

# LIS-Berichte

## Nr. 87

Immissionsmessungen von Chlor-  
kohlenwasserstoffen

- Probenahme, Analyse, Ergebnisse -

Herausgeber



ISSN 0720-8499

1989

**Immissionsmessungen von Chlorkohlenwasserstoffen  
- Probenahme, Analyse, Ergebnisse -**

*Dr. Paul Kirschmer und Angelika Gerlach*

Inhalt	Seite
Zusammenfassung	7
Summary	7
1. Einleitung	9
2. Zielsetzung	9
3. Durchführung der Immissionsmessungen	10
3.1. Grundlage des Verfahrens	10
3.2. Geräte und Betriebsmittel	10
3.2.1. Geräte zur Probenahme	10
3.2.2. Geräte zur Analyse	12
3.2.3. Betriebsmittel	12
3.3. Durchführung der Messung	12
3.3.1. Automatisierte Probenahme	12
3.3.2. Analytische Bestimmung	13
3.3.3. Kalibrieren des Gaschromatographen mit EC-Detektor und Kapillaraufgabesystem	13
3.3.4. Bestimmung der Durchbruchmenge	14
3.3.5. Blindwertbestimmung	14
4. Ergebnisse	14
4.1. Probenahme	14
4.2. Kalibrierung und Quantifizierung	16
4.3. Quantitative Adsorption und thermische Desorption	18
4.4. Blindwerte	20
4.5. Meßwerte	20
Schrifttum	24
Tabellenanhang	25

## IMMISSIONSMESSUNGEN VON CHLORKOHLLENWASSERSTOFFEN

- PROBENAHME, ANALYSE, ERGEBNISSE -

Dr. Paul Kirschmer und Angelika Gerlach

## Z u s a m m e n f a s s u n g

Die in der Atmosphäre vorhandenen Halogenkohlenwasserstoffe stammen überwiegend aus dem Gebrauch CKW-haltiger Produkte. Für einige wenige dieser Stoffe ist nachgewiesen, daß sie natürlichen Ursprungs sind. Einige Halogenkohlenwasserstoffe beeinflussen u.a. das Gleichgewicht der Atmosphäre dadurch, daß sie physikalische und chemische Vorgänge verändern bzw. stören.

Voraussetzung für einen vorsorgenden Immissionsschutz sind Informationen über das Vorhandensein, die räumliche Verteilung und die Höhe der Belastung dieser Stoffe, um Vorsorge- bzw. Minderungsmaßnahmen einleiten zu können. Dazu sind geeignete Probenahme- und Analysenverfahren erforderlich.

Hierfür entwickelte und praktiziert die LIS ein Meßverfahren zur Bestimmung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen, das hier beschrieben wird. Die Probenahme erfolgt auf dem Adsorbens Tenax TA. Mit dem eingesetzten Probenahmegerät können bis zu 8 Proben automatisch gezogen werden. In einem einjährigen Meßprogramm wurden für die Komponenten Trichlormethan ( $\text{CHCl}_3$ ), Tetrachlormethan ( $\text{CCl}_4$ ), 1,1,1-Trichlorethan ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ ), Trichlorethen ( $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ) und Tetrachlorethen ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ) Monatsmittelwerte und Jahresmittelwerte für den Meßort Essen-LIS bestimmt. Die Jahresmittelwerte betragen für Trichlormethan  $0,23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , Tetrachlormethan  $1,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1,1,1-Trichlorethan  $2,54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , Trichlorethen  $1,47 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und Tetrachlorethen  $3,10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Ausführlich diskutiert wird die Durchführung der thermischen Desorption, die Abhängigkeit des Blindwertes und die Kalibrierung des Analysenverfahrens.

## S u m m a r y

Most halogenated hydrocarbons present in the atmosphere stem from the use of chlorinated hydrocarbons. Evidence has been found that some of these substances are of natural origin. Some halogenated hydrocarbons have an impact on atmospheric balance altering or disrupting physical and chemical processes.

Information on the presence, spatial distribution and amounts of pollution by these substances are necessary for initiating air quality protection and pollu-

tant reduction measures. In order to obtain these informations, suitable sampling and analytical methods are essential.

The North Rhine-Westphalia State Agency of Air Pollution Control and Noise Abatement (LIS) developed and applies a measurement method for determining highly volatile halogenated hydrocarbons. A description of this method is presented. For sampling, the adsorbant Tenax TA is used. Up to eight samples can be drawn automatically with the sampling unit. For the components trichloromethane ( $\text{CHCl}_3$ ), tetrachloromethane ( $\text{CCl}_4$ ), 1,1,1-trichloroethane ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ ), trichloroethylene ( $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ), tetrachloroethylene ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ) monthly and annual averages were derived from a one-year measurement programm at the station Essen-LIS. The annual averages amounted to  $0.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for trichloromethane,  $1.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for tetrachloromethane,  $2.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for 1,1,1-trichloroethane,  $1.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for trichloroethylene and  $3.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for tetrachloroethylene. Thermal desorption, dependence of blank value and calibration of the analytical procedure are discussed in detail.

## 1. E i n l e i t u n g

Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre sind zum überwiegenden Teil anthropogenen Ursprungs. Nur für Methylchlorid, Methylbromid und Methyljodid gibt es gesicherte Daten, daß sie natürlichen Ursprungs sind [1, 2, 3]. Über das natürliche Vorkommen mehrfach chlorierter Kohlenwasserstoffe gibt es in der Literatur keine Belege, daß diese von quantitativer Bedeutung sind. Es dürfte daher als gesichert gelten, daß in Ballungsgebieten der mögliche natürliche Ursprung von mehrfach chlorierten Kohlenwasserstoffen nur von untergeordneter Bedeutung sein kann.

Chlorierte KW wie z.B.  $C_2HCl_3$ ,  $C_2H_3Cl_3$  und  $C_2Cl_4$  werden hauptsächlich als Lösemittel bei der Entfettung von Metallteilen eingesetzt.  $C_2Cl_4$  wird auch bei der chemischen Reinigung verwendet.

Die  $C_1$ - und  $C_2$ -Chlorkohlenwasserstoffe sind die am meisten produzierten Halogenkohlenwasserstoffe. Der größte Teil dieser leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe gelangt nach Gebrauch in die Atmosphäre und verbleibt dort aufgrund seiner langen Halbwertszeit (mehrere Tage bis mehrere Jahre).

Da im Rhein-Ruhr-Gebiet eine Vielzahl von Quellen vorhanden ist, die Chlorkohlenwasserstoffe emittieren, ist mit Konzentrationen im  $\mu\text{g}$ -Bereich pro  $\text{m}^3$  Luft zu rechnen. Um die Chlorkohlenwasserstoffe in einem nachfolgenden Meßprogramm an mehreren Standorten erfassen zu können, wurde ein Probenahme- und Analysenverfahren erarbeitet und über einen Zeitraum von mehr als einem Jahr auf seine Anwendbarkeit für Routinemessungen geprüft.

Dieses Verfahren gestattet die Bestimmung der einzelnen leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe wie z.B.:  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $C_2H_3Cl_3$ ,  $C_2HCl_3$ ,  $C_2Cl_4$  und anderen. Eine Summenbestimmung von Halogenkohlenwasserstoffen kann mit diesem Verfahren nicht durchgeführt werden. Auch wäre eine Summenbestimmung weniger informativ, da die Konzentrationen der einzelnen Halogenkohlenwasserstoffe bei Immissionsmessungen sehr stark variieren und eine Beurteilung von Immissionen nur sinnvoll erscheint für Einzelkomponenten, da sowohl die Toxizität wie auch die Verweildauer in der Troposphäre für verschiedene Halogenkohlenwasserstoffe sehr unterschiedlich ist.

Im folgenden werden die Meßergebnisse, die während der Erprobung des Verfahrens an der TEMES-Station Essen-LIS gewonnen wurden, vorgestellt und diskutiert.

## 2. Z i e l s e t z u n g

Aus früheren Messungen an mehreren Orten in Europa [4-6] war bekannt, daß die Chlorkohlenwasserstoffe  $CCl_4$ ,  $C_2H_3Cl_3$ ,  $C_2HCl_3$ ,  $C_2Cl_4$  die Hauptkomponenten der mehrfach chlorierten Kohlenwasserstoffe im Immissionsbereich sind. Andere Halogenkohlenwasserstoffe sind im Immissionsbereich nur in wesentlich geringeren Konzentrationen nachzuweisen bzw. haben geringere Halbwertszeiten in der

Troposphäre, so daß sie nur in der Nähe eines Emittenten von Bedeutung sind.

Ziel der Untersuchung war es, ein Analysenverfahren zu entwickeln, das es erlaubt, die chlorierten Kohlenwasserstoffe  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  zu quantifizieren, und es zusätzlich ermöglicht, weitere Chlor- bzw. Halogenkohlenwasserstoffe, welche im Immissionsbereich in geringerer Konzentration vorkommen, zu identifizieren und ggf. zu quantifizieren. Ein solches Verfahren sollte sich in Routinemessungen über ein Jahr bewähren.

Die Probenahme sollte automatisch erfolgen. Um auch den Tagesgang verfolgen zu können, werden 8 Proben pro Tag automatisch gezogen.

Die Kalibrierung wird auf die Linearität des EC-Detektors und auf die Reproduzierbarkeit der Response in kürzeren und längeren Zeitabschnitten geprüft.

Der Blindwert wird minimiert und in Abhängigkeit der Probenahme, Probenaufgabe und der Lagerung bestimmt.

Aus den erhaltenen Daten werden die Jahresmittelwerte und die Monatsmittelwerte bestimmt.

