

5 Messung von Luftspurenstoffen

Die Messung von Luftspurenstoffen trägt wesentlich zum Verständnis der Chemie und der Physik der Atmosphäre bei und ist zudem eine wichtige Voraussetzung für die Luftreinhaltepolitik. Denn erst die durch Messungen abgesicherte Kenntnis der Höhe der Luftbelastung und ihrer Folgen führt zu gesellschaftlichen Aktivitäten zur Reduzierung der Belastung. Diese können nur erfolgreich sein, wenn die Ursachen gestützt auf einem durch Messungen abgesichertem, fundiertem Wissen über Emissionen und deren Umwandlungen und Transport in der Atmosphäre analysiert werden können. Ob die durchgeführten Maßnahmen die erhoffte Wirkung haben, läßt sich wiederum nur mit Hilfe von Messungen zeigen.

Ziel dieses Kapitels ist es, einen groben Überblick über die wichtigsten Aspekte der Messung von Luftspurenstoffen in der Atmosphäre (Messung der Immission) zu geben. Es werden daher weder Verfahren zur Bestimmung von Emissionen besprochen noch ist es Aufgabe dieses Kapitels, einen Überblick über alle verfügbaren Methoden der Luftanalytik zu geben oder sogar deren detaillierte Beschreibung durchzuführen, weil das den Rahmen des Buches erheblich sprengen würde; der Leser sei auf spezielle Literatur verwiesen (s. Literaturempfehlungen am Buchende)¹.

Diese Einführung in die Messtechnik soll damit in erster Linie zu einem bewussteren Umgang mit Konzentrationsangaben von Luftspurenstoffen bzw. zu ihrer sachgemäßen Interpretation beitragen und dabei vor allem dem Leser das folgende Prinzip nahe zu bringen:

Es ist besser, keinen Messwert zu haben als einen falschen!

„Falsch“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass der Messwert entweder für die Aufgabenstellung nicht die richtige Information liefert oder dass keine Angaben zur Messunsicherheit und Repräsentativität vorliegen.

Bei bereits etablierten Messverfahren und Routine-Messaufgaben ist das eine Selbstverständlichkeit, bei messtechnischem Neuland sollte es angestrebt werden. Um nach Möglichkeit nur bewertbare Messwerte zu produzieren, wurden in den vergangenen Jahren vielfältige Methoden der Qualitätssicherung (*quality assurance*) eingeführt. Bei der Untersuchung von Luftspurenstoffen ist es in der Regel nicht ausreichend, sich auf die aus der Qualitätssicherung im Labor bekannten statistischen Verfahren zur Schätzung der Messunsicherheit des Messverfahrens zu beschränken. Zusätzlich muss auch die Unsicherheit des Erhebungsprozesses hinsichtlich der räumlichen und zeitlichen Repräsentativität in bezug auf die Messaufgabe erfasst werden. Dies erfordert neben fundierten messtechnischen Kenntnissen auch ein breites Wissen über Herkunft und Verhalten der Luftspurenstoffe in der Atmosphäre.

Die wichtigste Frage einer jeden Messung eines Luftspurenstoffes² ist die nach der Aufgabenstellung: *Warum* soll die Konzentration erfasst werden? Erst wenn diese Frage beantwortet und damit die Aufgabenstellung eindeutig definiert ist, können im Rahmen der Messplanung die Fragen nach dem *was, wo, wann und wie* geklärt und die Messung gemäß dieser Planung durchgeführt und ausgewertet werden. Beispielhafte Aufgabenstellungen sind - ohne Anspruch auf Vollständigkeit - in Tab. 5.1 angegeben.

¹ Leider fehlen auf dem Büchermarkt (immer noch – im Jahr 2011) gute übersichtsartige Darstellungen zur Luftanalytik, welche die Gesamtproblematik der Erfassung atmosphärischer Luftspurenstoffen unter verschiedenen Zielstellungen behandeln, ohne sich lediglich in „analytischen Rezepturen“ zu verlieren.

² Ohne im Weiteren detailliert darauf einzugehen soll an dieser Stelle betont werden, daß die Messung der Konzentration eines Spurenstoffes stets begleitende meteorologische (bzw. atmosphärenphysikalische) Messungen erfordert. Alleine eine Umrechnung zwischen Massenkonzentration und Mischungsverhältnissen erfordert die Kenntnis von Druck und Temperatur.

Tab. 5.1 Warum soll gemessen werden: beispielhafte Aufgabenstellungen für Immissionsmessungen

Aufgabenstellung	Ziel/Verwendungszweck
Untersuchung der urbanen, regionalen oder überregionalen Luftgüte	Kontrolle der Luftreinhaltepolitik, Trends
Immissionsmessungen nach 22. BImSchV	(Überprüfung der Einhaltung der Grenzwerte)
Einfluss einzelner Quellgruppen, z.B. Verkehr	Gefahrenabwehr, Grenzwertkontrolle, Ursachenanalyse
Bestimmung der Vorbelastung nach TA-Luft	Gefahrenabwehr im Rahmen des Genehmigungsverfahrens
Messungen bei Unfällen	Gefahrenabwehr, Warnung
Ursachenanalyse für erhöhte Spurenstoffkonzentrationen	Voraussetzung für Maßnahmenpläne
Untersuchung des Transportes von atmosphärischen Spurenstoffen	Atmosphärenforschung, Entwicklung oder Validierung theoretischer Modelle
Untersuchung chemischer Reaktionen	Atmosphärenforschung, Entwicklung oder Validierung theoretischer Modelle
Untersuchungen zur Wirkung von Spurenstoffen	Grundlage für die Festsetzung von Grenzwerten

5.1 Allgemeine Prinzipien

Bei Immissionsmessungen handelt es sich um eine oft sehr anspruchsvolle Spurenanalytik, denn es müssen sehr niedrige und stark schwankende Spurenstoffkonzentrationen in einem komplexen Stoffgemisch – der atmosphärischen Luft – erfasst werden.

Heute steht ein breites Spektrum an Methoden zur Messung von Luftspurenstoffen sowohl kommerziell als auch durch spezielle Entwicklungen aus dem wissenschaftlichen Bereich zur Verfügung. Jede Methode bedeutet mehr oder weniger einen Eingriff in die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Atmosphäre, selbst ein Fernmessverfahren (Kap. 5.6.3) kann durch die Wechselwirkung des zur Analyse genutzten Lichtes mit dem Medium Luft Veränderungen hervorrufen.

Die Messverfahren lassen sich unterscheiden in *kontinuierliche*, *diskontinuierliche* und *empirische* Verfahren.

Kontinuierliche Verfahren erlauben vor Ort die Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Spurenstoffkonzentration und ermöglichen damit auch die Erfassung kurzzeitiger Konzentrationsspitzen. Kontinuierlich-automatische Messgeräte für den Routinebetrieb wurden bisher nur für die Substanzen entwickelt, deren kontinuierliche Überwachung gesetzlich gefordert wird. Darüber hinaus wurden jedoch auch für zahlreiche andere Stoffe aufwendige kontinuierliche Messverfahren für Forschungszwecke entwickelt.

Bei diskontinuierlichen Verfahren handelt es sich meist um manuelle Methoden mit einer Probenahme im Gelände und einer späteren Analyse im Labor. Sie liefern in der Regel nur einzelne, nicht zusammenhängende Messwerte und damit eine Stichprobe der zeitlichen Verteilung der Konzentrationswerte. Diskontinuierliche Verfahren wurden für eine Vielzahl von Stoffen entwickelt und standardisiert (VDI-Richtlinien³ und DIN-Normen).

Empirische Verfahren nehmen eine Sonderstellung ein, da sie nicht (oder nur ungenau) die Konzentration eines Spurenstoffes messen, sondern eine durch das Verfahren definierte Messgröße liefern. Häufig dienen sie dazu, die Einwirkungen von Spurenstoffen auf Oberflächen oder Pflanzen (z.B. Aufnahme von Stoffen durch Gräser, Schädigung von Flechtenkulturen) zu simulieren.

³ VDI = Verein deutscher Ingenieure. Die VDI-Richtlinien werden von der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN erstellt und im VDI/DIN Handbuch „Reinhaltung der Luft“ Band 4 und 5 veröffentlicht. Ein stets aktueller Katalog der Richtlinien ist im Internet unter www.beuth.de zu finden.

Neben dieser Einteilung der Messverfahren nach ihrer zeitlichen Charakteristik ist auch eine Unterscheidung nach dem Ort der analytischen Bestimmung möglich: Bei *in-situ*-Verfahren⁴ wird der Spurenstoff direkt in der Atmosphäre an einem Punkt und mit optischen Fernmessverfahren (*remote sensing*) wird er räumlich getrennt vom Sensor, und damit in seiner natürlichen Umgebung gemessen. Die meisten Verfahren erfordern allerdings eine *Probenahme* am Ort der Konzentrationsmessung, d. h. die Entnahme eines definierten Luftvolumens aus der Atmosphäre. Diese Probe wird in das Gerät überführt und direkt *on-line* gemessen (kontinuierliche Verfahren) oder zunächst in geeigneter Form bis zur Analyse gespeichert (diskontinuierliche Verfahren oder *off-line*).

5.2 Planung von Immissionsmessungen

Um die einer Messung zugrunde liegende Aufgabenstellung (s. auch Tab. 5.1) zufriedenstellend, aber auch mit vertretbarem Aufwand beantworten zu können, ist eine sorgfältige Planung notwendig. Denn nur so kann sichergestellt werden, dass die Messergebnisse repräsentativ sind und die erforderliche Genauigkeit aufweisen. Mit „repräsentativ“ meinen wir dabei, dass die Messungen uns ein wirklichkeitsgetreues Abbild unseres Messobjektes „Luftspurenstoffe“ liefern. Diese zentrale Anforderung lässt sich in der Praxis nur sehr bedingt und dann auch nur mit erheblichem Aufwand überprüfen, da hierfür parallele Messungen mit einem unabhängigen Messdesign notwendig sind. Um bei (Routine-)Messungen im Rahmen rechtlicher Vorschriften, wie z.B. der Überwachung der Luftqualität im Rahmen von EU-Richtlinien, vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, umfassen diese Vorschriften auch Anforderungen zur Messplanung. Daran angepasste Regeln zur Planung von Immissionsmessungen finden sich zudem in der VDI-Richtlinienreihe 4280. Auch wenn sich Messungen im Rahmen der Erforschung der Atmosphäre, des Klimas oder der Wirkungen von Luftspurenstoffen hinsichtlich der Messverfahren, Durchführung und Auswertung der Ergebnisse erheblich von Routinemessungen unterscheiden können, folgt die Planung zunächst einmal den gleichen Prinzipien. Ausgehend von einer konkreten Aufgabenstellung müssen im Wesentlichen folgende Fragen geklärt werden:

1. Welche Informationen sind bereits vorhanden? Analyse des Vorwissens,
2. Was soll gemessen werden? Festlegung der zu messenden Spurenstoffe und Hilfsgrößen,
3. Wo soll gemessen werden? Festlegung des Messgebietes und der Messstandorte,
4. Wann soll gemessen werden? Festlegung des Messzeitraums, der Messhäufigkeit und der Probenahmedauer,
5. Wie soll gemessen werden? Auswahl der Messverfahren, einschließlich Probenahme
6. Maßnahmen zur Qualitätssicherung,
7. Methoden zur Auswertungen der Messdaten,
8. Art und Umfang der Berichterstattung,
9. Organisation des Messprogramms.

Im Folgenden sollen die Fragen 1 bis 5 als zentrale Aspekte der Messplanung diskutiert werden. Der Qualitätssicherung und Auswertung sind die Kapitel 5.4 und 5.5 gewidmet.

⁴ Direktes Messen („an Ort und Stelle“). Die atmosphärische Probe wird in das Instrument gebracht und dort analysiert bzgl. einer Eigenschaft, die proportional zur Konzentration der zu messenden Substanz ist. Davon unterschieden werden Fernmeßverfahren (*remote sensing*), bei denen die Konzentration aus den Eigenschaften der atmosphärischen Strahlung abgeleitet wird. Das geschieht entweder passiv (Analyse der atmosphärischen Eigenstrahlung) oder aktiv (Analyse eines durch die Atmosphäre gehenden künstlichen Lichtstrahls).

5.2.1 Analyse des Vorwissens

Ziel dieser Analyse ist es, festlegen zu können, welche Luftspurenstoffe und Hilfsgrößen in welchem Messgebiet und Messzeitraum mit welcher räumlichen und zeitlichen Auflösung gemessen werden sollen. Der Aufgabenstellung liegen in der Regel erste Vorkenntnisse und Modellvorstellungen über Vorkommen, Herkunft, Verhalten der Spurenstoffe in der Atmosphäre sowie über ihre Wirkungen zugrunde. Für zahlreiche Stoffe gibt es außerdem rechtliche Vorschriften, die ihre messtechnische Überwachung regeln. Je genauer dieses Vorwissen in Bezug auf die Messaufgabe analysiert wird, desto zielgerichteter kann die Messung geplant und durchgeführt werden. So kann eine Auswertung - im Optimalfall unter Verwendung von theoretischen Modellierungen - von Informationen über Quellen, Ausbreitung und vorhandener Messergebnisse von Luftspurenstoffen sowohl Hinweise auf die bedeutsamen Stoffe, das zu erwartende Konzentrationsniveau als auch auf die Orte liefern, wo mit maximalen Konzentrationen zu rechnen ist. Bei der Festlegung der notwendigen zeitlichen Auflösung sollte die Art der Wirkung der Luftspurenstoffe und ihr chemisches Verhalten berücksichtigt werden. Sollen kurzfristige Konzentrationsänderungen untersucht werden, um z.B. vor einer Gefährdung durch akut wirksame Stoffe wie Ozon oder SO₂ warnen zu können oder um Abläufe in der Chemie der Atmosphäre verfolgen zu können, so sind kontinuierliche Messungen mit einer hohen zeitlichen Auflösung (Millisekunden bis hin zu einer Stunde) erforderlich. Eine Überwachung eines Jahresmittelwertes ist dagegen auch mit einer schlechten zeitlichen Auflösung (Probenahmedauer von Tagen bis hin zu einem Monat) möglich.

5.2.2 Was soll gemessen werden?

Ein zentraler Punkt der Messplanung ist die Festlegung, welche Substanz(en) oder Stoffgemische gemessen werden soll. Es sei daran erinnert, dass die Luft ein Multiphasen- und Mehrkomponentensystem darstellt. Deshalb muss zunächst geklärt werden, ob die gesuchten Stoffe in

- a) der Gasphase,
- b) der atmosphärischen Partikelphase oder
- c) der wässrigen Phase (Hydrometeore)

gemessen werden soll. Aufgabe ist es, deren Konzentration (zu Konzentrationsmaßen s. Kap. 1.1.1) in der jeweiligen Phase zu bestimmen.

Kann eine Verbindung in mehreren Phasen zugleich auftreten (*phase partitioning*), muss bei der Auswahl der Messmethode darauf geachtet werden, ob die Phasenverteilung der Messkomponente durch die Messung verändert werden kann. Denn dann kann die Messung nicht mehr den ursprünglichen Zustand in der Atmosphäre widerspiegeln.

Wird eine chemische Verbindung in der kondensierten/festen Phase gemessen, erfordert das fast immer zuvor eine *Probenahme* dieser Phase. Auf die dabei entstehenden Probleme wird später eingegangen (Kap. 5.6.1). Weitere wichtige Parameter der kondensierten Phase, die sowohl für die chemische Charakterisierung ihrer Zusammensetzung als auch zur Beschreibung ihres physikalischen Verhaltens erfasst werden müssen, sind in Tab. 5.2 zusammengestellt.

Auch für metallische Komponenten wie z.B. Blei kann in der Regel nur die Masse des betreffenden Elementes bestimmt werden. In welcher chemischen Verbindung das Element in der Atmosphäre auftritt, lässt sich bisher nur in wenigen Fällen eindeutig feststellen.

Ob einzelne Stoffe exakt chemisch spezifiziert werden müssen oder ob die Messung von Summenparametern ausreicht, ist abhängig davon, welche Fragestellung mit den Messungen

beantwortet werden soll. Bei der Bewertung von Summenparametern muss man sich bewusst sein, dass sich hinter einer scheinbar gleichen Luftqualität, d.h. gleichen Konzentrationswerten tatsächlich recht unterschiedliche Stoffgemische mit unterschiedlichen Wirkungen verbergen können.

Bei der Konzentrationsmessung eines Spurenstoffes oder Summenparameters sind mindestens die meteorologischen Parameter Druck, Temperatur sowie möglichst auch Windgeschwindigkeit und –richtung zu erfassen. Darüber hinaus können weitere Parameter für die Interpretation der Messergebnisse (Tab. 5.3) hinsichtlich der Fragestellung erforderlich sein.

Tab. 5.2 Zu messende Parameter bei der Erfassung atmosphärischer kondensierter/fester Phasen

Parameter	PM	Nebel-/Wolkenwasser	Niederschlag
Anzahl Partikel bzw. Tropfen ^a pro Volumen	x	x	- ^b
Masse pro Volumen ^a	x	x (LWC)	x (Niederschlagsmenge) ^c
Größenverteilung nach Anzahl	x	x	- ^b
Größenverteilung nach Masse	x	-	-
Andauer des Niederschlagsereignisses	-	x	x
Höhe Wolkenbasis ^c	-	x ^e	(x) ^d
Höhe Wolken- / Nebeloberkante	-	x	(x) ^d
Wolken- / Nebeltyp	-	x ^d	(x) ^d

^a gesamt und/oder in größenfraktionierten Bereichen

^b Regentropfenspektrometer stehen nunmehr zur Verfügung. Diese Information ist nur für ausgewählte Prozessstudien erforderlich

^c auf die Zeit bezogen: Intensität

^d für Prozessstudien

^e bei Nebel bodenauflegend

Neben chemisch eindeutig definierten Stoffen werden einige chemische Summenparameter, d.h. Substrate variabler und/oder nicht eindeutiger chemischer Zusammensetzung mittels verschiedener Methoden erfasst. Hierzu zählen z.B.:

- a) die Summe der gasförmigen organischen flüchtigen Verbindungen (meist ohne Methan als NMVOC bezeichnet)
- b) Ruß (EC – *elemental carbon*)
- c) Gesamtkohlenstoff (TC – *total carbon* als Summe von EC und TOC)
- d) organisch gebundener Kohlenstoff (TOC – *total organic carbon*)
- e) makromolekulare Substanzen (HULIS – *humic like substances*)⁵
- d) Partikelphase (PM – *particulate matter*), entsprechend verschiedener Größenbereiche auch PM1, PM2,5 und PM10⁶ sowie Gesamtmasse (TSP – *total suspended matter*).

Für die Auswertung quellbezogener Messungen wie der Erfassung verkehrsbedingter Immissionen empfiehlt sich die zusätzliche Erfassung charakteristischer Parameter der betrachteten Quellen wie das Verkehrsaufkommen⁷ oder bei Industrieanlagen Betriebszeiten mit erhöhten Emissionen usw.

⁵ Hierzu gibt es keine standardisierten Messmethoden (LC-MS wird zumeist angewandt), aber diese (schwer zu definierende) Substanzgruppe spielt eine zunehmend wichtige Rolle in der atmosphärischen kondensierten Phase.

⁶ Die Sammlung erfolgt mit aerodynamischen Einlässen, die eine 50%-Trennung (sog. *cut-off*) bei aerodynamischen Durchmessern von 1, 2,5 bzw. 10 µm ermöglichen.

⁷ Bei Verkehrsaufkommen sollten grundsätzlich Pkw, leichte und schwere Nutzfahrzeuge getrennt gezählt werden sowie die Geschwindigkeit gemessen werden. Mit Hilfe der Geschwindigkeit können insbesondere Zeiten mit Verkehrsstau erkannt und getrennt ausgewertet werden.

Für die Bewertung der Messergebnisse sind für viele Stoffe Bewertungsmaßstäbe in Form von Grenzwerten, Auslösewerten oder Richtwerten in internationalen und nationalen rechtlichen Vorschriften und sonstigen Empfehlungen (z.B. durch die Weltgesundheitsorganisation) festgelegt worden. Zur Festlegung dienen statistische Kenngrößen wie

- arithmetische Jahresmittel,
- Überschreitungshäufigkeiten von Stunden- oder Tagesmittelwerten oder
- Perzentilwerte der Häufigkeitsverteilung von 1/2-Stundenwerten oder Tagesmittelwerten.

Damit finden sich in den Bewertungsmaßstäben wichtige Vorgaben für die Messung der jeweiligen Spurenstoffe hinsichtlich der erforderlichen zeitlichen Auflösung. Diese statistischen Kenngrößen sind in der Regel für Orte zu bestimmen, die bestimmten Anforderungen genügen, sei es, dass es die Orte der höchsten Belastung sind oder dass sie die Luftqualität eines größeren Gebietes mit einer bestimmten Nutzungscharakteristik repräsentieren. Die Vorgaben durch diese Bewertungsmaßstäbe können damit einen entscheidenden Einfluss auf die Fragen nach dem Wann und Wo der Messung haben und sind stoffspezifisch zu beachten.

Tab. 5.3 Zu bestimmende meteorologische bzw. atmosphärenphysikalische Informationen bei der Messung von Luftspurenstoffen

Parameter	Anwendung für
Druck	Umrechnung Konzentrationsmaße
Temperatur	Umrechnung Konzentrationsmaße
Strahlung ^a	photochemisch relevante Stoffe mit kurzer Verweilzeit
Photolyserate	photodissoziative Stoffe
Windgeschwindigkeit ^b	Bodenstaub, Seesalz; trockene Deposition
Windrichtung ^b	lokale Quellen
Rücktrajektorie	Herkunftsanalyse (<i>source-receptor-relationship</i>)
Feuchtigkeit	leicht absorbierbare Stoffe
Stabilität ^c	vertikale Transportanteile; Mischschichthöhe

^a global oder spektral aufgelöst

^b evtl. vektoriell

^c verschiedene Kriterien, einschl. vert. Austauschkoeffizient

5.2.3 Auswahl von Messstandorten

Die Festlegung des Messgebietes und der einzelnen Messstandorte hängt direkt von der Zielstellung, also dem Messkonzept ab (*warum* soll gemessen werden). Die Repräsentativität eines Messstandortes kann also nicht unabhängig von dem Meßziel beurteilt werden.

Prinzipiell können folgende Messstandorte unterschieden werden:

- a) Hintergrund- oder „Reinluft“-Messstation (chemisches Klima, Trend),
- b) urbanes Ballungsgebiet und Industriegebiet (Lufthygiene),
- c) wald- und agrarrelevantes Gebiet (ökosystembezogene Wirkungsforschung).

5.2.3.1 Auswahl von Hintergrundmessstandorten

Hintergrundmessstellen dienen dazu, das Vorkommen und Verhalten von Luftspurenstoffen ohne den direkten Einfluss anthropogener Quellen zu untersuchen. Sie liefern damit einerseits wichtige Informationen zum besseren Verständnis des Systems „Atmosphäre“ und für die Beurteilung langfristiger Veränderung. Andererseits können sie als Referenzwert für weitgehend unbelastete Luft herangezogen werden, um den Einfluss anthropogener Quellen

beurteilen zu können. In diesem Sinne werden nicht nur Standorte in Reinluftgebieten sondern auch ausgewählte Standorte in urbanen Ballungsgebieten als Hintergrundmessstandort verwendet.

