



© Wondervisuals/shutterstock.com

Stickoxid (NO_x) Grenzwerte und Messverfahren zur Überwachung der Stickoxidkonzentrationen in der Luft

von Eike Gutt

Durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehen eine ganze Reihe toxischer Substanzen, dazu gehört auch die Gruppe der Stickoxide, umgangssprachlich auch als NO_x bekannt. Die Verbrennungsvorgänge in Kraftfahrzeugen mit Diesel oder Benzinmotoren tragen zu einer starken Belastung in Ballungsräumen mit hohem Verkehrsaufkommen bei. Insbesondere ältere Dieselmotoren erzeugen bei der Verbrennung erhebliche Mengen an Stickoxiden, die ungefiltert in die Umwelt gelangen. Um die Belastung mit Stickoxiden zu reduzieren wurden gesetzliche Grenzwerte eingeführt. Die Messung und Überwachung der Stickoxidkonzentration erfolgt an Luftmessstationen, die im öffentlichen Raum aufgestellt werden. Dieser Beitrag gibt einen Überblick der gesetzlich festgeschriebenen Stickoxid-Grenzwerte und beschreibt das chemisch-analytische Verfahren, mit dem diese Werte kontinuierlich überwacht werden.

Als Stickoxide (NO_x) werden zwei Gase bezeichnet, die durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen in unsere

Umwelt gelangen: Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂). Deutschlandweit gibt es etwa 500 Luftmessstationen. Man findet sie an Hauptverkehrsstraßen, um Orte mit besonders hoher Belastung zu überwachen, aber auch an weniger exponierten Stellen, um die Hintergrundkonzentration zum Beispiel in Wohngebieten zu messen. Diese Stationen ermitteln die Schadstoffimmission, also die Konzentration der Spurengase an ihrem Wirkungsort.

Grenzwerte für die Stickoxid-Belastung, die von der EU vorgegeben und in nationales Recht umgesetzt wurden, werden mithilfe dieser Messstationen überwacht. Grundlage ist die „Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmenge“ (39. BImSchV)¹. Die dort für Stickoxide festgelegten Grenzwerte (mit Bezug auf die menschliche Gesundheit) sind nur für NO₂ angegeben und gelten für den Außenbereich:

- Die über ein Kalenderjahr gemittelten Werte dürfen 40 Mikrogramm pro Kubikmeter (µg/m³) nicht überschreiten (Jahresgrenzwert).
- Höchstens 18-mal pro Kalenderjahr darf ein Messwert von 200 µg/m³ überschritten werden (Stundengrenzwert).
- Die Alarmschwelle für Stickstoffdioxid (NO₂) beträgt über eine volle Stunde gemittelt 400 µg/m³, gemessen an drei aufeinanderfolgenden Stunden.

Neben den Stickoxiden werden auch die Feinstaubkonzentration und andere Spurengase wie Schwefeldioxid und Ozon gemessen, für die ebenfalls in der 39. BImSchV Grenzwerte definiert wurden.

Die Grenzwerte wurden und werden in Deutschland und anderen EU-Ländern vielerorts nicht eingehalten. Sowohl der Stundengrenzwert als auch der Jahresgrenzwert wird an Straßen mit hohem Verkehrsaufkommen überschritten².

¹ http://www.gesetze-im-internet.de/bimschv_39/BJNR106510010.html (abgerufen am 16.02.2018)

² Vgl.: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/2546/dokumente/lq_2017_no2-ueberschreitungen_staedte_0.pdf (abgerufen am 16.02.2018)

Die Grenzwertüberschreitung beträgt dabei oft nur wenige Mikrogramm pro Kubikmeter. Um in diesem niedrigen Konzentrationsbereich zu messen, bedarf es hochsensibler chemisch-analytischer Messgeräte.