### 3. Durchführung der Immissionsmessungen

#### 3.1. Grundlage des Verfahrens

Die zu untersuchende Luft wird durch ein Adsorptionsrohr, das mit Tenax TA gefüllt ist, gesaugt. Die adsorbierten Chlorkohlenwasserstoffe (CKW's) werden in einem modifizierten Kapillaraufgabesystem D (AMA) thermisch desorbiert und in einer Kühlfalle zwischenkondensiert. Durch rasches Aufheizen der Kühlfalle werden die Chlorkohlenwasserstoffe dann verdampft und mit dem Trägergas in die Trennkapillare überführt. Detektiert wird mit einem Elektroneneinfangdetektor (ECD).

#### 3.2. Geräte und Betriebsmittel

##### 3.2.1. Geräte zur Probenahme

Die Adsorptionsrohre sind aus Glas und werden mit 130 mg Tenax TA gefüllt (Bild 1). Nach der Reinigung (siehe Kapitel 3.2.3) werden diese Adsorptionsrohre mit 2 Verschlusskappen aus Messing und Teflondichtungen verschlossen und mit einer Aluminiumfolie ummantelt. Verschlossen sind die Adsorptionsrohre mehrere Tage lagerfähig.

Das Probenahmegerät besteht aus einer Ansaugleitung aus Edelstahl, einem Verteiler für 8 Probenleitungen, 8 Magnetventilen, einem rechnergesteuerten Prozeßtimer PT 810S mit Ergänzungsmodul von Alphantronic, 8 Anschlußstellen für

Bild 1: Aufbau eines Adsorptionsrohres

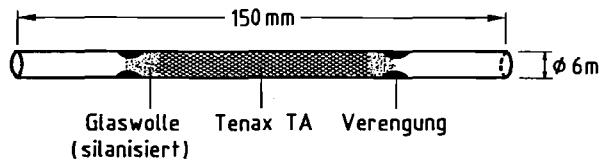


Bild 2: Probenahmegerät

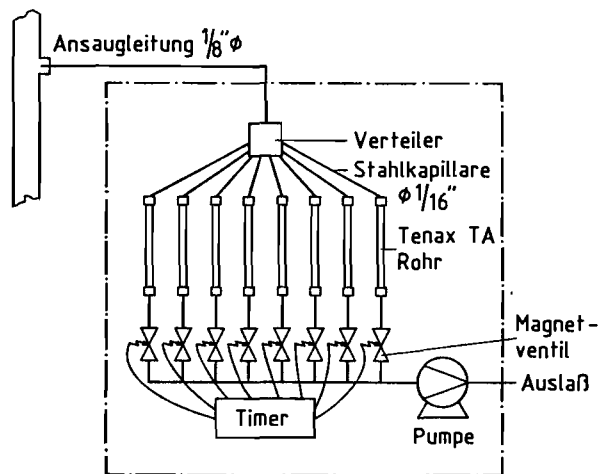
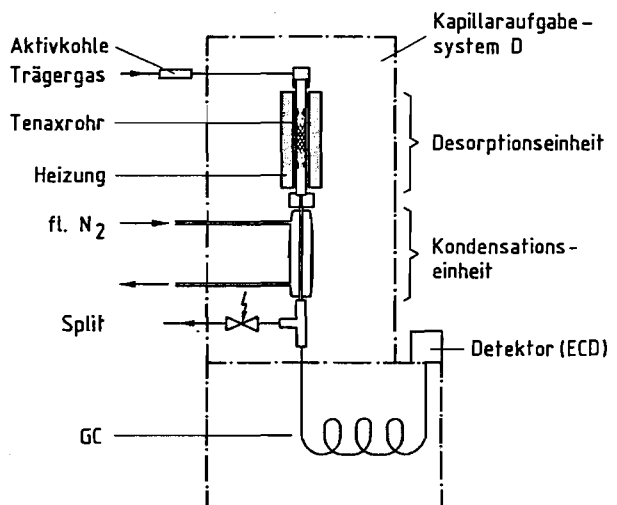


Bild 3: Kapillaraufgabesystem





Adsorptionsrohre und einem Anschluß für eine volumenstromgeregelte Pumpe, Personal Air Sampler P 100 von Dupont (siehe Bild 2). Ein Nachbau des Probenahmeapparates ist bei der Firma Ströhlein GmbH & Co., 4044 Kaarst, erhältlich.

### 3.2.2. Geräte zur Analyse

Die Analysen werden an einem Gaschromatograph Fractovap 2900 von Carlo Erba mit ECD und FID als Detektor und einem modifizierten Kapillaraufgabesystem D von AMA GmbH, Hilden, als Injektor und einem Integrator von Spectra Physics durchgeführt.

### 3.2.3. Betriebsmittel

Als Packung für die Adsorptionsrohre wird Tenax TA (60 - 80 mesh) von Chrompack GmbH, Müllheim verwendet. Das Tenax TA wird vor Gebrauch 3 h mit Aceton im Soxhlet extrahiert. Das neu gefüllte Adsorptionsrohr wird 2 h bei 250°C unter leichtem Stickstoffstrom thermisch desorbiert (gereinigt).

Für die Chlorkohlenwasserstoffe (p.a. Qualität) werden Kalibrierstandards in n-Pentan (Code-Nr. 9501 von Promochem GmbH, Wesel) hergestellt (siehe Tabelle 1).

Als Gase zum Betrieb des Gaschromatographen und des EC-Detektors sowie zum Reinigen der Tenax TA-Adsorptionsrohre werden Helium, Argon/Methan und Stickstoff verwendet.

Die gaschromatographische Trennung erfolgt auf einer CP-Sil 8 CB Trennkapillare mit 50 m Länge, 0,3 mm Innendurchmesser und 1,3 µm Filmdicke von Chrompack GmbH, Müllheim.

## 3.3. Durchführung der Messung

### 3.3.1. Automatisierte Probenahme

Die Probenahme wird mit dem in Bild 2 dargestellten Probenahmegerät vorgenommen. Die volumenstromgeregelte Pumpe wird auf 10 ml/min eingestellt. Das Probenahmegerät steht in einer klimatisierten Meßstation (Temperatur 22°C). Es können 8 Proben mit Zeitprogrammierung genommen werden. Nach Beendigung der Probenahme werden die Adsorptionsrohre mit Verschlusskappen verschlossen und können fünf Tage gelagert werden. Eine Variation des Meßzeitintervalls bei der Probenahme ist möglich.

### 3.3.2. Analytische Bestimmung

Für die Analyse der Chlorkohlenwasserstoffe auf dem Adsorptionsrohr wird ein Gaschromatograph von Carlo Erba, Fractorap 2900 mit einer modifizierten thermischen Desorptionseinheit von AMA, Hilden, einem Elektroneneinfangdetektor (ECD) und einem Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet.

Das Adsorptionsrohr wird in die thermische Desorptionseinheit (modifiziertes Kapillaraufgabesystem D von AMA) entgegen des Flusses beim Sammeln eingebaut (siehe Bild 3).

#### Beschreibung eines Analysenbeispiels:

Vor Einbau des Adsorptionsrohres wird die Kondensationseinheit auf  $-185^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Nach erfolgtem Einbau des Adsorptionsrohres wird die Desorptionseinheit auf  $250^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt (ca. 7 min Aufheizzeit; 2 min bei Endtemperatur). Während des Desorptionsvorganges wird der Split auf 10 ml/min eingestellt. Die Chlorkohlenwasserstoffe desorbieren aus dem Adsorptionsrohr und kondensieren in der Kondensationseinheit. Dann wird der Split geschlossen und die Heizung der Kondensationseinheit auf  $270^{\circ}\text{C}$  eingestellt. In dieser Phase wird die Probe (Chlorkohlenwasserstoffe) in die Trennkapillare überführt. Die Trennung erfolgt auf einer 50 m CP-Sil 8 CB Kapillare mit einer Filmdicke von  $1,3\ \mu\text{m}$  und einem Innendurchmesser von 0,3 mm. Als Trägergas wird Helium verwendet.

Temperaturprogramm: 4 min bei  $40^{\circ}\text{C}$ , dann mit  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  auf  $130^{\circ}\text{C}$  und danach mit  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  auf  $240^{\circ}\text{C}$  zur Konditionierung der Trennkapillare für die nächste Analyse. Nach der Trennkapillare wird im Verhältnis 1 : 1 gesplittet und an den Detektoren ECD und FID nachgewiesen.

EC-Detektor:  $^{63}\text{Ni}$ -Folie; Nachbeschleunigung: 80 ml/min Ar/Methan (5 %); Temperatur:  $280^{\circ}\text{C}$ .

Bild 4 zeigt ein Chromatogramm einer typischen Immissionsprobe.

### 3.3.3. Kalibrieren des Gaschromatographen mit EC-Detektor und Kapillaraufgabesystem

Für die quantitative Bestimmung ist eine Kalibrierung des EC-Detektors erforderlich. Zusätzlich ist die quantitative Erfassung bei der thermischen Desorption mit anschließender Zwischenkondensation durch zweimalige Desorption des Adsorptionsrohres und durch getrennte Analyse zu überprüfen. Zur Aufstellung der Kalibrierkurve sind Mischungen der Meßkomponenten in n-Pentan herzustellen.

Je Komponente sind mindestens vier gleichmäßig abgestufte Konzentrationen erforderlich, die im Konzentrationsbereich der zu bestimmenden Chlorkohlenwasserstoffe liegen sollen. Die Kalibrierlösungen werden durch ein Septum auf das Tenax TA-Rohr des Kapillaraufgabesystems injiziert. Die Heizung der

Desorptionseinrichtung ist auf 50°C eingestellt. Dann wird bei einem Heliumstrom von 10 ml/min das n-Pentan über einen Splitter abgeblasen. Die Chlorkohlenwasserstoffe bleiben dabei quantitativ auf dem Tenax TA-Rohr zurück. Dies kann durch Zwischenkondensation des Teilstromes über die Trennkapillare überprüft werden. Nach 7,5 Minuten wird der Splitter geschlossen, die Kondensationseinheit auf -185°C abgekühlt, und durch Aufheizen der Desorptionseinheit auf 250°C werden die Chlorkohlenwasserstoffe analog der Analyse einer Probe thermisch desorbiert (siehe Bild 5).

