



Sachstand

Stationäre NO_x - Messungen Einzelfragen zu Messmethoden

Stationäre NOx - Messungen

Einzelfragen zu Messmethoden

Aktenzeichen: WD 8 - 3000 - 047/17
Abschluss der Arbeit: 4.1.2018
Fachbereich: WD 8: Umwelt, Naturschutz, Reaktorsicherheit, Bildung und
Forschung

Die Wissenschaftlichen Dienste des Deutschen Bundestages unterstützen die Mitglieder des Deutschen Bundestages bei ihrer mandatsbezogenen Tätigkeit. Ihre Arbeiten geben nicht die Auffassung des Deutschen Bundestages, eines seiner Organe oder der Bundestagsverwaltung wieder. Vielmehr liegen sie in der fachlichen Verantwortung der Verfasserinnen und Verfasser sowie der Fachbereichsleitung. Arbeiten der Wissenschaftlichen Dienste geben nur den zum Zeitpunkt der Erstellung des Textes aktuellen Stand wieder und stellen eine individuelle Auftragsarbeit für einen Abgeordneten des Bundestages dar. Die Arbeiten können der Geheimschutzordnung des Bundestages unterliegende, geschützte oder andere nicht zur Veröffentlichung geeignete Informationen enthalten. Eine beabsichtigte Weitergabe oder Veröffentlichung ist vorab dem jeweiligen Fachbereich anzuzeigen und nur mit Angabe der Quelle zulässig. Der Fachbereich berät über die dabei zu berücksichtigenden Fragen.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	4
2.	Vorschriften und Normen	4
3.	Ausgewählte Messmethoden	5
3.1.	Messprinzipien	5
3.2.	Messwertbereich	7
3.3.	Erweiterte Messunsicherheit	7
3.4.	Chemilumineszenz-Methode	8
3.5.	Stickstoffoxidmessungen des Deutschen Wetterdienstes	8
3.6.	Stickoxidmessungen mittels Laserpulsen am Beispiel der Technischen Universität Wien	10
3.7.	Optische Messmethode am Beispiel der Universität Heidelberg	11
3.8.	Methode „Passivsammler“ am Beispiel der Technischen Universität Berlin	12
4.	Fazit	13
5.	Quellen und Literatur	14

1. Einleitung

Stickoxide entstehen beim Verbrennen von Kohle, Öl, Gas, Holz, Abfällen oder in Verbrennungsmotoren. NO und NO₂ sind giftige Gase und nicht sichtbar. Bei den chemischen Reaktionen entsteht zuerst meist Stickstoffmonoxid (NO). Dieses verbindet sich an der Luft schnell mit weiteren Sauerstoffatomen zu Stickstoffdioxid (NO₂). In der Natur kommen Stickoxide wie NO oder NO₂ nur in winzigen Mengen vor.¹

Die folgenden Kapitel beschreiben ausgewählte Messmethoden der stationären bzw. bodengebundenen NO_x - Messungen² und ihrer Messfehler bzw. Fehlertoleranzen an ausgewählten Beispielen. Die Messmethoden können zum Teil Emissionen, die Gase des Entstehungsorts und auch Immissionen, die Gase, die sich mit der Umgebungsluft vermischt haben, detektieren. Für die bodengebundenen Luftmessungen kommen zwei Messprinzipien zum Einsatz: Automatische Messungen und Messungen mit Probenahme und anschließender Analyse im Labor.

2. Vorschriften und Normen

„Die Grundlagen für das Recht über die Luftreinhaltung sind durch internationale Abkommen, Richtlinien auf europäischer Ebene und durch Umsetzung dieser in deutsches Recht geschaffen worden. Darüber hinaus bestehen national beschlossene Regelungen.“³

„Die „Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa“, kurz EU - Qualitätsrichtlinie, ersetzt sowohl die Luftqualitätsrahmenrichtlinie aus dem Jahr 1996 als auch die ersten drei Tochterrichtlinien aus den Jahren 1999 – 2002, sodass die EU-Luftqualitätsrichtlinie und die 4. Tochterrichtlinie derzeit den rechtlichen Rahmen für die Luftreinhaltung in den Staaten der EU bilden.

1 Umweltbundesamt (UBA) (2016). „Stickstoffoxide“, <https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/luftschaedstoffe/stickstoffoxide>

Radio Berlin Brandenburg (rbb) (2017). „Stickoxid - das Gift in den Straßen“, <https://www.rbb24.de/politik/thema/2017/abgasalarm/beitraege/faq-stickoxide-quellen-grenzwerte-auswirkungen.html>

2 Definition für NO_x, NO_y und NO_z:

$$\text{NO}_y = \text{NO}_z + \text{NO}_x$$

$$\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$$

NO_z = HNO₃ + HONO + 2N₂O₅ + HO₂NO₂ + PAN + NO₃ + organische Nitrate – ohne NH₃. Zur NO_y-Familie gehören Stickstoffverbindungen, deren Oxidationszahl größer als 2 ist.

