

# Selektive Messung von Stickstoffdioxid mit Photolysekonverter

## Messbericht

Beat Schwarzenbach, Christoph Hüglin

Empa, Abteilung Luftfremdstoffe/Umwelttechnik, Dübendorf, Schweiz

## Inhalt

1	Zusammenfassung.....	3
2	Résumé .....	4
3	Einleitung.....	5
4	Funktionsprinzip.....	5
5	Geräteaufbau und Kalibration .....	6
6	Messungen im NABEL .....	7
7	Resultate .....	7
8	Schlussfolgerungen .....	11
9	Literatur.....	11

**Messbericht:            Selektive Messung von Stickstoffdioxid mit Photolysekonverter**

Autoren:                Beat Schwarzenbach und Christoph Hüglin

Adresse:                Empa, Abteilung Luftfremdstoffe und Umwelttechnik  
Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf

Kontakt:                Beat.Schwarzenbach@empa.ch

Dieser Bericht ist abrufbar unter: [www.empa.ch/nabel](http://www.empa.ch/nabel)

Dübendorf, 20.06.2011

# 1 Zusammenfassung

Für die Bestimmung der Konzentration von Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) in der Aussenluft werden meistens Instrumente eingesetzt, die mit dem Chemilumineszenz – Messprinzip NO messen. Um mit diesem Messprinzip auch NO<sub>2</sub> messen zu können, wird mit einem Konverter NO<sub>2</sub> in NO umgewandelt. Dieses Verfahren wurde als europäische Referenzmethode für die Messung von NO und NO<sub>2</sub> in der Aussenluft festgelegt.

Für die Umwandlung von NO<sub>2</sub> in NO werden überwiegend Konverter eingesetzt, welche aus einer beheizten Kartusche mit Molybdänfüllung (oder einer anderen Metallfüllung) bestehen. Diese Molybdän-Konverter sind jedoch nicht selektiv für NO<sub>2</sub>, es werden auch andere oxidierte Stickstoffverbindungen wie Salpetersäure, Nitrate, Peroxyacetylnitrat (PAN) etc. und zum Teil auch Ammoniak zu NO umgewandelt. Daher werden mit Messgeräten, welche mit Molybdän-Konvertern ausgestattet sind, zu hohe NO<sub>2</sub>-Konzentrationen ausgewiesen. Der relative Anteil dieser anderen oxidierten Stickstoffverbindungen an der ausgewiesenen NO<sub>2</sub>-Konzentration ist je nach Standort verschieden. Die Überschätzung von NO<sub>2</sub> beträgt an schwach belasteten Messstandorten wie z.B. an den ländlichen Standorten Payerne und Tänikon durchschnittlich 20-25%, an der ländlichen und erhöht gelegenen Messstation Rigi-Seebodenalp sind es rund 45%. Kurzfristig kann der Nicht-NO<sub>2</sub>-Anteil auch ein Vielfaches der tatsächlichen NO<sub>2</sub>-Konzentration ausmachen. An einem stärker belasteten städtischen Standort beträgt die mittlere Überschätzung von NO<sub>2</sub> etwa 10%.

Eine Möglichkeit um NO<sub>2</sub> selektiv zu bestimmen bieten Photolyse-Konverter in Kombination mit einem Chemilumineszenz- oder einem anderen NO-Analysator. Mehrjährige Erfahrungen im NABEL zeigen, dass Geräte mit Photolyse-Konvertern die gleich hohe Zuverlässigkeit wie Geräte mit konventionellen Molybdän-Konvertern aufweisen. Der Betrieb dieser Geräte ist jedoch etwas aufwändiger, da regelmässig der Wirkungsgrad des Konverters bestimmt werden muss.

Es ist wichtig festzuhalten, dass für die Überwachung der NO<sub>2</sub>-Immissionsgrenzwerte keine Photolyse-Konverter eingesetzt werden sollten. Einerseits entsprechen Photolyse-Konverter nicht dem Referenzverfahren, andererseits wurden die Immissionsgrenzwerte für NO<sub>2</sub> auf der Basis von Messungen mit Molybdän-Konvertern festgelegt. Für bestimmte Aufgaben kann es jedoch notwendig sein, spezifische NO<sub>2</sub>-Messungen durchzuführen. Beispielsweise werden für die Validierung von Chemie-Transportmodellen oder einem Vergleich mit optischen Messverfahren (z.B. Satellitenmessungen) spezifische NO<sub>2</sub>-Messungen benötigt.

## 2 Résumé

La détermination des concentrations de monoxyde d'azote (NO) et de dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) dans l'air extérieur s'effectue le plus souvent avec des instruments qui utilisent le principe de la chimiluminescence pour mesurer le NO. Pour pouvoir mesurer aussi le NO<sub>2</sub> avec cette méthode de mesure, on utilise un convertisseur qui transforme le NO<sub>2</sub> en NO. Cette méthode a été adoptée comme référence européenne pour la mesure du NO et du NO<sub>2</sub> dans l'air extérieur.