Die Suche nach einem geeigneten Hintergrund-Messstandort endet zumeist in einem Kompromiss zwischen den luftchemischen und strömungsphysikalischen Anforderungen wie

- keine unmittelbare Beeinflussung durch lokale Quellen (z.B. Verkehr, Industrieanlagen),
- keine Beeinflussung durch topographisch bedingte lokale Zirkulationen
- freie Anströmbarkeit aus allen Richtungen (Abstand in mindestens fünffacher Höhe des nächsten Hindernisses, z.B. Baum oder Gebäude),
- Messplattform möglichst 5-10 m über Boden (um aus der Depositionsschicht zu gelangen)

und den praktischen bzw. technischen Erfordernissen wie

- unmittelbare Erreichbarkeit mit einem Transportmittel,
- gesicherte Strom- und Wasserversorgung und
- Sicherheit (kein Publikumsverkehr).

Die Beeinflussung durch lokale Quellen wird sich oftmals nicht völlig vermeiden lassen (z.B. Staubaufwirbelung durch landwirtschaftliche Arbeiten, natürliche Spruenstoffemissionen). Beispielsweise wird an der Brocken-Messstation mehrmals am Tage eine durch die Brocken-Bahn (dampf- und dieselbetrieben) verursachte kurzzeitige (Sekundenbereich), stark erhöhte Konzentration an SO₂ und NO erfasst. Diese sog. *spikes* machen sich zwar nicht in Tagesmittelwerten bemerkbar, müssen aber im Datensatz markiert (*flagging*) und für höher zeitlich aufgelöste Betrachtungen eliminiert werden.

Für horizontal repräsentative Messungen muss berücksichtigt werden, dass jeder Spurenstoff in Abhängigkeit von seiner Trockendepositionsgeschwindigkeit v_d über dem Boden einen vertikalen Konzentrationsgradienten ausbildet. Messungen sollten daher am oberen Rand dieses Gradienten in 5 bis 10 m Höhe durchgeführt werden, um die lokalen Besonderheiten, die zudem eine Tages- und Jahresvariation aufweisen, weitgehend auszuschließen. Das erfordert die Errichtung geeigneter Messplattformen, möglichst in Turmbauweise. Bei Messkampagnen, wo mobile Messsysteme (Fahrzeuge) eingesetzt werden, lassen sich zumeist nur Lufteinlässe bis zu 3 m über dem Boden realisieren. Lange Ansaugleitungen sollten aus anderen Gründen (s. Kap. 5.6.1) vermieden werden.

Im Flachland gelegene Stationen (wenn sie nicht auf mindestens 300 m hohen Türmen aufgebaut sind, wie beispielsweise am Frohnauer Turm in Berlin) weisen typische Tagesgänge (s. Kap. 6.2.4.6 am Beispiel des O₃) auf, die zu völlig anderen Mittelwerten führen als oberhalb der Mischschicht. Es wurde vorgeschlagen, nur aus den wenigen Stunden um das Tagesmaximum (zumeist Mittagszeit) einen „Tagesmittelwert“ zu bilden (Kley u. a., 1994), der die Belastung der Grenzschicht wesentlich repräsentativer beschreibt als der „gesamte“ Tagesmittelwert. Für die Beobachtung der großräumigen Verteilung von Luftspurenstoffen sind daher Stationen in den Mittelgebirgen wie die UBA-Stationen Schauinsland im Schwarzwald und Deusselbach im Hunsrück oder die Forschungsmessstation auf dem Brocken besonders geeignet. Die geographische Repräsentativität einer solchen Bergstation muss hierbei zunächst durch Strömungsmodelle untersucht werden, weil im Gebirge immer die Möglichkeit lokal dominierender Strömungen (z.B. Tal-Berg-Winde) besteht. Der Brocken (vgl. Kap. 4.4.6.1) wurde dahingehend mit dem Karlsruher KAMM-Modell untersucht (Acker u. a., 1998b) und stellt eine Messstelle für ein weiträumig repräsentatives Einzugsgebiet dar.

Es ist möglich, mit einer gut ausgewählten Station die luftchemisch-klimatologische Situation eines Gebietes von mehreren hundert Kilometern Durchmesser zu charakterisieren.

Stationen des GAW-Messnetzes⁸ in Reinluftgebieten sollen die Charakteristik eines Gebietes von tausenden Kilometern Durchmesser ermöglichen (Abb. 5.1).

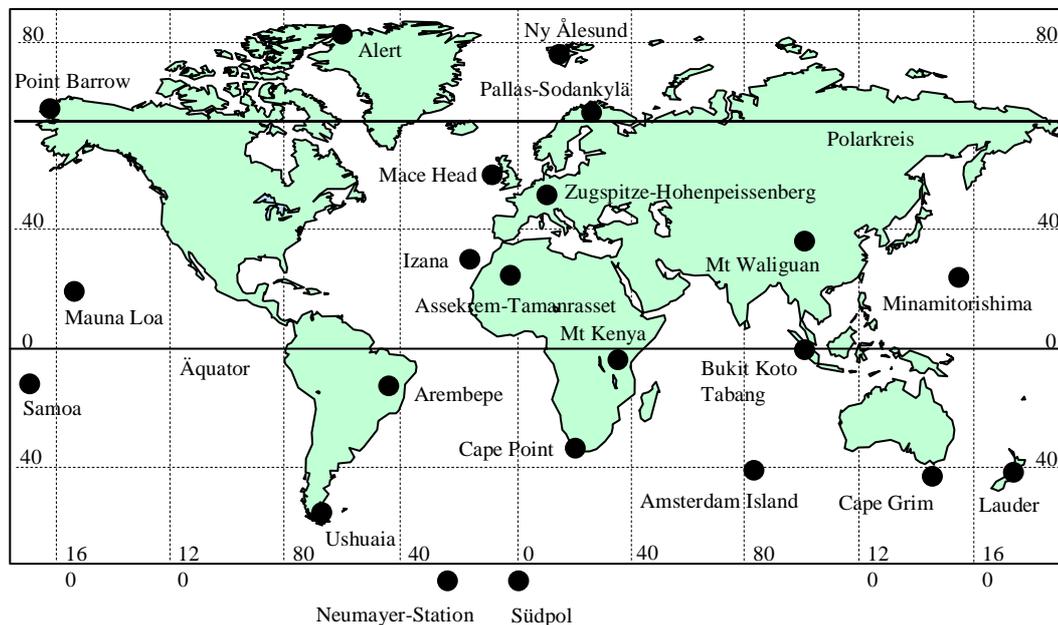


Abb. 5.1 Messstationen des GAW (Stand 2002) unter der Organisation der Meteorologischen Weltorganisation (WMO), Genf

Während in Europa und Nordamerika das Messnetz sehr dicht ist, sind die Spurenstoff-Informationen über den Ozeanen und anderen Kontinenten (insb. Afrika) lückenhaft. Bodengebundene Messtrajektorien wurden auch mittels Schiffsmessungen erhalten. Sogar mit der transsibirischen Eisenbahn wurden in einem deutsch-russischen Projekt entlang der gesamten Strecke Spurenstoffe gemessen. Von besonderer Bedeutung haben sich Messungen erwiesen, die vollautomatisch an Bord von Linienflugzeugen durchgeführt werden. Zwar werden auch so nur entlang der Hauptflugrouten Daten gewonnen, aber die Kenntnis der Spurenstoffbelastung der oberen Troposphäre ist von großer Bedeutung für das atmosphärische Klimaverständnis.

Für ein weitergehendes Verständnis von Transport- und Umwandlungsprozessen sind vertikale Konzentrationsprofile außerordentlich wichtig. So ermöglichten z.B. erst die seit Jahrzehnten an den meteorologischen Observatorien Hohenpeissenberg und Lindenberg mittels Radiosonden gewonnenen Ozonprofile, ein genaues Bild der Ozondynamik und -trends von der unteren Troposphäre bis in die mittlere Stratosphäre zu erhalten.

Folgende Techniken stehen dafür zur Verfügung:

⁸ Das GAW-Programm (*global atmospheric watch*) der WMO (Weltmeteorologische Organisation) wurde 1989 aufgesetzt und integrierte vorher bestehende WMO-Aktivitäten auf dem Gebiet des Monitorings, wie das *WMO Background Air Pollution Monitoring Network* (BAPMoN) und das *WMO Global Ozone Observing System* (GO3OS), gegründet in den 1960er bzw. 1950er Jahren. Das Messprogramm für die globalen Stationen beinhaltet Ozon (Säulenkonzentration, vertikales Profil, Bodenmessung), andere Treibhausgase (CO₂, CFC, CH₄, N₂O, Wasserdampf), Solarstrahlung, UV, atmos. Turbulenz, TSP, reaktive Gase (SO₂, NO_x, CO), chemische Zusammensetzung von Regenwasser und PM, Radionuklide und meteorologische Parameter. Sechs Weltzentren wurden durch die WMO gegründet: für O₃ und UV (Toronto, Canada), andere Treibhausgase (Tokyo, Japan), Niederschlagschemie (Albany, USA), Oberflächenozon (Kjeller, Norway), Solarstrahlung (St. Petersburg, Russia) und für Aerosol (Ispra, Italy).

- a) bodengebundene, flugzeug- und satellitengetragene Fernerkundungsmethoden,
- b) bewegliche Messplattformen wie Radiosonden, Fesselballone, Flugzeuge, oder Drachen, welche mit automatisch-kontinuierlichen Messverfahren bestückt sind.

Um den Beitrag einzelner lokalisierter Quellen oder Quellgebiete zur Luftbelastung bestimmen zu können, muss die Hintergrundkonzentration der untersuchten Stoffe im kleinräumigeren Maßstab gemessen werden. Bei Einzelquellen wie großen Industrieanlagen können hierfür Luv-Lee-Messungen durchgeführt werden, wobei im Luv der Quelle, also auf der windzugewandten Seite die Hintergrundkonzentration ohne Quelleinfluss und im Lee auf windabgewandten Seite die Summe aus Hintergrund und Quellbeitrag gemessen wird. Für eine solche Messaufgabe wandert also die Hintergrundstation mit der Windrichtung und es ist sinnvoll, die Messstandorte radial um die Quelle herum anzuordnen. Zur Bestimmung des Beitrages des Straßenverkehrs an Hauptverkehrsstraßen in Innenstädten können auch innerstädtische Messstandorte ohne direkten Verkehrseinfluss (z.B. in Wohngebieten) für die Messung der städtischen Hintergrundkonzentration verwendet werden.

5.2.3.2 Auswahl von Messstandorten in urbanen Ballungsgebieten aus der Sicht der Lufthygiene

Vorrangige Aufgabe der Lufthygiene ist es, die Belastung von Menschen durch Luftschadstoffe zu erfassen und darauf aufbauend Maßnahmen zum Schutz vor Luftverunreinigungen zu entwickeln und zu überwachen. Für eine Überwachung der durch die EU und die 22. BImSchV festgelegten Grenzwerte sind Messungen an Belastungsschwerpunkten vorgeschrieben, so dass repräsentativ die maximal auftretenden Spurenstoffbelastungen erfasst werden. Solche Messstandorte finden sich insbesondere in der Nähe großer Quellen oder an Verkehrsschwerpunkten. Wie Tab. 6.17 zeigt, hängt der Messwert an Straßenmesspunkten von der Art, Anzahl und Fahrweise der Fahrzeuge ab. Diese Parameter werden jedoch in städtischen Messnetzen in der Regel nicht kontinuierlich erfasst, so dass bei einer Auswertung auf die Verkehrszählraten der Verkehrsbehörde zurückgegriffen werden muss. Um die Belastungsschwerpunkte zu finden, ist es sinnvoll zunächst mit Hilfe theoretischer Modellierungen mögliche Orte zu identifizieren. Die endgültigen Punkte sollten dann anhand orientierender Messungen, d.h. Messungen mit möglichst geringem Aufwand und enger zeitlicher Begrenzung festgelegt werden. Bei der Aufstellung von Messstationen in Straßen mit geschlossener seitlicher Bebauung, sogenannter Straßenschluchten, muss die Ausrichtung zur Hauptwindrichtung beachtet werden, da sich in Straßenschluchten ausgeprägte große Wirbel bilden können. Bei diesen Wirbeln ist, wie in Abb. 5.2 dargestellt, die Windrichtung am Boden der Überdachwindrichtung entgegengesetzt, so dass die höchsten Konzentrationen im Luv auftreten.

Soll in einem Gebiet die räumliche Verteilung von Luftspurenstoffen untersucht werden, sind flächendeckende Messungen notwendig. Die Messstellendichte richtet sich dabei nach den zu erwartenden räumlichen Konzentrationsschwankungen. Eine hohe räumliche Auflösung, z.B. mit einem 1·1 km-Raster ist nur durch Abstriche bei der zeitlichen Auflösung zu verwirklichen, da eine solche Auflösung aus Kostengründen nur durch diskontinuierliche Stichprobenmessungen erreichbar ist. Anstelle einer (sehr aufwendigen) Rastermessung, bei der die Messstandorte in einem orthogonalen Gitter angeordnet werden, kann oft auch durch eine geschichtete Auswahl von Messorten eine hinreichend repräsentative Beurteilung der Luftqualität erreicht werden. Dabei werden die möglichen Messorte des zu untersuchenden Gebietes in Ähnlichkeitsklassen eingeteilt und für jede Klasse mindestens ein Messort festgelegt. In der Regel erfolgt die Einteilung nach Nutzungsstrukturen wie Wohngebiete, innerstädtische Kerngebiete, Gewerbegebiete, Industriegebiete sowie verkehrsbezogene Standorte.

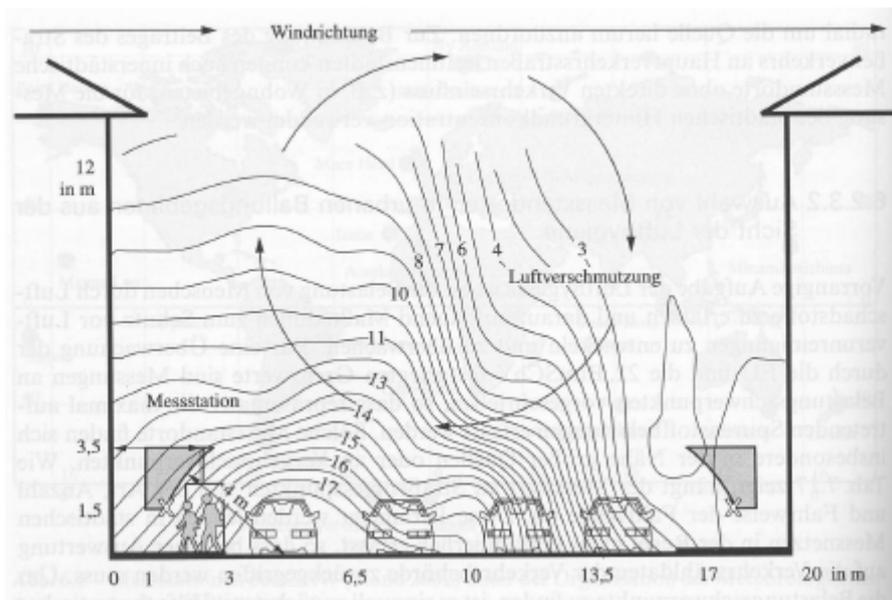


Abb. 5.2 Anordnung einer Messstation in einer Straßenschlucht bei überwiegender Queranströmung. Höhe des Probeneinlass: 1,5 bis 4 m; diagonaler Mindestabstand zur Mittellinie der nächstgelegenen Fahrbahn: 4 m; Mindestabstand zur Hauswand: 1 m; die grau hinterlegten Felder zeigen die zulässige Position des Einlasses ohne Berücksichtigung der Anströmung der Straßenschlucht

5.2.3.3 Auswahl von Messstellen im Rahmen der ökosystembezogenen Wirkungsforschung

Aus Sicht der Erforschung der Wirkung von Luftspurenstoffen auf Ökosysteme müssen Messstellen unmittelbar am Objekt errichtet werden; bei Wäldern beispielsweise unterhalb/oberhalb der Krone im Wald, aber auch (als Referenz) im Freiland. Neben der Erfassung der atmosphärischen Konzentrationen sollten auch die Einträge in Böden und Gewässer sowie die Deposition auf empfindlichen Oberflächen erfasst werden.

Für Vertikalmessungen zur Erfassung der trockenen Deposition gelten besonders strenge Regeln für die freie Anströmbarkeit („bis zum Horizont“), da durch Kurzzeitmessungen die *ungestörten* vertikalen Turbulenzelemente erfasst werden müssen. Wegen der Notwendigkeit, hierbei mit *einem* Messgerät (fast) zeitgleich an mehreren Höhen messen zu müssen, lassen sich lange Ansaugleitungen nicht vermeiden. Durch kurze Verweilzeiten der Probeluft, die sich durch eine hohe Strömungsgeschwindigkeit verwirklichen lassen, können Verluste zwar nicht vollständig vermieden, aber doch zumindest minimiert werden.

5.2.4 Messzeitraum und zeitliche Auflösung

Schließlich soll die Frage, *wann* wird gemessen, die zeitliche Problematik der Messung symbolisieren. Die zeitliche Dimension umfasst drei Aspekte:

- den Messzeitraum, d.h. die Dauer des Untersuchungsprogramms,
- die zeitliche Auflösung des Messzeitraums,
- die Dauer einer Probenahme.

Messprogramme, die nicht der dauerhaften Überwachung der Luftqualität dienen, sollen einen Zeitraum von mindestens 12 Monaten erfassen, um die meteorologisch bedingten jahreszeitli-

chen Schwankungen berücksichtigen zu können. Für Dauermessungen ist das Kalenderjahr ein üblicher Auswertungszeitraum (Jahresmittelwerte), für ein auf ein Jahr beschränktes Messprogramm ist es dagegen sinnvoller von April bis März oder von Oktober bis September zu messen, da nur so eine Auswertung eines zusammenhängenden Winterhalbjahres von Oktober bis März möglich ist. Je nach Fragestellung kann jedoch auch ein kürzerer Messzeitraum ausreichend sein, insbesondere dann, wenn Variationen durch jahreszeitliche meteorologische Einflüsse keine Rolle spielen.

Für bestimmte Wirkungsuntersuchungen (Schäden an Wäldern und landwirtschaftlichen Pflanzen) ist es z.B. sinnvoll die Messungen auf die Vegetationsperiode zu beschränken. Auch mit Kurzzeit- oder Episodenmessungen von wenigen Wochen können sehr gezielt unterschiedlichste Fragestellungen bearbeitet werden:

- a) Studium von Luftbelastungen in ausgewählten Gebieten (Immissionssituationen wie z.B. Wintersmog oder photochemischer Smog, natürliche und anthropogene Emissionssituationen, wie z.B. in Industriegebieten, die Biomasseverbrennung, Bodestaub- und Seesalzentstehung),
- b) Untersuchung luftchemischer Prozesse (z.B. Multiphasenchemie in Wolken, photochemische Prozesse, Partikelbildung durch homogene Nukleation),
- c) Untersuchung der Ausbreitungs- und Transportprozesse von Luftspurenstoffen unter verschiedenen orographischen und städtebaulichen Bedingungen (im allgemeinen auf wenige *Tracer*-Substanzen begrenzt),
- d) Untersuchung des Biosphäre-Atmosphäre-Stoffaustausches (Emission und Deposition in bestimmten Ökosystemen),
- e) Erstellung komplexer chemischer Datensätze zur Modellvalidierung,
- f) Vergleiche von Messtechnik im Sinne der Qualitätssicherung.

Um regionale und globale Probleme der Luftbelastung zu erfassen, Trends zu erkennen und Maßnahmen der Luftreinhaltung zu dokumentieren, sind dagegen Dauermessungen in langen Zeitreihen (Jahrzehnte) erforderlich. Aus klimatologischer Sicht ist ein Minimum von 30 Jahren zu sehen, allerdings sollten besonders repräsentative Stationen (einige bestehen bereits seit vielen Jahrzehnten) im Sinne der luftchemischen Klimatologie *unbegrenzt* betrieben werden und ein immanenter Bestandteil der Wetteraufzeichnung werden (s. Diskussion in Kap. 4.1 zur Beziehung zwischen Meteorologie und Luftchemie).

Die Konzentrationen von Luftspurenstoffen weisen oft ausgeprägte zeitliche Schwankungen auf. Wie gut diese zeitliche Struktur durch die Messung abgebildet wird, hängt von der zeitlichen Auflösung des Messzeitraumes ab. Mit Hilfe von kontinuierlichen Messverfahren ist eine lückenlose Erfassung möglich. Die zeitliche Auflösung ist dann nur durch die Ansprechzeit⁹ des Messgerätes begrenzt. Die Beurteilung der Luftqualität hinsichtlich der Einhaltung der rechtlichen Beurteilungsmaßstäbe (Maximalwerte, Perzentile, Tages- oder Jahresmittelwerte) beruht für Gase meist auf Halbstunden- oder Stundenmittelwerten und für Partikel auf Tagesmittelwerten. Für die Bestimmung von Jahresmittelwerten können sogar Messverfahren verwendet werden, die z.B. nur Wochenwerte liefern (z.B. Passivsammler oder Ruß- und Benzolmessungen mit minaturisierten Sammlern (Israël, 1996)). Auf der anderen Seite erfordern bestimmte Prozesse eine *Maximalzeit*, die beispielsweise bei der *eddy*-Korrelationsmethode zur Messung der trockenen Deposition bei 0,1 sec liegt. Viele automatische Geräte erlauben eine zeitliche Auflösung von ca. 5 sec. Eine tatsächliche Abspeicherung der Daten in einer derart hohen zeitlichen Auflösung ist nur bei der Untersuchung schneller Prozesse (z.B. Einfluss der Strahlung auf Radikale und kurzlebige photochemisch aktive Moleküle) notwendig. Zum Studium der raum-zeitlichen Dynamik von Spurenstoffen genügen 5-10 Minuten als unterste Zeitauflösung. Es wird empfohlen, dennoch eine Abspeicherung von 30-sec-Werten vorzunehmen (interne Integration bei höherer Abtastrate des Gerätes), um im Sinne einer Qualitätssicherung lokale Störungen und

⁹ Die Ansprech- oder Einstellzeit gibt die Zeitspanne an, die ein Meßgerät benötigt, um auf eine sprunghafte Konzentrationsänderung mit einer entsprechenden Änderung des Messsignals zu reagieren.

geräteinterne Probleme im Nachhinein erkennen zu können. Auf die Frage der weiteren Mittelwertbildung wird in Kap. 5.5 eingegangen.

Kontinuierliche Messverfahren konnten jedoch bisher nur für eine begrenzte Zahl von Komponenten entwickelt werden, so dass für viele Stoffe, wie z.B. bei den meisten organischen Stoffen, auf diskontinuierliche Verfahren zurückgegriffen werden muss. Da kontinuierliche Messgeräte auch relativ teuer sind, sind sie auch nicht für ein Messprogramm mit einer hohen räumlichen Auflösung, z.B. in einem 1·1-km-Raster geeignet. Diskontinuierliche Messungen liefern in der Regel einzelne, nicht zusammenhängende Messwerte und damit im statistischen Sinne eine Stichprobe. Die Dauer der Probenahme sowie die Anzahl und Verteilung dieser Stichproben auf den Messzeitraum bestimmen wesentlich die zeitliche Auflösung und die Ergebnisunsicherheit der Messung. Aufgrund der speziellen Messmethode (Probenahme, Anreicherung) können sich für die Probenahmedauer *Mindestzeiten* zur Erreichung der Nachweisgrenze ergeben, die zwischen einigen Minuten und Stunden (bis zu einem Tag, in einigen Fällen auch Wochen) liegen können. Für Depositionsmessungen, die auf Wirkungsfragen ausgerichtet sind (Forstwissenschaft, Hydrologie, Ökologie), können sogar Probenahmezeiten von bis zu einem Monat sinnvoll sein. Dadurch kann jedoch nur der langfristige, akkumulierte Eintrag in das Ökosystem ohne Rückschlüsse auf Quellen festgestellt werden. Zur Untersuchung von Staub und Staubinhaltsstoffen werden aus messtechnischen Gründen, aber auch zur Aufwandsminimierung meist Tagesproben genommen.

