteorologischen Situation während der Probenahme; Einschätzung der Analysenergebnisse im Hinblick auf die Gesamtschwebstaubmenge. Danach Entscheidung ob eine Probe nochmals aufgeschlossen und gemessen werden muss.

h. Ringversuche im Rahmen der Qualitätssicherungsprogramme von WMO-GAW und EMEP

8. Nachweisgrenzen und Blindwerte

Parameter	**Nachweisgrenze Standards** (mg/l)	**Nachweisgrenze Filter** (µg/m^3)	**Blindwert Filter Monatswerte** (µg/m3)
Chlorid	0,010	0,06	0,06
Nitrat	0,013	0,43	0,40
Sulfat	0,012	0,21	3,07
Natrium	0,006	0,75	2,27
Ammonium	0,004	0,03	0,02
Kalium	0,007	0,07	0,26
Magnesium	0,004	0,12	0,19
Calcium	0,006	0,75	2,27

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
R. Graul / B. Fischer	*Jan. 01*	*Dr. H. Werner*		

3.7 Standardbetriebsanweisung für die Analyse von NH_4^+ im Niederschlag mit der Fließ- Injektions-Analyse (FIA)

1. Grundlagen des Analysenverfahrens

Mit der Fließ-Injektions-Analyse (FIA) kann die NH_4-Konzentration in wässrigen Lösungen schnell und zuverlässig bestimmt werden.
Ein geringes Volumen der zu untersuchenden Probe wird in den kontinuierlich fließenden Trägerstrom injiziert und beim Transport mit einer Natriumhydroxidlösung vermischt. Das in der Probe enthaltene Ammonium (NH_4^+) wird dadurch zu Ammoniak (NH_3) umgesetzt. Dieses diffundiert durch eine gasdurchlässige Membran in den Indikatorstrom. Die Indikatorlösung ist ein Säure-Base Indikator, welcher bei Anwesenheit von NH_3 einer Farbänderung unterliegt. Die Intensität der Farbänderung wird bei einer Wellenlänge von 590 nm gemessen. Der Detektorstrom ist ein Maß für die Ammoniumkonzentration. Den schematischen Aufbau der Messanlage zeigt Abb.1:

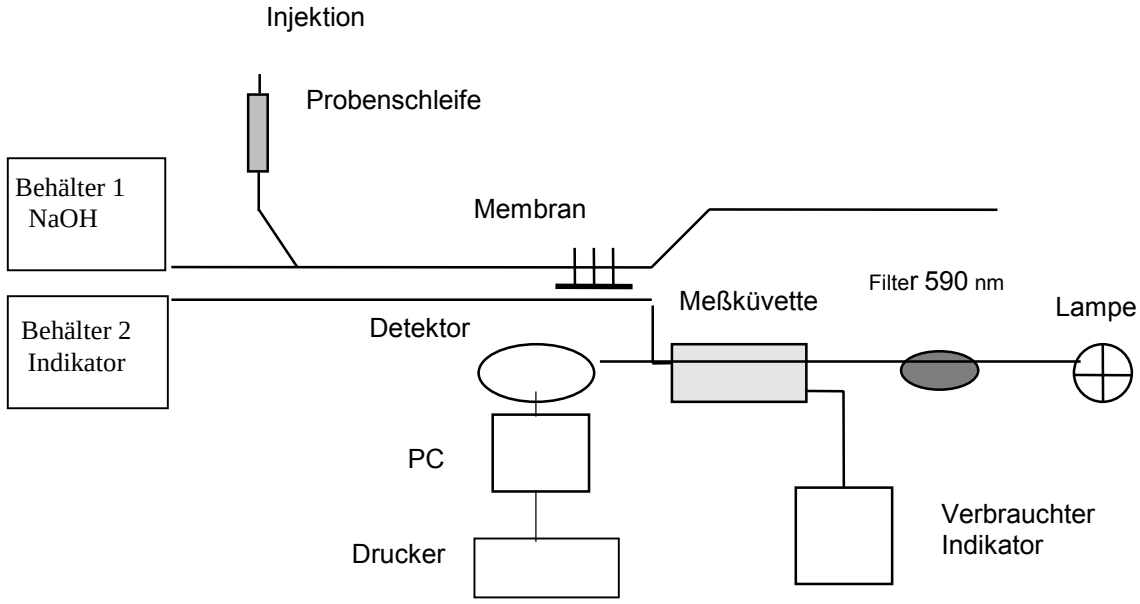


Abb.1: Schematischer Aufbau der Fließ-Injektions-Analyse (FIA)

2. Geräte und Chemikalien

2.1 Geräte

- Fließ-Injektionsanalysator Aquatec
  (in Modulen aufgebautes, Mikroprozessor kontrolliertes FIA-System)
  bestehend aus:
  - Analysator Tecator 5400
  - Probengeber Sampler 5017
  - Rechner zur Steuerung, Überwachung und Auswertung
  - Drucker
- Probengefäße zur Aufnahme der Probe auf dem Probenteller
- Mikroliterpipetten mit den Volumen 50, 100, 500 und 1000 µl
- Vollpipetten 10, 20 und 100 ml

2.2 Chemikalien

Merck-Nr	Bezeichnung	
1.09959.0001	Natriumhydroxidlösung 0,1N Titrisol	
5000 2332	Aquatec-Ammonia-Indicator, Batch 9509	
1143.0050	Ammoniumchlorid	p.a.
1.09973.0001	Salzsäure 0,1 N Tritisol	

3. Lösungen und Ansätze

Für die Herstellung der Lösungen ist stets deionisiertes und mit Helium entgastes Wasser mit einer Leitfähigkeit < 1µS/cm zu verwenden.

3.1 Indikatorlösung

Der Inhalt von einem Fläschchen des Aquatec Ammonia Indicators wird in einen

200 ml Messkolben gegeben, mit deionisiertem, entgastem Wasser auf 200 ml aufgefüllt und mit 1000 µl 0,1m NaOH versetzt. Die Lösung wird gut geschüttelt. Im Kühlschrank ist diese Stammindikatorlösung ½ Jahr haltbar.

Für die Arbeitsindikatorlösung werden 20 ml der Lösung in einen 1l Kolben gegeben und mit deioniertem und entgastem Wasser auf 1l aufgefüllt. Da die vollständige Farbstabilität der Indikatorlösung erst nach ca. 12 Stunden erreicht wird, ist diese 1Tag vor Gebrauch herzustellen.

Die Indikatorlösung soll einen Extinktionswert von 0,6-0,7 mA aufweisen. Trifft das nicht zu, wird dieser Wert durch tropfenweises Zugeben von 0,1n NaOH (ergibt höhere Werte) oder von 0,1n HCl (ergibt tiefere Werte) eingestellt.

3.2. Stammlösung

296,535 mg NH_4Cl werden eingewogen, in einen 1l-Messkolben überführt und mit deionisiertem, entgastem Wasser auf 1l aufgefüllt. Diese Lösung enthält 100 mg/l NH_4^+. Im Kühlschrank ist diese Lösung 3 Monate haltbar. Durch Verdünnung dieser Lösung von 1:10 (100 ml Lösung werden in einen 1000 ml Kolben gegeben und auf 1 l aufgefüllt) erhält man eine Stammlösung von 10 mg NH_4^+/l.

3.3 Standardlösungen

Zur Kalibrierung des Gerätes werden 5 Standardlösungen wie folgt hergestellt:

Standardlösung	Konzentration ($mgNH_4^+/l$)	Stammlösung (ml)	Verdünnung auf (ml)
E5	5,0	100	200
E2	2,0	40	200
E1	1,0	20	200
E0,7	0,7	14	200
E0,5	0,5	10	200

Zur Bestimmung des Nullpunktes wird deionisiertes Wasser verwendet.

4. Probenahme

(Siehe Standardbetriebsanweisung 3.15)

5. Vorbereitung und Durchführung der Analyse

5.1 Einstellung der Analysenparameter am PC

Das Programm wird am Rechner mit **„AQ“** gestartet und die Methode „**AMMONIUM 590 nm“** aufgerufen. Unter dem Menüpunkt Ammonium können 4 Analysenmethoden mit ihren Analysenparametern, den Kalibrierungen und den Programmabläufen. gespeichert werden

Unter dem Menüpunkt **‘ANALYSENPARAMETER‘** werden folgende Angaben eingegeben:

- Injektion pro Probe: 2
- Stellenanzahl der Ergebnisausgabe 4
- Anzeige der Basislinie: nein

Mit **‘UNTERZEILE 6‘** werden diese Parameter gespeichert. Sie sind damit für spätere Analysen sofort verfügbar.

Unter dem Menüpunkt **‘EICHUNG‘** werden folgende Parameter eingegeben:

- Eichung: linear
- vollständige Eichung:
- Volumen der Probenschleife: 200 µl
- Konzentrationen der Kalibrierlösungen mit den dazugehörigen Probenummern
  von PNr 1 5 mg/l
  bis PNr 6 0 mg/l

Unter dem Menüpunkt **‘PROGRAMMABLAUF‘** werden folgende Parameter eingegeben:

- Gesamtprobenzahl:
- Nr. der ersten Probe: 1
- Bauart des Probengebers: 5071/40
- Nacheichung: Nein

Mit **‘UNTERZEILE 8‘** werden die Eingabeparameter gespeichert.

5.2 Bereitstellung der Lösungen, Filterkalibrierung, Indikatoreinstellung und Probenbestückung

Das Vorratsgefäß für die Trägerflüssigkeit ist mit entgastem und entionisiertem Wasser, der Reagenzbehälter 1 mit 0,1m NaOH und die beiden Reagenzbehälter 2 und 3 mit der Indikatorlösung zu füllen.

Es wird ein Filter der Wellenlänge 590 nm verwendet. Die Filterkalibrierung wird unter dem Menüpunkt: **'ANALYSEPARAMETER' / 'FILTERKALIBRIERUNG'** durchgeführt.

Die Indikatorlösung wird unter dem Menüpunkt **'EICHUNG'/'EINSTELLEN DES INDIKATORS'** durch Zugeben von 0,1m NaOH bzw. 0,1m HCl auf einen Extinktionswert zwischen 0,6 bis 0,7 mA (angezeigter Wert auf dem Display: 600 - 700) eingestellt und täglich überprüft. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass keine Luftblasen in der Messküvette auftreten.

Die Pumpenschläuche werden in die entsprechenden Reagenzbehälter gesteckt, und die Pumpe wird durch Schwenken der Schlauchhalterung gegen das Pumpenrad eingeschaltet. Die Lösungen werden jetzt ca. 10 Minuten durch das System gepumpt, damit sich das Gerät stabilisiert.

Der Probengeber wird mit den 5 Kalibrierstandards in der Reihenfolge E_5 – $E_{0,5}$ und einer Nullösung sowie mit den zu analysierenden Proben bestückt. Nach jeder 9. Probe wird ein Kontrollstandard (E_1) eingesetzt.

Damit ist das Gerät betriebsbereit.

5.3 Analytische Bestimmung

5.3.1 Kalibrierung

Der Menüpunkt **'EICHUNG'/'VOLLSTÄNDIGE EICHUNG'** startet die Kalibrierung. Durch **'F4'** werden die Eichlösungen über den automatischen Probengeber nacheinander abgearbeitet.

Der Drucker gibt die Probenummer mit den Konzentrationen und den entsprechenden Extinktionen in mA aus.

Nach dem letzten Standard gibt das Programm die Kalibrierkurve mit dem dazugehörigen Korrelationskoeffizienten **r** auf dem Bildschirm aus, ist **r** > 0,998 und der Achsenabschnitt nahe Null wird die Kalibrierkurve akzeptiert. Werden diese Bedingungen nicht erfüllt, muss die gesamte Kalibrierung wiederholt werden (ggf. ist zu prüfen, ob alle Standards richtig angesetzt worden sind).

Zum Ausdrucken der Eichkurve ruft man den Menüpunkt **'EICHUNG' / 'AUSDRUCKEN'**

auf. Die Analysenfunktion und der Korrelationskoeffizient werden ausgegeben. Damit ist die Kalibrierung beendet, und es kann mit der Analyse der Proben begonnen werden.

5.3.2 Probenanalyse

Unter Menüpunkt **'PROGRAMMABLAUF'** wird die Gesamtzahl der Proben, die analysiert werden sollen angegeben. Der Menüpunkt **'ENDE' / 'ZUM ARBEITSBILDSCHIRM'** ruft zum Arbeitsbildschirm auf.

Die Injektionsnadel des Probengebers wird in die erste Probe gebracht, so dass Probenlösung angesaugt wird. Ist die Probenschleife gefüllt, wird mit der Taste **F4** der Probenlauf gestartet.
Pro Probe werden zwei Messungen durchgeführt (zwei Injektionen pro Probe).
Aus dem Mittelwert beider Messungen wird die Konzentration in mg/l ermittelt.
Unter der Spalte Bemerkungen erscheinen Mitteilungen, sofern während der Analyse besondere Ereignisse aufgetreten sind, wie z.B.: Messwert außerhalb der Eichkurve.
Proben, deren Konzentration außerhalb des kalibrierten Bereiches liegen, müssen verdünnt und nochmals gemessen werden.
Das Druckerprotokoll enthält Informationen zur Eichung wie Datum, Name des Bearbeiters, Bezeichnung der Proben, Korrelationskoeffizient r, Y-Achsenabschnitt und Steigung.

7. Laborinterne Qualitätssicherung

- Vor jedem Analysenlauf ist eine Kalibrierung mit den Standards E_5 bis $E_{0,5}$ durchzuführen.
- Es werden für jede Analyse Doppelbestimmungen aus einer Probe durchgeführt.
- Zur Überprüfung der Gültigkeit der Kalibrierfunktion wird nach jeder 9ten Probe ein Kontrollstandard (E_1) gemessen.
- Analysen mit Ergebnissen außerhalb der Kalibrierkurve werden nach Verdünnung der Proben wiederholt..
- Nachdem alle Ergebnisse der Bestimmungen von pH, elektrolytischer Leitfähigkeit, Anionen und Kationen vorliegen, ist eine Ionenbilanz gemäß EMEP-Report 6/98 und WMO-Report No. 112 nach folgender Formel aufzustellen:

$$\mathbf{IB = ID \times 100 / IS}$$

$\mathbf{ID = \sum eq_{Kat} - \sum eq_{An}}$
Differenz zwischen der Summe der Kationen- und der Anionenkonzentrationen

$\mathbf{IS = \sum eq_{Kat} + \sum eq_{An}}$
Summe aller Ionenkonzentrationen

IB = Abweichung in %

Die Konzentrationen sind in Mikroäquivalente pro Liter anzugeben.

Sollten bei der Ionenbilanz Abweichungen größer 10 % auftreten, ist eine Prüfroutine einzuleiten. Diese beinhaltet u.a. die Wiederholungsmessung von pH-Wert und Leitfähigkeit sowie aller gemessenen Komponenten.

Neben der Überprüfung der Ionenbilanz ist die gemessene Leitfähigkeit mit der Summe der Leitfähigkeiten aus den negativ geladenen Anionen und den positiv geladenen Kationen zu vergleichen. Diese Differenz sollte ebenfalls nicht größer 10% sein.

8. Ringversuche

Das Messnetz beteiligt sich regelmäßig an Ringversuchen, die jedes Jahr sowohl im Rahmen von EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme der ECE) als auch von GAW (Global Atmospheric Watch Programme der WMO) veranstaltet werden.

9. Datenbehandlung

Die NH_4-Konzentrationen werden in das Arbeitsblatt für die Zentrallaborwerte zwecks Weiterverarbeitung übernommen.
Jeder Datensatz enthält über einen Probenahme- und einen Analysenschlüssel zusätzliche Kennungen. Der Probenahmeschlüssel gibt Auskunft über eine eventuelle Verunreinigung. Der Analysenschlüssel enthält Angaben über Ergebnisse der Ionenbilanz und die Wiederholungen der Analyse.

10. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung

Vor Beginn der Analyse wird deinonisiertes Wasser durch das System gepumpt, dabei erfolgt die Überprüfung des Systems auf Undichtigkeiten. Es ist darauf zu achten, dass in der Küvette keine Luftblasen haften bleiben und dass die Flüssigkeiten angesaugt werden und gleichmäßig fließen.
Pumpenschläuche mit starken Druckstellen sind rechtzeitig auszutauschen.

Nach Beendigung der Analysen ist das System gründlich zu reinigen, indem durch alle Pumpenschläuche 5 Minuten deionisiertes Wasser gepumpt wird.

11. Literatur

1 Handbuch Bedienungs- und Betriebsanleitung zum Aquatec System Flow Injection Analysis - Grundlagen und Anwendungen (Tecator Herstellerinformation)

2 WMO-Report No 85 Chemical Analysis of Precipitation for GAW Laboratory, Analytical Methods and Sample Collection Standards

3 EMEP manual for sampling and chemical analysis, Kap. 3.1:Sampling of precipitation and determination of major ions in precipitation samples, EMEP/CCC-Report 1/95, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller 1996

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
Dr. Elke. Bieber	*Feb. 04*	*Dr. H. Werner*		

3.8a Standardbetriebsanweisung für die Probenahme zur Bestimmung von Spurenmetallen im Niederschlag

1. Grundlagen des Verfahrens

Die Proben für die Bestimmung von Spurenmetallen im Niederschlag werden im Niederschlagssammelgerät Eigenbrodt NSA 181/KD gesammelt. Der Sammler ist mit einem Regensensor (Eigenbrodt RS 85 oder IRSS 88) ausgestattet.

Das Gerät NSA 181/KD besteht aus einem isolierten PVC Gehäuse mit konstanter Kühlung des Innenraumes, in dem die Niederschlagssammeleinrichtung untergebracht ist. Die Sammeleinrichtung besteht aus der Sammelflasche und dem Sammeltrichter, die über ein Teflonrohr verbunden sind. (Die standardmäßig eingebaute Verteilereinheit für automatischen Probenwechsel wurde entfernt, um mögliche Probenkontaminationen zu vermeiden).

Während der regenfreien Zeit ist der Sammeltrichter mit einem Deckel verschlossen. Bei einsetzendem Niederschlag löst der Regensensor die Öffnung des Sammeltrichters aus. Nach dem Ende des Regenereignisses wird der Trichter automatisch wieder abgedeckt.

Eine geregelte Heizung verhindert das Einfrieren der Probe im Winter.

2. Geräte und Chemikalien

2.1 Geräte

- Niederschlagssammler Eigenbrodt NSA 181/KD /1/
- Regensensor Eigenbrodt IRSS 88 /1/
- Regensensor Eigenbrodt RS 85 /1/
- Trichter aus Polyethylen für Niederschlagssammler Eigenbrodt
- Teflonrohre (Länge ca. 300mm, Durchmesser ca. 10mm)
- Sammelflaschen aus Polyethylen (Volumen 5 l)
- Probenflaschen aus Polyethylen (Volumen 100 ml, Weithals)
- Probenflaschen aus Polyethylen (Volumen 250 ml, Weithals)
- Waage (Wägebereich bis 5 kg) /2/
- Säurebad (PE-Tonne mit Deckel, Volumen ca. 50 l)
- Auffangwanne (PE-Wanne, Volumen ca. 50 l)
- Säurefester Trockenschrank (MMM, Duracell) /3/

2.2 Beschreibung der Sammeleinrichtung

Sammeltrichter:

- Trichterform: oben zylindrisch, unten konisch
  Länge des zylindrischen Teils: 150 mm,
  Länge des konischen Teils : 130 mm
- Trichterdurchmesser: 250 mm (zylindrischer Teil)
- Auffangfläche : 0,050 m²
- Höhe der Auffangfläche über Grund: 1,60 m
- Trichtermaterial: Polyethylen (PE)

Sammelflasche: Volumen 5 l; Material Polyethylen

Aus dem Sammeltrichter gelangt der Niederschlag über das Teflonrohr in die bereitstehende Sammelflasche. (Ausführliche Beschreibung der Sammel-Apparatur in /1/).

Alle Geräte und Gefäße, die mit der Probe in Berührung kommen, sollen entweder aus Polyethylen oder aus hochfluoriertem Kunststoff (z. B. PFA, FEP, Teflon) bestehen. Geräte und Gefäße für die Spurenmetallprobenahme dürfen nur ausschließlich für diesen Zweck eingesetzt werden und müssen frei von Kontaminationen sein. Unnötiges Umfüllen von Lösungen ist zu vermeiden. Flüssigkeitsmengen sollen möglichst gravimetrisch (Waage) und nicht volumetrisch (Messkolben, Messzylinder) abgemessen werden.

2.3 Geräteeinstellungen und -wartung

Die Einstellungen der Steuerelektronik für das automatische Öffnen und Schließen des Deckels ist monatlich zu prüfen:

Impulsrate: 1 - 3 Impulse pro Minute (Ansprechschwelle 0,1 mm/h)
Verzögerungszeit für das Wiederverschließen des Deckels: 2 Minuten

Bei jedem Probenwechsel sollte eine Funktionsprüfung des Regensensors und des Deckelantriebs vorgenommen werden. Sensor und Trichterabdeckung sind monatlich zu reinigen. Die Funktionskontrollen und Reinigungsarbeiten sind zu protokollieren.

2.4 Chemikalien

- Salpetersäure 60 % Ultrapur (mittels Subboiling-Destillation gereinigt, Fa. Merck) zum Ansäuern der Proben sowie für Trichterspülung und Feldblindwert
- Salpetersäure 65 % (p.a. Qualität, Fa. Merck) zum Reinigen und für Säurebad
- Reinstwasser (H_20 entionisiert, max. Leitfähigkeit 0,06 µS/cm)
- ca. 0,5 %ige HNO_3-Lösung : 1l Reinstwasser + 8 ml konz. HNO_3 (Ultrapur)
- ca. 2 %ige HNO_3-Lösung: 1l Reinstwasser + 30 ml konz. HNO_3 (p.a.)

Sicherheitshinweise: Die allgemeinen Regeln für den Umgang mit Gefahrstoffen (z. B. Gefahrensymbole, R-Sätze, S-Sätze) sind zu beachten. Gruppenbetriebsanweisungen für den Umgang mit Gefahrstoffen (Aushang im Labor) sind zu befolgen. Bedienungsanleitungen und Sicherheitshinweise der Geräteherstellen sind zu beachten. Die vorliegende Standardbetriebsanweisung ersetzt nicht die Gruppenbetriebsanweisungen für Gefahrstoffe oder die Gerätehandbücher der Gerätehersteller.

3. Durchführung der Probenahme

Der Probenahmezeitraum beträgt 1 Woche (Wechsel der Sammelflasche jeweils am Dienstag um 8.00 Uhr MEZ).

An jeder Messstelle werden mindestens 5 Sammelflaschen benötigt, die ausschließlich für die Spurenmetallanalytik reserviert sind. Diese Sammelflaschen sind eindeutig und dauerhaft zu markieren (PE-Aufkleber). Weitere Markierungen sind auf den Sammelflaschen nicht anzubringen. Metalltragegriffe sind zu entfernen.

Beim Probenwechsel sind Einmalhandschuhe aus PE zu tragen. Vor dem Ausbringen werden die Sammelflaschen im Labor gewogen (Tara, ohne Deckel). Das Leergewicht wird im Probenahmeprotokoll vermerkt. Auf dem Messfeld wird zunächst die alte Sammelflasche aus dem Sammelgerät entnommen. Die neue Sammelflasche wird auf dem Messfeld geöffnet und mit deren Deckel die alte Sammelflasche verschlossen. Die neue Sammelflasche wird in das Sammelgerät eingebracht.

Die benutzten Sammelflaschen werden an der Messstelle gewogen (Einmalhandschuhe tragen !). Vor dem Wiegen wird der Deckel abgenommen. Das Bruttogewicht wird auf dem Probenahmeprotokoll vermerkt.

Die Proben werden in den Sammelflaschen angesäuert. Unter dem Abzug wird pro 100 ml Niederschlag 0,8ml konz. HNO_3 (ultrapur) zugesetzt und kräftig umgeschwenkt. Die angesäuerte Probe verbleibt 2 - 3 Tage in der Sammelflasche, wobei mehrmals täglich kräftig umgeschwenkt wird.

Zum Versand werden aus jeder Sammelflasche 2 Teilproben in 100 ml Probenflaschen überführt. Die Probenflaschen werden vorab im Zentrallabor Langen konditioniert. Sofern genügend Regen gesammelt wurde, werden die Probenflaschen vor dem endgültigen Befüllen noch mehrmals mit der angesäuerten Regenprobe ausgespült, die Spüllösung wird verworfen.

Das Befüllen der Probenflaschen soll direkt ohne Verwendung von Trichtern oder Pipetten erfolgen. Die Probenflaschen sind möglichst vollständig zu befüllen. Bis zum Versand werden die Probenflaschen lichtgeschützt bei ca. 5° C im Kühlschrank gelagert. Die Proben werden einmal pro Monat zum Messnetzlabor in Langen versandt.

Der Flaschenwechsel erfolgt nach oben angegebener Vorschrift, unabhängig davon, ob im Sammelzeitraum Niederschlag gefallen ist oder nicht.

Die Sammelflaschen werden an der Messstelle gereinigt.

4. Trichterwechsel - Trichterblindwertprobe

Der Trichterwechsel erfolgt alle 4 Wochen, sofern nicht offensichtliche Verunreinigungen den Wechsel früher erforderlich machen. Der Wechsel wird gemeinsam mit einem Probenflaschenwechsel (Dienstag um 8.00 Uhr MEZ) vorgenommen.. An jeder Messstelle werden mindestens 2 Sammeltrichter benötigt, die ausschließlich für die Spurenmetallanalytik reserviert sind.

Beim Trichterwechsel werden Einmalhandschuhe aus PE getragen. Der Öffnungsmechanismus der Sammelapparatur wird manuell betätigt, wobei der Deckel zur Seite schwenkt. Vor der Entnahme des Trichters wird eine Trichterspülung durchgeführt. Hierfür werden an der Messstelle 3 Probenflaschen (PE, 250 ml, Weithals) vorbereitet :

Die 3 Flaschen werden eindeutig und dauerhaft markiert. Vor dem Befüllen werden die Probenflaschen im Labor gewogen (Tara, ohne Deckel). Das Leergewicht wird im Probenahmeprotokoll vermerkt.

Flasche-1 leer
Flasche-2 gefüllt mit 0,5 % HNO_3-Lösung
Flasche-3 gefüllt mit 0,5 % HNO_3-Lösung

Vor dem Trichterwechsel wird der benutzte Trichter zweimal mit je 250 ml 0,5 % HNO_3-Lösung gespült und die Spüllösung für die Ermittlung des Trichterblindwertes aufgefangen.
Hierzu wird zunächst die alte Sammelflasche aus dem Niederschlagssammler entnommen und verschlossen, aber noch keine neue Sammelflasche eingesetzt. Stattdessen wird die Flasche-1 (leere 250 ml PE-Weithals-Flasche) als Auffanggefäß verwendet. Danach wird der Trichter mit 250 ml 0,5 % HNO_3-Lösung aus Flasche-2 ausgespült, wobei darauf zu achten ist, dass die gesamte innere Trichteroberfläche gleichmäßig benetzt wird. Anschließend wird die Vorlage gewechselt: die nun mit Spüllösung gefüllte Flasche-1 wird entnommen, verschlossen und gegen die nun leere Flasche-2 ausgetauscht. Danach wird der Trichter nochmals mit 250 ml 0,5 % HNO_3-Lösung aus Flasche-3 ausgespült, wobei wieder darauf zu achten ist, dass die gesamte innere Trichteroberfläche gleichmäßig benetzt wird.

Alle 3 Flaschen werden zusammen mit den Niederschlagsproben ins Zentrallabor nach Langen verschickt. Auf dem Probenahmeprotokoll wird unter Bemerkungen „Trichterspülung 1“ bzw. „Trichterspülung 2“ vermerkt. Nach der Analyse der Proben werden die Flaschen im Messnetzlabor in Langen gereinigt.

Der benutzte Trichter wird samt Teflonrohr nach oben aus dem Gerät entnommen. Der neue gereinigte Trichter wird mit einem frisch gereinigten Teflonrohr verbunden und von oben in die Sammelapparatur eingesetzt, so dass das Teflonrohr in die Öffnung der Sammelflasche ragt.

Der benutzte Trichter und das Teflonrohr werden an der Messstelle gereinigt.

5. Reinigung der Sammelflaschen und Trichter

Für die Reinigung der Sammeltrichter und der Sammelflaschen werden getrennte Säurebäder benötigt. Zum Befüllen werden ca. 30 l Reinstwasser vorgelegt, die vorsichtig nach und nach mit 900 ml 65 % Salpetersäure (p.a., Fa. Merck) versetzt werden.

> **Sicherheitshinweise:** Die Säurebäder sind in einem geeigneten Raum mit Bodenabfluss (z. B. Nasszelle), gegen Umfallen gesichert, in einer ausreichend dimensionierten Auffangwanne aufzustellen. Beim Hantieren mit dem Säurebad sind Schutzbrille, Schutzkleidung sowie hierfür reservierte Gummihandschuhe mit langen Stulpen zu tragen. Es ist darauf zu achten, dass keine Säure in die Handschuhe eindringen kann. Für die Entnahme der Teflonrohre aus dem Säurebad sind geeignete Zangen aus PE zu verwenden. Sofern nicht gerade damit gearbeitet wird, soll das Säurebad grundsätzlich mit dem hierfür vorgesehenen Deckel abgedeckt werden.

Die Trichter werden mit heißem Leitungswasser und einer hierfür reservierten Bürste vorgereinigt. Sammelflaschen und -trichter werden nacheinander gründlich mit heißem und kaltem Leitungswasser, mit 2%iger HNO_3-Lösung und mit Reinstwasser gespült. Anschließend werden Sammelflaschen und -trichter für 2 - 3 Tage in ein Säurebad (2%ige HNO_3-Lösung) eingelegt. Es ist darauf zu achten, dass die Sammelflaschen und -trichter vollständig benetzt sind. Nach dem Abspülen mit 2%iger HNO_3-Lösung wird mit Reinstwasser nachgespült und staubfrei im hierfür reservierten, säurefesten Trockenschrank bei ca. 30 °C getrocknet. Gereinigte Sammelflaschen und -trichter werden in Polyethylen-Säcken verpackt aufbewahrt.

Weitere bewegliche Kunststoffteile des Sammlers, die mit der Probe in Berührung kommen (z. B. Teflonrohre) werden einmal pro Monat entsprechend gereinigt (Säurebad für Sammeltrichter).

Nach dem frischen Befüllen sowie einmal pro Monat werden aus beiden Säurebädern mit einer Probenflasche (100 ml Weithals) ca. 100 ml Lösung abgeschöpft und zusammen mit den Proben an das Messnetzlabor in Langen versandt. Das Säurebad wird nach ca. einem Jahr erneuert, sofern nicht aufgrund des Analysenbefundes ein vorzeitiger Austausch der Säurefüllung erforderlich ist.

6. Feldblindwerte

Einmal im Monat wird ein Feldblindwert genommen. Hierfür wird eine zweite leere Sammelflasche eine Woche offen im Sammlerinnenraum aufgestellt. Nach einer Woche wird diese Flasche entnommen. Im Labor werden 500ml 0,5 %ige HNO_3-Lösung eingefüllt, die Flasche verschlossen und kräftig geschüttelt. Die Lösung verbleibt 2 - 3 Tage in der Sammelflasche, wobei mehrmals täglich kräftig umgeschwenkt wird.
Anschließend werden 2 Teilproben à 100 ml direkt in je zwei 100 ml Probenflaschen überführt (ohne Verwendung von Trichtern oder Pipetten). Die Probenflaschen werden vorab im Zentrallabor Langen konditioniert. Bis zum Versand werden die Probenflaschen lichtgeschützt bei ca. 5° C im Kühlschrank gelagert. Die Proben werden

einmal pro Monat zum Zentrallabor-Langen versandt. Auf dem Probenahmeprotokoll wird unter Bemerkungen „Feldblindwert“ vermerkt.

7. Protokollführung

Das Probenahmeprotokoll soll enthalten :

- Ort der Probenahme
- Zeitraum (erster und letzter Tag der Probenahme)
- Tara (ohne Deckel, auf der Flasche vermerkt)
- Brutto (ohne Deckel)
- ggf. weitere Bemerkungen (z. B. Feldblindwert, Trichterblindwert, Besonderheiten bei der Probenahme)

Beispiel eines Probenahmeprotokolls als Anlage.

8. Literatur

1 Bedienungsanleitung Niederschlagssammler NSA 181 / KD
Bedienungsanleitung Sensor RS 85,
Bedienungsanleitung Sensor IRRS 88,
Fa. W. Eigenbrodt, Königsmoor

2 Betriebsanleitung für Waage LS 5000, Portable Standard, Fa. Ohaus

3 Betriebsanleitung für Trockenschrank Duracell (säurefest)
Fa. MMM Medcenter

Anhang: Beispiel eines Probenahmeprotokolls

Anhang: Beispiel eines Probenahmeprotokolls

Bestimmung von Spurenmetallen im Niederschlag

Sammelzeit	Sammler	Probenahme-schlüssel	Sammelflasche Tara	Brutto	Netto	HNO_3 Zusatz	Bemerkung	
9/3/02 9/10/02	1	0	359	376	17			< 80 ml
	2	0	357	368	11			< 80 ml
9/10/02 9/17/02	1	1	358	463	105	0.84	**Proben Säurebad**	
	2	1	344	445	101	0.81	Trichterprozedur / Feldblindwert	
9/17/02 9/24/02	1	-1	-1	-1	-1	-1	Trichterprozedur **Ausfall**	
	2	1	357	1157	800	6.40		
9/24/02 10/1/02	1	1	342	635	293	2.34	Feldblindwert	
	2	0	358	652	294	2.35		
10/1/02 10/8/02	1	1	359	992	634	5.07		
	2	1	360	986	626	5.01		
10/8/02 10/15/02	1	1	344	472	128	1.02	**Proben Säurebad**	
	2	0	344	504	160	1.28	Trichterprozedur/Feldblindwert	
10/15/02 10/22/02	1	0	359	943	584	4.91	Trichterprozedur	Zuviel Säure
	2	0	357	1047	690	5.80	falsche Formel (0,84 /100 genutzt)	Zuviel Säure
10/22/02 10/29/02	1	1	342	2605	2263	18.10	Feldblindwert	
	2	1	356	2765	2409	19.27		
10/29/02 11/5/02	1	1	359	1436	1077	8.62		
	2	1	360	1510	1150	9.20		
11/5/02 11/12/02	1	6	358	1332	974	7.79	**Proben Säurebad**	
	2	0	343	1419	1076	8.61	Trichterprozedur / Feldblindwert	
11/12/02 11/19/02	1	6	360	1767	1407	11.26	Trichterprozedur	
	2	1+6	358	1880	1522	12.18		
11/19/02 11/26/02	1	0	343	681	338	2.70	Feldblindwert	
	2	0	344	705	361	2.89		
11/26/02 12/3/02	1	6	360	962	602	4.82		
	2	0	359	726	367	3.15	0,2 ml zuviel Säure zugegeben	Zuviel Säure
12/3/02 12/10/02	1	6	345	360	15		**Proben Säurebad**	< 80 ml
	2	0	343	367	24		Trichterprozedur/Feldblindwert	< 80 ml
12/10/02 12/17/02	1	0	359	376	17		Trichterprozedur	< 80 ml
	2	0	357	393	36			< 80 ml
12/17/02 12/23/02	1	0	358	850	492	3.94	Feldblindwert/17.12 neues Säurebad	
	2	0	344	854	510	4.08	18.12 neue Säurebäder angesetzt	
12/23/02 12/30/02	1	0	360	1134	774	6.19		
	2	0	358	1209	851	6.81		

erstellt am: 3/20/03	***Bestimmung von Spurenmetallen im Niederschlag***	
Name :	**Messstelle Waldhof**	

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
Dr. Elke Bieber	*Jan 04*	*Dr. H. Werner*		

3.8c Standardbetriebsanweisung für die Bestimmung von Schwermetallen (Pb, Cd, Ni, Cu, Mn, Fe....) im Feinstaub mit Plasmamassenspektrometrie (ICP- MS)

1. Grundlagen des Analysenverfahrens

Feinstaub (PM 10, PM 2,5) wird mithilfe von High Volume Sammlern (Digitel-DHA 80) auf Quarzfaserfiltern gesammelt (→ SOP 3.15). Teilproben (Stanzteile der Filterproben) werden nach einem oxidierenden Säureaufschluss mit der induktiv gekoppelten Plasmamassenspektrometrie (ICP-MS: inductively coupled plasma mass spectrometry) auf die aufgeführten Metalle und Halbmetalle analysiert. Dazu wird die Aufschlusslösung in einem pneumatischen Zerstäuber (Spray Chamber) zerstäubt und die entstandenen Aerosole im Argonstrom in das induktiv gekoppelte Plasma (ICP Torch), das durch Ionisation und Anregung (RF Supply) des Edelgases Argon gebildet wird, transportiert. Desolvation, Atomisation und Ionisation der Probe erfolgen im Plasma.

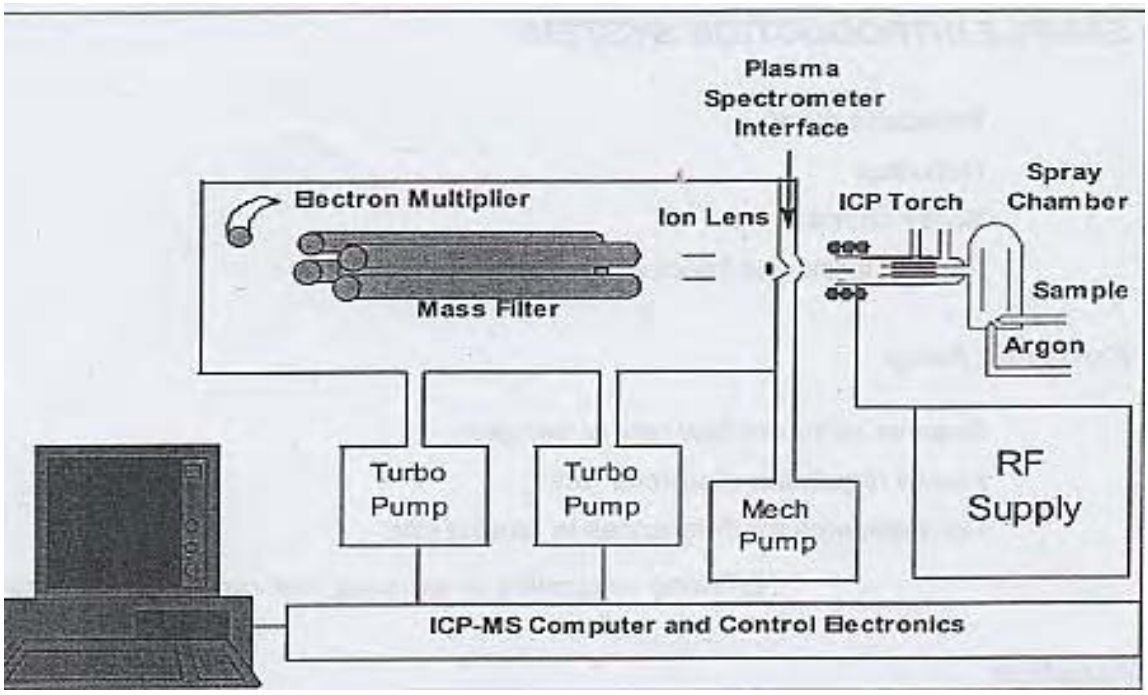


Abb.1: Blockdarstellung des ICP-MS

Durch einen speziellen Übergangsbereich (Plasma Spectrometer Interface) gelangen die Ionen in den Vakuumteil des Instruments, wo im Massenspektrometer (Mass Filter) die Trennung auf Grund des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses erfolgt. Die Ionen, die das Massenspektrometer passieren, werden im Detektor (Electron Multiplier) quantifiziert (Impulszählmethode).

Erläuterungen zu Abbildung 1:

Spray Chamber : Sprühkammer (pneumatischer Zerstäuber)

ICP Torch : ICP Fackel (Plasmabereich)

RF Supply : Hochfrequenzgenerator

Plasma Spectrometer Interface :
Übergangsbereich zwischen ICP Fackel (Normaldruck) und Massenspektrometer (Hochvakuum)

Mech. Pump : Drehschieberpumpe (Vorvakuum)

Turbo Pump : Turbomolekularpumpe (Hochvakuum)

Ion Lens : Fokussierung des Ionenstrahls

Mass Filter : Quadrupol-Massenspektrometer

Electron multiplier: Detektor

2. Geräte, Chemikalien, Gase

2.1 Geräte

ICP-MS: Elan 6100 DRC Plus, Firma Perkin Elmer

Reinraumkabine: Gabler GmbH Klimatisierte Reinraumkabine Klasse 100 mit Kalibrationszertifikat

Abzug: säurefest, nach DIN 12924 Teil 1 und 2

Trockenschrank: Heraeus T/UT 6060 AR säurefest

Reinstwasseranlage: USF Seralpur Delta

Umlaufkühler: National Lab GmbH ProfiCool UKT

Säuredestillationsanlage: Subboiling-Apparatur aus Teflon (Hersteller: Fa.Berghof-Maaßen)

Waagen: Sartorius LP 4200S (Wägebereich bis 4,2 kg)
Sartorius LP 220S (Wägebereich bis 220 g)

Zentrifuge: Tischzentrifuge Z 513 HERMLE Labortechnik

Aufschlusssystem: Mikrowellen Aktiviertes Reaktionssystem MARS 5, CEM GmbH.

Aufschlussgefäße: Modell : XP-1500 Plus
Volumen 100ml Gefäßmaterial : Teflon TFM (800psi/240°C)
Gefäßmantel: Teflon PFA / Advanced Composite,
Referenzbehälter mit Temperaturkontrolle

Pipetten: Kolbenhubpipetten incl. Einmalpipettenspitzen
- Volumen variabel 10 - 100 µl (Eppendorf)
- Volumen variabel 100-1000 µl (Eppendorf)
- Volumen variabel 1-10ml Pipet-Lite (Rainin)
- Volumen fest 20, 50, 100, 200 1000 µl (Eppendorf)

Probengefäße Volumen 50 ml aus PE (Sarstedt)

Messkolben
- Volumen 100 ml aus PFA
- Volumen 250 ml aus Duranglas

Trichter Durchmesser 8cm, aus PE

Nalgenespritzenfilter: Porengröße 0.45µm

Einwegspritzen: PE 20 ml

Keramikschere und Kunststoffpinzette

2.2 Chemikalien und Gase

- *Reinstwasser:* bidestilliert oder entsprechende Qualität (elektrische Leitfähigkeit < 0,06 µS/cm).
- *Setup/Stab/Masscal Solution (Perkin-Elmer, Artikel-Nr. N8125035)*
- *Sensitivity Detection Limit Solution* (*Perkin-Elmer, Artikel-Nr.* N8125034)
- *Quality Control Standard PE 21 (Perkin-Elmer, Artikel-Nr.: N930-0281)*
- *konzentrierte Salpetersäure* HNO_3 p.a., Massengehalt (HNO_3) 65 % =1,40 kg/l (Merck, Bestell-Nr.: 1.100456.2504) –
  Achtung: vor der Verwendung immer destillieren – vgl. Abschnitt 3.1
- *Wasserstoffperoxidlösung* H_2O_2, Massengehalt (H_2O_2) 31 % (Merck Ultrapur Qualität, Bestell-Nr.: 1.106097)
- *Argon Ar* 5.0

Grundsätzlich sind nur Chemikalien von höchstem Reinheitsgrad zu verwenden, andernfalls sind die Reagenzien nachzureinigen. Die verwendeten Chemikalien sind laufend auf ihre Blindwerte hin zu untersuchen.

Beim Umgang mit allen Chemikalien und Gasen sind die Vorschriften der Gefahrstoffverordnung zu beachten. Es ist darauf zu achten, dass alle Lösungen ordnungsgemäß entsorgt werden.

3. Lösungen und Ansätze

3.1 Kalibrier- und Prüflösungen

Kalibrierblindlösungen, Kalibrierstandardlösungen, Kalibrierprüflösungen und Prüflösungen für die Wiederfindung müssen die gleichen Konzentrationen an Aufschluss-

reagenzien (z. B. HNO_3, H_2O_2) und internen Standards enthalten wie die aufgeschlossenen Proben. Folgende Standards und Prüflösungen kommen zur Anwendung:

Optimierungslösung 1:	PE/Setup/Stab/Masscal Solution (Multielement Solution) (enthält je 1ppb Mg, Al, Cr, Mn, Cu, Rh, Cd, In, Ba, Ce, Pb, Th)
Optimierungslösung 2:	Sensitivity Detection Limit Solution (enthält je 1ppb Be, Co, In, U, Mg, Rh, Pb, Na, Fe ,Ca, K, Ba, Ce)
Stammlösung:	Multielement-Lösung (z. B. ICP Multielement Standard IV von Merck oder Quality Control Standard PE 21 von Perkin-Elmer)
Interne Standardlösung:	Einzelelementlösungen; geeignete Elemente für die interne Standardisierung sind z. B. In, Sc, Rh, Y (z. B. ICP Element Standard Lösungen von Merck).
Kalibrierblindlösung:	Die für den Aufschluss verwendeten Reagenzien werden im gleichen Verhältnis wie beim Aufschluss der Proben gemischt und entsprechend mit Reinstwasser aufgefüllt.
Kalibrierstandardlösung:	Die Kalibrierstandardlösung wird hergestellt aus der Stammlösung (s.o.) durch Verdünnen mit Kalibrierblindlösung (geeignete Analytkonzentrationen sind z. B. 1 µg/l, 10 µg/l, 20 µg/l und 50 µg/l).
Kalibrierprüflösung:	Geeignete zertifizierte Referenzmaterialien oder Lösungen, die auf zertifizierte Referenzmaterialien zurückgeführt werden können (z. B. NIST, SRM 1640 d – Trace elements in water)
Prüflösung für die Wiederfindung:	Geeignete zertifizierte Referenzmaterialien, die aufgeschlossen wurden (z. B. NIST, SRM 1648 – Urban particulate matter oder NIES, CRM No. 8 – Vehicle exhaust particulate)

3.2 Reinigung der konzentrierten HNO_3-Lösung

Es wird konzentrierte Salpetersäure, 65% HNO_3, p.a., der Fa. Merck verwendet.

> **Sicherheitshinweis:** Beim Umgang mit konzentrierten Säuren sind stets Schutzbrille, Schutzkleidung sowie Schutzhandschuhe zu tragen. Arbeiten mit konzentrierten Säuren sind grundsätzlich nur im Abzug durchzuführen.

Die Destillation erfolgt in einer für diesen Zweck reservierten Säuredestillationsanlage. Die Kühlwasserversorgung erfolgt über einen Umlaufkühler. Die Destillation wird im Abzug bei geschlossener Frontscheibe durchgeführt. Sie ist in regelmäßigen Abständen zu überwachen.

Die Destillationsapparatur besteht aus einem Vorratsgefäß für HNO_3 (Teflon-Behälter, Volumen ca. 1l), das durch einen Infrarotstrahler beheizt wird. Das Vorratsgefäß ist über eine Destillationsbrücke aus Teflon mit der Vorlage (Enghalsflasche aus Teflon, Volumen 1000 ml) verbunden.

Ca. 0,8l konzentrierte HNO_3 werden über einen hierfür reservierten Trichter (Material: Teflon) in den Teflon-Behälter eingefüllt. Das Einfüllloch wird anschließend mit

dem hierfür bestimmten Teflonstopfen verschlossen. Die Heizung der Destillationsapparatur und der Umlaufkühler werden gleichzeitig angestellt. Das Destillat wird in der hierfür bestimmten 1l Enghalsflasche aus Teflon gesammelt. Nachdem ca. 50 ml Destillat aufgefangen wurden, wird die Destillation unterbrochen. Die Vorlage wird vorsichtig entfernt. Zwischenzeitlich ein 1000 ml Becherglas aus Duran-Glas unter den Auslauf gestellt. Die erste Fraktion wird zum Ausspülen der Vorlagen-Flasche verwendet und anschließend verworfen. Die ausgespülte Flasche wird anschließend wieder als Vorlage benutzt. Die nachfolgende Fraktion wird aufgefangen und für die Schwermetall-Analytik verwendet. Nachdem ca. 700 ml Destillat aufgefangen wurden, wird die Destillation beendet.

Der Teflon-Behälter wird nach der Destillation von ca. 6 l konzentrierter HNO_3 gereinigt (Abgießen des Säuresumpfes und Ausspülen mit Reinstwasser und 1%iger HNO_3-Lösung). Zum Abgießen des Sumpfes kann der Deckel der Apparatur nach Lösen der Kunststoffschrauben abgehoben werden.

4. Anforderungen an den Messplatz

Das Plasmamassenspektrometer besitzt folgende Spezifikationen:

- Anregung durch induktiv gekoppeltes Plasma
- Absaugvorrichtung für Gase
- geeignet zur Messung im Massenbereich zwischen den Atommassen 5 und 250
- Mindestauflösung von 1amu Peakbreite bei 5 % Peakhöhe (amu = Atommasseneinheit)
- Datensystem, das den Einsatz der internen Standardtechnik sowie die Korrektur isobarer Interferenzen erlaubt
- Mass-Flow-Controller für Zerstäubergas
- peristaltische Pumpe für die Probenzufuhr.

Beim Aufbau des Messplatzes - insbesondere der Gasversorgung - sind die einschlägigen Sicherheitsvorschriften einzuhalten. Darüber hinaus sind die Sicherheitsbestimmungen des Geräteherstellers zu beachten. Austretende toxische Gase und freiwerdende Wärme sind vollständig abzuführen

5. Probenahme

(Siehe SOP 3.15: Staubprobensammlung mit Filtergeräten)

An den Messstellen werden Tagesproben (24h) der Staubfraktionen PM10 und PM 2,5 mit einem High Volume Sampler (Digitel DHA 80) auf Quarzfaserfiltern (Munktell MK360, Fa. Ederol) gesammelt. Der Durchmesser der Filter beträgt 15 cm, der Luftdurchsatz ca. 720 m³/d .

Aus diesen Filtern werden Stanzteile für **Monatsmittelwerte** (Fläche 8 cm²; Durchmesser 3,2 cm) und für **Tagesfilter** (Fläche 15,4 cm²; Durchmesser 4,5 cm) ausgestanzt.

6. Aufschluss der Proben

6.1 Anforderungen an das Aufschlusssystem :

Das Mikrowellensystem ist ausgestattet mit

- Temperaturregelung (thermooptischer Sensor)
- Druckkontrolle
- automatische Leistungsanpassung
- Belüftung

Es ist korrosionsbeständig und geeignet für den Aufschluss in geschlossenen Druckgefäßen.

.

6.2 Sicherheitshinweise

Aus Sicherheitsgründen ist nur Zubehör (z. B. Druckaufschlussgefäße) des Geräteherstellers zu verwenden. Die Sicherheitsbestimmungen des Geräteherstellers sind zu beachten, evt. austretende Gase sind vollständig abzuführen.

Beim Umgang mit Filterproben sind Einmalhandschuhe zu tragen. Alle Arbeiten, bei denen ätzende und toxische Gase freiwerden können (z. B. Arbeiten mit konzentrierten Säuren) sind unter dem Abzug auszuführen. Beim Umgang mit ätzenden und toxischen Chemikalien sowie mit Überdruckapparaturen ist eine entsprechende persönliche Schutzausrüstung zu tragen (u.a. Labormantel, Schutzhandschuhe, Schutzbrille/Gesichtsschutz).

6.3 Mikrowellendruckaufschluss

Für die Bestimmung der **Monatsmittelwerte** werden die Proben dekadenweise aufgeschlossen, d.h. es werden 3 x 10 $\pm$ 2 Filterproben mit einer Keramikschere kleingeschnitten, in das Aufschlussgefäß überführt und mit 25 ml konzentrierter HNO_3 und 6 ml H_2O_2 (31%ig) versetzt.
Für die Bestimmung der **Tageswerte** wird eine Filterprobe kleingeschnitten, in das Aufschlussgefäß überführt und mit 8 ml konzentrierter HNO_3 und 2 ml H_2O_2 (31%ig) versetzt.

Es ist darauf zu achten, dass die Filterprobe vollständig mit Flüssigkeit bedeckt ist.

Das Aufschlussgefäß wird mit dem Deckel verschlossen und nach Herstellerangaben in die Mikrowellenapparatur eingesetzt. In das Kontrollgefäß wird der Temperatursensor eingebaut. In diesem Gefäß sollte sich die Probe befinden, bei der mit dem höchsten Druckaufbau zu rechnen ist.

Da die erreichte Temperatur während des Aufschlusses wesentlich dessen Effizienz bestimmt, ist nachstehend das Temperaturprogramm aufgeführt.

Tabelle 1: Mikrowellen-Temperaturprogramm

Schritt Nr.	Zeit min	Temperatur °C	Leistung Watt	Beschrei-bung
1	5	Raumtemperatur → 140	1200	Aufheizen
2	5	140	1200	Temperatur halten
3	20	140 → 200	1200	Aufheizen
4	30	200	1200	Temperatur halten
5		200 → < 50	-	Abkühlen

6.4 Bedienung der Mikrowelle CEM Mars 5 :

- Power on: Kippschalter an der rechten Seite der Mikrowelle, Gerät beginnt mit Kontrollroutine, danach erscheint im Display das CEM Methoden Menü:
- Mit +/- Taste *Methode laden* auswählen
- Mit „Select“ bestätigen. Das VerzeichnisMenü öffnet sich.
- Mit +/- Taste *Anwenderverzeichnis* auswählen.
- Mit „Select“ bestätigen, Anwenderverzeichnis öffnet sich.
- Mit +/- Taste die gewünschte Methode **XP1500 200** auswählen.
- Mit „Select“ bestätigen, um zum CEM-Methoden-Menü zurückzukehren.
- Mit grünem *Start/Pause*- Knopf Programm starten.

Der sich im Verlauf des Aufschlusses aufbauende Druck kann bis ca. 45 bar erreichen. Nach dem Beenden des Aufschlusses muss auch nach der Abkühlphase noch mit erhöhtem Druck in den Aufschlussgefäßen gerechnet werden.

> **Sicherheitshinweis**: Die Aufschlussgefäße dürfen nur mit entsprechender Vorsicht und unter dem geschlossenen Abzug geöffnet werden. Vor dem Öffnen ist der Überdruck durch Öffnen des Überdruckventils abzulassen

Der Inhalt des Aufschlussgefäßes wird bei **Monatsproben** in einen 250 ml-Messkolben (enthält eine Vorlage von 100 ml Reinstwasser) und bei **Tagesproben** in einen 100 ml-Messkolben (Vorlage: 20 ml Reinstwasser) überführt und danach mit Reinstwasser aufgefüllt.

Mit einer Einmalspritze (mit der Probenlösung vorspülen !) werden ca. 15 ml dieser Lösung aufgenommen und durch einen anschließend aufgesetzten Nalgenespritzenfilter (Porengröße 0,45µm) in ein Teflon-Becherglas gedrückt, (um eventuelle Schwebstoffe abzutrennen).

Um Matrixeffekte zu minimieren, werden die Proben auf 1/10 der Ausgangskonzentration verdünnt. 5 ml der filtrierten Probe werden abpipettiert, in einen 50 ml PFA-Maßkolben überführt, 50 µl Interne Standardlösung (10ppb Rh) zugegeben und mit Reinstwasser aufgefüllt. Diese verdünnte Lösung wird analysiert (Messlösung).

Die Kalibrierstandards enthalten die gleichen Konzentrationen an HNO_3 und H_2O_2 wie die Messlösungen.

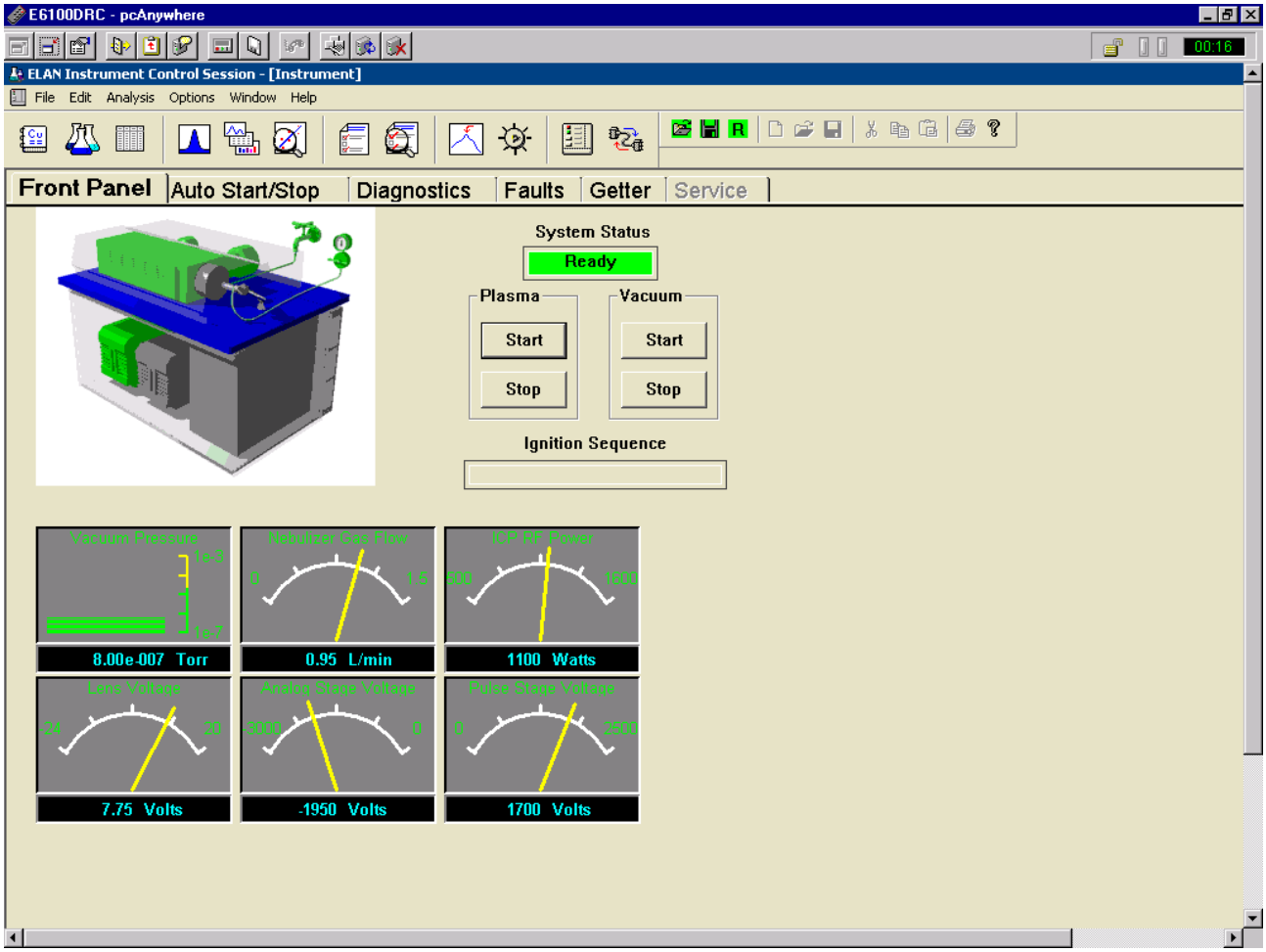
7. Durchführung der Analyse

7.1 Festlegung der Betriebs- und Analysenparameter

Die Betriebsparameter sind sowohl geräte- als auch probenbezogen zu optimieren. Sie können teilweise der Betriebsanleitung des Plasmamassenspektrometers entnommen werden. Die Aufwärmzeit soll nicht weniger als 30 Minuten betragen. Vor Beginn der Messungen sind die Plasmaparameter (z. B. die Positionierung der Fackel, der Plasmagasfluss, die Probenpumprate) und die Parameter der Ionenoptik der Messaufgabe entsprechend festzulegen. Die analytische Auflösung, die Massenkalibration, die Leistung und die Stabilität des Messsystems sind zu überprüfen und mit Hilfe der ICP-MS Optimierungslösung 1 zu optimieren (siehe Abschn. 7.4). Störungen durch Elementoxide oder zweiwertige Ionen sind ebenfalls mit Hilfe der ICP-MS Optimierungslösung zu minimieren. Die Scan-Parameter und die Datenerfassung sind für die Analyse geeignet anzupassen. Treten isobare Störungen auf, so sind die Messungen bei einem anderen Isotop auszuführen, oder die Isotop-Korrektur-Gleichung (3) ist anzuwenden.

7.2 Vorbereitung des Analysengerätes

- Öffnen der Elansoftware durch anklicken der Ikone **„Elan“** auf dem Desktop
- Vor Beginn der Messung Argondruck überprüfen, Soll: ca. 6 bar
- Öffnen der Ikone „**Instrument**“
- Im geöffneten Fenster **Front Panel** aktivieren
  durch Anklicken; überprüfen, ob Systemstatus „READY“ grün unterlegt ist.
- Pumpenschläuche der Peristaltikpumpe einspannen
- Peristaltikpumpe anstellen, um Schläuche zu spülen
  -- Ikone “**Device control**” öffnen
  -- Connect – Pumpe – on (Drehrichtung : entgegen dem Uhrzeigersinn, Geschwindigkeit : 18 rpm)
- Probengeber in Spülposition bringen
  -- Methodenfenster öffnen, Methodenfenster- Sampling - Probe –
  Auto sampler Probe Control öffnet sich,
  Go to rinse (Probengeber geht in Spülposition) mit OK schließen. 60 sec. spülen, bis Probe in der Sprühkammer ankommt.
- Plasma zünden,
- Ikone Instrument öffnen
- Plasma mit **stop-start** zünden, 30 Min einlaufen lassen.
- Fenster schließen.



7.3 Daily Performance Test

Im File **Open workspace** ist PE-opti: **Daily perform.wrk** zu öffnen.
Es öffnen sich: ein Methoden-,
ein Realtime-,
ein Reportview- und
ein Samples-Fenster.

- **Daily performance** starten:
- Kapillare in Optimierungslösung 1 bringen, 60 s warten;
- Im Samples Window: **Analyze Sample** anklicken.

Wenn die Messung beendet ist, wird der Daily Performance Test ausgedruckt
Mit der Messung kann begonnen werden, wenn die folgenden Kriterien aus dem Daily Performance Test erfüllt sind :

Empfindlichkeit :

Mg (Masse 23)	> 60.000 cps /10ppb
In (Masse 115)	> 300.000 cps /10ppb
U (Masse 230)	> 200.000 cps /10ppb

Untergrundsignal :

Masse 220 < 2 cps /10ppb

Elementoxide und zweiwertige Ionen **:**

Rate : Ba++/Ba+ < 3%
Rate :CeO+/Ce+ < 3%

(cps =: Impulse/Sekunde)

Wenn die Kriterien nicht erfüllt sind, muss optimiert werden (siehe auch Elangeräte-handbuch /1/, Seite 50).

7.4 Optimierung :

a) X-Y Einstellung:

Die X-Y Einstellung sollte nur vorgenommen werden, wenn die Cones (Loch-blenden im Interfacebereich) getauscht oder die ICP Torch bzw. der Nebulizer bewegt wurden.

- File: **Open workspace**
- Performing X-Y Adjustment.wrk auswählen.
  Es öffnet sich: ein Realtime- und
  ein Samplefenster.
- Probengeber in Optimierungslösung 1.
- ***Sample Manual*** anklicken*;*
- *mit* ***Analyze sample*** starten.

Im Realtimefenster erscheinen Signale der ausgewählten Elemente. Abdeckung des Gerätes öffnen. Im Innenraum (Elangerätehandbuch /1/ Seite 67) befinden sich 2 Knöpfe. Während man das Signal beobachtet, wird ver-sucht, durch drehen der Knöpfe die maximale Intensität zu erreichen.

b) Nebulizer:

Die Optimierung nach max. In-Intensität erfolgt gemäß Elan Gerätehandbuch /1/,Seite 55)
Die Optimierung des Zerstäubergasstroms nach CeO< 3% wird wie folgt vor-genommen:

File: **Open workspace**
PE-opti: **Zerstäuber.wrk** öffnen.
Es öffnet sich: ein Realtime-
ein Interaktiv- und
ein Optimizationsfenster.

Wichtig: Immer unter Standard Mode.dac abspeichern !

- Im Optimizationsfenster **Auto Optimize** anklicken.
- *Parameter Description:* Nebulizer Gasflow (NEB) auswählen
- *Get Analyte List:* anklicken
- Analyte mit Pfeiltaste In 114,904 in der Liste auswählen.

