

Meßsysteme für den Nachweis von Spurenstoffe in der Atmosphäre

Meßsysteme für den Nachweis von Stickoxiden NO_x (NO und NO_2)

1. Chemilumineszenzverfahren (CV)

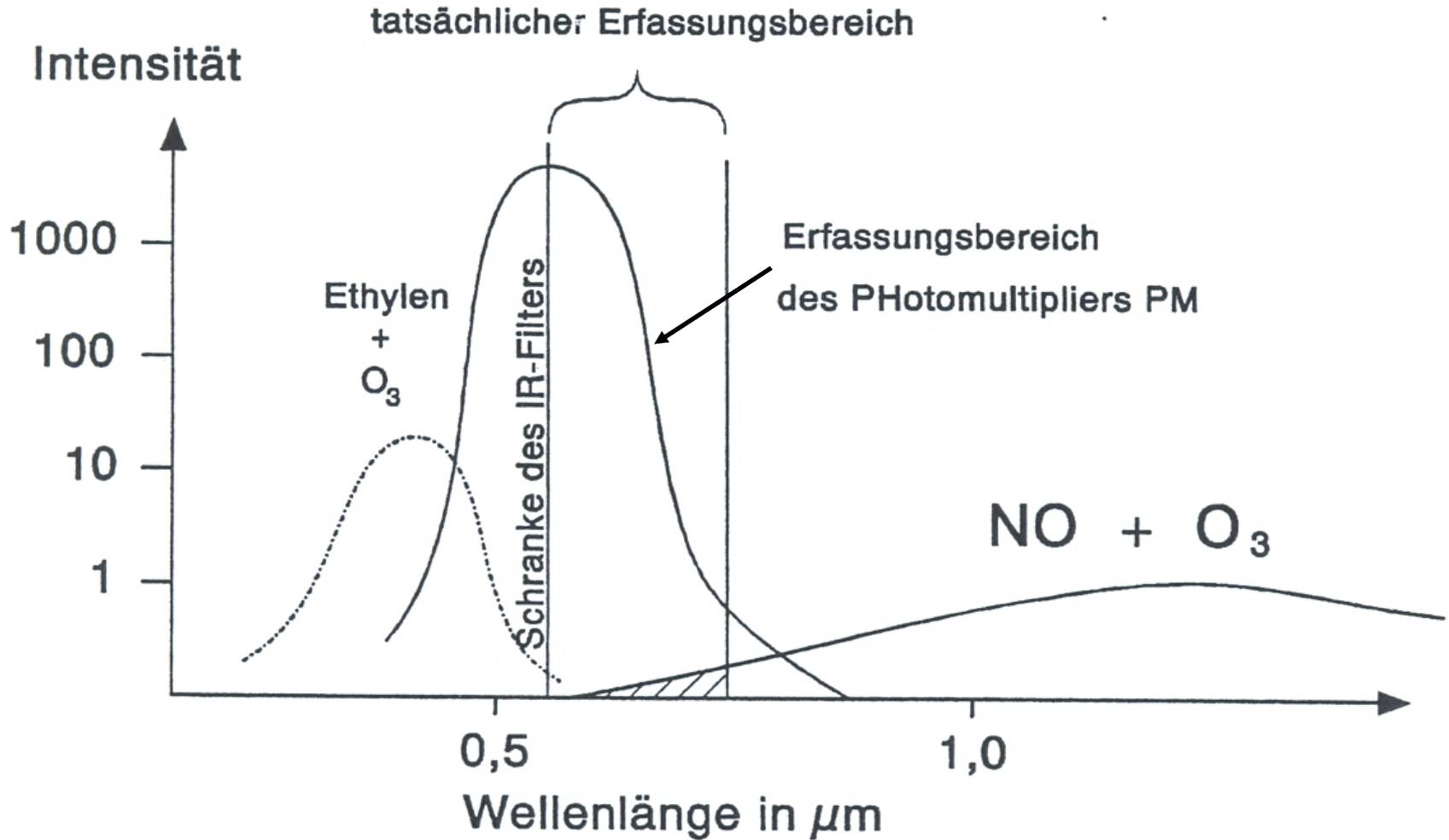
1.1 direkter Nachweis von NO und indirekter Nachweis von NO_2 durch Konvertierung zu NO. Nachweis des NO durch Chemilumineszenz-Reaktion:

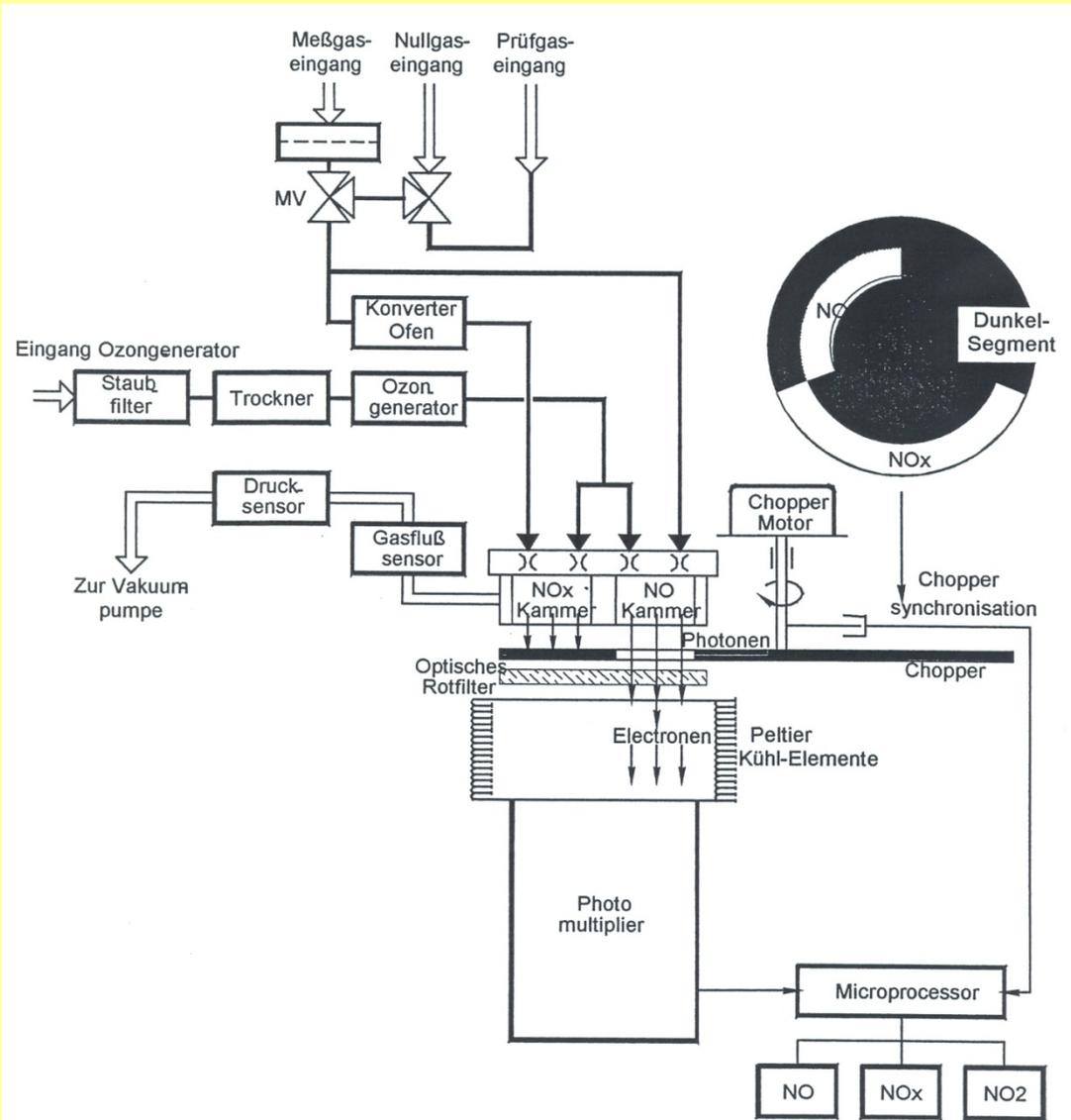


Lichtemission I ist proportional zur NO_2 -Konzentration

Nachweisgrenze (NW): ECO z.B. 10 pptV (20 ng/ Nm^3)

ansyco z.B. 1 ppb (2 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)





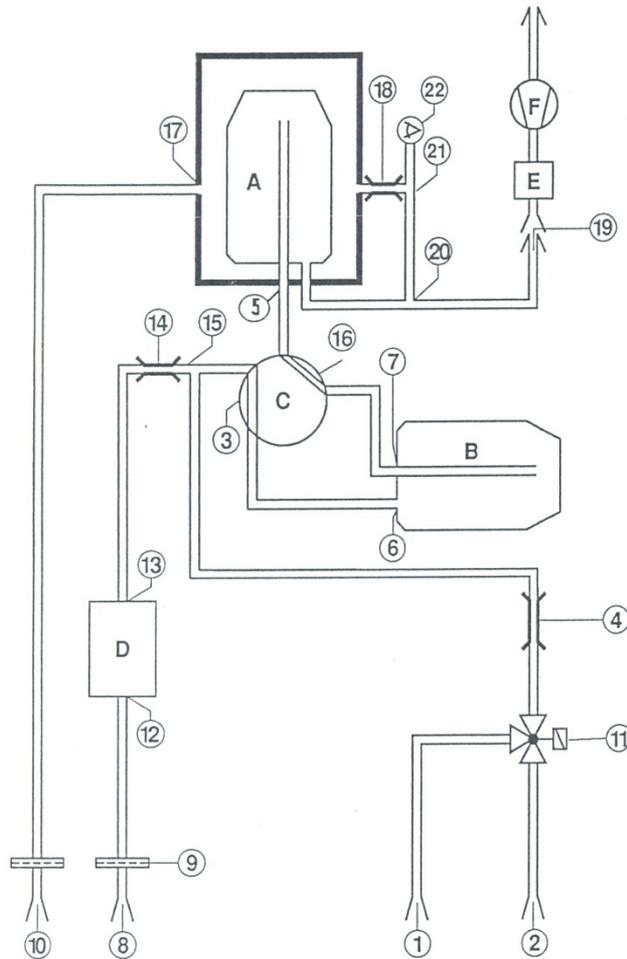
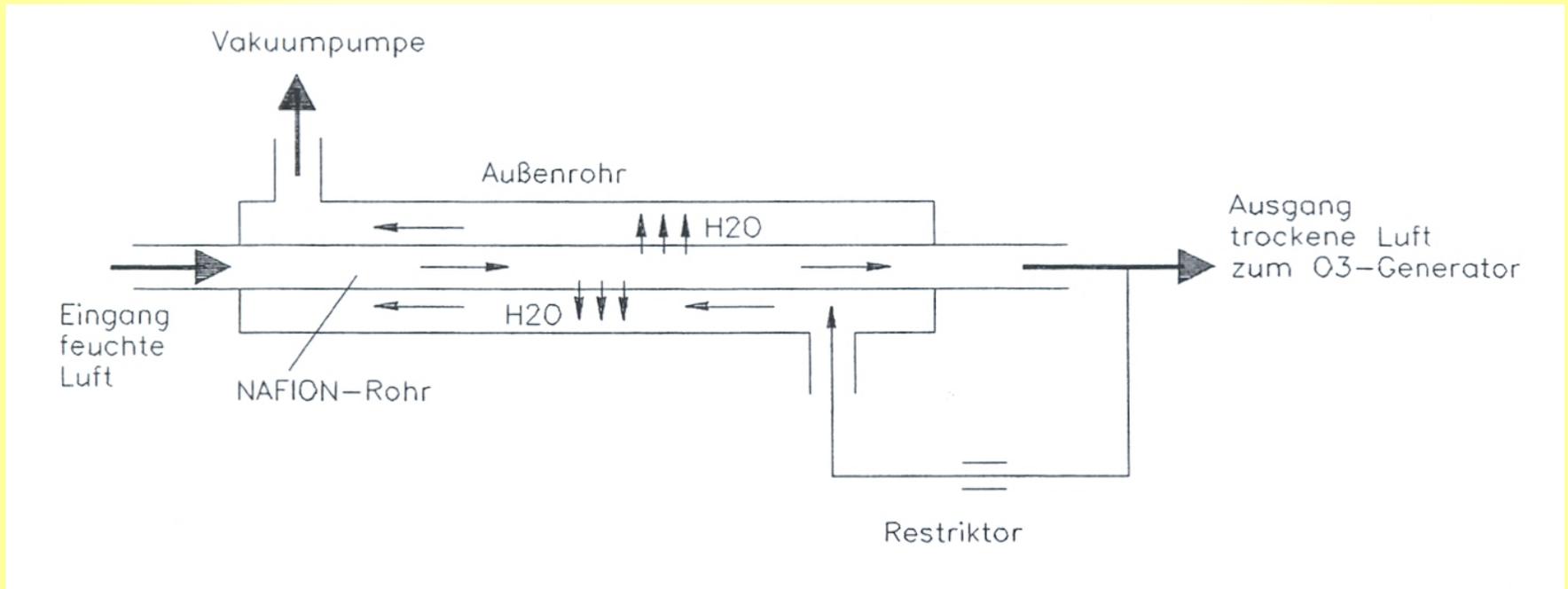


