

Luftqualitätsüberwachung in Niedersachsen

Methodenvergleich zwischen NO₂- Passivsammler und NO₂-Referenzmessverfahren im Jahr 2011

Zentrale Unterstützungsstelle Luftreinhaltung,
Lärm und Gefahrstoffe - ZUS LLG



Festlegung der Kalibrierfunktion der PALMES-Passivsammler zur Stickstoffdioxid-Bestimmung für das Jahr 2011

Kontext:

In der ZUS LLG werden seit etwa drei Jahren NO₂-Passivsammler (PALMES) zusätzlich zur aktiven Bestimmung mittels Chemilumineszenz-Messgeräte zur Ermittlung der jährlichen mittleren NO₂-Konzentration eingesetzt. Dabei werden die Sammler in der Regel jeweils für etwa 14 Tage exponiert. Bis Ende 2011 konnten an den Verkehrsmessstationen in Hannover und Osnabrück sowie an der vorstädtischen Hintergrundstation Emden insgesamt 53 Messdatenpaare zum Vergleich mit dem Chemilumineszenz-Referenzmessverfahren ausgewertet werden (Halbmonatsproben in Hannover und Osnabrück, Monatsproben in Emden). Ziel dieser Vergleichsmessungen war festzustellen, in wieweit die Messverfahren zu gleichwertigen Ergebnissen führen. Sollten Unterschiede auftreten, wäre zu prüfen, ob und in welchem Umfang eine nachträgliche Kalibrierung der Passivsammler durchgeführt werden kann.

Zur Einordnung der NO₂-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 Januar 2011 bis einschließlich Dezember 2011 ist für die Vergleichsstandorte lediglich ein Ausfall einer Messperiode in Hannover festzustellen. Damit liegt die Datenverfügbarkeit bei nahezu 100%. 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 (n=3).

Messunsicherheit / Kalibrierfunktion:

Mit NO₂-Passivsammler-Messungen wird auf Basis der Rohdaten gegenüber der Chemilumineszenz als Referenzmessverfahren eine erw. Messunsicherheit von etwa 21 % in Bezug auf den Grenzwert (40 µg/m³) erreicht (s.u. Pkt. A).

Als Standardmessunsicherheit des Referenzmessverfahrens wurde bei den Berechnungen 0 µg/m³ für die between-sampler-uncertainty angesetzt. Da eine between-sampler-uncertainty der Referenzgeräte größer 0 µg/m³ zugunsten der Messunsicherheit der Kandidatenmethode in die Berechnung eingehen würde, stellt die hier vorgenommene Abschätzung für die erweiterte Messunsicherheit eine worst-case-Abschätzung dar.

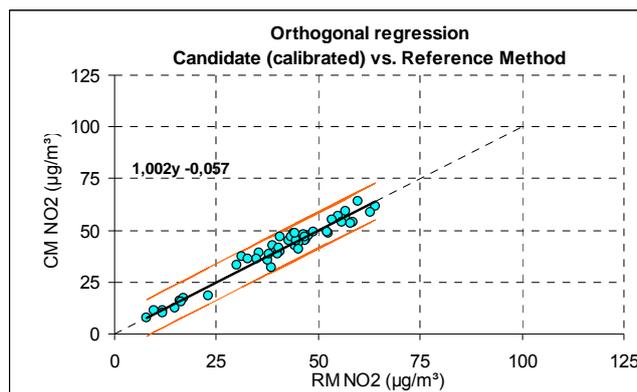
Die mittels orthogonale Regression ermittelte Korrekturfunktion beträgt: **$x = 0,930y - 0,006$**

Nach Anwendung der Kalibrierfunktion $x = 0,930y - 0,006$ reduziert sich die erweiterte Messunsicherheit der NO₂-Passivsammler-Messungen für Werte der Halbmonats-/ Monatsproben, bezogen auf 40 µg/m³ etwa 14 % in Bezug auf das Referenzmessverfahren (s.u., Pkt B.). Für die kalibrierten Daten nähert sich die Regressionsgerade in etwa der Gleichung $y=x$ an, was die gute Übereinstimmung der kalibrierten Passivsammlerwerte mit den Werten des Referenzmessverfahrens (Chemilumineszenz) demonstriert.

Rohdaten		
Regression	0,93y + -0,006	
Regression (I=0)	0,93y	
N	53	n
Outliers	0	n
Outliers	0%	%
Mean CM	43,8	µg/m ³
Mean RM	40,8	µg/m ³
Number of RM > 0.5LV	45	n
Number of RM > LV	33	n
REGRESSION RESULTS (RAW)		
Slope b	1,075	significant
Uncertainty of b	0,029	
Intercept a	0,006	
Uncertainty of a	1,262	
r ²	0,962	
Slope b forced trough origin	1,075	significant
Uncertainty of b (forced)	0,0096	
EQUIVALENCE TEST (RAW)		
Uncertainty of calibration	1,72	µg/m ³
Uncertainty of calibration (forced)	0,38	µg/m ³
Random term	3,06	µg/m ³
Additional uncertainty (optional)	0,00	µg/m ³
Bias at LV	3,00	µg/m ³
Combined uncertainty	4,28	µg/m ³
Expanded relative uncertainty	21,4%	fail
Ref sampler uncertainty	0,00	µg/m ³
Limit value	40	µg/m ³

