

Luftqualitätsüberwachung in Niedersachsen

Vergleichsmessungen zwischen NO₂-Passivsammlern und NO₂-Referenzmessverfahren im Jahr 2019

Zentrale Unterstützungsstelle Luftreinhaltung,
Lärm, Gefahrstoffe und Störfallvorsorge
- ZUS LLGS





Titelbilder: NO_2 -Passivsammler, zerlegt (links), Grafik aus EU-Äquivalenzsheet (mittig),
 NO_2 -Passivsammler, exponiert (rechts)

Bericht Nr. 42-20-001

Stand: 20.01.2020

Durchführung:



Zentrale Unterstützungsstelle Luftreinhaltung, Lärm,
Gefahrstoffe und Störfallvorsorge – ZUS LLGS
Dezernat 42 und Dezernat 43
Goslarsche Straße 3, 31134 Hildesheim





Festlegung der Kalibrierfunktion der PALMES-Passivsammler zur Stickstoffdioxid-Bestimmung für das Jahr 2019

Inhalt

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



1 Kontext

In der ZUS LLGS werden NO₂-Passivsammler (PALMES) nach DIN EN 16339 zusätzlich zur aktiven Bestimmung mittels Chemilumineszenz-Messgeräten (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 2019 konnten an den Verkehrsmessstationen in Braunschweig (BGVT), Hannover (HRVS) und Osnabrück (OKVT) sowie an den städtischen Hintergrundstation Hannover (HRSW) und Osnabrück (OKCC) insgesamt 119 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 (Version 2.9) 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

Im Jahr 2019 gab es einen Probenverlust im Feld (BGVT, 2. Halbmonat Oktober). Die Validierung der Daten ergab lediglich zwei Ausreisserpaare (OKCC, 2. Halbmonat April und Juni, GRUBBS-Test), welche von den Berechnungen ausgeschlossen wurde. Die letztlich 117 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:

$$\text{Passiv}_{\text{kal}} = 0,9185 \cdot \text{Passiv}_{\text{roh}} + 2,8025 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Dabei bedeutet:

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

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

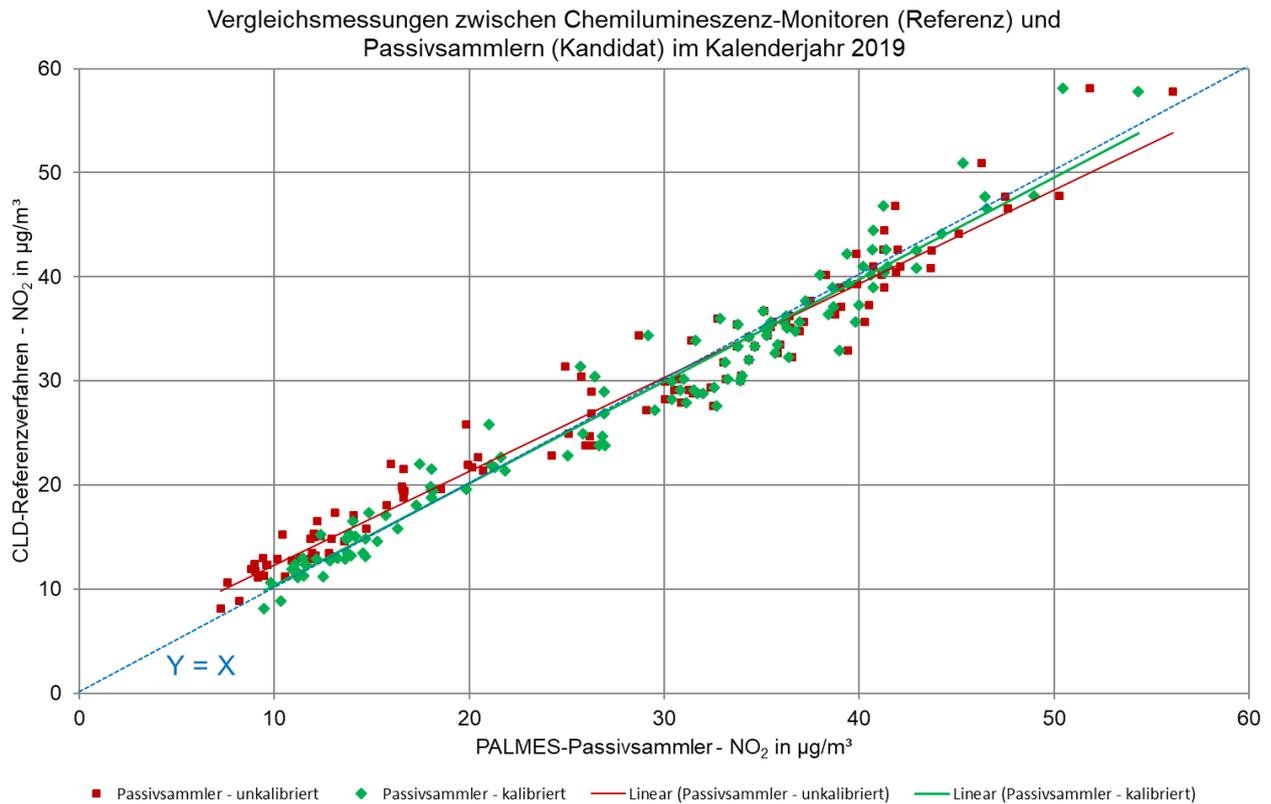


Abb. 1: Vergleich unkalibrierter und kalibrierter NO_2 -Passivsammlerdaten mit dem Referenzverfahren

4 Messunsicherheit

Nach der Kalibrierung der NO_2 -Passivsammler-Messwerte wird für die Halbmonatswerte gegenüber der Chemilumineszenz als Referenzmessverfahren eine erweiterte Messunsicherheit von 11,9 % in Bezug auf den Grenzwert für den Jahresmittelwert ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) erreicht (s. Abb. 2, roter Kreis). Die systematische Abweichung am Grenzwert („Bias at LV“) wird durch die Kalibrierung nahezu zu Null gesetzt (s. Abb. 2, blauer Kreis).

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	1,002y + -0,051	
Regression (i=0)	1y	
N	117	n
Outliers	5	n
Outliers	4%	%
Mean CM	28,0	µg/m ³
Mean RM	28,0	µg/m ³
Number of RM > 0.5LV	80	n
Number of RM > LV	19	n
REGRESSION RESULTS (RAW)		
Slope b	0,998	
Uncertainty of b	0,019	
Intercept a	0,051	
Uncertainty of a	0,577	
r ²	0,958	
Slope b forced through origin	1,000	significant
Uncertainty of b (forced)	0,0073	
EQUIVALENCE TEST (RAW)		
Uncertainty of calibration	0,96	µg/m ³
Uncertainty of calibration (forced)	0,29	µg/m ³
Random term	2,39	µg/m ³
Additional uncertainty (optional)	0,00	µg/m ³
Bias at LV	-0,02	µg/m ³
Combined uncertainty	2,39	µg/m ³
Expanded relative uncertainty	11,9%	pass
Ref sampler uncertainty	0,00	µg/m ³
Limit value	40	µg/m ³

Abb. 2: Erweiterte Messunsicherheit für die kalibrierten NO₂-Passivsammlerdaten des Jahres 2019

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 2019 ergibt sich demnach eine Nachweisgrenze von 1,5 µg/m³.