



Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES)

NO₂-Vergleichsmessungen mit Passivsammlern
(10/2008 - 12/2009)

LANUV-Fachbericht 37



Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES)

NO₂-Vergleichsmessungen mit Passivsammlern (10/2008 - 12/2009)

LANUV-Fachbericht 37

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

Recklinghausen 2011

IMPRESSUM

Herausgeber Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz
Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW)
Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen
Telefon 02361 305-0
Telefax 02361 305-3215
E-Mail: poststelle@lanuv.nrw.de

Bearbeitung Thorsten Zang
Eva-Maria Rumpf
Dr. Ulrich Pfeffer
Stefanie Zang

Titelfoto Gestell für die Probenahmeverrichtungen

ISSN 1864-3930 LANUV-Fachberichte

Informations-
dienste: Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und
Verbraucherschutz unter
• www.lanuv.nrw.de
Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im
• WDR-Videotext Tafeln 177 bis 179

Bereitschafts-
dienst: Nachrichtenbereitschaftszentrale des LANUV NRW
(24-Std.-Dienst): Telefon 0201 714488

Nachdruck – auch auszugsweise – ist nur unter Quellenangaben und Überlassung von
Belegexemplaren nach vorheriger Zustimmung des Herausgebers gestattet.
Die Verwendung für Werbezwecke ist grundsätzlich untersagt.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	3
1 Grundlagen und Versuchsdurchführung	5
1.1 Einleitung	5
1.2 Ziele des Ringversuches	5
1.3 Normengrundlagen	6
1.3.1 Datenqualitätsziele der 39. BImSchV	6
1.3.2 Grenzwert für Stickstoffdioxid	6
1.4 Daten der Station VESN	6
1.4.1 Messortsbeschreibung	6
1.4.2 Wetterdaten	8
1.4.3 Wechseltermine	10
1.5 Teilnehmerliste	10
1.6 Übersicht über die eingesetzten Passivsammler und Analyseverfahren	12
1.6.1 Verwendete Passivsammlertypen und Halterungsvorrichtungen	14
1.6.2 Aufnahmeraten	19
2 Ergebnisse	21
2.1 Ausfälle – verspätete Teilnahme	21
2.2 Sollwerte des Referenzverfahrens	22
2.3 Median der Teilnehmer - robuste Auswertung	23
2.3.1 Robuster Mittelwert und robuste Standardabweichung	23
2.3.2 Median der Teilnehmer für die einzelnen Monate	24
2.4 Mittelwerte der einzelnen Teilnehmer	27
2.4.1 Mittelwerte über den Gesamtzeitraum	27
2.4.2 Mittelwerte für Zeitraum 30.04.2009 bis 27.11.2009 mit TN 11	28
2.4.3 Mittelwerte für Zeitraum 10.07.2009 bis 30.12.2009 mit TN 11 und 13	30
3 Auswertung	31
3.1 Unsicherheit des Referenzverfahrens	31
3.2 Überprüfung der Einhaltung der Datenqualitätsziele der 39. BImSchV	33
3.3 Auswertung mit dem z-score-Verfahren für den Gesamtzeitraum 02.10.2008 bis 30.12.2009	38
3.4 Sonderauswertungen	41
3.4.1 Änderung der Aufnahmerate für NO ₂ des Teilnehmer 11	41
4 Schlussfolgerungen	42
4.1 Allgemein	42
4.2 Jahresgang	42
5 Anhang	45
5.1 Monatsmittelwerte der Teilnehmer	45
6 Literaturhinweise	61
Tabellenverzeichnis	62
Abbildungsverzeichnis	63

1 Grundlagen und Versuchsdurchführung

1.1 Einleitung

In der Zeit vom 02. Oktober 2008 bis 30. Dezember 2009 fand an der Verkehrsmessstation VESN in Essen (Steeler Straße) ein Ringversuch der staatlichen Immissions- Mess- und Erhebungsstellen der Bundesrepublik Deutschland (STIMES) statt. Des Weiteren nahm der Deutsche Wetterdienst (DWD) teil.

Federführend war das LANUV NRW, das neben dem UBA eines der beiden Nationalen Referenzlaboratorien ist.

Bei dem Ringversuch ging es um die Messung von Stickstoffdioxid (NO₂) mit Hilfe von Passivsammlern, wie sie in den einzelnen Bundesländern und beim DWD in Freiburg eingesetzt werden. Passivsammler sind Vorrichtungen, die in der Lage sind, Proben von Gasen oder Dämpfen aus der Atmosphäre zu nehmen, wobei die Aufnahme durch physikalische Prozesse wie Gasphasendiffusion durch eine ruhende Luftschicht oder ein poröses Material oder Permeation durch eine Membran bestimmt wird, jedoch nicht durch aktive Bewegung der Luft durch den Sammler [1].

Als Bezugsnormal diente der kontinuierlich messende NO_x-Monitor AC32M des LANUV, der auf Basis der Norm DIN EN 14211 [2] eine Eignungsprüfung durchlaufen hat und nach dem Prinzip der Chemilumineszenz arbeitet. Eine Alternativauswertung mit dem Median der Teilnehmer wurde ebenfalls durchgeführt.

1.2 Ziele des Ringversuches

Das wesentliche Ziel des Ringversuchs war eine Bestandsaufnahme der derzeit in den Messnetzen der Bundesländer und des DWD eingesetzten Messverfahren für NO₂ mit Passivsammlern. Dabei sollten die Verfahren von allen Teilnehmern in der gleichen Art und Weise betrieben werden wie im jeweils eigenen Messnetz. Harmonisierungen und Anpassungen der Messverfahren vor Durchführung der Vergleichsmessungen waren ausdrücklich nicht vorgesehen.

Im Einzelnen ergeben sich damit folgende Teilziele des Projektes:

- Vergleich der Messergebnisse verschiedener Passivsammlertypen und Analyseverfahren für Stickstoffdioxid (NO₂)
- Überprüfung der Einhaltung der Datenqualitätsziele der 39. BImSchV [3] (beruhend auf der RICHTLINIE 2008/50/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa [4])
- Prüfung auf Äquivalenz der Passivsammlermessungen mit den Ergebnissen des Referenzverfahrens gemäß dem Europäischen Leitfaden zur Äquivalenzprüfung (GDE, [5])
- Sammeln von Informationen für eine neue CEN-Norm für NO₂-Passivsammler (in Vorbereitung)
- Erfahrungsaustausch der Messstellen

1.3 Normengrundlagen

1.3.1 Datenqualitätsziele der 39. BImSchV

In der Anlage 1 der 39. BImSchV [3] ist für ortsfeste Messungen eine maximale Messunsicherheit für Einzelmessungen von 15 % bei einem Vertrauensbereich von 95 % gefordert. Die Messergebnisse des Ringversuches über den Gesamtzeitraum werden im Hinblick auf diese Forderung überprüft. Für sogenannte orientierende Messungen wird eine maximale Messunsicherheit von 25 % bei einem Vertrauensbereich von 95 % gefordert. Die Mindestdatenerfassung beträgt sowohl für ortsfeste als auch für orientierende Messungen 90 %.

1.3.2 Grenzwert für Stickstoffdioxid

Mit den Passivsammlern soll der seit 1. Januar 2010 zum Schutz der menschlichen Gesundheit geltende Grenzwert von 40 µg/m³ überprüft werden (siehe [3], Anlage 11). In Einzelfällen werden mit Hilfe von Passivsammlern auch Wochenwerte zur Bestimmung der Luftqualität in Kurorten gemessen. Die Daten dieses Ringversuches liefern eine gute Überprüfung, ob die jeweiligen Messergebnisse die Datenqualitätsziele der 39. BImSchV [3] erfüllen.

1.4 Daten der Station VESN

1.4.1 Messortsbeschreibung

Bei der Station VESN (Essen-Ost, Steeler Str.) handelt es sich um eine Verkehrsmessstation mit einer moderaten NO₂-Belastung. Die Station steht ca. 1 km östlich des Stadtzentrums auf einem Grünstreifen an einer Zufahrtsstraße zur A 40. Eine stark befahrene Stadtstraße führt unmittelbar an der Station vorbei (s. Abbildung 1).

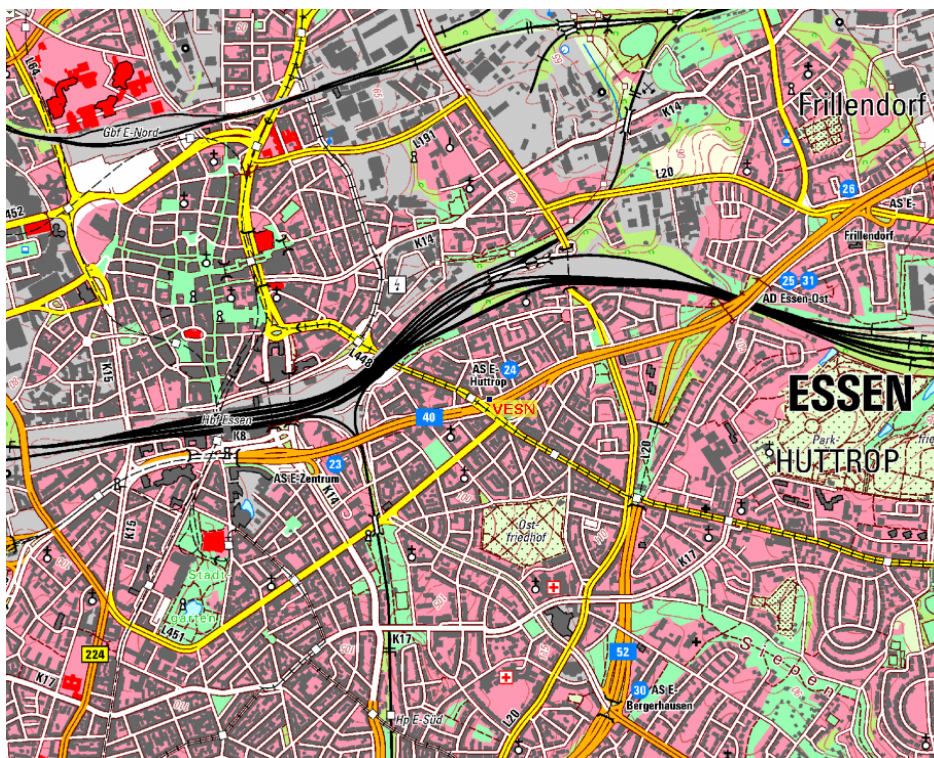


Abbildung 1: Lageplan (Quelle: Geobasisdaten der Kommunen und des Landes NRW ©geobasis NRW, 2011)

Das gesamte Umfeld der Station ist reine Wohnbebauung. Metallverarbeitende Industrie findet sich ca. 3,5 km nordwestlich. Die (ehemalige) Steinkohlezeche Zollverein mit ihrem Hüttenwerk befindet sich ca. 4 km nördlich. Das Gelände ist flach und eben und die Station frei anströmbar (s. Abbildung 2).



Abbildung 2: Blick auf die Messstation VESN

Auf dem Dach der Station wurde auf Höhe der Ansaugvorrichtung für den kontinuierlich messenden NO_x-Monitor AC32M (Referenzverfahren nach DIN EN 14211) ein Gestell für die Probenahmeverrichtungen der Teilnehmer angebracht (s. Abbildung 3).



Abbildung 3: Messstation VESN mit Probenahmeverrichtungen für NO₂-Passivsammler

Abbildung 4 zeigt eine Nahaufnahme des Gestells für die Probenahmevorrichtungen.



Abbildung 4: Nahaufnahme des Gestells für Probenahmevorrichtungen ¹

Die Messstation wurde aus folgenden Gründen ausgesucht:

- Vorjahreswerte und Lage ließen NO₂-Konzentration oberhalb von 40 µg/m³ erwarten
- Messung mit Referenzverfahren an der Station als Sollwert verfügbar
- Einzäunung der Messstation verhindert Manipulation

1.4.2 Wetterdaten

An der Station VESN wurden die Daten für Luftdruck (p), Temperatur (T) und relative Feuchte (F) ab dem 06.11.2008 aufgezeichnet. Vorangegangene Daten wurden von der Station EVOG (Essen Vogelheim, Ecke Hafenstraße / Wildstraße) ermittelt. Der Druck an der Station EVOG wurde mit der internationalen Höhenformel auf den Druck an der Station VESN umgerechnet (s. Gl. 1).

$$p_{VESN} = p_{EVOG} * \left(\left(1 - \frac{0,0065 * h_{VESN}}{T_{EVOG}} \right) / \left(1 - \frac{0,0065 * h_{EVOG}}{T_{EVOG}} \right) \right)^{5,255} \quad \text{Gl. 1}$$

p	Luftdruck in mbar
h_{VESN}	Stationshöhe VESN in m (= 100 m)
h_{EVOG}	Stationshöhe EVOG in m (=47 m)
T	Temperatur in K

¹ Hinweis zu Abbildung 4: Während des Ringversuches befand sich das Gestell mit den Probenahmevorrichtungen auf dem Stationsdach ca. 30 cm hinter der Dachkante.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die gemittelten Wetterdaten der Messzeiträume festgehalten.

Tabelle 1: Wetterdaten Oktober 2008 bis Dezember 2009

Monat	Zeitraum	D-VESN [mbar]	T-VESN [°C]	T-VESN [K]	F-VESN [%]
Okt 08	02.10.2008 (10:00) - 20.10.2008 (11:00)	1005,9	11,7	284,9	85,8
	20.10.2008 (11:30) - 31.10.2008 (12:00)	1003,0	8,5	281,7	87,0
	02.10.2008 (10:00) - 31.10.2008 (12:00)	1004,8	10,5	283,7	86,3
Nov 08	31.10.2008 (10:30) - 14.11.2008 (11:30)	1002,3	9,2	282,4	82,5
	14.11.2008 (12:00) - 28.11.2008 (11:30)	1002,0	5,1	278,3	82,4
	31.10.2008 (10:30) - 28.11.2008 (11:30)	1002,1	7,2	280,3	82,4
Dez 08	28.11.2008 (10:30) - 15.12.2008 (11:30)	993,7	3,2	276,3	78,1
	15.12.2008 (12:00) - 29.12.2008 (12:00)	1014,6	3,3	276,4	80,4
	28.11.2008 (10:30) - 29.12.2008 (12:00)	1003,1	3,2	276,4	79,2
Jan 09	29.12.2008 (12:30) - 16.01.2009 (10:30)	1010,9	-0,8	272,3	66,3
	16.01.2009 (11:00) - 30.01.2009 (11:00)	990,6	3,3	276,4	73,2
	29.12.2008 (12:30) - 30.01.2009 (11:00)	1002,0	1,0	274,1	69,3
Feb 09	30.01.2009 (11:30) - 17.02.2009 (12:00)	994,8	2,6	275,7	75,3
	17.02.2009 (11:30) - 27.02.2009 (11:00)	1010,7	4,2	277,3	76,5
	30.01.2009 (11:30) - 27.02.2009 (11:00)	1000,6	3,2	276,3	75,7
Mrz 09	27.02.2009 (11:30) - 13.03.2009 (10:30)	995,3	6,4	279,5	78,2
	13.03.2009 (11:00) - 27.03.2009 (10:00)	1007,4	6,7	279,8	66,9
	27.02.2009 (11:30) - 27.03.2009 (10:00)	1001,4	6,5	279,7	72,5
Apr 09	27.03.2009 (10:30) - 14.04.2009 (11:00)	998,9	12,8	285,9	62,1
	14.04.2009 (11:30) - 30.04.2009 (11:00)	999,8	13,6	286,8	62,8
	27.03.2009 (10:30) - 30.04.2009 (11:00)	999,3	13,2	286,3	62,4
Mai 09	30.04.2009 (11:30) - 18.05.2009 (11:00)	1003,6	13,9	287,1	65,8
	18.05.2009 (11:30) - 29.05.2009 (11:00)	1005,3	17,2	290,3	58,7
	30.04.2009 (11:30) - 29.05.2009 (11:00)	1004,3	15,2	288,3	63,1
Jun 09	29.05.2009 (11:30) - 15.06.2009 (11:00)	1001,6	14,9	288,0	63,0
	15.06.2009 (11:30) - 10.07.2009 (11:00)	1002,7	19,0	292,1	67,8
	29.05.2009 (11:30) - 10.07.2009 (11:00)	1002,3	17,3	290,5	65,9
Jul 09	10.07.2009 (11:30) - 17.07.2009 (11:00)	1000,5	19,6	292,7	66,2
	17.07.2009 (11:30) - 07.08.2009 (11:00)	1001,9	19,6	292,8	62,6
	10.07.2009 (11:30) - 07.08.2009 (11:00)	1001,6	19,6	292,8	63,5
Aug 09	07.08.2009 (11:30) - 17.08.2009 (11:00)	1004,2	20,1	293,2	70,4
	17.08.2009 (11:30) - 31.08.2009 (11:00)	1004,4	20,4	293,5	58,1
	07.08.2009 (11:30) - 31.08.2009 (11:00)	1004,3	20,2	293,4	63,2
Sep 09	31.08.2009 (11:30) - 11.09.2009 (11:00)	1004,9	17,5	290,7	66,6
	11.09.2009 (11:30) - 30.09.2009 (11:00)	1009,6	15,6	288,8	74,0
	31.08.2009 (11:30) - 30.09.2009 (11:00)	1007,9	16,3	289,5	71,3
Okt 09	30.09.2009 (11:00) - 16.10.2009 (10:30)	1004,3	11,2	284,3	79,2
	16.10.2009 (10:30) - 30.10.2009 (10:30)	1003,3	10,2	283,4	74,5
	30.09.2009 (11:00) - 30.10.2009 (10:30)	1003,8	10,7	283,9	77,0

Monat	Zeitraum	D-VESN [mbar]	T-VESN [°C]	T-VESN [K]	F-VESN [%]
Nov 09	30.10.2009 (11:00) - 13.11.2009 (10:30)	993,2	8,5	281,6	82,1
	13.11.2009 (11:00) - 27.11.2009 (10:30)	998,2	11,5	284,6	74,5
	30.10.2009 (11:00) - 27.11.2009 (10:30)	995,7	10,0	283,1	78,3
Dez 09	27.11.2009 (11:00) - 14.12.2009 (11:00)	998,6	6,3	279,5	80,5
	14.12.2009 (11:30) - 30.12.2009 (10:30)	990,5	-0,4	272,7	78,0
	27.11.2009 (11:00) - 30.12.2009 (10:30)	994,7	3,0	276,2	79,3

Weiterhin wurden an der Station VESN ab dem 7. November 2008 die Windgeschwindigkeit und die Windrichtung aufgezeichnet. Vorangegangene Winddaten wurden von der Station EVOG übernommen. Als Gesamtmittelwert für den Messzeitraum ergibt sich für den kleinräumigen Bereich der Messstation mit bodennahem Wind eine mittlere Windgeschwindigkeit von 0,77 m/s (2,76 km/h). Diese kann als gering angesehen werden. Die mittlere Windrichtung der kleinräumigen Messung betrug 261 Grad, d. h. der bodennahe Wind kam hauptsächlich aus Richtung Westen.

Da es sich bei den Winddaten der Station VESN nur um kleinräumig geltende Daten handelt (niedriger Windmast, Wohnbebauung im Umfeld), wurden die Winddaten des Gesamtzeitraums zum Vergleich von der freistehenden Station EVOG ebenfalls ermittelt. Die mittlere Windgeschwindigkeit beträgt hier 0,97 m/s (3,48 km/h) und kann ebenfalls als gering angesehen werden. Die mittlere Windrichtung beträgt 221,2 Grad, d. h. die Hauptwindrichtung war hauptsächlich Südwesten.

1.4.3 Wechseltermine

Der Probenwechsel wurde durch das LANUV durchgeführt. Die Probenwechsel des DWD wurden in der Regel durch die Kollegen des DWD (Niederlassung Essen) durchgeführt. Für die meisten Teilnehmer wurde der Wechsel alle zwei Wochen durchgeführt, für einige aber auch alle vier Wochen. Der DWD führte seine Wechsel zusätzlich auch wöchentlich durch, da dies seiner bisher üblichen Messdauer entspricht.

Die durch das LANUV wahrgenommenen Wechseltermine können in der Tabelle 1 in der Spalte „Zeitraum“ abgelesen werden.

1.5 Teilnehmerliste

Insgesamt haben 13 Behörden an dem Ringversuch teilgenommen. Die Proben des LANUV wurden zum einen Teil durch ein externes Labor und zum anderen Teil selbst analysiert. Deshalb ist das LANUV mit zwei Teilnehmernummern vertreten.

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die teilnehmenden Behörden und deren Anschriften aufgelistet.

