



Messen von Stickstoffdioxid in der Außenluft

Nachweis der Gleichwertigkeit von Passivsammlern

LANUV-Fachbericht 108

Messen von Stickstoffdioxid in der Außenluft

Nachweis der Gleichwertigkeit von Passivsammlern

[LANUV-Fachbericht 108](#)

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
Recklinghausen 2021

IMPRESSUM

Herausgeber	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen Telefon 02361 305-0 Telefax 02361 305-3215 E-Mail: poststelle@lanuv.nrw.de
Bearbeitung	Thorsten Zang (LANUV)
Titelbild	Johannes Bachteler (LANUV)
Stand	Februar 2021
ISSN	1864-3930 (Print), 2197-7690 (Internet), LANUV-Fachbericht
Informationsdienste	Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und Verbraucherschutz unter • www.lanuv.nrw.de Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im • WDR-Videotext
Bereitschaftsdienst	Nachrichtenbereitschaftszentrale des LANUV (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.

Vorwort

Bei der Überwachung der Luftqualität, insbesondere in Innenstadtbereichen, spielt die Konzentration von Stickstoffdioxid (NO_2) in der Außenluft eine zentrale Rolle. Messungen mit dem Referenzmessverfahren lassen sich nicht an allen Messorten realisieren, daher kommen in vielen Messnetzen sogenannte Passivsammler zum Einsatz. Der Einsatz von „Nicht-Referenzverfahren“ ist auch für die Überwachung der Einhaltung von Grenzwerten zulässig, wenn die Gleichwertigkeit mit dem Referenzverfahren nachgewiesen ist.

In den einzelnen Bundesländern sind solche Nachweise vorhanden. Einen umfassenden Gesamtbericht zum Nachweis der Gleichwertigkeit der Passivsammlermethode mit den zugehörigen Laboruntersuchungen unter Beteiligung verschiedener Messnetze gibt es bislang nicht. Dieser Bericht soll diese Lücke schließen.

Das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW) hat als nationales Referenzlabor die Aufgabe, die Harmonisierung der Qualitätssicherung der Messnetze der Bundesländer zu unterstützen. Die eigentliche Qualitätssicherung liegt in der Zuständigkeit der Messnetze.

Deshalb hat das LANUV gerne die Erarbeitung und Herausgabe des vorliegenden Berichtes übernommen, der aber nur durch die Bereitstellung der Daten aus den Messnetzen der Bundesländer und deren hervorragende Qualitätssicherung möglich wurde.

Dafür bedanke ich mich sehr!

Durch diese vorbildliche föderale Zusammenarbeit gelingt der Nachweis der uneingeschränkten Äquivalenz der Passivsammler des Palmes Typ mit dem Referenzverfahren in den deutschen Messnetzen.



Dr. Thomas Delschen
Präsident des Landesamtes für Natur,
Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Ziel dieses Berichts	10
3	Theoretische Grundlagen	10
3.1	Passivsammler	10
3.2	Nachweis der Gleichwertigkeit	11
4	Nachweis der Gleichwertigkeit	12
4.1	Berechnung der theoretischen Aufnahmerate	12
4.2	Laboruntersuchungen	13
4.3	Auswertung von Daten aus Feldmesskampagnen	24
4.4	Bestimmung der Messunsicherheiten	31
5	Ergebnisse und Gesamtbewertung	33
5.1	Ergebnisse der Labortest	33
5.2	Ergebnisse aus dem Feldtest	33
5.3	Gesamtbewertung	33
6	Diskussion	34
7	Literatur	34
8	Anhang	36
8.1	Orthogonale Regressionen der individuellen Datensätze	36

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Typische Probenahme mittels Passivsammler	9
Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Passivsammlers.....	12
Abbildung 3: Versuchsaufbau zur Dosierung im Labor	14
Abbildung 4: Stabilität einer Prüfgasdosierung aus 10-Minuten Mittelwerten	15
Abbildung 5: Versuchsanordnung im Technikum des LANUV	16
Abbildung 6: Vergleichende Übersicht in Abhängigkeit der Lagerdauer.....	17
Abbildung 7: Vergleich der Konzentrationen von Kandidat- und Referenzverfahren für unterschiedliche Temperaturen	19
Abbildung 8: Aufnahme rate im Laborversuch in Abhängigkeit von der Temperatur	19
Abbildung 9: Vergleich der Konzentrationen von Kandidat- und Referenzverfahren für unterschiedliche relative Luftfeuchten.....	21
Abbildung 10: Aufnahme rate im Laborversuch in Abhängigkeit von der relativen Feuchte ...	21
Abbildung 11: Vergleich der Konzentrationen von Kandidat- und Referenzverfahren für unterschiedliche Konzentrationen der Störkomponente Ozon	23
Abbildung 12: Aufnahme rate im Laborversuch in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration.	23
Abbildung 13: Anbringung der Passivsammler am Probenlufteinlass	26
Abbildung 14: Orthogonale Regression des Gesamtdatensatzes (Einzelwerte)	29
Abbildung 15: Orthogonale Regression der Jahresmittelwerte	30
Abbildung 16: Vergleichende Betrachtung der relativen erweiterten Unsicherheiten nach GDE (W_c, CM) und nach DIN EN ISO 20988 (W_c, y)	33
Abbildung 17: Orthogonale Regression - Detaildaten Rheinland-Pfalz	36
Abbildung 18: Orthogonale Regression - Detaildaten Niedersachsen.....	36
Abbildung 19: Orthogonale Regression - Detaildaten Hessen	37
Abbildung 20: Orthogonale Regression - Detaildaten Saarland	37
Abbildung 21: Orthogonale Regression - Detaildaten Sachsen-Anhalt	38
Abbildung 22: Orthogonale Regression - Detaildaten Schleswig-Holstein	38
Abbildung 23: Orthogonale Regression - Detaildaten Nordrhein-Westfalen.....	39
Abbildung 24: Orthogonale Regression - Detaildaten Bayern	39
Abbildung 25: Orthogonale Regression - Detaildaten Berlin	40
Abbildung 26: Orthogonale Regression - Detaildaten Thüringen	40

Quelle für alle Abbildungen: LANUV

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Daten für die Berechnung der theoretischen Aufnahme rate	12
Tabelle 2: Übersicht über die Durchgeführten Dosierungen	14
Tabelle 3: Lagerungsstabilität der Sammler	16
Tabelle 4: Ergebnisse der Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit	18
Tabelle 5: Ergebnisse zur Untersuchung der Abhängigkeit von der relativen Feuchte	20
Tabelle 6: Ergebnisse zur Untersuchung der Abhängigkeit von der Ozonkonzentration	22
Tabelle 7: Maximale und minimale Aufnahme rate	24
Tabelle 8: Übersicht über die Datensätze der verwendeten Äquivalenzmessungen	25
Tabelle 9: Kenngrößen der orthogonalen Regression	27
Tabelle 10: Unsicherheiten der Einzeldatensätze nach GDE	28
Tabelle 11: Kenngrößen der orthogonalen Regression für den Gesamtdatensatz	29
Tabelle 12: Unsicherheiten nach GDE für den Gesamtdatensatz	30
Tabelle 13: Vergleichende Übersicht der Unsicherheiten nach DIN EN ISO 20988	32

Abkürzungsverzeichnis

Begriff	Erläuterung
ppb	„parts per billion“ = Volumenanteile pro Milliarde = $\mu\text{l}/\text{m}^3$ = nmol/mol
ppm	„parts per million“ = Volumenanteile pro Million = ml/m^3 = $\mu\text{mol}/\text{mol}$
Stoffmengenanteil	Anteil der Stoffmenge einer Substanz an der Gesamtstoffmenge eines Gemisches
GDE	Guide to the demonstration of Equivalence of ambient air monitoring methods
StIMES	Staatliche Immissions-Mess- und Erhebungsstellen
Kandidatverfahren (CM)	Messverfahren das im Sinne des GDE auf Gleichwertigkeit geprüft werden soll
Referenzverfahren (RM)	Vorgegebenes Referenzverfahren im Sinne der EU-Luftqualitätsrichtlinie 2008/50/EG
GUM	Guide to the expression of uncertainty in measurement
UAT	Upper assessment threshold = obere Beurteilungsschwelle = $32\mu\text{g}/\text{m}^3$
LANUV NRW	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
MULNV	Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes NRW

1 Einleitung

Bei der Überwachung der Luftqualität, insbesondere im Innenstadtbereich, spielt die Konzentration von Stickstoffdioxid (NO_2) in der Außenluft eine zentrale Rolle.

Die Grenzwerte für NO_2 sind in der EU-Luftqualitätsrichtlinie 2008/50/EG geregelt (Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union 11.06.2008). Diese Richtlinie gibt das anzuwendende Messverfahren für die Überwachung der NO_2 -Konzentration vor. Hierbei handelt es sich um die DIN EN 14211 "Luftqualität - Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemolumineszenz" (DIN EN 14211). Andere Messmethoden können dann angewandt werden, wenn die Kriterien des Anhangs VI, Abschnitt B der Luftqualitätsrichtlinie erfüllt sind, d.h. wenn die Gleichwertigkeit des Verfahrens nachgewiesen ist. Wie dies erfolgen kann, ist im EU-Leitfaden zum Nachweis der Gleichwertigkeit von Messverfahren "Guide to Demonstration of Equivalence" (GDE) (Europäische Kommission 2010) aufgeführt. Die Luftqualitätsrichtlinie wurde mit der 39. Verordnung zum Bundesimmissionsschutzgesetz (Bundesregierung 05.08.2010) in nationales Recht umgesetzt.

Die Messungen mit dem Referenzmessverfahren haben Nachteile:

- Messgeräte erfordern kostenintensive Investitionen
- Betrieb in klimatisierten Räumen notwendig, Messstationen müssen klimatisiert sein
- aufwändiger Betrieb und Wartung
- Messstationen haben hohen Platzbedarf; hierdurch können Messungen nicht an jedem Ort realisiert werden
- Stromanschluss notwendig

Daher besteht ein Bedarf für kleine und ortsflexible Messgeräte die keinen Stromanschluss benötigen und möglichst kostengünstig sind. Eines dieser Verfahren stellt die Messung mit sog. Passivsammlern dar. Hierbei handelt es sich um ein auf Basis der Diffusion basierendes Probenahmesystem, welches das NO_2 der Außenluft als Nitrit-Ion bindet. Die Masse der Nitrit-Ionen kann man nach der Probenahme im Labor bestimmen. Die Sammler sind leicht, klein, kostengünstig, benötigen keinerlei Stromversorgung und sind beispielsweise an einem Laternenmast montierbar.



Abbildung 1: Typische Probenahme mittels Passivsammler

2 Ziel dieses Berichts

Für die Überwachung des Luftqualitätsgrenzwertes für ein Jahr für Stickstoffdioxid ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) muss für die Passivsammler die Gleichwertigkeit zum Referenzverfahren nachgewiesen werden. Bislang werden solche Gleichwertigkeitsnachweise von den Messnetzen einzelner Bundesländer (z. B. Bayern, Nordrhein-Westfalen, u. A.) durchgeführt (Zang und Pfeffer 2015). Einen umfassenden Gesamtbericht zum Nachweis der Gleichwertigkeit der Passivsammlermethode mit den zugehörigen Laboruntersuchungen unter Beteiligung verschiedener Messnetze gibt es bislang nicht. Dieser Bericht soll diese Lücke schließen. Er dokumentiert die Messnetz übergreifende uneingeschränkte Äquivalenz der Passivsammler mit dem Referenzverfahren.

Die im GDE vorgesehenen Untersuchungen, Messungen und Auswertungen zum Nachweis der Gleichwertigkeit wurden systematisch durchgeführt. Die Ergebnisse sind in diesem Bericht zusammengefasst.

- Durchführung der notwendigen Laboruntersuchungen
- Auswertung der Messdaten von Feldmessungen von Referenzverfahren und Kandidatverfahren (Passivsammler)
- Berechnung der notwendigen statistischen Kenngrößen
- Nachweis der Äquivalenz des Verfahrens für diese Messungen
- Auswertung der Daten weiterer Vergleiche aus den anderen Bundesländern

An dieser Stelle geht der ausdrückliche Dank an alle Kolleginnen und Kollegen aus den verschiedenen Bundesländern für die Bereitstellung ihrer Daten.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Passivsammler

Passivsammler verfügen über keine aktive Probenahmeeinrichtung. Die Probenahme der gesuchten Komponente erfolgt rein über Diffusionstransport. Der Massentransport durch Diffusion lässt sich mittels des 1. Fick'schen Gesetzes berechnen.

$$\frac{dm_i}{dt} = D_i \frac{A}{l} \cdot dc_i \quad (1)$$

m_i	Masse
t	Zeit
A	Sammler Querschnittsfläche
l	Passivsammlerlänge in cm
D_i	Diffusionskoeffizient
c_i	Konzentration

Mit der Annahme, dass die Konzentration am Eingang des Sammlers gleich der Umgebungskonzentration ist und an der Oberfläche des Absorptionsmaterials die Konzentration gegen Null geht, erhält man als Lösung der Gleichung für die Masse:

$$m_i = D_i \cdot \frac{A}{l} \cdot c_i \cdot t_m \quad (2)$$

mit der Expositionszeit t_m . Bei den Parameter D_i , l und A handelt es sich um Konstanten. Daher werden diese oft zur sog. Aufnahme­rate UR_i zusammengefasst.

$$UR_i = D_i \cdot \frac{A}{l} \quad (3)$$

Eingesetzt in die Gleichung für die transportierte Masse

$$m_i = UR_i \cdot c_i \cdot t_m \quad (4)$$

Sind Aufnahme­rate, Masse des Nitrit-Ions (aus Messungen) und die Expositionszeit bekannt, kann man die Konzentration der Außenluft durch Umstellen von Gleichung 4 bestimmen.

Nähere Einzelheiten zu den Grundlagen von Messungen mit Passivsammlern finden sich in der DIN EN 16339 (DIN EN 16339).

3.2 Nachweis der Gleichwertigkeit

Der Nachweis der Gleichwertigkeit erfolgt wie oben unter Abschnitt 1 erwähnt nach dem GDE. Dieser enthält verschiedene Programme für den Ablauf der Äquivalenzprüfung. Im Falle der NO_2 -Passivsammler ist das Verfahren „Manual Methods for Gases and vapors – Test Programm 1b: Diffusive sampling“ anzuwenden. Dies besteht aus den zwei Teilschritten:

- Laboruntersuchungen
- Feldtest

Da die Sammler mit Fritten als Turbulenzbarriere (Pfeffer et al. 2010) eingesetzt werden, soll der Einfluss der Windgeschwindigkeit (Buzica et al. 2008; Hafkenscheid et al. 2009) im Labor nicht mehr betrachtet werden. Folgende Größen wurden für den Labortest ausgewählt:

- Temperaturabhängigkeit
- Abhängigkeit Luftfeuchte
- Ozon als Störkomponente
- Stabilität der belegten Sammler

Die genauen experimentellen Bedingungen werden im Abschnitt 4 erläutert. Für jede dieser Testreihen wird dann die Aufnahme­rate aus diesen Labormessungen bestimmt und die Messunsicherheit der Aufnahme­rate wie unter 4.2.6 erläutert geschätzt.

Für den Feldtest müssen mindestens vier Vergleichsmessungen mit jeweils 40 Messwertepaaren mit einer Mindestdauer von acht Messungen pro Standort vorliegen. Diese sollen alle in der Praxis vorkommenden Umgebungsbedingungen abdecken. Um dies für ganz Deutschland zu gewährleisten wurden für diesen Bericht die Daten aus den Messnetzen der Bundesländer angefragt.

4 Nachweis der Gleichwertigkeit

4.1 Berechnung der theoretischen Aufnahme­rate

Die Aufnahme­rate lässt sich nach Gleichung 3 berechnen. Der Quotient von I/A wird als Diffusionswiderstand bezeichnet. Abbildung 2 zeigt den schematischen Aufbau eines Passivsammlers.

