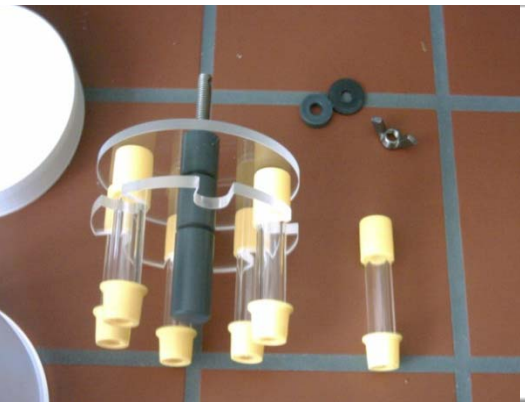
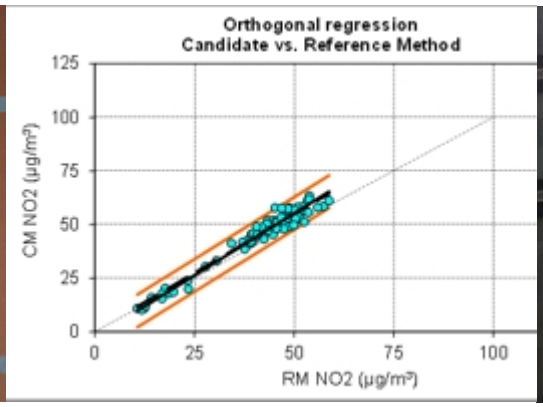
Staatliches Gewerbeaufsichtsamt
Hildesheim





Luftqualitätsüberwachung in Niedersachsen

Methodenvergleich zwischen NO_2-Passivsammler und NO_2-Referenzmessverfahren im Jahr 2010

Zentrale Unterstützungsstelle Luftreinhaltung, Lärm und Gefahrstoffe - ZUS LLG

Niedersachsen

Festlegung der Funktion zur Korrektur der PALMES-Passivsammler zur Stickstoffdioxid-Bestimmung für das Jahr 2010

Kontext:

In der ZUS LLG werden seit etwa zwei Jahren NO_2-Passivsammler (PALMES) zusätzlich zur aktiven Bestimmung mittels Chemilumineszenz-Messgeräte zur Ermittlung der jährlichen Mittleren NO_2-Konzentration an verkehrsnahen Standorten eingesetzt. Dabei werden die Sammler jeweils für etwa 14 Tage exponiert (Halbmonatsproben). Bis Ende 2010 konnten an den Verkehrsmessstationen in Hannover und Oldenburg insgesamt 54 Messdatenpaare zum Vergleich mit dem Chemilumineszenz-Referenzmessverfahren ausgewertet werden. Ziel dieser Vergleichsmessungen war festzustellen, in wieweit die Messverfahren zu gleichwertigen Ergebnissen führen. Sollten Unterschiede auftreten, wäre zu prüfen, ob und in welchem Umfang einen nachträgliche Kalibrierung durchgeführt werden kann.

Zu Beginn des in der ZUS LLG neu etablierten Passivsammler-Messverfahrens wurden je Probenahmestelle vier Messröhrchen und zwei Blindwertröhrchen in Wetterschutzgehäusen ausgehängt. Der hohe Aufwand sollte u. a. über die Vergleichbarkeit mehrerer unabhängiger Diffusionsprobenahmen an einem Messort Aufschluss geben. Im Laufe der Messungen stellt sich heraus, dass die Einzelergebnisse eines Messortes gut übereinstimmen und dass Doppelbestimmungen je Messstelle ausreichend sind.

Zur Einordnung der NO_2-Passivsammler-Messungen wurden die orts- und zeitgleichen Messergebnisse an den LÜN-Stationen in Anlehnung an die Luftqualitätsrichtlinie 2008/50/EG hinsichtlich der Datenqualitätsziele Datenverfügbarkeit und Messunsicherheit bewertet.

Datenverfügbarkeit:

Im Zeitraum von April 2009 bis einschließlich Dezember 2010 wurde eine Datenverfügbarkeit von 92 % erreicht. Bei den in 3,5 m über Grund angebrachten Probenhalterungen gab es messtechnisch keine Ausfälle. Im Rahmen der statistischen Auswertung (Ausreißertest) traten Auffälligkeiten auf, deren Ursachen in der Präparation, dem Transport und möglichen Kontaminationen bzw. Undichtigkeiten vermutet werden. Solche auffälligen Einzelwerte wurden bei der vorliegenden Auswertung nicht weiter berücksichtigt.