Die Kalibrierkurven werden im Abstand von 3 Monaten neu bestimmt; dabei sind die Kalibrierlösungen jeweils neu anzusetzen. Durch Eingabe einer mittleren Konzentration erfolgt eine wöchentliche Überprüfung der Kalibrierung. Sind die Abweichungen der Kalibrierkurve nur gering, wird für die Auswertung ein Mittelwert aus allen Kalibrierungen zur Berechnung der Regression verwendet.

#### 3.3.4. Bestimmung der Durchbruchmenge

Für die quantitative Analyse muß nachgewiesen werden, daß die Komponenten möglichst verlustlos angereichert werden. Dies ist bei den verwendeten Volumenströmen dann der Fall, wenn für jede Komponente das Durchbruchvolumen größer ist als das Anreicherungsvolumen. Unter Durchbruchvolumen versteht man das Produkt aus Gasvolumenstrom und Durchbruchzeit. Durch Hintereinanderschalten von zwei Tenax TA-Adsorptionsrohren bei der Probenahme und durch getrennte Analysen dieser Adsorptionsrohre läßt sich feststellen, ob die interessierenden Stoffe quantitativ adsorbiert werden. Tabelle 2 gibt an, wieviel % der Chlorkohlenwasserstoffe auf dem 2. Tenax TA-Rohr in Abhängigkeit vom Sammelvolumen zu finden sind.

#### 3.3.5. Blindwertbestimmung

Zur Bestimmung des Blindwertes (Leerwert) wird ein Tenax TA-Rohr in das Probenahmesystem in Position 8 eingebaut. Dieses Tenax TA-Rohr wird, ohne daß Luft durchgesaugt wurde, nach der Probenahme analysiert (siehe Tabellen 3 und 4).

### 4. E r g e b n i s s e

#### 4.1. Probenahme

Für die Probenahme wurde die adsorptive Anreicherung auf Tenax TA gewählt. Durch diese Art der Probenahme ist es möglich, einen Meßwert zu erhalten, der einen Mittelwert über eine Meßzeit von wenigen Minuten bis zu einigen Stunden darstellt. Diese integrierende Probenahme ist einer Momentprobenahme, die nur über eine Meßzeit von wenigen Sekunden erfolgt, immer dann vorzuziehen, wenn die Messung nicht an einem automatischen Meßgerät durchgeführt werden kann. Für alle Meßaufgaben, die eine Analyse im Labor erfordern, ist eine Meßzeit bei

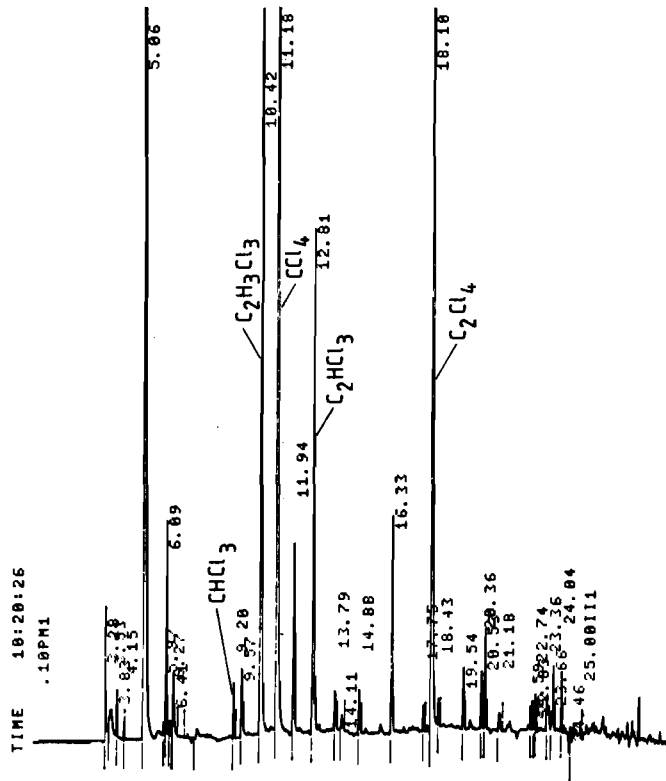


Bild 4: Typisches Gaschromatogramm einer Luftprobe von Essen (LIS)

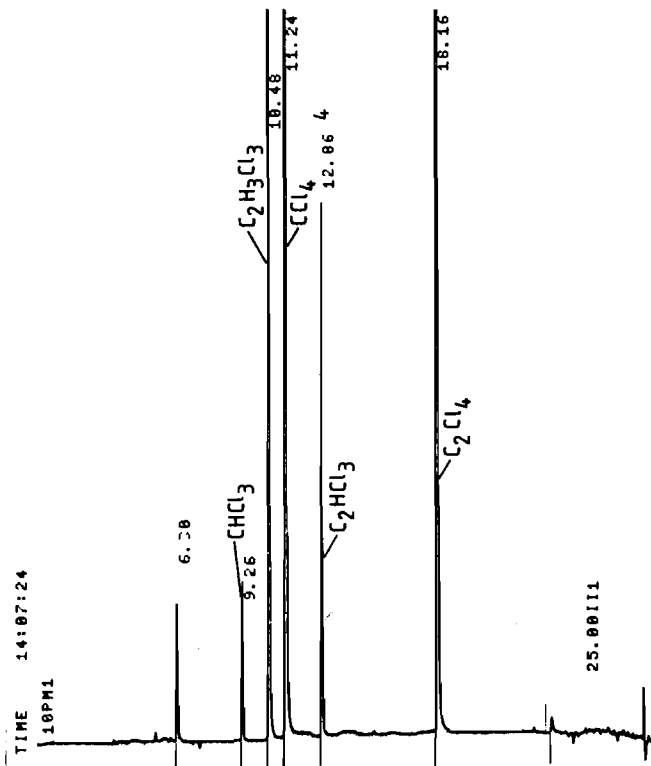


Bild 5: Gaschromatogramm einer Kalibrierlösung in n-Pentan. Eingabe: 1 µl Lösung B (siehe Tabelle 1)

der Probenahme von 1/2 Stunde bis hin zu mehreren Stunden angebracht, um für die Bestimmung von Tages-, Monats- und Jahresmittelwerten einen möglichst großen Meßzeitraum innerhalb des Beurteilungszeitraumes abzudecken.

Die gaschromatographische Analyse der leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe erfordert ca. 20 Minuten. Durch Probenwechsel, thermische Desorption und Konditionierung erhöht sich ein Meßzyklus auf ca. 50 - 60 Minuten. Täglich können somit an einem Meßplatz 8 Analysen durchgeführt werden. Während des einjährigen Probetriebs wurden täglich 7 Außenluftproben und eine Blindprobe analysiert. Die Sammelzeit betrug eine Stunde und der Probenahmeabstand drei Stunden. Die Sammelzeit von einer Stunde wurde deshalb gewählt, da ein Probevolumen von 600 ml nicht überschritten werden sollte, um eine vollständige Adsorption der Chlorkohlenwasserstoffe zu bekommen, und außerdem ein Fluß von 10 ml/min nicht unterschritten werden sollte.

Die adsorptive Anreicherung auf Tenax TA erfüllt neben der integrierenden Probenahme eine zweite Aufgabe, nämlich die Abtrennung des Wassers. Gelingt die Entfernung des Wassers bei der Probenahme nicht - wie dies beim Ausfrieren in Kühlfallen der Fall ist - so wird die anschließende analytische Untersuchung in erheblichem Maße gestört.

#### 4.2. Kalibrierung und Quantifizierung

Ein weiterer Vorteil von Tenax TA ist es, daß leicht polare beziehungsweise polarisierbare Stoffe besonders gut adsorbiert werden. Sowohl stark polare Stoffe - z.B. Wasser - wie auch unpolare Stoffe - z.B. Pentan - werden nur gering adsorbiert. Diese Eigenschaft von Tenax TA wird bei der Kalibrierung ausgenutzt. Pentan läßt sich von Tenax TA vollständig desorbieren, während die Chlorkohlenwasserstoffe  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  vollständig auf Tenax TA adsorbiert bleiben. Für die Kalibrierung können somit Tenax-TA-Adsorptionsrohre hergestellt werden, die mit den Chlorkohlenwasserstoffen in Pentanlösungen belegt wurden. Diese mit Chlorkohlenwasserstoffen belegten Tenax-TA-Adsorptionsrohre werden bei der Kalibrierung auf gleiche Weise desorbiert und chromatographisch getrennt, wie die zu untersuchenden Proben. Diese Art der Kalibrierung soll die Überprüfung des gesamten Meßverfahrens durch Eichgase nicht ersetzen, sie stellt aber eine sehr zuverlässige Kalibrierung des Analysenverfahrens dar.

Die Standardabweichung der Kalibrierung ist bei einer Injektion von 3 bis 5  $\mu\text{l}$  Kalibrierlösung  $\pm 1,5\%$ . Bei einer Injektion von 1  $\mu\text{l}$  Kalibrierlösung ist die Standardabweichung der Kalibrierung (wöchentliche Kalibrierung über 3 Monate) mit  $\pm 6\%$  wesentlich schlechter.