Fig. 3.3
„Gasfluss-Schema CLD 770 AL ppt“

- | | |
|----|--|
| A | Hauptkammer |
| B | Vorkammer |
| | Gasfluss-Umschaltung: |
| C | Reaktor-Teflon-Magnetventile (3 und 16) |
| D | Ozon-Generator |
| E | Ozon-Zerstörer |
| F | Vakuumpumpe |
| | |
| 1 | Probengas-Eingang |
| 2 | Kalibriergas-Eingang |
| 3 | Ozon-Magnetventil (Vorkammer/Hauptkammer) |
| 4 | Flussbegrenzung (Messgas) |
| 5 | Messgas-Eingang zur Hauptkammer |
| 6 | Messgas-Eingang der Vorkammer |
| 7 | Messgas-Ausgang der Vorkammer |
| 8 | O ₂ -Eingang |
| 9 | O ₂ -EingangsfILTER |
| 10 | Trockenluft-Eingang mit Filter |
| 11 | Kalibrations-Magnetventil (Proben-/Kalibriergas) |
| 12 | Ozon-Generator-Eingang |
| 13 | Ozon-Generator-Ausgang |
| 14 | Flussbegrenzung (Ozon) |
| 15 | Ozon-Eingang am Ozon-Magnetventil |
| 16 | Probengas-Magnetventil (Vorkammer/Hauptkammer) |
| 17 | Eingang der PMT-Gehäuse-Spülung |
| 18 | Ausgang der PMT-Gehäuse-Spülung mit Flussbegrenzung |
| 19 | Vakuum-Anschluss |
| 20 | Vakuum-Anschluss der Hauptkammer |
| 21 | Vakuum-Anschluss der PMT-Gehäuse-Spülung mit Verzweigung |
| 22 | Drucksensor |

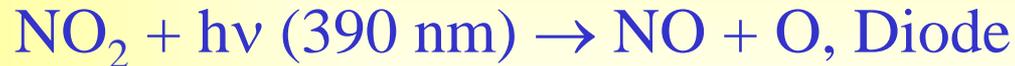
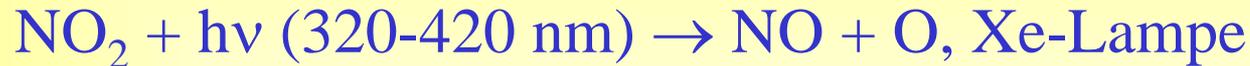


1.2 SPEZIFIKATIONEN

1.2.1 TECHNISCHE DATEN

Meßbereich	: 2 Bereiche, programmierbar bis 10.000 ppb, AUTORANGING, AUTO-RESPONSE Zeit
Meßeinheiten	: ppm, ppb, mg/m ³ , µg/m ³ (programmierbar)
Rausch (σ)	: ca. 0,2 ppb (mit Auto-Response)
Nachweisgrenze (3σ)	: ca. 0,5 ppb (mit Auto-Response)
Anstiegszeit (0-90 %)	: 20 – 120 s fest, oder autom. (programmierbar)
Nullpunktsdrift	: < 1 ppb / 24 Stunden
Empfindlichkeitsdrift	: < 1% / 7 Tage
Linearität	: \pm 1% über den Meßbereich
Wiederholbarkeit	: 1%
Probegasfluß	: ca. 1,30 l/min (Düsen 0,31 mm)
Ozongasfluß	: ca. 0,13 l/min (Düsen 0,10 mm)
Druck in den Reaktionskammern (mit Pumpe KNF PM 7837-026)	: ca. 200 mbar abs.
Temperatur der Reaktionskammern	: ca. 63 °C
NO ₂ → NO Konverter	: Molybdän bei ca. 300 °C geregelt
PM Temperatur	: geregelt bei +12°C
Anzeige	: LCD-Bildschirm, 240 x 128 Bildpunkte, Text- und Graphik-Anzeige
Tastatur	: 6 flexible Funktionstasten
Analogausgänge	: 3 Ausgänge 0-1V bis 0-10 V, 0-20 mA, 4-20 mA
Interner Datenlogger	: Speicherung von max. 10000 Mittelwerten je Kanal, Mittelungszeit einstellbar 1 Minute bis 24 Stunden
Digitale Ausgabe / Steuerung	: RS232 / RS422-Schnittstellen COM1 für externen PC, COM2 für Drucker, max. 19.200 Baud
Fehlerstatus	: – Kontinuierliche Kontrolle durch Prozessor – Anzeige von Betriebsstörungen und Meßwert-überschreitungen im Klartext, Ausgabe über 4 Relaiskontakte
Betriebsstatus	: – Anzeige auf Bildschirm – Ausgabe über 2 Relaiskontakte Nullgas/Prüfgas
Fernsteuerung	: 2 Optokopplereingänge für externe Relais, Nullgas/Prüfgas
Servicediagnose	: Anzeige und Ausgabe (RS232) aller Rohsignale (MUX); Funktionsdarstellung auf Bildschirm
RAM-Speicher der Parameter	: > 6 Monate mit interner Batterie
Elektr. Versorgung	: 220V/50 Hz (115V/60 Hz)
Leistungsaufnahme	: max. 750 VA kurzzeitig bei Kaltstart, sonst. max. 300 VA
Umgebungstemperatur Betrieb	: +10 °C to +35 °C
Membran-Vakuumpumpe / A-Kohleadsorber	: Extern

1.1.1 Photolytische Konvertierung (Xe-Lampe oder Diode):

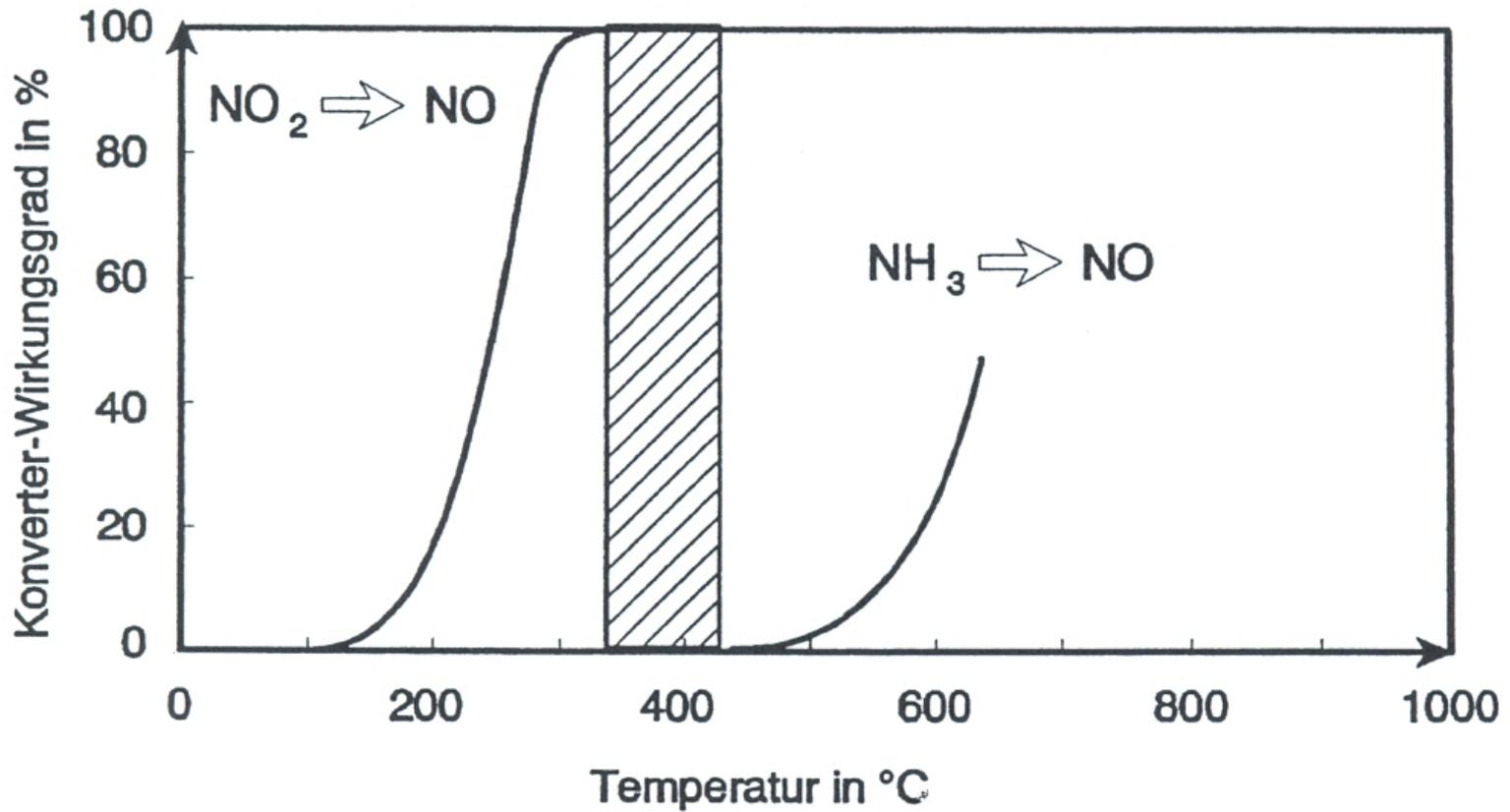


Interferenz (Xe-Lampe): HONO [$\leq +20\%$] und Peroxyacetylnitrat (PAN) [$\leq +1-5\%$], Kohlenwasserstoffe (KWs) [bis zu $\rightarrow 400\%$ NO_2], Ozon [-10% $\text{NO}_2/100\text{ppbV}$ Ozon]

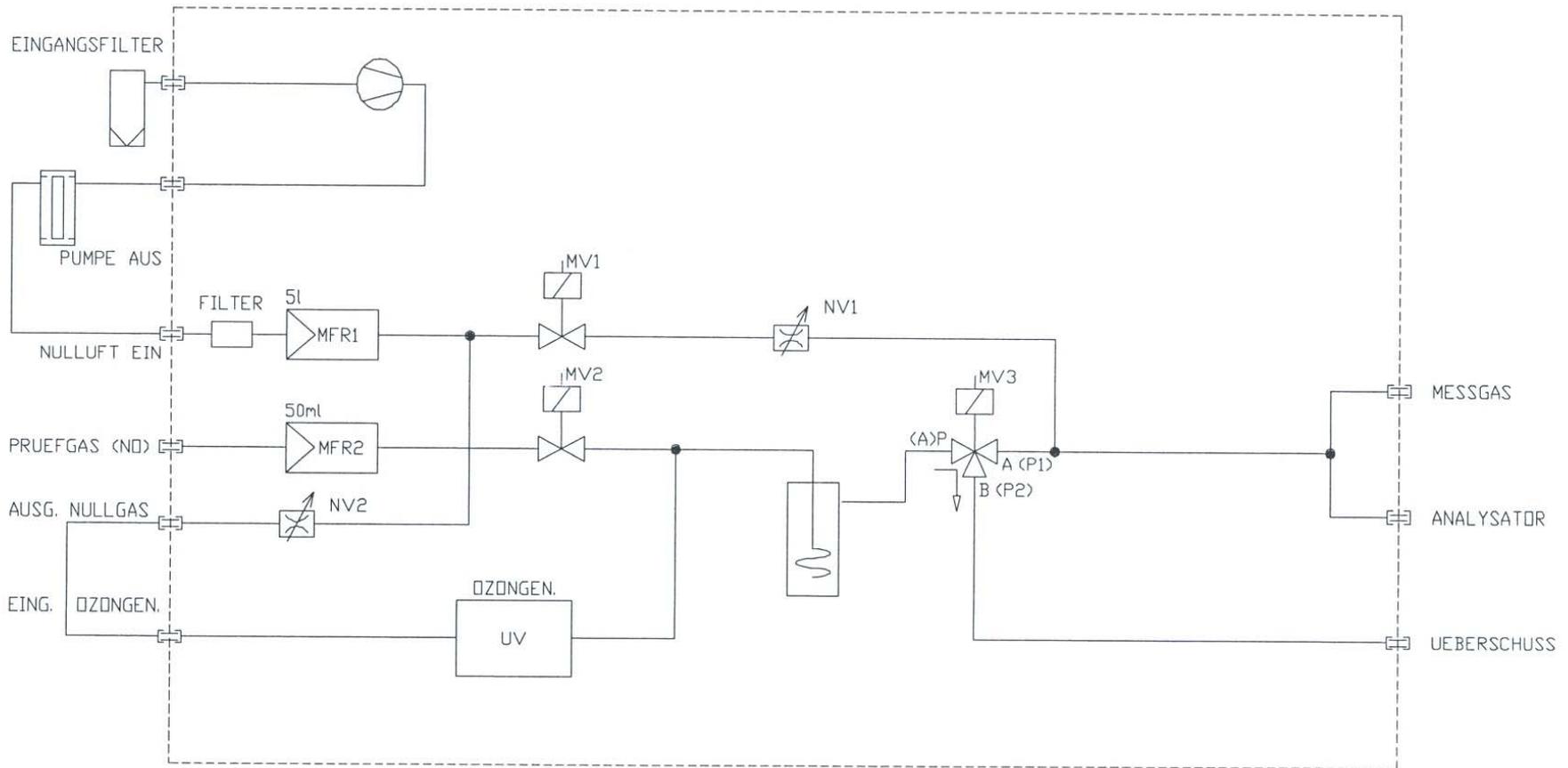
1.1.2 Thermische Konvertierung (Metalloberfläche):