Pour la transformation du NO<sub>2</sub> en NO, on utilise principalement des convertisseurs formés d'une cartouche chauffée remplie de molybdène (ou d'un autre métal). Ces convertisseurs au molybdène ne sont toutefois pas sélectifs pour le NO<sub>2</sub>, ils transforment aussi en NO d'autres composés oxydés de l'azote tels que l'acide nitrique, les nitrates, le peroxyacétylnitrate (PAN), etc., et même en partie l'ammoniac. C'est aussi la raison pour laquelle les appareils de mesure équipés d'un convertisseur au molybdène indiquent des concentrations trop élevées de NO<sub>2</sub>. Ces différences varient en fonction des sites de mesures. Sur les sites faiblement exposés en campagne, cette surestimation de NO<sub>2</sub> atteint en moyenne 20 à 25 % alors qu'elle peut atteindre 45% sur des sites plus élevés comme Rigi-Seebodenalp. Sur de brèves périodes, cette part «non-NO<sub>2</sub>» peut atteindre plusieurs fois la concentration effective de NO<sub>2</sub>. Sur un site de mesure urbain plus fortement exposé, la surestimation moyenne de NO<sub>2</sub> atteint environ 10%.

Il est cependant possible de déterminer sélectivement le NO<sub>2</sub> en utilisant des convertisseurs à photolyse en combinaison avec un analyseur par chimiluminescence ou un autre analyseur de NO. Des expériences de plusieurs années dans le réseau NABEL montrent que les appareils équipés de convertisseurs par photolyse présentent la même fiabilité élevée que les appareils utilisant des convertisseurs au molybdène conventionnels. L'exploitation de ces appareils est toutefois un peu plus compliquée car il faut déterminer régulièrement le rendement de conversion du convertisseur.

Il est important de relever que les convertisseurs à photolyse ne doivent pas être utilisés pour la surveillance des valeurs limites d'immissions de NO<sub>2</sub>. En effet, les convertisseurs à photolyse ne correspondent pas à la méthode de référence et d'autre part les valeurs limites d'immission pour le NO<sub>2</sub> ont été fixées sur la base de mesures réalisées avec des convertisseurs au molybdène. Pour certains projets particuliers, il peut toutefois être nécessaires de procéder à des mesures spécifiques de NO<sub>2</sub>, par exemple pour la validation de modèles de chimie atmosphérique ou pour la comparaison avec des méthodes de mesure optiques (p. ex. mesures par satellite).

### 3 Einleitung

Für die Immissionsmessung von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) werden meistens Geräte eingesetzt, mit denen mittels Chemilumineszenz – Messprinzip Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ) gemessen werden kann. Um mit diesen Geräten Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) messen zu können, wird ein Konverter benötigt, welcher  $\text{NO}_2$  in  $\text{NO}$  umwandelt. Dieses Messprinzip wurde als europäische Referenzmethode für die Messung von  $\text{NO}_2$  in der Aussenluft festgelegt (CEN, 2005).

Die europäische Norm für  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  (CEN, 2005) schreibt vor, dass der Konverter mindestens 95% des  $\text{NO}_2$  in  $\text{NO}$  umwandeln muss (Konverter-Wirkungsgrad  $> 95\%$ ). In der Regel wird als Konverter eine beheizte Kartusche mit Molybdän- oder anderer (Metall-)Füllung eingesetzt. Diese Konverter sind jedoch nicht selektiv für  $\text{NO}_2$ , es werden auch andere oxidierte Stickstoffverbindungen wie Salpetersäure, Nitrate, Peroxyacetylnitrat (PAN) etc. und zum Teil auch Ammoniak zu  $\text{NO}$  umgewandelt. Somit werden mit solchen Geräten zu hohe  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen ausgewiesen. Diese Überschätzung fällt insbesondere an schwach belasteten Messstandorten stark ins Gewicht.

Eine Möglichkeit um  $\text{NO}_2$  selektiv zu bestimmen bieten Photolyse-Konverter in Kombination mit einem Chemilumineszenz- oder einem anderen  $\text{NO}$ -Analysator. Photolyse-Konverter erreichen nicht den durch die europäische Norm geforderten hohen Wirkungsgrad. Der Wirkungsgrad eines Photolyse-Konverters muss daher häufig ermittelt und die  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen entsprechend rechnerisch korrigiert werden.

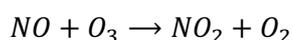
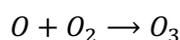
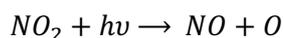
Es gibt verschiedene Photolyse-Konverter mit unterschiedlichen Lichtquellen. Ein verfügbares Produkt ist der sogenannte "Blue Light Converter" (BLC) (Droplet Measurements Technologies resp. das neuere Modell von Air Quality Design, Inc.), der mit Arrays von UV-LEDs arbeitet. In anderen Konvertern werden Xenon- oder Metallhalid-Lampen eingesetzt.

