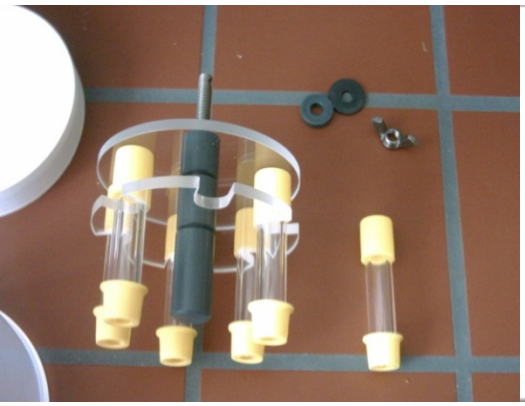
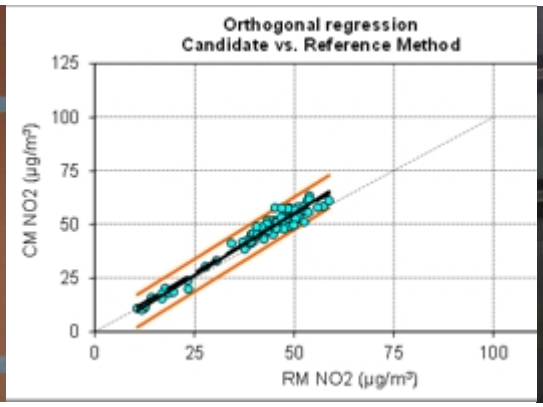
Staatliches Gewerbeaufsichtsamt
Hildesheim





Luftqualitätsüberwachung in Niedersachsen

Vergleichsmessungen zwischen NO_2-Passivsammlern und NO_2-Referenzmessverfahren im Jahr 2020

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

Niedersachsen

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

Bericht Nr. 42-21-001

Stand: 28.01.2021

Durchführung:

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

DAkkS Deutsche Akkreditierungsstelle D-PL-19257-02-00

Festlegung der Kalibrierfunktion der PALMES-Passivsammler zur Stickstoffdioxid-Bestimmung für das Jahr 2020

Inhalt

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

1 Kontext

In der ZUS LLGS werden NO_2-Passivsammler (PALMES) nach DIN EN 16339 zusätzlich zur aktiven Bestimmung mittels Chemilumineszenz-Messgeräten (Referenzverfahren nach DIN EN 14211) zur Ermittlung der jährlichen mittleren NO_2-Konzentration eingesetzt.

Dabei werden die Sammler gewöhnlicherweise für etwa 14 Tage exponiert. Im Jahr 2020 wurde die Probenahmedauer mit Ausbruch der Corona-Pandemie ab März auf etwa vier Wochen ausgedehnt, um die Anzahl notwendiger Probenahmetouren zu reduzieren.

Im Jahr 2020 wurden die Vergleichsmessungen zwischen PALMES-Passivsammlern und der Chemilumineszenz-Referenzmethode (CLD) an den LÜN-Standorten BGVT (bis Mai), HIVU (ab Juni), HRVS, HRSW, OKCC und OKVT durchgeführt.

Zur Einordnung der NO_2-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.

Ziel der Vergleichsmessungen war es, festzustellen, inwieweit 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.

2 Datenverfügbarkeit

Die Validierung der Daten ergab keine Ausreißer (GRUBBS-Test), welche von der Berechnung ausgeschlossen werden mussten. Die verfügbaren Ergebnisse der Passivsammler wurden den CLD-Ergebnissen tabellarisch gegenübergestellt. Letztere Daten wurden zuvor entsprechend den jeweiligen Probenahmezeiträumen auf Basis der Stundenmittelwerte aggregiert.

Zur Berechnung der Kalibrierfunktion wurden die Datenpaare aller vorab genannten Messstellen zusammengefasst.

3 Kalibrierfunktion

Folgende Kalibrierfunktion wurde mittels orthogonaler Regression ermittelt:

$$\mathbf{Passiv_{kal} = 0{,}9203 \cdot Passiv_{roh} + 2{,}9129\ \mu g/m^3}$$

Dabei bedeutet:

$Passiv_{kal}$: Kalibrierter Messwert des NO_2-Passivsammlers in $\mu g/m^3$
$Passiv_{roh}$: Unkalibrierter Messwert des NO_2-Passivsammlers in $\mu g/m^3$