Interferenz: HONO [$+100\%$], PAN [$+100\%$], andere organische und anorganische N-Verbindungen (z. B. HNO_3 , NO_3 , N_2O_5 ,...) [$+?\%$]



1.1.3 Kalibrierung des Systems mittel Gasphasentitrator (GPT)



- NO-Kalibrierung: Dynamische Verdünnung eines NO-Kalibrierstandardgemisches* (z. B. 50 ppmV NO in Stickstoff) mit Nullluft
- ➔ Mischung des NO-Gases* (MFR2 0-50 ml/min) mit Nullluft (MFR1 0-5 l/min) im Flusssystem.
- ➔ „Konzentration“ besser Mischungsverhältnis $X_{NO-Kalibriergas}$ des Kalibriergases:

$$X_{NO-Kalibriergas} = \frac{F_{NO} [ml / min]}{F_{NO} [ml / min] + F_{Nullluft} [ml / min]} \cdot X_{NO-Standard}$$

$$F_{NO} \equiv Fluss \ NO - Standard; F_{Nullluft} \equiv Fluss \ Nullluft;$$

→ Z. B.: $X_{NO-Standard} = 50 \text{ ppmV}$; $F_{NO} = 30 \text{ ml/min}$ und
 $F_{Nullluft} = 2,5 \text{ l/min}$

$$X_{NO-Kalibriergas} = \frac{30[\text{ml / min}]}{30[\text{ml / min}] + 2500[\text{ml / min}]} \cdot 50[\text{ppmV}]$$

$$X_{NO-Kalibriergas} = 0,593[\text{ppmV}] = 593[\text{ppbV}]$$

➤ NO_2 -Kalibrierung: Dynamische Verdünnung eines NO -Kalibrierstandardgemisches* (z. B. 50 ppmV NO in Stickstoff) mit Nullluft und Zumischung von Ozon (O_3)



$$\rightarrow X_{NO}^1 \quad 593 \text{ ppbV} + X_{NO_2}^1 \quad 0 \text{ ppbV} + X_{O_3}^1 \quad 200 \text{ ppbV} \rightarrow$$

$$X_{NO}^2 \quad 393 \text{ ppbV} + X_{NO_2}^2 \quad 200 \text{ ppbV} + X_{O_2}^2 \quad 200 \text{ ppbV}$$

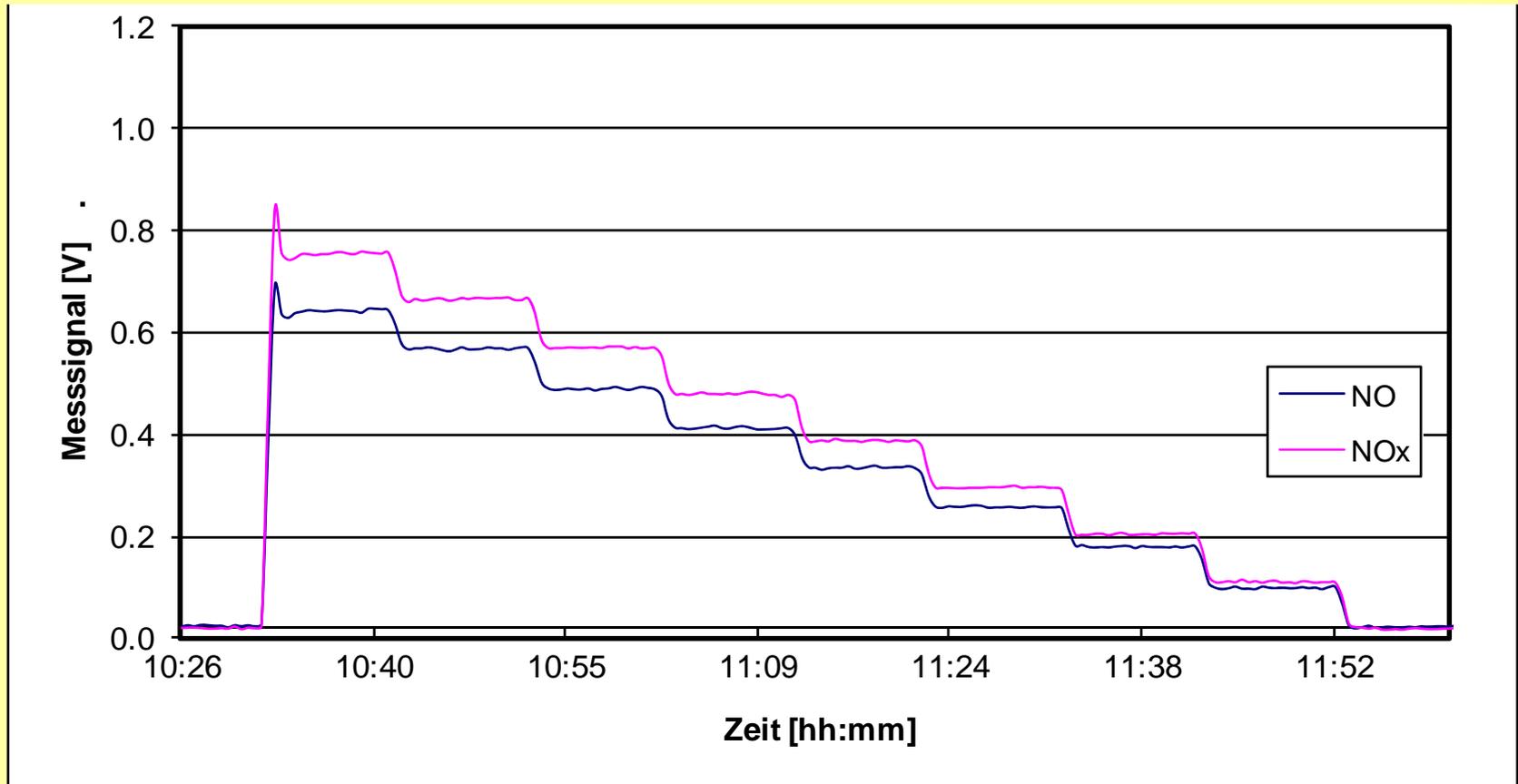
$$\rightarrow \Delta NO = X_{NO}^1 \quad 593 \text{ ppbV} - X_{NO}^2 \quad 393 \text{ ppbV} = 200 \text{ ppbV}$$

$$\Delta NO_2 = X_{NO_2}^2 \quad 200 \text{ ppbV} - X_{NO_2}^1 \quad 0 \text{ ppbV} = 200 \text{ ppbV}$$

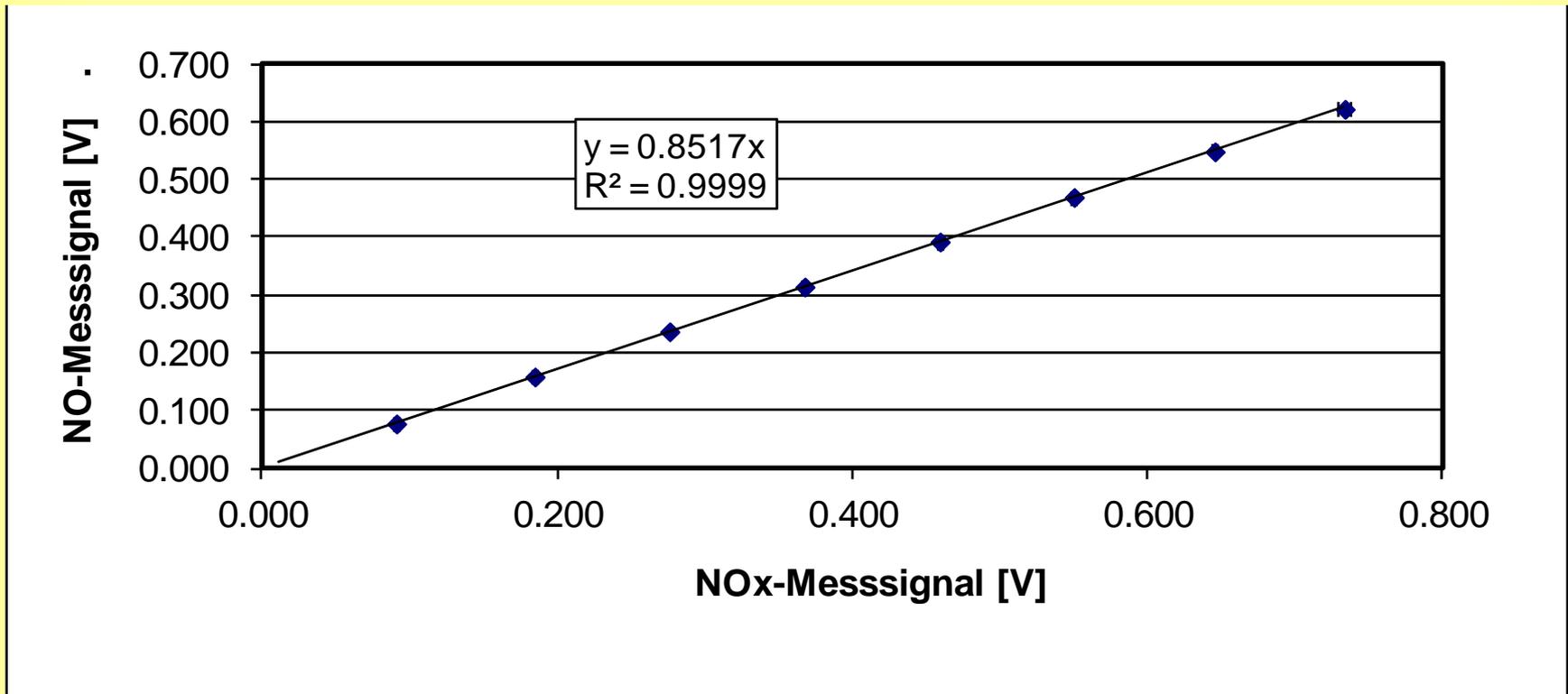
$\rightarrow \Delta NO = \Delta NO_2$ Berechnung der „NO₂-Konzentration“ aus der „NO-Konzentration“. „NO“ ist der Standard

\rightarrow NO muss im Überschuss zum Ozon vorliegen, weil





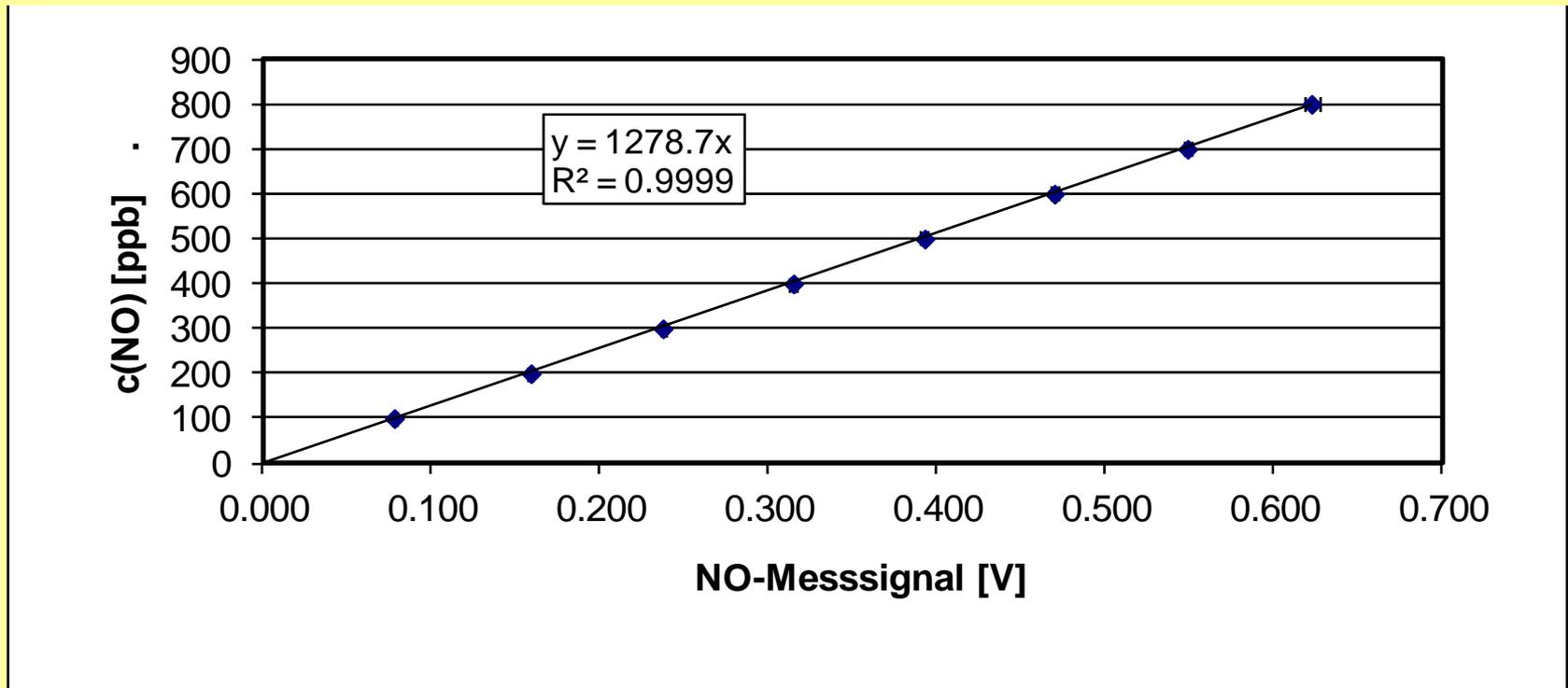
- NO-Kanal nicht gleich dem NO_x-Kanal
- ➔ NO₂ im System ($\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{NO}_x$) oder „Kanalkorrektur“