A) Rohdaten

Kalibrierte Daten		
Regression	1,002y + -0,057	
Regression (I=0)	1,001y	
N	53	n
Outliers	0	n
Outliers	0%	%
Mean CM	40,7	µg/m ³
Mean RM	40,8	µg/m ³
Number of RM > 0.5LV	45	n
Number of RM > LV	33	n
REGRESSION RESULTS (RAW)		
Slope b	0,998	
Uncertainty of b	0,027	
Intercept a	0,057	
Uncertainty of a	1,173	
r ²	0,962	
Slope b forced trough origin	0,999	significant
Uncertainty of b (forced)	0,0089	
EQUIVALENCE TEST (RAW)		
Uncertainty of calibration	1,60	µg/m ³
Uncertainty of calibration (forced)	0,36	µg/m ³
Random term	2,84	µg/m ³
Additional uncertainty (optional)	0,00	µg/m ³
Bias at LV	-0,02	µg/m ³
Combined uncertainty	2,84	µg/m ³
Expanded relative uncertainty	14,2%	pass
Ref sampler uncertainty	0,00	µg/m ³
Limit value	40	µg/m ³



B) Kalibrierte Daten:
(x = 0,930y - 0,006)

Damit halten bereits die Halbmonats-/ Monatswerte das Datenqualitätsziel für die erweiterte Messunsicherheit von 15 % für ortsfeste Messungen ein. **Werden Halbmonats- bzw. Monatsergebnisse zu einem Jahresmittelwert zusammengefasst, wird der zufällige Beitrag zur Messunsicherheit des Jahresmittelwertes stark reduziert. Aus diesem Grund wird das Qualitätsziel der erweiterten Messunsicherheit von 15 % für ortsfeste Messungen mit Passivsammlern in Bezug auf den Jahresmittelwert sicher eingehalten.**

(Anmerkung: Aufgrund der noch nicht ausreichenden Datenmenge wird auf die explizite Berechnung der Messunsicherheit für den Jahresmittelwert an dieser Stelle noch verzichtet).

RM (x,1)	RM (x,2) (required)	CM (y)	Date (optional)	Meta information (optional)				
RM(1)	RM(2)	CM	Date-Start	Study	Site	Type	Orientation	Something
44,1		52,1	05.01.2011		OKVT	Verkehr		
42,1			18.01.2011		OKVT	Verkehr		
44,5		48,0	03.02.2011		OKVT	Verkehr		
38,7		45,5	16.02.2011		OKVT	Verkehr		
51,1			04.03.2011		OKVT	Verkehr		
64,0		66,2	16.03.2011		OKVT	Verkehr		
56,2		60,0	01.04.2011		OKVT	Verkehr		
40,7		42,8	18.04.2011		OKVT	Verkehr		
56,6		60,2	03.05.2011		OKVT	Verkehr		
58,6		58,1	17.05.2011		OKVT	Verkehr		
47,0		49,2	01.06.2011		OKVT	Verkehr		
47,7		50,8	16.06.2011		OKVT	Verkehr		
45,2		49,1	01.07.2011		OKVT	Verkehr		
39,6		42,4	18.07.2011		OKVT	Verkehr		
46,3		51,8	02.08.2011		OKVT	Verkehr		
52,4		52,0	17.08.2011		OKVT	Verkehr		
44,4		46,1	02.09.2011		OKVT	Verkehr		
62,9		62,8	19.09.2011		OKVT	Verkehr		
48,8		52,8	05.10.2011		OKVT	Verkehr		
57,8		57,6	19.10.2011		OKVT	Verkehr		
38,5		34,7	03.11.2011		OKVT	Verkehr		
54,8		60,8	17.11.2011		OKVT	Verkehr		
40,6		45,0	02.12.2011		OKVT	Verkehr		
37,6		38,5	19.12.2011		OKVT	Verkehr		
58,5			05.04.2011		BGVT	Verkehr		
63,7			13.04.2011		BGVT	Verkehr		
41,3		42,2	19.04.2011		BGVT	Verkehr		
53,4			04.05.2011		BGVT	Verkehr		
54,0		54,5	16.05.2011		BGVT	Verkehr		
43,7		47,7	27.05.2011		BGVT	Verkehr		
45,8		47,3	15.06.2011		BGVT	Verkehr		
47,0		47,9	29.06.2011		BGVT	Verkehr		
44,7			14.07.2011		BGVT	Verkehr		
46,5			28.07.2011		BGVT	Verkehr		
53,1			15.08.2011		BGVT	Verkehr		
45,8		49,9	29.08.2011		BGVT	Verkehr		
58,8		59,4	15.09.2011		BGVT	Verkehr		
68,1			29.09.2011		BGVT	Verkehr		
45,3		51,8	17.10.2011		BGVT	Verkehr		
40,3		42,6	31.10.2011		BGVT	Verkehr		
50,2		54,7	16.11.2011		BGVT	Verkehr		
42,8			29.11.2011		BGVT	Verkehr		
38,0			14.12.2011		BGVT	Verkehr		
52,3		52,6	17.01.2011		HRVS	Verkehr		
44,7		48,4	01.02.2011		HRVS	Verkehr		
53,4		58,9	15.02.2011		HRVS	Verkehr		
55,7		57,8	02.03.2011		HRVS	Verkehr		
59,8		68,7	15.03.2011		HRVS	Verkehr		
46,7		52,8	30.03.2011		HRVS	Verkehr		
56,6		63,6	15.04.2011		HRVS	Verkehr		
46,6		50,2	29.04.2011		HRVS	Verkehr		
40,0		41,3	16.05.2011		HRVS	Verkehr		
45,3		47,2	30.05.2011		HRVS	Verkehr		
35,6		42,0	15.06.2011		HRVS	Verkehr		
40,5		44,4	28.06.2011		HRVS	Verkehr		
34,9		38,6	14.07.2011		HRVS	Verkehr		
31,1		40,0	28.07.2011		HRVS	Verkehr		
42,8		48,2	15.08.2011		HRVS	Verkehr		
38,0		41,4	29.08.2011		HRVS	Verkehr		
45,8			15.09.2011		HRVS	Verkehr		