3 Umweltbundesamt (UBA) (2016). „Rechtliche Grundlagen der Luftreinhaltung“, <https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/regelungen-strategien/rechtliche-grundlagen-der-luftreinhaltung#textpart-1>

Die Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen – 39. BImSchV) setzt die EU-Richtlinie) in deutsches Recht um."⁴

Die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft)⁵ beinhaltet die technische Umsetzung und die einzuhaltenden Rahmenbedingungen. Ein aktualisierter Referentenentwurf der TA Luft ist in der Ressortabstimmung.

In Deutschland werden die Immissionsmessungen der Stickoxide, wie nach der 39. BImSchV und der EU-Qualitätsrichtlinie vorgegeben, durchgeführt. Die einzelnen Bundesländer unterhalten ihr eigenes Luftmessnetz. Als Referenzmethode zur Messung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffoxiden gilt die Methode, die in DIN EN 14211:2012, Ausgabe November 2012, „Außenluft – Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz“ beschrieben ist.⁶

Andere Methoden können verwendet werden, sofern die Gleichwertigkeit zur Referenzmethode gegeben ist. Die DIN-Norm enthält Beschreibungen zum Messverfahren und -unsicherheiten. Für unterschiedliche Methoden der Stickoxid-Messungen gibt es entsprechenden DIN-Normen. Die DIN-Normen beschreiben ausführlich die Durchführung der zu verwendenden Methoden und deren Messungenauigkeiten.

DIN EN 16339 beschreibt z.B. Stickoxidmessungen mit der Passivsammlertechnik. In der Norm werden auch Messungenauigkeiten behandelt.

3. Ausgewählte Messmethoden

3.1. Messprinzipien

Bei automatischen Messungen gelangt „frische Außenluft über einen Ansaugstutzen und Schläuche in ein Messgerät, das automatisch und an Ort und Stelle die Konzentration eines oder mehrerer Spurenstoffe bestimmt. Die zeitliche Auflösung automatischer Messungen ist hoch und reicht von kontinuierlich bis zu etwa viertelstündlich. Ein angeschlossenes Datenverarbeitungssystem sammelt die eingehenden Messwerte, verrechnet sie halbstündlich zu Mittelwerten und überträgt diese online an eine Datenzentrale. Entsprechendes Messequipment steht im Messraum jeder

4 Umweltbundesamt (UBA) (2013). „Das Luftmessnetz des Umweltbundesamtes“ https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/dasluftmessnetz_des_umweltbundesamtes_bf_0.pdf

5 TA Luft = Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft; erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz vom 24. Juli 2002

6 Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen vom 2. August 2010 (BGBl. I S. 1065), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 10. Oktober 2016 (BGBl. I S. 2244) geändert worden ist. (39. BImSchV) Anlage 6, Seite 26, https://www.gesetze-im-internet.de/bimschv_39/39_BImSchV.pdf

Beuth Verlag (2012). DIN EN 14211:2012, Inhaltsverzeichnis unter <https://www.beuth.de/de/fachgebiete/umweltschutz-arbeitsschutz-sicherheit/fachdaten-einzelsicht/wdc-beuth:tin21:146720023/toc-1852617/download>

Messstation. Die Messungen basieren meist auf optischen Verfahren, das heißt, der zu messende Stoff absorbiert Licht oder emittiert es nach Anregung; die Höhe der Absorption oder Lichtemission ist ein Maß für die Konzentration. Es kommen aber auch andere Messverfahren zum Einsatz.“⁷

„Zu den kontinuierlichen automatischen Messungen sind auch die meteorologischen Messungen zu zählen, die für die Interpretation der luftchemischen Daten notwendig sind. Die entsprechenden Messgeräte sind im Freien an Masten montiert und liefern kontinuierlich Daten über Lufttemperatur, Luftfeuchtigkeit, Luftdruck, Windrichtung (in allen Raumrichtungen), Windstärke und die Strahlung.“⁸ Fehlereinflussgrößen wie z.B. die meteorologischen Parameter, Temperatur, Windrichtung und -geschwindigkeit, Niederschlagsmenge, Luftdruck gehen in die Messung ein und werden korrigiert oder gehen als systematische Abweichungen, wie z.B. Druck und Temperatur beim Vergleich langjähriger Parallelmessungen verschiedener Messstellen, in den Messwerten unter.

„Bei den Messverfahren mit Probenahme werden die Proben über einen festgelegten Zeitraum und in festgelegten Zeitabständen gesammelt und später im Labor analysiert. Als Probenahmemedium kommen [...] beispielsweise Edelstahlkanister für Luft zum Einsatz. Einzelne Sammelgeräte sind automatisiert und programmierbar, sodass sie das Probenahmemedium selbsttätig zu einem festgelegten Zeitpunkt wechseln.“ Das Umweltbundesamt führt die Messung von Stickstoffdioxid mit Probenahme täglich ganztags (24 h) und die Analyse in Tagesauflösung durch.⁹

Die folgende Grafik liefert eine Übersicht der Messmethoden für Stickoxide. Passive und aktive Methoden werden als stationäre Messmethoden eingesetzt. Dabei gelangt die Luftprobe entweder durch Diffusion in den Probensammler oder aber mit Hilfe einer Pumpe. Es gibt optisch- und chemisch-basierte Verfahren.¹⁰