Tabelle 2: Teilnehmerliste

Behörde / Mitwirkende	Kürzel	PLZ	Stadt	Straße
Senatsverwaltung für Gesundheit, Umwelt und Verbraucherschutz Beate Stock, Dr. Ernst Ulrich, Rainer Nothard	SenGUV	10179	Berlin	Brückenstr. 6
Landesamt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg Kerstin Biganzoli, Dr. Ralf Lump,pp, Jochen Klink	LUBW	76135	Karlsruhe	Großoberfeld 3
Bayerisches Landesamt für Umwelt Dr. Jürgen Diemer, Markus Langenwalter, Dr. Jan Bernkopf, Anton Deuringer, Bernd Sandmeir	LfU	86179	Augsburg	Bgm.- Ulrich-Str. 160
Deutscher Wetterdienst Uwe Milenk, Mathieu Fricker, Reinhard Grunert	DWD	79104	Freiburg	Stefan-Meier-Str. 4
Institut für Hygiene und Umwelt Dr. Joachim Peschke, Klaus-Dieter Ewert, Karen Johannsen	HU	20539	Hamburg	Marckmannstr. 129 b
Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim Dr. Werner Günther, Erich Klasmeier	GAA	31135	Hildesheim	An der Scharlake 39
Landesamt für Umwelt, Wasserwirt- schaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz Frank Bunzel, Dr. Michael Weißenmayer, Karina Weindorf	LUWG	55118	Mainz	Rheinallee 97-101
Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume Gerhard Köhler, Heike Mayer	LLUR	25524	Itzehoe	Oelixdorfer Str. 2
Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz Sabahat Dreisigacker, Harald Siegel	LUA	66119	Saarbrücken	Don-Bosco-Str. 1
Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt Dr. Günter Noll, Marlies Henning	LAU	06116	Halle (Saale)	Reideburger Str. 47

Behörde / Mitwirkende	Kürzel	PLZ	Stadt	Straße
Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie Dipl.-Chem. Gerd Börner, Peter Reischl	TLUG	07745	Jena	Göschwitzer Str. 41
Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern Korinna Warnick, Sigrid Neubauer, Dr. Andreas Hainsch	LUNG	18273	Güstrow	Goldberger Str. 12
Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW Dr. Ulrich Pfeffer, Eva-Maria Rumpf, Stefanie Zang, Thorsten Zang	LANUV NRW	45133	Essen	Wallneyer Str. 6

1.6 Übersicht über die eingesetzten Passivsammler und Analyseverfahren

Grundlage der Messung von Stickstoffdioxid mit Passivsammlern ist die molekulare Diffusion von Stickstoffdioxid in einem Sammler und die Absorption an ein Absorberreagenz. Ein Maß für die Fähigkeit des Sammlers, NO₂ aufzunehmen, ist die Aufnahmerate (auch Sammelrate), welche theoretisch oder experimentell ermittelt werden kann (s. 1.6.2). Die Sammler werden zum Schutz vor Regen und Windeinflüssen in Schutzvorrichtungen (Halterungsdosen, etc.) ausgehängt. Zur Vermeidung von Windeinflüssen aus der Umgebungsluft sind die Sammler in der Regel mit einer Turbulenzsperre ausgestattet.

Für die Art der eingesetzten Passivsammler und deren Analyse gibt es verschiedene Möglichkeiten.

Fast alle Teilnehmer verwendeten Passivsammler vom Typ Palmes (s. Abbildung 5).

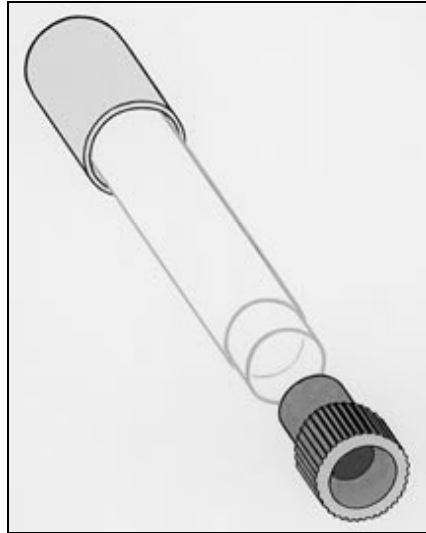


Abbildung 5: Passivsammler Typ Palmes

Ein Teilnehmer verwendete beschichtete Sammelfilter („Tabletten“, s. Tabelle 3).

9 Teilnehmer verwendeten zur Analyse Ihrer Passivsammler das Saltzman-Verfahren und haben ihre Proben fotometrisch bestimmt. 5 Teilnehmer haben die Probe mittels Ionenchromatographie analysiert.

Beim Saltzman-Verfahren wird die Probe mit einem Reaktionsreagenz versetzt, wodurch sich ein rötlicher Azofarbstoff bildet. Die Farbintensität wird fotometrisch ermittelt und ist ein Maß für die in der Probe enthaltenen Masse an NO₂ [8].

Die Analyse mit dem Ionenchromatograph erfolgt über die Elution des sorbierten NO₂ als Nitrition oder Nitration und anschließende Leitfähigkeitsdetektion.

In der nachfolgenden Tabelle 3 sind die eingesetzten Passivsammler und Analyseverfahren sowie Angaben zur Verwendung von Turbulenzbarrieren kurz zusammengefasst.

Tabelle 3: Eingesetzte Sammler und Analyseverfahren, Einsatz von Diffusionsbarrieren


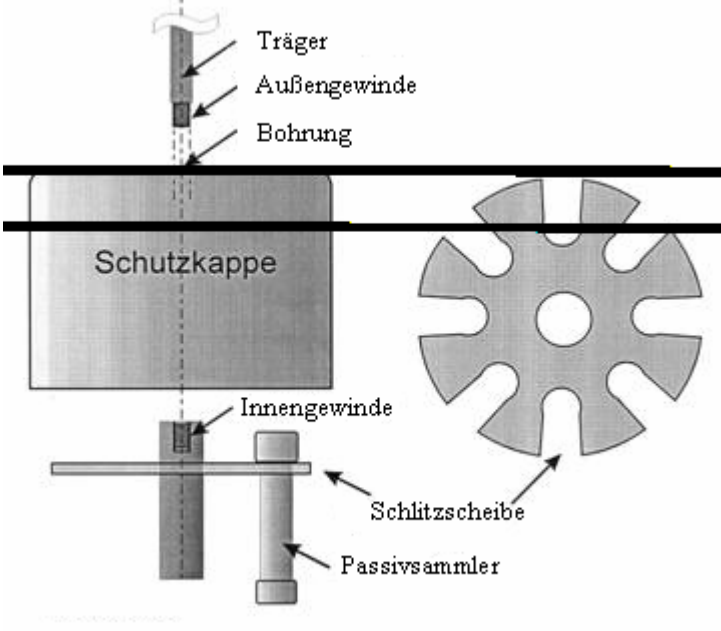
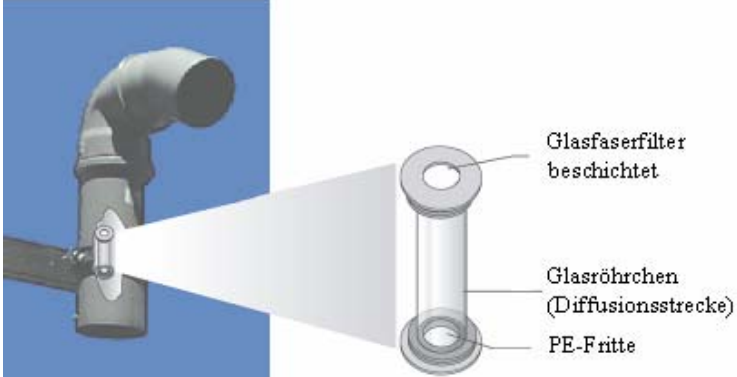
TN-Nr.	Passivsammler (Routine)	Turbulenzbarrieren (Routine)	Analyseverfahren
1	Passam Palmes Typ, Passam AG	ja – Fa. RobuGlas, Porösität 0	Saltzman, Photometrie
2	Passam Palmes Typ, Passam AG	ja – Fa. RobuGlas, Porösität 0	Saltzman, Photometrie
3	Passam Palmes Typ	ja - Quarzfaserfilter	Saltzman, Photometrie
4	Palmes Typ	ja - PE-Fritte; Porösität 100 µm	Ionenchromatographie
5	Passivsammler vom FERM-Typ (vgl. VDI 3869 Bl. 4)	ja – Metallgitter mit Quarzfaserfilter (02-10-2008 bis 30-01-2009) ja – poröses PE (ab 30-01-2009 bis 30-12-2009)	Ionenchromatographie
6	Passam Palmes Typ	nein, jedoch Probenahmegerät vom Typ Sigma-2	Ionenchromatographie
7	Passam Palmes Typ, Passam AG	ja - bis 30.09.2009 PE, Passam AG; ab 30.09.2010 Fa. RobuGlas, Porösität 0	Saltzman, Photometrie
8	Passam Palmes Typ	ja - Quarzfaserfilter	Saltzman, Photometrie
9	Passam Palmes Typ	ja - Glasfilterfritte	Ionenchromatographie
10	Passam Palmes Typ, Passam AG	nein	Saltzman, Photometrie
11	Passam Palmes Typ, Passam AG	ja – Fa. RobuGlas, Porösität 0	Saltzman, Photometrie
12	Passam Palmes Typ, Passam AG	ja - PE, Passam AG	Ionenchromatographie
13	Passam Palmes Typ, Passam AG	ja – Fa. RobuGlas, Porösität 0	Saltzman, Photometrie
14	Passam Palmes Typ	ja - Quarzfaserfilter	Saltzman, Photometrie

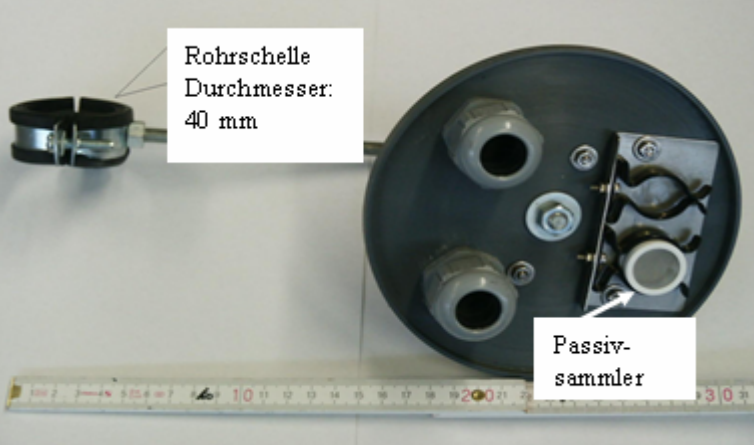

1.6.1 Verwendete Passivsammlertypen und Halterungsvorrichtungen

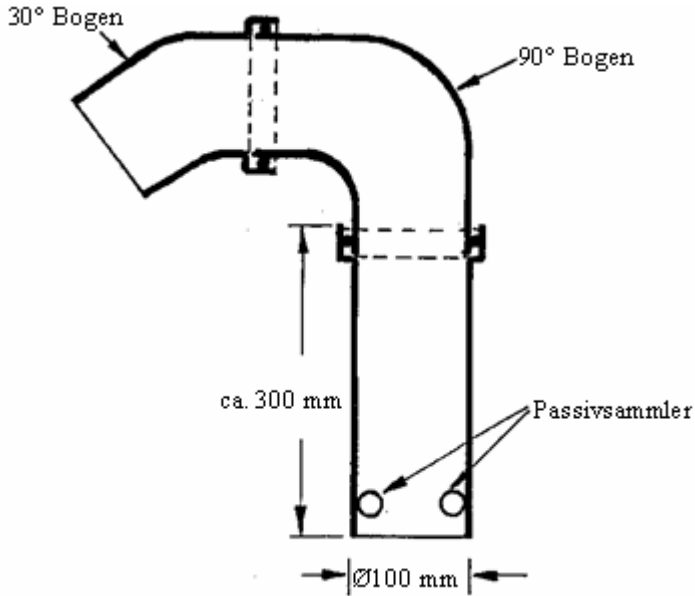
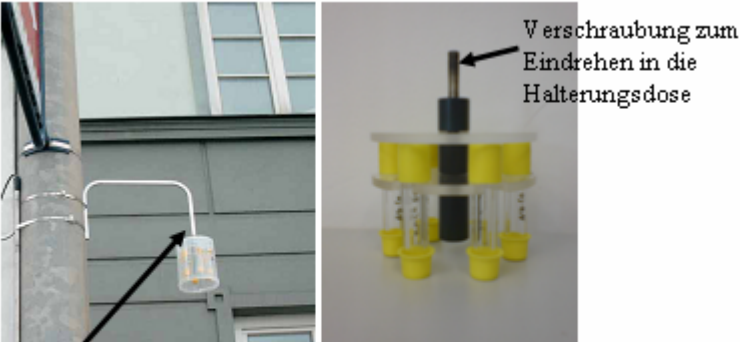

Teilnehmer 1, 2, 10, 11 und 12 verwendeten Passivsammler vom Palmes Typ der Fa. Passam AG (s. Tabelle 4). Teilnehmer 4 verwendete mit Na₂CO₃ / KI beschichtete Passivsammler vom Palmes Typ. Teilnehmer 5 verwendete selbst hergestellte Passivsammler, deren Geometrie Ammoniak-Passivsammlern nach FERM entspricht (vgl. VDI 3869 Bl. 4). Alle anderen Teilnehmer verwendeten Passivsammler vom Palmes Typ, die sie selbst mit Triethanolamin beschichtet hatten. Teilnehmer 13 verwendete zunächst selbst beschichtete Passivsammler, tauschte diese jedoch im Laufe des Ringversuches gegen Passivsammler der Fa. Passam AG aus.


In der nachfolgenden Tabelle 4 sind die verwendeten Passivsammlertypen und Halterungsdosen der Teilnehmer dargestellt.

Tabelle 4: Verwendete Passivsammlertypen und Halterungsdosen

TN-Nr.	Passivsammler (Routine) Halterungsdose	Abbildung Passivsammler / Abbildung Halterung
1, 2 10 11, 12	Passam Palmes Typ, Passam AG	
3	Passam Palmes Typ	
4	Palmes Typ	

TN-Nr.	Passivsammler (Routine) Halterungsdose	Abbildung Passivsammler / Abbildung Halterung	
5	Beschichtete Sammelfilter Passivsammler nach Ferm		
6	Passam Palmes Typ mit Sigma 2 Probenahmegerät		<p>Die Sammler hängen im Inneren des Sigma 2. Über die Luftschlitze gelangt Luft in das Gehäuseinnere und somit in die Passivsammler, die routinemäßig ohne Diffusionsbarriere (Foto: ohne grüne Kappen) ausgehängt werden. Das Gehäuse lässt sich im unteren Bereich durch Anheben und Drehen zur Seite öffnen.</p>

TN-Nr.	Passivsammler (Routine) Halterungsdose	Abbildung Passivsammler / Abbildung Halterung
7	Passam Palmes Typ mit Ø100 mm HT-Rohr	
8, 14	Palmes Typ mit Nalgene-Halterungsdose	
9	Palmes Typ mit Kunststoffhalterungsdose	

TN-Nr.	Passivsammler (Routine) Halterungsdose	Abbildung Passivsammler / Abbildung Halterung	
13	Passam Palmes Typ, Passam AG, mit Kunststoffhalterungsdose		

Die Halterungsvorrichtung aus der ersten Tabellenzeile wurde am häufigsten verwendet und zeichnet sich durch eine einfache Handhabung aus, da hier für den Probenwechsel nur der Deckel abgeschraubt werden muss.

Die Halterungsvorrichtung von Teilnehmer 3 ist etwas schwerer zu handhaben, da für den Probenwechsel die Schutzkappe durch Drehen vom Gewinde gelöst werden muss.

Teilnehmer 4 und 7 verwenden als Halterungsvorrichtung ein handelsübliches sogenanntes HT-Rohr. Die Probenröhrchen werden im Inneren des Rohrs eingeklemmt.

Teilnehmer 5 verwendet Passivsammler vom FERM-Typ, die unter einem Wetterschutz angebracht werden. Die Halterungsvorrichtung wird mit den Sammlern nach unten ausgehängt.

Teilnehmer 6 verwendet ein spezielles Probenahmegerät, das Sigma-2. Über Luftschlitze gelangt die Luft in das Gehäuseinnere und somit in die Passivsammler, die vom Teilnehmer 6 routinemäßig ohne Turbulenzbarriere ausgehängt werden (s. Tabelle 4: ohne grüne Kappen). Das Gehäuse lässt sich im unteren Bereich durch Anheben und Drehen zur Seite öffnen.

Die Halterungsdose der Teilnehmer 8 und 14 wurde fertig bestückt geliefert. Die Dose wurde vor und nach der Beprobung mit einem Kunststoffdeckel verschlossen. Hier zeigte sich, dass es über den Kunststoffdeckel zu Undichtigkeiten kommen kann, da nur der Teilnehmer, der seine Passivsammler zusätzlich mit Verschlusskappen und Parafilm gesichert hatte, plausible Ergebnisse liefern konnte.

Teilnehmer 9 verwendet eine Kunststoffhalterungsdose, welche innen mit einem Klettband versehen ist. Die Passivsammler sind ebenfalls mit einem Klettband umwickelt. Für die Probenahme können die Sammler einfach in der Halterungsdose befestigt werden.

1.6.2 Aufnahmeraten

Die Aufnahmerate [9] ist ein Maß für die Fähigkeit eines Diffusionssammlers, ein bestimmtes Gas oder einen bestimmten Dampf aus der Atmosphäre aufzunehmen. Sie wird in Pikogramm je ppb und Minute ($pg \cdot ppb^{-1} \cdot min^{-1}$) oder Kubikzentimeter pro Minute ($cm^3 \cdot min^{-1}$) angegeben.

In Passivsammlern diffundieren Moleküle aufgrund eines Konzentrationsgradienten durch eine Öffnung mit einem Querschnitt „A“ und einer Diffusionsstrecke mit der Länge „l“ zum Absorptionsmedium. Dieser Prozess wird durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben:

$$\frac{dm_i}{dt} = D \cdot \frac{A}{l} \cdot dc \quad \text{Gl. 2}$$

m_i	Masse an NO ₂ in pg
t	Expositionsdauer in min
A	Querschnitt des Sammlers in cm ²
l	Länge der Diffusionsstrecke in cm
D	Diffusionskoeffizient in cm ² /min
c	Konzentration in µg/m ³

In der Annahme, dass die Konzentration an der Eintrittsöffnung der Außenluftkonzentration „c“ entspricht, während die Konzentration an der Absorberoberfläche gleich Null ist, ist die absorbierte Masse an NO₂ proportional zur Konzentration „c“ und der Expositionsdauer „t“:

$$m = D \cdot \frac{A}{l} \cdot c \cdot t \quad \text{Gl. 3}$$

Die Aufnahmerate „UR“ wird durch die nachfolgende Gleichung beschrieben:

$$UR = D \cdot \frac{A}{l} \quad \text{Gl. 4}$$

Sie ist auf eine bestimmte Komponente bezogen. Die Einheit cm³/min kann als Kürzung der Einheit $pg \cdot (\mu g / m^3)^{-1} \cdot min^{-1}$ verstanden werden. Somit kann die Gl. 3 zu folgender Gleichung vereinfacht werden:

$$m = UR \cdot c \cdot t \quad \text{Gl. 5}$$

Weitere Details zur Messung mit Passivsammlern können in [9] und [12] gefunden werden.

Die Aufnahmerate kann auch experimentell ermittelt werden, indem die Dosis an NO₂ (Produkt aus der mit der Referenzmethode gemessenen Mittelwertkonzentration und der Expositionsdauer der Sammler) auf der x-Achse eines Diagramms aufgetragen wird und die Mas-

se an NO₂ der analysierten Passivsammler auf der y-Achse. Die Steigung der Geraden entspricht dann gemäß Gl. 5 der Aufnahme­rate. Die Steigung der Geraden kann durch den Ursprung gezwungen werden, wenn keine signifikanten Feldblindwerte beobachtet werden konnten, die zeitliche Überdeckung zwischen Referenz und Passivsammlern kleiner als 100 % ist (z. B. durch Kalibrierarbeiten) und der ermittelte Wert für den Achsenabschnitt unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

In nachfolgender Tabelle 5 sind die angegebenen Aufnahme­raten und Berechnungsgrundlagen der Teilnehmer aufgelistet.

Tabelle 5: Angaben der Teilnehmer zu verwendeten Aufnahme­raten und Berechnungsparametern

TN-Nr.	Aufnahmerate – Temperatur- / Feuchtekorrektur
1, 2,	Aufnahmerate aus Vergleichsmessungen mit dem Referenzverfahren (nach DIN EN ISO 14211) an ausgewählten Messstationen ermittelt [12]. $U = 0,734 \pm 0,004 \text{ cm}^3/\text{min}$.
3	Berechnung der Aufnahme­rate erfolgt aus dem Diffusionskoeffizienten für NO ₂ in Luft ($D = 0,154 \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 20 °C), der Querschnittsfläche des Sammlers ($A = 0,636 \text{ cm}^2$) und der Rohrlänge ($l = 7,5 \text{ cm}$) Weiterhin erfolgt eine Temperaturkorrektur mit dem folgenden Korrekturfaktor (T muss in Kelvin (K) eingesetzt werden): $\frac{1}{\sqrt{\frac{T}{293}}}$
4	Rechnung: $C = Q \cdot L \cdot F_G / (D \cdot S \cdot t)$ F_G (Gerätekonstante) ermittelt aus Vergleichsmessungen (Kalibrierung) mit Referenzverfahren an mehreren Messstationen.
5	Rechnung mit A : Einlassfläche des Sammlers (für FERM-Sammler mit $d = 20 \text{ mm}$ $3,14 \text{ cm}^2$) D : Diffusionskoeffizient von Stickstoffdioxid ($0,154 \text{ cm}^2/\text{s}$) bei 20 °C F : Korrekturfaktor (muss experimentell ermittelt werden, Zahlenwert z. B. $F = 1,4$)
6	A: offener Querschnitt des Probensammlers ($A = 0,785 \text{ cm}^2$) D: Diffusionskoeffizient von Stickstoffdioxid ($0,154 \text{ cm}^2/\text{s}$) bei 20 °C Temperaturkorrektur
7	D: korrigierter Diffusionskoeffizient K_{Sammler} : Konstante für Sammler mit Diffusionssperre: 11,28 Druck- und Temperaturkorrektur
8	D: Diffusionskoeffizient von Stickstoffdioxid ($0,154 \text{ cm}^2/\text{s}$) bei 20 °C, 1013 hPa -> dynamischer Diffusionskoeffizient mit Druck- und Temperaturkorrektur
9	A: offener Querschnitt des Röhrchens: $0,785 \text{ cm}^2$ u: Aufnahme­rate: $0,150 \text{ cm}^2/\text{s}$ Temperaturkorrektur

TN-Nr.	Aufnahmerate – Temperatur- / Feuchtekorrektur
10	K _{Sammler} : Gerätekonstante für Sammler ohne Turbulenzsperre 10,4399 cm ⁻¹ D _i : Diffusionskoeffizient in cm ² /s D _T : Korrekturfaktor des Diffusionskoeffizienten Berechnung des korrigierten Diffusionskoeffizienten: $\text{korrigierter Diffusionskoeffizient} = D_i * D_T = 0,154 * \left(\frac{T}{293,15}\right)^{1,5} * \left(\frac{1013}{p}\right)$ Druck- und Temperaturkorrektur
11	Berechnung nach Datenblatt „Passivsammler für Stickstoffdioxid“ der Fa. Passam AG SR: Sammelrate bei 9 °C: 0,8536 mL/min
12	D: Diffusionskoeffizient von Stickstoffdioxid (cm ² /min) SR: Sammelrate = $\frac{D_{NO_2} * A}{l}$ Die Sammelrate wird jährlich neu bestimmt. An vier Probenahmestellen finden Parallelmessungen zwischen dem Referenzverfahren und Passivmessungen statt.
13	Keine Angabe
14	Keine Angabe

2 Ergebnisse

2.1 Ausfälle – verspätete Teilnahme

Teilnehmer 11 hat erst ab Mai 2009 am Ringversuch teilgenommen.

