

12. Zusammenfassung und Diskussion

Die Messung von gasförmigem Formaldehyd ist in den letzten zwanzig Jahren zu einer wichtigen Aufgabe der chemischen Umweltanalytik geworden. Zunächst betraf dies den Bereich der Innenraumbelastung in Verbindung mit potentiellen Gesundheitsschäden durch Ausdunstungen von Formaldehyd aus Materialien im Wohnbereich. In der jüngeren Vergangenheit hat sich das Interesse auf das atmosphärische Vorkommen von HCHO und seine Bedeutung in der Atmosphärenchemie verlagert.

In diesem Zusammenhang wurde die Entwicklung von kontinuierlichen Meßmethoden vorangetrieben, mit denen man in der Lage ist, Formaldehyd auch in diesen erheblich niedrigeren Konzentrationsbereichen zu messen. Dennoch gibt es bislang noch kein Meßsystem für HCHO, welches routinemäßig im Rahmen von Immissionsmessungen eingesetzt wird.

Zielsetzung dieser Arbeit war es daher, ein entsprechendes Meßsystem für die kontinuierliche Erfassung von atmosphärischem HCHO zu konzipieren, aufzubauen und das Gerät einer ausführlichen Prüfung in Labor- und Feldversuchen zu unterziehen.

Als Meßprinzip wurde die BINOS-IM-Technik (ein nicht disperses UV-VIS-Photometer) der Fa. ROSEMOUNT eingesetzt, die es ermöglicht, photometrische Bestimmungsmethoden zu automatisieren und durch die Abstimmung von Lichtquelle, Farbstoff und Reagenzzusammensetzung niedrige Nachweisgrenzen zu erreichen. Im ersten Teil der Geräteentwicklung wurde zunächst eine geeignete Kombination von Strahlungsquelle und Nachweisreaktion ermittelt.

Unter den zur Auswahl stehenden photometrischen Bestimmungsmethoden für HCHO wurde die Pararosanilin-Sulfit-Methode (gemäß VDI-Richtlinie 3484) ausgewählt und die Reagenzkonzentrationen zur Methodenoptimierung an die Emissionscharakteristik der Strahlungsquelle angepaßt. Der bestimmende Parameter ist hierbei die HCl-Konzentration, mit der sich das Absorptionsmaximum des Farbstoffs in die Wellenlängenbereiche verschieben lassen, in denen die Lichtquelle emittiert.

Die für den Betrieb des BINOS-HCHO optimierten Reagenzkonzentrationen lauten:

Pararosanilinreagenz: 10mmol Pararosanilin in 1,38 molarer Salzsäure

Sulfit-Reagenz: 4 mmolare Na₂SO₃-Lösung, stabilisiert mit 0,5 % Morpholin

Um die Langzeitstabilität der Reagenzien, insbesondere der oxidationsempfindlichen Sulfitlösung, zu gewährleisten, wurde diese Lösung durch Morpholin-Zugabe nach RAMAN et al. (1986) stabilisiert.

In einem zweiten Schritt wurden die unterschiedlichen Komponenten des Meßgerätes, das System der Flüssigkeitsströme, das Gasanreicherungssystem mit Diffusion-Scrubber-Technik und die thermostatisierte Detektionskammer entworfen, hergestellt und in einen gebräuchlichen doppelstöckigen 19"-Einschub integriert.

Die Labortests zur Prüfung des Gerätes umfaßten die Bestimmung der Nachweisgrenze des Gerätes, die Abscheideeffizienz des Diffusion-Scrubbers, Querempfindlichkeitsstudien hinsichtlich relativer Feuchte, SO₂ und Acetaldehyd, sowie Untersuchungen zur Ansprechcharakteristik des Meßsystems.

Die Nachweisgrenze (bestimmt als dreifaches Rauschen der Grundlinie) betrug 0,5 ppb HCHO.

Die Abscheideeffizienz des Diffusion-Scrubbers mit NAFION-Membran lag bei Gasflüssen bis zu 5 L/min über 95 %. Dieser Befund konnte mit Hilfe theoretischer Berechnungen nach DASGUPTA et al. (1993), in die die Geometrie des Diffusion-Scrubbers einfließt, bestätigt werden.