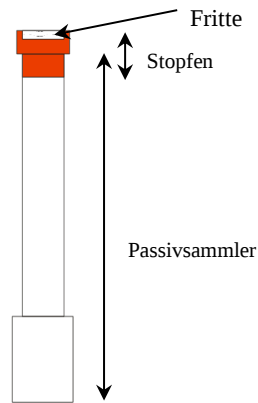


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Passivsammlers

Da es sich bei den Sammlern nicht um ein einfaches Röhrchen handelt, sondern die Probenluft durch die Abschnitte Fritte, Stopfen oberhalb des Sammlers, Stopfen im Sammler und den Sammler selbst diffundieren muss, muss der Sammler bei der Berechnung des Diffusionswiderstands in diese Abschnitte zerlegt werden.

Diffusionslänge und –querschnitt wurden durch Mehrfachmessungen mittels einer Schieblehre bestimmt. Da es sich bei der Fritte um einen porösen Festkörper handelt, wurden effektive Diffusionslänge (Lowell 2006; Hafkenscheid 2010) und –querschnitt (Epstein 1989) unter Annahme von Knudsen-Diffusion berechnet (siehe Tabelle 1). Aus dem Gesamtwiderstand lässt sich dann mittels Diffusionskoeffizienten ($0,154 \text{ cm}^2/\text{s}$) nach Gleichung 3 die Aufnahme­rate berechnen. Sie beträgt $0,727 \text{ ml/min}$.

Tabelle 1: Daten für die Berechnung der theoretischen Aufnahme­rate

Abschnitt	Durchmesser [mm]		Sammlerquerschnitt [cm ²]			Länge [cm]	Widerstand [cm ⁻¹]
	oben	unten	oben	unten	Mittelwert		
Sammler	9,46	10,11	0,703	0,803	0,753	6,63	8,81
Stopfen oberhalb		10	0,785	0,785	0,785	0,415	0,53
Stopfen unterhalb	8,91	8,91	0,624	0,624	0,624	0,715	1,15
Fritte	10	10	0,785	0,785	0,785	0,3	
effektiv Fritte*)					0,259	0,557	2,14
Gesamt							12,63

*) mit Porosität $f = 0,33$; Tortuosität $t = 1,86$ (Knudsen)

4.2 Laboruntersuchungen

Die Laboruntersuchungen sollen nach dem GDE bei drei verschiedenen Konzentrationen erfolgen. Um Aussagen im realistischen Konzentrationsbereich von Außenluftkonzentrationen zu erhalten, wurden daher die NO_2 Konzentrationen um den Grenzwert von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gewählt. Dosierte wurden jeweils ca. $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ über einen Zeitraum von einer Woche. Die Dosierungen wurden jeweils als Dreifachbestimmung ausgeführt. Untersucht wurden die Störgrößen – Temperatur, Luftfeuchte, Ozon und Lagerung – bei jeweils drei Konzentrationen mit jeweils Variationen der Störgrößen. Insgesamt umfassten die Laboruntersuchungen damit 36 Dosierungen von je drei Sammlern. Dies entspricht also im Idealfall mindestens 36 Wochen (4 Einflussgrößen bei 3 Konzentrationen und 3 Variationen der Störgrößen) reiner Dosierzeit und 108 benötigten Sammlern. Die Dosierungen sollten aber den normalen Routinebetrieb nicht stören. Daher wurde wie folgt vorgegangen.

Die auf dem Sammler akkumulierte Nitritmasse und die Dosis (Produkt aus der Konzentration des Referenzverfahrens und der Probenahmezeit) werden zur Bestimmung der Aufnahmerate benötigt. Der Quotient aus Nitrit-Masse durch die NO_2 -Dosis liefert gemäß der Gleichung 4 die Aufnahmerate. Diese wird später zur Berechnung der Unsicherheit aus den Laboruntersuchungen benötigt.

Bei mehr als 40 Datenpunkten kann die Aufnahmerate auch durch die Auftragung der Nitritmasse gegen die Dosis, durch die Ermittlung der Steigung der Regressionsgeraden, gewonnen werden. Dieses Verfahren sieht der GDE für den Labortest aber nicht vor (siehe Abschnitt 4.2.6). Die Darstellung in den nachfolgenden Diagrammen dient daher nur der Orientierung.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Aufnahmerate wurden die Sammler im Prüflabor anorganische Gase in einer thermostatisierbaren Versuchsanordnung beprobt. Parallel wurden die Untersuchung der Einflussgrößen Luftfeuchte und Ozon an der Ringversuchsanlage im Technikum des LANUV durchgeführt. Eine nähere Beschreibung des Versuchsaufbaus folgt in 4.2.1.

Zur Untersuchung der Lagerstabilität wurden jeweils an drei geeigneten Standorten an der Außenluft 9 Passivsammler parallel über 1 Monat beprobt. Diese wurden dann in das Prüflabor anorganische Gase gebracht und zur Lagerung im Kühlschrank bei $< 6^\circ\text{C}$ gekühlt. Jeweils 3 Sammler wurden sofort, und jeweils drei weitere jedes Standortes nach einem bzw. zwei Monaten Lagerdauer analysiert.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die durchgeführten Dosierungen.

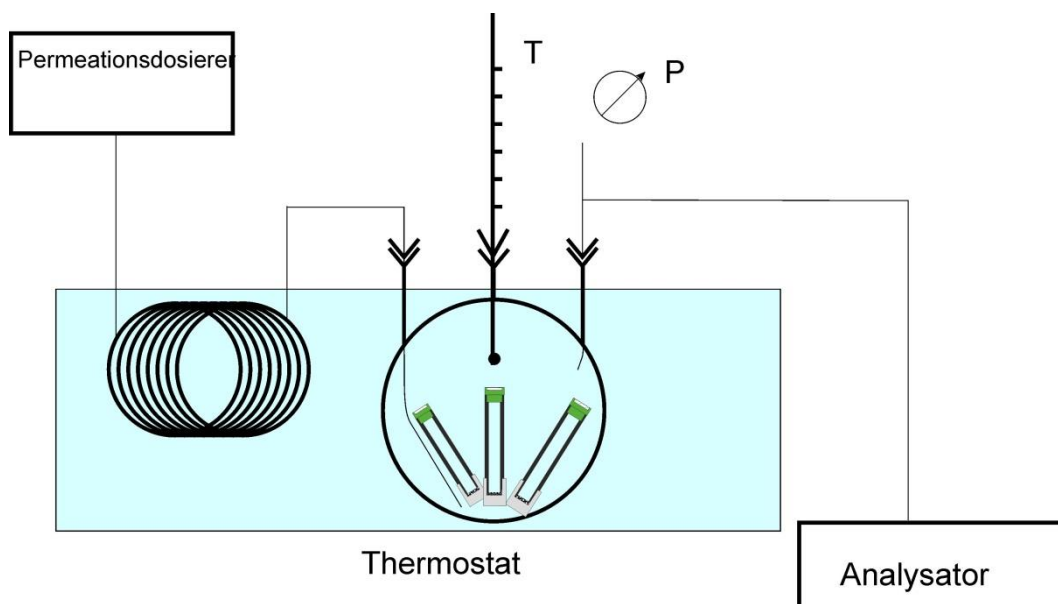
Tabelle 2: Übersicht über die durchgeführten Dosierungen

Dosierung	NO ₂ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		
	30	50	70
Haltbarkeit der Sammler [Monate]	0	0	0
	1	1	1
	2	2	2
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	10	10	10
	20	20	20
	30	30	30
relative Feuchte [%]	20	20	20
	40	40	40
	60	60	60
Ozon [ppb]	20	20	20
	50	50	50
	75	75	75

4.2.1 Versuchsaufbau

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurde eine thermostatisierbare Apparatur im Prüflabor anorganische Gase aufgebaut. Als Prüfgasquelle wurde ein NO₂-Permeationsrohr in einem Permeationsdosierer nach DIN EN ISO 6145-10 (DIN EN ISO 6145-10) verwendet.

Das Prüfgas wird mit einer Strömung von ca. 2 bis 5 l/min zunächst zur Thermostatisierung durch eine 1,5m lange Verzögerungsschleife, die zusammen mit dem Dreihalskolben in ein thermostatisiertes Wasserbad eintaucht, temperiert und in den 500 ml Dreihalskolben geleitet, in dem jeweils drei Sammler beaufschlagt werden. Druck und Temperatur des Prüfgases wurden parallel aufgezeichnet. Abbildung 3 zeigt den schematischen Aufbau der Dosierung.

**Abbildung 3:** Versuchsaufbau zur Dosierung im Labor

Die durch die Passivsammler aufgenommene Nitritmenge kann hierbei durch die dynamische Dosierung vernachlässigt werden. Die Konzentration des Prüfgases wird anschließend kontinuierlich mittels eines drucklos messenden Chemolumineszenz- Analysators (Referenzverfahren) aufgezeichnet. Abbildung 4 zeigt beispielhaft den Konzentrationsverlauf einer typischen Dosierung. Der Analysator wird zwischen den Dosierungen jeweils mit zertifiziertem Prüfgas kalibriert bzw. überprüft.

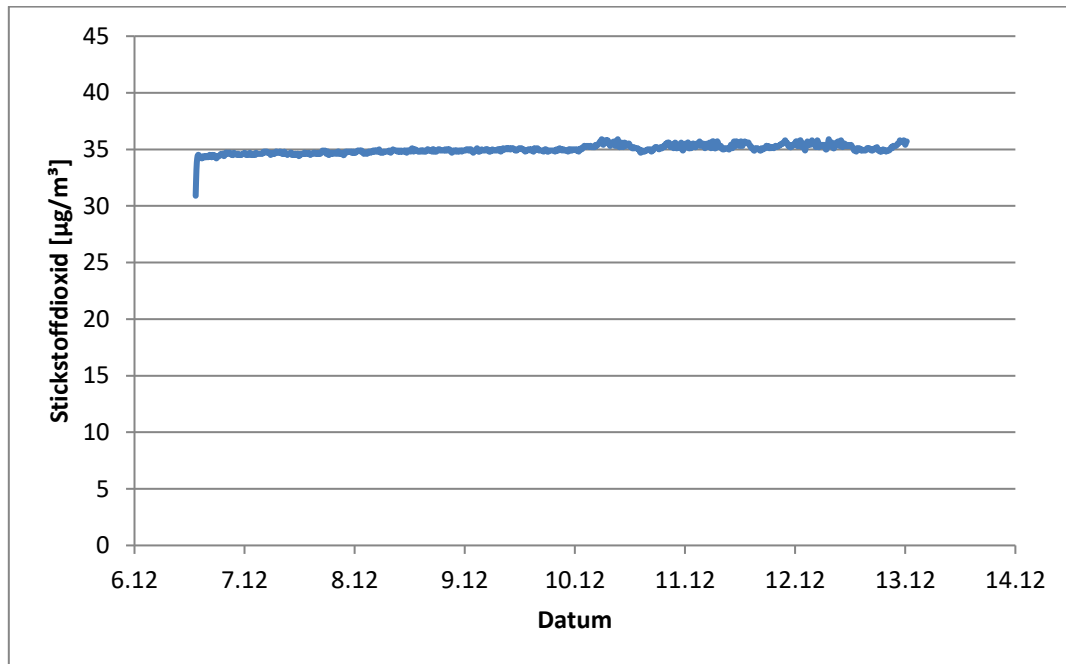


Abbildung 4: Stabilität einer Prüfgasdosierung aus 10-Minuten Mittelwerten

Die Dosierung von feuchten und ozonhaltigen Prüfgasen erfolgte an der Anlage für Ringversuche für Gase und Dämpfe des LANUV in Essen. Ausgehend von Vorgemischen im Bereich bis 250 ppm und gereinigter Luft werden von der Anlage mittels sog. thermische Massenstromregler Prüfgase in gewünschter Verdünnung (hier 16 bis 35 ppb NO₂) hergestellt. Diese wurden mit großem Überschuss dem Analysator und der unter Abbildung 5 dargestellten Versuchsanordnung angeboten. Das Prüfgas wurde dann mit vernachlässigbaren Unterdruck (~ 2 hPa) durch den Kolben gesaugt.

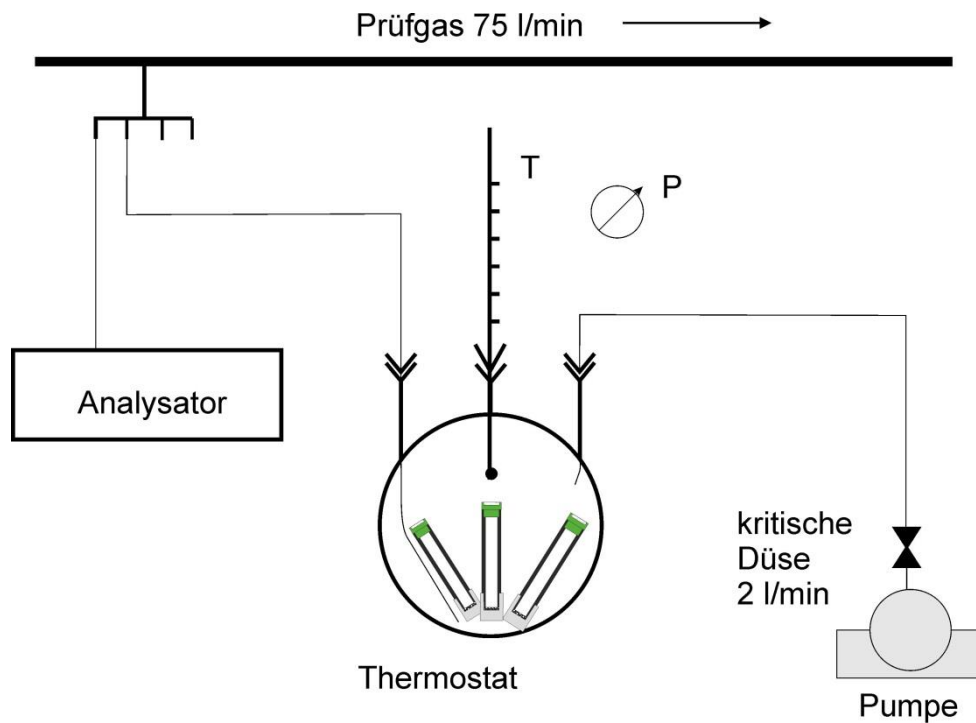


Abbildung 5: Versuchsanordnung im Technikum des LANUV

4.2.2 Stabilität der belegten Sammler

Zum Test der Lagerfähigkeit der Sammler nach der Beprobung wurden je 9 Passivsammler über einen Monat lang an drei Stationen des LANUV mit Außenluft im gewünschten Konzentrationsbereich beprobt. Je drei Sammler wurden unmittelbar nach der Probenahme und im Abstand von einem und zwei Monaten analysiert. Die Konzentrationen wurden gegenübergestellt (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Lagerungsstabilität der Sammler

Lagerdauer	NO ₂ -Passivsammler [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		
[Monate]	DNES	DUDF3	EMAL
0	38,2	33,3	48,3
0	39,3	34,1	51,2
0	38,9	34,1	50,9
1	30,5	28,1	45,2
1	30,4	27,7	48
1	36,3	29,3	45,5
2	39,8	32,5	50,2
2	38,2	33,7	50,7
2	42,8	32,1	51

Wie Abbildung 6 zeigt, lässt sich keine klare Abhängigkeit von der Lagerdauer der Sammler vor der Analyse erkennen. Die Minderbefunde nach einem Monat können nicht durch Lagerung verursacht worden sein, da die Konzentrationen nach zwei Monaten wieder die Ausgangskonzentration oder sogar eine leichte Erhöhung aufweisen. Dies spricht eher für

einen Effekt in der Analytik (z. B. Kalibriereinfluss).