Teilnehmer 13 hat bis einschließlich Juli 2009 seine Proben selbst mittels Fließinjektionsanalyse analysiert und die Passivsammler selbst beschichtet. Da die Schwankungen innerhalb seiner Dreifachbestimmung zu groß waren, wurden auf seinen Wunsch die Daten nicht berücksichtigt. Laut Teilnehmer 13 liegt die Ursache in der automatischen Probenaufbereitung der Fließinjektionsanalyse und dem Fehlen von Personal. Ab Juli 2009 hat Teilnehmer 13 die Passivsammler von der Fa. Passam AG bezogen und die Röhrchen auch dort analysieren lassen. Für den Zeitraum Juli 2009 – Dezember 2009 liegen Ergebnisse vor.

Teilnehmer 14 hat seine Daten aufgrund einer großen Streuung innerhalb seines Datenquartetts und größeren Abweichungen im Vergleich mit den Referenzdaten nicht abgegeben. Die Ursache liegt laut Teilnehmer 14 an einem Verfahrens- und Photometerfehler. Eine weitere Fehlermöglichkeit kann durch eine Undichtigkeit im Verschluss der Halterungsdose gegeben sein. Teilnehmer 8, der das gleiche Probenahmesystem verwendete, hat aufgrund höherer Streuungen die Probenröhrchen für den Transport zusätzlich mit Verschlusskappen versehen. Danach sind bei ihm keine größeren Streuungen mehr aufgetreten.

2.2 Sollwerte des Referenzverfahrens

Die Sollwerte des Referenzverfahrens wurden mit dem Chemilumineszenz-Monitor AC32M der Fa. Environnement nach DIN EN 14211 [2] ermittelt. Es wurden Halbstundenmittelwerte aufgezeichnet, die für den jeweiligen Zeitraum gemittelt wurden.

Die Mittelwerte des Referenzverfahrens für den Gesamtzeitraum betragen bezogen auf 20 °C:

47,2 µg/m³ NO₂

30,8 µg/m³ NO (informativ)

Die Datenverfügbarkeit der NO und NO₂-Konzentrationen des Referenzverfahrens über den Gesamtzeitraum beträgt jeweils 93,5 % und erfüllt somit die Anforderungen der 39. BImSchV [3].

Die gemittelten Ergebnisse der NO₂-Sollwerte sind in der unten stehenden Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Ergebnisse NO_x mit dem Referenzverfahren

Monat	Zeitraum	Referenz - NO ₂ - Mittelwerte in µg/m ³
Okt 08	02.10.2008 (10:00) - 20.10.2008 (11:00)	45,6
	20.10.2008 (11:30) - 31.10.2008 (12:00)	54,2
	02.10.2008 (10:00) - 31.10.2008 (12:00)	48,8
Nov 08	31.10.2008 (10:30) - 14.11.2008 (11:30)	43,9
	14.11.2008 (12:00) - 28.11.2008 (11:30)	50,2
	31.10.2008 (10:30) - 28.11.2008 (11:30)	47,0
Dez 08	28.11.2008 (10:30) - 15.12.2008 (11:30)	57,8
	15.12.2008 (12:00) - 29.12.2008 (12:00)	46,9
	28.11.2008 (10:30) - 29.12.2008 (12:00)	52,6
Jan 09	29.12.2008 (12:30) - 16.01.2009 (10:30)	69,9
	16.01.2009 (11:00) - 30.01.2009 (11:00)	48,6
	29.12.2008 (12:30) - 30.01.2009 (11:00)	60,7
Feb 09	30.01.2009 (11:30) - 17.02.2009 (12:00)	52,8
	17.02.2009 (11:30) - 27.02.2009 (11:00)	54,3
	30.01.2009 (11:30) - 27.02.2009 (11:00)	53,3
Mrz 09	27.02.2009 (11:30) - 13.03.2009 (10:30)	49,1
	13.03.2009 (11:00) - 27.03.2009 (10:00)	54,3
	27.02.2009 (11:30) - 27.03.2009 (10:00)	51,9
Apr 09	27.03.2009 (10:30) - 14.04.2009 (11:00)	50,4
	14.04.2009 (11:30) - 30.04.2009 (11:00)	50,0
	27.03.2009 (10:30) - 30.04.2009 (11:00)	50,2
Mai 09	30.04.2009 (11:30) - 18.05.2009 (11:00)	38,3
	18.05.2009 (11:30) - 29.05.2009 (11:00)	43,6
	30.04.2009 (11:30) - 29.05.2009 (11:00)	40,5

Monat	Zeitraum	Referenz - NO ₂ - Mittelwerte in µg/m ³
Jun 09	29.05.2009 (11:30) - 15.06.2009 (11:00)	35,6
	15.06.2009 (11:30) - 10.07.2009 (11:00)	44,1
	29.05.2009 (11:30) - 10.07.2009 (11:00)	40,5
Jul 09	10.07.2009 (11:30) - 17.07.2009 (11:00)	35,8
	17.07.2009 (11:30) - 07.08.2009 (11:00)	37,7
	10.07.2009 (11:30) - 07.08.2009 (11:00)	37,2
Aug 09	07.08.2009 (11:30) - 17.08.2009 (11:00)	48,0
	17.08.2009 (11:30) - 31.08.2009 (11:00)	46,6
	07.08.2009 (11:30) - 31.08.2009 (11:00)	47,2
Sep 09	31.08.2009 (11:30) - 11.09.2009 (11:00)	41,7
	11.09.2009 (11:30) - 30.09.2009 (11:00)	51,7
	31.08.2009 (11:30) - 30.09.2009 (11:00)	48,1
Okt 09	30.09.2009 (11:00) - 16.10.2009 (10:30)	47,1
	16.10.2009 (10:30) - 30.10.2009 (10:30)	50,6
	30.09.2009 (11:00) - 30.10.2009 (10:30)	48,7
Nov 09	30.10.2009 (11:00) - 13.11.2009 (10:30)	43,0
	13.11.2009 (11:00) - 27.11.2009 (10:30)	34,4
	30.10.2009 (11:00) - 27.11.2009 (10:30)	38,7
Dez 09	27.11.2009 (11:00) - 14.12.2009 (11:00)	38,4
	14.12.2009 (11:30) - 30.12.2009 (10:30)	45,9
	27.11.2009 (11:00) - 30.12.2009 (10:30)	42,0

2.3 Median der Teilnehmer - robuste Auswertung

2.3.1 Robuster Mittelwert und robuste Standardabweichung

Die Berechnung Ausreißer unempfindlicher, sogenannter robuster, Kenngrößen kann auf vielfältige Weise, z. B. durch Berechnung des Medians erfolgen. Da neben einem ausreißerfesten Mittelwert auch eine robuste Standardabweichung ermittelt werden soll, wurde hier die Vorgehensweise nach DIN ISO 13528 Anhang C [11] gewählt. Der Algorithmus A liefert robuste Werte für Mittelwert und Standardabweichung. Hierbei handelt es sich um einen Iterations-Algorithmus.

Die Daten werden zunächst aufsteigend sortiert

$$x_1, x_2, \dots, x_p$$

p = Anzahl der Daten

und die Anfangswerte für das Iterationsverfahren bestimmt.

$$x^* = \text{Median von } x \text{ (} i = 1, 2, \dots, p \text{)}$$

$$\bar{x}^* = 46,5 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$s^* = 1,483 \cdot \text{Median von } |x_i - \bar{x}^*|$$

$$s^* = 1,2 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Hilfsgrößen δ und x_i^* :

$$\delta = 1,5 \cdot s^*$$

$$x_i^* = \begin{cases} \bar{x}^* - \delta & \text{wenn } x_i < \bar{x}^* - \delta \\ \bar{x}^* + \delta & \text{wenn } x_i > \bar{x}^* + \delta \\ x_i & \text{andernfalls} \end{cases}$$

Die Schätzwerte für \bar{x}^* und s^* sind dann neu zu berechnen durch

$$\bar{x}^* = \sum x_i^* / p \text{ und} \quad \text{Gl. 6}$$

$$s^* = 1,134 \cdot \sqrt{\sum (x_i^* - \bar{x}^*)^2 / (p-1)} \quad \text{Gl. 7}$$

und es wird die Differenz von \bar{x}^* und s^* zur vorhergehenden Schätzung gebildet. Die aktualisierten Schätzwerte dienen dann als Ausgangswerte des nächsten Schätzschrittes. Das Verfahren wird so oft wiederholt bis Konvergenz auftritt. Diese darf angenommen werden, wenn zwischen den Iterationsschritten eine Differenz von \bar{x}^* und s^* zur vorhergehenden Schätzung kleiner als die dritte signifikante Dezimalstelle auftritt.

Der robuste Mittelwert der Teilnehmerwerte beträgt

$$\bar{x}^* = 46,5 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$$

und die robuste Standardabweichung

$$s^* = 2,6 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$$

2.3.2 Median der Teilnehmer für die einzelnen Monate

In der nachfolgenden Tabelle 7 sind für die Einzelzeiträume die Teilnehmermediane gebildet worden. Diese wurden den Referenz-NO₂-Werten gegenübergestellt. Die vorhandenen Mittelwerte der Teilnehmer 11 und 13 wurden für die Berechnung der Monatsmediane nicht berücksichtigt.

Tabelle 7: Gegenüberstellung Referenz-Monatsmittelwerte und Teilnehmermediane

Monat	Zeitraum	Referenz-NO ₂ -Mittelwerte µg/m ³	Median (ohne TN 11 und TN 13: zu wenige Werte und 14: Ausfall) µg/m ³
Okt 08	02.10.2008 (10:00) - 31.10.2008 (12:00)	48,8	51,1
Nov 08	31.10.2008 (10:30) - 28.11.2008 (11:30)	47,0	44,4
Dez 08	28.11.2008 (10:30) - 29.12.2008 (12:00)	52,6	51,5
Jan 09	29.12.2008 (12:30) - 30.01.2009 (11:00)	60,7	56,7
Feb 09	30.01.2009 (11:30) - 27.02.2009 (11:00)	53,3	50,3
Mrz 09	27.02.2009 (11:30) - 27.03.2009 (10:00)	51,9	50,8
Apr 09	27.03.2009 (10:30) - 30.04.2009 (11:00)	50,2	48,0
Mai 09	30.04.2009 (11:30) - 29.05.2009 (11:00)	40,5	44,0
Jun 09	29.05.2009 (11:30) - 10.07.2009 (11:00)	40,5	41,7
Jul 09	10.07.2009 (11:30) - 07.08.2009 (11:00)	37,2	39,3
Aug 09	07.08.2009 (11:30) - 31.08.2009 (11:00)	47,2	46,8
Sep 09	31.08.2009 (11:30) - 30.09.2009 (11:00)	48,1	46,9
Okt 09	30.09.2009 (11:00) - 30.10.2009 (10:30)	48,7	47,5
Nov 09	30.10.2009 (11:00) - 27.11.2009 (10:30)	38,7	38,0
Dez 09	27.11.2009 (11:00) - 30.12.2009 (10:30)	42,0	43,1

Das nachfolgende Diagramm (s. Abbildung 6) zeigt die gute Übereinstimmung der Referenzwerte mit den Medianen der Teilnehmer für die einzelnen Monate.

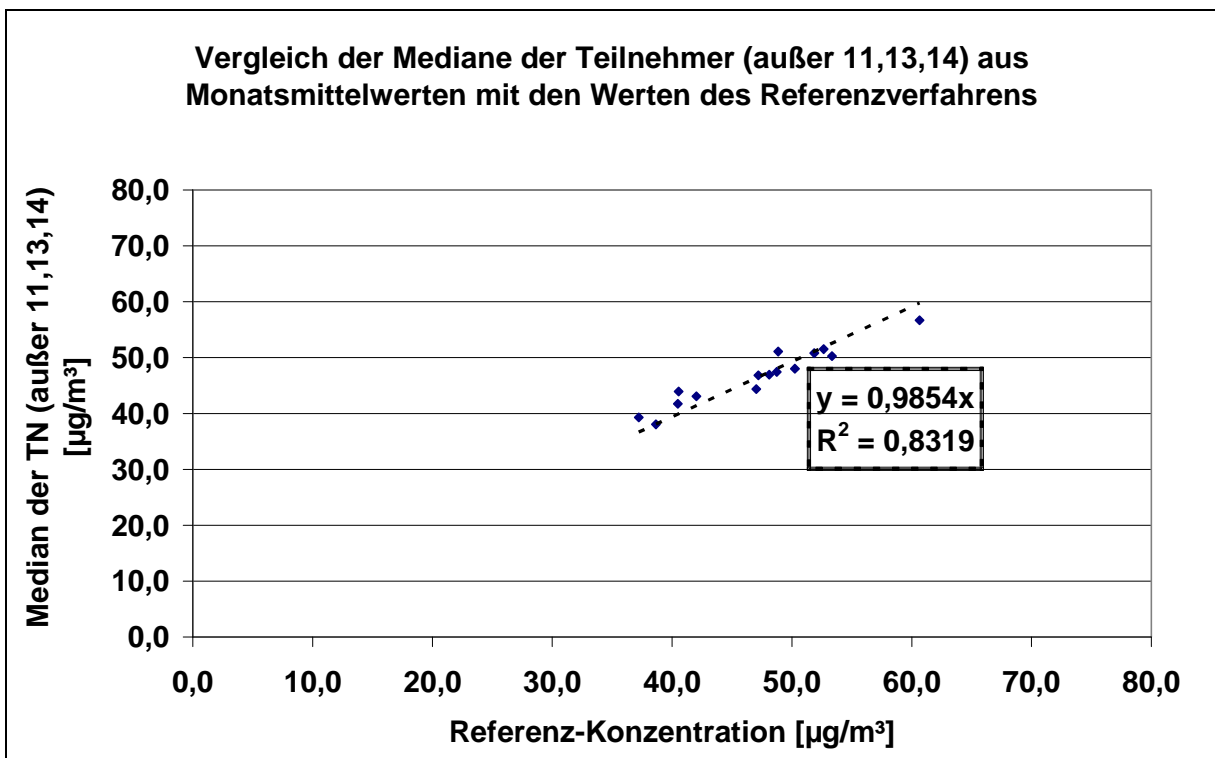


Abbildung 6: Diagramm Vergleich Mediane der Teilnehmer mit Monatsmittelwerten (Referenz)

Im nachfolgenden Diagramm (s. Abbildung 7) wird der zeitliche Verlauf der Mediane der Passivsammlermessungen der Teilnehmer (ohne 11, 13, 14) aus Monatsmittelwerten im Vergleich zu den Werten des Referenzverfahrens dargestellt.

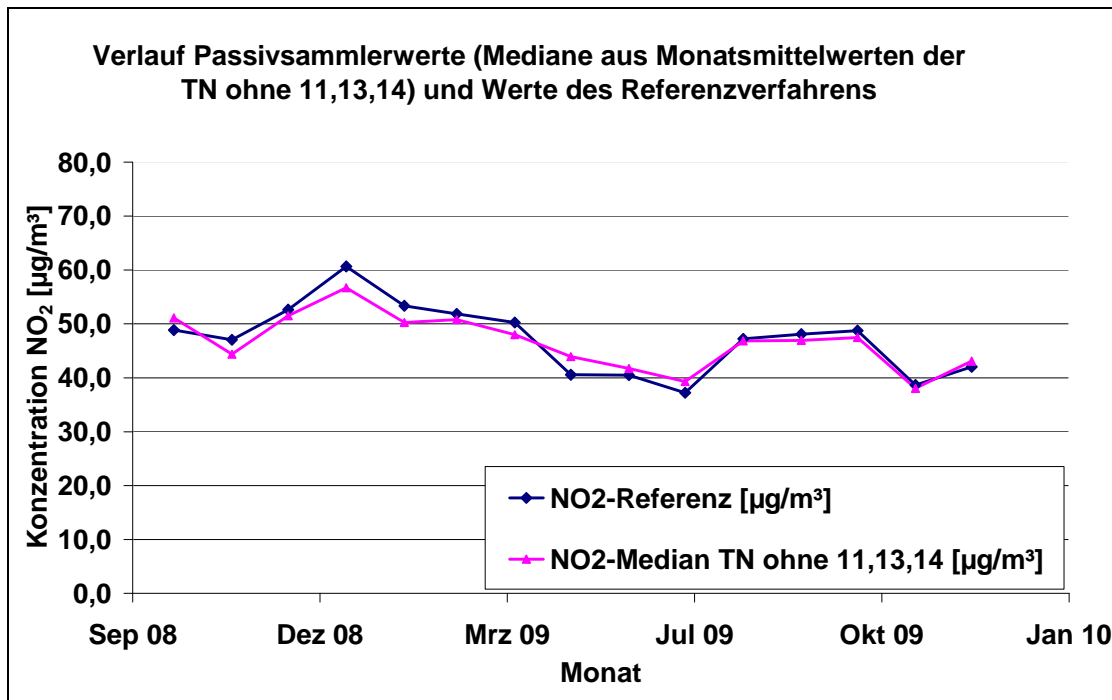


Abbildung 7: zeitlicher Verlauf der Monatswerte (Median der Teilnehmer, Sollwert Referenz)

In diesem und im nächsten Diagramm (s. Abbildung 7 und Abbildung 8) wird ein Jahresgang erkennbar. Auf mögliche Ursachen dieses Jahresgangs wird im Punkt 4.2 näher eingegangen.

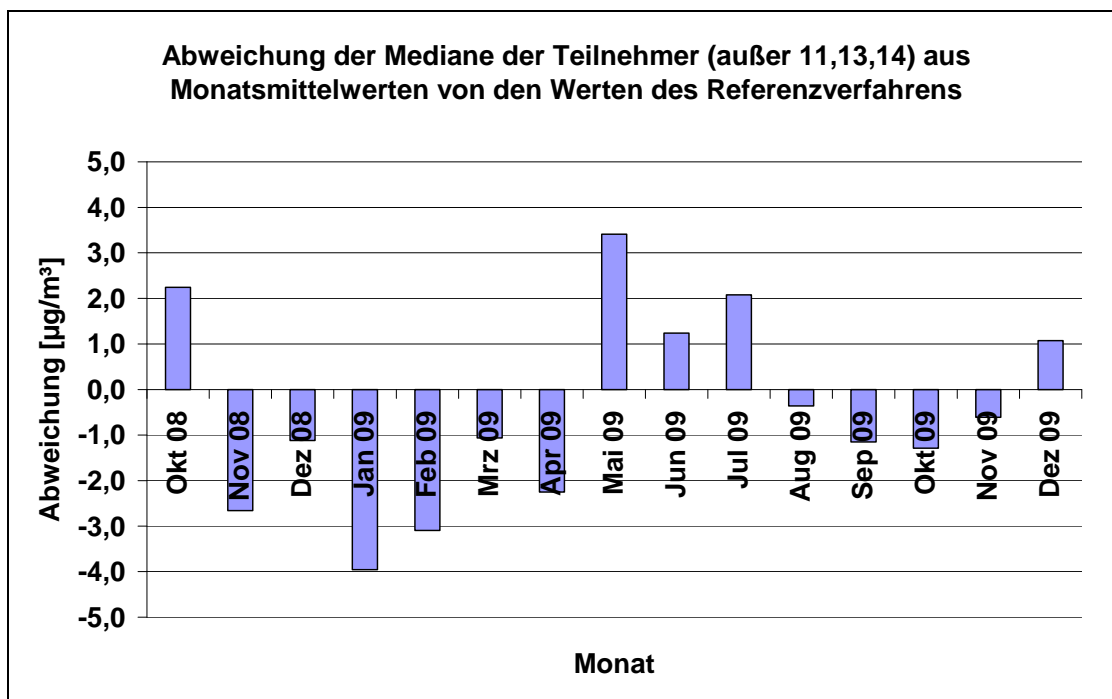


Abbildung 8: Abweichung der Teilnehmermediane vom Sollwert

2.4 Mittelwerte der einzelnen Teilnehmer

2.4.1 Mittelwerte über den Gesamtzeitraum

Der Mittelwert des Referenzverfahrens für den Gesamtzeitraum beträgt: 47,2 µg/m³, der Median der Teilnehmer (ohne 11, 13 und 14) 46,5 µg/m³.

