

MARGA – Monitor for AeRosols and Gases in ambient Air



Kontinuierliche Messungen von Aerosolen und Gasen

Luftqualität – entscheidend für unsere Gesundheit und Umwelt

Mehrere Jahrzehnte ist die Emission von Aerosolen und deren Vorläufergasen aufgrund der wachsenden Bevölkerung, Industrialisierung und menschlichen Aktivitäten kontinuierlich gestiegen. Seit einiger Zeit ist bekannt, dass erhöhte Konzentrationen bestimmter atmosphärischer Aerosolspezies einen negativen Effekt auf die Lebenserwartung und Erkrankungsrate beim Menschen haben. Neben den Bedenken in Bezug auf die menschliche Gesundheit können Aerosole auch atmosphärische Prozesse beeinflussen und sich auf die Luftqualität, Fernsicht, Wolkenformation und Regenmenge auswirken. Aerosole können sowohl einen direkten Einfluss auf das Klima nehmen, indem sie Licht absorbieren und brechen und dabei das Reflexionsvermögen der Erde verändern, als auch einen indirekten Einfluss nehmen, indem sie die Wolkenbildung beeinflussen bzw. die Eigenschaften von Wolken verändern.

Die chemische Zusammensetzung und Grössenverteilung der Aerosole ist höchst variabel und hängt von unterschiedlichen Faktoren ab wie Standort, Zeit, meteorologische Bedingungen, Eintrag spezifischer Quellen und Höhenlage. Langzeitstudien zu Veränderungen der Konzentration und Zusammensetzung der Hauptbestandteile von Aerosolen tragen zum Verständnis der Dynamik von Luftverschmutzung bei und zeigen Wege auf, wie die Luftqualität zum Wohle unserer Gesundheit und Umwelt verbessert werden kann.

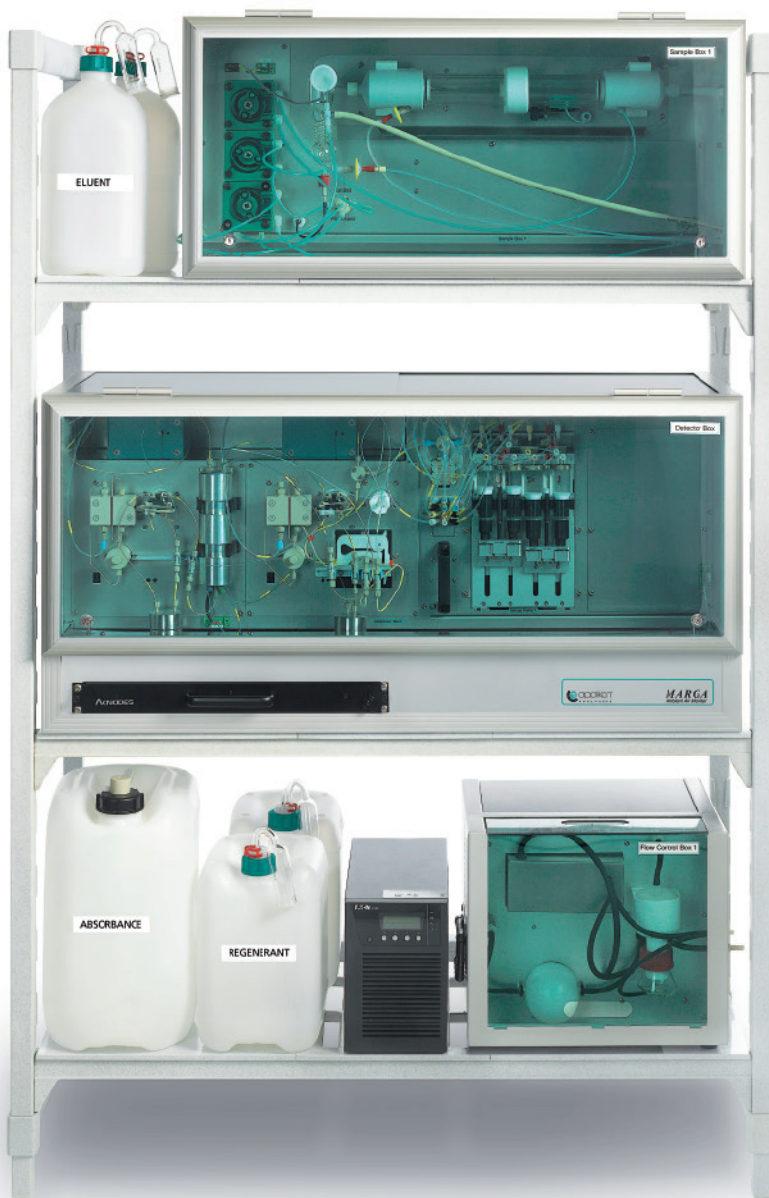
Luftüberwachung durch gleichzeitige Quantifizierung von Aerosolen und Gasen mittels MARGA