➤ NO_x -Kanalkorrektur

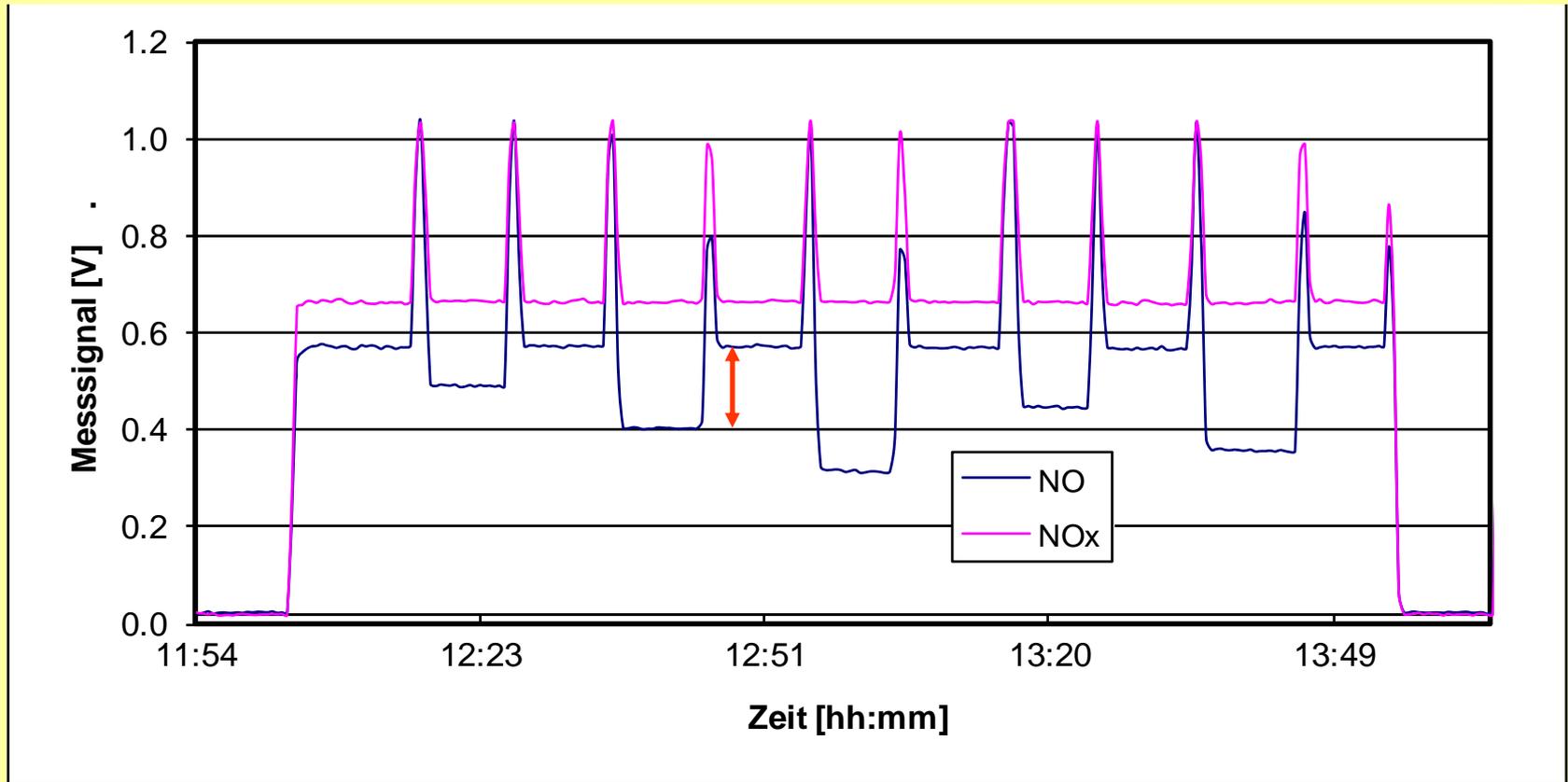
➔ $\text{NO}_x - \text{Signal}(\text{korregiert}) = \text{NO}_x - \text{Signal}(\text{gemessen}) * 0.8517$

➔ $\text{NO} - \text{Signal}(\text{gemessen}) = \text{NO}_x - \text{Signal}(\text{korregiert})$

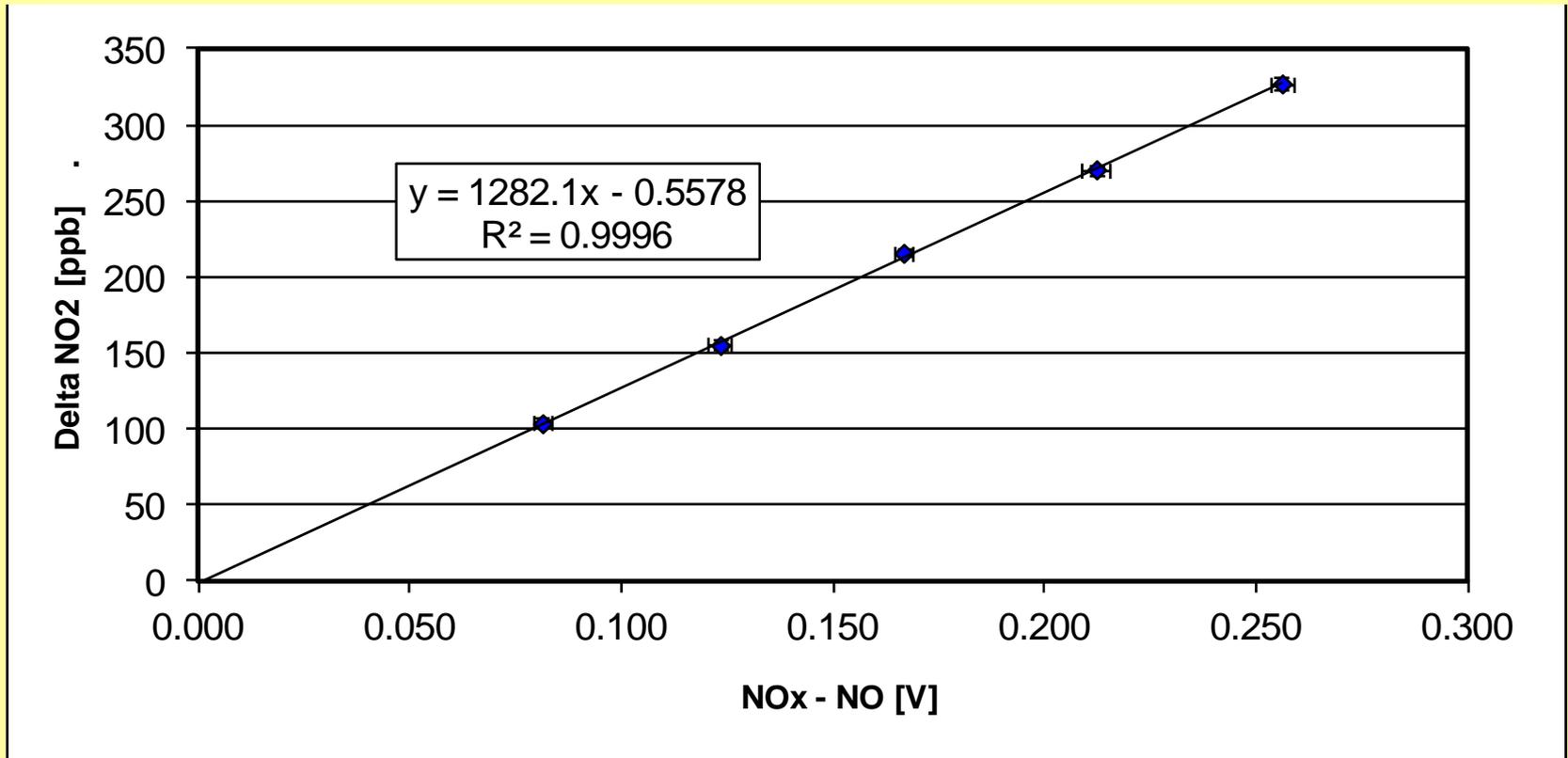


➤ NO-Kalibrierung

NO – Empfindlichkeit (S_{NO}): 1279 ppbV / V



➤ NO-Titration: $\Delta NO = \Delta NO_2$ $NO + NO_2 = NO_x$ ist konstant



➤ **NO₂-Kalibrierung** $S_{NO_2} : 1282 \text{ ppbV} / \text{V}$

➤ **Bestimmung der Konvertereffizienz K**

$S_{NO} : 1279 \text{ ppbV} / \text{V}$

➔ $K \sim 100\%$ da $S_{NO} \sim S_{NO_2}$

1.2. Direkter Nachweis des NO_2 durch Chemilumineszenz-Reaktion:



Lichtemission I ist proportional zur NO_2 -Konzentration

Interferenz: PAN [+100%], andere organische und anorganische N-Verbindungen [+?%], NO [-?% NO_2]

NW: 20 pptV (40 ng/Nm³)

2. Fourier Transformation Infrarot Spektrometrie (FTIR)

Lichtabsorption: NO bei 1760-1970 cm^{-1} bzw. $\sim 5,3 \mu\text{m}$ und NO_2 bei 1560-1650 cm^{-1} bzw. $\sim 6,2 \mu\text{m}$, Lambert-Beersches Gesetz: $E=C \cdot L \cdot \varepsilon$,

Interferenz: teilweise durch Wasser, wird korrigiert

NW: NO bei 1897 cm^{-1} : 120 ppbV ($170 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$) bei $L=50 \text{ m}$ und NO_2 bei 1607 cm^{-1} : 80 ppbV ($160 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$) bei $L=50 \text{ m}$