- *Parameter Range eingeben:*
  - Start Value z.B. 0,9
  - End Value z.B. 1,1
  - Step Value 0,01

Optimization Criteria*:*

- Formula anklicken.
  In der darunter stehenden Formel die Parameter für die Oxidrate eingeben.
  z.B. CeO 155,9 / Ce 139,905 < 0,03
- Probengeber in die Optimierungslösung 1 geben, warten bis die Lösung in der Zerstäuberkammer angekommen ist.
- Mit **Optimize** Kalibrierung starten.

Nach Beendigung der Optimierung wird der ermittelte Wert automatisch vom Gerät übernommen und erscheint im *Current Value* Kästchen.
Zum Speichern muss das Optimizationfenster aktiviert sein (der Überschriftbalken erscheint blau) dann klick **SAVE** im File menu.

c) Autolense: (Elangerätehandbuch /1/, Seite 109)

- File **Open workspace** wählen
- PE-opti: **Autolense.wrk** öffnen.
  Es öffnet sich: ein Interaktiv-,
  ein Realtime- und
  ein Optimizationsfenster.
- Autolense anklicken. Bevor neu kalibriert wird, alte Kalibrierung löschen.
- **Get Analyte List***:*
  Es erscheinen ausgewählte Elemente mit Massen. Man wählt die Elemente so, dass der gesamte Massenbereich kalibriert wird.

z.B.:	Be	9,0122
	Co	58,9332
	In	114,9040
	Pb	207,9700

- Probengeber in die Optimierungslösung 2 geben, warten bis die Lösung in der Zerstäuberkammer angekommen ist.
- Mit **Calibrate** starten.
  Im *Interaktivfenster* in der *Lens vs.Mass* -Graphik erscheint die Kalibriergerade. Die Kalibrierung ist zu wiederholen, wenn die Punkte zu stark streuen.
- Optimizationsfenster aktivieren und im File menu **SAVE** anklicken

7.5 Kalibrierung

7.5.1 Interne Standards

Die internen Standards werden benötigt, um in allen Analysen die Instrumentendrift und physikalische Interferenzen zu korrigieren. Als interne Standards dürfen nur solche Elemente verwendet werden, die nicht in messbarer Konzentration in den Proben enthalten sind. Dies ist für jede Probenart zu Beginn einer Messreihe und danach gelegentlich zu überprüfen. Geeignete Elemente sind in der Regel In, Sc, Rh oder Y. Mindestens eines dieser Elemente, in der Regel Rh, ist allen Proben, Stamm- und Blindlösungen in gleicher Konzentration als interner Standard zuzusetzen.

Trotz des Einsatzes von internen Standards können Matrixeffekte und Interferenzen bei der ICP-MS Analyse nicht ausgeschlossen werden. Es ist daher notwendig, zunächst auf das Vorhandensein von Matrixeffekten oder Interferenzen zu prüfen.
Hierzu stellt man sich Lösungen aus Kalibrierblindlösung, Standardlösung und Probenlösung her, in denen Kalibrierblindlösung / Standardlösung und Probenlösung / Standardlösung jeweils im gleichen Verhältnis ihrer Volumina angesetzt werden. Diese werden mit der ICP-MS gemessen:

Lösung Nr.	
1a (Kalibrierblindwert)	$\Rightarrow$ Messwert M_{1a}
1b (Kalibrierblindwert + Standardlösung)	$\Rightarrow$ Messwert M_{1b}
2a (Probenlösung)	$\Rightarrow$ Messwert M_{2a}
2b (Probenlösung + Standardlösung)	$\Rightarrow$ Messwert M_{2b}

Man bildet nun die Differenzen aus den Messwerten $\Delta M_1 = M_{1b}-M_{1a}$ und $\Delta M_2=M_{2b}-M_{2a}$. Ergeben sich keine signifikanten Abweichungen zwischen den jeweiligen Messwertdifferenzen ΔM_1 und ΔM_2, so hat die Probenmatrix keinen Einfluss auf die Messung, und es kann das Standard-Kalibrierverfahren angewendet werden. Sollten jedoch systematische Abweichungen auftreten, so ist das zeitaufwändigere Standardadditionsverfahren ist anzuwenden.

7.5.2 Standard-Kalibrierverfahren

Beim Standard-Kalibrierverfahren wird zunächst die Kalibrierkurve ermittelt, indem an Kalibrierlösungen der Zusammenhang zwischen bekannter Konzentration und gemessener Impulsrate durch die Messung der Referenzlösung mit mindestens 3 verschiedenen Analytkonzentrationen bestimmt wird. Mit Hilfe der Ausgleichsrechnung (lineare Regression) erhält man die Kalibrierfunktion:

$$S_i = S_{0\,i} + a_i * c_{i'} \qquad (1)$$

mit

S_i gemessene Pulsrate für das Element *i* in der Kalibrier- bzw. Probenlösung

$S_{0\,i}$ Ordinatenabschnitt für das Element *i*

a_i Steigung der Kalibriergerade für das Element *i*; in $(\mu g/l)^{-1}$

c'_i Massenkonzentration des Elementes *i* in der Kalibrier- bzw. Probenlösung; in µg/l

Die Herstellung der Kalibrierblindlösung und der Multielement-Kalibrierstandardlösungen erfolgt wie oben beschrieben. Bei der Kalibrierung sind die Empfehlungen des Geräteherstellers zu beachten. Jede Standardlösung soll mindestens dreimal analysiert werden. Der Mittelwert der 3 Messungen wird zur Kalibrierung des Gerätes benutzt. Die Kalibriergerade darf nicht extrapoliert werden.

7.6 Messvorgang

Neben den Massen des Analyten und des internen Standards sind auch alle übrigen Massen, die die Datenqualität beeinflussen könnten, während der Messung zu erfassen. Diese Daten werden später zur Bestimmung von Störungen benötigt.

Tabelle 2: Typische Isotopenmassen und mögliche Interferenzen

Element	Masse	% Rel. Häufigkeit	Mögliche Interferenzen
V	51	99,7	HSO**, ClO**
Cr	52	83,8	SO, ArO**, ArC**, ArN, ClO, HClO
Mn	55	100	HClO, ArN, ClO
Fe	57	2,2	CaO, ArO
Co	59	100	CaO
Ni	60	26,2	CaO
Cu	63	69,2	TiO, PO_2
Zn	66	27,9	TiO, VO, SO_2, Ba++
As	75	100	**ArCl**, Sm++, Eu++, Nd++
Cd	111	12,8	MoO
Pb	208	52,4	GdO, TbO
Sc	45	100	CO_2, SiO, BO_2, AlO, CaH, Zr++
Ge	72	27,7	**ArS**, Nd++, Sm++
Y	89	100	
Rh	103		SrO
In	115	95,7	**Sn**, MoO

Zur Minimierung von Memoryeffekten durch früher vermessene Proben ist das System zwischen den Probenanalysen mit einer Blindlösung (z. B. verdünnter Salpetersäure) zu spülen.

Jede Probenlösung ist mindestens dreimal zu analysieren. Der Mittelwert aus den drei Wiederholbestimmungen, ist für die Ergebnisangabe zu verwenden. In den Fällen, in denen die relative Standardabweichung einer Dreifachbestimmung 10 % übersteigt und gleichzeitig die Konzentration des betreffenden Elements deutlich (Faktor 10) über der analytischen Nachweisgrenze liegt (vgl. Abschnitt 9.2), ist die Analyse dieser Probe (Dreifachbestimmung) zu wiederholen.

Proben deren Konzentration den Kalibrationsbereich überschreiten, sind zu verdünnen und erneut zu vermessen.

7.7 Analyse der Feinstaubproben

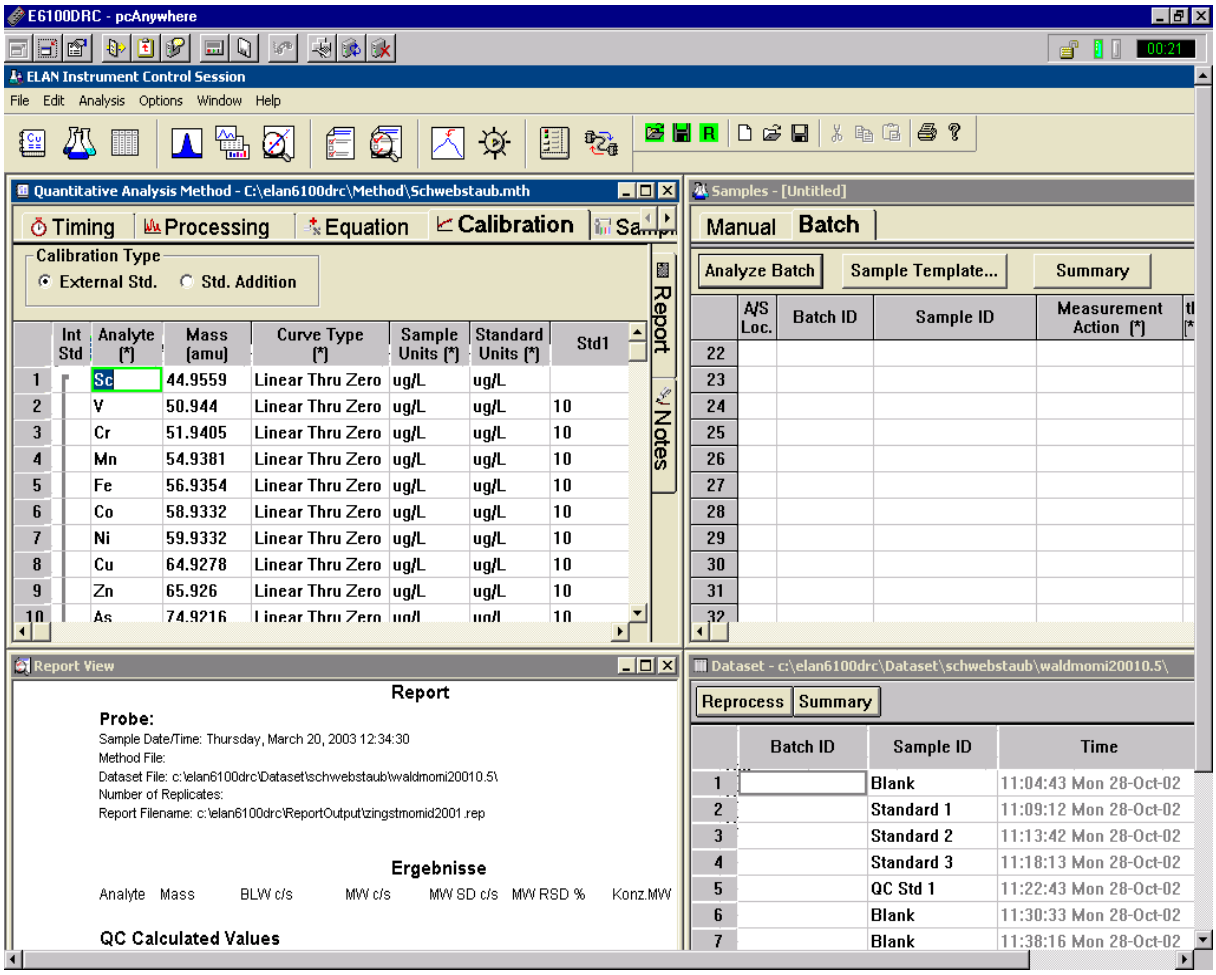
Die Analyse ist in folgenden Schritten durchzuführen (siehe auch Elan-Gerätehandbuch /1/):

- Autosampler mit Proben bestücken
  - Position 1-5 Kalibrierung: Blank / 1 / 10 / 20 / 50 ppb (vgl. Abschnitt 3)
  - Position 6 : zertifizierter Referenzstandard
  - Position 7 und fortlaufend : Proben
- File: Open workspace wählen
- PE-opti: **Schwebstaub.wrk** öffnen

  Es öffnet sich: ein Methoden-,
  ein Dataset-,
  ein Reportview- und
  ein Samples-Fenster.

Die geöffneten Fenster werden wie folgt aktualisiert:

- Methodenfenster anklicken
- File: **Open Schwebstaub.mth**
- **Report** anklicken und Parameter wie folgt festlegen:
- *Reportview:*
  Send to printer (Häckchen setzen)
- *Select:* Dateiname - **printreport.rop** - öffnen
  (Die Oberfläche für Reportausdruck ist darin festgelegt)
- *Report to file:*
  Send to file (Häckchen setzen)
  Reportoption Template
- *Select*: Dateiname -**Quant.summaryUBA_Test.rop** -öffnen
  Report Filename:
- *Select*: Dateiname, wie im aktuellen Dataset anlegen.



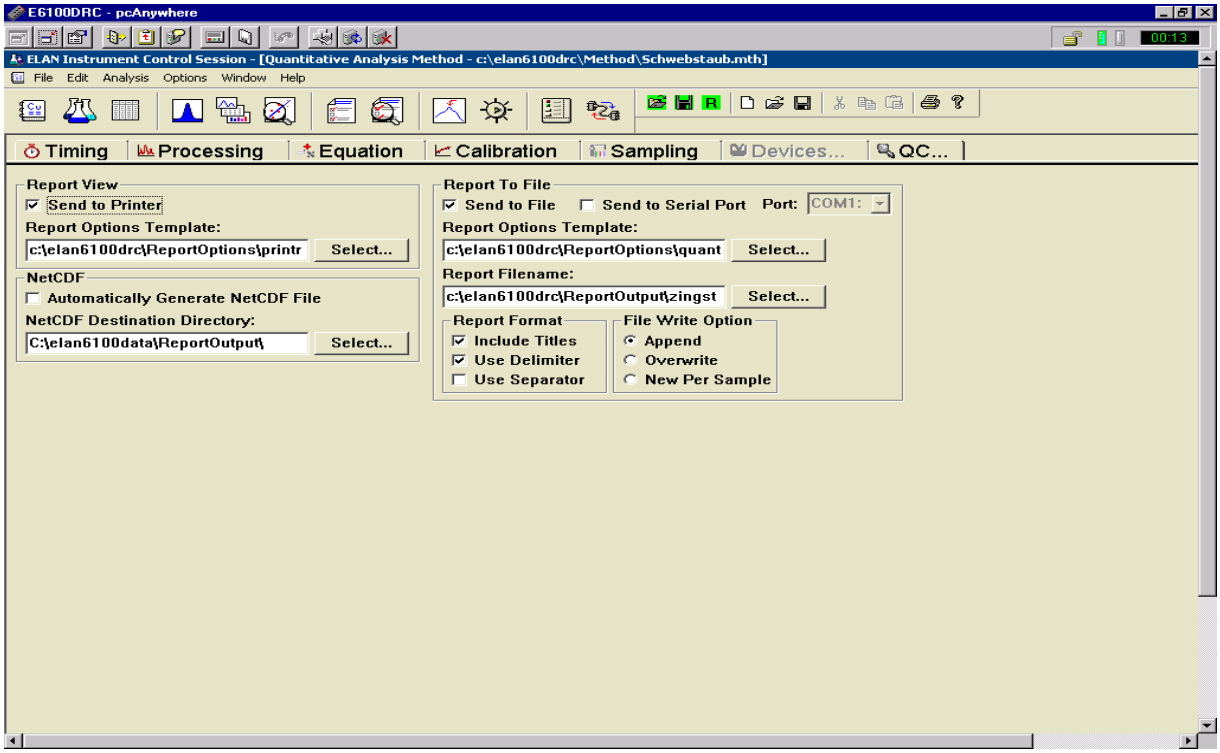
- *Report format*

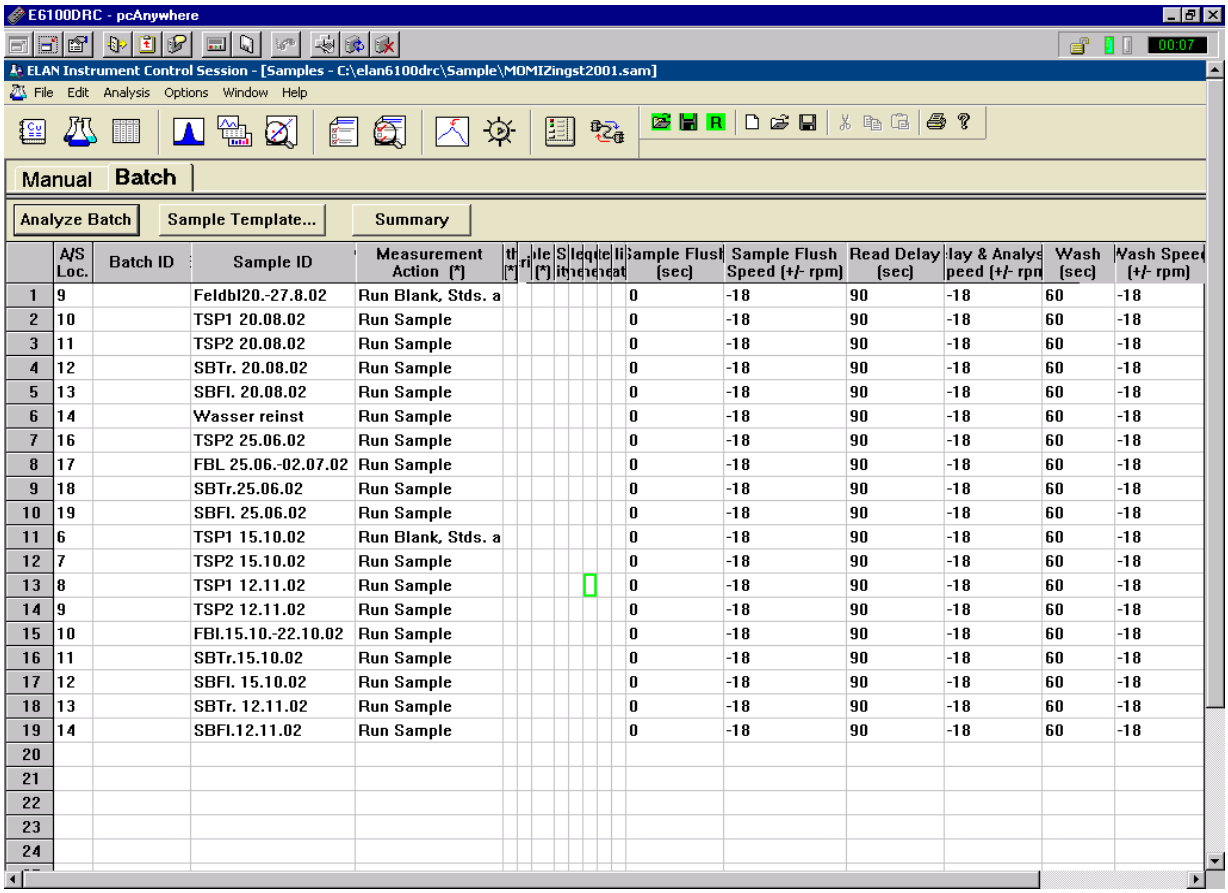
- Include Title (Häckchen setzen)
- Use Delimiter (Häkchen setzen)

- *File write option*
- Append (Häkchen setzen)

- **Datasetfenste**r aktivieren,
  File new Schwebstaub Doppelklick, neuen Dateinamen z.B. West usw. öffnen

- **Samplefenster** aktivieren
  - im Batch entsprechend die Proben modifizieren.
  - *File save as*: – neuen Dateinamen eingeben und speichern.
  - Probenzeilen markieren, mit *Analyze Batch* Lauf starten.
  - Siehe Bildschirmausdruck





	A/S Loc.	Batch ID	Sample ID	Measurement Action (*)	Sample Flush (sec)	Sample Flush Speed (+/- rpm)	Read Delay (sec)	Delay & Analysis Speed (+/- rpm)	Wash (sec)	Wash Speed (+/- rpm)
1	9		Feldbl20.-27.8.02	Run Blank, Stds. a	0	-18	90	-18	60	-18
2	10		TSP1 20.08.02	Run Sample	0	-18	90	-18	60	-18
3	11		TSP2 20.08.02	Run Sample	0	-18	90	-18	60	-18
4	12		SBTr. 20.08.02	Run Sample	0	-18	90	-18	60	-18
5	13		SBFI. 20.08.02	Run Sample	0	-18	90	-18	60	-18
6	14		Wasser reinst	Run Sample	0	-18	90	-18	60	-18
7	16		TSP2 25.06.02	Run Sample	0	-18	90	-18	60	-18
8	17		FBL 25.06.-02.07.02	Run Sample	0	-18	90	-18	60	-18
9	18		SBTr.25.06.02	Run Sample	0	-18	90	-18	60	-18
10	19		SBFI. 25.06.02	Run Sample	0	-18	90	-18	60	-18
11	6		TSP1 15.10.02	Run Blank, Stds. a	0	-18	90	-18	60	-18
12	7		TSP2 15.10.02	Run Sample	0	-18	90	-18	60	-18
13	8		TSP1 12.11.02	Run Sample	0	-18	90	-18	60	-18
14	9		TSP2 12.11.02	Run Sample	0	-18	90	-18	60	-18
15	10		FBl.15.10.-22.10.02	Run Sample	0	-18	90	-18	60	-18
16	11		SBTr.15.10.02	Run Sample	0	-18	90	-18	60	-18
17	12		SBFI. 15.10.02	Run Sample	0	-18	90	-18	60	-18
18	13		SBTr. 12.11.02	Run Sample	0	-18	90	-18	60	-18
19	14		SBFI.12.11.02	Run Sample	0	-18	90	-18	60	-18
20										
21										
22										
23										
24										

8. Auswertung und Berechnung des Ergebnisses

Die Impulsraten der Analyten sind auf der Basis der Impulsraten der internen Standards zu korrigieren. Für die Berechnung des Messergebnisses (Analytkonzentration) verwendet die Gerätesoftware die mit Hilfe der Kalibrier- und Blindwertlösung ermittelte Kalibrierfunktion.

8.1 Importieren und Bearbeiten der Elan-Messdaten in Excel

Das Importieren und Bearbeiten der Elan-Messdaten erfolgt in folgenden Schritten:

- Datei auswählen:z.B.: **qsSM.rep** und öffnen.
- Excel öffnen.
- Verknüpfung ***Report Output auf „e6100DRC"(F:)*** öffnen. Es öffnet sich der Textkonvertierungsassistent :
- Bei den Zeichen – *getrennt* auswählen, mit –*weiter*- auf die nächste Seite.- Tabstop und Leerzeichen auswählen.
- Mit -*Fertigstellen* -Tabelle in Excel importieren.

8.2 Berechnung der Außenluftkonzentration

Die Berechnung wird nach folgender Formel durchgeführt :

$$c_i = [(c1_i^{'} \cdot F1) - (c2_i^{'} \cdot F2)] \cdot \frac{V1}{V2} \qquad (2)$$

mit

c_i Massenkonzentration des zu bestimmenden Elements $_i$ in der Außenluft, in ng/m3

$c1_i^{'}$ Massenkonzentration (Mittelwert der Dreifachbestimmung) des zu bestimmenden Elements $_i$ in der Probenlösung, in µg/L

$F1$ Verdünnungsfaktor, falls die Probenlösung verdünnt wurde

$c2_i^{'}$ Massenkonzentration des zu bestimmenden Elements $_i$ in der Leerfilterlösung, in µg/L (Ausreißer-korrigierter Mittelwert aller Messwerte der Massenkonzentrationen des zu bestimmenden Elements $_i$ in den Leerfilterproben)

$F2$ Verdünnungsfaktor, falls die Leerfilterlösung verdünnt wurde

$V1$ Volumen der zur Analyse aufbereiteten Probenlösung, in mL

$V2$ Volumen des bei der Probenahme durch die Filterprobe gesaugten Gases, in m3 (Betriebskubikmeter)

9. Verfahrenskenngrößen

9.1 Wiederfindungsraten

In der nachfolgenden Tabelle sind die relativen Wiederfindungsraten der einzelnen

Elemente zusammengestellt.

Tabelle 3: Typische Wiederfindungsraten – NIST 1648

(Aufschluss : CEM Mars 5, 200 °C, 25 ml HNO_3 + 6 ml H_2O_2)

Nist 1648	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Einwaage (mg)	% Wiederfindung										
19,5	103	96	85	40	96	90	98	89	96	87	99
± 3	± 3	± 5	± 7	± 18	± 6	± 3	± 5	± 6	± 4	± 7	± 5

Die Bestimmung der Wiederfindungsraten erfolgte unter Verwendung von Stäuben mit zertifizierten Elementgehalten (SRM 1648 (NIST) „Urban Particulate Matter“).

Die Wiederfindungsraten sollten möglichst zwischen 95 und 105 % liegen, elementabhängig werden jedoch auch Wiederfindungsraten zwischen 85 % (Co, Fe, Ni, V) und 115 % (As) akzeptiert. Die Wiederfindungsrate für Cr (40 %) gestattet die Verwendung der Messwerte nicht.

9.2 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen des Verfahrens werden aus der dreifachen Standardabweichung s_B der Blindwerte bestimmt. Dazu werden die aus mehreren Messreihen mitgemessenen Blindwerte herangezogen. Die Nachweisgrenze des gesamten Messverfahrens variiert abhängig von der eingesetzten Filtermaterialcharge.

Die analytischen Nachweisgrenzen, bestimmt aus der dreifachen Standardabweichung des Kalibrierblindwertes, sind in der folgenden Tabelle aufgeführt :

Tabelle 4 : Analytische Nachweisgrenzen (NWG) :

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
NWG µg/l	0,004	0,003	0,001	0,01	0,01	1	0,002	0,01	0,002	0,002	0,2

9.3 Störungen

Bei der Bestimmung der meisten Elemente können spektrale und nichtspekrale Störungen auftreten. Von diesen haben in der Praxis die Massenüberlagerungen die größte Bedeutung. Im einzelnen ist mit den nachfolgend aufgeführten Störungen zu rechnen.

Spektrale Interferenzen:

Isobare Überlagerungen entstehen durch Isotope benachbarter Elemente, deren Massenunterschiede durch das Massenspektrometer nicht aufgelöst werden können. Ein typisches Beispiel ist die Überlagerung von ^{58}Ni durch ^{58}Fe bei Verwendung der Masse 58 für die Quantifizierung von Ni. Isobare Überlagerungen können mathematisch korrigiert werden, sofern das überlagernde Element mindestens ein anderes –

möglichst nicht gestörtes - Isotop als Basis für die Korrektur besitzt. Im o. a. Beispiel kann die Überlagerung von ^{58}Ni durch ^{58}Fe korrigiert werden, wenn gleichzeitig Fe auf der Masse 54 bestimmt wird :

$$I_{58Fe} = I_{54Fe} \cdot \frac{A_{58F}}{A_{54Fe}} \qquad (3)$$

$$I58_{corr} = I58_{total} - \left(I_{54Fe} \cdot F\right)$$

mit

I_{58Fe}	Intensität des Signals des Isotops ^{58}Fe
I_{54Fe}	Intensität des Signals des Isotops ^{54}Fe
A_{58Fe}, A_{54Fe}	relative Häufigkeit der Isotope ^{58}Fe und ^{54}Fe
$I58_{corr}$	korrigierte Intensität des Signals bei Masse 58
$I58_{total}$	gemessene Intensität des Signals bei Masse 58 vor der Korrektur

F Faktor, $F = \frac{A_{58F}}{A_{54Fe}} = 0{,}048$ (4)

Die Korrekturgleichungen basieren auf der natürlichen Verteilung der stabilen Isotope eines Elementes. Sie sind normalerweise in der Gerätesoftware bereits enthalten.

Molekülionen, die in kälteren Bereichen des Plasmas oder im Interface-Bereich gebildet werden, können ebenfalls zu isobaren Überlagerungen führen. Hauptsächlich bilden Elemente, die im Plasma in hoher Konzentration vorkommen, Molekülionen, die durch isobare Überlagerung die Bestimmung der Analyt-Isotopen merklich stören können. Hierzu zählen neben dem Trägergas Ar die Matrixelemente H, O, N, C, Si, aber auch P, S, Cl, sowie Alkali- und Erdalkalimetalle, Al und Fe.

Störungen durch Molekülionen können nicht ohne weiteres mathematisch korrigiert werden, da die Bildung der Molekülionen von den Bedingungen im Plasma (z. B. Temperatur, Elektronendichte, Probenzusammensetzung) beeinflusst wird. Diese Bedingungen können von Probe zu Probe unterschiedlich sein. Durch sorgfältiges Optimieren aller Geräteparameter sollte grundsätzlich versucht werden, die Bildungsrate der Molekülionen so gering wie möglich zu halten. Kann nicht auf ein ungestörtes Isotop des Analyten ausgewichen werden, so müssen geeignete Korrekturgleichungen entwickelt werden.

Bilden Molekülionen jedoch Isobare (z. B. $^{40}Ar^{35}Cl^+$ und $^{40}Ar^{37}Cl^+$), so ist eine Korrektur auf der Basis des Isotopenverhältnisses möglich, z. B. kann die Störung der Bestimmung von ^{75}As durch $^{40}Ar^{35}Cl^+$ auf der Basis des Isotopenverhältnisses der Molekülionen $^{40}Ar^{35}Cl^+$ / $^{40}Ar^{37}Cl^+$ korrigiert werden. Entsprechende Korrekturgleichungen sind normalerweise in der Gerätesoftware bereits enthalten

Doppelt geladene Ionen werden im Massenspektrum bei der halben Masse detektiert (z. B. $^{138}Ba^{2+}$ erscheint bei Masse 69, zusammen mit ^{69}Ga). Im Plasma werden jedoch meist einfach geladene Ionen gebildet. Zur Bildung doppelt geladener Ionen neigen z. B. Erdalkalimetalle und einige Übergangsmetalle. Normalerweise liegt die Bildungsrate der doppelt geladenen Ionen jedoch unter 1 %.

Nichtspektrale Interferenzen

Physikalische Interferenzen können im Zusammenhang sowohl mit der Zerstäubung und dem Transport der Probe als auch mit der Ionisierungsrate der Elemente auftreten. Die Effektivität von Zerstäubung und Probentransport wird durch die Viskosität und die Oberflächenspannung der angesaugten Probenlösung beeinflusst. Die Gegenwart hoher Konzentrationen leicht ionisierbarer Elemente kann Auswirkungen auf die Ionisierungsrate der zu bestimmenden Elemente haben. Um physikalische Störungen dieser Art zu minimieren, sollten Proben und Standards daher in möglichst ähnlicher Matrix vorliegen und interne Standards eingesetzt werden.

Hohe Analytkonzentrationen in der Lösung können zu Kontaminationen im Probenzuführungssystem bzw. im Interfacebereich führen (Memoryeffekte). Es ist daher für ausreichende Spülung des Messsystems zwischen den einzelnen Messungen zu sorgen.

Hohe Salzkonzentrationen in der Analytlösung können die Empfindlichkeit der Messung beeinflussen, z. B. durch Salzablagerungen in Zerstäuber und Interface (auf den Lochblenden). Der Salzgehalt der angesaugten Lösung sollte daher 0,1 % nicht überschreiten.

10. Qualitätssicherung

Transport und Lagerung der Filterproben

Die Filterproben sind so zu verpacken, dass bei Transport und Lagerung keine Verluste bzw. Kontaminationen auftreten können.

Aufschluss

Jeweils nach 10 Probenaufschlüssen, sowie zu Beginn und zum Abschluss der Messungen, sind jeweils 3 QS-Proben aufzuschließen und zwar:

- 1Leerfilterprobe
- 1Reagenzienblindwert
- 1zertifizierte Referenzprobe NIST SRM 1648 (mindestens 10 mg).

QS-Proben und Probenlösungen sind in der Reihenfolge ihres Aufschlusses zu analysieren.

Analyse

Folgende Qualitätskontrollmaßnahmen sind in jedem Analysenlauf durchzuführen:

- Einsatz der internen Standardtechnik,
- Kalibrierung vor der Analyse (Kalibrierkurve nicht extrapolieren !),
- Überprüfung der Kalibrierung durch geeignete zertifizierte Referenzmaterialien (z. B. NIST SRM 1640 d),
- Analysen als Dreifachbestimmung; Verwendung des Mittelwertes für alle weiteren Berechnungen,

- Nachkalibrierung der Analysengeräte innerhalb der Analysenserie nach ca. 10 Proben,
- Analyse von Standardlösungen als Proben in regelmäßigen Abständen (in jeder Messserie),
- Analyse von Leerfilterproben, Reagenzienblindwerten, zertifizierten Referenzproben (NIST SRM 1648) in jeder Messserie..

11. Literatur

1 Perkin-Elmer ELAN-Gerätehandbuch, 6100 DRC Manuals, Rodgau 2000

2 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry,
Ed.: A. Montaser, Wiley.VCH, New York 1998

3 K.E. Jarvis et al., Handbook of ICP-MS, Chapman & Hall, London 1992

4 EMEP manual for sampling and chemical analysis,
EMEP/CCC-Report 1/95, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller 2001

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
Dr. Elke Bieber	*Feb. 04*	*Dr. H. Werner*		

3.9a Standardbetriebsanweisung für die Probenahme zur Bestimmung von Gesamt-Quecksilber im Niederschlag

1. Grundlagen des Verfahrens

Die Proben für die Bestimmung von Quecksilber im Niederschlag werden im Niederschlagssammelgerät Eigenbrodt ARS 721 bzw. Eigenbrodt NSA 181/KD gesammelt. Der Sammler ist mit einem Regensensor (Eigenbrodt RS 85) ausgestattet.

Das Gerät ARS 721 besteht aus einem doppelwandigen, zylindrischen Gehäuse aus glasfaserverstärktem Polyester; der Sammler NSA 181/KD besitzt ein isoliertes PVC-Gehäuse und arbeitet mit konstanter Kühlung des Innenraumes, in dem die Niederschlagssammeleinrichtung untergebracht ist. Die Sammeleinrichtung besteht aus einer Sammelflasche und einem Sammeltrichter. Während der regenfreien Zeit ist der Sammeltrichter mit einem Deckel verschlossen. Bei einsetzendem Niederschlag löst der Regensensor die Öffnung des Sammeltrichters aus. Nach dem Ende des Regenereignisses wird der Trichter automatisch wieder abgedeckt.

Eine geregelte Heizung verhindert das Einfrieren der Probe im Winter.

2. Geräte und Chemikalien

2.1 Geräte

- Niederschlagssammler Eigenbrodt ARS 721 /1/, /2/
- Niederschlagssammler Eigenbrodt NSA 181 / KD /2/
- Regensensor Eigenbrodt RS 85 /1/, /2/
- Trichter aus Duran-Glas für Niederschlagssammler Eigenbrodt
- Sammelflaschen aus PFA, 2l
- Teflonrohre (Länge ca. 300 mm, Durchmesser ca. 10 mm)
- Waage (Wägebereich bis 5 kg) /3/
- Säurebad (PE-Wanne mit Deckel, Volumen ca. 50l)
- Auffangwanne (PE-Wanne, Volumen ca. 50l
- Säurefester Trockenschrank (MMM, Duracell) /4/

2.2 Beschreibung der Sammeleinrichtung

Sammeltrichter :

- Trichterform: oben zylindrisch, unten konisch
  Länge des zylindrischen Teils: 150 mm,
  Länge des konischen Teils : 130 mm
- Trichterdurchmesser: 250 mm (zylindrischer Teil)
- Auslauf mit Schraubgewinde
- Kupplungsstück (Material : PE) mit Schraubgewinde und Ansatzstück zum Aufschieben des Teflonrohres
- Auffangfläche : 0,050 m²
- Höhe der Auffangfläche über Grund: 1,60 m
- Trichtermaterial: Duran-Glas

Sammelflasche: Volumen 2 l, Material PFA

Sammeltrichter und Sammelflasche sind mit einem Teflonrohr (Durchmesser 10 mm), das über das Kupplungsstück am Auslauf des Trichters befestigt ist, verbunden. Die standardmäßig eingebaute Verteilereinheit für automatischen Probenwechsel beim Gerät Eigenbrodt NSA 181 / KD wurde entfernt, um mögliche Probenkontaminationen zu vermeiden. Ausführliche Beschreibung der Sammelapparatur siehe /1*/* und /2*/***.**

Alle Geräte und Gefäße, die mit der Probe in Berührung kommen, sollen entweder aus Duran-Glas oder aus hochfluoriertem Kunststoff (z. B. PFA, FEP, Teflon) bestehen. Geräte und Gefäße für die Quecksilberanalytik dürfen nur ausschließlich für diesen Zweck eingesetzt werden und müssen frei von Kontaminationen sein. Unnötiges Umfüllen von Lösungen ist zu vermeiden. Flüssigkeitsmengen (z. B. Reinstwasser, Säuren) sollen möglichst gravimetrisch (Waage) und nicht volumetrisch (Messkolben, Messzylinder) abgemessen werden

2.3 Geräteeinstellungen und -wartung

Die Einstellungen der Steuerelektronik für das automatische Öffnen und Schließen des Deckels ist monatlich zu überprüfen:

Impulsrate: 1 - 3 Impulse pro Minute (Ansprechschwelle 0,1 mm/h)
Verzögerungszeit für das Wiederverschließen des Deckels: 2 Minuten

Bei jedem Probenwechsel sollte eine Funktionsprüfung des Regensensors und des Deckelantriebs vorgenommen werden. Sensor und Trichterabdeckung sind monatlich zu reinigen. Die Funktionskontrollen und Reinigungsarbeiten sind zu protokollieren.

2.4 Chemikalien

- Konz. HCl (HCl 36.5 – 38,0 % p.a., Fa. Merck), nur für Säurebad
- Konz. HCl (HCl 36.5 – 38,0 %, instra-analysed quality, Fa. Baker)
- 1%ige(V/V) HCl-Lösung: 1l Lösung enthält 10 ml konz. HCl + 990 ml Reinstwasser (V/V = volume per volume: Vol%)
- 2%ige(V/V) HCl-Lösung: 1l Lösung enthält 20 ml konz. HCl + 980 ml Reinstwasser
- Reinstwasser (H_20 entionisiert, max. Leitfähigkeit 0,06 µS/cm)

Sicherheitshinweise: Die allgemeinen Regeln für den Umgang mit Gefahrstoffen (z. B. Gefahrensymbole, R-Sätze, S-Sätze) sind zu beachten. Gruppenbetriebsanweisungen für den Umgang mit Gefahrstoffen (Aushang im Labor) sind zu befolgen. Bedienungsanleitungen und Sicherheitshinweise der Geräteherstellen sind zu beachten. Die vorliegende Standardbetriebsanweisung ersetzt nicht die Gruppenbetriebsanweisungen für Gefahrstoffe oder die Gerätehandbücher der Gerätehersteller.

3. Durchführung der Probenahme

Der Probenahmezeitraum beträgt 1 Woche (Wechsel der Sammelflasche jeweils am Dienstag um 8.00 Uhr MEZ). Der Trichterwechsel erfolgt in der Regel alle 2 Wochen, sofern nicht offensichtliche Verunreinigungen den Wechsel bereits nach einer Woche erforderlich machen. Trichterwechsel ist ebenfalls am Dienstag um 8.00 Uhr MEZ durchzuführen.

Die Sammelflaschen werden im Zentrallabor des UBA-Messnetzes in Langen für die Probenahme vorbereitet (Reinigung, Konditionierung, Wägung, Säurevorlage). Vor dem Versand werden die Flaschen einzeln in PE-Säcken verpackt. Die Sammelflaschen enthalten 100 ml 2%ige HCl-Lösung zur Probenstabilisierung.

Beim Probenwechsel sind Einmalhandschuhe aus PE zu tragen. Zunächst ist die alte Sammelflasche aus dem Sammelgerät zu entnehmen. Eine neue Sammelflasche ist auf dem Messfeld aus dem PE-Sack zu entnehmen, der Deckel der neuen Sammelflasche wird geöffnet und mit diesem Deckel die alte Sammelflasche verschlossen. Die neue Sammelflasche wird in das Sammelgerät eingebracht und das Teflonrohr in die Öffnung der Sammelflasche eingesteckt.

Vor dem Versand der benutzten Sammelflaschen ins Zentrallabor-Langen werden die Flaschen an der Messstelle gewogen (Einmalhandschuhe tragen!). Vor dem Wiegen wird der Deckel abgenommen. Das Bruttogewicht wird auf dem Probenahmeprotokoll vermerkt. Danach werden die Flaschen wieder verschlossen und einzeln in PE-Säcke verpackt. Bis zum Versand werden die Flaschen lichtgeschützt bei ca. 5° C im Kühlschrank gelagert. Die Proben werden einmal pro Monat zum Zentrallabor Langen versandt.

Der Flaschenwechsel und die weitere Behandlung der Sammelflaschen erfolgt nach oben angegebener Vorschrift, unabhängig davon, ob im Sammelzeitraum Niederschlag gefallen ist oder nicht.

Beim Trichterwechsel sind Einmalhandschuhe aus PE zu tragen. Der Öffnungsmechanismus der Sammelapparatur ist manuell zu betätigen, wobei der Deckel zur Seite schwenkt. Der benutzte Glastrichter samt Teflonrohr wird nach oben entnommen. Der neue gereinigte Glastrichter wird mit einem frisch gereinigten Teflonrohr verbunden und von oben in die Sammelapparatur eingesetzt, so dass das Teflonrohr in die Öffnung der Sammelflasche ragt. Der benutzte Trichter ist an der Messstelle zu reinigen.

4. Trichterreinigung

Die Trichter werden in einem Säurebad gereinigt. Hierbei sind die Arbeitsschutzbestimmungen zu beachten:

> **Sicherheitshinweise**: Das Säurebad ist in einem geeigneten Raum mit Bodenabfluss (z. B. Nasszelle) gegen Umfallen gesichert in einer ausreichend dimensionierten Auffangwanne aufzustellen. Beim Hantieren mit dem Säurebad sind Schutzbrille, Schutzkleidung sowie hierfür reservierte Gummihandschuhe mit langen Stulpen zu tragen. Glastrichter sind mit beiden Händen ins bzw. aus dem Säurebad zu heben, wobei besonders darauf zu achten ist, dass keine Säure in die Handschuhe eindringen kann. Für die Entnahme der Teflonrohre aus dem Säurebad sind geeignete Zangen aus PE zu verwenden. Sofern nicht gerade damit gearbeitet wird, soll das Säurebad grundsätzlich mit dem hierfür vorgesehenen Deckel abgedeckt werden.

Glastrichter und Teflonrohre werden mit warmem Leitungswasser und einer hierfür reservierten Bürste vorgereinigt; anschließend werden sie für 1 - 2 Tage in ein Säurebad (2%-ige HCl-Lösung) eingelegt. Es ist darauf zu achten, dass die Glastrichter und Teflonrohre vollständig benetzt sind. Nach dem Abspülen mit dest. H_2O werden diese im hierfür reservierten, säurefesten Trockenschrank bei ca. 30 °C getrocknet. Die Trichter und Teflonrohre sind in Polyethylen-Säcken verpackt aufzubewahren.

5. Trichterblindwerte

Einmal pro Monat (i.a. beim Probenwechsel am letzten Dienstag des Monats, jedoch möglichst nicht bei Regenereignis) ist der Trichterblindwert zu nehmen. Hierfür werden im Zentrallabor in Langen 3 Flaschen vorbereitet und zur Messstelle übersandt:

Flasche-1 (PFA, 500 ml), leer
Flasche-2 (PFA, 500 ml), gefüllt mit HCl-Lösung (1%ige(V/V) HCl-Lösung)
Flasche-3 (PFA, 500 ml), gefüllt mit HCl-Lösung (1%ige(V/V) HCl-Lösung)

Die 3 Flaschen werden markiert und vor dem Versand zusammen in einem PE-Sack verpackt.

Um die Spüllösung für die Ermittlung des Trichterblindwertes zu gewinnen, wird zunächst die alte Sammelflasche aus dem Niederschlagssammler entnommen und verschlossen, aber noch keine neue Sammelflasche eingesetzt. Stattdessen wird die Flasche-1 (leere 500 ml PFA-Flasche) als Auffanggefäß verwendet (das Teflonrohr wird hierzu in die Öffnung der Flasche eingesteckt). Danach wird der Trichter mit 150 ml HCl-Lösung aus Flasche-2 (1%ige HCl-Lösung) ausgespült, wobei darauf zu achten ist, dass die gesamte innere Trichteroberfläche gleichmäßig benetzt wird.

Anschließend wird die Vorlage gewechselt, d.h. die nun mit Spüllösung gefüllte Flasche-1 wird entnommen, verschlossen und gegen die leere Flasche-2 ausgetauscht. Danach wird der Trichter nochmals mit 150 ml HCl-Lösung aus Flasche-3 (gefüllt mit 1%iger HCl-Lösung) ausgespült, wobei wieder darauf zu achten ist, dass die gesamte innere Trichteroberfläche gleichmäßig benetzt wird.

Danach wird ein neuer Trichter und eine neue Sammelflasche (PFA, 2 l) eingesetzt.

Alle 3 Flaschen werden zusammen mit den Niederschlagsproben ins Zentrallabor nach Langen verschickt. Auf dem Probenahmeprotokoll wird unter Bemerkungen „Trichterblindwert 1“ bzw. „Trichterblindwert 2“ vermerkt.

6. Feldblindwerte

Einmal im Monat ist mit einer Sammelflasche der Feldblindwert zu erfassen. Hierfür werden im Zentrallabor in Langen zusätzliche Sammelflaschen (PFA, 2l) vorbereitet und zur Messstelle übersandt.

Nach dem regulären Wechsel der Sammelflaschen am letzten Dienstag des Monats wird eine zweite neue Sammelflasche geöffnet und auf der Stellplatte im Innern des Sammlergehäuses aufgestellt. Die Flasche verbleibt während des gesamten Sammelzeitraumes (1 Woche) geöffnet im Sammler. Beim nächsten regulären Wechsel der Sammelflaschen wird auch die Feldblindwert-Flasche entnommen, verschlossen und genau wie eine Niederschlagsprobe weiterbehandelt.

Auf dem Probenahmeprotokoll wird unter Bemerkungen „Feldblindwert“ vermerkt.

7. Volumenkontrolle

(nur beim Niederschlagssammler ARS 721)

Um mögliche Verdunstungsverluste im ungekühlten Niederschlagssammler ARS 721 zu erfassen, erfolgt in der Zeit von April bis Oktober mit jeder Probenahme eine Volumenkontrolle der Lösung in der Sammelflasche.
Hierfür wird eine zusätzliche Sammelflasche (PFA 2l) wie folgt an der Messstelle vorbereitet:

- Leergewicht (ohne Deckel) feststellen, protokollieren
- 100ml Reinstwasser einfüllen, wiegen (ohne Deckel) Gewicht protokollieren.

Nach dem regulären Wechsel der Sammelflaschen wird die mit 100ml Reinstwasser befüllte Sammelflasche geöffnet auf der Stellfläche im Innern des Sammelgehäuses aufgestellt. Die Flasche verbleibt während des Sammelzeitraumes geöffnet. Beim nächsten regulären Wechsel der Sammelflaschen wird auch die Volumenkontrollflasche entnommen.
Die Volumenkontrollflasche wird erneut gewogen (ohne Deckel), das Gewicht wird protokolliert.

Das Ergebnis der Volumenkontrolle (Gewichtsdifferenz vor und nach der Exposition im Sammlergehäuse) wird im Probenahmeprotokoll vermerkt.

8. Protokollführung

Das Probenahmeprotokoll soll enthalten :

- Ort der Probenahme
- Zeitraum (erster und letzter Tag der Probenahme)
- Tara (ohne Deckel, auf der Flasche vermerkt)
- Ergebnis der Volumenkontrolle
- Brutto (ohne Deckel)
- ggf. weitere Bemerkungen (z. B. Besonderheiten bei der Probenahme)

9. Literatur

1 VDI-Richtlinie 3870, Blatt 2 : Messen von Regeninhaltsstoffen - Probenahme von Regenwasser - Sammelgerät ARS 721

2 Bedienungsanleitung Niederschlagssammler ARS 721 / E,
Bedienungsanleitung Niederschlagssammler NSA 181 / KD,
Bedienungsanleitung Sensor RS 85,
Fa. W. Eigenbrodt, Königsmoor

3 Betriebsanleitung für Waage LS 5000, Portable Standard, Fa. Ohaus

4 Betriebsanleitung für Trockenschrank Duracell (säurefest)
Fa. MMM Medcenter

Anlage: Muster eines Probenahmeprotokoll

Anhang: Probenahmeprotokoll

Niederschlagsammlung zur Quecksilberbestimmungen

Messstelle:
Probenahme:
von.....bis.....200.....

Sammler A

Niederschlagsmenge: .....g in der Sammelflasche ohne Deckel
.....g Sammelflasche (Tara) ohne Deckel
.....g 2%HCl-Vorlage
.....g Niederschlag
Volumenkontrolle: .....in Gramm
Trichterwechsel am: ..... (Datum)
Trichterspülung am: ..... (Datum)
Feldblindwert : ..... (Datum)

Im Labor: .....ml konz. HCl-Zugabe
.....ml BrCl-Zugabe

Filtriert: ja nein
Bemerkungen:

Sammler B

Niederschlagsmenge: .....g in der Sammelflasche ohne Deckel
.....g Sammelflasche (Tara) ohne Deckel
.....g 2%HCl-Vorlage
.....g Niederschlag
Volumenkontrolle: .....in Gramm
Trichterwechsel am: ..... (Datum)
Trichterspülung am: ..... (Datum)
Feldblindwert : ..... (Datum)

Im Labor: .....ml konz. HCl-Zugabe
.....ml BrCl-Zugabe

Filtriert: ja nein
Bemerkungen:

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
Dr. E. Bieber	*Feb. 04*	*Dr. H. Werner*		

3.9b Standardbetriebsanweisung für die Bestimmung von Gesamt-Quecksilber im Niederschlag durch Atomfluoreszenzspektrometrie (Kaltdampftechnik)

1. Grundlagen des Verfahrens

Die Niederschlagsproben für die Bestimmung von Gesamt-Quecksilber mit Atomfluoreszenzspektrometrie (Kaltdampftechnik) werden gemäß Standardbetriebsanweisung 3.9a mit dem automatischen Niederschlagssammler ARS 721 gesammelt.

Nach dem drucklosen oxidativen Aufschluss der angesäuerten Niederschlagsproben mit BrCl / HCl liegt das zu bestimmende Quecksilber in der Lösung in ionischer Form einheitlich als Hg^{2+}(aq) vor. Zur Elementbestimmung mit Atomfluoreszenzspektrometrie (Kaltdampftechnik) werden die Quecksilberionen in der Lösung durch Zugabe des Reduktionsmittels ($SnCl_2$) zu elementarem Quecksilber reduziert. Das atomare Quecksilber wird durch den eingeleiteten Gasstrom (Ar) aus der Probenlösung ausgetrieben und gelangt mit dem Gasstrom in den Atomfluoreszenz-Detektor.

2. Geräte und Chemikalien

2.1 Geräte

- Quecksilberanalysator — Automatischer Quecksilberanalysator „Galahad/Merlin“

  bestehend aus :
  - Automatischer Probengeber mit 48 Probenplätzen und Probengefäße à 27 ml und 72 ml /1/
  - Hydridgenerator mit Schlauchpumpe, Magnetschaltventil und Gas/Flüssig -Separator /2/
  - Trocknungseinheit „Perma Pure“
  - Amalgamierungseinheit „Galahad“
  - Fluoreszenzdetektor „Merlin“ (Wellenlänge von 254 nm) /3/
  - Massflow-Controller (Fa. MKS, Modell 247C) /4/
  - Steuer- und Auswerteeinheit (PC) /5/
  - Drucker
- Abzug — nach DIN 12924 Teil 1 und 2 /6/ mit erhöhter Absaugleistung
- Waage — Sartorius LP 4200 S (Wägebereich bis 4.2 kg) /7/

-	Säurebad	PE-Wanne mit Deckel, Volumen ca. 50l
-	Trockenschrank	MMM Duracell, säurefest /8/
-	Trockenschrank	Heizbereich bis 300°C(Hersteller Fa. Heraeus) /9/
-	Wasserbad	ca. 1l, nicht thermostatisiert
-	Gold/Platin-Netze	in Glasröhrchen (Hersteller : Fa. Perkin-Elmer)
-	Ausheizapparatur	Automatische Ausheizapparatur MHS 20 (Hersteller : Fa. Perkin-Elmer) /10/
-	Membranpumpe	Einköpfige Membran-Vakuumpumpe Modell N 145.18 (Hersteller : Fa. Neuberger) /11/
-	Säuredestille	Subboiling-Apparatur aus Teflon (Hersteller: Fa. Berghof-Maaßen) /12/
-	Umlaufkühler	ProfiCool UKT 550 (Hersteller : National Lab) /13/
-	Sammelflaschen	Enghalsflaschen, aus PFA, Volumen 1l und 2 l
-	Probenflaschen	Flaschen, aus PFA oder Duran-Glas, Volumen 125 ml, 250 ml, 500 ml, 1l, 5 l
-	Mörser und Pistill	Achat, Durchmesser ca. 7 cm
-	Mikrospatel	
-	Spritzflasche	Material : PFA, Volumen 0.5 l
-	Messkolben	Messkolben aus PFA, Volumen 100 ml, 250 ml, 500 ml
-	Bechergläser	Duran-Glas, 50 ml, 1l
-	Pipetten	Kolbenhubpipetten incl. Einmalpipettenspitzen, Volumen variabel
-	Diffusor	Polyethylen (Hersteller Fa. Dionex)
-	Teflonschlauch	Durchmesser ca. 5 mm, als Gasleitung
-	Membranfilter	Cellulose-Acetat, Porengröße 0.45 µm, Durchmesser 50 mm, (Hersteller Fa. Sartorius)
-	Nutsche	Porzellan, Durchmesser ca. 55 mm Fassungsvermögen ca. 75 ml
-	Filtrationstopf	dickwandiges Duran-Glas, Volumen ca. 1l
-	Gukoringe	Dichtungsringe aus Gummi

Alle Geräte und Gefäße, die mit der Probe in Berührung kommen, sollen entweder aus Duran-Glas oder aus hochfluoriertem Kunststoff (z. B. PFA, FEP, Teflon) bestehen. Geräte und Gefäße für die Quecksilberanalytik dürfen nur für diesen Zweck eingesetzt werden. Geräte und Gefäße für bestimmte Arbeitsschritte (z. B. Flaschen zum Ansetzen und Aufbewahren des Reagenzienblindwertes, Pipetten) sind dauer-

haft zu markieren und dürfen nur für diesen Teilschritt eingesetzt werden. Unnötiges Umfüllen von Lösungen ist zu vermeiden.

2.2 Chemikalien

Bezeichnung	Spezifikation	Lieferer	Katalog-Nr.
Zinn(II)chlorid Dihydrat	$SnCl_2$*$2H_2O$ p.a. Gehalt min. 98 %	Merck	1.07814
Konz. Salzsäure	HCl 36.5 – 38,0 % instra-analysed quality	Baker	9530
Konz. Salzsäure	HCl 36.5 – 38,0 %. p.a.	Merck	1.00317
L(+)Ascorbinsäure	$C_6H_8O_6$ p.a.	Baker	1018
Kaliumbromid	KBr suprapur	Merck	1.04904
Kaliumbromat	$KBrO_3$ p.a.	Merck	1.04912
NIST 1641 C	Zert. Hg-Lösung, 1,47 mg/l	Promochem	Produkt-bezeichnung
BCR-CRM 579	Zert. Hg-Lösung, 1,85 ng/l	Promochem	Produkt-bezeichnung
Reinstwasser	H_2O entionisiert, Leitfähigkeit < 0,06 µS/cm		

Die allgemeinen Regeln für den Umgang mit Gefahrstoffen (z.B. Gefahrensymbole, R-Sätze, S-Sätze) sind zu beachten. Gruppenbetriebsanweisungen für den Umgang mit Gefahrstoffen (Aushang im Labor) sind zu befolgen. Bedienungsanleitungen und Sicherheitshinweise der Gerätehersteller sind zu beachten. Die vorliegende Standardbetriebsanweisung ersetzt nicht die Gruppenbetriebsanweisungen für Gefahrstoffe oder die Gerätehandbücher der Gerätehersteller.

2.3 Gase

- Stickstoff, Reinheitsgrad 4,6; 0,5 bar,
  (vorgereinigt über Au/Pt-Netz)
- Argon, Reinheitsgrad 5,0; 3,5 bar,
  (vorgereinigt über Aktivkohle und Au/Pt-Netz)
- Druckluft, 0,5 bar

3. 3. Bereitung der Lösungen

3.1 Konzentrierte Salzsäure

Verwendet wird in der Regel eine hochreine Säurequalität (konz. Salzsäure, 36.5 % - 38.0 % HCl, Instra Analysed Quality, Fa. Baker). Sofern dennoch Blindwertprobleme auftreten, muss diese Säure (bzw. eine einfachere Qualität, z. B. konz. Salzsäure, p.a., Fa. Merck) zur weiteren Reinigung destilliert werden

> **Sicherheitshinweis:** Beim Umgang mit konzentrierten Säuren sind stets Schutzbrille, Schutzkleidung sowie Einmalhandschuhe aus Polyethylen zu tragen. Arbeiten mit konz. Säuren sind grundsätzlich nur im Abzug durchzuführen.

Die Destillation erfolgt in einer für diesen Zweck reservierten Subboiling-Apparatur aus Teflon gemäß /7/. Diese besteht aus einem Vorratsgefäß für konz. HCl (Teflon-Behälter, Volumen ca. 1l), das durch einen Infrarotstrahler beheizt wird. Das Vorratsgefäß ist über eine Destillationsbrücke aus Teflon mit der Vorlage (Enghalsflasche aus Teflon, Volumen 1l) verbunden. Die Kühlwasserversorgung erfolgt über einen Umlaufkühler. Der Destillation wird im Abzug bei geschlossener Frontscheibe durchgeführt und ist in regelmäßigen Abständen zu überwachen.

Ca. 0,5l konz. HCl werden über einen hierfür reservierten Trichter (Material: Teflon) in den Teflon-Behälter eingefüllt. Das Einfüllloch wird anschließend mit dem hierfür bestimmten Teflonstopfen verschlossen. Die Heizung der Destillationsapparatur und der Umlaufkühler werden gleichzeitig angestellt. Das Destillat wird in der hierfür bestimmten 1l Enghalsflasche aus Teflon gesammelt. Nachdem ca. 150 ml Destillat aufgefangen wurden, wird die Destillation unterbrochen. Die Vorlage wird vorsichtig entfernt und ein 1l Becherglas aus Duran-Glas unter den Auslauf gestellt. Die erste Fraktion wird zum Ausspülen der Vorlagen-Flasche verwendet und anschließend verworfen. Die ausgespülte Flasche wird anschließend wieder als Vorlage benutzt. Die nachfolgende Fraktion wird aufgefangen und für die Hg-Analytik verwendet. Nachdem ca. 250 ml Destillat aufgefangen wurden, wird die Destillation beendet.

Wurde die Destillationsapparatur längere Zeit nicht benutzt, so ist mindestens 1l konz. HCl zu destillieren, bevor das Destillat für die Hg-Analytik verwendet werden kann. Der Teflon-Behälter wird nach der Destillation von ca. 6 l konz. HCl gereinigt (Abgießen des Säuresumpfs und Ausspülen mit Reinstwasser und 1%ige HCl-Lösung). Zum Abgießen des Sumpfes kann der Deckel der Apparatur nach Lösen der Kunststoffschrauben abgehoben werden.

3.2 1%ige HCl-Lösung (Blindwert-Lösung) :

Die 1%ige (V/V) HCl-Lösung wird im Abzug in einer hierfür reservierten 5l-Duran-Glasflasche (mit Volumen-Skala) angesetzt : 1l einer 1 %igen (V/V) HCl-Lösung enthält 10 ml konz. HCl (hochrein) und 990 ml Reinstwasser (V/V= volume per volume).

3.3 2%ige HCl-Lösung für die Säurevorlage:

Die 2%ige(V/V) HCl-Lösung für die Säurevorlage in den Sammelflaschen wird im Abzug in einer hierfür reservierten 1l - PFA-Flasche angesetzt: 1l einer 2%ige(V/V) HCl-Lösung enthält 20 ml konz. HCl (hochrein) und 980 ml Reinstwasser.

3.4 2%ige HCl –Lösung für das Säurebad:

Die 2%ige(V/V) HCl-Lösung für das Säurebad wird im Abzug angesetzt : 1l einer 2%igen(V/V) HCl -Lösung enthält 20 ml konz. HCl (p.a.) und 980 ml Reinstwasser.

3.5 Reduktionsmittel ($SnCl_2$ -Lösung):

Die Herstellung des Reduktionsmittels (2 % $SnCl_2$ in HCl-saurer Lösung) erfolgt in Anlehnung an Lit. /11/, S. 25. Das Reduktionsmittel wird im Abzug in einer hierfür reservierten 2 l Duran-Glasflasche angesetzt. Zunächst werden 666 g Reinstwasser vorsichtig mit 333 g konz. HCl (p.a.) versetzt. In dieser Lösung werden 40 g $SnCl_2$*2 H_2O vollständig gelöst. Anschließend wird mit Reinstwasser auf 2,0 kg aufgefüllt.

Die Lösung wird im Abzug ca. 3 Stunden lang mit Stickstoff gespült, um Quecksilberspuren zu entfernen. Am Reduzierventil wird ein Vordruck von 0,5 bar Stickstoff eingestellt. Das Gas wird durch Teflonschlauch über ein Gold/Platin-Netz (zur Entfernung von Quecksilberspuren aus dem Gasstrom) geleitet, bevor es über einen Diffusor in die $SnCl_2$-Lösung eingeleitet wird. Atomares Quecksilber wird mit dem Stickstoffstrom aus der Lösung ausgetrieben.

Das Reduktionsmittel wird im Kühlschrank aufbewahrt. Für die Analyse wird die $SnCl_2$ -Lösung in eine Enghalsflasche (PFA, 1l) überführt.

3.6 Oxidations-Reagenz (Bromchlorid-Lösung):

Bei der Herstellung des Oxidations-Reagenzes (0.166 M Bromchlorid in HCl-saurer Lösung) sind Schutzbrille, Schutzkleidung sowie Einmalhandschuhe zu tragen. Die Herstellung erfolgt in Anlehnung an Lit. /14/: 1.5 g KBr (0,0126 mol) und 1.1 g $KBrO_3$ (0.060 mol) werden getrennt im Achatmörser fein pulverisiert, in getrennte Bechergläser überführt und mindestens 24 Stunden bei 255 °C im Trockenschrank ausgeheizt. Die im Exsikkator abgekühlten Salze werden sofort weiterverarbeitet.

Im Abzug werden die getrockneten Salze (1.5 g KBr und 1,1 g $KBrO_3$) in einem für diesen Zweck reservierten PFA-Gefäß vorsichtig mit 20 g Reinstwasser versetzt und vollständig gelöst. Gegebenenfalls wird das Gemisch zur schnelleren Auflösung im Wasserbad (ca. 60 °C) vorsichtig erwärmt. Dann werden 92 g konz. HCl (36,5 % - 38,0 %) langsam zugesetzt.

Nach dem Abkühlen wird das Oxidations-Reagenz in eine 125 ml Weithalsflasche aus PFA überführt und im Abzug gelagert.

4. Kalibrierstandards

4.1 Stammlösung

In einem 250 ml Messkolben aus PFA wird eine Ampulle (20 ml; 1,47 mg/l) zertifizierter Hg-Lösung (NIST-1641 C) mit 1%iger HCl-Lösung bis zur Eichmarke aufgefüllt und der Ansatz gründlich gemischt. Die Hg-Konzentration der Stammlösung beträgt dann 0,1176 mg/l. Die Stammlösung wird in einer hierfür reservierten PFA-Flasche im Kühlschrank aufbewahrt.

4.2 Standardlösungen:

Die Standardlösungen werden in Messkolben aus PFA angesetzt.

Standard-1 bis -4:
In 4 für diesen Zweck reservierten 250 ml Messkolben aus PFA werden nacheinander ca. 240 ml Blindwert-Lösung und 1,25 ml BrCl-Lösung pipettiert. Die Messkolben werden verschlossen und geschüttelt, anschließend wird in je einem Messkolben 12,5 µl Stammlösung (Standard-1), 25 µl Stammlösung (Standard-2), 75 µl Stammlösung (Standard-3) und 150 µl Stammlösung (Standard-4) zupipettiert. Nach ca. 10 Minuten werden die Ansätze zur Zerstörung von überschüssigem BrCl mit Ascorbinsäure (Zugabe spatelspitzenweise bis zur völligen Entfärbung) versetzt und nochmals geschüttelt. Anschließend werden sie mit Blindwertlösung bis zur Eichmarke aufgefüllt und nochmals gründlich gemischt.

Standard-5 (Kalibrierblindwert):
In einen für diesen Zweck reservierten 250 ml Messkolben aus PFA wird nacheinander pipettiert : ca. 240 ml Blindwert-Lösung und 1,25 ml BrCl-Lösung. Der Messkolben wird verschlossen und geschüttelt. Nach ca. 10 Minuten wird der Ansatz zur Zerstörung von überschüssigem BrCl mit Ascorbinsäure (Zugabe spatelspitzenweise bis zur völligen Entfärbung) versetzt und nochmals gemischt. Anschließend wird der Messkolben mit Blindwertlösung bis zur Eichmarke aufgefüllt und der Ansatz nochmals gründlich gemischt.

