

Stickoxidvergleichsmessungen im IPA-Expositionslabor

C. Monsé, K. Vossen, A. Martiny, M. Kirchner, G. Dragan, B. Jettkant, J. Bünger, T. Brüning, C. Emmel

ZUSAMMENFASSUNG Ziel dieser Untersuchung war es, verschiedene Messgeräte und Analysetechniken zur Ermittlung der Stickoxidkonzentrationen (NO_x-Konzentrationen) so zu vergleichen, wie sie zurzeit in Messstellen eingesetzt werden. Dazu wurden sie verschiedenen Prüfgaskonzentrationen ausgesetzt, die sich an den aktuellen Arbeitsplatzgrenzwerten (AGW) orientierten. Ein Nebenaspekt betraf NO_x-Prüfgase aus Druckgasflaschen, um Aussagen zur Abweichung zwischen Soll- und Istwerten zu treffen. Zum Einsatz kamen mehrere Chemolumineszenz-Analysatoren, direktanzeigende Warngeräte auf Basis elektrochemischer Sensorik und elektrochemische Sensorelemente, die nicht in einem Gerät verbaut waren. Die Vergleichsmessungen fanden 2019 im Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IPA) statt. Während die Messergebnisse der Chemolumineszenz-Geräte geringe Abweichungen zeigten, ergaben sich bei den elektrochemischen Sensoren teilweise erhebliche Spannbreiten. Die Messergebnisse der Warngeräte können als orientierende Konzentrationsbestimmungen im AGW-Bereich verwendet werden. Zusätzlich wurde gezeigt, dass die gemessenen NO_x-Konzentrationen der Prüfgasflaschen teilweise deutlich von den zertifizierten Werten abwichen.

1 Einleitung

In den letzten Jahren haben direktanzeigende Messgeräte an Bedeutung gewonnen – auch aufgrund der aktuellen Diskussion zu Stickoxidbelastungen (NO_x-Belastungen) aus Motorabgasen und ihren gesundheitlichen Auswirkungen. Besonders tragbare Geräte erfreuen sich wachsender Beliebtheit. Durch die fortwährende Miniaturisierung vieler Geräte kann man diese ohne Probleme an der Person tragen. Bezeichnend sind die einfache Bedienung und direkte Analysenwertanzeige. So kommen sie als Warngerät zum Einsatz, um rechtzeitig vor schädlichen Schadstoffkonzentrationen zu warnen, oder als Messgerät zur Ermittlung und Dokumentation der Schadstoffexposition.

Bisher wurden nur selten Messverfahren mit direktanzeigenden Messgeräten als geprüfte Standardverfahren für Arbeitsplatzmessungen anerkannt, z. B. bei Kohlenstoffmonoxid (CO) [1]; oft werden sie als Verfahren in der Erprobung bezeichnet. Daher sollten am Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IPA) NO_x-Vergleichs-

Comparative nitrogen oxide measurements in the IPA exposure laboratory

ABSTRACT The aim of this study was to compare the different measuring instruments and analytical techniques used to determine nitrogen oxide concentrations (NO_x concentrations) under the settings and preparations as they are currently used at different measuring situations. For this purpose, they were exposed under different test gas concentrations, which were based on the current occupational exposure limits. A secondary aspect concerned the NO_x test gases from gas cylinders in order to obtain information on the deviation between target and actual values. Several chemiluminescence analyzers, various direct-indicating warning devices based on electrochemical sensor technology and individual electrochemical sensor elements that were not installed in a device were used. The comparative measurements were carried out in 2019 in the Institute for Prevention and Occupational Medicine of the German Social Accident Insurance (IPA). While the measuring results of the chemiluminescence devices showed the smallest deviations among each other, the electrochemical sensors showed partly considerable ranges. The measurement results of the warning devices can be used as an orientation of concentration determinations in the range of the occupational exposure limits. In addition, it could be shown that the measured NO_x concentrations of the test gas cylinders sometimes deviated considerably from the certified values.

messungen mit unterschiedlichen Stickstoffmonoxid (NO)- und Stickstoffdioxid (NO₂)-Konzentrationen erfolgen.

Das IPA-Expositionslabor (ExpoLab) wird unter anderem genutzt, um inhalative Humanversuche im Hinblick auf Fragestellungen zu Arbeitsplatzgrenzwerten (AGW) von Reizstoffen wie Ethylacrylat [2] oder von Partikeln wie Zinkoxid [3, 4] durchzuführen. Die am IPA vorhandene Dosiertechnik ist aber auch dazu geeignet, technische Vergleichsmessungen verschiedener Analysatoren durchzuführen.

Parallel dazu sollte das IPA die Messergebnisse mehrerer stationärer, direktanzeigender Messgeräte auf Basis der Chemolumineszenz als etablierter Messstandard sammeln und mit den Messungen der elektrochemischen Sensoren vergleichen. Zudem sollten die zertifizierten NO- und NO₂-Konzentrationen in verschiedenen Prüfgaszyklern untereinander verglichen werden. Teilnehmer waren verschiedene Messtechnische Dienste der Unfallversicherungsträger (UVT) und Forschungsinstitute sowie eine Firma als Geräteanwender.

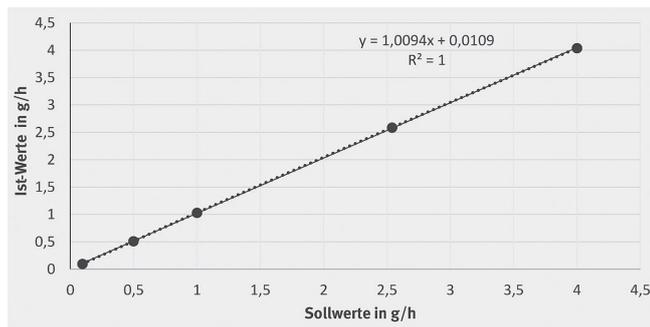


Bild 1. Zusammenhang zwischen Ziel- und Istwerten verschieden dosierter Mengen von NO₂ mittels eines Coriolis-Massenflussreglers. Einzelpunkte: 0,1, 1,0, 2,5 und 4,0 g/h (Wägefehler +/- 0,02 g). Die lineare Extrapolation ergab einen R²-Wert von 1,0. *Quelle: Autoren*

2 Methoden

2.1 Dosierung von NO₂

Die NO₂-Dosieranlage bestand aus einer NO₂-Gasflasche mit Nadelventil, Rückspüleinheit, Transferleitungen und einem Massenflussregler, der NO₂ im Bereich zwischen 0 und 6 g/h gegen Raumdruck dosieren konnte. NO₂ ist sehr reaktionsfreudig und kann an der Luft mit Luftfeuchtigkeit unter anderem zu Salpetersäure reagieren, die ihrerseits hochkorrosiv ist. Daher war es sehr wichtig, die komplette Dosierstrecke rückspülbar zu gestalten. Es hat sich bewährt, die Anlage vor Versuchsbeginn unter Vakuum zu setzen und anschließend mit NO₂ zu spülen. Nach Beendigung der Versuche wurde restliches NO₂ per Vakuum entfernt und zum Schluss die komplette Anlage mit Stickstoff gespült.