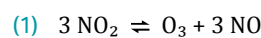
Chemisch-analytisches Verfahren zur Messung der NO_x-Konzentration

Zur Messung der NO₂-Konzentration gibt es eine ganze Reihe verschiedener chemisch-analytischer Verfahren. Die Bedingungen an Luftmessstationen sind jedoch sehr spezifisch, es ist kein Laborpersonal vorhanden, und die Messung muss nicht nur einmal, sondern täglich mehrmals (für die Stundengrenzwerte) durchgeführt werden. Zudem muss das Messgerät neben anderen in die Messstation integriert werden. Dafür wird eine automatisierte, sehr robuste, platzsparende und zudem auch kostengünstige Methode benötigt, die auch ohne Fachpersonal zuverlässig arbeitet. Diese Anforderungen erfüllen nur wenige Verfahren.

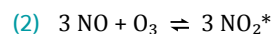
Seitens der EU-Kommission wurde das Chemilumineszenz-Verfahren als Referenzmethode für die NO₂-Messung festgelegt³. Davon abweichende Methoden können auch verwendet werden, es muss jedoch der Nachweis erbracht werden, dass diese zu den gleichen Ergebnissen kommen.

Das Chemilumineszenz-Messverfahren macht sich zunutze, dass es Moleküle gibt, die in der Lage sind, durch eine chemische Reaktion ein Photon zu emittieren, also Licht abzugeben. Zu diesen Molekülen zählt auch Stickstoffdioxid. Die Messung ist also theoretisch sehr einfach: Je mehr NO₂-Moleküle Licht abgeben, desto höher ist die Konzentration. Die Menge des Lichts lässt sich einfach mit einer Photodiode oder einem Photomultiplier messen. Der Photomultiplier verstärkt und wandelt Lichtsignale in elektrische Signale um, die gezählt werden können.

Die Vorbereitung ist jedoch komplizierter, NO₂ gibt nicht einfach freiwillig Licht ab, wenn man es gerade messen möchte. Das Stickoxid muss zunächst in einem chemischen Verfahren dazu angeregt werden. Dafür wird es im ersten Schritt mit Hilfe eines Molybdän-Katalysators zu Stickstoffmonoxid (NO) reduziert (1). Drei abgespaltene Sauerstoffatome bilden ein Ozon-Molekül (O₃). Das geschieht bei Temperaturen von über 300 °C:

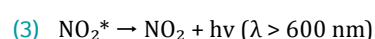


O₃ lässt man im zweiten Schritt wieder bei geringeren Temperaturen mit dem Stickstoffmonoxid reagieren, dabei entsteht erneut Stickstoffdioxid (2). Von diesem Stickstoffdioxid befinden sich aber ca. zehn Prozent in einem angeregten Zustand (NO₂^{*}).



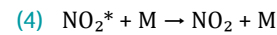
Das Ozon aus dem vorherigen Reaktionsschritt wird nicht verwendet, da für Reaktion (2) wesentlich mehr Ozon benötigt wird, es muss im Überschuss vorliegen. Das benötigte Ozon wird aus dem Luftsauerstoff hergestellt. Die Herstellung erfolgt über eine elektrochemische Reaktion.

Die Anregungsenergie wird im dritten Schritt in Form von Licht wieder abgegeben (3). Dabei wird Licht und Infrarotstrahlung mit Wellenlängen 600 bis ca. 3300 nm frei. Der Bereich zwischen 600 und 750 nm entspricht dem orangefarbenen Bereich des sichtbaren Lichts. Die größeren Wellenlängen sind Wärmestrahlung im Infrarotbereich. Gemessen wird nur in einem kleinen Frequenzfenster im Bereich der kurzen Wellenlängen.



Nicht alle angeregten Stickstoffdioxid-Moleküle können ihre Energie als Licht

abgeben, die Energie kann auch auf ein anderes Molekül (M) übertragen werden, wodurch die Lumineszenz verhindert wird (4).