Um zu verstehen, welche Auswirkungen Aerosole auf Gesundheit und Umwelt haben, ist das Wissen um deren Entstehungsprozess und die Veränderung von Konzentration und Zusammensetzung im Tages- und Jahreszyklus wichtig. Kontinuierliche Messungen von Aerosolen und deren Vorläufgasen mit ausreichend hoher Zeitauflösung sind notwendig, um die verschiedenen Abläufe zu verdeutlichen.

dem niederländischen Forschungszentrum ECN (Energy Research Centre of the Netherlands) entwickelt. Das Gerät bietet eine neue Vorgehensweise, bei welcher die aus derselben Luftmasse entnommenen Gas- und Aerosolproben selektiv in Wasser gelöst und voneinander getrennt werden. Die resultierenden Lösungen werden dann mittels Ionenchromatographie und anschließender Leitfähigkeitsdetektion analysiert. Durch die Trennung der beiden Anteile voneinander ist es möglich, die massgeblichen Vorläufgase und Ionenspezies in Aerosolen zu bestimmen.

MARGA (**M**onitor for **AeR**osols and **G**ases in ambient **A**ir) wurde von Metrohm Applikon in Kooperation mit

Gase	HCl, HNO ₃ , HNO ₂ , SO ₂ , NH ₃
Aerosole	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺



Oberes Fach: Sample Box – hier werden die vorliegenden Gase und Aerosole in Lösung gebracht, voneinander getrennt und gesammelt. Vorratsbehälter mit Eluenten für die Chromatographen.

Mittleres Fach: Spritzenpumpen zum Sammeln der Probenlösungen, Metrohm-Ionenchromatographen zur Kationen- und Anionenbestimmung sowie Schnittstelle zum Anwender.

Unteres Fach: USV, zusätzliche Flüssigkeitsbehälter und Luftstromregler (FCB, flow control box).

MARGA – das Konzept

04

Über einen teilchengrössenselektiven Abscheider für Feinstaubpartikel typischerweise bei PM_{10} oder $PM_{2,5}$ (Partikelgrößen unter $10\ \mu m$ bzw. $2.5\ \mu m$) wird die zu analysierende Luft in die Sample Box eingeleitet.

