

Luftqualitätsüberwachung in Niedersachsen

Methodenvergleich zwischen NO₂- Passivsammler und NO₂-Referenzmessverfahren im Jahr 2013

Zentrale Unterstützungsstelle Luftreinhaltung,
Lärm und Gefahrstoffe - ZUS LLG



Festlegung der Kalibrierfunktion der PALMES-Passivsammler zur Stickstoffdioxid-Bestimmung für das Jahr 2013

Kontext:

In der ZUS LLG werden seit etwa fünf 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.

Im Jahr 2013 konnten an den Verkehrsmessstationen in Braunschweig, Hannover, Osnabrück und Wolfsburg, an der städtischen Hintergrundstation Osnabrück sowie an der vorstädtischen Hintergrundstation Emden insgesamt 116 Messdatenpaare zum Vergleich mit dem Chemilumineszenz-Referenzmessverfahren ausgewertet werden (Halbmonatsproben in Braunschweig, Hannover, Wolfsburg und Osnabrück, Monatsproben in Emden).

Ziel dieser Vergleichsmessungen war es, 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.

Bei der Ermittlung der Kalibrierfunktion der Passivsammler galt es im Jahr 2013, zwei Änderungen im Analyseverfahren zu berücksichtigen. Daher wurden für drei Zeitschnitte getrennte Kalibrierfunktionen ermittelt. (Jan.-Apr., Mai-Jul. und Aug.-Dez.).

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 Kalenderjahr 2013 fehlte lediglich in Emden ein Messwertpaar. Ausreißer wurden keine identifiziert. Damit beträgt die Datenverfügbarkeit bei den Vergleichsmessungen nahezu 100 %.

Kalibrierfunktionen:

Folgende Kalibrierfunktionen wurden mittels linearer Regression für die drei einzelnen Zeiträume ermittelt:

$$\text{Jan.-Apr.: } \text{Passiv}_{\text{kal}} = 0,9864 \cdot \text{Passiv}_{\text{roh}} + 4,8956 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$$