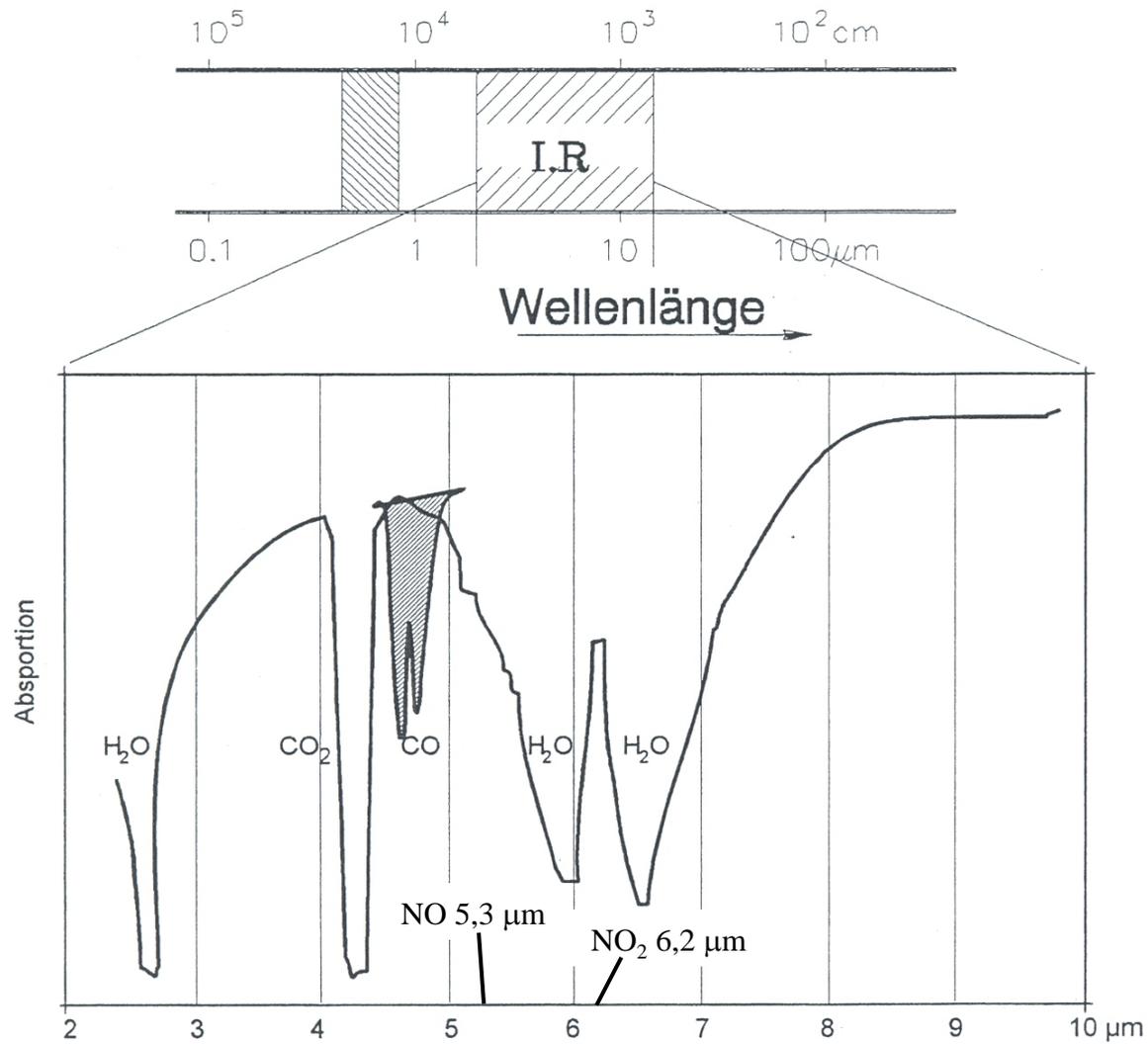
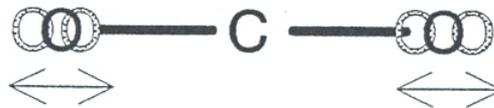
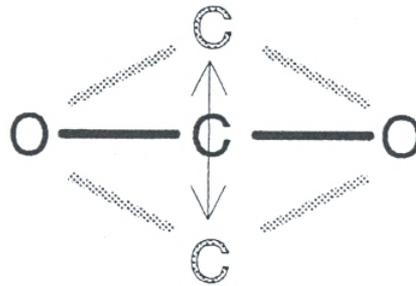


Fig. 2.2 - IR-Spektren von CO, CO₂ und H₂O in Luft

- Streckschwingung:



- Biegeschwingung:



R. Geick: Fourier Methods in Analytical Chemistry

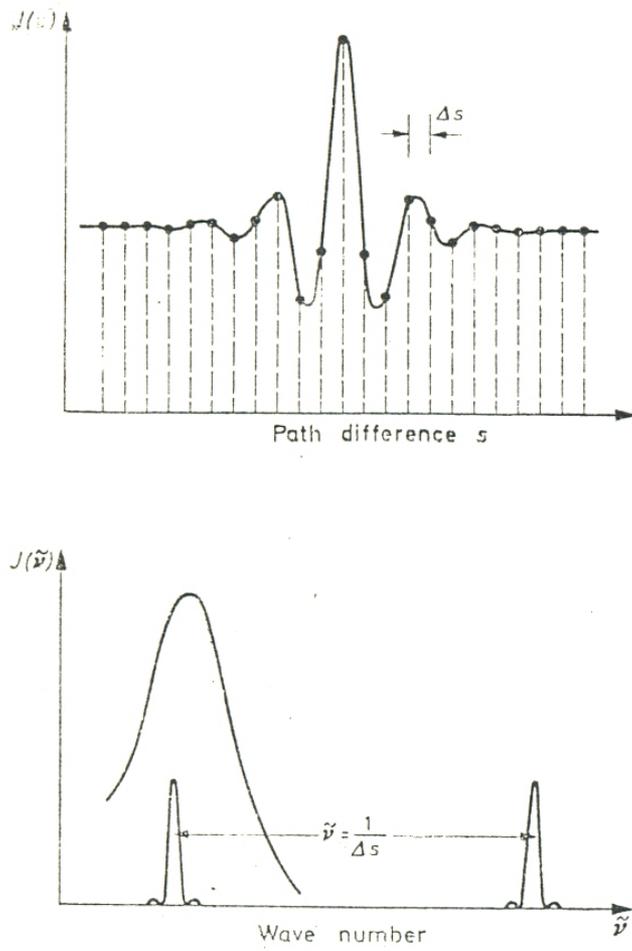


Fig. 7. Sampling of an interferogram at equal increments Δs of the

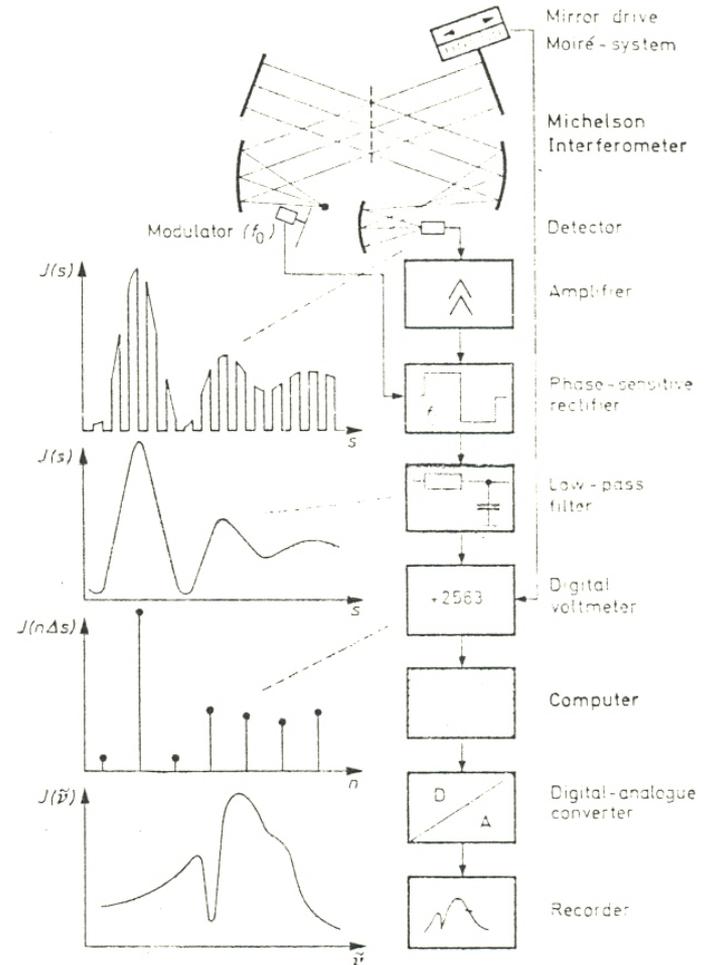


Fig. 8. The principle of a Fourier transform spectrometer.

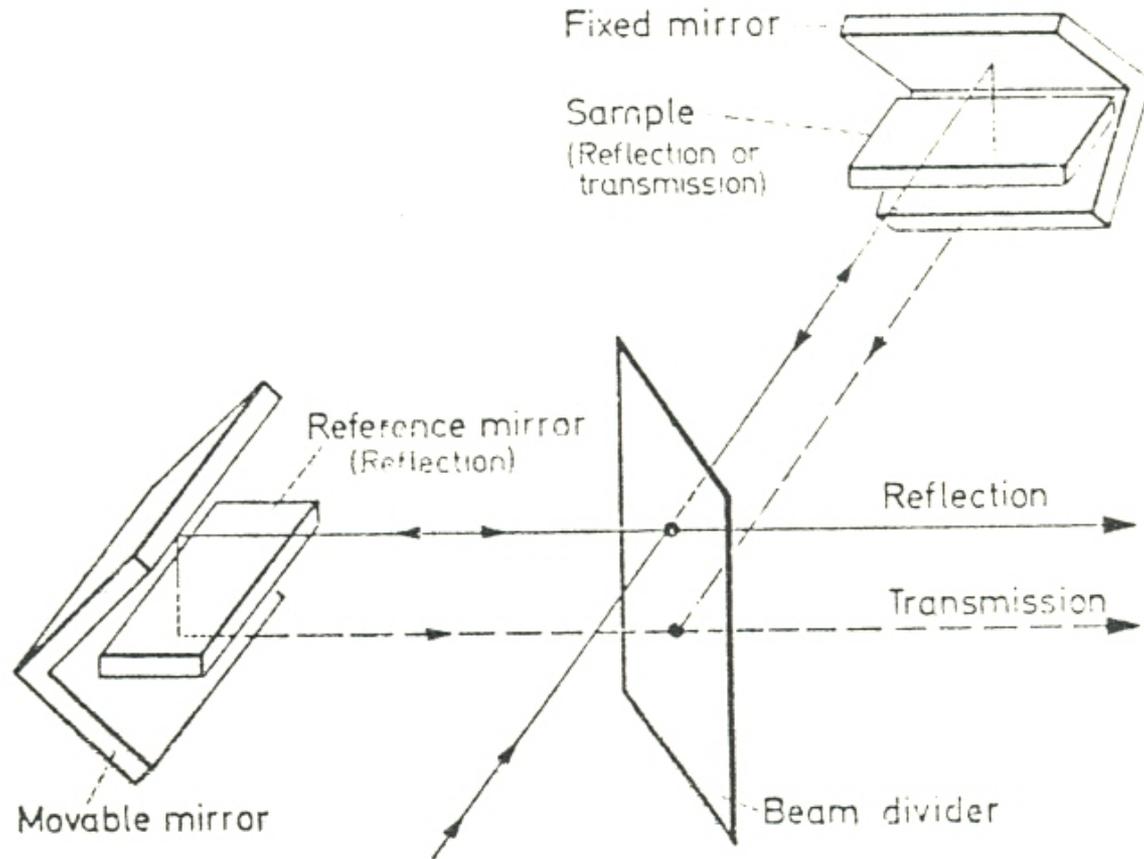


Fig. 19. Optical arrangement (principle) for asymmetric Fourier transform spectroscopy. For further details see Ref. [20,133].

3. **Diodenlaserabsorptionsspektroskopie (DLAS)**

Lichtabsorption: NO bei 1760-1970 cm^{-1} und NO_2 bei 1560-1650 cm^{-1} , Lambert-Beersches Gesetz: $E=C \cdot L \cdot \epsilon$,

Interferenz: teilweise durch Wasser, wird korrigiert

NW: NO bei 1897 cm^{-1} : 0,2 ppbV ($0,2 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$) bei $L=35$ m und NO_2 bei 1607 cm^{-1} : 0,1 ppbV ($0,2 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$) bei $L=35$ m

4. **Differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS)**

Lichtabsorption bei 330-500 nm, Lambert-Beersches Gesetz:

$$E=C \cdot L \cdot \varepsilon$$

Interferenz: teilweise durch HONO, wird korrigiert

NW: NO₂ bei 363 nm: 200 pptV (0,4 µg/Nm³) bei L=10 km

5. **Resonanz verstärkte Multiphotonenionisation (REMPI)**

Ionisierung des NO und NO₂-Moleküls, Nachweis des NO⁺ und NO₂⁺ Ions mittels Massenspektroskopie (MS)

Interferenz: ??