Die Auswahl eines für die Dosierung von NO₂ geeigneten Massenflussreglers gestaltete sich schwierig. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass die Dosierung mit einem thermischen Massenflussregler ausscheidet: Bei Gasdosierung mit einem solchen Gerät wird der Massenfluss über den Wärmetransport in einem Sensorelement gemessen. Diese Methode ist gasartabhängig, da der Wärmetransport unmittelbar von der Wärmekapazität des zu dosierenden Gases abhängt. Beim NO₂ besteht ein temperatur- und druckabhängiges Gleichgewicht zu seinem Dimer Distickstofftetroxid (N₂O₄), was zu einer ständigen Änderung der Gaszusammensetzung im Sensorelement führt. Eine Berücksichtigung dieses Gleichgewichts unter Zuhilfenahme eines einzigen Konversionsfaktors zu einem Referenzgas reicht nicht aus, was durch gravimetrische Bestimmung festgestellt werden konnte. Es traten massive Unterdosierungen auf (ca. 10 % vom Zielwert).

Ein weiteres Problem bestand darin, dass ein thermischer Massenflussregler im geschlossenen Zustand – entsprechend einer Flussrate von 0 ml/min – Pseudosignale produzierte, die bis zu 10 % des maximalen Dosierbereichs betrogen. Der Grund hierfür lag darin, dass sich am Sensorelement eine Mischung aus NO₂ und N₂O₄ befand, die durch die aktive Beheizung des Sensorelements ständig beeinflusst wurde. Somit wurde ein Wärmetransport im Gerät vorgetäuscht und entsprechend ein Massenfluss angezeigt.

Abhilfe schaffte die Verwendung eines Coriolis-Massenflussreglers (Typ: ML120V21, Fa. Bronkhorst, Kamen), der aufgrund seines vom thermischen Massenflussregler abweichenden Bauprinzips gasartunabhängig arbeitete. Es spielte hierbei keine Rolle, wie stark das Gleichgewicht von NO₂ und N₂O₄ auf der einen oder anderen Seite lag, da ausschließlich die transportierte Masse

gemessen wurde. Beim Gebrauch eines Coriolis-Massenflussreglers ist darauf zu achten, dass sich das zu dosierende Medium in einem definierten Aggregatzustand befindet, also entweder im komplett flüssigen oder gasförmigen Zustand. Da der Siedepunkt von NO₂ bei Raumbedingungen bei 21 °C liegt, bietet es sich hier an, das komplette Dosiersystem zu beheizen. Beim Dosieren von NO₂ trat am Ort der Druckentlastung im Inneren des Massenflussreglers Verdunstungskälte auf, so dass die Temperatur dort deutlich höher als 21 °C eingestellt werden musste. Erst bei einer Temperatur von mindestens 45 °C war sichergestellt, dass die Dosierung im Bereich zwischen 0 und 6 g/h ohne Fluktuationen durch auskondensierendes und wieder verdampfendes NO₂ funktionierte. Gleichzeitig lag die Temperatur deutlich unter der oberen zulässigen Betriebstemperaturgrenze von 70 °C.

2.2 Überprüfung der Dosierung von NO₂

Die Überprüfung der dosierten NO₂-Menge wurde mit Hilfe von gravimetrischen Messungen vorgenommen. Dazu wurde NO₂ über eine beheizte Transferlinie zu einem U-Rohr aus Glas mit Absperrhähnen geleitet und dort bei -50 °C ausgefroren. Anschließend wurden die Absperrhähne verschlossen, das Kondensat auf Raumtemperatur aufgetaut und gewogen. Insgesamt wurden fünf verschiedene Massenflüsse getestet. Der Auftauprozess war unbedenklich, da bei einem Siedepunkt von 21 °C für NO₂ bei Raumtemperatur kein kritischer Überdruck im Inneren des verschlossenen U-Rohrs auftreten kann. Durch Differenzbildung mit dem Leergewicht des U-Rohrs wurden die dosierten Massen bestimmt. Um den Wägefehler bei einer Auflösung der Waage von 0,01 g möglichst gering zu halten, wurden die NO₂-Mengen zwischen 1 und 2 g gewählt. **Bild 1** zeigt das Ergebnis der Überprüfung und bestätigt die sehr geringen Abweichungen zwischen gewünschten und tatsächlichen Dosiermengen. Zusätzlich ist ersichtlich, dass der Massenflussregler im getesteten Bereich zwischen 0,1 und 4,0 g/h linear arbeitete.

2.3 Dosierung und Überprüfung der Dosierung von NO

Die NO-Dosieranlage bestand aus einer NO-Gasflasche mit einstufigem Gasdruckminderer, Rückspüleinheit, Transferleitungen und Massenflussregler, der NO im Bereich zwischen 0 und 10 ml/min gegen Raumdruck dosieren konnte (Typ F-201DV, Fa. Bronkhorst, Kamen). NO ist sowohl feuchtigkeits- als auch stark oxidationsempfindlich. Analog zur NO₂-Dosierung wurde die Anlage vor Versuchsbeginn unter Vakuum gesetzt, um anschließend mit NO gespült zu werden. Jeweils nach Beendigung der Versuche wurde restliches NO per Vakuum entfernt und mit Stickstoff gespült. Die Dosierung wurde mit Hilfe eines thermischen Massenflussreglers durchgeführt, den der Hersteller entsprechend mit NO kalibrierte. Da NO im Gegensatz zu NO₂ nicht mit sich selbst in einem chemischen Gleichgewicht steht, ist das technische Prinzip der thermischen Massenflussmessung grundsätzlich zum Regeln eines gewünschten Gasflusses geeignet. Die Überprüfung auf korrekte NO-Dosierungen gelang mit Hilfe einer Volumenbestimmung per gasdichter Glaskolbenspritze über bestimmte Zeitintervalle.

2.4 Realisierung der NO_x-Zielkonzentration im ExpoLab

Die Stoffmengen der reinen, trockenen NO- und NO₂-Gase wurden in ein 300 l fassendes Glasgefäß dosiert, das mit einem Rührwerk versehen war. Gleichzeitig wurde Stickstoff mit einem Volumenstrom von 30 l/min eingeleitet. Diese Vormischung wur-

Tabelle 1. Geplantes NO_x-Dosierschema mit zeitlicher Abfolge.