Die Standards enthalten folgende Hg-Konzentrationen:

- Standard-1 : Hg-Konzentration 5,9 ng/l
  (12.5 µl Stammslösung / 250 ml Lösung)
- Standard-2 : Hg-Konzentration 11.8 ng/l
  (25 µl Stammlöung / 250 ml Lösung)
- Standard-3 : Hg-Konzentration 35.3 ng/l
  (75 µl Stammlösung / 250 ml Lösung)
- Standard-4 : Hg-Konzentration 70.6 ng/l
  (150 µl Stammlösung / 250 ml Lösung)
- Kalibrierblindwert

Falls erforderlich können zusätzlich andere (z. B. höhere) Hg-Konzentrationen angesetzt werden.

5. Konditionierung und Reinigung der Laborgeräte und Sammelgefäße

5.1 Das Säurebad

Die Reinigung der Laborgeräte und die Konditionierung der Sammelgefäße erfolgt in einem Säurebad. Dabei sind folgende Sicherheitshinweise zu beachten:

> **Sicherheitshinweise:** Das Säurebad ist in einem geeigneten Raum mit Bodenabfluss (z. B. Spülküche), gegen Umfallen gesichert, in einer ausreichend dimensionierten Auffangwanne aufzustellen. Beim Hantieren mit dem Säurebad sind Schutzbrille, Schutzkleidung sowie hierfür reservierte Gummihandschuhe mit langen Stulpen zu tragen. Schwere Glasgeräte sind mit beiden Händen in das bzw. aus dem Säurebad zu heben, wobei besonders darauf zu achten ist, dass keine Säure in die Handschuhe eindringen kann. Für die Entnahme leichter PFA-Geräte aus dem Säurebad sind geeignete Zangen aus Kunststoff zu verwenden. Sofern nicht gerade damit gearbeitet wird, ist das Säurebad grundsätzlich mit dem hierfür vorgesehenen Deckel abzudecken.

5.2 Konditionierung

Alle neuen Gefäße und Flaschen, die erstmals mit der Probe in Berührung kommen, werden mit heißem Leitungswasser und einer hierfür reservierten Bürste vorgereinigt und für 1-2 Tage in ein Säurebad aus ca. 2%iger HCl -Lösung eingelegt. Es ist darauf zu achten, dass die Geräte vollständig benetzt sind. Nach dem gründlichen Abspülen mit Reinstwasser werden Gefäße und Flaschen mit 2%iger HCl-Lösung und Oxidationsreagenz (5 ml BrCl-Lösung pro 1000 ml HCl-Lösung) befüllt und 2 Tage stehen gelassen. Anschließend wird BrCl durch Ascorbinsäure zersetzt (spatelspitzenweises Zugeben von Ascorbinsäure bis zur Entfärbung) und die Reinigungslösung verworfen. Nach dem abschließendem Abspülen mit Reinstwasser werden die Gefäße und Flaschen staubfrei im hierfür reservierten, säurefesten Trockenschrank bei 30°C getrocknet. Die Geräte werden staubfrei, ggf. in Polyethlyen-Säcken verpackt, aufbewahrt.

5.3 Routinereinigung

Alle Gefäße und Flaschen, die mit der Probe in Berührung kommen, werden mit warmem Leitungswasser, Reinstwasser und – wenn nötig – mit einer hierfür reservierten Bürste vorgereinigt. Bei Verdacht auf Kontaminationen werden Gefäße und Flaschen zusätzlich mit 2%iger HCl-Lösung und Oxidationsreagenz (5ml BrCl-Lösung pro 1000 ml HCl-Lösung) befüllt und 2 Tage stehen gelassen. Anschließend wird BrCl durch Ascorbinsäure zersetzt (siehe oben) und die Reinigungslösung verworfen.

Nach dem abschließendem Abspülen mit Reinstwasser werden die Gefäße staubfrei im hierfür reservierten, säurefesten Trockenschrank bei 30°C getrocknet und anschließend staubfrei, ggf. in Polyethlyen-Säcken verpackt, aufbewahrt.

5.4 Vorbereitung der konditionierten Sammelflaschen für den Versand

Vor dem Versand werden die Sammelflaschen gewogen (Tara, ohne Deckel), das Gewicht wird auf der Flasche vermerkt. Die Flasche wird mindestens zweimal mit je ca. 100 ml 2%iger HCl-(instra)-Lösung ausgeschüttelt. Die Spüllösung wird verworfen. Anschließend werden 100 ml 2%iger HCl-(instra)-Lösung in die Sammelflasche gefüllt. Die zugefügte Menge wird über die Waage kontrolliert und ebenfalls auf der Flasche vermerkt. Die Flaschen werden gut verschlossen und einzeln in PE-Säcken verpackt aufbewahrt. Sie werden auf dem Postweg an die Sammelstellen geschickt.

6. Probenvorbereitung

Die Proben werden in den Sammelflaschen von den Messstellen auf dem Postweg zur Analyse ins Zentrallabor nach Langen geschickt. Auf dem beigefügten Probenahmeprotokoll ist die gesammelte Niederschlagsmenge vermerkt. Diese Angabe wird durch eine erneute Wägung kontrolliert und ggf. korrigiert. Bis zur weiteren Verarbeitung werden die Proben in der Sammelflasche im Kühlschrank gelagert.

6.1 Aufschluss

Vor der Analyse wird der Säuregehalt der Probe durch Zupipettieren von konzentrierter HCl auf eine 1%ige HCl-Lösung eingestellt. Da die Flasche bereits 100 ml 2%ige HCl-Lösung als Säurevorlage enthält, ist auf je 100 ml des (rechnerisch) um 200 ml verringerten Flascheninhaltes 1ml konz. HCl zuzugeben.

Anschließend wird die Probe einem drucklosen, oxidativen Aufschluss unterworfen. Hierzu wird die Probe mit Oxidationsreagenz (0,166 M Bromchlorid in HCl-saurer Lösung) versetzt: Pro 100 ml Probe wird 0,5 ml BrCl-Lösung zugegeben.
Der Ansatz wird im Abzug mindestens 1 Stunde unter gelegentlichem Umschwenken stehen gelassen (bei lose aufgelegtem Deckel). Hierbei ist regelmäßig zu kontrollieren, ob eine fortbestehende Gelbfärbung anzeigt, dass noch genügend unverbrauchtes Oxidationsreagenz vorhanden ist. Bei Bedarf muss weitere BrCl-Lösung in 0,5-ml -Schritten zugegeben werden. Nach ca.1 Stunde wird der Ansatz zur Zerstörung von überschüssigem BrCl mit Ascorbinsäure (eine Spatelspitze, ggf. mehr) versetzt.

6.2 Filtration

Nach dem Aufschluss wird die Probe über ein Celluloseacetat-Filter filtriert. Die Filtration erfolgt unter dem Abzug. Die Probe wird mittels einer Ölpumpe durch eine Porzellannutsche in eine Probenflasche (PFA, 500 ml) gesaugt. Die Probenflasche steht in einem evakuierten Filtrationstopf, auf dem oben die Nutsche - über Gukoringe abgedichtet - aufgesetzt ist.

Für jede Probe wird ein neues Filter verwendet. Zunächst werden Nutsche und Filter mit ca. 75 ml Probenlösung gespült (Nutsche einmal komplett befüllen, absaugen). Mit dem Filtrat wird die Probenflasche ausgespült, anschließend wird die Lösung verworfen. Danach werden ca. 150 ml Probe filtriert, die für die Analyse mit der Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) verwendet werden. Die restliche Probe wird im Kühlschrank aufbewahrt und kann ggf. später filtriert werden. Nach dem Abschluss der Analyse wird die restliche Probe verworfen.

6.3 Reagenzienblindwert

In jedem Probenaufbereitungszyklus werden zwei Filterblindwerte genommen. Dazu werden in eine 250 ml PFA-Flasche nacheinander pipettiert : 200 ml Reinstwasser, 2,0 ml konz. HCl und 1,0 ml BrCl-Lösung. Der Ansatz wird im Abzug mindestens eine Stunde unter gelegentlichem Umschwenken stehengelassen (bei lose aufgelegtem Deckel). Hierbei ist regelmäßig zu kontrollieren, ob eine fortbestehende Gelbfärbung anzeigt, dass noch genügend unverbrauchtes Oxidationsreagenz vorhanden ist. Bei Bedarf muss weitere BrCl-Lösung in 0,5-ml-Schritten zugegeben werden. Nach ca. einer Stunde wird der Ansatz zur Zerstörung von überschüssigem BrCl mit Ascorbinsäure (1 Spatelspitze, ggf. mehr) versetzt. Statt Probenlösung werden ca. 75 ml dieser Lösung durch Nutsche und Filter gesaugt. Mit dem Filtrat wird die Probenflasche ausgespült, anschließend wird die Lösung verworfen. Danach werden ca. 125 ml Reagenzienblindwert filtriert und analysiert.

7. Durchführung der Analyse

7.1 Aufbau der Anlage

Die Messanlage besteht aus folgenden Baugruppen:

- Automatischer Probengeber mit 48 Probenplätzen
  (bleibt immer am Netz)
- Hydridgenerator mit Schlauchpumpe, 3-Wege-Magnetschaltventil
  und Gas/Flüssig-Separator
  (Wippschalter auf der Rückseite neben dem Netzstecker)
- Trocknungseinheit „Perma Pure“
- Amalgamierungseinheit „Galahad“ (Option zur Vorkonzentrierung)
  (Wippschalter auf der Rückseite neben dem Netzstecker)
- Fluoreszenzdetektor „Merlin“
  (Wippschalter auf der Rückseite neben dem Netzstecker)
- Steuer- und Auswerteeinheit
  (PC mit Bildschirm, Tastatur, Schalter an der Frontseite)
- Drucker (bleibt immer am Netz)
- Argon-Zufuhr über zentrale Gasversorgung
- Massflow-Controller :

  Kanal 1: Hydridgenerator
  Kanal 2: Galahad
  Kanal 3: Detektor

7.2 Technischer Ablauf

7.2.1 Ruhezustand

- Gasventile: Haupthähne geschlossen

- Geräte sind ausgeschaltet, Ausnahme: Autosampler, Drucker
- Massflow-Controller: eingeschalteter Zustand,
- 3. Kanal geöffnet, grünes Lämpchen leuchtet
- Abfallflasche geschlossen.

7.2.2 Inbetriebnahme

- Computer „*on*“ (lädt hoch)
- Detektor „*on*“ (schwarzer Wippschalter hinten)
- Argon-Ventil: Haupthahn öffnen (Vordruck 3.5 bar, bereits voreingestellt)
- Druckluft-Ventil : Haupthahn öffnen (Vordruck 0.5 bar, bereits voreingestellt)
- Abfallflasche öffnen, Ablaufschlauch einhängen

7.2.3 Vorarbeiten am Gerät

- Lösungen bereitstellen: 1l-PFA-Flaschen mit Reduktionsmittel (2%iger $SnCl_2$ in HCl-saurer Lösung) bzw. 1%iger HCl-Lösung öffnen und links neben dem Hydridgenerator in der hierfür vorgesehenen Auffangschale plazieren,
- Förderschläuche einhängen (grüner Schlauch mit lila Marke: Reduktionsmittel). Deckel des Hydridgenerators öffnen und Schläuche in die Pumpe einspannen.
- Wippschalter auf der Rückseite des Hydridgenerators auf „*on*“ $\Rightarrow$ Pumpe läuft an. Um unnötigen Reagenzienverbrauch zu vermeiden, soll die Pumpe bei längeren Pausen während des Messbetriebs ausgeschaltet werden.
- Am Massflow-Controller den 1. Kanal öffnen $\Rightarrow$ Gas strömt in den Gas/Flüssig-Separator (Glasbehälter rechts am Hydridgenerator).

Folgende Volumenströme sind voreingestellt :

Lösungen:	$SnCl_2$	4 ml /min
	1%ige HCl-Lösung	8 ml /min
	Probe	8 ml /min
Argon:	Trägergas	150 ml /min
	Spülung des Detektors	200 ml /min
	Spülung der Amalgamierung	500 ml /min

7.2.4 Starten des Steuerprogramms

- Computer anschalten,
- mit Befehl „*win*“ Windows 3.11 starten,
- mit Doppelklick auf der linken Maustaste Programm „*Avalon 103*“ aufrufen.

Auf dem Bildschirm erscheinen 4 verschiedene Avalon-Symbole, durch Doppelklicken des Symbols „*Turm Avalon“* das Avalon-Menu aufrufen. Die zuletzt

gespeicherte Datei wird automatisch geladen. Durch Aufrufen der Funktion „*Close*“ im Pull-down-Menu „*File*“ wird diese Datei geschlossen.

7.2.5 Messung vorbereiten

Durch Aufrufen der Funktion „*New*“ im Pull-down-Menu „*File*“ wird eine neue Datei angelegt (Result-file), eine Standardmethode wird automatisch geladen. Durch Aufrufen der Funktion „*Selection*“ im Pull-down-Menu „*Method*“ werden alle gespeicherten Methoden auf dem Bildschirm angezeigt.

Mit dem Cursor ist die zuletzt benutzte Methode zu markieren und die Auswahl durch Betätigen der Taste „*OK*“ zu bestätigen. Die mit der Methode abgespeicherten Geräteeinstellungen werden automatisch angezeigt, bzw. können im Pull-down-Menu „*Method*“ mit der Funktion „*Settings*“ aufgerufen werden. Folgende Werte sind voreingestellt:

Method:	Name		
Element:	Hg	Delay :	15
Range:	1000	Rise :	30
Zero:	Auto	Analysis :	60
Filter:	12	Memory :	40

Vor der Analyse sind die Geräteeinstellungen zu kontrollieren, ggf. zu korrigieren und durch Betätigen der Taste „*OK“* zu bestätigen.

Die mit der Methode abgespeicherte Kalibrierkurve wird durch Aufrufen der Funktion „*Use Default Method Calibration*“ im Pull-down-Menu „*Calibrate*“ mit anschließender Bestätigung (Taste „*Ja*“) geladen und auf dem Bildschirm angezeigt. Durch Betätigen der Schließfunktion (links neben der Optionsleiste) wird die Kalibrierkurve ausgeblendet, und gleichzeitig werden die Daten der Kalibrierung in die neue Datei (Result-file) übernommen. Dieser Schritt ist erforderlich, weil der Analysator nur gestartet werden kann, wenn zuvor eine Kalibrierkurve geladen wurde.

Um den Autosampler zu aktivieren muss im Pull-down-Menu „*Options*“ die Funktion „*Instrument Set up*“ aufgerufen werden. Folgende Werte sind voreingestellt :

- Autosampler
  Version No : 20.099
  Port : COM1
  Tray : TRAY02.TRA
- Hydride Generator
  Version No : 10.004
- DIO Card
  Base address : 0x390

Die voreingestellen Werte sind zu kontrollieren, ggf. zu korrigieren und anschließend zu bestätigen. Der Autosampler reagiert durch Drehen des Probentellers in die Ausgangsposition.

7.2.6 Vorlauf

Vor dem eigentlichen Messvorgang wird zur Überprüfung der ordnungsgemäßen Funktion des Analysengerätes ein „Vorlauf“ durchgeführt. In der Regel werden Standards vom Vortag sowie Blindwerte analysiert.

Zur Vorbereitung des Vorlaufs wird die Funktion „*Batch*“ im Pull-down-Menu „*Analyse*“ aufgerufen. Auf dem Bildschirm erscheint eine Dialogbox, in der folgende Angaben eingetragen werden :

Tag:	Allg. Code (Messstation, Kürzel), Auswahl über Pfeiltaste
Reference:	Differenziertere Probenbezeichnung (freier Text)
Position of first sample:	Autosampler-Position
Number of samples:	Probenanzahl
Dilution:	1g in 1g (voreingestellt)
Runs:	Anzahl der Wiederholmessungen aus einem Probengefäß [unter den vorgegebenen Analysenbedingungen (Pkt. 7.2.5) sind Mehrfachanalysen nur aus den großen Probengefäßen (72 ml) in den Autosampler-Positionen 1 - 8 möglich]

Bei Auswahl der Funktion „*Analyse*“ werden die Angaben übernommen und in einem Informationsfeld nochmals angezeigt. Die Angaben werden nochmals überprüft, evt. erforderliche Korrekturen können jedoch nur über erneutes Aufrufen der Funktion „*Batch*“ im Pull-down-Menu „*Analyse“* vorgenommen werden.

Der Probengeber wird entsprechend der eingetragenen und auf dem Bildschirm angezeigten Angaben bestückt. Spätestens jetzt wird die Probenpumpe durch Umlegen des Kippschalters auf der Rückseite des Hydridgenerators gestartet.

Der Vorlauf wird durch Aktivieren der Funktion „*Analyse*“ auf dem Bildschirm gestartet. Die Analysenergebnisse werden automatisch in die Ergebnisdatei (Result-file) eingetragen. Während der Analyse wird auf dem Bildschirm das aktuelle Messsignal angezeigt. Durch Betätigen der Taste „*Esc*“ kann die Analyse jederzeit abgebrochen werden.

Sofern der Vorlauf die ordnungsgemäße Funktion des Analysengerätes bestätigt hat, kann die Kalibrierung vorbereitet werden.

7.3 Kalibrierung

Um eine neue Kalibrierung vorzubereiten, wird die Funktion „*New Curve*“ im Pull-down-Menu „*Calibrate* ausgewählt. Auf dem Bildschirm erscheint eine Dialogbox, in der folgende Angaben eingetragen werden:

No. of standards:	Anzahl der Kalibrierstandards (in der Regel: 5)
Runs per standard:	Anzahl der Wiederholmessungen aus einem Probengefäß (in der Regel: 2) [unter den vorgegebenen Analysenbedingungen (Pkt. 7.2.5) sind Mehrfachanalysen nur aus den großen Probengefäßen (72 ml) in den Autosampler-Positionen 1 - 8 möglich]

Cal. Uni: ppt (Auswahl über Pfeiltaste)

Measured by: PkHt (Peakhöhe), Auswahl über Pfeiltaste

Fit type: least squares (Auswahl über Pfeiltaste)

Bei Auswahl der Funktion „*Analyse*“ werden die Angaben übernommen und die Dialogbox „*Calibration settings*“ geöffnet. Evt. noch gespeicherte Angaben über die vorhergehende Kalibrierung werden mit den aktuellen Angaben überschrieben. In die entsprechenden Felder werden die Konzentrationen der Kalibrierstandards (s. Pkt. 4.2) und die zugehörigen Autosampler-Positionen eingetragen.

Bei Auswahl der Funktion „*Analyse*“ werden diese Angaben übernommen und in einem Informationsfeld angezeigt. Die Angaben werden nochmals überprüft, evt. erforderliche Korrekturen können jedoch nur über erneutes Aufrufen der Funktion „*New Curve*“ im Pull-down-Menu „*Calibrate“* vorgenommen werden.

Der Probengeber wird entsprechend der eingetragenen und auf dem Bildschirm angezeigten Angaben bestückt. Die Kalibrierung wird durch Aktivieren der Funktion „*Ok*“ auf dem Bildschirm gestartet. Die Analysenergebnisse werden automatisch in die Ergebnisdatei (Result-file) eingetragen. Während der Analyse wird auf dem Bildschirm das aktuelle Messsignal angezeigt. Durch Betätigen der Taste „*Esc*“ kann die Analyse jederzeit abgebrochen werden.

Nach Abschluss der Kalibrierung wird die Kalibrierkurve auf dem Bildschirm angezeigt. Sie kann auch durch Wahl der Funktion „*Use Default Method Calibration*“ im Pull-down-Menu „*Calibrate*“ mit anschließender Bestätigung (Taste “*OK*“) aufgerufen werden. Wird die Kalibrierkurve akzeptiert, ist die Kalibrierung durch Aktivieren der Funktion „*Add to Library*“ im Pull-down-Menu „*Method*“ zu speichern.

Kann die Kalibrierkurve nicht akzeptiert werden, so wird die Kalibrierung wiederholt. Einzelne Punkte der Kalibrierkurve können auch durch Aktivieren der Funktion „*Amend*“ im Pull-down-Menu „*Calibrate*“ geändert werden.

7.4 Analyse der Proben

Um den Analysenlauf zu programmieren, wird die Funktion „*Editor*“ im Pull-down-Menu „*Program*“ ausgewählt. Auf dem Bildschirm erscheint ein Formular (Analysenplan) mit zwei Befehlszeilen und einer Dialogzeile. In die entsprechenden Dialogfelder werden für jede zu analysierende Probe folgende Angaben eingetragen :

Pos.:	Autosampler-Position
Type:	Sample (Auswahl über Pfeiltaste)
Name:	Allg. Code (i. a. Name der Messstelle), Auswahl über Pfeiltaste
Ref:	Genaue Probenbezeichnung (i. a. Sammelzeitraum)
Weight:	1.0 (voreingestellt)
Dilution:	1.0 (voreingestellt)
Runs:	Anzahl d. Wiederholmessungen aus einem Probengefäß (i. a. 1) [unter den vorgegebenen Analysenbedingungen (Pkt. 7.2.5)

sind Mehrfachanalysen nur aus den großen Probengefäßen (72 ml) in den Autosampler-Positionen 1 - 8 möglich]

Nach Eingabe des vollständigen Datensatzes für eine Probe werden die Angaben durch Betätigen der Funktionstaste „*Add*“ in die erste Zeile des Analysenplans übernommen. Anschließend können die Angaben für die nächste Probe in die Dialogzeile eingetragen werden. Mit der Funktionstaste „*Add*“ werden diese Angaben in die nächste freie Zeile des Analysenplans übernommen. Nachdem die erforderlichen Angaben für alle Proben eingetragen wurden, wird der Analysenplan mit der Funktionstaste „*Save As*“ in der Befehlszeile des Programm-Editors gespeichert.

Der Probengeber wird entsprechend der eingetragenen und auf dem Bildschirm angezeigten Angaben bestückt. Die Analyse wird durch Aktivieren der Funktion „*Run*“ im Pull-down-Menu „*Program*“ gestartet. Hierdurch wird zunächst automatisch eine weitere Dialogbox geöffnet, in der die Zeile abgefragt wird, in welcher der Analysenplan gestartet werden soll. Nach der Eingabe der Startzeile und Bestätigung der Eingabe mit der Taste „*Ok*“ wird der Analysenlauf gestartet. Die Analysenergebnisse werden automatisch in die Ergebnisdatei (Result-file) eingetragen. Während der Analyse wird auf dem Bildschirm das aktuelle Messsignal angezeigt. Durch Betätigen der Taste „*Esc*“ kann die Analyse jederzeit abgebrochen werden.

Jedes einzelne Signal wird auf dem Bildschirm geprüft, entweder während der Messung, oder hinterher durch Aufrufen der Funktion „*Single Plots*“ im Pull-down-Menu „*Results*“. Einzelwerte bei Mehrfachbestimmungen werden durch Aufrufen der Funktion „*Single Details*“ im Pull-down-Menu „*Results*“auf dem Bildschirm angezeigt. Auffällige Signale (z. B. Spikes oder Sprünge in der Basislinie) sowie hohe Standardabweichungen bei Mehrfachbestimmungen (i. a. > 10 %) bedingen die Wiederholung der Analyse.

Die Ergebnisdatei wird zweimal gespeichert :

- als Result-file („*xxx.res*“) über die Funktion „*Save As*“ im Pull-down-Menu „*File*“
- als Text-file („*xxx.txt*“) über die Funktion „*Save As Text*“ im Pull-down-Menu „*File*“.

Der Ausdruck erfolgt über die Funktion „*Print*“ im Pull-down-Menu „File“.

Die Textdatei wird im Verzeichnis *C:\Avalon10* abgelegt und kann für die weitere Datenverarbeitung gemäß Abschn. 8 in MS-Excel eingelesen werden.

7.5 Spülen der Messapparatur

Bevor die einzelnen Fenster geschlossen werden, sind die Schläuche kurz mit Wasser zu spülen : Die Ansaugnadeln werden aus den Reaktionslösungen entnommen und in eine Flasche mit Reinstwasser gehängt. Zur Reinigung des Autosampler-Ventils werden zwei Probengefäße mit Reinstwasser gefüllt. Durch Aufrufen der Funktion „*Single*“ im Pull-down-Menu „*Analyse*“ werden nacheinander die beiden Probengefäße (Positionsnummer auf dem Probenteller beachten !) angesteuert und die Analyse gestartet. Nach jeweils ca. 1/2 Minute wird die Analyse durch Betätigen der Taste „*Esc*“ abgebrochen. (Es darf nicht zuviel Wasser in den Separator gelangen, weil es durch die pH-Wert-Verschiebung zu Ausfällungen kommen kann.)

7.6 Abschalten :

- Pumpenschläuche entspannen
- Gaszufuhren sperren
- Generator und Detektor ausschalten
- Computer ausschalten
- Abfallflasche verschließen
- Argonleitung: Verbindung zwischen Separator und Massflow-Controller lösen, um ein Rücklaufen der Lösung zu vermeiden.

8. Auswertung und Berechnung der Ergebnisse

8.1 Wochenwerte

8.1.1 Wochenwerte der Konzentration

Die Quecksilberkonzentration im Niederschlag wird auf folgende Weise aus der Quecksilberkonzentration in der Probe berechnet :

$$C_{Hg\text{-}Niederschlag} = (C_{Hg\text{-}Probe} - C_{Hg\text{-}Filterblindwert}) \times (V_{Probe} / V_{korr.})$$

mit

$C_{Hg\text{-}Niederschlag}$	=	Hg-Konzentration im Niederschlag [ng/l]
$C_{Hg\text{-}Probe}$	=	Hg-Konzentration in der Probe in [ng/l]
$C_{Hg\text{-}Filterblindwert}$	=	Hg-Konzentration des Filterblindwertes in [ng/l]
V_{Probe}	=	Volumen der Probe [ml]
$V_{korr.}$	=	$(V_{Probe}-V_{Vorlage} -V_{HCl}\ V_{BrCl}) \times 100/(100 -V_V)$ in [ml]
$V_{Vorlage}$	=	Volumen der vorgelegten 0.1 M HCl [ml], (lt. Vorschrift 100 ml)
V_{HCl}	=	Volumen der zugesetzten 0.1 M HCl [ml]
V_{BrCl}	=	Volumen der zugesetzten BrCl-Lösung [ml]
V_V	=	Verdunstungsvolumen

8.1.2 Wochenwerte der Niederschlagsmenge

Die wöchentlichen Niederschlagsmengen zur Berechnung der Wochenwerte der Depositionen werden aus dem Volumen der Niederschlagsprobe, die an der entsprechenden Messstelle im selben Zeitraum mit dem automatischen Niederschlagssammler „Eigenbrodt NSA 181“ gesammelt wurden, berechnet:

$$Nd_{Woche} = V_{Nd\text{-}NSA\ 181} / (1000 \times F_{Sammeltrichter})$$

mit

Nd_{Woche}	=	Wochen-Niederschlagsmenge [l/m^2]

$V_{Nd\text{-}NSA\ 181}$ = Volumen des gesammelten Niederschlags [ml]

$F_{Sammeltrichter}$ = Auffangfläche des Sammeltrichters: 0,050 m^2

Die wöchentlichen Niederschlagsmengen (aus „NSA 181“) liegen bereits berechnet in der Datenzentrale des UBA-Messnetzes in Langen vor.

8.1.3 Wochenwerte der Deposition

Die Wochenwerte der Quecksilberdeposition werden nach folgender Formel berechnet:

$$Hg\text{-}depo_{Niederschlag} = C_{Hg\text{-}Niederschlag} \times Nd_{Woche}$$

mit

$Hg\text{-}depo_{Niederschlag}$ = Hg-Deposition [ng/m^2]

$C_{Hg\text{-}Niederschlag}$ = Hg-Konzentration im Niederschlag [ng/l]

Nd_{Woche} = Wochen-Niederschlagsmenge [l/m^2]

8.2 Monatswerte

Die Berechnung von Monatswerten erfordert die Kenntnis der täglichen Niederschlagsmengen, jeweils von 8.00 MEZ bis 8.00 MEZ des folgenden Tages. Diese werden an den Messstellen mit dem automatischen Tropfenzähler „Thies“ bestimmt und sind in der Datenzentrale des UBA-Messnetzes in Langen gespeichert.

8.2.1 Monatswerte der Niederschlagsmenge

Die Monatssumme der Niederschlagsmenge errechnet sich durch Aufsummieren der Wochenniederschläge (Eigenbrodt NSA 181) eines Monats. In den Wochen, die einen Monatswechsel enthalten, wird der Wochenniederschlag anteilig entsprechend der Anzahl der Tage der gefallenen Niederschlagsmengen zwischen den beiden Monaten aufgeteilt. Der anteilige Wochenniederschlag wird aus dem Verhältnis der mit dem automatischen Tropfenzähler ermittelten Tagesniederschlagsmengen der Woche bestimmt.

Beispiel:

31. Kalenderwoche 1997 : 29.7.- 4.8.97 (Monatswechsel Juli / Aug. 97):

Datum:	Tagesnieder-schläge [l/m^2]:	% des Wochen-niederschlages:
29.07.97	0.0	0.0 %
30.07.97	1.5	30.6 %
31.07.97	2.7	55.1 %
01.08.97	0.5	10.2 %
02.08.97	0.2	4.1 %
03.08.97	0.0	0.0 %
04.08.97	0.0	0.0 %

Wochensumme - „Thies“ :	4.9 l/m^2	bzw.	100 %
davon entfallen auf Monat Jul:	4.2 l/m^2	bzw.	85.7 %
und auf den Monat August:	0.7 l/m^2	bzw.	14.3 %
Wochenprobe „Eigenbrodt NSA 181:	4.8 l/m^2	bzw.	100 %
davon entfallen auf den Monat Juli :	85.7 %	bzw.	4.1l/m^2
und auf den Monat August :	4.3 %	bzw.	0.7l/m^2

8.2.2 Monatswerte der Deposition

In den Wochen, die einen Monatswechsel enthalten, wird die Wochendeposition entsprechend der Anzahl der Tage dem laufenden Monat oder dem folgenden Monat zugeschlagen, analog dem obigen Beispiel für die Niederschlagsmenge.

Die Monatssumme der Deposition errechnet sich durch Aufsummieren der Wochendepositionen eines Monats bzw. der anteiligen Wochendepositionen in der ersten und letzten Woche des Monats.

8.2.3 Monatswerte der Konzentration

Die gewichtete mittlere Monatskonzentration errechnet sich aus dem Quotienten der Monatssumme der Deposition und der Monatssumme der Niederschlagsmenge :

$$C_{Hg\text{-}Monat} = Hg_{depo\text{-}Monat} / Nd_{Monat}$$

mit

$C_{Hg\text{-}Monat}$	=	gewichtete mittlere Monatskonzentration
$Hg_{depo\text{-}Monat}$	=	Monatssumme der Deposition
Nd_{Monat}	=	Monatssumme der Niederschlagsmenge

9. Verfahrenskenngrößen

Die Verfahrenskenngrößen für dieses Gerät werden anhand von mehrfachen Wiederholmessungen der Blindwertlösung und eines Standards bestimmt. Die Nachweisgrenze beträgt hier 1ng Hg /l. Zugrunde liegt die dreifache Standardabweichung.

10. Qualitätssicherung

- Einmal pro Monat werden Trichterblindwerte genommen. Am Ende eines Sammelzeitraums wird der Sammeltrichter zweimal mit je 150 ml HCl-Lösung (1 %ige HCl-Lösung) gespült und die Spüllösung analysiert. Diese Werte werden zur Qualitätskontrolle bei der Auswertung berücksichtigt

- Einmal pro Monat werden Feldblindwerte genommen. Dabei wird die Säurevorlage der zweiten Sammelflasche, die bei der Probenahme auf der Stellplatte im Innern des Sammlergehäuses aufgestellt war und im Sammler während des gesamten Sammelzeitraumes geöffnet verblieb, analysiert. Diese Werte werden zur Qualitätskontrolle bei der Auswertung berücksichtigt
- In jedem Probenaufbereitungszyklus werden Filterblindwerte genommen. Die Quecksilber-Konzentration in der Filterblindwertlösung wird von der Quecksilber-Konzentration in der Probenlösung abgezogen.
- Direkte Kalibrierung mit 5 Standards. Proben, deren Konzentration nicht im kalibrierten Bereich liegt, werden verdünnt oder in einem geeigneten Kalibrierbereich nochmals gemessen.
- Alle Messungen erfolgen als Mehrfachbestimmungen (3 - 4 Wiederholungen, je nach Probenmenge). Abhängig von der Standardabweichung der Mehrfachbestimmungen und der gemessenen Quecksilberkonzentrationen wird entschieden, ob die Probe nochmals gemessen werden muss.
- In jedem Analysenlauf werden Standards als Proben mitgemessen. Abhängig von der Wiederfindung wird entschieden, ob neu kalibriert und der Analysenlauf wiederholt werden muss (Kontrollstandards).
- In jedem Analysenlauf werden zertifizierte Kontrollproben (BCR, CRM 579) zur Kontrolle der Richtigkeit der Analysenergebnisse gemessen.
- Es werden Kontrollkarten zur Erkennung systematischer Fehler (z.B. bei Geräteeinstellungen, Kalibrierstandards) geführt, d.h. die gemessene Hg-Konzentration der zertifizierten Kontrollproben wird fortlaufend in Listen notiert und mit den vorherigen Werten verglichen.
- Plausibilitätskontrollen: Es werden Vergleiche mit den Ergebnissen früherer Messungen entsprechender Proben unter Berücksichtigung der meteorologischen Situation während der Probenahme angestellt. Die Analysenergebnisse werden im Hinblick auf Färbung (---> Gesamtmenge gelöster Stoffe) der Regenproben beurteilt. Im Ergebnis wird entschieden, ob eine Regenprobe verworfen wird.
- Teilnahme an internationalen Vergleichen, u.a. am PARCOM-Intercalibration-Exercises für Quecksilber im Niederschlag, (Probenahme und Analytik);

11. Literatur

1 Autosampler PSA 20.099, Users Manual, P. S. Analytical Ltd.

2 Hydride/Vapour Generator, Users Manual, P. S. Analytical Ltd.

3 Merlin Fluorescence Detector, Manual, P S. Analytical Ltd. 1993

4 Massflow-Controller Model 247C, Instruction Manual, Fa. MKS

5 Avalon Software, Manual P. S. Analytical Ltd. 1996

6 DIN 12924-1: Laboreinrichtungen, Abzüge, Aug.1991

7 Elektronische Präzisionswaage Modell LP 4200 S, Betriebsanleitung Fa. Sartorius,

8 Trockenschrank Duracell (säurefest), Betriebsanleitung, Fa. MMM Medcenter

9 Trockenschrank, Bedienungsanleitung, Fa. Heraeus

10 Quecksilber/Hydridsystem MHS 20, Gerätehandbuch, Fa. Perkin-Elmer

11 Membran-Vakuumpumpe N 145.18, Bedienungsanleitung, Fa. Neuberger

12 Subboiling-Apparatur, Bedienungsanleitung, Fa. Berghof-Maaßen

13 Umlaufkühler ProfiCool UKT 550, Bedienungsanleitung, Fa. National Lab

14 Bloom und Crecelius, Marine Chemistry, 14 (1983), S. 49-59

Verfasser	Stand	Freigabe durch	Unterschrift	Datum
Ch. Babenzien	Sept. 97	Dr. H. Werner		

3.10 Standardbetriebsanweisung für die Analyse von Schwefeldioxid in der Luft nach dem TCM-Verfahren

1. Grundlagen des Analysenverfahrens

Luft wird durch eine verdünnte wäßrige Kaliumtetrachloromercuratlösung gesaugt. In der Luft enthaltenes Schwefeldioxid reagiert zu einem Dichlorosulfitomercurat-(II)-Komplex. In Verbindung mit Formaldehyd und gebleichtem Pararosanilin bildet der Komplex eine Pararosanilinsulfonsäure, deren rote Farbintensität ein Maß für den Gehalt des von der Lösung aufgenommenen Schwefeldioxids in der Probenluft ist. Die Farbintensität wird photometrisch bestimmt. Störungen durch NO_2 werden vor der Farbreaktion durch Zugabe von Amidoschwefelsäure unterdrückt.

2. Geräte und Chemikalien

2.1 Geräte für die Probenahme

- Doppelkugelwaschflaschen mit Fritte G 0
- Vakuum-Membranpumpe
- Kritische Düsen 0,3 mm Bohrung in Halterung (ca. 1 m^3 Durchsatz/Tag)
- Kontrollgasuhr (Fabr. Elster, nasse Bauart, Größe 00)
- 20 ml Kippautomat mit Vorratsflasche
  oder Dispensette 20 ml mit Dispenserflasche 2000 ml (für Absorptionslösung)
- Wochenzeitschaltuhr mit Umschaltventilen zur Mehrfachbeprobung

2.2 Geräte für die Analyse und Kalibrierung

- Photometer mit Filter 540 nm (Nanocolor) bzw. 546 nm (Eppendorf, Perkin Elmer)
- 2 Küvetten, 1 cm Schichtdicke
- 30 ml Meßkolben
- 500 ml Scheidetrichter (konische Form)
- 125 ml Scheidetrichter (konische Form)
- Ringhalter, Stativ, Doppelmuffe
- Analysentricher

- Faltenfilter
- Meßkolben (30, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 ml)
- Bechergläser (50, 100, 500 ml)
- Meßzylinder 100 ml
- Erlenmeyerkolben 100 ml
- Bürette mit Feindosierventilhahn 25 ml
- Mikroliterpipetten (100, 200, 300, 500, 800, 1000 µl)
- Meßpipetten (1, 2, 10 ml)
- Vollpipetten (20, 25, 40, 50, 100 ml)
- Polyethylenflaschen 5 und 10 l (für Abfälle)
- Transferpettor 1,0 - 5,0 ml
- Dispenser-Handgerät 0,2 - 5 ml
- Dispenserflasche Braunglas 500 ml
- Säurekappenflasche Braunglas 1000 ml

2.3 Chemikalien

Merck Nr.		
4419	Quecksilber (II) chlorid	p.a.
4936	Kaliumchlorid	p.a
7601	Pararosanilin (Base)	p.a
1990	1-Butanol.	p.a.
9970	Salzsäure 1 mol/l (Titrisol)	p.a.
573	ortho-Phosphorsäure 85 %	p.a.
9910	Jodlösung 0,05 mol J_2/l (0,1 n Lösung) (Titrisol)	
1252	Stärke, löslich	p.a.
6528.	Natriumdisulfit $Na_2S_2O_5$ (trocken)	p.a.
4003	Formaldehydlösung 37 %	p.a.
103	Amidoschwefelsäure	p.a.
1425	Aceton	p.a

3. Lösungen und Ansätze

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein (p.a.). Die Lösungen und Ansätze sind grundsätzlich mit frisch deionisiertem Wasser (Leitfähigkeit < 1µS/cm) zu bereiten.

1. Absorptionslösung 0,005 Mol/l (TCM):
   2,715 g Quecksilber(II)chlorid und 1,491g Kaliumchlorid werden im Meßkolben in 2000 ml deionisiertem Wasser gelöst;
   (Stoffmengenkonzentration: $HgCl_2$ = 0,005 Mol/l; KCl = 0,01 Mol/l).
   Die Lösung ist 4 bis 8 Wochen haltbar. Sollte sich ein Niederschlag bilden, ist die Lösung zu verwerfen (Sonderabfall!).

   Achtung! Die Lösung ist stark giftig. Hautkontakt vermeiden. Bei Berührung sofort mit Wasser abspülen. Alle Quecksilber(II)chlorid haltigen Abfälle in einer Polyethylenflasche sammeln und als Sonderabfall entsorgen.

2. Pararosanilin Stammlösung 0,2 %:
   100 ml 1-Butanol und 100 ml 1n-Salzsäure werden in einem 500 ml Scheidetrichter kräftig geschüttelt. Danach werden die wäßrige und die organische (obere) Phase in getrennte Bechergläser abgelassen und zur weiteren Verwendung bereitgestellt.
   100 mg Pararosanilin werden in ein kleines Becherglas eingewogen und in 40 ml der ausgeschüttelten Salzsäure (untere Phase des vorangegangenen Arbeitsganges) gelöst. Nachdem der Farbstoff vollständig gelöst ist, wird die Lösung in den Scheidetrichter überführt, 50 ml Butanol zugegeben und kräftig ca. 1 Minute geschüttelt. Die Verunreinigungen des Pararosanilin gehen dabei in die organische Phase über (Violettfärbung). Es werden wieder beide Phasen getrennt und die organische Phase verworfen (Sonderabfall).
   Der Vorgang wird jeweils mit 20, 10, 10 und 10 ml Butanol wiederholt.
   Nach der letzten Extraktion wird die saure Phase über ein Faltenfilter in einen 50 ml Meßkolben filtriert und auf 50 ml mit 1n-Salzsäure (aus dem 1. Arbeitsschritt) aufgefüllt.
   Achtung: Die hier beschriebenen Trennungen und Überführungen müssen quantitativ erfolgen.
   Die Pararosanilin-Stammlösung ist bei Aufbewahrung im Kühlschrank (dunkel) 4 - 5 Wochen haltbar.

3. Pararosanilin-Reagenzlösung:
   8 ml der Pararosanilin-Stammlösung werden in einen 100 ml Meßkolben pipettiert und nach Zugabe von 10 ml Phosphorsäure 85% mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Diese Lösung ist gelb-rot gefärbt.
   Die Pararosanilin-Reagenzlösung ist für jede Analyse frisch anzusetzen.

4. Amidoschwefelsäure 0,6 %:
   0,6 g Amidoschwefelsäure werden in einen 100 ml Meßkolben überführt und mit deionisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt.
   Die Lösung ist bei Bedarf frisch herzustellen.

5. Formaldehydlösung 0,2 %:
   1,08 ml 37 %ige Formaldehydlösung werden in einen 200 ml Meßkolben pipettiert und mit deionisiertem Wasser auf 200 ml aufgefüllt.
   Die Lösung wird am Tag der Analyse frisch angesetzt.

6. Stärkelösung 0,5 %:
   0,5 g lösliche Stärke werden mit 100 ml deionisiertem Wasser gemischt, unter Rühren zum Kochen gebracht und bis zur Verwendung abgekühlt.
   Diese Lösung wird für jede Kalibrierung frisch angesetzt.

7. Jodlösung 0,01 n:
   Durch Lösen einer Ampulle 0,05 mol J_2/l mit deionisiertem Wasser in einem 1000 ml Meßkolben wird zunächst eine 0,1n Jodlösung hergestellt. 100 ml der 0,1n Jodlösung werden in einem 1000 ml Meßkolben mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. 1 ml dieser 0,01 n Jodlösung entsprechen 320 µg SO_2. Die 0,1 n Jodlösung ist bei Aufbewahrung in einer Säurekappenflasche im Kühlschrank ca. 4 Wochen haltbar.

8. Natriumdisulfit-Stammeichlösung:
148,4 mg Natriumdisulfit $Na_2S_2O_5$ werden eingewogen und in 500 ml deionisiertem Wasser im Meßkolben gelöst. Diese Lösung enthält ein Äquivalent von etwa 200 µg SO_2 /ml.
Die Lösung ist nicht haltbar und muß immer frisch angesetzt werden.

9. Natriumdisulfit-Arbeitslösung:
Für die Kalibrierung der Absorptionslösung wird die Stammeichlösung unmittelbar nach Bestimmung des SO_2-Gehaltes mit Absorptionslösung 1 : 10 verdünnt.
10 ml Stammeichlösung werden in einen 100 ml Meßkolben pipettiert und mit Absorptionslösung auf 100 ml aufgefüllt.
Die Konzentration beträgt ca. 20 µg SO_2./ml
Mit dieser Lösung wird die unter 3.10.5 beschriebene Kalibrierung durchgeführt. Die genaue Konzentration wird anhand des durch Titration der Stammeichlösung ermittelten SO_2-Gehaltes errechnet.
Die Lösung ist frisch herzustellen.

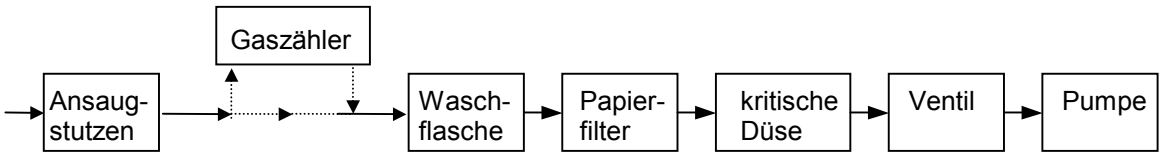
Reinigung der Geräte und Entsorgung der Quecksilber(II)chloridhaltigen Abfälle:
Für die Analyse und Kalibrierung sollten immer die gleichen Glasgeräte benutzt werden. Sie müssen für diese Verwendung reserviert bleiben und entsprechend gekennzeichnet sein.
Glasgeräte, die mit Pararosanilinlösung in Berührung gekommen sind, werden wie folgt gereinigt:
- Lösungen in Quecksilber(II)chlorid-Abfall-Behälter schütten
- sofort mit warmem Wasser spülen
- verdünnte Salzsäure oder Aceton einwirken lassen
- mehrfach mit warmem Wasser spülen
- mit deionisiertem Wasser nachspülen
- trocknen

Photometerküvetten in Spiritus/Wasser 1 : 1 aufbewahren; vor Benutzung mit deionisiertem Wasser spülen

4. Aufbau der Probenahmeapparatur

Die zu analysierende Meßluft wird durch einen schwach beheizten Ansaugstutzen angesaugt. Der Anschluß und die Pflege und Wartung des Ansaugstutzens erfolgen nach der Bedienungsanleitung "Luft-Probenentnahmesystem für UBA-Meßnetz " der Firma Riemer.
Die Zuleitung zu den Waschflaschen ist so kurz wie möglich zu halten und muß für die SO_2 - Bestimmung aus Teflon oder Glas bestehen.
Als Absorptionswaschflasche dient eine Doppelkugelwaschflasche mit G0-Fritte. Vor der Waschflasche ist eine lösbare Verbindung zur Kontrolle des Luftdurchsatzes mittels Gaszähler in die Leitung einzubringen Hinter der Waschflasche ist in die Leitung ein Papierfilter (Zigarettenfilter) einzulegen.

Zur Gewährleistung eines Luftdurchsatzes von ca. 1 m^3 pro Tag dient eine kritische Düse von 0,3 mm Durchmesser.
Gemäß dieser Festlegungen sind die Probenahmegeräte in der folgenden Reihenfolge anzuordnen:



5. Durchführung der Messung

5.1 Probenahme

20 ml der Absorptionslösung werden - mit einer Dispensette dosiert -in die Absorptionswaschflasche der Probenahmeapparatur gegeben.
Die Probenahmezeit beträgt 24 Stunden von 00:00 bis 24:00 Uhr MEZ. Um 00:00 Uhr des jeweiligen Tages erfolgt die Umschaltung auf die nächste Waschflasche. Der Wechsel wird über eine Wochenzeitschaltuhr gesteuert.

Das in 24 Stunden durchgesaugte Volumen wird durch eine Kontrollmessung mit dem Gaszähler bestimmt. Die Kontrollmessung dient gleichzeitig der Funktionskontrolle für die kritische Düse. Sie ist bis 12 Uhr am Probenahmetag vorzunehmen. Gemessen wird die Zeit für 1l Durchsatz. Der Luftdurchsatz muß ca. 0,7 l/min = 1 m^3/Tag betragen (siehe Pkt. 8). Bei der Probenahme am Wochenende sind für die jeweils zum Einsatz gelangenden Waschflaschen die Luftdurchsätze zugrunde zulegen, die bei der letzten Messung mit diesen Waschflaschen ermittelt wurden.

Direkte Lichteinwirkung auf die Waschflaschen ist zu vermeiden.

5.2 Probenvorbereitung zur Analyse

Die Probe wird aus der Waschflasche in einen 30 ml Meßkolben überführt (eingetrocknete Proben sind zu verwerfen). Die Waschflasche wird mit wenig deionisiertem Wasser nachgespült und das Spülwasser ebenfalls in den Meßkolben gegeben. Die Proben dürfen bis zur Analyse nicht mit Wasser aufgefüllt werden (Langzeitstabilität der Proben).

Die Proben können 14 Tage gesammelt und dann in einem Arbeitsgang analysiert werden. Bis zur Analyse sind die Proben im Kühlschrank bei 5 °C aufzubewahren.

5.3 Analytische Bestimmung

Die zu analysierenden Proben werden auf Raumtemperatur (ca. 20 °C) gebracht. Außerdem ist eine Blindprobe vorzubereiten: 20 ml Absorptionslösung in einen 30 ml Meßkolben füllen. Der weitere Analysengang ist folgender:

- 1 ml Amidoschwefelsäure zu den Proben und der Blindprobe geben, schütteln und 10 Minuten stehen lassen.
- 2ml Formaldehydlösung mit Dispenserhandgerät dosiert in die Proben und die Blindprobe geben, danach 5 ml Pararosanilinlösung zugeben und bis zur Eichmarke mit deionisiertem Wasser auffüllen, verschließen und schütteln.
- 30 Minuten (beginnend mit der Zugabe des Pararosanilin) im Dunkeln stehen lassen.
- Messung der Extinktion der Proben und der Blindprobe in 1 cm Küvetten bei einer Wellenlänge von 540nm (Photometer Nanocolor) bzw. 546nm (Photometer Eppendorf, Perkin-Elmer)) gegen deionisiertes Wasser als Bezugslösung.

> ***Anmerkung:*** Ist zu erwarten, daß die zu analysierende Probe in ihrer Konzentration über dem linearen Bereich der Eichkurve (>30 µg SO_2) liegt, muß die Probe vor dem Analysenansatz verdünnt werden. Es werden z.B. 10 ml der Probe in einen 25 ml Mischzylinder überführt, auf 20 ml mit Absorberlösung aufgefüllt und danach der Analysengang durchgeführt. Das Analysenergebnis ist in diesem Fall mit dem Faktor 2 zu multiplizieren.

5.4 Berechnung der SO2-Konzentration in der Probenluft:

Die Berechnung der Konzentration erfolgt nach der Formel:

$$K = \frac{E * F}{V}$$

K = SO_2-Konzentration der Luft in µg/m^3
E = Extinktion der Probe minus Blindwert
F = Kalibrierfaktor in µg
V = Betriebsvolumen in m^3

Die Konzentrationswerte sind in µg/m^3 auf eine Nachkommastelle genau anzugeben.

6. Kalibrierung

6.1 Durchführung der Kalibrierung

Der genaue SO_2-Gehalt der Natriumdisulfit-Stammeichlösung, der bei etwa 200 µg SO_2 / ml liegt, wird wie folgt bestimmt:

- 25 ml Natriumdisulfit-Stammeichlösung werden in einen 100 ml Erlenmeyerkolben

pipettiert und nach Zugabe von 1 ml Stärkelösung mit der 0,01 n Jodlösung bis zum Farbumschlag nach blau titriert (Verbrauch ca. 15 ml).
- Die Titration wird mit 5 Parallelproben durchgeführt. Aus den Ergebnissen wird der Mittelwert gebildet. 1 ml Jodlösung entsprechen 320 µg SO_2.

$$\text{- Berechnung:} \quad \mu g/ml\ SO_2 = \frac{V * 320}{25}$$

V = Mittelwert des Verbrauchs an Jodlösung in ml

Der SO_2 -Gehalt der Natriumdisulfit-Arbeitslösung beträgt 1/10 des für die Natriumdisulfit-Stammeichlösung bestimmten Gehaltes.
Von der Natriumdisulfit-Arbeitslösung werden ; 0 ; 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,8 ; 1,3 ; 1,5 ml entsprechend ca. 0 ; 2 ; 6 ; 10 ; 16 ; 26 ; 30 µg SO_2 pro Kalibrierprobe in 30 ml Meßkolben pipettiert, jeweils 20 ml Absorptionslösung zugegeben und entsprechend dem Analysengang für Proben (siehe Pkt. 5.3) behandelt.
Die Extinktion wird gegen deionisiertes Wasser als Bezugslösung gemessen. Der Blindwert darf nicht mehr als 0,1 Extinktionseinheiten betragen.
Die Kalibrierung der Absorptionslösung ist 3 mal pro Jahr vorzunehmen.
Jeder neue Ansatz von Absorptionslösung ist mit 2 Standard-SO_2-Konzentrationen zu überprüfen.

6.2 Berechnung des Kalibrierfaktors

Die Extinktionswerte sind nach Abzug des Blindwertes (Extinktion der Absorptionslösung ohne Natriumdisulfit-Arbeitslösung) als Ordinate gegen die wahren SO_2-Gehalte in µg aufzutragen und daraus die Eichkurve zu zeichnen. Alternativ kann mit einem Taschenrechner oder Rechnerprogramm die lineare Regression berechnet werden. Man erhält den Korrelationsfaktor und die Steigung der Eichgeraden.

Aus der Eichgeraden ist der Kalibrierfaktor als Reziprok der Steigung zu berechnen. Der Kalibrierfaktor ist für einen Konzentrationsbereich bis zu 30 µg SO_2 zu ermitteln. (Die Eichgerade ist nur bis ca. 30 µg SO_2/Probe linear).

7. Verfahrenskenngrößen

Die Nachweisgrenze des Verfahrens liegt bei 0,2 µg SO_2/Probe, d.h. bei einem Luftdurchsatz von 1 m^3 beträgt sie 0,2 µg SO_2/m^3.
Bei Konzentrationswerten < Nachweisgrenze ist als Konzentration der Wert der halben Nachweisgrenze (0,1 µg/m^3) anzugeben.

8. Laborinterne Qualitätssicherung

Jeder neue Ansatz von Absorptionslösung ist mit 2 Standardkonzentrationen von Natriumdisulfitlösung zu prüfen.

Wird bei der Gasflußmessung eine größere Abweichung vom vorgeschriebenen Luftdurchsatz festgestellt (1 m^3 /Tag, Toleranzgrenzen: 0,95 -1,05), so sind die Pumpe und die Düse zu kontrollieren. Nach der Reparatur ist der Luftdurchsatz neu zu messen und das für die Bestimmung der SO_2-Konzentration zugrundeliegende Betriebsvolumen V zu korrigieren.
Die Proben sind zu verwerfen, wenn der Luftdurchsatz Abweichungen größer als ± 10% von 1 m^3 /d aufweist.

In regelmäßigen Abständen, jedoch mindestens monatlich, sind die ermittelten SO_2-Konzentrationen mit den Ergebnissen der kontinuierlichen Messung zu vergleichen. (graphischer Vergleich des Monatsganges der Konzentrationen beider Messungen). Bei größeren Abweichungen im Monatsgang (keine Parallelität der Kurvenverläufe) sind die Ursachen möglicher Fehlmessungen in beiden Meßsystemen zu ermitteln und bei festgestellten Fehlern die Meßwerte zu verwerfen.

9. Ringversuche

Die Meßstellen werden in die jährlich durchzuführenden EMEP-Ringanalysen einbezogen.

10. Datenbehandlung

Im Laborbuch werden von jeder Analyse folgende Daten erfaßt:
- Datum der Probenahme, Durchflußmenge, Extinktionswerte der Probe und Blindprobe, berechnete Konzentration.

Darüber hinaus werden das jeweilige Datum der Lösungsansätze und die Kalibrierdaten dokumentiert:
- Datum, Werte der Titration der Natriumdisulfit-Stammlösung (Einzelwerte und Mittelwert des Verbrauches, berechnete Konzentration), Extinktionswerte der Kalibrierlösungen und der Blindprobe, ermittelter Kalibrierfaktor.

11. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung

- Die hinter den Waschflaschen eingelegten Papierfilter sind regelmäßig zu wechseln, mindestens jedoch 1mal in 3 Monaten.

- Bei Verunreinigung in den Fritten der Waschflaschen sind diese durch Rückspülen mit einer Wasserstrahlpumpe zu reinigen.
-Treten größere Abweichungen vom vorgeschriebenen Luftdurchsatz auf (siehe Pkt. 8), sind die kritische Düse und die Vakuumpumpe zu kontrollieren und der Fehler zu beseitigen.

12. Literatur

1. West und Gaeke, Anal. Chemistry 28, (1956) 1816 ff
2. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5, Richtlinie 2451, Blatt 3 (Sep.1996)
3. Luft-Probenahmesystem für das UBA-Meßnetz, Herstellerinformation der Fa. Riemer, Hausen

Verfasser	Stand	Freigabe durch	Unterschrift	Datum
Ch. Babenzien	Sept. 97	Dr. H. Werner		

3.11 Standardbetriebsanweisung für die Analyse von Stickstoffdioxid in der Luft nach dem Saltzman-Verfahren

1. Grundlagen des Analysenverfahrens

Die zu analysierende Luft wird durch eine mit Reaktionslösung gefüllte Frittenwaschflasche geleitet. Die Intensität des bei Anwesenheit von NO_2 gebildeten roten Azofarbstoffes in der Absorptionslösung wird photometrisch bestimmt und ist ein Maß für den NO_2-Gehalt der Probenluft.

2. Geräte und Chemikalien

2.1 Geräte für die Probenahme

- Doppelkugelwaschflaschen mit Fritte G 0
- Vakuum-Membranpumpe
- Kritische Düsen 0,3 mm Bohrung in Halterung (ca. 1 m^3 Durchsatz/Tag)
- Kontrollgasuhr (Fabr. Elster, nasse Bauart, Größe 00)
- Dispensette 50 ml mit Dispenserflasche 2000 ml Braunglas (für Absorberlösung)
- 4 Piacrylrohre für Blaugel, ca. 4 cm Durchmesser und 60 cm Länge
- Wochenzeitschaltuhr mit Umschaltventilen zur Mehrfachbeprobung

2.2 Geräte für die Analyse und Kalibrierung

- Photometer mit Filter 540nm (Nanocolor) bzw. 546nm (Eppendorf, Perkin Elmer)
- 2 Küvetten, 2 cm Schichtdicke
- Meßkolben (50, 100, 1000, 2000 ml)
- Vollpipetten (10, 20, 50, 100 ml)
- Meßpipetten (1, 2, 3 ml)
- Mikroliterpipetten (100, 200, 500, 1000 µl)
- Exsikkator
- Enghalsflaschen Braunglas (100, 1000 ml)

2.3 Chemikalien

Merck Nr.		
6860	Sulfanilsäure	p.a.
6237	N-(1-Naphthyl)-ethylendiamindihydrochlorid	p.a.
6325	Essigsäure 100% (Eisessig)	p.a.
6549	Natriumnitrit $NaNO_2$	p.a.
9042	Blaugel	
6839	Natronkalk	p.a.

3. Lösungen und Ansätze

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein (p.a.).
Lösungen und Ansätze werden grundsätzlich mit frisch deionisiertem Wasser (Leitfähigkeit < 1 µS/cm) bereitet.

3.1 Absorptionslösung

- Lösung I:
  0,250 g N-(1-Naphthyl)-ethylendiamindihydrochlorid werden im Meßkolben auf 100 ml mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Diese Lösung wird in eine braune Flasche geben und im Kühlschrank für die weitere Verwendung aufbewahrt.

- Lösung II - (Absoptionslösung):
  10 g Sulfanilsäure, 100 ml Essigsäure 100 % und 40 ml Lösung I werden im Meßkolben auf 2000 ml mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Die Lösung wird in einer brauner Flasche im Kühlschrank aufbewahrt. Sie ist unter diesen Bedingungen ca 6 Wochen haltbar. Bei Verfärbung der Lösung ist diese zu verwerfen.

3.2 Eichlösungen

- Stammeichlösung:
  0,1500 g Natriumnitrit werden im Meßkolben auf 1000 ml mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Diese Lösung wird in einer dunklen Flasche im Kühlschrank aufbewahrt.

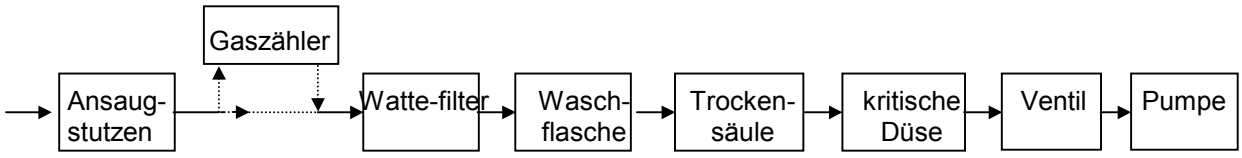
- Eichlösung A :
  10 ml Stammeichlösung werden im Meßkolben mit deionisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung entspricht 10 µg NO_2.

- Eichlösung B:
  10 ml Lösung A sind im Meßkolben auf 100 ml mit deionisiertem Wasser aufzufüllen. 1 ml dieser Lösung entspricht 1 µg NO_2.

Die Lösungen A und B sind für jede Kalibrierung frisch herzustellen.

4. Aufbau der Probenahmeapparatur

Die zu analysierende Meßluft wird durch einen schwach beheizten Ansaugstutzen angesaugt. Der Anschluß und die Pflege und Wartung des Ansaugstutzens erfolgen nach der Bedienungsanleitung "Luft- Probenahmesystem für UBA-Meßnetz" der Firma Riemer.
Die Zuleitung zu den Waschflaschen ist so kurz wie möglich zu halten und darf nur aus Glas, PVC oder Polypropylen bestehen.
Als Absorptionswaschflasche dient eine Doppelkugelwaschflasche mit G0-Fritte.
Der Waschflasche ist ein Wattefilter vorzuschalten. Außerdem ist zur Kontrolle des Luftdurchsatzes mittels Gaszähler vor der Waschflasche eine lösbare Verbindung in die Leitung einzubringen.
Hinter den Waschflaschen ist die Luft zum Schutz der Vakuumpumpe vor Essigsäuredämpfen über Trockensäulen mit Blaugel und Natronkalk zu leiten.
Zur Gewährleistung eines Luftdurchsatzes von ca. 1 m^3 pro Tag dient eine kritische Düse von 0,3 mm Durchmesser.
Gemäß dieser Festlegungen sind die Probenahmegeräte in der folgenden Reihenfolge anzuordnen:



5. Durchführung der Messung

5.1 Probenahme

Die Absorptionslösung ist nach Entnahme aus dem Kühlschrank auf Zimmertemperatur zu temperieren.
50 ml Absorptionslösung werden - mit einer Dispensette dosiert - in die Frittenwaschflasche der Probenahmeapparatur gefüllt.
Die Probenahmezeit beträgt 24 Stunden von 00:00 bis 24:00 Uhr MEZ. Um 0:00 Uhr des jeweiligen Tages erfolgt die Umschaltung auf die nächste Waschflasche. Der Wechsel wird durch eine Wochenzeitschaltuhr gesteuert.

Das in 24 Stunden durchgesaugte Luftvolumen wird durch eine Kontrollmessung mit dem Gaszähler bestimmt. Diese Messung dient gleichzeitig der Funktionskontrolle für die kritische Düse. Gemessen wird mit der Stoppuhr die Zeit für 1l Durchsatz. (Der Luftdurchsatz soll ca. 0,7 l/min = 1 m^3/Tag betragen, siehe Pkt.8). Die Kontrollmessung hat bis 12 Uhr am Probenahmetag zu erfolgen. Bei der Probenahme am Wochenende sind für die jeweils zum Einsatz gelangenden Waschflaschen die Luftdurchsätze zugrunde zulegen, die bei der letzten Messung mit diesen Waschflaschen ermittelt wurden.

Direkte Lichteinwirkung auf die Waschflaschen ist zu vermeiden.

5.2 Probenvorbereitung zur Analyse

Die Probe ist unmittelbar nach der Entnahme aus der Waschflasche zu analysieren. Sie wird in einen 50 ml Meßkolben überführt. Anschließend wird die Waschflasche mit wenig deionisiertem Wasser gespült und das Spülwasser ebenfalls in den Meßkolben gegeben.
Zum Ausgleich der während der Probenahme verdunsteten Absorptionslösung wird die Probe auf 50 ml mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Die Probe ist vor der photometrischen Analyse 30 Minuten im Dunkeln aufzubewahren.

5.3 Analytische Bestimmung

Die Messung der Extinktion der Probe erfolgt in einer 2cm-Küvette bei einer Wellenlänge von 540nm (Photometer Nanocolor) bzw. 546 nm (Photometer Eppendorf, Perkin-Elmer). Vor jeder Messung ist zunächst mit einer mit Bezugslösung (blanke Absorptionslösung) gefüllten Küvette ein Nullpunktabgleich vorzunehmen.

5.4 Berechnung der NO_2-Konzentration in der Probenluft

Die Berechnung erfolgt nach folgender Formel:

$$K = \frac{E * F}{V}$$

K = NO_2-Konzentration in der Probenluft in µg/m^3
E = Extinktionswert der Probe
F = Kalibrierfaktor in µg
V = Betriebsvolumen in m^3

Die Konzentrationswerte sind in µg/m^3 auf eine Nachkommastelle genau anzugeben.