Beim Arbeiten mit dem EC-Detektor ist die Überprüfung der Linearität sehr wichtig. Bild 6 zeigt die Kalibrierkurven der fünf gemessenen Chlorkohlenwasserstoffe. Für  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$  und  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  erhält man eine Gerade im Meßbereich. Für Tetrachlorethen gilt die lineare Beziehung nur bis ca. 7 ng

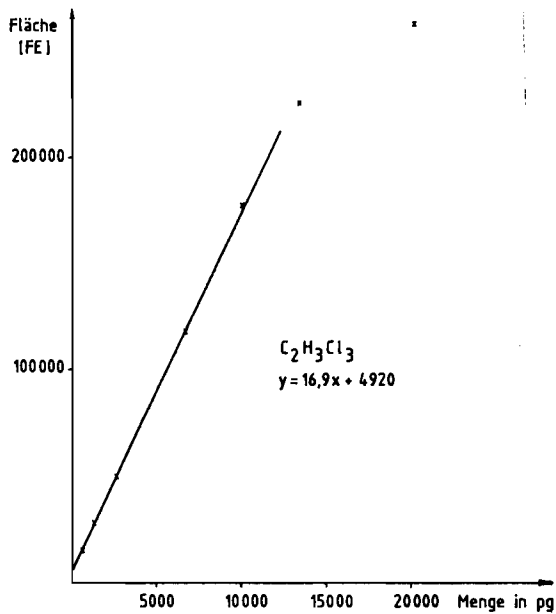
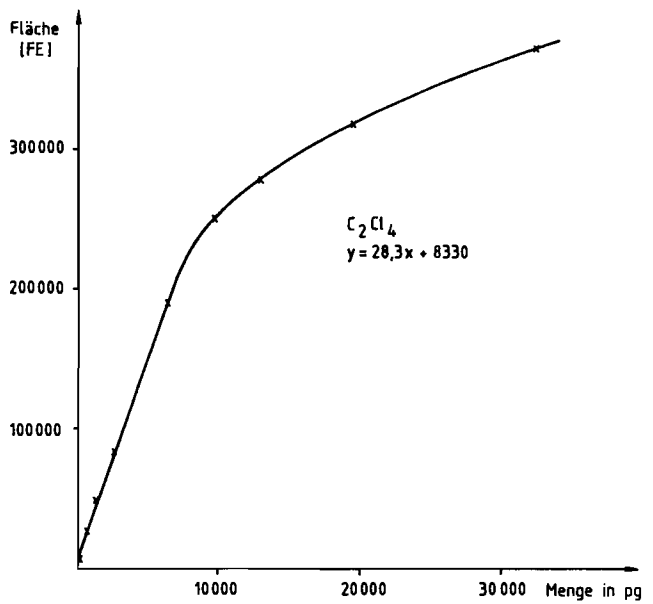
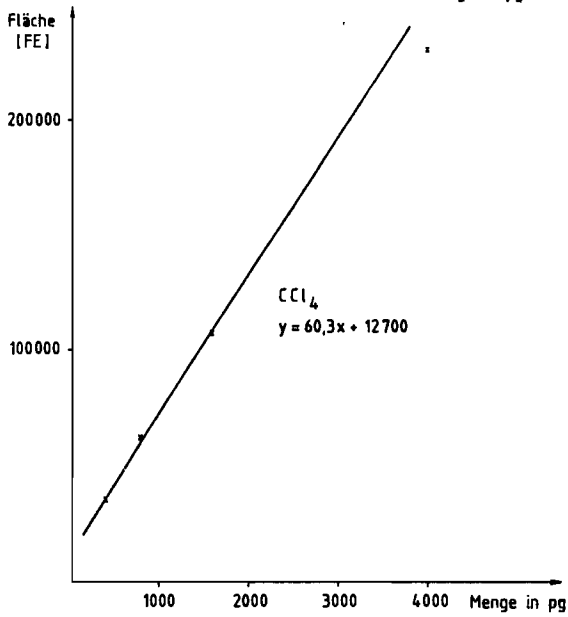
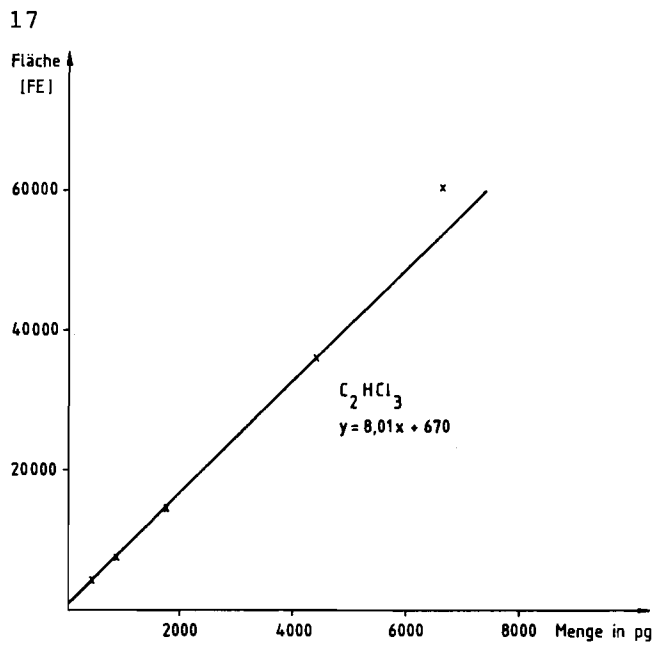
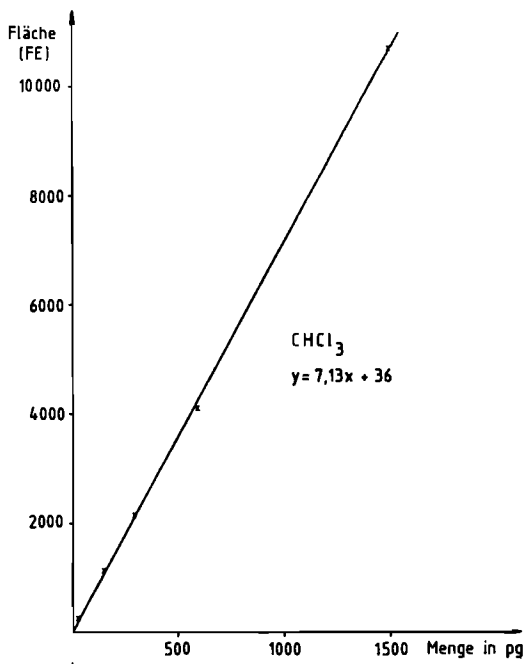


Bild 6: Kalibrierkurven für die Chlor-  
kohlenwasserstoffe  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  
 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_4$

(entsprechend  $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Alle fünf Kalibrierkurven zeigen gute Übereinstimmung mit der Linearität bis zu ca. 200.000 Flächeneinheiten (FE), oberhalb dieses Wertes ist keine Linearität des ECD mehr gegeben. Meßwerte über 200.000 FE müssen deshalb direkt aus den Kalibrierkurven entnommen werden. In dem hier beschriebenen Meßprogramm traten solch hohe Werte nur für Tetrachlorethen und in wenigen Einzelfällen für 1,1,1-Trichlorethan auf. An stärker belasteten Meßorten ist damit zu rechnen, daß diese hohen Werte für Tetrachlorethen, 1,1,1-Trichlorethan und Trichlorethen häufiger auftreten.

Bei der Analyse wurde parallel zu dem ECD auch der FID als Detektor eingesetzt. Gesplittet wurde nach der Trennkapillare im Verhältnis 1 : 1. Dieses Verfahren ermöglicht es, hohe Werte für Tetrachlorethen oder andere Chlorkohlenwasserstoffe am FID zu quantifizieren. Der FID ist im Gegensatz zum ECD für alle Chlorkohlenwasserstoffe bis in den Mikrogrammbereich linear. Zusätzlich hat das Splitten nach der Trennkapillare die Verdopplung des linearen Bereichs am ECD zur Folge. Bei einer Quantifizierung am FID muß geprüft werden, ob das Signal durch einen Kohlenwasserstoff mit gleicher Retentionszeit gestört ist.

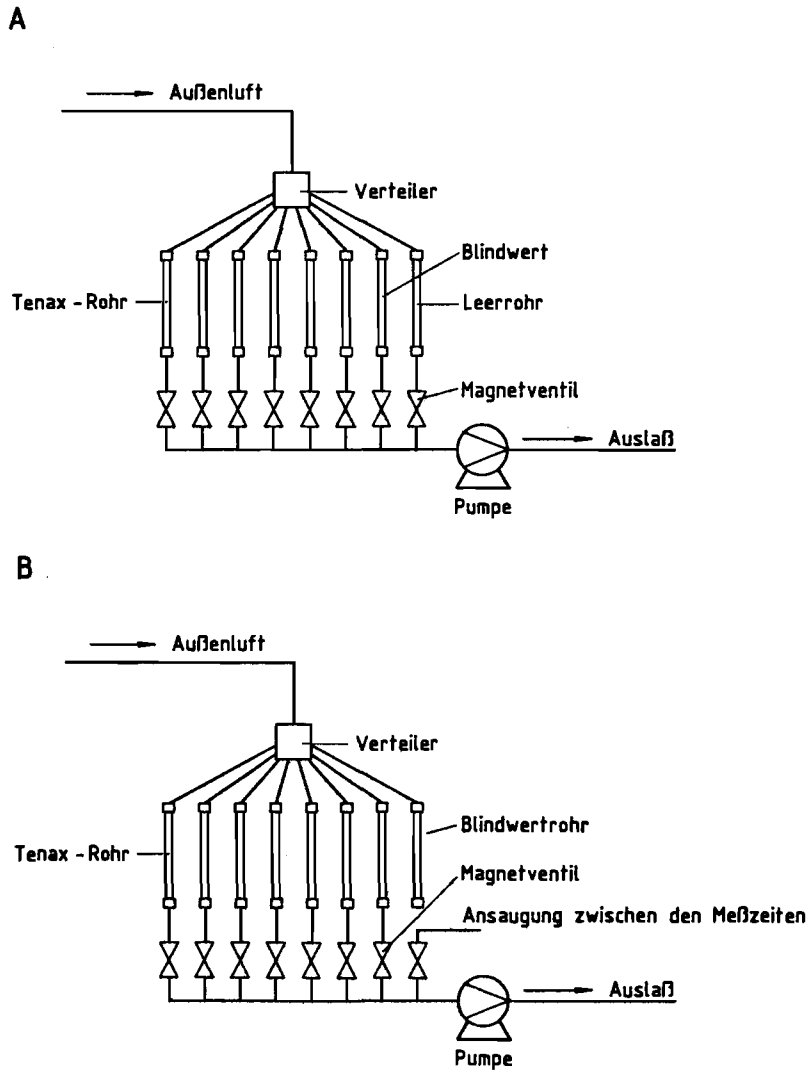
Neben der Quantifizierung von hohen Werten für Chlorkohlenwasserstoffe am FID, ist auch die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Hexan u.a. möglich.