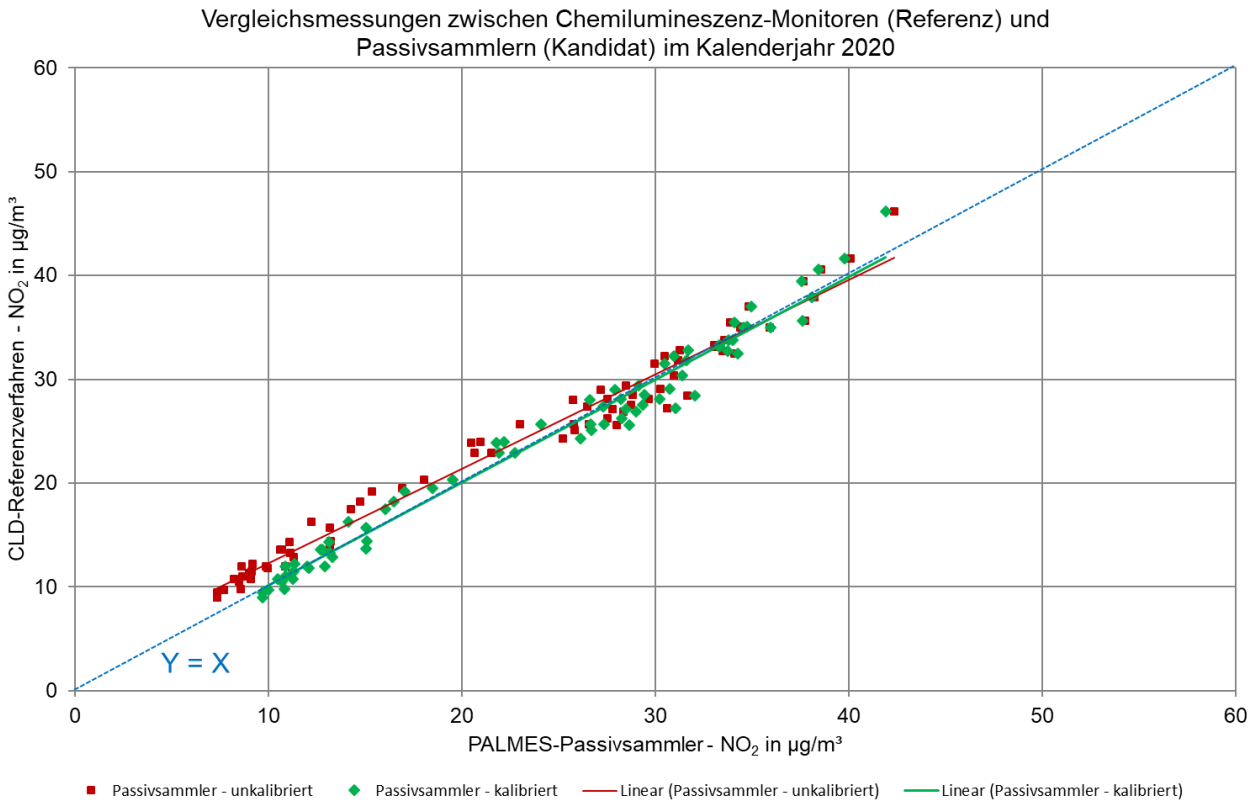


Abb. 1: *Vergleich unkalibrierter und kalibrierter NO_2-Passivsammlerdaten mit dem Referenzverfahren*

4 Messunsicherheit

Nach der Kalibrierung der NO_2-Passivsammler-Messwerte wird für die Halbmonats- bzw. Monatswerte gegenüber der Chemilumineszenz als Referenzmessverfahren eine erweiterte Messunsicherheit von **7,4 %** in Bezug auf den Grenzwert für den Jahresmittelwert (40 µg/m³) 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 (between-sampler-uncertainty) 0 µg/m³ 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.

Intercept not forced	0,023
Slope not forced	0,999
Random Term	1,486
Bias at LV	-0,015
Combined Uncertainty	1,486
Expanded Uncertainty (Wcm)	7,432
Random Uncertainty of the Reference Method (u(RM))	0,000
Between Reference Method Uncertainty (u(bs,RM))	Not Calculated
R squared	0,977
Between Candidate Method Uncertainty (u(bs,CM))	Not Calculated
Percentage of RM greater than 32 subtracting 0	25,333
RMCM Confidence Level	3,40
Intercept forced through origin	0,000
Slope forced through origin	1,000
Number of RM greater than 32	19

Abb. 2: *Erweiterte Messunsicherheit für die kalibrierten NO_2-Passivsammlerdaten des Jahres 2020*

Damit halten bereits die Halbmonats- bzw. Monatswerte das Datenqualitätsziel für die erweiterte Messunsicherheit von 15 % für ortsfeste Messungen im Vergleich zum Referenzmessverfahren ein.

Werden diese unterjährigen Ergebnisse 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 sicher eingehalten.

5 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze für die exponierten NO_2-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 2020 ergibt sich demnach eine Nachweisgrenze von 0,85 µg/m³.