6. Kalibrierung

6.1 Durchführung der Kalibrierung

Die in der folgenden Tabelle angegebenen Mengen der Eichlösung A bzw. Eichlösung B werden in 50 ml Meßkolben pipettiert und mit Absorptionslösung auf 50 ml aufgefüllt.

Eichproben-Nr.	Eichlösung (ml)		NO_2 - Gehalt (µg)
	A 10 µg NO_2 / ml	B 1 µg NO_2 / ml	
1	-	0	0
2	-	0,5	0,5
3	-	1,0	1,0
4	0,3	-	3,0
5	0,5	-	5,0
6	1,0	-	10,0
7	2,0	-	20,0
8	3,0	-	30,0

Der NO_2-Gehalt der Eichproben kann entsprechend der zu erwartenden NO_2-Konzentration in der Probenluft variiert werden.
Die Eichproben sind vor der Messung mit dem Photometer 30 Minuten im Dunkeln aufzubewahren.
Die Messung der Extinktion erfolgt nach Nullpunktabgleich mit Bezugslösung (blanke Absorptionslösung).

Die Kalibrierung ist 3 mal pro Jahr vorzunehmen.

6.2 Berechnung des Kalibrierfaktors

Die Eichkurve ist zu zeichnen (Extinktionswerte als Ordinate gegen die NO_2-Gehalte in µg auftragen) und ihre Steigung zu ermitteln.
Alternativ kann mit einem Taschenrechner oder Rechnerprogramm die Regression berechnet werden. Man erhält den Korrelationsfaktor und die Steigung der Geraden.

Der Kalibrierfaktor ergibt sich als Reziprok der Steigung. Er ist für einen Konzentrationsbereich bis 30 µg NO_2 zu ermitteln. (Die Eichgerade ist nur bis ca. 30 µg NO_2 linear).

7. Verfahrenskenngrößen

Die Nachweisgrenze des Verfahrens liegt bei 0,4 µg NO_2/Probe - bei einem Luftdurchsatz von 1 m^3 also bei 0,4 µg NO_2/m^3.
Bei Konzentrationswerten ≤ Nachweisgrenze ist als Konzentration der Wert der halben Nachweisgrenze (0,2 µg/m^3) anzugeben.

8. Laborinterne Qualitätssicherung

Jeder neue Ansatz von Absorptionslösung ist mit zwei Standard-NO_2-Konzentrationen (Zugabe definierter Eichlösung nach Tabelle S. 5 und photometrischer Bestimmung der Konzentration) zu überprüfen (siehe Pkt. 5.3.).

Wird bei einer Gasflußmessung eine größere Abweichung vom vorgeschriebenen Luftdurchsatz festgestellt (1 m^3/Tag, Toleranzgrenzen: 0,95 - 1,05), sind die Pumpe und die Düse zu kontrollieren. Nach der Reparatur ist der Luftdurchsatz neu zu messen und das für die Bestimmung der NO_2-Konzentration zugrundeliegende Betriebsvolumen V zu korrigieren.
Die Proben sind zu verwerfen, wenn der Luftdurchsatz Abweichungen größer als ±10% von 1m^3/d aufweist.

In regelmäßigen Abständen, jedoch mindestens 1mal monatlich, sind die ermittelten NO_2-Konzentrationen mit den Ergebnissen der kontinuierlichen Messung zu vergleichen (graphischer Vergleich des Monatsganges der Konzentrationen beider Messungen). Bei größeren Abweichungen im Monatsgang (keine Parallelität der Kurvenverläufe) sind die Ursachen möglicher Fehlmessungen in beiden Meßsystemen zu ermitteln und bei festgestellten Fehlern die Meßwerte zu verwerfen.

9. Ringversuche

Die Meßstellen werden in die jährlich durchzuführenden EMEP-Ringanalysen einbezogen.

10. Datenbehandlung

Im Laborbuch sind von jeder Analyse folgende Daten zu erfassen:
-Datum der Probenahme, Durchflußmenge, Extinktionswerte der Probe, berechnete Konzentration.

Darüber hinaus sind das jeweilige Datum der Lösungsansätze und die Kalibrierdaten zu dokumentieren:
-Datum, Extinktionswerte der Kalibrierlösungen, ermittelter Kalibrierfaktor

11. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung

- Die vor den Waschflaschen eingelegten Wattefilter sind mindestens 1 mal vierteljährlich zu wechseln..
- Bei Verunreinigung der Fritten in den Waschflaschen sind diese durch Rückspülen mit einer Wasserstrahlpumpe zu reinigen.
- Treten größere Abweichungen vom vorgesehenen Luftdurchsatz (1 m^3/Tag) auf (siehe Pkt. 8), sind die kritische Düse und die Vakuumpumpe zu kontrollieren.

12. Literatur

1. Saltzman, B. E., Anal. Chemistry **26** (1954), 1949ff
2. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Bd. 5: Richtlinie 2453, Bl. 1 (Okt. 1990)
3. Probenahmesystem für das UBA-Meßnetz, Herstellerinformation der Fa. Riemer, Hausen

Verfasser	Stand	Freigabe durch	Unterschrift	Datum
S. Strobel	Mai 03	Dr. H. Werner		

3.12 Standardbetriebsanweisung für die Analyse von NO_2 mit der Fließ-Injektions-Analyse (FIA) nach Probenahme mit imprägnierten Fritten

1. Grundlagen des Analysenverfahrens

Die auf ihren Gehalt an NO_2 zu analysierende Luft wird mit einer niedrigen Durchflussrate (0,5l/min) durch ein mit Natriumjodid und Natriumhydroxid imprägniertes Glassinterfilter (Fritte) gesaugt. NO_2 wird durch das Jodid zu Nitrit reduziert und so im Filter absorbiert. Nach der Probenahme wird das Nitrit aus dem Filter eluiert und anschließend der Nitrit-Stickstoff mit der Fließ-Injektions-Analyse (FIA) bestimmt.

Das Eluat wird in den kontinuierlich fließenden Trägerstrom (Matrixlösung) injiziert und beim Transport mit der Nitrit-Reagenzlösung vermischt. Das in der Probe enthaltene Nitrit bildet mit dem in der Reagenzlösung vorhandenen Sulfanilamid eine Diazoverbindung, die mit NEDA einen roten Azofarbstoff bildet. Die Farbintensität wird durch Extinktionsmessung bei 546 nm bestimmt. Der Detektorstrom ist ein Maß für die Nitritkonzentration, aus der die NO_2 –Konzentration der ursprünglichen Luftprobe berechnet wird.

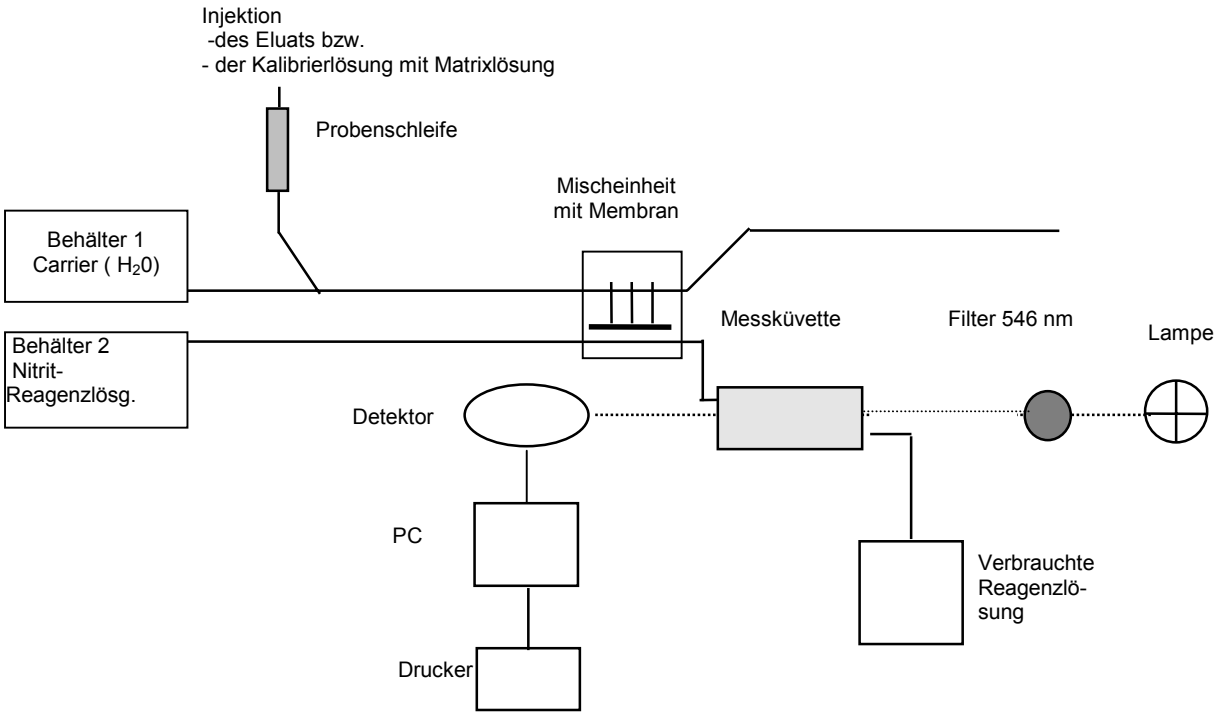


Abb. 1 Schematischer Aufbau des Fließ-Injektionsanalysators (FIA)

2. Geräte und Chemikalien

2.1 Geräte

- Probensammler MicroPNS
- Fließ-Injektionsanalysator FIA-LAB II
- Rechner zur Steuerung, Überwachung und Auswertung
- Drucker
- Psionworkabout zur Erfassung der Transponderfritten
- Nullluftanlage mit Nullgasreinigung
- Trockenschrank
- Schüttelapparat GFL Typ 3017
- Magnetrührer und Fische
- Analysenwaage
- Oberschalenwaage
- Exsikkator
- Wasserstrahlpumpe
- Celluloseacetat-Membranfilteraufsätze
- Glasfritten mit festverbundenen Transpondern und Silikonstopfen
- Fritten- und Probenständer
- Probengefäße 4, 8 und 12 ml zur Aufnahme der Probe auf dem Probenteller
- Transferpetten, 1 ml, 2 ml, 5 ml
- Finnpipette 10 ml
- Multipipette plus
- Messkolben 100 ml, 500 ml, 1000 ml
- Braunglasflaschen
- 125ml Fläschchen aus LDPE

2.2 Chemikalien

Merck-Nr.	Bezeichnung	Bemerkungen
1.11799	Sulfanilamid p.a.	
1.06237	N-(1Naphthyl)ethylendiamin-dihydrochlorid (NEDA*2HCl) p.a.	
1.00573	Phosphorsäure 85%ig p.a.	
1.06495	Natriumhydroxid p.a.	
1.06549	Natriumnitrit p.a.	getrocknet 4h. bei 110°C
1.06523	Natriumjodid p.a.	
1.06392	Natriumcarbonat p.a.	
1.08379	Triethanolamin p.a.	
1.00983	Ethanol absolut p.a.	

3. Lösungen und Ansätze

Für die Herstellung der Lösungen ist stets deionisiertes und entgastes Wasser mit einer Leitfähigkeit < 1 µS/cm zu verwenden.

3.1 Imprägnierlösung

9 g Natriumjodid werden in ein 125ml fassendes PE-Fläschchen eingewogen. Auf der Oberschalenwaage werden 90 g (entspricht 114 ml) Ethanol und 1 g Natriumhydroxid dazugewogen (separat auf einem Wägeschiffchen aus PE, Nachkommastellen müssen nicht gleich Null sein) und der gesamte Ansatz mit dem Magnetrührer aufgelöst.(Achtung: kein Glas verwenden, da die Natriumlauge glasätzend ist.) Die Lösung muss nicht kühl aufbewahrt werden. Die Haltbarkeit beträgt mehrere Wochen, jedoch ist die Imprägnierlösung für jede Charge (Probenserie) neu anzusetzen. Die Lösung wird auf ihren N-Gehalt geprüft, indem man 4 ml Wasser mit 0,5 ml Imprägnierlösung mischt und anschließend wie die Proben analysiert. Die Imprägnierlösung darf nicht mehr als 0,005µg N/ml enthalten.

3.2 Eluierlösung

0,149 g Triethanolamin werden in einem 1000 ml Messkolben in 1l deionisiertem Wasser gelöst. Da es sich um eine zähflüssige Substanz handelt, ist das Abwiegen nur ungefähr möglich. Die benötigte Menge entspricht in etwa einem Tropfen und kann mit einer Genauigkeit der dritten Kommastelle auf einer Analysenwaage bestimmt werden. Die Lösung ist mehrere Wochen ohne Kühlung haltbar.

3.3 Matrixlösung

In einem 1000 ml Messkolben werden ca. 700 ml Wasser vorgelegt. Nacheinander werden 98 g Natriumjodid, 14,6 g Natriumcarbonat und 1,49 g Triethanolamin (Oberschalenwaage) eingewogen und gelöst. Nach vollständiger Auflösung ist deionisiertes Wasser bis zur Eichmarke aufzufüllen. Die Lösung ist bei Raumtemperatur ca. 2 Wochen haltbar.

3.4 Nitrit-Reagenzlösung

In einem 500 ml Messkolben werden ca. 300 ml Wasser vorgelegt und 7,4 g der 85%igen Phosphorsäure, 4,5 g Sulfanilamid und 0,115 g NEDA eingewogen, dazugegeben und mit Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Da sich Sulfanilamid nur sehr langsam löst, ist der Inhalt des Messkolbens mit einem Magnetrührer zu rühren bis die Lösung klar ist. Die Aufbewahrung erfolgt in einer Braunglasflasche bei Raumtemperatur. Die Haltbarkeit beträgt ca. 1 Woche.
Der Nitritblindwert wird kontrolliert, indem man 50ml Wasser mit 1 ml Reagenz versetzt. Dabei darf keine Rosafärbung auftreten.

3.5 Nitrit-Carrier

Als Nitrit-Carrier wird deionisiertes Wasser verwendet.

3.6 Standardlösungen

3.6.1 Standard I (1000mg N/l)

In einem 500 ml Messkolben werden ca. 400 ml Wasser vorgelegt, 2,463 g Natriumnitrit (4h bei 110°C getrocknet) eingewogen und mit deionisiertem Wasser bis ur Eichmarke aufgefüllt. Aufbewahrung im Kühlschrank, Haltbarkeit ca. 3 Monate

3.6.2 Standard II (100 mg N/l)

10 ml Standard I werden ein einen 100 ml Messkolben pipettiert und mit deionisiertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Aufbewahrung im Kühlschrank, Haltbarkeit ca. 3 Monate.

3.6.3 Standard III (10mg N/l)

10 ml Standard II werden in einem 100 ml Messkolben pipettiert und mit deionisiertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Aufbewahrung im Kühlschrank, Haltbarkeit ca.1 Woche.

3.6.4 Standard IV (1 mg N/l)

In einem 100 ml Messkolben werden 10 ml Standard III pipettiert und mit Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Aufbewahrung im Kühlschrank, Haltbarkeit ca. 1 Tag

3.7 Kalibrierlösungen.

Kalibrier-lösung	Ansatz	Gehalt N mg/l	Methode 514 Messbereich 0,02– 0,5 mg	Methode 515 Messbereich 0,1 – 5 mg
1	5 ml Standard II + 10 ml Matrix in 100ml Kolben mit Wasser aufgefüllt	5,000		x
2	2 ml Standard II + 10 ml Matrix in 100ml Kolben mit Wasser aufgefüllt	2,000		X Kontrollprobe 1
3	5 ml Standard III + 10 ml Matrix in 100ml Kolben mit Wasser aufgefüllt	0,500	X Kontrollprobe 1	**X**
4	2 ml Standard III + 10 ml Matrix in 100ml Kolben mit Wasser aufgefüllt	0,200	**X**	X Kontrollprobe 2
5	1 ml Standard III + 10 ml Matrix in 100ml Kolben mit Wasser aufgefüllt	0,100		**X**
6	5 ml Standard IV + 10 ml Matrix in 100ml Kolben mit Wasser aufgefüllt	0,050	X Kontrollprobe 2	
7	2 ml Standard IV + 10 ml Matrix in 100ml Kolben mit Wasser aufgefüllt	0,020	**X**	

Durch Zugabe von Matrixlösung wird in den Kalibrierlösungen bezüglich der Konzentrationen von Natriumjodid und Triethanolamid ein vergleichbarer Spiegel erreicht, wie er in den Proben durch Imprägnier- und Eluierlösung gegeben ist.

3.8 Nitrit-Reinigungslösung

In einem 500 ml Messkolben werden ca. 250 ml Wasser vorgelegt, 16 g Natriumhydroxid auf einer Oberschalenwaage eingewogen, gelöst und mit Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt.

4. Vorbereitung zu Probenahme

4.1 Reinigung der Fritten

Gebrauchte Fritten werden durch 2maliges Spülen mit dest. Wasser gereinigt, dann mit Alkohol angetrocknet und anschließend mit Luft trocken geblasen. Sollten die Fritten nach dieser Behandlung noch nicht trocken sein, werden sie ca. 60 min im Trockenofen bei ca. 80 Grad getrocknet.

4.2 Imprägnieren der Fritten

Die sauberen Fritten werden unten mit einem Silikonstopfen verschlossen und mit dem Transponder nach oben in einen Ständer gestellt. Mit dem Handdispenser werden 0,5 ml Imprägnierlösung dazugegeben, die unteren Silikonstopfen wieder entfernt und 15 min. mit etwa 0,5l/min mit Nullluft getrocknet. Nach dem Trocknen werden die Fritten oben und unten mit Siliconpfropfen verschlossen und bis zum Gebrauch oder Versand in Kühlschrank aufbewahrt. Es sind immer so viele Fritten zu imprägnieren, dass sie für eine 14-tägige Probenserie ausreichen.

4.3 Lagerung und Versand

Die imprägnierten Fritten müssen bis zum Gebrauch im Kühlschrank aufbewahrt werden. Der Versand (15 Fritten für eine 14-tägige Probenserie) erfolgt in den dafür vorgesehenen Transportkoffern. Pro Charge ist eine imprägnierte Fritte als Blindprobe mitzuschicken..

5. Probenahme

Die Probenahme wird mit dem Probenahmesystem „MicroPNS“ der Firma Umwelttechnik MCZ durchgeführt. Das Probenahmesystem dient zur Sammlung von Gasen oder staubförmigen Partikeln auf geeigneten Filtern oder Fritten, die mit einer Lösung benetzt sind.
Der Probensammler ist eine modulares System und kann für verschiedene Zwecke umgebaut, ergänzt oder erweitert werden (siehe /2/)

5.1 Aufbau und Funktionsweise der Probenahmeapparatur

Mit dem Probenahmesystem kann man wahlweise ein bestimmtes Volumen oder - über einen definierten Zeitraum - eine gasförmige Probe sammeln. Für die Probensammlung ist eine Pumpe im Gehäuse des Systems integriert. Die Regulierung des Gasstromes (0,5l/min) erfolgt mittels Massenflussregler, der von dem im Gerät integrierten Rechner gesteuert wird. Für die Steuerung einer Probenahme kann man wahlweise die Startzeit, den Sollfluss und das Endvolumen bzw. die Sammeldauer vorwählen. Alle Eingaben zur Steuerung erfolgen über die frontseitige Tastatur. Die Menüführung ist selbsterklärend und in der Anleitung des MicroPNS beschrieben.

Während des Probenlaufes wird man über das Display ständig über die aktuelle Zeit, den Istfluss, das Vakuum und die aktuellen Betriebszustände informiert. Fehler- und Störungsmeldungen werden im Klartext auf dem Display angezeigt.

Die Daten der Probenahme (Start-/Endzeit, Vakuum, Probennummer und Fehlermeldungen) werden in einem Speicher abgelegt und können zu einem späteren Zeitpunkt angezeigt werden. Dieser Speicher erfasst die Daten von bis zu 64 Probenahmen.

5.2 Inbetriebnahme

Für die Inbetriebnahme des Probenahmegerätes wird der Probenahmeanschluss über einen Teflonschlauch mit dem Ansaugstutzen für Gase verbunden. Bei Bedarf kann das Abgas (der Abgasschlauchanschluss befindet sich gemeinsam mit dem Probenahmeanschluss an der Rückseite des Gerätes) über einen Schlauch in einen Abzug oder ins Freie geleitet werden.

Die Vorbereitung und der Start des Mikro-PNS-Gerätes sind in der Geräteanleitung /2/ beschrieben.

Beim Probenwechsel wird die ausgewählte Probenfritte und Probenhaube entspannt . Dadurch ist ein leichter Ab- und Aufzug der Probenhaube (Zylinder) möglich.

5.3 Übernahme der Probenahmedaten mittels Dockingstation und Transponder

An das Probenahmegerät MicroPNS ist ein Rechner vom Typ Psion 3a über eine Dockingstation angeschlossen. Die Verbindung erfolgt über eine serielle Schnittstelle. Der Psion-Rechner erlaubt mit der Software „Frittev“ das Übertragen von Daten aus dem MicroPNS zum Psion und damit die elektronische Beschriftung der fest mit den Fritten verbundenen Transponder (Bedienungsanleitung siehe /3/).

Die Transponder sind programmierbare elektronische Etiketten zur Kennzeichnung der Fritten und zur Übernahme der Probenahmedaten. Die zum Betrieb notwendige Energie wird vom Schreib/Lesegerät (oberer Teil des Psion) über induktive Kopplung zur Verfügung gestellt. Die Transponder sind gegenüber nasschemischen Reinigungsprozeduren resistent und wiederprogrammierbar. Das Beschreiben und Einlesen erfolgt kontaktlos.
Das Einlesen der Daten vom MicroPNS und Beschreiben der Transponder erfolgt gemäß Bedienungsanweisung des Psion /3/.

6. Analysendurchführung

6.1 Einlesen der Fritten

Die auf den Transpondern gespeicherten Frittenkennzeichnungs- und Probenahmedaten werden an der Messstelle für die zentrale Analytik von einem weiteren Psion mit der „Software Frittel“ eingelesen und in den Steuerungs- und Erfassungsrechner importiert. Der Rechner gehört zum FIA Gerät, das die Analytik durchführt. Die Daten werden auf einer zuvor im Rechner angelegten Datei für die Belegung des Probentellers abgelegt.

6.2 Eluieren der Fritten

Die belegten Fritten werden mit dem Transponder nach oben in einen Filterständer gestellt und der obere Silikonstopfen abgenommen. Danach werden in jedes Kölbchen genau 4 ml Eluierlösung mit dem Handdispenser gespritzt. Die Fritten werden wieder verschlossen, in eine Schüttelmaschine gesetzt und 20 min. bei 200 U/min geschüttelt.

6.3 Probenbestückung

In den unteren Teil des Frittenständers werden die 4 ml fassenden Probengefäße gestellt, der untere Silikonstopfen wird an den Fritten entfernt und die Fritten auf den oberen Teil des Ständers gesetzt. Danach wird auch der obere Silikonstopfen entfernt, damit das Eluat in die bereitgestellten Analysengefäße ablaufen kann. Der nicht von selbst ablaufende Rest muss mit einem Gummibällchen ausgeblasen werden. Die Probengefäße werden anschließend in einen Probenteller gesetzt und zur Analyse mit dem FIA-Lab II bereitgestellt.

6.4 Eingabe der Methode und Starten der Analyse

6.4.1 Erstellung der Betriebsbereitschaft

Vor der Analyse muss die Schlauchspannung der Pumpen, die Kontrolle der Förderung und die Dichtigkeitsprüfung der Schläuche durchgeführt werden. Dazu werden die Proben-, Reagenz- und Carrierschläuche in ein Gefäß mit Wasser gegeben, das Analysengerät gestartet und die Schlauchspannung der Proben-, Reagenz- und Carrierpumpen eingestellt. Zur Dichtigkeitsprüfung wird in das System Wasser gepumpt und die Verbindungen und Leitungen überprüft.

6.4.2 Methodenauswahl

Die Nitritbestimmung kann in den Messbereichen 0,02 – 0,5 mg (Methode 514) und 0,1 – 5 mg (Methode 515) vorgenommen werden. Um die richtige Methode auswählen zu können, sollte bekannt sein (aus kontinuierlichen Messungen), welche Konzentrationen zu erwarten sind.

6.4.3 Starten des Analysenganges

Der Rechner wird durch zweimaliges Bestätigen des FIA-Logos gestartet und die Datenaufnahme: *Kanal 1* geöffnet.

Nach Erstellung der Betriebsbereitschaft des Analysengerätes werden die Zuführungsschläuche in die vorgeschriebenen Vorratsflaschen (Carrier und Reagenz) gegeben. Zur Durchführung der Probenuntersuchung wird das FIA-Lab II wie folgt gestartet:

1. Eingabe der Nutzerkennung
2. Bestätigen der Taste *„Print“* (je nach Wunsch mit oder ohne Ausdruck „*Peak*“)
3. Die gewünschte Methode wird eingegeben, das vorgeschriebene Filter bestätigt sowie die Taste *Auto* gedrückt.
4. Durch die Beantwortung der Fragen:
   - *Proben*
   - *PC – Tastatur –Disk*
   - *Teller* (zuvor über das PSION-Gerät eingelesen)
   - *Kalibrierung*
   - *Serie*
   - *Sonderprozeduren* (durch Eingabe der Sonderprozeduren 900 und 910 wird das System mit Wasser gespült, sowie mit Reagenzien geladen und ein Reagenzienvorlauf durchgeführt)

   wird der Analysenlauf initialisiert.
6. Mit der Taste *Start* wird der Analysenlauf gestartet, wobei gleichzeitig auf dem Bildschirm folgende Maske für aktuelle Daten erscheint:

Firma
Nutzer
Start FIA-Lauf
Methoden-Nr.
Methode
Serien-Nr. (identisch mit Messstellen-Code)
Kalibrierung
Kalibriermodus
Probenposition
Probenart
Probenbezeichnung
Rohwert
Verdünnung
Messwert
Mittelwert
Einheit
Kommentar

6.5 Kalibrierung

Kalibrierungen des Fließ-Injektionsanalysators erfolgen an jedem Analysentag vor Beginn der Analysen. Für die Messung der Proben mit unterschiedlichem NO_2-Gehalt werden zwei sich zum Teil überlagernde Kalibrierkurven (Methode 515 / Methode 514) unter Verwendung der Kalibrierlösungen 1-7 aufgenommen. Pro Lösung werden zwei Bestimmungen durchgeführt. Dazu werden die erforderlichen Kalibrierlösungen (je 2X4ml) und die zwei Kontrollproben pro Methode (je12ml) auf dem Probenteller

positioniert. Sollten einzelne Kalibrierungen nicht in Ordnung sein, müssen diese wiederholt werden. Stimmt die Kalibrierung, kann die Probenvermessung beginnen.

6.6 Probenanalyse

Pro Probe werden 2 Messungen durchgeführt (2 Injektionen pro Probe). Aus dem Mittelwert beider Messungen wird die Konzentration in mg/l ermittelt.

Vor Beginn der Analyse, nach jeder 10ten Probe und am Ende jeder Analysenserie werden zwei Kontrollproben entsprechend der verwendeten Methode (515 / 514) zur Überprüfung der Stabilität des Systems gemessen. Bei Abweichung von mehr als 5% müssen die Kalibrierkurven erneut aufgenommen werden

Sofern während der Analyse besondere Ereignisse auftreten, wie z.B. Luftblase im System, Messwerte außerhalb der Kalibrierkurve usw. erscheinen diese Mitteilungen als Kommentar. Das Druckprotokoll enthält Informationen zu Kalibrierung, das Datum, die Nutzerkennung, die Serien-Nr. die Probenbezeichnung und den Kalibriermodus.

Nach Abschluss der Messungen wird das System wieder mit der Sonderprozedur 900 durch Spülung mit Wasser und Luft außer Betrieb gesetzt

7. Laborinterne Qualitätssicherung

- Vor jedem Analysenlauf ist eine Kalibrierung mit den vorgeschriebenen Standards durchzuführen.
- Es werden von jeder Probe Doppelbestimmungen durchgeführt.
- Im Analysenlauf wird nach jeder 10. Probe ein Kontrollstandard analysiert.
- Der Nitritgehalt der Imprägnierlösung wird analysiert (Kriterium <0,005µg N/ml)
- Blindproben der imprägnierten Fritten werden analysiert. (Kriterium <0,02µg N/Filter)
- Nitritblindwert des verwendeten Wassers wird kontrolliert. (Kriterium <0,005µg N/ml)

8. Datenbehandlung

Nach Abschluss der Analysen wird der entsprechende FIA-Lauf exportiert. Der Menüpunkt: Extras/Ergebnisse exportieren dient dazu, die IA-Messergebnisse zusammen mit den eingelesenen Probeninformationen als Textdatei lesen zu können.

Die Konzentration C von Stickstoffdioxid in der Luftprobe in µg N/m^3 ist gegeben durch

$$C = a * V_1 / V_2$$

Hierbei ist

a die Konzentration von Nitrit in µg-N/ml in der Eluatlösung,
V_1 das Eluatvolumen (bei unseren Messungen 4 ml),
V_2 das Probenahme-Luftvolumen in m^3, bezogen auf 20°C und Normaldruck.

Die Stickstoffkonzentration (in mg/l) und das Volumen der Luftprobe werden in das Arbeitsblatt für die Zentrallaborwerte zwecks Weiterverarbeitung eingegeben.

10. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung

Vor Beginn der Analyse ist deionisiertes Wasser durch das System zu pumpen. Dabei ist das System auf Undichtigkeiten zu prüfen. Es ist muss darauf zu achten, dass in der Küvette keine Luftblasen haften bleiben und dass die Flüssigkeiten gleichmäßig angesaugt werden und gleichzeitig fließen.

11. Literatur

1. Handbuch: Bedienungs- und Betriebsanleitung FIA-LAB II, sowie Arbeitsanleitung FIA-LAB II vom 21.07.2000 der MLE Analysentechnik
2. Handbuch: Bedienungsanleitung Probesammler MikroPNS, Version V 1.41 010997, Umwelttechnik MCZ GmbH
3. Bedienungsanleitung, Psion, Umweltbundesamt, Messstelle Brotjacklriegel, 2001
4. EMEP-Manual for sampling and chemical analysis,
   Kap. 3.3 Determination of nitrogen dioxide
   Kap. 4.11 Determination of nitrogen dioxide as nitrite in extracts from impregnated glas sinters,
   EMEP/CCC-Report 1/95, Norwegian Institute of Air Research, Kjeller 1996

Verfasser	Stand	Freigabe durch	Unterschrift	Datum
Ch. Babenzien	März 98	Dr. H. Werner		

3.13 Standardbetriebsanweisung für die Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit von Niederschlagsproben

1. Grundlagen des Verfahrens

Die elektrolytische Leitfähigkeit stellt die Summe der Einzelleitfähigkeiten der im Regenwasser enthaltenen Ionen dar.
Die Leitfähigkeit ist abhängig von
- der Menge der Ionen. Je mehr Ionen in der Lösung enthalten sind, desto größer ist die Leitfähigkeit.
- der Art der Ionen. Je kleiner und beweglicher ein Ion ist, um so größer ist die Leitfähigkeit.
- der Temperatur der Lösung. Mit steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit zu.

Die elektrolytische Leitfähigkeit von Regenwasserproben gibt Aufschluß über deren Elektrolytgehalt (Hinweis auf Ionenanalyse) und kann zur Kontrolle der pH-Messung herangezogen werden. Sie ergibt sich bei einer bestimmten Temperatur (Thermostatisierung auf 25 °C) als Produkt aus dem Leitwert, der als Reziprok des Widerstandes der Lösung bestimmt wird und der Zellkonstante, die von der Geometrie der Meßzelle abhängig ist.

2. Geräte und Chemikalien

2.1 Geräte

- Leitfähigkeitsmeßgerät
  - Metrom-Konduktometer 660 oder
  - Mikroprozessor-Konduktometer 702, Knick
- Pipettenmeßzelle Metrom 6.0904.040, C = 0,1
- Thermostat
  - Lauda K 2-D Electronics oder
  - Lauda KM6
- 1000 ml Meßkolben
- 100 ml Meßkolben
- 100 ml Vollpipette

- 10 ml Vollpipette
- 5 ml Vollpipette
- 2 ml Vollpipette
- Weithalsflaschen 1000 ml, 250 ml
- Laborthermometer 0 - 50 °C, 1/10°-Teilung
- Stativkreuzklemme
- Klauenmuffe
- Stativ

2.2 Chemikalien

- Kaliumchlorid Suprapur Merck 4938
- Natriumchlorid p.a. Merck 6404
- Extran Merck 7555

oder Mucasol

- Desalgin, Bayrol München oder Unipol-Algenvernichter

Für die Herstellung der Lösungen und zum Spülen der Pipettenmeßzelle ist deionisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit < 1 µS/cm zu verwenden.

3. Meßanordnung und Einstellung der Geräte

3.1 Geräteanordnung

Der Thermostat für die Thermostatisierung der Pipettenmeßzelle wird gleichzeitig für die Thermostatisierung des Probengefäßes der pH-Messung verwendet. Pipettenmeßzelle und Probengefäß sind deshalb in Reihe mit dem Regelkreis des Thermostaten zu verbinden.
Das Konduktometer und die Pipettenmeßzelle sind nach Gebrauchsanweisung anzuschließen und in Betrieb zu nehmen.
Die Pipettenmeßzelle ist mit einer Stativkreuzklemme und einer Klauenmuffe am Stativ zu befestigen. Auf den offenen Hahnstutzen ist ein geeigneter Gummiball aufzusetzen.

3.2 Thermostat

Das Gerät ist nach Gebrauchsanweisung mit den zu regelnden Einheiten (Pipettenmeßzelle, pH-Probengefäß) sowie dem Stromnetz zu verbinden und wie folgt in Betrieb zu nehmen:

- Netzschalter einschalten;
- Wasserumlauf so regulieren, daß sich nach Erreichen der Regeltemperatur das Verhältnis von Kühlperiode : Heizperiode wie 1 : 1 bis 1 : 3 einstellt.

- Kontaktthermometer so einstellen, daß der Thermostat genau bei der Solltemperatur (25°C) regelt.
- Solltemperatur an der Temperaturanzeige des pH-Meters kontrollieren und nachregeln. Wird nur die Leitfähigkeit gemessen, muß der Pt 1000 in das mit deionisiertem Wasser gefüllte Titriergefäß der pH-Messung eintauchen.

3.3 Leitfähigkeitsmeßgerät

a) Konduktometer 660

(Alle Ziffern in den nachfolgenden Anweisungen beziehen sich auf entsprechende Hinweise in der Firmengebrauchsanweisung.):

- Gerät mit dem Stromnetz verbinden und Pipettenmeßzelle an die Buchse 13 anschließen.
- Zellkonstante am Digiswitch 3 bzw. am Drucktastenfeld 2 (normalerweise x 0,01 bei Verwendung der Pipettenmeßzelle c = 0,1) einstellen.

(Bei Erfordernis gemäß Abschnitt 4.2 ist nach Abschnitt 4.3 eine Neukalibrierung von Meßzelle und Leitfähigkeitsgerät [Kalibriermethode 1] bzw eine Neubestimmung der Zellkonstanten [Kalibriermethode 2] vorzunehmen)

- Digiswitch 8 auf 25,0 (Referenztemperatur = 25 °C)
- Tastenfeld 6, ,Taste „temp“ drücken (Stellung man);
- Tastenfeld 6, Taste „freq“ drücken (Stellung 300 Hz);
- Digiswitch 9 „temp coeff“ auf 1,0 stellen.

Alle vorgenannten Einstellungen bleiben im Meßbetrieb unverändert.

b) Konuktometer 702

Die Inbetriebnahme dieses Gerätes ist wie folgt vorzunehmen:

- Meßgerät mit dem Stromnetz verbinden;
- Meßzelle an die Buchsen 9 und 10 anschließen;
- Meßbereich mit Taste „Range“ einstellen und mit ⬩ oder ♦ die Zellkonstante eingeben;

(Bei Erfordernis gemäß Abschnitt 4.2 ist nach Abschnitt 4.3 eine Neukalibrierung von Meßzelle und Leitfähigkeitsgerät [Kalibriermethode 1] bzw eine Neubestimmung der Zellkonstanten [Kalibriermethode 2] vorzunehmen).

- Temperaturkompensation abschalten: „Tk“ gedrückt halten und mit ♦ auf 0.000 einstellen.

3.4 Pipettenmeßzelle

Die Pipettenmeßzelle ist vor dem erstmaligen Gebrauch mit Ethanol zu füllen und mehrere Stunden stehen zu lassen. Danach ist sie mehrmals mit destilliertem Wasser zu füllen und zu spülen.
Zwischen den Messungen ist die Meßzelle mit destilliertem Wasser gefüllt stehen zu lassen.

Füllen der Pipettenmeßzelle:

- Schliffhahn öffnen;
- Gummiball leicht zusammendrücken und Meß- oder Spülflüssigkeit ansaugen;

- Schliffhahn schließen, wenn die Meßzelle bis zum Schliffhahnhals gefüllt ist.

Achtung: Blasenfrei füllen!

Entleeren der Pipettenmeßzelle:

- Gummiball mit einer Hand unter leichtem Druck festhalten. Mit der anderen Hand den Schliffhahn öffnen und den Zellinhalt in ein untergestelltes Becherglas drücken.
- Gummiball loslassen.

4. Kalibrierung

4.1 Herstellung der Standardlösungen

- 0,1 molare KCl-Standardlösung
  7,456g KCl, mindestens 2 Stunden bei 110 °C getrocknet, werden in deionisier tem Wasser gelöst und auf 1000ml im Meßkolben aufgefüllt. Die Lösung wird in eine Polyethylenflasche überführt und ist so 1 Jahr haltbar.

- Aus der 0,1 molaren KCl-Stammlösung werden durch Verdünnen mit deionisiertem Wasser Kalibrierlösungen im Bereich der zu messenden Leitfähigkeit hergestellt. Diese Lösungen sind 6 Monate stabil. Aus Tab. 1 sind die Leifähigkeitswerte für eine Serie von KCl-Kalibrierstandards ersichtlich.

Tab. 1: Leitfähigkeit bei 25 °C für eine Serie von KCl-Kalibrierstandards

Konzentration mol/l	*Leitfähigkeit µS/cm*	*oberes Limit µS/cm*	*unteres Limit µS/cm*
0,0500	6668	6801	6535
0,0200	2767	2822	2711
0,0100	1413	1441	1395
0,0050	717,8	735	700
0,0010	147,0	149	145
0,0005	73,9	77,8	70,2
0,0001	14,94	16,5	13,5

Für Leitfähigkeitswerte bis zu 200 µS/cm ist eine 0,001molare KCl-Lösung zu verwenden.

4.2 Prüfung der Zellkonstanten

Die Prüfung der Zellkonstanten hat bei jeder neuen Meßzelle und danach in vierteljährlichem Abstand zu erfolgen. Zu diesem Zweck wird mit der Meßzelle eine 0,001 molare KCl-Standardlösung gemessen. Liegt der ermittelte Leitfähigkeitswert außerhalb der in Tabelle 1 angegebenen Grenzen , so ist mit einer 0,001 molaren KCl-

Standardlösung die Meßzelle nebst Leitfähigkeitsgerät neu zu kalibrieren (Kalibriermethode 1) bzw die Zellkonstante neu zu ermitteln (Kalibriermethode 2).

4.3 Durchführung der Kalibrierung

Kalibriermethode 1 - Einstellung der Zellkonstanten am Leitfähigkeitsgerät mit 0,001molarer KCl-Lösung:

a) Konduktometer 660

- Tastenfeld 2 „ x 0,01“ drücken;
- Pipettenmeßzelle dreimal mit 0,001molarer KCl-Lösung füllen und spülen;
- Pipettenmeßzelle mit 0,001molarer KCl-Lösung füllen und Temperaturkonstanz bei 25°C abwarten.
- Digiswitch 3 „cell const“ so drehen, daß der Sollwert (146,93) angezeigt wird.
- Pipettenmeßzelle wieder entleeren und Vorgang fünfmal wiederholen: (Meßzelle füllen, Temperaturkonstanz abwarten, Digiswitch 3 auf Sollwert nachregulieren);
- Grundleitfähigkeit des zum Ansatz verwendeten Wassers bestimmen:
  - So oft mit dem entionisierten Wasser spülen, bis der bei 25°C thermostatisierte Wert nicht mehr absinkt;
  - Meßwert ablesen;
- Grundleitfähigkeit zum Sollwert addieren (z. B. 0,4 µS/cm + 146,93 µS/cm = 147,33 µS/cm)
- Meßzelle wieder mit 0,001molarer KCl-Lösung füllen;
- Digiswitch 3 „cell const“ nachkorrigieren, bis der um die Grundleitfähigkeitrhöhte Sollwert (im Beispiel 147,33 µS/cm) angezeigt wird.

Das Gerät ist jetzt kalibriert und meßbereit

b) Konduktometer 702

- Pipettenmeßzelle dreimal mit 0,001molarer KCl-Lösung füllen und spülen;
- Pipettenmeßzelle mit 0,001molarer KCl-Lösung füllen und Temperaturkonstanz bei 25°C abwarten;
- „æ“ gedrückt halten, mit ⬩ oder ♦ die linke Anzeige auf den Leitfähigkeitswert 146,93 µS/cm einstellen; Nach dem Loslassen von „æ“ berechnet das Gerät die Zellkonstante;
- Pipettenmeßzelle wieder entleeren und Vorgang fünfmal wiederholen (Meßzelle füllen, Temperaturkonstanz abwarten, Leitfähigkeitswert nachregulieren);
- Grundleitfähigkeit des zum Ansatz der 0,001molaren KCL-Lösung verwendeten Wassers bestimmen:
- So oft mit entionisierten Wasser spülen, bis der bei 25°Cthermostatisierte Wert nicht mehr absinkt;
- Meßwert ablesen;
- Grundleitfähigkeit zum Sollwert addieren

(z. B. 0,4 µS/cm + 146,93 µS/cm = 147,33 µS)/cm

- Meßzelle wieder mit 0,001molarer KCl-Lösung füllen
- „æ“ gedrückt halten und mit ⬩ oder ♦ nachkorrigieren, bis der um dieGrundleitfähigkeit erhöhte Sollwert (im Beispiel 147,33 µS/cm) angezeigt wird.

Das Kondukometer ist nun kalibriert und meßbereit. Die Zellkonstante wurde automatisch berechnet und abgespeichert. Der Wert der Zellkonstante kann durch Drücken von „c“ angezeigt werden.

Der Fehler liegt bei dieser Kalibriermethode für den Bereich bis 200 µS/cm bei maximal 1,5%. Voraussetzung für genaue Messungen ist eine hohe Arbeitsgenauigkeit beim Ansetzen der KCl-Lösung.

Kalibriermethode 2 - Bestimmung der Zellkonstanten aus dem gemessenen Leitwert der verwendeten Kalibrierlösung und deren Soll-Leitfähigkeit:

- Die Zellkonstante wird am Konduktometer auf 1 eingestellt
  a) Konduktometer 660: mit Digiswich 3 auf „cell const“ und Tastenfeld 2 auf „x1“;
  b) Konduktometer 702: mit „c“ und ♦ oder ♦ auf 1 einstellen;
- Pipettenzelle mindestens viermal mit der entsprechenden Kalibrierlösung spülen;
- Pipettenmeßzelle mit der Kalibrierlösung füllen und Temperaturkonstanz 25°C abwarten;
- Meßwert ablesen und notieren;
- Vorgang fünfmal wiederholen und Mittelwert bilden

Die Zellkonstante wird berechnet, indem man die Soll-Leitfähigkeit durch den gefundenen Leitwert dividiert. Es gilt:

$$K_{zelle} = \frac{æ}{G}$$

K_{zelle} : Zellkonstante (cm^{-1})
æ : elektrolytische Soll-Leitfähigkeit (µS/cm) der Prüflösung bei Referenztemperatur von 25°C
G : gemessener elektrolytischer Leitwert (µS)

Die Soll-Leitfähigkeit ist, wie unter Kalibriermethode1 beschrieben, mit der Grundleitfähigkeit des zum Ansatz der Kalibrierlösung verwendeten Wassers zu korrigieren.

Die so ermittelte Zelltkonstante (z.B. 0,0889) wird am Gerät wie folgt eingestellt:

a) Konduktometer 660
- Digiswitch 3 „cell const“ auf 8,89;
- Tastenfeld 2 „ x 0,01“;

b) Konduktometer 702
- „c“ gedrückt halten;
- mit ♦ oder ♦ die linke Anzeige auf 0,0889 einstellen.

Damit ist die Kalibrierung abgeschlossen.

5. Durchführung der Messung

5.1 Probenahme
(siehe Standardbetriebsanweisung 3.12)

5.2 Messung

Nach erfolgter Bestimmung und Einstellung der Zellkonstanten bleiben Tastenfeld 2 und Digiswitch 3 am Konduktometer 660) bzw „c“ am Konduktometer 702 fest eingestellt. Der Meßvorgang läuft folgendermaßen ab:

- Thermostat und Konduktometer ca 30 Minuten vor der Messung einschalten;
- Deionisiertes Wasser aus der Meßzelle ablassen und bis zur Messung mit frischem, deionisiertem Wasser füllen;
- Abwarten bis der Thermostat bei 25°C regelt;
- Meßzelle mit dem zu untersuchenden Regenwasser füllen, 2 Minuten warten, Füllung ablassen und Vorgang wiederholen;
- Bei der dritten Füllung Temperaturkonstanz abwarten (Anzeige wandert nicht mehr) und Anzeige ablesen;
- Meßwert in das Protokoll eintragen.

6. Verfahrenskenngrößen

Meßtemperatur: 25 °
Meßfehler (Konduktometer): < 0,5%
Meßwertangabe in µS/cm ohne Nachkommastelle

7. Laborinterne Qualitätssicherung

- Die Zellkonstante der Leitfähigkeitsmeßzelle ist alle 3 Monate zu kontrollieren.
- Bei niedrigen Elektrolytgehalten kann die Leitfähigkeit der Proben durch das CO_2 der Luft beeinflußt werden. Die zu messenden Proben sind deshalb bis zur Messung in einem geschlossenem Gefäß aufzubewahren.
- Alle 6 Monate ist die Leitfähigkeitsmessung mit zertifizierter Referenzlösung, die vom Zentrallabor des Meßnetzes bereitgestellt wird, zu prüfen. (Der Bedarf ist rechtzeitig beim Zentrallabor anzumelden).

8. Ringversuche

Die Meßstellen werden in die jährlich durchzuführenden EMEP-Ringanalysen einbezogen.

9. Datenbehandlung

Die Kalibrier- und Meßdaten sind in den entsprechenden Protokollen zu dokumentieren. Die Meßergebnisse sind monatlich in einem Arbeitsblatt zusammenzustellen und per Diskette und Liste an die Meßstelle Schauinsland sowie an die Meßnetzzentrale in Offenbach zu senden. In der Meßstelle sind die Arbeitsblätter auf Diskette und Kassette zu archivieren.

10. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung

- Die Pipettenmeßzelle ist nach jeder Messung mit deionisiertem Wasser zu spülen und bis zur nächsten Messung mit deionisiertem Wasser gefüllt stehen zu lassen.

- Bei Algenbildung in der Zelle ist diese mit heißer Desalginlösung, heißer Mucasollösung oder einer anderen geeigneten Reinigungslösung (2%-ig) zu fül- len. Diese Lösung muß mehrere Stunden einwirken. Sie ist dann mit einer Was serstrahlpumpe abzusaugen. Danach ist noch solange Reinigungslösung durch die Meßzelle zu saugen, bis die Verunreinigungen restlos beseitigt sind. An schließend ist reichlich warmes Wasser und zum Schluß deionisiertes Wasser durchzusaugen.

- Zur Vermeidung von Algenbewuchs im Temperierraum der Meßzelle sind dem Wasser im Thermostaten Desalgin oder Unipol-Algenvernichter zuzusetzen.

11. Literatur

1. EMEP - Manual for sampling and chemical analysis (1996),
EMEP / CCC-Report 1/95

Verfasser	Stand	Freigabe durch	Unterschrift	Datum
Ch. Babenzien	März 98	Dr. H. Werner		

3.14 Standardbetriebsanweisung für die Bestimmung des pH-Wertes von Niederschlagsproben

1. Grundlagen des Verfahrens

Der pH-Wert einer wäßrigen Lösung wird in einem Gefäß aus inertem Material mittels einer Glaselektrode und einer Bezugselektrode (Einstabmeßkette) bestimmt. Der Bezugselektrolyt ist von der Meßlösung durch ein Glasdiaphragma getrennt, das für H-Ionen durchgängig ist und einen Ladungsaustausch zuläßt. Die sich in der Folge an den Phasengrenzen aufbauenden Potentiale werden zwischen den beiden Elektroden als elektrische Spannung gemessen. Diese Spannung dient als Maß für den pH-Wert der Lösung. Durch Vergleichsmessungen mit pH-Standard-Pufferlösungen kann so der pH-Wert beliebiger wäßriger Lösungen bestimmt und bei Lösungen mit geringer Ionenstärke (< 100 mmol/l) die dazugehörige Wasserstoffionenkonzentration korrekt berechnet werden.
Die Messung wird weitgehend gemäß DIN 38404 Bl. 5 und der VDI-Richtlinie 3870 Bl. 10 durchgeführt.

Das hier beschriebene Verfahren betrifft die manuelle Bestimmung des pH-Wertes in Regenwasserproben, die einem Regensammler entnommen wurden.
Da Regenwasserproben Elektrolytlösungen mit geringer Ionenstärke sind. wird bei diesem Verfahren eine Elektrode verwendet, aus der zur Erhöhung der Ionenstärke Kaliumchlorid in die Probe diffundiert. Dadurch wird die Meßdauer verkürzt und die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse verbessert.

2. Geräte und Chemikalien

2.1 Geräte

- Meßgerät
  a) Digital-pH-Meter Metrohm 654 oder
  b) Mikroprozessor-pH-Meter 764, Knick
- Meßelektrode Metrohm 6.0219.110 (Einstabmeßkette mit Schliffdiaphragma)
- Temperaturfühler Pt 1000 oder Pt 100
- Titriergefäß aus Klarglas Metrohm 6.1418.150; 5-70 ml
- Deckel für Titriergefäß, Metrohm 6.1414.010

- Magnetrührer
- Thermostat Lauda K 2 - D Electronic oder Thermostat KM 6, Lauda
- Bechergläser (50, 100, 500 ml)
- Mikroliterpipette mit variablem Volumen 200-1000 µl
- Spritzflasche
- Injektionsspritze
- Ingold-Elektrodenhalter

2.2 Chemikalien

- HCl 0,01molar Merck 9974
- KCl-Lösung 3 mol/l Merck 4817
- KCl-Lösung 3 mol/l, gesättigt mit Silberchlorid Merck 4818
- Kaliumchlorid Suprapur Merck 4938
- Pufferlösungen
  - 3,00 / 25 °C Merck 9434
  - 4,01 / 25°C Merck 9435
  - 6,98 / 25°C Merck 9439
  - 4,008 / 25°C Riedel 33593
  - 6,865 / 25°C Riedel 39594

  oder ähnliche Puffer eines anderen Fabrikates.

Für die Herstellung der Lösungen und zum Spülen von Elektrode und Titriergefäß ist deoinisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit < 1 µS/cm zu verwenden.

3. Meßanordnung und Einstellung der Geräte

3.1 Geräteanordnung

Der Thermostat wird gleichzeitig für die Thermostatisierung der Pipettenmeßzelle (Leitfähigkeitsmessung) und des Probengefäßes (Titriergefäß) für die pH-Messung verwendet. Pipettenmeßzelle und Probengefäß sind in der genannten Reihenfolge mit dem Regelkreis des Thermostaten zu verbinden.

3.2 Thermostat

Das Gerät ist nach Gebrauchsanweisung mit den zu regelnden Einheiten (Pipettenmeßzelle, pH-Probengefäß) sowie dem Stromnetz zu verbinden und wie folgt in Betrieb zu nehmen:

- Netzschalter einschalten;
- Wasserumlauf so regulieren, daß sich nach Erreichen der Regeltemperatur das Verhältnis von Kühlperiode : Heizperiode wie 1 : 1 bis 1 : 3 einstellt.

- Kontaktthermometer so einstellen, daß der Thermostat genau bei der Solltemperatur (25°C) regelt.
- Solltemperatur an der Temperaturanzeige des pH-Meters kontrollieren und nachregeln.

3.3 Meßelektrode und Titriergefäß

Die Einstabmeßelektrode und der Temperaturfühler werden im Deckel des Titriergefäßes angebracht. Die Elektrode wird nur während der Messung eingesteckt. Das Titriergefäß befindet sich auf einem Magnetrührer. Der Deckel des Titriergefäßes wird am Elektrodenhalter befestigt und kann so zwischen den Messungen mit der Elektrode und dem Temperaturfühler vom Titriergefäß entfernt werden. Alle weiteren Öffnungen des Deckels sind mit Stopfen zu verschließen.

3.4 pH-Meter

a) Digital-pH-Meter 654

Das pH-Meter 654 ist ein digitales Meßgerät. Alle Funktionen bzw. Eichparameter werden über Drucktasten eingegeben. Wird das Gerät abgeschaltet, „vergißt" es alle eingegebenen Parameter. Da vor jeder Messung die Elektroden geprüft werden müssen, ist dieser Umstand jedoch nicht von Bedeutung.

Hinweis: Alle Ziffern in den nachfolgenden Anweisungen beziehen sich auf die entsprechenden Hinweise in den Firmengebrauchsanleitungen.

- Die Meßelektrode ist an die Anschlußbuchse 20 anzuschließen.
- Wird ein Schreiber angeschlossen (Buchse 17), ist darauf zu achten, daß Schreiber und pH-Meter über die Erdungsbuchse 18 an einem Punkt geerdet werden.

b) *Mikroprozessor-pH-Meter 764*

Das Gerät wird entsprechend Betriebsanleitung in Betrieb genommen.

- Die Einstabmeßelektrode ist an die Buchse 22 anzuschließen.
- Der Temperaturfühler wird an die Buchsen 15/16 angeschlossen.
- Beim Einschalten des Gerätes mit „ON" werden alle Optionen angezeigt. Mit „MES" werden die automatischen Anzeigen unterbrochen.

Die Programmierung erfolgt nach der Bedienungsanleitung. Es werden folgende Funktionen eingegeben:

- Temperatur Ja / Nein: Ja
- Temperatur Auto / Man: Auto
- Bezugstemperatur: 25° C
- MAN-Puffer: Ja
- Man-Puf 1: 4,008 (25° C)
- Man-Puf 2: 6,865 (25° C)

- Display - Meßwertanzeige: Ja
- Displaymatic: An
- Stellenzahl: 5
- Analogausgang: Nein
- EL-Daten: Nein
- Kalibrierung: Ja
- CAL: MAN
- Driftkontrolle: Auto
- Puffersatz: Nein

Alle eingegebenen Funktionen werden automatisch im Gerät gespeichert. Beim Ausschalten des Gerätes und bei Netzunterbrechung bleiben sämtliche Daten und Programmierungen erhalten.

4. Kalibrierung

Für die Kalibrierung kommen handelsübliche Pufferlösungen zum Einsatz. (Mit den im Gerät vorgegebenen Standards wird nicht gearbeitet).
Die Pufferlösungen sind vor der Kalibrierung auf Raumtemperatur zu temperieren.

Eine Zweipunktkalibrierung mit Puffern z.B. 4,008 und 6,865 wird wie folgt durchgeführt:

a) Kalibrierung des Digital-pH-Meters 654

- Zur Driftkontrolle kann ein Schreiber angeschlosssen werden oder die eingebaute Driftkontrolle (Stellung „streng“, linke Lampe über Taste 5 brennt allein) benutzt werden.
- Gerät einschalten (Taste 12).
- ca. ½ Stunde warten.
- gleichzeitig Tasten Ω und DIN/NBS drücken. In der Anzeige erscheint 0,000
- Taste „Set“ drücken.
- Titriergefäß mit deionisiertem Wasser spülen, mit Pufferlösung 1 (4,008) nachspülen und füllen.
- Nachfüllöffnung der Elektrode freilegen.
- Elektrode und Temperaturfühler mit deionisiertem Wasser spülen, mit Kleenex (fusselfrei) abtupfen und in Puffer 1 (4,008/25 °C) eintauchen
- über Taste „Set“ Sollwert, 4,008 eingeben:
  - Cursor (blinkender Punkt) durch Drücken der Set-Taste mit Kommapunkt zur Deckung bringen.
  - Set-Taste gedrückt halten und warten, bis die Zahl 4 erscheint.
  - Set-Taste loslassen. Cursor springt auf die nächste Stelle.
  - Set-Taste kurz antippen. Cursor springt gleich auf die nächste Dezimalstelle.

- Set-Taste nochmals kurz antippen. Der Cursor überspringt noch einmal die Null.
- Set-Taste gedrückt halten, bis die Zahl 8 erscheint.

Damit ist der Sollwert 4,008 eingestellt.

- Enter drücken.

In der Anzeige erscheint der im Gerät vorgegebene Temperaturstandard (25 °C). Da bei dieser Temperatur gemessen wird, kann der Wert direkt übernommen werden.

- Enter drücken.

Es wird jetzt automatisch die Spannung der Pufferlösung gemessen (grüne „Meas-Lampe“ blinkt). Sobald der Meßwert stabil ist (Drift < 0,555 mV/min), wird der gemessene Wert automatisch abgespeichert.

In der Anzeige erscheint eine 2 (Bereitschaftsanzeige für Puffer 2).

- Elektrode aus dem Puffer nehmen, gut mit deionisiertem Wasser spülen und mit Kleenex (fusselfrei) trocken tupfen.
- Titriergefäß leeren, mit deionisiertem Wasser spülen sowie mit Pufferlösung 2 (6,865) nachspülen und füllen.
- Nachfüllöffnung der Elektrode freilegen
- Elektrode in Puffer 6,865 (25 °C) tauchen.
- Taste Ω und die DIN/NBS-Taste gleichzeitig drücken.
- Taste „Set“ drücken.
- Über Taste „Set“ - wie oben beschrieben - den Sollwert des zweiten Puffers eingeben (6,865).
- Enter drücken.

Das Gerät mißt jetzt die Spannung der zweiten Pufferlösung (grüne „Meas-Lampe“ blinkt).

Wenn die Drift < 0,555 mV/min, wird der Meßwert automatisch abgespeichert sowie die relative Steilheit (S_{rel}) und die pH-Koordinate des Isothermenschnittpunktes (pH_{is}) berechnet. pH_{is} steht am Schluß der Anzeige.

- Nullpunkt und Steilheit der Meßkette sind im Protokollheft zu dokumentieren.

Die Zweipunktkalibrierung am Digital-pH-Meter 654 ist damit abgeschlossen. Das pH-Meter ist zur Messung bereit.

b) <u>Kalibrierung des Mikroprozessor-pH-Meters 764</u>

- Gerät einschalten „ON“.
- programmierte Parameter überprüfen.
- ca. ½ Stunde warten.
- Titriergefäß mit deionisiertem Wasser spülen, mit Pufferlösung 1 (4,008) nachspülen und füllen.
- Nachfüllöffnung der Elektrode freilegen.
- Elektrode und Temperaturfühler mit deionisiertem Wasser spülen, mit Kleenex (fusselfrei) abtupfen und in Puffer 1 (4,008/25 °C) eintauchen.
- Magnetrührer einschalten.
- CAL drücken
- CAL PUF 1: Ja

- Enter
- Warten bis Temperaturkonstanz 25° C erreicht ist - siehe Anzeige.
- Bestätigen durch Enter. Nach Stabilisierung werden die Meßwerte automatisch übernommen.
- CAL PUF 2: Ja
- Titriergefäß entleeren und mit deionisiertem Wasser spülen sowie mit Pufferlösung 2 (6,865) nachspülen und füllen.
- Elektrode und Temperaturfühler mit deionisiertem Wasser spülen, mit Kleenex (fusselfrei) abtupfen und in Pufferlösung 2 eintauchen.
- Magnetrührer einschalten.
- Temperaturkonstanz 25 °C abwarten - Zeit etwa wie bei Pufferlösung 1: ca. 15 Minuten)
- Bestätigen durch Enter.

Nullpunkt und Steilheit der Meßkette werden angezeigt (im Protokollheft notieren). Danach geht das Gerät automatisch in den Meßmodus.

Das Mikroprozessor-pH-Meter 764 ist damit zur Messung bereit.

5. Durchführung der Messung

5.1 Probenahme

(siehe Standardbetriebsanweisung 3.12)

5.2 Messung

Die pH-Messung ist nach Entnahme der Regenprobe aus dem Sammler, ohne längere Lagerzeit, möglichst noch am gleichen Tag, durchzuführen. Die Probe ist bis zur Messung auf Raumtemperatur zu halten und in einem geschlossenen Gefäß aufzubewahren, weil sich durch Aufnahme von CO_2 oder andere schwache Säuren oder Laugen der pH-Wert ändern kann.
Vor jeder Messung ist der Stand des Bezugselektrolyten zu kontrollieren und falls erforderlich mit einer Injektionsspritze mit 3-molarer KCl-Lösung bis zur Höhe der Einfüllöffnung nachzufüllen.
Achtung*: dichten Sitz der Schliffhülse kontrollieren* !
Luftblasen in der Innenlösung oder im Bezugselektrolyten sind durch leichte, nach unten gerichtete Schleuderbewegung zu entfernen.

Die Messung wird wie folgt durchgeführt:

- Das Titriergefäß befindet sich auf dem Magnetrührwerk.
- Haltebügel des Titriergefäßes lösen und Deckel des Gefäßes mit Elektrode und Temperaturfühler so abheben, daß die Elektrode nicht beschädigt wird.

- Elektrode, Temperaturfühler und Probengefäß gut mit deionisiertem Wasser spülen (bei ausreichender Probenmenge mit Regenwasser), Elektrode mit Kleenex trocken tupfen, Titriergefäß abtropfen lassen.
- Öffnung an der Vergleichselektrode der Einstabmeßkette freilegen.
- 20-30 ml Probe einfüllen. Es muß darauf geachtet werden, daß sich der Flüssigkeitsspiegel der Meßlösung über dem oberen Rand der Schliffhülse befindet.
- Das Titriergefäß wird mit dem Deckel dicht verschlossen.

Magnetrührer einschalten und bei mittlerer Rührgeschwindigkeit Temperaturkonstanz abwarten (25 °C).

- *a) bei Messung mit dem Digital pH-Meter 654*:
  Taste 11 drücken (Umschaltung von STAND-BY auf MEAS).

b) bei Messung mit dem Mikroprozessor-pH-Meter 764:
Meßmodus „MES“ einschalten .

- Rührer abschalten und Anzeigekonstanz abwarten. Meßwert ablesen und in das Protokollbuch eintragen.
- *a) bei Messung mit dem Digital pH-Meter 654:*
  Gerät auf STAND-BY schalten.

b) bei Messung mit dem Mikroprozessor-pH-Meter 764 :
Gerät bleibt im Meßmodus.

- Probengefäß entleeren und dieses sowie die Elektrode und den Temperaturfühler gut mit deionisiertem Wasser spülen.
- Elektrode in 3-molarer KCl-Lösung aufbewahren.
- Öffnung an der Bezugselektrode der Einstabmeßkette mit dem Schlauch wieder verschließen.

6. Verfahrenskenngrößen

Meßtemperatur: 25,0 °C
Meßmenge: 20-30 ml
Meßgenauigkeit: ≤ 0,01 pH (25 °C) Digital-pH-Meter 654
≤ 0,002 pH pH-Meter 764 Knick
Meßwertangabe: 0,01 pH / 25 °C (2 Nachkommastellen)

7. Laborinterne Qualitätssicherung

Vor jeder Messung ist die Elektrode mit den Standardlösungen pH: 4,008 und pH: 6,865 zu kalibrieren (siehe Pkt. 4). Die bei der Kalibrierung ermittelten Werte des Elektrodennullpunktes und der Steilheit dienen der Beurteilung des Elektrodenzustandes. Hierzu ist ein Vergleich mit den Angaben im Elektrodenzertifikat vorzunehmen.
Für den Elektrodennullpunkt gilt lt. DIN 19263 eine Toleranzgrenze von ± 0,5 pH-Einheiten, die sich aus einer Toleranzgrenze des Asymmetriepotentials von ± 30 mV

ergibt. Das entspricht 7,0 ± 0,5 pH-Einheiten, d.h. der Elektrodennullpunkt muß zwischen pH 6,5 und pH 7,5 liegen.
Die Steilheit muß zwischen 95% und 105% d.h. zwischen 56 mV und 62 mV pro pH-Einheit liegen.