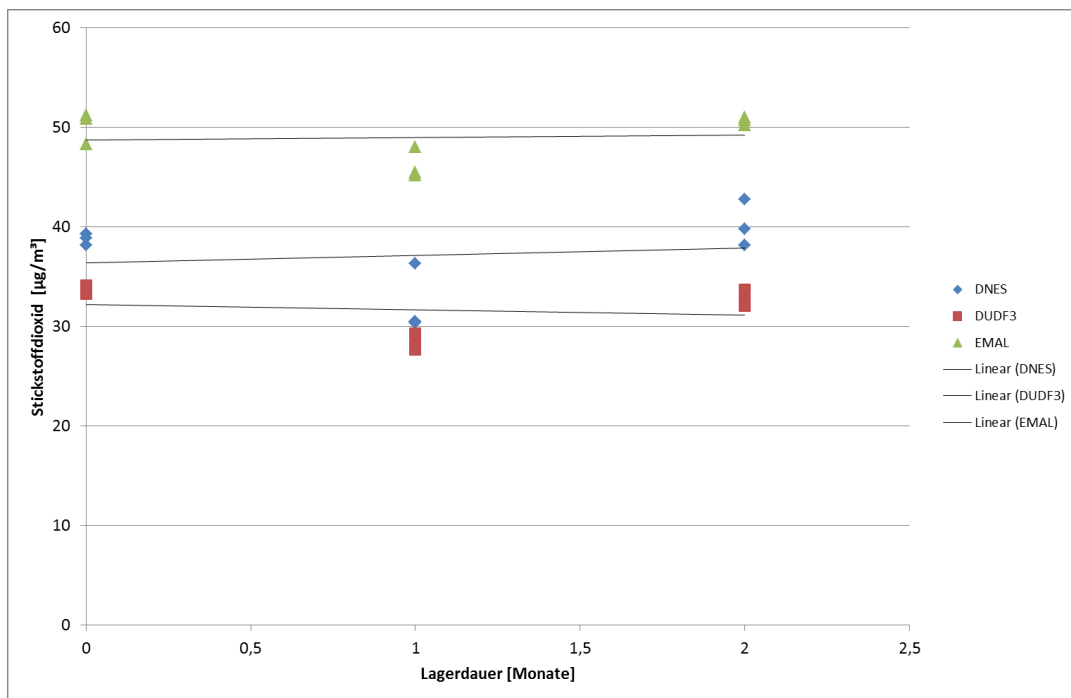


Abbildung 6: Vergleichende Übersicht in Abhängigkeit der Lagerdauer

4.2.3 Temperaturabhängigkeit

In der unter 4.2.1 beschriebenen Apparatur (siehe Abbildung 3) wurden jeweils drei Passivsammler bei drei unterschiedlichen Konzentrationen und Umgebungstemperaturen beprobt.

Tabelle 4 fasst die Ergebnisse zusammen. Bei den Temperaturen handelt es sich um die mittlere Prüfgastemperatur. Die NO_2 Konzentrationen sind über den Probenahmezeitraum gemittelt und in Abbildung 7 gegenübergestellt.

Tabelle 4: Ergebnisse der Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit

t [°C]	NO2 Passiv [µg/m³]	NO2 Referenz [µg/m³]	Masse Nitrit [pg]	Dosis [µg/m³*min]	UR [ml/m³]
11	22,7	29,4	165778	294464	0,56
11	20,4	29,4	152444	294464	0,52
11	22,9	29,4	170222	294464	0,58
12	56,2	64,0	356889	554878	0,64
12	50	64,0	316889	554878	0,57
12	56,9	64,0	361333	554878	0,65
13	36,8	47,0	236889	411306	0,58
13	35,7	47,0	228000	411306	0,55
13	36,7	47,0	236889	411306	0,58
20	21,4	29,3	152444	287990	0,53
20	24,2	29,3	174667	287990	0,61
20	22,4	29,3	161333	287990	0,56
20	49,7	45,9	356889	446842	0,80
20	55,7	45,9	396889	446842	0,89
20	39,4	45,9	281333	446842	0,63
20,5	66,7	64,2	561333	733446	0,77
20,5	52,1	64,2	436889	733446	0,60
20,5	48,3	64,2	405778	733446	0,55
28,5	43,4	46,3	268000	388547	0,69
28,5	44,1	46,3	272444	388547	0,70
28,5	43,4	46,3	268000	388547	0,69
28,5	47,8	63,9	347333	633491	0,55
28,5	53,5	63,9	389556	633491	0,61
28,5	55,3	63,9	402889	633491	0,64
29	25,7	29,7	188000	294879	0,64
29	26,7	29,7	192444	294879	0,65
29	26,7	29,7	196889	294879	0,67

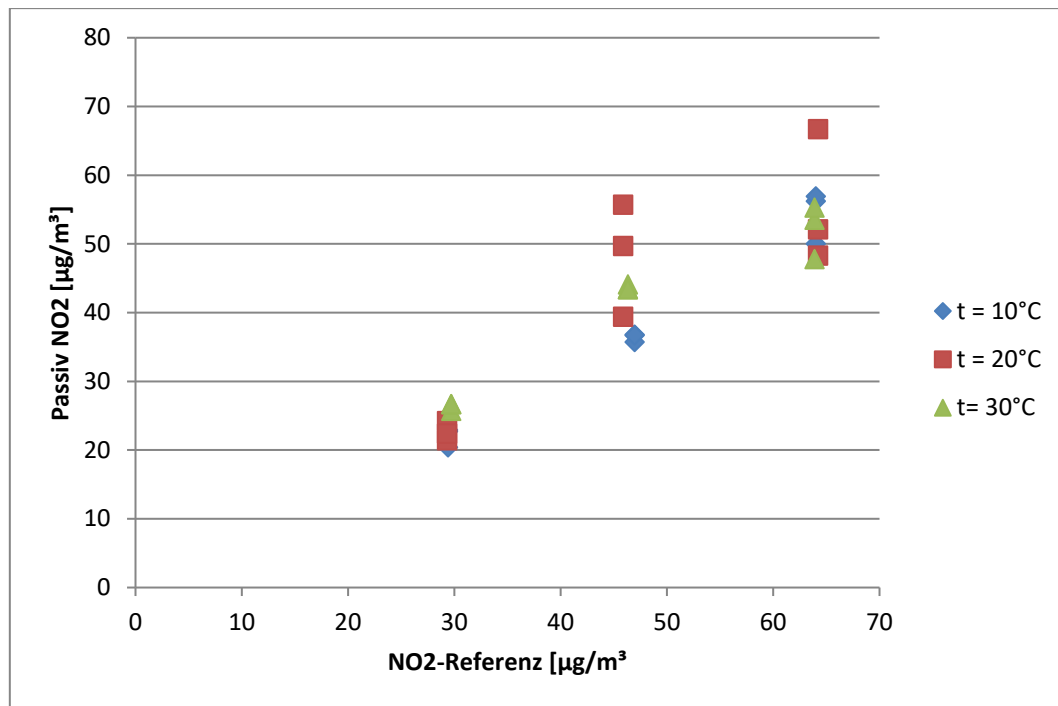


Abbildung 7: Vergleich der Konzentrationen von Kandidat- und Referenzverfahren für unterschiedliche Temperaturen

Abbildung 8 zeigt die Abhängigkeit der Aufnahme rate von der Temperatur.

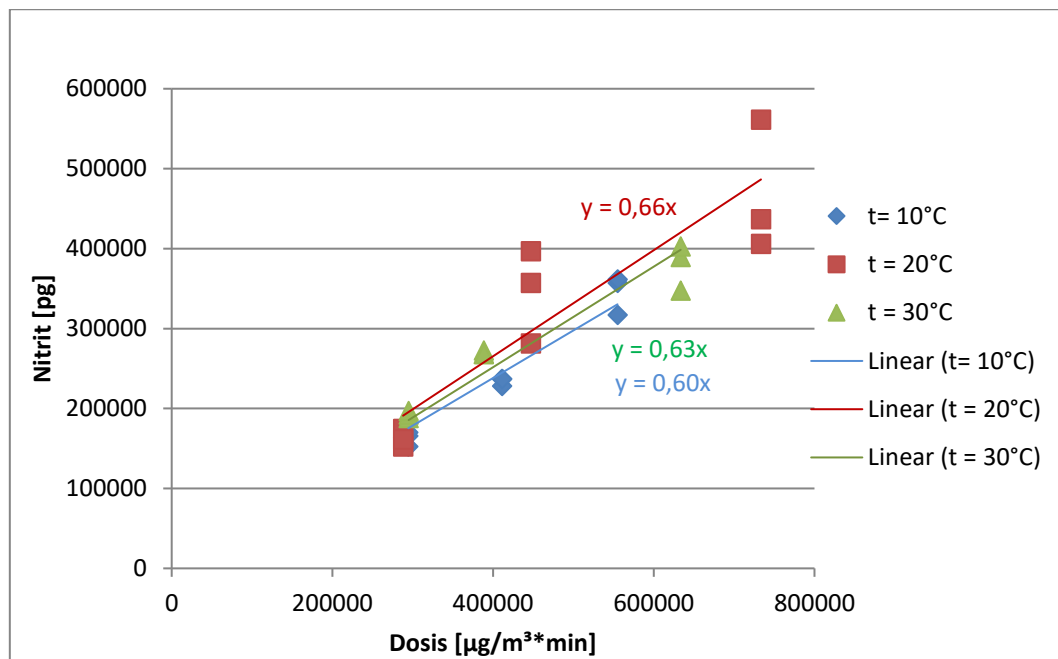


Abbildung 8: Aufnahme rate im Laborversuch in Abhängigkeit von der Temperatur

4.2.4 Abhängigkeit Luftfeuchte

Zur Bestimmung der Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte wurde das Prüfgas mit der Prüfgasdosieranlage des LANUV und der Apparatur in Abbildung 5 dosiert. Das Stickstoffdioxid wurde durch Gasphasentitration aus einem Stickstoffmonoxid-Vorgemisch dosiert. Das Grundgas wurde anteilig über destilliertes Wasser geleitet und so Prüfgas mit definierter Feuchte dosiert. Die Dosierparameter wurden alle zehn Sekunden von der Anlage

aufgezeichnet. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Ergebnisse zur Untersuchung der Abhängigkeit von der relativen Feuchte

rFeu%	NO2 Passiv [µg/m³]	NO2 Referenz [µg/m³]	Masse NO2 [pg]	Dosis [µg/m³*min]	UR [ml/m³]
15,8	54,9	63,3	802889	1262260	0,64
15,8	57	63,3	834000	1262260	0,66
15,8	58,2	63,3	851778	1262260	0,67
17,5	19,4	22,8	143556	226062	0,64
17,5	19,5	22,8	143556	226062	0,64
17,5	20,4	22,8	148000	226062	0,65
19,2	45,5	41,8	330222	415020	0,80
19,2	39,1	41,8	285778	415020	0,69
19,2	44,5	41,8	325778	415020	0,78
34,9	20,2	22,1	148000	221951	0,67
34,9	19	22,1	139111	221951	0,63
34,9	23,6	22,1	174667	221951	0,79
38,7	37,3	41,4	272444	408402	0,67
38,7	39,7	41,4	285778	408402	0,70
38,7	33,5	41,4	241333	408402	0,59
40,0	59,6	63,4	434000	630360	0,69
40,0	58,6	63,4	427333	630360	0,68
40,0	57,3	63,4	418444	630360	0,66
53,5	37,9	40,9	276222	406489	0,68
53,5	39,9	40,9	291778	406489	0,72
53,5	38,4	40,9	280667	406489	0,69
54,8	61,9	65,6	454000	653870	0,69
54,8	61,6	65,6	449556	653870	0,69
54,8	61,8	65,6	451778	653870	0,69
62,0	23,9	21,9	170222	214663	0,79
62,0	24,3	21,9	174667	214663	0,81
62,0	24,5	21,9	174667	214663	0,81

Wie der Abbildung 9 zu entnehmen ist, ergibt sich keine signifikante Querempfindlichkeit gegenüber der Luftfeuchte. Die Aufnahmeraten unterscheiden sich nur marginal (siehe Abbildung 10).

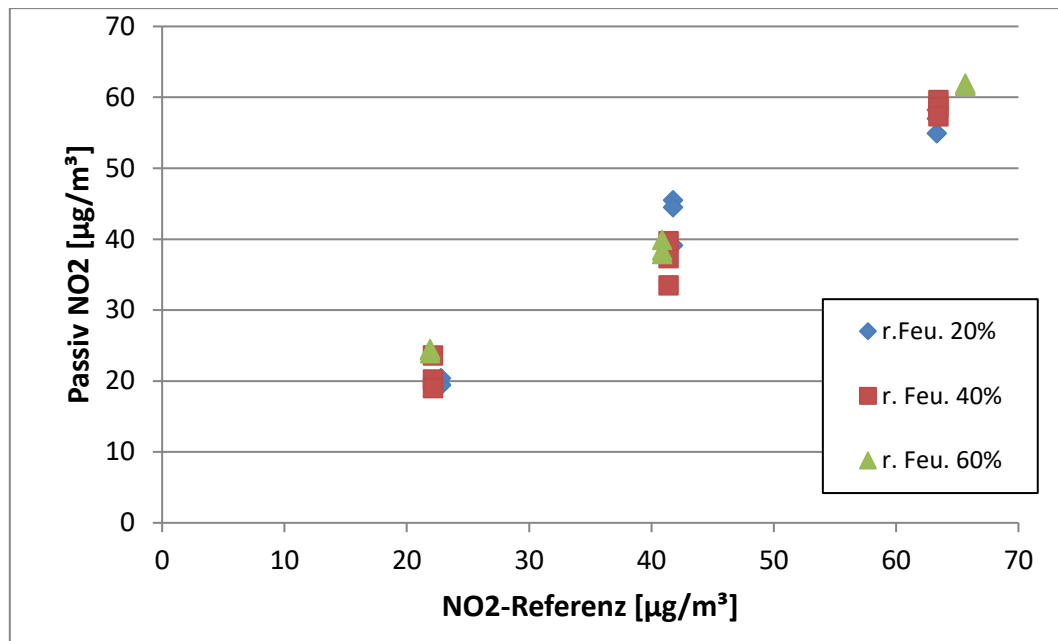


Abbildung 9: Vergleich der Konzentrationen von Kandidat- und Referenzverfahren für unterschiedliche relative Luftfeuchten

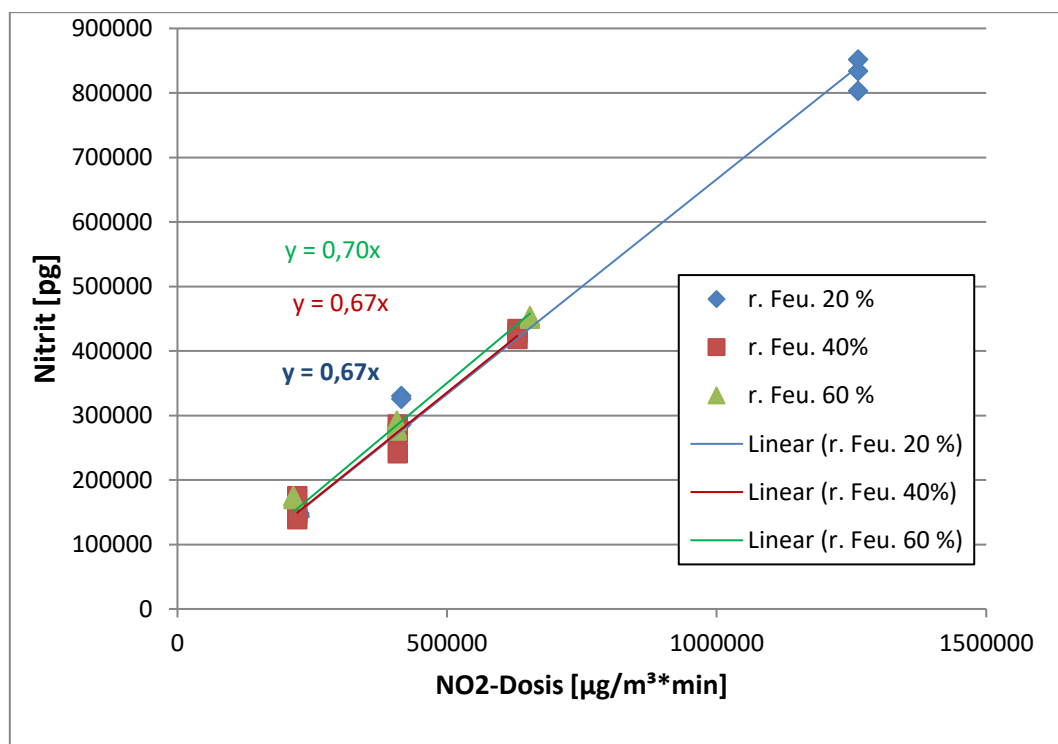


Abbildung 10: Aufnahme rate im Laborversuch in Abhängigkeit von der relativen Feuchte

4.2.5 Störkomponenten: Ozon

Zur Dosierung mit der Störkomponente Ozon wurde wieder die Apparatur nach Abbildung 5 verwendet. Das Stickstoffdioxid wurde aus einem 50 ppm Vorgemische dynamisch mit der Ringversuchsanlage (thermische Massenstromregler) verdünnt. Mittels eines Ozongenerators wurde das Prüfgas dann mit der gewünschten Ozonkonzentration angereichert. Tabelle 6 fasst die Ergebnisse dieses Versuches zusammen.