Tag 1	Stufe 1: ab 12:00 Uhr	Stufe 2: ab 13:45 Uhr	Stufe 3: ab 15:30 Uhr		
Zieltemperatur: Raumtemperatur (23 °C)	NO ₂ : 0,5 ppm NO: 0 ppm	NO ₂ : 0,5 ppm NO: 2,0 ppm	NO ₂ : Abklingkurve NO: Abklingkurve		
Tag 2	Stufe 1: ab 8:20 Uhr	Stufe 2: ab 9:50 Uhr	Stufe 3: ab 11:10 Uhr	Stufe 4: ab 12:00 Uhr	Stufe 5: ab 13:30 Uhr
Zieltemperatur: Raumtemperatur (23 °C)	NO ₂ : 0,1 ppm NO: 0 ppm	NO ₂ : 0,0 ppm NO: 0,5 ppm	NO ₂ : 1,0 ppm NO: 4,0 ppm	NO ₂ : 1,0 ppm NO: Abklingkurve	NO ₂ : Abklingkurve NO: 0 ppm
Tag 3	Stufe 1: ab 9:00 Uhr	Stufe 2: ab 10:15 Uhr			
Zieltemperatur: 33 °C	NO ₂ : 1,0 ppm NO: 2 ppm	NO ₂ : Abklingkurve NO: Abklingkurve			

de anschließend per T-Stück dem kompletten Luftstrom der Klimaanlage zugemischt, so dass die gewünschten Zielkonzentrationen und Befeuchtung der Gase erreicht wurden. Eine detaillierte Beschreibung des IPA-ExpoLab findet sich in [5]. Die Vermischung war nötig, um eine Oxidationsreaktion von reinem NO zu NO₂ zu unterdrücken. Würde NO-Gas in Reinform direkt in sauerstoffhaltige Umgebungsluft dosiert werden, würde ein beachtlicher Anteil von bis zu 25 % aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit mit Luftsauerstoff zu NO₂ reagieren. Um die gewünschten Konzentrationen im ExpoLab vorherbestimmbar zu machen, musste der Volumenstrom der Klimaanlage in einem Vorversuch ermittelt werden. Hierzu wurde die Luftaustauschrate per Abklingkurve mit zudosiertem Spurengas (Propylen) berechnet [6]. Dies erlaubte die näherungsweise Einstellung der Zielkonzentrationen. Bei ihrer Berechnung wurden Konzentrationsveränderungen durch die Gleichgewichtschemie der Gase im NO/NO₂/O₂-System nicht berücksichtigt. Das Erreichen einer neu eingestellten Zielkonzentration im ExpoLab dauerte lüftungsbedingt ca. 45 Minuten.

Die Zielkonzentrationen orientierten sich an den derzeit gültigen Grenzwerten und Überschreitungsfaktoren und lagen für NO zwischen 0 und 4 ppm und für NO₂ zwischen 0 und 1 ppm (Grenzwert NO: 2 ppm, Überschreitungsfaktor 2; Grenzwert NO₂: 0,5 ppm, Überschreitungsfaktor 2 [7]). Die Dosierung der Gase erfolgte stufenartig: am Tag 1 drei Stufen, am Tag 2 fünf Stufen und am Tag 3 zwei Stufen.

Zusätzlich zu den verschiedenen NO_x-Konzentrationen wurde ein möglicher Temperatureinfluss auf die Analysatoren und Sensoren untersucht. An den ersten beiden Tagen sollten die Experimente bei Raumtemperatur (23 °C) durchgeführt werden. Am Tag 3 wurde die Temperatur im ExpoLab über Nacht von Tag 2 zu Tag 3 auf das technisch machbare Maximum von 33 °C erhöht. **Tabelle 1** zeigt das Dosierschema der einzelnen Tage und Stufen der NO_x-Zielkonzentrationen.

2.5 Messsysteme zur Überwachung

Begleitet wurden die NO_x-Messungen von einem im ExpoLab installierten Online-Massenspektrometer (Fa. Airsense.net, Rockenberg), mit dessen Hilfe qualitative NO- und NO₂-Ganglinien mit einem Messintervall von 1/s aufgezeichnet wurden. Das Spektrometer diente dazu, aus den jeweiligen Abklingkurven beim Durchlüften des ExpoLab mit NO_x-freier Luft die exakten Luftaustauschraten zu bestimmen, um im Anschluss der Vergleichsmessungen mögliche Abweichungen der geplanten Zielkonzentrationen und tatsächlichen Zielkonzentrationen zu ermit-

eln. Auswertebedingt spielte die massenspektrometrische Bestimmung der quantitativen Absolutkonzentrationen keine Rolle, da der gesuchte Exponent i aus den exponentiellen Abklingkurven $f(x) = e^{-ix}$ unabhängig von der Konzentration ist. Die Bestimmung der Luftaustauschraten aus den NO- und NO₂-Abklingkurven erzielten vergleichbare Ergebnisse.

Die Werte der Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit im ExpoLab wurden mit einem kombinierten Feuchte- und Temperaturfühler und mit einem Datenlogger (Fühlertyp: FHAD46-2; Datenloggertyp: Almemo 2890-9, Fa. Ahlborn, Holzkirchen) mit einem Messintervall von 1/min aufgezeichnet.

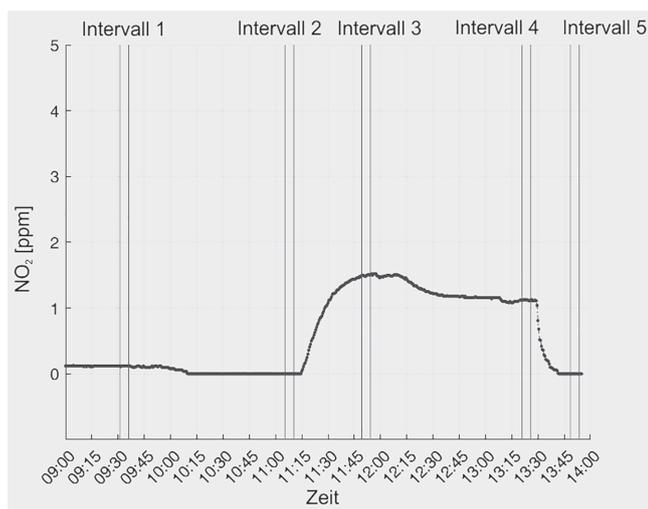
2.6 Verwendete Messsysteme für die Vergleichsmessungen

Für die NO_x-Vergleichsmessungen kamen sieben Chemolumineszenz-Detektoren (CLD) zum Einsatz: Typen CLD 844 M, CLD 700 AL, CLD 855 der Fa. Eco Physics, München; Typ Environment AC32M der Fa. Envea, Poissy, Frankreich. Zudem hat das IPA 33 personengetragene Geräte mit elektrochemischen Sensoren (Typen X-am 5600, X-am 8000, Fa. Drägerwerk, Lübeck; Typ GfG G460 Microtector II, Fa. Gesellschaft für Gerätebau, Dortmund) und zehn einzelne Sensorelemente (fünf vom Typ NO-B4 und fünf vom Typ NO₂-B43F, Fa. Alphasense, Essex, Großbritannien) verwendet. Die Geräte wurden im ExpoLab auf Tischen und Regalen so aufgebaut, dass alle gleichzeitig mit den NO_x-Atmosphären homogen beaufschlagt wurden. Alle Geräte konnten die aktuelle Konzentration der Messgase kontinuierlich aufzeichnen, wenn auch in unterschiedlichen Intervallen. Von all diesen Messwerten wurden nur diejenigen zur Auswertung herangezogen, die auf einem konstanten Konzentrationsniveau für eine Zeitspanne von fünf Minuten erzeugt wurden.

