

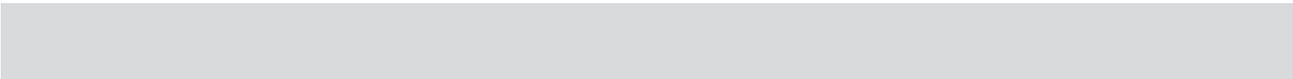


## Messung von Stickstoffdioxid in der Außenluft mit Passivsammlern in NRW

Nachweis der Gleichwertigkeit mit dem Referenzverfahren der Europäischen Richtlinie 2008/50/EG und der 39. BImSchV

[LANUV-Fachbericht 59](#)





**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**

**LANUV-Fachbericht 59**

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen  
Recklinghausen 2015

## 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: <a href="mailto:poststelle@lanuv.nrw.de">poststelle@lanuv.nrw.de</a>
Autoren	Thorsten Zang, Dr. Ulrich Pfeffer (LANUV)
Bilder	LANUV
ISSN	1864-3930 LANUV-Fachberichte (Print) 2197-7690 LANUV-Fachberichte (Internet)
Informationendienste	Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und Verbraucherschutz unter • <a href="http://www.lanuv.nrw.de">www.lanuv.nrw.de</a> Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im • WDR-Videotext Tafeln 177 bis 179
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.

## Inhalt

1	Einleitung.....	4
2	Durchführung der Messungen .....	5
2.1	Referenzverfahren .....	5
2.2	Passivsammler.....	5
3	Durchführung des Äquivalenznachweises .....	7
3.1	Anforderung .....	7
3.2	Durchführung .....	7
3.3	Ergebnis der Äquivalenzprüfung .....	8
3.4	Vergleich der Jahresmittelwerte .....	11
3.5	Standardabweichung aus Doppelproben.....	15
4	Fazit .....	15
5	Literaturhinweise .....	16

# 1 Einleitung

Die Richtlinie 2008/50/EG *über Luftqualität und saubere Luft für Europa* ist Grundlage der Immissionsmessungen in Europa. Diese Richtlinie wurde mit der Neununddreißigsten Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes – 39. BImSchV - in deutsches Recht umgesetzt.

In Anlage 6, Abschnitt A.2 der 39. BImSchV (entsprechend Anhang 6 der Richtlinie 2008/50/EG) wird das Referenzverfahren für die Messung von Stickstoffdioxid festgelegt: Es ist die Methode gemäß DIN EN 14211:2005 (Juni 2005) „Luftqualität – Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz“. (Hinweis: Diese Norm ist 2012 in einer neuen Fassung erschienen).

Bei Verwendung anderer Messverfahren, beispielsweise von Passivsammlern, muss sichergestellt werden, dass die Datenqualitätsziele der 39. BImSchV in „Anlage 1 Datenqualitätsziele“ eingehalten werden. In Abschnitt „B. Nachweis der Gleichwertigkeit“ der Anlage 6 heißt es dazu:

„Sollen andere Methoden angewendet werden, muss dokumentiert werden, dass damit gleichwertige Ergebnisse wie mit den unter Abschnitt A genannten Methoden erzielt werden.“

In Nordrhein-Westfalen werden Immissionsmessungen von Stickstoffdioxid sowohl mit dem in der Richtlinie vorgegebenen Referenzverfahren, als auch dem sogenannten Passivsammlerverfahren nach DIN EN 16339 „Luftqualität — Methode zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid mittels Passivsammler“ durchgeführt.

Mit vorliegendem Bericht wird der Nachweis der Einhaltung der Datenqualitätsziele für das Passivsammlerverfahren erbracht. Grundlage dieses Nachweises ist der EU-Leitfaden zur Äquivalenzprüfung, der im Internet zur Verfügung steht.