Tabelle 6: Ergebnisse zur Untersuchung der Abhängigkeit von der Ozonkonzentration

Ozon [ppb]	NO2 Passiv [µg/m³]	NO2 Referenz [µg/m³]	Masse NO2 [pg]	Dosis [µg/m³*min]	UR [ml/m3]
17,2	24,2	28,8	174000	282070	0,62
17,2	23,4	28,8	167333	282070	0,59
17,2	22,2	28,8	158444	282070	0,56
17,3	35,1	45,9	256222	456131	0,56
17,3	36	45,9	262889	456131	0,58
17,3	38,5	45,9	280667	456131	0,62
17,7	49,9	65,2	356222	634318	0,56
17,7	52,4	65,2	374000	634318	0,59
17,7	53	65,2	378444	634318	0,60
38,5	23,8	28,7	174000	285443	0,61
38,5	23,5	28,7	171778	285443	0,60
38,5	24,7	28,7	180667	285443	0,63
39,7	36,1	45,6	229556	396256	0,58
39,7	37,2	45,6	238444	396256	0,60
39,7	37,1	45,6	236222	396256	0,60
40,4	51,3	64,3	365111	624283	0,58
40,4	49,6	64,3	354000	624283	0,57
40,4	54,5	64,3	389556	624283	0,62
78,4	63,8	73,5	462889	725926	0,64
78,4	63,8	73,5	462889	725926	0,64
78,4	66,6	73,5	482889	725926	0,67
78,8	20,9	29,4	151778	291266	0,52
78,8	24,5	29,4	178444	291266	0,61
78,8	22,4	29,4	162889	291266	0,56
80,1	38,4	34,2	398444	483435	0,82
80,1	34,5	34,2	358444	483435	0,74
80,1	34,3	34,2	356222	483435	0,74

Wie der Abbildung 11 entnommen werden kann, gibt es keine Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses von der Ozonkonzentration. Streuungen führen jedoch zu leicht unterschiedlichen Aufnahmezeiten wie Abbildung 12 zu entnehmen ist.

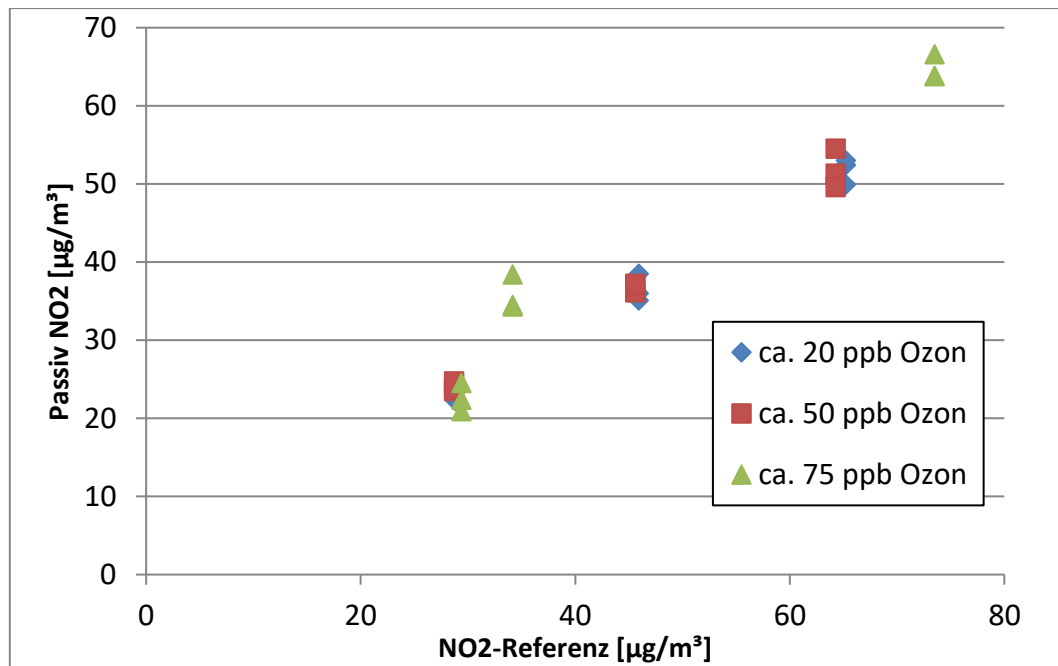


Abbildung 11: Vergleich der Konzentrationen von Kandidat- und Referenzverfahren für unterschiedliche Konzentrationen der Störkomponente Ozon

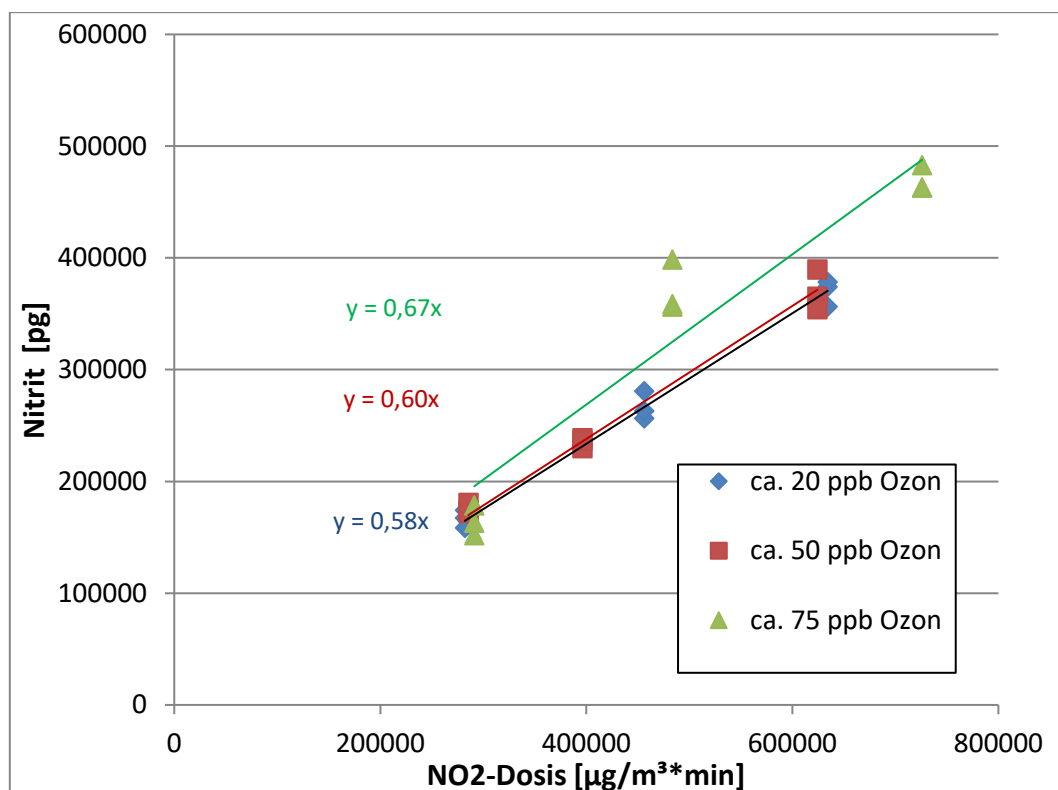


Abbildung 12: Aufnahme rate im Laborversuch in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration

4.2.6 Unsicherheit aus Laboruntersuchungen

Die Unsicherheiten der Laboruntersuchungen werden nach dem GDE der Aufnahme rate zugeschlagen. Die Unsicherheitsabschätzung erfolgt somit allein aus der maximalen und der minimalen Aufnahme rate in den Laboruntersuchungen. Die „wahrscheinlichste“ Aufnahme rate aus dem Laborexperiment wird nach dem GDE ermittelt aus

$$UR_{eff} = \frac{UR_{high} - UR_{low}}{2} \quad (5)$$

mit

UR_{eff} = effektive Aufnahme­rate

UR_{high} = größte Aufnahme­rate im Laborexperiment

UR_{low} = niedrigste Aufnahme­rate im Laborexperiment

Nach GDE wird die Unsicherheit $u(UR_{eff})$ dann geschätzt:

$$u(UR_{eff}) = \sqrt{\frac{\left[(UR_{high} - UR_{low}) + 2 \cdot \frac{s_{high}}{\sqrt{n_{high}}} + 2 \cdot \frac{s_{low}}{\sqrt{n_{low}}} \right]^2}{24}} \quad (6)$$

mit

s_{high} = Standardabweichung der höchsten Aufnahme­rate n_{high} = Anzahl der Messwerte high

s_{low} = Standardabweichung der niedrigsten Aufnahme­rate n_{low} = Anzahl der Messwerte low

Für die untersuchten Aufnahme­raten unter 4.2.3 bis 4.2.5 ergibt sich dann eine maximale Aufnahme­rate von 0,7312 für die Dosierung bei 60% rel. Feuchte und eine Minimale Aufnahme­rate von 0,5859 für die Dosierung von 20 ppb Ozon.

Tabelle 7: Maximale und minimale Aufnahme­rate

Dosierung	UR [ml/m³]	UR Regression [ml/m³]	s	n
60 % rel. Feuchte	0,731	0,701	0,058	9
20 ppb Ozon	0,586	0,584	0,022	9

Mit mittlere Aufnahme­rate, Standardabweichung und der Anzahl der Sammler aus Tabelle 7 lässt sich die Aufnahme­rate aus den Laborvergleich dann schätzen:

$$UR_{eff} = \frac{0,731 + 0,586}{2} = 0,659 \text{ ml/m}^3$$

und die Standardunsicherheit

$$u(UR_{eff}) = \sqrt{\frac{\left[(0,731 - 0,586) + 2 \cdot \frac{0,058}{\sqrt{9}} + 2 \cdot \frac{0,022}{\sqrt{9}} \right]^2}{24}} = 0,041 \text{ ml/m}^3$$

Somit ergibt sich eine erweiterte relative Unsicherheit von

$$W_{CM,lab} = \frac{2 \cdot u(UR_{eff})}{UR_{eff}} \cdot 100\% = 12,4\% \quad (7)$$

4.3 Auswertung von Daten aus Feldmesskampagnen

Die Gleichwertigkeit der NO₂-Passivsammler mit dem Referenzverfahren wurde bereits von

verschiedenen Messnetzen (Bayrisches Landesamt für Umwelt (LfU) 2015; Zang und Pfeffer 2015) untersucht und die notwendigen Feldmesskampagnen durchgeführt. Die bisher veröffentlichten Ergebnisse der Feldmesskampagnen sind allerdings auf das jeweilige Bundesland beschränkt. Darüber hinaus zeigten die Untersuchungen zur Äquivalenz in den einzelnen Messnetzen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss der räumlichen Anordnung von Referenz- und Kandidatverfahren an den Messstationen.

Aufgrund der Erfahrungen bisheriger Kampagnen wurden die Passivsammler, soweit möglich, direkt an den Probenluft-Einlässen des Referenzverfahrens angebracht wie in Abbildung 13 zu sehen ist. Die Kollegen der Ländermessnetze wurden gezielt um die Überlassung entsprechender Daten gebeten.

Tabelle 8 gibt einen Überblick über die Datensätze, die für diese Praxisarbeit zur Verfügung standen. Im bayerischen Messnetz wird ein anderer Sammlertyp verwendet als in den übrigen Messnetzen. Aus diesem Grund wurden diese Daten in der Gesamtauswertung nicht miteinbezogen.

Tabelle 8: Übersicht über die Datensätze der verwendeten Äquivalenzmessungen

Teilnehmer	Anzahl der Messstationen	Anzahl Wertepaare	Zeitraum	Bemerkungen	Probenaumehmdauer [Wochen]	Gesamtdatensatz
Rheinland-Pfalz	5	124	2018		4	ja
Niedersachsen	5	452	2015 bis 2018		2	ja
Hessen	6	215	2015 bis 2017	individuelle Aufnahmerate	4	ja
Saarland	3	345	2009 bis 2018		4	ja
Sachsen-Anhalt	4	417	2015 bis 2018	individuelle Aufnahmerate	2	ja
Schleswig-Holstein	10	702	2015 bis 2018	individuelle Aufnahmerate	4	ja
NRW	11	850	2015 bis 2018		4	ja
Bayern	6	630	2015 bis 2018	Sammler vom Plaketentyp	2	nein
Berlin	6	153	2018		2	ja
Thüringen	5	447	2010 bis 2018		4	ja
Alle	55	3705	2009 bis 2018			
Jahresmittel	55	208	2009 bis 2018			



Abbildung 13: Anbringung der Passivsammler am Probenlufteinlass

Alle Daten wurden nach den Anforderungen des GDE ausgewertet – zunächst für jedes Bundesland separat (4.3.1) und im Anschluss als Gesamtdatensatz (4.3.2 ohne Bayern). Bei bisherigen Auswertungen wurde das Referenzverfahren als fehlerfrei angenommen. Dies führt zu einer Überschätzung der Messunsicherheit der Passivsammler. Im Folgenden wird das Verfahren der orthogonalen Regressionsanalyse (Fahrmeir et al. 2009; Kendall und Stuart 1969) verwendet. Bei diesem Verfahren wird, anders als bei der gewöhnlichen linearen Regression, die Summe der senkrecht zur Ausgleichgeraden stehenden Quadrate minimiert. Hierdurch kann der Fehler des Referenzverfahrens auf der Ordinate berücksichtigt werden. In Abstimmung mit den teilnehmenden Kollegen der Länder wird die Standard-Unsicherheit des Referenzverfahrens für die Einzelwerte am Wert von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{NO}_2$ auf $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ festgelegt. Es erfolgt keine Korrektur der Datensätze mit den so ermittelten Kalibrierfunktionen.

4.3.1 Äquivalenztest der individuellen Datensätze

Die Datensätze der Teilnehmer wurden jeweils mit der orthogonalen Regression ausgewertet. Die Ausreißer wurden nicht entfernt. Die Ausgleichsgerade wurde ergänzend noch mit erzwungenem Durchgang durch den Nullpunkt berechnet. Die Berechnungsformeln wurden aus dem Anhang B (Europäische Kommission 2010, S. 80–81) des GDE entnommen und die Steigung b , der Achsenabschnitt a , das Bestimmtheitsmaß R^2 , die Steigung bei erzwungenem Nulldurchgang b_0 sowie die Standardunsicherheiten berechnet.