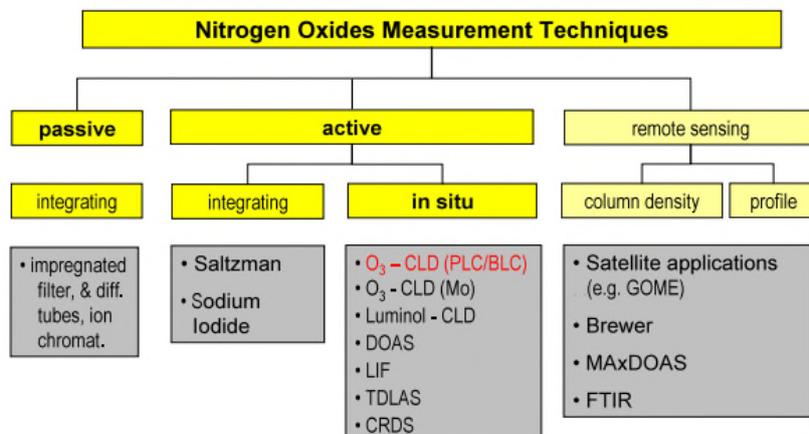
7 Umweltbundesamt (UBA) (2013). „Das Luftmessnetz des Umweltbundesamtes“, Seite 29, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/das_luftmessnetz_des_umweltbundesamtes_bf_0.pdf

8 Ebenda, Seite 30

9 Ebenda, Seite 31

10 World Metrological Organization Global Atmosphere Watch (WMO/GAW) (2011). “WMO/GAW Expert Workshop on Global Long-term Measurements of Nitrogen Oxides and Recommendations for GAW Nitrogen Oxides Network”, https://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/documents/Final_GAW_195_TD_No_1570_web.pdf

CLD = Chemiluminescence Detection, DOAS = Differential Optical Absorption Spectroscopy, LIF = Laser-Induced Fluorescence, TDLAS = Tuneable Diode Laser Absorption Spectroscopy, CRDS = Cavity Ring Down Spectroscopy

Figure 5 - Summary of NO_x measurement techniques

3.2. Messwertbereich

„In Deutschland existieren mehrere gesetzliche Grenzwerte zu Stickstoffdioxiden, die aus EU-Richtlinien hervorgehen. Im Fokus steht der Jahresgrenzwert zum Schutz der menschlichen Gesundheit, der eine durchschnittliche Belastung von weniger als 40 Mikrogramm pro Kubikmeter Luft vorschreibt. Dieser Wert wird an vielen Messstellen in Berlin aber auch in anderen deutschen Kommunen überschritten. Außerdem darf maximal an 18 Tagen im Jahr der 1-Stunden-Grenzwert von 200 Mikrogramm pro Kubikmeter überschritten werden. [...] Zum Schutz von Ökosystem gibt es außerdem noch einen dritten Richtwert: 30 Mikrogramm im Jahresmittel, was außerhalb von Städten fast überall eingehalten wird.“¹¹

3.3. Erweiterte Messunsicherheit

Jedem Messwert muss eine Messunsicherheit zugeordnet werden. Die Vorgehensweise der Unsicherheitsanalyse ist z.B. im Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)¹² beschrieben. Die Standardmessunsicherheit soll alle Komponenten enthalten, die mit der Messung verbunden sind.

Mit der erweiterten Messunsicherheit wird die Wahrscheinlichkeit angegeben, mit der der gemessene Wert im Rahmen seiner Messbedingungen innerhalb eines Wertintervalls liegt. Die erweiterte Messunsicherheit ergibt sich aus der Standardmessunsicherheit durch Multiplikation mit einem Erweiterungsfaktor größer als eins. Je größer der Faktor, desto größer ist das Vertrauen,

11 Radio Berlin Brandenburg (rbb) (2017). „An diesen Berliner Straßen herrscht Abgasalarm“, <https://www.rbb24.de/politik/thema/2017/abgasalarm/beitraege/abgasalarm-Stickoxid-Werte-in-Berlin-flaechendeckend-zu-hoch.html>

12 Deutsches Institut für Normung e.V. (1995). GUM = Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, „Leitfaden für die Angabe der Unsicherheit beim Messen“

dass die Messgröße in dem angegebenen Werteintervall liegt. Als Erweiterungsfaktor wird häufig 2 gewählt. Das Ergebnis entspricht der statistischen Sicherheit von etwa 95 % der betrachteten Fälle.¹³

Für die Messungen, die im Rahmen des europäischen Luftmessnetzes durchgeführt werden, ist die Vorgehensweise in der 39. BImSchV vorgegeben. Der Korrekturfaktor beträgt 2. Daraus ergibt sich eine Wahrscheinlichkeit von 95 %.¹⁴

3.4. Chemilumineszenz-Methode

Das Außenluft - Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz ist in DIN EN 14211:2012 beschrieben. Eine chemische Reaktion führt zur Aussendung von Licht. Das Spektrum ist charakteristisch für den zu messenden Stoff. „Die Reaktion $O_3+NO \rightarrow NO_2+O_2$ lässt sich aufgrund der dabei auftretenden Chemilumineszenz zum Nachweis der einzelnen Spezies verwerten. Weitere Nachweis- und Bestimmungsmethoden bedienen sich Prüfröhrchen, mit denen sich NOx im Bereich 0,5–5000 ppm mit N,N'-Diphenylbenzidin durch eine Blaufärbung bzw. mit o-Dianisidin durch eine Rotfärbung nachweisen lässt. Kolorimetrie, Coulometrie, IR- und Mikrowellenspektroskopie werden auch eingesetzt.“¹⁵