Die Kalibrierung wurde wöchentlich mit der Lösung B überprüft. Nach jeweils 3 Monaten wurde eine neue Kalibrierkurve erstellt. Da diese Kalibrierungen nur geringfügige Abweichungen zeigten, wurde die lineare Regression aus den Mittelwerten aller Kalibrierungen berechnet (Bild 6). Trotz dieses Ergebnisses muß betont werden, daß eine regelmäßige neue Kalibrierung des Analysenverfahrens erforderlich ist, da die Response und die Linearität des EC-Detektors von mehreren Einflüssen abhängig ist und sich sehr wohl innerhalb eines einjährigen Meßprogrammes wesentlich ändern kann.

#### 4.3. Quantitative Adsorption und thermische Desorption

Zur Prüfung der quantitativen Erfassung der Chlorkohlenwasserstoffe wurden mehrere Teilschritte des Meßverfahrens überprüft.

Die quantitative Adsorption wurde durch Hintereinanderschalten zweier Tenax-TA-Rohre überprüft. Tabelle 2 zeigt die Abhängigkeit des Durchbruchs vom Sammelvolumen. Bei 0,5 l Sammelvolumen ist bei  $22^\circ\text{C}$  für alle gemessenen Chlorkohlenwasserstoffe kein Durchbruch nachweisbar. Tabelle 5 zeigt Literaturdaten von Retentionsvolumina und "sicheren Sammelvolumina". Da der Durchbruch von adsorbierbaren Stoffen auf Adsorbentien (Tenax TA) temperaturabhängig ist, gelten alle Angaben von Durchbruchsvolumina bzw. Retentionsvolumina immer nur für die angegebene Temperatur. Auch ist zu berücksichtigen, daß das Durchbruchsvolumen sich verkleinert, wenn außer der zu messenden Komponente noch weitere adsorbierbare Stoffe gegenwärtig sind!



**Bild 7:** Ermittlung des Blindwertes bei unterschiedlicher Führung des Gasflusses während der Probenahme.

**A:** Gasfluß zwischen den einzelnen Probenahmen über den Verteiler des Probenahmegerätes. **B:** Kein Gasfluß über den Verteiler zwischen den einzelnen Probenahmen (siehe Text)



Bei den verwendeten Analysenparametern (Desorptionstemperatur, Fluß, Desorptionszeit und Kondensationstemperatur) ist die thermische Desorption quantitativ. Dies konnte durch eine nachträgliche 2. thermische Desorption eines Tenax-TA-Rohres gezeigt werden. Durch eine zweite Kühlfalle in der Trennkapillare konnte nachgewiesen werden, daß während der Kondensationsphase in der ersten Kühlfalle kein Durchbruch von Chlorkohlenwasserstoffen erfolgt. Eine quantitative Erfassung der Chlorkohlenwasserstoffe bei der thermischen Desorption ist somit bei Einhaltung der Analysenparameter gewährleistet.

Die Überprüfung der volumenstromgeregelten Pumpe ergab mehrmals Korrekturen bei der Bestimmung des Volumens. Es muß deshalb empfohlen werden, eine zuverlässigere Volumenbestimmung einzusetzen. Um Flußschwankungen, hervorgerufen durch Schwankungen in der Packungsdichte der Tenax-TA-Rohre, zu minimieren, wurde vor die Adsorptionsrohre eine 80 cm lange 1/16"-Stahlkapillare eingebaut, so daß der den Fluß bestimmende Druckabfall überwiegend durch die Stahlkapillare und nicht durch die Packung des Adsorptionsrohres bestimmt wird.

#### 4.4. Blindwerte

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze ist die Kenntnis des Blindwertes erforderlich. Die Einflüsse der Lagerung, des Materials von Zuleitungen des Probenahmegerätes und verschiedene Wege des Gasdurchflusses auf die Höhe des Blindwertes wurden untersucht.

Es zeigte sich, daß die Lagerung von verschlossenen Tenax-TA-Rohren (Metallverschraubungen) über 5 Tage zu keiner Erhöhung des Blindwertes führt. Sind die Zuleitungen des Probenahmegerätes aus 1/16"-Teflonleitungen, erhöhen sich die Blindwerte im Vergleich zu 1/16" Stahlleitungen um das Zehnfache.

Wird der Gasfluß zwischen den einzelnen Probenahmen über den Verteiler des Probenahmegerätes geführt, so erhöht sich der Blindwert um das Vier- bis Fünfundzwanzigfache (siehe Tabellen 3 und 4 sowie Bild 7). Daraus läßt sich schließen, daß durch ein zweites Magnetventil vor dem Tenax-TA-Adsorptionsrohr der Blindwert, und damit die Nachweisgrenze, noch weiter reduziert werden kann.

#### 4.5. Meßwerte

Vergleicht man die Monatsmittelwerte (Tabelle 6) mit dem Jahresmittelwert (Tabelle 8), so ist zu erkennen, daß das Monatsmittel der Monate Januar und Februar für die Chlorkohlenwasserstoffe  $C_2H_3Cl_3$ ,  $C_2HCl_3$  und  $C_2Cl_4$  deutlich über dem Jahresmittel liegt (Bilder 8 und 9), während die Monatsmittel von April bis Juli unter dem Jahresmittel liegen. Diese jahreszeitliche Abhängigkeit der Schadstoffkonzentration ist seit langem auch für andere Schadstoffe ( $SO_2$ ,  $NO$  und Staub) bekannt.

Für  $CHCl_3$  ist diese jahreszeitliche Abhängigkeit der Immissionskonzentration

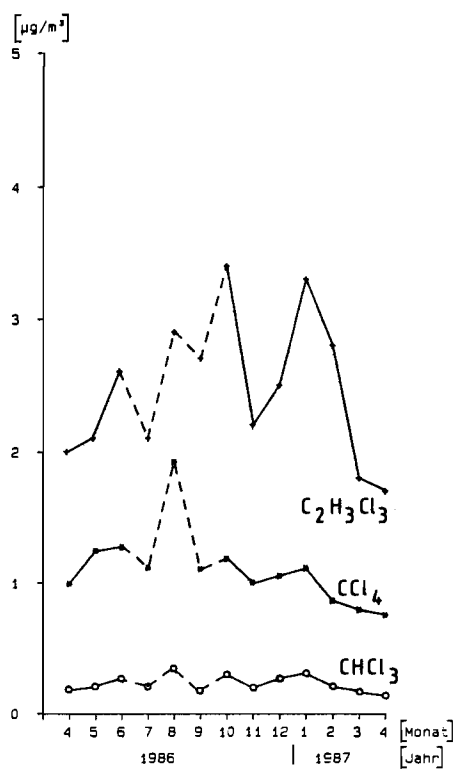


Bild 8: Jahreszeitlicher Verlauf der Immissionskonzentrationen für CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>

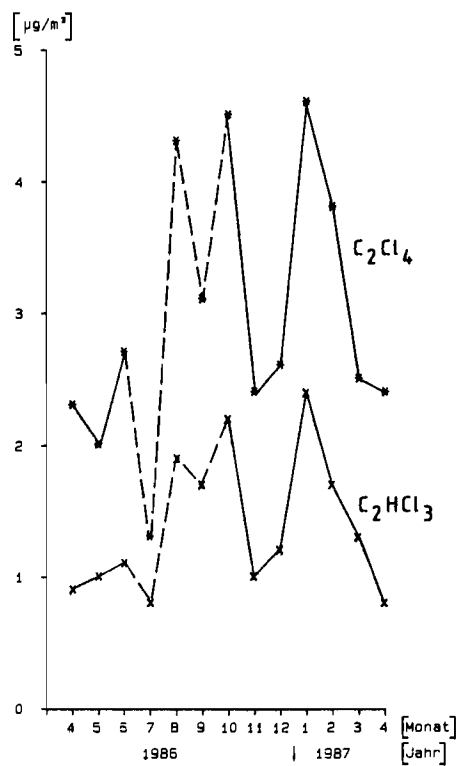


Bild 9: Jahreszeitlicher Verlauf der Immissionskonzentrationen für C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> und C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>

nicht ausgeprägt.  $\text{CCl}_4$  verhält sich sogar gegenläufig. Von Mai bis Oktober liegen die Monatsmittel für  $\text{CCl}_4$  über dem Jahresmittel. Die Monatsmittel Juli, August und September können für diesen Vergleich nicht herangezogen werden, da die Anzahl der Messungen (13 - 27), bedingt durch technische Gründe, zu gering ist. Am Verlauf der Monatsmittelwerte für die 5 Chlorkohlenwasserstoffe kann man erkennen, daß es sich für den Meßort Essen-LIS um zwei unterschiedliche Typen von Immissionskomponenten handelt. Die Immissionskonzentrationen von  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  am Meßort Essen-LIS werden durch lokale und regionale Emissionsquellen bestimmt, während die Immissionskonzentrationen von  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$  durch die lokalen und regionalen Verhältnisse nur gering beeinflußt werden. Dieses unterschiedliche Verhalten der Chlorkohlenwasserstoffe wird verständlich, wenn man die sehr verschiedenen Aufenthaltszeiten dieser Stoffe in der Troposphäre mit berücksichtigt. Für den Abbau von  $\text{CCl}_4$  in der Troposphäre wird eine Halbwertszeit von 40 Jahren [8] angenommen. Dies bedeutet, daß es in der gesamten Troposphäre zu einer Anreicherung kommt und zusätzliche Emissionen nur noch eine geringe Erhöhung der Immission bewirken. Andererseits bedeutet dies, daß sich die Immissionskonzentrationen von  $\text{CCl}_4$  in Reinluftgebieten nur gering von den Konzentrationen in Ballungsgebieten unterscheiden.