## 2 Durchführung der Messungen

Das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LANUV), Fachbereich 43 „Nationales Referenzlabor (EU), Luftqualitätsuntersuchungen“, ist neben dem Umweltbundesamt vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit als nationales Referenzlabor für die Richtlinie 2008/50/EG benannt worden. [Bundesanzeiger Nr. 11, S. 205 / 20.01.2011]



Der Fachbereich 43 des LANUV ist von der Deutschen Akkreditierungsstelle GmbH (DAkkS) nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005 akkreditiert worden. Diese Akkreditierung beinhaltet die in den folgenden Abschnitten aufgeführten Messverfahren für Stickstoffdioxid in der Außenluft, die in Form von Verfahrens- und Arbeitsanweisung detailliert beschrieben sind.



### 2.1 Referenzverfahren

An 58 Messorten des Luftqualitätsmessnetzes in NRW werden die Stickstoffdioxid-Immissionskonzentrationen mittels Referenzverfahren nach DIN EN 14211 ermittelt. Dazu wird kontinuierlich Außenluft mittels einer Pumpe angesaugt und simultan analysiert. Der Analysator stellt 1-Minutenmittelwerte zur Verfügung. Diese werden dann zu Stunden- und Tagesmittelwerten aggregiert und abgespeichert. Die Messunsicherheiten sind im Rahmen des Qualitätsmanagements berechnet und dokumentiert worden. Diese Messungen mit dem Referenzverfahren erfordern eine Stromversorgung sowie eine ortsfeste, klimatisierte Messstation und sind daher nicht an allen Orten und nur mit erhöhtem Aufwand einsetzbar.

### 2.2 Passivsammler

An etwa 85 Messorten, an denen keine feste Messstation zur Verfügung steht, werden Messungen mittels Passivsammlern vom Palmes-Typ der Firma Passam AG nach DIN EN 16339 durchgeführt.

Das LANUV führt seit fast 10 Jahren derartige Messungen durch. Die Passivsammler werden in einer Wetterschutzdose hängend an vorhandenen Masten von Schildern oder Laternen angebracht (Abbildung 1). Es werden immer zwei Passivsammler an jedem Messort befestigt, um Doppelprobenergebnisse zu erhalten, die zu einem Mittelwert verrechnet werden.



Abbildung 1: Passivsammler in Wetterschutzgehäuse

Nach dem Öffnen der Passivsammler am Messort diffundiert Stickstoffdioxid aus der Umgebungsluft in den Passivsammler und wird dort chemisch gebunden. Nach etwa 4 Wochen werden die Sammler wieder vor Ort verschlossen. Der Diffusionsprozess wird dadurch unterbrochen und die gesammelte Stickstoffdioxidmasse im Labor analysiert und quantifiziert.

Die Probenahmedauer  $t$  wird protokolliert und zur Berechnung der Konzentration nach Gleichung (Gl. 1) verwendet. Die Aufnahme­rate wurde sowohl rechnerisch als auch empirisch durch mehrjährige Vergleichsmessungen mit dem Referenzverfahren ermittelt.

$$c = \frac{m \cdot 10^6}{UR \cdot t} \quad (\text{Gl. 1})$$

Größe	Einheit	Definition
c	µg/m <sup>3</sup>	Konzentration Stickstoffdioxid
m	µg	Masse Stickstoffdioxid
UR	cm <sup>3</sup> /min	Aufnahmerate des Sammlers, experimentell bestimmt: 0,734 cm <sup>3</sup> /min (Pfeffer et al., 2010)
t	min	Expositionsdauer
10 <sup>6</sup>	cm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	Umrechnung von cm <sup>3</sup> in m <sup>3</sup>

Als Ergebnis einer Messung werden immer Doppelprobenmittelwerte angegeben. Die Proben werden nach Möglichkeit zum Monatswechsel getauscht, so dass etwa Kalendermonatsmittelwerte ermittelt werden.

