

## Kalibrierung von Passivsammlern zur Messung von Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>)

### 1 Kontinuierliche Messung von NO<sub>x</sub>

Im Jahr 2005 wurde die neue CEN-Norm **DIN EN 14211, Luftqualität - Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz** veröffentlicht. Ihre Anwendung ist für Messnetze im Rahmen der Luftqualitätsüberwachung auf Basis der EU-Richtlinie 2008/50/EG als Referenzmessverfahren verbindlich. Diese Norm enthält scharfe Anforderungen für eine Eignungsprüfung von Geräten und deren Einsatz in Messnetzen.

Es ist nach Expertenmeinung davon auszugehen, dass die Mehrheit der 2005 am Markt erhältlichen Geräte nicht in der Lage war, die Anforderungen dieser Norm einzuhalten. Dies gilt nach vorliegenden Erfahrungen auch für das seinerzeit im LUQS-Messnetz in NRW eingesetzte Gerät vom Typ Environnement AC 31 M. Alle namhaften Gerätehersteller brachten nach Veröffentlichung der o. g. Norm neue Geräteversionen auf den Markt und unterzogen sie Eignungsprüfungen auf Basis dieser Anforderungen. Auch die Firma Environnement tat dies mit ihrem neuen Gerät vom Typ AC 32 M. Das Gerät bestand im Jahr 2006 die Eignungsprüfung und wird seit Anfang 2007 im Luftmessnetz des LANUV verwendet.

Ein besonderer Schwachpunkt des alten Gerätes AC 31 M ist eine beträchtliche, negative Querempfindlichkeit gegenüber Wasserdampf (Luftfeuchte). Das Nachfolgemodell AC 32 M verfügt über einen integrierten Probengastrockner und erfüllt daher auch in diesem Punkt die verschärften Normforderungen. In der Messpraxis im Feld kann diese Geräteeigenschaft des alten AC 31 M zu Minderbefunden bei der NO<sub>x</sub>-Messung in der Größenordnung von etwa 10 % führen.

Die neue Richtlinie 2008/50/EG über Luftqualität und saubere Luft für Europa vom 21.05.2008 fordert in Anhang VI D explizit: „Alle bei ortsfesten Messungen verwendeten Messeinrichtungen müssen ab dem 11.06.2013 der Referenzmethode oder einer gleichwertigen Methode entsprechen.“

Da eine derartig gravierende Umstellung in einem Messnetz nur in einem mehrjährigen Prozess umsetzbar ist, wurde im Jahr 2007 im Messnetz LUQS begonnen, sukzessive alte NO<sub>x</sub>-Messgeräte durch das neue Modell zu ersetzen. Dies führt letztlich schrittweise zu einem messtechnisch bedingten „Anstieg“ der NO<sub>2</sub>-Konzentrationen, wobei jedoch das höhere Konzentrationsniveau der Realität in der Außenluft entspricht.

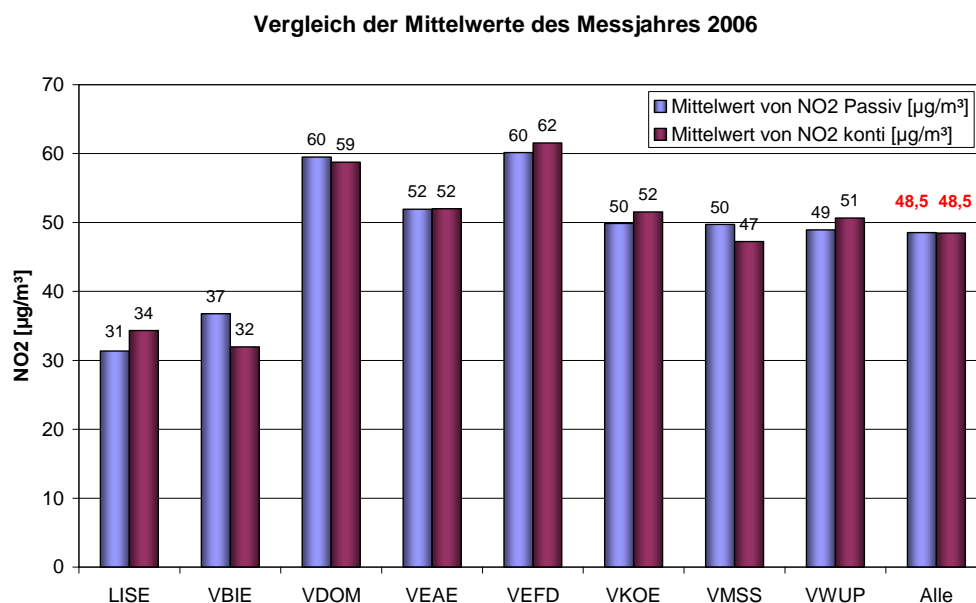
## 2 Einsatz von Passivsammlern

Vor dem Hintergrund eines steigenden Bedarfs nach NO<sub>2</sub>-Messungen insbesondere an viel befahrenen Straßen hat das LANUV (damals LUA) in den Jahren 2004-2005 eine umfangreiche Validierung für sog. Passivsammler eines bestimmten Typs durchgeführt.