Im Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe NABEL der Schweiz wird am hochalpinen Standort Jungfrauoch das  $\text{NO}_2$  seit Beginn der Messung photolytisch bestimmt (mit einem Cranox von Eco Physics AG). An zwei ländlichen Standorten wurde in Kampagnen mit einem ähnlichen System wie auf dem Jungfrauoch das  $\text{NO}_2$  parallel zur konventionellen Methode gemessen. Ergebnisse dieser Messungen sind in Steinbacher *et al.* (2007) beschrieben. Dieses Messsystem wurde dann durch ein einfacheres  $\text{NO}_x$ -Gerät mit BLC abgelöst und im Februar 2006 wurde in einer weiteren Station ein  $\text{NO}_x$ -Analysator mit BLC in Betrieb genommen. Im Januar 2010 wurden auch Messungen von  $\text{NO}_2$  mit BLC an einem städtischen Hintergrundstandort gestartet.

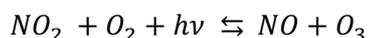
In diesem Bericht wird hauptsächlich auf den Einsatz und die Messung mit dem BLC eingegangen.

### 4 Funktionsprinzip

Stickstoffdioxid wird unter Einwirkung von UV-Licht bei Wellenlängen unter 410 nm in Stickstoffmonoxid und ein Sauerstoffradikal zerlegt. Dieses kann mit Sauerstoff Ozon bilden, das wiederum mit dem Stickstoffmonoxid zu  $\text{NO}_2$  zurückreagiert.



Zusammengefasst ergibt sich aus obigen Reaktionen folgendes Gleichgewicht:



Ein Photolysekonverter nutzt diese Reaktion, indem die Probeluft in einer Kammer mit UV-Licht bestrahlt wird, um so aus dem  $\text{NO}_2$   $\text{NO}$  zu bilden. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, kann das  $\text{NO}_2$  nicht vollständig zu  $\text{NO}$  umgewandelt werden. Deshalb muss der Wirkungsgrad des Konverters regelmässig bestimmt und für die Berechnung des  $\text{NO}_2$  berücksichtigt werden.

## 5 Geräteaufbau und Kalibration

Der BLC wurde in verschiedene Gerätetypen eingebaut, in erster Linie in die  $\text{NO}_x$ -Geräte von Thermo Electron (TE) Modell 42C TL (Trace Level) und Modell 42i TL, doch auch in  $\text{NO}_x$ -Geräte von Horiba. Der ältere BLC von Droplet Measurements Technologies ist auf das Modell 42C (TL) abgestimmt und kann direkt den Molybdänkonverter ersetzen. Der neuere BLC von Air Quality Design ist kompakter, arbeitet mit 24VDC und benötigt deshalb in der Regel eine zusätzliche Stromversorgung. Er wurde nur im Modell 42i TL verwendet. Bei beiden Gerätetypen musste jedoch die Gasführung so angepasst werden, dass die Kapillare, die den Durchfluss begrenzt, nach dem Konverter zu liegen kommt. Das ist einerseits nötig, da der Konverter aus Gründen der mechanischen Festigkeit und der Dichtigkeit nicht im Unterdruck betrieben werden sollte. Andererseits erreicht man im Unterdruck nur einen tiefen Wirkungsgrad. Abb. 1 zeigt das Flussschema eines Thermo-Gerätes mit eingebautem BLC.

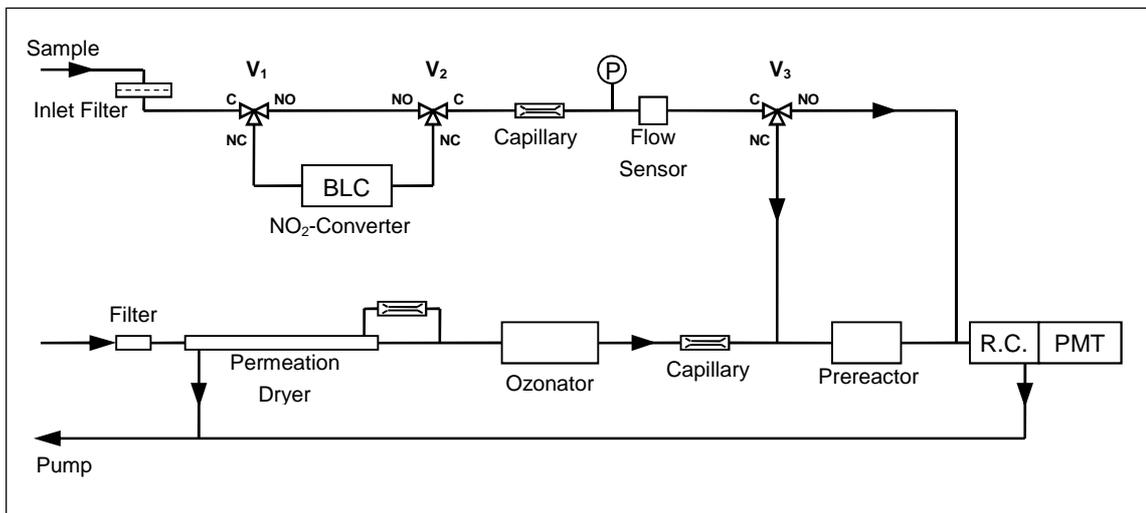


Abb. 1 Flussschema eines Thermo Electron Modell 42C/i TL mit eingebautem BLC

Der Einbau des BLC in die Geräte APNA-360 und APNA-370 von Horiba gestaltete sich etwas aufwändiger, da die Halterung des BLC modifiziert werden musste und auch bei der Verschlauchung grössere Anpassungen nötig waren. Die Messung mit den Horiba-Geräten bewährte sich jedoch nicht, da die Umschaltfrequenz zwischen  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_x$ -Messung hoch ist und so das relativ grosse Konverter-Volumen nicht richtig gespült wird. Das zeigte sich in einer zeitweise zu hohe  $\text{NO}_2$ -Messung.