In Tabelle 8 sind die ermittelten NO₂-Konzentrationen der einzelnen Teilnehmer aufgelistet.

Tabelle 8: Mittelwerte über den Gesamtzeitraum

Zeitraum	TN-Nr.	Konzentration NO ₂ µg/m ³
02.10.2008 (10:00) - 30.12.2009 (10:30)	1	45,7
	2	46,5
	3	37,7
	4	46,6
	5	45,7
	6	49,6
	7	45,8
	8	48,2
	9	43,5
	10	50,3
	11	Keine Daten für Gesamtzeitraum
	12	46,8
	13	Keine Daten für Gesamtzeitraum
	14	Ausfall

In Abbildung 9 sind die Teilnehmersmittelwerte dem Sollwert des Referenzverfahrens und dem Teilnehmermedian für den Zeitraum 02.10.2008 - 30.12.2009 gegenübergestellt.

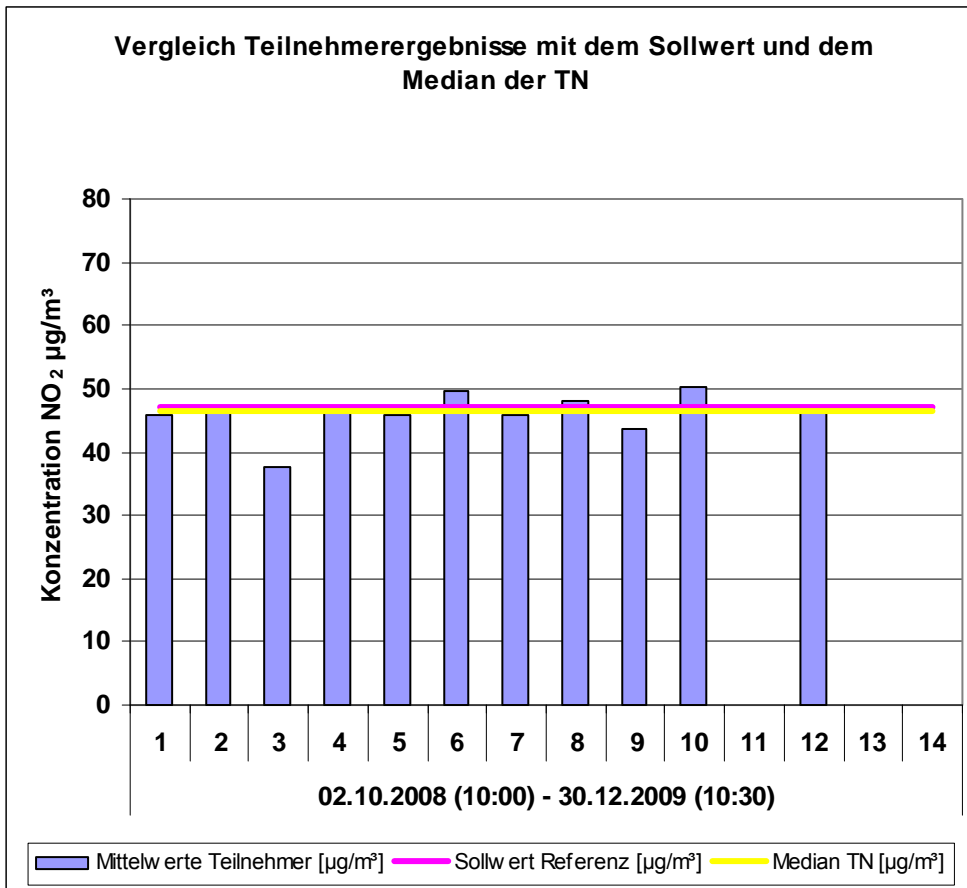


Abbildung 9: Vergleich Teilnehmerergebnisse mit dem Sollwert und dem Median der TN

2.4.2 Mittelwerte für Zeitraum 30.04.2009 bis 27.11.2009 mit TN 11

Da Teilnehmer 11 nur vom 30.04.2009 bis 27.11.2009 am Ringversuch teilgenommen hat, wurden zu Vergleichszwecken die Mittelwerte der Teilnehmer über diesen Zeitraum gemittelt (s. Tabelle 9).

Tabelle 9: Mittelwerte für den Zeitraum 30.04.2009 bis 27.11.2009

Zeitraum	TN-Nr.	Konzentration NO ₂ µg/m ³
30.04.2009 (11:00) - 27.11.2009 (10:30)	1	42,8
	2	44,0
	3	32,9
	4	44,8
	5	41,4
	6	44,5
	7	42,6
	8	44,0
	9	41,6

Zeitraum	TN-Nr.	Konzentration NO ₂ µg/m ³
30.04.2009 (11:00) - 27.11.2009 (10:30)	10	47,3
	11	38,0
	12	43,6
	13	Keine Daten für Gesamtzeitraum
	14	Ausfall

Der Mittelwert des Referenzverfahrens beträgt für den Zeitraum vom 30.04.2009 - 27.11.2009 43,0 µg/m³ und der Median der Teilnehmer; ohne Teilnehmer 13 und 14; 43,2 µg/m³. In Abbildung 10 sind die Teilnehmermittelwerte dem Referenzwert und dem Median der Teilnehmer gegenübergestellt.

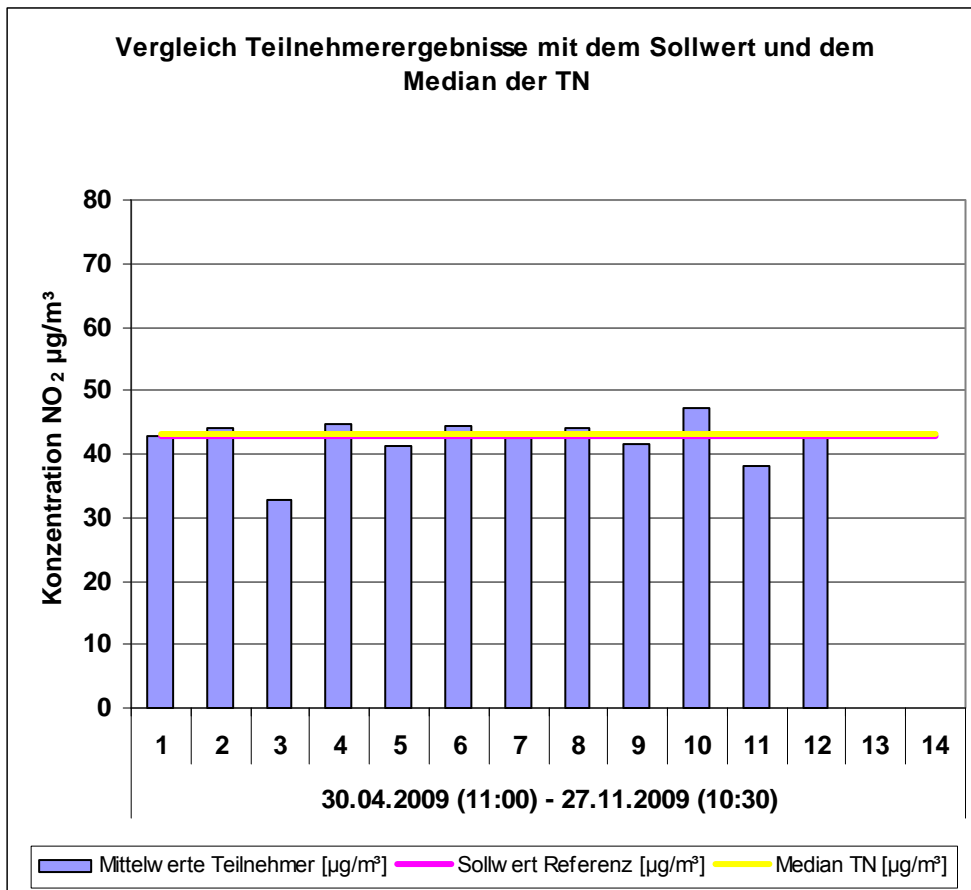


Abbildung 10: Vergleich Teilnehmerergebnisse mit dem Sollwert und dem Median der TN

2.4.3 Mittelwerte für Zeitraum 10.07.2009 bis 30.12.2009 mit TN 11 und 13

Da Teilnehmer 13 erst vom 10.07.2009 bis 30.12.2009 Daten liefern konnte, wurden auch hier die Mittelwerte der Teilnehmer über diesen Zeitraum gebildet (s. Tabelle 10).

Tabelle 10: Mittelwerte für den Zeitraum 10.07.2009 - 31.12.2009

Zeitraum	TN-Nr.	Konzentration NO ₂ µg/m ³
10.07.2009 (11:30) - 30.12.2009 (10:30)	1	42,7
	2	44,4
	3	33,8
	4	44,9
	5	42,8
	6	43,9
	7	41,8
	8	44,8
	9	40,6
	10	47,0
	11	38,3
	12	43,4
	13	38,2
	14	Keine Daten

Der Referenzwert beträgt für diesen Zeitraum 43,6 µg/m³ und der Median der Teilnehmer (außer TN 14) 42,8 µg/m³. Die einzelnen Mittelwerte der Teilnehmer über den Zeitraum vom 10.07.2009 bis 30.12.2009 sind in untenstehender Abbildung (Abbildung 11) dem Referenzwert und dem Median der Teilnehmer gegenübergestellt.

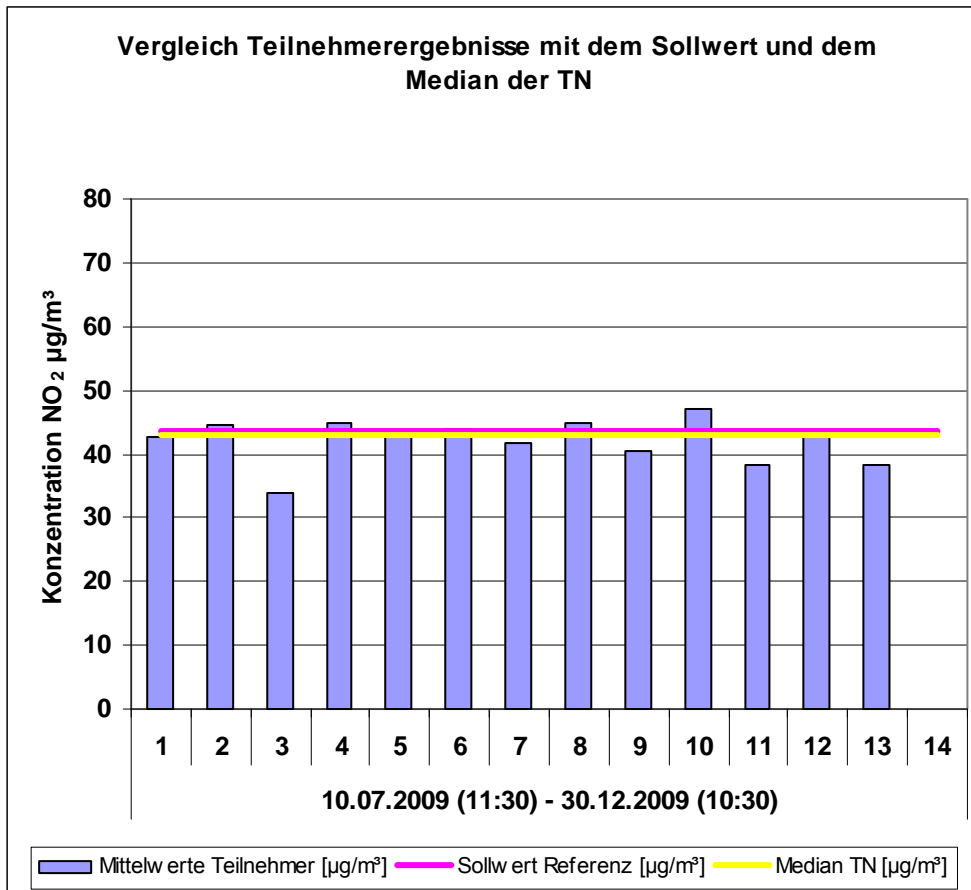


Abbildung 11: Vergleich Teilnehmerergebnisse mit dem Sollwert und dem Median der Teilnehmer

3 Auswertung

3.1 Unsicherheit des Referenzverfahrens

Die Messunsicherheit des Referenzwertes wurde analog zur Vorgehensweise der DIN EN 14211 für den Jahresmittelwert [2] bestimmt. Hierzu wurden die Daten aus der Eignungsprüfung [6] herangezogen und die Umgebungsbedingungen an der Messstation des Ringversuchortes ermittelt. Mit diesen Daten würde die Standardunsicherheit des Referenzwertes nach Anhang H der DIN EN 14211 [2] berechnet. Sie beträgt 1,64 ppb (3,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (20°C)) und liegt damit in der Größenordnung Standardunsicherheiten der Kandidatverfahren. Die Unsicherheit des Jahresmittelwertes wird überwiegend durch Querempfindlichkeiten verursacht, insbesondere durch die gegenüber Wasserdampf.

Tabelle 11: Berechnung der Unsicherheit des Referenzwertes

NO ₂ annual limit value	25		nmol/mol									
Number of hourly values	10231											
Number of yearly calibrations	4											
Parameter	C _t		Unit	Value	X-	Xcal	X+	q _{min}	q _{max}	u	u ²	
Repeatability at zero			nmol/mol	0,64						0,00	0,00	
Repeatability at C _t	500		nmol/mol	2,70						0,00		
Lack-of-fit			%	0,80						0,11	0,01	
Sample gas pressure	500		nmol/mol/kPa	0,00	99	100	101	-1	2	0,00	0,00	
Sample gas temperature	500		nmol/mol/K	0,06	-0,8	20	20,4	-20,8	0,4	0,04	0,00	
Surrounding temperature	500		nmol/mol/K	0,20	17	20	25	-3	5	0,02	0,00	
Electrical voltage	500		nmol/mol/V	0,086	210	230	240	-20	10	0,04	0,00	
Interferences	NO	C _{int}		X _{int}								
- H ₂ O 19 mmol/mol span	500	19	nmol/mol	1,70	0,119	4	0	16,6	4	16,6	1,31	1,70
- H ₂ O 19 mmol/mol zero				2,30								
- CO ₂ 500 µmol/mol span	500	500	nmol/mol	2,0	0,002	340	0	360	340	360	0,535	
- CO ₂ 500 µmol/mol zero				0,7								
- O ₃ 200 nmol/mol span	500	200	nmol/mol	1	0,001	0	0	80	0	80	0,055	
- O ₃ 200 nmol/mol zero				0,2								
- NH ₃ 200 nmol/mol span	500	200	nmol/mol	1,7	0,002	0	0	10	0	10	0,011	
- NH ₃ 200 nmol/mol zero				0,3								0,35
Averaging effect			%	1,9						0,00	0,00	
Field reproducibility			%	4,89						0,01	0,00	
Long term zero drift			nmol/mol	0,7						0,40	0,16	
Long term span drift			%	0,8						0,11	0,01	
Short term zero drift			nmol/mol	-0,7								
Short term span drift			nmol/mol	0,5								
Response time rise			s	27								
Response time fall			s	26								
Difference rise and fall			s	6,8								
Difference sample/calibration port			%	1								
Period of unattended operation				3								
Availability			%	98,4								
Converter efficiency			%	99						0,14	0,02	
Calibration gas			%	2,0						0,25	0,06	
Zero gas			nmol/mol	0,6						0,60	0,36	
Sum of variances											2,7	
Combined uncertainty (nmol/mol)											1,64	
Expanded uncertainty (%)											13,3%	

3.2 Überprüfung der Einhaltung der Datenqualitätsziele der 39. BImSchV

Ziel dieses Ringversuches ist es, herauszufinden, ob mit Passivsammlern die Datenqualitätsziele der 39. BImSchV eingehalten werden können und somit auch eine Gleichwertigkeit zum Referenzverfahren (Chemilumineszenz) nachgewiesen werden kann.

Als Datenqualitätsziele wird für orientierende Messungen eine maximale Messunsicherheit von 25 % für den Einzelwert, für ortsfeste Messungen eine maximale Messunsicherheit von 15 % für den Einzelwert gefordert.

Der Äquivalenznachweis gemäß Leitfaden „Guide to the Demonstration of Equivalence of Ambient Air Monitoring Methods“ (GDE in der Fassung vom Januar 2010 [5]) lässt sich hier nicht direkt durchführen, da der Stichprobenumfang deutlich kleiner als 40 Parallelproben ist.

Die Messunsicherheit wird daher nach DIN EN 20988 [7] berechnet. Bei dem hier durchgeführten Ringversuch handelt es sich um Vergleichsmessungen (Passivsammler) mit dem Referenzverfahren (Chemilumineszenz nach DIN EN 14211 [2]). Daher wird zur Berechnung der Messunsicherheit die im Anhang B.7 der DIN EN 20988 aufgeführten Formeln für den Typ A 5 Fall 2 verwendet. Die Modellgleichung lautet:

$$y(j) = y_R(j) + e_y(j) \quad \text{Gl. 8}$$

$y(j)$ Messwert des Vergleichsverfahrens (Passivsammler)
 $y_R(j)$ Messwert des Referenzverfahrens (Chemilumineszenz)
 $e_y(j)$ Abweichung zwischen Vergleichsmessung und Referenzverfahren

Die Reststandardabweichung wird berechnet nach

$$u(e_y) = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^N (y(j) - y_R(j))^2} \quad \text{Gl. 9}$$

j j-ter Messwert
 N Anzahl der Wertepaare

und der Bias durch die Differenz der Mittelwerte:

$$u_B(y) = \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^N (y(j) - y_R(j)) \quad \text{Gl. 10}$$

$u_B(y)$ Bias zwischen Referenz- und Vergleichsmessverfahren

Die Standardunsicherheit des Vergleichsmessverfahren ergibt sich dann durch die Formel:

$$u(y) = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^N (y(j) - y_R(j))^2 - u^2(y_R)} \quad \text{Gl. 11}$$

$u(y)$ Standardunsicherheit des Vergleichsmessverfahrens

$u^2(y_R)$ Standardunsicherheit des Referenzmessverfahrens

Diese Gleichung ist anwendbar, solange $u(y_R) \leq 0,3 u(y)$ ist. Andernfalls ist $u(y_R)$ auf Null zu setzen, um einen konservativen Schätzwert für $u(y)$ zu erhalten. Die Standardunsicherheit des Referenzverfahrens beträgt 3,1 µg/m³ (siehe 3.1). Daher ist $u(y_R)$ in allen Fällen, bis auf TN 3, auf Null zu setzen.