Die Ergebnisunsicherheit umfasst neben der Unsicherheit des eigentlichen Messverfahrens auch die Unsicherheit durch den Stichprobencharakter der Messung, durch den die zeitliche Variation der Konzentration nur unvollständig erfasst wird. Sie kann durch den Vergleich mit kontinuierlichen Messreihen an vergleichbaren Orten oder durch Vergleich mit Stichproben an benachbarten Messpunkten abgeschätzt werden. Hinweise zur Berechnung der Ergebnisunsicherheit finden sich z.B. in der VDI-Richtlinie 4280. Der notwendige Stichprobenumfang ist abhängig von der Schwankungsbreite der Spurenstoffkonzentrationen. Nach Buck und Doppelfeld (1980) ist für die Bestimmung des SO₂-Jahresmittelwertes mit einer Ergebnisunsicherheit von 10% ein Stichprobenumfang von N = 200 gleichmäßig über das Jahr verteilter Halbstundenwerte notwendig. Eine weitere Verringerung der Ergebnisunsicherheit ist nur noch durch überproportionalen Aufwand (N = 1000 für eine Ergebnisunsicherheit von 5%) möglich. Eine hinreichend genaue Beurteilung von Spitzenkonzentrationen, z.B. in Form des 98-Perzentils ist mit Stichprobenmessungen aus statistischer Sicht nicht möglich, da es aufgrund der meteorologischen Einflüsse nicht möglich ist, genügend statistisch unabhängige Einzelwerte innerhalb eines Zeitraumes von 2 bis 3 Jahren zu messen (Baier, 1982; Baier u. Doppelfeld, 1983; Junker u. Kühner, 1979). Für die Bestimmung des Jahresmittelwertes der Rußkonzentration, wie sie in der 23.BImSchV gefordert wird, können dagegen an Straßensmessstellen schon 20 Tagesmesswerte ausreichen, um eine Ergebnisunsicherheit unter 10% zu erreichen (Schlums, 1998). Die Gewährleistung der zeitlichen Repräsentativität hängt damit von den beiden folgenden Faktoren ab:

- a) dem zeitlichen Bezug zwischen gemessener Konzentration und ursächlichem Ereignis (beispielsweise Transport- oder Austauschprozess, Luftmassencharakteristik, Emissionscharakteristik) und
- b) der Probenstabilität (beeinflusst durch innere und äußere chemische und biologische Prozesse).

5.2.5 Auswahl der Messtechnik

Schließlich ist zu entscheiden, *wie* gemessen werden soll (zu einigen methodischen Grundlagen s. Kap. 5.6). Die Entwicklung von Messtechnik wurde zumeist initiiert durch die Frage, *was* soll *wo* gemessen werden. Für alle bekannten Spurenstoffe existieren Messtechniken (sonst wäre der Spurenstoff nicht bekannt) – es kann jedoch sein, dass es sich um Einzellösungen, sehr teure oder noch unvollkommene Geräte handelt.

Wird eine hohe zeitliche Auflösung angestrebt, so ist der Einsatz automatisch-kontinuierliche Messgeräte erforderlich. Diese konnten bisher jedoch nicht für alle Spurenstoffe entwickelt werden, so dass unter Umständen aufgrund fehlender Messverfahren Abstriche bei der zeitlichen Auflösung gemacht werden müssen.

Neben der zeitlichen Auflösung müssen die ausgewählten Verfahren auch die im Rahmen der Qualitätssicherung festgelegte Anforderung an die Präzision und Richtigkeit erfüllen. Außerdem muss der Aufwand für Kalibrierung und Wartung berücksichtigt werden, weil dadurch die Datenverfügbarkeit reduziert werden kann und die Kosten beeinflusst werden.

Für Messungen aufgrund gesetzlicher Vorschriften wird in der Regel der Einsatz standardisierter Messverfahren (VDI-Richtlinien, DIN-Normen) oder eignungsgeprüfter Messgeräte (eine Liste dieser Geräte wird beim Umweltbundesamt¹⁰ geführt) gefordert.

Es werden sich fast immer Kompromisse (zumeist aus ökonomischen Gründen) zwischen den vorgestellten Messprinzipien und Randbedingungen ergeben, die sich jedoch – in Abwandlung des eingangs aufgestellten Mottos – nach folgendem Grundsatz richten sollten:

Lieber wenige richtige als viele falsche Messwerte.

5.3 Verfahrenskenngrößen

Die Messung von Luftspurenstoffen stellt hohe Anforderungen an die Messverfahren, da die gesuchten Stoffe in der Regel nur in Spuren in der Atmosphäre vorkommen. Ob ein Messverfahren ausreichend leistungsfähig ist, lässt sich mit Hilfe verschiedener Leistungskriterien, den Verfahrenskenngrößen, beurteilen. Die Verfahrenskenngrößen erlauben sowohl eine Aussage über die Qualität der Messergebnisse eines Verfahrens als auch den Vergleich verschiedener Verfahren hinsichtlich ihrer Eignung für die gestellte Messaufgabe.

Dabei spielen im Wesentlichen folgende Kenngrößen eine Rolle.

Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Nachweisgrenze (*detection limit*) ist der kleinste Wert des Messsignals, der mit einer (vereinbarten) Sicherheit von 95% von einem Zustand Null unterschieden werden kann. Ist der gesuchte Stoff nicht in der Probe enthalten (Leerprobe), so liefert diese Probe also nur mit einer Wahrscheinlichkeit von 5% ein Messsignal oberhalb der Nachweisgrenze. Ist der Wert des gesuchten Stoffes in der Probe gleich dem Wert an der Nachweisgrenze, so erhält man unter der Voraussetzung einer symmetrischen Verteilung in 50% der Fälle ein Signal oberhalb der Nachweisgrenze. Die Nachweisgrenze erlaubt damit nur einen qualitativen Nachweis. Für eine quantitative Bestimmung muss der Messwert oberhalb der *Bestimmungsgrenze* (*limit of determination*) liegen, die als der kleinste Wert definiert ist, der sich mit einer Sicherheit von 95% von der Nachweisgrenze unterscheiden lässt (VDI 2449/1).

Die Nachweisgrenze kann entweder aus der Streuung der mehrfachen Messung von Leerwerten (z.B. Analyse von unbestaubten Filtern) bestimmt werden. Um einen gesuchten Stoff sicher nachweisen zu können, muss er ein signifikant höheres Messsignal hervorrufen als der Leerwert. Dies ist der Fall, wenn das Signal über der oberen Grenze des Konfidenzintervalls für den Leerwert liegt. Damit hat die Präzision der Messung, ausgedrückt durch die Standardabweichung der Leerwerte einen großen Einfluss auf die Nachweisgrenze. Nach Kaiser und Specker (1956) berechnet sich die Nachweisgrenze aus der Summe des mittleren Leerwertes und der Standardabweichung des Leerwertes multipliziert mit dem *t*-Faktor $t_{f; 0,95}$. In der Regel wird für *t* der Wert 3 verwendet. Die Nachweisgrenze kann bei kalibrierfähigen

¹⁰ Zugänglich über die Internet-Seite des Umweltbundesamtes: www.umweltbundesamt.de

Verfahren auch aus der Kalibrierfunktion berechnet werden. Sie ergibt sich nach DIN 32 645 aus der oberen Grenze des Konfidenzintervalls der Kalibrierfunktion im Nullpunkt.

Bei der Verwendung der Nachweisgrenze ist zu beachten, ob sich die Angabe auf einen analytischen Teilschritt, z.B. der analytischen Bestimmung von Blei in der Probelösung mit der Atomabsorptionsspektroskopie bezieht oder ob das gesamte Verfahren von der Probenahme bis zur Detektion unter Berücksichtigung von Probenahmeverfahren, Aliquotierungen, Matrixeffekten und möglichen Blindwerten der verwendeten Materialien berücksichtigt wurde.

Empfindlichkeit

Die Empfindlichkeit (*sensitivity*) ist definiert als die Änderung des Messsignals/Ausgangssignals im Verhältnis zur Änderung der Messgröße/des Eingangssignals. Mathematisch ist die Empfindlichkeit bei einer beliebigen Form der Kalibrierfunktion die erste (partielle) Ableitung der Kalibrierfunktion nach der betrachteten Messgröße. Für die am häufigsten verwendeten linearen Funktionen ist dies die Steigung der Kalibriergeraden. Die Empfindlichkeit beschreibt damit die Fähigkeit des Verfahrens, zwischen kleinen Differenzen der Konzentration eines Stoffes zu unterscheiden. Dies ist jedoch auch bei hoher Empfindlichkeit nur möglich, wenn auch die Präzision ausreichend hoch ist und sich die Konfidenzintervalle der Einzelwerte nicht überlappen. Eine höhere elektronische Verstärkung eines Signal bringt daher unter Umständen nur einen scheinbare Gewinn der Empfindlichkeit, wenn die zufälligen Schwankungen des Signals (das Rauschen) in gleichem Maße verstärkt werden.

Präzision, Richtigkeit und Genauigkeit

Die Präzision (*precision*) beschreibt die Übereinstimmung zwischen unabhängigen Messergebnissen, die unter festgelegten Bedingungen ermittelt wurden. Als Maß für die Präzision dient die Standardabweichung aus Mehrfachbestimmungen bei einer konstanten Konzentration oder aus Doppelbestimmungen bei unterschiedlichen Konzentrationen. Die Präzision ist damit ein Maß für die statistische Streuung der Messergebnisse um ihren Mittelwert, also für den zufälligen Fehler der Messwerte. Mit der Präzision läßt sich durch Multiplikation mit dem Student-Faktor t das Konfidenzintervall für den Messwert berechnen, das in der deutschen Literatur auch als *Unsicherheitsbereich* U bezeichnet wird. Insbesondere im Rahmen der Eignungsprüfung automatisch-kontinuierlicher Messeinrichtungen wird der Begriff *Reproduzierbarkeit* $R_D = x/U$ verwendet. Für Immissionsmessgeräte ist x bisher gleich dem IW2-Wert der alten TA-Luft, für Emissionsmessgeräte wird für x der Messbereichsendwert eingesetzt.

Um die Qualität eines Messergebnisses beurteilen zu können, benötigt man neben der Präzision auch eine Aussage über die *Richtigkeit* (*trueness*) der Messung. Die Richtigkeit gibt den Grad der Übereinstimmung an zwischen dem Mittelwert aus einer Serie von Messwerten und einem Referenzwert, der definitionsgemäß den „wahren Wert“ repräsentiert. Die Richtigkeit beschreibt somit nicht die zufälligen Fehler der Messung sondern den Einfluss von systematischen Fehlern. Denn auch sehr präzise Messungen können falsch sein, d.h. ihr Mittelwert weicht signifikant vom Referenzwert ab. Die Richtigkeit eines Verfahrens kann daher nicht verfahrenintern durch Wiederholmessungen bestimmt werden, sondern nur extern, z.B. durch Vergleiche mit Referenzmaterialien, durch Vergleichsmessungen mit grundsätzlich anderen Verfahren oder im Rahmen von Ringversuchen.

Ein Ziel der Qualitätssicherung ist es daher, sowohl die Präzision als auch Richtigkeit von Messergebnissen sicherzustellen. Als zusammenfassende Kenngröße wurde hierfür der

Begriff *Genauigkeit (Accuracy)* eingeführt. Die Genauigkeit gibt damit die Übereinstimmung zwischen einem einzelnen Messergebnis und dem anerkannten Referenzwert an.

Querempfindlichkeit

Eine wichtige Angabe zur Beurteilung des Einflusses von Störkomponenten ist die Querempfindlichkeit (*interference*). Sie gibt an, welche Quantität der Störkomponente welchen Messwert vortäuscht. Im Rahmen der Eignungsprüfung werden die häufigsten Störkomponenten getestet und angegeben, wieviel Prozent vom Ausschlag der Messkomponente durch definierte Konzentrationen der Störkomponente hervorgerufen oder unterdrückt werden. Eine geringe Querempfindlichkeit ist damit in der Regel eine wichtige Voraussetzung für die Richtigkeit des Messergebnisses.

Neben diesen Verfahrenskenngrößen müssen bei der Auswahl eines Messverfahrens noch viele andere Parameter berücksichtigt werden. So spielt z.B. gerade für eine kontinuierliche Luftüberwachung das Langzeitverhalten eines Gerätes, wie Veränderungen (*Drift*) des Nullpunktes und der Empfindlichkeit sowie *Wartungsintervalle* und -aufwand eine große Rolle. Sollen schnelle Konzentrationsänderungen z.B. im Rahmen von Untersuchungen zum Ablauf luftchemischer Reaktionen erfasst werden, muss das Messverfahren extrem schnell reagieren und damit über eine sehr kurze *Einstellzeit* verfügen.

5.4 Qualitätssicherung

In der chemischen Analytik, auf der letztlich alle Luftmessungen beruhen, ist die Idee der Qualitätssicherung in Form der „Redlichen Analytik“ seit jeher selbstverständlich. Dies bedeutete ursprünglich, dass der Analytiker mit seiner Reputation als Fachmann für die Genauigkeit seiner Messergebnisse einsteht. Während die Qualitätssicherung jedoch ursprünglich weitgehend auf messtechnische Aspekte im Laborbetrieb beschränkt war, sind heute gemäß der ISO 9000ff-Normenreihe und DIN EN 45001 zahlreiche formale Elemente zu berücksichtigen.

Aufgrund der möglichen weitreichenden Konsequenzen der Ergebnisse von Luftuntersuchungen sowohl bei Emissions- als auch bei Immissionsmessungen ist eine umfassende Qualitätssicherung unerlässlich. Denn Betriebsstilllegungen oder Verkehrsverbote aufgrund fehlerhafter Messungen könnten zu großen betriebswirtschaftlichen und volkswirtschaftlichen Schäden mit entsprechenden Regressansprüchen führen. Aber auch ein auf Messfehlern beruhendes falsches Verständnis von atmosphärenchemischen Vorgängen könnte zu langfristig wirksamen, falschen Weichenstellungen in der Luftreinhaltepolitik führen. Daher dürfen Messungen im Rahmen der Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes seit dessen Inkrafttreten im Jahre 1974 nur durch dafür bekannt gegebenen Stellen unter Verwendung standardisierter Verfahren oder eignungsgeprüfter Geräte durchgeführt werden.

Ziel der Qualitätssicherung ist es, belastbare, vertrauenswürdige Daten (*reliable data*) zu erzielen, die eine zutreffende Beantwortung der zugrunde liegenden Fragestellung mit einem angemessenen Aufwand erlauben.

Neben laborinternen Maßnahmen zur Qualitätssicherung ist auch eine unabhängige Kontrolle durch laborexterne Maßnahmen erforderlich, da nur so systematische Fehler zuverlässig erkannt werden können. Denn als Grundprinzip gilt, dass niemand sich selbst qualitätssichern kann. Die Qualitätssicherung beginnt bereits bei der Planung eines Messprogramms und basiert auf einem Vertrauensverhältnis zwischen Kontrollierendem und zu Überprüfenden.

5.4.1 Definition und Grundlagen

Ganz allgemein ist *Qualität* definiert als die Gesamtheit von Eigenschaften und Merkmalen eines Produktes oder einer Tätigkeit, die sich auf die Eignung zur Erfüllung gegebener Erfordernisse bezieht. Qualität darf also nicht gleichgesetzt werden mit der höchstmöglichen Genauigkeit einer Analyse, die sehr aufwendig und teuer werden kann, sondern beschreibt die Gebrauchstauglichkeit des Produktes „Messergebnis“ für die gestellte Messaufgabe.

Die wichtigsten terminologischen Regelungen für die Bereiche Qualitätsmanagement und Statistik werden fachübergreifend für alle Branchen und Bereiche der Wirtschaft und Gesellschaft in der „DIN 55350ff“ beschrieben. In Teil 13 dieser Norm sind die Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik definiert.

Für ein Analysenverfahren sind die wichtigsten Qualitätsmerkmale Präzision, Richtigkeit, Nachweis- und Bestimmungsgrenze, Datenverfügbarkeit (*completeness*), Repräsentativität und Vergleichbarkeit. Anforderungen sind in Absprache mit dem Auftraggeber der Messung als Datenqualitätsziele (DQOs – *data quality objectives*) festzulegen. DQOs erlauben damit qualitative und quantitative Aussagen über das akzeptierte Gesamtmaß an Unsicherheit von Ergebnissen oder bei der Bewertung von Daten und schaffen damit den statistischen Rahmen zur Datennutzung entsprechend den Anforderungen der Nutzer.

Qualitätssicherung ist ein Satz koordinierter Maßnahmen, die sicherstellen, dass ein Messprogramm Daten der vereinbarten Qualität liefert¹¹. Anders als bei der Qualitätssicherung bei Dienstleistungen in der Wirtschaft erfolgt bei vielen Immissionsmessungen die Festlegung der Qualitätsanforderungen nicht allein durch den Auftraggeber (Kunde) sondern unter Mitwirkung der für die Luftüberwachung zuständigen Behörden. Aus der Sicht des durchführenden Labors liegt somit anstelle der üblichen Zweierbeziehung „Kunde ↔ Lieferant“ eine Dreierbeziehung „Kunde ↔ Lieferant ↔ Behörde“ vor.

5.4.2 Durchführung der Qualitätssicherung

Die Qualitätssicherung bei Immissionsmessungen erfolgt durch ein Zusammenspiel von laborinternen Maßnahmen und externen Maßnahmen auf Grundlage staatlicher Aktivitäten und rechtlicher Vorschriften.

5.4.2.1 Laborinterne Maßnahmen zur Qualitätssicherung

Die laborinterne Qualitätssicherung erfolgt organisatorisch im Rahmen des *Qualitätsmanagements*, das zunächst im Sinne einer Gesamtführungsaufgabe die Qualitätspolitik festlegt und zur Ausführung bringt. Art und Umfang des Qualitätsmanagements sind abhängig von der Fragestellung, der Anzahl der daran beteiligten Partner und den Aussagen, die aus den Analyseergebnissen gewonnen werden sollen.

Ein wichtiges Element der Qualitätssicherung ist die Regelung von Zuständigkeiten und die Benennung eines *Qualitätssicherungsbeauftragten*, der für die Erstellung, Umsetzung und Aktualisierung des *Qualitätssicherungshandbuchs* und das Durchführen von Qualitätssicherungsaudits verantwortlich ist.

Das Qualitätssicherungshandbuch stellt das Kernstück des laborinternen Qualitätsmanagements dar und umfasst u.a. Aussagen zur:

- Struktur des Labors
- Festlegung der Kompetenzen der Mitarbeiter

¹¹ Oftmals werden Art und Umfang der Qualitätssicherungsmaßnahmen den eigenen Verhältnissen und behördlichen Vorgaben angepaßt.

- Darstellung der Qualitätssicherungsschritte sowie Art und Umfang ihrer Dokumentation
- Geräteausstattung, Prüfung und Wartung
- Standardarbeitsanweisungen
- Art und Umfang interner und externer Validierungen
- Art und Umfang der Mitarbeiterschulungen

Ein Qualitätssicherungshandbuch ist ein individuell auf ein Unternehmen oder ein Labor zugeschnittenes Dokument. Es kann daher nicht kritiklos und ohne Modifikation auf eine andere Einrichtung übertragen werden. Das Buch von Söhngen (1995) ist gut dazu geeignet, als Leitfaden und Muster zur Einführung eines Qualitätssicherungssystems und zur Erstellung eines betriebseigenen Qualitätssicherungs-Handbuches zu dienen.

Eine wichtige Grundlage für die laborinterne Qualitätssicherung bilden die Prinzipien der *Guten Laborpraxis* (GLP – *good laboratory practice*), deren Grundsätze in Deutschland im Chemikaliengesetz (1990) definiert sind. GLP befasst sich mit dem organisatorischen Ablauf und den Bedingungen, unter denen Laborprüfungen geplant, durchgeführt und überwacht werden sowie mit der Aufzeichnung und Berichterstattung der Prüfung. Im Rahmen der GLP wird jedoch nur die Korrektheit der formalen Abläufe, nicht aber deren Inhalt geprüft. Dieser sehr formale Ansatz führt dazu, dass Analysenwerte unter GLP zwar immer in gleicher Weise gemessen werden müssen, aber nicht notwendigerweise richtig sind, da systematische Fehler innerhalb dieses Systems nicht unbedingt erkannt werden. Das Qualitätssicherungssystem darf sich daher nicht nur auf formale Abläufe beschränken, sondern sollte die Schwerpunkte bei den inhaltlich-fachlichen Aspekten setzen.

Die laborinterne Qualitätssicherung muss den gesamten analytischen Messprozess von den notwendigen Maßnahmen bei der Probenahme, Probenlagerung, Probenvorbereitung und Messung bis hin zur Auswertung und Berichterstattung bzw. Bewertung der Ergebnisse (Neitzel und Midekke, 1994), so wie er in Abb. 5.3 dargestellt ist, erfassen.

Untergeordnete Begriffe sind die *Analysenmethode* (Probenvorbereitung, Messung, Auswertung) und das *Analysenprinzip* (Messung), s. Schwedt (1992). Eine Übersicht über die analytische Qualitätssicherung (Notwendigkeit, Referenzmaterialien, Methodenväldierung, interne und externe Kontrollen usw.) findet man beispielsweise bei Mesley u. a. (1991).

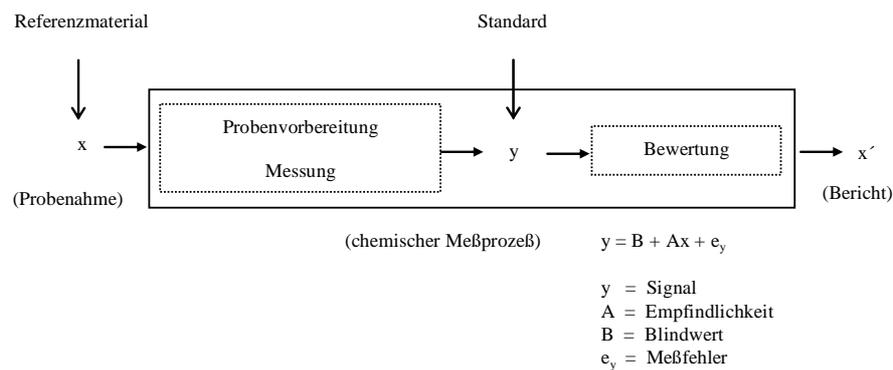


Abb. 5.3 Struktur eines chemischen Messprozesses

Nur mit einem solch umfassenden Ansatz kann die Qualitätssicherung gewährleistet werden, dass die Ergebnisse der Messungen von gleichbleibender Qualität sind. Sie ermöglicht es auch, für jede einzelne Probe alle das Ergebnis beeinflussenden Parameter nachzuvollziehen. Denn im Fall unplausibler Messergebnisse (unerwartet hohe oder niedrige Werte, singuläre signifikante Verschiebung von Stoffverhältnissen etc.) muss nach Fehlerquellen gesucht werden, z.B. unkorrekte Probenahme, Verwechslung von Proben, Übertragungsfehler, Rechen- und Auswertefehler, Kontamination von Probenahme- und/oder Laborgeräten, Matrixeinflüsse, Fehler bei der Kalibrierung, Ablesefehler, Verdünnungsfehler, fehlerhafte Durchführung der

Messung, Messfehler oder Gerätefehler (Defekte). Läßt sich der Fehler nicht ermitteln und korrigieren, ist – sofern möglich – eine Wiederholung der Untersuchung notwendig. Auf jeden Fall muss sichergestellt werden, dass keine fehlerhaften Messwerte weitergeleitet werden. Zur Sicherung eines richtigen Analyseergebnisses bedient sich ein Analytiker heute der Werkzeuge aus Statistik und Fehlerfortpflanzung (Wachter u. a., 1998).