Die Fehlertoleranz der Referenzmethode nach DIN EN 14211:2012 bzw. 39. BImSchV liegt unter 15%. Sollen Messmethoden als gleichwertig zur Referenzmethode anerkannt werden, so müssen diese ebenfalls eine Fehlertoleranz unter 15 % zeigen.¹⁶

3.5. Stickstoffoxidmessungen des Deutschen Wetterdienstes

„Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid werden [beim Deutschen Wetterdienst u.a.] mit 2 verschiedenen Messverfahren kontinuierlich überwacht: Bei dem Ozon-Chemolumineszenzverfahren wird NO direkt und NO₂ nach Umwandlung in einen Photolysekonverter als NO bestimmt, während beim Luminol-Chemolumineszenzverfahren NO₂ direkt und NO nach Umwandlung zu

13 Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) Wübbeler, G., Mieke, S., (2014). Folienvortrag „Erweiterte Messunsicherheit“, https://www.ptb.de/cms/fileadmin/internet/fachabteilungen/abteilung_8/8.4_mathematische_modellierung/277_PT_B_SEMINAR/VORTRAEGE/06_Wuebbeler_Erweiterte_Messunsicherheit.pdf

14 39. BImSchV, Anlage 1: „Die Unsicherheit der Messmethoden (bei einem Vertrauensbereich von 95 Prozent) wird nach folgenden Kriterien beurteilt: 1. Einklang mit den Grundsätzen des CEN-Leitfadens für die Messunsicherheit (ENV 13005:1999 vom Juni 1999), 2. Übereinstimmung mit den ISO 5725:1994 (DIN ISO Teil 1 vom November 1997) – Verfahren und DIN Spec 1168, Luftqualität – Ansatz zur Schätzung der Messsicherheit bei Referenzverfahren für Außenluftmessungen vom Juli 2010.“

15 Römpf online, „Stickoxide“, <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-19-04121>

16 39. BImSchV, Anlage 1: Datenqualitätsziele, (A), Seite 18

NO₂ (über ein Chromtrioxid-Filter) gemessen wird. Letzteres Verfahren dient als Backup und zur Qualitätskontrolle. Weiterhin ist es für den mobilen Einsatz (Messkampagnen etc.) geeignet. Es gibt nicht für jede Stickoxidkomponente ein eigenes Messverfahren. Wichtig ist aber die Summe aller reaktiven Stickoxidverbindungen [...] NO_y¹⁷ zu kennen. Alle NO_y-Komponenten werden in einem Konverter (Eigenbau) an einer heißen Goldoberfläche in Gegenwart eines Reduktionsmittels (Kohlenmonoxid) zu NO reduziert und anschließend in einem weiteren Chemolumineszenzdetektor nachgewiesen.“¹⁸

Der Deutsche Wetterdienst verwendet für seine Stickstoffmessungen auch Passivsammler. Bei diesem Verfahren werden Diffusionsröhrchen an einem Gehäusekopf befestigt. In dem Röhrchen befinden sich Filter mit Triethanolamin (TEA). Dieser Stoff bindet NO₂-Moleküle aus der Luft. Mit Hilfe der Ionenchromatographie (IC) wird das Nitrit – Ion NO₂⁻ analysiert und mit Hilfe der Fick'schen Diffusionsgleichung in eine NO₂-Konzentration umgerechnet. Die VDI-Richtlinie 3787 Blatt 10 (2010) verwendet DIN EN 13528 (2002) und DIN EN 16339:2013-11. Das System wird unabhängig vom Stromnetz betrieben.¹⁹

17 „In der Nordhemisphäre stammt das NO zu über 90% aus anthropogenen Quellen. In bodennahen Luftschichten wird NO durch Ozon zu Stickstoffdioxid (NO₂) oxidiert, aber durch Strahlung auch wieder zurückgebildet, so dass sich in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration und der Strahlung relativ rasch ein Gleichgewicht zwischen NO und NO₂ einstellt. Deshalb fasst man diese beiden Komponenten auch zu NO_x (=NO + NO₂) zusammen. Im Verlaufe der "luftchemischen Alterung" werden NO und NO₂ zu höher oxidierten Verbindungen konvertiert (hauptsächlich salpetrige Säure (HNO₂) und Salpetersäure (HNO₃)). All diese Komponenten fasst man unter den Begriff NO_y zusammen. Aus: DWD „Stickoxide“, https://www.dwd.de/DE/forschung/atmosphaerenbeob/zusammensetzung_atmosphaere/spurengase/inh_nav/nox_node.html

18 Deutscher Wetterdienst (DWD) „Messtechnik“, https://www.dwd.de/DE/forschung/atmosphaerenbeob/zusammensetzung_atmosphaere/spurengase/inh_nav/nox_node.html

19 VDI-Richtlinie 3787 Blatt 10 (2010) „Umweltmeteorologie - Human-biometeorologische Anforderungen im Bereich Erholung, Prävention, Heilung und Rehabilitation“

