

Luftqualitätsüberwachung in Niedersachsen

Vergleichsmessungen zwischen NO₂-Passivsammler und NO₂-Referenzmessverfahren im Jahr 2014

Zentrale Unterstützungsstelle Luftreinhaltung,
Lärm und Gefahrstoffe - ZUS LLG



Festlegung der Kalibrierfunktion der PALMES-Passivsammler zur Stickstoffdioxid-Bestimmung für das Jahr 2014

Kontext:

In der ZUS LLG werden NO₂-Passivsammler (PALMES) nach DIN EN 16339 zusätzlich zur aktiven Bestimmung mittels Chemilumineszenz-Messgeräte (Referenzverfahren nach DIN EN 14211) zur Ermittlung der jährlichen mittleren NO₂-Konzentration eingesetzt. Dabei werden die Sammler in der Regel jeweils für etwa 14 Tage exponiert.

Im Jahr 2014 konnten an den Verkehrsmessstationen in Braunschweig, Hannover und Osnabrück, an der städtischen Hintergrundstation Osnabrück sowie an der vorstädtischen Hintergrundstation Emden insgesamt 108 Messdatenpaare zum Vergleich mit dem Chemilumineszenz-Referenzmessverfahren ausgewertet werden (Halbmonatsproben in Braunschweig, Hannover und Osnabrück, Monatsproben in Emden).

Ziel dieser Vergleichsmessungen war es, festzustellen, in wie weit 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:

Mit nur wenigen Probenverlusten aufgrund von Fehlanalysen, betrug die Datenverfügbarkeit im Jahr 2014 mehr als 98 %. Ausreißer wurden keine identifiziert.

Kalibrierfunktion:

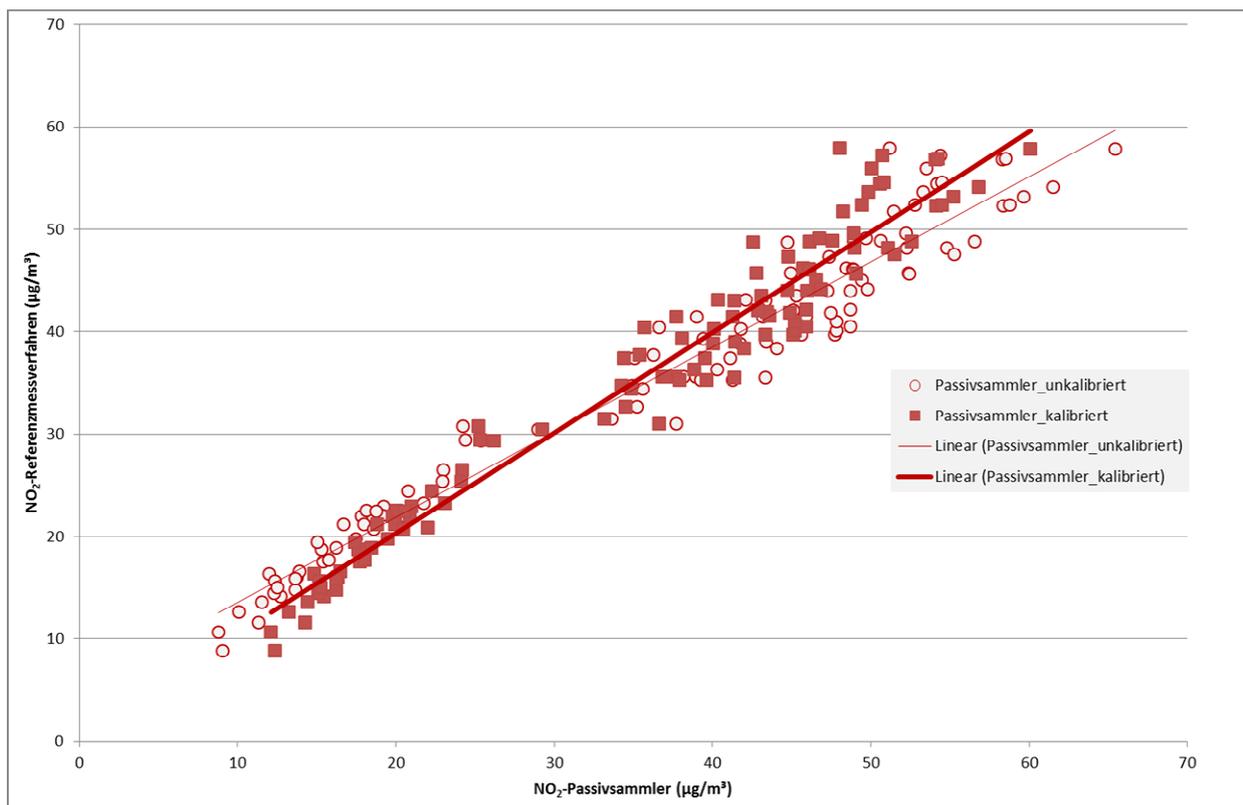
Folgende Kalibrierfunktion wurden mittels orthogonaler Regression ermittelt:

$$\text{Passiv}_{\text{kal}} = 0,847 \cdot \text{Passiv}_{\text{roh}} + 4,672 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Dabei bedeutet:

Passiv_{kal}: Kalibrierter Messwert des NO₂-Passivsammlers in µg/m³

Passiv_{roh}: Unkalibrierter Messwert des NO₂-Passivsammlers in µg/m³



Messunsicherheit:

Nach der Kalibrierung der NO_2 -Passivsammler-Messwerte wird für die Halbmonats-/Monatswerte gegenüber der Chemilumineszenz als Referenzmessverfahren eine erweiterte Messunsicherheit von 14,6 % in Bezug auf den Grenzwert für den Jahresmittelwert ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) erreicht.

Zur konservativen Abschätzung wurde bei den Berechnungen für die Standardmessunsicherheit des Referenzmessverfahrens $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für die between-sampler-uncertainty angesetzt. Da eine between-sampler-uncertainty der Referenzgeräte größer $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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	1,004y + -0,14	
Regression (i=0)	1y	
N	108	n
Outliers	1	n
Outliers	1%	%
Mean CM	35,8	µg/m ³
Mean RM	35,8	µg/m ³
Number of RM > 0.5LV	88	n
Number of RM > LV	50	n
REGRESSION RESULTS (RAW)		
Slope b	0,996	
Uncertainty of b	0,021	
Intercept a	0,139	
Uncertainty of a	0,793	
r ²	0,954	
Slope b forced through origin	1,000	significant
Uncertainty of b (forced)	0,0073	
EQUIVALENCE TEST (RAW)		
Uncertainty of calibration	1,15	µg/m ³
Uncertainty of calibration (forced)	0,29	µg/m ³
Random term	2,91	µg/m ³
Additional uncertainty (optional)	0,00	µg/m ³
Bias at LV	-0,01	µg/m ³
Combined uncertainty	2,91	µg/m ³
Expanded relative uncertainty	14,6%	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.**