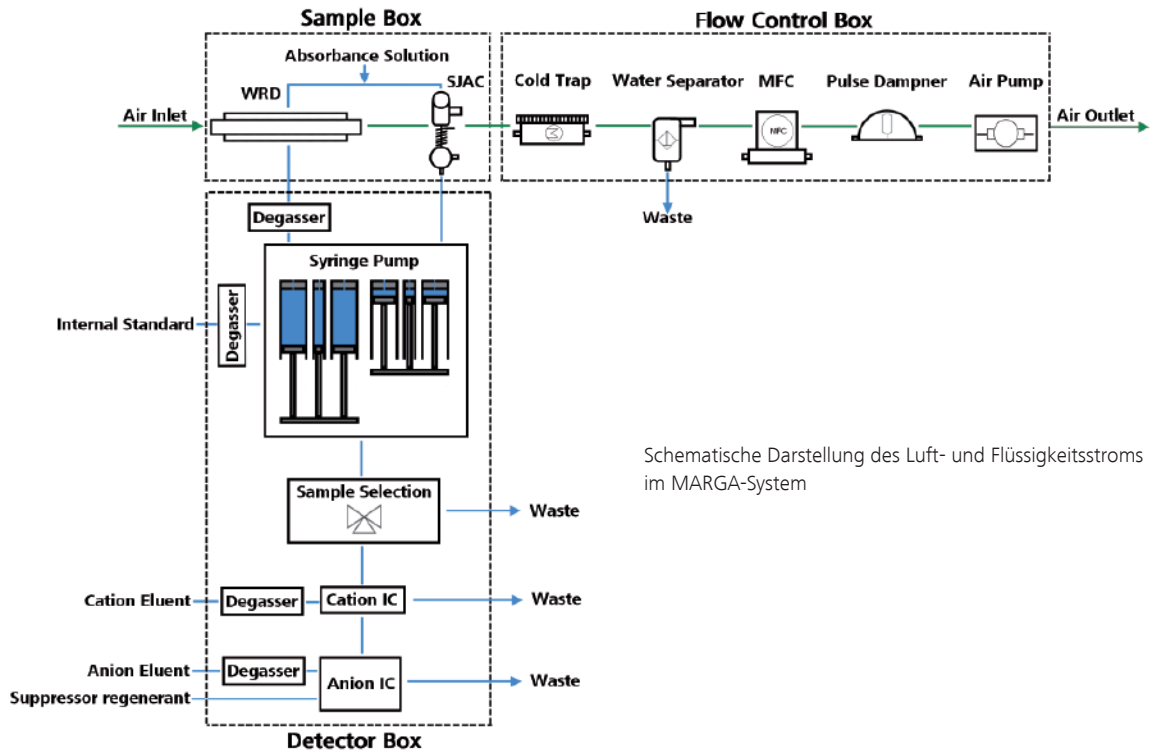
Der Luftstrom wird mittels einer volumenstromgeregelten Luftpumpe konstant bei $1\ m^3/h$ gehalten. In der Sample Box werden die wasserlöslichen Gase in einem rotierenden Diffusionsabscheider (Wet Rotating Denuder, WRD) von einer verdünnten Wasserstoffperoxidlösung ($10\ mg/L$) quantitativ absorbiert. Die Aerosole durchströmen den Diffusionsabscheider und werden anschliessend in einem Dampfstrahl-Aerosolsammler (Steam-Jet Aerosol Collector, SJAC) gesammelt.

Die Flüssigproben, die den Diffusionsabscheider und den Dampfstrahl-Aerosolsammler verlassen, werden daraufhin über einen Zeitraum von einer Stunde durch die Spritzenpumpen kontinuierlich gesammelt. Nach Entgasung und Zugabe eines internen Standards (Lithiumbromid) werden die Proben mittels zweier Ionenchromatographen auf ihren Anionen- bzw. Kationengehalt analysiert.

Im unteren Fach befinden sich verschiedene Flüssigkeitsbehälter, eine unterbrechungsfreie Stromversorgung und ein Durchflussregler. Das gesamte Gerät wird über eine einzige Software, die auf einem integrierten Industrie-PC läuft, gesteuert.

Hauptmerkmale

- Gleichzeitige Messung von Gasen und Aerosolen
- Exzellente zeitliche Auflösung – stündliche Resultate für dieselbe Luftmasse
- Hohe Empfindlichkeit für die Schlüsselparameter
- Unbeaufsichtigter Online-Betrieb
- Eine Software für Gerätesteuerung und Datenverarbeitung
- Kontinuierliche Kalibrierung mit internem Standard
- Validierung aller Resultate mittels automatischer Kontrollen
- Stets verfügbare ausführliche Systemdiagnose
- Leicht zugängliche Aufzeichnungen sämtlicher Resultate und Betriebsvorgänge
- Fernsteuerung und Abfrage der Resultate möglich
- Automatischer Neustart bei temporärem Stromausfall



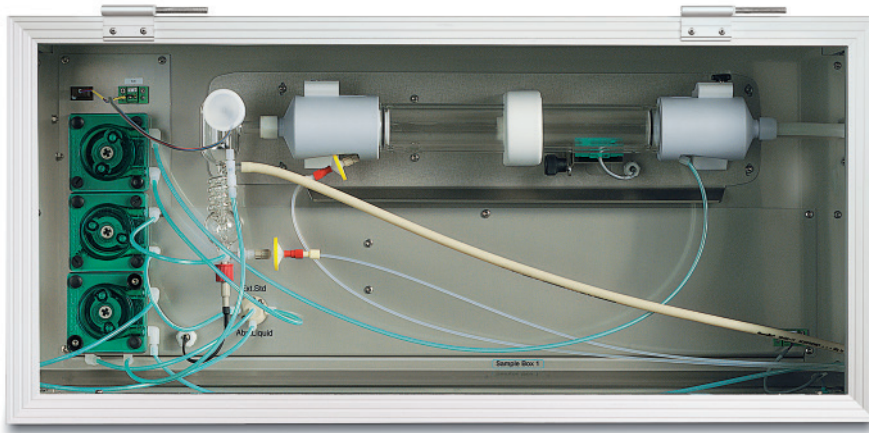
Schematische Darstellung des Luft- und Flüssigkeitsstroms im MARGA-System



MARGA ist erhältlich mit ein oder zwei Sample Boxen, wobei die letztere Option eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Partikelgrößen in derselben Luftmasse (zum Beispiel Vergleich zwischen $PM_{2,5}$ und PM_{10}) oder eine Gradientenuntersuchung mit Lufteinlässen in verschiedenen Höhen am gleichen Standort ermöglicht.