Die durchgeführten Querempfindlichkeitsuntersuchungen auf die potentiellen Störkomponenten SO₂ und Acetaldehyd erbrachten keinen Hinweis auf eine Beeinflussung der HCHO-Messung durch diese Verbindungen. Im Falle von SO₂ ist die fehlende Interferenz vermutlich auf die Acidität der NAFION-Membran zurückzuführen, die die Absorption des SO₂ so weit reduziert, daß eine Bildung von störendem Sulfit im wäßrigen Scrubber praktisch nicht stattfindet.

Dagegen kann die relative Luftfeuchte unter Umständen die HCHO-Messung stören, da bei variierenden Feuchten die Verdampfung von Scrubberflüssigkeit unterschiedlich stark sein kann. Dies ist insbesondere der Fall, wenn wie beim HCHO-BINOS-Geräts relativ große Gasflüsse durchgesetzt werden oder wenn die Kalibrierung des Gerätes bei relativen Feuchten durchgeführt wird, die erheblich von der des Meßgases abweicht. Dann können Meßgenauigkeiten von ca. 5-10% entstehen.

Die Untersuchungen zur Ansprechcharakteristik des HCHO-BINOS ergaben, daß das Gerät gleitende 15-Minuten-Mittelwerte mißt, die mit einem Zeitversatz von 30 Minuten ausgegeben werden. Diese Zeit wird zum Transport der Probenflüssigkeit durch das System und zur Farbstoffentwicklung benötigt.

Nach Abschluß der Geräteentwicklung wurde das HCHO-BINOS-Gerät an drei verschiedenen Standorten im Hamburger Stadtgebiet eingesetzt, auf dem Institutsgelände in Hamburg-Eimsbüttel im August 1998 und an zwei Straßen-Immissionsmeßstationen der Umweltbehörde Hamburg von Oktober bis Dezember 1998.

Die in Hamburg-Eimsbüttel gemessenen HCHO-Konzentrationen zeigen Verläufe, die für sommerliche Immissionssituationen in schadstoffbelasteten Gebieten charakteristisch sind. Die HCHO-Konzentrationen zeigen Maxima in den frühen Abendstunden und korrelieren stark mit dem ebenfalls photochemisch gebildeten Ozon. Der Anteil des photochemisch gebildeten Formaldehyds betrug unter diesen Bedingungen geschätzte 90 %.

Außerdem konnte die effiziente Auswaschung von HCHO aus der Atmosphäre durch starke Regenereignisse mit der kontinuierlichen HCHO-Messung nachgewiesen werden.

Bei den Meßkampagnen im Luftmeßnetz Hamburg wurde HCHO quellnah in Straßenmeßstationen gemessen. Dadurch ergaben sich völlig andere, für Kfz-Emissionen typische Konzentrationsverläufe. Sie sind durch Konzentrationsmaxima in den Morgen- und Abendstunden gekennzeichnet, wobei deren Ausprägung in erster Linie vom Fahrzeugaufkommen und den herrschenden Witterungsbedingungen abhängt.

In Hamburg-Wandsbek konnte zusätzlich auch photochemische HCHO-Bildung unter bestimmten meteorologischen Bedingungen gemessen werden, sie trägt allerdings nur zu etwa 25% zum Gesamt-HCHO bei.

Ferner konnte durch Vergleich von Tagesgängen bei unterschiedlich starken Regenfällen belegt werden, daß Formaldehyd erheblich besser als andere Komponenten ausgewaschen wird.

Während der Meßkampagne in Hamburg-Altona wurden die bereits in Hamburg-Wandsbek beobachteten Konzentrationsverläufe durch Hausbrand-Emissionen überlagert, die eine weitere Quelle für Formaldehyd darstellen. Dies äußerte sich in einer erhöhten Korrelation von HCHO mit SO₂, welches primär durch die Verbrennung fossiler Brennstoffen entsteht.

Die wichtigsten Meßergebnisse der drei Meßkampagnen werden in Tab. 12.1 noch einmal zusammengefaßt.

Tab. 12.1: Charakterisierung der unterschiedlichen Meßkampagnen Hbg.-Eimsbüttel, Hbg.-Wandsbek und Hbg.-Altona anhand der wichtigsten Meßergebnisse

	Hbg.-Eimsbüttel 10.-15.8.98	Hbg.-Wandsbek 16.10.-2.11.98	Hbg.-Altona 9.-14.11. + 24.-2.12.98
HCHO-Ø (in ppb)	3,47	1,82	3,30
HCHO max. (in ppb)	11,81	9,88	8,63
CO-Ø (ppm)	0,42	1,46	2,62
HCHO/CO (ppb/ppm)	28,1	1,25	1,26
O ₃	27,6	-	-
HCHO/O ₃ (ppb/ppb)	0,13	-	-
NO-Ø (ppb)	5,27	91	146
Benzol (ppb)	-	2,81	5,86
Toluol (ppb)	-	5,37	11,45

Mit dem in dieser Arbeit entwickelten kontinuierlichen Meßgerät für Formaldehyd konnten erstmals längere Zeitreihen von mehreren Wochen für Formaldehyd mit einer großen zeitlichen Auflösung aufgenommen werden. Der Vorteil der neuen Technik besteht dabei vor allem in der Nachweisstärke und dem, verglichen mit herkömmlichen Verfahren, geringen Wartungsaufwand.