Auf eine Temperaturkorrektur anhand der jeweiligen Probenahmebedingungen wird bewusst verzichtet. Theoretische Studien haben gezeigt, dass der Einfluss von Temperaturschwankungen bei Anwendung eines Diffusionskoeffizienten und folglich einer effektiven Aufnahme­rate bei der mittleren Temperatur über den Probenahmezeitraum oder über den Zeitraum der Datenzusammenfassung (z. B. ein Jahr) ignoriert werden kann (Hafkenschied 2006). Außerdem zeigt die Stickstoffdioxidkonzentration, insbesondere im Einflussbereich des Kraftfahrzeugverkehrs, einen ausgeprägten Tagesgang. Eine Korrektur mit mittleren Temperaturdaten würde hier eine unzulässige Wichtung darstellen, da der Verlauf der Temperatur nicht mit dem Konzentrationsprofil korrespondiert.

### 3 Durchführung des Äquivalenznachweises

#### 3.1 Anforderung

Für ortsfeste Messungen wird in der o.g. EU-Richtlinie bzw. der 39. BImSchV eine erweiterte Messunsicherheit von maximal 15 % (95 % Vertrauensbereich) zugelassen, für orientierende Messungen gilt ein Wert von 25 %. Die Unsicherheit gilt für Einzelmessungen bezogen auf den Immissionsgrenzwert von 40 µg/m<sup>3</sup>. Die vorgeschriebene Datenverfügbarkeit von mindestens 90 % ist bei den Messungen mit beiden Verfahren einzuhalten.

#### 3.2 Durchführung

Seit 2007 werden in jedem Messjahr an etwa 10 Messstationen Parallelmessungen von Referenzmethode und Passivsammlermethode durchgeführt. Die Messorte charakterisieren unterschiedliche Belastungssituationen wie z. B. Verkehr, Industrie oder städtischen Hintergrund (siehe **Tabelle 1**). Die mittleren Stickstoffdioxidkonzentrationen liegen in der Regel im Bereich des Grenzwertes von 40 µg/m<sup>3</sup> und höher.

Alle meteorologischen Einflüsse wie z. B. Temperatur, Windgeschwindigkeit, Luftfeuchte sowie Einflüsse durch die reale Zusammensetzung der Außenluft (Matrix) sind in den Messergebnissen enthalten.

**Tabelle 1:** Messorte der Vergleichsmessungen

Name	Kürzel	EU-Code	Stationsart
Aachen Wilhelmstraße	VACW	DENW207	Verkehr
Dortmund Brackeler Straße	VDOM	DENW136	Verkehr
Dortmund Steinstraße	VDOR	DENW101	Verkehr
Duisburg Kardinal-Galen-Straße	VDUI	DENW112	Verkehr
Duisburg-Walsum	WALS	DENW034	Industrie
Düren Schoeller Straße	VDNS	DENW258	Verkehr
Düsseldorf Corneliusstraße	DDCS	DENW082	Verkehr
Essen Gladbecker Straße	VEAE	DENW134	Verkehr
Essen-Ost Steeler Straße	VESN	DENW043	Verkehr
Essen-Schuir (LANUV)	ELAN	DENW247	Hintergrund
Köln Turiner Straße	VKTU	DENW212	Verkehr
Mülheim Aktienstraße 152/154	VMHA	DENW187	Verkehr
Münster Weseler Straße	VMS2	DENW260	Verkehr
Unna-Königsborn	UNNA	DENW010	Hintergrund

Die Messergebnisse der Parallelmessungen dienen hier als Grundlage zum Nachweis der Einhaltung der Anforderungen der Richtlinie 2008/50/EG bzw. der deutschen Umsetzung in der 39. BImSchV.

Die kleinräumigen Probenahmeorte des Referenzverfahrens und der Passivsammler an einem Messort sind aus technischen Gründen (die Passivsammler können nicht unmittelbar im Probenluftweg des Referenzverfahrens angebracht werden) nie exakt identisch. Hieraus resultiert ein Betrag zur Messunsicherheit, der aber bei der hier gewählten Vorgehensweise in den Messwerten enthalten ist.