Gas- und Aerosolprobennahmen aus derselben Luftmasse

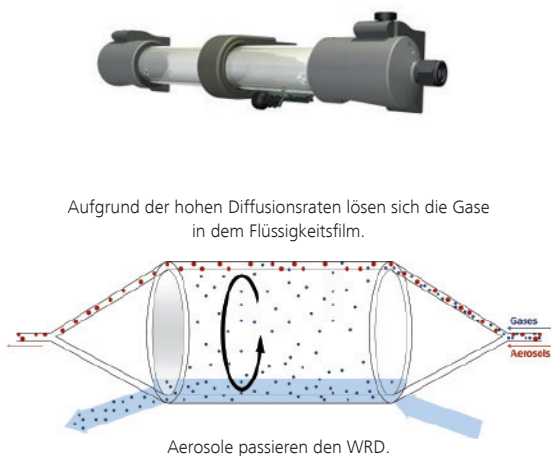
06



Im Stundentakt bestimmt MARGA die Anionen und Kationen jeweils getrennt in einer Aerosol- und Gasprobe, die derselben Luftmasse entnommen wird.

Rotierender Diffusionsabscheider (Wet Rotating Denuder, WRD)

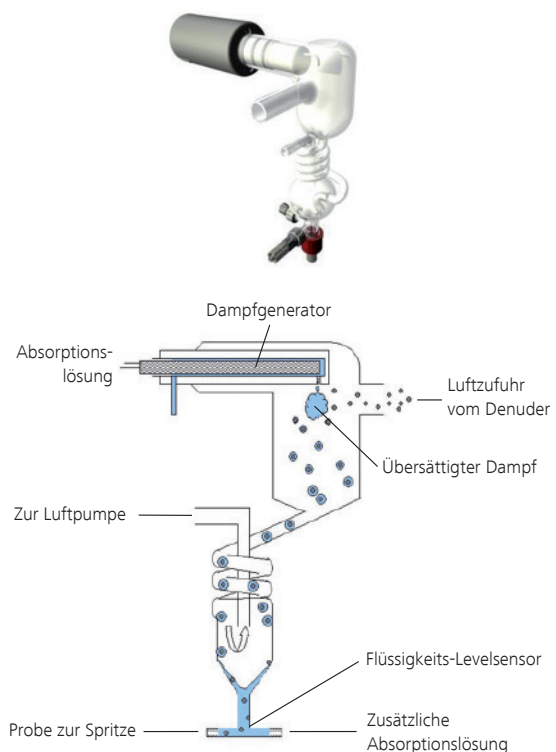
Der Diffusionsabscheider besteht aus zwei konzentrischen Glasröhren, die einen Ringspalt bilden, in den fortlaufend verdünnte H_2O_2 -Lösung eingespeist wird. Diese Röhren rotieren mit einer Drehzahl von 30 u/min, wobei ein kontinuierlicher Flüssigkeitsfilm auf der Innenseite des äußeren Zylinders und der Aussenseite des inneren Zylinders ausgebildet wird. Umgebungsluft wird eingesogen, wobei nahezu 100 % der sauren Gase und des Ammoniaks aus der Luftmasse aufgrund der hohen Diffusionskoeffizienten entfernt werden. Die erhaltene Lösung mit den absorbierten Gasen wird in der Detector Box kontinuierlich für die Probenaufgabe vorbereitet. Aerosole und Partikel werden aufgrund der durch die Konstruktion bedingten, laminaren Strömungsverhältnisse sowie aufgrund der Luftbewegung innerhalb des Rings zum SJAC durchgeleitet.