Dieser Vorgang wird als **Quenching** bezeichnet und ist natürlich unerwünscht. Um das **Quenching** zu verhindern, wird im Analysegerät ein Unterdruck erzeugt, der dazu führt, dass sich weniger Moleküle in einem definierten Rauminhalt befinden. Die Zeit, bis ein Molekül auf ein anderes trifft, wird dadurch im statistischen Mittel deutlich erhöht, man sagt auch, die „mittlere freie Weglänge“ wird vergrößert. So kann das angeregte NO₂^{*} Licht oder Wärmestrahlung abgeben, bevor es auf ein anderes Molekül trifft.

Die vorgestellte Messmethode hat einen Nachteil, der zu einer Messungenauigkeit führen kann: Der Molybdän-Katalysator kann nicht nur NO₂ reduzieren, sondern auch andere Stickstoffverbindungen, die in der Luft vorkommen. Man spricht in diesem Fall von einem nicht-selektiven Katalysator. Das kann dazu führen, dass mehr NO₂ gemessen wird, als eigentlich vorhanden ist, da der Katalysator z. B. auch aus Salpetersäure (HNO₃) NO bilden kann (Querempfindlichkeit). Je niedriger die tatsächliche NO-Konzentration ist, desto stärker macht sich diese Fehlerquelle bemerkbar.

Nachdem nun klar ist, wie die NO₂-Messung funktioniert, lässt sich recht einfach herleiten, wie NO gemessen wird. Der Messprozess ist der gleiche wie beim NO₂, beginnt jedoch erst bei Gleichung (2). Der kritische Schritt der NO₂-Reduktion kann ausgelassen und das NO direkt mit Ozon zu NO₂^{*} oxidiert werden.

An dieser Stelle offenbart sich jedoch noch ein weiteres Problem bei der NO₂-Messung. Nach der Reduktion am Katalysator befindet sich nicht nur das reduzierte NO im Analysegerät, sondern auch

³ DIN EN 14211:2005 "Ambient air quality – Measurement method for the determination of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence"



Abbildung 1:
Aufbau einer Luft-Messstation in Bremen zur Messung und Überwachung der NO₂-Konzentration und anderen Spurengasen. Foto: Eike Gutt

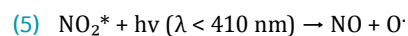
das NO, welches schon vorher in der Luft vorhanden war. Für eine genaue NO₂-Messung muss also die NO-Konzentration bekannt sein und vom Ergebnis der NO₂-Konzentration subtrahiert werden. Für die Messstationen bedeutet das, dass auch die NO-Konzentration erfasst werden muss, auch wenn das in der 39. BImSchV nicht explizit verlangt wird.

Mit einem einfachen Trick lässt sich aus der dargestellten Methode noch eine weitere Spurengas-Messung durchführen: die Ozon-Konzentration. Anhand von Gleichung (2) und (3) wird deutlich, dass die Lichtmenge von zwei Spurengasen abhängt, NO und Ozon. Liegt nun NO im Überschuss vor, wird die Lichtausbeute durch die Ozonkonzentration bestimmt. Gibt man anstelle des Ozons NO in die Luftprobe, wird das NO in Abhängigkeit der Ozonkonzentration oxidiert und die Stärke des emittierten Lichtes hängt vom Ozongehalt in der Luft ab. Dies ist jedoch keine Referenzmethode. In den Luftmessstationen wird die Ozonkonzentration mit Ultraviolett-Photometrie gemessen.

Alternative Messverfahren

Zur Reduktion des NO₂ zu NO wurde bereits der Molybdän-Katalysator beschrieben. Kein völlig anderes Messver-

fahren, aber eine Alternative zum Molybdän-Katalysator stellen die Photolysekonverter dar. Mit Hilfe von Strahlung im UV-Bereich wird Stickstoffdioxid in Stickstoffmonoxid und ein Sauerstoff-Radikal gespalten (5).