DIN EN 13528 (2002) „Passivsammler zur Bestimmung der Konzentration von Gasen und Dämpfen - Anforderungen und Prüfverfahren“ (Teil 1-3)

DIN EN 16339:2013-11 „Außenluft - Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid mittels Passivsammler“

Deutscher Wetterdienst (DWD) „Die Stickstoffdioxidmessung“, <https://www.dwd.de/DE/leistungen/gutachtenluftqualitaet/no2messung.pdf?blob=publicationFile&v=2>

World Metrological Organization Global Atmosphere Watch (WMO/GAW) (2011). “WMO/GAW Expert Workshop on Global Long-term Measurements of Nitrogen Oxides and Recommendations for GAW Nitrogen Oxides Network”, https://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/documents/Final_GAW_195_TD_No_1570_web.pdf

Im Bericht der World Metrological Organization werden zum Beispiel Messunsicherheiten für Chemilumineszenzdetektoren (CLD) für 1-Stunden-Messwerte unter 10 % angegeben (s.a. nachfolgende Tabelle).²⁰

Table 2 - Data Quality Objectives (DQOs) for NO and NO₂ under differing conditions

Level	1 (basic)	2 (enhanced)	3 (high)
Site characteristics	Continental basic	Continental background	Pristine, marine background, free troposphere
Mean mixing ratio NO _x	> 1 ppb	0.1 – 1 ppb	< 0.1 ppb
Scope (corresponding time resolution)	long term monitoring, trends (1 hour) source-receptor-relationship, transport processes (hour-minute) photochemical process studies (minute)		
Detection Limit (1 hour, 3-σ)	NO: 50 ppt NO ₂ :100 ppt	NO: 10 ppt NO ₂ :20 ppt	NO: 1 ppt NO ₂ :5 ppt
uncertainty (1 hour, 2-σ) ¹	NO: 40 ppt or 3% NO ₂ :80 ppt or 5%	NO: 8 ppt or 3% NO ₂ :15 ppt or 5%	NO: 1 ppt or 3% NO ₂ :3 ppt or 5%
uncertainty (1 month, 2-σ) ²	NO: 2.5% NO ₂ : 3%	NO: 2.5% NO ₂ : 3%	NO: 1 ppt or 2.5% NO ₂ :3 ppt or 3%
data coverage	66%		
suggested method	CLD / PLC	CLD / PLC	CLD / PLC
alternative method (backup or QC reasons)	CRDS, LIF ; DOAS ; TDLAS	CRDS, LIF ; TDLAS	LIF

¹ whichever is the larger, e.g. for level 2 "enhanced" at NO₂ of 1 ppb an uncertainty of 50 ppt is required (5% of 1 ppb), at 0.2 ppb an uncertainty of 15 ppt would be required.

² assuming that the random uncertainties are negligible compared to the calibration uncertainty

3.6. Stickoxidmessungen mittels Laserpulsen am Beispiel der Technischen Universität Wien²¹

„An der TU-Wien wurde eine neue Methode entwickelt, Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂) mit Laserstrahlen zu detektieren. Dadurch können Stickoxid-Konzentrationen in der Luft auf große Entfernung in Echtzeit hochpräzise gemessen werden. Dem Forschungsteam um Prof. Bernhard Lendl gelingt es damit sogar, unterschiedliche Emissionsquellen (z.B. Motorentypen vorbeifahrender Autos) an der charakteristischen Schadstoff-Signatur zu unterscheiden.“ Die Forscher verwenden Quanten-Kaskaden-Laser, die Licht im mittleren Infrarot-Bereich aussenden. „Zwei verschiedene Laser werden im neu entwickelten Messgerät verwendet, einer maßgeschneidert für Stickstoffmonoxid, der andere für Stickstoffdioxid. Das Licht wird über eine längere, offene Strecke zu einem Spiegel geschickt, reflektiert, und von einem rasch ansprechenden, hochempfindlichen Detektor gemessen. Befinden sich Stickoxid-Moleküle in der Teststrecke, kann

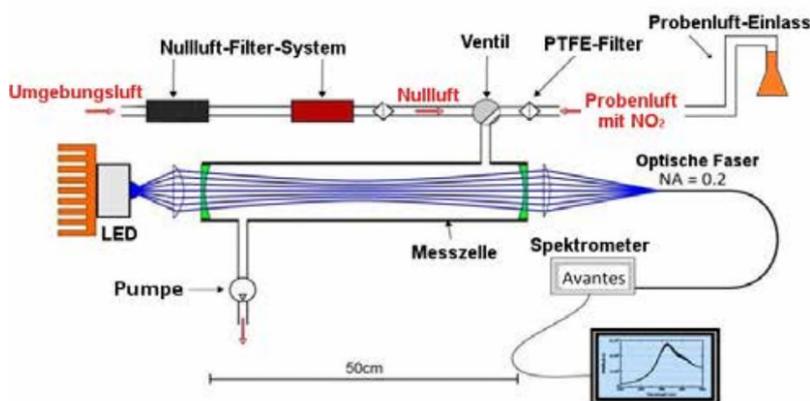
20 World Metrological Organization Global Atmosphere Watch (WMO/GAW) (2011). "WMO/GAW Expert Workshop on Global Long-term Measurements of Nitrogen Oxides and Recommendations for GAW Nitrogen Oxides Network", https://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/documents/Final_GAW_195_TD_No_1570_web.pdf und http://www.actris.net/Portals/97/deliverables/PU/WP4_D4.2_M12.pdf