Die höchste zeitliche Auflösung des Referenzverfahrens im Sinne von Immissionskenngrößen beträgt eine Stunde, die der Passivsammlermessungen etwa vier Wochen. Wie schon erwähnt, werden die Ergebnisse der Passivsammler-Doppelproben jeweils zu einem Wert gemittelt. Alle nachfolgenden Aussagen zur Messunsicherheit beziehen sich auf diese Anwendungsvariante.

Die Wertepaare von Referenzverfahren und Passivsammler wurden mit dem dafür entwickelten MS-Excel® Sheet „RIVM\_equivalence\_v2.9“ mittels Regressionsanalyse auf Äquivalenz getestet (orthogonale Regression). Dieses Rechenblatt setzt die Regelungen des EU-Leitfadens zur Äquivalenzprüfung um. Eine wichtige Eingangsgröße des Rechenblattes ist die Standardmessunsicherheit des Referenzverfahrens. Diese wurde auf Basis der in der Norm DIN EN 14211 beschriebenen Prozeduren ermittelt und beträgt ca. 5 % für den Jahresmittelwert von  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , also  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Die entsprechende Berechnung ist separat dokumentiert. Diese Abschätzung der Messunsicherheit des Referenzverfahrens basiert u. a. auf den Ergebnissen der Eignungsprüfung und repräsentiert sozusagen den „Idealzustand“ des Gerätes. In der routinemäßigen Messpraxis sind weitere, hier nicht explizit erfasste Beiträge zum Unsicherheitsbudget zu erwarten, beispielsweise aufgrund der Alterung von Bauteilen, z. B. des Messgastrockners. Außerdem werden bei dem Vergleich mit den Passivsammlerdaten keine Jahresmittelwerte, sondern Zeiträume von etwa einem Monat betrachtet, was ebenfalls tendenziell eine höhere Messunsicherheit erzeugt. Der oben genannte Wert von  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  für die Standardmessunsicherheit des Referenzverfahrens stellt daher eine untere Grenze dar.

### 3.3 Ergebnis der Äquivalenzprüfung

In die Prüfung sind die Ergebnisse von 1217 Wertepaaren (4-Wochenmittel) aus den Jahren 2007 bis 2013 eingegangen. Es handelt sich ausschließlich um Feldmessungen, die unter Routinebedingungen durchgeführt worden sind. Die Ergebnisse der Passivsammler basieren neben der analytischen Kalibrierung nur auf der Berechnung nach Gl. 1.

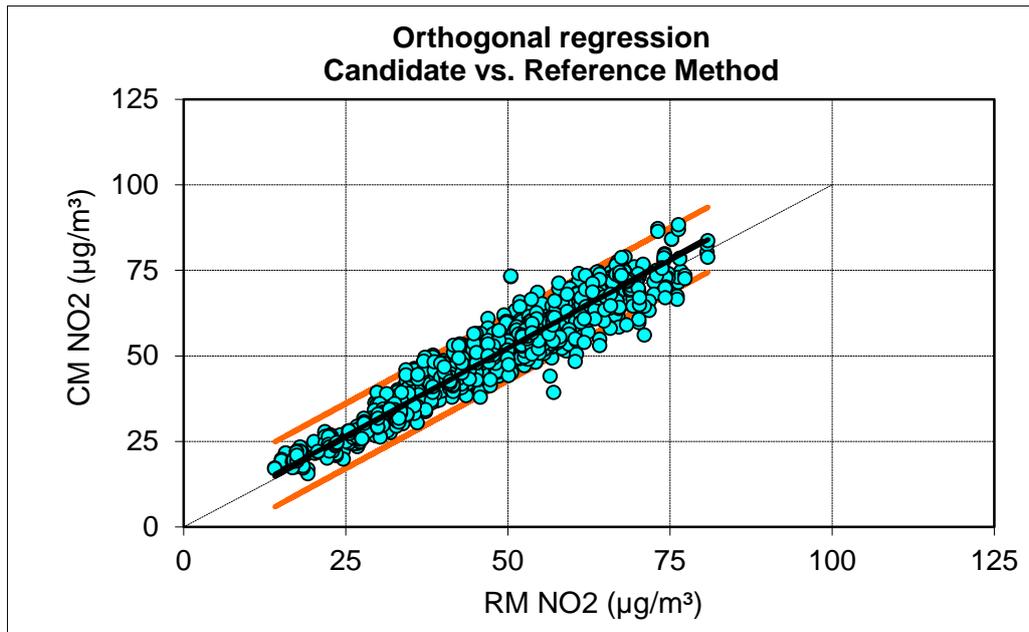
Im Rahmen eines konservativen Ansatzes wurde die Messunsicherheit des Referenzverfahrens zunächst auf  $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  gesetzt; Ausreißer wurden nicht eliminiert. Die erweiterte Messunsicherheit (95 %) (siehe Tabelle 2) der Stickstoffdioxidmessungen mit Passivsammlern beträgt unter diesen Randbedingungen **23,4 %** für einen einzelnen Messwert über etwa 4 Wochen und liegt damit unter den geforderten 25 % für orientierende Messungen.