Tabelle 9 gibt eine Zusammenfassung aller Kenngrößen für die orthogonale Regression für die einzelnen Teilnehmer.

Tabelle 9: Kenngrößen der orthogonalen Regression

Teilnehmer	b	a	R ²	u(b)	u(a)	b0	u(b0)
Rheinland-Pfalz	1,047	-2,0	0,835	0,038	1,55	0,997	0,007
Niedersachsen	1,115	-4,5	0,960	0,010	0,38	1,000	0,004
Hessen	1,011	-0,4	0,957	0,014	0,59	1,003	0,004
Saarland	0,987	-0,6	0,887	0,018	0,59	0,969	0,005
Sachsen-Anhalt	0,994	0,3	0,957	0,010	0,31	1,004	0,004
Schleswig-Holstein	0,997	0,2	0,972	0,006	0,27	1,002	0,002
NRW	0,972	1,7	0,912	0,010	0,40	1,012	0,003
Berlin	1,043	-1,7	0,957	0,018	0,68	1,002	0,007
Thüringen	0,998	-0,5	0,925	0,013	0,37	0,981	0,004
Bayern	0,999	-0,6	0,973	0,007	0,31	0,988	0,003

Die Steigungen der Ausgleichsgeraden liegen, mit einer Ausnahme, im Bereich von 0,95 bis 1,05. Die Steigungen der durch den Nullpunkt gezwungenen Geraden streuen weniger. Dies ist der Lage der Daten und der Methode der Regression geschuldet, da Konzentrationen um den Nullpunkt im Feld nicht vorkommen. Abschnitt 8.1 gibt eine graphische Übersicht über die Lage der Daten und der Ausgleichsgeraden.

Es erfolgte keine Korrektur der Daten mit den ermittelten Kalibrierfunktionen. Die Unsicherheiten der Kandidatverfahren wurden nach dem GDE bestimmt.

Tabelle 10 gibt eine Zusammenfassung der Unsicherheiten der Passivsammlermessungen. Die relativen Unsicherheiten einer Einzelmessung am Grenzwert $W_{C, CM}$ erfüllen alle die Anforderungen der 39.BImSchV für orientierende Messungen (<25%). Mit Ausnahme von Bayern erfüllen die Datensätze zudem die Anforderungen an ortsfeste Messungen (<15%).

In Bayern kommt ein Sammler eines anderen Typs (Plakettensammler) zum Einsatz. Das könnte die Ursache für die erhöhten Messunsicherheiten sein.

In allen Datensätzen ist der Anteil der Daten oberhalb der oberen Beurteilungsschwelle höher als 30%.

Tabelle 10: Unsicherheiten der Einzeldatensätze nach GDE

Teilnehmer	Bias	uR	uc	Wc,CM
Rheinland-Pfalz	-0,16	2,48	2,49	12,44 %
Niedersachsen	0,04	2,23	2,23	11,16 %
Hessen	0,09	1,78	1,78	8,90 %
Saarland	-1,14	2,42	2,68	13,39 %
Sachsen-Anhalt	0,12	1,68	1,69	8,44 %
Schleswig-Holstein	0,12	1,89	1,89	9,47 %
NRW	0,55	2,74	2,79	13,96 %
Berlin	0,12	2,45	2,45	12,22 %
Thüringen	-0,59	1,48	1,60	7,98 %
Bayern	-0,64	3,38	3,44	17,21 %

Die Teilnehmer mit individuellen, d.h. mit Jahres- und/oder Stationsspezifischen Aufnahmeraten erzielen eine erweiterte Unsicherheit am Jahres-Grenzwert von unter 10%.

Der BIAS, also der systematische Unterschied, wird berechnet durch:

$$BIAS = a + (b - 1) \cdot x_i \quad (8)$$

mit

a = Achsenabschnitt der Geraden b = Steigung der Geraden

x_i = Wert des Referenzverfahrens

Der Anteil der Streuung lässt sich durch

$$u_R = \sqrt{\left(\frac{RSS}{(n-2)}\right)^2 - u^2(x_i)} \quad (9)$$

mit

$u(x_i)$ = Standardunsicherheit des Referenzverfahrens

und den Residuen (Residualstreuung) RSS

$$RSS = \sum_{i=1}^n (y_i - a - b \cdot x_i)^2 \quad (10)$$

mit

a = Achsenabschnitt der Geraden

b = Steigung der Geraden

x_i = Wert des Referenzverfahrens

y_i = Wert des Kandidatverfahrens

n = Anzahl der Wertepaare

4.3.2 Äquivalenztest des gesamten Datensatzes

Die Datensätze der Tabelle 8 (ohne Bayern) wurden gemeinsam in einem Gesamtdatensatz vereinigt. Dieser Datensatz enthält 3705 Wertepaare. In den nachfolgenden Auswertungen wurde der komplette Datensatz ohne Entfernung von Ausreißern verwendet.

Zunächst wurde der Gesamtdatensatz aller Einzelwerte mit der orthogonalen Regression

analysiert. Zusätzlich wurden aus den Datensätzen für jede Station mit einem vollständigen Messjahr (zeitliche Überdeckung >80%) Jahresmittelwerte (arithmetischer Mittelwert) errechnet. Diese Datensätze der Jahresmittelwerte wurden ebenfalls mit der orthogonalen Regression analysiert.

Die Kenngrößen dieser beiden Auswertungen finden sich in der Tabelle 11. „Gesamtdatensatz“ bezieht sich hierbei auf die Ergebnisse der Auswertung der Einzelwerte, „Jahresmittel“ auf die Ergebnisse der Auswertung der Jahresmittelwerte.

Tabelle 11: Kenngrößen der orthogonalen Regression für den Gesamtdatensatz

Teilnehmer	b	a	R ²	u(b)	u(a)	b0	u(b0)
Gesamtdatensatz	1,020	-0,8	0,951	0,004	0,14	1,001	0,001
Jahresmittel	1,033	-1,3	0,981	0,010	0,36	0,999	0,003

Abbildung 14 zeigt die orthogonale Regression des Gesamtdatensatzes aller Einzelwerte. In Abbildung 15 ist der Datensatz der Jahresmittelwerte dargestellt. Die Datensätze wurden analog zu 4.3.1 ausgewertet und die Unsicherheiten berechnet. Sowohl für die Einzelwerte als auch für die Jahresmittelwerte werden die Anforderungen an die Datenqualität für ortsfeste Messungen, d. h. $W_{c, CM} < 15\%$, sicher eingehalten. Eine Übersicht über die ermittelten Unsicherheiten kann Tabelle 12 entnommen werden. Bei der Bestimmung der Unsicherheit für die Jahresmittelwerte wurde die Unsicherheit des Referenzverfahrens konservativ auf $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gesetzt, da die Unsicherheit der Passivsammler in der Größenordnung des Referenzverfahrens liegt.

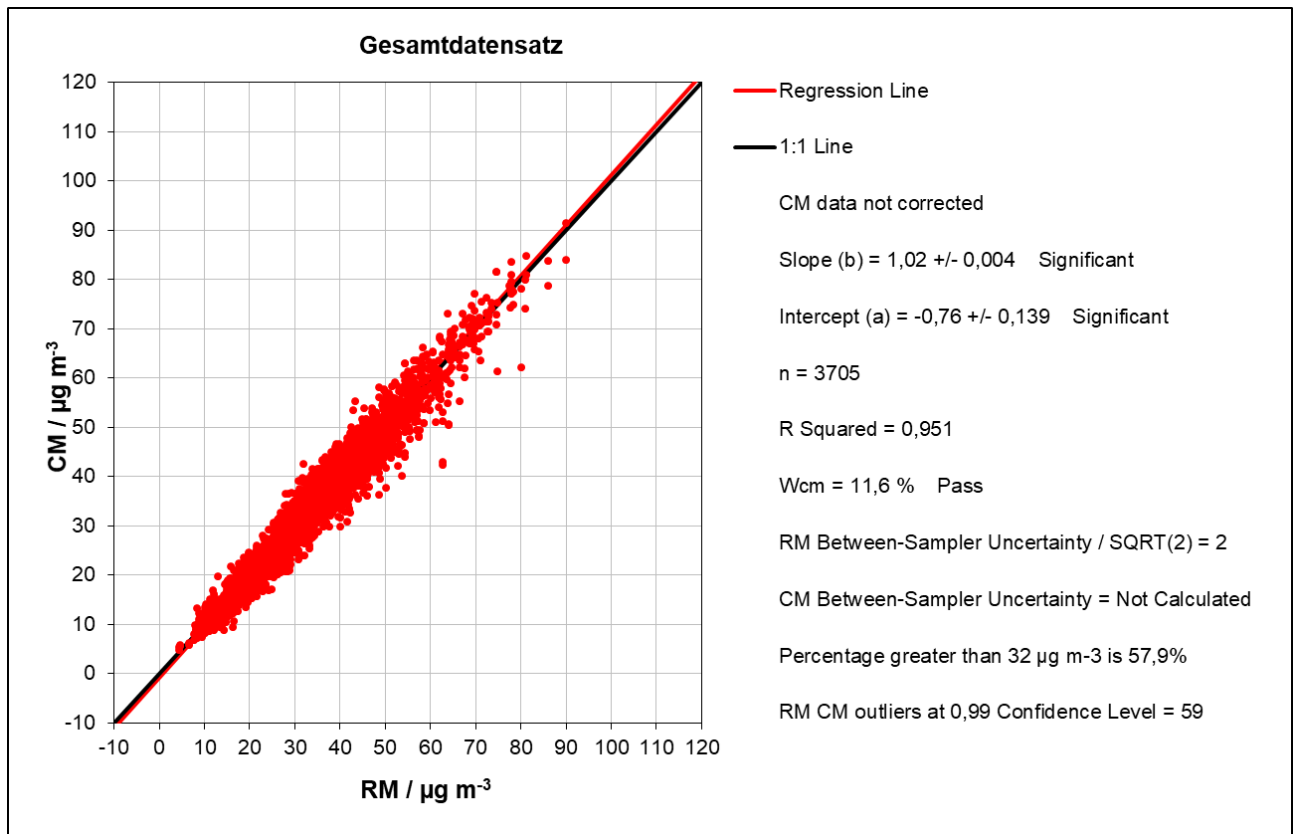


Abbildung 14: Orthogonale Regression des Gesamtdatensatzes (Einzelwerte)

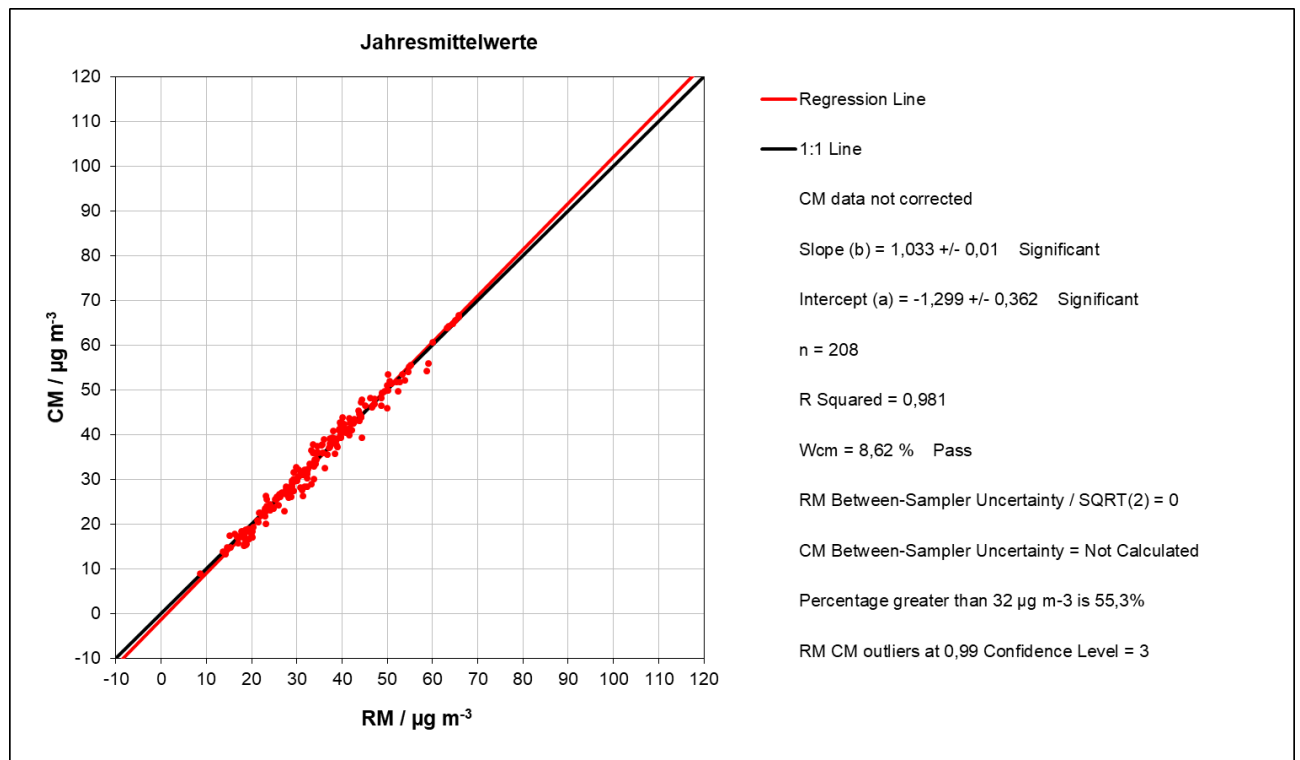


Abbildung 15: Orthogonale Regression der Jahresmittelwerte

Tabelle 12: Unsicherheiten nach GDE für den Gesamtdatensatz

Teilnehmer	Bias	uR	uc	Wc,CM
Gesamtdatensatz	0,26	2,32	2,32	11,60%
Jahresmittel	0,25	1,72	1,72	8,62%

4.3.3 Unsicherheit aus Doppelbestimmungen im Feldtest

Neben dem Vergleich der Werte des Kandidatverfahrens mit dem Referenzverfahren muss die relative Unsicherheit des Kandidatverfahrens aus der Mehrfachbestimmung berechnet werden. Hierzu wurden die Doppelbestimmungen des Landes NRW aus dem Jahr 2018 herangezogen. Die Daten wurden einem Ausreißertest nach Grubb's unterzogen und 29 Ausreißer entfernt. Aus den verbleibenden 989 Doppelbestimmungen wurde die relative Unsicherheit mittels der Standardabweichung aus Doppelbestimmungen w_{bs} ermittelt mit

$$w_{bs} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,1} - y_{i,2})^2}{2n \cdot \bar{y}^2}} \quad (11)$$

mit

$y_{i,1}$, $y_{i,2}$ = Erster und zweiter Werte der Doppelbestimmung n = Anzahl der Doppelbestimmungen

$\bar{y}$ = Mittelwert über alle Einzelwerte

Der Mittelwert über alle Einzelwerte beträgt 40,5 µg/m³. Die relative Standardabweichung nach Gleichung 11 ist dann

$$w_{bs} = \underline{\underline{3,52\%}}$$

4.4 Bestimmung der Messunsicherheiten

4.4.1 Ergänzende Unsicherheitsbestimmung nach DIN EN ISO 20988

Zur Plausibilitätskontrolle sollen die mittels der Vorgaben des GDE unter 4.3.1 und 4.3.2 berechneten Unsicherheiten mit denen der DIN EN ISO 20988 (DIN EN ISO 20988) verglichen werden. Hierzu wurde der Ansatz Typ A5 Fall 2 „Vergleichsmessung mit einem Referenzverfahren bei einer Überprüfung“ ausgewählt, da auch hier keine Justierung der Daten über eine Kalibrierung erfolgen soll. Auch bei diesem Verfahren wird die Unsicherheit des Referenzverfahrens als konstante $2 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{NO}_2$ angenommen. Die Modellgleichung lautet:

$$y(j) = y_R(j) + e_y(j) \quad (12)$$

mit

$y(j)$ = Messwert des Kandidatverfahrens $y_R(j)$ = Messwert des Referenzverfahrens
 $e_y(j)$ = Abweichung des Messwertes