21 Technische Universität Wien, Chemie.de (2015). „Schadstoffmessung aus der Ferne“, https://www.tu-wien.ac.at/aktuelles/news_detail/article/9744/ und <http://www.chemie.de/news/155255/schadstoffmessung-aus-der-ferne.html>

man aus der gemessenen Lichtintensität während eines Laserpulses ein Mini-Spektrum errechnen und so direkt auf die Konzentration der gesuchten Moleküle in der Luft schließen.“ Aufgrund der hohen Pulsrate, die Laser aussenden können, erhalten die Forscher eine hohe Anzahl von Messwerten pro Sekunde und damit eine hohe Genauigkeit der Messergebnisse.

3.7. Optische Messmethode am Beispiel der Universität Heidelberg²²

„Das in dieser Studie verwendete NO₂-Messgerät arbeitet mit dem Messprinzip ICAD (Iterative Cavity DOAS, Patent EP 15179088.8), welches eine Weiterentwicklung von Cavity-Enhanced DOAS (CE-DOAS) darstellt. DOAS steht dabei für Differenzielle Optische Absorptions-Spektroskopie. Tabelle 3.1 zeigt Details zum Messgerät. Die Messung findet optisch statt. Gase wie NO₂ haben ein sehr charakteristisches Muster bei der Absorption von Licht verschiedener 'Farben' bzw. Wellenlängen. Grob gesagt kann ein Gas zum Beispiel mehr blaues als rotes Licht absorbieren (das Gas sähe dann rot aus, statt weiß wie vor der Absorption). Da die Absorptionsmuster vieler Gase einzigartig sind, kann man sie daran identifizieren und auch die Konzentration bestimmen. NO₂ hat ein besonders gut zu messendes Absorptionsmuster, sodass es sich mit diesem Prinzip gut messen lässt und vor allem auch andere Gase die Messung nicht beeinflussen. Ein Schema des Messaufbaus ist in Abb. 3.1 gezeigt. In der Praxis wird mit einer kleinen Pumpe die zu vermessende Luft in die Messzelle gesaugt. Dort wird sie mit dem Licht einer breitbandigen Hochleistungs-LED durchleuchtet und die übrigbleibende Strahlung auf der anderen Seite mit einem Spektrometer gemessen. Die Messgenauigkeit ist abhängig vom Absorptionslichtweg durch die beprobte Luft. Bei gewöhnlichen Konzentrationen im Bereich von wenigen Mikrogramm pro Kubikmeter Luft ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) sind Absorptionslichtwege von mehreren 100 m nötig. Um kompakt einen möglichst langen Lichtweg zu erhalten, werden zwei hochreflektive Spiegel verwendet, die den Lichtweg auf etwa 1,6 km verlängern, was zu einer hohen Messgenauigkeit führt. Nachteilige Effekte durch Vibration oder Temperaturänderungen im Aufbau werden durch die patentierte ICAD-Methode ausgeglichen. Dadurch werden ein geringer Stromverbrauch und eine hohe Mobilität erreicht, die die in diesem Bericht beschriebene Messreihe erst ermöglicht.



22 Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg (2016). Abschlussbericht zur Greenpeace-Studie „Stickstoffdioxid-Messungen in 12 Städten“, Kapitel 3, http://www.greenpeace.de/sites/www.greenpeace.de/files/publications/20160929_greenpeace_no2-staedtemessungen_abschluss.pdf

Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des verwendeten ICAD-Systems. Die zu beprobende Luft wird eingesaugt und durch Filter in den Messbereich zwischen zwei hochreflektierenden Spiegeln geleitet. Dort wird sie vom Licht einer LED durchleuchtet. Dabei wird das Licht von der Luft entsprechend der enthaltenen Gase, in diesem Fall NO_2 , absorbiert. Über eine optische Faser wird das Licht nach mehrfachem Durchlaufen der beprobten Luft in einen Spektrografen gemessen. Das entstandene Spektrum wird mathematisch ausgewertet und man erhält den genauen Messwert der Konzentration.“

Instrument	NO ₂ -ICAD-Messgerät (spezieller Eigenbau des Instituts für Umweltphysik, Universität Heidelberg)
Messplattform	mobil, hier mit Auto und Fahrrad oder per Hand getragen
Zeitauflösung	bis zu 2 s
Messgenauigkeit	0,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ über 2 s (höhere Messgenauigkeit bei geringerer Zeitauflösung / längerer Mittelung möglich)
Nachweisgrenze	0,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Messhöhe	Ansaugschlauch kann beliebig platziert werden, hier mit einem Stativ oder am Fahrradlenker befestigt, zwischen 1,45 und 3 m Höhe
Interferenzen	keine bekannt

Tabelle 3.1: Details zum Messgerät.

Ebd.