Die qualifizierte Lösung einer luftchemischen Fragestellung beinhaltet:

- a) Formulierung der Datenqualitätsziele,
- b) Auswahl der geeigneten Analysemethoden und des Messumfeldes,
- c) Beschaffung von Geräten und Material bzw. Bereitstellung/Erstellung geeigneter Algorithmen und Modelle,
- d) fachlich ausgebildetes Personal, Schulung/Training,
- e) Wartung und Kalibrierung der Messgeräte,
- f) Ausarbeitung von Analysenvorschriften und Arbeitsanweisungen,
- g) eindeutige Kennzeichnung der Proben (Probenidentität, Rückverfolgung),
- h) Dokumentation von Bedingungen der Probenahme, Transport, Lagerung, Konservierung bis zur Analyse,
- i) Überwachung der Messgeräte durch Gerätebuch und Kontrollblätter (Wartungsarbeiten, Reparaturen, Funktionskontrolle, geänderte Einstellungen durch Justierung)
- j) Integration von Standards bekannten Gehaltes sowie Proben ohne den zu bestimmenden Stoff (Blindwerte) in die Mess-Serien (Auskunft über Empfindlichkeit, Nachweisgrenze und Kontamination),
- k) Mehrfachbestimmungen von Standards zur Überprüfung der Präzision (Maß für die Streuung der Messwerte ist die Standardabweichung),
- l) Einsatz von Referenzmaterialien bzw. Prüfgasen zur Überprüfung der Richtigkeit,
- m) Durchführung von Plausibilitätstests,
- n) umfassende Dokumentation und Archivierung aller Daten (Messwerte, Rohdaten, Analyseergebnisse, Metadaten),
- o) Maßnahmen zum Arbeitsschutz und Einhaltung der Sicherheitsvorschriften,
- p) Führung eines Laborjournals,
- q) Regelung der Verantwortlichkeiten,
- r) Ergebnisvalidierung.

Diese einzelnen Maßnahmen sind abgestimmt auf die einzelnen Messverfahren wesentliche Bestandteile der *Standardarbeitsanweisungen* (SOP – *standard operating procedure*), die die angewandten Probenahme- und Untersuchungsverfahren in der Weise und in allen Teilen so, wie sie tatsächlich zum Einsatz kommen, beschreiben sollen. Sie müssen auf dem neuesten Stand gehalten werden und dem betreffenden Personal schriftlich vorliegen. Umfang und Qualität der SOPs ist von der Qualifikation der Mitarbeiter abhängig, für die sie geschrieben sind. Ausführliche Beispiele werden von Neitzel und Midekke (1994) angeführt. Schritte bei der Erstellung eines neuen Analyseverfahrens und die Bestimmung der Verfahrenskenngrößen werden umfassend von Funk u. a. (1992) erläutert.

Die wichtigste laborinterne Maßnahme der Qualitätssicherung ist die Überprüfung des gesamten Messverfahrens mit Referenzmaterialien. Dies sind Materialien oder Substanzen, von der eine (oder mehrere) Eigenschaft(en) so genau festgelegt oder bekannt ist (sind), dass sie zur Kalibrierung von Messgeräten und Kontrolle der Ergebnisse von Mess-, Prüf- und Analyseverfahren sowie zur Kennzeichnung von Stoffeigenschaften (Bestimmung von Werten für Materialien) verwendet werden kann. Sind eine oder mehrere Eigenschaften einem zertifizierten Wert zugeordnet, handelt es sich um ein zertifiziertes Referenzmaterial. Der zertifizierte Wert basiert dabei auf einem technisch anerkannten Verfahren, begleitet von oder rückführbar auf ein Zertifikat oder andere Dokumentationen, welche von einer Zertifizierungskörperschaft veröffentlicht wurden. *Referenzverfahren* sind in der Regel Normen oder Richtlinien (DIN, DEV, ISO, CEN, VDI) im Rahmen rechtlicher Regelungen.

Bei der Angabe von Untersuchungsergebnissen ist stets zu berücksichtigen, dass alle Analyseverfahren eine untere Bestimmungsgrenze, einen gültigen Arbeitsbereich und eine nur endliche Genauigkeit haben. Die Ergebnisangaben sollten entsprechend des Konzentrati-

onsbereichs, der Nachweisgrenze und der Präzision erfolgen. Ein Ermittlungsergebnis ist im allgemeinen nur dann vollständig, wenn es eine Angabe über die Ergebnisunsicherheit enthält (EN 45 001).

In der Praxis sind zwischen 20-30 % der analytischen (Blindwerte, Standards, Eichungen, Doppelbestimmungen oder Vergleichsmessungen), aber auch administrativen Tätigkeiten für Maßnahmen der QS aufzuwenden, in Einzelfällen bis zu 50%.

Das Qualitätsmanagement sollte durch ein *Qualitätsaudit* durch externe Gutachter geprüft werden. Dabei wird durch Untersuchung, Prüfung und Beurteilung die Eignung und Einhaltung festgelegter Verfahren, Anweisungen und Programme ermittelt. Ein erfolgreiches Qualitätsaudit eine wesentliche Voraussetzung für eine Akkreditierung.

5.4.2.2 Externe Maßnahmen zur Qualitätssicherung

Externe Maßnahmen der Qualitätssicherung dienen zum einen der unabhängigen Überprüfung des laborinternen Qualitätsmanagements im Rahmen der Bekanntgabe nach §26 BImSchG, Akkreditierungen nach DIN EN 45001 und Ringversuchen. Zum anderen wird durch die Standardisierung von Messverfahren im Rahmen von Richtlinien, die Eignungsprüfung von Messgeräten und Richtlinien zur Durchführung von Messungen ein einheitliches Qualitätsniveau von Immissionsmessungen angestrebt.

5.4.2.3 Bekanntgabe nach § 26 Bundesimmissionsschutzgesetz

Seit dem Inkrafttreten des Bundesimmissionsschutzgesetzes dürfen für Immissionsmessungen im Einwirkungsbereich von Anlagen nur Messstellen beauftragt werden, die von den zuständigen Landesbehörden anerkannt worden sind. Diese Anerkennung wird als Bekanntgabe bezeichnet und beruht auf bundesweit weitgehend einheitlichen Richtlinien, die vom Länderausschuss für Immissionsschutz (LAI) festgelegt wurden. Die wichtigsten Voraussetzungen sind (Buck, 1990):

- Fachkompetenz der Verantwortlichen
- Zuverlässigkeit
- Unabhängigkeit
- geeignete Geräteausstattung
- qualifiziertes Personal
- regelmäßige laborinterne Qualitätskontrollen
- regelmäßige, erfolgreiche Teilnahme an Ringversuchen

Die Bekanntgabe umfasst in der Regel nicht alle möglichen Messaufgaben, sondern ist beschränkt auf einzelnen Aufgabenfelder, wie die Messung anorganischer Gase, Staub und Staubinhaltsstoffe, organische Stoffe, hochtoxische organische Stoffe (Dioxine, Furane) oder Gerüche. Eine Liste der in den Bundesländern bekanntgegebenen Messstellen wird im Umweltbundesamt geführt.

5.4.2.4 Akkreditierung nach DIN EN 45001

Während die Bekanntgabe nach § 26 BImSchG nur innerhalb Deutschlands anerkannt wird, gelten Akkreditierungen nach DIN EN 45001 europaweit. *Akkreditierung* bedeutet die formelle Anerkennung oder Feststellung auf der Basis eines Akkreditierungssystems, dass ein Labor für die Ausführung bestimmter Analysenverfahren geeignet ist. Die Bestätigung dafür, dass ein Produkt, eine Dienstleistung oder ein Verfahren in Übereinstimmung mit einer Norm hergestellt bzw. durchgeführt wurde, bezeichnet man als *Zertifizierung*. Allgemeine Kriterien zum Betreiben von Prüflaboratorien sind z.B. in der Norm „DIN EN 45001“ formuliert.

Akkreditierungsstellen, wie z.B. der *Deutsche Akkreditierungsrat* (DAR) bescheinigen, dass eine Einrichtung nach internationalen Anforderungen zu eichen, kalibrieren, prüfen, überwachen oder zertifizieren befähigt ist. Sie befasst sich mit Fragen der Akkreditierung, des Prüfwesens und der Qualitätssicherung bei der Prüfung. Träger der nationalen Normungsarbeit, wie z.B. das *Deutsches Institut für Normung* e.V. (DIN) und die VDI¹²-Kommission „Reinhaltung der Luft“ beteiligen sich über das *Europäische Komitee für Standardisierung* (CEN) an der europäischen und über die *Internationale Organisation für Standardisierung* (ISO) an der internationalen Normung. International wurde zur Überprüfung der Qualität der verwendeten oder hergestellten Produkte sowie der erbrachten Dienstleistungen die Normenserie ISO 9000 erarbeitet. Der Standard „EN 45001 ISO Guide 25 - ISO 17025“ ist der Kernstandard für Managementsysteme in Prüflaboratorien in Europa und dient als Grundlage für die Akkreditierung dieser Labors¹³. Detaillierte Informationen zu den Qualitätssicherungsmaßnahmen in „Gute Laborpraxis“, bei Akkreditierung und Zertifizierung, über das Labor als Dienstleistungsbetrieb und die Realisierung der Qualitätssicherungskonzepte werden von Kromidas (1995) gegeben.

Durch die Forderung eines vollständigen laborinternen Qualitätsmanagementsystems sind die Anforderungen bei Akkreditierung umfassender als bei der Bekanntgabe nach §26 BImSchG. Aufgrund der inzwischen europaweit einheitlichen Anforderungen an Immissionsmessungen auf der Grundlage der EU-Luftqualitätsrichtlinien wäre daher für die Zukunft eine Zusammenführung beider Systeme wünschenswert.

5.4.2.5 Ringversuche

Bei Ringversuchen bekommen die Versuchsteilnehmer die gleiche Probe und müssen diese analysieren. Bisher am häufigsten durchgeführt wurde die Bestimmung von gasförmigen Stoffe, da es hierfür am einfachsten ist, eine ausreichende, homogene Probenmenge bereitzustellen. So kann entweder eine Gasflasche von Labor zu Labor geschickt werden oder eine gleichzeitige Probenahme an einer Ringleitung, durch die die Probenluft strömt, durchgeführt werden. Eine solche Anlage mit 30 Probenahmeplätzen wird vom Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen betrieben (Manns u.a., 1982). An dieser Anlage kann das vollständige Messverfahren einschließlich der Probenahme getestet werden.

Ringversuche liefern Informationen sowohl über die Leistungsfähigkeit der Labore als auch über die Brauchbarkeit von Messvorschriften. Daneben ermöglicht die gemeinsame Durchführung des Ringversuchs einen gegenseitigen Erfahrungsaustausch mit einem hohen Lerneffekt.

Für die Untersuchung der Qualität der Bestimmung von Partikeln und ihren Inhaltsstoffen gestaltet sich die Durchführung von Ringversuchen sehr viel schwieriger. Denn es ist nur mit Einschränkungen möglich, in ausreichenden Mengen Prüfaerosole herzustellen, deren Eigenschaften mit dem atmosphärischen Aerosol hinsichtlich Größenverteilung und

¹² VDI: Verein deutscher Ingenieure

¹³ ISO/IEC 17025 (1999) Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien, Ausgabe 12.

DIN 55350 (1992) Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik; auch im DIN-Taschenbuch 223 - Qualitätsmanagement und Statistik; Begriffe. Beuth Verlag (1997)

Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz-ChemG vom 14. März 1990, Bundesgesetzblatt Teil I, Nr. 13 (1990)

ISO 5725-1 (1994) Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results- part 1: General principles and definitions.

ISO 9000 (2000) Quality management systems

ISO 14000 ff. Environmental management systems

ISO Guide 43-1 (1997) Proficiency testing by interlaboratory comparisons - Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes

Zusammensetzung vergleichbar ist. Daher werden Vergleiche zwischen verschiedenen Sammlern eher als Feldversuche im Freien durchgeführt. Die Analytik der Inhaltsstoffe läßt sich dagegen durch Verschickung von Teilproben von homogen bestaubten Filtern testen (Abraham u.a., 1994).

Die Auswertung der Ergebnisse der Ringversuchsteilnehmer erfolgt gemäß dem ISO-Guide 43-1 nach dem *z-score* Verfahren. Der *z-score* ist der Quotient aus der Abweichung des Teilnehmer-Wertes vom Bezugswert („wahre“ Konzentration des Prüfgases) und eines Präzisionswertes (Standardabweichung). Bezugswert und Präzisionswert werden entweder aus den Ergebnissen aller Teilnehmer berechnet oder zuvor festgelegt.

5.4.3 Qualitätssicherung in der Atmosphärenforschung

In den letzten 20 Jahren fand eine rasante Entwicklung auf den Gebieten der Informationsverarbeitung und analytischen Instrumentierung statt, die z.B. eine noch detailliertere und präzisere Kontrolle der Umwelt ermöglicht. Aber Umweltmonitoring ist teuer und nur gesicherte und robuste Ergebnisse überzeugen Entscheidungsträger und Öffentlichkeit von der Notwendigkeit solcher Studien, führen zu klimarelevanten Aussagen und ökologisch effektiven und ökonomisch vertretbaren Lösungen von Umweltproblemen.

Eine umfassende und zuverlässige Beschreibung lokaler, regionaler und letztlich globaler Zustände der Atmosphäre und ihrer Entwicklungstrends ist nur möglich mit einem adäquaten Grundwissen und einem ausreichenden Datensatz zur Umwelt. Dazu ist es oft notwendig, Daten zu sammeln und einzubeziehen, die von vielen verschiedenen Gruppen im Rahmen unterschiedlichster Programme und verschiedener Fragestellungen gewonnen wurden. Nur auf der Basis einer wissenschaftlichen Qualitätssicherung werden aus atmosphärischen Messungen und Bewertungen Daten bekannter Qualität erhalten und damit vergleichbar gemacht (Mohnen, 1997). In der Atmosphärenforschung sind Qualitätssicherungsmaßnahmen u. a. bei Monitoringprogrammen (Dauermessungen), Episodenmessungen z.B. für Vegetationsperioden oder Momentmessungen in komplexen Feld- und Laborstudien durchzuführen. Eine ausführliche Beschreibung des komplexen Programms zur Sicherung der Qualität bei der Ermittlung der nassen Deposition von Spurenstoffen wird beispielsweise von Vet (1991) gegeben.

Für größere nationale oder internationale Umweltmessprogramme wie z.B. das GAW (*Global Atmospheric Watch*), das EMEP-Programm (*Monitoring and Evaluation of the long range transmission of air pollutants in Europe*), das TOR-Programm (*Tropospheric Ozone Research*), sind sehr formale Qualitätssicherungspläne ausgearbeitet worden und in der Literatur gut dokumentiert. Qualitätssicherungszentren (QA/SAC – *Quality Assurance/Scientific Activity Centre*), Kalibrierzentren (*World Calibration Centres*) und Datenzentren (*World Data Centres*) tragen zur Schaffung weltweiter Datenbanken auf der Basis vergleichbarer und klar definierter Messungen bei und ermöglichen die Bereitstellung dieser Daten für eine breit variierende Gruppe von Nutzern (s. beispielsweise WMO-GAW Strategic Plan, 2001).

Die Datenqualität primärer Daten, die in Labor und Feldmessungen erhalten werden (z.B. O₃, NO_x, SO₂, VOC, Niederschlagschemie) läßt sich heute durch internationale Standardreferenzmaterialien oder Referenzgeräte gut sicherstellen.

Für den Messparameter Ozon zum Beispiel dient die *Eidgenössische Materialprüfungsanstalt* (EMPA) in Dübendorf, Schweiz als Akkreditierungsstelle (WMO-GAW *Calibration Centre* für Europa und Afrika). Als Ozon-Primärstandard dient ein UV-Photometer (Nummer 15), entwickelt im Rahmen des Ozon-Standardreferenz-Photometer (SRP)-Programms am NIST (*National Institute of Standards and Technology* der USA) mit einer zertifizierten maximalen Messunsicherheit von ± 2 ppbv im Bereich 0-100 ppbv und $\pm 2\%$ im Bereich 100-1000 ppbv. In einem Kalibrierlabor wird gegen diesen Primärstandard ein entsprechender

Transferstandard „angeeicht“ (z.B. ein „TEI 49C-PS“-Ozonanalysator), gegen den wiederum dann an Messstandorten ein beliebiges Ozonmessgerät im Rahmen von regulären System- und Leistungsprüfungen (*audits*) vermessen werden kann (WMO-GAW Report No. 97; Hofer u. a., 1996). Dabei werden sowohl Standards unterschiedlicher Konzentration aufgegeben als auch simultan Vergleichsmessungen von Umgebungsluft durchgeführt. Damit ist die Rückführbarkeit (*traceability*) von Ozonmesswerten auf einen Primärstandard gewährleistet.

Eine andere Akkreditierungsstelle für umweltrelevante Spurenstoffe ist das NILU (*Norwegian Institute for Air Research*) in Kjeller, Norwegen. Dort werden unter anderem 4- und 27-Komponentengemische für Nichtmethankohlenwasserstoffe (NMHC) gegen zertifizierte Standards vermessen. Die für ein Prüfgasgemisch ermittelten Konzentrationen dienen dann als „wahre Werte“. Ergebnisse eines internationalen NMHC-Vergleichsexperimentes wurden von Apel u. a. (1994) vorgestellt.

Schwieriger ist die Qualitätssicherung bei abgeleiteten Parametern (z.B. Flüsse oder Fernsondierungsdaten, die über zu entwickelnde Algorithmen aus Satellitenbeobachtungen transformiert werden) und prognostischen/diagnostischen Modellen. Lu u. a. (1996) diskutieren und vergleichen Daten des stratosphärischen Aerosol-Extinktionsprofils, die sowohl aus Messungen mit einem Aerosol-Lidar erhalten als auch aus Satellitendaten abgeleitet wurden. Spezielle Anforderungen an die Qualitätssicherung für Daten aus Vertikalsondierungen und Flugzeugmessungen werden auch von Mohnen (1997) diskutiert.

In der wissenschaftlichen Qualitätssicherung werden in enger Zusammenarbeit mit Forschergruppen Qualitätssicherungsmaßnahmen entwickelt und angewandt, für die von den Normungsorganisationen ISO, CEN bzw. DIN noch keine Normungsverfahren vorliegen. Alle technisch-wissenschaftlich relevanten Maßnahmen der EN 45001 bzw. ISO Normenreihe 9000 und 14000, ISO-Guide 25 und DIN-Richtlinien 55350ff und der darin zitierten Normen sollen in Forschungsvorhaben berücksichtigt werden. Hauptziel ist die „wissenschaftliche“ Belastbarkeit der erhobenen Daten. Anweisungen zur sogenannten „juristischen“ Absicherung der Daten sind in Forschungsprojekten kaum zu rechtfertigen (Suche nach interaktiven und konstruktiven Lösungen, Kostenfrage).

5.5 Auswertung von Messwerten

Messungen liefern eine (meist enorme) Anzahl n Analysenwerte (mit angegebener Nachweis- und Bestimmungsgrenze), die in bestimmten zeitlichen und/oder räumlichen Zusammenhängen stehen. Der einzelne Analysenwert ist einer durch die Messmethode festgelegten Zeitperiode zugeordnet. Unter der (qualitätsgesicherten) Annahme, dass jeder Messwert für sich eine gleiche Richtigkeit aufweist, zeigt die Variation des Wertes in zeitlicher oder räumlicher Aufeinanderfolge das komplexe dynamische Verhalten des betrachteten Spurenstoffes in der Atmosphäre an. Über eine Zeitskala von Sekunden (turbulenzbedingte Schwankungen) bis zu vielen Jahren existieren unterschiedliche Variationen, welche entweder sichtbar werden bei Kurzzeitmittelung oder „geglättet“ werden bei entsprechender Langzeitmittelung. Neben charakteristischen Periodizitäten unterliegt die Konzentration stochastischen Schwankungen (auf unterschiedlicher Zeitskala) z.B. infolge der Wetteränderungen. Außerdem können Trends verschiedener natürlicher und anthropogener Ursachen vorliegen und sich überlagern.

Die Auswertung dieser räumlich-zeitlichen Datenmatrix erfolgt mit Hilfe statistischer Methoden. An erster Stelle steht die deskriptive Statistik. Mittelwerte und weitere Kenngrößen der Häufigkeitsverteilung wie der Median, Perzentile oder Überschreitungshäufigkeiten erlauben häufig schon eine Bewertung der Luftqualität im Rahmen gesetzlicher Vorschriften.

Aus wissenschaftlicher Sicht sind in der atmosphärischen Gasphase arithmetische Mittel zu bevorzugen (geometrische Mittel und Mediane sind unüblich, Perzentile werden häufig in der Luftqualitätsüberwachung verwendet, s.w.u.).

Der *arithmetische Mittelwert* (arithmetisches Mittel, empirischer Erwartungswert) ist ein Näherungswert für den wahren Wert einer Messreihe aus n Einzelmessungen, die unter gleichen Bedingungen n -mal wiederholt werden. Oft wird das gleichgewichtete Mittel der n (stets fehlerbehafteten) Messwerte der Zeitreihe oder der Wiederholmessungen angegeben:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^k H_j \cdot x_j = \sum_{j=1}^k h_j \cdot x_j \quad (5.1)$$

d.h. n Messwerte verteilen sich auf $k \leq n$ verschiedene x_j -Werte mit der Häufigkeit H_j . Zwar wird Gl. (5.1) für die Berechnung des Jahresmittelwertes der Konzentration eines Luftspurenstoffes an einem Ort angewandt und darüber hinaus sogar für ein räumliches Mittel von verschiedenen Stationen. Dieser „Mittelwert“ hat dann nichts mehr mit der obigen Definition zu tun, da zu jedem Zeitpunkt der Einzelmessung verschiedene atmosphärische Bedingungen herrschen. Jede Einzelmessung repräsentiert einen angenäherten wahren Wert, der Mittelwert über eine Zeitreihe stellt physikalisch eine *Glättung* der Konzentrationsvariation im Zeitintervall Δt dar:

$$\bar{x} = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_1}^{t_2} x(t) dt,$$

wobei $\bar{x} \cdot \Delta t$ eine integrale Dosis darstellt (vgl. a. Kap. 6.1.1). Analoges gilt für eine räumliche Mittelung, wobei hierbei die räumliche Auflösung von der Anzahl der Stationen abhängt und allgemein sehr gering ist. Der daraus ableitbare Wert $\bar{x} \cdot dx dy$ (Dimension: Masse/Länge) stellt die Menge Luftspurenstoff in der infinitesimalen vertikalen Schicht dz dar. Mit einem (mittleren) Höhenprofil der Konzentration kann daraus die Spurenstoffmasse in der Teilatmosphäre abgeleitet werden (als Budgetgröße).