Tabelle 12: Bias und Unsicherheit des Einzelwertes

TN	$u_B(y)$ [µg/m ³]	$u(y)$ [µg/m ³]	U (y)rel
1	-1,5	3,2	14,4 %
2	-0,6	3,8	17,1 %
3	-10,0	10,1	45,2 %
4	0,9	2,2	10,5 %
5	-1,1	3,3	15,3 %
6	2,4	3,5	15,9 %
7	-1,4	3,2	14,4 %
8	0,4	2,1	9,7 %
9	-3,5	6,1	27,7 %
10	3,3	4,5	20,5 %
11	-5,0	5,5	30,1 %
12	-0,4	3,4	15,2 %
13	-5,4	5,6	31,5 %

Erweitere Unsicherheit des Einzelwertes der Teilnehmer

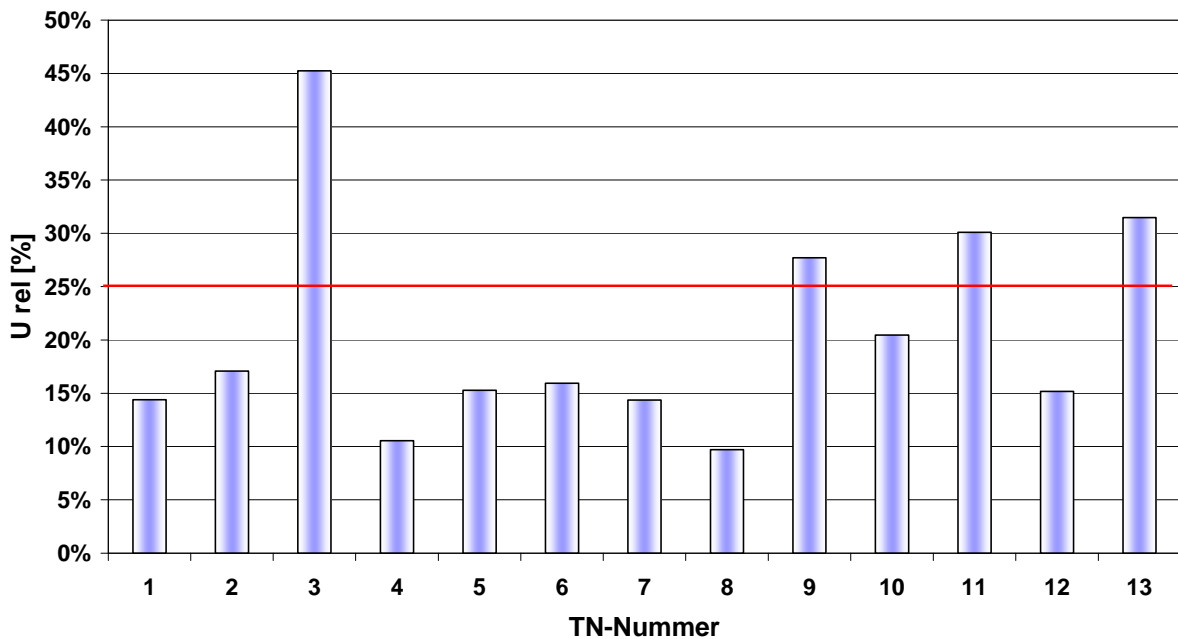


Abbildung 12: Erweiterte Messunsicherheit des Vergleichsmessverfahrens (Passivsammler) für den Einzelwert

Von besonderem Interesse ist natürlich auch die Unsicherheit des Jahresmittels. Diese soll über die Unsicherheit des Mittelwertes über den Ringversuch abgeschätzt werden. Die Unsicherheit des Einzelwertes setzt sich aus dem Bias und einer Zufallsstreuung zusammen.

$$u(y) = \sqrt{u_{Rand}^2(y) + u_B^2(y)} \quad \text{Gl. 12}$$

$u_{Rand}^2(y)$ Zufallsstreuung

Somit kann man umformen und erhält für die Unsicherheit der zufälligen Einflussgrößen:

$$u_{Rand}(y) = \sqrt{u(y)^2 - u_B^2(y)} \quad \text{Gl. 13}$$

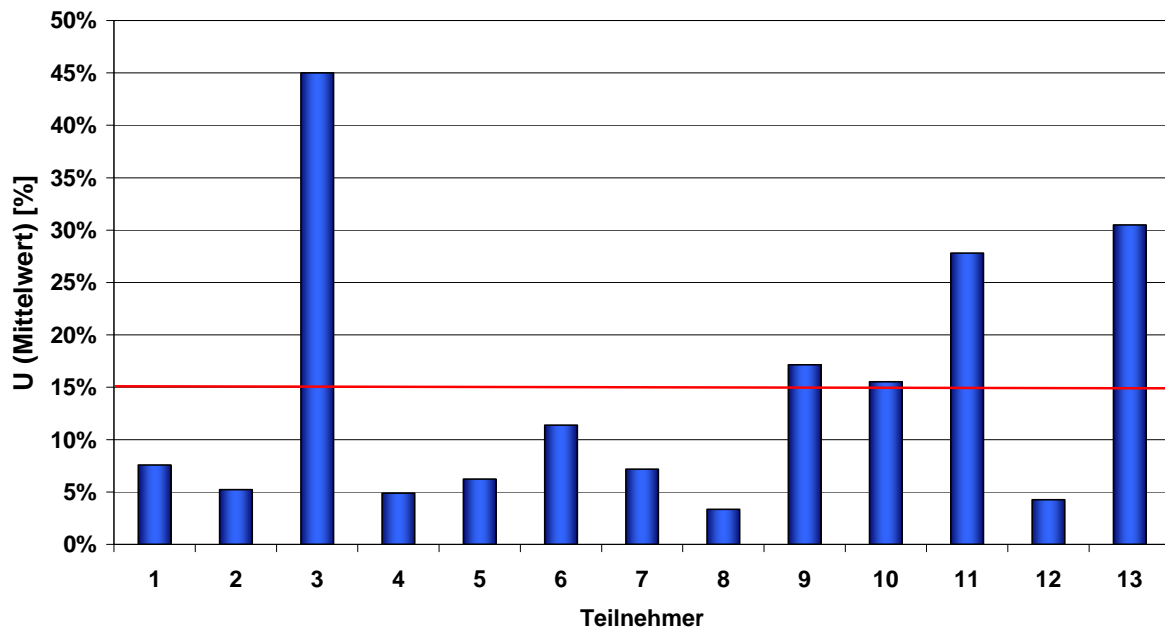
Zur Schätzung der Unsicherheit des Jahresmittels kann man nun die Unsicherheit der zufälligen Anteile des Einzelwertes durch die Anzahl der Einzelmessungen dividieren und erhält:

$$u(\bar{y}) = \sqrt{\left(\frac{u_{Rand}(y)}{\sqrt{N}}\right)^2 + u_B^2(y)} \quad \text{Gl. 14}$$

$u(\bar{y})$ Standardunsicherheit des Mittelwertes

Tabelle 13: Unsicherheit der Jahresmittelwerte

TN	$u_B(\bar{y})$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$u_{\text{Rand}}(\bar{y})$	$u(\bar{y})$	$U_{\text{rel}}(\bar{y})$
1	-1,51	2,8	1,68	7,58 %
2	-0,64	3,7	1,15	5,22 %
3	-9,99	1,1	10,00	45,01 %
4	0,86	2,1	1,03	4,88 %
5	-1,07	3,2	1,36	6,24 %
6	2,43	2,6	2,52	11,38 %
7	-1,41	2,8	1,59	7,17 %
8	0,41	2,1	0,73	3,34 %
9	-3,52	5,0	3,76	17,13 %
10	3,27	3,0	3,38	15,51 %
11	-4,98	2,3	5,06	27,82 %
12	-0,38	3,3	0,94	4,25 %
13	-5,40	1,5	5,44	30,48 %

Vergleich der erweiterten Unsicherheiten der Mittelwerte**Abbildung 13:** Erweiterte Unsicherheit der Jahresmittelwerte

Da die Unsicherheit des Referenzverfahrens hier nicht weniger als 30 % des Unsicherheitsbudgets beträgt, wurde sie gemäß der DIN EN ISO 20988 nicht korrigiert.

Die Unsicherheit der Jahresmittelwerte könnte aber - neben den in diesem Experiment erfassten Parametern - durch weitere Einflussgrößen bestimmt werden, die in den hier vorhandenen Daten nicht betrachtet werden konnten:

- Die Passivsammler weisen gegenüber dem Referenzverfahren einen Jahrgang auf. Die Ursache hierfür kann nicht in einen einfachen Zusammenhang mit Feuchte, Temperatur, Niederschlag oder Druck gebracht werden. Die Zusammenhänge sind, bedingt durch die geringe zeitliche Auflösung, schwer zuzuordnen. Weiterhin scheint es sich um eine Kombination mehrerer Einflussgrößen zu handeln.

- Die Passivsammler könnten eine Querempfindlichkeit gegenüber Störkomponenten (z. B. gegenüber Ozon) aufweisen. Diese Zusammenhänge müssen gesondert betrachtet werden. Hierzu sind weitere systematische Untersuchungen notwendig.
- Das hier verwendete einfache Modell zur Bestimmung der Unsicherheit eines Jahresmittelwertes stellt daher ein idealisiertes Modell dar.

Aufgrund dieses idealisierten Modells sollte jeder Betreiber von Passivsammlern die Unsicherheit des Jahresmittelwertes selbst ermitteln. Hierzu kann z. B. der direkte Vergleich mit den Jahresmittelwerten des Referenzverfahrens an repräsentativen Stationen dienen [12].

Anhand der vorliegenden Daten ist erkennbar, dass die meisten Teilnehmer die erweiterte Messunsicherheit von 15 % bezogen auf den Mittelwert des Gesamtzeitraums einhalten können. Fünf Teilnehmer halten die geforderte Messunsicherheit nicht ein, wobei ein Teilnehmer das Datenqualitätsziel nur knapp verfehlt.

Auffallend bei Teilnehmer 3 ist der große Bias von $-10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dieser Teilnehmer und die Teilnehmer 11 und 13 finden systematisch zu wenig NO₂. Bei Teilnehmer 10 liegt ein erhöhter Bias von $4,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ vor. Der Teilnehmer findet systematisch zuviel. Der Bias kann durch eine Kalibrierung der Daten verbessert werden. Die Daten des Teilnehmers 9 zeigen sowohl einen erhöhten „random term“ von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als auch einen Bias von $-3,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Der „random term“ weist auf einen erhöhten Zufallsfehler hin und bedeutet, dass die einzelnen Messergebnisse schlechter reproduzierbar sind. Der Bias bedeutet, dass ein größerer systematischer Fehler vorliegt. Die Kombination beider Fehler führt zum Nichteinhalten der geforderten Messunsicherheit.

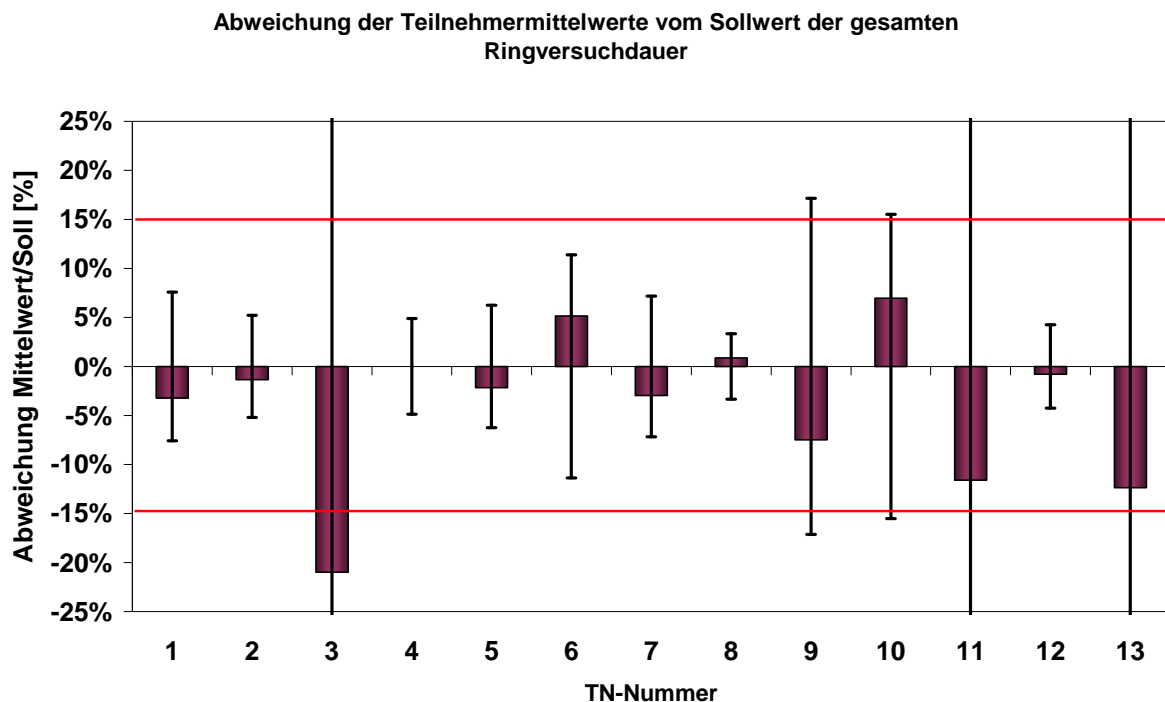


Abbildung 14: Abweichung der Teilnehmermittelwerte vom Sollwert

Bei Teilnehmer 3 ist die Abweichung des Mittelwertes deutlich über 15 %. Als Fehlergrenzen in Abbildung 14 sind die erweiterten Unsicherheiten aufgetragen. Die Abweichungen der Teilnehmer vom Sollwert sind stets kleiner als die ermittelten Unsicherheiten.

3.3 Auswertung mit dem z-score-Verfahren für den Gesamtzeitraum 02.10.2008 bis 30.12.2009

Der z-score (z-Wert) ist ein standardisiertes Maß für die systematische Abweichungskomponente eines Laboratoriums, berechnet unter Verwendung des zugewiesenen Werts (Sollwert) und der Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung [11]. Ein z-score, der den Betrag von 3 überschreitet, bedeutet eine Überschreitung der Kontrollgrenzen und somit einen fehlerhaften Wert. Ein z-score oberhalb des Betrages 2 stellt ein Warnsignal dar.

Der z-score wird in nach folgender Formel berechnet (s. Gl. 15)

$$z = \frac{x - X}{\sigma} \quad \text{Gl. 15}$$

z	z-score
x	Konzentration einzelner Teilnehmer in µg/m ³
X	Vorgabewert (Sollwert) in µg/m ³
σ	Standardabweichung

Der Vorgabewert (Sollwert) und Standardabweichung wurden durch die Bildung des robusten Mittelwertes und der robusten Standardabweichung nach DIN ISO 13528 (siehe 2.3) berechnet. Der robuste Mittelwert $x^* = 46,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ist hier identisch mit dem Median bzw. weicht nur unerheblich vom Mittelwert des Referenzverfahrens ab. Ein Bias des robusten Mittelwertes kann somit ausgeschlossen werden.

Die robuste Standardabweichung und der robuste Mittelwert wurden, wie unter 2.3.1 beschrieben, nach DIN ISO 13528 [11] berechnet.

Tabelle 14: z-score - Auswertung mit robusten Größen für den Gesamtzeitraum

		NO ₂ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	
		X	47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
		s*	2,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
TN	Messwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	z _i	
1	46	-0,3	+
2	47	0,0	+
3	38	-3,3	-
4	47	0,0	+
5	46	-0,3	+
6	50	1,2	+
7	46	-0,3	+
8	48	0,7	+
9	44	-1,1	+
10	50	1,5	+
12	47	0,1	+

A = Anerkannter Ausfall

+ = Ergebnis zufriedenstellend

~ = Ergebnis fraglich

- = Ergebnis unzureichend

Fast alle Teilnehmer, die für den Gesamtzeitraum Daten abgegeben haben, haben einen z-score unter 2. Teilnehmer 3 hat einen z-score von -3,3 und damit die Anforderungen verfehlt.

In Abbildung 15 sind die Teilnehmerergebnisse bezüglich des robusten Mittels und der 2- und 3-fachen robusten Standardabweichung grafisch dargestellt.

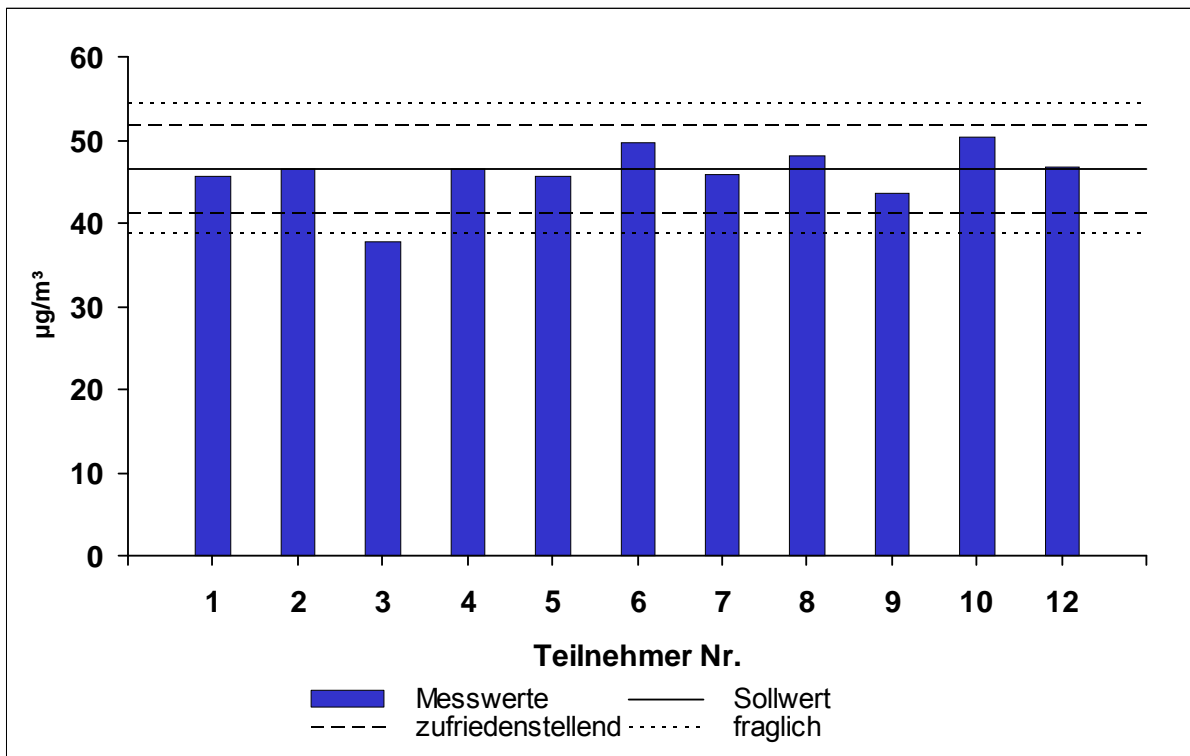


Abbildung 15: z-score-Sollwert Median (Gesamtzeitraum)

Anders als bei Ringversuchen für Kurzeitmessungen mit Prüfgasen wurde hier auf die übliche Auswertung in Anlehnung an die Durchführungsbestimmungen von Ringversuchen von § 26-Messstellen nach BImSchG und damit der Vorgabe einer Unsicherheit verzichtet. Die Anforderungen der Unsicherheitsvorgabe für § 26-Messstellen sind für kurzzeitige Messungen (1h-Werte) von Prüfgasen gedacht und nicht auf die Beurteilung von Jahresmittelwerten von Außenluftmessungen so übertragbar. Hierfür müssten die Anforderungen sorgfältig neu festgelegt werden.

3.4 Sonderauswertungen

3.4.1 Änderung der Aufnahme­rate für NO₂ des Teilnehmer 11

Teilnehmer 11 hat eine Aufnahme­rate von 0,8536 cm³/min laut Angaben auf dem Hersteller­datenblatt verwendet. Beim Ringversuch fiel auf, dass der Teilnehmer die gleichen Diffusionsbarrieren wie das LANUV (Aufnahme­rate 0,734 cm³/min) verwendet.

Die Ergebnisse des Teilnehmers wurden mit dem sich aus beiden Aufnahme­raten ergebenden Faktor von 1,16 multipliziert. Die korrigierten Werte führen zu einer besseren Übereinstimmung mit dem Referenzwert von 43,0 µg/m³ (siehe Tabelle 15)

Tabelle 15: Konzentration NO₂ des TN 11 mit verschiedenen Aufnahme­raten

Monat	Konzentration NO ₂ [µg/m ³] – Aufnahme­rate 0,8536 cm ³ /min	Konzentration NO ₂ [µg/m ³] – Aufnahme­rate 0,734 cm ³ /min
Mai 09	38,1	44,3
Jun 09	36,2	42,1
Jul 09	34,7	40,4
Aug 09	41,1	47,8
Sep 09	41,1	47,8
Okt 09	39,8	46,3
Nov 09	35,0	40,7
Mittelwert	38,0	44,2

4 Schlussfolgerungen

4.1 Allgemein

Grundsätzlich können Passivsammler die Datenqualitätsziele der 39. BImSchV erfüllen und vergleichbare Werte zum Referenzverfahren (DIN EN 14211, Chemilumineszenz) liefern. Die Unsicherheit des Jahresmittelwertes kann bei korrekter Aufnahme rate und fehlerfreiem Handling im Bereich des Referenzverfahrens liegen.

Bei den Teilnehmern 3, 10, 11 und 13 kann die geforderte erweiterte Messunsicherheit von 15 % nur durch eine Korrektur der Daten erreicht werden. Bei Teilnehmer 9 ist offensichtlich der Zufallsfehler so groß, dass auch eine Kalibrierung der Daten nicht zu einer erweiterten Messunsicherheit von weniger als 15 % führt. Ausführungen zum Thema der Kalibrierung von Passivsammlerdaten mit dem Referenzverfahren können im Bericht [10] nachgelesen werden.

Fehlerhafte Messergebnisse können schon bei einer nicht sachgerechten Probenahme entstehen. Sie können beispielsweise auf Undichtigkeiten oder eine fehlerhafte Beschichtung der Sammler zurückzuführen sein. Einen Hinweis auf Probleme mit der Dichtigkeit der Sammler gab es bei Teilnehmer 14, der keine Daten abgegeben hat. Teilnehmer 8, der das gleiche System verwendete, hatte nach dem Auftreten von Blindwertproblemen seine Proben mit zusätzlichen Blindkappen versehen. Anschließend ist dieses Problem nicht mehr aufgetreten.

Im Gespräch mit Teilnehmern stellte sich heraus, dass die Beschichtung der Passivsammler relativ zeitaufwendig und kompliziert ist. Möglicherweise führten Probleme bei der Beschichtung der Passivsammler zu den unbefriedigenden Ergebnissen von Teilnehmer 3. Undichtigkeiten der Transportboxen würden wahrscheinlich eher zu erhöhten NO₂-Werten führen als zu Minderbefunden von über 25 %.

Eine weitere Fehlermöglichkeit ist die Auswahl der Aufnahme rate (siehe Punkt 1.6.2). Ein Beispiel für die Ermittlung der Aufnahme rate in NRW liefert der Bericht [12]. Theoretische Grundlagen zur Aufnahme rate können in [9] nachgelesen werden.

Nach Aussage eines Teilnehmers, der erst ab Juli Werte abgegeben hat, ist die Ionenchromatographie als Routineverfahren nur bei hoher Probenauslastung und entsprechender Personalkapazität geeignet. Diese Einschätzung wird jedoch von anderen Anwendern der Ionenchromatographie nicht geteilt.

4.2 Jahresgang

Bei der grafischen Darstellung der gefundenen Abweichung der Passivsammlerergebnisse zu den Ergebnissen des Referenzverfahrens fällt bei einigen Teilnehmern ein Jahresgang auf. Dieser scheint auf den ersten Blick temperaturabhängig zu sein. Die Niederschlagsmenge spielt hierbei anscheinend keine Rolle. Abbildung 16 zeigt die Abweichung der Mediane der Teilnehmer aus Monatsmittelwerten von den Werten des Referenzverfahrens (Differenz

Passivsammlerkonzentration minus Referenzkonzentration) in Abhängigkeit von der Temperatur, absoluter Feuchte und der Niederschlagsmenge (Monatssumme in mm).

Die Interpretation dieser Daten wird allerdings dadurch erschwert, dass einige Teilnehmer Datenkorrekturen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck vornehmen, andere dagegen nicht. Unter diesem Aspekt sind die verwendeten Eingangsdaten daher nicht konsistent. Für eine belastbarere Auswertung müssten ausschließlich unkorrigierte Datenbestände verwendet werden, was im Rahmen dieses Berichtes nicht erfolgen kann.

