

### 5.1.3 Bestimmung von Stickstoffoxiden

#### 5.1.3.1 Einführung

Stickstoffoxide  $\text{NO}_x$  (Stickstoffmonoxid  $\text{NO}$  und Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$ ) haben die Eigenschaft mit Wasser zu salpetrige Säure zu reagieren:



Stickstoffoxide  $\text{NO}_x$  entstehen in der chemischen Industrie und bei Verbrennungsprozessen mit hohen Temperaturen zum einen durch die Umwandlung des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffs und zum anderen durch die Oxidation des Stickstoffs, welcher der Verbrennung über die Luft zugeführt wird. Bei diesem Vorgang wird in erster Linie Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ) freigesetzt, das in der Atmosphäre zu Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) oxidiert wird. Stickstoffoxide greifen die Schleimhäute der Atmungsorgane an und begünstigen Atemwegserkrankungen. Akute Vergiftungserscheinungen durch Stickstoffoxide treten erst bei sehr hohen Konzentrationen auf. Daher wurden Stickstoffoxide in Rauch- und Abgasen lange Zeit als unbedenklich eingestuft. Auf Pflanzen können gasförmige Stickstoffoxide sogar eine düngende Wirkung haben. Stickstoffdioxid kann Salpetersäure bilden, die ähnlich der Schwefelsäure eine der wesentlichen Ursachen des "sauren Regens" darstellt.

Stickstoffoxide sind Ausgangsstoffe für die Bildung von Photooxidantien. Damit tragen sie in der Atmosphäre auch zur Ausbildung des photochemischen Smogs ("Los Angeles Smog") bei. Diese Photooxidantien sind Schadstoffe, die sich erst unter dem Einfluß von Sonnenenergie aus anderen Stoffen bilden. Ihr bekanntester Vertreter ist das Ozon.

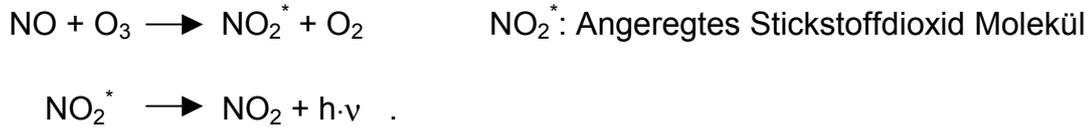
Durch die Großfeuerungsanlagen-Verordnung bzw. die dadurch veranlaßten Maßnahmen zur Stickstoffoxid-Umwandlung wurde die Stickstoffoxid-Emission deutlich reduziert. Auch die Industrie trug durch Umstellungen ihrer Anlagen zur Minderung des Schadstoffausstoßes bei. Durch entsprechende Abgasminderungstechniken (Dreiwegekatalysator, die Bildung von  $\text{NO}$  ist endotherm) in PKWs mit Otto-Motoren wird der Stickstoffoxid-Anteil im Abgas des einzelnen Fahrzeugs um über 90 % gesenkt. Durch die Einführung von wenig Schadstoff emittierende PKWs seit Ende der 80er Jahre konnte trotz wachsenden Verkehrsaufkommens ein weiterer Anstieg der Stickstoffoxid-Emissionen durch den Straßenverkehr vermieden werden.

Der Verein Deutscher Ingenieure (VDI) legte in der VDI-Richtlinie 2310 folgende Mittelwerte für Stickstoffoxide für die Maximale Immissions-Konzentration (MIK-Wert) fest: Stickstoffmonoxid: über 0,5 Stunden  $1,0 \text{ mg/m}^3$  und  
über 24 Stunden  $0,5 \text{ mg/m}^3$  bzw.  
Stickstoffdioxid : über 0,5 Stunden  $0,2 \text{ mg/m}^3$  und  
über 24 Stunden  $0,1 \text{ mg/m}^3$  (Durchschnittswerte).

Die Maximale Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert) für  $\text{NO}_2$  beträgt derzeit  $9 \text{ mg/m}^3$ .

### 5.1.3.2 Bekannte Analysen-Methoden

Stickstoffmonoxid wird in der Regel kontinuierlich mit einem **Chemolumineszenz-Analysator** gemessen, der auf der Chemolumineszenz-Reaktion von NO mit Ozon basiert, der im Überschuß vorliegen muß:



Dabei wird Ozon der Probeluft zugemischt und durch eine Licht-Reaktionskammer (light-tight reaction chamber) gepumpt, die sich vor einem sensitiven Photomultiplier befindet. Einige gebildete NO<sub>2</sub>-Moleküle liegen in einem elektronisch angeregten Zustand vor. Diese angeregten Stickstoffdioxid Moleküle gelangen wieder in den Grundzustand, indem sie mit anderen Gasmolekülen kollidieren oder Licht im roten bis infraroten Spektralbereich emittieren. Bei konstanten Druckgegebenheiten ist die Lichtintensität proportional des NO-Mischungsverhältnisses in der Luft. Diese Methode kann variiert werden, um die gesamte Stoffmengenkonzentration an Stickoxiden ( $n_{\text{NO}_x} = n_{\text{NO}_2} + n_{\text{NO}}$ ) zu bestimmen. Hierbei wird Stickstoffdioxid zu Stickstoffmonoxid reduziert, indem die Luft durch einen thermischen oder katalytischen Konverter gepumpt wird [80,81].