Die Wahl des Mittelungszeitraums ist abhängig von der Aufgabenstellung. In der Regel ist es sinnvoll, wenigstens die durch die atmosphärische Turbulenz hervorgerufenen Variationen mit Konzentrationsspitzen, die selbst die mittleren Werte im Kurzzeitbereich (Minuten) um ein Mehrfaches übersteigen, durch Mittelung zu glätten. Man wird daher beispielsweise einen Tagesgang nur mit Mittelwerten auf wenigstens 10-Minutenbasis darstellen. Möchte man weniger diese Transportfluktuationen als vielmehr emissionsseitig und luftchemisch bedingte Einflüsse darstellen, sind Halb- oder Einstundenmittelwerte besser geeignet. Üblich sind weiter: Tages-, Monats-, Saison-, Halbjahres- und Jahresmittelwerte sowie Dekadenmittelwerte. Die Mittelung erfolgt entsprechend der Darstellung von Zyklen oder Trends. Die Mittelung kann jedesmal von den Urdaten ausgehend erfolgen oder von bereits erhaltenen Mittelwerten kleinerer Zeitperioden. Der berechnete Mittelwert unterscheidet sich dabei nicht, aber die Standardabweichung als angenähertes Maß für die Breite der statistischen Verteilung der Messwerte. Entsprechend haben auch längere Probenahme, die einer Mittelwertbildung über die Probenahmezeit entsprechen, einen Einfluss auf die beobachtbaren Extremwerte (Köppe u.a., 1996)

Ein *Quantil* oder *Perzentil* der Ordnung p ist ein Messwert, der von einem Anteil p aller Messwerte aus der Urliste nicht überschritten und von einem Anteil $(1-p)$ nicht unterschritten wird. Er stellt eine Kenngröße zur Beschreibung der Lage der einzelnen Messwerte zueinander dar. Ein 98-Perzentil beispielsweise gibt den Konzentrationswert an, der in einer aufsteigenden Reihe aller Messwerte an der Stelle $0,98 \cdot n$ steht. Bewertungsmaßstäbe auf Basis des 98-Perzentils, wie der IW2-Wert der alten TA-Luft dienten lange zur Beurteilung der Spitzenkonzentrationen. Inzwischen ist diese Angabe, deren messtechnische Erfassung oft erhebliche statistische Unsicherheiten aufweist, in den jüngsten Novellierungen der TA-Luft

und der 22. BImSchV durch die Angabe der zulässigen Überschreitungshäufigkeit eines Grenzwertes für einen Stunden- oder Tagesmittelwert ersetzt worden.

Der *Median* (oder *Zentralwert*) \tilde{x} , als Spezialfall eines Perzentils ist definiert als derjenige Wert, der die Zahl der nach ihrer Größe geordneten n Messwerte der Urliste halbiert. Der Median für eine gerade Anzahl von Messwerten ist durch

$$\tilde{x} = \frac{x_{\frac{n}{2}} + x_{\frac{n}{2}+1}}{2}, \quad (5.2)$$

und der Median für ungerade Anzahl von Messwerten durch

$$\tilde{x} = x_{\frac{n+1}{2}}, \quad (5.3)$$

gegeben.

Grundsätzlich sollten neben dem Mittelwert \bar{x} die Probenzahl n , die Standardabweichung σ sowie *min* und *max* als kleinster und größter Wert angegeben werden. Ein Mittelwert mit einer hohen Standardabweichung (Streuung der jeweiligen Werte x_i um den Durchschnitt) signalisiert eine inhomogene Periode.

Nur bei ereignisbezogenen Werten (Wolken-, Niederschlagsuntersuchungen) müssen gewichtete Mittel nach

$$\bar{x}_{\text{gew}} = \frac{\sum_{i=1}^n p_i x_i}{\sum_{i=1}^n p_i} \quad (5.4)$$

gebildet werden, wobei p das Volumen des Flüssigwassers der Wolke (LWC) oder des Niederschlags (Niederschlagsmenge) bedeutet. Der Einzelwert x_i bezieht sich entweder auf die Sammelzeit der Probe innerhalb eines Ereignisses oder auf das gesamte Ereignis. Das gewichtete Mittel stellt exakt den Wert dar, den man analytisch erhalten würde, wenn man über die gesamte Zeitperiode das Flüssigwasser sammeln und danach analysieren würde (und dabei eine Probenstabilität und keine weiteren Veränderungen gegeben wären).

Um mögliche Einflussfaktoren wie photochemische Prozesse, zeitliche Emissionsmuster oder Transportvorgänge auf die Spurenstoffkonzentration in der Atmosphäre zu erkennen, kann es sinnvoll sein, Mittelwerte aus charakteristischen Datenkollektiven zu bilden. Hierzu gehören z.B. mittlere Tagesgänge, mittlere Tag- bzw. Nachtwerte, mittlere Werte für Montag bis Freitag bzw. Sonnabend + Sonntag oder andere geeignete Zeitperioden wie die Jahreszeiten sowie mittlere Werte bei Sonnenschein oder bei Niederschlägen. Einen ersten Hinweis über die Lage von Quellen liefern Konzentrations-Windrosen, bei denen die Daten für jeden Windrichtungssektor (meist 15°-Sektoren) gemittelt werden. In Abb. 5.4 sind beispielhaft die Windrosen für die PM10-Konzentration und die NO_x-Konzentration am Stadtrand von Berlin dargestellt. Die unterschiedliche Ausrichtung der Windrosen läßt unterschiedliche Quellen mit unterschiedlicher Lage vermuten.

Für Spurenstoffe mit langen Transportwegen kann die Herkunft der Luftmassen allerdings besser durch Modellierung von Rückwärtstrajektorien als durch die Windrichtung charakterisiert werden, da der Transport selten über mehrere Tage geradlinig erfolgt.

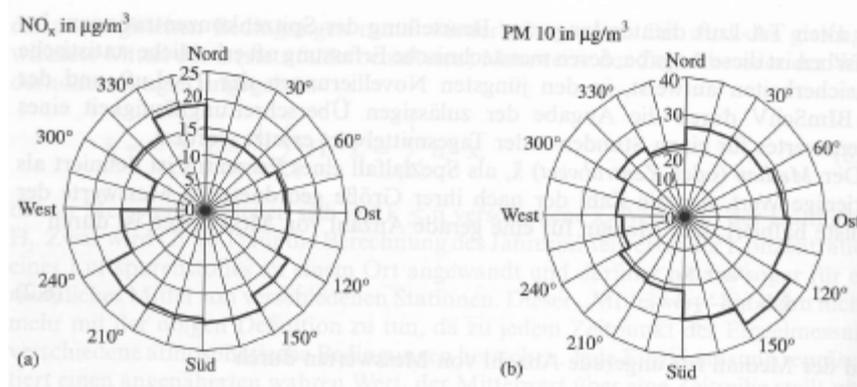


Abb. 5.4 Konzentrations-Windrosen für die PM10-Konzentration (A) und die NO_x-Konzentration am luvseitigen Stadtrand von Berlin (Eintrag ins Stadtgebiet durch Ferntransport, gemessen an zwei Stadtrandstationen) (Israel et al. 1996)

Bei Trendanalysen (beispielsweise auf der Basis von Jahresmittelwerten) wird man immer mehr oder weniger große Fluktuationen von Jahr zu Jahr bemerken. Sie beruhen in erster Linie auf Unterschieden der Meteorologie, die wesentlich die Konzentration der Spurenkomponente bestimmen. Diese meteorologischen Parameter wie Niederschlag, Sonnenscheindauer, Wind oder die Häufigkeit austauscharmer Wetterlagen weichen in ihrem Jahresmittel oft beträchtlich vom „klimatologischen“ Mittel über den betrachteten Trendzeitraum ab. Man kann eine Glättung – und damit ein Hervorheben emissionsseitiger Ursachen – ermöglichen, wenn der jeweilige Mittelwert mit einem Verstärkungs- bzw. Schwächungsfaktor versehen wird (Gl. 5.5). Dazu muss der qualitative Zusammenhang zwischen dem meteorologischen Parameter und der Spurenstoffkonzentration im jeweiligen Zeitraum (hier Jahr) bekannt sein, beispielsweise:

- a) mit steigender Niederschlagsmenge nimmt die Flüssigphasenkonzentration ab,
- b) mit steigender Sonnenscheindauer steigt die Ozonkonzentration,
- c) mit steigender Niederschlagsmenge nimmt die Gasphasenkonzentration leichtlöslicher Stoffe ab,
- d) mit steigender Windgeschwindigkeit nimmt die Gasphasenkonzentration ab.

Für den Faktor gilt:

$$\tilde{x}_i = \frac{n \cdot p_i}{\sum_{i=1}^n p_i} x_i \quad \text{bzw.} \quad \tilde{x}_i = \frac{\sum_{i=1}^n p_i}{n \cdot p_i} x_i \tag{5.5a}$$

für „Verstärkung“ (Fälle a), c) und d)) sowie für „Schwächung“ (Fall b)

$$\tilde{x}_i = \frac{\sum_{i=1}^n p_i}{n \cdot p_i} x_i \tag{5.5b}$$

wobei p_i den Jahresmittelwert des betreffenden meteorologischen Parameters darstellt.

Zusammenhänge zwischen der gemessenen Konzentration eines Spurenstoffes von anderen Größen (anderen Stoffen, meteorologischen Faktoren, quellbezogene Größen) lassen sich mit verschiedenen statistischen Methoden wie der Korrelations- und Regressionsanalyse, der

Clusteranalyse oder der Faktoren- bzw. Hauptkomponentenanalyse untersuchen. Für ausreichend abgesicherte Schlussfolgerungen ist dabei ein ausreichend großes Datenkollektiv erforderlich.

Periodizitäten in der Zeitreihe der Daten lassen sich durch Methoden der Zeitreihenanalyse wie der Fourier-Analyse aufspüren (Schlums, 1998).

5.6 Prinzipien der Luftanalytik

Wie eingangs erwähnt, existieren prinzipiell zwei Wege zur Messung atmosphärischer Bestandteile. Der erste Weg ist die extraktive Messung mit einer Probenahme. Eine Probe der Luft wird in ein Instrument gebracht und auf eine Eigenschaft analysiert, die in einem definierten Verhältnis zur Menge (Anzahl der Moleküle/Masse) des Spurenstoffes steht¹⁴. In der Regel wird als Urwert ein Verhältnis von Menge (oder Masse) zu Volumen erzeugt. Solche Konzentrationsangaben können für gasförmige Stoffe in Luft oder für Lösungen in der flüssigen Phase sowohl als Mischungsverhältnis, z.B. in ppm (= 10⁻⁶), als auch als Massenkonzentration, z.B. in µg/m³, erfolgen. Für eine Umrechnung müssen insbesondere in der Gasphase Druck und Temperatur des Probenahmevolumens bekannt sein müssen.

Für den Nachweis und die Quantifizierung des gesuchten Spurenstoffes steht das gesamte Methodenspektrum der chemischen Analytik zur Verfügung. Chemische Inhaltsstoffe können z.B. mittels Massen- oder optischer Spektroskopie, chemischer und elektrochemischer Analyse bestimmt werden. Extraktive Messungen können bodengebunden oder auf verschiedenen Flugplattformen (Flugzeug, Ballon u. a.), jedoch nicht vom Satelliten (weil dort keine Luft ist) angewendet werden (Abb. 5.5).

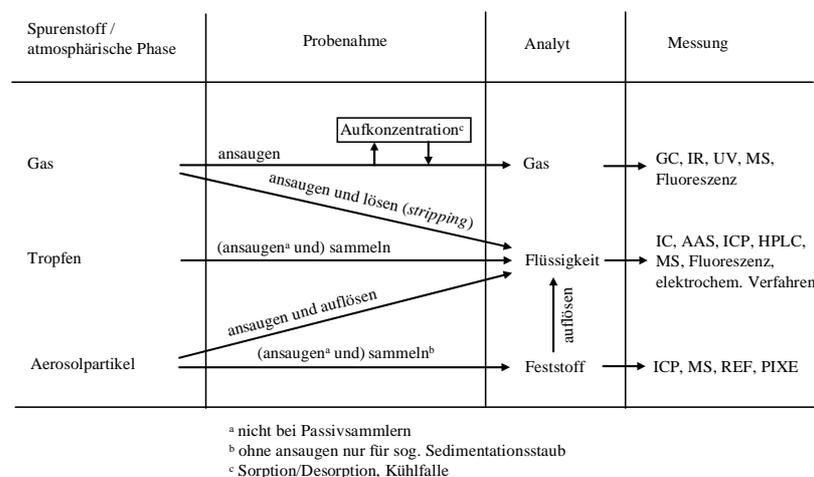


Abb. 5.5 Schema zur Überführung der atmosphärischen Phase durch Probenahme in den Analyten

Erfolgt die Probenahme mit der Messung gekoppelt, spricht man von einem *on-line*-Verfahren, das meist auch eine kontinuierliche fortlaufende Messung ermöglicht. Erfolgt die Messung zeitlich (und zumeist räumlich) getrennt, wird ein diskontinuierliches *off-line*-

¹⁴ Der physikalisch-chemische Zusammenhang zwischen Messmethode und atmosphärischer Konzentration der zu messenden Substanz muss bekannt und eindeutig beschreibbar sein. Das ist heute nicht immer selbstverständlich, da bei vielen Meßgeräten die Beschreibung manchmal nicht eindeutig mitteilt, wie der mathematische und physikalische Zusammenhang zwischen Anzeigewert, geräteinternen Parametern und Meßwert ist, ob z.B. eine Druck- und Temperaturmessung erfolgt oder –Korrektur durchgeführt wird oder ob das Signal direkt proportional zur Partikelanzahl (z.B. Moleküle) oder Masse oder zum Volumen ist.

Verfahren betrieben. Probenahme und/oder Messung erfolgen dabei grundsätzlich *in-situ* (vor Ort). *In-situ*-Messungen (aber auch alle analytischen Verfahren im *off-line*-Betrieb) nutzen grundsätzlich direkt messbare Eigenschaften des Spurenstoffes, wobei zunehmend optische Verfahren an Bedeutung gewinnen. Der zweite Weg besteht in der Fernerkundung (*remote sensing*), die entweder aktiv oder passiv erfolgen kann. Grundsätzlich wird bei der Fernerkundung kein Parameter des Spurenstoffes direkt gemessen, der im Zusammenhang mit der Konzentration steht. Die Bestimmung erfolgt stattdessen indirekt durch Änderungen der atmosphärischen Strahlung als Ergebnis der Wechselwirkung mit dem gesuchten Stoff. Fernerkundungsgeräte können je nach Bauart das gesamte Spektrum der atmosphärischen Strahlung von langwelligen bzw. thermischen (Mikrowellen, infrarot) bis zur Kurzwellenstrahlung (sichtbar, ultraviolett) nutzen. So mißt ein Ozon-Fernerkundungssensor nicht die Ozonmoleküle, sondern wie die anwesenden Ozonmoleküle die Strahlung, welche durch das beobachtete Luftvolumen hindurchgeht oder von ihm emittiert wird, verändern. Fast alle Moleküle, aber auch Partikel zeigen ein spektroskopisches Verhalten, d.h. sie absorbieren und streuen Strahlung bei verschiedenen Wellenlängen.

Für Fernerkundungsgeräte kommen alle Plattformen (also auch Satelliten) in Frage. Die *passive* Fernerkundung geht von den verursachten Veränderungen jeder Art natürlicher atmosphärischer Strahlung aus; ein Beispiel ist die FTIR (Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie)¹⁵. *Aktive* Fernerkundung¹⁵ geht hingegen von in das Luftvolumen hinein gestrahltem Licht (beispielsweise durch Laser, Blitzlampen, Lampen) aus und detektiert mittels eines geeigneten Sensors, wie dieses geändert wird; Beispiele sind Lidar (*light detection and ranging*) und DOAS (differentielle optische Absorption) oder CRDS (*cavity ring-down spectroscopy*).

5.6.1 Probenahme von Luftspurenstoffen

Viele Messverfahren sind mit einer Probenahme verbunden, die den Zweck hat, die Substanz aus der Luft unverfälscht

- a) unmittelbar in ein Instrument zur Messung zu überführen,
- b) in eine andere Phase zu überführen und dann einem Messinstrument zuzuführen,
- c) unverändert oder nach Phasenumwandlung zwischenzuspeichern, um sie zeitlich (und räumlich) verschoben einem Messinstrument zuzuführen.

Art und Durchführung der Probenahme bestimmen in hohem Maße die Genauigkeit einer Messung. Fehler wie mangelnde Repräsentativität oder Nachlässigkeiten bei der Durchführung, können auch durch noch so aufwendige instrumentelle Analytik nicht mehr korrigiert werden. Bestenfalls, aber nicht immer, kann durch nachträgliche Untersuchungen der gemachte Fehler abgeschätzt werden.

Man unterscheidet zwischen einer *passive* und einer *aktiven* Probenahme. Bei der ersteren wird die Eigenbewegung (turbulente und molekulare Diffusion, Permeation, Advektion, Sedimentation) der Substanz in der Atmosphäre ausgenutzt, um sie in (oder an) einen Sammler zu bringen. Bei den aktiven Probenahmen wird durch Unterdruck (Pumpe oder evakuiertes Gefäß) eine definierte Luftmenge in das Gerät gesaugt.

¹⁵ Einfach gesagt: wenn man den Himmel beobachtet und stellt fest, er ist blau, handelt es sich um ein *passives* Detektionsverfahren. Nimmt man in der Nacht jedoch eine Taschenlampe und strahlt eine Hauswand an und stellt fest, daß sie blau ist, handelt es sich um ein aktives Verfahren.

5.6.1.1 Passive Probenahmeverfahren

Diese Verfahren wurden sowohl für Gase als auch für Partikel und Hydrometeore entwickelt. Gase werden an zumeist imprägnierten Oberflächen in unterschiedlichsten Konstruktionen (*Passivsammler*) sorbiert und nach geeigneter Expositionszeit zumeist nach Extraktion analysiert. Als Urwert erhält man eine sammlerspezifische Menge/Expositionszeit. Die Sammeleffizienz wird in der Atmosphäre durch die Parameter Temperatur, Feuchte und insb. Windgeschwindigkeit beeinflusst und ist damit bei Messungen in der Außenluft in der Regel nicht konstant. Durch Vergleich mit automatisch registrierenden Messgeräten lassen sich Korrelationsfunktionen zu einer luftvolumenbezogenen Konzentration erstellen. Geeignete Sammlerkonstruktionen ermöglichen eine mathematische Näherung für den Abscheideprozess und damit eine direkte Berechnung der Konzentration. Passivsammler sollten wegen ihrer begrenzten Interpretierbarkeit und eingeschränkten Genauigkeit nicht für exakte wissenschaftliche Fragestellungen eingesetzt werden. Sie eignen sich jedoch aufgrund ihres niedrigen Preises gut für räumlich hoch aufgelöste, flächendeckende Luftgütebestimmungen im Rahmen von orientierenden Screenings zur Ermittlung von Immissions Schwerpunkten. Passivsammler erreichen nur eine geringe Sammelkapazität pro Zeiteinheit, so dass in der Regel längere Expositionszeiten von mehreren Tagen notwendig sind, um ausreichende Substanzmengen für die chemische Analyse zu gewinnen. Das Messergebnis stellt damit einen Mittelwert über die Expositionszeit dar. Damit sind Verfahren mit einer passiven Probenahme nicht für die Erfassung von kurzzeitigen Konzentrationsspitzen geeignet.

Da sie zunächst als Messergebnis direkt einen Dosiswert liefern, fanden sie in der Vergangenheit verbreitete Anwendung in der Wirkungsforschung. Wichtige Anwendungsfelder sind zudem Messungen in Innenräumen und personenbezogene Messungen, wo die Lautlosigkeit und der geringe apparative Aufwand große Vorteile bieten.

Die Sammlung sedimentierender Partikel (also Partikel mit $r \geq 5 \mu\text{m}$) in einem offenen Gefäß (sog. *Bergerhoff*-Gefäße) stellt auch eine passive Probenahme dar. Die Expositionszeit beträgt dabei zumeist einen Monat. Diese als Bergerhoff-Verfahren (VDI 2119 Blatt 2, 1996) bezeichnete Methode dient zur Bestimmung der Immissionswerte der TA Luft für Staubniederschlag, die in ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$) angegeben werden. Daneben dient das Verfahren auch zur Probenahme für die Messungen der Schadstoffdeposition durch Schwermetalle. Die Sammelmethode weist zahlreiche Störungen durch den Eintrag von Niederschlägen, die trockene Deposition von Gasen, den Eintrag von biogenen Material und der Probeninstabilität auf. Vergleiche mit anderen Staubmessverfahren sind daher kaum möglich. Selbst bei „überdachten“ Sammlern zur Vermeidung des Eintrags von Regen und Schnee wie dem Probenahmegerät Sigma-2 nach VDI 2119, Blatt 4 treten alle anderen Probleme weiter auf, zusätzlich wird die direkte *Sedimentation* verhindert und lediglich ein advektiver bzw. durch turbulente Diffusion verursachter Eintrag ermöglicht, der nur bedingt eine physikalisch sinnvolle Interpretation zulässt. Das gleiche gilt für offene (außer in Reinluftgebieten ohne Bodenstaubeinfluss eingesetzte) Sammelgefäße des atmosphärischen Niederschlags (*bulk*-Sammler).

5.6.1.2 Verfahren mit aktiver Probenahme

Für Gase und Aerosolpartikel wird eine *aktive* Probenahme empfohlen, um einen exakten Bezug zum Luftvolumen der Substanzprobe herzustellen. Das Probenahmesystem weist mindestens vier Komponenten auf:

1. Einlasssystem,
2. Messkammer oder Abscheidevorrichtung,
3. Einrichtungen zur Regelung und Bestimmung des Probevolumens,

4. eine Pumpe um die Probeluft durch das Probenahmesystem zu fördern.

Daneben können sich zwischen dem Einlasssystem und der Messkammer noch Einrichtungen zur Vorbehandlung oder Reinigung des Probengases befinden, mit denen störende Substanzen entfernt werden.

Besondere Aufmerksamkeit muss dem Einlasssystem (*inlet*) gewidmet werden, denn es ist entscheidend für eine repräsentative Entnahme der zu untersuchenden Stoffe aus der Atmosphäre sowie einen verlustfreien Transport ohne chemische oder physikalische Veränderungen. Für ein gutes Einlasssystem wird in etwa soviel Geld ausgegeben wie z.B. für einen Ozonanalysator.

Für die Entnahme einer repräsentativen Probe muss der Einlass frei anströmbar sein und sollte daher nicht seitlich aus einer Gebäudewand ragen. Da Oberflächen wie der Erdboden, Dächer oder Gebäudewände für zahlreiche Stoffe eine Senke darstellen, die zur Ausbildung eines Konzentrationsgradienten führt, sollte sich der Einlass in einem Mindestabstand von 1,5 m von solchen Oberflächen befinden.

Auf der anderen Seite sollte die Zuleitung so kurz wie möglich sein, um Wandeffekte, d.h. Ablagerung an der Wand oder Reaktionen mit dem Wandmaterial zu vermeiden.

Der Einlass muss vor dem Eindringen von Regen und Schnee, grober Verschmutzung, Vögeln und Fremdkörpern mit einer sog. Topfsonde geschützt sein.

Um einen unveränderten Transport der Probe zu gewährleisten, muss die Adsorption, Adsorption oder chemische Reaktion an dem Material der Zuleitung ausgeschlossen sein. Für manche Spurengase sind nur besondere Materialien verwendbar: PAN wird an Stahl katalytisch zersetzt, HNO_3 wird an Glas absorbiert. Stahl eignet sich am besten für VOC und Partikel. Teflon kann für fast alle Gase verwendet werden.

Partikelablagerungen müssen durch geeignete Geometrie und regelmäßige Reinigung vermieden werden, da an den oft reaktiven Partikeloberflächen unkontrollierbare Reaktionen mit Probestandteilen ablaufen können. Für viele Messaufgaben haben sich Teflonschläuche in einem Edelstahlrohr als zweckmäßig erwiesen, da sie einfach ausgetauscht werden können.

Auch eine Wasserkondensation muss durch Isolierung und gegebenenfalls regelbarer Beheizung der Leitung verhindert werden. Denn sie führt leicht zum Verlust wasserlöslicher Gase. Feuchte Glasinnenflächen sorbieren bzw. zersetzen zudem fast alle Gase, wobei auch H_2O_2 als Artefakt entstehen kann. Besondere Sorgfalt ist daher bei der Probenahme von interstitieller Luft in Wolken und bei der Probenahme im Winter erforderlich.