Bereits beim Entwurf der Vergleichsmessungen wurde deutlich, dass die Richtigkeit der Ergebnisse nicht nur von den verwendeten Geräten, sondern auch von den teilweise deutlich unterschiedlichen Arbeitsanweisungen zur Kalibrierung, Justierung, Messung und Funktionsüberprüfung abhängig ist. Um auch diesen Effekt abzubilden, wurde vereinbart, dass der Umgang mit den Messsystemen in der Vergleichsmessung identisch mit dem Umgang entweder in der Messroutine im Labor oder bei Feldmessungen sein sollte. Alle Geräte wurden vor den Vergleichsmessungen mit den jeweils eigenen Prüfgasen neu kalibriert und justiert. Einige Teilnehmer brachten dazu ihr eigenes Prüfgas mit und führten diese Arbeiten am IPA durch. Die anderen Teilnehmer verzichteten aus Sicherheitsgründen auf den Gasflaschentransport und kalibrierten ihre Geräte einen Tag vor der Anreise.

Tabelle 2. Klimadaten im ExpoLab.

Tag	Temperatur in °C	relative Feuchtigkeit in %
1	27,6	26,8
2	25,5	36,7
3	33,2	24,2

**Bild 2.** Beispielhafter Konzentrationsverlauf eines Geräts für NO₂ an Tag 2. Eingezeichnet sind die Fünf-Minuten-Intervalle, aus denen die gemittelten Messwerte berechnet wurden. *Quelle: Autoren*

2.7 Prüfgase

Für die NO_x-Vergleichsmessungen brachten fünf Teilnehmer sechs verschiedene Prüfgasmischungen mit, die von unterschiedlichen Herstellern stammten und unterschiedlich alt waren:

- 10,1 ppm NO₂ in synthetischer Luft,
- 20 ppm NO₂ in synthetischer Luft,
- 5 ppm NO₂ (zusätzlich gemischt mit 50 ppm CO, 20.000 ppm CO₂, 25.000 ppm CH₄) in synthetischer Luft,
- 11 ppm NO in Stickstoff,
- 44,6 ppm NO in Stickstoff und
- 19,7 ppm NO gemischt mit 4,8 ppm NO₂ in Stickstoff.

3 Ergebnisse

3.1 Raumklima im ExpoLab

In **Tabelle 2** sind die an den jeweiligen Versuchstagen erzielten Klimabedingungen zusammengefasst.

3.2 NO_x-Messdaten

Die eingesetzten Geräte erzeugten Messdaten, die entweder mit einem externen Datenlogger oder geräteintern abgespeichert wurden und den zeitlichen NO_x-Konzentrationsverlauf wieder spiegelten. Alle Geräte zeichneten während der Messtage kontinuierlich auf. Die Aufzeichnungsintervalle lagen dabei geräteabhängig zwischen einem Messwert pro Sekunde und einem Messwert pro 30 Sekunden. Nach Umformatierung aller Messergebnisse zu einem einheitlichen Datenformat wurden die einzelnen Datensätze mit einer Mathematiksoftware (Matlab R2018a, Fa. MathWorks, Natick, USA) eingelesen. Pro Konzentrationsstufe wurde ein für alle Geräte zeitgleiches Fünf-Minuten-Intervall festgelegt, in denen sie nahezu konstante Messsignale erzeugten. Bei den Stufen, die in **Tabelle 1** als Abklingkurve bezeichnet

werden, wurden diese Intervalle erst nach Erreichen der Nullkonzentrationen gelegt. In **Bild 2** ist ein typischer Konzentrationsverlauf mit den dazugehörigen Fünf-Minuten-Intervallen abgebildet. Daraufhin wurde getestet, ob die Geräte in diesen Intervallen auch vollständige Messdaten erzeugt hatten. Unvollständige Datensätze wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt.

Die Auswertung der NO_x-Vergleichsmessungen erfolgte in mehreren Stufen:

- Gegenüberstellung der Ziel- und gemittelten Messwerte von allen Geräten,
- Berechnung und Darstellung der prozentualen Abweichung der Einzelwerte aller Geräte zu den CLD-Mittelwerten, aufgeteilt in drei Gerätegruppen (Warngeräte, CLDs und separate Sensoren),
- beispielhafte Berechnung und Darstellung der linearen Abhängigkeit ausgewählter Geräte aus allen drei Gerätegruppen,
- Verhalten der Geräte bei einer NO_x-freien Atmosphäre und unterschiedlichen Temperaturen,
- Gegenüberstellungen von Prüfgasmessungen.

3.3 Gegenüberstellung der Ziel- und gemittelten Messwerte von allen Geräten

In **Tabelle 3** sind alle gemittelten Messwerte der drei Messtage mit den jeweiligen Zielwerten zusammengestellt. Die hier gezeigten Zielwerte weichen teilweise von den Zielkonzentrationen aus **Tabelle 1** ab.

Es wurden Unterschiede zwischen den eingestellten Ziel- und ermittelten Messkonzentrationen festgestellt. Es ist dabei nicht ersichtlich, ob diese Abweichungen den Reaktionen der Stoffe im ExpoLab mit Luftfeuchtigkeit und -sauerstoff geschuldet sind, oder ob die Abweichungen durch die Kalibrierung der Geräte und Sensoren mit den verwendeten Prüfgasen bedingt sind. Um diese Frage zu beantworten, müssten die NO_x-Atmosphären mit einer Referenzmethode überprüft werden, die unabhängig von NO_x-Prüfgasen arbeitet. Es konnte nicht sichergestellt werden, dass die zertifizierten Gehalte der verwendeten Prüfgase mit den realen Werten übereinstimmen. Somit blieb unklar, welche der ermittelten Messwerte der Realität entsprachen. Eine Referenzmethode ist zurzeit noch nicht verfügbar. Für den weiteren Vergleich der Geräte und Sensoren wurden behelfsmäßig die Mittelwerte der Chemolumineszenz-Geräte herangezogen.

Auffällig ist aber, dass ein signifikanter Anteil von eingeleitetem NO in der zweiten Verdünnungsstufe offensichtlich mit Luftsauerstoff vom Klimaanlagestrom reagierte – mit der Folge, dass die NO-Zielkonzentrationen nicht erreicht wurden und die gemessenen NO₂-Konzentrationen entsprechend höher als die NO₂-Zielkonzentrationen lagen, z.B. bei Tag 1, Stufe 2 und Tag 2, Stufe 3. Durch Nachuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass dieser Effekt umso stärker ausgeprägt war, je mehr NO dosiert wurde (nicht-linearer Effekt), was die Vorausberechenbarkeit der Zielkonzentrationen weiter erschwerte. Bei einer relativ geringen NO-Konzentration von 0,53 ppm trat die Oxidationsreaktion zu NO₂ in den Hintergrund (NO: Tag 2, Stufe 2). Wurde hingegen nur NO₂ ins ExpoLab eingeleitet, wurden die entsprechenden NO₂-Zielkonzentrationen auch näherungsweise erreicht, z.B. Tag 2, Stufe 1 und 4.

Die absoluten Standardabweichungen waren bei den hohen NO_x-Zielkonzentrationen am stärksten ausgeprägt (NO: Tag 1, Stufe 2; NO und NO₂: Tag 2, Stufe 3; NO: Tag 3, Stufe 1).