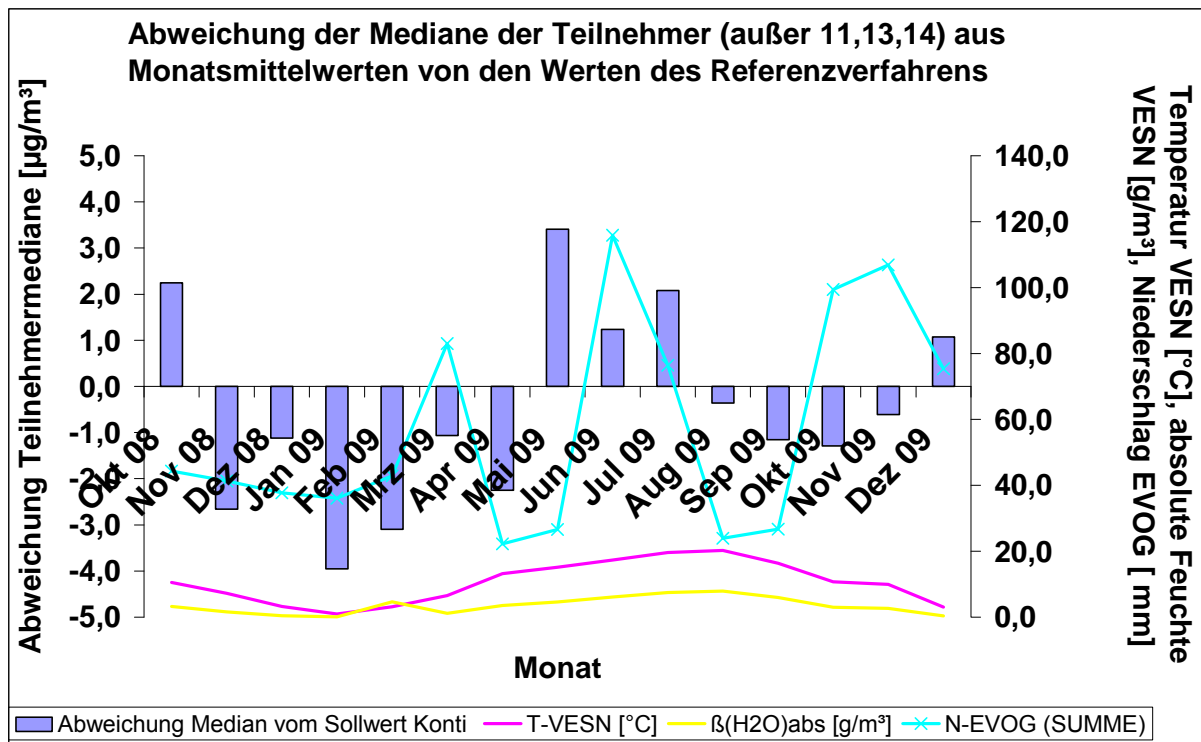


Abbildung 16: Abweichung der Teilnehmer in Abhängigkeit von Temperatur und absoluter Feuchte

Aufgrund dieser Beobachtungen wurden die Abweichungen der Teilnehmer vom Referenzwert noch einmal gesondert in Abhängigkeit von der absoluten und relativen Feuchte sowie der Temperatur dargestellt (Abbildung 18 - 20).

Anhand dieser Diagramme lässt sich weder eine eindeutige Abhängigkeit der Teilnehmerabweichung von absoluter und relativer Feuchte noch von der Temperatur erkennen. Möglicherweise spielt hier die größere zeitliche Auflösung der Daten eine Rolle, da eventuell auch sehr kurze Ereignisse zu den Abweichungen führen können. Im Verdacht stehen auch kurzzeitige höhere Ozonkonzentrationen während der Sommermonate, die zu einer Autooxidation von Stickstoffmonoxid im Röhrchen führen könnten. Der kurzzeitige Feuchte- und Ozon Einfluss soll in weiteren Versuchen überprüft werden. Anhand der Ringversuchsdaten lässt sich keine Aussage über den wahren Grund des „Jahresganges“ treffen.

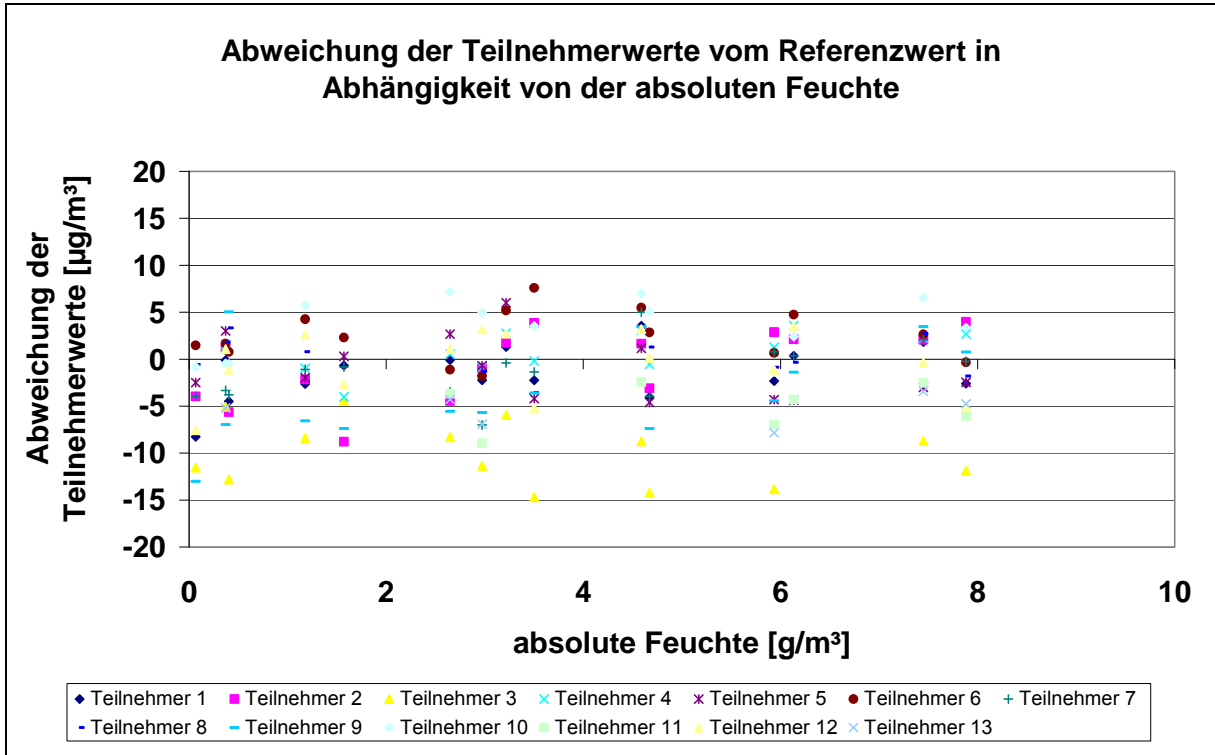


Abbildung 17: Abweichung der Teilnehmerwerte vom Referenzwert in Abhängigkeit von der absoluten Feuchte

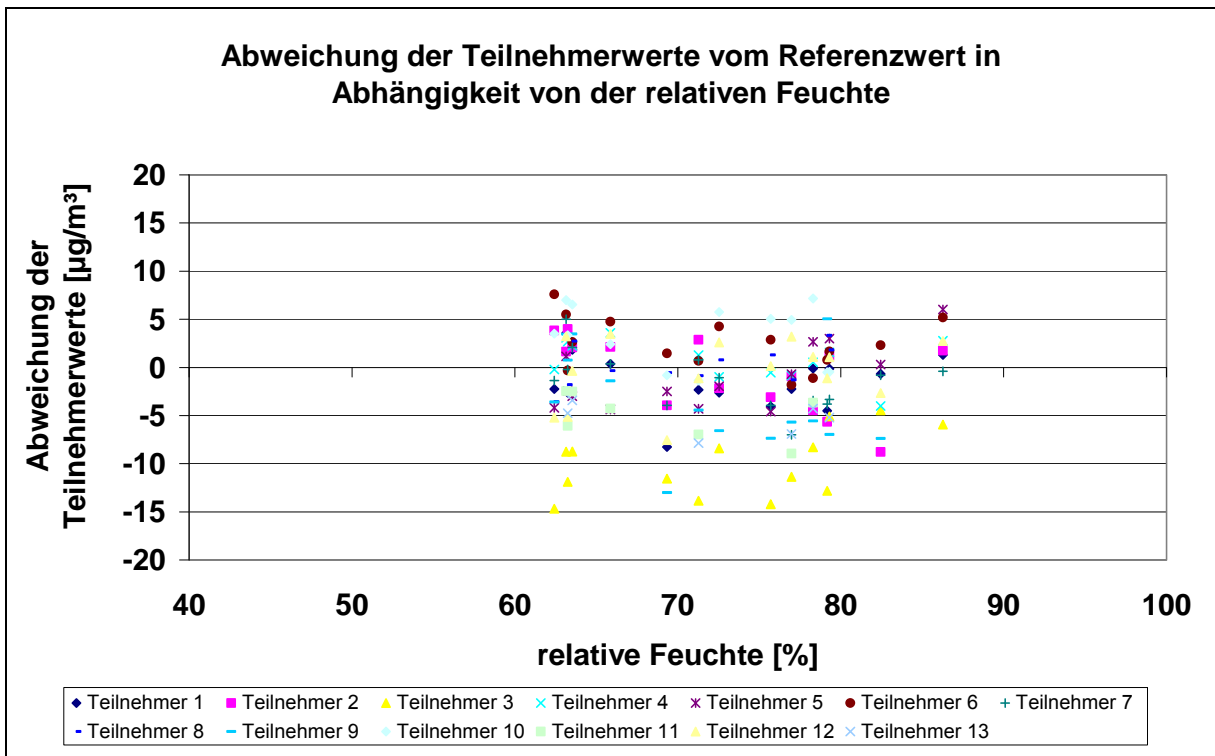


Abbildung 18: Abweichung der Teilnehmerwerte vom Referenzwert in Abhängigkeit von der relativen Feuchte

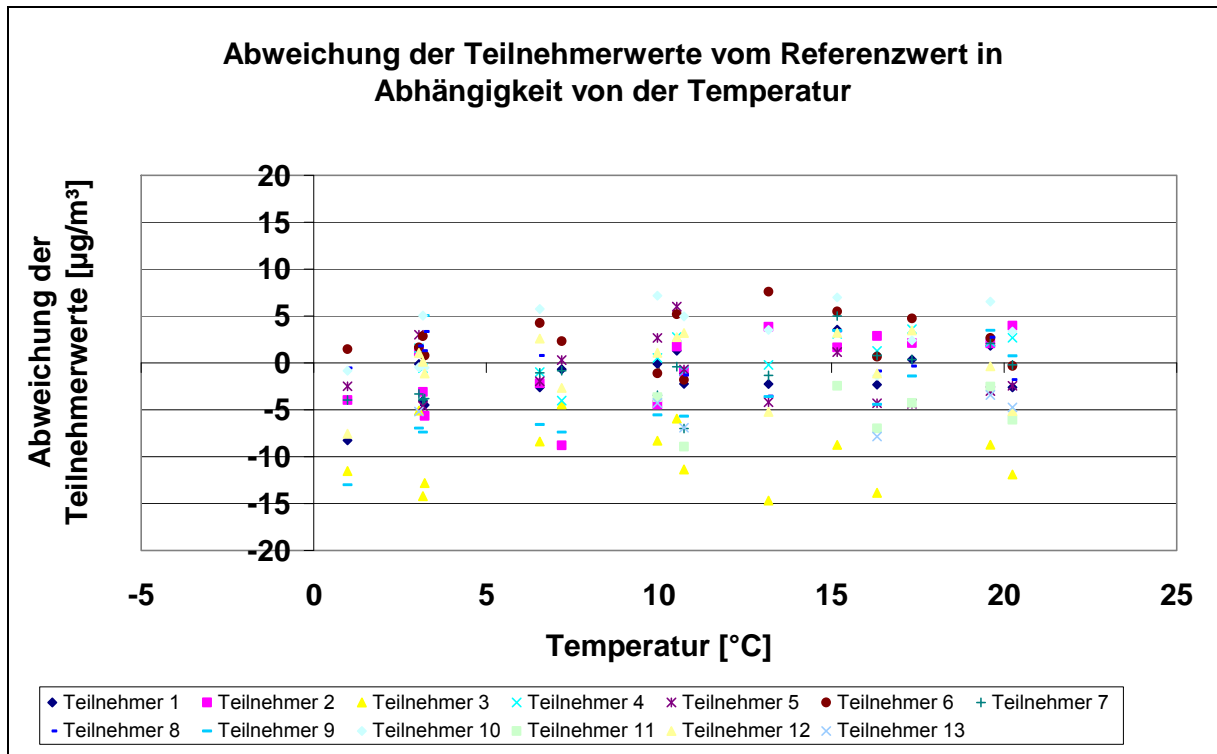


Abbildung 19: Abweichung der Teilnehmerwerte vom Referenzwert in Abhängigkeit von der Temperatur

Da Triethanolamin einen Schmelzpunkt von 21 °C hat, kann eine Temperaturerhöhung oder -erniedrigung zur Änderung der Fließeigenschaften und somit der Absorptionsfähigkeit führen.

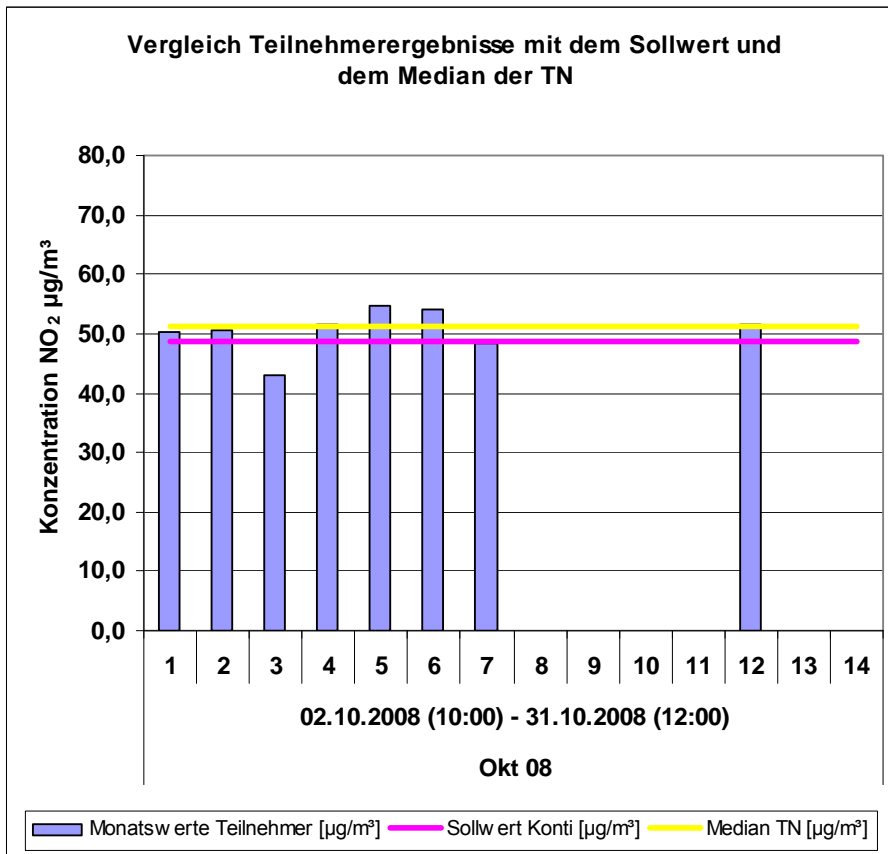
5 Anhang

5.1 Monatsmittelwerte der Teilnehmer

In diesem Kapitel werden noch einmal die Monatswerte der Teilnehmer dem Sollwert des Referenzverfahrens und dem Teilnehmermedian gegenübergestellt. In den Abbildungen ist der Referenzwert als „Sollwert Konti“ eingetragen.

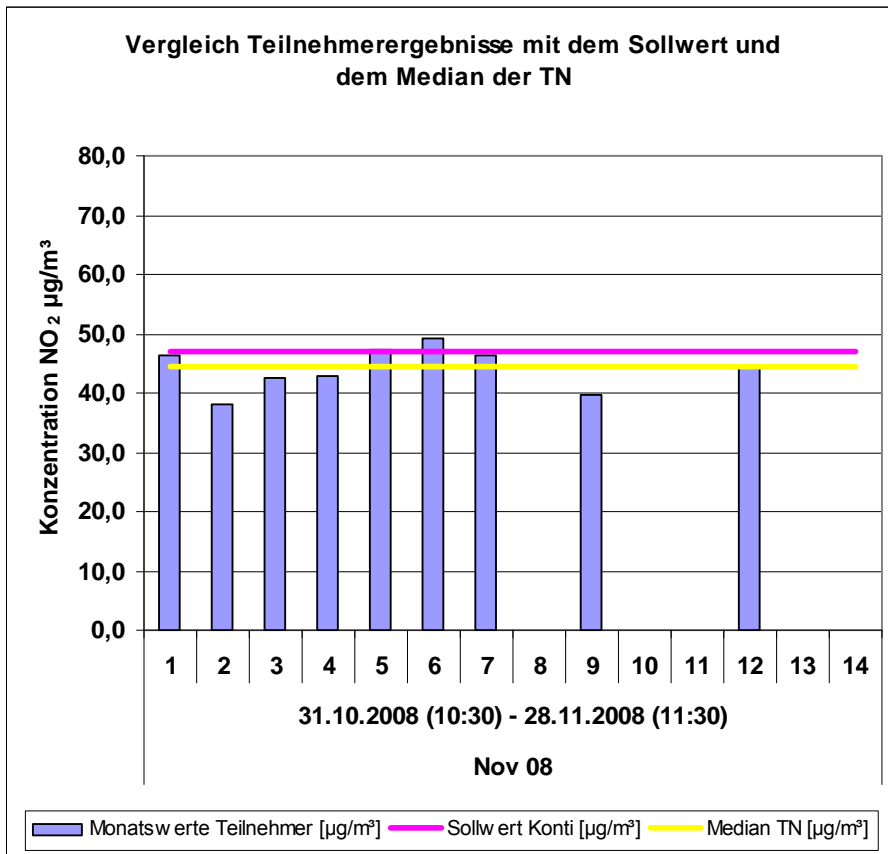
Zeitraum Oktober 2008

Monat	Zeitraum	TN-Nr.	Konzentration NO ₂ [µg/m ³]	Sollwert Referenz [µg/m ³]	Median TN [µg/m ³]
Okt 08	02.10.2008 (10:00) - 31.10.2008 (12:00)	1	50,2	48,8	51,1
		2	50,6		
		3	42,9		
		4	51,6		
		5	54,9		
		6	54,0		
		7	48,5		
		8			
		9			
		10			
		11			
		12	51,6		
		13			
		14			



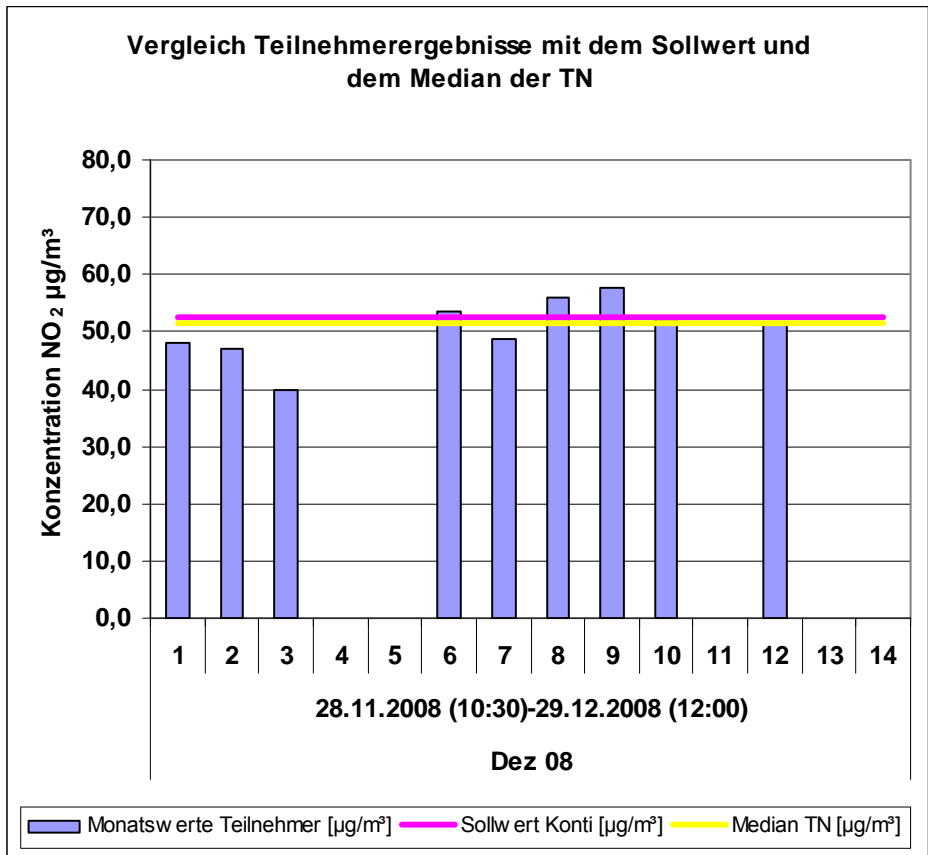
Zeitraum November 2008

Monat	Zeitraum	TN-Nr.	Konzentration NO ₂ [µg/m ³]	Sollwert Referenz [µg/m ³]	Median TN [µg/m ³]
Nov 08	31.10.2008 (10:30) - 28.11.2008 (11:30)	1	46,4	47,0	44,4
		2	38,3		
		3	42,6		
		4	43,0		
		5	47,3		
		6	49,3		
		7	46,2		
		8			
		9	39,6		
		10			
		11			
		12	44,4		
		13			
		14			