Während des Durchströmens des Einlasssystems können thermische schnelle Reaktionen zwischen Spurengasen ablaufen, welche die Zusammensetzung ändern; bekanntestes Beispiel ist die Reaktion $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2$, die wegen nicht mehr ablaufender NO_2 -Photolyse das Verhältnis von NO in Richtung NO_2 verschiebt. Bei Kenntnis der O_3 -Konzentration und der Verweilzeiten kann u.U. eine rechnerische Korrektur erfolgen. Bei der Probenahme von photochemisch reaktiven Gasen sind die Verweilzeiten des Probegases im Probenahmesystem daher durch kurze Wege und hohe Strömungsgeschwindigkeiten so klein wie möglich zu halten.

Bei der Probenahme von Partikeln ist eine Abscheidung durch turbulente Strömung sowie Richtungs- und Querschnittsänderungen zu vermeiden. Durch die gegensätzlichen Anforderung bei der Probenahme von Gasen und Partikeln sollte eine gemeinsame Entnahme vermieden werden.

5.6.1.3 Probenahme gasförmiger Spurenstoffe

Die Luftprobe kann entweder unmittelbar in ein Messinstrument (Monitor) überführt werden, was stets zu den am besten automatisierbaren und wartungsarmen Methoden führt, oder sie

wird zunächst in einem Abscheider gesammelt. Dafür stehen für gasförmige Spurenstoffe im Wesentlichen folgende Möglichkeiten zur Verfügung:

- a) Probenahme eines Luftvolumen (*grab sample*) mit einem speziellen Behälter,
- b) Ansaugen der Luft durch eine Flüssigkeit bei gleichzeitigem Auflösen mit oder ohne chemische Reaktion (*stripping*),
- c) Ansaugen der Luft durch eine Kühlfalle mit Kondensation der zu bestimmenden Komponente (ggf. zusammen mit anderen Gasen),
- d) Ansaugen der Luft durch mit geeigneten Adsorbentien gefüllte Röhrchen (spätere thermische Desorption oder Extraktion),
- e) Ansaugen der Luft durch imprägnierte Filter (Sorption und ggf. chemische Reaktion des Gases).

Außer bei Variante a) erfolgt bei allen anderen Probenahmen zugleich eine Anreicherung des Spurenstoffes¹⁶

Für *grab*-Proben, die grundsätzlich eine Momentanmessung und ein diskontinuierliches Arbeiten darstellen, kommen verschiedene Behälter mit einer Größe zwischen 0,3 und 6 l aus Glas, Teflon (Säcke) und Edelstahl in Frage. Weit verbreitet sind zylindrische Glasbehälter, die auch als „Gasmaus“ bezeichnet werden. Für Luftproben, die auf Kohlenwasserstoffe (NMHC) untersucht werden sollen, sind innen elektropolierte Edelstahlbehälter geeignet. Die Behälter sind sehr teuer und können bei unsachgemäßer Handhabung schnell kontaminiert werden. Aufwendige Vorbehandlungs- bzw. Reinigungsprozeduren (Ausglühen und Spülen) werden beschrieben, bergen aber immer die Gefahr einer Oberflächenveränderung, wodurch die Gefahr einer Adsorption von Spurenstoffen steigen kann. Es empfiehlt sich daher, die Behälter entweder nur für reine oder verschmutzte Luft zu verwenden. Die Wiederfindung der zu messenden Stoffe, die Reproduzierbarkeit der Probenahme sowie der Blindwert müssen durch Testgasgemische und reinster synthetischer Luft bestimmt werden. Nur für den Emissionsbereich eignen sich preiswerte Kunststoffspritzen zur Probenahme mit einem Volumen von 50-100 ml.

Viele Spurenstoffe lassen sich aufgrund ihrer niedrigen Konzentrationen in der Atmosphäre nur nach einer Anreicherung messen. Dies gilt insbesondere für organische Spurenstoffe. Aber auch für alle anorganischen Gase gibt es diskontinuierliche Messverfahren mit einem Anreicherungsschritt. Viele von ihnen sind standardisiert (als DIN/ISO-Norm oder VDI-Richtlinie) und dienen als Referenzverfahren für automatische, kontinuierliche Messverfahren, weil sie mit eingewogenen Standards kalibriert werden können.

Die Anreicherung anorganischer Gase erfolgt in der Regel durch Absorption in einer (meist wässrigen) Flüssigkeit (Stripping), wobei sie zumeist mit einem speziellen Reagenz zu einer leicht analysierbaren Verbindung umgesetzt werden. Durch die Umsetzung der Messkomponente wird diese aus dem Lösungsgleichgewicht entfernt und somit die Absorptionseffizienz erhöht. Zudem können durch die im Idealfall sehr stoffspezifischen Reaktionen Querempfindlichkeiten durch andere, ebenfalls im Absorbens lösliche Gase reduziert oder ausgeschlossen werden. Bevorzugt werden Farbreaktionen gewählt, bei denen die Meßkomponente photometrisch nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz quantifiziert werden kann. Viele Nachweismethoden sind jedoch nicht selektiv (beispielsweise wenn sie die Oxidationskapazität ausnutzen) oder zeigen Querempfindlichkeiten mit anderen Spurenstoffen. Auch bei stoffspezifischen chemischen Reaktionen können Störungen durch partikelförmige Substanzen auftreten, die die gleichen Ionen liefern, welche auch aus der Gasphase nach Lösung der Gasmoleküle gebildet werden (z.B. $\text{SO}_2/\text{HSO}_3^-$, $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$, HCl/Cl^-). Bei der Verwendung vorgeschalteter Filter zur Abscheidung der störenden Aerosolpartikel muss (z.B. mit Prüfgasen) getestet werden, ob dabei durch Sorption gasförmiger Messkomponenten signifikante Verluste auftreten.

¹⁶ Ausnahme: Kopplung von Methode b) mit einer *on-line*-Messung; hierbei kann durch Verwendung sehr geringer Volumina an *stripping*-Lösungen eine indirekte Aufkonzentration erreicht werden.

Generelle Voraussetzung für die Anwendbarkeit ist die vollständige Sorption des Gases in der vorgelegten Flüssigkeit (*stripping solution*). Diese wird auch von der Geometrie der Probenahmegefäße und der Verweilzeit und damit dem Luftdurchsatz bestimmt. Verwendet werden Impinger, Frittenwaschflaschen und Muenke-Waschflaschen. Im Impinger wird die Luft durch ein in einer Düse endendes Glasrohr mit hoher Geschwindigkeit in die Lösung geleitet und intensiv verwirbelt. Daher erlauben sie den höchsten Luftdurchsatz und lassen sich leicht reinigen. Für Probenahmen mit chemisch ablaufenden Reaktionen sind Fritten- oder Muenke-Waschflaschen oft besser geeignet. Bei ihnen perlt die Luft in Form kleinster Blasen durch die Absorptionslösung, so dass längere Verweilzeiten erreicht werden.

Die Probenahmedauer kann je nach Konzentration in der Probeluft und erforderlicher Anreicherung, die von der Nachweisgrenze der folgenden Analyse abhängig ist, variiert werden. In der Regel beträgt sie 30 Minuten. Bei längeren Probenahmen muss berücksichtigt werden, dass sich das Volumen der Absorptionslösung durch Verdunstungsprozesse vermindert und gegebenenfalls aufgefüllt werden muss.

Ende der 1980er Jahre wurde ein Sprühsammler (*scrubber, mist chamber*) analog eines „umgedrehten“ Parfümzerstäubers (Abb. 5.6) zur Probenahme von Gasen, insbesondere wasserlöslichen organischen Verbindungen (Säuren) eingeführt. Dieser Sammler zeigt eine außerordentlich hohe Sammeleffizienz und erlaubt damit kürzere Sammelzeiten. Mittels einer Entnahme über ein Septum und Konstanthaltung der Menge an Absorberflüssigkeit (oftmals nur deionisiertes Wasser) wurde durch eine Kopplung mit einem Analysengerät (IC oder HPLC) eine Automatisierung erreicht. Diese Methode eignet sich aber nur für Gase, die nicht gleichzeitig in der Aerosolphase „vorhanden“ sind; es sei denn, es soll die Gesamtsumme wasserlöslicher Komponenten in der Luft bestimmt werden.

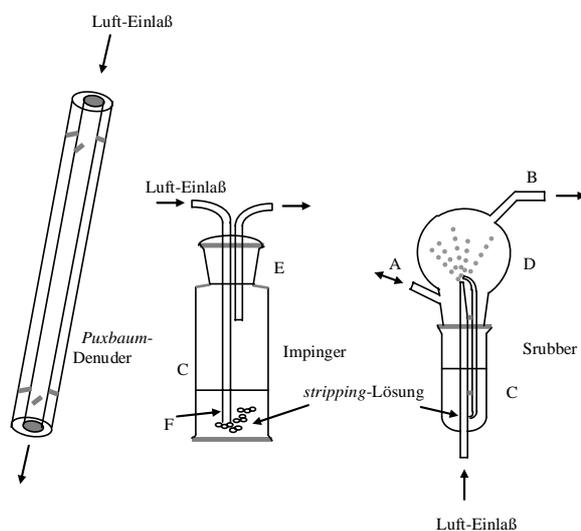


Abb. 5.6 Schema eines Ringspalt-Denuders, Impingers (Waschflasche) und Sprühsammlers (*scrubber*) – nicht maßstabgerecht. Der Sammelbehälter C ist mit dem Kopf E des Impingers bzw. D des Scrubbers mittels Schlißverbindung verbunden. Die Öffnung A ist mit einem Septum verschlossen und dient zur Beschickung mit neuer *stripping*-Lösung bzw. zur Analyt-Entnahme zwecks Analyse, im Kugelkopf D entsteht durch den „Zerstäubereffekt“ eine Sprühwolke, in der die Gase gelöst werden; die Lösung fließt an der Innenwand in das Sammelgefäß C zurück (ein Lösungsverlust wird durch die Hinzuschaltung eines Membranfilters im Abschluss an den Ausgangsstutzen B erreicht). Das Einlassrohr F des Impingers ist entweder offen oder mit einer Fritte versehen, um kleinere Gasblasen zu erzeugen

Zur Anreicherung gasförmiger organischer Komponenten eignen sich am besten feste Adsorbentien wie Aktivkohle, Tenax TA, XAD-Harze oder Kieselgel, die in einem Rohr fixiert werden. Probenahmen mit festen Adsorbentien bieten gegenüber der Verwendung von Lösungsmitteln ein Reihe von Vorteilen. Die Probenahme ist einfach in der Handhabung, liefert leicht transportierbare Proben und erfordert nur einen relativ geringen finanziellen und apparativen Aufwand. Zudem können durch die Wahl langer Probenahmezeiten Spurenstoffe aus großen Probenluftvolumina angereichert werden.

Die Analyse der gesammelten Komponenten erfolgt überwiegend mit chromatographischen Verfahren nach Elution mit Lösungsmitteln oder nach Thermodesorption. Die Thermodesorption, bei der die Wechselwirkung zwischen den Spurenstoffen und dem Adsorbens durch Erhitzen in einem Inertgasstrom aufgehoben wird, lässt sich gut direkt mit der Gaschromatographie koppeln. Sie bietet gegenüber der Verwendung von Lösungsmitteln folgende Vorteile:

1. Vermeidung des Umgangs mit oft toxischen Lösungsmitteln und der entsprechenden Sonderabfälle,
2. keine Verdünnung durch das Lösungsmittelvolumen und daher oft niedrigere Nachweisgrenzen,
3. eine geringe Zahl von manuellen Arbeitsschritten und damit geringere Kontaminationsgefahr,
4. sehr gute Automatisierbarkeit.

Für eine quantitative Analyse müssen die gesuchten Stoffe vollständig adsorbiert und desorbiert werden. Um erkennen zu können, ob eine Überladung des Adsorbens zu einem Durchbruch, d.h. einer unvollständigen Adsorption der gesuchten Komponente geführt hat, werden in der Regel zwei Adsorptionsröhrchen hintereinander geschaltet, die getrennt analysiert werden. Die Adsorptionsröhrchen müssen vor und nach der Probenahme dicht verschlossen werden, da sonst wie bei einer passiven Probenahme die Gefahr einer Verunreinigung durch Gasdiffusion besteht.

Adsorbentien können vielfach nach Desorption und Reinigung wiederverwendet werden. Dabei muss jedoch durch Überprüfung des Blindwertes sichergestellt werden, dass keine Memory-Effekte aus der vorausgegangen Probenahme auftreten.

5.6.1.4 Probenahme von Partikeln

Wichtige Parameter für die Beschreibung eines Aerosols sind die Masse, Anzahl und Zusammensetzung der dispergierten Partikel, sowohl in der Summe über alle Partikel als auch differenziert nach Partikelgröße. Vor der Probenahme von Partikeln muss daher genau festgelegt werden, welche dieser Größen bestimmt werden sollen.

Bei der Probenahme muss stets berücksichtigt werden, dass ein Aerosol ein komplexes Zwei-Phasengemisch ist. Aufgrund der großen Unterschiede der Massenträgheit von Gas- und Partikelphase führen alle Arten von Beschleunigungen (Geschwindigkeits- und Richtungsänderungen) leicht zu einer Entmischung des Aerosols. Dies kann zu ungewollten Partikelverlusten führen, aber auch gezielt für die Probenahme ausgenutzt werden.

Um Fehler bei der Probenahme zu vermeiden, sollten Partikel isokinetisch und isoaxial gesammelt werden, d.h. die Strömungsgeschwindigkeit und -richtung der Probenluft am Einlass des Probenahmesystems entspricht der ungestörten Anströmung vor dem Einlass. Dieses Prinzip lässt sich jedoch nur in einer gerichteten Strömung mit weitgehend konstanter Geschwindigkeit, wie sie bei Abgasen in einem Abgaskanal vorliegen, verwirklichen. In der freien Atmosphäre lässt das sich ständig ändernde Windfeld (Geschwindigkeit und Richtung) nur eine grobe Annäherung zu. Veränderungen der Partikelgrößenverteilung und Fehler bei der Konzentrationsbestimmung lassen sich daher nicht vermeiden. Der Effekt ist umso ausgeprägter, je größer die Partikel sind. Da jedoch im Allgemeinen die Partikelkonzentration mit steigender Partikelgröße abnimmt, hält sich der Fehler in Grenzen.

Zur Optimierung der Erfassung sollte der Einlass des Probenahmesystems rotationssymmetrisch gestaltet sein, um eine Anströmung aus allen Richtungen zu ermöglichen. Die Einlassgeschwindigkeit sollte im Bereich der mittleren Windgeschwindigkeit liegen. Dies kann – auch bei hohen Volumenströmen – durch eine geeignete Geometrie erreicht werden.

Die Abscheidung der Partikeln erfolgt in der Regel auf Filtern durch *Filtration*. Dabei unterscheidet man zwischen drei Typen von Filtern:

- a) *Faserfilter*, deren Fasern aus Glas, Quarz, Zellulose oder Polymeren bestehen, deren Durchmesser im Bereich von etwa 0,5 bis einigen μm liegt. Je feiner die Fasern, desto höher ist der Abscheidewirkungsgrad der Filter, aber auch der Druckverlust. Faserfilter zeichnen sich durch einen hohen Abscheidegrad über ein großes Korngrößenspektrum und einen moderaten Druckverlust aus.
- b) *Mikroporöse Membranfilter* aus synthetischen Polymeren wie Zelluloseacetat oder Teflon weisen eine unregelmäßige, schwammartige Porenstruktur auf. Sie haben unabhängig von der Partikelgröße ebenfalls einen hohen Abscheidegrad, jedoch einen höheren Druckverlust. Die vom Hersteller angegebene Porengröße bezieht sich in der Regel auf die Filtration von Flüssigkeiten und bedeutet nicht, dass nicht auch kleinere Partikel aus Luft effektiv abgeschieden werden können.
- c) *Kapillar-Membranfilter* bestehen aus einem sehr dünnen Film (ca. $10\mu\text{m}$ dick) aus Polycarbonat¹⁷ oder Silber mit extrem glatter Oberfläche, definierter Porengröße und durchgehenden Porenkanälen. Sie erreichen in der Regel einen schlechteren Abscheidegrad mit einem ausgeprägten Minimum für Partikel die etwas kleiner als der Porendurchmesser und größer als circa $0,01\mu\text{m}$ sind. Diese Filter werden wegen ihrer glatten Oberfläche bevorzugt für elektronenmikroskopische Untersuchungen von Partikeln verwendet.

Bei Faserfiltern und mikroporösen Membranfiltern handelt es sich um sogenannte Tiefenfilter, bei denen die Partikel über die ganze Schichtdicke des Filters abgeschieden werden. Kapillar-Membranfilter werden im Gegensatz dazu als Oberflächenfilter bezeichnet, weil bei ihnen die Partikel auf der Filteroberfläche bleiben.

Bei allen Filtern erfolgt die Abscheidung der Partikel durch die Mechanismen der Impaktion, Interzeption und Diffusion. Elektrostatische Abscheidung und Sedimentation spielen nur eine untergeordnete Rolle. Der Abscheidewirkungsgrad ε ist für alle Mechanismen stark abhängig von der Partikelgröße d_p : Für die Impaktion ist $\varepsilon \sim d_p$ und für die Interzeption gilt $\varepsilon \sim d_p^2$, d.h. der Wirkungsgrad dieser beiden auf der Massenträgheit beruhenden Mechanismen steigt mit wachsendem Partikeldurchmesser. Für die Diffusion gilt dagegen $\varepsilon \sim d_p^{-1/2}$, so dass insbesondere sehr feine Partikel ($< 0,2\mu\text{m}$) effektiv durch Diffusion abgeschieden werden können. Die unterschiedliche Abhängigkeit der Abscheidemechanismen von der Partikelgröße führt dazu, dass viele Filter für Partikel mit einer Größe zwischen $0,2$ und $0,5\mu\text{m}$ ein Minimum im Abscheidegrad aufweisen.

Neben der Partikelgröße wird der Abscheidegrad eines Filters auch durch die Anströmgeschwindigkeit beeinflusst, wobei eine steigende Geschwindigkeit des Gases zu einer schlechteren Abscheidung führt.

Bei der Probenahme mit Filtern können sich Artefakte bilden, die zu Fehlern sowohl bei der Partikelmasse als auch -zusammensetzung führen. Grundsätzlich lassen sich zwei prinzipielle Probleme unterscheiden:

- a) Absorption von Gasen sowohl am Filtermaterial (besonders an den leicht alkalischen Glassfaserfiltern) als auch an den abgeschiedenen Partikeln mit der Folge, dass eine zu hohe Masse für „Aerosolpartikel“ vorgetäuscht wird,
- b) Bildung von Feststoffkonglomeraten, d.h. es werden Aerosolpartikel, die sich in der Luft niemals „treffen“ würden, zusammengeführt und dadurch möglicherweise Veränderungen in der Zusammensetzung durch chemische Reaktionen oder durch Verschiebung von gas-fest-Gleichgewichten ausgelöst.

¹⁷ Diese Filter werden meist nach dem Hersteller als Nucleopore-Filter bezeichnet.

Während für eine Gesamtstaubbestimmung der Fehler durch Artefakte meist vernachlässigbar ist, ist dies bei der Bestimmung derjenigen Staubinhaltsstoffe, die auch in der Atmosphäre als Sekundäraerosol aus gasförmigen Spurenstoffen gebildet werden, oft nicht der Fall. Zwar läßt sich die Artefaktbildung durch die Wahl eines weitgehend inerten Filtermaterials wie Teflon oder Quarzfaser reduzieren, doch können Reaktionen mit den bereits abgeschiedenen Partikeln nicht ausgeschlossen werden. Einen Ausweg bietet die Vorabscheidung der störenden Gase mit Denudern (Kap. 5.6.1.5).

Neben der Neubildung von Partikeln besteht insbesondere bei langen Probenahmen oder bei beheizten Filtern die Gefahr eines Verlustes leichtflüchtiger Partikelbestandteile wie Ammoniumnitraten.

Die auf einem Filter abgeschiedene Partikelmasse kann gravimetrisch, radiometrisch (Absorption von Betastrahlen) oder durch Bestimmung der massenabhängigen Resonanzfrequenz eines schwingenden Filtersystems (TEOM-Verfahren) bestimmt werden. Die beiden letzten Methoden lassen sich automatisieren und erlauben eine kontinuierliche Bestimmung der Partikelmassenkonzentration. Für eine gravimetrische Massenbestimmung müssen die Filter vor der Ein- und Auswaage mindestens 24 h bei konstanter Temperatur (20 ± 2 °C) und Feuchte ($40\% \pm 4\%$ r.F.) äquilibriert werden, um Fehler durch Feuchtigkeit, die leicht am Filtermaterial und an den abgeschiedenen Partikeln adsorbiert wird, zu vermeiden.

Die auf dem Filter gesammelten Partikel können durch vielfältige Analyseverfahren auf Inhaltsstoffe untersucht werden. Da hierfür in der Regel größere Staubmengen als für die reine Massenbestimmung benötigt werden, werden für solche Fragestellungen sogenannte High-Volume-Sampler mit Luftdurchsätzen bis zu 100 m³/h verwendet. Für die Bestimmung der Staubmassenkonzentration genügen dagegen Low-Volume-Sampler mit Durchsätzen von 1 bis 5 m³/h.

Größenfraktionierte Probenahme von Partikeln

Für viele Fragestellung, z.B. in der Wirkungsforschung oder für die Herkunftsanalyse eines Aerosols sind Informationen über die Partikelgrößenverteilung notwendig.

Bei einer größenfraktionierten Probenahme werden die Partikel meist unter Ausnutzung ihrer Massenträgheit in mehrere Größenfraktionen getrennt. Aufgrund ihrer hohen Trennschärfe sind hierfür sogenannte Impaktoren besonders gut geeignet. In ihnen wird der Luftstrom durch eine Düse beschleunigt und dann durch eine unter der Düse angeordneten Prallplatte rechtwinklig abgelenkt. Partikel, deren Massenträgheit zu groß ist, können dieser scharfen Umlenkung nicht folgen und werden an der Platte abgeschieden und können gewogen und analysiert werden. Ein Impaktor trennt damit das Aerosol in zwei Fraktionen: Partikel mit einem größeren aerodynamischen Durchmesser als dem sogenannten Cut-off-Durchmesser des Impaktors werden abgeschieden, aller kleineren Partikel bleiben im Luftstrom und werden weiter transportiert. Als Cut-off wird dabei der Durchmesser angegeben, bei dem die Abscheidewahrscheinlichkeit 50% beträgt. Bestimmend für den Cut-off sind die Geschwindigkeit in der Düse und der Düsendurchmesser. Der Abstand zwischen der Düse und der Prallplatte spielt dagegen keine Rolle, wenn er wie üblich etwa dem Durchmesser der Düse entspricht, da sich der Luftstrahl bis zur Umlenkung durch die Platte kaum erweitert.

In der Praxis werden Impaktoren zum einen als Vorabscheider verwendet, wenn nur Partikeln unterhalb eines definierten aerodynamischen Durchmessers gesammelt werden. Die gebräuchlichsten Trennschnitte sind 10 µm (wie beim PM10-Standard) und 2,5 µm (Kondensations- und Accumulationsaerosol).

Um eine Größenverteilung mit mehreren Klassen zu messen werden, können Impaktoren mit abnehmendem Cut-off hintereinander angeordnet werden, wobei auf jeder Stufe eines

solchen *Kaskadenimpaktor* die Partikel abgeschieden werden, deren Durchmesser größer als der Cut-off dieser Stufe und kleiner als der der vorangegangenen Stufe ist.