Tabelle 3. Ziel- und gemittelte Messwerte von allen Geräten. Die in Klammern angegebenen Werte repräsentieren die absoluten Standardabweichungen aus den gemittelten Messwerten.

Tag 1	Stufe 1:		Stufe 2:		Stufe 3:					
	Ziel	Messung	Ziel	Messung	Ziel	Messung				
NO in ppm	0,00	0,01 (+/- 0,03)	1,85	1,69 (+/- 0,34)	0,00	0,01 (+/- 0,02)				
NO ₂ in ppm	0,46	0,53 (+/- 0,08)	0,46	0,64 (+/- 0,09)	0,00	0,03 (+/- 0,04)				
Tag 2	Stufe 1:		Stufe 2:		Stufe 3:		Stufe 4:		Stufe 5:	
	Ziel	Messung	Ziel	Messung	Ziel	Messung	Ziel	Messung	Ziel	Messung
NO in ppm	0,00	0,01 (+/- 0,02)	0,53	0,46 (+/- 0,11)	4,24	3,93 (+/- 0,38)	0,00	0,01 (+/- 0,02)	0,00	0,00 (+/- 0,03)
NO ₂ in ppm	0,10	0,12 (+/- 0,04)	0,00	0,02 (+/- 0,04)	1,06	1,59 (+/- 0,22)	1,06	1,18 (+/- 0,16)	0,00	0,01 (+/- 0,03)
Tag 3	Stufe 1:		Stufe 2:							
	Ziel	Messung	Ziel	Messung						
NO in ppm	2,19	1,96 (+/- 0,28)	0,00	-0,02 (+/- 0,09)						
NO ₂ in ppm	1,10	1,34 (+/- 0,19)	0,00	0,02 (+/- 0,03)						

3.4 Berechnung und Darstellung der prozentualen Abweichung der Einzelwerte der elektrochemischen Sensoren zu den CLD-Mittelwerten

Zunächst wurden die Messdaten der CLD in den einzelnen Stufen gemittelt. In den **Bildern 3** und **4** wurden die Einzelwerte aller Geräte mit den CLD-Mittelwerten in Beziehung gesetzt, indem die prozentuale Abweichung der Einzelwerte zu den CLD-Mittelwerten in aufsteigender Reihenfolge aufgetragen wurde. Bei dieser Art der Darstellung wurde zugrunde gelegt, dass die Messdaten der CLD als etablierter Messstandard, verglichen mit den elektrochemischen Sensoren, die realen NO_x-Konzentrationen am besten abbilden. Es wurden nur NO_x-Konzentrationsstufen berücksichtigt, die jeweils höher als 0 ppm lagen.

3.5 Ergebnisse der NO-Auswertung

Die gemittelten NO-Konzentrationen wurden aus folgenden Tagen und Stufen herangezogen:

- 0,52 ppm: Tag 2, Stufe 2,
- 1,86 ppm: Tag 1, Stufe 2,
- 2,03 ppm: Tag 3, Stufe 1,
- 3,99 ppm: Tag 2, Stufe 3.

Aus Bild 3 ist ersichtlich, dass die Streuungen der CLD-Messdaten um den Mittelwert am geringsten ausgeprägt waren, ca. +/- 10 %. Die Abweichungen der Warngeräte erstreckten sich hingegen zwischen ca. -24 bis +35 %. Ein Warngerät wies eine fehlerhafte Kalibrierung auf, die zu erhöhten NO-Anzeigen führte.

Die Messwerte der Einzelsensoren lagen einheitlich oberhalb der CLD-Mittelwerte, was vermutlich auf eine fehlerhafte Kalibrierung zurückzuführen ist: Hier wurde für die Nullluft, d.h. 0 ppm NO, ein Offset von 0,1 ppm nachgewiesen. Gerade die geringste NO-Konzentration von 0,52 ppm wurde systematisch mit ca. +10 bis +25 % überschätzt.

Die rot markierten Messergebnisse stammten von Geräten, die nicht für den hier untersuchten Konzentrationsbereich geeignet waren, sondern für den früher geltenden höheren NO-Grenzwert von 25 ppm optimiert waren, aber vollständigheitshalber mit dargestellt wurden. Dabei ergaben sich Abweichungen von bis zu -75 % bei NO-Konzentrationen im Bereich von 2 ppm. Bei 3,99 ppm waren die Abweichungen dieser Geräte hingegen wieder unauffällig.

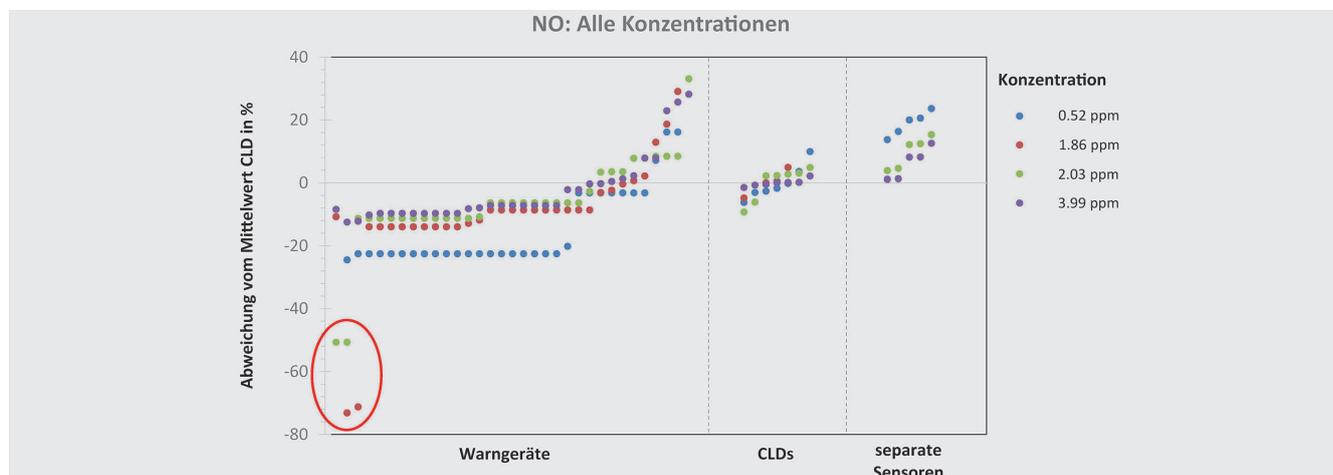


Bild 3. Darstellung der prozentualen Abweichung in aufsteigender Reihenfolge aller NO-Einzelmesswerte zu den CLD-Mittelwerten, sortiert nach Gerätegruppen. Rote Markierung: Messergebnisse von Geräten, die nicht für den untersuchten Konzentrationsbereich geeignet waren. *Quelle: Autoren*