Da Stickstoffmonoxid in Wasser schlecht, Stickstoffdioxid aber recht gut löslich ist, kommen absorptive Waschverfahren zur NO<sub>x</sub>-Bestimmung nicht in Frage, es sei denn, das gesamte NO wird zunächst zu NO<sub>2</sub> oxidiert.

Bei dem **Saltzman-Verfahren** wird Stickstoffdioxid durch eine Reaktionslösung geleitet, die das NO<sub>2</sub> zu einem roten Azofarbstoff, dem 1-(N-Aminoethyl)-amino-4-naphthyl-azobenzol-p-sulfonsäure, umsetzt [82,83]. Die quantitative Bestimmung erfolgt danach durch photometrische Messung des gebildeten roten Farbstoffes. Um den Gesamtgehalt der Stickstoffoxide zu ermitteln, wird das Stickstoffmonoxid z. B. durch eine vorgeschaltete Oxidationssäule aus Kaliumhydrogensulfat und Bleidioxid zu Stickstoffdioxid oxidiert und anschließend das Gesamt-Stickstoffdioxid bestimmt.



Stickstoffdioxid in der Umgebungsluft kann auch durch die kontinuierliche Absorption in einer gepufferten Kaliumiodid-Lösung ermittelt werden: durch NO<sub>2</sub> bildet sich molekulares Iod aus Kaliumiodid, das in einer geeigneten elektrochemischen Zelle kontinuierlich coulometrisch gemessen wird. Andere oxidierende Verbindungen, wie z. B. Ozon, Peroxyacetylnitrat (PAN), und reduzierende Verbindungen, wie z. B. Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff, verursachen Interferenzen und müssen aus der Gasprobe entfernt werden.

Ein anderes Verfahren für die Bestimmung von Stickstoffdioxid verwendet eine Triethanolamin-Absorptionslösung. Nach dem Anreicherungs-schritt wird die Lösung mit Hilfe eines Ionenchromatographen auf Nitrat-Ionen und Nitrit-Ionen untersucht. Die Bestimmung der gesamten Stickstoffoxide erfolgt durch die Oxidation des Stickstoffmonoxids z. B. mittels UV-Bestrahlung.

Als Absorptionslösung kann für die Bestimmung von Stickstoffoxiden auch eine schwefelsaure Wasserstoffperoxid-Lösung verwendet werden. In dieser Lösung werden Stickstoffoxide quantitativ zu Salpetersäure oxidiert [84]. Diese Methode erfaßt alle Stickstoffoxide mit Ausnahme des Distickstoffmonoxids ( $N_2O$ ). Durch anschließende Umsetzung mit Natriumsalicylat in konzentriert schwefelsaurem Medium entsteht Nitrosalicylsäure. Nach Zusatz von Natriumhydroxid-Seignettesalz-Lösung bildet sich das gelbe Anion der Nitrosalicylsäure, dessen Stoffmengen-konzentration photometrisch bestimmt wird.

Anmerkung: Seignettesalz wird auch als Kaliumnatriumtartrat-4-hydrat bezeichnet und hat die Summenformel  $NaK(C_4H_4O_6) \cdot 4 H_2O$

S. Motomizu verwendet eine wäßrige Lösung, um darin Stickstoffdioxid zu absorbieren [105]:

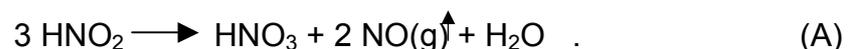


Diese wäßrige Lösung wird in einem Fließ-Injektions-Analysesystem im Mikromaßstab durch eine Cd/Cu Reduktionssäule geleitet um das gebildete Nitrat zu Nitrit zu reduzieren. Anschließend bildet sich aus dem Nitrit mittels einer Diazotierung und Kupplung ein roter Azofarbstoff, der spektrophotometrisch gemessen wird.