Im Gegensatz hierzu verläuft der Abbau von  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  in der Troposphäre schneller (zwei Wochen bzw. 4 Monate). Es kommt zu keiner so starken Anreicherung in der Troposphäre und deshalb werden die Immissionen stärker durch die Emissionen in der Region geprägt sein.

## S c h r i f t t u m

- [1] HARPER, D.:  
Halomethane from halide ion - a highly efficient fungal conversion of environmental significance.  
Nature, 315 (1985), S. 55.
- [2] CLASS, T. und K. BALLSCHMITER:  
Global baseline pollution studies.  
Fresenius Z. Anal. Chem., 327 (1987), S. 198.
- [3] NOY, T., P. FABIAN, R. BORCHERS, F. JANSSEN, C. CRAMERS und J. Rijks:  
Trace analysis of halogenated hydrocarbons in gaseous samples by on-line enrichment in an adsorption trap, on-column cold-trapping and capillary gaschromatography.  
J. Chromatogr. 393 (1987), S. 343.
- [4] KIRSCHMER, P.:  
Bestimmung der Halogenkohlenwasserstoffe C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> in unbelasteter Troposphäre mittels adsorptiver Anreicherung und thermischer Desorption.  
Dissertation (1983), Universität Ulm.
- [5] KIRSCHMER, P., K. BALLSCHMITER:  
Baseline Studies of the Global Pollution VIII: The complex Pattern of C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> Organohalogenen in Continental and Marine Background Air.  
Intern. J. Environ. Anal. Chem. 14, (1983), S. 275.
- [6] KIRSCHMER, P., U. REUTER und K. BALLSCHMITER:  
Die Belastung der unteren Troposphäre mit C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> Organohalogenen.  
Chemosphere, 12 (1983), S. 225.
- [7] BROWN, R.H. und C.J. PURNELL:  
Collection and Analysis of Trace Vapour Pollutants in Ambient Atmospheres. The Performance of a Tenax-GC Adsorbent Tube.  
J. Chromatogr., 178 (1979), S. 79.
- [8] SIMMONDS, P.G., D.M. CUNNOLD, F.N. ALYEA, C.A. CARDELINO, A.J. CRAWFORD, R.G. PRINN, P.J. FRASER, R.A. RASMUSSEN und R.D. ROSEN:  
Carbon Tetrachloride Lifetimes and Emissions Determined from Daily Global Measurements During 1978 - 1985.  
J. Atmospheric Chemistry 7 (1988), S. 35.

T a b e l l e n a n h a n g

Tabelle 1: Kalibrierstandards

	Retentionszeit [min]	Konzentration [pg/ $\mu$ l]			
		A	B	C	D
CHCl <sub>3</sub>	9,2	1500	300	150	30
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	10,4	6700	1340	670	134
CCl <sub>4</sub>	11,1	4000	800	400	80
C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	12,7	4400	880	440	88
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	18,0	6500	1300	650	130

Tabelle 2: Durchbruch von CKW in %

	2 l	1 l	0,5 l
N	7	7	3
CHCl <sub>3</sub>	-	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	21	9	-
CCl <sub>4</sub>	17	9	-
C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	-	-	-
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	-	-	-

Tabelle 3: Blindwert bei Probenahme nach Bild 6 A. Zwischen den Meßzeiten wird Luft über Verteiler und ein leeres Glasrohr gezogen

	Detektionsgrenze	mittlerer Blindwert N = 22	Standardabweichung des Blindwertes	NWG bei 600 ml Probe
CHCl <sub>3</sub>	2 pg	4 pg	8 pg	50 ng/m <sup>3</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	1 pg	130 pg	90 pg	670 ng/m <sup>3</sup>
CCl <sub>4</sub>	0,2 pg	36 pg	24 pg	180 ng/m <sup>3</sup>
C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	2 pg	85 pg	47 pg	380 ng/m <sup>3</sup>
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	0,5 pg	100 pg	67 pg	500 ng/m <sup>3</sup>

Tabelle 4: Blindwert bei Probenahme nach Bild 6 B. Zwischen den Meßzeiten wird keine Luft über den Verteiler gezogen

	Detektionsgrenze	mittlerer Blindwert N = 17	Standardabweichung des Blindwertes	NWG bei 600 ml Probe
CHCl <sub>3</sub>	2 pg	2 pg <sup>*</sup>	4 pg	23 ng/m <sup>3</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	1 pg	22 pg	26 pg	170 ng/m <sup>3</sup>
CCl <sub>4</sub>	0,2 pg	1,5 pg	1,5 pg	10 ng/m <sup>3</sup>
C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	2 pg	3,2 pg	9 pg	50 ng/m <sup>3</sup>
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	0,5 pg	26 pg	43 pg	260 ng/m <sup>3</sup>

\* Blindwert meist unter Detektionsgrenze

Tabelle 5: Extrapolierte Retentionsvolumina und sichere Sammelvolumina der Chlorkohlenwasserstoffe für ein 130 mg Tenax-Adsorptionsrohr bei 20°C [7]

	Kp in °C	Retentionsvolumen in l	sicheres Sammelvolumen in l
CHCl <sub>3</sub>	62	2,5	1,2
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	74	5,0	2,5
CCl <sub>4</sub>	76	8,0	4,0
C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	87	7,4	3,7
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	121	63	31

Tabelle 6: Monatsmittelwerte der Chlorkohlenwasserstoffe in µg/m<sup>3</sup>, Meßstation: Essen-LIS

Monat	N	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
3/86	31	(0,29)	(2,2)	(0,90)	(2,2)	(3,9)
4/86	97	0,19	2,0	0,99	0,9	2,3
5/86	49	0,21	2,1	1,24	1,0	2,0
6/86	56	0,27	2,6	1,27	1,1	2,7
7/86	13	(0,21)	(2,1)	(1,11)	(0,8)	(1,3)
8/86	27	(0,35)	(2,9)	(1,92)	(1,9)	(4,3)
9/86	25	(0,18)	(2,7)	(1,10)	(1,7)	(3,1)
10/86	70	0,30	3,4	1,18	2,2	4,5
11/86	99	0,20	2,2	1,00	1,0	2,4
12/86	81	0,27	2,5	1,05	1,2	2,6
1/87	90	0,31	3,3	1,11	2,4	4,6
2/87	119	0,21	2,8	0,86	1,7	3,8
3/87	85	0,17	1,8	0,79	1,3	2,5
4/87	44	0,14	1,7	0,75	0,8	2,4
5/87	21	(0,13)	(1,3)	(1,13)	(0,3)	(1,1)



Tabelle 7: 95%-Summenhäufigkeit (interpoliert) der Chlorkohlenwasserstoffe in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Meßstation: Essen-LIS

Monat	N	$\text{CHCl}_3$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	$\text{CCl}_4$	$\text{C}_2\text{HCl}_3$	$\text{C}_2\text{Cl}_4$
3/86	31	(0,60)	(6,7)	(1,2)	(6,5)	(13,9)
4/86	97	0,34	4,0	1,2	2,6	5,9
5/86	49	0,34	3,2	1,6	2,5	5,2
6/86	56	0,47	4,2	1,6	3,5	7,1
7/86	13	(0,42)	(5,1)	(1,8)	(2,9)	(3,9)
8/86	27	(0,73)	(5,7)	(3,3)	(6,5)	(13,0)
9/86	25	(0,29)	(4,2)	(1,7)	(6,4)	(5,1)
10/86	70	0,52	5,8	1,7	6,2	8,8
11/86	99	0,36	4,2	1,4	2,6	6,7
12/86	81	0,51	4,9	1,4	2,8	7,1
1/87	90	0,59	8,8	1,6	7,9	13,4
2/87	119	0,63	7,2	1,4	5,9	11,3
3/87	85	0,30	4,4	1,3	3,6	6,8
4/87	44	0,24	3,5	1,0	2,3	7,1
5/87	21	(0,17)	(1,8)	(1,7)	(0,7)	(3,2)

Tabelle 8: Jahresmittelwerte sowie 95%- und 50%-Summenhäufigkeit der Chlorkohlenwasserstoffe in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Meßzeitraum: April 1986 - März 1987, Meßstation: Essen-LIS

	Jahresmittelwert	95%-Summenhäufigkeit (interpoliert)	50%-Summenhäufigkeit
Trichlormethan	0,23	0,54	0,19
Tetrachlormethan	1,06	1,69	1,03
1,1,1-Trichlorethan	2,54	5,90	2,08
Trichlorethen	1,47	4,91	0,83
Tetrachlorethen	3,10	9,38	1,99

Die LIS-Berichte haben spezielle Themen aus den wissenschaftlichen Untersuchungen der LIS zum Gegenstand. Die in der Regel umfangreichen Texte sind nur in begrenzter Auflage vorrätig. Sie werden - soweit nicht vergriffen - Interessenten auf Anforderung kostenlos zur Verfügung gestellt. Alle LIS-Berichte - auch die vergriffenen - stehen Interessenten in zahlreichen Universitäts- und Hochschulbibliotheken zur Einsichtnahme und Ausleihe zur Verfügung.

