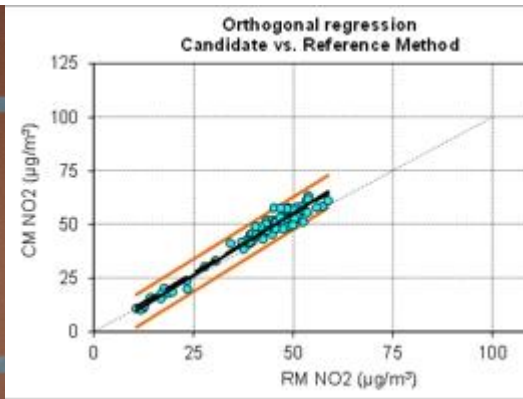




Staatliches Gewerbeaufsichtsamt
Hildesheim



Luftqualitätsüberwachung in Niedersachsen

Vergleichsmessungen zwischen NO₂-Passivsammlern und NO₂-Referenzmessverfahren im Jahr 2021

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



Niedersachsen



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

Bericht Nr. 42-22-001

Stand: 26.01.2022

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 2021

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 gewöhnlicherweise für etwa 14 Tage exponiert. Im Jahr 2021 wurde die Probenahmedauer aufgrund der Corona-Pandemie jedoch auf etwa vier Wochen ausgedehnt, um die Anzahl notwendiger Probenahmetouren zu reduzieren.

Im Jahr 2021 wurden die Vergleichsmessungen zwischen PALMES-Passivsammlern und der Chemilumineszenz-Referenzmethode (CLD) an den LÜN-Standorten HIVU, HRVS, HRSW, OKCC und OKVT durchgeführt.

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.

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

Es gab in 2021 keine Probenverluste. 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 zu Mittelwerten aggregiert.

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

3 Kalibrierfunktion

Folgende Kalibrierfunktion wurde mittels orthogonaler Regression ermittelt:

$$\text{Passiv}_{\text{kal}} = 0,9513 \cdot \text{Passiv}_{\text{roh}} + 2,8829 \, \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Dabei bedeutet:

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

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

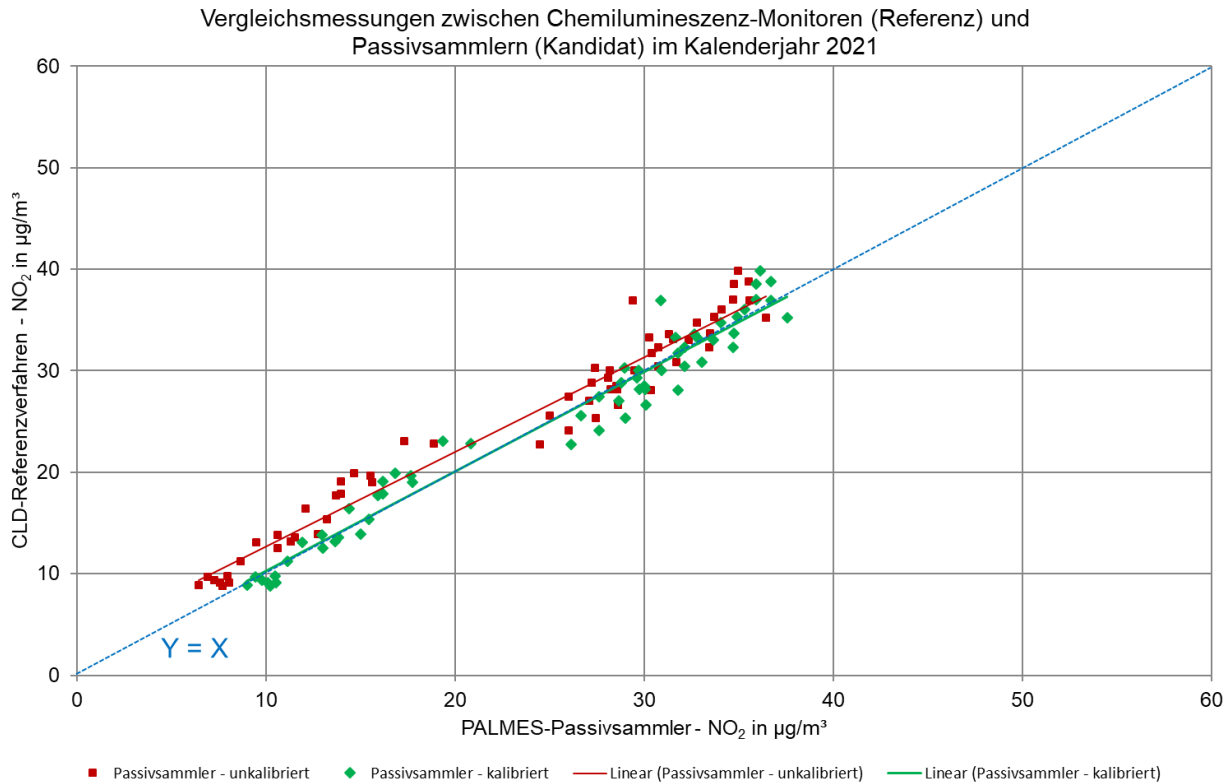


Abb. 1: Vergleich unkalibrierter und kalibrierter NO_2 -Passivsammlerdaten mit dem Referenzverfahren

4 Messunsicherheit

Nach der Kalibrierung der NO_2 -Passivsammler-Messwerte wird für die „Monatswerte“ gegenüber der Chemilumineszenz als Referenzmessverfahren eine erweiterte Messunsicherheit von **9,9 %** 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 (between-sampler-uncertainty) $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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.



Intercept not forced	0,027
Slope not forced	0,999
Random Term	1,982
Bias at LV	-0,018
Combined Uncertainty	1,982
Expanded Uncertainty (Wcm)	9,912
Random Uncertainty of the Reference Method (u(RM))	0,000
Between Reference Method Uncertainty (u(bs,RM))	Not Calculated
R squared	0,958
Between Candidate Method Uncertainty (u(bs,CM))	Not Calculated
Percentage of RM greater than 32 subtracting 0	28,333
RMCM Confidence Level	4,56
Intercept forced through origin	0,000
Slope forced through origin	1,000
Number of RM greater than 32	17

Abb. 2: Erweiterte Messunsicherheit für die kalibrierten NO₂-Passivsammlerdaten des Jahres 2021

Damit halten bereits die „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 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 2021 ergibt sich demnach eine Nachweisgrenze von 0,71 µg/m³.