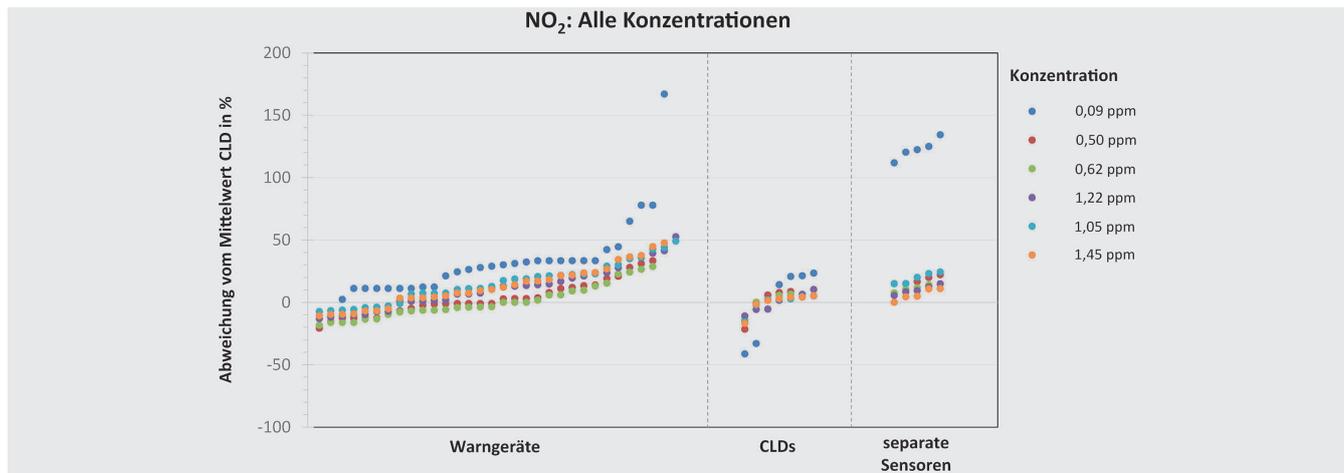


Bild 4. Darstellung der prozentualen Abweichung in aufsteigender Reihenfolge aller NO₂-Einzelmesswerte zu den CLD-Mittelwerten, sortiert nach Gerätegruppen. *Quelle: Autoren*

3.6 Ergebnisse der NO₂-Auswertung

Die gemittelten NO₂-Konzentrationen wurden aus folgenden Tagen und Stufen herangezogen:

- 0,09 ppm: Tag 2, Stufe 1,
- 0,50 ppm: Tag 1, Stufe 1,
- 0,62 ppm: Tag 1, Stufe 2,
- 1,05 ppm: Tag 2, Stufe 4,
- 1,22 ppm: Tag 3, Stufe 1,
- 1,45 ppm: Tag 2, Stufe 3.

Die Streuungen der NO₂-Messwerte ab 0,50 ppm und höher, die von den CLDs und den separaten Sensoren stammten, lagen in einem ähnlich großen Bereich (ca. +/-15%).

Die Abweichungen der Messwerte der Warngeräte betragen bei den Konzentrationen ab 0,50 ppm und höher ca. -20 bis +50%. Bei der geringsten NO₂-Konzentration von 0,09 ppm konnten Abweichungen bis +170% festgestellt werden.

Die Messwerte der Einzelsensoren lagen wiederum einheitlich oberhalb der CLD-Mittelwerte, was vermutlich auf eine fehlerhafte Kalibrierung (Abweichung am Nullpunkt: +0,1 ppm) zurückzuführen ist. Die Messwerte der separaten Sensoren bei der geringsten NO₂-Konzentration von 0,09 ppm wichen systematisch um ca. +120 bis +140% ab. Die Streuung der CLD-Messwerte bei der geringsten NO₂-Konzentration war – verglichen mit den Streuungen der höheren Konzentrationen – mit ca. +/-35% erwartungsgemäß am stärksten ausgeprägt.

Die in diesem Projekt durchgeführten NO_x-Vergleichsmessungen repräsentieren eine Momentaufnahme verschiedener Geräte unter idealen Laborbedingungen. Die gewonnenen Daten reichen allerdings nicht aus, um nach DIN EN 45544-1 [8] eine Berechnung in Hinblick auf die erweiterte Messunsicherheit und dadurch erste objektivierbare Aussagen zur Eignung der elektrochemischen Sensoren als NO_x-Messverfahren durchführen zu können. Zur Berechnung werden unter anderem Referenzwerte benötigt, die sich aus Messwerten mit der dazugehörigen Streuung von CLD-Messwerten ergeben, die mit einer bestimmten Prüfgaskonzentration ermittelt werden müssen. Der Umgang mit den verwendeten Detektoren – die Kalibrierung, Justierung oder Nachmessung – sollte in diesem Projekt identisch mit dem Umgang entweder in der Messroutine im Labor oder bei Feldmessungen sein, so dass viele verschiedene Prüfgase zum Einsatz kamen. Untersuchungen

zur erweiterten Messunsicherheit müssten daher in einem weiteren Projekt durchgeführt werden.

3.7 Beispielhafte Berechnung und Darstellung der linearen Abhängigkeit ausgewählter Geräte aus allen drei Gerätegruppen

Zur weiteren Beurteilung der NO_x-Messungen wurden exemplarisch die einzelnen gemessenen NO_x-Konzentrationen miteinander verknüpft, um die lineare Abhängigkeit der Sensoren zu untersuchen. In **Bild 5** wurden jeweils die gemessenen Messwerte gegen die CLD-Mittelwerte aufgetragen und mit den Ergebnissen der linearen Regression kombiniert.

Die Ergebnisse der linearen Regression zeigen, dass das CLD-Gerät für die untersuchten NO- und NO₂-Konzentrationen die besten Linearitäten ergaben (R²-Werte von NO: 0,9996 und NO₂: 0,9998). Das Warngerät lieferte nur geringfügig schlechtere Linearitäten (R²-Werte von NO: 0,999 und NO₂: 0,994). Größere Abweichungen der Linearitäten zeigte ein separater Sensor (R²-Werte von NO: 0,9963 und NO₂: 0,9701).

3.8 Verhalten der Geräte bei einer NO_x-freien Atmosphäre und unterschiedlichen Temperaturen

Grundsätzlich muss beachtet werden, wie ein Warngerät mit vermeintlich negativen Messwerten umgeht. Die Geräte können derart konfiguriert werden, dass negative Messwerte ignoriert und als 0 ppm angegeben werden, was vor allem außerhalb Deutschlands breite Anwendung findet. Diese Funktion war bei allen verwendeten Geräten in diesem Projekt deaktiviert.

Insgesamt gab es in diesem Projekt sechs Zeiten, an denen NO_x-Konzentrationen von 0 ppm vorgegeben waren. Die Auswertung ergab, dass an den Tagen 1 und 2 bis mittags alle Geräte und Sensoren konstante Werte lieferten (Warngeräte: 0 ppm; Sensoren bedingt durch ihren Offset: ca. 0,1 ppm). Aufgrund eines technischen Fehlverhaltens zeigte ein Warngerät am zweiten Tag ab nachmittags einen Abfall, ein weiteres Warngerät lieferte am dritten Tag bei der im ExpoLab höchsten eingestellten Temperatur von 33,2°C negative Messwerte von bis zu -0,52 ppm NO. In diesem Zusammenhang sei betont, dass das sich bei höherer Temperatur und niedriger Luftfeuchte falsch verhaltende Gerät im Vorfeld nicht von den anderen unterschieden werden konnte.