Das  $\text{NO}_x$ -Gerät wurde mittels dynamischer Verdünnung von  $\text{NO}$ -Prüfgas kalibriert. Den Wirkungsgrad ( $w_K$ ) des Konverters bestimmte man mit GPT (Gasphasen-Titration von  $\text{NO}$  und  $\text{O}_3$ ). Für die Kalibration wurde ein Kalibriermodul MKAL-GPT (Breitfuss Messtechnik GmbH) eingesetzt, welches mit 2 Massendurchflussreglern für die Verdünnung des Prüfgases sowie einem Ozongenerator für die GPT ausgerüstet ist.

Die Messdaten wurden mit einem für diesen Zweck erstellten LabVIEW-Programm erfasst und als 1-Minuten- und 10-Minuten-Mittelwerten gespeichert. Das  $\text{NO}_2$  wurde aus den gemessenen Grössen  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_{x,c}$  ( $\text{NO}$  plus umgewandelter Anteil  $\text{NO}_2$ ; Gasweg durch Konverter) wie folgt berechnet:

$$\text{NO}_2 = \frac{\text{NO}_{x,c} - \text{NO}}{w_K}$$

Die Steuerung der Kalibriereinheit erfolgte ebenfalls über dieses Programm und liess sich über einen Zeitplaner automatisieren. In der Regel wurde alle 2 Tage eine Zero- und Span-Überprüfung mit NO-Gas durchgeführt und alle 4 Tage wurde der Konverterwirkungsgrad  $w_K$  bestimmt. Dieser wurde für die folgenden Messungen zur Berechnung der NO<sub>2</sub>-Konzentration angewendet. Die Zero- und Span-Werte wurden für allfällige nachträgliche Datenkorrekturen verwendet.

Der Wirkungsgrad der Konverter lag zwischen etwa 30% und 65%, je nach Lampen und deren Alter. Die Abnahme des Wirkungsgrades mit der Zeit ist langsam und beträgt zwischen 1% und 6% pro Jahr. Aus diesem Grund könnte der Wirkungsgrad auch weniger häufig bestimmt werden, alle 2 bis 4 Wochen wären ausreichend. Die Lebensdauer der UV-LED's ist sehr hoch, erst bei einem Konverter wurden sie nach ca. 4 Betriebsjahren ersetzt, da die Intensitäten zu tief waren. Ein anderer Konverter ist mittlerweile schon 6 Jahre in Betrieb und weist immer noch einen Wirkungsgrad von knapp 50% auf.

## 6 Messungen im NABEL

Wie einleitend erwähnt, werden im NABEL unterschiedliche Systeme mit Photolysekonverter eingesetzt. Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Standorte und Standorttypen sowie der Zeitraum der Messung. An allen Standorten ausser dem Jungfraujoch wird auch ein NO<sub>x</sub>-Messgerät mit Mo-Konverter betrieben.

Tab. 1: Standorte und Standorttypen sowie der Zeitraum der durchgeführten Messungen.

Messsystem	Standort	Standorttyp	Höhe über Meer	Dauer der Messung von bis
Cranox <sup>1)</sup>	Jungfraujoch (JUN)	hochalpin	3580 m	ab Sep 1991
	Tänikon (TAE)	ländlich	540 m	Mai 1996 bis Aug 2001
	Rigi-Seebodenalp (RIG)	ländlich	1030 m	Okt 2001 bis Feb 2006
BLC	Rigi-Seebodenalp (RIG)	ländlich	1030 m	ab Nov 2004
	Payerne (PAY)	ländlich	490 m	ab Feb 2006
	Zürich (ZUE)	städtisch	410 m	Jan 2010 bis Mär 2011

<sup>1)</sup>Cranox: Chemilumineszenzgerät (CLD770AL ppt resp. CLD 89p) mit Photolysekonverter (PLC 760 mit Xe-Dampflampe resp. PLC 762 mit Metallhalid-Lampe), Eco Physics AG.

## 7 Resultate

Während etwas mehr als einem Jahr wurden die beiden Gerätetypen mit Photolysekonverter BLC und Cranox am Standort Rigi parallel betrieben. Der BLC war in einem NO<sub>x</sub>-Gerät TE 42C TL eingebaut. Die Messdaten zeigen eine gute Übereinstimmung, sowohl beim NO<sub>2</sub> wie auch beim NO. Sie sind nur wenig tiefer als die Cranox-Daten. Beim NO ist die Abweichung etwas grösser, die gemessene NO-Konzentration lag jedoch oft nahe der Nachweisgrenze vom TE 42C TL.