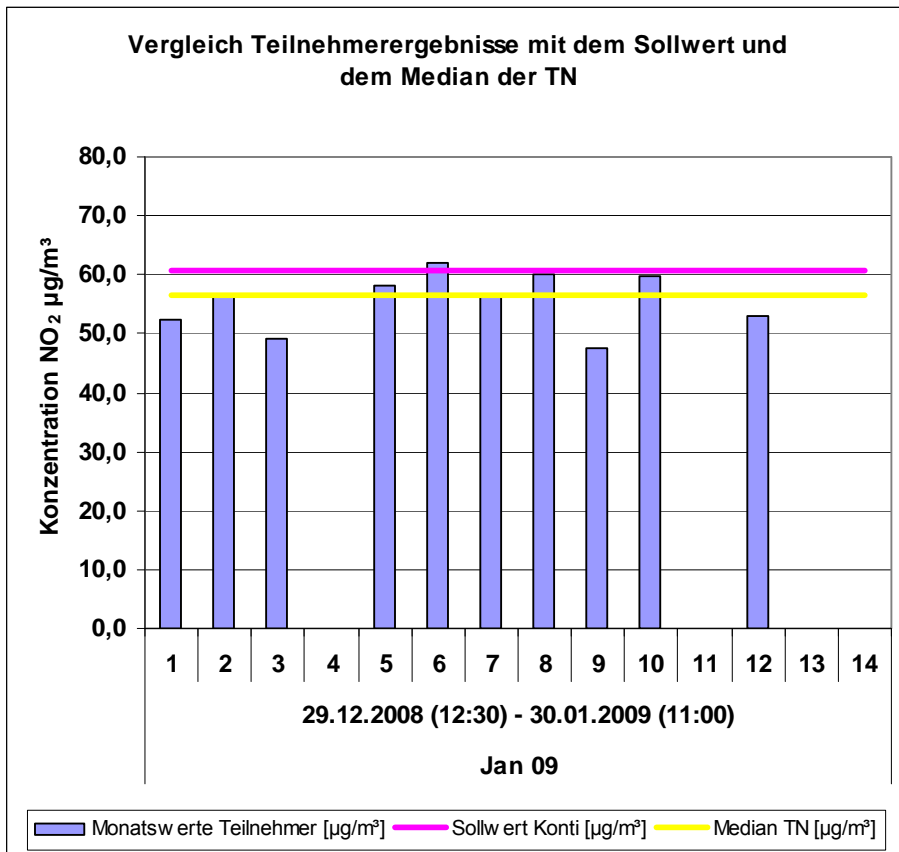
Zeitraum Dezember 2008

Monat	Zeitraum	TN-Nr.	Konzentration NO ₂ [µg/m ³]	Sollwert V [µg/m ³]	Median TN [µg/m ³]
Dez 08	28.11.2008 (10:30) - 29.12.2008 (12:00)	1	48,2	52,6	51,5
		2	47,0		
		3	39,8		
		4			
		5			
		6	53,4		
		7	48,9		
		8	56,0		
		9	57,7		
		10	52,1		
		11			
		12	51,5		
		13			
		14			



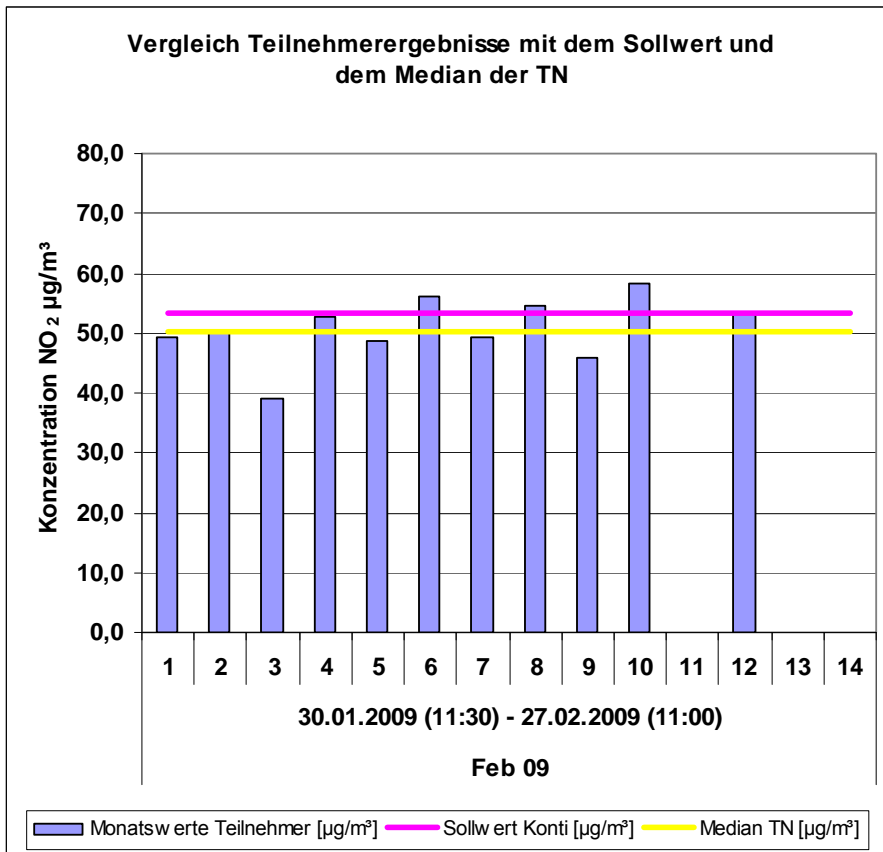
Zeitraum Januar 2009

Monat	Zeitraum	TN-Nr.	Konzentration NO ₂ [µg/m ³]	Sollwert Referenz [µg/m ³]	Median TN [µg/m ³]
Jan 09	29.12.2008 (12:30) - 30.01.2009 (11:00)	1	52,4	60,7	56,7
		2	56,7		
		3	49,1		
		4			
		5	58,2		
		6	62,1		
		7	56,7		
		8	60,1		
		9	47,7		
		10	59,8		
		11			
		12	53,1		
		13			
		14			



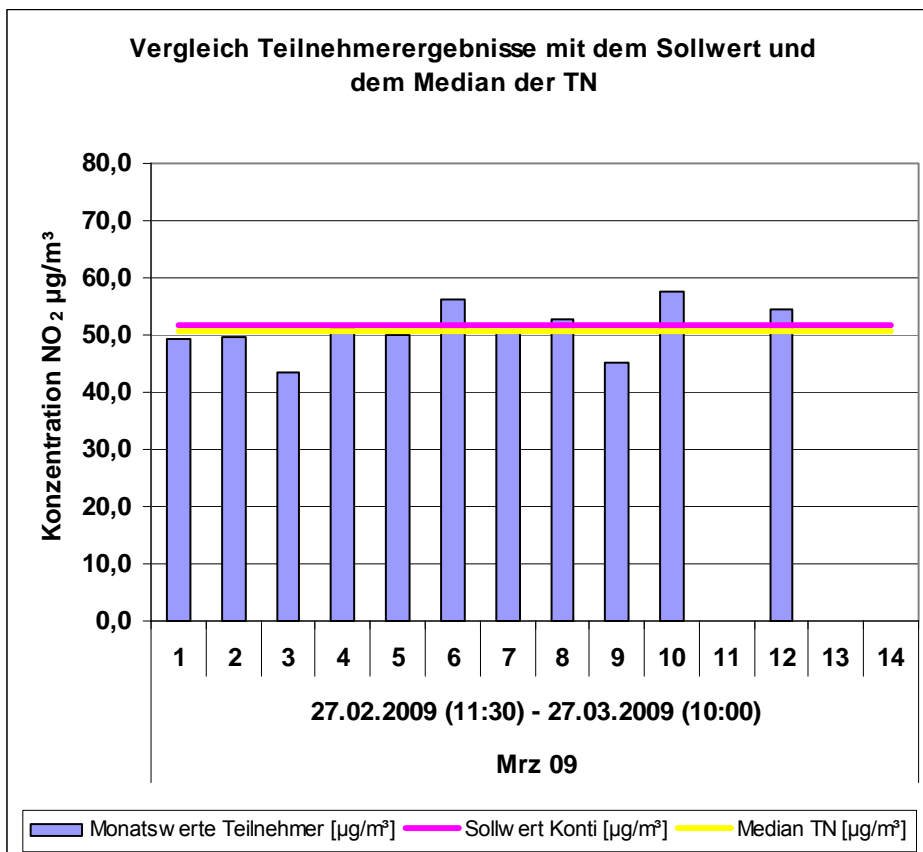
Zeitraum Februar 2009

Monat	Zeitraum	TN-Nr.	Konzentration NO ₂ [µg/m ³]	Sollwert Referenz [µg/m ³]	Median TN [µg/m ³]
Feb 09	30.01.2009 (11:30) - 27.02.2009 (11:00)	1	49,3	53,3	50,3
		2	50,3		
		3	39,1		
		4	52,8		
		5	48,8		
		6	56,2		
		7	49,4		
		8	54,6		
		9	46,0		
		10	58,4		
		11			
		12	53,5		
		13			
		14			



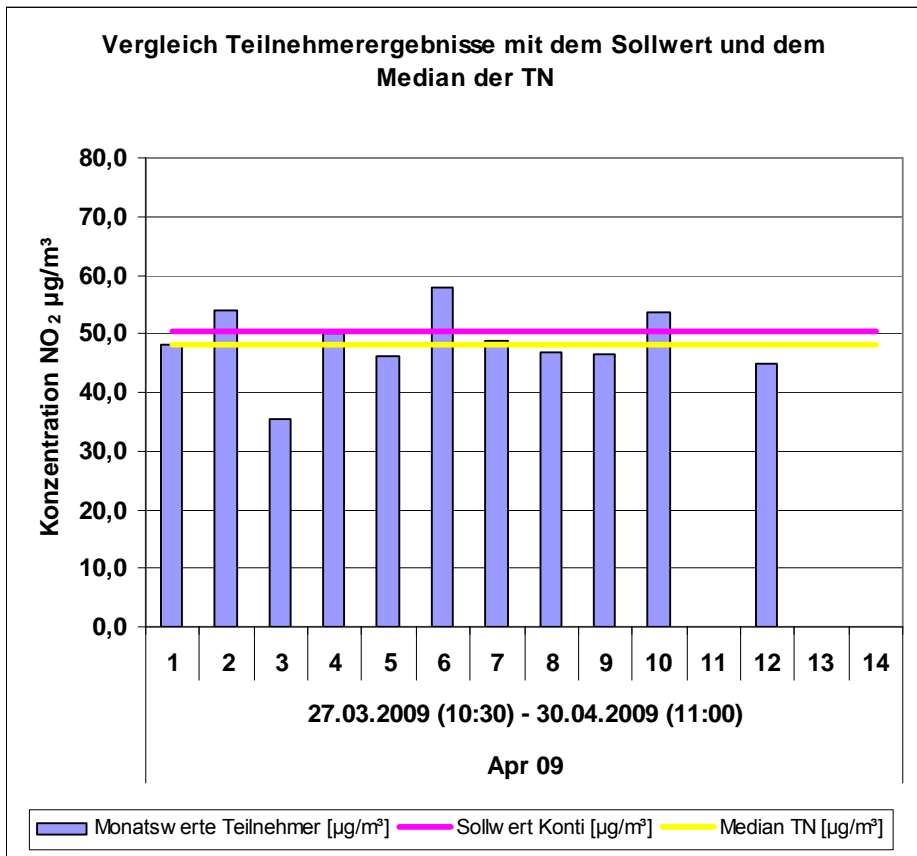
Zeitraum März 2009

Monat	Zeitraum	TN-Nr.	Konzentration NO ₂ [µg/m ³]	Sollwert Referenz [µg/m ³]	Median TN [µg/m ³]
Mrz 09	27.02.2009 (11:30) - 27.03.2009 (10:00)	1	49,3	51,9	50,8
		2	49,7		
		3	43,5		
		4	50,9		
		5	49,9		
		6	56,1		
		7	50,8		
		8	52,6		
		9	45,3		
		10	57,6		
		11			
		12	54,5		
		13			
		14			



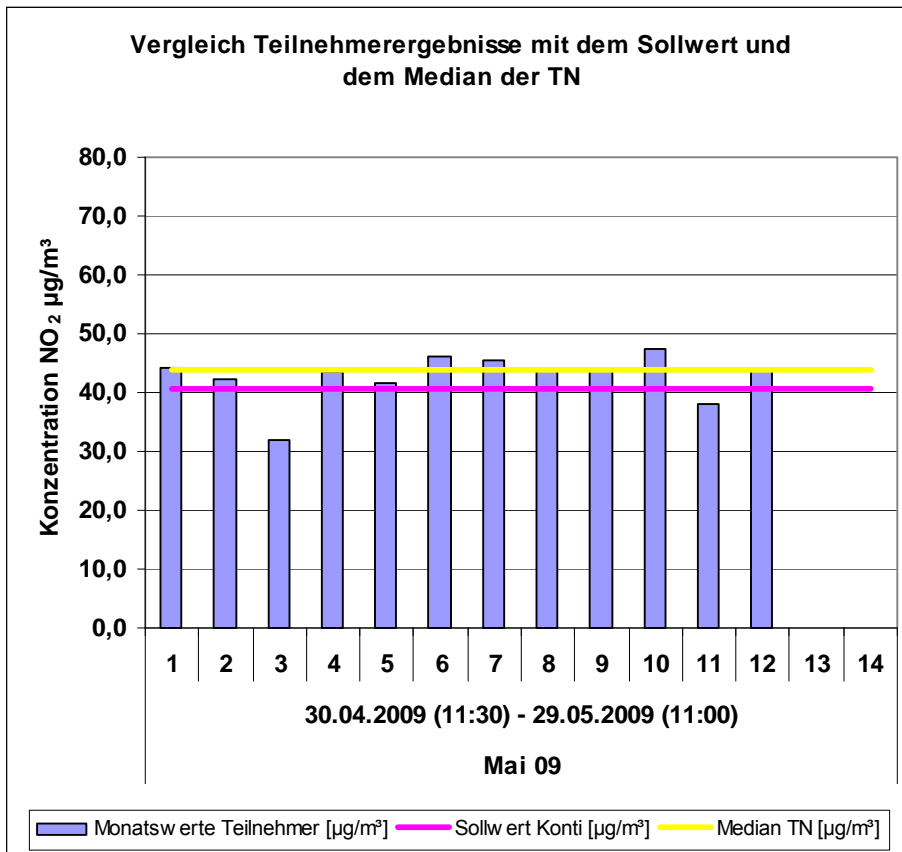
Zeitraum April 2009

Monat	Zeitraum	TN-Nr.	Konzentration NO ₂ [µg/m ³]	Sollwert Referenz [µg/m ³]	Median TN [µg/m ³]
Apr 09	27.03.2009 (10:30) - 30.04.2009 (11:00)	1	48,8	50,2	48,0
		2	54,1		
		3	35,6		
		4	50,0		
		5	46,1		
		6	57,8		
		7	48,9		
		8	46,7		
		9	46,7		
		10	53,8		
		11			
		12	45,0		
		13			
		14			



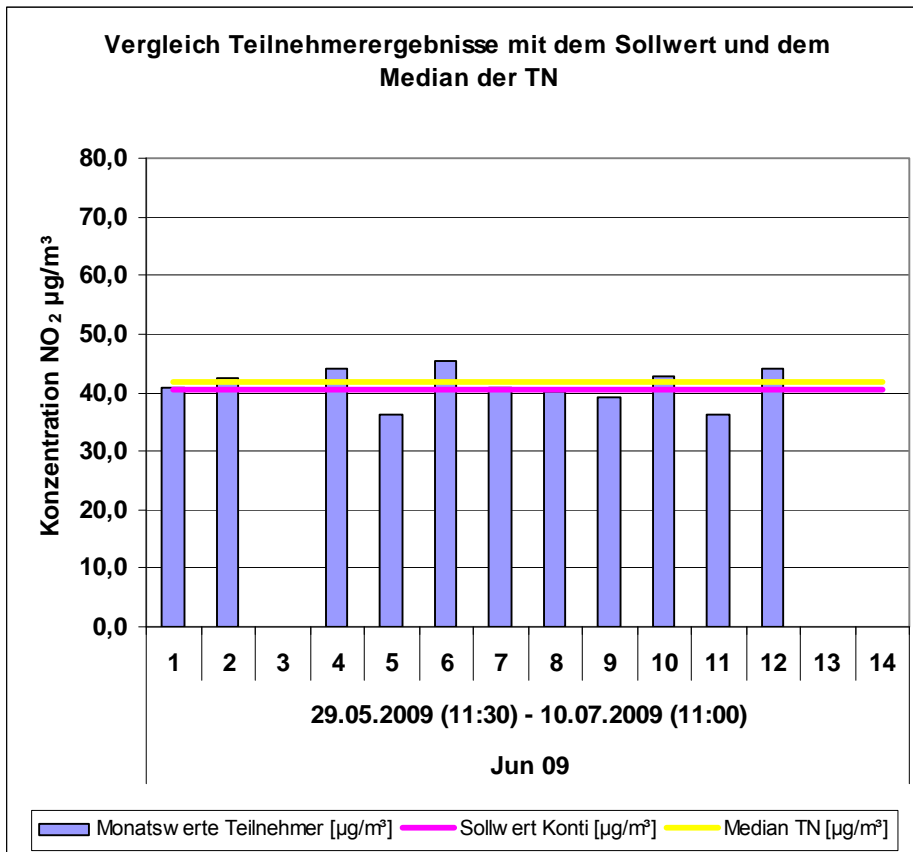
Zeitraum Mai 2009

Monat	Zeitraum	TN-Nr.	Konzentration NO ₂ [µg/m ³]	Sollwert Referenz [µg/m ³]	Median TN [µg/m ³]
Mai 09	30.04.2009 (11:30) - 29.05.2009 (11:00)	1	44,1	40,5	44,0
		2	42,2		
		3	31,8		
		4	43,6		
		5	41,7		
		6	46,0		
		7	45,6		
		8	44,0		
		9	44,0		
		10	47,5		
		11	38,1		
		12	43,8		
		13			
		14			



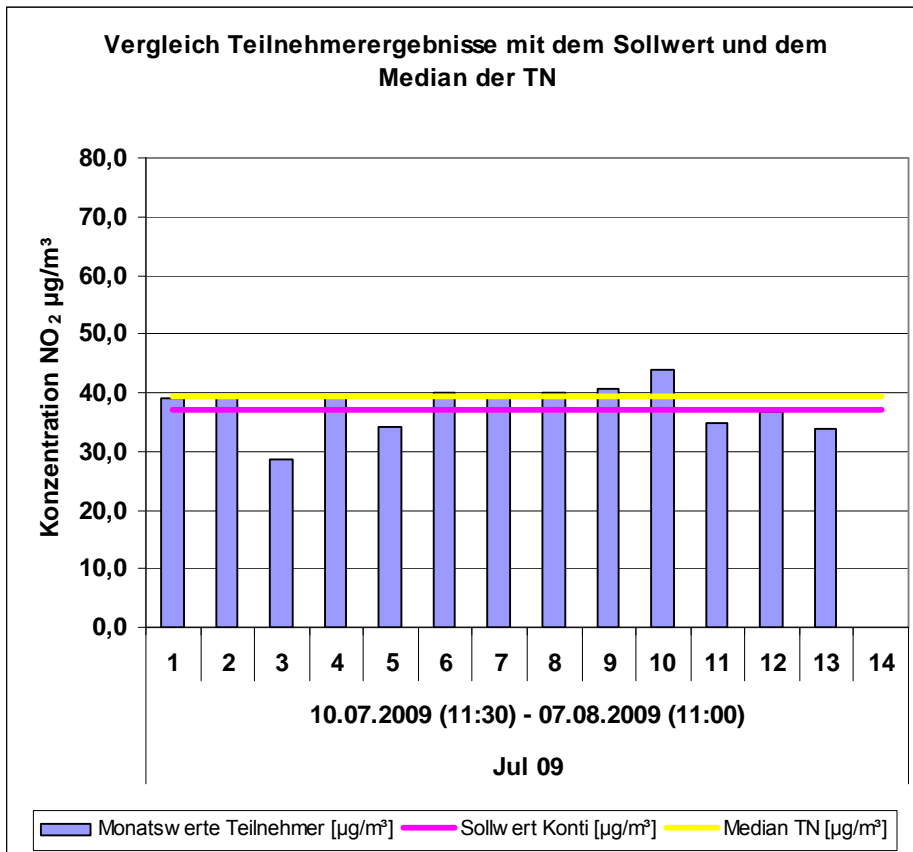
Zeitraum Juni 2009

Monat	Zeitraum	TN-Nr.	Konzentration NO ₂ [µg/m ³]	Sollwert Referenz [µg/m ³]	Median TN [µg/m ³]
Jun 09	29.05.2009 (11:30) - 10.07.2009 (11:00)	1	40,9	40,5	40,9
		2	42,6		
		3			
		4	44,1		
		5	36,1		
		6	45,2		
		7	40,9		
		8	40,1		
		9	39,1		
		10	42,9		
		11	36,2		
		12	44,0		
		13			
		14			