Setzt man die oben genannte Standardmessunsicherheit des Referenzverfahrens von  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in das o. g. Excelsheet ein, ergibt sich eine erweiterte Messunsicherheit von 18,2 %. Dies stellt ebenfalls einen konservativen Ansatz dar, der die Messunsicherheit der Passivsammler überschätzt, da die Messunsicherheit des Referenzverfahrens mit Sicherheit höher ist als  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (siehe Erläuterungen in Abschnitt 3.2).

Die Ausgleichsgerade der orthogonalen Regression wurde mit der Programmoption „SLOPE TROUGH ORIGIN“ durch den Nullpunkt gezwungen, da für beide Messverfahren keine signifikanten Blindwerte auftreten. Das Excel Tabellenblatt sowie die Diagramme der orthogonalen Regressionsanalyse von Referenzmethode zur Passivsammlermethode sind in **Tabelle 2** bzw. **Abbildung 3** dargestellt.

**Tabelle 2:** Ergebnisbericht des Excel-Rechenblatts RIVM\_equivalence\_v2.9

Substance	Unit	Limit value	RM uncertainty	Confidence Level	Max Uncertainty
NO2	µg/m <sup>3</sup>	40	0	0,975	25%
	Spring	Summer	Fall	Winter	
Starting month:	3	6	9	12	
DATA SELECTION					
	Column	Value	Exclude instead of exclusive?		Status
Filter 1					Ignore
Filter 2					Ignore
Filter 3					Ignore
Filter 4					Ignore
CALIBRATION SETTING					
Calibration based on:	SLOPE TROUGH ORIGIN			OK	
Comments:					
RAW DATA			RESULTS AFTER CALIBRATING		
Regression	<b>0,973y + -0,891</b>		N (Spring)	189	n
Regression (i=0)	<b>0,957y</b>		N (Summer)	202	n
N	1217	n	N (Fall)	203	n
			N (Winter)	196	n
Outliers	41	n	Outliers	34	%
Outliers	3%	%	Outliers	3%	%
Mean CM	49,3	µg/m <sup>3</sup>	Mean CM	47,2	µg/m <sup>3</sup>
Mean RM	47,1	µg/m <sup>3</sup>	Mean RM	47,1	µg/m <sup>3</sup>
Number of RM > 0.5LV	1181	n	Number of CM > 0.5LV	1187	n
Number of RM > LV	842	n	Number of CM > LV	879	n
REGRESSION RESULTS (RAW)			REGRESSION RESULTS (CALIBRATED)		
Slope b	<b>1,027</b>	<b>significant</b>	Slope b	0,981	<b>significant</b>
Uncertainty of b	0,008		Uncertainty of b	0,008	
Intercept a	<b>0,915</b>	<b>significant</b>	Intercept a	0,965	<b>significant</b>