Für die Messung mit dem Mo-Konverter wurde ebenfalls ein NO<sub>x</sub>-Gerät TE 42C TL eingesetzt. Hier fällt der erheblich höher bestimmte NO<sub>2</sub>-Wert auf, was auf die bekannte Querempfindlichkeit zurückzuführen ist. Hingegen ist die mittlere NO-Konzentration gleich wie beim Gerät mit dem BLC. Im Streuplot liegen die NO-Werte praktisch alle auf der 1:1 Linie. Die gute Übereinstimmung der NO-Werte zeigt, dass beide Geräte gleich kalibriert wurden und ist so ein gutes Hilfsmittel, um die Qualität der Daten zu beurteilen.

In der folgenden Tabelle sind die Daten aus der Messperiode vom 19. Jan 05 bis 10. Feb 06 zusammengefasst. Es wurden die Tagesmittelwerte mit den Messwerten des Cranox verglichen und die prozentuale Abweichung dazu bestimmt.

Die Vergleichsmessung zeigt, dass auch mit dem günstigeren und einfacher zu betreibenden BLC-Messsystem qualitativ gute NO<sub>2</sub>-Daten gewonnen werden können.

Tab. 2: Vergleich von Messwerten mit einem BLC-Messsystem und einem NO<sub>x</sub>-Gerät mit Mo-Konverter gegen ein Cranox (NABEL-Station Rigi-Seebodenalp, Tagesmittelwerte 19. Jan 05 bis 10. Feb 06).

Konverter	NO <sub>2</sub>				NO			
	Mittelwert	Abw.	Steigung	r <sup>2</sup>	Mittelwert	Abw.	Steigung	r <sup>2</sup>
<b>BLC</b>	2.49ppb	-4.5%	0.985	0.998	0.41ppb	-7%	0.928	0.998
<b>Mo</b>	4.42ppb	+69%	1.22	0.881	0.41ppb	-7%	0.949	0.997

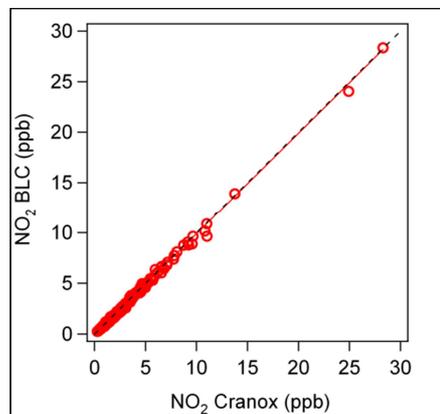


Abb. 2 Tagesmittelwerte NO<sub>2</sub> BLC gegen NO<sub>2</sub> Cranox, Rigi-Seebodenalp.

Der Verlauf der NO<sub>2</sub>-Konzentration über mehrere Jahre zeigt den erwarteten Jahresgang mit höheren Konzentrationen im Winterhalbjahr. Deutlich kommt auch der Konzentrationsunterschied aufgrund der unterschiedlichen Belastung und der Höhenlage zum Ausdruck. So beträgt die mittlere NO<sub>2</sub>-Konzentration in Zürich fast 16ppb, in Payerne 5.9ppb, in Rigi-Seebodenalp 2.2ppb und auf dem Jungfrauoch nur 0.21ppb.

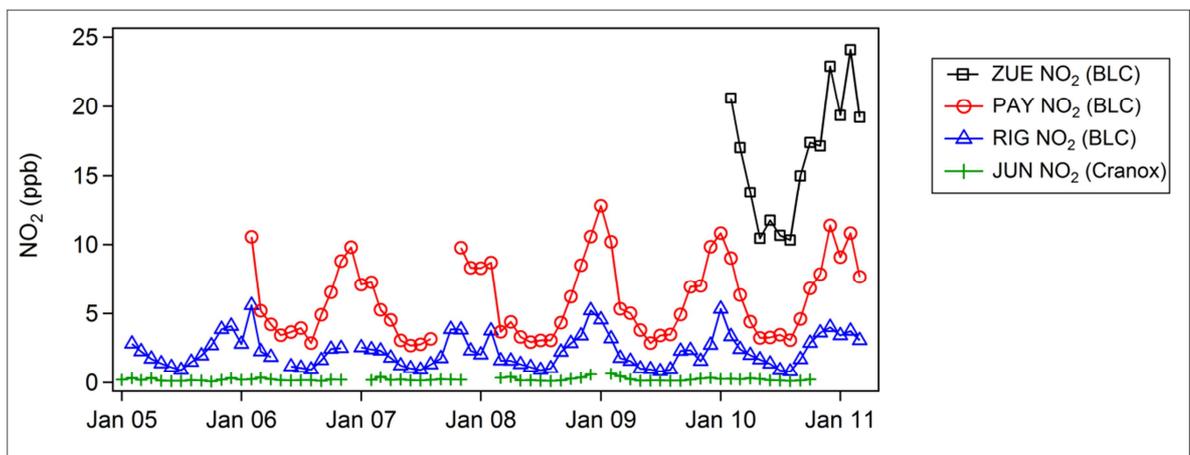


Abb. 3 Monatsmittelwerte NO<sub>2</sub> (BLC) an den Standorten Zürich, Payerne, Rigi-Seebodenalp und Jungfrauoch

Vergleicht man die NO<sub>2</sub>-Konzentrationen miteinander, die mit den beiden Konverter-Typen gemessen wurden, so sind die BLC-Werte deutlich tiefer als die des Molybdänkonverters. Dies ist auch gut im Streuplot von NO<sub>2</sub> mit Molybdänkonverter gegen NO<sub>2</sub> mit BLC ersichtlich, liegen dort doch alle Punkte über der 1:1-Linie.

