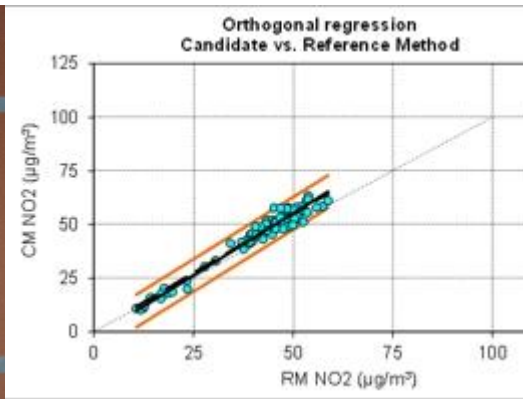




Staatliches Gewerbeaufsichtsamt  
Hildesheim



## Luftqualitätsüberwachung in Niedersachsen

### Vergleichsmessungen zwischen NO<sub>2</sub>-Passivsammlern und NO<sub>2</sub>-Referenzmessverfahren im Jahr 2022

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



Niedersachsen



Titelbilder: NO<sub>2</sub>-Passivsammler, zerlegt (links), Grafik aus EU-Äquivalenzsheet (mittig),  
NO<sub>2</sub>-Passivsammler, exponiert (rechts)

**Bericht Nr. 42-23-001**

Stand: 24.01.2023

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 2022

### Inhalt

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



## 1 Kontext

In der ZUS LLGS werden NO<sub>2</sub>-Passivsammler (PALMES) nach DIN EN 16339 zusätzlich zur aktiven Bestimmung mittels Chemilumineszenz-Messgeräten (Referenzverfahren nach DIN EN 14211) zur Ermittlung der jährlichen mittleren NO<sub>2</sub>-Konzentration eingesetzt.

Dabei werden die Sammler gewöhnlicherweise für etwa 28 Tage exponiert

Im Jahr 2022 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 NO<sub>2</sub>-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 einen Probenverlust an OKCC (Verschlusskappen wurden nicht entfernt, daher fand im September keine Probenahme statt). 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 gerundet. Zur Berechnung der Kalibrierfunktion wurden die Datenpaare aller vorab genannten Messstellen zusammengefasst.

## 3 Kalibrierfunktion

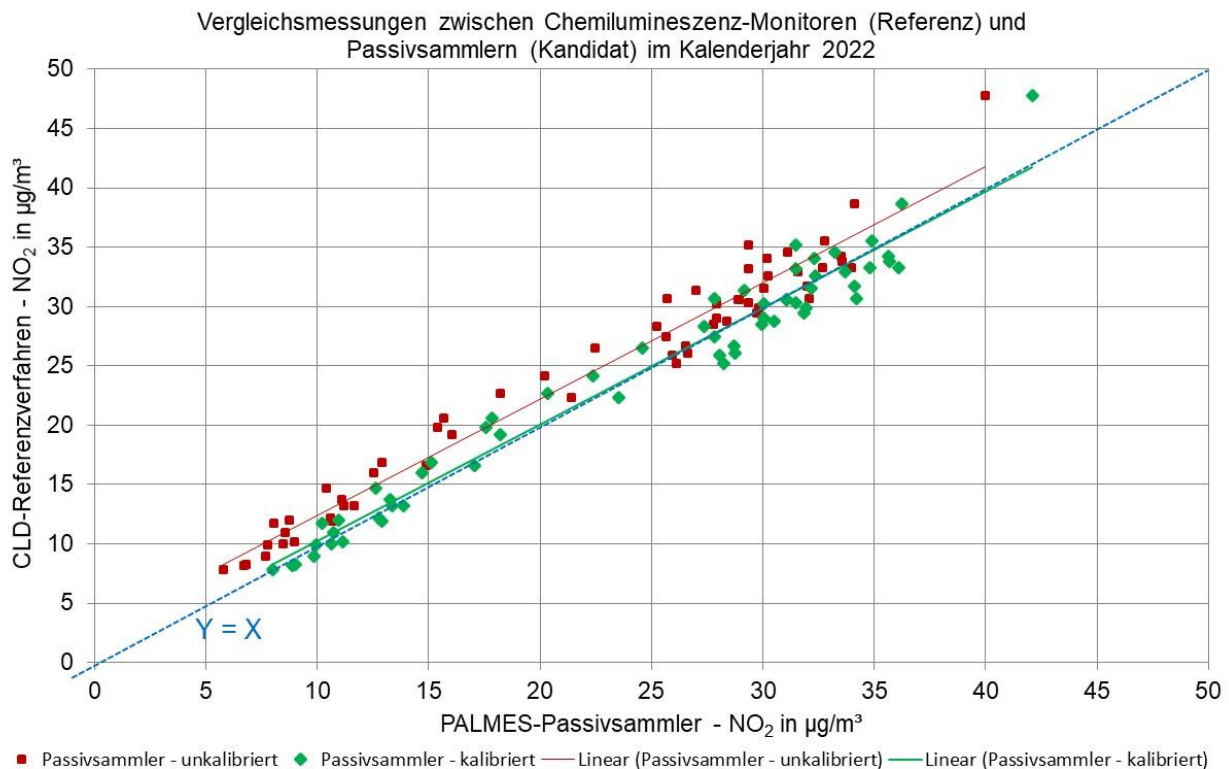
Folgende Kalibrierfunktion wurde mittels orthogonaler Regression ermittelt:

$$\text{Passiv}_{\text{kal}} = 0,9968 \cdot \text{Passiv}_{\text{roh}} + 2,2237 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Dabei bedeutet:

*Passiv<sub>kal</sub>*: Kalibrierter Messwert des NO<sub>2</sub>-Passivsammlers in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

*Passiv<sub>roh</sub>*: Unkalibrierter Messwert des NO<sub>2</sub>-Passivsammlers in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$



**Abb. 1:** Vergleich unkalibrierter und kalibrierter NO<sub>2</sub>-Passivsammlerdaten mit dem Referenzverfahren

#### 4 Messunsicherheit

Nach der Kalibrierung der NO<sub>2</sub>-Passivsammler-Messwerte wird für die „Monatswerte“ gegenüber der Chemilumineszenz als Referenzmessverfahren eine erweiterte Messunsicherheit von **9,3 %** in Bezug auf den Grenzwert für den Jahresmittelwert (40 µg/m<sup>3</sup>) 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/m<sup>3</sup> angesetzt. Da eine between-sampler-uncertainty der Referenzgeräte größer 0 µg/m<sup>3</sup> 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                               | 0,001          |
| Slope not forced                                   | 1,000          |
| Random Term                                        | 1,861          |
| Bias at LV                                         | 0,000          |
| Combined Uncertainty                               | 1,861          |
| Expanded Uncertainty (Wcm)                         | 9,307          |
| Random Uncertainty of the Reference Method (u(RM)) | 0,000          |
| Between Reference Method Uncertainty (u(bs,RM))    | Not Calculated |
| R squared                                          | 0,964          |
| Between Candidate Method Uncertainty (u(bs,CM))    | Not Calculated |
| Percentage of RM greater than 32 subtracting 0     | 22,034         |
| RMCM Confidence Level                              | 4,28           |
| Intercept forced through origin                    | 0,000          |
| Slope forced through origin                        | 1,000          |
| Number of RM greater than 32                       | 13             |

**Abb. 2:** Erweiterte Messunsicherheit für die kalibrierten NO<sub>2</sub>-Passivsammlerdaten des Jahres 2022 (ermittelt mit Equivalence Tool V3.1 020720)

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 NO<sub>2</sub>-Passivsammler wurde aus den Analyseergebnissen der Feldblindwertproben ermittelt.

**Für 2022 ergibt sich demnach eine Nachweisgrenze von 0,91 µg/m<sup>3</sup>.**