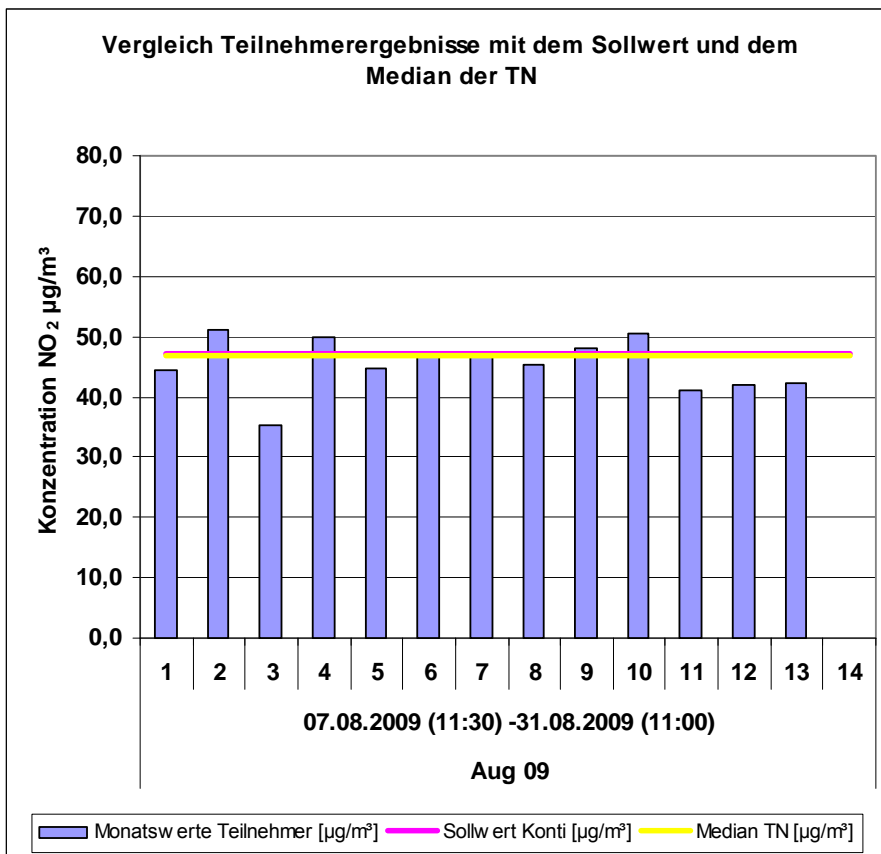
Zeitraum Juli 2009

Monat	Zeitraum	TN-Nr.	Konzentration NO ₂ [µg/m ³]	Sollwert Referenz [µg/m ³]	Median TN [µg/m ³]
Jul 09	10.07.2009 (11:30) - 07.08.2009 (11:00)	1	39,1	37,2	39,3
		2	39,3		
		3	28,5		
		4	39,5		
		5	34,2		
		6	39,9		
		7	39,3		
		8	40,0		
		9	40,7		
		10	43,7		
		11	34,7		
		12	36,9		
		13	33,8		
		14			



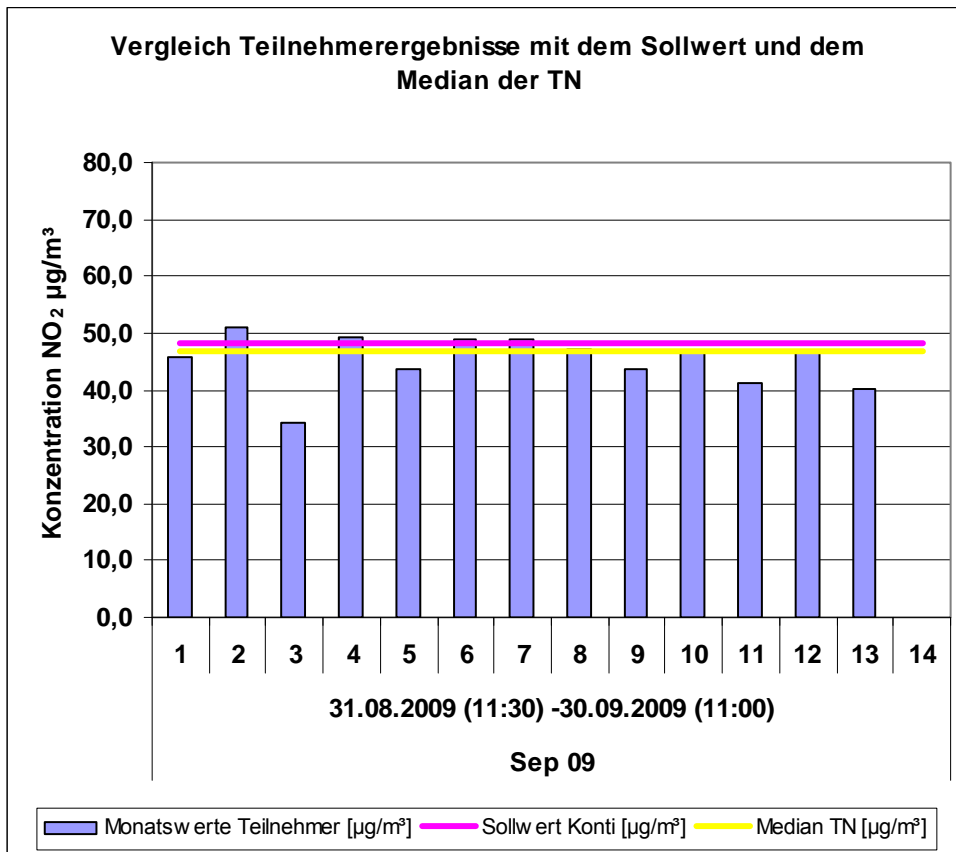
Zeitraum August 2009

Monat	Zeitraum	TN-Nr.	Konzentration NO ₂ [µg/m ³]	Sollwert Referenz [µg/m ³]	Median TN [µg/m ³]
Aug 09	07.08.2009 (11:30) - 31.08.2009 (11:00)	1	44,6	47,2	46,8
		2	51,2		
		3	35,3		
		4	49,9		
		5	44,7		
		6	46,8		
		7	47,0		
		8	45,4		
		9	47,9		
		10	50,5		
		11	41,1		
		12	42,0		
		13	42,4		
		14			



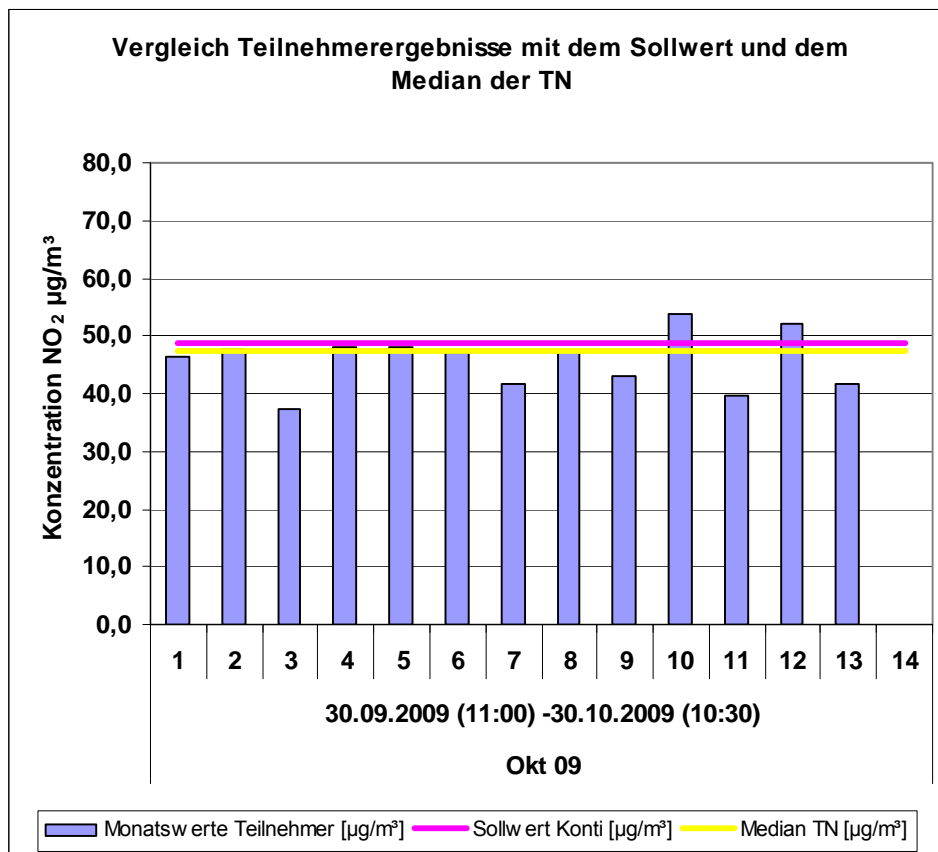
Zeitraum September 2009

Monat	Zeitraum	TN-Nr.	Konzentration NO ₂ [µg/m ³]	Sollwert Referenz [µg/m ³]	Median TN [µg/m ³]
Sep 09	31.08.2009 (11:30) - 30.09.2009 (11:00)	1	45,8	48,1	46,9
		2	51,0		
		3	34,2		
		4	49,3		
		5	43,8		
		6	48,7		
		7	48,9		
		8	47,2		
		9	43,6		
		10	46,7		
		11	41,1		
		12	46,9		
		13	40,2		
		14			



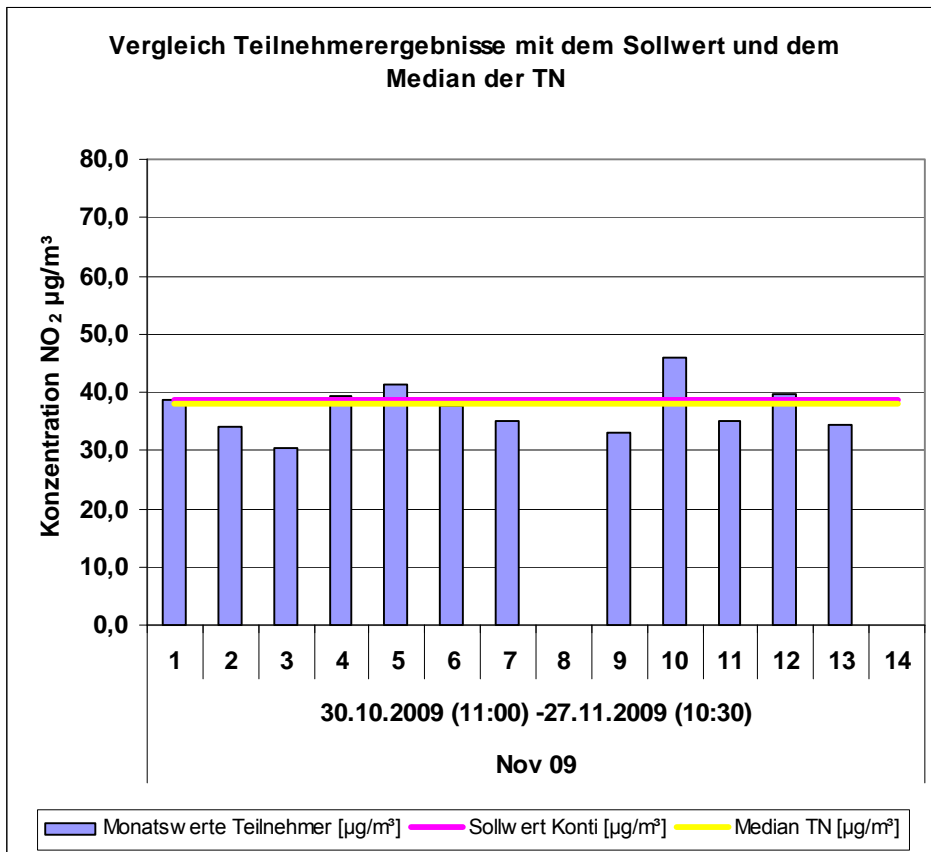
Zeitraum Oktober 2009

Monat	Zeitraum	TN-Nr.	Konzentration NO ₂ [µg/m ³]	Sollwert Referenz [µg/m ³]	Median TN [µg/m ³]
Okt 09	30.09.2009 (11:00) - 30.10.2009 (10:30)	1	46,5	48,7	47,5
		2	47,8		
		3	37,4		
		4	47,9		
		5	48,0		
		6	46,9		
		7	41,8		
		8	47,5		
		9	43,1		
		10	53,7		
		11	39,8		
		12	51,9		
		13	41,8		
		14			



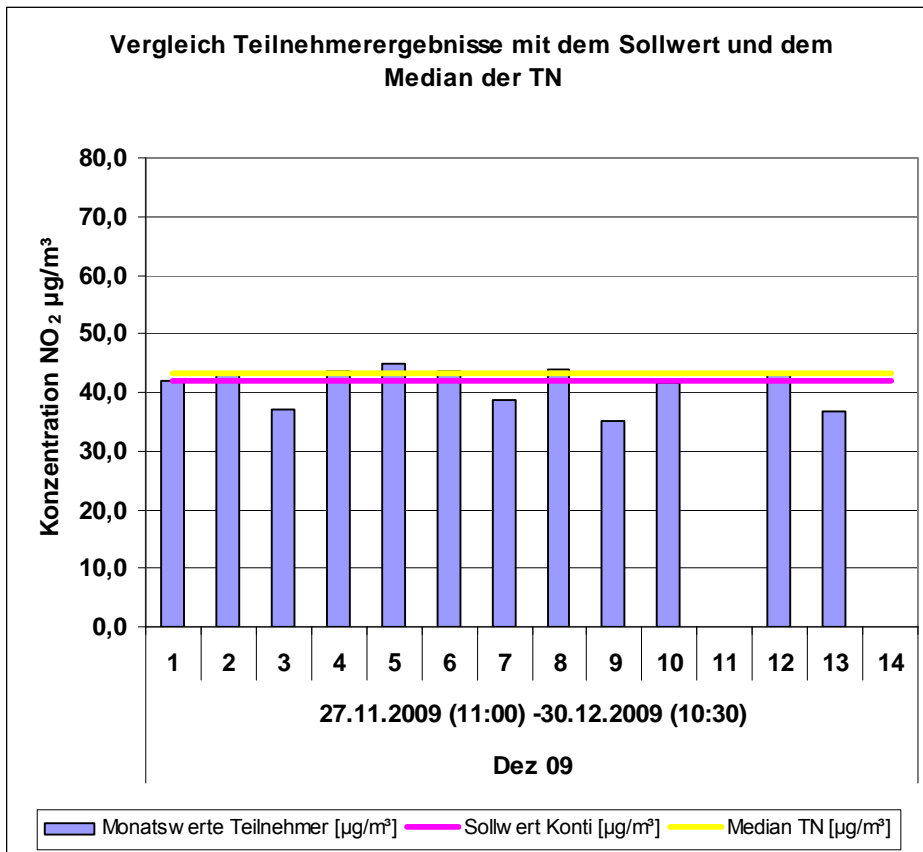
Zeitraum November 2009

Monat	Zeitraum	TN-Nr.	Konzentration NO ₂ [µg/m ³]	Sollwert Referenz [µg/m ³]	Median TN [µg/m ³]
Nov 09	30.10.2009 (11:00) - 27.11.2009 (10:30)	1	38,6	38,7	38,0
		2	34,2		
		3	30,4		
		4	39,2		
		5	41,3		
		6	37,5		
		7	35,2		
		8			
		9	33,1		
		10	45,8		
		11	35,0		
		12	39,7		
		13	34,4		
		14			



Zeitraum Dezember 2009

Monat	Zeitraum	TN-Nr.	Konzentration NO ₂ [µg/m ³]	Sollwert Referenz [µg/m ³]	Median TN [µg/m ³]
Dez 09	27.11.2009 (11:00) - 30.12.2009 (10:30)	1	41,9	42,0	43,1
		2	43,2		
		3	37,0		
		4	43,6		
		5	45,0		
		6	43,7		
		7	38,7		
		8	43,8		
		9	35,1		
		10	41,6		
		11			
		12	43,1		
		13	36,8		
		14			



6 Literaturhinweise

- [1] Außenluftqualität
Passivsammler zur Bestimmung der Konzentrationen von Gasen und Dämpfen Anforderungen und Prüfverfahren
Teil 1: Allgemeine Anforderungen
Deutsche Fassung EN 13528-1:2002
- [2] Luftqualität
Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz;
Deutsche Fassung EN 14211:2005
- [3] Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes - Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen 39. BImSchV - vom 2. August 2010
- [4] RICHTLINIE 2008/50/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa
- [5] Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods
Report by an EC Working Group on Guidance for the demonstration of Equivalence
- [6] Bericht über die Eignungsprüfung der Immissionsmessereinrichtung AC32M der Firma Environnement für die Komponente NO, NO₂ und NO_x, TÜV Bericht 936/21205818/A, TÜV Rheinland Immissionsschutz und Energiesysteme GmbH, 2006
- [7] DIN EN ISO 20988, Luftbeschaffenheit – Leitlinien zur Schätzung der Mesunsicherheit (ISO 20988;2007), Deutsche Fassung EN ISO 20988:2007
- [8] Messen gasförmiger Immissionen
Messen der Stickstoffdioxid-Konzentration
Manuell photometrisches Verfahren – Basisverfahren (Saltzman)
VDI 2453 Blatt 1
- [9] Außenluftqualität
Passivsammler zur Bestimmung der Konzentrationen von Gasen und Dämpfen .
Teil 3: Anleitung zur Auswahl, Anwendung und Handhabung;
Deutsche Fassung EN 13528-3:2003
- [10] „Angewandte Statistik. Anwendung statistischer Methoden“ Lothar Sachs, 11. Auflage, S. 160-161)
- [11] DIN ISO 13528, Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche (ISO 13528:2005); Text Deutsch und Englisch, Januar 2009
- [12] U. Pfeffer, T. Zang, E.-M. Rumpf, S. Zang: Calibration of diffusive samplers for nitrogen dioxide with the reference method – Evaluation of measurement uncertainty, Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 70 (2010), Nr. 11/12, 500-506

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Wetterdaten Oktober 2008 bis Dezember 2009	9
Tabelle 2: Teilnehmerliste	11
Tabelle 3: Eingesetzte Sammler und Analyseverfahren, Einsatz von Diffusionsbarrieren.....	14
Tabelle 4: Verwendete Passivsammlertypen und Halterungsdosen	15
Tabelle 5: Angaben der Teilnehmer zu verwendeten Aufnahmezeiten und Berechnungsparametern	20
Tabelle 6: Ergebnisse NO _x mit dem Referenzverfahren	22
Tabelle 7: Gegenüberstellung Referenz-Monatsmittelwerte und Teilnehmermediane	24
Tabelle 8: Mittelwerte über den Gesamtzeitraum.....	27
Tabelle 9: Mittelwerte für den Zeitraum 30.04.2009 bis 27.11.2009	28
Tabelle 10: Mittelwerte für den Zeitraum 10.07.2009 - 31.12.2009.....	30
Tabelle 11: Berechnung der Unsicherheit des Referenzwertes	32
Tabelle 12: Bias und Unsicherheit des Einzelwertes	34
Tabelle 13: Unsicherheit der Jahresmittelwerte	36
Tabelle 14: z-score - Auswertung mit robusten Größen für den Gesamtzeitraum	39
Tabelle 15: Konzentration NO ₂ des TN 11 mit verschiedenen Aufnahmezeiten	41

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Lageplan (Quelle: Geobasisdaten der Kommunen und des Landes NRW ©geobasis NRW, 2011)	6
Abbildung 2: Blick auf die Messstation VESN	7
Abbildung 3: Messstation VESN mit Probenahmevorrichtungen für NO ₂ -Passivsammler	7
Abbildung 4: Nahaufnahme des Gestells für Probenahmevorrichtungen	8
Abbildung 5: Passivsammler Typ Palmes	13
Abbildung 6: Diagramm Vergleich Mediane der Teilnehmer mit Monatsmittelwerten (Referenz)	25
Abbildung 7: zeitlicher Verlauf der Monatswerte (Median der Teilnehmer, Sollwert Referenz)	26
Abbildung 8: Abweichung der Teilnehmermediane vom Sollwert	26
Abbildung 9: Vergleich Teilnehmerergebnisse mit dem Sollwert und dem Median der TN	28
Abbildung 10: Vergleich Teilnehmerergebnisse mit dem Sollwert und dem Median der TN	29
Abbildung 11: Vergleich Teilnehmerergebnisse mit dem Sollwert und dem Median der Teilnehmer	31
Abbildung 12: Erweiterte Messunsicherheit des Vergleichsmessverfahrens (Passivsammler) für den Einzelwert	35
Abbildung 13: Erweiterte Unsicherheit der Jahresmittelwerte	36
Abbildung 14: Abweichung der Teilnehmermittelwerte vom Sollwert	37
Abbildung 15: z-score-Sollwert Median (Gesamtzeitraum)	40
Abbildung 16: Abweichung der Teilnehmer in Abhängigkeit von Temperatur und absoluter Feuchte	43
Abbildung 17: Abweichung der Teilnehmerwerte vom Referenzwert in Abhängigkeit von der absoluten Feuchte	44
Abbildung 18: Abweichung der Teilnehmerwerte vom Referenzwert in Abhängigkeit von der relativen Feuchte	44
Abbildung 19: Abweichung der Teilnehmerwerte vom Referenzwert in Abhängigkeit von der Temperatur	45

Landesamt für Natur, Umwelt
und Verbraucherschutz
Nordrhein-Westfalen
Leibnizstraße 10
45659 Recklinghausen
Telefon 02361 305-0
poststelle@lanuv.nrw.de

www.lanuv.nrw.de