Nachdem durch die Kalibrierung die Funktionsfähigkeit der Elektrode nachgewiesen wurde, ist zusätzlich zur Kontrolle des Meßsystems vor jeder Messung der pH-Wert einer 10^{-4}-molaren HCl-Lösung zu bestimmen, der bei 3,99 ± 0,05 liegen muß.
Die Lösung ist wöchentlich neu herzustellen.
(1 ml 0,1molare HCl oder 10 ml 0,01molare HCl auf 1000 ml mit $H_2O_{demin.}$ auffüllen)

In jeder Meßreihe, jedoch nur einmal pro Woche, ist die pH-Messung mit einer zertifizierten Referenzlösung, die vom Zentrallabor des Meßnetzes bereitgestellt wird, zu prüfen.(Der Bedarf ist rechtzeitig beim Zentrallabor anzumelden.)

Nach längeren regenfreien Zeiträumen ist vor der aktuellen Messung eine alte Regenprobe zu messen.

Nach jeder Messung sind der pH-Wert und die Leitfähigkeit einer Probe auf ihren Zusammenhang über die H^+-Konzentration zu prüfen (Anlage 1).

8. Ringversuche

Die Meßstellen werden in die jährlich durchzuführenden internationalen Ringanalysen einbezogen.

9. Datenbehandlung

Die Kalibrier- und Meßdaten sind in den entsprechenden Protokollen zu dokumentieren. Die Meßergebnisse werden monatlich in einem Arbeitsblatt zusammengestellt und per Diskette und Liste an die Meßstelle Schauinsland sowie an die Meßnetzzentrale in Offenbach gesandt. In der Meßstelle werden die Arbeitsblätter auf Diskette und Kassette archiviert.

10. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung

Glaselektroden haben eine begrenzte Lebensdauer und sind nicht mehr zu verwenden, wenn die Einstellung des Elektrodennullpunktes und der Steigung nicht mehr möglich ist oder wenn sich der Meßwert sehr langsam einstellt (siehe VDI 3870 Bl.10). Der Elektrodennullpunkt bzw. das Asymmetriepotential und die Steilheit werden bei der Kalibrierung ermittelt. Folgende Werte müssen eingehalten werden:

Asymmetriepotential: ± 30 mV bzw. *Elektrodennullpunkt:* 7,0 ±0,5 pH-Einheiten, *Steilheit:* (56 - 62) mV/pH-Einheit bzw. (95 - 105)%.

Werden diese Werte mit der pH-Elektrode nicht erreicht, so ist der Innenelektrolyt durch eine frisch hergestellte 3molare KCl-Lösung (Silberchlorid gesättigt) auszutauschen. Sind durch diese Maßnahme die Abweichungen nicht zu beheben, muß die Elektrode ersetzt werden (siehe auch Pkt. 7: Laborinterne Qualitätssicherung).

11. Literatur

1 DIN 38404 Bl. 5, Ausgabe 01/84: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- Abwasser- und Schlammuntersuchung; Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen: Bestimmung des pH-Wertes

2 VDI 3870 Bl 10, Ausgabe 11/94: Messung von Regeninhaltsstoffen - Messung des pH-Wertes im Regenwasser

3 DIN 19263, Ausgabe 01/89: pH-Messung, Glaselektroden

4 EMEP - Manual for sampling and chemical analysis (1996),
EMEP / CCC - Report 1/95

Anlage 1: Tabelle Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom pH-Wert

Anlage 1: Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom pH-Wert

pH-Wert	*H^+-Konzentration µg / l*	*Mindestleitfähigkeit ✡ µS/cm bei 25 °C*
2,5	3162	1106,8
2,6	2512	879,2
2,7	1995	698,3
2,8	1585	554,7
2,9	1259	440,6
3,0	1000	350,0
3,1	794	278,0
3,2	631	220,8
3,3	501	175,4
3,4	398	139,3
3,5	316	110,7
3,6	251	87,9
3,7	200	69,8
3,8	158	55,5
3,9	126	44,1
4,0	100	35,0
4,1	79	27,8
4,2	63	22,1
4,3	50	17,5
4,4	40	13,9
4,5	32	11,1
4,6	25	8,8
4,7	20	7,0
4,8	16	5,5
4,9	13	4,4
5,0	10	3,5
5,1	8	2,8
5,2	6	2,2
5,3	5	1,8
5,4	4	1,4
5,5	3	1,1

✡ Dieser Wert muss mindestens erreicht werden, weil neben H^+ auch andere Ionen zur Leitfähigkeit beitragen können.

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
R. Junek	*Nov. 01*	*Dr. H. Werner*		

3.15 Standardbetriebsanweisung für die Staubprobensammlung mit Filtergeräten und die Schwebstaubbestimmung durch Wägung

1. Grundlagen des Verfahrens

Die Bestimmung der Schwebstaubkonzentration erfolgt über die Staubprobensammlung mit dem High Volume Sampler Typ DHA 80 DIGITEL der Firma Riemer und die anschließende Ermittlung der Masse der auf dem Filter abgeschiedenen Partikeln (Differenzwägung des Filters vor und nach der Exposition) sowie durch Quotientenbildung aus der abgeschiedenen Masse und dem Volumen der durchgesaugten Luft.

In dem Staubprobensammler DHA 80 wird die Luft über eine Ansaugsonde senkrecht nach unten durch das in der Beströmungskammer befindliche Filter gesaugt, an dem vorhandene Schwebstaubanteile abgeschieden werden. Die Beströmungskammer sorgt bei einem Luftdurchsatz von 30 m^3/h bzw. 60 m^3/h (30 m^3/h für PM_{10}- und $PM_{2,5}$-Sonde, 60 m^3/h für TSP- und Topfsonde) für eine diffuse Durchströmung und damit für eine gleichmäßige Belegung des großflächigen Rundfilters (150mm Durchmesser), so dass auch Teilfilterbereiche mit verschiedenen analytischen Verfahren ausgewertet werden können. Durch Einsatz unterschiedlicher Ansaugsonden (Probenahmeköpfe) lassen sich sowohl der Gesamtstaub (TSP) als auch die Partikelfraktionen PM_{10} und $PM_{2,5}$ sammeln.

2. Geräte und Zubehör

- Automatischer High Volume Sampler Typ DHA 80 DIGITEL (Fa. Riemer Messtechnik)
- TSP Ansaugsonden: Ringspalt' (VDI) oder Topfsonde (EMPA) bzw. größenselektiv abscheidende Sonden: PM_{10} -Sonde, $PM_{2,5}$ -Sonde (Fa. Riemer Messtechnik)
- Filterhalter (mit Spannring und Teflonring)
- Filter: Rundfilter ∅ 15 cm, Macherey Nagel MN 85/90
- Analysenwaage, Genauigkeit +/- 0.02 mg
- Trockenschrank
- Exsikkator ∅ 250 mm mit Blaugelfüllung
- Zange
- Pinzette mit Kunststoffspitze
- Silicon-Hochdruckvakuumfett, schwer, Merck Nr. 1.07921.0100
- Einmalhandschuhe
- Pergamintüten 70 x 100 mm und 114 x 162 mm

3. Probenvorbereitung und Einlegen der Leerfilter in das Filtermagazin

Im gesamten Messnetz müssen immer jeweils Filter derselben Charge zur Anwendung kommen, weil an Teilstücken der exponierten Filter auch Analysen auf Staubinhaltsstoffe durchgeführt werden. Die Filter werden deshalb zentral über die Messstelle Schauinsland beschafft.

Die vorbereiteten, gewogenen Leerfilter (siehe Punke 6.1.1. und 6.3.1.) werden am Rand der Rückseite (glatte Seite) mit dem Datum des Probenahmetages versehen. Entsprechend dem Datum werden die Filter in die von 1 bis 31 gekennzeichneten Filterhalter eingelegt, z .B. soll sich das Filter für den 2. Tag des Monats im Filterhalter 2, das für den 17.Tag im Filterhalter 17 befinden.

Vor Neubestückung der Filterhalter müssen der Spann- und der Teflonring mit einem fusselfreien Papier gereinigt werden. Nach dem Einlegen des Filters wird der Teflonring aufgebracht. Anschließend wird das Filter mit dem Spannring festgeklemmt.

Die Filterhalter sind in der richtigen Reihenfolge (Datum) so in das Filtermagazin (maximal 15 Filterhalter) des Gerätes einzulegen, dass die jeweilige Nummer nach vorn zeigt. Die dem jeweiligen Datum zugeordnete Nummer ist im Messprotokoll aufzunehmen.

Es empfiehlt sich, die Probenvorbereitung nicht täglich durchzuführen, sondern ca. 7 Filterhalter auf einmal (wochenweise) zu bestücken.

4. Probenahme

Der High Volume Sampler DHA-80 kann mit 15 Filterhaltern einschließlich Filter bestückt werden. Es wird empfohlen, nur ca. 7 Filterhalter im High Volume Sampler DHA 80 einzulegen, um einem Verkleben der Filterhalter durch die erhöhte Stapellast vorzubeugen. Treten dennoch Verklebungen auf, sind bei sämtlichen Filterhaltern die Dichtungsringe (O-Ringe) zu wechseln (siehe Punkt 9).

Im Automatikbetrieb werden die Filter nach einem Zeitprogramm nacheinander in den Strömungskanal geschwenkt. Die Probenahmezeit beträgt 24 Stunden (Tagesproben). Der Wechsel der Filter erfolgt jeweils um 00.00 Uhr MEZ.

Während der Staubprobenahme werden die Betriebsdaten und die Fehlerstati auf einem Drucker protokolliert. Ein Sensor-Modul misst Temperatur und Druck der Probenluft am Eingang des Durchflussmessers. Der rechnerische, fortlaufende Einbezug dieser beiden Sensorwerte durch das Steuerprogramm führt zu einer sehr genauen Regulierung des aktuellen Volumenstroms am Messort (Durchflussmesser). Multipliziert mit der effektiven Probenahmezeit ergibt sich daraus das Probenahme-Gesamtvolumen (Tagesdurchsatz), das nach Beendigung der Probenahme auf die Normbedingungen 0°C, 1013 mbar bezogen in Nm³ protokolliert wird.

Die Tagesprotokolle der High Volume Sampler sind aufzubewahren (gegebenenfalls kopieren, da Thermopapier). Die ausgedruckten Norm-Tagesdurchsätze sind zur Berechnung der Staubkonzentrationen in die Spalte 7 der Liste des Protokolls

„Schwebstaubmessung“, in der die entsprechenden Daten über die Messungen eines Monats zusammengefasst werden, zu übertragen. (siehe Abb.1 ; Protokollformular als Anlage 1). Parallel zur Dokumentation des Norm-Tagesdurchsatzes ist das Tagesvolumen als Produkt aus der Sammelzeit und dem voreingestelltem Solldurchsatz (500 bzw. 1000 l/min am Rotameter) zu berechnen und in die Protokollliste (siehe Abb1, Spalte 5) einzutragen.
Der Protokollausdruck des DHA 80 ist darüber hinaus auf Störmeldungen durchzusehen. Diese sind auch in das Protokoll „Schwebstaubmessung“ zu übernehmen (Abb. 1, Spalte 9).

Protokoll
Schwebstaubmessung mit dem High Volume Sampler DHA 80

Messstation: *Schmücke* **Monat**: *Februar 2001*
Ansaugsonde: *PM10*

Tag	Gewicht (g)		Auswaage	voreingestelltes Tagesvolumen	Konzentration	Tages-volumen	Konzentration	Bemerkungen
	vor der Exposition	nach der Exposition	(mg)	(m^3)	(µg / m^3)	(Nm^3)	(µg / Nm^3)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	*16692*	*1,6764*	*7,2*	*720*	*10*	*664*	*11*	
2.	*1,6741*	*1,6809*	*6,8*	*720*	*9*	*664*	*10*	
3.	*1,6768*	*1,6833*	*6,5*	*720*	*9*	*655*	*10*	
4.	*1,6639*	*1,6656*	*1,7*	*720*	*2*	*648*	*3*	
5.	*1,6805*	*1,6815*	*1,0*	*720*	*1*	*648*	*2*	
6.	*1,6694*	*1,6729*	*3,5*	*720*	*5*	*649*	*5*	
7.	*1,6729*	*1,6804*	*7,5*	*720*	*10*	*642*	*12*	
8.	*1,6632*	*1,6772*	*14,0*	*715*	*20*	*637*	*22*	*Netzausfall*
9.	*1,6743*	*1,6792*	*4,9*	*720*	*7*	*646*	*8*	
10.	*1,6709*	*1,6780*	*7,1*	*720*	*10*	*654*	*11*	
.								
.								
28.	*1,6641*	*1,6747*	*10,6*	*720*	*15*	*643*	*16*	
29.								
30.								
31.								

Abb. 1: Protokoll „Schwebstaubmessung“, beispielhaft ausgefüllt

Regelmäßige Sichtkontrolle:

Anlässlich des Filtertausches ist der Sammler stets einer Sichtkontrolle zu unterziehen. Hierbei sind insbesondere folgende Punkte zu beachten:

- *Reihenfolge der eingelegten Filterhalter*
  Der *Filterhalter des Vortages* muss auf dem Auffangteller obenauf liegen.
  Der *Filterhalter des folgenden Tages* befindet sich an der kreisförmigen Aussparung der oberen Wechslerplatte in Warteposition zum Einwechseln in die Wechslergabel. Der *Filterhalter des übernächsten Tages* ist mit seiner Nummer sichtbar.
- *Position des Schwebekörpers*
  Je nach Sondentyp – 500 l/min bei PM_{10}- oder $PM_{2,5}$-Sonden bzw. 1000 l/min bei Topf- oder Ringspalt-Sonden – muss sich der Schwebekörper in der Beströmphase an dem bei der letzten Durchflusskalbration eingestellten Skalenwert des Rotameter-Glasskala (Arbeitspunkt) befinden.
- *Plausibilitätsprüfung der Anzeigewerte*
  Die Werte *für Druck und Temperatur werden* auf dem 4-zeiligen LCD-Display über der Tastatur (Druck, Temperatur) *und der Wert für die Turbinenauslastung* auf dem flachen Analoganzeigeinstrument (Turbinenauslastung) angezeigt. Die Werte sind auf ihre Plausibilität zu überprüfen.
- *Sondenbegleitheizung*
  Der Drehsteller ‚Heizung' sollte im Sommerhalbjahr auf ‚Aus' (Anschlag links), im Winterhalbjahr nicht höher als auf Position 4 stehen.
- *Störanzeigen*
  Mit Ausnahme der Diodenanzeige für die Heizung dürfen keine weiteren Dioden blinken.

5. Entnahme der belegten Filter aus dem Filtermagazin

Die belegten Filter werden mit dem Filterhalter aus dem DIGITEL-Gerät entnommen. Die Filterhalter sind vorsichtig vom Auffangteller des DIGITEL-Gerätes abzuheben. Das Wägegut darf dabei nicht berührt werden! Die weitere Vorbereitung der belegten Filter zur Wägung erfolgt nach Punkt 6.1.2.

6. Durchführung der Wägung

Jedes einzelne Filter ist vor der Probenahme (Leergewicht) und nach der Exposition (Belegungsgewicht) zu wiegen.

Um Berührungen mit der bloßen Hand zu vermeiden, sind Einmalhandschuhe zu tragen.

Es empfiehlt sich, die Arbeit nicht täglich durchzuführen, sondern im Wochenzyklus 7 Filter auf einmal zu analysieren.

6.1 Vorbereitung des Wägegutes

6.1.1 Vorbereitung der Leerfilter

Die Leerfilter werden am Rand auf der Rückseite mit Datumsstempel versehen und danach bei einer Temperatur von 30 °C 24 Stunden im Trockenschrank getrocknet. Anschließend sind sie ca. 24 Stunden im Exsikkator (mit Blaugelfüllung) zu lagern, um sie auf die Temperatur des Wägeraumes zu bringen. Beim Einlegen der Filter in den Trockenofen und in den Exsikkator ist darauf zu achten, dass die Filter nicht plan aufeinander liegen, sondern genügend Luftzwischenraum gegeben ist.

Jedes einzelne Filter ist erst unmittelbar vor der Wägung aus dem Exsikkator herauszunehmen.

6.1.2 Vorbereitung der belegten Filter

Die Entnahme der belegten Filter aus dem Filterhalter ist wie folgt vorzunehmen: Mit Hilfe der Zange ist der Spannring herauszuheben. Nach Entfernen des Teflonringes mit einer spitzen Pinzette, ist das belegte Filter mit äußerster Vorsicht herauszunehmen.

Aus jeder Packung sind 2-3 der nach 6.1.1 getrockneten, jedoch unbestaubten Neufilter getrennt bei den belegten Filtern aufzubewahren, damit bei späteren Analysen eine Blindwertbestimmung durchgeführt werden kann. Diese Filter sind im weiteren Ablauf in gleicher Weise wie die belegten Filter zu behandeln.

Die belegten Filter sind sehr vorsichtig zu transportieren, um zu vermeiden, dass sich Staubteilchen lösen. Die Filter werden unter Verwendung von Einmalhandschuhen und Pinzette so in den Trockenschrank gelegt, dass die belegten Flächen nicht durch andere Filter berührt werden. Hier werden sie bei einer Temperatur von 30°C (nicht höher, da sonst die leicht flüchtigen Anteile verloren gehen) mindestens 24 Stunden getrocknet. Anschließend sind die Filter ca. 24 Stunden im Exsikkator (mit Blaugelfüllung) aufzubewahren, um sie auf die Temperatur des Wägeraumes zu bringen. Auch hier ist beim Einlegen der Filter in den Exsikkator darauf zu achten, dass die belegten Flächen nicht durch benachbarte Filter berührt werden.

Achtung: Filter nur am unbelegten Rand berühren und Einmalhandschuhe und / oder Pinzette benutzen!

Eventuell abgelagerte Insekten sind vorsichtig mit der Pinzette zu entfernen.

6.2 Aufstellvorschrift für die Analysenwaage

Die Wägung der Filter ist mit einer Analysenwaage durchzuführen, die nur für diesen Zweck genutzt werden soll.

Analysenwaagen sind hochempfindliche Messinstrumente, die nur einwandfrei funktionieren, wenn die Aufstellvorschriften gewissenhaft eingehalten werden.

Für die Unterbringung der Waage ist ein Raum zu wählen, der möglichst keinen Erschütterungen und nur geringen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist. Nach

Möglichkeit sollte er nicht nach der Südseite liegen, damit Sonnenstrahlen nicht direkt auf die Waage einwirken können. Luftfeuchtigkeit und Staubgehalt müssen gering sein.

Der Wägetisch muss weitgehend erschütterungs- und schwingungsfrei sein. Er sollte vom Arbeitstisch getrennt aufgestellt werden, damit Erschütterungen durch das Hantieren oder durch Aufstützen der Arme nicht auf die Waage übertragen werden.
Zum Schutz vor Umgebungsseinflüssen sind Analysenwaagen in einem geschlossenen Gehäuse mit Glasfenstern untergebracht. Für konstante Luftfeuchtigkeit im Inneren sorgt ein Behälter mit Blaugel, das nach Bedarf zu wechseln ist.

Mit Hilfe der höhenverstellbaren Füße und der Libelle ist die Waage genau zu justieren. Diese Einstellung muss in regelmäßigen Abständen überprüft werden.
Bei Nichtgebrauch ist die Waage mit der entsprechenden Haube abzudecken.

6.3 Die Wägung

Vor der Wägung ist die Justierung zu kontrollieren und die Waage zu kalibrieren. Außerdem ist vor jeder Wägung zu prüfen, ob die Gewichtsanzeige auf 0,0000 g steht. Wenn dies nicht der Fall ist, muss die Waage tariert werden.

Um das Gewicht möglichst nicht zu beeinflussen , ist das Filter nicht mit der bloßen Hand zu berühren (Einmalhandschuhe oder Pinzette). Außerdem ist jeder direkte Kontakt zur Atemluft zu vermeiden. Deshalb sind die Seitenfenster der Waage geschlossen zu halten und nur zum Belegen der Waagschale kurzzeitig zu öffnen (Schutz vor Atemluft und Körperwärme).

Störfaktoren, wie das Herumlaufen von Personen sind zu vermeiden.

6.3.1 Bestimmung des Leergewichtes

Das unbestaubte Filter ist erst unmittelbar vor der Wägung im Wägeraum dem Exsikkator zu entnehmen.

Bei der Wägung ist extreme Sauberkeit erforderlich. Sind ausnahmsweise Partikel auf die Waagschale gelangt, sind sie mit einem Pinsel oder einem weichen Tuch sofort zu entfernen.

Das Ablesen des Gewichtes erfolgt erst bei Anzeigenkonstanz. Das Einstellen der Gewichtskonstanz kann bis zu 10 Minuten dauern. Das Gewicht ist in Gramm bis zur 4. Stelle nach dem Komma zu bestimmen und im Protokoll, Spalte2 (Anlage 1) beim dazugehörigen Probenahmedatum einzutragen.

Es wird das Leergewicht von ca. jeweils 7 Filtern bestimmt. Danach werden die Filter bis zum Einlegen in den Filterhalter (siehe Punkt 3) im Exsikkator aufbewahrt.

6.3.2 Bestimmung des Belegungsgewichtes

Das belegte Filter ist erst unmittelbar vor der Wägung im Wägeraum dem Exsikkator zu entnehmen. Es ist sehr vorsichtig zu transportieren, um Gewichtsverluste zu vermeiden und nur am unbestaubten Rand zu berühren**.**

Das Ablesen des Gewichtes erfolgt erst bei Stillstand der Anzeige. Das Einstellen der Gewichtskonstanz kann bis zu 10 Minuten dauern.

Das Gewicht ist in Gramm bis zur 4. Stelle nach dem Komma zu bestimmen und im Protokoll, Spalte 3 (siehe Anlage 1) beim dazugehörigen Probenahmedatum einzutragen.

7. Berechnung der Schwebstaubkonzentration

Die Ergebnisse der Wägung sind zusammen mit den Probenahmedaten schriftlich im Protokoll „Schwebstaubmessung“ festzuhalten. (siehe Abb.1; Protokollformular als Anlage 1).

Das Leergewicht und das Belegungsgewicht sind im Protokoll beim dazugehörigen Probenahmedatum zu vermerken.
Die Differenz (Belegungsgewicht in g - Leergewicht in g) x 1000 ergibt das Massengewicht in mg; dieses wird im Protokoll, Spalte 4 „Auswaage“ in mg“ eingetragen.

Aus den ermittelten Werten für die Auswaage in mg (Spalte 4) und für das Probeluftvolumen in m^3 bzw. Nm^3 (Spalte 5 bzw.7) werden durch Quotientenbildung die Schwebstaubkonzentrationen in µg/m³ bzw. µg/Nm^3 (Spalte 6 bzw. 8) berechnet.

8. Probenbehandlung für Inhaltsstoffanalysen

Teile der belegten Filter werden vom Zentrallabor in Langen auf Inhaltsstoffe untersucht. Hierzu müssen Teilproben an die genannte Stelle versandt werden.

8.1 Ausstechen der belegten Filter

Nach der Bestimmung der Schwebstaubkonzentration wird das Filter mit der unbeschichteten Seite auf eine saubere, feste Unterlage gelegt. Mit den Locheisen ∅ 31,8 mm und ∅ 45,0 mm werden Filter-Teilscheiben für die im Zentrallabor durchzuführenden Analysen ausgestanzt (die Anzahl richtet sich nach dem Umfang der durchzuführenden Analysen: z.Zt. drei kleine und eine große Filterscheibe). Das Ausstechen sollte so erfolgen, dass möglichst wenig Zwischenräume auf dem Restfilter zurückbleiben (eng ausstechen). Auch hierbei ist mit Einmalhandschuhen und Pinzette zu arbeiten, um Berührungen mit der Hand zu vermeiden.

Die ausgestanzten Filterteile werden in eine mit dem Probenahmedatum versehene Pergamintüte (70 x 100mm) einsortiert. Dabei ist zu beachten, dass die beschichteten Seiten aufeinander liegen.

Für die Analyse sind zusätzlich Blindfilterstanzteile mitzuschicken, deren Anzahl sich ebenfalls aus dem Umfang der vorgesehenen Laboranalysen ergibt. Diese sind aus einem unbestaubten, getrockneten Filter (siehe Punkt 6.1.2) auszustanzen und ebenfalls in einer Pergamintüte (70 x 100mm) zu lagern.

Die belegten Restfilter sowie der Rest des Blindfilters sind einzeln in Pergamintüten (114 x 162 mm) an der Messstelle aufzubewahren, um sie für eventuell spätere Analysen bereit zuhalten.

8.2 Ausfüllen des Formulars „Filterstanzteile von DIGITEL-Filtern“

Um eine eindeutige Zuordnung der Probenahmedaten zu den Filterstanzteilen treffen zu können, sind die entsprechenden Daten in das Formular „Filterstanzteile von DIGITEL-Filtern“ (siehe Abb. 2, Protokollformular als Anlage 2) einzutragen. Dieses Formular ist wie in Abb.2 beispielhaft dargestellt auszufüllen:

In der oberen Zeile sind der Stationsname, Monat und Jahr sowie die Art der Ansaugsonde einzutragen.
Im Tabellenteil sind die Spalten 1 bis 9 und bei Bedarf Spalte 10 auszufüllen.

Spalte 1: Hier ist das Datum des Probenahmetages einzutragen.

Spalte 2: In dieser Spalte ist das Luftvolumen pro Tag in m³ anzugeben (aus Protokoll „Schwebstaubmessung“ Spalte 5, Anlage 1).

Spalte 3: Es ist das Luftvolumen in m³ pro Tag , bezogen auf das ausgestochene Teilfilter, ∅ 31,8 mm, zu ermitteln (Luftvolumen des Gesamtfilters pro Tag in m³ x 0,0516).

Spalte 4: Die errechnete Schwebstaubkonzentration in µg/m³ (Protokoll „Schwebstaubmessung“ Spalte 6, Anlage 1) ist gerundet ohne Kommastelle anzugeben.

Spalte 5: In dieser Spalte ist der Luftdurchsatz pro Tag in Nm^3 anzugeben. (aus Protokoll „Schwebstaubmessung“ Spalte 7, Anlage 1)

Spalte 6: Es ist das Luftvolumen in Nm^3 pro Tag bezogen auf das ausgestochene Teilfilter Ø 31,8mm zu ermitteln (Luftvolumen des Gesamtfilters pro Tag in Nm^3 x 0,0516). Der Wert ist gerundet ohne Kommastelle anzugeben.

Spalte 7: Die errechnete Schwebstaubkonzentration in µg/Nm^3 (Protokoll „Schwebstaubmessung“ Spalte 8, Anlage1) ist gerundet ohne Kommastelle anzugeben.

Spalte 8: Hier ist der Tagesmittel-Druckwert des DIGITEL-DHA-80 (in mbar) zu vermerken. Er ist dem Druckerprotokoll zu entnehmen.

Spalte 9: Ebenfalls aus dem Druckerprotokoll ist die Tagesmittel-Temperatur des DIGITEL-DHA-80 (in °C) abzulesen und in diese Spalte einzutragen.

Spalte 10: Eventuelle Besonderheiten sind zu notieren.

In der letzten Zeile ist der Bearbeiter, sowie das Datum der Analyse zu vermerken.

Formular "Filterstanzteile von DIGITEL-Filtern"
(Zentrale Analyse: Tagesproben)

Station: *Messstelle Schmücke* **Monat:** *Februar 2001*
Ansaugsonde: *PM10*
Gesamtfilterfläche: 154 cm^2
Teilfilterfäche (31,8mm ∅): 7,95 cm^2 = 5,16% der Gesamtfilterfläche
Normbedingungen: 1013mbar, 0°C

Tag	Voreingestelltes Tagesvolumen		Konzentration	Tagesvolumen		Konzentration	Druck	Temperatur	Bemerkungen
	Gesamt-filter	Teil-filter		Gesamt-filter	Teil-filter				
	m^3	m^3	$\mu g/m^3$	Nm^3	Nm^3	$\mu g/Nm^3$	mbar	°C	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	*720*	37	10	664	34	11	879	0,1	
2.	*720*	37	9	664	34	10	874	-1,5	
3.	*720*	37	9	655	34	10	859	1,0	
4.	*720*	37	2	648	33	3	851	4,7	
5.	*720*	37	1	648	33	2	855	6,3	
6.	*720*	37	5	649	33	5	864	8,8	
7.	*720*	37	10	642	33	12	862	13,7	
8.	*715*	37	20	637	33	22	857	16,5	Netzausfall
9.	*720*	37	7	646	33	8	866	11,4	
10.	*720*	37	10	654	34	11	884	9,8	
.									
.									
.									
28.	*720*	37	15	643	33	16	852	9,3	
29.									
30.									
31.									

Analysiert von: Mustermann **am**: 5.03.2001

Abb. 2: Formular für die Analyse von Filterstanzteilen (beispielhaft ausgefüllt)

8.3 Probenverschickung

Die ausgestanzten, belegten Filter und die ausgestanzten Blindfilter, die nach Probenahmedatum sortiert in den Pergamintüten aufbewahrt werden, sind zusammen mit dem ausgefüllten Begleitformular „Filterstanzteile von DIGITEL-Filtern“ per Post monatlich bzw. halbjährlich an das Zentrallabor in Langen zu senden.

9. Wartung und Kontrolle

9.1. High Volume Sampler DHA 80 (DIGITEL)

Die regelmäßige Sichtkontrolle der Betriebsparameter des High Volume Sampler's DHA 80 anlässlich des Filtertausches ist unter Punkt 4 beschrieben. Darüber hinaus sind die folgenden Arbeiten Bestandteil des Wartungsplans:

- *Ansaugsonde*.
  Besitzt der DHA80 eine PM_{10}- oder $PM_{2,5}$-Sonde, ist in etwa 14tägigen Abständen der Pralltopf auszuwechseln, zu säubern und neu vorzubereiten.
  Auf dem Boden des Pralltopfes scheidet sich der Grobstaub aus dem Probenluftstrom durch Impaktion ab und reichert sich in kreisförmigen ‚Spots' an. Um Ablöseeffekte zu vermeiden, ist der Boden des Pralltopfes vor dem Einsetzen in den Filterkopf mit Silikon-Hochvakuumfett dünn zu belegen. Der entnommene Pralltopf wird mit einem fusselfreien Papier gesäubert.
  Die Sammlerausstattung enthält zwei Prallplatten, damit ihr Austausch rasch vonstatten geht und das Gerät ohne Unterbrechung weiterlaufen kann.
  In halbjährigem Turnus sind alle Innenwandungen der Sonde zu reinigen und Partikelablagerungen zu entfernen.

- *Filterhalter*
  Grundsätzlich sind die O-Ringe der Filterhalter nach jedem Beströmungszyklus mit einem trockenem Tuch zu säubern. Um eine einwandfreie Funktion der Wechslermechanik sicherzustellen, ist unbedingt darauf zu achten, dass spätestens im Abstand von 2 Jahren die Dichtringe (O-Ringe) bei sämtlichen Fiterhaltern erneuert werden.

- *P/T-Sensoren*.
  Etwa 1/2jährlich ist bei ausgeschalteter Turbine der Drucksensor des p/T-Moduls zu überprüfen. Hierzu sind die auf dem Display des DIGITEL-DHA-80 angezeigten Druckwerte mit dem Stationsdruck zu vergleichen. Bei Abweichungen >10mbar ist der (Geräte)-Drucksensor gem. Handbuch neu einzustellen.
  Ebenfalls 1/2jährlich ist bei laufender Turbine und abgenommener Ansaugsonde der Messwert des Temperatursensors mit der Stations-Außentemperatur zu vergleichen. Die festgestellten Temperaturunterschiede sollen sich in plausiblen Grenzen bewegen und 5°C nicht überschreiten. Eine Nachkalibration des Temperatursensors ist nicht möglich. Die Wartungsfirma ist zu benachrichtigen.

- *Dichtheit*
  Vierteljährlich ist der Probenluftweg auf Dichtheit zu prüfen. Hierzu wird der Sondenkopf abgenommen und die Luftzufuhr durch einen Karton oder von Hand abgedeckt. Der Sammler geht in den Störstatus ‚Überlast'. Der Schwebekörper des Durchflussmessers darf sich während dieser Überprüfung nicht aus seiner Ruhelage entfernen und darf keinerlei Bewegung zeigen. Nach erfolgter Prüfung läuft die Turbine automatisch wieder, wenn nicht ist der Überlast-Status durch Betätigen des Netzschalters AUS/EIN zurückzusetzen.

- *Durchflusskalibrierung*
  Mit der Firma RIEMER Messtechnik besteht für alle DHA-80-Geräte ein Repara-

tur-Wartungsvertrag. Es ist darauf zu achten, dass anlässlich von Reparaturen über das soeben Gesagte hinaus die Gerätedichtheit sowie der Soll-Arbeitspunkt des Durchflusses mit einem qualitätsgesicherten Transferstandard kontrolliert wird. Ist in einem Zeitraum von maximal 12 Monaten für ein Gerät kein Service durch RIEMER Messtechnik erforderlich gewesen, so ist ein gesonderter Kalibrier-Auftrag auszulösen.

Detaillierte Hinweise zur Durchführung der oben genannten Wartungsarbeiten sind in der Bedienungsanleitung des High Volume Sampler's DIGITEL DHA 80 /1/, Kapitel 7 nachzulesen.

9.2 Wartung der Analysenwaage

Um eine hohe Genauigkeit der Wägungen zu gewährleisten, ist darauf zu achten, dass (gemäß bestehendem Wartungsvertrag) jährlich eine Kalibrierung der Waage durch den Kundendienst der entsprechenden Firma vorgenommen wird.

10. Literatur

1. Immissionsmesstechnik, Automatischer Staubprobensammler DIGITEL DHA-80, Riemer Messtechnik, Produktinformation, Hausen 1999
2. Betriebsanleitung Analysenwaagen, Firma Sartorius, 1992

Anlage 1: Protokoll „Schwebstaubmessung mit dem High Volume Sampler DHA-80 der Firma DIGITEL" (Kopiervorlage)

Anlage 2: Formular „Filterstanzteile von DIGITEL-Filtern" (Kopiervorlage)

Protokoll
Schwebstaubmessung mit dem High Volume Sampler DHA 80

Messstation: **Monat**:

Ansaugsonde:

Tag	Gewicht (g)		Auswaage	voreingestelltes Tagesvolumen	Konzentration	Tages-volumen	Konzentration	Bemerkungen
	vor der Exposition	nach der Exposition	(mg)	(m^3)	(µg / m^3)	(Nm^3)	(µg / Nm^3)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.								
2.								
3.								
4.								
5.								
6.								
7.								
8.								
9.								
10.								
11.								
12.								
13.								
14.								
15.								
16.								
17.								
18.								
19.								
20.								
21.								
22.								
23.								
24.								
25.								
26.								
27..								
28.								
29.								
30.								
31.								

Formular "Filterstanzteile von DIGITEL-Filtern"

(Zentrale Analyse: Tagesproben)

Station: **Monat:**

Ansaugsonde:

Gesamtfilterfläche: 154 cm^2

Teilfilterfäche (31,8mm ∅): 7,95 cm^2 = 5,16% der Gesamtfilterfläche

Normbedingungen: 1013mbar, 0°C

Tag	Voreingestelltes Tagesvolumen		Konzentration	Tagesvolumen		Konzentration	Druck	Temperatur	Bemerkungen
	Gesamtfilter	Teilfilter		Gesamtfilter	Teilfilter				
	m^3	m^3	$\mu g/m^3$	Nm^3	Nm^3	$\mu g/Nm^3$	mbar	°C	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.									
2.									
3.									
4.									
5.									
6.									
7.									
8.									
9.									
10.									
11..									
12.									
13.									
14.									
15.									
16.									
17.									
18.									
19.									
20.									
21.									
22..									
23.									
24.									
25.									
26.									
27..									
28.									
29.									
30.									
31.									

Analysiert von **am**:

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
M.Jäschke	*März 01*	*Dr. H. Werner*		

3.16 Standardbetriebsanweisung für meteorologische Messungen

1. Grundlagen der Messverfahrens

Die meteorologischen Messungen für Fragen der Luftreinhaltung erfolgen im Messnetz des Umweltbundesamtes nach den VDI-Richtlinien 3786 Blatt 1 (Grundlagen), Blatt 2 (Wind), Blatt 3 (Lufttemperatur), Blatt 4 (Luftfeuchte), Blatt 16 (Luftdruck) und Blatt 5 (Globalstrahlung) / 1/.

Gemessen werden der Wind (Windrichtung und Windgeschwindigkeit), die Lufttemperatur, die Luftfeuchtigkeit und der Luftdruck . Zusätzlich werden an einigen Stationen die Globalstrahlung und der Niederschlag gemessen.

2. Messprinzipien und Geräte

- Wind: Die Windmessung erfolgt mit einem kombinierten Windmessgerät, das aus einem Windgeschwindigkeitsgeber (Anemometer) und einem Windrichtungsgeber (Windfahne) besteht. Die Windgeschwindigkeit wird erfasst, indem die Drehzahl des Schalensterns des Anemometers optoelektronisch abgetastet wird. Die Angabe erfolgt in Meter pro Sekunde (m/s). Die Windrichtung wird über den Drehwinkel der Windfahne ermittelt und optoelektronisch an einer Codescheibe abgetastet.

- Lufttemperatur/ Luftfeuchtigkeit: Temperatur und Feuchtigkeit werden mit dem kombinierten Thermo- Hygrogeber gemessen.

  Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Widerstandsthermometer (PT 100). Die Maßeinheit ist Grad Celsius (°C).

  Die Feuchtemessung erfolgt mittels Haarhygrometer nach dem Prinzip der Längenänderung. Die Änderung der Haarlänge wird dabei über einen induktiven Wegaufnehmer in ein Spannungssignal umgewandelt. Maßeinheit ist die relative Feuchte, angegeben in Prozent (%).

- Luftdruck: Der Luftdruck wird mit einem Aneroidbarometer gemessen, wobei die Formänderung (Hub) der Dose kapazitiv erfasst wird. Gemessen wird der Luftdruck in Barometerhöhe über NN. Die Maßeinheit ist das Hektopascal (hPa). Das Aneroidbarometer ist grundsätzlich im Gebäude bzw. Container anzubringen. Der Barogeber ist temperaturkompensiert. Im Falle des Vergleichs von Luft-

druckdaten mit anderen Stationen ist eine Reduktion auf den Meeresspiegel vorzunehmen.

- Globalstrahlung (Sonnen- und diffuse Strahlung):
  Sie wird mit einem Pyranometer gemessen. Die Maßeinheit ist Watt pro Quadratmeter (W/m²). Mittels Thermoelementen wird die strahlungsbedingte Temperatur der Empfangsfläche erfasst.

- Niederschlag: Gefallene Niederschläge (in flüssiger und fester Form wie z. B. Regen, Schnee, Hagel) werden mit dem Hellmannschen Regenmesser und / oder dem Niederschlagsgeber HP (Ombrometer) erfasst.
  Beim Hellmannschen Regenmesser wird die in einem Auffanggefäß gesammelte Niederschlagsmenge mittels Messzylinder bestimmt.
  Beim Ombrometer kommt das Prinzip der Tropfenzählung mit Hilfe einer Lichtschranke (max. 2mm/min.) zur Anwendung.

  Die Maßeinheit des Niederschlags ist die gemessene Niederschlagshöhe in Millimeter. Eine Niederschlagshöhe von 1mm entspricht einem Wasservolumen von einem Liter auf 1 m² Quadratmeter (l/m²) Bodenfläche.
  Für die Untersuchung von Inhaltsstoffen im Niederschlag kommen entsprechend der Aufgabe spezielle Niederschlagssammler (z.B. wet-only-Systeme) zum Einsatz.

Das Messnetz ist mit Messgeräten der Fa. Thies bestückt. Den Nachweis für den hohen Qualitätsstandard der Messgeräte erbringt die Fa. Thies durch die Zertifizierung ihres Qualitätsmanagement- Systems nach DIN EN ISO 9001.

3. Aufstellvorschriften

3.1 Aufstellen der Windmessanlage

Die Windmessanlage ist an einem hindernisfreien Ort in 10 Meter Höhe über Grund auf ebenen Gelände aufzustellen (Standardaufstellung mit Windmast). Die Aufstellvorschriften der VDI-Richtlinie 3786 Blatt 2 /1/ sind zu beachten. Das gilt insbesondere bei Vorhandensein von Hindernissen in der näheren Umgebung. Können die Vorschriften für eine Standardaufstellung nicht eingehalten werden, müssen die Messgeräte auf jeden Fall 6 m bis 10 m über der durchschnittlichen Gebäudehöhe (Bewuchsfläche) aufgestellt werden. Die Windfahne ist auf 3° genau einzunorden.
Die Windmessanlage ist vor Blitzschlag zu schützen.

3.2 Aufstellen des Temperaturgebers

Der Thermogeber ist witterungs- strahlungsgeschützt auf einer Messwiese in 2 Meter Höhe über Grund (Standardaufstellung) aufzustellen. Hindernisse sollten vom Messgerät mindestens so weit entfernt sein, wie sie hoch sind. Im Fall von Messungen am Container wird der Thermogeber in etwa 4 Meter über Grund am Windmast angebracht. Das Messgerät muss jederzeit zugänglich sein.

3.3 Aufstellen des Feuchtegebers

Die relative Feuchte wird zusammen mit der Temperatur am gleichen Ort gemessen. Der Feuchtegeber ist witterungs- und staubgeschützt auf einer Messwiese in 2 Meter Höhe über Grund (Standardaufstellung) aufzustellen. Im Fall von Messungen am Container wird der Hygrogeber wie der Thermogeber in etwa 4 Meter über Grund angebracht.

3.4 Anbringen des Barogebers

Das Barometer ist erschütterungsfrei und in senkrechter Lage in Gebäuden bzw. im Container in definierter Höhe über dem Meeresspiegel anzubringen.

3.5 Aufstellen des Pyranometers

Das Pyranometer muss waagerecht aufgestellt werden, einen freien Messhorizont oberhalb eines Höhenwinkels von 5° besitzen und leicht zugänglich sein.

3.5 Aufstellen des Niederschlagsmessers

Niederschlagsmesser sind auf der Messwiese möglichst windgeschützt aufzustellen, wobei eine Höhenwinkelfreiheit von mindestens 45° zu gewährleisten ist. Sie sind vom nächsten Hindernis mindestens in einer Entfernung aufzustellen, die dem Vierfachen der Höhe dieses Hindernisses entspricht. Die kreisrunde Auffangfläche von 200 cm² soll waagerecht ausgerichtet sein und sich 1 m über dem Erdboden befinden. Im Bergland kann wegen der großen Schneehöhen der Regenmesser bei 1,50 m über dem Erdboden aufgestellt werden. Bei Schneefall ist ein Schneekreuz in das Auffanggerät zu setzen. An Stationen, die unterhalb 300 m über NN liegen, darf sich zwischen dem 1. April und 1. November kein Schneekreuz im Auffanggerät befinden.

4. Kalibrierung der Messgeräte

Die Messgeräte sind in der Regel im Abstand von zwei Jahren zu kalibrieren. Die Kalibrierungen dürfen nur von dafür autorisierten Institutionen vorgenommen werden. Für die Kalibrierung sind die Messgeräte abzubauen, einzuschicken und durch kalibrierte zu ersetzen. Die Kalibrierungen sind in den Prüfberichten zu dokumentieren. Bei vorzeitigem Ausfall eines Gerätes bzw. bei Messungen unplausibler Werte ist sobald wie möglich ein Austausch durch ein kalibriertes Messgerät vorzunehmen.

5. Durchführung der Messungen

Die Messdaten werden automatisch zu einem Rechner geleitet, von dem sie in Sekundenabständen erfasst und über Minuten-Mittelwerte zu Halbstunden-Mittelwerten zusammengestellt werden. Die Halbstundenmittel werden automatisch stündlich per Modem in die Datenzentrale übermittelt.
Niederschlagsbeprobungen erfolgen in der Regel von 8 Uhr bis 8 Uhr MEZ im 24-Stunden-Rhythmus. Für spezielle Aufgabenstellungen gelten andere Sammel- und Messzeiten.

6. Datenbehandlung

- Wind: Der Messbereich der Windrichtung liegt zwischen 0 Grad und 357,5 Grad. Die Genauigkeit beträgt plus/minus 1,5 Grad bei einer Auflösung von 2,5 Grad. Der Messbereich der Windgeschwindigkeit liegt zwischen 0,3 und 50 m/s. Die Genauigkeit der Geschwindigkeit beträgt plus/minus 0,3 m/s bei einer Auflösung von 0,1 m/s. Windgeschwindigkeiten < 0,3 m/s werden als „windstill“ (Calme) bezeichnet und mit –99 gekennzeichnet. In diesem Fall wird keine Windrichtung angegeben. Messwertausfälle werden durch –91 gekennzeichnet.

- Lufttemperatur: Der Messbereich liegt zwischen –50 °C und + 50 °C. Die Auflösung beträgt 0,1 °C bei einer Genauigkeit von plus/minus 0,3 °C. Messwertausfälle werden durch –91 gekennzeichnet.

- Relative Feuchte: Der Messbereich befindet sich zwischen 10% und 100% rel. Feuchte. Die Genauigkeit liegt bei plus/minus 2% rel. Feuchte bei einer Auflösung von 1%. Messwertausfälle werden durch –91 gekennzeichnet.

- Druck: Der Messbereich befindet sich zwischen 800 und 1100 hPa. Die Genauigkeit beträgt 0,5 hPa bei einer Auflösung von 0,1 hPa. Messwertausfälle werden durch –91 gekennzeichnet.

- Globalstrahlung: Der Messbereich des Pyranometers liegt gerätespezifisch zwischen 0 und 1400 W/m^2 bzw. 0 und 2800 W/m². Die Empfindlichkeit beträgt

je nach Gerätetyp 5 bis 11 µV/(W m^{-2}).

- Niederschlag: Aufgrund einer thermostatisch geregelten Heizung ist das Ombrometer zwischen minus 25 °C und plus 60 °C funktionstüchtig. Die Heizung schaltet bei Temperaturabfall unter 2 °C ein und beim Temperaturanstieg über +8 °C aus. Die Messgenauigkeit liegt bei 3% (bei Niederschlagsmengen bis 1,2 mm Höhe). Die Auflösung beträgt 0,005 mm Niederschlag. Werden am gleichen Ort mit unterschiedlichen Niederschlagsmessern unterschiedliche Niederschlagsmengen gemessen, ist die bei gleichen Auffangflächen die maximal gemessene maßgeblich.

7. Funktionskontrolle und Präventive Wartung

- Wind:

a) Sichtkontrolle der Gerätefunktion an den personellen Stationen wöchentlich, an den Containern im üblichen Wartungszyklus und überschlägige Prüfung der Messwerte durch Plausibilitätsbetrachtungen anhand der Wettersituation (Sturm- / windschwache Lagen) sowie indirektem Vergleich mit den Werten benachbarter Stationen (Luftdruckgradient).

b) halbjährliche Überprüfung des Geräteträgers und der Halterung sowie der Umgebungsbedingungen, Vergleichsmessungen mit Windradanemometer bei Wartungsarbeiten bzw. Kalibriertouren.

- Lufttemperatur:

a) wöchentliche Plausibilitätsbetrachtungen der Messwerte anhand von Wettersituation, Tagesgängen und indirekten Vergleichen umgebender Stationen.

b) halbjährliche Vergleichsmessungen mit Aspirationspsychrometer bei Wartungsarbeiten bzw. Kalibriertouren.

- Relative Feuchte:

a) wöchentliche Plausibilitätsbetrachtung der Messwerte anhand von Wettersituation (Trockenheit, Regen, Wolken) und Tagesgängen.

b) nach längeren Trockenperioden (Degeneration des Haares) ggf. regenerieren des Haares und nachjustieren.

c) halbjährliche Vergleichsmessungen mit Aspirationspsychrometer bei Wartungsarbeiten bzw. Kalibriertouren.

- Druck:

a) wöchentliche Plausibilitätsbetrachtung durch indirekten Vergleich mit umgebenden Stationen (nach erfolgter Reduktion auf den Meeresspiegel und Korrektur auf geografische Breite).

b) halbjährliche Vergleichmessungen vor Ort bei Wartungsarbeiten bzw. Kalibriertouren mit einem Vergleichsbarometer (Aneroidbarometer).

- Globalstrahlung:

Regelmäßige Reinigung der Glashaube des Pyranometers und Überprüfen der absorbierenden Fläche auf Feuchtigkeit und der Haube auf Verschmutzungen, Belüftung, Kondenswasserbildung, Tau- und Reifbildung sowie Beschädigungen. Zu überprüfen sind auch die horizontale Aufstellung und die Azimutfreiheit. Vergleiche mit einem Referenz-Pyranometer sind unter Angabe des verwendeten Referenzgerätes und des Datums zu dokumentieren.

- Niederschlag:

Niederschlagsmesser sind ständig sauber zu halten, damit ein freier Einlauf gewährleistet wird. Schmutzpartikel sind regelmäßig zu entfernen, insbesondere vom Einlaufsieb des Ombrometers. Der Tropfenbilder ist monatlich einmal mit einem sauberen, mit Alkohol getränktem Tuch, zu reinigen. Es ist regelmäßig zu prüfen, ob sich das Auffanggefäß in senkrechter Lage befindet, ausreichend befestigt und unversehrt ist.

Wartungen, Ausbau und Einbau von Messgeräten sowie deren Kontrollen und Überprüfungen sind in Stationsbüchern zu dokumentieren.

8. Literatur

1 VDI-Richtlinie 3786 Meteorologische Messungen
Bl. 1: Grundlagen
Bl. 2: Wind
Bl. 3: Lufttemperatur
Bl. 4: Luftfeuchtigkeit
Bl. 5: Globalstrahlung
Bl.16: Messen des Luftdruckes

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
M. Harnisch	*Jan 00*	*Dr. H. Werner*		

3.18a Standardbetriebsanweisung für die Probenahme der nassen Deposition zur Bestimmung von PAK, PCB und Chlorpestiziden

1. Einführung

Das Messprogramm des UBA-Messnetzes sieht im Rahmen der HELCOM- und OSPARCOM -Vereinbarungen die Untersuchungen von Monatsniederschlagsproben auf Chlorpestizide, PCB und PAK an den Meeresmessstellen Zingst und Westerland und der kontinentalen Vergleichsmessstelle Kehl vor.

2. Sammeltechnik

Die Proben werden im Niederschlagssammelgerät Eigenbrodt NSA 181 / KD gesammelt. Diese Sammler sind im Gegensatz zu ständig offenen Sammlern , die sowohl die nasse als auch die trockene Deposition erfassen, mit einem feuchteempfindlichen Sensor ausgestattet und beproben nur während der Niederschlagsereignisse (wet-only-Sammler).

Abb. 1: Automatischer Niederschlagssammler NSA 181 / KD

Das Gerät NSA 181 / KD besteht aus einem isolierten PVC Gehäuse mit konstanter Kühlung (4°C) des Innenraumes, in welchem die Niederschlagssammeleinrichtung untergebracht ist. Das Gerät verfügt über einen zeitgesteuerten Probenwechsler mit zwei Probenahmeflaschen. . Der zylindrische Sammeltrichter (Auffangfläche: 500 cm^2), besteht aus Polyethylen und ist mit der jeweiligen Probenahmeflasche (Volumen 5 L) über einen Ablaufschlauch verbunden.

Während der regenfreien Zeit ist der Sammeltrichter mit einem Deckel verschlossen. Bei einsetzendem Niederschlag löst der Regensensor die Öffnung des Sammeltrichters aus. Nach dem Ende des Regenereignisses wird der Trichter automatisch wieder abgedeckt.

Eine geregelte Trichter- und Flaschenheizung verhindert das Einfrieren der Probe im Winter.

Geräteeinstellungen: In der warmen Jahreszeit (frostfreie Periode) muss das Kühlaggregat des Niederschlagssammlers eingeschaltet werden (Stufe 3); Trichterheizung und Flaschenheizung sind ausgeschaltet.. Im Winter müssen Trichter- und Flaschenheizung in Betrieb sein (Einstellung 10 bis 12).
Die Umstellungen erfolgen:

- von Winter auf Sommerbetrieb am 30. April,
- von Sommer auf Winterbetrieb am 31. Oktober.

3. Durchführung der Probenahme und Lagerung:

Es werden Monatsniederschlagsproben gesammelt.
Der Flaschenwechsel soll monatlich (im Abstand von 4 Wochen., immer dienstags) oder in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge häufiger erfolgen.
Der Füllstand in der Probenflasche muss visuell mindestens jede Woche kontrolliert werden.
Es besteht kaum die Gefahr des Überlaufens der 5 l - Probeflaschen (100 mm Niederschlag = 5 l Niederschlagsprobe) jedoch sollen nicht mehr als 4 bis 4,5 l Probemenge in den Sammelflaschen enthalten sein, so dass bei Niederschlagsmengen über 80 bis 90 mm innerhalb eines Monats die Probenflasche früher gewechselt werden muss (möglicherweise nach einer Woche bzw. zwei oder drei Wochen, in speziellen Fällen auch nach starken Regenereignissen).

Der Flaschenwechsel erfolgt manuell, wobei die neue Flasche immer an den gleichen Ausgang eingebaut wird (schwarzer Pfeil).
Ein Höhenausgleich bei unterschiedlichen Flaschenhöhen kann erfolgen
- durch Einstellen der Hebebühne mittels Innensechskantschlüssel oder
- durch Unterlegung mit z.B. Aluminiumblechen unterschiedlicher Dicke.

Bei einer Niederschlagsmenge kleiner 60-70 mm kann die Probenflasche nach dem Flaschenwechsel im Sammlerinnenraum solange gelagert werden, bis eine neue Flasche benötigt wird. Bei Entnahme einer Probenflasche aus dem Sammler muss diese im Kühlschrank bei 4 ^oC gelagert werden.

Beim Wechsel der Probenflaschen ist die Regenprobe mit 20 ml n-Hexan zu versetzen, zu verschließen und dann zu schütteln (Vorextraktion).

In Zeitabständen von drei Monaten bzw. nach Absprache sind die Niederschlagsproben und die Flaschen mit den Trichterspülungen in Kühltaschen ins Analysenlabor zu transportieren.

4. Trichterspülung:

Die Trichterspülung ist beim Flaschenwechsel monatlich vorzunehmen.
Wird die Flasche in kürzrem Abstand innerhalb des Monats gewechselt darf der Trichter nicht gespült werden!
Vor Einsatz der neuen Probenahmeflasche wird der Trichter mit Methanol gespült, um die am Trichter und den Schlauchverbindungen adsorbierten Anteile der zu untersuchenden Verbindungen zu erfassen. Die Spülung erfolgt mit ca. 200 ml (max. 220 ml) Methanol in eine separate braune 1 l Glasflasche. Die 1 l Glasflasche wird mit Hilfe eines Höhenausgleichstücks am unteren Teil des Auslaufstutzens positioniert und mit der Hebebühne angedrückt. Das Methanol wird in eine Spritzflasche gegeben und vorsichtig über den Trichter gespritzt. Dabei muss die gesamte Trichteroberfläche benetzt werden. Vor der Trichterspülung muss der Trichter auf grobe Verschmutzungen kontrolliert werden (z.B. Blätter entfernen). Bei anhaftenden Verschmutzungen mit Vogelkot o.ä. muss der Trichter aus dem Sammler genommen und mit einem KLEENEX -Tuch abgewischt werden. Danach erfolgt eine Spülung mit Methanol zur Reinigung (verwerfen!).

5. Vorkehrungen gegen Kontaminationen:

Die Aufbewahrung der eingesetzten Lösungsmittel, Flaschen und Geräte muss für die spurenanalytischen Messungen so erfolgen, dass möglichst keine Kontamination aus der Umgebung möglich ist.

Im Vorbereitungs- bzw. Lagerraum muss daher auf besondere Sauberkeit geachtet werden. Die gleichzeitige Lagerung oder Verarbeitung von chlorierten oder PAK- haltigen Lösungsmitteln, Lacken oder Ölen ist daher zu vermeiden.
Die eingesetzten Flaschen, Lösungsmittel und Glasgeräte sind vor Staub zu schützen.
Probenahmeflaschen sind erst unmittelbar vor dem Einsetzen in den Sammler zu öffnen.
Messzylinder und Spritzflaschen sind vor der Verwendung zweimal mit wenig Lösungsmittel (Hexan, bzw. Methanol) zu spülen. Diese Spüllösungen sind zu verwerfen.
Die für die Lagerung verwendeten Kühlschränke sollen ausschließlich für Regenproben verwendet werden.
Vor dem Flaschenwechsel bzw. der Trichterspülung soll nicht geraucht werden.

Bei Abweichungen von den o.g. Vorgaben sind diese in die Spalte ‘’sonstige Bemerkungen’’ einzutragen.

Wartungs- und größere Reinigungsarbeiten, wie Reinigung des Einlaufblocks mit Teflonschlauch sind nach Bedarf durchzuführen.

Ansprechpartner:

Umweltbundesamt, II 3.5 - Labor für Wasseranalytik,
Manfred Harnisch, Tel.: 030/8902-2665, Fax -2965,
Email: manfred.harnisch@uba.de
Jörg Eulitz, Tel.: 030/8903-2667, Fax -2695; Email: joerg.eulitz@uba.de

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
M. Harnisch	*Sep. 03*	*FG II 3.5*		

3.18b Standardbetriebsanweisung für die Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in nasser Deposition durch Hochleistungsflüssigkeits-chromatographie (HPLC)

Die Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)in der nassen Deposition erfolgt für das Messnetz durch das Labor für Wasseranalytik des Umweltbundesamtes. Die Durchführung der Analytik und die Qualitätssicherung liegen in voller Verantwortung dieses Labors und erfolgen auf der Grundlage der nachfolgend abgedruckten Standardarbeitsanweisung

Umweltbundesamt	**Standardarbeitsanweisung**	Version: 01/2003
Fachgebiet: II3.5 - Labor für Wasseranalytik **Bearbeiter**: M. Harnisch	**SAA Nr.:**	Seiten 1 bis 17

Titel: Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in nasser Deposition durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Fluoreszensdetektion

Umweltbundesamt	Standardarbeitsanweisung	Version 01/2003
Fachgebiet: II 3.5 - Labor für Wasseranalytik **Bearbeiter**: M. Harnisch	**SAA Nr.:**	Seiten 1 bis 17

Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in nasser Deposition durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Fluoreszensdetektion

1. Anwendungsbereich

2. Grundlagen des Verfahrens

3. **Geräte**
3.1 Geräte für die Probennahme und –vorbereitung
3.2 Geräte für die HPLC

4. **Chemikalien**
4.1 Chemikalien für die Probennahme und Probenvorbereitung
4.2 Chemikalien für die HPLC

5. Probennahme

6. **Probenvorbereitung**
6.1 Extraktion
6.2 Herstellung der Messlösung

7. Durchführung der Messungen
7.1 Inbetriebnahme des HPLC Messplatzes
7.2 Trennung der PAK
7.3 Kalibrierung
7.3.1 Herstellung der Kalibrierlösungen
7.3.2 Durchführung der Kalibrierung
7.4 Messsequenz

8. Auswertung und Berechnung
8.1 Identifizierung der einzelnen PAK
8.2 Auswertung
8.3 Angabe von Analysenergebnissen

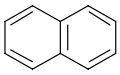
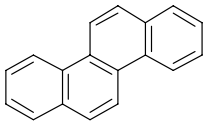
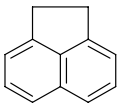
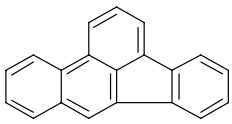
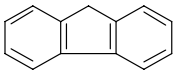
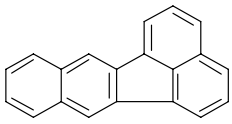
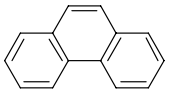
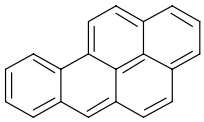
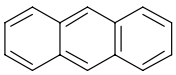
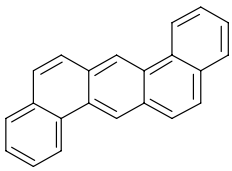
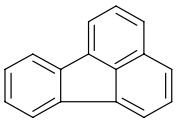
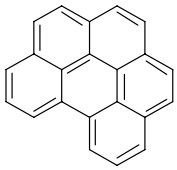
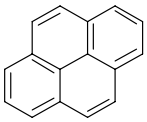
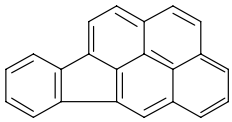
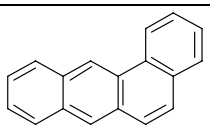
9. Qualitätssicherung
9.1 Blindwertmessungen
9.2 Dotierte Wasserproben
9.3 Verfahrenskenndaten
9.4 Qualitätsregelkarten

10 Literatur

1. Anwendungsbereich

Das Verfahren ist geeignet zur Bestimmung der in Tabelle 1 genannten PAK (außer Acenaphthylen) in Regenwasser in Massenkonzentrationen > 0,5 ng/l.
Der Anwendungsbereich hängt von der zur Verfügung stehenden Regenmenge und der untersuchten Komponente ab.

Tabelle 1: Benennung und Struktur der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK**)**

Naphthalin $C_{10}H_8$ M = 128,18 g/mol 	Chrysen $C_{18}H_{18}$ M = 228,30 g/mol 
Acenaphthen $C_{12}H_{10}$ M = 154,21 g/mol 	Benzo(b)fluoranthen $C_{20}H_{12}$ M = 252,32 g/mol 95,2 % C 
Fluoren $C_{13}H_{10}$ M = 166,22 g/mol 	Benzo(k)fluoranthen $C_{20}H_{12}$ M = 252,32 g/mol 95,2 % C 
Phenanthren $C_{14}H_{10}$ M = 178,24 g/mol 	Benzo(a)pyren $C_{20}H_{12}$ M = 252,32 g/mol 95,2 % C 
Anthracen $C_{14}H_{10}$ M = 178,24 g / mol 	Di- benz(ah)anthracen $C_{22}H_{14}$ M = 278,35 g/mol 
Fluoranthen $C_{16}H_{10}$ M = 202,26 g/mol 95 % C 	Benzo(ghi)perylen $C_{22}H_{12}$ M = 276,34 g/mol 95,6 % C 
Pyren $C_{16}H_{10}$ M = 202,26 g/mol 	In- deno(1,2,3cd)pyren $C_{22}H_{12}$ M = 276,34 g/mol 95,6 % C 
Benzo(a)anthracen $C_{18}H_{12}$ M = 228,30 g/mol 	

Anmerkung: Die Stoffauswahl der PAK entspricht der US-EPA- Liste mit Ausnahme von Acenaphthylen. Acenaphthylen ist mit diesem Verfahren nicht bestimmbar, da die Substanz nicht fluoreszensaktiv ist.

2. Grundlagen des Verfahrens

Das Verfahren wird in Anlehnung an DIN 38 407 Teil 18 durchgeführt.
Die PAK werden aus der Regenwasserprobe mit n-Hexan extrahiert. Der Extrakt wird in Gegenwart von Dimethylformamid eingeengt und mit Acetonitril/Wasser auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Gegebenenfalls kann der Extrakt zuvor chromatographisch an Silicagel gereinigt werden.

Die PAK werden durch HPLC mit Gradientenelution aufgetrennt und die Einzelstoffe mit einem Fluoreszensdetektor (Wellenlängenprogramm) identifiziert und quantifiziert.

3. Geräte

Wichtig:
Materialien aus Kunststoff (außer PTFE) dürfen bei der Probennahme sowie bei der Aufarbeitung der Originalprobe nicht verwendet werden, da durch Adsorption Verluste an PAK entstehen können.
Bei allen Verfahrensschritten ist darauf zu achten, dass die Probe vor direkter Sonneneinstrahlung geschützt ist. Durch länger anhaltende Lichteinstrahlung können PAK abgebaut werden. Die Extrakte dürfen nicht zur Trockene eingeengt werden, da sich hierdurch Verluste bei den 2- und 3- Ringsystemen ergeben.

3.1 Geräte für die Probennahme und -vorbereitung

Die verwendeten Geräte (Flaschen, Kolben, Scheidetrichter, Stopfen, Probenvials, usw.) müssen frei von PAK sein. Dazu werden alle Glasgeräte mit Wasser unter Zusatz eines Tensids in der Spülmaschine gewaschen.

Messkolben und Messpipetten werden vor ihrem Einsatz mit Methanol, Aceton und ggf. anschließend mit dem verwendeten Lösemittel (z.B.: n-Hexan) gespült.
Alle anderen Glasgeräte werden (ohne Teflonstopfen) bei 420 °C für mindestens fünf Stunden geglüht.