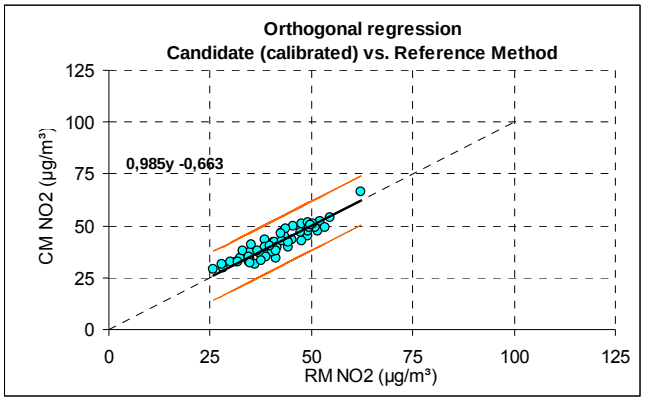
Messunsicherheit / Korrekturfunktion:

Die erweiterte Messunsicherheit der NO_2-Passivsammler-Messungen beträgt für die unkorrigierten Werte der Halbmonatsproben, bezogen auf 40 µg/m³, 16,8 % in Bezug auf die Chemilumineszenz als Referenzmessverfahren (s.u.).

Als Standardmessunsicherheit des Referenzmessverfahrens wurde bei den Berechnungen 0 µg/m^3 für die between-sampler-uncertainty angesetzt. Da eine between-sampler-uncertainty der Referenzgeräte größer 0 µg/m^3 zugunsten der Messunsicherheit der Kandidatenmethode in die Berechnung eingehen würde, stellt die hier vorgenommene Abschätzung für die erweiterte Messunnsicherheit eine worst-case-Abschätzung dar.

Die mittels orthogonale Regression ermittelte Korrekturfunktion beträgt: **$x = 0{,}985y-0{,}663$**

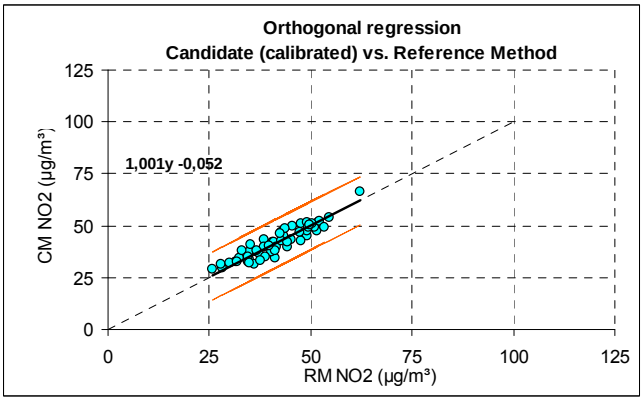
RAW DATA		
Regression	0,985y + -0,663	
Regression (i=0)	0,97y	
N	54	n
Outliers	0	n
Outliers	0%	%
Mean CM	42,9	µg/m³
Mean RM	41,6	µg/m³
Number of RM > 0.5LV	54	n
Number of RM > LV	31	n
REGRESSION RESULTS (RAW)		
Slope b	1,015	
Uncertainty of b	0,054	
Intercept a	0,673	
Uncertainty of a	2,287	
r^2	0,852	
Slope b forced trough origin	1,031	significant
Uncertainty of b (forced)	0,0100	
EQUIVALENCE TEST (RAW)		
Uncertainty of calibration	3,15	µg/m³
Uncertainty of calibration (forced)	0,40	µg/m³
Random term	3,11	µg/m³
Additional uncertainty (optional)	0,00	µg/m³
Bias at LV	1,28	µg/m³
Combined uncertainty	3,37	µg/m³
Expanded relative uncertainty	16,8%	***pass***
Ref sampler uncertainty	0,00	µg/m³
Limit value	40	µg/m³



Unkorrigierte Werte

Nach Anwendung der Korrekturfunktion x = 0,985y – 0,663 reduziert sich die erweiterte Messunsicherheit der NO_2-Passivsammler-Messungen für Werte der Halbmonatsproben, bezogen auf 40 µg/m³, nochmals geringfügig auf 14,5 % in Bezug auf die Chemilumineszenz als Referenzmessverfahren (s.u.).

RAW DATA		
Regression	1,001y + -0,052	
Regression (i=0)	1y	
N	54	n
Outliers	0	n
Outliers	0%	%
Mean CM	41,6	µg/m³
Mean RM	41,6	µg/m³
Number of RM > 0.5LV	54	n
Number of RM > LV	31	n
REGRESSION RESULTS (RAW)		
Slope b	0,999	
Uncertainty of b	0,053	
Intercept a	0,052	
Uncertainty of a	2,252	
r^2	0,852	
Slope b forced trough origin	1,000	significant
Uncertainty of b (forced)	0,0098	
EQUIVALENCE TEST (RAW)		
Uncertainty of calibration	3,10	µg/m³
Uncertainty of calibration (forced)	0,39	µg/m³
Random term	2,90	µg/m³
Additional uncertainty (optional)	0,00	µg/m³
Bias at LV	0,00	µg/m³
Combined uncertainty	2,90	µg/m³
Expanded relative uncertainty	14,5%	***pass***
Ref sampler uncertainty	1,00	µg/m³
Limit value	40	µg/m³



korrigierte Werte:
x = 0,985y – 0,663

Damit halten bereits die Halbmonatswerte das Datenqualitätsziel von 25 % für die erweiterte Messunsicherheit von orientierenden Messungen bezogen auf den Wert 40 µg/m³ ein. **Da sich die erweiterte Messunsicherheit noch weiter verringert, wenn aus den 24 Halbmonatswerten ein entsprechender Jahresmittelwert gebildet wird, wird das Datenqualitätsziel von 25 % für orientierende Messungen und sogar das Datenqualitätsziel von 15 % für ortsfeste Messungen von dem Passivsammler- Messverfahren bezogen auf den Jahresmittelwert eingehalten.**