Anforderungen sind zu richten an die



- Berichte-Nr. 1: (vergriffen) KRAUTSCHEID, S. und P. NEUTZ:  
LIDAR zur Fernüberwachung von Staubemissionen.  
- Nachweis der Kalibrierfähigkeit eines LIDAR-Systems - (1978).
- Berichte-Nr. 2: (vergriffen) BUCK, M.:  
Die Bedeutung unterschiedlicher Randbedingungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität (1978).
- Berichte-Nr. 3: (vergriffen) SCHEICH, G.:  
Entwicklung und Anwendung von Ausbreitungsmodellen und Luftüberwachungsprogramme in den USA (1979).
- Berichte-Nr. 4: (vergriffen) SPLITTGERBER, H. und K.H. WIETLAKE:  
Ermittlung der Luftschalldämmung von Bauelementen für Industriebauten am Bau (1979).
- Berichte-Nr. 5: (vergriffen) SPLITTGERBER, H.:  
Zur Problematik der Meßgrößen und Meßwerte bei Erschütterungsimmissionen (1979).
- Berichte-Nr. 6: (vergriffen) STRAUCH, H. und K.H. GOLDBERG:  
Ermittlung der Dämmwirkung von Dachentlüftern für Werkhallen im Einbaustand unter Berücksichtigung der baulichen Nebenwege (1979).
- Berichte-Nr. 7: (vergriffen) KRAUSE, G.M.H., B. PRINZ UND K. ADAMEK:  
Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Falschfarbenfotografie für die Aufdeckung und Dokumentation von Immissionswirkungen auf Pflanzen (1980).
- Berichte-Nr. 8: (vergriffen) WIETLAKE, K.H.:  
Erschütterungsminderung durch "Direktabfederung" von Schabotte-Schmiedehämmern (1980).
- Berichte-Nr. 9: (vergriffen) STRAUCH, H.:  
Methoden zur Aufstellung von Lärminderungsplänen (1980).
- Berichte-Nr. 10: (vergriffen) HILLEN, R.:  
Untersuchung zur flächenbezogenen Geräuschbelastungs-Kennzeichnung -Ziele, Methodik, Ergebnisse- (1980).
- Berichte-Nr. 11: (vergriffen) MANNS, H., H. GIES und W. STRAMPLAT:  
Erprobung des Staub-Immissionsmeßgerätes PH62I für die kontinuierliche Bestimmung der Schwebstoffkonzentration in Luft (1980).
- Berichte-Nr. 12: (vergriffen) GIEBEL, J.:  
Verhalten und Eigenschaften atmosphärischer Sperrschichten (1981).
- Berichte-Nr. 13: (vergriffen) BRÖKER, G., H. GLIWA und E. MEURISCH:  
Abscheidegrade von biologisch- und chemisch-aktiven Aggregaten zur Desodorierung osmogener Abluft von Tierkörperbeseitigungsanlagen (1981).

- Berichte-Nr. 14: BRANDT, C.J.:  
(vergriffen) Untersuchungen über Wirkungen von Fluorwasserstoff auf Lolium Multiflorum und andere Nutzpflanzen (1981).
- Berichte-Nr. 15: WELZEL, K. und H.D. WINKLER:  
(vergriffen) Emission und interner Kreislauf von Thallium bei einem Drehrohrofen mit Schwebegaswärmeaustauscher zur Herstellung von Portlandzementklinker unter Einsatz von Purpurerz als Eisenträger. - 1. Bericht - (1981).
- Berichte-Nr. 16: PRINZ, B. und E. KOCH:  
(vergriffen) Umweltpolitik und technologische Entwicklung in der VR China (1984).
- Berichte-Nr. 17: BRÖKER, G. und H. GLIWA:  
(vergriffen) Untersuchungen zu den Dioxin-Emissionen aus den kommunalen Hausmüllverbrennungsanlagen in Nordrhein-Westfalen (1982).
- Berichte-Nr. 18: BUCK, M., H. IXFELD und K. ELLERMANN:  
Die Entwicklung der Immissionsbelastung in den letzten 15 Jahren in der Rhein-Ruhr-Region (1982).
- Berichte-Nr. 19: PFEFFER, H.U.:  
(vergriffen) Das Telemetrische Echtzeit-Mehrkomponenten-Erfassungssystem TEMES zur Immissionsüberwachung in Nordrhein-Westfalen (1982).
- Berichte-Nr. 20: BACH, R.W.:  
(vergriffen) Über Schätzfunktionen zur Bestimmung hoher Quantile der Grundgesamtheit luftverunreinigender Schadstoffkonzentrationen aus Stichproben (1982).
- Berichte-Nr. 21: STRAUCH, H.:  
(vergriffen) Hinweise zur Anwendung flächenbezogener Schalleistungspegel (1982).
- Berichte-Nr. 22: SPLITTGERBER, H.:  
(vergriffen) Verfahren zur Auswertung von Erschütterungsmessungen und zur Beurteilung von Erschütterungsimmissionen (1982).
- Berichte-Nr. 23: KRAUSE, G.M.H.:  
(vergriffen) Immissionswirkungen auf Pflanzen - Forschungsschwerpunkte in den Vereinigten Staaten von Amerika. Bericht über eine Reise in die USA und die Teilnahme am 13. Air Pollution Workshop in Ithaca, N. Y., in der Zeit vom 02.05.-24.05.1981 (1982).
- Berichte-Nr. 24: KÜLSKE, S.:  
(vergriffen) Analyse der Periode sehr hoher lokaler Schadstoffbelastungen im Ruhrgebiet vom 15.01.1982 bis 20.01.1982 (1982).
- Berichte-Nr. 25: VAN HAUT, H. und G.H.M. KRAUSE:  
(vergriffen) Wirkungen von Fluorwasserstoff-Immissionen auf die Vegetation (1982).
- Berichte-Nr. 26: KOCH, E., V. THIELE, J. GIEBEL, H. STRAUCH und P. ALTENBECK:  
(vergriffen) Empfehlungen für die problemgerechte Erstellung von Immissionsschutzgutachten in Bauleitplanverfahren (1982).
- Berichte-Nr. 27: MANNS, H., H. GIES und G. NITZ:  
(vergriffen) Verbesserung der Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit von Messungen zur Ermittlung aromatischer Kohlenwasserstoffe in der Außenluft (1982).
- Berichte-Nr. 28: PRINZ, B., G.M.H. KRAUSE und H. STRATMANN:  
Vorläufiger Bericht der Landesanstalt für Immissionsschutz über Untersuchungen zur Aufklärung der Waldschäden in der Bundesrepublik Deutschland (1982).
- Berichte-Nr. 29: GIEBEL, J.:  
(vergriffen) Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen Sperrschichthöhen und Immissionsbelastung (1983).

- Berichte-Nr. 30: MANN, H. und H. GIES:  
Ergebnisse der Laborprüfung und Optimierung des meßtechnischen Teiles der Ozon-  
Meßplätze im Meßnetz LIMES-TEMES (1983).
- Berichte-Nr. 31: BEINE, H., R. SCHMIDT UND M. BUCK:  
(vergriffen) Ein Meßverfahren zur Bestimmung des Schwefelsäure- und Sulfatgehaltes in Luft  
(1983).
- Berichte-Nr. 32: BEIER, R. und P. BRUCKMANN:  
Messung und Analyse von Kohlenwasserstoff-Profilen im Rhein-Ruhrgebiet (1983).
- Berichte-Nr. 33: FRONZ, W.:  
(vergriffen) Ermittlung von Verkehrsreräusch-Immissionen  
- zum tageszeitlichen Verlauf des Geräuschpegels und des Verkehrsaufkommens an  
Bundes- und Sammelstraßen (1983).
- Berichte-Nr. 34: BRÖKER, G.:  
Zusammenfassende Darstellung der Emissionssituation in Nordrhein-Westfalen und  
der Bundesrepublik Deutschland für Stickstoffoxide (1983).
- Berichte-Nr. 35: PIORR, D. und R. HILLEN:  
Veränderung akustischer Kenngrößen infolge der nächtlichen Abschaltung von  
Lichtsignalanlagen (1983).
- Berichte-Nr. 36: BUCK, M., H. IXFELD und K. ELLERMANN:  
(vergriffen) Benzol-Immissionsmessungen im Lande Nordrhein-Westfalen (1983).
- Berichte-Nr. 37: BACH, R.-W. und H. STRATMANN:  
Untersuchungen zur Bestimmung der Aufnahme rate des IRMA-Gerätes bei verschiedenen  
Anströmverhältnissen (1983).
- Berichte-Nr. 38: WIETLAKE, K.H.:  
(vergriffen) Beurteilung und Minderung tieffrequenter Geräusche (1983).
- Berichte-Nr. 39: STRAUCH, H. und K. SCHWENGER:  
(vergriffen) Geräusche und Brachütterungen, verursacht durch elektrisch angetriebene  
Wärmepumpen (1983).
- Berichte-Nr. 40: BRÖKER, G. und B. SCHILLING:  
Schwermetallemissionen bei der Verbrennung kommunaler Klärschlämme (1983).
- Berichte-Nr. 41: HILLEN, R.:  
(vergriffen) Über Möglichkeiten zur Verbesserung der Qualität von Schießgeräuschmessungen im  
Immissionsbereich (1983).
- Berichte-Nr. 42: KLEIN, M.:  
(vergriffen) Untersuchung zur Schallausbreitung im Freien - Ziele, Physik der  
Schallausbreitung, Vorgehensweise, Ergebnisse - (1983).
- Berichte-Nr. 43: PFEFFER, H.-U., S. KÜLSKE und R. BEIER:  
(vergriffen) Jahresbericht 1981 über die Luftqualität an Rhein und Ruhr.  
Ergebnisse aus dem telemetrischen Immissionsmeßnetz TEMES in Nordrhein-Westfalen.  
(1984)
- Berichte-Nr. 44: BUCK, M., H. IXFELD und R. BEIER:  
Immissionsbelastung durch Fluor-Verbindungen in der Nachbarschaft der  
Aluminiumhütte LMG in Essen. (1984).
- Berichte-Nr. 45: STRAUCH, H. und R. HILLEN:  
(vergriffen) Geräuschimmissionen in Großstädten; Flächenbezogene Kennzeichnung dieser  
Geräuschimmissionen (1984).
- Berichte-Nr. 46: BUCK, M. und P. BRUCKMANN:  
(vergriffen) Air quality surveillance in the Federal Republic of Germany (1984).