Die so genannte Aufnahme­rate der NO<sub>2</sub>-Passivsammler („Kalibrierfaktor“) wurde im diesem Zeitraum durch Vergleichsmessungen über etwa 14 Monate an 10 verschiedenen Messstationen ermittelt. Diese seinerzeit ermittelte Aufnahme­rate wurde seitdem nicht verändert und in gleicher Größe für alle Messorte verwendet. Einzelheiten sind in einer Veröffentlichung niedergelegt (siehe Abschnitt 3).

Nach Ablauf des Jahres 2006 lag erstmalig ein Vergleichszeitraum vor, der völlig unabhängig vom Zeitraum der Validierungsexperimente (2004-2005) und daher für eine Überprüfung der Ergebnisse geeignet war.

Nachstehende Grafik zeigt den Vergleich von Jahresmittelwerten für 2006, ermittelt mit Passivsammlern und kontinuierlichen Messungen mit dem kontinuierlichen Messverfahren im Messnetz LUQS.



### Jahresmittelwerte kontinuierlicher Messungen und von Passivsammlern

Diese Daten zeigen, dass die Abweichungen zwischen kontinuierlich gemessenen Jahresmittelwerten und Jahresmittelwerten von Passivsammlern in der Regel kleiner sind als 10 %. Im Mittel aller Stationen ist die Übereinstimmung perfekt. Aus diesen und weiteren Untersuchungen wurde der Schluss abgeleitet, dass mithilfe der Passivsammler ermittelte NO<sub>2</sub>-Jahresmittelwerte in der Lage sein können, die Datenqualitätsziele der EU-Luftqualitätsrichtlinien für ortsfeste Messungen zu erfüllen.

Auch in den nachfolgenden Jahren wurde die Gültigkeit der für die Passivsammler abgeleiteten Kalibrierung im Rahmen der Qualitätssicherung fortlaufend an mehreren Messstationen überprüft. In den Jahren 2007 bis 2009 wurden dabei steigende Differenzen zwischen den Ergebnissen der kontinuierlichen Messungen und den Ergebnissen der Passivsammler festgestellt: die kontinuierlichen Messungen ergaben zunehmend höhere Messergebnisse. Umfangreiche Recherchen ergaben, dass die beobachteten Unterschiede eindeutig auf den oben beschriebenen Generationswechsel der kontinuierlichen Messgeräte mit zunehmendem Einsatz der neuen Geräte des Typs AC 32 M zurückzuführen sind.

Als Konsequenz wurde nach Abschluss des Messjahres 2009 die Aufnahme rate der Passivsammler basierend auf Messergebnissen der Jahre 2007 bis 2009 neu ermittelt und auf alle Daten ab 2009 angewendet. Hiermit wird eine direkte Anbindung an das durch die EU-Richtlinie 2008/50/EG festgelegte Referenzverfahren erreicht.

### **3 Hinweise für Fachleute**

Die Validierung des Verfahrens zur Messung von Stickstoffdioxid mit Passivsammlern ist an folgender Stelle ausführlich beschrieben:

U. Pfeffer, R. Beier, T. Zang, Measurements of Nitrogen Dioxide with Diffusive Samplers at Traffic-Related Sites in North Rhine-Westphalia (Germany) - Performance Characteristics and Measurement Uncertainty, Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 66 (2006), Nr. 1/2, 38-44

Die Aufnahme rate der modifizierten Sammler wurde in den Jahren 2004 – 2006 mit 0,827 ml/min bestimmt.

Die erneute Aufnahme ratebestimmung auf Basis der Messungen von 2007 bis 2009 mit der neuen Gerätegeneration AC 32 M wurde in analoger Form durchgeführt. Danach beträgt die neue Sammelrate 0,734 ml/min. Sie liegt allen Messdaten ab 2009 zugrunde.

Weiterführende Literatur:

T. Hafkenschied, A. Fromage-Mariette, E. Goelen, M. Hangartner, U. Pfeffer, H. Plaisance, F. de Santis, K. Saunders, W. Swaans, Y.S. Tang, J. Targa, C. van Hoek and M. Gerboles: Review of the application of diffusive samplers in the European Union for the monitoring of nitrogen dioxide in ambient air, EU Report EUR 23793 EN, ISBN 978-92-79-12052-7, ISSN 1018-5593, European Communities, 2009

Ulrich Pfeffer, Thorsten Zang, Ludger Breuer, Eva-Maria Rumpf, Reinhold Beier: Long-term validation and robustness of uptake rates of diffusive samplers for NO<sub>2</sub> and benzene, International Conference 'Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling and Other Low Cost Monitoring Techniques, Krakow, 15<sup>th</sup> – 17<sup>th</sup> September 2009, <http://rsc-aamg.org/>