- Braunglasflasche mit Schraubverschluss 5000 ml
- Braunglasflasche mit Schraubverschluss 1000 ml
- Magnetrührergeräte (Heidolph MR 30039)
- Magnetrührstäbe, mit Teflon ummantelt, ausgekocht in n-Hexan und darin aufbewahrt
- Scheidetrichter 2000 ml mit Teflonküken; die Teflonküken (ohne Verschraubungsteile und O-Ringe) werden regelmäßig in n-Hexan ausgekocht und darin aufbewahrt

- 25 ml Messzylinder
- 100 ml Erlenmeyerkolben, NS 29
- Minikieselgelsäulen mit 30 mm Trichterdurchmesser
- 100 ml Messkolben, braun
- Vollpipetten 40 ml und 50 ml
- Pipettoren mit 5 µl, 50 µl und 250 µl Maximalvolumen (Hirschmann)
- Turbo-Vap 500
- Zymarkglas mit 0,5 ml und 1 ml Graduierung
- Probengläschen, braun 2 ml mit Schraubverschluss, Septum mit Teflon beschichtet
- Luftumwälzofen EFU 60/60 (K) (Vötsch)

3.2 Geräte für die HPLC

HPLC Anlage Agilent 1100 bestehend aus:

- Binärer Gradientenpumpe G1312A;
- automatischem Probengeber G1313A;
- Vakuum-Degasser G1322A,
- Säulenthermostat G1316A;
- Fluoreszensdetektor G1321A mit Multisignaldatenerfassung und online Spektrenaufnahme;
- Datenverarbeitungs- / Integrationssystem (Agilent ChemStation LC 3D Rev. A.08.03 [847]);
- Trennsäule: SEPSERV 250 mm * 2 mm Ultrasep ES PAK 6 µm;
- Vorsäule: 10 mm * 2 mm Ultrasep ES PAK 6 µm.

4. Chemikalien

Alle eingesetzten Chemikalien sollen keine PAK in nachweisbaren Konzentrationen enthalten. Dies ist durch regelmäßige Überprüfung des Blindwertes (gemäß Abschnitt 7.5) sicherzustellen.

4.1 Chemikalien für die Probennahme und -vorbereitung

- Natriumchlorid; p.A., (Merck)
  mit n-Hexan gewaschen und über Nacht geglüht bei 450 °C
- Natriumsulfat, p.A. Granulat, (Promochem)
  mit n-Hexan gewaschen und über Nacht geglüht bei 450 °C
- n-Hexan, ChromAR (Promochem)
- Methanol, für die Rückstandsanalytik (Baker)
- Acetonitril, Hypergrade (Promochem)
- Dimethylformamid, für die Spektroskopie (Merck)
- Wasser, suprapur, aus der Seralanlage
- Glaswatte für GC, reinst, silanisiert, mit Hexan ausgekocht (Serva)

4.2 Chemikalien für die HPLC

– 1-Fluornaphthalin	10 ng/µl	(Chiron AS)
– PAK Einzelstandardlösungen	10 ng/µl	(Dr. Ehrenstorfer GmbH)
– PAK Mischstandard	10 ng/µl	(Dr. Ehrenstorfer GmbH)
– zertifizierter Referenzstandard SRM 1647d		(NIST)
– Acetonitril, Hypergrade		(Promochem)
– Wasser, suprapur, aus der Seralanlage		

5. Probennahme

Die Probennahme der Regenwasserproben erfolgt mit wet-only Sammlern der Firma EIGENBRODT in den Messstationen Kehl, Westerland und Zingst. Der Flaschenwechsel erfolgt in Westerland und Zingst monatlich am ersten Dienstag bzw., wenn die Flasche voll ist. (siehe Betriebsanweisung zur Probenahme mit dem wet-only-Niederschlagssammler EIGENBRODT NSA KD 181 zur Bestimmung von Chlorpestiziden, PCB und PAK in der nassen Deposition vom Januar 2000).
Beim Flaschenwechsel werden die 5l-Sammelflaschen aus den EIGENBRODT Sammlern entfernt und vor Ort mit 20 ml n-Hexan versetzt und durch leichtes Schütteln vorextrahiert.
Anschließend wird das Sammelsystem mit 200 ml Methanol gespült. Das Methanol wird in einer braunen 1 l Schraubverschlussflasche aufgefangen.
Die Proben werden bei 4 °C bis zur Weiterverarbeitung kühl und dunkel gelagert.

6. Probenvorbereitung

6.1 Extraktion

- 0,8 - 3,5 l Regenwasserprobe (die Probenmenge richtet sich nach der Niederschlagsmenge des jeweiligen Monats)* nach Erwärmen auf Raumtemperatur (Probenflaschen am Vortag aus dem Kühlschrank nehmen) in der 5 l Braunglasflasche mit 1 Spatellöffel NaCl und 50 µl der Kontrollsubstanzen Lösungen von 6-Methylchrysen (ρ= 500 pg/µl) und F-Naphthalin (ρ= 800 pg/µl) versetzen.
  * Anmerkung:
    Sind mehr als 3,5 l Niederschlag in einer Flasche vorhanden wird dieser auf zwei 5 l Flaschen aufgeteilt und getrennt extrahiert
    sind für einen Monat aufgrund einer höheren Niederschlagsmenge 2 Probeflaschen vorhanden werden diese getrennt extrahiert und die n-Hexan-Phasen vereinigt, auf ca. 80 ml eingedampft, in einen 100 ml Messkolben überführt und aufgefüllt.
- Mit 20 ml n-Hexan 60 min bei 1000 Umdrehungen/min so ausrühren (Magnetrührstäbe 8 cm, mit Teflon ummantelt), dass sich eine trübe Phasenmischung ergibt.
- Das Phasengemisch in einen Scheidetrichter zur Phasentrennung überführen und ca. 15 min stehen lassen.

- Nach der Phasentrennung die untere wässrige Phase vorsichtig in die 5l-Braunglasflasche ablassen und ein zweites Mal mit 20 ml n-Hexan 60 min ausrühren.
- Im Schütteltrichter ggf. anhaftenden Schleim mit Probenwasser nachspülen.
- Hexanphase in einen 100 ml Erlenmeyerkolben (NS 29) überführen.
- Schütteltrichter zwei ggf. auch mehrmals mit n-Hexan (Pasteurpipette) nachspülen.
- Phasengemisch der zweiten Extraktion auch in den Schütteltrichter überführen (Probenflasche mit 1-2 Pasteurpipetten n-Hexan spülen) und ca. 15 Minuten zur Phasentrennung stehen lassen.
- Im Scheidetrichter verbleibende n-Hexanphase ebenfalls in den 100ml-Erlenmeyerkolben überführen.
- Scheidetrichter mit etwas n-Hexan nachspülen und dieses in den Erlenmeyerkolben gegeben. Schlecht getrennte Phasengemische ggf. in Teflonbechern zentrifugieren.
- Wässrige Phase auslitern und danach verwerfen.
- Ermitteltes Volumen im Laborjournal und im Exceltabellenblatt „**VorN**“ des Excelarbeitsblattes der jeweiligen Messstation eintragen.
- Hexanphase durch Na_2SO_4 (ca. 2-3 Spatellöffel) trocknen.
- Gemisch aus dem Erlenmeyerkolben zur Abtrennung des Na_2SO_4 über eine Glassäule (Minikieselgelsäule) mit Glaswattepfropfen in einen 100 ml Messkolben geben.
- $NaSO_4$ mehrmals gründlich mit wenig n-Hexan nachwaschen.
- Messkolben mit n-Hexan auffüllen und im Kühlschrank aufbewahren.
- Evtl. Besonderheiten der Probe/Probenvorbereitung im Exceltabellenblatt „**Bem-VorN**“ vermerken.
- Trichterspüllösungen vor der Extraktion 100 ml Wasser suprapur aus der Seralanlage zur besseren Extraktion und Phasentrennung zusetzen.
- Trichterspüllösungen sonst auf gleiche Weise wie oben aufarbeiten.
- Daten für die Probevorbereitung in die Exceltabellenblätter „**VorS**“ und „**Bem-VorS**“ des Excel-Arbeitsblattes der jeweiligen Messstation eintragen.

6.2 Herstellung der Messlösung

- 40 ml des n-Hexanextraktes in ein 200 ml Zymarkglas geben und im Turbo-Vap 500 bei 30 ^{o}C und Speedstufe A auf ca. 5 ml einengen.
- 1 ml Acetonitril und 200 µl DMF zugeben.
- Auf ca. 0,3 ml einengen.
- Eingeengten Extrakt mit einem Gemisch von Wasser suprapur/Acetonitril (60/40 v/v) im Zymarkglas auf 1 ml auffüllen.

- Extrakt in eine Probenflasche überführen und im Kühlschrank bei ca. 4 °C bis zur Messung aufbewahren.

7. Durchführung der Messungen

Störungen

Substanzen, die fluoreszieren oder die Fluoreszenz unterdrücken und ähnliche chromatographische Eigenschaften wie die zu bestimmenden PAK haben, können die Bestimmung stören und je nach Massenkonzentration die Richtigkeit des Ergebnisses beeinflussen. Störungen durch Begleitstoffe treten besonders im Elutionsbereich von Naphthalin bis Phenanthren auf und können z.B. durch alkylierte PAK verursacht werden. Die Bestimmung von Naphthalin wird häufig durch eine Begleitsubstanz gestört, die bei Verwendung der üblichen Trennsäulen kurz vor dem Naphthalin Peak eluiert und nur bei entsprechender Trennleistung ausreichend abgetrennt werden kann. Peaküberlagerungen durch Begleitstoffe können je nach Selektivität des Phasensystems besonders bei den Substanzen Acenaphthen, Fluoren und Dibenz(ah)anthracen auftreten.

Unsymmetrische und gegenüber den Referenzsubstanzen verbreiterte Peaks weisen auf Peaküberlagerungen hin. Durch Aufnahme der Anregungs- und Emissionsspektren kann die Identität und die Peakreinheit überprüft werden.

In den Chromatogrammen von realen Proben sind die PAK teilweise nicht vollständig von den Begleitstoffen getrennt, so dass die Richtigkeit der Peakintegration in jedem Chromatogramm geprüft werden muss.

Lösemittelreste in der Messlösung, z.B. von n-Hexan, beeinträchtigen die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten und können zu verbreiterten Peaks besonders im vorderen Bereich des Chromatogrammes führen. Der Einfluss ist abhängig von der Konzentration der Lösemittel und von der Beschaffenheit des Phasensystems.

7.1 Inbetriebnahme des HPLC Messplatzes

Bei der Inbetriebnahme des HPLC-Gerätes sind die Bedienungsanleitungen des Geräteherstellers zu beachten.
Als Elutionsmittel sind für die Pumpe A Acetonitril und für die Pumpe B Wasser suprapur aus der Seralanlage zu verwenden, dem 1 ml Acetonitril pro L zugesetzt wird.

Beispiel für die chromatographischen Arbeitsbedingungen:

Trennsäule: SEPSERV 250 mm * 2 mm Ultrasep ES PAK 6 µm
Vorsäule: 10 mm * 2 mm Ultrasep ES PAK 6 µm
Flow: 0,4 ml/min
Säulentemperatur: 22 °C

Das Injektionsvolumen beträgt 15 µl. Es ist sowohl bei der Kalibrierung als auch bei der Messung von Proben gleich groß zu halten.

Tabelle 2: Gradientenprogramm**:**

Zeit in min	**% Acetonitril**	**% Wasser**
0 - 5	55	45
5 - 30	von 55 auf 100	von 45 auf 0
30 – 44	100	0
44 – 45	von 100 auf 55	von 0 auf 45
45 – 60	55	45

Fluoreszenzdetektor: Agilent 1100 Serie

Tabelle 3: Wellenlängenprogramm:

PAK	**Zeit in min**	**λ-EX**	**λ-EM**	**PMT**
NAP, ACE, FL	0,00	275	350	14
PHEN	14,10	250	370	14
ANT	16,00	250	400	14
FLUO	*17,75*	*280*	*460*	*14*
PYR, BaA, CHR, 6-MeCHR	19,30	270	397	14
BbF	28,50	260	450	14
BkF, BaP ,DBahA BghiP	30,60	291	428	14
INP	37,45	250	500	14
	44,00	275	350	14

Anfangsbedingungen einstellen und nach einer Equilibrierungszeit von ca. 15 - 30 min die Bezugslösung Standard L7 injizieren.
Druck bei den Anfangsbedingungen in das Gerätebuch notieren.

Der Anfangswert einer neuen Säule ist als Richtwert ständig zu überprüfen.

Vor dem Start einer Messsequenz sind mindestens 3 Equilibrierungsläufe durchzuführen.

Nach dem 3. Lauf sind folgende Maßnahmen vorzunehmen:
- Aktualisierung der Retentionszeiten in der Calibration table (z.B. PAHCAL12)
- Anpassung der Wellenlängenschaltungen in der Meßmethode

7.2 Trennung der PAK

Die Trennung der PAK sollte mit der in Bild 1 vergleichbar sein.
Sind die Wellenlängenschaltungen nicht mehr auf der Basislinie möglich, so ist entweder die Trennung mit einem anderen Gradienten zu verbessern oder die Säule auszuwechseln.

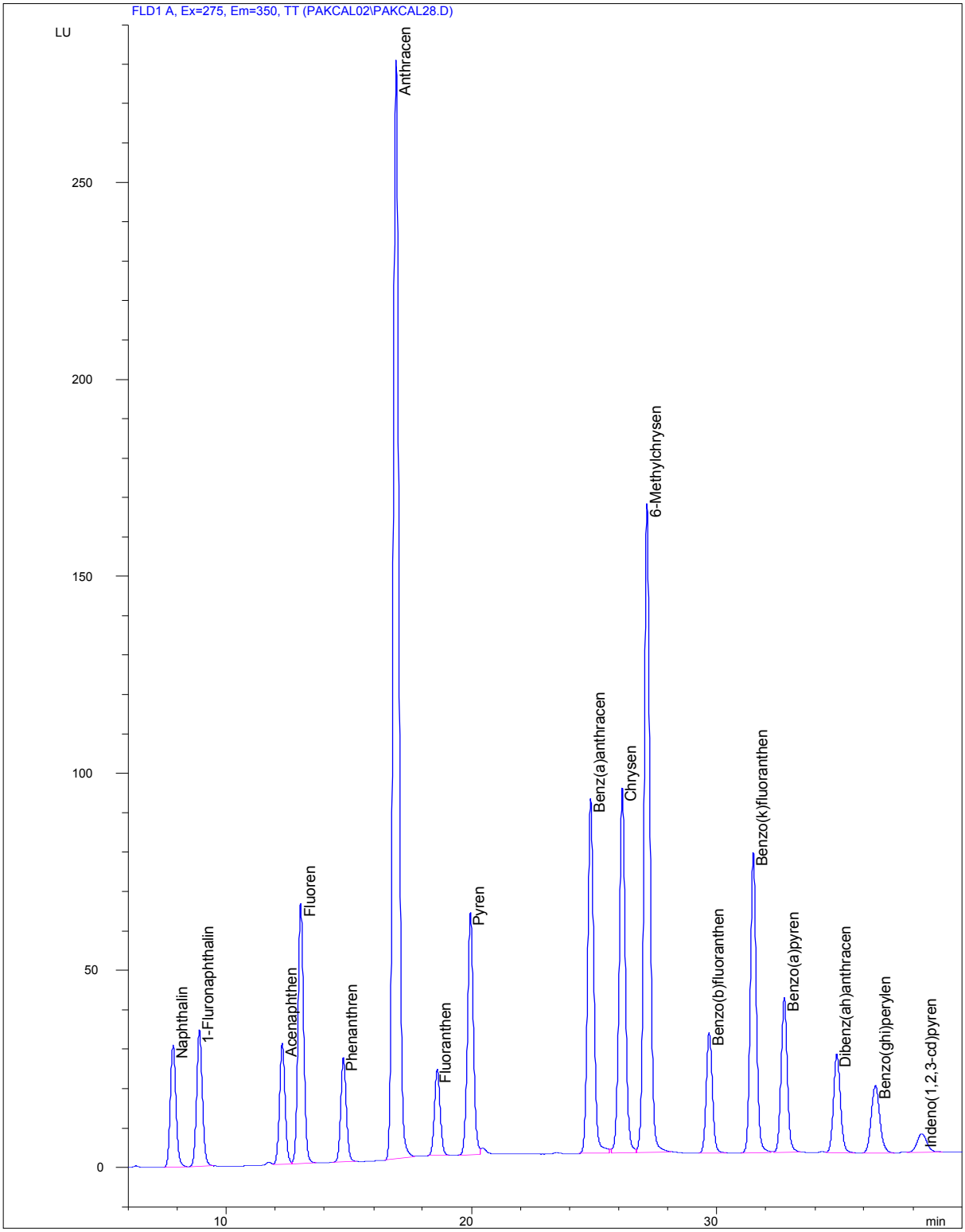


Abb.1: Trennbeispiel eines Standardgemisches mit dem Kalibrierlevel 6

7.3 Kalibrierung

7.3.1 Herstellung der Stammlösung

Zur Herstellung der Stammlösung wird aus den PAK- Einzelstandardlösungen (10 ng/µl) das jeweils in der Tabelle angegebene Volumen mit dem entsprechenden Pipettor entnommen und in einen braunen 5 ml Messkolben pipettiert und mit Acetonitril aufgefüllt.

Tabelle 4: Herstellung der Stammlösung

PAK	Volumen des Standards in µl	Gehalt der Stammlösung in ng/ml
Naphthalin	500	1000
1-Fluornaphthalin	500	1000
Acenaphthen	200	400
Fluoren	500	1000
Phenanthren	500	1000
Anthracen	200	400
Fluoranthen	200	400
Pyren	200	400
Benzo(a)anthracen	200	400
Chrysen	200	400
6-Methylchrysen	200	400
Benzo(b)fluoranthen	100	200
Benzo(k)fluoranthen	100	200
Benzo(a)pyren	100	200
Dibenz(ah)anthracen	100	200
Benzo(ghi)perylen	100	200
Indeno(1,2,3-cd)pyren	100	200

7.3.2 Herstellung der Kalibrierstandards

Aus der Stammlösung werden 7 Kalibrierlevel L1 bis L7angesetzt.
Dazu wird das jeweils in der Tabelle angegebene Volumen mit dem entsprechenden Pipettor entnommen, in den in der Tabelle angegebenen Messkolben pipettiert und mit Wasser suprapur/Acetonitril (50/50 v/v) aufgefüllt.

Tabelle 5: Herstellung der Kalibrierlösungen

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
Volumen des Messkolbens in ml	50	20	20	20	20	20	10
Volumen der Stammlösung in µl	50	50	100	300	500	700	500

Tabelle 6:Gehalte der PAK in den unterschiedlichen Kalibrierlevels in ng/ml:

PAK	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
Naphthalin	1	2,5	5	15	25	35	50
1-Fluornaphthalin	1	2,5	5	15	25	35	50
Acenaphthen	0,4	1,0	2	6	10	14	20
Fluoren	1	2,5	5	15	25	35	50
Phenanthren	1	2,5	5	15	25	35	50
Anthracen	0,4	1,0	2	6	10	14	20
Fluoranthen	0,4	1,0	2	6	10	14	20
Pyren	0,4	1,0	2	6	10	14	20
Benzo(a)anthracen	0,4	1,0	2	6	10	14	20
Chrysen	0,4	1,0	2	6	10	14	20
6-Methylchrysen	0,4	1,0	2	6	10	14	20
Benzo(b)fluoranthen	0,2	0,5	1	3	5	7	10
Benzo(k)fluoranthen	0,2	0,5	1	3	5	7	10
Benzo(a)pyren	0,2	0,5	1	3	5	7	10
Dibenz(ah)anthracen	0,2	0,5	1	3	5	7	10
Benzo(ghi)perylen	0,2	0,5	1	3	5	7	10
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,2	0,5	1	3	5	7	10

Vor der Entnahme von Lösung werden die Messkolben auf Raumtemperatur erwärmt.
Vor und nach einer Entnahme werden die Kolben über das Wägesystem SubCon 3.11 gewogen und die Daten gespeichert.

7.3.3 Durchführung der Kalibrierung

Kalibriert wird der HPLC Bestimmungsschritt (Systemkalibrierung).
Die Bezugsfunktionen über 7 Konzentrationsniveaus werden für den jeweiligen Arbeitsbereich des PAK graphisch dargestellt. Hierzu werden die Messwerte y_{ie} (Peakhöhen) für jede Substanz i als Ordinate und die zugehörige Massenkonzentration ρ_{ie} als Abszisse aufgetragen.
Für jeden PAK wird aus den Wertepaaren durch lineare Regression eine Ausgleichsgerade nach Gleichung (1) erstellt:

$$y_{ie} = a_i \rho_{ie} + b_i \qquad (1)$$

Dabei sind:

- y_{ie} der Messwert der Substanz i bei der Kalibrierung in Abhängigkeit von der Massenkonzentration ρ_{ie}, Peakhöhenwert;
- ρ_{ie} die Massenkonzentration der Substanz i in der Standardlösung in Pikogramm je Mikroliter;
- a_i die Steigung der Ausgleichsgeraden der Substanz i , Höhenwert * Mikroliter durch Pikogramm;
- b_i der Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden der Substanz i auf der Ordinaten, Höhenwert.

Die für eine Substanz ermittelte Bezugsfunktion gilt nur für den geprüften Kalibrierbereich.
Messlösungen mit Massenkonzentrationen von PAK, die oberhalb des jeweiligen Arbeitsbereiches liegen müssen ggf. verdünnt werden.

Für die Berechnung der Kalibriergeraden mit der Chemstation werden folgende Parameter eingestellt:

Typ:	Linear
Origin:	Ignore
Weight:	Equal

Methode laden (z.B. PAK2002.M) alte Sequenz (z.B. PAKCAL02.S) laden, Sequenzparameter aktualisieren und unter gleichem Namen abspeichern.

Sequence Tabelle für die anstehende Kalibrierung z.B. nach Tabelle 7 anpassen.

Integration in den Chromatogrammen auf Richtigkeit prüfen, ggf. Reintegration durchführen und in die Kalibriertabelle einfügen.

Tabelle 7: Beispiel für Kalibriersequenz

Line	Location	Sample Name	Method Name	Inj/Location
1	Vial 1	Vorlauf	PAK2002.M	3
2	Vial 2	PAK Std L7	PAK2002.M	1
3	Vial 3	PAK Std L1	PAK2002.M	1
4	Vial 4	PAK Std L6	PAK2002.M	1
5	Vial 5	PAK Std L2	PAK2002.M	1
6	Vial 6	PAK Std L5	PAK2002.M	1
7	Vial 7	PAK Std L3	PAK2002.M	1
8	Vial 8	PAK Std. L4	PAK2002.M	1

Nach Erstellung der Kalibriertabelle wird die Methode gesondert als Quantifizierungsmethode unter derselben Bezeichnung wie die Kalibriersequenz abgespeichert (also z.B. PAKCAL02)
Mit dieser Methode werden die nachfolgenden Proben ausgewertet.

Die Kalibriergeraden der einzelnen PAK in den ausgedruckten Kalibrationskurven kontrollieren:

Die relative Verfahrensstandardabweichung soll < 5% sein.
Bei Nichteinhaltung der o.g. Werte die Kalibrierdaten auf Ausreißer prüfen, ggf. Bezugslösungen kontrollieren.

7.4 Messsequenz

Im Anschluss an die Kalibrierstandards erfolgt die Messung der Proben folgendermaßen:

Nach jeweils 4-5 Proben erfolgt die Messung eines von den Kalibrierstandards unabhängig hergestellten Kontrollstandards (PAH – Mischstandard mit den Konzentrationen 2 pg/µl und 8 pg/µl) bzw. des zertifizierten Standards SRM 1647d (1:1000 in ACN/H2O).
Ebenfalls alle 4-5 Proben wird entweder ein Blindwert (BW) oder eine dotierte Wasserprobe (Wf) gemessen.
Eine willkürlich ausgewählte Probe wird am Ende der Sequenz ein zweites Mal (Spannweitenkontrolle) vermessen.

Tabelle 8: Beispiel für eine Messsequenzliste

Sel	Run	Location	Method	Datafile	Sample Name
Yes	1	Vial 1	PAK2002.M	PAK00001	Vorlauf
Yes	2	Vial 1	PAK2002.M	PAK00002	Vorlauf
Yes	3	Vial 1	PAK2002.M	PAK00003	Vorlauf
Yes	4	Vial 2	PAK2002.M	PAK00004	Probe
Yes	5	Vial 3	PAK2002.M	PAK00005	Probe
Yes	6	Vial 4	PAK2002.M	PAK00006	Probe
Yes	7	Vial 5	PAK2002.M	PAK00007	Probe
Yes	8	Vial 6	PAK2002.M	PAK00008	Std 2 ng/ml unabh.
Yes	9	Vial 7	PAK2002.M	PAK00009	Probe
Yes	10	Vial 8	PAK2002.M	PAK00010	Probe
Yes	11	Vial 9	PAK2002.M	PAK00011	Probe
Yes	12	Vial 10	PAK2002.M	PAK00012	Blindwert
Yes	13	Vial 11	PAK2002.M	PAK00013	SRM 1647d
Yes	14	Vial 12	PAK2002.M	PAK00014	Wiederfindung
Yes	15	Vial 13	PAK2002.M	PAK00015	Probe
Yes	16	Vial 14	PAK2002.M	PAK00016	Probe
Yes	17	Vial 15	PAK2002.M	PAK00017	Probe
Yes	18	Vial 16	PAK2002.M	PAK00018	Probe
Yes	19	Vial 17	PAK2002.M	PAK00019	Std 8 ng/ml unabh.
Yes	20	Vial 18	PAK2002.M	PAK00020	Blindwert
Yes	21	Vial 19	PAK2002.M	PAK00021	Wiederfindung
Yes	22	Vial 2	PAK2002.M	PAK00022	Spannweitenprobe
Yes	23	Vial 21	PAK2002.M	PAK00023	ACN

8 Auswertung und Berechnung

8.1 Identifizierung der einzelnen PAK

PAK in der Probe werden identifiziert, indem die Retentionszeiten der Peaks in den Chromatogrammen der Probe mit den unter gleichen Bedingungen erhaltenen Retentionszeiten der Peaks in den Standardlösungen verglichen werden. (ggf. Sichtkontrolle durch Overlay)

Die Anwesenheit einer einzelnen Verbindung in der Probe gilt als nachgewiesen, wenn die Abweichung der Retentionszeiten nicht größer als 1 %, höchstens jedoch 10 s beträgt.

Ein positiver Befund kann durch Vergleich des Anregungsspektrums einer durch Retentionszeit zugeordneten Verbindung in der Probe mit den unter gleichen Bedingungen erhaltenen Spektren der Referenzsubstanz abgesichert werden.

8.2 Auswertung

Die Massenkonzentration des PAK i in der Messlösung wird nach Gleichung (2) berechnet:

$$\rho_i = \frac{y_i - b_i}{a_i} \qquad (2)$$

Dabei sind:

- ρ_i die Massenkonzentration der Substanz i in der Messlösung in Nanogramm je Milliliter
- y_i der Messwert der Substanz i, Höhenwert
- b_i, a_i siehe Gleichung (1)

Die Messwerte in ng/ml für Regenwasserproben in das Exceltabellenblatt „**MeßN**“ - für Trichterspülungen in das Exceltabellenblatt „**MeßS“** – des Excel-Arbeitsblattes der jeweiligen Messstation (z.B. Westerland 02.xls) eintragen.

Die Berechnung der Masse der einzelnen PAK in der Regenwasserprobe (Trichterspülung) erfolgt automatisch in dem Exceltabellenblatt „**NaßDabsolut**“ („**Spül“**), ggf. nach Blindwertkorrektur nach Gleichung (3):

$$m_i = \rho_i \frac{V_{Acn} V_{Ext}}{V_{Ali}} \qquad (3)$$

Dabei sind:

- m_i Masse des PAK i in der Regenwasserprobe (Trichterspülung) in ng;
- ρ_i Massenkonzentration des PAK i in der Messlösung in ng/ml;
- V_{Acn} Volumen der Messlösung in ml;
- V_{Ext} Volumen des Hexanextraktes in ml;
- V_{Ali} Volumen des Aliquot des Hexanextraktes für die PAK in ml.

8.3 Angabe von Analysenergebnissen

Die nach Gleichung 3 ermittelten Massen der einzelnen PAK werden in ng pro Regenwasserprobe bzw. Trichterspülung mit zwei signifikanten Stellen angegeben. Beispiele:

110 ng Phenanthren
27 ng Pyren
1,7 ng Anthracen
0,68 ng Dibenz(ah)anthracen

Werte im Bereich zwischen Bestimmungs- und Nachweisgrenze werden gemäß DIN 32645 als "det.“ angegeben.
Werte unterhalb der Nachweisgrenze werden mit „n.n.“ angegeben.

9 Qualitätssicherung

9.1 Blindwertmessungen

Bei jeder Aufarbeitung (in der Regel 4-6 Proben) wird 1 l Wasser (suprapur) wie eine Regenwasserprobe aufgearbeitet.
Zur Herstellung der Messlösung werden **40 ml** des Hexanextraktes wie unter Abschnitt 6.2 beschrieben eingeengt, auf 1 ml aufgefüllt und bis zur Messung im Kühlschrank aufbewahrt.

9.2 Dotierte Wasserproben

Bei jeder Aufarbeitung (in der Regel 4-6 Proben) wird 1 l Wasser, suprapur mit 2 ml des Kalibrierstandards L5 und 20 µl RW-Mix (für chlorierte Stoffe) versetzt und wie eine Regenwasserprobe extrahiert. Zur Herstellung der Messlösung werden hier **50 ml** des Hexanextraktes wie unter Abschnitt 6.2 beschrieben eingeengt und im Turbovap Gefäß auf 1 ml mit Acetonitril/Wasser aufgefüllt und bis zur Messung im Kühlschrank aufbewahrt.

9.3 Verfahrenskenndaten

Arbeitsbereiche:

BbF, BkF,BaP, DbahA, BghiP, INP	0,2 ng/ml - 10 ng/ml
NA, F-NA, FL, PHEN	1 ng/ml – 50 ng/ml
ACE, ANT, FLUO, PYR, BaA, CHR, 6-MeCHR	0,4 ng/ml – 20 ng/ml
Relative Verfahrensstandardabweichungen:	Zielwert für alle PAK < 5%

Tabelle 9: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen**:**

	PHEN	ANT	FLUO	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	DbahA	BghiP	INP
NWG	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	1
BG	1,5	1,3	1,3	1	1	1	1	1	1,3	1,3	1,5	3

Die Werte wurden aus dem Signal Rausch Verhältnis für eine Blindwertlösung (aufgearbeitete destillierte Wasserprobe) geschätzt. Sie sind die gemäß der hier beschriebenen Vorgehensweise (Extraktvolumen 100 ml, Aliquot 40 ml, Messlösung 1 ml, Injektionsvolumen 15 µl, Detektoreinstellungen) die in einer Regen bzw. Spülprobe minimal bestimm- bzw. nachweisbaren Massen in ng.
Wiederfindungsraten:

Die mittleren Wiederfindungsraten sind gut reproduzierbar (Streuung <10%) und liegen für alle PAK zwischen 80 und 100%.

9.4 Qualitätsregelkartenführung

Die Messwerte der unabhängigen Kontrollstandards, der Wiederfindungsstandards sowie der doppelt gemessenen Proben werden in Qualitätszielkarten grafisch dargestellt.

10 Literatur

1. DIN 38407, Teil 18, Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch Hochleistungs- Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Fluoreszensdetektion (F18), Mai 1999
2. DIN 38414, Teil 23, Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) durch Hochleistungs- Flüssigkeitschromatographie (HPLC) und Fluoreszensdetektion (S23), Februar 2002
3. DIN 32465, Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung, Mai 1994
4. DIN 38402, Teil 51, Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analysenergebnissen und lineare Kalibrierfunktion für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen, Mai 1986
5. Günter Like (1998). Qualitätssicherung - Nachweisgrenze und Rauschen. LaborPraxis Juni 1998: 62-67

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
Evelyn Warmbrunn	*Sep. 01*	*FG II 3.5*		

3.18c Standardbetriebsanweisung für die Bestimmung von Chlorpestiziden und PCB in nasser Deposition mittels Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS/MSD)

Die Bestimmung von Chlorpestiziden und PCB in der nassen Deposition erfolgt für das Messnetz durch das Labor für Wasseranalytik des Umweltbundesamtes. Die Durchführung der Analytik und die Qualitätssicherung liegen in voller Verantwortung dieses Labors und erfolgen auf der Grundlage der nachfolgend abgedruckten Standardarbeitsanweisung

Umweltbundesamt	**Standardarbeitsanweisung**	Version 09/2001
Fachgebiet: II 3.5 - Labor für Wasseranalytik **Bearbeiter**: E. Warmbrunn	**SAA Nr.:** 003 Bestimmung von Chlorpestiziden und PCB in nasser Deposition	Seiten 1 bis 13

Umweltbundesamt	Standardarbeitsanweisung	Version 09/2001
Fachgebiet: II 3.5 - Labor für Wasseranalytik **Bearbeiter**: E. Warmbrunn	**SAA Nr.:** 003 **Bestimmung von Chlorpestiziden und PCB in nasser Deposition**	Seiten 1 bis 13

1. Anwendungsbereich

2. Geräte

3. Chemikalien
3.1 Chemikalien zur Kalibrierung
3.2 Sonstige im Verfahren eingesetzte Chemikalien

4. Betriebsgase

5. Vorbereitung der Analyse
5.1 Reinigung und Lagerung der verwendeten Glasgefäße
5.2 Herstellung der Reagenzien und Lösungen
5.2.1 Kalibrierlösungen
5.2.2 Interner Standard
5.2.3 Elutionsmittel (Clean-up)
5.2.4 Trockenmittel
5.2.5 Keeper
5.2.6 Vorbereitung der Kieselgelsäulen
5.2.7 Ermittlung des Elutionsvolumens

6. Durchführung der Analyse
6.1 Probenaufbereitung
6.2 Reinigung des Extraktes
6.3 Aufkonzentrierung des Eluates
6.4 Messung GC-MS-NCI
6.4.1 Injektionsbedingungen
6.4.2 Gaschromatographische Bedingungen
6.4.3 Detektionsbedingungen
6.4.4 Gerätesteuerung und Datenerfassung
6.5 Messung GC-MS-EI
6.5.1 Injektionsbedingungen
6.5.2 Gaschromatographische Bedingungen
6.5.3 Detektionsbedingungen
6.5.4 Gerätesteuerung und Datenerfassung
6.6 Identifizierung
6.7 Kalibrierung
6.8 Clean-up Blindwert
6.9 Clean-up Wiederfindung
6.10 Analysenserie
6.11 Gaschromatographische Analyse

7 AQS-Maßnahmen
7.1 Blindprobe
7.2 Wiederfindung
7.2.1 Wiederfindung NCI
7.2.2 Wiederfindung EI
7.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Zusammenfassung

50 ml des n-Hexan-Extraktes werden mit den internen Standards (δ-HCH/PCB-209) versetzt und auf ca. 500 µl eingeengt. Die Reinigung des Extraktes erfolgt durch Adsorptionschromatographie an Kieselgel mit n-Hexan/Toluol (65:35 v/v) als Eluationsmittel. Das erhaltene Eluat wird auf ein Volumen von ca. 100-150 µl eingeengt und mittels GC-MS/MSD analysiert. Die Quantifizierung erfolgt nach der Methode des interen Standards.

1. Anwendungsbereich

Das vorliegende Analysenverfahren ist zur quantitativen Bestimmung ausgewählter Organochlorpestizide (HCH, HCB, DDT und Derivate, Heptachlor, Aldrin, Endrin, Dieldrin) und polychlorierter Biphenyle (PCB) in Regenwasser im Konzentrationsbereich von ca. 0,1 bis 10 (20) µg/l geeignet.

2. Geräte

Lfd.Nr.	Gerät	Hersteller
2.01	Kolbenhubpipetten Labopettor, Nennvolumen 50-250 µl	Hirschmann
2.02	Kolbenhubpipetten Labopettor, Nennvolumen 100-500 µl	Hirschmann
2.03	Kolbenhubpipette Transferpettor Nennvolumen 5 bis 50 µl	Brand
2.04	Vollpipetten Glas 25 ml	Brand
2.05	Vollpipetten Glas 50 ml	Brand
2.06	Pasteurpipetten, 150 mm	Assistent
2.07	Bechergläser 250ml	Schott
2.08	Messzylinder, Nennvolumen 500 ml	Brand
2.09	Messzylinder, Nennvolumen 50 ml	Brand
2.10	Porzellanschale	Haldenwanger
2.11	Steilbrustflaschen mit Glasschliffstopfen, Nennvolumen 500 ml	Schott
2.12	Steilbrustflaschen mit Glasschliffstopfen, Nennvolumen 100 ml	Schott
2.13	Messkolben, Trapezform und/oder runde Ausführung, Nennvolumen 10 ml	Brand
2.14	Messkolben, Trapezform und/oder runde Ausführung, Nennvolumen 50 ml	Brand
2.15	Messkolben, Trapezform und/oder runde Ausführung, Nennvolumen 100 ml	Brand
2.16	Exsikkator mit Wertex – Verschluss, Ø 30 cm,	Glasgeräte Wertheim
2.17	Probengläser N 8-1, farblos mit Schraubgewinde, Nutzvolumen 1 ml	Machery&Nagel

Lfd.Nr.	Gerät	Hersteller
2.18	Kleinvolumeneinsätze 30 x 5 mm (L/d) mit 9 mm Spitze, Nennvolumen 0,1 ml	Seekamp
2.19	Schraubkappen mit Kopfbohrung N 8	Machery&Nagel
2.20	Septen aus teflonbeschichtetem Silicongummi, Ø 8 mm,	Seekamp
2.21	Mikrolitherspritze, Nennvolumen 10µl	Hewlett-Packard
2.22	Offener Liner mit Drossel	Hewlett-Packard
2.23	Tiefkühler Kühlleistung bis mindestens -30 °C	Liebherr
2.24	Kühlschrank, explosionsgeschützt Kühlleistung bis –18 °C	Zirbus
2.25	Muffelofen M110, regelbar bis 1100 °C	Heraeus Instruments
2.26	Labortrockenschrank Typ 6030, regelbar bis 320 °C	Heraeus Instruments
2.27	Laborspülmaschine Typ G 7783	Miele
2.28	Wasseraufbereitungsanlage Seralpur pro 90C	Seral
2.29	Festphasenextraktionseinrichtung mit 24 Plätzen	Macherey & Nagel
2.30	Turbo-Vap II, 50 ml Gefäße, 0,5 ml Endvolumen	Zymark
2.31	Automatischer Probengeber für die GC, MPS 2 mit tray-cooler	Gerstel
2.32	Kapillargaschromatograph HP 6890 Series mit MSD 5973 PC HP-Kayak XA und Auswerte-Software HP Chem Station B 02.00	Agilent technologies
2.33	Kaltaufgabesystem KAS IV plus für die GC	Gerstel

3. Chemikalien

Es werden ausschließlich Chemikalien des Reinheitsgrades „picograde“ oder vergleichbarer Qualitäten verwendet. Die Lagerung der Lösemittel erfolgt in zwangsentlüfteten, feuerfesten Schränken (Düpperthal.) Die Schränke stehen außerhalb des Laborbereiches, in Raum Nr. 3123 A. Der Raum ist gegen elektrostatische Aufladung gesichert. Die unter 3.1 aufgeführten Originallösungen sowie die aus ihnen hergestellten Standards werden in einem gegen Explosion geschützten Kühlschrank in Raum Nr. 3004 aufbewahrt.

3.1 Chemikalien zur Kalibrierung

Lfd. Nr.	Substanz	Konz. In ng/µl	Lösemittel	Bezugs-quelle	Bestell-Nr.
3.1.01	PCB-Mix (PCB 18, 28, 31, 52, 44, 101,118, 138, 149, 153, 180, 194)	10 je Kom-ponente	2,2,4-Trimethylpentan	Ehrenstorfer	200 328
3.1.02	α-HCH	10	Toluol	Ehrenstorfer	140 710
3.1.03	γ-HCH	10	Toluol	Ehrenstorfer	140 730
3.1.04	HCB	10	2,2,4-Trimethylpentan	Ehrenstorfer	141 600
3.1.05	p, p'-DDE	10	2,2,4-Trimethylpentan	Ehrenstorfer	120 410
3.1.06	o, p'-DDE	10	Cyclohexan	Ehrenstorfer	120 400
3.1.07	p, p'-DDT	10	2,2,4-Trimethylpentan	Ehrenstorfer	120 820
3.1.08	o, p'-DDT	10	2,2,4-Trimethylpentan	Ehrenstorfer	120 810
3.1.09	p, p'-DDD	10	2,2,4-Trimethylpentan	Ehrenstorfer	120 310
3.1.10	o, p'-DDD	10	2,2,4-Trimethylpentan	Ehrenstorfer	120 300
3.1.11	Heptachlor	10	2,2,4-Trimethylpentan	Ehrenstorfer	140 900
3.1.12	Aldrin	10	2,2,4-Trimethylpentan	Ehrenstorfer	100 900
3.1.13	Endrin	10	2,2,4-Trimethylpentan	Ehrenstorfer	131 600
3.1.14	Dieldrin	10	Cyclohexan	Ehrenstorfer	125 900
3.1.15	PCB 209 (IS I)	10	2,2,4-Trimethylpentan	Ehrenstorfer	200 204
3.1.16	δ -HCH (IS II)	10	Cyclohexan	Ehrenstorfer	140 740

3.2 Sonstige im Verfahren eingesetzte Chemikalien

Lfd. Nr.	Substanz	Bezugsquelle	Bestell-Nr.
3.2.01	Aceton p.a., picograde	PROMOCHEM	1142
3.2.02	n-Hexan p.a. picograde	PROMOCHEM	1244
3.2.03	Toluol p.a., picograde	PROMOCHEM	1350
3.2.04	2,2,4 Trimethylpentan p.a., nanograde	PROMOCHEM	6043
3.2.05	n-Dodecan	Merck	9658
3.2.06	Natriumsulfat Granulat zur Analyse, wasserfrei	PROMOCHEM	8024
3.2.07	Kieselgel 60 reinst 0.063-0.200 mm	Merck	7754
3.2.08	Chromabond SiOH, 1000 mg, 6 ml, Glas	Macherey-Nagel	730 075G

4. Betriebsgase

Lfd. Nr.	Gas	Reinheit	Bezugesquelle
4.01	Stickstoff	5.0	Messer-Griesheim
4.02	Helium	6.0	Messer-Griesheim
4.03	Methan	5.5	Messer-Griesheim

5. Vorbereitung der Analyse

5.1 Reinigung und Lagerung der verwendeten Glasgefäße

Alle bei der Probenvorbereitung zu benutzenden Glasgeräte werden einer sorgfältigen Reinigungsprozedur in einer Laborspülmaschine unterzogen, bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend mit Ausnahme der Messkolben und Pipetten bei 450°C im Hochtemperaturofen ausgeheizt.

Pipetten und Messkolben werden unmittelbar vor Benutzung 2 x mit Aceton und 2 x mit n-Hexan gereinigt.

.

5.2 Herstellung der Reagenzien und Lösungen

5.2.1 Kalibrierlösungen

Aus den unter 3.1. aufgeführten Stammlösungen (3.1.01 bis 3.1.14) wird zunächst Verdünnung I hergestellt.

Verdünnung I

Man pipettiert 500 µl des PCB-Mix (3.1.01) und jeweils 500 µl der Stammlösungen (3.1.02 bis 3.1.14) bzw. 1000 µl der Stammlösung (3.1.03) in einen 10 ml Messkolben und füllt mit 2,2,4 Trimethylpentan bis zur Eichmarke auf. Die Endkonzentration beträgt 0,5 ng/µl je Komponente bzw. 1.0 ng für □-HCH.

Daraus werden zehn Kalibrierlösungen im Konzentrationsbereich 0,1 bis 10 pg/µl bzw. 0,2 bis 20 pg/µl für □-HCH hergestellt. Man pipettiert die in Tabelle V aufgeführten Volumina von Verdünnung I sowie der internen Standards (3.1.15 und 3.1.16) in einen 50 ml Messkolben und füllt mit n-Hexan bis zur Eichmarke auf. Die Endkonzentration der internen Standards beträgt jeweils 10 pg/µl.

Herstellung der Kalibrierlösungen

	Konzentration je Substanz [pg/µl]	Volumen Verdünnung I [µl]	Volumen IS I PCB 209 [µl]	Volumen IS II δ -HCH [µl]
K 01	0,1	10	50	50
K 02	0,2	20	50	50
K 03	0,5	50	50	50
K 04	1,0	100	50	50
K 05	2,0	200	50	50
K 06	3,0	300	50	50
K 07	4,0	400	50	50
K 08	6,0	600	50	50
K 09	8,0	800	50	50
K 10	10,0	1000	50	50

5.2.2 Interner Standard

Man pipettiert jeweils 100 µl der Lösungen der internen Standards (3.1.15 und 3.1.16) in einen 100 ml Messkolben und füllt mit n-Hexan bis zur Eichmarke auf. Die Endkonzentration beträgt jeweils 10 pg/µl.

5.2.3 Elutionsmittel (Clean-up)

Das Elutionsmittel wird durch Mischen von 65 Volumenanteilen n-Hexan und 35 Volumenanteilen Toluol hergesellt.

5.2.4 Trockenmittel

Natriumsulfat (3.2.06) wird in einer Porzellanschale bei 550 °C im Muffelofen mindestens 12 Stunden aktiviert und anschließend bis zur Benutzung im Exsikkator über Calciumchlorid aufbewahrt.

5.2.5 Keeper

2 g n-Dodecan (3.2.05) werden in einem 100 ml Messkolben eingewogen und mit n-Hexan bis zur Marke aufgefüllt.

5.2.6 Kieselgelsäulen

Zur Konditionierung die SPE-Säulen (3.2.08) auf die Fest-phasenextraktionseinrichtung (2.2.9) stecken, mit einer Spatelspitze Natriumsulfat (3.2.06) überschichten und unter Vakuum 3 x mit einem Säulenvolumen (ca. 3 ml) Aceton spülen. Anschließend ca. 5 min trocken saugen. Danach wird mit einem

Säulenvolumen (ca. 3 ml) Elutionsmittel (5.2.3) konditioniert. Ein Trockenlaufen der Säule ist zu vermeiden.

5.2.7 Ermittlung des Elutionsvolumens

Zur experimentellen Ermittlung des zur vollständigen Elution der Analyten notwendigen Lösemittelvolumens werden 500 µl eines Kalibrierstandards (z.B. K05) auf die Säule aufgegeben und mit 4 x 5 ml Elutionsmittel (5.2.3.) eluiert. Es werden Fraktionen zu je 5 ml gesammelt, getrennt aufgearbeitet und analysiert. Die Konzentration der zu untersuchenden Substanzen in der Ausgangslösung sollte so gewählt werden, dass ein Nachweis der Analyten in den Einzelfraktionen problemlos möglich ist. Eine annähernd vollständige Wiederfindung der Analyten wird mit einem Elutionsvolumen von 10 - 15 ml erreicht. Im Routinebetrieb wird mit 14 ml gearbeitet. Die Ermittlung des Elutionsmittelvolumens ist zu verifizieren, sobald bei dem mit jeder Analysenserie mitgeführten Wiederfindungsstandard Minderbefunde auftreten.

6. Durchführung der Analyse

6.1 Probenaufarbeitung

Für die Analyse der chlorierten Pestizide und PCB werden 50 ml des Extraktes entnommen, in ein Turbovapgefäß (2.30) gefüllt und mit den internen Standards δ-HCH und PCB 209 (5.2.2) versetzt. Als Keeper werden 200 µl n-Dodecan (5.2.5) zugesetzt. Anschließend wird im TurboVap II im Stickstoffstrom bei 25 °C auf ca. 0,5 ml eingeblasen.

6.2 Reinigung des Extraktes

Der eingeengte Extrakt wird mittels einer Pasteurpipette vollständig (dreimaliges Nachspülen mit ca. 0.5 ml n-Hexan) auf eine nach Abschnitt 5.2.6 vorbereitete Kieselgel-Kartusche gegeben. Die chlorierten Verbindungen werden portionsweise mit 14 ml eines Gemisches von Hexan/Toluol (65/35 v/v) eluiert.

6.3 Aufkonzentrierung des Eluats

Man überführt das Eluat in die vorgereinigten Evaporatorgläser (2.30), spült dreimal mit einem geringen Elutionsmittelvolumen nach und setzt die Evaporatorgläser in das auf 35 °C temperierte Wasserbad des Turbo-Vap ein. Die Verdampfung des Lösemittels erfolgt durch einen Stickstoffstrom von 0,4 bar. Das Eluat wird auf ein Volumen von ca. 150 µl eingeengt.

Für die gaschromatographische Analyse werden ca. 100 µl des Rückstandes in mit Kleinvolumeneinsätzen (2.18) bestückte Schraubdeckelgläser (2.17) überführt. Die Gläser werden verschlossen und bis zur gaschromatographischen Analyse im Kühlschrank gelagert.

6.4 Messung GC-MS

6.4.1 Injektionsbedingungen

Automatischer Probengeber:	MPS 2 mit 10 µl Mikroliterspritze	Fa. Gerstel
Probentellerkühlung:	12 °C	
Injektionsvolumen:	4 µl	
Spritzenspülung:	3 x mit 8 µl Aceton 5 x mit 8 µl n-Hexan	

Einlass-System:	KAS 4 plus	Fa. Gerstel
Liner:	offener Liner mit Drossel	
Injektions-Modus:	Split/Splitless mit Lösemittelausblendung	
Starttemperatur:	60 °C	
Beginn der Aufheizperiode nach:	10 sec	
Heizrate 1:	12 °C/sec	
Endtemperatur:	300° C	
Haltezeit 1:	5 min	
Heizrate 2:	12 °C/sec	
Endtemperatur:	200 °C	
Haltezeit 2:	10 min	

6.4.2 Gaschromatographische Bedingungen

Kapillargaschromatograph:	HP 6890 Serie	Fa. Agilent Technologies
Kapillarsäule: RTX-CLP	Fa. Restek	
Länge:	30 m	
Innerer Durchmesser:	0,25 mm	
Filmdicke:	0,25 µm	
Trägergas:	Helium	
Trägergasvordruck:	1,33 bar	
Strömungsgeschwindigkeit:	49 cm/sec	
Flussrate:	1,7 ml/min (konstant)	

Ofenprogramm:

Starttemperatur:	115 °C
Zeit (isotherm):	2 min
Aufheizrate 1:	3.5 °C/min, Temperatur 1: 260 °C
Zeit (isotherm):	1 min
Aufheizrate 2:	80 °C/min, Temperatur 2: 320 °C
Zeit (isotherm):	6 min
Analysendauer:	50 min

6.4.3 Detektionsbedingungen

GC-MS:	MSD 5973	Fa. Agilent Technologies
Ionisierung:	NCI	
Reaktandgas:	Methan	
Quellendruck:	2,4 x 10^{-4} torr	
Ionenquellentemperatur:	140°C	

Elektronenenergie: 179.4 eV
Emissionsstrom: 49,4 µA
Multiplier-Spannung: 1895 V
Aufnahmemodus: Selected ion monitoring (SIM)

SIM-Programm

Funktion	Zeitfenster(min)	Massen (amu)		Substanz
		Quantifizierung	Qualifier	
1	12,00 – 18,15	283,9 71,0 71,0 255,0	281,9 255,0 255,0 71,0	HCB □-HCH □ -HCH □-HCH
2	18,15 – 19,50	265,9	299,9	Heptachlor
3	19,50 – 23,00	236,9	234,9	Aldrin
4	23,00 – 25,00	246,1 325,9	248,1 327,9	o, p' DDE PCB 101
5	25,00 – 25,80	317,9	262,0	p, p'DDE
6	25,80 – 27,00	248,0 276,9	246,0 238,9	o, p' DDD Dieldrin
7	27,00 – 27,80	325,9 237,0 248,0	327,9 380,0 71,0	PCB 118 Endrin o, p' DDT
8	27,80 – 29,30	359,8 248,0	361,6 71,0	PCB 153 p, p' DDD
9	29,30 – 32,30	359,9 71,0	361,9 283,0	PCB 138 p, p' DDT
10	32,30 – 38,20	393,9	395,9	**PCB 180**
11	38,20 – 42,00	497,7	499,7	PCB 209

6.4.4 Gerätesteuerung und Datenerfassung

Die Steuerung des Gerätes sowie die Erfassung und Auswertung der Daten erfolgt mit der Software HP ChemStation B 02.00

6.5 Messung GC-MS EI

6.5.1 Injektionsbedingungen

Automatischer Probengeber: A 200 SE mit 10 µl Mikroliterspritze
Injektionsvolumen: 4 µl
Spritzenspülung: 5 x mit 10 µl n-Hexan

Einlass-System:	KAS 3	Fa. Gerstel
Liner:	offener Liner mit Drossel	
Injektions-Modus:	Split/Splitless	
Starttemperatur:	60 °C	
Beginn der Aufheizperiode nach:	0,05 min	
Heizrate 1:	10 °C/sec	
Endtemperatur:	340° C	
Haltezeit 1:	5 min	
Heizrate 2:	10 °C/sec	
Endtemperatur:	200 °C	
Haltezeit 2:	10 min	

6.5.2 Gaschromatographische Bedingungen

Kapillargaschromatograph:	Fisons 8000 Series	Fa. Fisons
Kapillarsäule:	RTX-CLP	Fa. Restek
Länge:	30 m	
Innerer Durchmesser:	0,25 mm	
Filmdicke:	0,25 µm	
Trägergas:	Helium	
Trägergasvordruck:	0,83 bar	

Ofenprogramm:

Starttemperatur:	115 °C
Zeit (isotherm):	2 min
Aufheizrate 1:	4 °C/min, Temperatur 1: 220 °C
Aufheizrate 2:	30 °C/min, Temperatur 2: 320 °C
Zeit (isotherm):	5 min
Analysendauer:	35 min

6.5.3 Detektionsbedingungen

GC-MS:	QMD 1000	Fa. Fisons
Ionisierung:	EI	
Ionenquellentemperatur:	250°C	
Elektronenenergie:	70 eV	
Emissionsstrom:	150 µA	
Multiplier-Spannung:	600 V	
Aufnahmemodus:	Selected ion monitoring (SIM)	

SIM-Programm

Funktion	Zeitfenster(min)	Massen (amu)		Substanz
		Quantifizierung	Qualifier	
1	17.50 – 21.00	256+258 181+183		PCB 28 □ -HCH
2	21.00 – 23.50	290+292		PCB 52
3	23.50 – 27.50	324+326		PCB 101

6.5.4 Gerätesteuerung und Datenerfassung

Die Steuerung des Gerätes sowie die Erfassung und Auswertung der Daten erfolgt mit der Software MassLab data system.

6.6 Identifizierung

Die Substanz gilt als nachgewiesen, wenn sie massenspektrometrisch eindeutig über das Target-Ion und das zugehörige Qualifier-Ion identifiziert werden konnte. Das Verhältnis der Intensitäten von Target- und Qualifier-Ionen darf dabei maximal 25% vom dem anhand einer Standardlösung ermittelten Intensitätsverhältnis abweichen

6.7 Kalibrierung

Die Kalibrierung der Methode erfolgt als Mehrpunktkalibrierung mit 7-10 Kalibrierlösungen (K01 bis K10, 5.2.1) im Konzentrationsbereich 0,1 - 10 pg/µl bzw. 0,2 – 20 pg/µl für □-HCH. Zur quantitativen Erfassung von Analytkonzentrationen im unteren Arbeitbereich der Methode wird eine Bezugskurve verwendet, die auf den Kalibrierlösungen K01 bis K07 (0,1 bis 4 pg/µl) basiert. Übersteigt die Analytkonzentration 4 µg/l wird eine Bezugskurve verwendet, die aus allen 10 Kalibrier-standards (0,1 bis 10 pg/µl) berechnet wird. Die Kalibrierung erfolgt über eine quadratische Bezugsfunktion nach der Methode des internen Standards. □ -HCH (IS II) wird als interner Standard für HCB, □-HCH, □-HCH, Heptachlor, Aldrin, Dieldrin, o,p'-DDE, , p,p'-DDE, o,p'-DDD, und PCB 101 eingestzt, PCB 209 (IS I) für Endrin, o,p'-DDT, p,p'-DDT, p,p'-DDD, PCB 118, PCB 138, PCB 153 und PCB 180.

6.8 Clean-up Blindwert

50ml n-Hexan werden mit 50 µl internem Standard (5.2.2) versetzt und wie ein Regenwasserextrakt aufgearbeitet.

6.9 Clean-up Wiederfindung

50 ml n-Hexan werden mit 500 µl Kalibrierlösung (K07) versetzt und wie ein Regenwasserextrakt aufgearbeitet.

6.10 Analysenserie

Eine Analysenserie umfasst im Regelfall 22 Proben, einen Clean-up Blinwert (6.7) und einen Clean-up Wiederfindungsstandard (6.8).

6.11 Gaschromatographische Analyse

Proben, Blindproben Wiederfindungsstandard und Kalibrierstandards werden jeweils einmal analysiert. Die chromatographischen Signale werden über die Peakhöhe ausgewertet. Die Integration erfolgt automatisch, bedarf jedoch grundsätzlich einer Plausibilitätsprüfung.

7. AQS-Maßnahmen

7.1 Blindprobe

Bei jeder Aufarbeitung (in der Regel 4-6 Proben) wird 1 l Wasser (suprapur) wie eine Regenprobe aufgearbeitet.

Zur Herstellung der Messlösung werden 50 ml des Extraktes wie unter Abschnitt 6 beschrieben zu Analyse vorbereitet.

7.2 Wiederfindung

Zur Prüfung auf systematische Abweichungen wird bei jeder Aufarbeitung (in der Regel 4-6 Proben) 1 l Wasser, suprapur mit 20 µl Verdünnung I (5.2.1) versetzt und wie eine Regenwasserprobe extrahiert. Zur Herstellung der Messlösung werden hier 25 ml des Extraktes wie unter Abschnitt 6 beschrieben zur Analyse vorbereitet sodass eine Endkonzentration von 5 ng/l bzw. 10 ng/l für γ-HCH vorliegt.

Die ermittelten mittleren Wiederfindungsraten und ihre Standardabweichung für 17 Aufarbeitungen sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

7.2.1 Wiederfindung NCI

Substanz	Mittelwert ng/l	Standardabweichung (ng/l)	Mittlere Wiederfindung (%)
HCB	4.66	0.778	93
α-HCH	4.45	0.560	89
γ-HCH	9.87	1.646	99
Heptachlor	4.61	0.512	92
Aldrin	4.72	0.609	94
o' p' DDE	5.44	1.063	109
p' p' DDE	5.95	0.792	119
Dieldrin	5.09	0.681	102
o' p' DDD	5.41	0.665	108
p' p' DDD	5.94	0.892	119
Endrin	4.98	0.742	100
o' p' DDT	5.29	1.013	106
p' p' DDT	5.14	0.612	103
PCB 101	6.52	0.654	130
PCB 118	5.94	0.921	119
PCB 138	602	0.825	120
PCB 153	5.83	0.815	117
PCB 180	5.36	1.112	107

7.2.2 Wiederfindung EI

Substanz	Mittelwert ng/l	Standardabweichung (ng/l)	Mittlere Wiederfindung (%)
PCB 28	6.31	0.675	120
PCB 52	5.99	0.515	125
PCB 101	5.97	0.680	127

7.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die in der Tabelle angegebenen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sind aus der Kalibrierung in Anlehnung an DIN 32645 berechnet worden.

Substanz	Nachweisgrenze ng	Bestimmungsgrenze ng
HCB	0,05	0,1
α-HCH	0,02	0,1
γ-HCH	0,05	0,1
Heptachlor	0,02	0,1
Aldrin	0,05	0,1
o' p' DDE	0,02	0,1
p' p' DDE	0,02	0,1
Dieldrin	0,05	0,1
o' p' DDD	0,05	0,1
p' p' DDD	0,05	0,1
Endrin	0,05	0,1
o' p' DDT	0,05	0,1
p' p' DDT	0,05	0,1
PCB 28	0,05	0,1
PCB 52	0,05	0,1
PCB 101	0,05	0,1
PCB 118	0,05	0,1
PCB 138	0,05	0,1
PCB 153	0,05	0,1
PCB 180	0,05	0,1

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
Karin Uhse	*April 04*	*Dr. H. Werner*		

3.19 Standardbetriebsanweisung für den Datenfluss, die zentrale Kontrolle, Aufbereitung und Archivierung der Daten sowie für die Datenweitergabe

Diese Standardbetriebsanweisung stellt den Stand April 2004 dar. Da Hard- und Software ständig an die neuesten Anforderungen und Gesetze angepasst werden müssen, wird diese Standardbetriebsanweisung jährlich geprüft und ggf. aktualisiert.

1. Beschreibung des Verfahrens

Alle Messwerte des Messnetzes des Umweltbundesamtes - mit Ausnahme der UV-Werte fließen in der Datenzentrale in Langen zusammen. Die kontinuierlich gemessenen Werte werden stündlich (Sommer) bzw. 3-stündlich (Winter) via ISDN abgerufen. Die Daten werden in der Datenzentrale in mehreren Stufen auf Plausibilität geprüft und nach verschiedenen Kriterien korrigiert. Die geprüften Daten werden in der Datenbank UBAMeN in Langen gespeichert und aggregiert. Dort stehen sie in normierten ASCII-Formaten für Auswertungen und Datenanfragen zur Verfügung. Die Ozon- SO_2-, NO-, NO_2-, PM_{10}- und Meteorologiewerte werden stündlich bzw. dreistündlich nach einer automatischen Plausibilitätskontrolle und Umformatierung in das System zur Ozonprognose und Aktualdatenbereitstellung sowie das Auswerte- und Auskunftssystem für Immissionsdaten (AAI) des Umweltbundesamtes eingespeist.

2. Hard- und Softwarebasis

Die Messwertverarbeitung erfolgt in der Messnetzzentrale mittels Arbeitsplatzrechnern unter dem Betriebssystem Windows-NT 4.0. Die Rechner sind an den Server des UBA-NT-Hausnetzes und an das NOVELL-Netz der UBA-Außenstelle Langen angeschlossen. Die gesamte Hard- und Software ist so konfiguriert, dass sie bei Bedarf an veränderte Aufgabenstellungen und den Stand der Technik angepasst werden kann. Der NOVELL-Server dient nur noch als zusätzlicher Speicher und als Backup-Medium.

2.1 Hardware

- Datenabrufrechner: Die an den Messstellen und Containern unter dem Betriebssystem Windows NT 4.0 und der Software ANACOMP verarbeiteten und gespeicherten Messdaten werden via ISDN mit dem Datenerfassungsrechner unter der Software ANAZENT abgerufen. Dieser Abruf erfolgt von April bis September stündlich und von Oktober bis März 3-stündlich.

- Rechner für Kontroll- und Korrekturprogramme: Auf diesem Rechner werden alle Kontroll- und Korrekturprogramme für die kontinuierlichen Messungen des Messnetzes durchgeführt (Qualitätssicherung).
- Rechner für Programmerstellung und Datenbankpflege: Neben der Programmerstellung und Datenbankpflege dient dieser Rechner auch zur Erstellung von Datenberichten (internationaler Berichtspflichten und Datenanfragen) sowie zur Erstellung von Monats- und Jahresberichten sowie anderen Auswertungen.
- UMEG-Datenaustauschbox: Im Rahmen des Ozoninformations-Systems werden für den Datenaustausch mit den Bundesländern und Berlin die entsprechenden aktuellen Messwerte im UMEG-CSV-Format zur Verfügung gestellt (siehe Kap. 7).

2.2 Software

Folgende Software wird eingesetzt:

- Zur stündlichen bzw. 3-stündlichen automatischen Übertragung der Daten von den Messstellen und Containern zur Datenzentrale nach Langen und zur Wartungszentrale nach Berlin via ISDN wird Software der Fa. Breitfuss (ANAZENT) eingesetzt. Die Messwerte werden direkt nach dem Abruf automatisch in das einheitliche Messnetz-Standard-ASCII-Format umformatiert.
- Alle Messwertkontroll- und -korrektur-Prozeduren werden mittels Individualsoftware auf der Grundlage der Programmiersprache TRUBO-PASCAL und HT-BASIC durchgeführt.
- Zum Datenbankaufbau, zur Datenbankführung und zur Umformatierung in nationale und internationale Datenlieferungsformate (z.B. NASA/AMES) werden auf Basis der Programmiersprachen TURBO-PASCAL und QUICK-BASIC Aggregierungs-, und Umformatierungsprogramme sowie Auswertesoftware eingesetzt.
- Die Stations- und Geräte-Datenbank basiert auf MS-ACCESS.
- Für Auswertungen wird über die Individualsoftware hinaus Standardsoftware (EXCEL) und für das Anfertigen von Berichten und zur Korrespondenz WINWORD benutzt.