3.8. Methode „Passivsammler“ am Beispiel der Technischen Universität Berlin

„Das Institut für Technischen Umweltschutz der TU-Berlin hat unter der Leitung von Umweltchemiker Wolfgang Frenzel die Stickstoffdioxid-Messung mit Passivsammlern durchgeführt. Gemessen wurde in drei Messzyklen über einen Zeitraum von vier Wochen hinweg im Oktober und November 2017. In den Passivsammlern befinden sich kleine Cellulose-Stücke (ähnlich einem Kaffeefilter), die mit der Chemikalie Trimethylamin beträufelt werden. Diese absorbieren Stickstoffdioxid aus der Luft. [...] An jedem Standort wurden jeweils zwei geöffnete Passivsammler und ein verschlossener Sammler zur Nullmessung angebracht. Anschließend wurden die Stickstoffdioxid-Proben im Labor der Technischen Universität gelöst und photometrisch ausgewertet. Die Ergebnisse wurden auf ihre Plausibilität (Ausreißer-Test nach Nalimov²³) hin überprüft.

Die Messmethode hat sich seit der Einführung in den 1970er Jahren durch Edward Palmes und andere in unzähligen Messkampagnen weltweit bewährt. Auch das Land Berlin misst an 23 seiner 39 Messstandorte mit dieser Methode.“ [...] „Die räumliche Verteilung von Luftschadstoffen ist hochkomplex und wird unter anderem von Wind, Temperaturen, Niederschlag, Luftdruck, Bebauung und anderen Faktoren bestimmt. Deshalb ist es kaum möglich, die Belastung zwischen

23 Beim Nalimov-Test wird statistisch geprüft, mit welcher Wahrscheinlichkeit der Messwert ein Ausreißer ist.

Teachwiki, HU-Berlin (2012). „Ausreißertests“, <http://mars.wiwi.hu-berlin.de/mediawiki/teachwiki/index.php/Ausrei%C3%9Fertests>

Statistics4u (2012). „Nalimov-Test“, http://www.statistics4u.info/fundstat_germ/ee_nalimov_outliertest.html

zwei Messpunkten zu berechnen. Durch Messung mit Passivsammlern kann lediglich gesagt werden, wie hoch die Belastung im Mittel über einen bestimmten Zeitraum war. Spitzenwerte (wie etwa bei einem Verkehrsstau) oder Tiefstwerte (wie etwa während eines Herbststurms) [...] fließen dann in die mittlere Belastung ein.“ „Die Messunsicherheit beträgt laut TU-Berlin rund zehn Prozent.“²⁴

Das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV) Nordrhein-Westfalen gibt beispielsweise in seinem Fachbericht eine relative Standardabweichung für Doppelproben aus Passivsammlern von 2,9 % an. Für den Jahresmittelwert folgert das LANUV zu den Fehler wie folgt: „Die erweiterte Unsicherheit der NO₂-Jahresmittelwerte beträgt maximal 13,2 % und liegt so unterhalb der Anforderung von 15 %.“²⁵

4. Fazit

Mit sehr unterschiedlichen Messmethoden können Stickoxidwerte der Luft gemessen werden. Ein Vergleich der Messwerte insbesondere im Rahmen der statistischen Unsicherheit ist, bedingt durch unterschiedliche zeitliche, räumliche und technische Messparameter und Analysemethoden, nicht immer möglich. Um beispielsweise Grenzwerte vergleichen oder Maßnahmen ergreifen zu können, sollten Messnetze mit einem einheitlichen Bezugssystem und vergleichbaren Messverfahren bzw. Analysemethoden und ausführlichen Messreihen arbeiten.

24 Radio Berlin Brandenburg (rbb) (2017). „An diesen Berliner Straßen herrscht Abgasalarm“, <https://www.rbb24.de/politik/thema/2017/abgasalarm/beitraege/abgasalarm-Stickoxid-Werte-in-Berlin-flaechendeckend-zu-hoch.html>

25 Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) (2015). „Messung von Stickstoffdioxid in der Außenluft mit Passivsammlern in NRW“, LANUV-Fachbericht 59, https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuvpubl/3_fachberichte/30059.pdf

DIN EN 14211 Außenluft - Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz; Deutsche Fassung EN 14211:2012

DIN EN 16339 Außenluft – Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid mittels Passivsammler; Deutsche Fassung EN 16339:2013

DIN EN ISO 20988, Luftbeschaffenheit - Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit (ISO 20988:2007); Deutsche Fassung EN ISO 20988:2007

VDI 2449 Blatt1, Prüfkriterien von Messverfahren - Ermittlung von Verfahrenskenngrößen für die Messung gasförmiger Schadstoffe (Immission), 1995

5. Quellen und Literatur

Beuth Verlag (2012). DIN EN 14211:2012, Inhaltsverzeichnis unter <https://www.beuth.de/de/fachgebiete/umweltschutz-arbeitsschutz-sicherheit/fachdaten-einzel-sicht/wdc-beuth:din21:146720023/toc-1852617/download>

DEN EN 14211 Außenluft - Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz; Deutsche Fassung EN 14211:2012

Deutscher Wetterdienst (DWD) „Die Stickstoffdioxidmessung“, <https://www.dwd.de/DE/leistungen/gutachtenluftqualitaet/no2messung.pdf?blob=publicationFile&v=2>