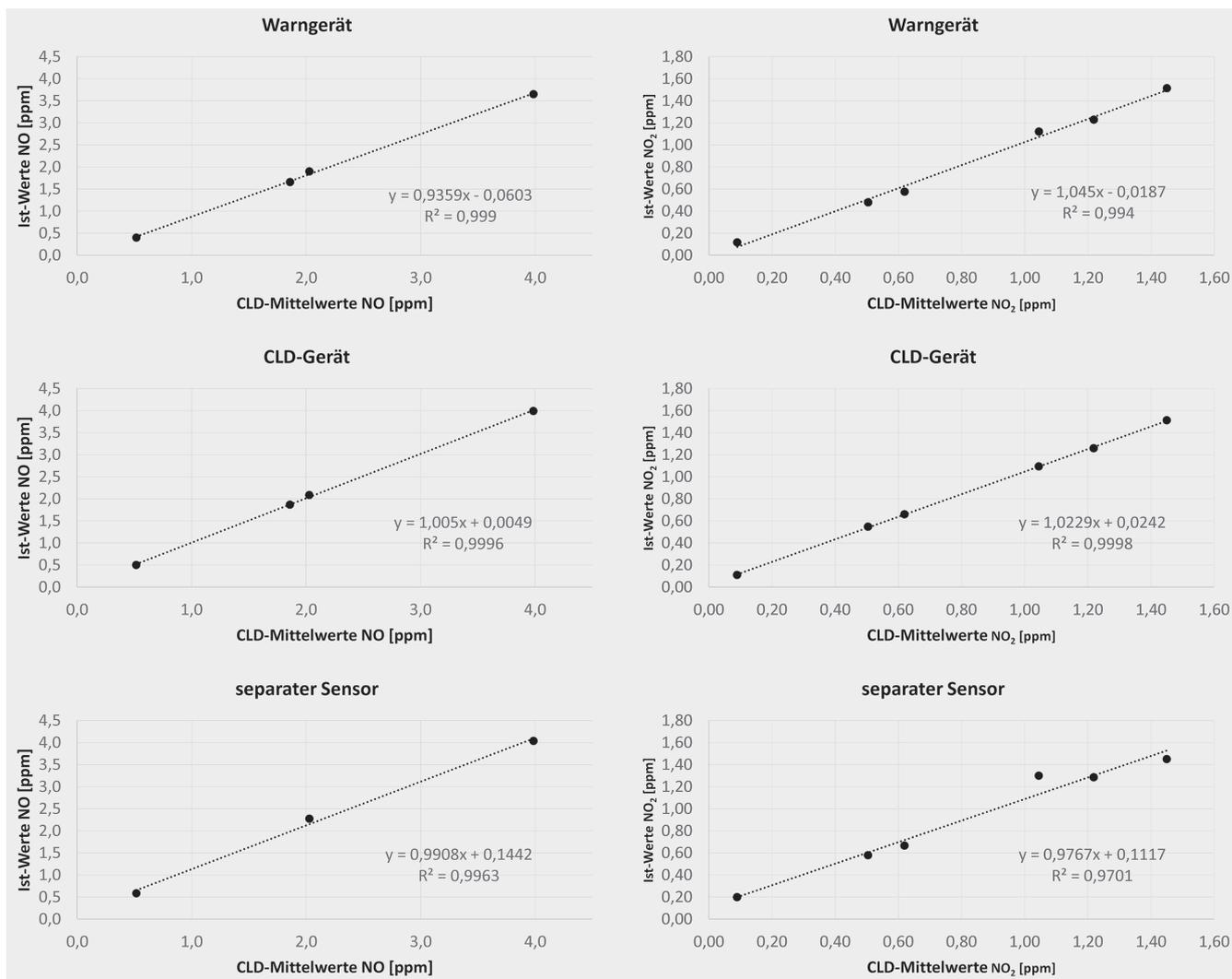


Bild 5. Ergebnisse der linearen Regressionen der drei Gerätegruppen (jeweils ein Warngerät, ein CLD-Gerät und ein separater Sensor). *Quelle: Autoren*

Alle separaten Einzelsensoren, deren Messergebnisse weder temperatur- noch feuchtekorrigiert wurden, zeigten am Tag 3 systematisch negative Messwerte an. Hier wird deutlich, dass solche Sensoren nur verwendet werden können, wenn unter den Bedingungen vor Ort genau kalibriert wird, da Falschaussagen sonst unausweichlich sind. Bei fünf Geräten mit elektrochemischen Sensoren wurden wegen der zu erwartenden Streuung auch falsch positive Werte ermittelt. Der höchste Wert betrug allerdings nur 0,06 ppm. Aussagen zu Temperatur- und Feuchtigkeitseinflüssen bei anderen NO_x-Konzentrationen können aufgrund der begrenzten Datenlage nicht getroffen werden.

3.9 Gegenüberstellungen von Prüfgasmessungen

Zur Überprüfung der vorhandenen Prüfgase wurden zwei verschiedene Methoden angewendet.

Überprüfung 1 (Massenspektrometrie): Zunächst wurden die NO- und NO₂-Messmethoden des Massenspektrometers (MS) jeweils getrennt mit dem Prüfgas 6 kalibriert. Anschließend wurden alle sechs zur Verfügung stehenden Prüfgase gegengemessen. Die Messergebnisse sind in **Tabelle 4** dargestellt. Während die Soll- und Messabweichungen beim Prüfgas 4 und 6 gering waren,

Tabelle 4. Überprüfung verschiedener Prüfgase mittels Massenspektrometrie.

Prüfgas-Nr.	NO		Grundgas	NO ₂	
	Soll in ppm	Messung in ppm		Soll in ppm	Messung in ppm
1			Syn. Luft	10,1	7,6
2			Syn. Luft	20,0	16,2
3			Syn. Luft	5,0	4,4
4	11,0	10,7	Stickstoff		
5	44,6	41,8	Stickstoff		
6	19,7	19,5	Stickstoff	4,8	4,7

wurden bei den Gasen 1 bis 3 teilweise erhebliche Abweichungen in Form von Minderbefunden festgestellt.

Überprüfung 2 (CLD): In **Tabelle 5** sind die Messergebnisse der Überprüfung von zwei Prüfgasen mittels drei verschiedenen CLD-Analysatoren dargestellt. Die CLD-Geräte wurden zuvor mit den Prüfgasen der jeweiligen Teilnehmer kalibriert. Beim NO lagen die Abweichungen in einem relativ engen Bereich. Beim 10,1 ppm NO₂-Prüfgas 1 wurde einheitlich zu wenig gefunden, beim 4,8 ppm NO₂-Prüfgas 6 einheitlich zu viel.

Tabelle 5. Überprüfung der Prüfgase 1 und 6 mit drei verschiedenen CLD-Geräten A, B und C.