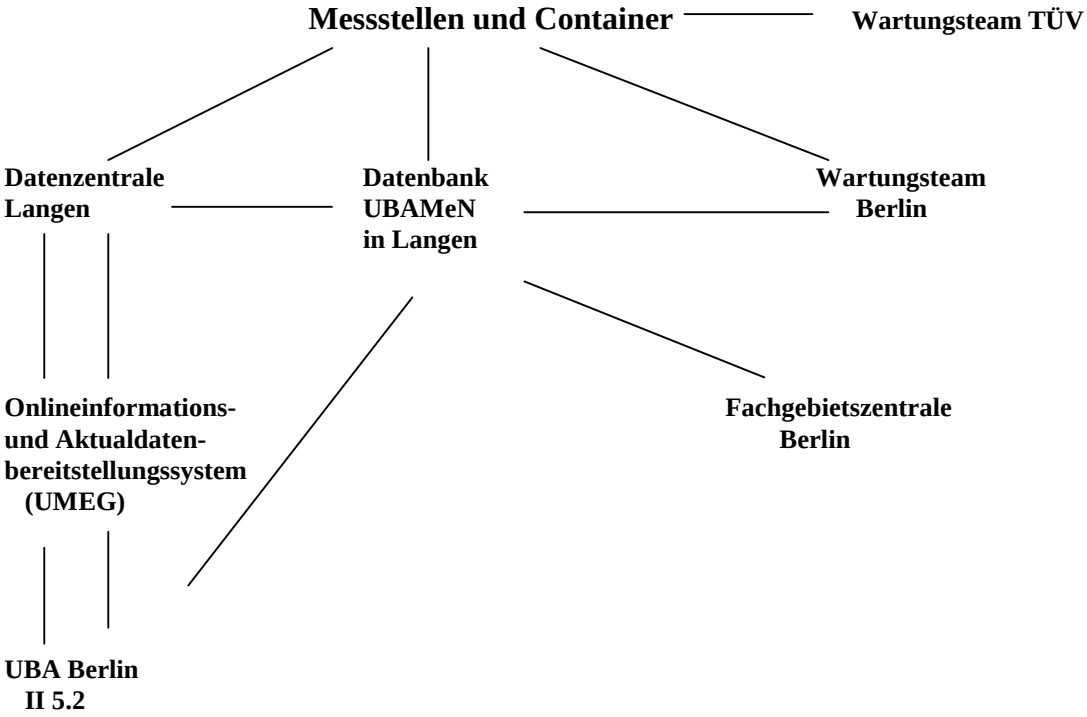
3. Der Datenfluss zwischen den Messcontainern / Messstellen, der Datenzentrale, der Fachgebietsleitung und anderen Nutzern

Die kontinuierlich gemessenen Werte des Messnetzes werden als aggregierte Halbstundenwerte stündlich (Sommer) bzw. 3-stündlich (Winter) via ISDN von der Datenzentrale in Langen abgerufen. Die abgerufenen Halbstunden-Originalwerte werden täglich tabellarisch im ASCII-Format allen Messstellen auf dem NT-Server Hermes_La zur Verfügung gestellt. Nachdem die Messwerte einer Reihe von Kontroll- und Korrekturprozeduren unterzogen wurden, werden sie in der Datenbank UBAMeN gespeichert. In dieser Datenbank liegen die Messwerte in verschiedenen Aggregierungsstufen (siehe Kap. 5) für die weitere Nutzung auf dem NT-Server vor.

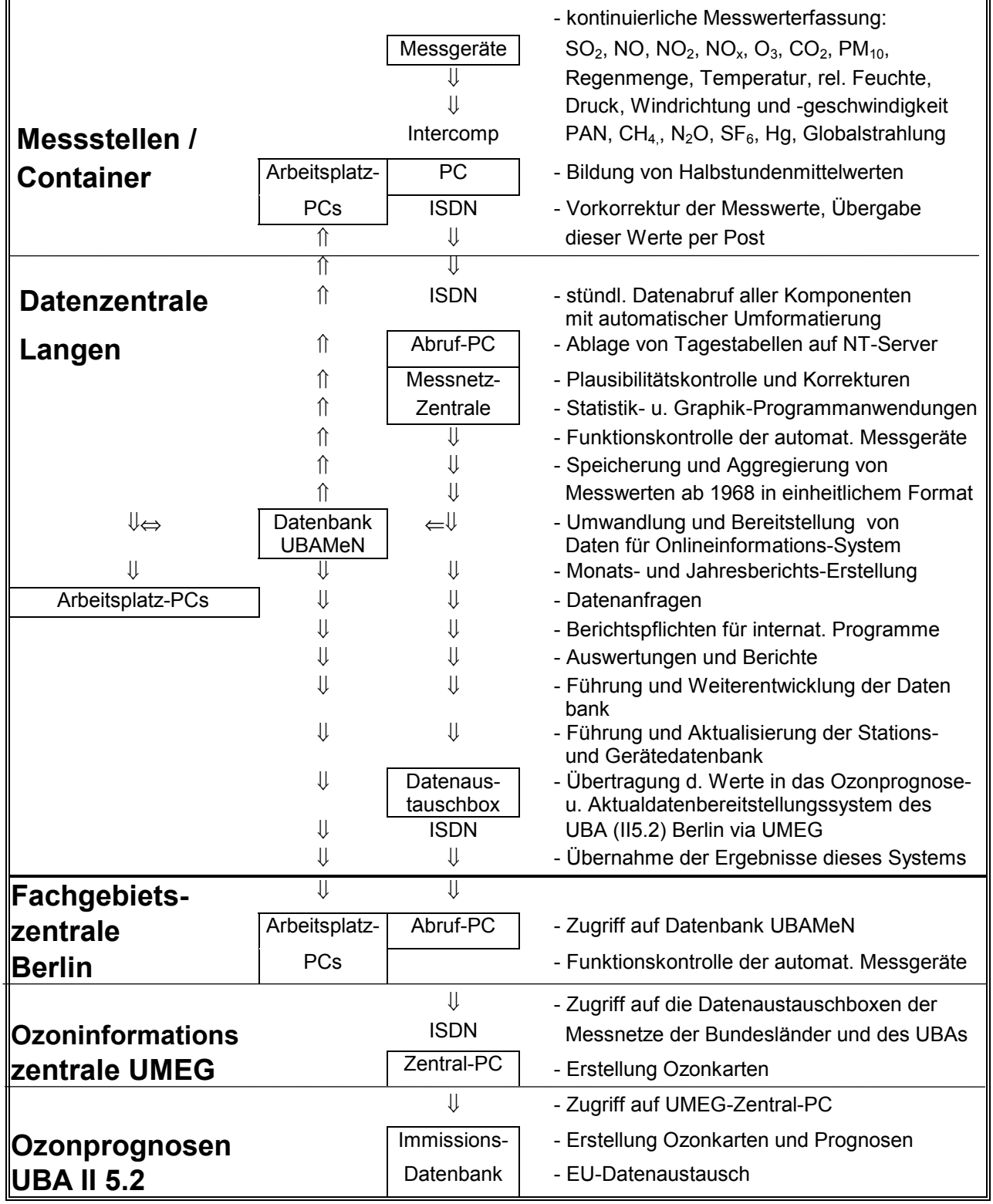
Die kontinuierlich gemessenen SO_2-, NO-, NO_2-, NO_x-, Ozon-, PM_{10}-, CO_2-, Temperatur- und Windwerte werden nach entsprechender Umformatierung in die Berliner Immissionsdatenbank des UBA (II 5.2) übertragen und an die internationalen Datenbanken der EU nach Brüssel weitergeleitet. Datenlieferungen erfolgen auch im Rahmen internationaler Programme wie EMEP, Integrated Monitoring, HelCom, OsParCom und GAW (siehe Kap. 7 dieses Abschnitts - Datenlieferungen). Für Routinedatenanfragen werden die gewünschten Messwerte als ASCII-Files aus der Datenbank per e-mail oder auf Diskette kopiert oder CD gebrannt und mit einer Beschreibung verschickt oder als Tabellenausdruck auf dem Postweg oder per FAX versandt.

Im Rahmen der Onlineinformations-Systems werden die dafür relevanten Komponenten - SO_2-, NO-, NO_2-, NO_x-, Ozon-, PM_{10}-, Temperatur, Windrichtung und -geschwindigkeit abgerufen, automatisch auf Plausibilität geprüft, ins UMEG-CSV-Format umformatiert und mittels ISDN zur UMEG nach Karlsruhe transferiert.

Datenflussschema im Messnetz des Umweltbundesamtes (Daten der kontinuierlichen Messungen)



Datenverabeitungsfluss im Messnetz des Umweltbundesamtes (Daten kontinuierlicher Messungen)



4. Datenbanken

4.1 Die Datenbank UBAMeN

Die Datenbank UBAMeN arbeitet auf Basis eines Filesystems. Alle Ergebnisse der kontinuierlichen (außer UV) und der diskontinuierlichen Messungen sowie der Analysen (SO_2, NO_2, PM_{10}, $PM_{2,5}$, PM_1, Niederschlags- und Staubinhaltsstoffe, VOC, Carbonyle) werden auf dem NT-Fileserver gespeichert und liegen in normierten ASCII-Files schreibgeschützt vor. Auf diese Datenbank kann über das UBA-Netz mit verschiedenen Programmen (Individual- und Standardsoftware wie z.B. EXCEL etc zugegriffen werden.
Die Daten liegen in der Datenbank in verschiedenen standardisierten Aggregierungsformen vor, die eine schnelle Information und die Beantwortung von Datenanfragen ermöglichen sowie Auswertungen erleichtern.

4.2 Die Messstellen- und Geräte-Datenbank

Die Messstellen- und Gerätedatenbank (ACCESS-Datenbank) enthält Informationen über die Messstellen (Geographie, Personal, Messprogramm, Umland, etc.) und die Messgeräte (Typ, Hersteller Inventar-Nr., Einsatzdauer, Einsatzort, Historie der Geräte, Defekte, etc. Die Datenbank wird ständig aktualisiert.

5. Datenspeicherung in der Datenbank UBAMeN

Alle im folgenden beschriebenen Files sind in standardisierten ASCII-Formaten abgespeichert (Ausnahme Jahreswerte: EXCEL-Files). Zu allen Filetypen gibt es Beschreibungen zu Filenamen und -struktur, die auch als WINWORD-Dokument in der Datenbank zu finden sind. Da diese Datenbank auf dem Server Hermes_La vorliegt, können auch die MitarbeiterInnen aus den Messstellen und Berlin darauf zugreifen.

5.1 Originalwerte

Alle Originalwerte (Halbstundenwerte) werden vor der Drift- und Nachweisgrenzen-Korrektur, getrennt von den validierten Daten, gespeichert. Die Ergebnisse der diskontinuierlichen Messungen werden nur in validierter Form gespeichert. Die entsprechenden Originalwerte liegen bei der datenerzeugenden Stelle (Messstelle, Labor) vor.

5.2 Validierte Halbstundenwerte

Die Halbstundenwerte aller Messstellen und Container werden nach ihrer Prüfung gemäß Kap. 6 und nach Abschluss des Validierungsprozesses in der Datenbank gespeichert. Dort liegen alle Halbstunden-Messwerte (seit 1972) im gleichen standardisierten Format vor. Da vor 1987 mit stündlicher Auflösung gemessen wurde, wurden diese Werte mittels Verdoppelung (der Stundenwert wird für jede Halbstunde notiert) auf das gleiche Format gebracht.

5.3 Tageswerte

Im Tageswertformat (Tagesmittelwerte) liegen viele Laborwerte, d.h. die Ergebnisse naßchemischer Analysen von SO_2 (TCM und imprägnierte Filter), NO_2 (Saltzman und Fritten), sowie die Ergebnisse der Inhaltstoffanalysen von daily-bulk-Niederschlägen und Schwebstäuben (Staubsammler Digitel) vor. Darüber hinaus werden aus den Halbstundenwerten der kontinuierlichen Messungen (nach Plausibilitätsprüfung und Korrektur) jeweils pro Station, Jahr und Komponente 5 Files erstellt, die die Tagesmittelwerte, die täglichen Halbstundenmaxima und -minima sowie die Uhrzeiten der aufgetretenen Maxima und Minima enthalten. Die Files der kontinuierlich gemessen Komponenten werden monatlich aktualisiert.

5.4 Wochenwerte

Im Wochenwertformat (jeweils von Dienstag bis Montag) werden die Ergebnisse der wet-only- und der daily-bulk-Niederschlagsanalysen jeweils einer Station, Komponente und für jedes Jahr gespeichert.

5.5 Monatswerte

Auf Basis der Tageswerte werden pro Station und Komponente jeweils 4 Files erstellt, die die Monatsmittelwerte, die Monatsmaxima, die Monatsminima und die maximalen Tagesmittel jeweils einer Komponente und Station enthalten. Dies gilt für alle Komponenten einschließlich der täglich gemessenen Laborwerte.

5.6 Jahreswerte

Auf Basis der Tageswerte werden, ähnlich wie bei den Monatswerten, Jahresmittel berechnet. Diese Ergebnisse sind in einem EXCEL-File abgespeichert. Darüber hinaus werden auf der Basis der Halbstundenwerte jährliche Perzentile pro Station und Komponente berechnet (Minimum, 2%, 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90%, 95%, 98% und Maximum), die ebenfalls in EXCEL-Files konvertiert werden.

5.7 VOC- und Carbonyl-Werte

Die VOC- und Carbonyl-Files enthalten jeweils die Konzentrationen der Proben, die montags und donnerstags um 13:00 Uhr MEZ (VOC) bzw. 8:00 bis 16:00 MEZ (Carbonyle) gezogen wurden. Pro File sind die Werte einer Station, einer Komponente aus einem Jahr enthalten. Im gleichen Format existieren für vergleichende Auswertungen auch Files mit Ozon-, NO_2- und Temperaturwerten für die gleichen Termine.
Die Ergebnisse der an der Messstelle Schmücke jeweils Donnerstag 14:00 Uhr bis Freitag 12:00 Uhr im Abstand von 2 Stunden durchgeführten VOC-Analysen zur Ermittlung des Tagesganges werden ebenfalls in EXCEL-Files gespeichert.

5.8. Trajektorien

Die Trajektoriendaten werden mit dem kanadischen AES-Modell bestimmt. Als Rückwärtstrajektorien beschreiben sie den Weg, den die Luft bis zum Erreichen der Messstation zurückgelegt hat. Sie werden für die 8 personell besetzten UBA-Stationen zu den Zeiten 0:00 Uhr UTC und 12:00 Uhr UTC für vier unterschiedliche Höhenniveaus dreidimensional errechnet und gespeichert.

6. Datenkontrolle und -korrektur

6.1 Allgemeine Festlegungen

Werktäglich wird mehrmals täglich überprüft, ob der Datenabruf von den Messstellen sowie die Weiterleitung in das Onlineinformations-System reibungslos funktioniert.

Die allgemeine Messwertkorrektur (Korrektur von Driften, Offsets, Nachweisgrenzen und Herausnehmen von Fehlmessungen) erfolgt monatsweise in einem mehrstufigen Prozess. Nach diesen Plausibilisierungen werden die validierten Daten getrennt von den Originaldaten gespeichert. Alle Korrekturen der Messwerte, die in der Datenzentrale Langen durchgeführt werden, werden schriftlich dokumentiert und dauerhaft abgelegt.

Für das Onlineinformations-System werden die betreffenden Werte automatisch beim Umformatieren validiert (siehe Kap 7.1) und zusätzlich werktäglich morgens manuell überprüft.

6.2 Qualitätsstati

Die Geräte- und Betriebsstati der kontinuierlich messenden Geräte werden in separaten Files gespeichert. Für die tägliche Niederschlagsprobenahme und -analyse werden die Qualitätsstati in gesonderten Files gespeichert.

6.3. Grafische Kontrolle

Wöchentlich werden über alle kontinuierlich gemessenen Werte automatisch Zeitreihen-Grafiken ausgedruckt und kontrolliert sowie die Messgeräte-Fehlfunktionen tabellarisch festgehalten und den Wartungsteams, den MessstellenleiterInnen, dem Auftragnehmer der Containerbetreuung sowie dem Fachgebietsleiter zur Kenntnis gegeben (Wochenbericht). Als zusätzlicher Kontrollmechanismen dienen die Statusbitinformationen sowie die Ergebnisse der Routinekalibrierungen. Die Zeitreihen-Grafiken dienen u.a. auch als Grundlage für die monatlich durchzuführenden Korrekturen.

6.4 Überprüfung der automatischen Systemkontrollen im Luftmessnetz - Korrektur von Driften und Offsets auf Basis der Kalibrierwerte

Zweiwöchentlich wird mit speziellen Programmen das Ergebnis der automatischen Systemkontrollen (Kalibrierdateien) im Luftmessnetz grafisch dargestellt und überprüft. Mit Hilfe der Kalibrierdateien, sowie der grafischen und tabellarischen Ausdrucke der Daten werden Driften des Nullpunkts und der Empfindlichkeit, negative wie positive Offsets sowie Fehlfunktionen des Kalibratours festgestellt und behoben. Zum Teil werden diese Korrekturen direkt vor Ort an den Messstellen durchgeführt und mit einem Korrekturprotokoll an die Datenzentrale gesandt.

6.5 Verwerfen von fehlerhaften Werten

a) Automatisches Verwerfen von fehlerhaften Werten

Mittels eines automatisch ablaufenden Programmes werden alle Messwerte, die außerhalb komponentenspezifischer Grenzen liegen, verworfen. Anstelle des Messwertes wird die Ausfallkennung -91 gesetzt. Die Grenzen sind wie folgt festgelegt:

-	NO, NO_2, NO_x, Ozon, Niederschlag:	Min: -10	Max: 1000
-	SO_2, PM_{10}, Druck:	Min: -10	Max: 2000
-	Windgeschw., rel. Feuchte:	Min: -10	Max: 100
-	CO_2:	Min: -10	Max: 600
-	Temperatur:	Min: -50	Max: 60
-	Windrichtung:	Min: -1	Max: 366
-	Methan, N_2O:	Min: -10	Max: 4000
-	PAN:	Min: -10	Max: 5000
-	Quecksilber:	Min: -5	Max: 20
-	Globalstrahlung:	Min: -10	Max: 2000
	Windrichtung:	Min: -1	Max: 366

b) Manuelles Verwerfen von fehlerhaften Werten

Im Ergebnis der Kontrolle der grafischen und tabellarischen Ausdrucke sowie auf Grund von Informationen der Messstellenbetreiber werden unter Einbeziehung der meteorologischen Messungen fehlerhafte Messwerte verworfen (Setzen auf -91) (z.B. bei Gerätedefekten, auch Fehlfunktionen der Klimaanlagen, Spannungsspitzen, etc.). Ein Teil dieser manuellen Korrekturen wird mit Korrekturprotokoll direkt vor Ort an den Messstellen durchgeführt.

6.6 Nachweisgrenzenkorrektur

Entsprechend der Ergebnisse der Eignungsprüfung für kontinuierlich arbeitende Immissionsmessgeräte werden mittels eines automatisch arbeitenden Programmes Werte, die nahe dem Nullpunkt liegen (zwischen Nachweisgrenze und negativem Betrag der Nachweisgrenze) komponenten- und messgerätespezifisch auf die halbe Nachweisgrenze gesetzt. Werte, die noch unterhalb der negativen Nachweisgrenze liegen (negative Werte) werden verworfen.

Nachweisgrenzen:

-	SO_2	Messstellen:	0.3 µg/m³ (trace level)
-		Container:	3 µg/m³
-	NO	Messstellen:	0.2 µg/m³ (trace level)
-		Container:	2 µg/m³
-	NO_2	Messstellen:	0.3 µg/m³ (trace level)
-		Container:	4 µg/m³
-	NO_x	Messstellen:	0.2 µg/m³ (trace level)
-		Container:	2 µg/m³
-		Ozon :	2 µg/m³

6.7 Korrekturen aufgrund der Ergebnisse von Ringkalibrierungen

Während der zweimal jährlich stattfindenden Ringkalibrierung, bei der die Analysatoren aller Messstellen und Container auf den Messnetzstandard abgeglichen werden, können sich Abweichungen zwischen Ist- und Sollwert ergeben. Diese Faktoren werden unter Berücksichtigung der Werte der täglichen Funktionskontrollen (Kalibrierdateien) rückwirkend gleitend eingerechnet, um zwischen den Werten vor und nach dieser Kalibrierung Brüche zu vermeiden (siehe Standardbetriebsanweisung 3.2 Kalibriervorschrift), es sei denn, aus dem Verlauf der Werte ist ein Zeitpunkt erkennbar, ab dem der Trend auftritt. In diesem Fall wird die gleitende Anpassung ab diesem Zeitpunkt vorgenommen.

6.8 Überprüfung anhand langjähriger Mittelwerte

Monatlich werden die maximalen Tagesmittel und die Monatsmittel mit den langjährigen (maximal 5-jährigen) Mitteln im Rahmen der Erstellung der Monatsberichte verglichen. Ebenso werden die Werte der Stationen untereinander verglichen, um Episoden zu erkennen und unplausible Werte zu eliminieren.

6.9 Vergleiche der Messwerte aus den automatischen Messsystemen mit den Ergebnissen von Tagesproben und nasschemischer Analysen

Bei Unstimmigkeiten in den Messreihen bei SO_2, NO_2 und PM_{10} kann an den personell besetzten Messstellen auf Vergleiche mit den tagesweise ermittelten Laborwerten zurückgegriffen werden.

6.10 Überprüfung und Korrektur von Einzelkomponenten

a) Windkorrektur

Entsprechend der VDI-Richtlinie 3786, Blatt 2 [Ref. 1], werden die Werte der Windrichtung und -geschwindigkeit korrigiert. Die Windmessung erfolgt im 5 Sekunden-Takt. Wenn die Windgeschwindigkeit weniger als 0.3 m/s beträgt, werden die entsprechenden Werte der Windgeschwindigkeit und –Richtung auf die Kennung für Calmen (-99) gesetzt.

b) Korrektur der relativen Feuchte.

Die Messwerte der relativen Feuchte erreichen in den meisten Fällen mindestens einmal im Monat ihren Maximalwert von 100%. Geschieht das nicht, so muss korrigiert werden, d.h. der minimale und der maximale Halbstundenwert des Monats werden ermittelt, der Minimalwert wird beibehalten und der Maximalwert auf 100% gesetzt. Die Werte dazwischen werden mittels Geradengleichung korrigiert. Unterschreitet das Monatsmaximum 85% werden die Werte dieses Monats verworfen.

c) Überprüfung der Niederschlagsmessungen

Ionenbilanz: Im Labor in Langen werden die daily-bulk-Niederschlagsproben von Waldhof und Deuselbach auf Inhaltsstoffe (ph-Wert, Leitfähigkeit und Ionen) analysiert. Die Ergebnisse werden mittels Ionenbilanzen nach folgender Formel Überprüft [4]:

$$\mathbf{IB = ID \times 100 / IS}$$

$\mathbf{ID = \sum eq_{kat} - \sum eq_{An}}$
Differenz zwischen der Summe der Kationen- und der Anionenkonzentrationen (Mikroäquivalente / l)

$\mathbf{IS = \sum eq_{kat} + \sum eq_{An}}$
Summe aller Ionenkonzentrationen (Mikroäquivalente / l)

IB = Abweichung in %

Sollten bei der Ionenbilanz Abweichungen größer 10 % auftreten, ist eine Prüfroutine einzuleiten. Diese beinhaltet u.a. die Wiederholungsmessung von pH-Wert und Leitfähigkeit sowie aller gemessenen Komponenten.

Neben der Überprüfung der Ionenbilanz ist die gemessene Leitfähigkeit mit der Summe der Leitfähigkeiten aus den negativ geladenen Anionen und den positiv geladenen Kationen zu vergleichen. Diese Differenz sollte ebenfalls nicht größer 10% sein. (Siehe Standardbetriebsanweisungen 3.5; 3.6; 3.7).

Berechnung der Seesalzkorrektur: Die Seesalzkorrektur wird entsprechend der Vorgehensweise im EMEP-Programm berechnet *(siehe Schaug et al]2], [4])*. Dazu werden die gemessenen täglichen Gesamtsulfat-Konzentrationen (in mg/l) zunächst durch drei geteilt, um die Schwefel-Konzentrationen zu erhalten Mit der gleichzeitig gemessenen Konzentrationen von Natrium wird nach folgender Formel die vom Seesalzanteil befreite Sulfatmenge abgeschätzt:

$$[\text{Schwefel}_{korr}] = [\text{Schwefel}_{gesamt}] - 0.0837 * [\text{Natrium}]$$

Ist das Ergebnis negativ oder liegen keine Natrium-Werte vor, so wird die Berechnung wie folgt durchgeführt:

$$[\text{Schwefel}_{korr}] = [\text{Schwefel}_{gesamt}] - 0.659 * [\text{Magnesium}]$$

Ist auch dieses Ergebnis negativ oder liegt keine Magnesium-Konzentration vor, wird wie folgt verfahren:

$$[\text{Schwefel}_{korr}] = [\text{Schwefel}_{gesamt}] - 0.0466 * [\text{Chlorid}]$$

Ist auch dieses Ergebnis negativ, was vereinzelt vorkommen kann, wird es trotzdem bei den weiteren Berechnungen berücksichtigt, weil es sich hierbei im wesentlichen um einen zufallsbedingten Fehler in den Konzentrationen handelt. Liegt keine Chlorid-Konzentration vor, wird kein seesalzkorrigierter Sulfatwert berechnet. Alle Fakto-

ren sind *[3]* entnommen. Sie gelten nur, wenn die Konzentrationen in Gewichtseinheiten angegeben sind. Nach der Korrektur werden die Schwefel-Konzentrationen durch Multiplikation mit drei wieder in Sulfat umgerechnet.

Vergleich der Niederschlagsmengen: Die Ergebnisse der kontinuierlichen Niederschlagssammler (Thies) werden tagesweise mit den Regenmengen der daily-bulk-Regensammler (ERNI) verglichen. Bei größeren Diskrepanzen (> 10mm) werden zum Vergleich auch die Niederschlagsmengen der parallel betriebenen Eigenbrodt- oder Hellmannsammler in die Korrektur einbezogen, d.h. das Ergebnis der zwei übereinstimmenden Sammler wird auch für den dritten Sammler eingetragen.

7. Datenweitergabe

7.1 System zur Ozonprognose und Onlineinformations-System

Im Rahmen der Erstellung der Ozonprognose und des Onlineinformations-System werden die dafür relevanten Komponenten stündlich bzw. 3-stündlich automatisch auf Plausibilität geprüft und unplausible Werte auf Ausfall gesetzt. Die so bereinigten Werte werden ins CSV-Format (UMEG) umformatiert und mittels ISDN in das Ozonprognose- und Onlineinformations-System eingespeist. Zusammen mit den Messergebnissen der Bundesländer dienen diese Werte dazu, Karten mit der geographischen Konzentrationsverteilung der Luftschadstoffkomponenten zu erzeugen und Ozonprognosen für den folgenden Tag zu erstellen, die aus dem Internet abrufbar sind.
Bei der automatischen Plausibilitätskontrolle, die sich nur auf die im CSV-Format abgespeicherten Werte auswirkt, werden die Daten wie folgt behandelt:

- Setzen von Werten, die innerhalb der Nachweisgrenze liegen auf die halbe Nachweisgrenze:

Komponente	Nachweisgrenze	gesetzter Wert
SO_2:	± 3 µg/m³	1.5 µg/m³
NO:	± 2 µg/m³	1 µg/m³
NO_2:	± 4 µg/m³	2 µg/m³
Ozon:	± 2 µg/m³	1 µg/m³
Windgeschw:	± 0.3 µg/m³	0.2 µg/m³
Temperatur:	-	-
Windrichtung:	-	-
PM_{10} :	± 1 µg/m³	0.5 µg/m³

- Setzen der negativen Werte unterhalb der Nachweisgrenze auf Ausfall (Ausnahme: Temperatur).

- Test auf identische Werte: Sind 5 aufeinander folgende Werte (außerhalb der Nachweisgrenze) identisch, so werden sie auf Ausfall gesetzt.

- Herausfiltern von Extremwerten (Messwerte, die die nachfolgenden Grenzen übersteigen):

Komponente	Sommer	Winter
SO_2:	400 µg/m³	800 µg/m³
NO:	80 µg/m³	200 µg/m³
NO_2:	100 µg/m³	150 µg/m³
Ozon:	360 µg/m³	150 µg/m³
Windgeschw:	35 m/s	35 m/s
Temperatur:	35 °C	25 °C
Windrichtung:	361°	361°
PM_{10} :	300 µg/m³	200 µg/m³

- Herausfiltern von Sprüngen (Peaks):

Komponente	Konzentrationsdifferenz benachbarter Werte
SO_2:	80 µg/m³
NO:	60 µg/m³
NO_2:	50 µg/m³
Ozon:	60 µg/m³
Windgeschw:	7 m/s
Temperatur:	7° C
Windrichtung:	0°
PM_{10} :	80 µg/m³

In Berlin beim FG II 5.2 werden die Werte zusammen mit den Messergebnissen aus den Bundesländern nochmals auf Plausibilität überprüft.

7.2 Auswerte- und Auskunftssystem für Immissionsdaten (AAI) beim UBA

Die in der Datenbank UBAMeN enthaltenen Daten über kontinuierliche Messungen von SO_2, NO, NO_2, Ozon, PM_{10}, Temperatur und Wind werden monatlich und einmal jährlich bis spätestens zum 31.5. (Ozon bis 15.2.) des Folgejahres im UMEG-CSV-Format an das FG II 5.2 Berlin transferiert und dort in das AAI-Datensystem eingespeist.

7.3 Internationale Berichtspflichten

Im Rahmen internationaler Abkommen ist die Bundesrepublik verpflichtet, bestimmte Messwerte an verschiedene Datenzentren zu melden. Diese Aufgabe wird zum Teil direkt von der Datenzentrale Langen wahrgenommen oder - wenn zusätzlich Daten aus den Landesmessnetzen ausgewertet werden müssen - vom Fachgebiet II 5.2 in Berlin realisiert.

a) Datenlieferung an die EU

Monatlich müssen in den Sommermonaten die Anzahl und Dauer der Schwellwertüberschreitungen von 180 µg/m³ und 360 µg/m³ für Ozon aller deutschen Messstellen bis zum 30. des Folgemonats an die EU gemeldet werden. Als Zuarbeit hierfür schickt die Datenzentrale Langen die auf Plausibilität geprüften Ozonwerte des jeweiligen Vormonats bis 25. des Folgemonats via UMEG zum FG II 5.2 Berlin. Dort werden diese Informationen gesammelt, ausgewertet und an die EU weitergegeben.

Aus den in dem Onlineinformations-System für Immissionsdaten gesammelten Werten (SO_2, NO, NO_2, Ozon, PM_{10}, CO_2, Temperatur und Wind) der Messnetze der Bundesländer und des UBA werden durch das Fachgebiet II 5.2 zusätzlich weitere Auswertungen erstellt und darüber hinausgehende EU-Berichtspflichten erfüllt.

b) Datenlieferung an EMEP

Im Rahmen von EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) werden einmal jährlich die Immissionswerte von
- Ozon (als Stundenmittel),
- SO_2 (Tagesmittel, Imprägnierte Filter)
- NO_2 Tagesmittel, Messung mit beschichteten Glasfritten)
- Schwebstaub PM_{10} und $PM_{2.5}$ (Tagesproben),
- Schwefel im Schwebstaub (imprägnierte Filtern)
- $\Sigma\ NH_3 + NH_4^+$ und $\Sigma\ HNO_3 + NO_3^-$ im Staub

sowie die Ergebnisse der
- täglichen Niederschlags-Analysen der daily-bulk- bzw. der wöchentlichen Analysen der wet-only Sammler,
- der Schwermetall-Analysen
- der VOC- und Carbonyl-Analysen

im NASA/AMES-Format zum Norwegischen Institut für Luftreinhaltung (NILU) gemeldet.

c) Datenlieferung für GAW

Für das GAW-Programm (Global Atmosphäre Watch) im Rahmen der WMO (World Meteorological Organisation) werden einmal jährlich die Stundenmittel der CO_2-, CH_4-, Ozon-, SF_6- und N_2O-Konzentrationen von den Messstellen Schauinsland, Westerland, Zingst, Neuglobsow, Waldhof, Deuselbach und Brotjacklriegel sowie die Stundenmittel von CO_2, CH_4, CO, NO, NO_x und NO_y der GAW-Station Zugspitze nach Tokio/Japan ins WDCGG (World Data Centre for Greenhouse Gases der WMO) im GAW-Format gesandt. Darüber hinaus werden die Ergebnisse der täglichen Niederschlagsanalysen der Regionalstationen Schauinsland und Neuglobsow an das WMO World Precipitation Chemistry Data Center (WPCDC) in den USA im WPCDC-Format gesandt.

d) Datenlieferung für OsParCom und HelCom

Die für das OsParCom- und HelCom-Programm bestimmten Daten der Stationen Westerland und Zingst werden einmal jährlich bis zum 30.6. des Folgejahres an das Norwegische Institut für Luftreinhaltung (NILU) im NASA/AMES-Format gesandt. Die Datenlieferung umfasst die Ergebnisse der diskontinuierlichen Messungen von SO_2, NO_2, Schwebstaub, die Konzentrationen der Niederschlagsinhaltsstoffe (Ionen sowie Schwermetalle) und die Konzentrationen der Staubinhaltsstoffe.

7.4 Datenbereitstellung für Veröffentlichungen

a) Monatsberichte des Messnetzes

Die Ergebnisse der kontinuierlichen Messungen werden monatlich in den Monatsberichten des Messnetzes [4] tabellarisch und in grafischer Form im INTERNET veröffentlicht. Diese Internetseiten enthalten darüber hinaus weitere Informationen zum Messnetz (Beschreibung der Messstellen, Messprogramm etc.).
(Adresse: http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/mbm.htm/)

b) Jahresberichte und Daten zur Umwelt des UBA

In den Jahresberichten des Umweltbundesamtes und den Materialbänden „Daten zur Umwelt“ werden regelmäßig Auswertungen der Daten aus dem Messnetz veröffentlicht.

c) Jahresbericht des Messnetzes

Ab 1999 werden Jahresberichte des Messnetzes mit zusammenfassenden Berichten, Tabellen und Grafiken sowie wissenschaftlichen Auswertungen erstellt (Lit. [6], [7], [8], [13], [14]) und in der Reihe „Texte“ des Umweltbundesamtes veröffentlicht. Teile aus diesen Jahresberichten werden zusätzlich im Internet veröffentlicht.

7.5 Datenanfragen

Bei Standardanfragen von Instituten, Landesbehörden oder anderen Interessenten werden die in der Datenbank vorliegenden Datenfiles dem jeweiligen Wunsch entsprechend zusammengestellt und direkt per e-mail oder auf Disketten oder CD per Post zusammen mit einer Kurzbeschreibung verschickt. Da alle aggregierten Messwerte zusätzlich als tabellarische Ausdrucke abgeheftet sind, kann bei Bedarf auch auf diese Quelle zurückgegriffen werden. Im Wochenrhythmus werden darüber hinaus per e-mail Auskünfte über aktuelle vorläufige Messwerte an Dauerinteressenten versandt.

8. Datensicherung

Die gesamte Datenbank befindet sich parallel sowohl auf dem NT-Server als auch auf dem NOVELL-Server. Wöchentlich wird eine Datensicherung vorgenommen. In das Backup werden sowohl die korrigierten als auch die Original-Messwerte sowie die Software einbezogen. Die Sicherungskopien werden in einem feuerfesten Stahltresor aufbewahrt.

9. Auswertungen

Basierend auf der Datenbank UBAMeN stehen vielfältige Individualprogramme für Auswertungen in TURBO-PASCAL und QUICK-BASIC zur Verfügung, mit denen automatisch für alle Stationen und Komponenten die erforderlichen Ergebnisse berechnet werden können. Diese Ergebnisse können anschließend mit EXCEL graphisch oder tabellarisch dargestellt werden und dienen als Grundlage für Berichte und Veröffentlichungen. Software für folgende Aufgaben steht zur Verfügung:

- automatischer Ausdruck von Tabellen: Tagesmittel und -maxima, Monatsmittel, Jahresmittel
- Auszählung der Anzahl von Tagen mit verschiedenen Ozon-Schwellenwertüberschreitungen
- Berechnung von monatlichen Perzentilen
- Berechnung von jährlichen Perzentilen
- Berechnung von monatlichen Tagesgängen
- Berechnung von jährlichen Tagesgängen
- Berechnung von Wochengängen
- Berechnung von witterungsbereinigten Trends
- Berechnung von Regressionen
- Berechnung von gewichteten Wochenmitteln, Monatsmitteln und Jahresmitteln der Niederschlagsinhaltsstoffe
- windrichtungsabhängige Langzeitmittel
- spezielle Programme für Auswertungen mit Trajektorien

Die Auswerte-Software wird bei Bedarf ständig erweitert.

10. Literatur

1 VDI 3786 Bl. 2, Meteorologische Messungen für Fragen der Luftreinhaltung: Wind. Ausg. 7/88

2 Schaug, J., Pedersen, U., Skjelmoen, J.E. and Kvalvagnes, I., Data Report 1991, EMEP/CCC-Report 4/93, Norwegian Institute for Air Reseach (NILU), Kjeller 1993

3 Sverdrup, H.U., Johnson, M.W. and Fleming, R.H., in: The Oceans, their Physics, Chemistrry and general Bilogy. Prentice Hall, New York 1942

4 Ergebnisse täglicher Niederschlagsanalysen in Deutschland von 1982 bis 1995, Reihe Texte des Umweltbundesamtes 10/97

5 Monatsberichte des UBA-Messnetzes, http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/mbm.htm/

6 Jahresbericht 1998 aus dem Messnetz des Umweltbundesamtes, Reihe Texte des Umweltbundesamtes 66/99

7 Jahresbericht 1999 aus dem Messnetz des Umweltbundesamtes, Reihe Texte des Umweltbundesamtes 58/00

8 Jahresbericht 2000 aus dem Messnetz des Umweltbundesamtes, Reihe Texte des Umweltbundesamtes 77/01

9 Jahresbericht 2001 aus dem Messnetz des Umweltbundesamtes, Reihe Texte des Umweltbundesamtes 69/02

10 Jahresbericht 2002 aus dem Messnetz des Umweltbundesamtes, Reihe Texte des Umweltbundesamtes 89/03

11 Luft kennt keine Grenzen, 5. überarbeitete Auflage, Langen 1999

12 Air knows no borders, englische Fassung, Langen 2000

13 Luft kennt keine Grenzen, 6. überarbeitete Fassung, Langen 2001 (nur im Internet)

14 30 Jahre Pilotstation des Umweltbundesamtes, Reihe Texte des Umweltbundesamtes 56/01

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
R. Graul	*März 01*	*Dr. H. Werner*		

3.20 Standardbetriebsanweisung für die Kalibrierung von Gasvolumenzählern

1. Vorbemerkungen

Bei der Bestimmung von Luftverunreinigungen über eine Probenahme mit aktiver Luftförderung kommt der genauen Ermittlung des Probenluftvolumens eine große Bedeutung zu, weil das Messergebnis aus dem Quotienten der nachgewiesenen Masse und dem Probenluftvolumen ermittelt wird und somit sowohl von der Qualität der durchgeführten Analyse als auch von der Genauigkeit des ermittelten Probenluftvolumens abhängig ist.

Die Messung des Probenluftvolumens bzw. des Probenluftvolumenstromes erfolgt im allgemeinen mit Hilfe von Gaszählern, die zur Aufrechterhaltung einer hohen Messgenauigkeit in regelmäßigen Abständen zu kalibrieren sind.

Die Ergebnisse der Außenluftuntersuchungen sind auf die Standardbedingungen der zu untersuchenden Luft (Normaltemperatur: 273 K, Normaldruck: 1013 hPa) zu beziehen. Die Umrechnung von den gemessenen Betriebsbedingungen auf Standardbedingungen und damit auf Normbedingungen wird nach folgender Formel vorgenommen (Allgemeine Gasgleichung):

$$V_N = \frac{P_B \bullet V_B}{T_B} \bullet \frac{T_N}{P_N}$$

V_N = Volumen unter Normbedingungen

V_B = Betriebsvolumen (an der Gasuhr abgelesen)

T_N = Normtemperatur = 273 Grad K

T_B = T_N + Temperatur der Umgebungsluft in Grad C

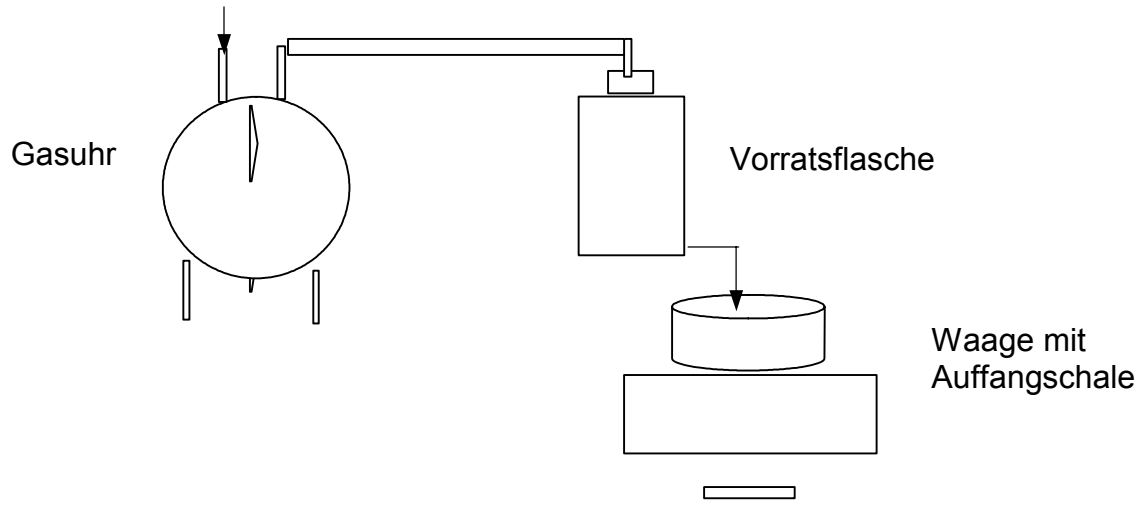
P_N = Normdruck = 1013 h Pa

P_B = Luftdruck am Messort

2. Geräte

- Experimentiergaszähler oder Gasuhr
- Vorratsflasche mit Absperrhahn Inhalt: 3 – 5 Liter
- Auffangschale Größe: 3 Liter
- Waage Messbereich 0 – 3000 g
  Ablesegenauigkeit 0,1 g
- Wasser deionisiert
  (temperiert auf Raumtemperatur)
- 10 Liter Vorratsflasche
- Verbindungsschlauch

3. Aufbau der Kalibrieranordnung



4. Durchführung der Kalibrierung

Die Skizze zeigt den schematischen Aufbau der Kalibrieranordnung. 10 Liter deionisiertes Wasser werden in den Vorratsbehälter abgefüllt und über Nacht auf Zimmertemperatur gebracht. Zur Anpassung der Gasuhr auf Zimmertemperatur (ca. 20 Grad C) ist diese im gleichen Raum unterzubringen. Der Ausgang der Gasuhr und die Vorratsflasche werden mit einem Schlauch verbunden. Unter die Vorratsflasche wird die Waage mit Auffangschale gestellt.

Die Gasuhr wird mit Hilfe der Libelle ins Wasser gestellt (waagerecht austariert). Bei Experimentiergaszählern ist außerdem der Wasserstand der Gasuhr zu kontrollieren

Der Absperrhahn der Vorratsflasche wird geöffnet, so dass etwas Wasser in die Auffangschale läuft: Dabei wird kontrolliert, ob alle Verbindungen dicht sind, kein

Wasser austritt und sich keine Luftblasen festgesetzt haben. Die Auffangschale wird geleert. Danach wird die Waage tariert, um die Gewichtsanzeige auf Null zu setzen, und die Gasuhr wird abgelesen. Nach diesen Vorarbeiten kann mit der eigentlichen Messung begonnen werden:

Der Absperrhahn wird erneut geöffnet, man lässt ca. 2 Liter Wasser in die Auffangschale abfließen. Dabei wird ein dem Volumen des aufgefangenen Wassers entsprechendes Luftvolumen durch die Gasuhr gesaugt.
Da die Wassertemperatur in der Gasuhr und die der Vorratsflasche mit der Raumtemperatur übereinstimmen und der Druck in der Gasuhr nach schließen des Absperrhahnes mit dem des Vorratsbehälters identisch ist, kann das angezeigte Luftvolumen der Gasuhr direkt mit dem Flüssigkeitsvolumen bzw. dem Gewicht der aufgefangenen Wassermenge verglichen werden. (Dichte des Wassers bei 4 Grad C = 1, bei 20 Grad C = 0,99823).

Die Messung ist 3 mal zu wiederholen. Der Fehler der Gasuhr sollte 2% nicht überschreiten. Das Ergebnis ist zu protokollieren.

5. Literatur

VDI 2463 Blatt 1 Entwurf 12/97: Messen von Partikeln; Gravimetrische Bestimmung der Massenkonzentration von Partikeln in der Außenluft; Grundlagen

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
R. Graul	*Juni 01*	*Dr. H. Werner*		

3.21a Standardbetriebsanweisung für die Probenahme mit imprägnierten Filtern (Filterpack) zur Bestimmung von Sulfat, Nitrat, Ammonium, Schwefeldioxid, Salpetersäure und Ammoniak

1. Grundlagen des Verfahrens

Durch in geeigneter Weise alkalisch bzw. mit Säure imprägnierte Cellulosefilter lassen sich in Kombination mit einem Membranfilter sowohl die partikelgebundenen als auch die gas- und dampfförmigen sauren bzw. basischen Komponenten von Luftverunreinigungen binden und anschließend einer Analyse zuführen.

Bei dem im Messnetz zur Anwendung kommenden Verfahren, das im EMEP-Manual for Sampling and Chemical Analysis /1/ als verbindliche Methode zur Bestimmung entsprechender Luftschadstoffkomponenten festgeschrieben ist, wird nach der sogenannten Filterpackmethode gearbeitet. Dabei wird die zu analysierende Luft zunächst durch ein Partikelfilter (Membranfilter aus Teflon, Porengröße 2 µm) gesaugt, an dem sich die partikelgebundenen Komponenten wie Sulfat SO_4^{2-}, Nitrat NO_3^-, Ammonium NH_4^+ abscheiden. Das sich daran anschließende zweite Filter, ein alkalisch imprägniertes Cellulosefilter, bildet eine Senke für Salpetersäure (HNO_3) und Schwefeldioxid (SO_2). An dem dritten Filter, einem mit Säure imprägniertem Cellulosefilter, wird Ammoniak (NH_3) gebunden.

Die Probenahme wird mit dem SPF4-Staub- und Gasprobennehmer /2/ durchgeführt. Durch die in dem 3-stufigen Filterhalter hintereinander angeordneten Filter (Filterpack) wird ein Luftvolumen von ca. 20 m^3 pro Tag gesaugt.

Die Filter werden anschließend extrahiert und mittels Ionenchromatographie bzw. Fließinjektionsanalyse (FIA) analysiert (siehe Standardbetriebsanweisung 3.21b).

2. Geräte und Chemikalien

2.1 Geräte

- Staub- und Gasprobennehmer SPF4 der Firma Riemer
- Filterhalter zur Aufnahme von 3 Filtern
- PTFE-Filter, Gelman Zefluor, Porengröße 2 µm 47 mm ∅
- Cellulose-Filter, Whatman 40; 47 mm ∅
- Exsikkator
- Schüttler
- Abzugschrank
- Trockengasuhr
- Analysenwaage Genauigkeit ± 0,002 mg
- 20 ml Szintillationsfläschchen (Probengefäße zur Aufnahme der Probe)
- Pinzette mit Kunststoffspitze
- Mikroliterpipetten mit dem Volumen 1000 µl, 300 µl
- Dispensette 20 ml
- Messkolben 1000 ml, 100 ml
- Bechergläser 25 ml oder 50 ml
- 2 10l-Flaschen
- Einmalhandschuhe
- Plastetüten (zum Versand)

2.2 Chemikalien

Merck-Nr.		
1.00495.0100	Oxalsäuredihydrat	p.a.
1.06009.2500	Methanol	p.a.
1.00441.0250	Salpetersäure 65%	Suprapur
1.05033.0500	Kaliumhydroxid	p.a.
1.04094.0500	Glycerin	p.a.
1.07210.0250	Wasserstoffperoxid	p.a.
1.04928.0500	Kaliumcarbonat	p.a.

3. Lösungen und Ansätze

Lösungen und Ansätze			
Lösung	für Filterbehandlung zur Bestimmung basischer	saurer Komponenten	Bezeichnung der Lösung
Kaliumcarbonat zur Reinigung		X	$L_{S,R}$
Oxalsäure zur Reinigung	X		$L_{B,R}$
KOH-Imprägnierlösung		X	$L_{S,I}$
Oxalsäuredihydrat-Imprägnierlösung	X		$L_{B,I}$
Wasserstoffperoxid zur Extraktion		X	$L_{S,E}$
Salpetersäure zur Extraktion	X		$L_{B,E}$

Die Indicierung der Lösungen erfolgt nach folgendem Schema:
Der erste Index bezieht sich auf die Zweckbestimmung des zu behandelnden Filters:
Index S - Lösung für Filter zur Bestimmung saurer Komponenten,
Index B - Lösung für Filter zur Bestimmung basischer Komponenten.
Der zweite Index bezieht sich auf die Behandlung des Filters.
Index R - Reinigungslösung,
Index I - Imprägnierlösung,
Index E - Extraktionslösung

3.1 Herstellung der Reinigungslösungen

3.1.1 Kaliumcarbonat-Reinigungslösung **(Lösung $L_{S,R}$)**

Zur Herstellung einer 0,1m K_2CO_3 – Lösung werden 140 g K_2CO_3 abgewogen und mit deionisiertem Wasser auf 10 Liter (10l-Flasche) aufgefüllt.

3.1.2 Oxalsäure-Reinigungslösung **(Lösung $L_{B,R}$)**

Zur Herstellung einer 0,1m Oxalsäure werden 130 g Oxalsäurehydrat abgewogen und mit deionisiertem Wasser auf 10 Liter aufgefüllt.

3.2 Herstellung der Imprägnierlösungen

3.2.1 KOH – Imprägnierlösung **(Lösung $L_{S,I}$)**

5,6 g KOH werden in einem Becherglas eingewogen und in 50 ml Methanol gelöst (Magnetrührer). Die Lösung wird in einen 100 ml Messkolben überführt und 10 ml Glycerin zugegeben. Durch Schütteln wird das Glycerin gelöst. (Die Volumina von Methanol und Glycerin addieren sich nicht, weil sich das Glycerin in Methanol löst). Dann wird mit Methanol auf 100 ml aufgefüllt.
Die Imprägnierlösung ist vor Gebrauch auf Verunreinigungen zu überprüfen. Dazu werden 300 µl der KOH-Imprägnierlösung in 20 ml Extraktionslösung (0,3%ige H_20_2) pipettiert und diese ionenchromatografisch auf NO_3-N und SO_4-S untersucht (siehe hierzu SOP 3.21b). Wenn keine Verunreinigungen größer 0,01 µg/ml pro Komponente festgestellt werden, kann mit der Imprägnierung der Filter begonnen werden, andernfalls ist die Imprägnierlösung zu verwerfen und frisch anzusetzen.
Die Imprägnierlösung ist für jede Serie von Imprägnierungen frisch anzusetzen.

3.2.2 Oxalsäuredihydrat - Imprägnierlösung **(Lösung $L_{B,I}$)**

Es werden 4,16 g Oxalsäuredihydrat in einem Becherglas eingewogen und in 50 ml Methanol gelöst (Magnetrührer). Die Lösung wird in einen 100 ml Messkolben überführt und mit Methanol bis zur Strichmarke aufgefüllt.
Die Imprägnierlösung ist vor Gebrauch auf Verunreinigungen zu prüfen. Dazu werden 300 µl der Oxalsäure-Imprägnierlösung in 20 ml Extraktionslösung (0,01m HNO_3) pipettiert und diese mit der Fließ-Injektionsanalyse (FIA) auf NH_4-N analysiert (siehe hierzu SOP 3.21b). Wenn keine Verunreinigungen größer 0,01 µg N/ml festgestellt werden, kann mit der Imprägnierung der Filter begonnen werden, andernfalls ist die Imprägnierlösung zu verwerfen und neu anzusetzen.
Die Imprägnierlösung ist für jede Serie von Imprägnierungen frisch anzusetzen

3.3 Herstellung der Extraktionslösungen

3.3.1 Wasserstoffperoxid zur Extraktion **(Lösung $L_{S,E}$)**

5 ml 30%iges H_2O_2 (Perhydrol) werden in einen 500ml Messkolben pipettiert und mit deionisiertem Wasser bis zur Strichmarke aufgefüllt, so dass eine 0,3%ige H_2O_2 -Lösung entsteht.
Die Lösung ist bis zum vollständigen Verbrauch in einer braunen Flasche im Kühlschrank aufzubewahren.

3.3.2 Salpetersäure zur Extraktion **(Lösung $L_{B,E}$)**

Zur Herstellung einer 1m HNO_3-Stammlösung werden 69,7ml einer 65 % Salpetersäure mit deionisiertem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. 10 ml dieser 1m HNO_3-Lösung werden in einen 1000 ml Messkolben pipettiert und mit deionisiertem Wasser bis zur Strichmarke aufgefüllt, so dass eine 0,01m HNO_3-Lösung für die Extraktion entsteht.

4. Behandlung der Filter

In Analogie zur Kennzeichnung der Lösungen werden zur Unterscheidung der Cellulosefilter nach ihrer Zweckbestimmung und ihrem Behandlungszustand folgende Indices verwendet:

Behandlungszustand	Größe d. Blindwerte	1. Index	2. Index	Filter-bezeichnung	Nächster Behandlungsschritt
Filter unbehandelt - ungeprüft		ohne	ohne	F	Blindwertprüfung
- geprüft auf saure Komponenten	< 0,2 µg > 0,2 µg	S S	ok U	$F_{S,ok}$ $F_{S,U}$	Imprägnierung Filterreinigung
- geprüft auf basisches NH_4-N	< 0,2 µg > 0,2 µg	B B	ok U	$F_{B,ok}$ $F_{B,U}$	Imprägnierung Filterreinigung
Filter gereinigt mit K_2CO_3 ($L_{S,R}$)		S	R?	$F_{S.R?}$	Blindwertprüfung
- blindwertgeprüft auf saure Komp.	< 0,2 µg > 0,2 µg	S S	R U	$F_{S,R}$ $F_{S,U}$	Imprägnierung 2. Filterreinigung ?
Filter gereinigt mit Oxalsäure ($L_{B,R}$)		B	R?	$F_{B,R?}$	Blindwertprüfung
- blindwertgeprüft auf basischeKomp.	< 0,2 µg > 0,2 µg	B B	R U	$F_{B,R}$ $F_{B,U}$	Imprägnierung 2. Filterreinigung ?
Filter imprägniert mit KOH ($L_{S,I}$)		S	I?	$F_{S,I?}$	Blindwertprüfung
- blindwertgeprüft auf saure Komp.	< 0,2 µg > 0,2 µg	S V	I ohne	$F_{S,I}$ F_V	Probenahme Verwerfen
Filter imprägniert mit Oxals.- dihyd.($L_{B,I}$)		B	I?	$F_{B,I?}$	Blindwertprüfung
- blindwertgeprüft auf basische Komp.	< 0,2 µg > 0,2 µg	B V	I ohne	$F_{B,I}$ F_V	Probenahme Verwerfen

Die Indicierung erfogt nach folgendem Schema (siehe Tabelle):

1. Index: Zweckbestimmung
   - S - Filter für saure Komponenten
   - B - Filter für basische Komponenten
   - V - Filter verwerfen
2. Index Behandlungszustand
   - ok - geprüft, ohne Reinigung ok
   - U - geprüft, Filterreinigung erforderlich
   - R? - gereinigt, Blindwertprüfung erforderlich
   - R - gereinigt u. geprüft, ok
   - I? - imprägniert, Blindwertprüfung erforderlich
   - I - imprägniert und geprüft, ok.

4.1 Überprüfung der Blindwerte der unbehandelten Filter

Teflon-Filter sind von hoher Reinheit und benötigen deshalb keine Vorbehandlung. Cellulose-Filter können verunreinigt sein. Aus diesem Grund müssen die Filter auf Blindwerte geprüft werden. Dazu werden aus jeder Charge jeweils 5 Filter auf Verunreinigungen durch basische bzw. durch. saure Komponenten untersucht. Zur Überprüfung auf SO_2 und HNO_3 wird jedes der 5 Filter in 20 ml Extraktionslösung (0,3%ige H_2O_2-Lösung $L_{S,E}$) - zur Überprüfung auf NH_3 in 0,01 m HNO_3 (Lösung $L_{B,E}$) - ausgewaschen. Daraus werden die Blindwerte (NO_3-N, SO_4-S ionenchromatografisch, NH_4-N fließinjektionsanalytisch) bestimmt (siehe hierzu SOP 3.21b). Wenn einer der 10 ermittelten Blindwerte für die sauren Komponenten bzw. einer der 5 Blindwerte für die basische Komponente den Wert von 0,2 µg überschreitet, muss vor der Imprägnierung eine Reinigung derjenigen Filter vorgenommen werden, die für die Bestimmung der den Blindwert überschreitenden Komponente (basisch bzw. sauer) vorgesehen sind.

4.2 Reinigung der Cellulose-Filter für die SO_2/HNO_3 – und NH_3- Bestimmung

In Abb.1 sind der Aufbau des Filterreinigungssystems und die Schrittfolge der Reinigungsprozedur schematisch dargestellt.

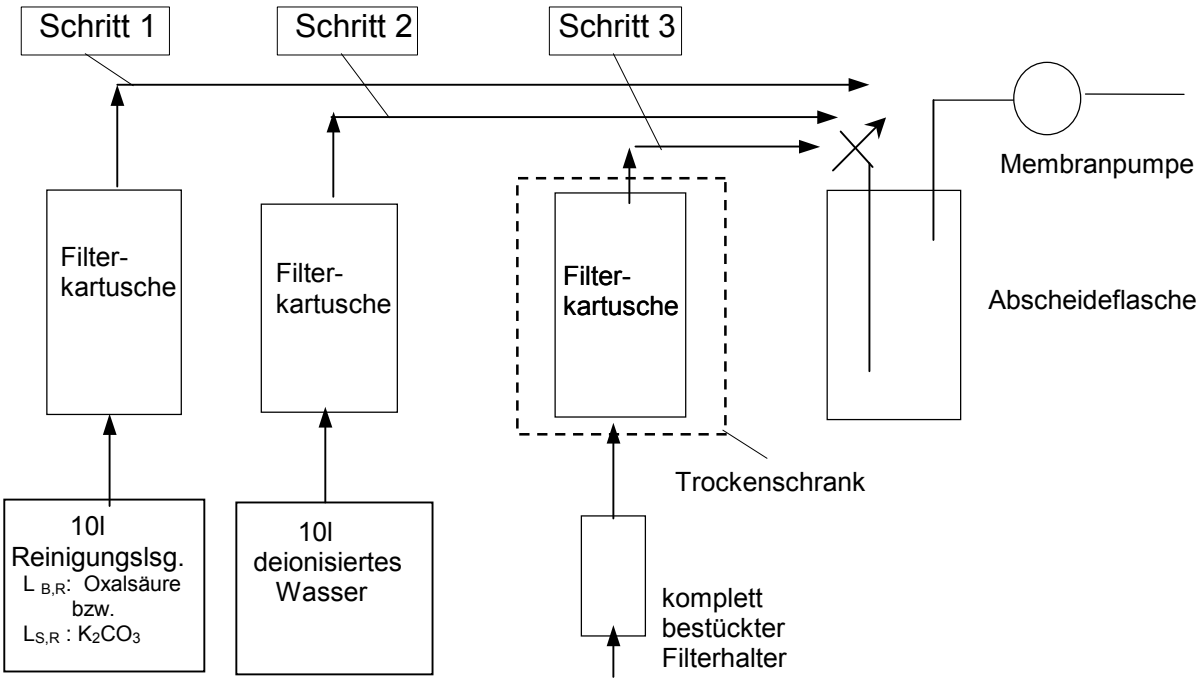


Abb. 1 Anordnung zur Reinigung und Trocknung der Filter
Schritt 1 - Reinigung mit 10l Oxalsäure (Lösung $L_{B,R}$)
bzw. K_2CO_3 (Lösung $L_{S,R}$)
Schritt 2 - Nachspülen mit 10l deionisiertem Wasser
Schritt 3 -Trocknung der Filter ca. 12h bei 100°C

Zur Reinigung werden ca. 200 Filter ($F_{S,U}$ bzw. $F_{B,U}$) in die Filterkartusche geschichtet, an beiden Enden mit einem Stützsieb belegt und mit den Schraubverschlusskappen fest zusammengedrückt. Danach werden 10 Liter Reinigungslösung durch die Filter gesaugt und nochmals mit 10 Liter deionisiertem Wasser nachgespült.
Als Reinigungslösung für die mit KOH zu imprägnierenden Filter $F_{S,U}$ kommt 0,1m K_2CO_3 (Lösung $L_{S,R}$) zum Einsatz.
Die Reinigung der mit Oxalsäuredihydrat zu imprägnierenden Filter $F_{B,U}$ erfolgt mit 0,1m Oxalsäuredihydrat (Lösung $L_{B,R}$).
Zum Trocknen der Filter wird ein komplett bestückter 3-Stufen-Filterhalter (Vorfilter und imp. Filter für SO_2 / HNO_3 $F_{S,I}$ bzw. imp. Filter für NH_3 $F_{B,I}$) vor die Filterkartusche gesetzt. Der Ausgang der Filterkartusche wird mit einer Membranpumpe verbunden. Über Nacht (ca. 12h) wird Luft durch den bestückten 3-Stufenfilterhalter und die Filterkartusche mit den zu reinigenden Filtern gesaugt. Der Volumenstrom soll 5-10 l/h betragen. Damit die Filter besser trocknen, kann die Filterkartusche in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von 100 °C gehalten werden (siehe Abb. 1).
Nachdem die Filter abgekühlt sind, werden sie aus der Filterkartusche entnommen und in einen kleinen Exsikkator gegeben. Es ist darauf zu achten, dass die Filter plan liegen. Der Exsikkator ist mit dem Datum der Filter-Reinigung, der Art der Reinigung und der Filterbezeichnung gemäß ihrem Behandlungszustand (z.B. Reinigungslösung $L_{S,R}$: K_2CO_3, Filter $F_{S,R?}$) zu beschriften. Der für diese Filter möglichst kleine Exsikkator ist nochmals in einen größeren Exsikkator zu stellen.