Diese mit dem Mo-Konverter zu hoch gemessene Konzentration ist in Payerne nur wenig höher als in Rigi-Seebodenalp. Die Differenz von NO<sub>2</sub>(Mo) - NO<sub>2</sub>(BLC) (= ΔNO<sub>2</sub>) beträgt im Mittel 1.9ppb in PAY und 1.7ppb in RIG. In ZUE ist der Verlauf von ΔNO<sub>2</sub> ähnlich wie in PAY, jedoch in der zweiten Jahreshälfte etwas tiefer. Auf dem Jungfrauoch, wo zusätzlich noch NO<sub>y</sub> gemessen wird, liegt die Konzentration von NO<sub>rest</sub> (NO<sub>rest</sub> = NO<sub>y</sub> - NO - NO<sub>2</sub>) dann tiefer bei durchschnittlich 0.6ppb.

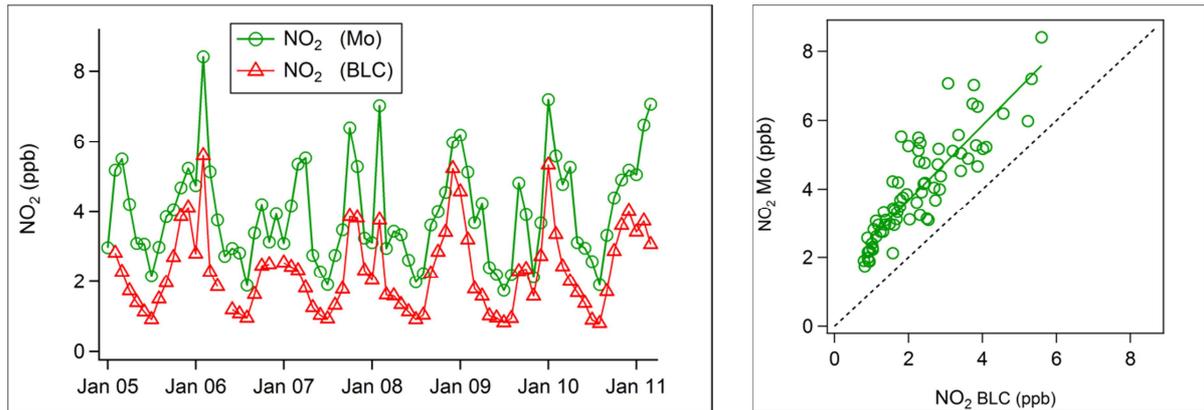


Abb. 4 Monatsmittelwerte NO<sub>2</sub> BLC und Mo-Konverter, Station Rigi-Seebodenalp

Der relative Anteil von ΔNO<sub>2</sub> am mittels Mo-Konverter gemessenen NO<sub>2</sub> ist je nach Standort verschieden. An den ländlichen Standorten Payerne und Tänikon beträgt dieser Anteil etwa 20-25%, an der erhöhten Lage in Rigi-Seebodenalp sind es rund 45% und am städtischen Hintergrund in Zürich beträgt der Anteil immerhin 10%. In der folgenden Tabelle sind die Messdaten zusammengefasst (durchschnittliche Jahresmittelwerte):

Tab. 3: Zusammenfassung der NO<sub>2</sub>-Messungen mit Photolyse- und Mo-Konvertern.

Standort	NO <sub>2</sub> photolytisch	NO <sub>2</sub> (Mo)	ΔNO <sub>2</sub>	rel. Anteil ΔNO <sub>2</sub> an NO <sub>2</sub> (Mo)
Zürich	15.9ppb	17.6ppb	1.7ppb	10%
Payerne	5.9ppb	7.8ppb	1.9ppb	24%
Tänikon	6.8ppb	8.6ppb	1.8ppb	20%
Rigi-Seebodenalp	2.2ppb	3.9ppb	1.7ppb	44%
Jungfrauoch <sup>1)</sup>	0.21ppb	0.76ppb <sup>1)</sup>	0.55ppb <sup>1)</sup>	72%

<sup>1)</sup> Jungfrauoch: NO<sub>2</sub> (Mo) ist NO<sub>y</sub> - NO; ΔNO<sub>2</sub> ist NO<sub>rest</sub> (NO<sub>rest</sub>= NO<sub>y</sub>-NO-NO<sub>2</sub>)