Damit konnte ein wesentlicher Beitrag zur Verbesserung der Messung von gasförmigem Formaldehyd im ppb-Bereich geleistet werden.

Auch in Zukunft wird der Formaldehydmessung eine wichtige Rolle zukommen, da es im Bereich der Luftbelastung durch den Kfz-Verkehr und der damit einhergehenden Photo-smogproblematik im Gegensatz zu vielen anderen Bereichen der Umweltverschmutzung noch keinen Trend zu einer Verbesserung der Situation gibt.

Summary

In the past two decades the measurement of gaseous formaldehyde has received increased attention in the field of environmental analysis. During this time the interest shifted from measurements of indoor air polluted by formaldehyde-treated materials to investigations of the atmospheric chemistry of formaldehyde, which is an important primary emission compound as well as a secondary pollutant.

Since then a variety of methods for the determination of gaseous formaldehyde have been developed, but most of them lack either a sufficient limit of detection or the possibility of automatization, which is necessary to obtain time series. This paper presents the development of a new continuous measuring system for HCHO based on the photometric pararosanilin-sulphite method and its subsequent application in measurement campaigns in the city of Hamburg.

The new device consists of a diffusion-scrubber system for transferring the gaseous HCHO into aqueous phase, coupled to a continuous flow system where the reaction of HCHO with hydrochloric pararosaniline reagent and sodiumsulphite (stabilized by adding 0,5% morpholine) takes place. After completion of colour development the dye is measured in a slightly modified optical system, originally used in BINOS-IM systems (by ROSEMOUNT).

Laboratory tests of the system included interference studies with possibly interfering compounds like SO₂ and acetaldehyde and the determination of the detection limit. Furthermore, the impact of relative humidity due to evaporative effects on the diffusion scrubber was investigated.

However, no significant interference by either compound could be observed when SO₂ or acetaldehyde were added to the calibrant gases. Changes in relative humidity in the sample gas can cause measurement errors up to 10%, especially when calibrations are carried out at relative humidities greatly differing from those occurring during the measurement.

The limit of detection was determined as 0,5 ppb, representing a shifting 15 minute mean of the measured formaldehyde concentration.

The new formaldehyde measurement device was tested in three measurement campaigns for the determination of formaldehyde levels in an episode showing strong photochemical activity and for measuring HCHO concentrations at roadside locations.

The time series obtained in Hamburg-Eimsbüttel in August '98 shows diurnal variations typically observed in periods with strong photochemistry, thus leading to strong correlation of formaldehyde and ozone concentrations. The formaldehyde levels reached maximum values of 11,8 ppb, photochemical production accounting for approximately 90 % of them.

Roadside measurements in Hamburg-Wandsbek (Oct.-Nov.'98) and Hamburg-Altona (Nov.-Dec.'98) exhibited HCHO concentrations up to 9,9 ppb. These results show highly correlating diurnal cycles for pollutants, originating from vehicle emissions, like CO, NO_x, benzene, toluene and HCHO with concentration maximums in the morning and evening hours. Secondary formaldehyde production seemed to be of minor importance, but was still detectable under certain meteorological circumstances in Hamburg-Wandsbek .

In Hamburg-Altona a different potential source of formaldehyde could be identified: emissions from coal burning during periods with strong heating activity.

Continuous measuring also proved to be effective to demonstrate the removal of gaseous formaldehyde from the atmosphere by rain or snow. Heavy rainfall causes almost complete depletion of HCHO within a few hours.

The herein described new system offers an automated method for the determination of gaseous formaldehyde with a low detection limit and less handling time than other methods, thus suited for routine analysis of HCHO in environmental monitoring. It is assumed that the determination of formaldehyde will draw even more attention in the future as problems in air pollution (e.g. photochemical smog or increased vehicle emissions) don't seem to diminish.