### 5.1.3.3 Prinzip der Chromatomembran-Methode

#### 1. Erzeugung eines Stickstoffoxid-haltigen Gasgemisches:

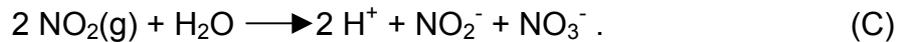
Für die Erzeugung des Stickstoffoxid-haltigen Gasgemisches wurde wie für die Herstellung des Schwefeldioxid-haltigen Gasgemisches Umgebungsluft gereinigt, indem sie durch einen mit Aktivkohle gefüllten Schlauch geleitet wurde. Anschließend wurde sie über eine Natriumnitrit-Lösung gepumpt, die sich in einer 50-ml-Steilhalsflasche befand (siehe Abb. 5-9 auf Seite 75). Die Natriumnitrit-Lösung wurde mit einem Phthalat-Puffer auf einen konstanten pH-Wert von etwa 5 stabilisiert. Die Lösung wurde nicht noch stärker angesäuert, da lediglich Spuren an Stickstoffoxiden erzeugt werden sollten. Erwartet wurde folgende Reaktion:



Stickstoffmonoxid sollte durch den Luftsauerstoff weitgehend oxidiert werden:



Stickstoffmonoxid ist in wäßrigen Lösungen schlecht löslich, Stickstoffdioxid wird dagegen von wäßrigen Lösungen absorbiert und ergibt bei einer ionenchromatographische Auswertung einen Nitrit- und Nitrat-Peak:



Vorversuche zeigten, daß zumindest im hier gewünschten Spurenbereich solche Erwartungen nicht zutreffen können:

- Bei der Verwendung von Tridestilliertem Wasser als Absorptionslösung erhielt man bei der ionenchromatographischen Auswertung lediglich einen Nitrit-Peak.
- Bei der Verwendung von  $\text{NO}_2$ -haltigem-Standardgas und Tridestilliertem Wasser als Absorptionslösung in der CM-Zelle erhielt man bei der ionenchromatographischen Auswertung dagegen sowohl einen Nitrit- als auch einen Nitrat-Peak [85].

Anmerkung: Aus Kostengründen wurde nicht mit einem  $\text{NO}_2$ -haltigem-Standardgas gearbeitet.

Anstelle der Reaktion (A) fand wahrscheinlich folgende Reaktion statt:



Es wird also hauptsächlich  $\text{HNO}_2$  in die Gasphase abgegeben, da die trimolekulare Reaktion (A) wegen der nur vorhandenen Spuren statistisch unwahrscheinlich ist. Dementsprechend handelt es sich also um ein  $\text{HNO}_2$ -haltiges Gasgemisch.

Anmerkung: Während des gesamten Meßtages wurde fortdauernd Umgebungsluft durch den Schlauch mit der Aktivkohle und über die Natriumnitrit-Lösung gepumpt, wobei ein geringer aber konstanter  $\text{HNO}_2$  Gehalt in die Gasphase gelangte. Die Gleichgewichte konnten sich während der kurzen Kontaktzeiten nicht einstellen.

## 2. Quantitative Bestimmung

Als Absorptionseinheit wurde die "3-Loch"-CM-Zelle verwendet (Aufbau siehe Abschnitt 4.5.2 auf Seite 27), die mit Wasserstoffperoxid-Lösung ( $w = 0,1 \%$ ) gefüllt wurde. Mit salpetriger Säure reagierte diese Absorptionslösung auf folgende Weise:



Die Absorptionslösung aus der "3-Loch"-CM-Zelle wurde durch einen IC mit einer Anionensäule und einem Leitfähigkeitsdetektor geleitet. Im Falle, daß sich andere Gase in der Absorptionslösung lösen, kann die Nitrat-Konzentration anhand der Retentionszeit eindeutig identifiziert werden und so auf die  $\text{HNO}_2$ -Konzentration bezogen werden.

Der Aufbau für die Bestimmung von salpetriger Lösung ist identisch mit dem für die Bestimmung von Schwefeldioxid und ist in Abb. 5-10 auf Seite 76 dargestellt.