- Berichte-Nr. 47: BEIER, R.:  
Kohlenwasserstoffbelastung in Ahlen - eine statistische Analyse -. (1984)
- Berichte-Nr. 48: SCHADE, H.:  
(vergriffen) Prognose der Schadstoffemissionen aus Verbrennungsanlagen im Belastungsgebiet  
Rheinschiene-Süd für die Jahre 1985 und 1990. (1984)
- Berichte-Nr. 49: STRATMANN, H.:  
Wirkungen von Luftverunreinigungen auf die Vegetation.  
Bewertung der Luftanalyse auf der Grundlage weiterentwickelter Dosis-  
Wirkungsbeziehungen für Schwefeldioxid und Ozon zur Ursachenaufklärung der  
neuartigen Waldschäden. (1984)
- Berichte-Nr. 50: GOLDBERG, K.H.:  
(vergriffen) Untersuchungen zu Schießlärminderungen, dargestellt an Fallbeispielen. (1984)
- Berichte-Nr. 51: HERPERTZ, E., J. ASSMANN, D. KRANE, E. HARTMANN, B. STECK, E. BREWIG und  
(vergriffen) J. KROCHMANN:  
Messen und Beurteilen von Lichtimmissionen (1984).
- Berichte-Nr. 52: Pfeffer, H.-U.:  
(vergriffen) Qualitätssicherung in automatischen Immissionsmeßnetzen.  
Teil 3: Ringversuche der staatlichen Immissions- Meß- und Erhebungsstellen in der  
Bundesrepublik Deutschland (STIMES).  
Ergebnisse für die Komponenten SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> und CO. (1984).
- Berichte-Nr. 53: BEIER, R.:  
(vergriffen) Zur Planung und Auswertung von Immissionsmessungen gemäß TA-Luft 1983. (1985).
- Berichte-Nr. 54: BRÖKER, G. und H. GLIWA:  
Polychlorierte Dibenzo-Dioxine und Furane in den Filterstäuben und Schlacken der  
zwölf Hausmüllverbrennungsanlagen in Nordrhein-Westfalen sowie einiger  
Sondermüllverbrennungsanlagen. (1985).
- Berichte-Nr. 55: KÜLSKE, S., J. GIEBEL, H.-U. PFEFFER und R. BEIER:  
ANALYSE der Smoglage vom 16. bis 21. Januar 1985 im Rhein-Ruhr-Gebiet.  
Teil 1: Text- und Bildband. (1985).  
Teil 2: Meßergebnisse. (1985).
- Berichte-Nr. 56: SPLITTGERBER, H., M. KLEIN und P. NEUTZ:  
Untersuchungen zur Ermittlung der Wahrnehmungsschwelle bei Einwirkung von  
Erschütterungen auf den Menschen - Beschreibung der Versuchsanlage - (1985).
- Berichte-Nr. 57: PRINZ, B., J. HRADEZKY, H.-U. PFEFFER, H.W. ZÖTTL und H.-K. LICHTENTHALER:  
(vergriffen) Forschungsergebnisse zur Problematik der neuartigen Waldschäden. (1985).
- Berichte-Nr. 58: GIEBEL, J. und W. STRAMPLAT:  
Untersuchung über die Eignung des Korrelationspektrometers Cospec V zur  
Bestimmung des Transportes von Schwefeldioxid bzw. Stickstoffdioxid. (1986).
- Berichte-Nr. 59: PRINZ, B., D. SCHWELA, E. KOCH, S. GANSER und T. EIKMANN:  
(vergriffen) Untersuchungen zum Einfluß von Luftverunreinigungen auf die Häufigkeit von  
Pseudokrupperkrankungen im Stadtgebiet Essen. (1986).
- Berichte-Nr. 60: MANNS, H. und H. GIES:  
Ergebnis der Erprobung des automatischen Ozon-Meßgerätes Dasibi, Typ 1008 AH  
(1986).
- Berichte-Nr. 61: SPLITTGERBER, H.:  
(vergriffen) Messung und Beurteilung von Erschütterungsmissionen - Vergleich verschiedener  
Verfahren - (1986).
- Berichte-Nr. 62: BUCK, M. und P. KIRSCHMER:  
(vergriffen) Immissionsmessungen polychlorierter Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzofurane in  
Nordrhein-Westfalen. (1986).
- Berichte-Nr. 62: BUCK, M. und P. KIRSCHMER:  
Measurements of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Outdoor  
Air. (Übersetzung des 1986 erschienenen LIS-Berichtes Nr. 62).  
(1987).

- Berichte-Nr. 63: GIEBEL, J.:  
Untersuchung über die praktische Anwendung eines numerischen Ausbreitungsmodells (K-Modell) für die Praxis der Immissions-Simulation. (1986)
- Berichte-Nr. 64: WINKLER, H.D.:  
(vergriffen) Thalliumemissionen bei der Zementherstellung - Ursachen und Minderungsmaßnahmen - (1986).
- Berichte-Nr. 65: WIETLAKE, K.H.:  
(vergriffen) Erschütterungseinwirkung durch Exzenter-Schmiedepressen und ihre Minderung durch Direktabfederung. (1986)
- Berichte-Nr. 66: Viertes Symposium über die Technik der Kernreaktorfernüberwachungssysteme am 8. und 9.10.1986 in der LIS, Essen. (1986).
- Berichte-Nr. 67: ASSMANN, H.:  
(vergriffen) Hinweise zur Prognose von Geräuschemissionen im Rahmen von Genehmigungsverfahren nach dem Bundes-Immissionsschutzgesetz. (1986)
- Berichte-Nr. 68: MANNS, H. und H. GIES:  
(vergriffen) Erprobung des Schwabstaubmeßgerätes FH 62 I 3 m<sup>3</sup>/h für die automatisierte Immissionsmessung. (1986)
- Berichte-Nr. 69: BEINE, H.:  
Phosphorsäureester und verwandte Verbindungen - Umweltrelevanz und luftanalytische Bestimmung. (1987)
- Berichte-Nr. 70: BUCK, M. und H.-U. PFEFFER:  
Air quality surveillance in the state North-Rhine-Westphalia (Federal Republic of Germany). (1987)
- Berichte-Nr. 71: WEFERS, H. und H. KATZER:  
Zusammenstellung von zusätzlichen sicherheitstechnischen Anforderungen an Anlagen zur Lagerung von druckverflüssigtem Ammoniak in Kraftwerken. (1987)
- Berichte-Nr. 72: BEIER, R., J. KOHLERT und M. BUCK:  
(vergriffen) Entwicklung der Immissionsbelastung in der Umgebung der Aluminiumhütte im Essener Norden in den Jahren 1984-1986. (1987)
- Berichte-Nr. 73: SCHADE, H.:  
(vergriffen) Erstellung eines Emissionskatasters und einer Emissionsprognose für Feuerungsanlagen im Sektor Haushalte und Kleinverbraucher des Belastungsgebietes Ruhrgebiet Ost. (1987)
- Berichte-Nr. 74: BEIER, R. und M. BUCK:  
Möglichkeit und Grenzen der Nutzung von Luftqualitätsdaten aus diskontinuierlichen Messungen gemäß TA-Luft. (1988)
- Berichte-Nr. 75: KOCH, E. und P. ALTENBECK:  
Prinzipien des prophylaktischen Immissionsschutzes. (1988)
- Berichte-Nr. 76: J. GIEBEL:  
Eine vereinfachte Methode zur Immissionsimulation. (1988)
- Berichte-Nr. 77: KÜLSKE, S., R. BEIER und H.-U. PFEFFER:  
Die Smoglage vom 14. bis 22. Januar 1987 in Nordrhein-Westfalen und ihre Ursachen. (1988)

- Berichte-Nr. 78: Geueke, K.-J. und H. Niesenhaus:  
Bestimmung von Benzol in Abgasen. (1988)
- Berichte-Nr. 79: Wietlake, K.-H.:  
Geräuschminderung durch Teilkapselung von Schmiedehämmern. (1988).
- Berichte-Nr. 80: Krause, G.H.M. und B. Prinz:  
Experimentelle Untersuchungen der LIS zur Aufklärung möglicher Ursachen der  
neuartigen Waldschäden. (1988)  
(In Vorbereitung)
- Berichte-Nr. 81: Goldberg, K.H.:  
Untersuchungen zur Geräuschemission und -ausbreitung von Schußsignalen bei  
Klein-kaliberschießständen. (1988).
- Berichte-Nr. 82: Buck, M. und K. Ellermann:  
Die Immissionsbelastung durch Benzol in Nordrhein-Westfalen. (1988).
- Berichte-Nr. 83: Wefers, H., S. Delling und T. Schulz:  
Hinweise zur Erstellung und Prüfung von betrieblichen Alarm- und Gefahren-  
abwehrplänen nach der Störfall-Verordnung. (1988).
- Berichte-Nr.84: Wefers, H., T. Schulz und R. John:  
Hinweise und Suchstrategien zu den Stoffen der Störfall-Verordnung.(1988).
- Berichte-Nr. 85: Krause, G.H.M.:  
Untersuchungen zum Vegetationszustand im Umgebungsbereich der nordrhein-  
westfälischen Aluminiumhütten mit Hilfe der Falschfarbenfotografie. (1988).
- Berichte-Nr. 86: Katzer, H. und R. John:  
Einsatz von Ammoniakwasser in katalytischen DeNO<sub>x</sub>-Anlagen - Ergebnisse an ei-  
ner Versuchsanlage -. (1989).