Arbeitsprinzip des WRD und SJAC

Dampfstrahl-Aerosolsammler (Steam-Jet Aerosol Collector, SJAC)

Die Umgebungsluft aus dem Diffusionsabscheider, die jetzt frei von wasserlöslichen Gasanteilen ist, wird nun in den Dampfstrahl-Aerosolsammler überführt. Hier wird übersättigter Wasserdampf zugeführt, wodurch die Aerosole zu größeren, schwereren Tropfen heranwachsen (auch als Deliquescenz bezeichnet). Im weiteren Verlauf wird dann die Luft durch ein Spiralglasrohr geleitet, das wie ein Impaktor wirkt, und die Partikel infolge Trägheitsabscheidung trennt. Die resultierende Lösung mit verschiedenen Spezies gelöster ionischer Aerosole sammelt sich am unteren Ende des Dampfstrahl-Aerosolsammlers und wird dann in der Detector Box für die Probenaufgabe vorbereitet.



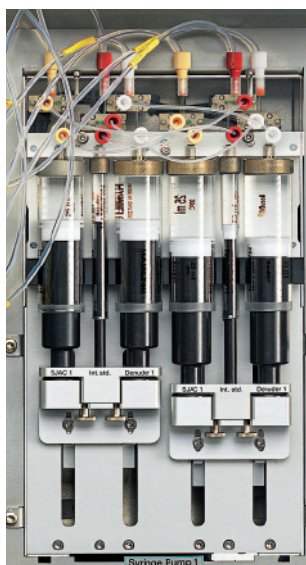
Automatisierte Analyse



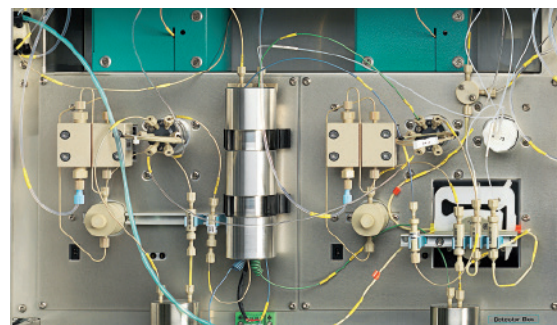
Detector Box

Die Detector Box ist mit zwei Paar Spritzenpumpen ausgestattet, die im Wechselbetrieb arbeiten. Stündlich sammelt eines der beiden Spritzenpumpenpaare 25 mL Absorptionslösung aus jeweils dem WRD (Gasprobe) und dem SJAC (Aerosolprobe). Jede Spritze enthält somit eine über einen Zeitraum von einer Stunde gemittelte Gas- bzw. Aerosolprobe. Gleichzeitig werden 2.5 mL des internen Standards LiBr angesaugt, der vor der Injektion in die Ionenchromatographen mit den Proben vermischt wird. Nach Ablauf einer Stunde kehrt sich die Arbeitsrichtung der Spritzenpumpen um und die Proben werden in die Probenschleifen der Ionenchromatographen geleitet, nachdem sie zuvor entgast und mit dem internen Standard vermischt wurden. Parallel dazu füllt sich das zweite Spritzenpumpenpaar mit der Probe, die in der darauffolgenden Stunde genommen wird.

In der Mitte der Detector Box befinden sich zwei mit Leitfähigkeitsdetektoren ausgestatteten Metrohm-Ionenchromatographen. Die Proben in den gefüllten Probenschleifen werden in die Kationen- und Anionentrennsäulen injiziert. Ein Säulenofen unterstützt die Trennleistung. Durch das Hinzufügen eines internen Standards zu den WRD- und SJAC-Proben wird die Validierung der anionischen und kationischen IC-Daten ermöglicht. Indem ein Vergleich der relativen Retentionszeiten von Br^- und SO_4^{2-} und eine entsprechende Anpassung der Säulentemperatur durchgeführt wird, können die Retentionszeiten auch über längere Zeit stabil gehalten werden. Der Analysezyklus ist zeitlich streng geregelt, damit die Analyse der Anionen und Kationen sowohl in der Aerosol- als auch in der Gasprobe bzw. im Falle eines Aufbaus mit zwei Sample-Boxen die Analyse von zwei Aerosol- und Gasproben stündlich erfolgen kann. Werden niedrigere Nachweisgrenzen benötigt, kann eine Anreicherungsäule vor die Ionenchromatographen geschaltet werden.



Spritzenblock zum Sammeln der Gas- und Aerosolproben.



Kationen- und Anionentrennsäulen mit Säulenofen und Leitfähigkeitsdetektoren.