#### 5.1.3.4 Versuchsdurchführung

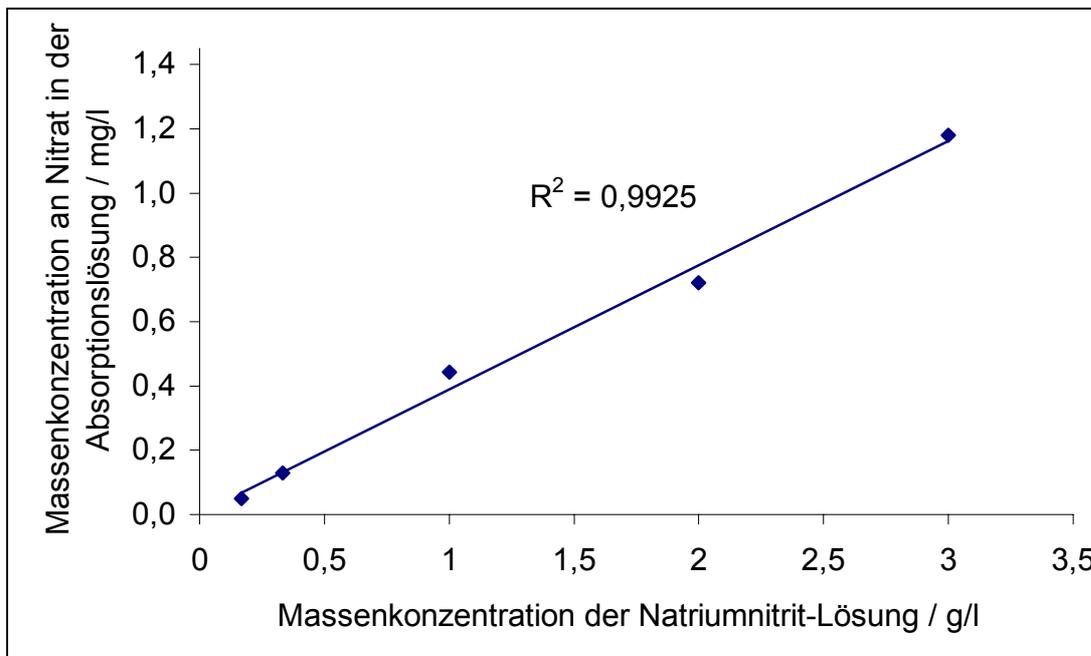
Die Beschreibung des Versuchsablaufes erfolgt auf die gleiche Weise wie im Abschnitt 5.1.2.4 auf Seite 77 für die Bestimmung von Schwefeldioxid dargestellt wurde.

#### 5.1.3.5 Ergebnis und Auswertung

Die Meßwerte in Form der Massenkonzentration an Nitrat-Ionen in der Absorptionslösung nach der Gas-Flüssig-Extraktion wurden unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen. Dabei wurde untersucht, inwieweit die Konzentration und der pH-Wert der Natriumnitrit-Lösung für die Herstellung des  $\text{HNO}_2$ -haltigen Gasgemisches einen Einfluß auf die  $\text{HNO}_2$ -Konzentration im Gasraum ausübt. Außerdem wurde untersucht, wie sich die Meßwerte bei der Variation der Gasflußrate und der Anreicherungszeit verhalten. Anschließend wurde das Absorptionsverhalten von einer Wasserstoffperoxid-Lösung und einer TEA-Lösung verglichen.

##### 1. Variation der Konzentration der Natriumnitrit-Lösung für die Erzeugung des $\text{HNO}_2$ -haltigen Gasgemisches

Die gereinigte Umgebungsluft wurde mit einer Flußrate von  $\dot{V} = 20 \text{ ml/min}$  über eine Natriumnitrit-Lösung ( $\text{pH} = 5,0$ ) gepumpt. Im Anschluß wurde das erzeugte Gasgemisch durch die mit Wasserstoffperoxid-Lösung ( $w = 0,1\%$ ) gefüllte CM-Zelle geleitet. Die Anreicherungszeit betrug 4 min. Die Massenkonzentration der Natriumnitrit-Lösung wurde in diesem Versuchsteil variiert.



**Abb. 5-15.** Abhängigkeit der Nitrat-Massenkonzentration in der Absorptionslösung von der Massenkonzentration der Natriumnitrit-Lösung (zur Herstellung des  $\text{HNO}_2$ -haltigen Gasgemisches).

Die Abb. 5-15 zeigt, daß eine Erhöhung der Konzentration des Natriumnitrits in der Lösung eine Erhöhung der Konzentration an  $\text{HNO}_2$  in dem Gasraum über der Lösung und dadurch eine Vergrößerung der Nitrat-Konzentration in der Absorptionslösung zur Folge hat.

Die Stoffmenge der salpetrigen Säure in dem hergestellten Gasgemisch, bezogen auf 1 l Gas, wird wie folgt berechnet:

- Die absolute Nitrat-Massenkonzentration in der Absorptionslösung, die sich in der Probeschleife befand, wird aus der gemessenen berechnet.
- Aus der Nitrat-Massenkonzentration wird die Stoffmenge an Nitrat berechnet, die der Stoffmenge der salpetrigen Säure im Gasgemisch entspricht. Diese kann auf ein Gasvolumen von 1 l bezogen werden.

Der Meßbereich lag zwischen 10 und 240 nmol/l  $\text{HNO}_2$  im Gas.

Der Verlauf der Geraden läßt sich mit Hilfe des Massenwirkungs-Gesetzes erklären. Die Dissoziationskonstante  $K_D$  einer Reaktion  $\text{KA} \rightarrow \text{K}^+ + \text{A}^-$  wird durch den folgenden Zusammenhang ermittelt:

$$K_D = \frac{c_{\text{K}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{KA}}} \quad (73)$$

Die Dissoziationskonstante auf die Reaktionsgleichungen im Abschnitt 5.1.3.3 auf Seite 87 (Herstellung des  $\text{HNO}_2$ -haltigen Gasgemisches) angewendet, ergibt:

$$K_D = \frac{c_{\text{HNO}_2}}{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{NO}_2^-}} \quad (74)$$