Der Bias wird berechnet durch:

$$u_B = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (y(j) - y_R(j)) \quad (13)$$

mit der Anzahl der Wertepaare = N

und die Reststandardabweichung $u(e_y)$:

$$u(e_y) = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^N (y(j) - y_R(j))^2} \quad (14)$$

Die Standardunsicherheit $u(y)$ des Kandidatverfahrens wird berechnet mit:

$$u(y) = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^N (y(j) - y_R(j))^2 - u^2(y_R)} \quad (15)$$

mit der Unsicherheit des Referenzverfahren $u(y_R)$

die relative erweiterte Unsicherheit $W_{c,y}$ ist dann:

$$W_{c,y} = \frac{t_{0,95,N} \cdot u(y)}{y_{LV}} \quad (16)$$

mit

y_{LV} = Messwert am Grenzwert = $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$

$t_{0,95;N}$ = Quantile der t-Verteilung hier = 2

Tabelle 13: Vergleichende Übersicht der Unsicherheiten nach DIN EN ISO 20988

Teilnehmer	uB [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	u(ey) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	u(y)	Wc,y
Rheinland-Pfalz	-0,17	3,11	2,38	11,91%
Niedersachsen	-0,63	3,27	2,59	12,93%
Hessen	0,09	2,65	1,74	8,72%
Saarland	-1,03	3,32	2,65	13,25%
Sachsen-Anhalt	0,18	2,62	1,70	8,49%
Schleswig-Holstein	0,13	2,76	1,90	9,48%
NRW	0,58	3,50	2,87	14,35%
Bayern	-0,64	3,98	3,44	17,19%
Berlin	-0,18	3,14	2,42	12,08%
Thüringen	-0,56	2,55	1,58	7,91%
Alle	0,11	2,85	2,02	10,12%
Jahresmittel	-0,17	1,73	1,73	8,64%

Die so berechneten Unsicherheiten aus der Tabelle 13 bestätigen die mittels des Modells der orthogonalen Regression berechneten Unsicherheiten in Tabelle 10 und Tabelle 12 am Grenzwert. Die Unsicherheiten sind somit als plausibel anzusehen.

4.4.2 Vergleichende Gesamtbetrachtung

Die Abbildung 16 zeigt abschließend einen Überblick der erweiterten relativen Unsicherheiten nach dem GDE ($W_{c, CM}$) und nach DIN EN ISO 20988 ($W_{c, y}$). Beide Methoden zeigen eine hervorragende Übereinstimmung.

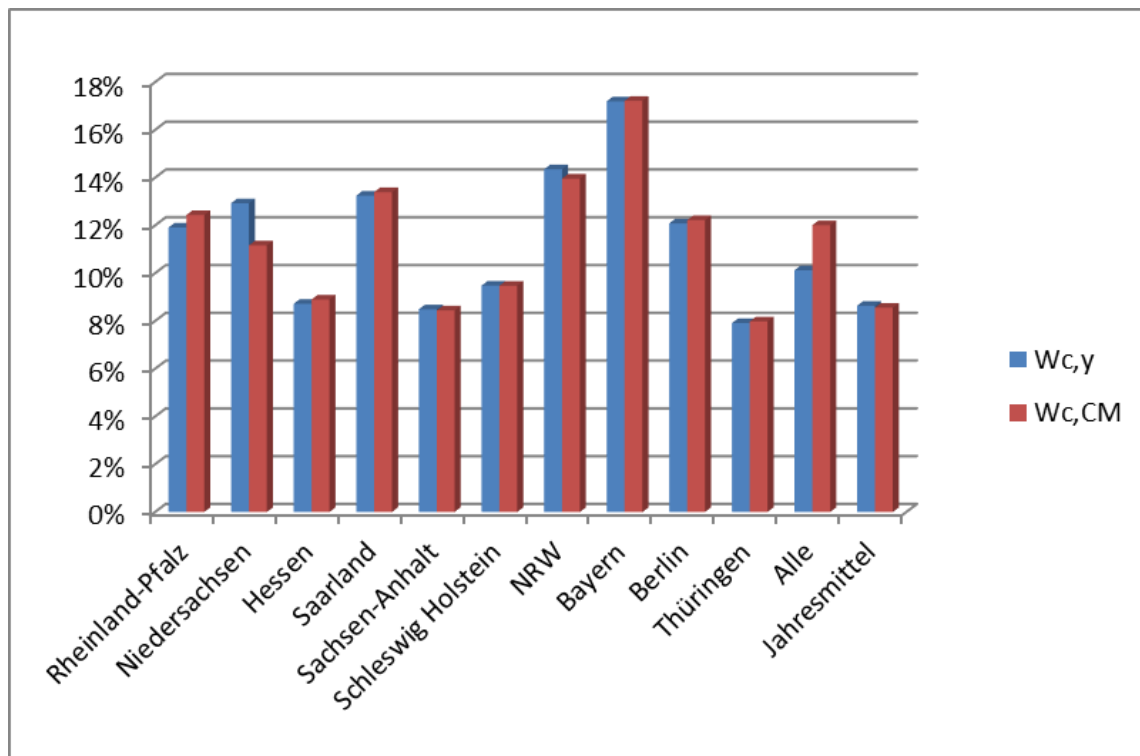


Abbildung 16: Vergleichende Betrachtung der relativen erweiterten Unsicherheiten nach GDE ($W_{c,CM}$) und nach DIN EN ISO 20988 ($W_{c,y}$)

5 Ergebnisse und Gesamtbewertung

5.1 Ergebnisse der Labortests

Die Labortests wurden wie geplant durchgeführt. Die Versuche zur Lagerdauer zeigten keinen Einfluss der Lagerdauer. Der größte Einfluss zeigte sich erwartungsgemäß bei der Prüfgastemperatur, da diese sich direkt auf den Diffusionskoeffizienten auswirkt. Bei den Untersuchungen zur relativen Feuchte konnte kein Einfluss der Feuchte auf die Konzentration nachgewiesen werden. Bei der Komponente Ozon ist dies, abgesehen von etwas höheren Streuungen ebenfalls so.

5.2 Ergebnisse aus dem Feldtest

Die Ergebnisse des Feldtestes unterstreichen die hervorragende Übereinstimmung der Passivsammler mit dem Referenzverfahren. Die Anforderungen an die Datenqualität hinsichtlich der Unsicherheiten konnten eingehalten werden.

5.3 Gesamtbewertung

Die erweiterte relative Unsicherheit aus dem Feldtest entnommen aus Tabelle 12 von 11,6 % ($W_{c,field}$) ist kleiner als die des Labortest von 12,4 % aus Abschnitt 4.2.6. Somit kann die Äquivalenz der Passivsammler vom Palmes Typ mit dem Referenzverfahren uneingeschränkt festgestellt werden.

6 Diskussion

Bei den Laboruntersuchungen scheint die Aufnahme­rate tendenziell niedriger als theoretisch berechnet und im Feldversuch zu sein. Die unter 4.2.6 ermittelte Unsicherheit der Aufnahme­rate führt zur Überdeckung der Vertrauensintervalle der Aufnahme­rate aus Labor und Feldversuchen. Die etwas niedrigere Aufnahme­rate wird im Wesentlichen durch Streuungen, durch den Einfluss der Störkomponenten, und der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bestimmt. Die Streuungen werden durch die kurze Beprobungsdauer verursacht. Würde man beispielsweise die Aufnahme­rate allein aus den Werte für 20°C aus Tabelle 4 entnehmen, würde man eine Spannweite der Aufnahme­raten von 0,89 bis 0,53 erhalten.

Wäre man also bei der Bestimmung der Aufnahme­rate allein auf Laborversuche (Buzica et al. 2005) angewiesen, so müsste man mindestens vierzig Sammler bei konstanten 10°C (typische mittlere Jahrestemperatur) und 20°C für mindestens zwei Wochen beproben. Da die Aufnahme­rate (Hangartner) aber aus Feldversuchen (Zang und Pfeffer 2015) unter Realbedingungen bekannt ist, lohnt der Mehraufwand hierfür nicht. Auch bei Ringversuchen hat sich die gute Vergleichbarkeit der Passivsammler mit dem Referenzverfahren gezeigt. (Zang et al. 2011; Jiménez et al. 2011).

Die Untersuchung der Lagerungsstabilität jedoch ist vergleichsweise einfach möglich und sollte, soweit möglich, mit Analysen im Abstand von 14 Tagen ergänzt werden

7 Literatur

Literaturverzeichnis

DIN EN 14211, November 2012: Außenluft - Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz.

Bayrisches Landesamt für Umwelt (LfU) (Hg.) (2015): Untersuchung der räumlichen Verteilung der NO_x-Belastung im Umfeld von vorhanden, hochbelasteten Luftmessstationen. Abschlussbericht. Bayrisches Landesamt für Umwelt. Online verfügbar unter www.lfu.bayern.de, zuletzt geprüft am 05.01.2018.

Bundesregierung (1998): Benennung als nationales Referenzlabor für Luftqualität, vom 2011. In: *Bundesanzeiger* 63, S. 212.

Bundesregierung (05.08.2010): Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen – 39. BImSchV). 39. BImSchV, vom 02.08.2010. In: *Bundesgesetzblatt* (40), S. 1065–1104.

Buzica, Daniela; Gerboles, Michel; Amantini, Luciano; Ballesta, Pascual Perez; Saeger, Emile de (2005): Modelling of the uptake rate of the nitrogen dioxide Palmes diffusive sampler based on the effect of environmental factors. In: *Journal of environmental monitoring : JEM* 7 (2), S. 169–174. DOI: 10.1039/b411474d.

Buzica, Daniela; Gerboles, Michel; Plaisance, Hervé (2008): The equivalence of diffusive samplers to reference methods for monitoring O₃, benzene and NO₂ in ambient air. In: *Journal of environmental monitoring : JEM* 10 (9), S. 1052–1059. DOI: 10.1039/b802260g.

Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union (11.06.2008): Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft in Europa. Richtlinie 2008/50/EG. In: *Amtsblatt der Europäischen Union* (L 152/1).

Epstein, Norman (1989): On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. In: *Chemical Engineering Science* 44 (3), S. 777–779. DOI: 10.1016/0009-2509(89)85053-5.

Europäische Kommission (Hg.) (2010): Guide to the Demonstration of Equivalence of Ambient Air Monitoring Methods. Report by an EC Working Group on Guidance for the Demonstration of Equivalence. Online verfügbar unter <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/equivalence.pdf>, zuletzt geprüft am 12.04.2019.

Fahrmeir, Ludwig; Kneib, Thomas; Lang, Stefan (2009): Regression. Modelle, Methoden und Anwendungen. 2. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg (Statistik und ihre Anwendungen). Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10328772>.

DIN EN ISO 6145-10, November 2011: Gasanalyse - Herstellung von Kalibriergasgemischen mit Hilfe von dynamisch-volumetrischen Verfahren-Teil 10: Permeationsverfahren.

Hafkenscheid, T. (2010): Tortusität von Membranen. Bilthoven, 01.10.2010. E-Mail an Thorsten Zang und Ulrich Pfeffer. Festplatte.

Hafkenscheid, T.; Fromage-Mariette, A.; Goelen, E.; Hangartner, M.; Pfeffer, U.; Plaisance, H. et al. (2009): Review of the application of diffusive samplers in the European Union for the monitoring of nitrogen dioxide in ambient air. Luxembourg: OPOCE (EUR (Luxembourg), 23793).

Hangartner, Marcus: Validierung des NO₂-Röhrchensammlers mit Membran. Bericht V0105_03 of passam ag. Passam AG. Männedorf.

Jiménez, Araceli Sánchez; Heal, Mathew R.; Beverland, Iain J. (2011): Intercomparison study of NO_x passive diffusion tubes with chemiluminescence analysers and evaluation of bias factors. In: *Atmospheric Environment* 45 (18), S. 3062–3068. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.03.011.

Kendall, M. G.; Stuart, A. (1969): *The Advanced Theory of Statistics*. 3 Bände. London: Griffin (2).

Lowell, Seymour (2006): *Characterization of porous solids and powders. Surface area, pore size and density*. 4. ed., 1. reprint with some corr. Dordrecht: Springer (Particle technology series, 16). Online verfügbar unter <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0813/2004050729-d.html>.

DIN EN ISO 20988, September 2007: Luftbeschaffenheit - Leitlinien zu Schätzung der Messunsicherheit (ISO 20988:2007).

DIN EN 16339, November 2013: Luftqualität - Methode zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid mittels Passivsammler.

Pfeffer, Ulrich; Zang, Thorsten; Rumpf, Eva-Maria; Zang, Stefanie (2010): Calibration of diffusive samplers for nitrogen dioxide using the reference method – Evaluation of measurement uncertainty. In: *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 70 (11/12), S. 500–506, zuletzt geprüft am 27.12.2017.

Zang, Thorsten; Pfeffer, Ulrich (2015): Messung von Stickstoffdioxid in der Außenluft mit Passivsammlern in NRW. Nachweis der Gleichwertigkeit mit dem Referenzverfahren der Europäischen Richtlinie 2008/50/EG und der 39. BImSchV. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW. Recklinghausen (LANUV-Fachbericht, 59).

Zang, Thorsten; Rumpf, Eva-Maria; Pfeffer, Ulrich; Zang, Stefanie (2011): Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES). NO₂-Vergleichsmessungen mit Passivsammlern (10/2008 - 12/2009). Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW. Recklinghausen (LANUV-Fachbericht, 37).