Software für umfassende Kontrolle

08

Die MARGA-Software startet automatisch beim Einschalten des Gerätes. Die komplette Steuerung des Systems erfolgt über die Software auf dem Industrie-PC, der die Schnittstelle zum Benutzer darstellt. Im Resultatfenster werden alle Resultate für die Gas- und die Aerosolfracht für einen Zeitraum von bis zu einem Monat als Diagramme

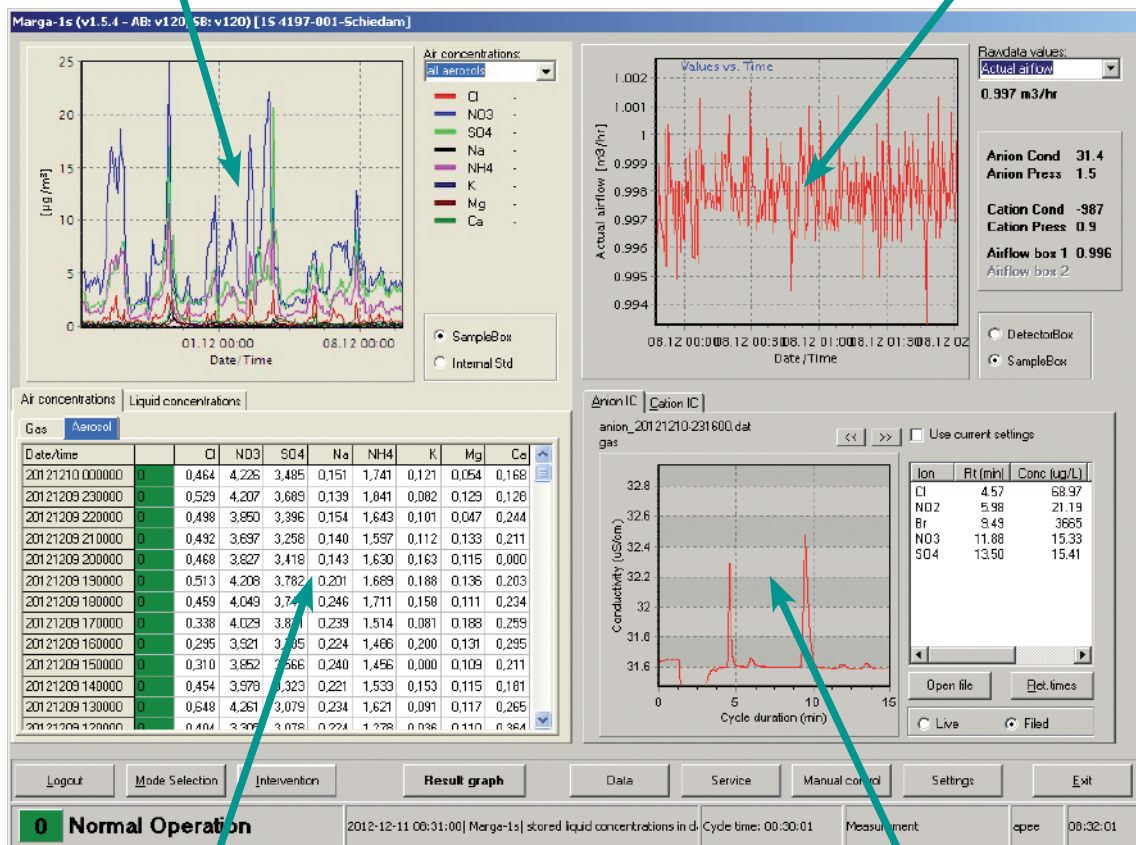
dargestellt, zwischen denen auf dem Benutzerbildschirm (siehe unten) hin und her geschaltet werden kann. Der Benutzerbildschirm gewährt auf einen Blick eine komplette Übersicht des Gerätebetriebs. Die Diagramme können zur Interpretation vergrößert werden.

Darstellung der Resultate

Das Resultatfenster gibt einen Überblick über die gemessenen Gase, Aerosole und internen Standards.

Darstellung der Rohdaten

Im Rohdatenfenster wird eine Übersicht aller wichtigen Rohdatenparameter gezeigt.



Darstellung der Luft- und Flüssigkeitskonzentrationen

In diesem Fenster werden die Konzentrationen in der Luft und den Flüssigkeiten für bis zu vier Wochen angezeigt. Für jede Analyse wird eine neue Zeile in der Tabelle angelegt. Farbige Markierungen geben die Gültigkeit jedes Resultates an.