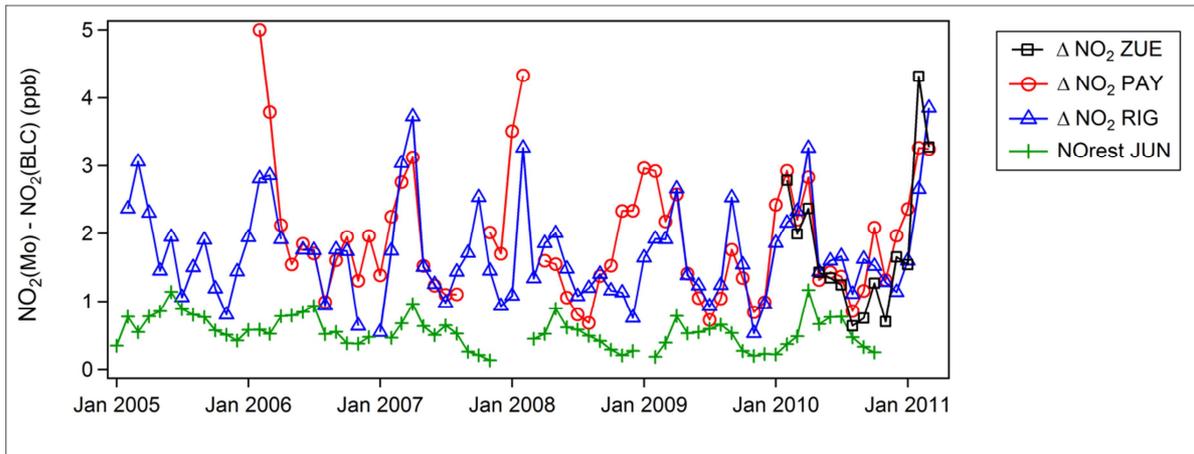


Abb. 5 Monatsmittelwerte  $\Delta\text{NO}_2$  der Stationen Zürich, Payerne, Rigi-Seebodenalp und  $\text{NO}_{\text{rest}}$  von Jungfraujoch

Das  $\Delta\text{NO}_2$  zeigt eine saisonale Schwankung. Die Spitzen liegen im Winter und Frühling und können Werte bis 10ppb erreichen (Stundenmittel). In Rigi sind die Konzentrationen zeitweise auch im Winter tiefer, da die Station dann häufig über der atmosphärischen Grenzschicht liegt. Den grössten Beitrag zum  $\Delta\text{NO}_2$  dürften PAN,  $\text{HNO}_3$  und Nitratsalze (vorallem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) liefern. Da  $\text{HNO}_3$  reaktiv ist und der Probeneinlass nicht optimal für dieses Gas geeignet ist, gelangt es nur teilweise und zeitlich verzögert ins Messgerät.