NW: pptV bis ppbV je nach System

6. **Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (CRDS)**

7. **Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)**

8. Saltzmanverfahren

Direkter Nachweis des NO_2 mittel Saltzman-Reaktion:

$\text{NO}_2 + \text{Saltzmanreagenz} \rightarrow \text{Farbstoff}$

Lichtabsorption des Farbstoffs bei 500-600 nm, Lambert-Beersches Gesetz: $E=C \cdot L \cdot \varepsilon$

Interferenz: HONO, wird korrigiert*

NW* bei 550 nm: 30 pptV (60 ng/Nm³)

* „Prototyp“ (NO_2 LOPAP)

9. Adsorptionverfahren

Adsorption von NO_2 auf Trägermaterial, Nachweis als Nitrit (NO_2^-) mittel

Interferenz: HONO [+100%], PAN [+100%], andere organische und anorganische N-Verbindungen (z. B. HNO_3 , NO_3 , N_2O_5 ,...) [+?%]

NW: 2 ppbV ($4 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

Meßvergleich NO_2 : DOAS - Chemilumineszenzverfahren (CV)

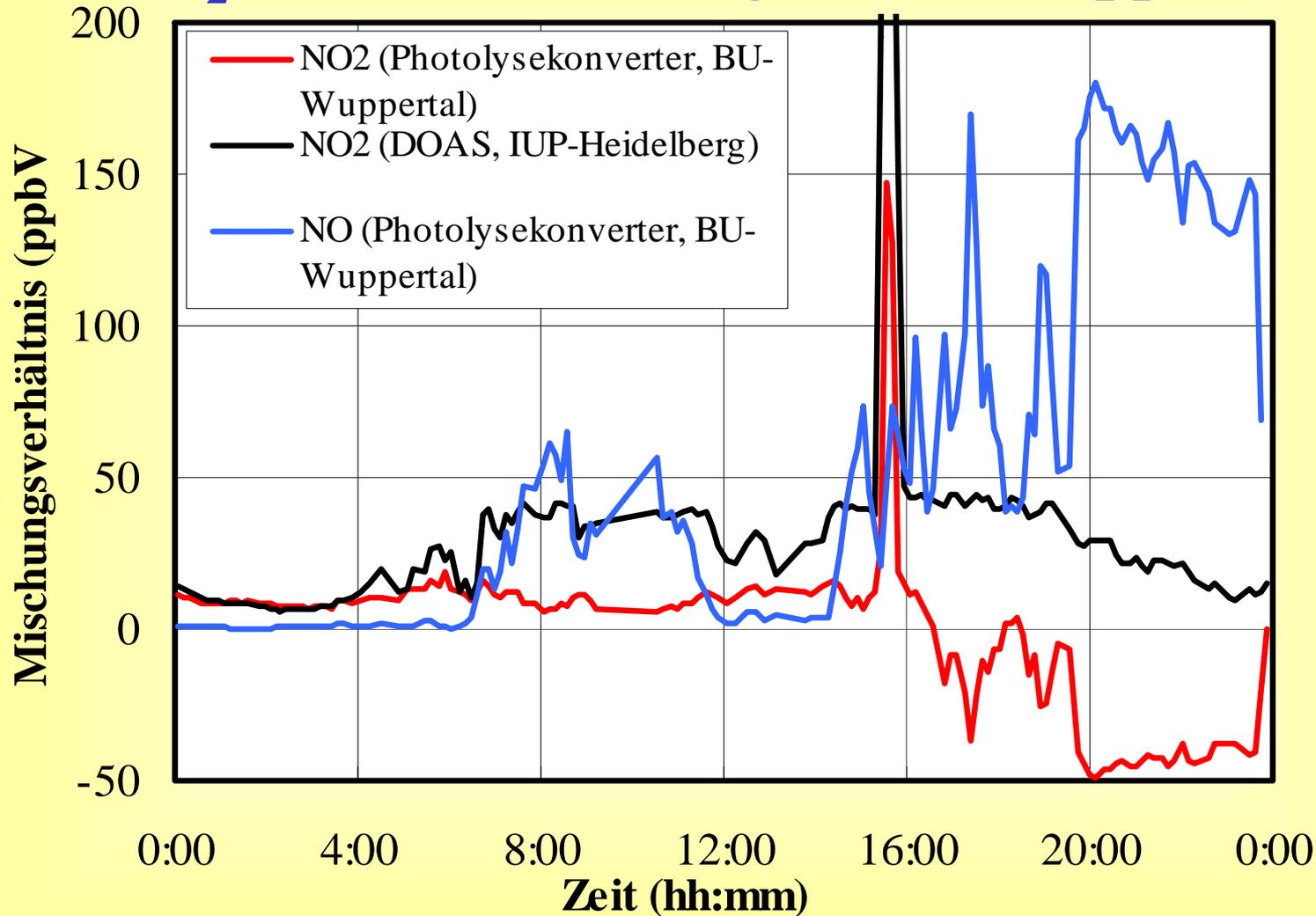
1. Chemilumineszenzverfahren, indirekter Nachweis mittels **Photolysekonverter (CVPK)** (BU-Wuppertal) im Vergleich zu DOAS (IUP-Heidelberg)

NO_2 -Messung in einem Kraftfahrzeugtunnel
(Kiesbergtunnel / Wuppertal, August 1999)

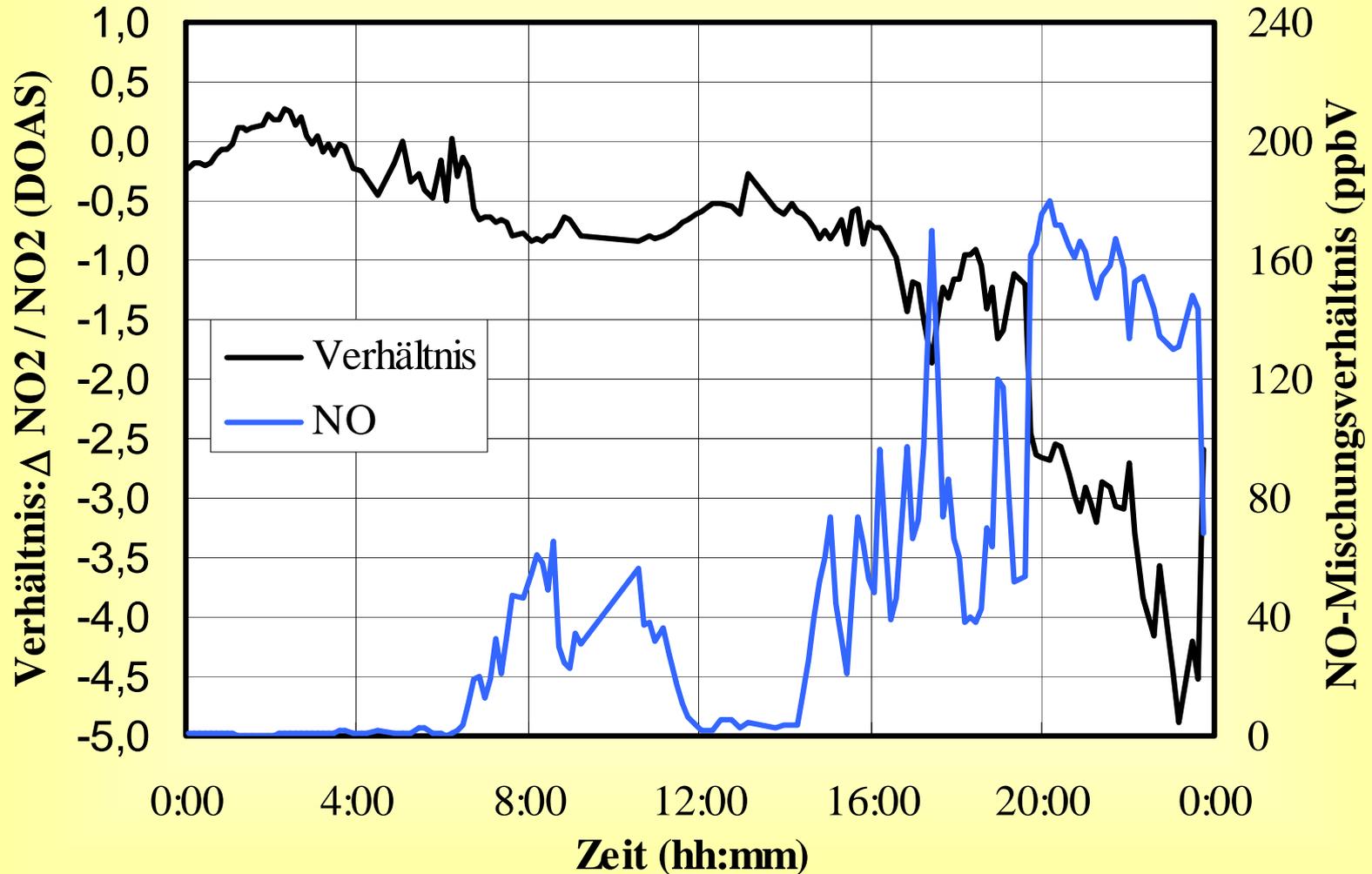
2. Chemilumineszenzverfahren, indirekter Nachweis mittels **Metallkonverter (CVMK)** (Uni-Santiago de Chile) im Vergleich zu DOAS (Uni-Santiago de Chile)

NO_2 -Messung im Stadtgebiet (Santiago de Chile / Chile,
März 2005)

NO₂-Profil im Kiesbergtunnel (Wuppertal)



$\Delta \text{NO}_2 / \text{NO}_2$ -Verhältnis im Kiesbergtunnel (Wuppertal)



- Bei „Immissionsmessungen“ (0:00 – 4:00) relative gute Übereinstimmung zwischen CVPK und DOAS

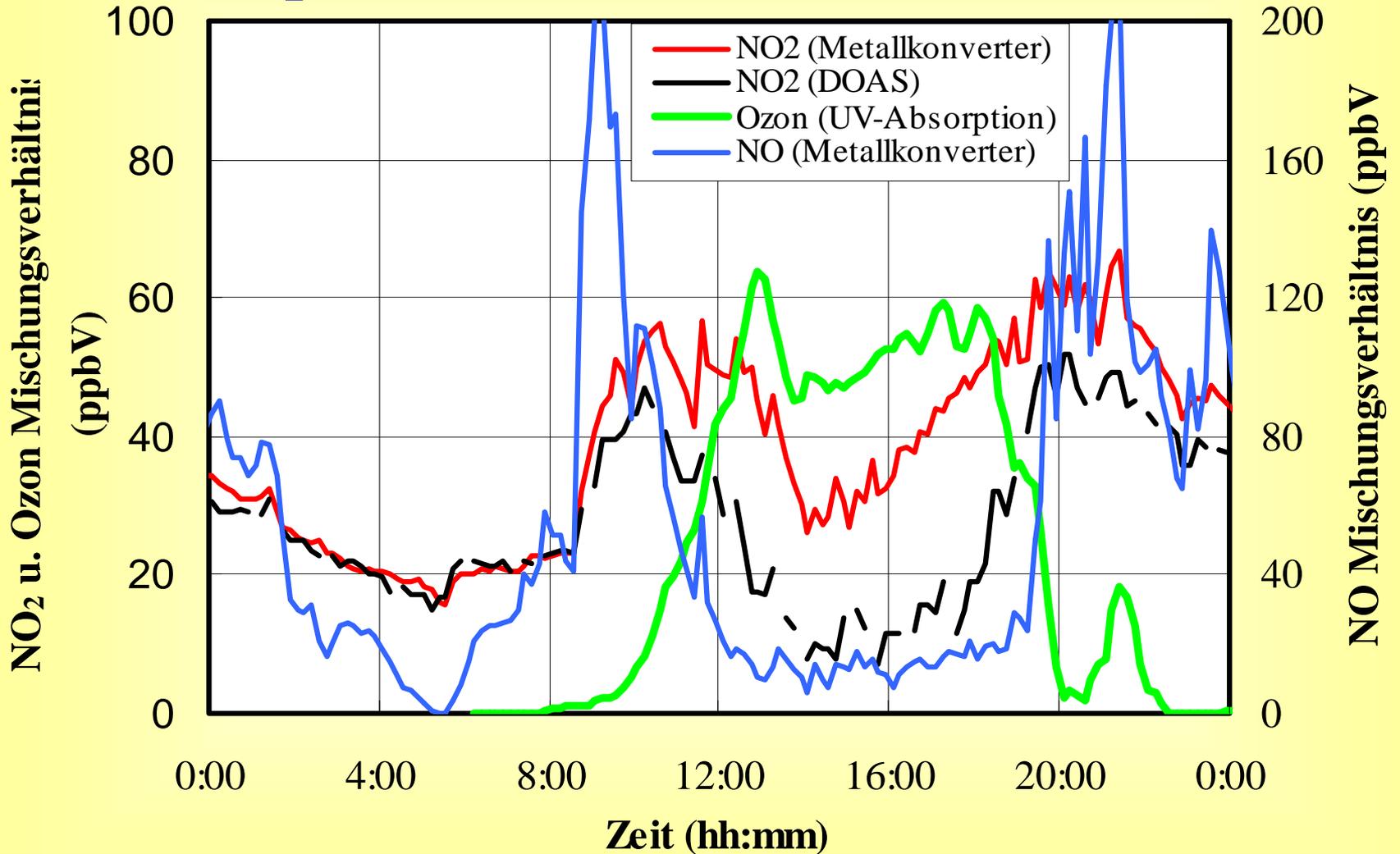
$$\Delta \text{NO}_2 / \text{NO}_2 = \pm (0,13 \pm 0,08)$$

- Bei „Emissionsmessungen“ (4:00 – 0:00) hohe negative Abweichung zwischen CVPK und DOAS