Darstellung der Anionen- und Kationen-Chromatogramme

In diesem Fenster werden die Anionen- und Kationenchromatogramme dargestellt. Es wird entweder eine Live-Ansicht angezeigt oder der Benutzer kann durch frühere Resultate blättern. Die Retentionszeiten der integrierten Peaks werden ebenfalls dargestellt.

Über die Taskleiste am unteren Ende des Bildschirms kann auf eine Reihe von verschiedenen Funktionen, Parametern und Kontrollelementen zugegriffen werden, wobei ganz unten der aktuelle Status des Gerätes angezeigt wird.

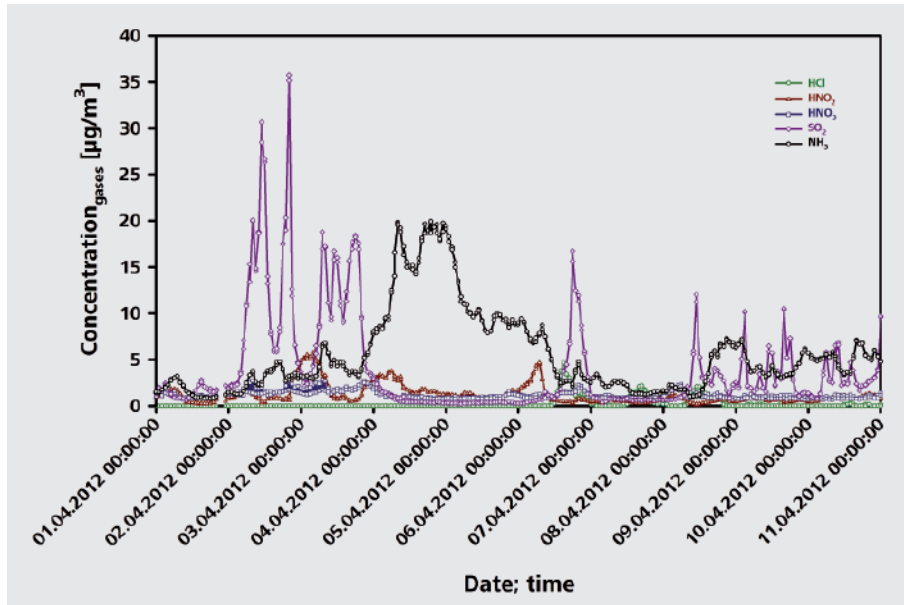
Die Daten sowie die Statusindikatoren und die Logeinträge können bequem im XML-Format exportiert werden.

Überwachung der Konzentrationsganglinien von Aerosolen und Gasen

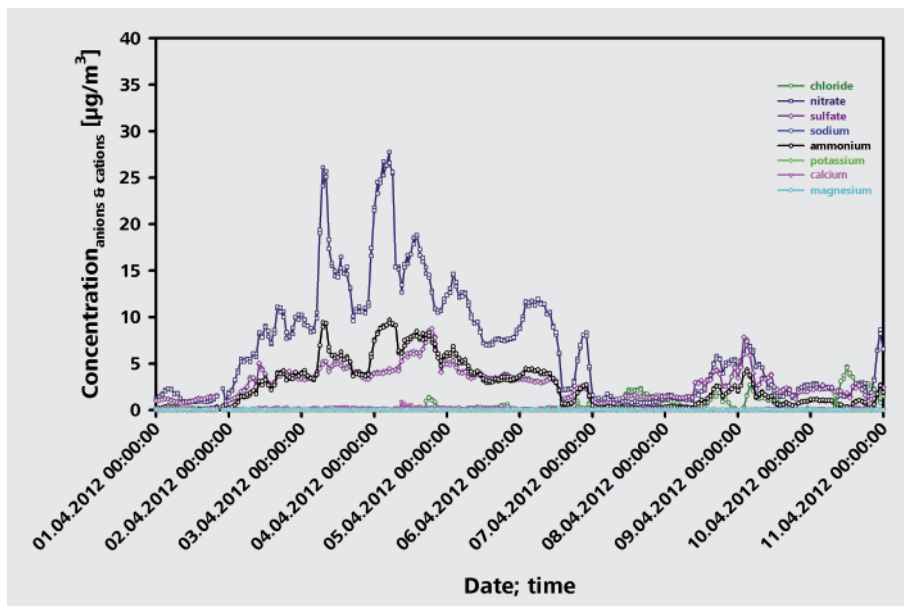
Sobald die Konzentrationsdaten für die Gase und Aerosole von MARGA exportiert sind, können diese graphisch dargestellt und interpretiert werden, um die Trends sowohl von Tages- als auch Jahreszyklen zu bestimmen.