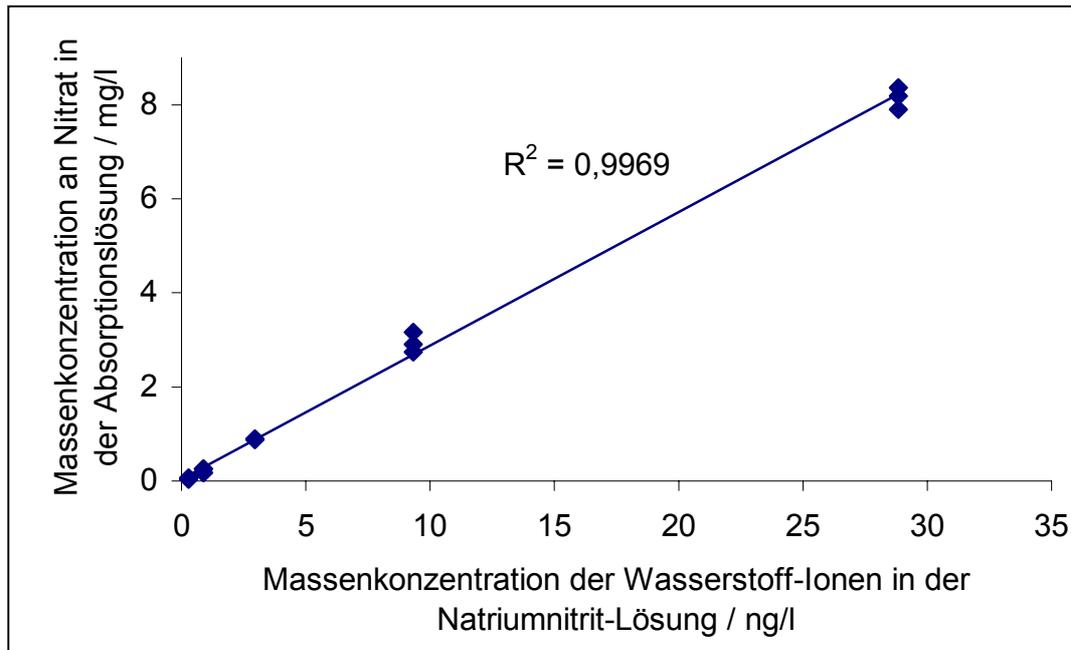
Wird diese Gleichung nach der Stoffmengenkonzentration der  $\text{HNO}_2$  aufgelöst:

$$c_{\text{HNO}_2} = K_D \cdot c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{NO}_2^-} \quad (75)$$

so wird festgestellt, daß die Stoffmengenkonzentration der  $\text{HNO}_2$  proportional der Nitrit-Stoffmengenkonzentration ist, solange die Stoffmengenkonzentration der Wasserstoffionen konstant blieb (z.B. Phthalat-Puffer, pH = 5). Wird nun die Konzentration an Nitrit erhöht, so erhöht sich auch die Konzentration an  $\text{HNO}_2$  sowohl in der Lösung als auch in der Gasphase (siehe Henry'sche Gesetz im Abschnitt 5.1.2.5 auf Seite 82).

## 2. Variation des pH-Wertes der Natriumnitrit-Lösung für die Erzeugung des HNO<sub>2</sub>-haltigen Gasgemisches

Die gereinigte Umgebungsluft wurde mit einer Flußrate von  $\dot{V} = 20$  ml/min über eine Natriumnitrit-Lösung ( $c = 0,5$  g/l) gepumpt. Im Anschluß wurde das erzeugte Gasgemisch durch die mit Wasserstoffperoxid-Lösung ( $w = 0,1\%$ ) gefüllte CM-Zelle geleitet. Die Anreicherungszeit betrug 4 min. Dies wurde bei unterschiedlichen pH-Werten der Natriumnitrit-Lösung durchgeführt.