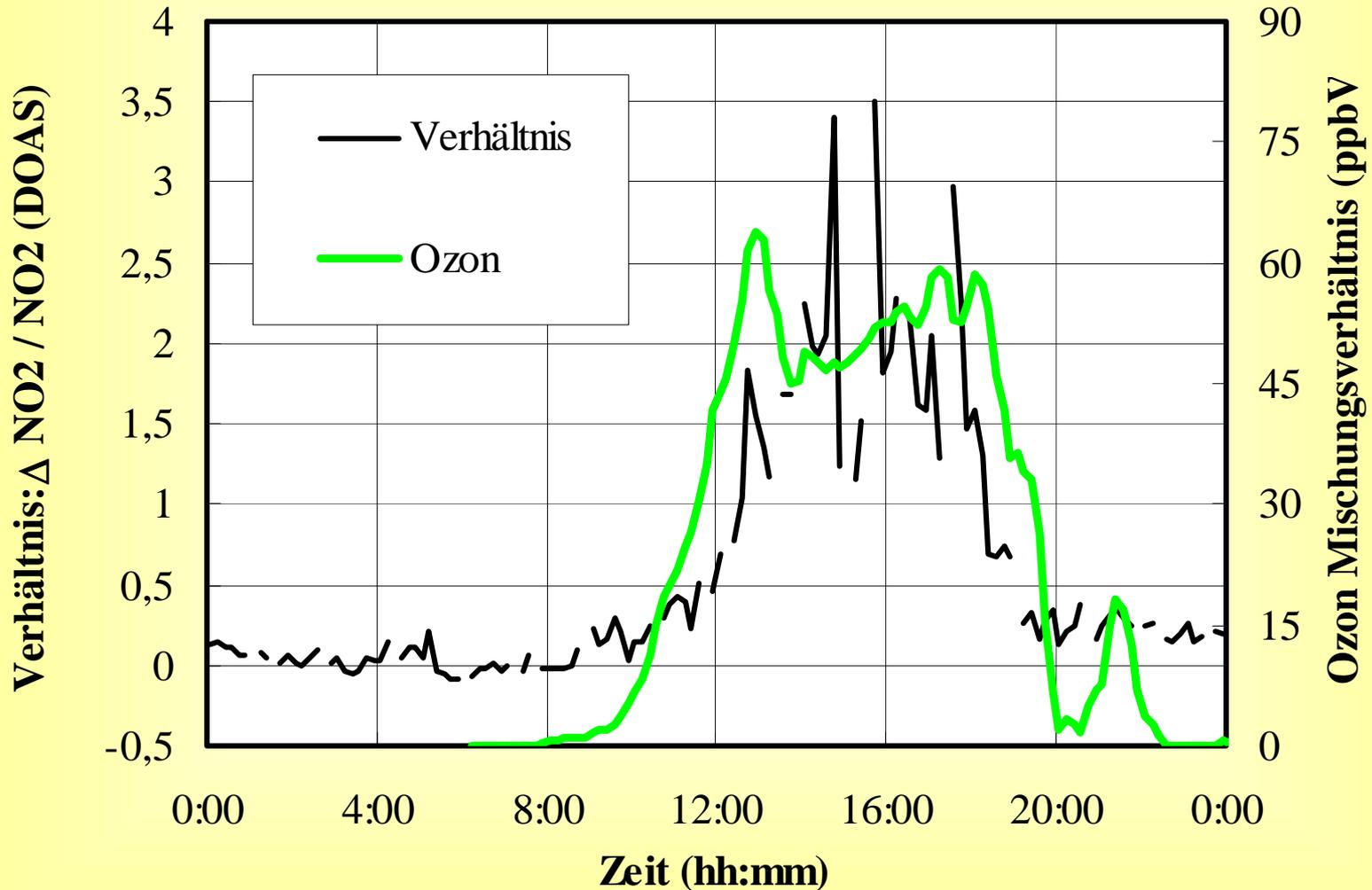
$$\Delta \text{NO}_2 / \text{NO}_2 \leq - 5$$

⇒ **starke negative Interferenz des Photolysekonverters bzgl. Kohlenwasserstoffen**

NO₂-Profil in Santiago de Chile (Chile)



$\Delta \text{NO}_2 / \text{NO}_2$ -Verhältnis in Santiago de Chile (Chile)



- Bei „Emissionsmessungen, kein Photosmog“ (0:00 – 8:00) gute Übereinstimmung zwischen CVMK und DOAS

$$\Delta \text{NO}_2 / \text{NO}_2 = \pm (0,06 \pm 0,04)$$

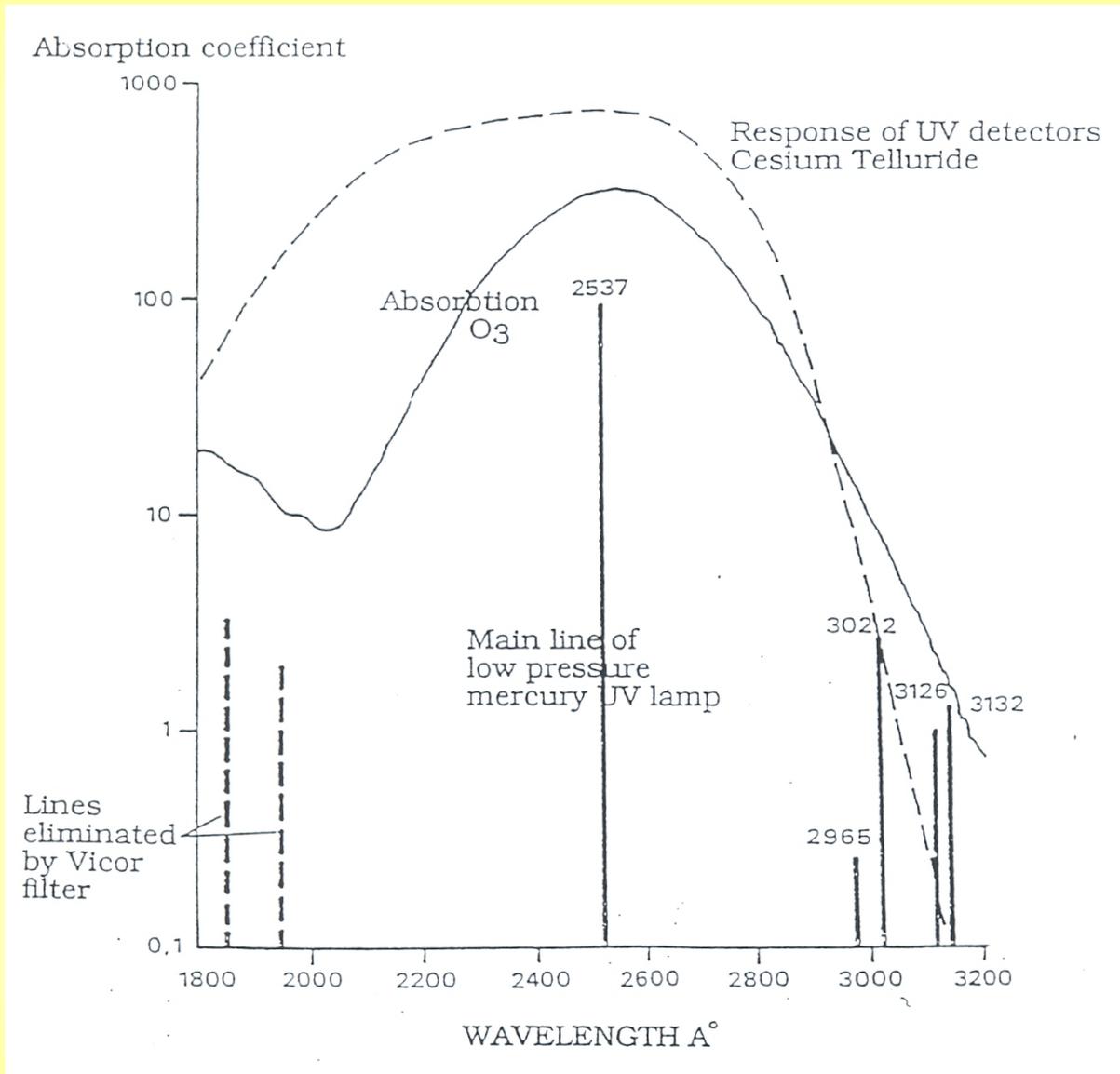
- Bei „Immissionsmessungen, Photosmog“ (8:00 – 00:00) hohe positive Abweichung zwischen CVMK und DOAS

$$\Delta \text{NO}_2 / \text{NO}_2 \leq +3,5$$

⇒ starke positive Interferenz des Metallkonverters bzgl. HONO [+100%], PAN [+100%], andere organische und anorganische N-Verbindungen (z. B. HNO₃, NO₃, N₂O₅,...) [+?%]

Meßsysteme für den Nachweis von Ozon O_3

1. UV -Verfahren
 - 1.1 Lichtabsorption bei 210-320 nm, Lambert-Beersches Gesetz: $E=C \cdot L \cdot \varepsilon$
Interferenz: teilweise durch VOC (Aromaten), wird korrigiert
NW: O_3 bei 254 nm: 1 ppbV



Meßsysteme für den Nachweis von Kohlenmonoxid CO

1. NDIR -Verfahren

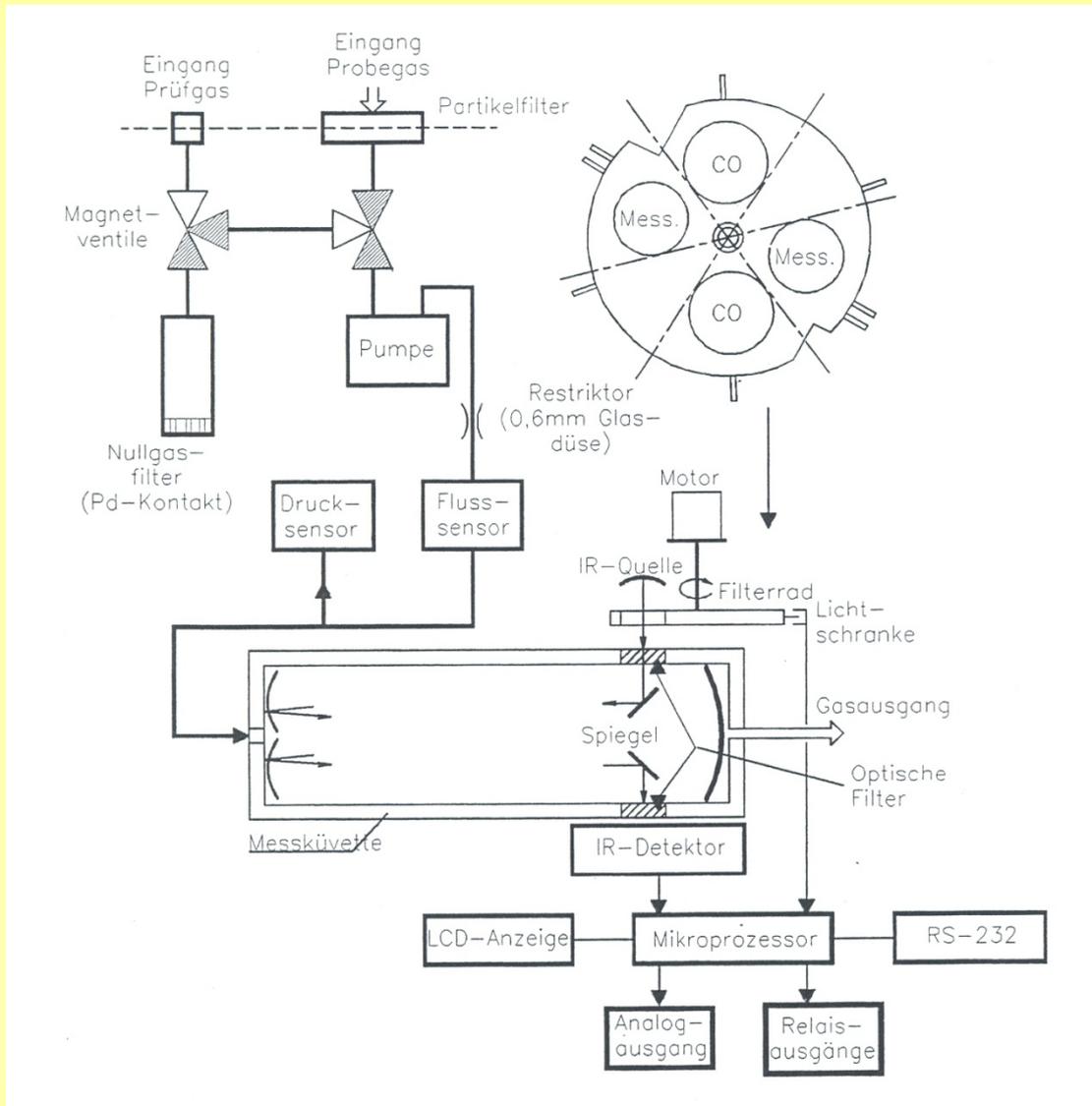
1.1 Lichtabsorption bei 4,7 μm , Lambert-Beersches Gesetz:

$$E=C\cdot L\cdot\varepsilon$$

Interferenz: teilweise durch CO_2 und H_2O wird korrigiert

NW: CO bei 4,7 μm 50 ppbV

Umweltseminar



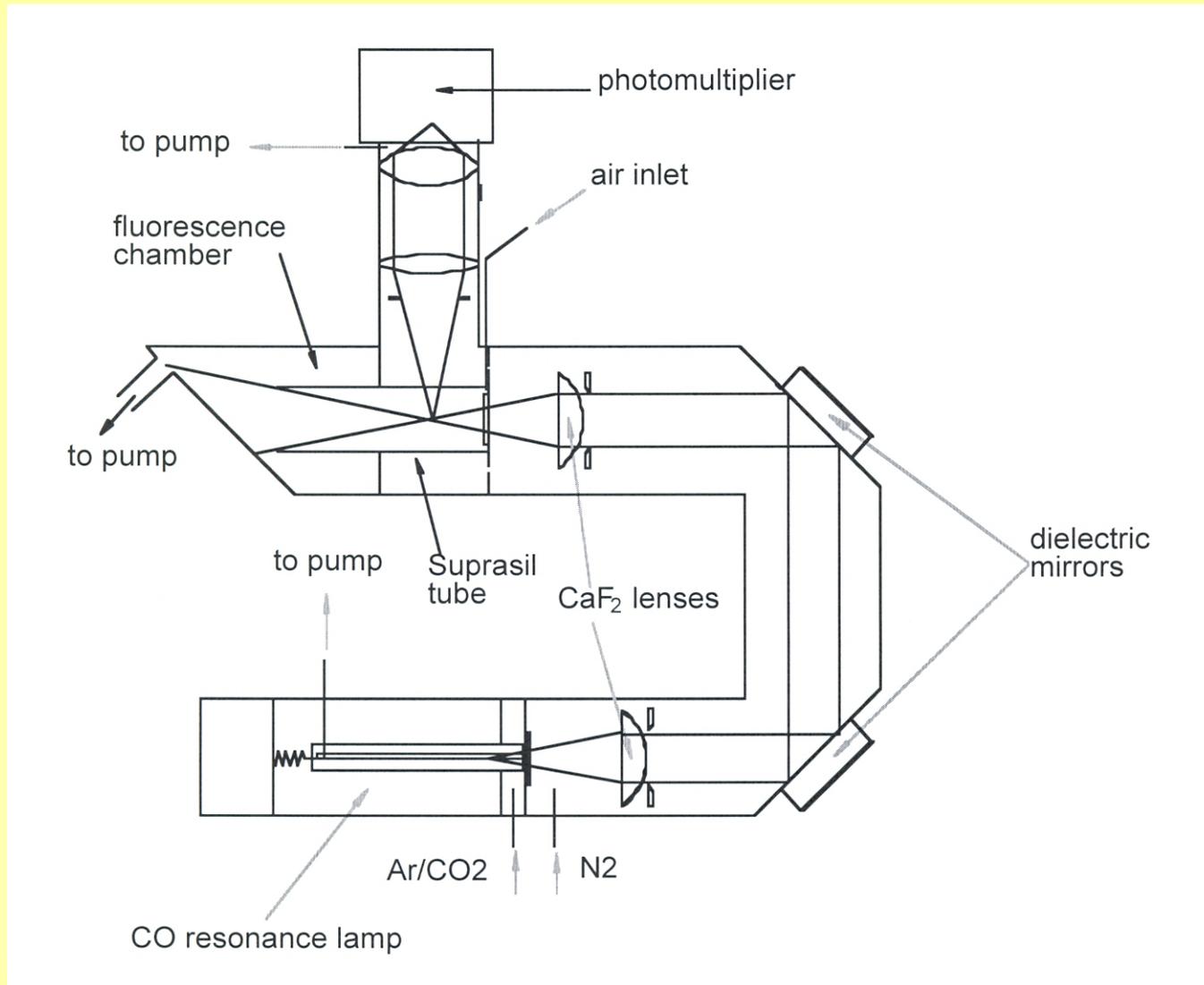
1.2	SPEZIFIKATIONEN	
1.2.1	TECHNISCHE DATEN	
Meßbereich	:	2 Bereiche, programmierbar bis 200 ppm, AUTORANGING, AUTO-RESPONSE Zeit
Meßeinheiten	:	ppm oder mg/m ³ (programmierbar)
Rauschbreite (σ)	:	ca. < 0,05 ppm (mit Auto-Response)
Nachweisgrenze	:	ca. 0,1 ppm (mit Auto-Response)
Anstiegszeit (0-90 %)	:	10 - 120 s fest, oder automatisch (programmierbar)
Nullpunktsdrift	:	\pm 0,2 ppm / 14 Tage mit "NULL-REF" alle 24 Stunden
Empfindlichkeitsdrift	:	\pm 0,2 ppm / 14 Tage
Linearität	:	\pm 1% über den Meßbereich
Wiederholbarkeit	:	1%
Probegasfluß	:	ca. 60 l/h
Temperatur der Meßkammer	:	geregelt bei 43 °C
Temperatur Detektor	:	geregelt bei - 30°C, Peltier-Kühlung
Druckeinfluß:	:	Druckkompensation mit Barogeber
Anzeige	:	LCD-Bildschirm, 240 x 128 Bildpunkte, Text- und Graphik-Anzeige
Tastatur	:	6 flexible Funktionstasten
Analogausgänge	:	2 Ausgänge 0-1V bis 0-10 V, 0-20 mA, 4-20 mA
Interner Datenlogger	:	Speicherung von max. 1500 Mittelwerten je Kanal, Mittelungszeit einstellbar 1 Minute bis 24 Stunden
Digitale Ausgabe / Steuerung	:	RS232 / RS422-Schnittstellen COM1 für externen PC, COM2 für Drucker, max. 19.200 Baud
Fehlerstatus	:	Kontinuierliche Kontrolle durch Prozessor Anzeige von Betriebsstörungen und Meßwert- überschreitungen im Klartext, Ausgabe über 3 Relaiskontakte;
Betriebsstatus	:	Anzeige auf Bildschirm Ausgabe über 2 Relaiskontakte Nullgas/Prüfgas
Fernsteuerung	:	2 Optokopplereingänge für externe Relais, Nullgas/Prüfgas
Servicediagnose	:	Anzeige und Ausgabe (RS232) aller Rohsignale (MUX); Funktionsdarstellung auf Bildschirm
RAM-Speicher der Parameter	:	> 6 Monate mit interner Batterie
Probegaspumpe	:	Interne Membran-Schwingankerpumpe
Null-/Prüfgasventile	:	Interne 3/2-Wege-Magnetventile
Nullgasfilter	:	Interner Palladium-Kontakt
Elektr. Versorgung	:	230V/50 Hz (115V/60 Hz)
Leistungsaufnahme	:	max. 330 VA kurzzeitig bei Kaltstart, Dauerbetrieb. ca. 80 VA
Umgebungstemperatur Betrieb	:	+10 °C to +35 °C

2. Resonanzfluoreszenz (RF)

2.1 Nachweis des COs durch RF (Anregung: 157 nm; „CO-Lampe, Nachweis bei 150 nm mittel PM)

Interferenz: teilweise durch H₂O

NW: CO 1ppbV



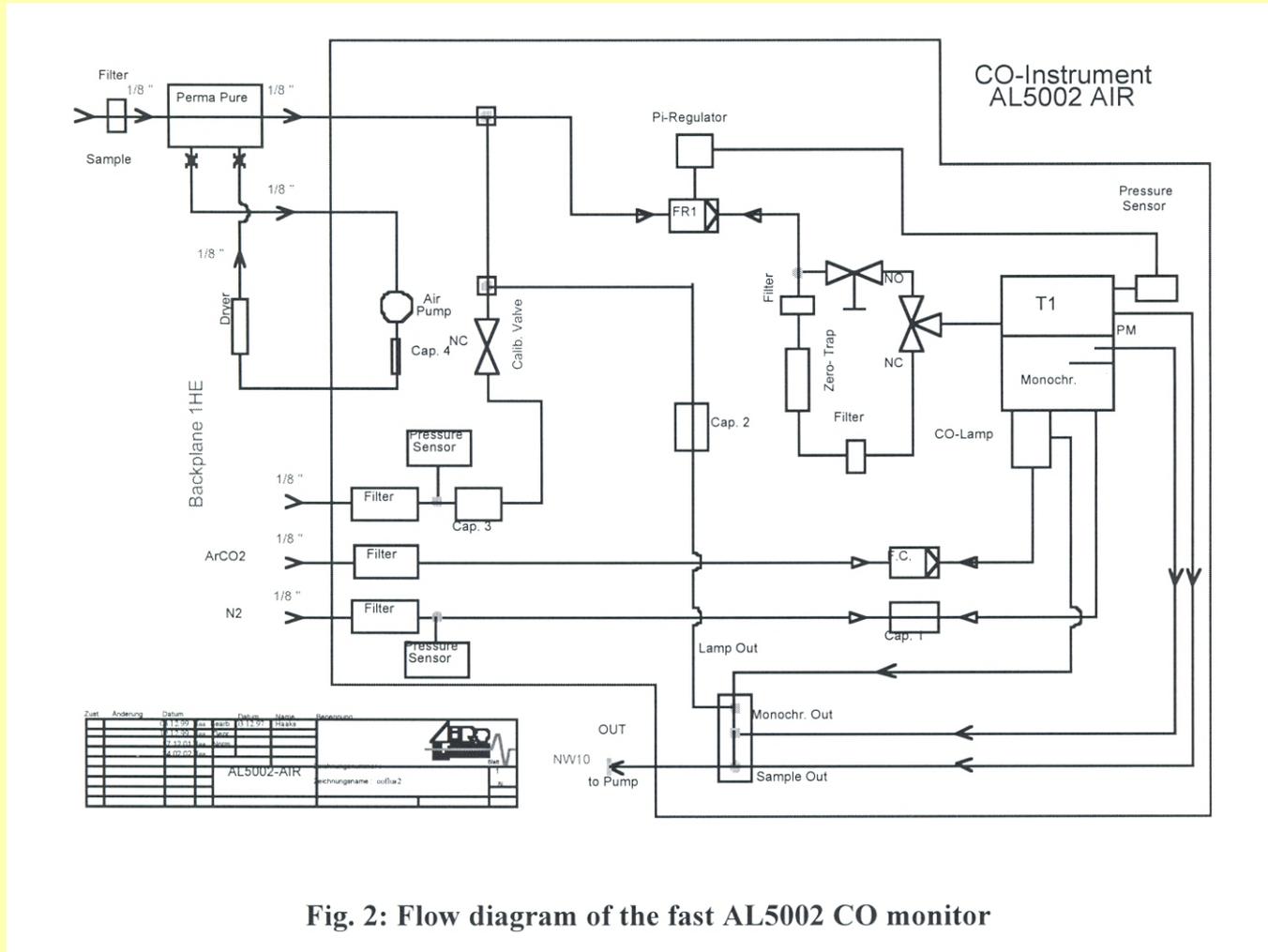


Fig. 2: Flow diagram of the fast AL5002 CO monitor

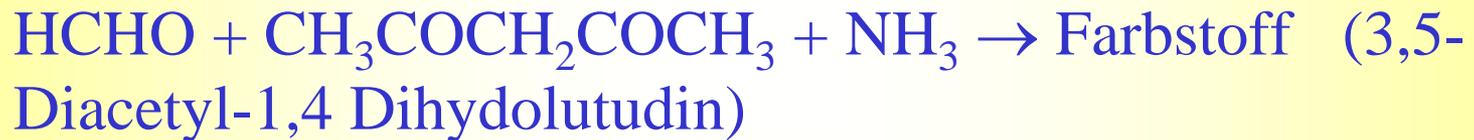
1.2. Technical specifications of the instrument

Measuring range:	up to 100,000.00 ppbV
Detection limit:	< 0.80 ppbV at Integration time = 10 s
Sensitivity:	about 30 to 100 counts/ppbV
Time constant:	about 0.1 sec (10–90 %), signal delay 2 sec
Background check:	internal zero trap
Calibration:	using CO gas standard in synthetic Air
Digital signal output	RS 232 interface, LAN interface
Interface parameter:	32400, 16200 or 9600 baud no parity 8 data bits 1 stop bit
Consumables:	a) gas mixture to operate the lamp: 0.25% CO ₂ in Ar (6.0), appr. 30 ml/min b) N ₂ (min 5.0 with filter), appr. 20 ml/min c) Molecular Sieve 1nm with Dryeride as indicator.
Dimensions:	Length 49.6 cm Width 48.8 cm Height 17.7 cm Weight 20 kg
Power requirements:	18 to 32 Volt DC, approx. 4.8 Amp at 24 Volt

Meßsysteme für den Nachweis von Formaldehyd HCHO

1. Hantzsch -Verfahren

1.1 Nachweis von HCHO durch folgende Reaktion:



Nachweis des Farbstoffs durch Fluoreszenz (Anregung: 253 nm/400 nm; Hg-Lampe, Nachweis bei 510 nm mittel PM)

NW: z.B. 100 pptV

2. Dinitrophenylhydrazin (DNPH) - Verfahren

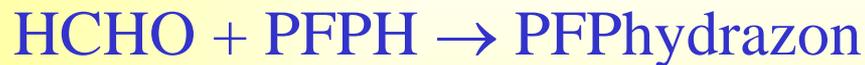
2.1 Nachweis von HCHO durch folgende Reaktion:



Nachweis des Farbstoffs mittels HPLC (UV-Absorption)

3: Pentafluorophenylhydrazin (PFPH) – Verfahren

3.1 Nachweis von HCHO durch folgende Reaktion:



Nachweis des PFPhydrazon mittels GC/ECD