Prüfgas-Nr.	NO				NO ₂			
	Soll in ppm	Messung A in ppm	Messung B in ppm	Messung C in ppm	Soll in ppm	Messung A in ppm	Messung B in ppm	Messung C in ppm
1					10,1	8,1	8,9	8,7
6	19,7	18,4	19,3	19,6	4,8	5,6	6,0	5,6

Die Überprüfungen der Prüfgase konnten im Rahmen dieses Projekts nur stichprobenartig vorgenommen werden, zeigen aber, dass weiterer Forschungsbedarf besteht. Generell wurde die Frage aufgeworfen, ob die Verwendung hoher NO_x-Sollkonzentrationen im Vergleich zu den relativ geringen NO_x-Konzentrationen im Bereich der derzeit gültigen AGW sinnvoll erscheint. Zwar sind die in diesem Projekt eingesetzten Prüfgase mit hohen Konzentrationen (NO: 19,7 ppm, NO₂: 20,0 ppm) für die Funktionsüberprüfung der Geräte geeignet, nicht aber ohne weiteren technischen Aufwand, wie ein Prüfgasverdünnungssystem für die Kalibrierung. Andererseits besteht hier das Problem, dass geringe Prüfgaskonzentrationen in Druckgaszylindern im AGW-Bereich noch schwieriger herzustellen und zu handhaben sind. Weitere Fragen sind zum Teil noch nicht hinreichend beantwortet: Sind Mischungen, bestehend aus NO und NO₂ in einem Zylinder (Prüfgas 6) über die Zeit stabil, insbesondere wenn beim Gebrauch des Prüfgases der Flaschendruck nachlässt und eine Änderung des chemischen Gleichgewichts zu erwarten ist? Spielt das Grundgas (Stickstoff vs. synthetische Luft) beim Messprinzip eine Rolle? Wie kann der zertifizierte Gehalt eines Prüfgases mit einer prüfgasunabhängigen Methode kontrolliert werden?

4 Fazit

Die im IPA-ExpoLab installierte NO_x-Dosiertechnik war grundsätzlich dazu geeignet, NO_x-Vergleichsmessungen durchzuführen. Die festgestellten Abweichungen zwischen den eingestellten Zielkonzentrationen und den ermittelten Messwerten war voraussichtlich vor allem der Chemie der Stoffe – Reaktion mit Luftsauerstoff, Luftfeuchtigkeit oder metastabile Verbindungen – geschuldet, die originär nichts mit dem ExpoLab und ihrer Dosiertechnik zu tun haben.

Die in diesem Projekt untersuchten Geräte, die mit elektrochemischen Sensoren ausgestattet waren, zeigten teilweise starke Messwertabweichungen und -streuungen bei NO_x-grenzwertrelevanten Konzentrationen sowohl untereinander als auch im Vergleich mit den CLD-Geräten als etablierter Messstandard. Erwartungsgemäß konnten die größten Streuungen bei den Warngeräten mit elektrochemischen Sensoren bei der geringsten NO₂-Konzentration im Bereich von 0,1 ppm nachgewiesen werden. Die durchgeführten NO_x-Vergleichsmessungen lassen den Schluss zu, dass Messergebnisse als Basis orientierender Konzentrationsbestimmungen bei AGW-relevanten Konzentrationen erzeugt werden können. Die beobachteten Messwertschwankungen waren nicht nur auf geräteinterne Unterschiede zurückzuführen, sondern auch auf Diskrepanzen zwischen Soll- und Istwerten der verwendeten Prüfgase.

Insgesamt ergeben sich folgende Empfehlungen: Die Prüfgasproblematik sollte näher charakterisiert werden. Zudem sollten darauf aufbauend Untersuchungen durchgeführt werden, um eine Prüfung von Geräten mit elektrochemischen Sensoren nach den Vorgaben der DIN EN 45544-1 [8] und den für direktanzeigende Messgeräte ergänzenden Parametern zu ermöglichen.

DANKSAGUNG

Wir danken den Versuchsteilnehmern von den Berufsgenossenschaften der Bauwirtschaft (BG BAU), Energie, Textil, Elektro und Medienerzeugnisse (BG ETEM), Holz und Metall (BG HM), Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI), vom Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA) und von der K + S AG.

Literatur

- [1] Glushko, A.; Brock, T. H.; Hebisch, R.; Hartwig, A.: The MAK Collection for Occupational Health and Safety, Vol. 4 (2019) No. 2. Method for the determination of carbon monoxide in workplace air using a non-dispersive infrared gas measurement device (NDIR). Air Monitoring Methods A. DOI: 10.1002/3527600418.am63008e2019a.
- [2] Sucker, K.; Hoffmeyer, F.; Monsé, C.; Jettkant, B.; Berresheim, H.; Rosenkranz, N. et al.: Ethyl acrylate: influence of sex or atopy on perceptual ratings and eye blink frequency. Arch. Toxicol. 93 (2019), S. 2913-2926.
- [3] Monsé, C.; Hagemeyer, O.; Raulf, M.; Jettkant, B.; van Kampen, V.; Kendzia, B. et al.: Concentration-dependent systemic response after inhalation of nano-sized zinc oxide particles in human volunteers. Part. Fibre. Toxicol. 15 (2018), S. 8.
- [4] Monsé, C.; Raulf, M.; Hagemeyer, O.; van Kampen, V.; Kendzia, B.; Gering, V. et al.: Airway inflammation after inhalation of nano-sized zinc oxide particles in human volunteers. BMC Pulm. Med. 19 (2019), S. 266.
- [5] Monsé, C.; Sucker, K.; van Thriel, C.; Broding, H. C.; Jettkant, B.; Berresheim, H. et al.: Considerations for the design and technical setup of a human whole-body exposure chamber. Inhal. Toxicol. 24 (2012), S. 99-108.
- [6] Monsé, C.; Bünger, J.; Brüning, T.; Merget, R.: Generation and characterization of airborne ethyl 2-cyanoacrylate atmospheres in a human whole-body exposure unit. Anal. Methods (2014), S. 3124-3132.
- [7] Technische Regel für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). BAuBl. (2006) Nr. 1, S. 41-55, zul. geänd. GMBI. (2020) Nr. 12-13, S. 276.
- [8] DIN EN 45544-1: Arbeitsplatzatmosphäre – Elektrische Geräte für die direkte Detektion und direkte Konzentrationsmessung toxischer Gase und Dämpfe – Teil 1: Allgemeine Anforderungen und Prüfverfahren (10/2015). Berlin: Beuth 2015.

Dr. rer. nat. Christian Monsé,
Dr. rer. nat. Birger Jettkant,
Prof. Dr. Jürgen Bünger,
Prof. Dr. Thomas Brüning,
Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IPA), Bochum.

Dipl.-Ing. Katja Vossen,
B. Sc. Anastasia Martiny,
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), St. Augustin.

Dr. rer. nat. Michael Kirchner,
Institut für Gefahrstoffforschung der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (IGF), Bochum.

Dr. rer. nat. Constantin-George Dragan,
Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Dortmund

Dr. rer. nat. Christoph Emmel,
Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft (BG BAU), München.