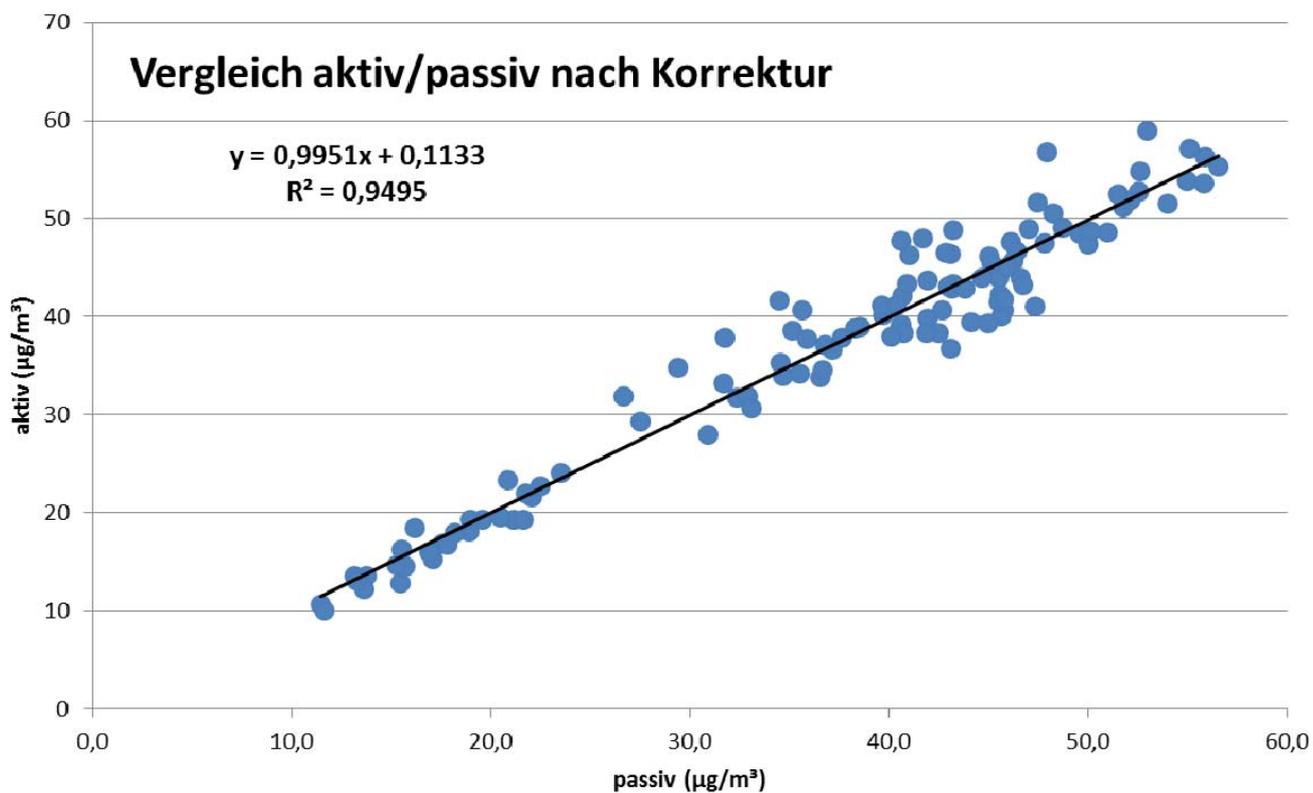
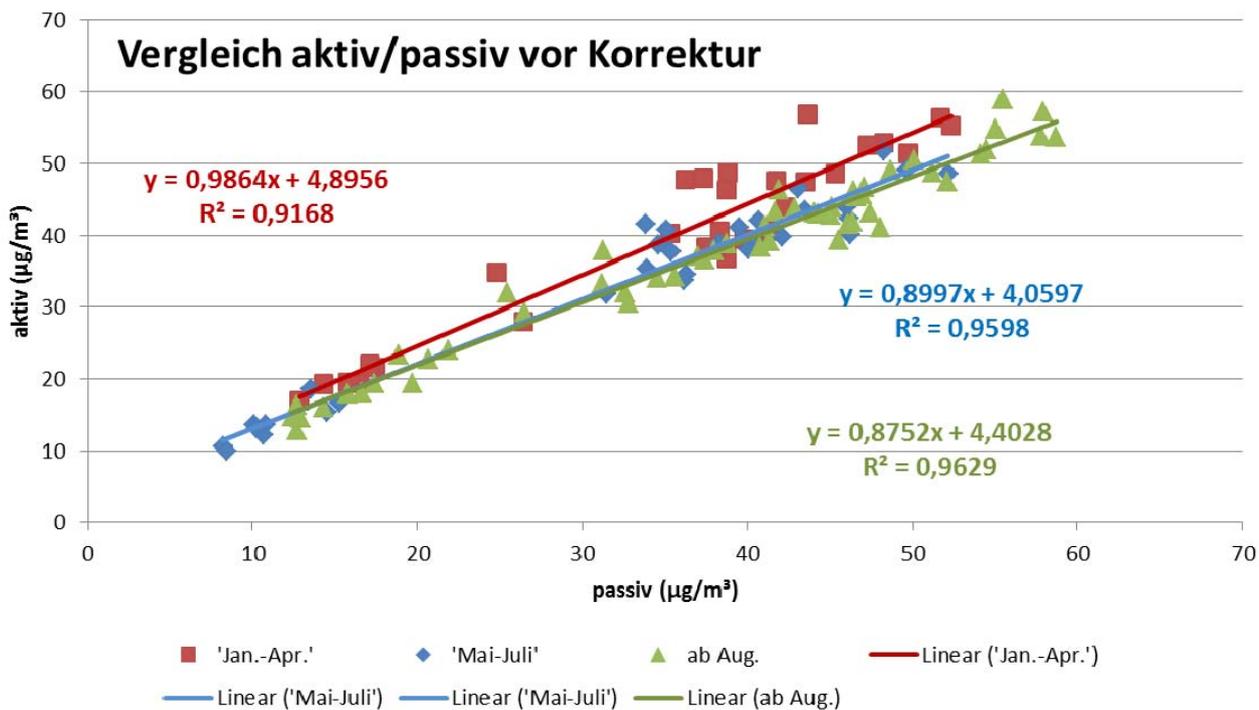
$$\text{Mai.-Jul.: } \text{Passiv}_{\text{kal}} = 0,8997 \cdot \text{Passiv}_{\text{roh}} + 4,0597 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$\text{Aug.-Dez.: } \text{Passiv}_{\text{kal}} = 0,8752 \cdot \text{Passiv}_{\text{roh}} + 4,4028 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Dabei bedeutet:

Passiv_{kal}: Kalibrierter Messwert des NO₂-Passivsammlers in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Passiv_{roh}: Unkalibrierter Messwert des NO₂-Passivsammlers in $\mu\text{g}/\text{m}^3$



Messunsicherheit:

Nach der Kalibrierung der NO₂-Passivsammler-Messwerte wird für die Halbmonats-/Monatswerte gegenüber der Chemilumineszenz als Referenzmessverfahren eine erweiterte Messunsicherheit von etwa 14 % in Bezug auf den Grenzwert (40 µg/m³) erreicht.

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.

Kalibrierte Daten		
Regression	1,022y + -0,87	
Regression (j=0)	1,001y	
N	116	n
Outliers	1	n
Outliers	1%	%
Mean CM	36,9	µg/m ³
Mean RM	36,8	µg/m ³
Number of RM > 0.5LV	93	n
Number of RM > LV	57	n
REGRESSION RESULTS (RAW)		
Slope b	0,979	
Uncertainty of b	0,021	
Intercept a	0,851	
Uncertainty of a	0,803	
r ²	0,950	
Slope b forced through origin	0,999	significant
Uncertainty of b (forced)	0,0069	
EQUIVALENCE TEST (RAW)		
Uncertainty of calibration	1,15	µg/m ³
Uncertainty of calibration (forced)	0,27	µg/m ³
Random term	2,85	µg/m ³
Additional uncertainty (optional)	0,00	µg/m ³
Bias at LV	0,00	µg/m ³
Combined uncertainty	2,85	µg/m ³
Expanded relative uncertainty	14,2%	pass
Ref sampler uncertainty	0,00	µg/m ³
Limit value	40	µg/m ³

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)