Mit einem Kaskadenimpaktor können Größenverteilungen zwischen 0,4 und 16 μm (Andersen-Impaktor) bzw. 0,01 bis 16 μm (Berner-Niederdruck-Impaktor) bestimmt werden. Der manuelle Aufwand für Betrieb dieser Geräte, die bis zu 12 Stufen haben, ist erheblich. Jedoch wurden inzwischen auch schon Kaskadenimpaktoren entwickelt, die eine online-Bestimmung der Partikelmassen durch Veränderung der Frequenz eines Schwingquarzes oder durch Registrierung der Entladung von Partikeln ermöglichen.

5.6.1.5 Probenahme mit Gasdiffusionsabscheidern (Denudern)

Die oben genannten prinzipiellen Nachteile bei der Filterprobenahme, d.h. die zusätzliche Absorption von Gasen und der Verlust an Masse durch Gasdesorption kann man durch Kombination des Filters mit vor- und/oder nachgeschalteten *Denudern*¹⁸ beheben (Slanina u. a., 1992). Ein Denuder ist ein Rohr (meist aus Glas) dessen Innenwand als perfekte Senke betrachtet werden kann, welche den Partialdruck des Gases auf Null reduziert. Dadurch bildet sich ein Konzentrationsgradient aus, der einen Diffusionsfluss der Gasmoleküle zur Wand bewirkt. Die Gasmoleküle werden an der Innenwand des Rohrs sorbiert, während feste Partikel aufgrund ihres niedrigeren Diffusionskoeffizienten das Rohr durchströmen und am Ende auf einem Filter gesammelt oder einer anderen Probenahmeeinrichtung zugeführt werden können. Voraussetzung für eine erfolgreiche Gas-Partikel-Trennung ist eine laminare Strömung mit $Re < 2300$ (10-12 l min^{-1}). Um eine reversible Absorption des Gases zu erreichen, wird in der Regel die Innenwand mit einem geeigneten Absorbtionsmittel beschichtet. Entsprechend des abzuschiedenden Gases wählt man saure oder basische Absorptionslösungen.

Da häufig am nachgeschalteten Filter aus der Aerosolmasse gasförmige Verluste auftreten, kann im Anschluss an das Filter ein weiterer Denuder angekoppelt werden (Abb. 5.7), welcher beispielsweise NH_3 absorbiert, um aus der Summe des analysierten NH_3 mit dem NH_4^+ auf dem Filter auf den Gesamtammoniumgehalt in der Partikelphase zu schließen. Erfahrungen haben gezeigt, dass mehr als 50% des Filter- NH_4^+ als NH_3 verloren geht, wenn viele basische Aerosol-Bestandteile abgeschieden werden.

Um den Diffusionsweg der Gasmoleküle zur Sorptionsfläche zu verringern, wurden sog. Ringspaltdenuder (*annular denuder*) entwickelt (Abb. 5.6). Sie ermöglichen bei gleicher Abscheideeffizienz weit kürzere Trennstrecken, höhere Durchflüsse (immer laminare Strömung vorausgesetzt) sowie kürzere Probenahmezeiten, verbunden mit hoher Sorptionskapazität. Es muss eine Optimierung zwischen Durchfluss, Länge und Ringweite erfolgen. (Puxbaum 1986; Possanzini u.a., 1983) Viel verwendet wurden die sog. *Puxbaum-Denuder*¹⁹, die 30 cm lang sind, einen Innendurchmesser von 6 mm haben, in dem zusätzlich ein rundes Glasrohr von 4 mm Durchmesser fixiert ist. Noch kürzere und dafür dickere Glasdenuder haben sich wegen ihrer Instabilität (sog. *Possanzini-Denuder*, Possanzini u. a. , 1983) nicht durchgesetzt. Kunststoffdenuder sind nicht zu empfehlen, da der Innenzustand nicht beobachtet werden kann.

Bei laminaren Strömungsverhältnissen kann die Sorptionseffizienz quantitativ berechnet werden (Gormeley und Kennedy 1949). Damit sind die Betriebsbedingungen für jede Substanz leicht optimierbar (Winiwarter, 1989).

Durch Kombination unterschiedlich beschichteter Denuder mit Filterhaltern können komplexe Sammelsysteme individuell zusammengesetzt werden (Abb. 5.7). Der Einsatz von zwei oder mehreren Denudern in Reihe erhöht aber das Gesamtelutionsvolumen, vermindert

¹⁸ engl: *denuder*; *denude* = entblößen

¹⁹ Hans Puxbaum, Professor für analytische Chemie an der Technischen Universität Wien.

damit den während der Probenahme erzielten Anreicherungsfaktor und erhöht weiterhin die Blindwerte sowie den Arbeitsaufwand. Bei langen Probenahmezeiten können Oxidationsreaktionen das Ergebnis verfälschen. Die Probenahmezeiten betragen in der Regel 12 oder 24 h.

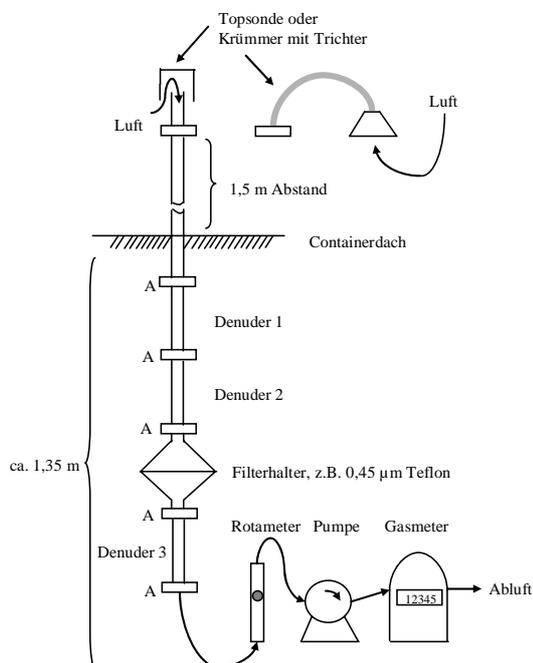


Abb. 5.7 Schema einer Denuder-Filter-Kopplung. A Verbindungsstücke (z.B. *Swagelock*) aus PTFE, Ansaugrohr (möglichst mit geregelter Heizung) aus Edelstahl mit PTFE-Schlauch innen, Topsonde oder Einlasstrichter und Filterhalter aus PTFE. Denuder 1 zur Abtrennung saurer Gase (HCl, HNO₃, HNO₂, z.T. SO₂) beschichtet mit NaF, Denuder 2 und 3 zur Abtrennung von NH₃ (beschichtet mit Oxalsäure); 10 l min⁻¹ Durchsatz und 3 bis 4 h Probenahme bei Konzentrationen von 0,5 bis 1 ppb

Im Vergleich zu den chemisch beschichteten Ringspaltdenudern gestatten Nassdenuder (*wet denuder*) wesentlich kürzere Probenahmezeiten und damit eine höhere zeitliche Auflösung und bessere Erfassungsgrenze. Hierbei fließt eine *stripping*-Lösung an der Innenwand der Glasröhre. Nassdenuder erfordern keinen zusätzlichen Präparationsschritt (Beschichten und Eluieren) und liefern eine direkt analysierbare Lösung, was die Möglichkeit einer Automatisierung ergibt. In der Literatur sind für Nassdenuder mehrere Konstruktionen beschrieben worden (Keuken u. a., 1988; Simon und Dasgupta, 1993; Neftel u. a., 1996; Harrison u. a., 1996; Tschewenka, 1998; Zellweger u. a., 1999). Kontinuierlich befeuchtete Denuderoberflächen bieten den Vorteil stets frischer Adsorptionflächen und ermöglichen durch Kopplung z.B. mit einem Ionenchromatographen den Aufbau eines kontinuierlich arbeitenden automatischen Analysensystems. Im waagrecht rotierenden Denuder wird eine bestimmte Menge Wasser oder Pufferlösung an der Innenoberfläche entlang bewegt. Die Zeitauflösung beträgt meist eine Stunde, danach wird die Lösung der Analyse zugeführt. Diese Systeme werden auch als WEDD (*wet effluent diffusion denuder*) bezeichnet.

Die Vorteile eines vertikal geführten Sorptionsdenuders und einer mittels Flüssigkeitsfilm ständig erneuerten Sorptionsfläche haben Simon und Dasgupta (1993) in Kopplung mit einem Ionenchromatographen genutzt, um ein neues automatisiertes Analysenverfahren mit hoher Zeitauflösung (15 min) zu entwickeln und bezeichnen es als WEPPD (*wet effluent parallel plate denuder*). Dabei ist in 30 cm langes Glasrohr (d = 24 mm), außer an den Enden, so zusammengedrückt, dass im Abstand von 3 bis 4 mm sich 2 Platten gegenüberstehen. Die

Realisierung dieser Geometrie ist wesentlich einfacher als bei den Ringspalt-denudern. Obwohl der theoretische Hintergrund zur Abschätzung der auf Diffusion basierenden Sammlung zwischen zwei parallelen Platten schon von Gormley (1938) beschrieben wurde, wurde diese Denuderkonstruktion erst von Simon und Dasgupta (1993) aufgegriffen. Die Realisierung des Flüssigkeitsfilmes dagegen stellt keine einfache Angelegenheit dar. Spezielle Teflonhalterungen an den Denudierenden enthalten je einen porösen Innenring aus hydrophobem bzw. hydrophilem Material zur Aufgabe und Entfernung des Eluenten (*stripping-Lösung*). Auch muss für einen gleichmäßigen, so langsam wie möglich strömenden ($0,3 \text{ ml min}^{-1}$) Wasserfilm geringster Dicke die Denuderinnenoberfläche angeraut bzw. angeätzt (Strahlen mit Soda) werden. Das erfordert viel praktisches Geschick, die Erfolgsraten liegen im Moment bei etwa 30%²⁰. Die WEPPDs werden bei einer Sammelrate von $5\text{-}10 \text{ l min}^{-1}$ betrieben, wobei lineare Abscheidfunktionen ($r^2 = 0,9996$) im Konzentrationsbereich $0,019\text{-}60 \text{ ppbv}$ erzielt werden. Mit der Kopplung zwischen dem senkrecht geführten WEPPD und einem Ionenchromatographiesystem wird ein nachweisstarkes, quasikontinuierliches Analysenverfahren zur Bestimmung gasförmiger Spurenstoffe mit hoher Zeitauflösung erreicht. Am Denuderende wird die Analysenlösung gesammelt, mittels Schlauchpumpe abgezogen und dem Analysensystem über ein pneumatisch betriebenes Achtwegeventil zugeführt. Dieses wird so geschaltet, dass abwechselnd die zwei daran angeschlossenen Aufkonzentriersäulen entweder mit dem Analyten beladen oder mit einem Eluenten gespült werden, um die Probe dann auf eine Anionentrennsäule aufzugeben (Abb. 5.8). Anschließend erfolgt die ionenchromatographische Bestimmung.

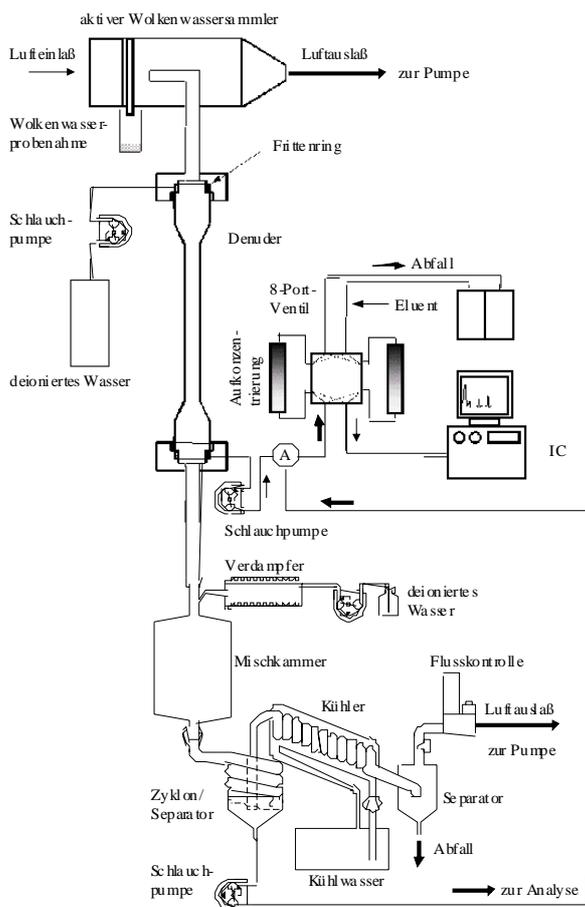


Abb. 5.8

Schaltschema einer PC-gesteuerten Anlage bestehend aus einem *wet-effluent*-Denuder zur Erfassung gasförmiger Spurenstoffe sowie nachgeschalteter *steam-jet*-Kammer zur Erfassung wasserlöslicher Aerosolpartikel und *on-line* Ionenchromatograph (IC) einschließlich Aufkonzentrierereinheit. A: System aus mindestens einem 4-Port-Niederdruckventil mit zwei Speicherbehältern für den wässrigen Analyten aus dem Denuder bzw. der Aerosolkammer

²⁰ Pers. Mitt. von Zellweger (Inst. für Agrichemie, Bern) und Tschewenka (TU Wien), 1997

Ein solches System (Abb. 5.8) wurde von uns erfolgreich zur Bestimmung saurer Spurengase innerhalb und außerhalb von Wolken an verschiedenen Messstationen eingesetzt. Unter Wolkenbedingungen wird die flüssige Phase mittels eines Vorabscheiders (Wolkenwassersammlers) separiert. Bei einem Luftdurchsatz durch den Denuder von 10 l min^{-1} und einer Spurenanreicherung von 15 Minuten können z.B. HNO_3 -Konzentrationen von 15 ng m^{-3} (6 ppt) noch sicher erfasst werden.

Durch Verwendung verschiedener Sorptionslösungen (deionisiertes Reinstwasser, ohne oder mit Zusatz von Puffern oder Reagenzien) und in Abhängigkeit von der sich anschließenden Analysetechnik (Anionen- oder Kationenchromatographie, IC mit Gradiententechnik u. a.) kann eine Vielzahl löslicher anorganischer und organischer Spurengase erfasst und detektiert werden (z.B. HCl , SO_2 , HNO_2 , HNO_3 , NH_3 , HCOOH , CH_3COOH u.a.). Die Kalibrierung erfolgt über eine externe $100 \mu\text{l}$ Probenschleife. In Abb. 5.9 ist ein Chromatogramm für die Analyse einer Luftprobe an der Messstation Brocken dargestellt (Probendurchsatz 600 l h^{-1} , Probenahmedauer 15 min).

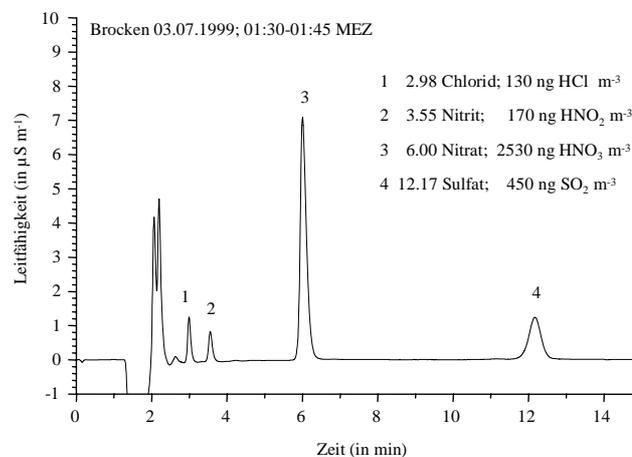


Abb. 5.9 Ionenchromatogramm einer Luftanalyse mittels WEPPD am Brocken, Messbedingungen: Säule Dionex AS 14 – 4 mm mit gleicher Vorsäule, Suppressor Dionex ASRS-Ultra 4 mm, Eluent $3,5 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3/1,0 \text{ mM NaHCO}_3$, Fluss $1,2 \text{ ml min}^{-1}$; nach K. Acker (2001, pers. Mitt.)

In einem nächsten methodischen Schritt kombinierten Simon und Dasgupta (1995) die effiziente Sorption reaktiver Gase an einem WEPPD mit der nachfolgenden Überführung der Partikelphase in eine Dampfstrahlkammer (*steam jet chamber*), s. Abb. 5.8. Im oberen Teil der Kammer wird Wasserdampf eingebracht, der schnell mit dem Luftstrom gemischt wird. Infolge der resultierenden Übersättigung wachsen die Partikel zu Tropfen, die dann gesammelt und als Lösung der IC zugeführt werden. Somit kann eine quasikontinuierliche Messung von Gasen (z.B. HNO_2 , HNO_3 , HCl) und der entsprechenden partikulären Ionen (NO_3^- , NO_2^- , Cl^-) mit hoher Zeitauflösung realisiert werden. Durch Einsatz einer Aufkonzentriersäule zwischen Sammeleinheit (Nassdenuder bzw. Dampfstrahlkammer) und Ionenchromatograph können auch Probenahmeintervalle von 10 min realisiert werden. Inzwischen wird die Technik (Abb. 5.8) auch von anderen Autoren erfolgreich zur Bestimmung von $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$, $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$, $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ eingesetzt (Nefel, u. a., 1996; Zellweger u. a., 1997; Tschervenka u. a., 1997; Acker u. a., 2001). Nachweisgrenzen von 10 ppt für gasförmiges HNO_2 und 10 ng m^{-3} für partikuläres NO_2^- wurden erreicht.

5.6.1.6 Probenahme von Niederschlägen

Niederschläge sollten grundsätzlich in *wet-only*-Sammlern erfasst werden, wobei ein Deckel mittels einer geeigneten Sensorsteuerung zu Beginn des Niederschlagsereignisses das Gefäß öffnet und am Ende wieder schließt (zu detaillierten Informationen s. Möller und Lux, 1992).

Es werden Niederschlagsammler angeboten, die Leitfähigkeit und/oder pH entweder in der gesammelten Probe oder volumentaktweise messen. Später im Labor gemessene Leitfähigkeit und gemessener pH-Wert unterscheiden sich in den meisten Fällen davon. Aber nur die Labordaten können in Bezug zur chemischen Zusammensetzung der Ionen genommen werden. Warum also vor Ort diese Messung? Eine große Anzahl von Untersuchungen hat sich mit der Veränderung während der Probenlagerung befasst. Wenn man eine Lagertemperatur von 4 °C einhält²¹, die chemische Analyse möglichst innerhalb von 14 Tagen ausführt und der Sammlerstandort den Kriterien einer Hintergrund-Messstelle entspricht, dann bleiben Abweichungen zwischen den Laborresultaten und der „wahren“ chemischen Niederschlagszusammensetzung²² im allgemeinen im Rahmen der analytischen Ungenauigkeit ($\pm 10\%$). Wartung und Kalibrierung der *on-line*-Messung im Sammler stehen in keinem Verhältnis zum Nutzen. Anders verhält es sich mit der *on-line*-Kopplung mit Messinstrumenten für sehr reaktive Komponenten (H_2O_2 , S-IV). Wegen des hohen meßtechnischen und personellen Aufwandes werden jedoch solche grundsätzlich in Eigenbau erstellten Kopplungen nur für spezielle Messkampagnen und Episodenmessungen genutzt.

Wolkentropfen werden in Monitoringprogrammen nahezu ausschließlich mit Passivsammlern (*string*-Kollektoren) gesammelt, wobei die Impaktion der Tropfen an Teflonfäden ausgenutzt wird, die Tropfen am Faden wachsen und schließlich nach unten in ein Sammelgefäß fließen. Diese Sammler benötigen eine Mindestgeschwindigkeit des Windes (ca. $2\text{-}4 \text{ m s}^{-1}$). Bei sehr hohen Windgeschwindigkeiten erhöht sich allerdings das Abreißen der Tropfen von den dann vibrierenden Fäden. Derartige Sammler haben im Vergleich zu *aktiven* Wolkenwassersammlern den großen Vorteil, ein Vielfaches an Wassermenge zu sammeln. Sie haben den großen Nachteil, nicht tropfenselektiert zu sammeln und eine windgeschwindigkeitsabhängige Sammeleffizienz zu besitzen. Bestimmte Passivsammler (z.B. der auch im Brocken-Messprogramm eingesetzte *Mohnen*-Sammler²³) wurden im Windkanal getestet und sind gut charakterisiert. Auf dem Brocken wird dieser Sammler als *wet-only*-Sammler betrieben, indem der Sammelkopf zu Beginn eines Wolkenereignisses aus einem geschlossenen Gefäß herausgefahren wird, nachdem der Deckel ähnlich wie bei *wet-only*-Niederschlagsammlern über einen Wolkensensor (LWC-Messgerät) geöffnet wurde und nach Beendigung des Ereignisses wieder eingefahren und geschlossen wird. Dadurch läßt sich eine Kontamination der Sammlerfäden in der Trockenperiode weitgehend vermeiden. Dennoch sollte alle 3-5 Tage der Sammlerkopf ausgetauscht und gründlich gereinigt werden. Die Proben werden analog zu Niederschlagssammlern bei 4 °C gekühlt in einem Flaschenkarussell aufbewahrt und regelmäßig entnommen. *Aktive* Wolkenwassersammler (verschiedene Konstruktionen sind in der Literatur beschrieben) saugen die Luft über Prallplatten oder Fadenkassetten, an denen die Wolken- bzw. Nebeltropfen mittels Impaktion abgeschieden werden. Für tropfengrößenselektive chemische Untersuchungen werden auch Zwei- und

²¹ Wässrige und Aerosolproben sollten niemals zur Lagerung eingefroren werden, da aus biogenem Material (Zellen) beim Auftauen Zellbestandteile in die Lösung gelangen können und sich biochemisch bedingt die Zusammensetzung insb. von Nitrat und Ammonium ändern kann.

²² Das ist eine philosophische Frage. Die Zusammensetzung des Niederschlages ist eigentlich aus der Summe der chemischen Bestandteile aller Regentropfen zu ermitteln (gelöste und ungelöste Inhaltsstoffe). In Kap. 4.2.3 wurde bereits ausgeführt, daß sich beim Vermischen von Tropfen unterschiedlicher Zusammensetzung mit Komponenten im Gas-Flüssig-Gleichgewicht in der *bulk*-Flüssigkeitsphase eine neue Zusammensetzung ergibt.

²³ Volker A. Mohnen, bis 2002 Professor für Atmosphärenforschung an der State University in Albany, New York (USA)

Mehrstuflensammler eingesetzt. Der sog. *cut-off*, d.h. die abgeschiedene Tropfengröße ist relativ gut charakterisiert. Nachteilig ist die zumeist geringe Menge gesammelten Wassers. Bei geringen Windgeschwindigkeiten (also grundsätzlich bei Nebel) können nur Aktivsammler eingesetzt werden. Sie werden nur während Messkampagnen eingesetzt.

5.6.2 Messmethoden

Für die Identifizierung und Quantifizierung der Luftspurenstoffe in der Luftprobe können alle Verfahren der chemischen Analytik verwendet werden, vorausgesetzt, sie verfügen über eine ausreichende Nachweisstärke. Denn für die meisten Stoffe liegen die Gehalte in der Probe auch nach einer Anreicherung im Ultraspurenbereich ($\ll 1$ ppm).

5.6.2.1 Methoden zur kontinuierlichen Messung von Gasen

Zur kontinuierlichen Messung von Gasen werden heute fast ausschließlich Verfahren benutzt, die auf der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung beruhen. Bei der Photometrie wird die Absorption, d.h. die Schwächung eingestrahlt Lichtes gemessen. Unter Ausnutzung stoffspezifischer Absorptionsbanden und zusätzlicher Kompensationsverfahren zum Ausgleich der Störungen durch Stoffe mit überlappenden Absorptionsbanden können ausreichend empfindliche und selektive Messgeräte mit hoher Langzeitstabilität für einen automatischen Betrieb gebaut werden.