Deutscher Wetterdienst (DWD) „Messtechnik“, https://www.dwd.de/DE/forschung/atmosphaerenbeob/zusammensetzung_atmosphaere/spurengase/inh_nav/nox_node.html

Deutscher Wetterdienst (DWD) „Stickoxide“, https://www.dwd.de/DE/forschung/atmosphaerenbeob/zusammensetzung_atmosphaere/spurengase/inh_nav/nox_node.html

Deutsches Institut für Normung e.V. (1995). GUM = Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, „Leitfaden für die Angabe der Unsicherheit beim Messen“

DIN EN 13528 (2002) „Passivsammler zur Bestimmung der Konzentration von Gasen und Dämpfen - Anforderungen und Prüfverfahren“ (Teil 1-3)

DIN EN 16339 Außenluft – Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid mittels Passivsammler; Deutsche Fassung EN 16339:2013

DIN EN ISO 20988, Luftbeschaffenheit - Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit (ISO 20988:2007); Deutsche Fassung EN ISO 20988:2007

Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg (2016). Abschlussbericht zur Greenpeace-Studie „Stickstoffdioxid-Messungen in 12 Städten“, Kapitel 3, http://www.greenpeace.de/sites/www.greenpeace.de/files/publications/20160929_greenpeace_no2-staedtemessungenabschluss.pdf

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) (2015). „Messung von Stickstoffdioxid in der Außenluft mit Passivsammlern in NRW“, LANUV-Fachbericht 59, https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuvpubl/3_fachberichte/30059.pdf

Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen vom 2. August 2010 (BGBl. I S. 1065), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 10. Oktober 2016 (BGBl. I S. 2244) geändert worden ist. (39. BImSchV) Anlage 1 und Anlage 6, https://www.gesetze-im-internet.de/bim-schv_39/39_BImSchV.pdf

Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) Wübbeler, G., Mieke, S., (2014). Folienvortrag „Erweiterte Messunsicherheit“, https://www.ptb.de/cms/fileadmin/internet/fachabteilungen/abteilung_8/8.4_mathematische_modellierung/277_PT_B_SEMINAR/VORTRAEGE/06_Wuebbeler_Erweiterte_Messunsicherheit.pdf

Radio Berlin Brandenburg (rbb) (2017). „An diesen Berliner Straßen herrscht Abgasalarm“, <https://www.rbb24.de/politik/thema/2017/abgasalarm/beitraege/abgasalarm-Stickoxid-Werte-in-Berlin-flaechendeckend-zu-hoch.html>

Radio Berlin Brandenburg (rbb) (2017). „An diesen Berliner Straßen herrscht Abgasalarm“, <https://www.rbb24.de/politik/thema/2017/abgasalarm/beitraege/abgasalarm-Stickoxid-Werte-in-Berlin-flaechendeckend-zu-hoch.html>

Radio Berlin Brandenburg (rbb) (2017). „Stickoxid - das Gift in den Straßen“, <https://www.rbb24.de/politik/thema/2017/abgasalarm/beitraege/faq-stickoxide-quellen-grenzwerte-auswirkungen.html>

Römpp online, „Stickoxide“, <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-19-04121>

Statistics4u (2012). „Nalimov-Test“, http://www.statistics4u.info/fundstat_germ/ee_nalimov_outliertest.html

Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft; erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz vom 24. Juli 2002, (TA Luft)

Teachwiki, HU-Berlin (2012). „Ausreißertests“, <http://mars.wiwi.hu-berlin.de/mediawiki/teachwiki/index.php/Ausrei%C3%9Fertests>

Technische Universität Wien, Chemie.de (2015). „Schadstoffmessung aus der Ferne“, https://www.tuwien.ac.at/aktuelles/news_detail/article/9744/ und <http://www.chemie.de/news/155255/schadstoffmessung-aus-der-ferne.html>

Umweltbundesamt (UBA) (2013). „Das Luftmessnetz des Umweltbundesamtes“, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/das_luftmessnetz_des_umweltbundesamtes_bf_0.pdf

Umweltbundesamt (UBA) (2016). „Rechtliche Grundlagen der Luftreinhaltung“, <https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/regelungen-strategien/rechtliche-grundlagen-der-luftreinhaltung#textpart-1>

Umweltbundesamt (UBA) (2016). „Stickstoffoxide“, <https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/luftschadstoffe/stickstoffoxide>

VDI 2449 Blatt1, Prüfkriterien von Messverfahren - Ermittlung von Verfahrenskenngrößen für die Messung gasförmiger Schadstoffe (Immission), 1995

VDI-Richtlinie 3787 Blatt 10 (2010) „Umweltmeteorologie - Human-biometeorologische Anforderungen im Bereich Erholung, Prävention, Heilung und Rehabilitation“

World Metrological Organization Global Atmosphere Watch (WMO/GAW) (2011). "WMO/GAW Expert Work-shop on Global Long-term Measurements of Nitrogen Oxides and Recommendations for GAW Nitrogen Oxides Network", https://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/documents/Final_GAW_195_TD_No_1570_web.pdf und http://www.actris.net/Portals/97/deliverables/PU/WP4_D4.2_M12.pdf