Mithilfe von Rückwärtstrajektorien können anhand der Windrichtung wertvolle Rückschlüsse hinsichtlich möglicher Quellen für hohe Luftverschmutzungen vorgenommen werden.

09



Zeitlicher Verlauf der Konzentration einiger Gase in der Umgebungsluft in Schiedam (Niederlande) vom April 2012, bestimmt mit MARGA



Zeitlicher Verlauf der ionischen Aerosolbestandteile in der Umgebungsluft in Schiedam (Niederlande) vom April 2012, bestimmt mit MARGA



MARGA-System in Auchencorth Moss, Schottland, NERC Centre for Ecology and Hydrology (Zentrum für Ökologie und Hydrologie).
Alle Rechte vorbehalten. Ian Leith. 2011.

Hier finden Sie ein Video eines MARGA-Systems, das am Institut für Tropische und Marine Meteorologie in Guangzhou
in China betrieben wird: <http://metrohm.com/com/Company/testimonials/index.html?q=9>

MARGA-System des Umweltbundesamts (UBA) in
Betrieb am Forschungsstandort Melpitz des Leibniz-
Instituts für Troposphärenforschung e.V. (TROPOS)



MARGA-Systeme betrieben vom US-Umweltamt (USEPA)
am Agrarforschungszentrum Beltsville des
United States Department of Agriculture (USDA)



MARGA-System im Labor des National Institute
of Environmental Research (Nationales Institut für
Umweltforschung) in Seoul



Typische Nachweisgrenzen von MARGA

Komponente	Nachweisgrenze feste Schleife ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Nachweisgrenze Anreicherung ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Gas		
HCl	0.01	0.001
HNO ₃	0.05	0.005
HNO ₂	0.02	0.002
SO ₂	0.03	0.003
NH ₃	0.05	0.005
Aerosol		
Cl ⁻	0.01	0.001
NO ₃ ⁻	0.05	0.005
SO ₄ ²⁻	0.04	0.004
NH ₄ ⁺	0.05	0.005
Na ⁺	0.05	0.005
K ⁺	0.09	0.009
Mg ²⁺	0.06	0.006
Ca ²⁺	0.09	0.009

Nachweisgrenzen ermittelt am aktiven MARGA-System in Schiedam (Niederlande)

Spezifikationen

Dimensionen (einschliesslich Rack)	
Breite	120 cm
Höhe	180 cm
Tiefe	60 cm
Gewicht	200 kg

Umgebungsbedingungen

Betriebsraumtemperatur	25 ± 5 °C
Aussentemperatur	-30 to 45 °C
Betriebsraumfeuchtigkeit	< 60 %
Aussenluftfeuchtigkeit	0–100 %
Höhenlage	Up to 2'000 m

Netzanschluss über USV

Erforderliche Spannung	115–120 V/220–230 V
Erforderliche Frequenz	50/60 Hz
Leistungsaufnahme	700 VA

Die genannten Dimensionen und der Leistungsbedarf gelten für MARGA 1S.

ETV-Verifizierung

Das Umwelttechnologie-Verifizierungsprogramm (ETV) der US-Umweltbehörde EPA stellt dem Umweltmarkt objektive Daten Dritter zur Leistung neuer Umwelttechnologien zur Verfügung.

Das MARGA-System von Metrohm Applikon wurde im Rahmen dieses Programms verifiziert. Den vollständigen Bericht finden Sie unter www.epa.gov/etv or at www.metrohm-applikon.com/marga.html



Haftungsausschluss: Der Name EPA Environmental Technology Verification Program (ETV) und/oder das Logo weist weder auf die Zulassung oder Zertifizierung dieses Produkts hin, noch stellt er eine ausdrückliche oder stillschweigende Zusicherung oder Gewährleistung der Produktleistung dar. Informationen zu den Leistungsmerkmalen von Metrohm Applikon ADI 2080 MARGA erhalten Sie unter www.epa.gov/etv, oder bestellen Sie eine Kopie des Verifizierungsberichts telefonisch bei Metrohm Applikon unter +31 10 29 83 555.

www.metrohm-applikon.com