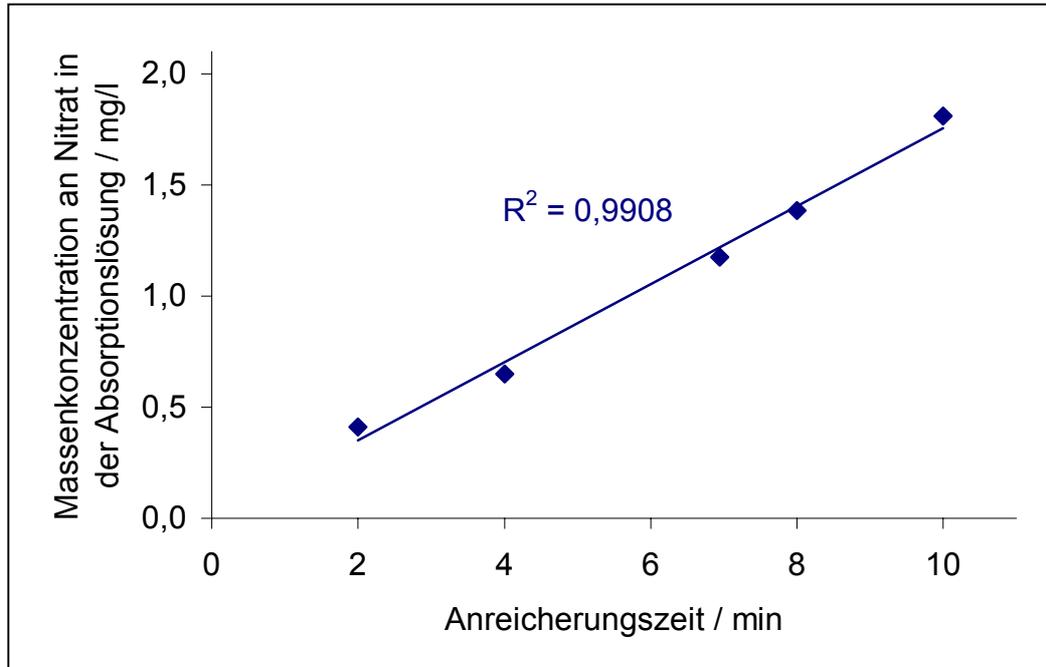


**Abb. 5-16.** Abhängigkeit der Massenkonzentration an Nitrat in der Absorptionslösung von der Massenkonzentration der Wasserstoff-Ionen der Natriumnitrit-Lösung (zur Herstellung des HNO<sub>2</sub>-haltigen Gas-gemisches).

Die Abb. 5-16 zeigt, daß eine Erhöhung der Wasserstoffionen-Konzentration in der Natriumnitrit-Lösung eine Erhöhung der Konzentration an HNO<sub>2</sub> in dem Gasraum über der Lösung und dadurch ein Ansteigen der Nitrat-Konzentration in der Absorptionslösung zur Folge hat. Der Kurvenverlauf kann wie folgt erklärt werden: Aus der Gleichung (75) auf Seite 90 geht hervor, daß die Stoffmengenkonzentration der HNO<sub>2</sub> proportional der Stoffmengenkonzentration der Wasserstoffionen ist. Wird nun die Konzentration an Wasserstoffionen erhöht, so erhöht sich auch die Konzentration an HNO<sub>2</sub> sowohl in der Lösung als auch in der Gasphase (siehe Henry'sche Gesetz im Abschnitt 5.1.2.5 auf Seite 82).

### 3. Variation der Anreicherungszeit

Die gereinigte Umgebungsluft wurde mit einer Flußrate von  $\dot{V} = 28 \text{ ml/min}$  über eine Natriumnitrit-Lösung ( $c = 0,5 \text{ g/l}$ , pH-Wert = 5,5) geleitet. Dies wurde bei unterschiedlichen Anreicherungszeiten durchgeführt. Als Absorptionslösung wurde eine Wasserstoffperoxid-Lösung ( $w = 0,1 \%$ ) verwendet.

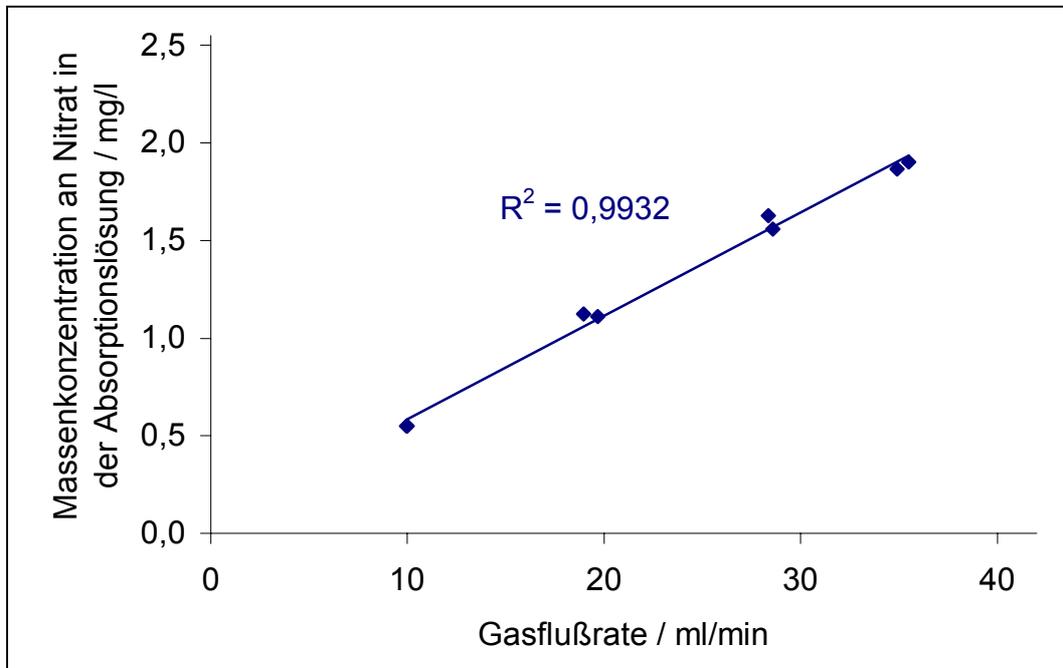


**Abb. 5-17.** Abhängigkeit der Nitrat-Massenkonzentration in der Absorptionslösung von der Anreicherungszeit des  $\text{HNO}_2$ -haltigen Gasgemisches.

