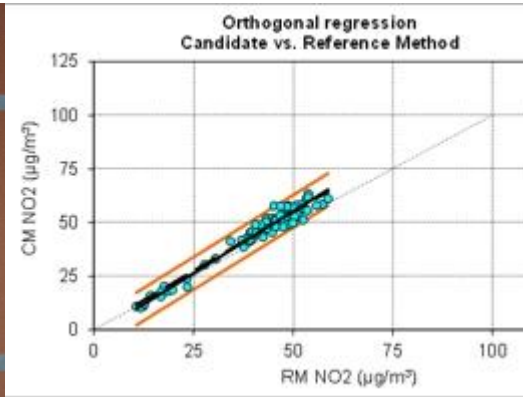




Staatliches Gewerbeaufsichtsamt
Hildesheim



Luftqualitätsüberwachung in Niedersachsen

Vergleichsmessungen zwischen NO₂-Passivsammler und NO₂-Referenzmessverfahren im Jahr 2015

Zentrale Unterstützungsstelle Luftreinhaltung,
Lärm und Gefahrstoffe - ZUS LLG



Niedersachsen



Titelbilder: NO₂-Passivsammler, zerlegt (links), Grafik aus EU-Äquivalenzsheet (mittig),
NO₂-Passivsammler, exponiert (rechts)

Bericht Nr. 42-16-001

Stand: 03.02.2016

Durchführung:



Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim
Zentrale Unterstützungsstelle Luftreinhaltung, Lärm und
Gefahrstoffe - ZUS LLG, Dezernat 42, Dezernat 43
Goslarsche Straße 3, 31134 Hildesheim





Festlegung der Kalibrierfunktion der PALMES-Passivsammler zur Stickstoffdioxid-Bestimmung für das Jahr 2015

Inhalt

1	Kontext	4
2	Datenverfügbarkeit	4
3	Kalibrierfunktion	4
4	Messunsicherheit	5
5	Nachweisgrenze	6



1 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 jeweils für etwa 14 Tage exponiert.

Im Jahr 2015 konnten an den Verkehrsmessstationen in Braunschweig (BGVT), Hannover (HRVS) und Osnabrück (OKVT) sowie an der städtischen Hintergrundstation Osnabrück (OKCC) insgesamt 95 Messdatenpaare zum Vergleich mit dem Chemilumineszenz-Referenzmessverfahren in Anlehnung an den EU-Leitfaden „Guidance for the Demonstration of Equivalence of Ambient Air Monitoring Methods“ ausgewertet werden (jeweils Halbmonatsproben). Zur Bestimmung der Messunsicherheit wurde u. a. ein seitens der EU-Kommission veröffentlichtes Excel-Sheet verwendet.

Ziel der 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.

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.

2 Datenverfügbarkeit

Es gab keine Probenverluste im Feld. Die Validierung der Daten ergab ein Ausreißerpaar (OKCC – 1. Monatshälfte Juli), welches von den Berechnungen ausgeschlossen wurde. Die verfügbaren Ergebnisse der Passivsammler wurden den Ergebnissen des Referenzmessverfahrens nach DIN EN 14211 tabellarisch gegenübergestellt. Zur Berechnung der Kalibrierfunktion wurden die Datenpaare aller Messstellen zusammengefasst.

3 Kalibrierfunktion

Folgende Kalibrierfunktion wurde mittels orthogonaler Regression ermittelt:

$$\text{Passiv}_{\text{kal}} = 0,909 \cdot \text{Passiv}_{\text{roh}} + 3,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Dabei bedeutet:

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

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

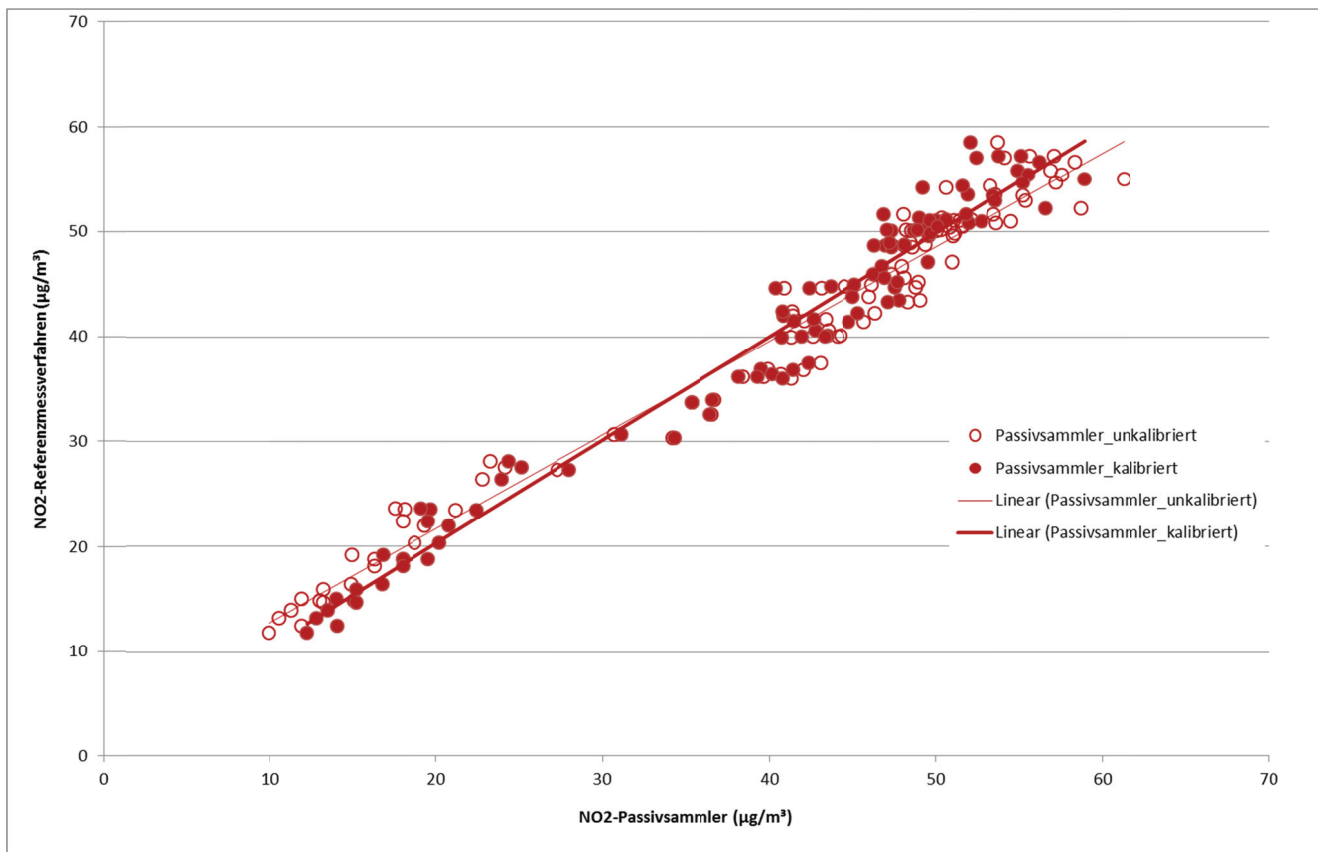


Abb. 1: Vergleich unkalibrierter und kalibrierter NO_2 -Passivsammlerdaten dem Referenzverfahren

4 Messunsicherheit

Nach der Kalibrierung der NO_2 -Passivsammler-Messwerte wird für die Halbmonatswerte gegenüber der Chemilumineszenz als Referenzmessverfahren eine erweiterte Messunsicherheit von 12,5 % in Bezug auf den Grenzwert für den Jahresmittelwert ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) erreicht (s. Abb. 2).

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	0,998y + 0,067	n
Regression (i=0)	1y	
N	95	
Outliers	0	
Outliers	0%	
Mean CM	39,8	
Mean RM	39,8	
Number of RM > 0.5LV	79	n
Number of RM > LV	64	n
REGRESSION RESULTS (RAW)		
Slope b	1,002	significant
Uncertainty of b	0,019	
Intercept a	-0,067	
Uncertainty of a	0,810	
r^2	0,965	
Slope b forced trough origin	1,000	
Uncertainty of b (forced)	0,0061	
EQUIVALENCE TEST (RAW)		
Uncertainty of calibration	1,12	µg/m³
Uncertainty of calibration (forced)	0,24	µg/m³
Random term	2,51	µg/m³
Additional uncertainty (optional)	0,00	µg/m³
Bias at LV	0,00	µg/m³
Combined uncertainty	2,51	µg/m³
Expanded relative uncertainty	12,5%	pass
Ref sampler uncertainty	0,00	µg/m³
Limit value	40	µg/m³

Abb. 2: Erweiterte Messunsicherheit für die kalibrierten NO₂-Passivsammlerdaten des Jahres 2015

Damit halten bereits die Halbmonatswerte das Datenqualitätsziel für die erweiterte Messunsicherheit von 15 % für ortsfeste Messungen im Vergleich zum Referenzmessverfahren ein. **Werden Halbmonatsergebnisse zu einem Jahresmittelwert zusammengefasst, wird der zufällige Beitrag zur Messunsicherheit des Jahresmittelwertes der Passivsammler beim Vergleich mit dem Referenzmessverfahren stark reduziert. Aus diesem Grund wird das Qualitätsziel der erweiterten Messunsicherheit von 15 % für ortsfeste Messungen mit Passivsammlern in Bezug auf den Jahresmittelwert eingehalten.**

5 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze für die etwa über zwei Wochen exponierten NO₂-Passivsammler wurde aus den Analyseergebnissen der Feldblindwertproben ermittelt.

$$NWG = y_B + 3 \cdot s_B$$

NWG: Nachweisgrenze

y_B: Mittelwert der Feldblindwerte

s_B: Standardabweichung der Feldblindwerte

Für 2015 ergibt sich demnach eine Nachweisgrenze von 1,3 µg/m³.