8 Anhang

8.1 Orthogonale Regressionen der individuellen Datensätze

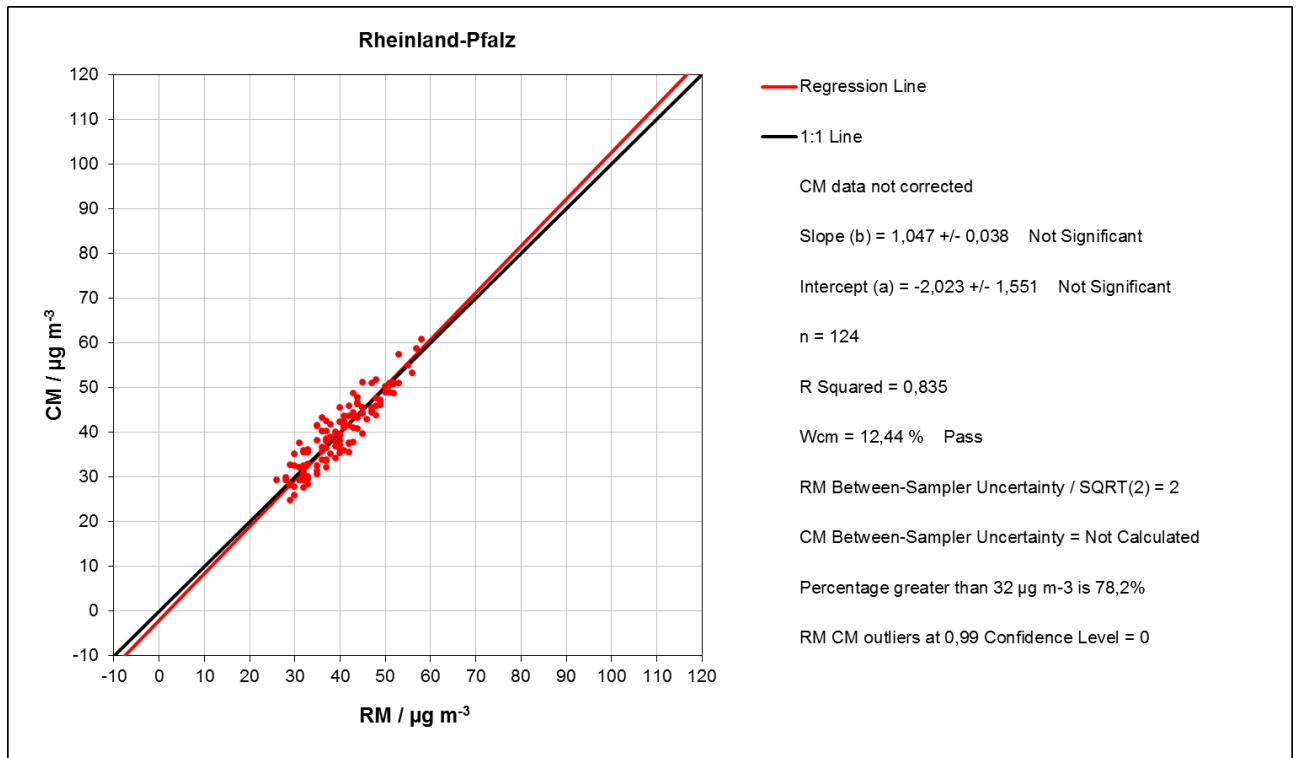


Abbildung 17: Orthogonale Regression - Detaildaten Rheinland-Pfalz

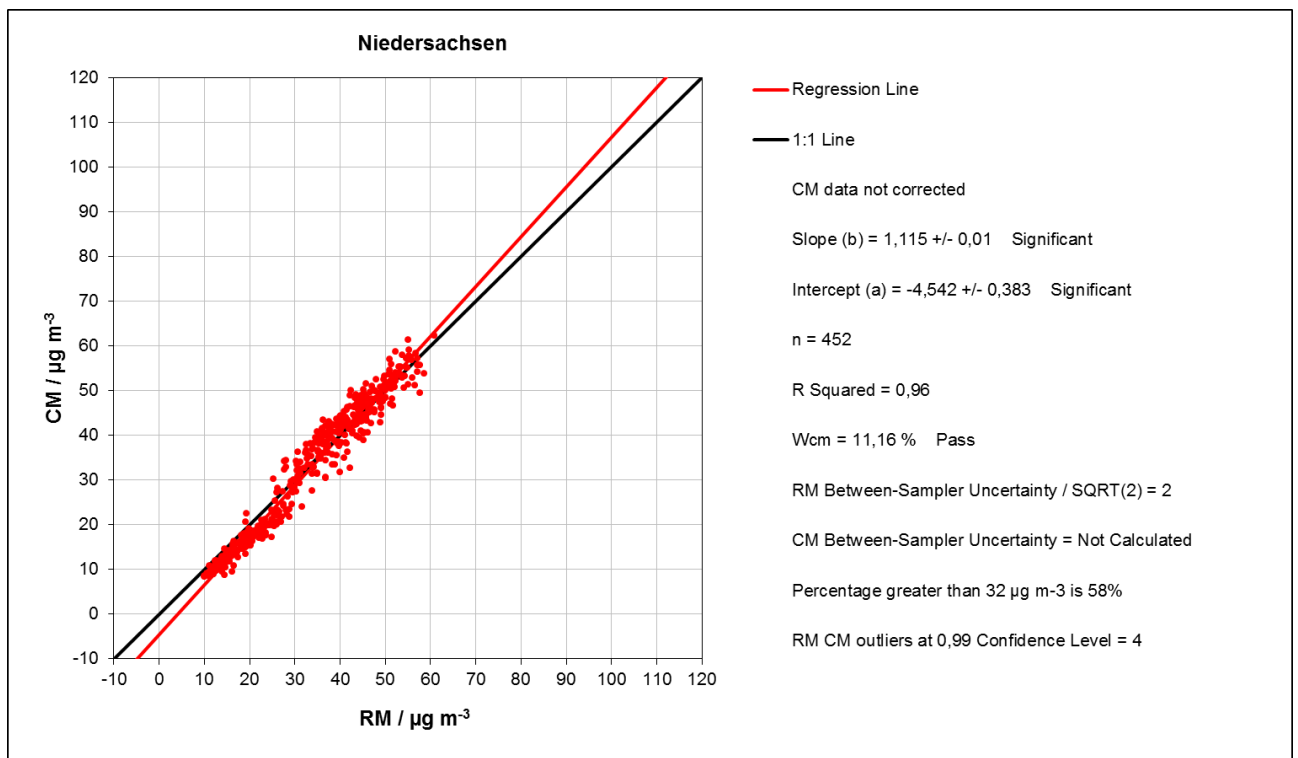


Abbildung 18: Orthogonale Regression - Detaildaten Niedersachsen

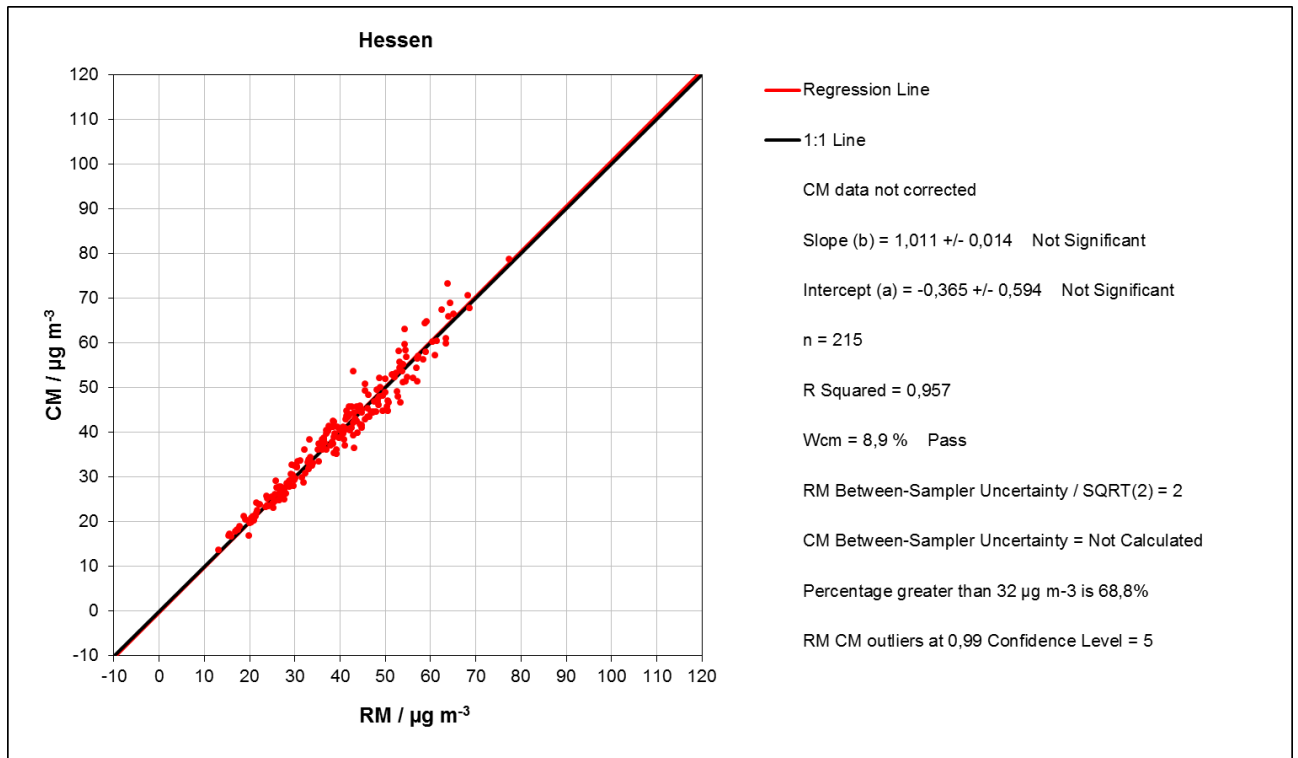


Abbildung 19: Orthogonale Regression - Detaildaten Hessen

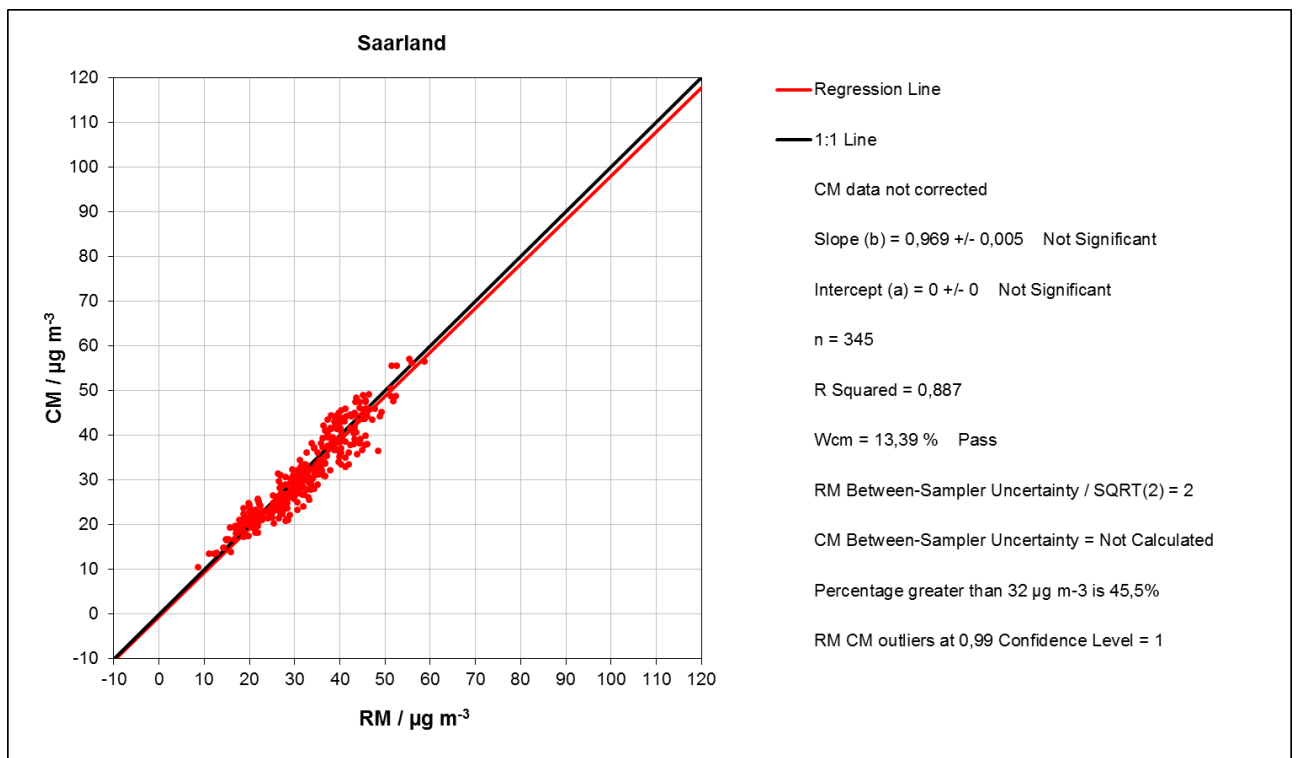


Abbildung 20: Orthogonale Regression - Detaildaten Saarland

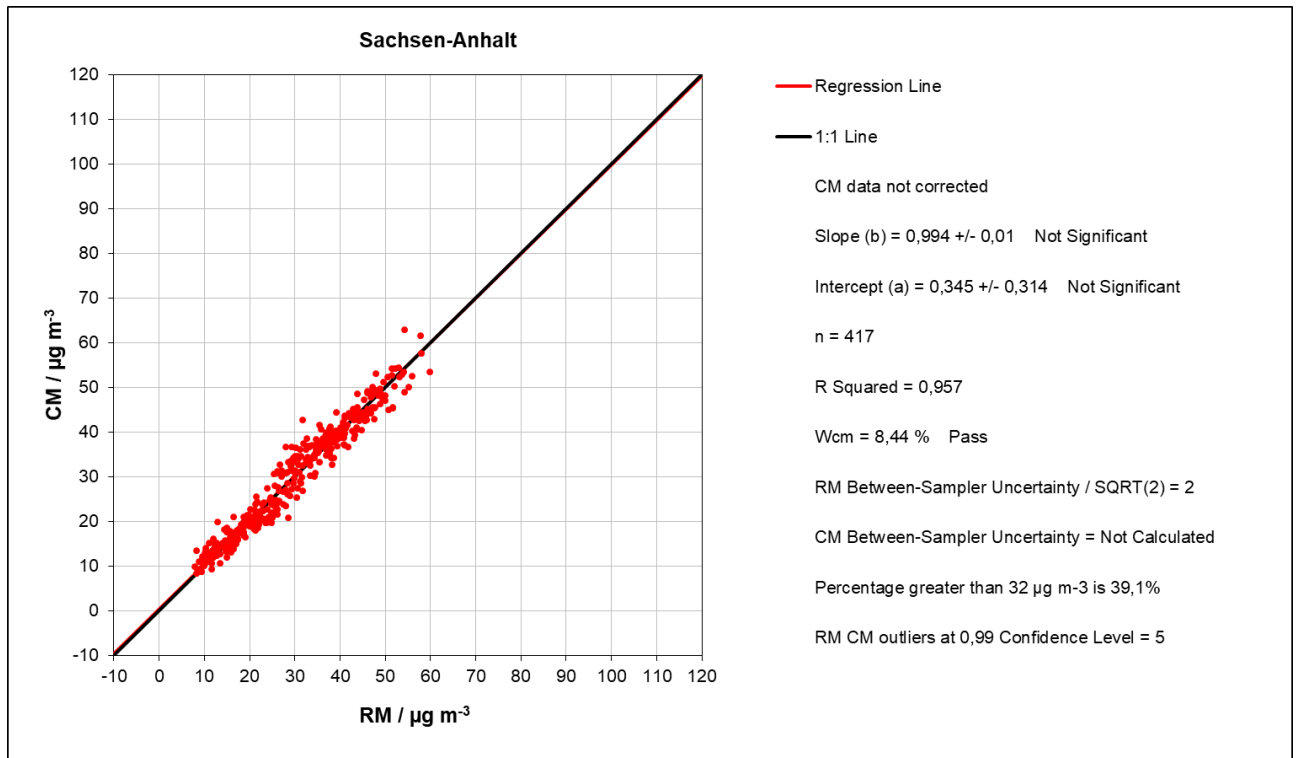


Abbildung 21: Orthogonale Regression - Detaildaten Sachsen-Anhalt

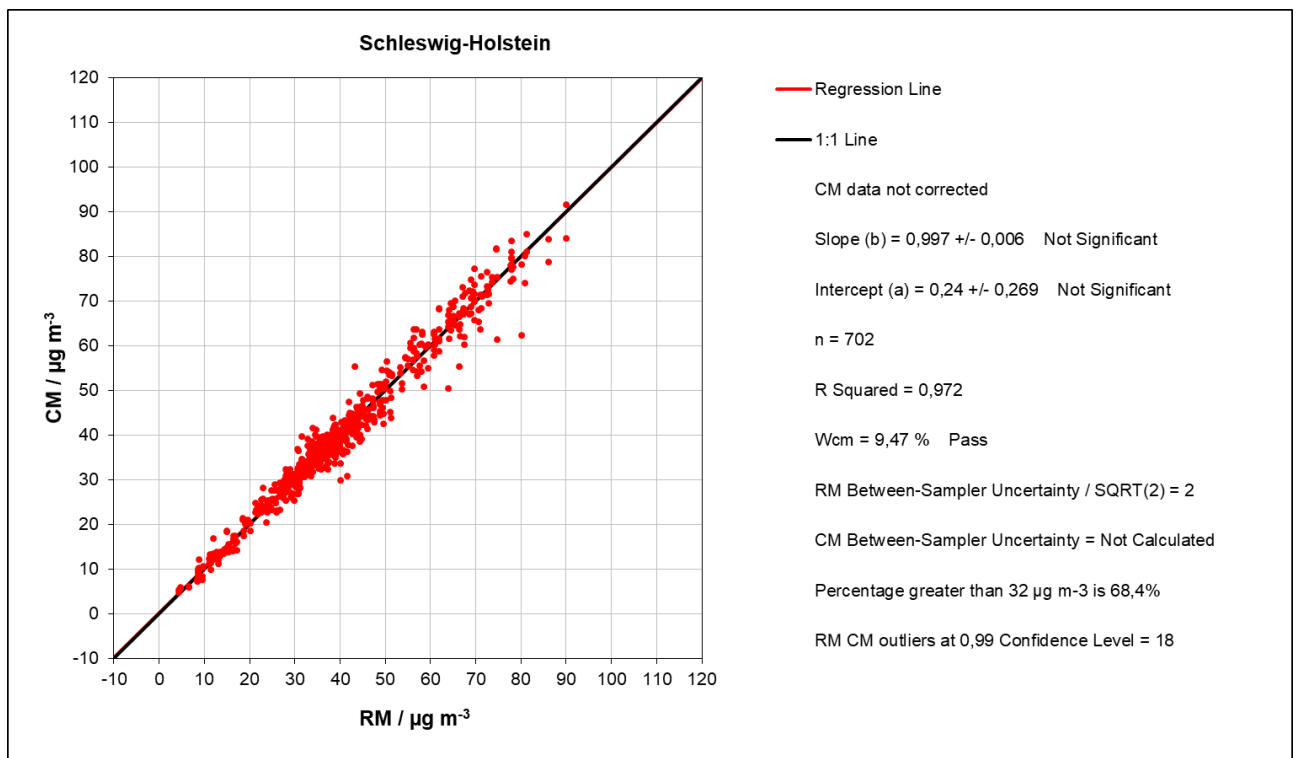