Die Meßwerte in der Abb. 5-17 zeigen eine lineare Abhängigkeit zwischen der Nitrat-Massenkonzentration in der Absorptionslösung nach der Gas-Flüssig-Extraktion und der Anreicherungszeit.

#### 4. Variation der Gasflußrate

Die gereinigte Umgebungsluft wurde über eine Natriumnitrit-Lösung ( $c = 0,5 \text{ g/l}$ , pH-Wert = 5,5) geleitet. Die Anreicherungszeit betrug 8 min. Dies wurde bei unterschiedlichen Gasflußraten durchgeführt. Als Absorptionslösung wurde eine Wasserstoffperoxid-Lösung ( $w = 0,1 \%$ ) verwendet.



**Abb. 5-18.** Abhängigkeit der Nitrat-Massenkonzentration in der Absorptionslösung von der Flußrate des  $\text{HNO}_2$ -haltigen Gasgemisches.

Wie bei der Variation der Anreicherungszeit liegt auch bei der Variation der Gasflußrate eine lineare Abhängigkeit zu der Nitrat-Massenkonzentration in der Absorptionslösung nach der Gas-Flüssig-Extraktion vor.

#### 5. Bestimmung der Effektivität der Absorptionslösungen

Die Ermittlung der Wiederfindungsrate erfolgte, wie in Abschnitt 4.2.4.1 auf der Seite 46 dargestellt, mit zwei hintereinander geschalteten CM-Zellen (siehe Abb. 5-19). Das  $\text{HNO}_2$ -Gasgemisch wurde jedoch statt durch zwei "4-Loch"-CM-Zellen, durch zwei "3-Loch"-CM-Zellen geleitet. Im Anschluß wurden die Absorptionslösung aus der ersten und zweiten CM-Zelle gemessen.



In Gleichung (41) eingesetzt, erhält man folgende Wiederfindungsrate R:

$$R = \frac{A_2 \cdot (A_2 - A_3)}{(A_1 \cdot A_2)} \cdot 100 \% = \frac{9,53 \cdot (9,53 - 3,3)}{(7,50 \cdot 9,53)} \cdot 100 \%$$

$$R = 83,1\%$$

Bei der Berechnung wurde eine Wiederfindungsrate von **R = 83 %** ermittelt. Aus folgenden Gründen kann eine Gaskomponente durch Anreicherungsverfahren nicht vollständig aus dem Probegas in das Absorptionsmittel absorbiert werden:

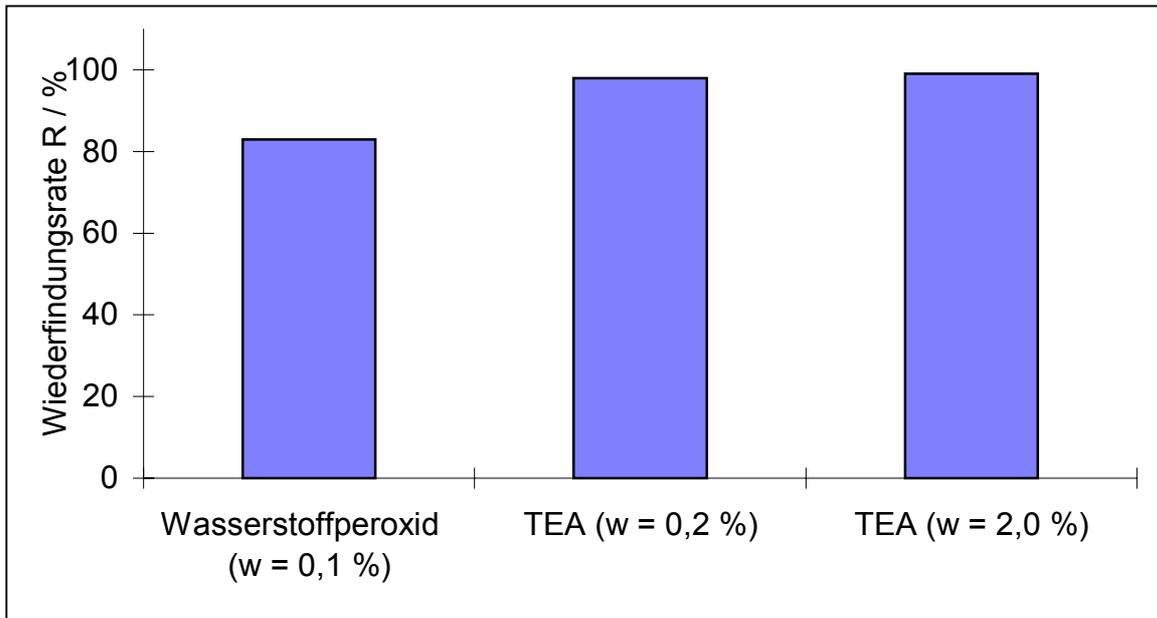
- die Kontaktzeit zwischen dem Probegas und dem Absorptionsmittel ist nicht ausreichend lang,
- die Kapazität des Absorptionsmittels ist zu klein.