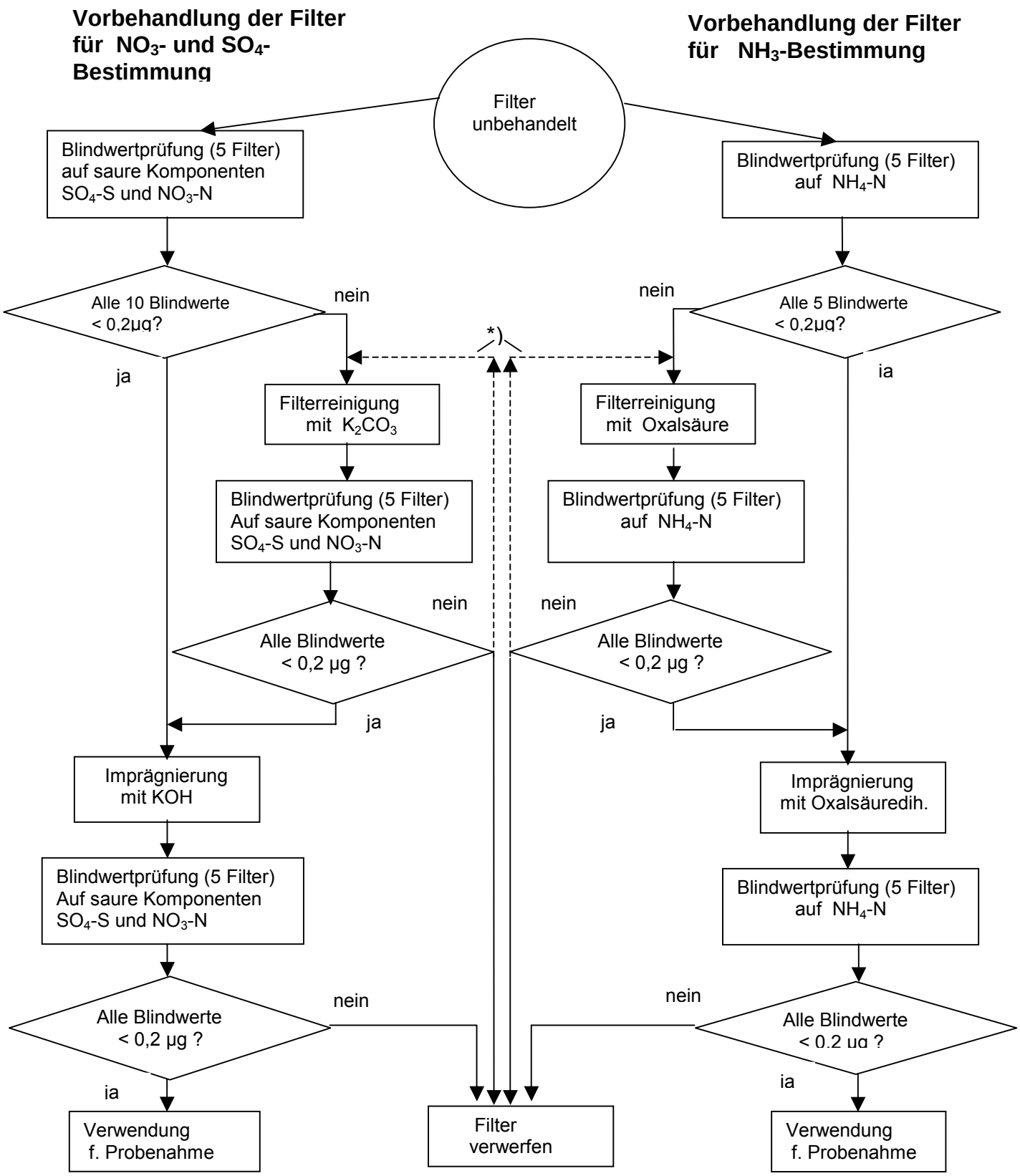
Die Filter dürfen nicht mit den Händen berührt werden; es sind Pinzetten und Einmalhandschuhe zu verwenden
Die gereinigten Filter sind bis zu 3 Monaten verwendbar.

4.3 Überprüfung der Blindwerte der gereinigten Filter

Nach der Reinigungsprozedur ist deren Erfolg zu überprüfen. Durch Zufallsauswahl werden den gereinigten Filtern $F_{S,R?}$ und $F_{B,R?}$ je 5 Stück entnommen. Von diesen jeweils fünf Filtern werden wie unter 4.1 beschrieben, nochmals die Blindwerte bestimmt (siehe hierzu SOP 3.21b). Wenn einer der Blindwerte den Wert von 0,2 µg überschreitet, ist die Reinigungsprozedur zu wiederholen, sofern diese erfolgversprechend erscheint. Im anderen Fall bzw. nach der zweiten erfolglosen Reinigung sind die Filter zu verwerfen.
Die Blindwerte sind zu protokollieren (siehe Anlage: Protokoll-Formular).

4.4 Imprägnieren der Filter

Die Imprägnierung von ungereinigten Filtern darf nur dann vorgenommen werden, wenn die zuvor erfolgte Überprüfung ihrer Blindwerte gemäß Kap 4.1 für die jeweiligen Komponenten Werte < 0,2 µg ergab (Filter F_S bzw. F_B). Im anderen Fall ist erst nach erfolgreicher Reinigung gemäß Kap. 4.2 (Überprüfung nach Kap. 4.3) (Filter $F_{S,R}$ bzw. $F_{B,R}$) die Imprägnierung vorzunehmen. Die für die Abschei- dung der sauren Komponenten HNO_3 und SO_2 vorgesehenen Filter F_S und $F_{S,R}$ sind mit KOH-Lösung ($L_{S,I}$) zu imprägnieren.



*) Die Entscheidung, ob nach erfolgloser Filterreinigung vor Verwerfen der Filter eine zweite Reinigung anzuschließen ist, muss vom zu erwartenden Erfolg abhängig gemacht werden.

Die für die Abscheidung der basischen Komponente NH_3 vorgesehenen Filter F_B und $F_{B,R}$ sind mit der Oxalsäuredihydrat-Lösung ($L_{B,I}$) zu imprägnieren.

Die Filter werden auf ein 25 ml oder 50 ml Becherglas gelegt und mit Hilfe einer 300 Mikroliterpipette gleichmäßig beträufelt. Da das in den Imprägnierlösungen enthaltene Methanol leicht flüchtig und toxisch ist, muss die Imprägnierung im Abzugschrank durchgeführt werden .

Die Filter dürfen nicht mit den Händen berührt werden. Es sind Pinzetten und Einmalhandschuhe zu verwenden.

Wenn die Filter nach einer kurzen Einwirkzeit getrocknet sind, werden sie in ein Wägeglas mit Schliff gegeben. Das Wägeglas ist zur Verhinderung von Kontaminationen im Labor in einen Exsikkator zu stellen.

5 Filter werden aus jeder imprägnierten Charge $F_{S,I}$ und $F_{B,I}$) ausgewählt und dem normalen Analysengang unterworfen, um die Blindwerte der imprägnierten Filter festzustellen. Innerhalb jeder Filtergruppe darf kein Blindwert den Wert von 0,2 µg überschreiten, andernfalls ist die entsprechend imprägnierte Charge zu verwerfen.

Nach der Imprägnierung sind die Filter bis zum Einlegen in den 3-stufigen Filterhalter - wie bereits unter 4.2 beschrieben – im Exsikkator aufzubewahren.

4.5 Einlegen der Filter in den 3-Stufen-Filterhalter

Das Einlegen und die Entnahme der Filter hat stets im Labor zu erfolgen. Die Filter, die Stützsiebe und die Abdeckringe des Filterhalters dürfen nicht mit den Händen berührt werden; es sind Pinzetten und Einmalhandschuhe zu benutzen.
Das Membranfilter für die Bestimmung der partikelgebundenen Komponenten ist im Luftstrom als erstes Filter anzuordnen (Abb. 2). Der Überwurfring wird abgeschraubt und das Filter wird mit Hilfe einer Pinzette auf das Stützsieb gelegt. Auf das Filter wird der Abdeckring so gelegt, dass der Ringspalt des Abdeckringes auf das Filter drückt, dann wird der Überwurfring auf das Filtergehäuse fest aufgeschraubt. In die zweite Stufe wird ein KOH–imprägniertes Filter $F_{S,I}$, in die letzte, die dritte Stufe, ein mit Oxalsäure imprägniertes Filter $F_{B,I}$ eingelegt. Dabei wird in gleicher Weise wie beim Einlegen des Membranfilters verfahren.

Es ist darauf zu achten, dass die Dichtungs- und Abdeckringe richtig aufliegen, damit Undichtigkeiten vermieden werden. Der gesamte Filterhalter ist fest anzuziehen.

Jeder achte, komplett bestückte und montierte Filterhalter ist auf Undichtigkeiten zu prüfen. Dazu wird der Eingang des Filterhalters mit einer Verschlusskappe luftdicht verschlossen. Am Ausgang des Filterhalters wird eine Vakuumpumpe mit Unterdruckmanometer und Absperrhahn angeschlossen. Hat die Pumpe einen Unterdruck von ca. 0,5 bar erreicht, wird der Absperrhahn geschlossen und die Pumpe ausgeschaltet. Der Unterdruck muss etwa 5 min. erhalten bleiben. Ist das nicht der Fall, müssen die Dichtungsringe oder ggf. der gesamte Filterhalter ausgetauscht werden.

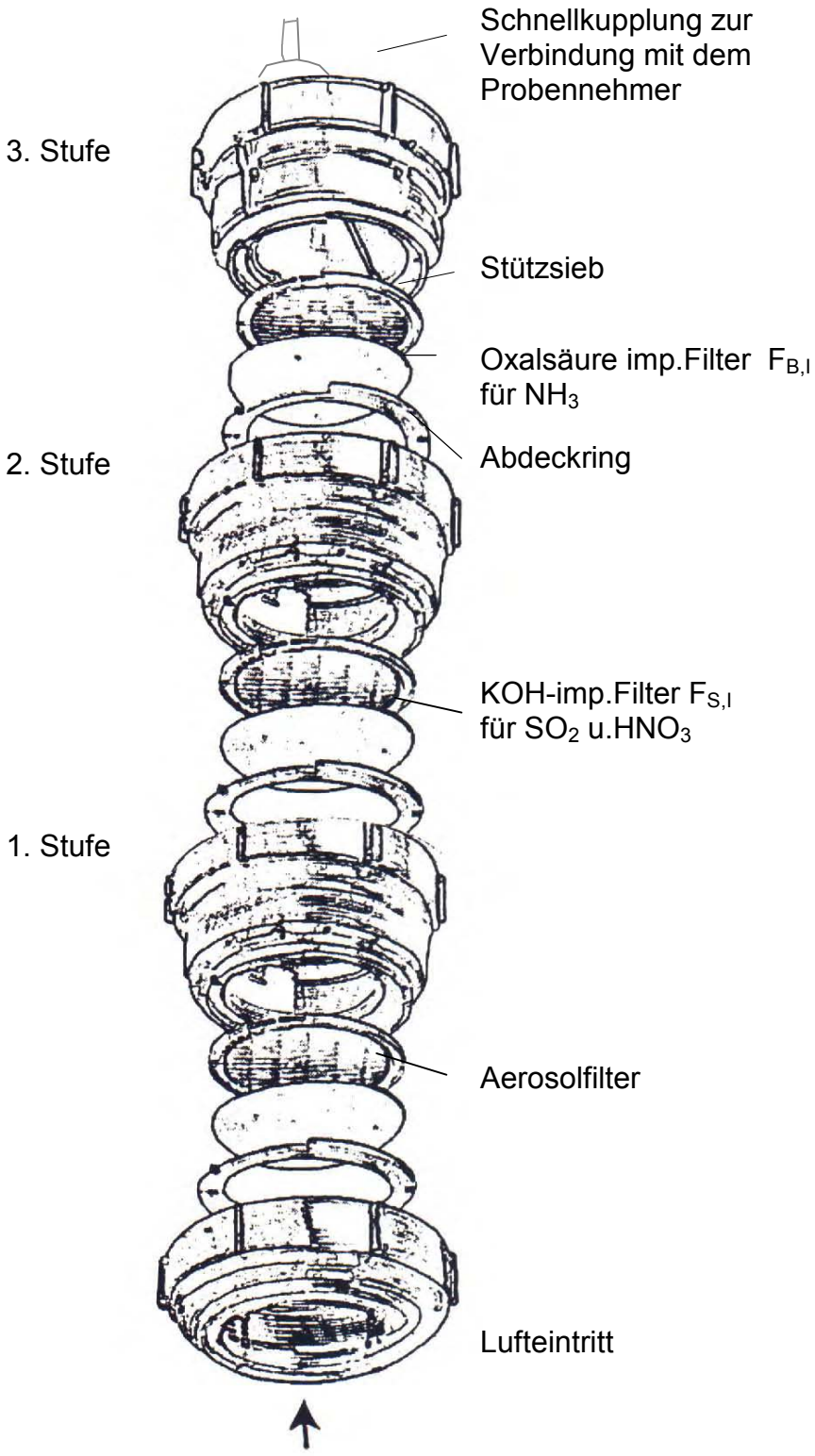


Abb. 2: 3-stufiger Filterhalter mit einem Aerosolfilter
und zwei imprägnierten Filtern für Gase

5. Durchführung der Probenahme

5.1 Das Staub- und Gasprobenahmegerät SPF4

Die Probenahme erfolgt mit dem SPF4-Staub- und Gasprobenahmegerät der Firma Riemer /2/ (siehe Abb.3)
Das Gerät ist für den ganzjährigen Betrieb im Freien geeignet und muss so aufgestellt werden, dass eine freie Anströmung von allen Seiten gewährleistet ist.

Das Probenahmesystem wird i. d. R. mit 4 Filterhaltern bestückt, die, durch einen Mikrocontroller gesteuert, nacheinander beaufschlagt werden.

Der Volumenstrom wird über einen Schwebekörperdurchflussmesser mit Gabellichtschranke überwacht und über die drehzahlgeregelte Drehschieberpumpe konstant gehalten.

Die Gabellichtschranke am Schwebekörperdurchflussmesser ist auf 15 Liter pro Minute eingestellt, damit sich ein Gesamtvolumen von ca. 22 m^3 pro 24 Stunden ergibt.

Die Temperatur und der Luftdruck werden am Ausgang des Luftstromes gemessen, so dass eine genaue Umrechnung durch den Mikrocontroller von Betriebs-m^3 (Bm^3) auf Norm-m^3 (Nm^3) möglich ist.

Um das Abscheiden von Partikeln größer 10 µm zu vermindern, sind die Filterhalter von Einlasshauben umgeben. Diese sind mit Exzenterverschlüssen befestigt und leicht abnehmbar.

5.2 Einstellung der Betriebsbedingungen am Mikrocontroller:

Folgende Einstellungen sind am Steuergerät möglich:

- *WAITING*
  Wird nur bei Erst- oder Neustart gesetzt, und zwar wird hier die Zeitdifferenz von der aktuellen Zeit bis 24 Uhr eingestellt (bei 17.21 Uhr also 399 Minuten), da die Probenahme um 0 Uhr (MEZ) beginnen soll.
- *WORKING:*
  Die Dauer der Probenahme soll 24 Stunden betragen, es muss also 24*60=1440 eingestellt sein.
- *PAUSE:*
  Diese Einstellung wird in unserem Betriebsmodus nicht benötigt, da die Probenahme kontinuierlich über 24 Stunden erfolgen soll.

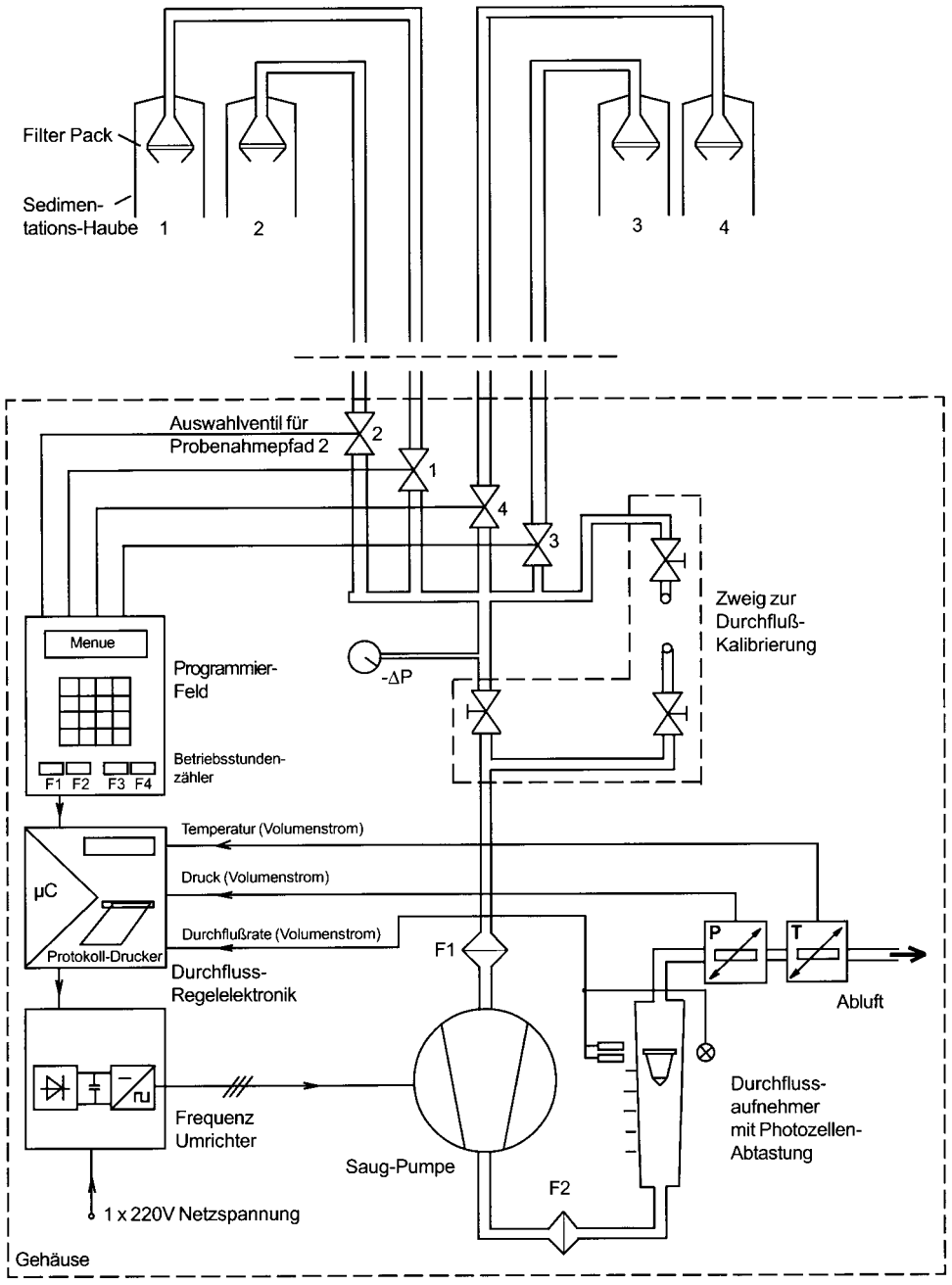


Abb. 3: SPF4 Staub- und Gasprobenahmegerät mit 4 Filterpacks (Blockdiagramm)

5.3 Filterwechsel und Kontrolle des Gerätes

Die mit Filtern bestückten und gekennzeichneten Filterhalter (1...4) werden durch Schnellkupplungen mit dem dazugehörigen Ansaugkanal (1...4) verbunden.

Am Probenehmer sind die Anzeigen und Einstellungen zu kontrollieren. Dazu zählen

- der Unterdruck am Manometer,
- die Pumpenleistung in % auf dem Display des Mikrocontrollers,
- Datum und Uhrzeit,
- der aktuelle Ansaugkanal (1 ... 4),
- die Einstellung des aktuellen Betriebszustandes „ WORK „
- der aktuelle Luftdruck und die Temperatur

Von der Norm abweichende Anzeigen oder Funktionsstörungen sind im Gerätebuch zu dokumentieren.

5.4 Volumenbestimmung und Dokumentation

Nach Beendigung der Probenahme werden vom Drucker die Betriebsbedingungen und Daten des gesamten Probenahmeablaufes ausgedruckt, so dass eine lückenlose Information für jeden Probenahmekanal und damit für jeden Filterpack vorliegt. Sollten während der Probenahme Störungen aufgetreten sein, werden Störstati gesetzt und diese mit der dazugehörigen Echtzeit ausgegeben. Diese sind dann im Probenbegleitschein (siehe Anhang 3) zu dokumentieren.

Die Sammelzeit soll 1440 Min. (abzüglich < 1 Min. für den Wechselvorgang) betragen. Sind Abweichungen in der Probenahmezeit >10 Min. vorhanden, sind diese ebenfalls zu dokumentieren.

Im Druckerausdruck sind sowohl das Betriebsvolumen als auch das Normvolumen (0 Grad C und 1013 h Pa) angegeben. Für die Konzentrationsbestimmung ist das Normvolumen zu verwenden. Die Volumina sind in Probenbegleitschein zu dokumentieren. Eine Kopie des Probenbegleitscheins verbleibt an der Messstelle.

Die Protokollstreifen des Druckers sind 3 Jahre lang aufzubewahren.

5.5 Filterversand, Exponierung und Lagerung

Der Versand der Filter zwischen dem Ort der Filtervorbereitung und Filteranalyse sowie dem Probenahmeort erfolgt zweimal pro Monat. Je 16 voll bestückte Filterhalter (15 zur Probenahme , 1 zur Blindwertbestimmung) werden in einer Versandkiste zum Probenahmeort und nach Exponierung der 15 Filter sofort zurück zum Analysenort gesandt.

Die Filterhalter sind stets mit Verschlusskappen am Eingang und Ausgang zu versehen, um eine Kontamination der Filter zu vermeiden. Nach der Exponierung

sind die Filterhalter mit Datum und Probenahmeort zu beschriften, in eine Plastetüte zu geben und bis zum Versand an einem kühlen und kontaminationsfreien Ort zu lagern (Kühlschrank ohne Chemikalien).

Der für die Blindwertanalyse vorgesehene vollbestückte Filterhalter ist am Probenahmeort an gleicher Stelle und in gleicher Weise zu lagern wie die zu beaufschlagenden Filter.

5.6 Entnahme der Filter

Die beaufschlagten Filter werden im Analysenlabor den Filterhaltern entnommen und in die bereitgestellten, mit Datum und Probenahmeort versehenen Szintillationsfläschchen gegeben. Die abgelegten Teile der einzelnen Filterhalter werden bis zur anschließenden Neubestückung, auf eine saubere Unterlage gelegt.

In die Fläschchen mit den Vorfiltern (1. Stufe) werden 20 ml deionisiertes Wasser mit Hilfe des Mikroprozessor-gesteuerten Dispensors gegeben.

In die Fläschchen mit den Filtern der zweiten Stufe (Bestimmung von SO_2 und HNO_3) werden mit einer Dispensette 20 ml einer 0,3 % H_2O_2 -Lösung ($L_{S,E}$) gefüllt, und in die Fläschchen mit den Filtern der dritten Stufe (Bestimmung von NH_3) sind 20 ml einer 0,01 M HNO_3–Lösung ($L_{B,E}$) zu geben.

Bis zur Analyse werden die Fläschchen im Kühlschrank aufbewahrt.

6. Wartung

Das Probenahmegerät ist nach der Betriebsanleitung des Herstellers zu warten. Zusätzlich sind folgende Prüfungen vorzunehmen:

- Nach jeweils 6 Monaten sollten die 4 Ansaugkanäle auf Dichtheit überprüft werden.
- Die Größe des Volumenstromes ist einmal jährlich mit einer geeichten Gasvolumenmesseinrichtung zu überprüfen. Falls dies mit einer Gasuhr geschieht, ist ein Adapter an den Filterhalter anzubringen, damit vor den Filtern gemessen werden kann.

7. Literatur

1 EMEP manual for sampling and chemical analysis, EMEP/CCC-Report 1/95, Norwegian Institute for Air Research, March 1996

2 SPF4-Staub- und Gasprobennehmer, Herstellerinformation, Riemer Messtechnik, Hausen 1999

8. Anlage

Übersichtsblatt für die Probenahme mit imprägnierten Filtern

Anhang 1

Protokoll 1: Herstellung der Imprägnier- und Extraktionslösung sowie Vorbehandlung der Filter für die HNO_3 - und SO_4- Bestimmung

Anhang 2

Protokoll 2: Herstellung der Imprägnier- und Extraktionslösung sowie Vorbehandlung der Filter für die NO_3 - und SO_4 -Bestimmung

Anhang 3

Probenbegleitschein: Begleitprotokoll für imprägnierte Filter

Übersichtsblatt für die Probenahme mit imprägnierten Filtern

1. Stufe: Vorfilter zur Abscheidung der partikelgebundenen Komponenten Sulfat, Nitrat, Ammonium

- Filtermaterial Teflon Gelman Zefluor 2 µm
- Extraktionslösung: 20 ml deionisiertes Wasser
- Bestimmung mit IC als SO_4^{2-}, NO_3^-
- Bestimmung mit FiA als NH_4

2.Stufe: Imprägniertes Filter $F_{S,I}$ zur Abscheidung von SO_2, HNO_3

- Filtermaterial Whatman 40
- wenn Reinigung erforderlich, Reinigungslösung $L_{S,R}$: Kaliumcarbonat
- Imprägnierlösung $L_{S,I}$: KOH-Lösung in 10 % (V/V) Glycerin – Methanol
  Herstellung: 5,6 g KOH werden in 100 ml 10 % (V/V) Glycerin/Methanol gelöst
- Extraktionslösung $L_{S,E}$: 20 ml 0,3% H_2O_2-Lösung
- Bestimmung mit IC als SO_4, NO_3

3. Stufe: Imprägniertes Filter $F_{B,I}$ zur Abscheidung von NH_3

- Filtermaterial Whatman 40
- wenn Reinigung erforderlich, Reinigungslösung $L_{B,R}$: Oxalsäure
- Imprägnierlösung $L_{B,I}$: 0.33 m Oxalsäure in Methanol
  Aufgebrachte Menge pro Filter: 300 µl
  Herstellung : 4,16 g Oxalsäuredihydrat werden in 50 ml Methanol gelöst und im 100ml Messkolben mit Methanol auf 100ml aufgefüllt.
- Extraktionslösung $L_{B,E}$: 20 ml 0,01 m HNO_3
- Bestimmung mit FiA als NH_4

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
R. Graul / L. Hummel	*Mai 03*	*Dr. H. Werner*		

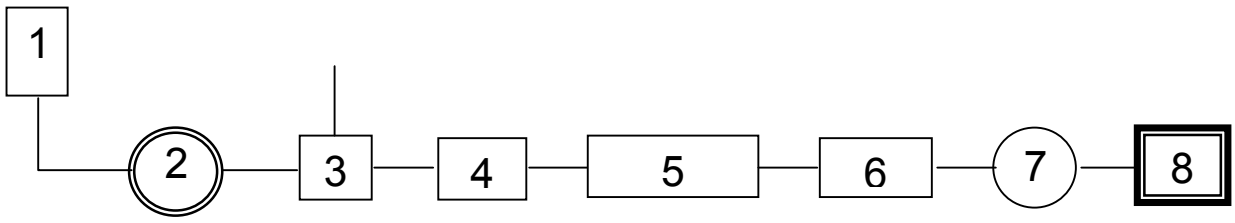
3.21b Standardbetriebsanweisung für die Analyse von SO_4^{2-}, NO_3^-, HNO_3 und SO_2 in Filterpackproben mit der Ionenchromatographie (IC)

1. Grundlagen des Analysenverfahrens

Die Ionenchromatographie ist eine sehr gebräuchliche und zuverlässige Methoden zur Bestimmung von Anionen und Kationen in wässriger Lösung. Sie kommt bei der Analyse von Filterpackproben zum Einsatz, um aus dem Vorfilter partikelgebundenes Sulfat und Nitrat und aus dem basisch imprägnierten Filter über den Nitrat- und Sulfatnachweis Salpetersäure und Schwefeldioxid zu bestimmen.

Das Analysenprinzip beruht auf der Trennung und anschließenden Detektion der in Lösung befindlichen Ionen. Ein geringes Volumen der durch Extraktion erhaltenen Probenlösung wird über das Injektionsventil dem Ionenchromatographen zugeführt und mit dem Eluenten durch eine Vorsäule, eine Trennsäule und einen Suppressor zum Detektor gefördert. Die Trennsäule wird von den verschiedenen Ionen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durchlaufen, so dass die Schadstoffkomponenten den Detektor zu unterschiedlichen Zeiten (Retentionszeit) erreichen und damit zeitlich versetzt, selektiv nachgewiesen werden können. Die Kalibrierung des Systems wird mit Standardlösungen vorgenommen, in denen die Konzentrationen der nachzuweisenden Ionen bekannt sind.

Die Konzentrationsbestimmung der einzelnen Komponenten erfolgt mittels Leitfähigkeitsmessung. Die Ausgangssignale werden von einem PC aufgenommen und entsprechend ihrer Retentionszeit den Komponenten zugeordnet.



1 – Eluenten-Vorrat
2 – Pumpe
3 – Probeninjektion
4 – Vorsäule
5 – Trennsäule
6 – Suppressor
7 – Messzelle
8 – Rechner

Abb.1: Schematischer Aufbau des Ionenchromatographen mit Suppressortechnik

Die Vorsäule wird verwendet, um die Trennsäule vor Überlastung zu schützen. Sie enthält die gleiche stationäre Phase wie die Trennsäule. Der Suppressor hat die Aufgabe, die hohe Grundleitfähigkeit des als Eluent fungierenden Elektrolyten chemisch zu verringern. Dies geschieht kontinuierlich durch Ionenaustausch über eine Mikromembran.

2. Geräte und Chemikalien

2.1 Geräte

Ionenchromatograph der Fa. Dionex DX 500
bestehend aus:

- Säulenkabinett LC 20 mit

für Analyse des Vorfilters	für Analyse des Imprägn. Filters
• Vorsäule AG 14 4 mm	Vorsäule AG 9-HC 4 mm
• Trennsäule AS 14 4 mm	Trennsäule AS 9-HC 4 mm

- Anionensuppressor ASRS –Ultra – 4 mm
- Injektionsventil
- Probenschleife: 100 µl
- Leitfähigkeitsmesszelle CD20
- Gradientenpumpe GP 40
- Vorratsbehälter für den Eluenten
- Kompressor zur Ventilsteuerung
- Probengeber Dionex AS 40. Automated Sampler Kassetten zur Aufnahme von Probengefäßen für 5 ml- und 0,5 ml-Proben; bei Bestückung mit 5 ml-Probengefäßen insgesamt 72 - bei Bestückung mit 0,5 ml-Probengefäßen 96 Proben.
- PC mit Software Chromatographie Datensystem Peak Net zur Steuerung und Auswertung des Chromatographen und zur Datenaufnahme sowie eines Drukkers.

Heliumgas mit Druckminderer zum Entgasen und Beaufschlagen des Eluenten

Laborschüttler Janke & Kunkel Typ 20

Probengefäße zur Aufnahme der Proben in den Probengeber bestehend aus Vials und Caps.

Pipetten mit den Volumen 1, 2, 5 und 10 ml.

2.2 Chemikalien

Merck-Nr.	Bezeichnung	
119.813.0500	Sulfat – Standardlösung 1000 mg/l	
119.811.0500	Nitrat – Standardlösung 1000 mg/l	
106.392.0500	Natriumcarbonat, wasserfrei	p.a.
106.329.0500	Natriumhydrogencarbonat, wasserfrei	p.a.
National Water Research Institute Canada	zertifiziertes Referenz - Material Standard z.B. Rain 97	

3. Lösungen und Ansätze

Für die Herstellung der Eluenten und Standardlösungen ist stets deionisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit < 1µS/cm zu verwenden.

3.1 Eluenten

Für die Analyse des Vorfilters und des mit KOH imprägnierten Filters werden zwei verschiedene Eluenten benötigt:

Der Eluent für das Vorfilter wird angesetzt, indem 2ml einer 1mol/l $NaHCO_3$ und 7ml einer 1mol/l Na_2CO_3 in einen 2 l Messkolben gegeben werden und dieser mit deionisiertem Wasser auf 2000 ml aufgefüllt wird. Das ergibt eine Konzentration von 1.0 mmol/l Na_2HCO_3 und 3,5 mmol/l Na_2CO_3 .

Für das imprägnierte Filter werden als Eluent 18 ml einer 1mol/l Na_2CO_3 in einen 2 l Messkolben gegeben und dieser mit deionisiertem Wasser auf 2000 ml aufgefüllt. Das ergibt eine Konzentration von 9,0 mmol/l Na_2CO_3.

3.2 Kalibrierstandards

Die Ionen-Standardlösungen enthalten jeweils die Konzentrationen von 1000 mg SO_4^{2+} bzw. NO_3^- /l.

Zur Kalibrierung des Gerätes werden 6 Kalibrierstandards verwendet. Diese werden bereitet, indem aus den Ionen-Standardlösungen jeweils die nachfolgenden Mengen in einen 1Liter-Kolben gegeben werden und dieser anschließend mit deionisiertem Wasser auf 1 l aufgefüllt wird:

Standardlösung	Ionen-Standardlösungen (ml)	NO_3-Gehalt (mg/l)	SO_4-Gehalt (mg/l)
E_1	0,2	0,2	0,2
E_2	0,5	0,5	0,5
E_3	1	1	1
E_4	2	2	2
E_5	5	5	5
E_6	10	10	10

Die Lösungen sind im Kühlschrank 3 Monate haltbar.

4. Probenahme

(Siehe Standardbetriebsanweisung 3.21a)

5. Vorbereitung und Durchführung der Analyse

5.1 Entnahme der Filter aus dem Filterpack

Die beaufschlagten Filter werden im Analysenlabor den Filterhaltern entnommen und in die bereitgestellten, mit Datum und Probenahmeort versehenen Szintillationsfläschchen gegeben. Die abgelegten Teile der einzelnen Filterhalter werden bis zur anschließenden Neubestückung auf eine saubere Unterlage gelegt.

5.2 Extraktion der Filterproben

- In die Fläschchen mit den Vorfiltern (1. Stufe) werden 20 ml deionisiertes Wasser mit Hilfe des Mikroprozessor-gesteuerten Dispensors gegeben.
- In die Fläschchen mit den Filtern der zweiten Stufe (Bestimmung von SO_2 und HNO_3) werden mit Hilfe des Mikroprozessor-gesteuerten Dispensors 20 ml einer 0,3 % H_2O_2 -Lösung ($L_{S,E}$, siehe SOP 3.21a, Anhang 1) gefüllt.

Bis zur Analyse werden die Fläschchen im Kühlschrank aufbewahrt.

5.3 Probenvorbereitung zur Analyse

Bevor die Filter das erste Mal analysiert werden, müssen die Szintillationsfläschchen mit dem Laborschüttler 10 Minuten auf geringster Stufe (1) geschüttelt werden.

Zur Analyse werden ca. 5 ml Probenlösung aus dem Szintillationsfläschchen in die Probengefäße für den Probengeber gefüllt und diese mit Caps verschlossen. Es ist

darauf zu achten, dass das Innere der Probengefäße, die Caps und die Probenlösung nicht mit den Fingern in Berührung kommen. Die Caps werden mit Hilfe einer Pinzette auf die Probengefäße gesetzt.

Die so aufbereiteten Filterproben der 1.Stufe (Vorfilter) und der 2.Stufe (mit KOH imprägniertes Filter) sind im Weiteren ionenchromatographisch auf SO_4^{2-} und NO_3^- zu analysieren.

[Die parallel durchzuführende Fließinjektionsanalyse entsprechender Filterproben der 1. Stufe und der 3. Stufe (mit Oxalsäure imprägniertes Filter) auf NH_4^+ ist in der Standardbetriebsanweisung 3.21c beschrieben].

5.4 Einstellung der analytischen Parameter am PC

Das Programm **'METHODE'** wird zum Erstellen, Speichern und Editieren von Arbeitsabläufen verwendet. Jede Methode besteht aus den Befehlen zur zeitlichen Steuerung des Chromatographiesystems, den Anweisungen für die Datenaufnahme und der automatischen Datenbearbeitung und Berichterstellung.

Zeitsteuerung für die Gradientenpumpe GP 40 (Einstellungen):

Kolbengröße:		Standard	
Pumpe:		Ein	
Drucklimits	oben:	für Vorfilter: 2500 psi	für imprägn. Filter: 3000 psi
	unten:	0 psi	
Druckeinheit:		psi	

Zeitsteuerung für den Leitfähigkeitsdetektor (Einstellungen):

Datenaufnahme:	für Vorfilter: 13,0 min	für imprägn. Filter: 25,0 min
Abtastrate:	5 Hz	
Skalierung max:	10 µS	
min:	- 1 µS	

Integrationsparameter:

Peakbreite:	10,0	Sekunden
Rauschschwelle:	1	
Flächenunterdrückung:	100	Flächeneinheiten
Referenzpeak:	100	Flächeneinheiten
Flächenunterdrückung:	100	Flächeneinheiten

Schedule

Zur Abarbeitung der Proben wird ein Schedule erstellt. In dieses Schedule (Tabelle) werden eingetragen: die Kalibrierproben, die Serie der zu analysierenden Proben, die jeweilige dazugehörige Methode, mit welcher die Proben analysiert werden, der Dateiname, unter welchem die Analysenwerte abgelegt werden und eventuelle Korrekturfaktoren sowie weitere Parameter zur Messung und Auswertung der Probe.

5.5 Analytische Bestimmung

- Am Pumpenmodul wird der Eluentenstrom

für Vorfilter auf 1,2 ml/min	für imprägn. Filter auf 1,0 ml/min

  eingestellt.

- Analysen dürfen erst durchgeführt werden, wenn sich ein konstanter Druck in den Säulen aufgebaut hat und die Leitfähigkeit im folgenden Bereich liegt:

für Vorfilter: 14 – 16 µS	für imprägn. Filter: 23 – 25 µS

- Die Basislinie darf weder einen Trend noch Strukturen aufweisen.
- Der Probengeber wird mit den Kalibrierstandards E1 bis E6 und den zu untersuchenden Proben bestückt. Nach jeder 10-ten Probe wird wieder ein Standard eingesetzt.
- Durch Aufrufen des Programms **'RUN'** wird die Analyse gestartet, wonach die Proben entsprechend dem Schedule abgearbeitet werden.

Die Anionenkonzentration der untersuchten Proben ergibt sich aus dem Messsignal mit Hilfe der Kalibrierfunktion für die entsprechende Ionenart. Proben, deren Konzentrationen außerhalb des kalibrierten Bereiches liegen, müssen verdünnt und nochmals vermessen werden.

6. Kalibrierung

Die Kalibrierung wird täglich mit 6 Kalibrierstandards durchgeführt. Die mittels elektronischer Integration aufgenommenen Peakflächen sind proportional zur Konzentration der entsprechenden Ionenart.

Zur Überprüfung der Kalibrierfunktion sowie zur Kontrolle der Stabilität des Gesamtsystems wird nach jeweils zehn Proben ein Kalibrierstandard vermessen. (Siehe auch die Ausführungen zur Bestückung des Probengebers unter Pkt. 5.5).

Kalibrierparameter:

Anzahl der Kalibrierpunkte:	6
Kurventyp:	quadratisch
durch Nullpunkt:	nein
Aktualisierung durch:	ersetzen
Standard:	extern
definierter Peak:	Fläche
Probenvolumen:	1.00
Verdünnungsfaktor:	1.00
Kalibrierprobenvolumen:	1.0

Retentionsparameter

Komponenten Nr.	Komponenten Name	Retentionszeit (min)		Fenster (min ±)
		für Vorfilter	für imprägn. Filter	
1	Nitrat	ca. 7	ca. 14	0,5
2	Sulfat	ca. 11	ca. 21	0,5

7. Verfahrenskenngrößen

Die Nachweisgrenzen mit dem beschriebenen System betragen:

NO_3^--N	0,05	mg/l
SO_4^{2-}-S	0,05	mg/l

8. Berechnung der Konzentrationen in der Luft

Die Konzentration C des Gesamtstickstoffs in der Luft in µg N/m^3 ergibt sich als Summe der Stickstoffanteile des aus dem Partikelfilter ermittelten Nitrats und der aus dem basisch imprägnierten Filter ermittelten Nitrats der Salpetersäure, bezogen auf das bei der Beprobung durchgesaugte Luftvolumen.

Die Berechnung erfolgt nach folgender Formel:

$$C = \frac{(a_1 + a_2) * V_E}{V_L} \quad [\mu g\ N\ /m^3]$$

a_1: Konzentration des Stickstoffs in mg N/l im Extrakt des Partikelfilters
a_2: Konzentration des Stickstoffs in mg N/l im Extrakt des basisch imprägnierten Filters
(Da der Stickstoff in den Extrakten als Nitrat analysiert wird, sind die Analysenergebnisse zunächst wie folgt umzurechnen:

$$mg\ N/l = 0{,}2259 \times mg\ NO_3^-/l\ )$$

V_E: Volumen des Filterextraktes (bei beiden Filterarten gleich: 20 ml) in ml
V_L: Probenahme-Luftvolumen in m³, bezogen auf 20°C und Normaldruck

Die Anteile des Schwefels im Sulfat der Luft (SO_4-S), analysiert aus dem im Partikelfilter gebundenen Sulfat und des als Sulfat im basisch imprägnierten Filter gebundenen SO_2 (SO_2-S) sind gesondert zu berechnen und anzugeben. Es gilt:

$$C = \frac{a_3 * V_E}{V_L} \quad [\mu g\ S/m^3] \quad (SO_4\text{-}S)$$

bzw.

$$C = \frac{a_4 * V_E}{V_L} \quad [\mu g\ S/m^3] \quad (SO_2\text{-}S).$$

a_3: Konzentration des Schwefels in mg S/l aus dem Sulfat im Extrakt des Partikelfilters
(Da der Schwefel im Filterextrakt auf Sulfat analysiert wird, sind die Analysenergebnisse zunächst wie folgt umzurechnen:

$$mg\ S/l = 0{,}3338 \times mg\ SO_4^{2+}/l\ )$$

a_4: Konzentration des Schwefels in mg S/l aus dem Extrakt des basisch imprägnierten Filters.
(Auch hier ist der unter a_3 aufgeführte Umrechnungsfaktor zu beachten).
V_E: Volumen des Filterextraktes (bei beiden Filterarten gleich: 20 ml) in ml
V_L: Probenahme-Luftvolumen in m³, bezogen auf 20°C und Normaldruck

Für die Umrechnung der Konzentration von Schwefel in Schwefeldioxid gilt folgender Faktor:

$$\mu g\ SO_2/m^3 = 1{,}9981 \times \mu g\ S/m^3$$

9. Laborinterne Qualitätssicherung

- Vor jedem Analysenlauf ist eine Kalibrierung mit den Standards E_1 bis E_6 durchzuführen.
- Es sind für jede Analyse Doppelbestimmungen aus einer Probe durchzuführen. Aus den Doppelbestimmungen sind die Mittelwerte zu bilden. Bei Abweichung der Einzelwerte untereinander >1% ist die Analyse zu wiederholen.
- Zur Überprüfung der Gültigkeit der Kalibrierfunktion wird nach jeder 10. Probe ein Standard (E_3 oder E_4) analysiert.
- Proben mit Konzentrationen, die außerhalb der Kalibrierkurve liegen, werden verdünnt und nochmals analysiert.
- Täglich einmal ist der zertifizierte Standard als Probe zu analysieren.

10. Ringversuche

Das Messnetz beteiligt sich regelmäßig an Ringversuchen, die jedes Jahr im Rahmen von EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme der UN-ECE) veranstaltet werden.

11. Datenbehandlung

Alle Chromatogramme der Proben werden mit Hilfe des Programms **'Dataview'** gesichtet. Dabei werden die vorgegebenen Zeitfenster mit den Retentionszeiten, die Peakformen, der Wasserpeak, die Basislinie und ggf. zusätzliche Peaks der Chromatogramme beurteilt. Die Konzentrationen werden über das **'Batch'**-Programm in das Arbeitsblatt für die Zentrallaborwerte zwecks Weiterverarbeitung übernommen.

11. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung

Die präventive Wartung und die Fehlerbeseitigung beinhalten folgende Maßnahmen:

- Kontrolle auf Dichtigkeit des Pumpensystems und der Drücke
- tägliche Prüfung auf Leckagen und Luftblasen im System
- Kolbenhinterspülung der Gradientenpumpe (2–3 mal/Woche), um eventuell angesetzte Verunreinigungen zu beseitigen.

12. Literatur

1 VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Bd. 4, Richtlinie 3870 Bl. 13: Bestimmung von Chlorid, Nitrat und Sulfat in Regenwasser mittels Ionenchromatographie (Ausg. 12/1996)

2 J. Weiß, Ionenchromatographie, VCH-Verlag, Weinheim 1991

3 EMEP Manual for sampling and chemical analysis, Kap. 3: Determination of the concentrations of gaseous nitric acid and ammonia, and of nitrate and ammonium in aerosol particales in ambient air,
EMEP/CCC-report R/95, Norwegian Institute for Air Reseach, Kjeller 1996
http//www.nilo/projects/ccc/manual/index.html

Verfasser	*Stand*	*Freigabe durch*	*Unterschrift*	*Datum*
R. Graul / B. Fischer	*Mai 03*	*Dr. H. Werner*		

3.21c Standardbetriebsanweisung für die Analyse von NH_4^+ und NH_3 in Filterpackproben mit der Fließ-Injektions-Analyse

1. Grundlagen des Analysenverfahrens

Mit der Fließ-Injektions-Analyse (FIA) können aus dem Partikelfilter der Filterpackproben die NH_4-Konzentration und aus dem mit Säure imprägnierten Filter über die NH_4-Bestimmung auch die NH_3-Konzentrationen ermittelt werden.

Ein geringes Volumen der nach Extraktion des Filters erhaltenen Probenlösung wird in den kontinuierlich fließenden Trägerstrom injiziert und beim Transport mit einer Natriumhydroxid-Lösung vermischt. Das in der Probe enthaltene Ammonium (NH_4^+) wird zu Ammoniak (NH_3) umgesetzt. Dieses diffundiert durch eine gasdurchlässige Membran in den Indikatorstrom. Die Indikatorlösung ist ein Säure-Base-Indikator, welcher bei Anwesenheit von NH_3 einer Farbänderung unterliegt. Die Intensität der Farbänderung wird bei einer Wellenlänge von 590 nm gemessen. Die Ammoniakkonzentration ergibt sich aus der Differenz der Detektorströme des Messsignals und des Referenzsignals, das zur Überprüfung des Messsystems ohne Probe bei einer Wellenlänge von 720nm ermittelt wird.

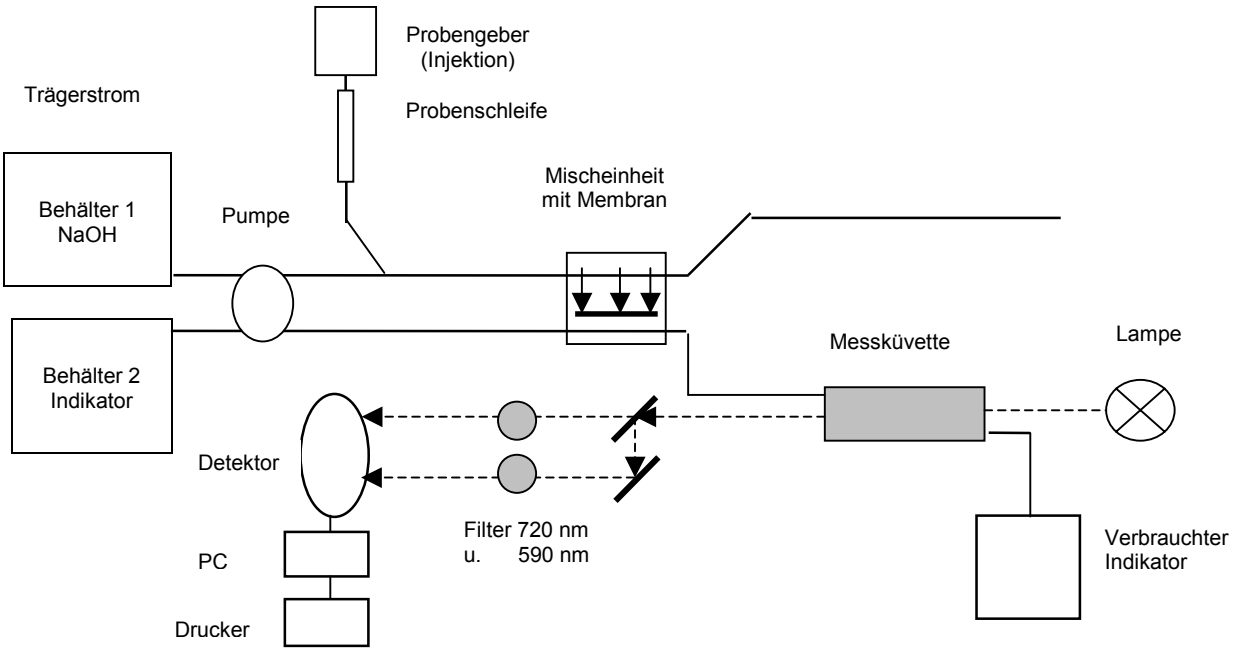


Abb. 1 Schematischer Aufbau des Fließ-Injektionsanalysators (FIA)

2. Geräte und Chemikalien

2.1 Geräte

- Fließ-Injektionsanalysator FIA STAR 5000
  (in Modulen aufgebautes, Mikroprozessor kontrolliertes FIA-System)
  bestehend aus:
  - Analysator Tecator 5000
  - Probenschleife 400 µl
  - Probengeber Sampler 5027
  - Rechner zur Steuerung, Überwachung und Auswertung
  - Drucker
- Laborschüttler, Fa. Janke & Kunkel. Typ 20
- Probengefäße zur Aufnahme der Proben auf dem Probenteller
- Mikroliterpipetten mit den Volumen 50, 100, 500 und 1000 µl
- Vollpipetten 10, 20 und 100 ml
- Analysenwaage (Genauigkeit 0,01mg)

2.2 Chemikalien

Merck-Nr.:	Bezeichnung
1.09957.0001	Natriumhydroxidlösung (NaOH) Titrisol 0,5 mol/l
1.19812.0500	Ammonium-Standardlösung NH_4Cl in H_2O, 1000 mg/l NH_4 (rückführbar auf SRM von NIST)
1.09973.0001	Salzsäure Titrisol 0,1mol/l
1.09964.0001	Salpetersäure 0,01mol/l
1.00983.1011	Ethanol absolut z. A.
	zertifiziertes Referenzmaterial Standard Rain 97, National Water Research Institute, Canada
	Aquatec-Ammonia-Indicator, Mixture, Foss, Hamburg Bestellnummer: 5000 0295

3. Lösungen und Ansätze

Für die Herstellung der Lösungen ist stets deionisiertes und mit Helium entgastes Wasser mit einer Leitfähigkeit < 1µS/cm zu verwenden.

3.1 Herstellung der 0,01mol/l Natronlauge

Zur Herstellung der 0,01mol/l NaOH werden 10ml 0,5 mol/l NaOH in einen 500ml-Kolben überführt und dieser bis zur Eichmarke mit deionisiertem und entgastem Wasser aufgefüllt.

3.2 Indikatorstammlösung

1 g Ammonium Indikator Mixture werden mit 10 ml einer 0,01m NaOH – Lösung und 10 ml Ethanol in Lösung gebracht und mit deionisiertem und entgastem Wasser auf 200 ml aufgefüllt. Im Kühlschrank ist diese Stammlösung ½ Jahr haltbar**.**

3.3 Arbeitsindikatorlösung

Für die Arbeitsindikatorlösung werden 40 ml der Indikatorstammlösung in einen 2l Kolben gegeben und mit deionisiertem und entgastem Wasser auf 2l aufgefüllt. Da die vollständige Farbstabilität der Indikatorlösung erst nach ca. 12 Stunden erreicht wird, ist diese einen Tag vor Gebrauch herzustellen.

Zur genauen Einstellung der Indikatorlösung auf den erforderlichen Extinktionswert siehe Abschnitt 5.5.

3.4 Stammlösung

Die Standardlösung enthält die Konzentration von 1000 mg/l NH_4. 10ml der Standardlösung werden in einen 1l-Kolben gegeben und anschließend mit deionisiertem und entgastem Wasser auf 1l aufgefüllt. Das ergibt eine Stammlösung von 10 mg NH_4^+/l. Die Stammlösung ist im Kühlschrank einen Monat haltbar.

3.5 Standardlösungen

Die Standardlösungen werden durch Verdünnung der Stammlösung mit entgastem und deionisiertem Wasser gemäß Tabelle 1 hergestellt.
Im Kühlschrank sind diese Lösungen eine Woche haltbar.

Tabelle 1: Standardlösungen

Standard-lösung	Stammlösung (ml)	Auffüllen auf (ml)	NH_4^+- Konzentration (mg/l)
S 1	0	200	0
S 2	1	200	0,05
S 3	2	200	0,1
S 4	4	200	0,2
S 5	10	200	0,5
S 6	20	200	1,0
S 7	40	200	2,0
S 8	60	200	3,0

4 . Probenahme

(Siehe Standardbetriebsanweisung 3.21a)

5. Vorbereitung und Durchführung der Analyse

5.1 Entnahme der Filter aus dem Filterpack

Die beaufschlagten Filter werden im Analysenlabor den Filterhaltern entnommen und in die bereitgestellten, mit Datum und Probenahmeort versehenen Szintillationsfläschchen gegeben. Die abgelegten Teile der einzelnen Filterhalter werden bis zur anschließenden Neubestückung auf eine saubere Unterlage gelegt.

5.2 Extraktion der Filterproben

- In die Fläschchen mit den Vorfiltern (1. Stufe) werden 20 ml deionisiertes Wasser mit Hilfe des Mikroprozessor-gesteuerten Dispensors gegeben.
- In die Fläschchen mit den Filtern der dritten Stufe (Bestimmung von NH_3) sind 20 ml einer 0,01m HNO_3 -Lösung ($L_{B,E}$, siehe SOP 3.21a, Anhang 2) zu geben.

Bis zur Analyse werden die Fläschchen im Kühlschrank aufbewahrt.

5.3 Probenvorbereitung zur Analyse

Bevor die Filter das erste Mal analysiert werden, müssen die Szintillationsfläschchen mit dem Laborschüttler 10 Minuten auf geringster Stufe (1) geschüttelt werden.

Zur Analyse werden ca. 3 ml Probenlösung aus dem Szintilationsfläschchen in die Probengefäße für den Probengeber gefüllt. Es ist darauf zu achten, dass die Innenflächen der Probengefäße und die Probenlösung nicht mit den Fingern in Berührung kommen.

Die so aufbereiteten Filterproben der 1.Stufe (Vorfilter) und der 3.Stufe (mit Oxalsäure imprägnierte Filter zur Abscheidung von NH_3) sind mit der Fließinjektionsanalyse auf NH_4^+ zu analysieren.

[Die parallel durchzuführenden ionenchromatographischen Analysen entsprechender Filterproben der 1. Stufe und der 2. Stufe (mit KOH imprägniertes Filter) auf SO_4 und NO_3 sind in der Standardbetriebsanweisung 3.21b beschrieben].

5.4 Einstellung der Analysenparameter am PC

Das Programm **"Sofia"** wird am Rechner aufgerufen (Passwort: UBA) und die Methodenliste geöffnet.

Durch Doppelklick werden die Methodeneinstellungen aufgerufen. Hier sind folgende Einstellungen bereits vorgenommen:

FILTER

Name:	Ammonium NH_4
Einheit:	mg/l
Messfilter:	590 nm
Referenzfilter:	720 nm
Injektionsvolumen:	400 µl
Injectionszeit (s):	20
Füllzeit:	(s) 40
Messzeit:	(s) 60
Pumpengeschwindigkeit:	40 rpm
Auswertung:	Peak-Fläche

SIGNAL FILTER Filter

Filter	gleitender Mittelwert
Sekunden	1

SAMPLER

Sampler	Ja
Zeit in Probenposition (s)	40
Zeit in Waschposition (s)	20

KALIBRIERSTANDARDS

S 1	0,00
S 2	0,05
S 3	0,10
S 4	0,20
S 5	0,50
S 6	1,00
S 7	2,00
S 8	3,00

Anzahl der Injektionen: 3 (Die Kalibrierung wird mit je 3 Injektionen durchgeführt, die Probenanalyse jedoch nur mit 2)

ERGEBNISDARSTELLUNG

Konzentration
Abweichung

Für die NH_4-Bestimmung wird ein Messfilter der Wellenlänge 590 nm und ein Referenzfilter der Wellenlänge 720 nm verwendet.

Die Filterkalibrierung wird unter **'METHODE'** und Untermenüpunkt **'FILTER'** durchgeführt. Hier werden die Transmissionswerte für beide Wellenlängen für 0% und 100% Transmission angezeigt, so dass ein Vergleich der Empfindlichkeit des Systems zu den vorhergehenden transmissionswerten möglich ist.

Um das Zeitfenster eines Analysenlaufs zu bestimmen werden die Menüpunkte **'METHODE-ZEIT'** aufgerufen und die Kalibration gestartet. Der Standard mit der höchsten Konzentration wird gemessen. Durch diesen werden die Basislinie und das Peakfenster festgelegt. Durch ‚Àkzeptieren' der Zeitkalibration ist der Messbereich festgelegt.

Eine Liste mit den zu analysierenden Proben wird unter **'PROBENLISTE'** erstellt.
Jede Probenliste erhält einen Namen, unter dem diese gespeichert wird (z.B. Sc 16.-31.12.01 V-Filter) und Informationen über Probentag, Methode, Verdünnungsfaktor sowie Anzahl der Injektionen pro Probe.
Damit nicht für jeden Analysenlauf eine neue Probenliste erstellt werden muss, kann eine alte Liste kopiert und abgeändert und unter neuem Namen gespeichert werden.

5.5 Bereitstellung der Lösungen, Indikatoreinstellung und Probenbestückung

Die Indikatoreinstellung wird unter dem Menüpunkt **'INSPECT'** und Untermenüpunkt **'INDIKATOREINSTELLUNG'** vorgenommen.
Durch tropfenweises Zugeben von 0,1m NaOH bzw. 0,1mol/l HCL wird die Indikatorlösung auf eine Extinktion zwischen 450 – 600 mAU (mA-units) gebracht (Zugabe von NaOH ergibt höhere, von HCl niedrigere Werte).

Das Vorratsgefäß für die Trägerflüssigkeit ist mit entgastem und entionisiertem Wasser, der Reagenzbehälter 1 mit 0,5mol/l NaOH und der Reagenzbehälter 2 mit der Indikatorlösung zu füllen.

Die Pumpenschläuche werden in die entsprechenden Reagenzbehälter gesteckt, und die Pumpe wird durch Schwenken der Schlauchhalterung gegen das Pumpenrad eingeschaltet.

Bevor mit den Analysen begonnen wird, sind die Reagenzlösungen etwa 10 min durch das System zu pumpen, damit dieses stabil arbeitet und das Flusssystem equilibriert wird. Der Probengeber wird mit den 7 Standardlösungen, einer Nulllösung und den zu analysierenden Proben (bis 120) bestückt. Nach jeder 10. Probe wird ein Kontrollstandard (S_2 – S_6) eingesetzt.

Damit ist das Gerät betriebsbereit.

5.6 Analytische Bestimmung

5.6.1 Kalibrierung

Der Menüpunkt **'METHODE / KALIBRIERUNG'** öffnet das Kalibrierfenster und startet die Kalibrierung. Die Standardlösungen werden über den automatischen Probengeber nacheinander abgearbeitet.

In der Ergebnistabelle werden die Peakflächen sowie die Kalibrierkurve graphisch dargestellt. Da mit jeder Standardlösung 3 Injektionen vorgenommen werden, wird auch zu jeder Peakfläche die Standardabweichung ausgegeben (siehe 5.6.2); diese sollte <2 % sein. Sollte diese Forderung nicht erfüllt sein, ist nach dem Fehler zu suchen. ggf. ist zu prüfen, ob alle Standards richtig angesetzt worden sind.

Für die Anpassung der gemessenen Kalibrierkurve kann zwischen einer linearen und nichtlinearen Kalibrierfunktion gewählt werden. Grundsätzlich wird mit der nichtlinearen Kalibrierfunktion analysiert und gerechnet. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Kalibrierpunkte unter bestimmten Bedingungen durch die lineare Kalibrierfunktion besser abgebildet werden; deshalb kann ein Vergleich und erforderlichenfalls ein Wechsel zwischen beiden Kalibrierfunktionen sinnvoll sein.

Der Achsenabschnitt der Kalibrierkurve sollte nahe null und der Korrelationskoeffizient $r^2 > 0{,}99$ sein. Werden diese Bedingungen nicht erfüllt, muss die gesamte Kalibrierung wiederholt werden. Durch Drücken von ‚Akzeptieren' wird die Kalibrierkurve gespeichert. Damit ist die Kalibrierung beendet, und es kann mit der Analyse der Proben begonnen werden.

Nach Beendigung der Kalibrierung wird ein Protokoll herausgegeben. Dieses Protokoll enthält die Messergebnisse der Standards, die graphische Darstellung und die Koeffizienten der Kalibrierkurve sowie den Korrelationskoeffizienten.

5.6.2 Probenanalyse

Unter dem Menüpunkt **'PROBENLISTE'** wird die Analyse gestartet und die Gesamtzahl der Proben abgearbeitet. Pro Probe werden 2 Messungen durchgeführt (zwei

Injektionen pro Probe). Aus dem Mittelwert beider Messungen wird die Konzentration in mg/l ermittelt. Für 2 Proben wird die Standardabweichung im Programm wie folgt berechnet:

$$S = \sqrt{\frac{M_1 - M_2}{2}}$$

Unter der Spalte Bemerkungen erscheinen Mitteilungen sofern bei der Analyse besondere Ereignisse aufgetreten sind, wie z.B.: Messwert außerhalb der Kalibrierkurve.

Proben, deren Konzentrationen außerhalb des kalibrierten Bereiches liegen, müssen verdünnt und nochmals gemessen werden.

Das Probenprotokoll enthält die Peakfläche, die Konzentration und die dazugehörige Standardabweichung, das Datum der Probennahme und das Datum an dem die Proben analysiert wurden sowie die verwendete Methode.

6. Berechnung der Konzentrationen in der Luft

Die Konzentration C des partikelbebundenen Ammoniums in der Luftprobe berechnet sich nach folgender Formel:

$$C = a * V_1 / V_2 \qquad [\mu g\ NH_4^+/m^3]$$

Hierbei ist

- a die Konzentration von NH_4^+ in mg/l im Extrakt des Partikelfilters,
- V_1 das Volumen des Filterextraktes (bei unseren Bestimmungen 5 ml oder 20ml) in ml
- V_2 das Probenahme-Luftvolumen in m^3, bezogen auf 20°C und Normaldruck.

Die Bestimmung der NH_3 -Konzentrationen in der Luft aus den säureimprägnierten Filtern ist nach der gleichen Formel vorzunehmen; für a ist hier die Konzentration von NH_4^+ in mg/l im Extrakt des säureimprägnierten Filters einzusetzen. Die nach dieser Formel bestimmten NH_4^+- Konzentrationen können auf NH_3 gemäß dem Verhältnis ihrer Molekulargewichte umgerechnet werden, d.h. C (NH_3) = 0,944 x C(NH_4).

Für die Umrechnung von Ammonium auf elementaren Stickstoff gilt folgender Umrechnungsfaktor: $NH_4[\mu g/m^3]$ x 0,7765 = $N[\mu g/m^3]$

Die Stickstoffkonzentration in µg N/m^3 in der Luft als Summenparameter von Ammoniak und Ammonium (NH_3 [gasförmig] + NH_4^+[partikelgebunden]) ergibt sich als Summe der nach der obigen Formel bestimmten Ammonium-Konzentrationen der beiden Kompartimente und Umrechnung auf Stickstoffäquivalente (Faktor 0,7765).

7. Laborinterne Qualitätssicherung

- Vor jedem Analysenlauf ist eine Kalibrierung mit den Standards S_1 bis S_8 durchzuführen.
- Täglich ist der zertifizierte Standard als erste Probe zu analysieren
- Es werden für jede Analyse Doppelbestimmungen aus einer Probe durchgeführt.
- Zur Überprüfung der Gültigkeit der Kalibrierfunktion wird nach jeder 10. Probe ein Kontrollstandard (S2 ... S6) gemessen.
- Analysen mit Ergebnissen außerhalb der Kalibrierkurve werden nach Verdünnung der Proben wiederholt.

8. Ringversuche

Das Messnetz beteiligt sich regelmäßig an Ringversuchen, die jedes Jahr im Rahmen von EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme der ECE) veranstaltet werden.

9. Datenbehandlung

Die NH_4-Konzentrationen werden in das Arbeitsblatt für die Zentrallaborwerte zwecks Weiterverarbeitung übernommen.

9. Präventive Wartung und Fehlerbeseitigung

Vor Beginn der Analyse wird deinonisiertes Wasser durch das System gepumpt, dabei erfolgt die Überprüfung des Systems auf Undichtigkeiten. Es ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeiten angesaugt werden, gleichmäßig fließen dass in der Küvette keine Luftblasen haften bleiben.

Pumpenschläuche mit starken Druckstellen sind rechtzeitig auszutauschen.

Nach Beendigung der Analysen ist das System durch Aufrufen des Programmes ‚Spülung der Analysatoren' gründlich zu reinigen. Der Spülvorgang wird automatisch beendet. Danach sind die Pumpenschläuche durch Wegklappen der Andruckhebel zu entlasten.

Die Teflon-Diffusionsmembran kann überprüft werden, indem man im Programmpunkt Indikatoreinstellung den Pumpenschlauch vom deionisierten Wasser zu NaOH vertauscht. Die Absorptionseinheiten dürfen dabei 100 mAU nicht übersteigen.

10. Literatur

1 Handbuch Bedienungs- und Betriebsanleitung zum Aquatec System
Flow Injection Analysis - Grundlagen und Anwendungen (Tecator Hersteller-information)

2 WMO-Report No 85 Chemical Analysis of Precipitation for GAW Laboratory Analytical Methods and Sample Collection Standards

3 EMEP manual for sampling and chemical analysis, Kap. 3: Determination of the concentrations of gaseous nitric acid and ammonia, and of nitrate and ammo-nium in aerosol particales in ambient air, EMEP/ICCC-Report 1/95, Norwegian Institute for Air Reasearch, March 1996
http//www.nilo/projects/ccc/manual/index.html