(Anmerkung: Auf die explizite Berechnung der Messunsicherheit für den Jahresmittelwert wird an dieser Stelle noch verzichtet, da lediglich für den Standort OLVS für ein Kalenderjahr Vergleichmessungen vorliegen)

RM (x,1)	RM (x,2)	CM (y)	Date			Meta information		
	(required)		(optional)			(optional)		
RM(1)	RM(2)	CM	Date-Start	Study	Site	Type	Orientation	Something
- - -		29,7	07.04.2009		OLVS	Verkehr		
- - -		35,8	20.04.2009		OLVS	Verkehr		
36,8		38,3	04.05.2009		OLVS	Verkehr		
28,1		30,9	19.05.2009		OLVS	Verkehr		
28,0		32,5	02.06.2009		OLVS	Verkehr		
25,8		30,0	17.06.2009		OLVS	Verkehr		
31,6		33,5	02.07.2009		OLVS	Verkehr		
35,0		34,9	20.07.2009		OLVS	Verkehr		
32,6		35,3	03.08.2009		OLVS	Verkehr		
40,6		43,4	19.08.2009		OLVS	Verkehr		
30,0		33,4	02.09.2009		OLVS	Verkehr		
38,5		44,5	17.09.2009		OLVS	Verkehr		
34,5		34,0	01.10.2009		OLVS	Verkehr		
35,0		38,7	16.10.2009		OLVS	Verkehr		
40,9		43,2	03.11.2009		OLVS	Verkehr		
41,7		40,9	18.11.2009		OLVS	Verkehr		
49,1		46,6	03.12.2009		OLVS	Verkehr		
41,3		35,5	21.12.2009		OLVS	Verkehr		
47,7		44,2	04.01.2010		OLVS	Verkehr		
45,3		44,6	19.01.2010		OLVS	Verkehr		
42,7		48,1	01.02.2010		OLVS	Verkehr		
49,1		48,9	16.02.2010		OLVS	Verkehr		
47,7		52,3	01.03.2010		OLVS	Verkehr		
49,0		52,9	17.03.2010		OLVS	Verkehr		
38,6		40,9	31.03.2010		OLVS	Verkehr		
43,5		46,3	16.04.2010		OLVS	Verkehr		
35,1		42,3	04.05.2010		OLVS	Verkehr		
31,8		33,8	19.05.2010		OLVS	Verkehr		
33,1		38,9	01.06.2010		OLVS	Verkehr		
34,5		36,4	17.06.2010		OLVS	Verkehr		
40,4		38,7	01.07.2010		OLVS	Verkehr		
37,3		37,8	16.07.2010		OLVS	Verkehr		
38,8		36,4	03.08.2010		OLVS	Verkehr		
36,2		32,3	18.08.2010		OLVS	Verkehr		
34,9		33,3	01.09.2010		OLVS	Verkehr		
41,1			16.09.2010		OLVS	Verkehr		
37,7		34,2	30.09.2010		OLVS	Verkehr		
41,4		39,3	15.10.2010		OLVS	Verkehr		
36,7		39,0	02.11.2010		OLVS	Verkehr		
39,7		41,4	17.11.2010		OLVS	Verkehr		
51,5		48,9	02.12.2010		OLVS	Verkehr		
44,2		40,8	21.12.2010		OLVS	Verkehr		
62,1		67,9	14.04.2010		HRVS	Verkehr		
54,5		55,5	04.05.2010		HRVS	Verkehr		
51,8		52,8	19.05.2010		HRVS	Verkehr		
51,1		50,6	02.06.2010		HRVS	Verkehr		
56,4			17.06.2010		HRVS	Verkehr		
			01.07.2010		HRVS	Verkehr		
52,3		53,8	16.07.2010		HRVS	Verkehr		
50,5		52,4	02.08.2010		HRVS	Verkehr		
42,9		44,2	18.08.2010		HRVS	Verkehr		
44,3		43,3	01.09.2010		HRVS	Verkehr		
45,5		51,3	15.09.2010		HRVS	Verkehr		
49,6		50,6	30.09.2010		HRVS	Verkehr		
43,8		50,3	14.10.2010		HRVS	Verkehr		
47,3		48,1	01.11.2010		HRVS	Verkehr		
53,5		50,7	16.11.2010		HRVS	Verkehr		
49,7		51,6	09.12.2010		HRVS	Verkehr		
42,4		47,5	20.12.2010		HRVS	Verkehr		