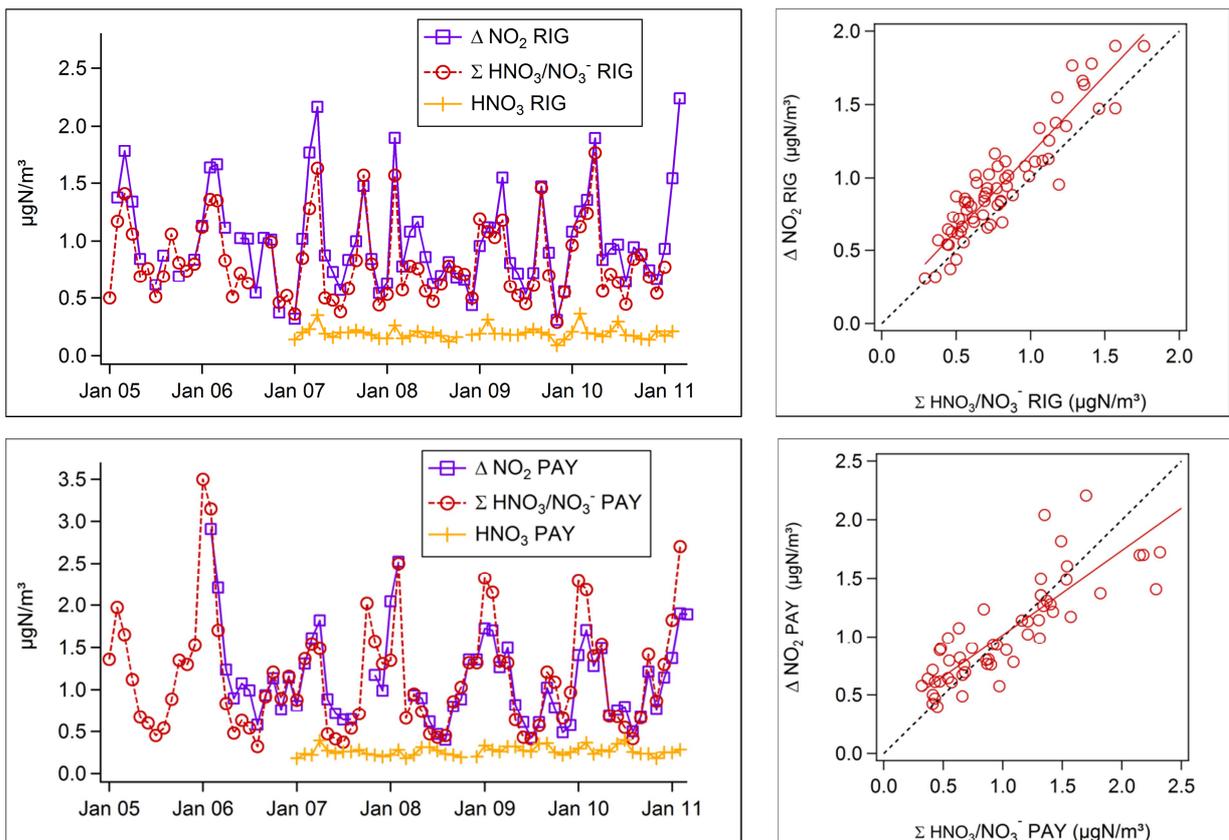


Abb. 6 Verlauf der Monatsmittelwerte von  $\Delta\text{NO}_2$ , der Summe von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}_3^-$  sowie  $\text{HNO}_3$  an der Messstation Rigi-Seebodenalp (oben links) und Payerne (unten links). Die rechten Grafiken zeigen die Streudiagramme der Monatsmittel von  $\Delta\text{NO}_2$  gegen die Summe von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}_3^-$  von Rigi (oben) und Payerne (unten).

Ammoniumnitrat lagert sich an den Oberflächen und auf dem Probegasfilter ab und kann langsam zu  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$  dissoziieren. Abb. 6 zeigt die Zeitverläufe von  $\Delta\text{NO}_2$ , der Summe von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}_3^-$ , sowie von

HNO<sub>3</sub> an der Messstation Rigi-Seebodenalp und Payerne. Zudem ist das Streudiagramm von  $\Delta\text{NO}_2$  und der Summe von HNO<sub>3</sub> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dargestellt. Die Summe der Konzentrationen von HNO<sub>3</sub> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> kann einen grossen Anteil von  $\Delta\text{NO}_2$  erklären, zudem besteht eine starke lineare Korrelation zwischen diesen beiden Messgrössen. Dies deutet darauf hin, dass HNO<sub>3</sub> und Nitratsalze wesentlich zum  $\Delta\text{NO}_2$  beitragen.

## 8 Schlussfolgerungen

Um die tatsächliche NO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre bestimmen zu können, ist es bei Chemilumineszenz-Analysatoren notwendig, einen selektiven Konverter einzusetzen. Besonders an schwach belasteten Standorten wird bei der Messung mit Molybdänkonverter die NO<sub>2</sub>-Konzentration um durchschnittlich 20-50% überschätzt. Kurzfristig kann der Nicht-NO<sub>2</sub>-Anteil auch ein Vielfaches der tatsächlichen NO<sub>2</sub>-Konzentration ausmachen. Doch auch an stärker belasteten Standorten darf das  $\Delta\text{NO}_2$  nicht unterschätzt werden, an der NABEL-Station Zürich (städtischer Hintergrund) beträgt die Überschätzung von NO<sub>2</sub> durchschnittlich 10%.

Die selektive NO<sub>2</sub>-Messung mit dem BLC hat sich im NABEL in den letzten Jahren bewährt. Das Messsystem zeigt die gleiche Zuverlässigkeit wie Geräte mit dem Molybdänkonvertern, die Datenverfügbarkeit ist daher vergleichbar hoch. Allerdings ist der Betrieb des Gerätes mit BLC etwas aufwändiger, da regelmässig der Wirkungsgrad des Konverters bestimmt werden muss. Auch bei der Datenbereinigung (z.B. Driftkorrektur der gemessenen Grössen NO und NO<sub>x,c</sub>) muss das NO<sub>2</sub> unter Berücksichtigung des Wirkungsgrades neu berechnet werden.

Gegenüber anderen Systemen bietet der BLC eine relativ günstige Lösung für die selektive NO<sub>2</sub>-Messung. Der Konverter kann meistens recht einfach in ein allenfalls bereits vorhandenes NO<sub>x</sub>-Gerät eingebaut werden.

Für die Überwachung der NO<sub>2</sub>-Immissionsgrenzwerte sollten jedoch keine Photolyse-Konverter eingesetzt werden, da die Festlegung der Grenzwerte auf der Grundlage von Immissionsmessungen mit Molybdänkonvertern erfolgte. Für andere Fragestellungen ist es jedoch sehr wichtig, die richtige NO<sub>2</sub>-Konzentration zu kennen, beispielsweise bei Vergleichen mit Ergebnissen aus Chemie-Transport-Modellen, beim Vergleich mit optischen Messverfahren (z.B. Satellitenmessungen), oder bei der Untersuchung von atmosphärenchemischen Prozessen.

## 9 Literatur

CEN (2005). EN 14211 Ambient air quality - Measurement method for the determination of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence. CEN, 2005.

Steinbacher, M., C. Zellweger, B. Schwarzenbach, S. Bugmann, B. Buchmann, C. Ordóñez, A. S. H. Prevot, C. Hueglin (2007). Nitrogen oxide measurements at rural sites in Switzerland: Bias of conventional measurement techniques. *J. Geophys. Res.* **112**: D11307, doi:10.1029/2006JD007971.