Abbildung 22: Orthogonale Regression - Detaildaten Schleswig-Holstein

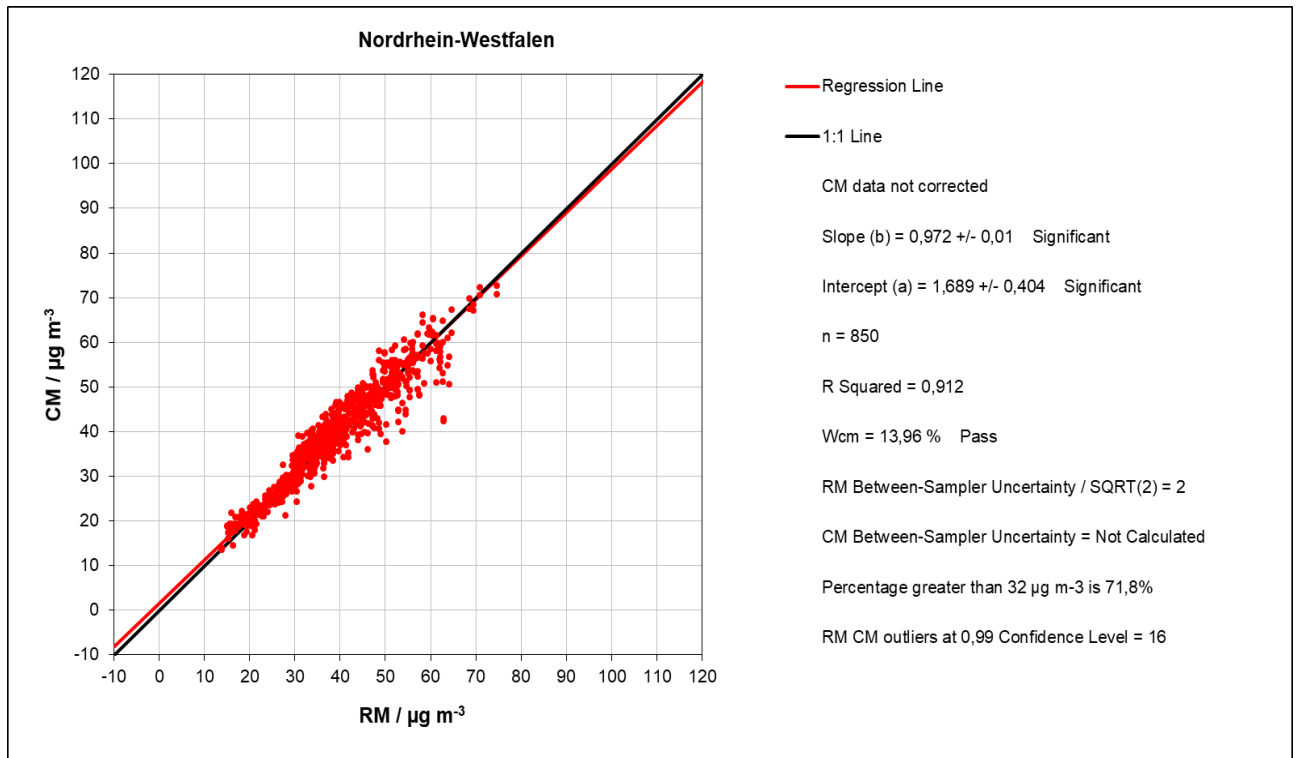


Abbildung 23: Orthogonale Regression - Detaildaten Nordrhein-Westfalen

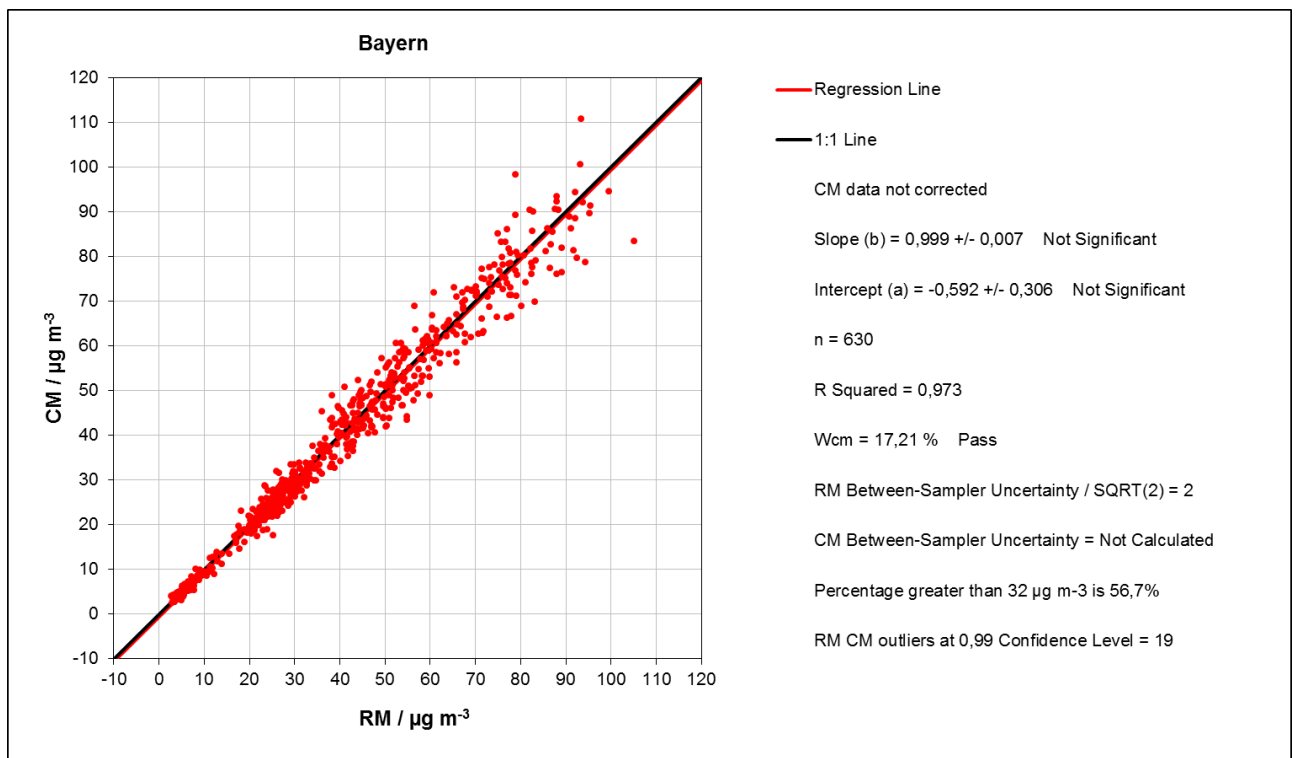


Abbildung 24: Orthogonale Regression - Detaildaten Bayern

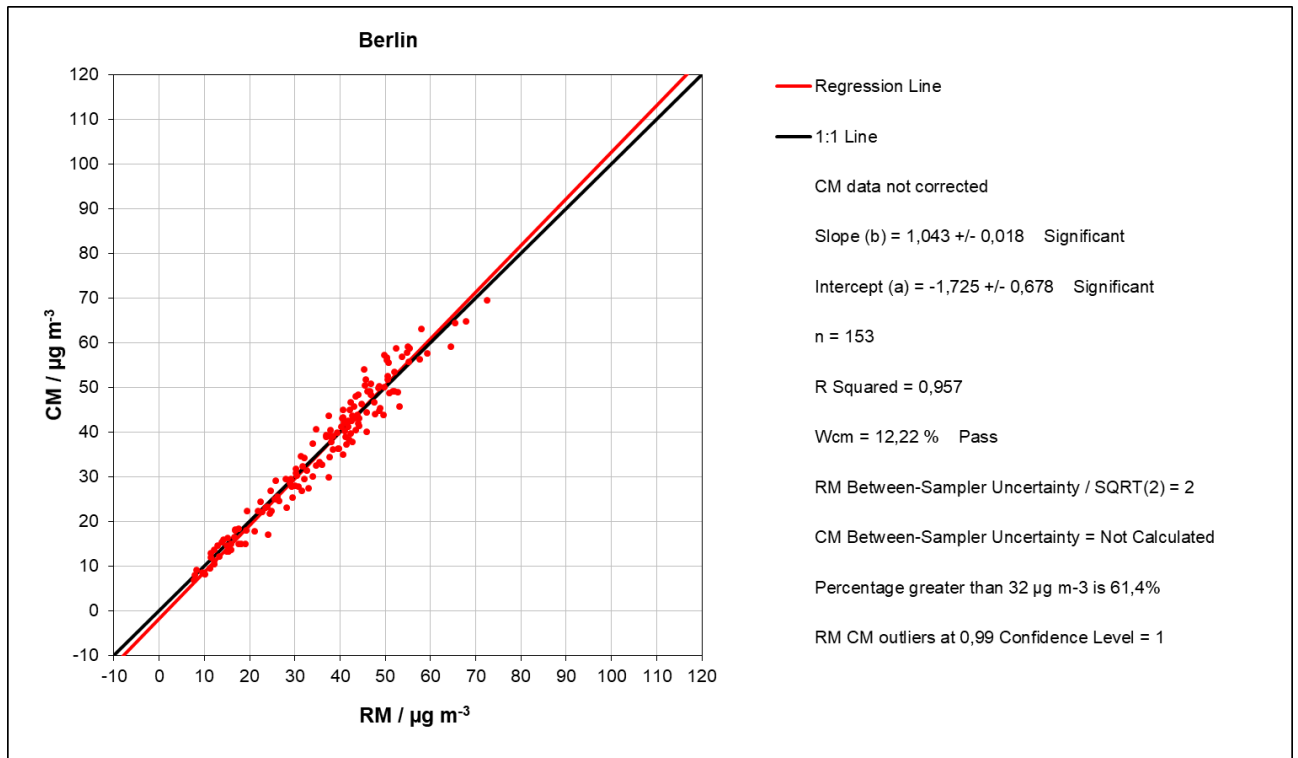


Abbildung 25: Orthogonale Regression - Detaildaten Berlin

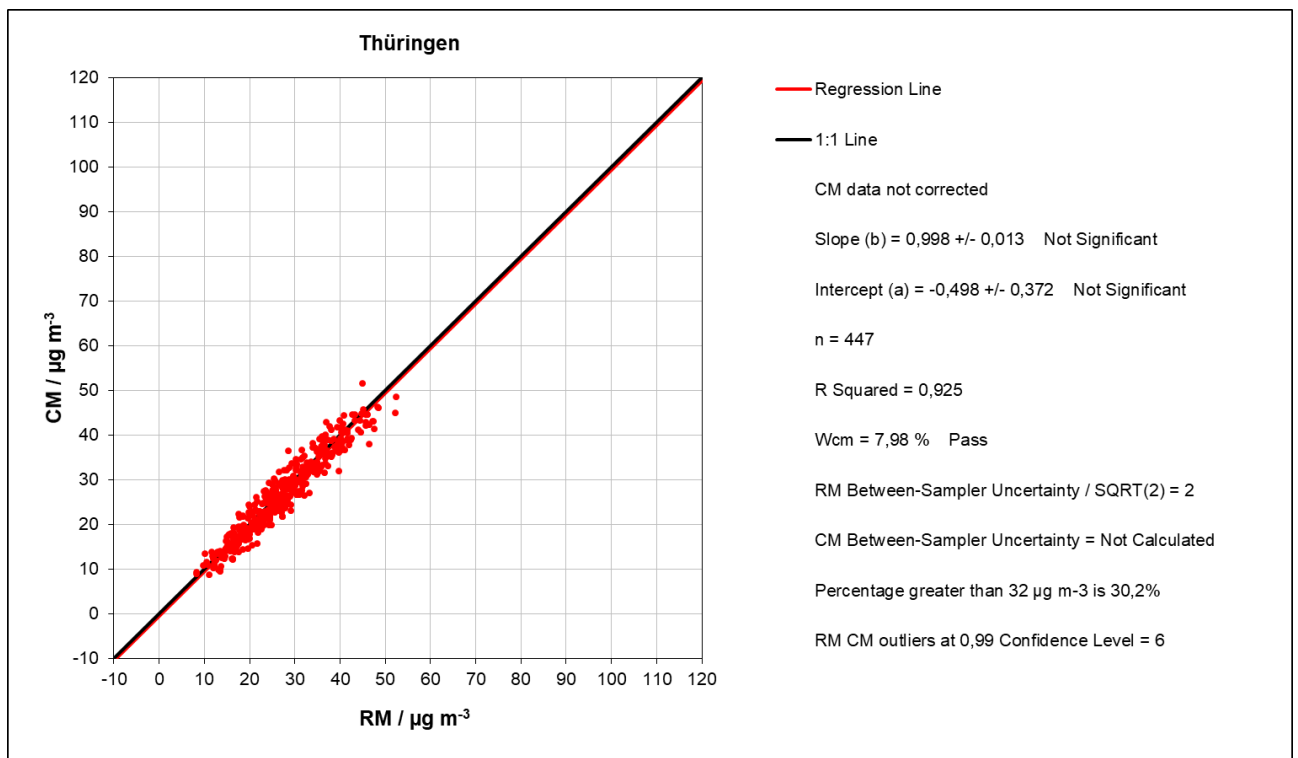


Abbildung 26: Orthogonale Regression - Detaildaten Thüringen

Landesamt für Natur, Umwelt und
Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

Leibnizstraße 10
45659 Recklinghausen
Telefon 02361 305-0
poststelle@lanuv.nrw.de

www.lanuv.nrw.de