Uncertainty of a	0,415		Uncertainty of a	0,398	
r <sup>2</sup>	0,918		r <sup>2</sup>	0,918	
Slope b forced trough origin	<b>1,045</b>	<b>significant</b>			
Uncertainty of b (forced)	0,0025				
EQUIVALENCE TEST (RAW)			EQUIVALENCE TEST (CALIBRATED)		
Uncertainty of calibration	0,54	µg/m <sup>3</sup>	Calibration	<b>0,957y + 0</b>	
Uncertainty of calibration (forced)	0,10	µg/m <sup>3</sup>	u(calibration)	<b>0,10</b>	µg/m <sup>3</sup>
Random term	4,22	µg/m <sup>3</sup>	Random term	4,03	µg/m <sup>3</sup>
Additional uncertainty (optional)	0,00	µg/m <sup>3</sup>	Additional uncertainty (optional)	0,00	µg/m <sup>3</sup>
Bias at LV	2,01	µg/m <sup>3</sup>	Bias at LV	0,20	µg/m <sup>3</sup>
Combined uncertainty	4,67	µg/m <sup>3</sup>	Combined uncertainty	4,04	µg/m <sup>3</sup>
Expanded relative uncertainty	<b>23,4%</b>	<b>pass</b>	Expanded relative uncertainty	<b>20,2%</b>	<b>pass</b>
Ref sampler uncertainty	0,00	µg/m <sup>3</sup>	Ref sampler uncertainty	0,00	µg/m <sup>3</sup>
Limit value	40	µg/m <sup>3</sup>	Limit value	40	µg/m <sup>3</sup>



**Abbildung 2:** Diagramm der orthogonalen Regression.

RM = Referenzmethode; CM = Kandidat-Methode (Passivsammler)

Diese Ergebnisse wurden zusätzlich mit Hilfe der DIN EN ISO 20988 überprüft. Hierzu wurde die Messunsicherheit der Passivsammler nach der Berechnungsmethode für Fälle vom Typ A 5 Fall 2 (Vergleichsmessungen mit einem Referenzverfahren bei einer Überprüfung) ermittelt. Die erweiterte Messunsicherheit der Passivsammler beträgt nach diesem Berechnungsverfahren 23,6 %. Dieses Ergebnis bestätigt die zuvor mit dem Verfahren der orthogonalen Regression berechnete erweiterte Messunsicherheit von 23,4 %

### 3.4 Vergleich der Jahresmittelwerte

Bei der routinemäßigen Überwachung der Luftqualität gemäß 39. BImSchV spielen erfahrungsgemäß die Jahresmittelwerte die entscheidende Rolle: der Jahresgrenzwert von  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ist erheblich schärfer als der Kurzzeitgrenzwert von  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (18 zulässige Überschreitungen).