Heteroatomige Gase wie CO, CO₂, SO₂, NO, NO₂, HNO₃, NH₃ oder CH₄ haben ausgeprägte Absorptionsbanden im infraroten Bereich. CO- oder CO₂-Immissionsmessungen werden überwiegend nach dem Verfahren der nicht-dispersiven-Infrarot-Spektroskopie (NDIR) durchgeführt, bei denen auf eine spektrale Zerlegung des eingestrahlt Lichtes verzichtet wird. Die Selektivität wird stattdessen durch einen stoffspezifischen Empfänger, eine mit der Meßkomponente gefüllte Kammer, erreicht. Als Messeffekt wird die Druckerhöhung durch Erwärmung der Kammer aufgrund der Absorption von IR-Strahlung registriert, die um so niedriger ist, je mehr IR-Strahlung zuvor in der vorgeschalteten Messkammer durch die Messkomponente absorbiert wurde. Durch Modulierung der Strahlung entstehen Druckschwankungen, die z.B. mit einem Membrankondensator gemessen werden können. Für andere Gase als CO und CO₂ können NDIR-Geräte aufgrund ihrer mangelnden Empfindlichkeit nur für Emissionsmessungen eingesetzt werden.

Mehrkomponentenmessungen können z.B. mit durchstimmbaren gekühlten Diodenlaser (*tunable diode laser*) oder FTIR-Verfahren durchgeführt werden.

Das hohe Absorptionsvermögen von Ozon im UV-Bereich mit einem Maximum bei 254 nm läßt sich auch messtechnisch sehr gut nutzen. Um Querempfindlichkeiten durch andere Gase wie SO₂ oder NO₂, die ebenfalls in diesem Bereich absorbieren, auszuschalten, wird der Nullpunkt durch Messung von Probenluft bestimmt, aus der zuvor Ozon quantitativ (katalytische Zersetzung an MnO₂) entfernt wurde, die störenden Spurengase jedoch nicht (Blindwertkompensation durch Stoffvergleich).

Einige Spurengase können nach chemischer Reaktion (z.B. NO + O₃) zur *Chemilumineszenz* angeregt werden, die mit einem Photomultiplier gemessen wird. Um NO₂ oder NH₃ ebenfalls mittels Chemilumineszenz messen zu können, müssen sie katalytisch zu NO umgesetzt werden, wobei sich das Messsignal als Summe aus dem ursprünglich in der Luft vorhandenen NO und der umgesetzten N-Verbindungen ergibt, zB. NO_x = NO + NO₂. Durch Differenzbildung wird dann die NO₂-Konzentration errechnet. Ähnliche Strahlungsemissionen können nach Überführung in die Flüssigphase und chemischer Reaktion (z.B. Peroxide + p-Hydroxyphenylelessigsäure – PHOPAA, es bildet sich ein fluoreszierendes Dimer) zur Fluoreszenz führen.

Das erste Messgerät zur kontinuierlichen Überwachung der SO_2 -Konzentration in der Luft nutzte die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einer Reaktionslösung durch das mit der Probenluft eingeleitete SO_2 als Messeffekt. Allerdings ist dieses Verfahren wenig selektiv und die Geräte sehr wartungsintensiv (z.B. regelmäßiger Austausch der verbrauchten Reaktionslösung), so dass es heute durch das sehr selektive UV-Fluoreszenz-Meßverfahren ersetzt wurde. Dabei wird die von SO_2 nach UV-Anregung (s. Kap. 2.5.4.2) in der Gasphase emittierte Fluoreszenzstrahlung mit einem Photomultiplier gemessen. Da Wasserdampf und Kohlenwasserstoffe durch Stoß die Energie der angeregten SO_2 -Moleküle aufnehmen können (Quenching) und so die Fluoreszenzausbeute reduzieren, werden diese Stoffe durch einen Permeations-Gasaustauscher vor der Messung aus der Probenluft entfernt.

5.6.2.2 Chromatographische Verfahren

Chromatographische Analyseverfahren eignen sich besonders zur Untersuchung komplexer Stoffgemische, da vor der eigentlichen Detektion eine Trennung der Komponenten erfolgt. Grundlage aller chromatographischen Verfahren ist die Verteilung der Komponenten zwischen einer stationären Phase und einer daran vorbei strömenden mobilen Phase. Unterscheiden sich die Verteilungskoeffizienten zweier Stoffe für das gegebene Phasensystem, so halten sie sich unterschiedlich lange in der mobilen bzw. stationären Phase auf und wandern daher mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durch das System. Der Austritt einer Komponente aus dem Trennsystem wird mit einem Detektor angezeigt, dessen Signalthöhe ein Maß für die Menge des Stoffes ist, während die Zeit für die Wanderung durch das System, die sogenannte Retentionszeit, zur Identifizierung dient, da jeder Stoffe für ein gegebenes System eine charakteristische Retentionszeit besitzt. In Fällen mit komplexen Stoffgemischen oder unbekanntem Komponenten reicht dies jedoch in der Regel nicht für eine eindeutige Identifizierung. Zur Absicherung der Identifizierung wird heute meist eine Kopplung mit spektroskopischen Verfahren wie der Massenspektroskopie, der UV/VIS oder der FTIR-Spektroskopie verwendet.

Je nach mobiler Phase unterscheidet man zwischen Gaschromatographie (GC) und Flüssigchromatographie (HPLC = *high performance liquid chromatography*).

Die *Gaschromatographie* (GC) ist ein Verfahren zur Trennung von Gasgemischen und eignet sich für die Bestimmung aller Komponenten, die sich – in der Regel unzersetzt - verdampfen lassen. Sie ist damit das wichtigste Verfahren zur Bestimmung flüchtiger Kohlenwasserstoffe. Aber auch anorganische Gase wie N_2O oder SF_6 können mit ihr gemessen werden.

Ein gaschromatisches Trennsystem besteht grundsätzlich aus einer Versorgungseinrichtung für das Trägergas, einem Probenaufgabesystem, einer beheizbaren Trennsäule und einem Detektor. Als mobile Phase wird Wasserstoff, Helium oder Stickstoff aus einer Druckgasflasche verwendet, das durch seinen Vordruck durch das System strömt, so dass keine Pumpe erforderlich ist. In der Analytik von Luftspurenstoffen werden heute aufgrund ihrer hohen Trennleistungen ausschließlich Kapillarsäulen verwendet. Dies sind lange, aufgerollte Rohre mit einem offenen Innendurchmesser von 0,10 bis 0,32 mm und 10 bis 100 m Länge, deren innere Wand mit der stationären Phase beschichtet ist. Der an die Trennsäule anschließende Detektor liefert bei der Eluierung einer Probensubstanz ein stoff- und mengenabhängiges Meßsignal, das kontinuierlich aufgezeichnet wird und das typische Bild eines Chromatogramms liefert.

Für die kontinuierliche Messung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur Überwachung von Benzol im Rahmen der 23. BImSchV wurden automatisierte GC-Systeme entwickelt, bei denen simultan zum einen die gesuchten Stoffe auf einem Adsorptionsröhrchen angereichert werden, während die Probe des zuvor beladenen Röhrchens nach thermischer Desorption gaschromatographisch analysiert wird. Aufgrund der Beschränkung

auf 3 bis 4 Komponenten (Benzol, Toluol und Xylole) sind diese Geräte relativ wartungsarm und können theoretisch mehrere Wochen unbeaufsichtigt arbeiten.

In der Regel wird jedoch mit der GC eine große Zahl von Komponenten gleichzeitig bestimmt. So konnten während Intensivmeßkampagnen (Berlioz 1998 und ESCOMPTE 2001) mehr als 30 NMHC eindeutig nachgewiesen werden. Allerdings benötigt die Auswertung eine mehrfache (2-3) Zeit gegenüber der eigentlichen Messung. Das Gerät erfordert einen erfahrenen Gaschromatographiker, der mindestens ein Jahr mit dem Gerät arbeiten sollte, bevor es zur Luftanalytik eingesetzt wird. Der Kalibrierung mit entsprechenden Mehrkomponentenstandards ist große Aufmerksamkeit zu widmen.

Um auch in komplexen Stoffgemischen wie bei der Bestimmung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, einzelne Stoffe eindeutig identifizieren zu können, wird eine Kopplung von GC oder HPLC mit der *Massenspektrometrie* (MS) eingesetzt. Bei der Massenspektrometrie wird die Gasprobe zunächst durch Beschuß mit Elektronen ionisiert und die entstehenden Molekül-Ionen oder daraus entstehenden Fragment-Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis m/z in einem Magnetfeld im Hochvakuum getrennt und einzeln durch einen Photo- oder Elektronenmultiplier detektiert. Häufig können auch unbekannte Probenbestandteile durch den Abgleich mit Spektrenbibliotheken identifiziert werden, wobei jedoch Matrixeffekte auch zu Fehlinterpretationen führen können. Dank des hohen Massenaufklärungsvermögens moderner MS-Detektoren können auch Isotope von einander getrennt werden, so dass die Richtigkeit des Analyseverfahrens vom Aufschluss bis zur chromatographischen Analyse durch Dotierung der Probe mit einem isotopenmarkierten Standard bestimmt werden kann.

Mit speziellen Einlasssystemen, bei denen erfolgreich die Kopplung der Ionenquelle mit einem Einlasssystem unter Normaldruck gelang (API – *atmospheric pressure ionization*, APCI – *atmospheric pressure chemical ionization*) kann ein Massenspektrometer auch zur direkten Messung von Molekülen und Einzelpartikeln verwendet werden. Damit können beispielsweise organische Reaktionsprodukte der Terpenoxidation untersucht werden. Inzwischen sind fast alle Kopplungen erprobt und eingeführt worden:

Die *Hochleistungsflüssigchromatographie* (HPLC) stellt eine ideale Ergänzung zur GC dar. Mit ihr lassen sich schwerflüchtige, d.h. nicht unzersetzt verdampfbare organische und viele lösliche anorganische Stoffe sehr empfindlich analysieren. Durch geeignete Kombination von Trennsäulen, Detektoren und Elutionsmitteln kann die HPLC für eine Vielzahl von Messaufgaben optimiert werden. Die *Ionenchromatographie* (IC) mit Leitfähigkeitsdetektion als spezielle Variante der HPLC ist die Methode der Wahl für ionische Substanzen. In der Luftanalytik spielt sie eine wichtige Rolle bei der Bestimmung von Anionen in Partikeln. Sie kann auch *on-line* mit Scrubbern (Analyse der in der Absorptionslösung auch aus Gasen gebildeten Anionen) und Denudern gekoppelt werden.

5.6.2.3 Bestimmung von Metallen und Halbmetallen in Partikeln

Partikel können je nach ihrer Herkunft eine sehr unterschiedliche Elementzusammensetzung aufweisen. Die Bestimmung von Metallen und Halbmetallen kann sowohl mit nicht zerstörenden Verfahren wie der Röntgenfluoreszenz direkt an den auf einem Filter abgeschiedenen Partikeln erfolgen oder nach einem Aufschluss der Filter, bei dem die Elemente in eine gelöste Form überführt werden.

Die in der Praxis am häufigsten verwendeten Verfahren sind die *Atomabsorptionsspektrometrie* (AAS) und die *optische (Atom-)Emissionsspektroskopie in einem induktiv gekoppelten Plasma* (ICP-OES), für die die zu analysierenden Elemente zuvor in eine gelöste Form überführt werden müssen.

Bei der AAS wird die elementspezifische Absorption von Licht gemessen. Dazu wird die gelöste Probe in einer Flamme oder einem Graphitrohrföfen bei bis zu 3000 K verdampft und

atomisiert. Die Atomdampf Wolke wird mit Licht der Wellenlänge bestrahlt, bei der das gesuchte Element eine ausgeprägte Absorption aufweist. Für eine hohe Empfindlichkeit und Präzision muss die Strahlung möglichst monochromatisch sein, was durch Verwendung von Linienstrahlern (z.B. elementspezifische Hohlkathodenlampen) und zusätzlichen Monochromatoren erreicht wird. Die moderne Graphitrohr-AAS ist eins der nachweisstärksten Verfahren für die quantitative Analyse von Metallen. Der Arbeitsbereich liegt im Bereich von $\mu\text{g l}^{-1}$ bis ng l^{-1} Probenlösung. Bei Probenahmevolumen von 50 bis 100 m^3 Luft können daher in der Regel Elementkonzentrationen von weniger als 1 ng m^{-3} noch sicher nachgewiesen werden. Allerdings kann pro Analysendurchgang immer nur ein Element bestimmt werden, da die Lichtquelle elementspezifisch ist und für die Bestimmung eines anderen Elementes ausgetauscht werden muss.

Für Multielementanalysen wird daher oft die ICP-OES verwendet, bei der die elementspezifische Lichtemission angeregter Atome gemessen wird. Die zur Atomisierung und effizienten Anregung der Atome notwendige Energie wird heute meist durch ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) mit Temperaturen bis 8000 K bereitgestellt. Die emittierte, linienreiche Strahlung wird mit Hilfe eines hochauflösenden Spektrometers zerlegt und mit Photomultipliern gemessen. Die Nachweisgrenzen der ICP-OES liegen in der Regel je nach Element zwischen 1 und 10 ng m^{-3} und sind damit etwas höher als die des Graphitrohr-AAS.

Tab. 5.4 stellt die wichtigsten Spurengase und verwendeten Messmethoden zusammen.

Tab. 5.4 Messmethoden für gasförmige Luftspurenstoffe im Immissionsmessbereich

Spurenstoff	Messmethoden	Gängige Messgeräte (Hersteller)
CH ₄	GC	alle GC mit Molekularsiebäule
CO	GC	alle GC mit Molekularsiebäule
CO	Quecksilbermethode (CO+HgO)	Hg-Detektor mittels UV
CO	Nichtdispersive IR-Absorption	div. Hersteller, z.B. Maihak, Hartmann & Braun, Horiba
CO ₂	IR	E900B (Advanet, Aerolaser)
NMHC	GC-FID, GC-MS	z.B. BTX-Monitor (Chrompack), AirmoVOC (Airmotec)
WSOC	HPLC, IC	alle gängigen Geräte
SO ₂	UV-Fluoreszenz	div. Hersteller, z.B. Thermo- Environmental Incorporation TEI), Horiba
NO	Chemilumineszenz	CLD 770 ppt (Ecophysics)
NO ₂ phot.	photolyt. Konverter + Chemilum.	PLC 760 und CLD 770 ppt (Ecophysics)
NO _y	Goldkonverter + Chemilum.	Au-Conv. + CLD 770 ppt (Ecophysics)
NO ₂ direkt	Chemilumineszenz (Luminol)	LMA4 Luminol (Unisearch, Aerolaser)
NO ₂ kat.	katalyt. Konverter + Chemilum.	div. Hersteller (s. SO ₂)
O ₃	UV-Absorption	div. Hersteller (Teco, Dasibi u.a.)
O ₃	Chemilumineszenz	LOZ-3 (Unisearch)
O ₃ (Profil)	Lidar	Elight 510 M,
O ₃ (Profil)	ECC Ozonsonde	EN-SCI (Boulder), SPC (Camden), Vaisala
H ₂ O ₂	Fluoreszenz	AL 2002W (Aerolaser)
H ₂ O ₂	TCPO/Chemilumineszenz	(ZUF Universität Frankfurt/Main)
H ₂ O ₂ , org. Per.	HPLC	Eigenbau MPI Mainz
HCHO	Fluoreszenz	AL 4001 (Aerolaser)
OH	UV, DOAS, MS	Eigenbauten, z.B. Forschungszentrum Jülich
NO ₃	DOAS	Eigenbau, Z.B. Univ. Heidelberg
HCl	Denuder + IC	Amanda (ECN), div. Eigenbauten
HNO ₃	Denuder + IC	Amanda (ECN), div. Eigenbauten
HNO ₂	Denuder + IC	Amanda (ECN), div. Eigenbauten
HNO ₂	DOAS	Opsis
HNO ₂	LOPAP (Long path absorption photometer)	Heland et al. (2001)
NH ₃	Denuder + IC	Amanda, div. Eigenbau
PAN	GC mit Luminol Detektor	LPA-4 (Unisearch)

5.6.3 Fernmessverfahren

Bei einem Fernmessverfahren (*remote sensing*) werden die sich verändernden optischen Eigenschaften der Atmosphäre bei der Wechselwirkung Spurenstoff-Strahlung untersucht, wobei

- a) entweder das aus der Atmosphäre auf einen Detektor eintreffende Licht (passive Methode) spektroskopisch untersucht wird (z.B. FTIR)
- b) oder nach Aussenden eines definierten Lichtstrahls (aktive Methode)
 - wird dieser in einer gewissen Entfernung detektiert (z.B. DOAS) oder
 - das von der Atmosphäre zurückgestreute Licht gemessen (z.B. Lidar).

Substanzen, deren Spektren im UV/VIS-Bereich Bandenstruktur zeigen, also Moleküle wie HNO_2 , NO_3 aber auch NO_2 und O_3 , können mit DOAS (*differential optical absorption spectroscopy*) bestimmt werden (Länge des freien Lichtpfades zwischen Strahlungsquelle und Spektrograph 0,7-17 km). Dies geschieht durch das Aussenden eines kontinuierlichen Spektrums in genau diesen Wellenlängenbereichen in die Atmosphäre hinein. Als Strahlungsquelle dient eine Xenonlampe. Die ausgesandte Strahlung läßt man an einem aus Prismen bestehenden Retroreflektor reflektieren und von einem Detektor empfangen. Aus dem Vergleich der Intensitäten von entsandter und empfangener Strahlung an einer zu dem betrachteten Spurenstoff gehörenden Absorptionslinie der Spektralbande läßt sich mit Hilfe der Kenntnis der gesamten Absorptionsstrecke und des differentiellen Absorptionsquerschnittes des entsprechenden Spurenstoffes unter Anwendung des *Lambert-Beer-Gesetzes* die Moleküldichte dieses Stoffes ermitteln. Das Besondere am DOAS ist die Möglichkeit des gleichzeitigen Messens von mehr als einem Dutzend Spurengasen.

FTIR (Fouriertransformspektrometrie) in der Atmosphäre nutzt die warme Strahlung der Sonne (Sonnen-Absorptions-Spektrometrie) oder einer Rauchfahne bzw. von Abgasen. Es wird das IR-Spektrum bis zu 16 μm vermessen, das vor allem charakteristische Rotationsbanden der klimarelevanten Gase aufweist. Die Nachweisgrenzen liegen im mittleren bis oberen ppb-Bereich, so dass entweder quellnahe Messungen bevorzugt oder Säulenkonzentrationen erfasst werden. Eine besondere Entwicklung stellt das MIPAS (*Michelson interferometer for passiv atmospheric sonding*) zur Nutzung auf Flugplattformen dar, welches auch als Version für hochfliegende Ballone entwickelt wurde.

Lidar (*light detection and ranging*) funktioniert ähnlich wie Radar. Bei Lidar werden elektromagnetische Wellen vom Infrarot- bis zum UV-Bereich ausgesendet und gestreutes Licht detektiert. Das von einem Laser ausgesendete Licht wird von Molekülen und Aerosolpartikeln in der Luft unterschiedlich stark gestreut, wodurch man auf die Bestandteile der Luft schließen kann. Aufgrund der Beziehung $s = c \cdot t$, mit c als Lichtgeschwindigkeit, ist die Entfernung s der Streuzentren gegeben. Um eine zeitliche und somit örtliche Auflösung zu bekommen wird das Licht in Pulsen ausgesendet. Das von jedem einzelnen Laserpuls gestreute Licht wird dann von der Empfangsoptik (Photomultiplier oder Photodiode) detektiert. Die empfangene Strahlungsleistung $\Phi(r, \lambda)$ ist durch die Lidargleichung gegeben:

$$\Phi(r, \lambda) = E_0(\lambda) \frac{c}{2} f_{GK}(r) \frac{q_{Det}}{r^2} \alpha^\pi(r, \lambda) \exp\left(-2 \int_0^R \alpha(x, \lambda) dx\right) \quad (5.6)$$

mit E_0 Anfangsenergie des Laserpulses, f_{GK} Faktor für die geometrische Kompression, q_{Det} Detektionsfläche, r Abstand der Streuzentren, $\alpha^\pi(r, \lambda)$ Rückstreuoeffizient, $\alpha(x, \lambda)$ Extinktionskoeffizient, abhängig vom Ort x und der Wellenlänge λ .

Die Lidar-Technik hat sich bei der Lösung zahlreicher spezifischer Messaufgaben bewährt. Der apparative Aufwand ist relativ hoch, die Geräte sind kompliziert und bedienaufwendig. Eine prinzipielle Verbesserung der Betriebseigenschaften und -sicherheit ist notwendig und wird durch den Einsatz der modernen Festkörperlasertechnologie zu erwarten sein. Das bestimmt den technischen Entwicklungstrend, der eine breitere Anwendung der Lidar-Methode vorbereitet.

Um den Einfluss von Aerosolen auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre und damit auf das Klima der Erde einschätzen zu können, ist die Kenntnis der optischen Eigenschaften (wie z.B. Extinktions- und Rückstreuoeffizienten) als auch der zeitlichen, vertikalen und horizontalen Verteilung des Aerosols von entscheidender Bedeutung. Das Lidar-Verfahren ist besonders geeignet zu höhen aufgelösten Messungen optischer Aerosolparameter. Die Bestimmung dieser optischen Parameter aus konventionellen Rückstreulidar-Daten wird jedoch dadurch erschwert, dass zwei Größen (Aerosolstreuung und Molekülabsorption) aus nur einem Messsignal berechnet werden müssen. Aus diesem Grund wird das Lidarverhältnis, d.h. das Verhältnis zwischen Extinktion und Rückstreuung als Eingangsparmeter benötigt (*Klett-Fernald-Verfahren*). Dieses Lidarverhältnis ist im Allgemeinen vom Aerosoltyp und von der Höhe abhängig und kann ohne zusätzliche Messungen nur unzureichend abgeschätzt werden. Während der Rückstreuoeffizient aus diesem Verfahren recht gut bestimmt werden kann, ist der Extinktionskoeffizient linear vom Lidarverhältnis abhängig und ist daher, je nach gewähltem Lidarverhältnis, großen Unsicherheiten unterworfen.

Beim DIAL werden zwei verschiedene Wellenlängen ausgesucht, wobei eine (λ_{on}) in der Region höchster Absorption des betreffenden Gases liegt und die zweite (λ_{off}) eine minimale Gas-Absorption zeigt. Es wird Gl. (5.7) genutzt,

$$\frac{d}{dr} \ln \frac{\Phi_{on}(r)}{\Phi_{off}(r)} = -2\Delta\alpha + \frac{d}{dR} \ln \frac{\lambda_{on}}{\lambda_{off}} \approx -2\Delta\alpha, \quad (5.7)$$

wobei der zweite Term auf der rechten Seite vernachlässigt werden kann, wenn die Aerosol-Streueigenschaften (Rückstreuung und Extinktion) für λ_{on} und λ_{off} dieselben sind. Allerdings ist das in vielen Fällen, insbesondere wenn beide Wellenlängen weiter auseinander liegen, eine grobe Vereinfachung, die zu Fehlern bei der Auswertung führt.

Zur routinemäßigen Erfassung der vertikalen Verteilung optischer Aerosolparameter sind Laser-Fernerkundungsverfahren (Lidar) besonders geeignet. Diese Verfahren sind inzwischen soweit entwickelt, dass Extinktions- und Rückstreuoeffizienten unabhängig bestimmt werden können. Hierzu wird entweder ein zusätzlicher Kanal mit reiner Molekülstreuung (*Raman-* oder *Rayleigh*-Streuung) benutzt oder Messungen bei zwei Zenitwinkeln.