Die unvollständige Extraktion von 83 % liegt bei dieser CM-Methode nicht an einem zu geringen Volumen des Absorptionsmittels in der CM-Zelle, das eine Sättigung der Gaskomponenten zur Folge hat. Dies zeigt die Variation der Anreicherungszeit (siehe Abb. 5-17 auf Seite 92), bei der eine höhere Konzentration der salpetrigen Säure in der Absorptionslösung nachgewiesen wurde. Vielmehr liegt es an der unzureichend langen Kontaktzeit zwischen dem Probegas und der Absorptionslösung. Aus diesem Grund wurde eine andere Absorptionslösung getestet.

## 6. Variation der Absorptionslösung in der CM-Zelle

Die gereinigte Umgebungsluft wurde mit einer Gasflußrate von  $\dot{V} = 30 \text{ ml/min}$  über eine Natriumnitrit-Lösung ( $c = 0,5 \text{ g/l}$ , pH-Wert = 5,0) geleitet. Die Anreicherungszeit betrug 2 min. Dies wurde bei unterschiedlichen Absorptionslösungen durchgeführt. Im Anschluß berechnete man die jeweilige Wiederfindungsrate. Als Absorptionslösungen wurden Wasserstoffperoxid-Lösung ( $w = 0,1\%$ ) und Triethanolamin(TEA)-Lösungen ( $w = 0,2\%$  und  $2\%$ ) eingesetzt.

Anmerkung: Die TEA-Lösungen konnten mit dem im Abschnitt 3.3.1 auf der Seite 28 dargestellten Ionenchromatographen nicht vermessen werden, da TEA an der gleichen Stelle wie Nitrat einen Peak erzeugt. Die Messungen wurden mit einem Ionenchromatographen mit chemischer Unterdrückung (Supressorsäule) von der Arbeitsgruppe von Prof. L.N. Moskvina an der St. Petersburger Universität durchgeführt [86].



**Abb. 5-19.** Bestimmung der Wiederfindungsrate in der Wasserstoffperoxid-Lösung und in den TEA-Lösungen [86].

Bereits die niedriger konzentrierte TEA-Lösung ( $w = 0,2 \%$ ) ist in der Lage, das  $\text{HNO}_2$  quantitativ aufzunehmen.

## 7. Schlußbetrachtung

Die erzielten Meßwerte zeigen, daß durch die Änderung der Natriumnitrit-Konzentration und der Wasserstoffionen-Konzentration in der Lösung zur Herstellung des Gasgemisches die  $\text{HNO}_2$ -Konzentration im Bereich von  $6,9 \text{ nmol/l}$  bis  $1,7 \text{ } \mu\text{mol/l}$  variiert werden kann.

Die Ergebnisse, die bei der Variation der Anreicherungszeit  $t$  und der Gasflußrate  $\dot{V}$  erzielt wurden, zeigen, daß sich die CM-Methode unter diesen Versuchsbedingungen ( $t = 2 \text{ min}$  bis  $10 \text{ min}$ ,  $\dot{V} = 10 \text{ ml/min}$  bis  $40 \text{ ml/min}$ ) auf die jeweilige  $\text{HNO}_2$ -Konzentration im Probegas anpassen läßt. Durch die Messung der Wiederfindungsrate wurde festgestellt, daß die mit Wasserstoffperoxid-Lösung gefüllte CM-Zelle die salpetrige Säure aus dem Gasgemisch nicht quantitativ absorbiert. Grund hierfür ist die kurze Verweilzeit des  $\text{HNO}_2$ -Gasgemisches in der CM-Zelle. Die konstanten Prozeßbedingungen erlauben aber trotz der Wiederfindungsrate von  $83 \%$  richtige Analyseergebnisse nach entsprechender Kalibrierung.

Als optimale Absorptionslösung wurde die  $0,2 \%$ ige TEA-Lösung gefunden. Durch diese CM-Methode können sogar  $\text{HNO}_2$ -Konzentrationen im  $\text{nmol/l}$ -Bereich noch erfaßt werden.