Das Sauerstoff-Radikal bildet mit dem Luftsauerstoff Ozon. Die spezifische Energie der UV-Strahlung spaltet nur NO₂ und ist dadurch selektiv⁴. Im Vergleich zeigen Geräte mit Photolysekonverter etwas geringere NO₂-Konzentrationen als solche mit Metallkatalysator⁵.

Ein Verfahren, dem ein vollkommen anderes Messprinzip zugrunde liegt, ist der NO₂-Nachweis mit Passivsammlern. Dieses Verfahren wird bereits in mehreren Bundesländern eingesetzt. Passivsammler sind recht einfach aufgebaut. Sie bestehen aus einem wetterfesten Gehäuse, in dem sich Röhrchen mit dem Stoff Triethanolamin befinden. Das NO₂ aus der Umgebungsluft diffundiert in das Gehäuse und reagiert dort mit dem Triethanolamin zu Nitrit (NO₂⁻). Die dabei entstehende Nitrit Menge ist proportional zum NO₂-Gehalt der Luft. Passivsammler müssen für einen Zeitraum von

zwei bis sechs Wochen exponiert und danach in einem Labor mittels Ionenchromatografie ausgewertet werden. Hier wird der Nachteil dieser Methode deutlich: Stundengrenzwerte sind damit nicht messbar, nur Mittelwerte über längere Zeiträume. Zudem wird ein Labor für die Auswertung benötigt. Der Vorteil liegt in der unkomplizierten Installation, die kleinen Gehäuse können an Straßenschildern oder Straßenschildern befestigt werden. Der Aufbau einer großen Messstation mit entsprechendem Platzbedarf ist nicht notwendig. Zudem ist das Messgerät selber deutlich kostengünstiger. So sind räumliche engmaschige Immissionsprofile mit wesentlich geringerem Aufwand möglich. Die Genauigkeit der Passivsammler genügt den EU-Anforderungen für ortsfeste kontinuierliche Messungen, die eine maximale Messunsicherheit von 15 Prozent fordern.

Um bundesweit vergleichbare Daten der Schadstoffkonzentration zu erhalten gibt es nationale Referenzlabore, die für die Qualität der Messungen verantwortlich sind⁶. Dort werden auch Eichprüfungen für Messgeräte durchgeführt⁷. In Deutschland ist dieses Referenzlabor im Umweltbundesamt angesiedelt ■

⁴ Wiegleb, G. Gasmesstechnik in Theorie und Praxis: Messgeräte, Sensoren, Anwendungen. Springer Vieweg, Wiesbaden (2016).

⁵ Vgl. ebenda S. 520.

⁶ Vgl. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/messenbeobachtenueberwachen/qualitaetssicherung-der-messungen> (abgerufen am 14.02.2018)

⁷ Geeignete Stickoxid-Messgeräte Vgl.: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/370/dokumente/i_stickstoffoxide_3.pdf (abgerufen am 14.02.2018)



Über den Autor

Eike Gutt hat Chemie und Soziologie an der Universität Bremen studiert. Seit 2017 arbeitet er als Autor an Fachbeiträgen und Studien für die atene KOM GmbH. Seine Schwerpunkte liegen im Bereich Umwelt und Energie sowie Mobilfunk.

e.gutt@atekom.eu

Über die atene KOM

atene KOM GmbH ist ein europäisch agierendes Unternehmen mit Sitz in Berlin und Brüssel sowie weiteren Standorten deutschlandweit. Seit über 10 Jahren bietet die atene KOM GmbH Beratungsleistungen in den Bereichen Regionalentwicklung, digitaler Infrastrukturausbau sowie Mobilität, Energie und Bildung an.

Koordination und Abwicklung von EU- und Bundesfördermitteln, sowie Projekt- und Finanzmanagement gehören ebenfalls zum Portfolio. atene KOM GmbH arbeitet mit einem branchenübergreifenden Experten-Netzwerk aus Wirtschaft, Wissenschaft, Technik und Entscheidungsträgern aus kommunalen und überregionalen öffentlichen Einrichtungen in ganz Europa zusammen.

www.atekom.eu