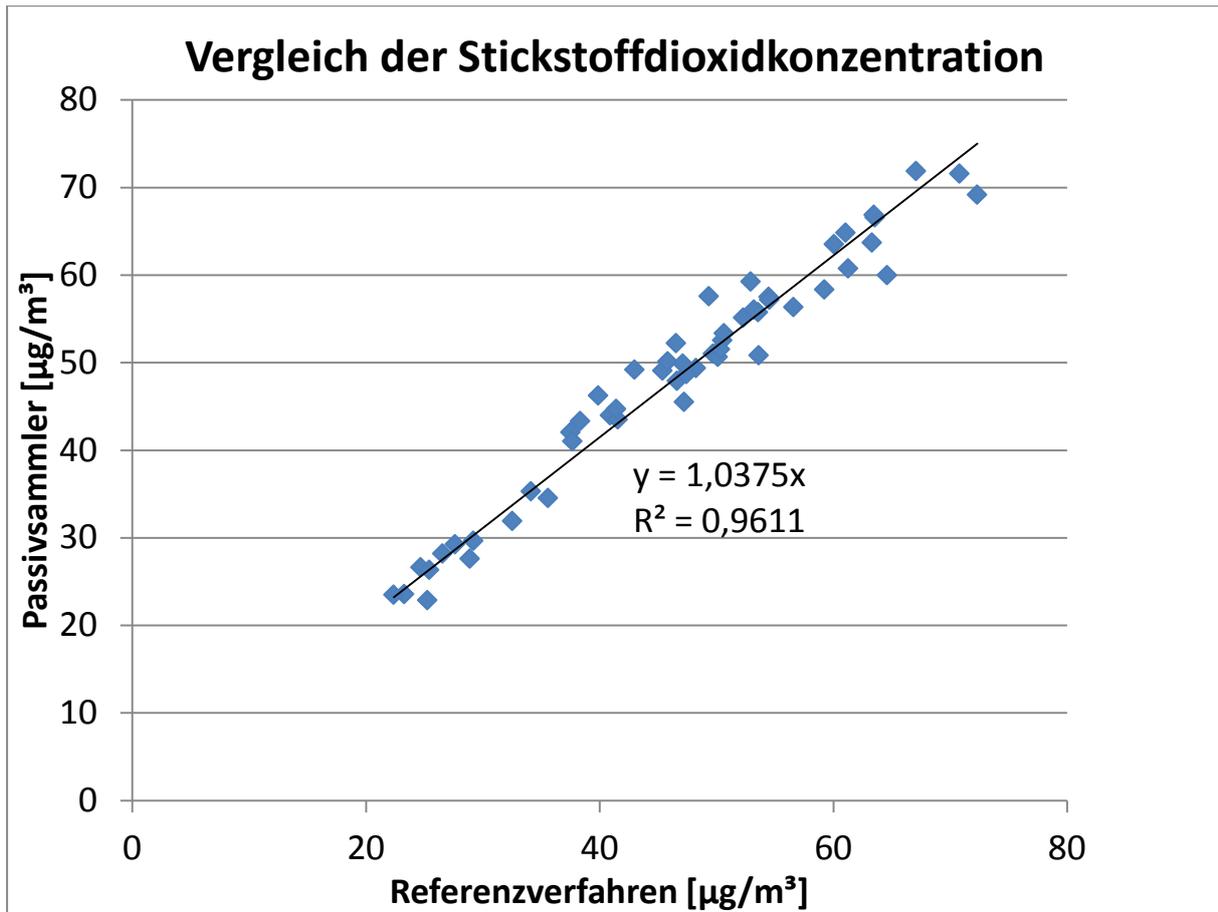
In der Messpraxis des LANUV werden Passivsammler für  $\text{NO}_2$  ausschließlich eingesetzt, um die Einhaltung des Jahresgrenzwertes von  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  zu prüfen.

Von allen Messstationen, an denen in den Jahren 2007 bis 2013 Parallelmessungen stattfanden, werden im Folgenden die Jahresmittelwerte verglichen. Diese Jahresmittelwerte sind in Tabelle 3 aufgelistet.

**Tabelle 3:** Vergleich d. Stickstoffdioxid-Jahresmittelwerte im Zeitraum 2007 bis 2013

Station	Jahr	$\text{NO}_2$ kontinuierlich [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$\text{NO}_2$ passiv [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
VDOM	2007	63,3	63,7
VEAE	2007	52,3	55,1
DDCS	2008	72,3	69,2
VDOM	2008	59,2	58,3
VEAE	2008	53,6	50,8
VESN	2008	48,2	49,4
DDCS	2009	70,8	71,6
UNNA	2009	25,3	22,9
VDNS	2009	45,4	49,1
VDOM	2009	64,6	60,0
VEAE	2009	56,6	56,3
VESN	2009	47,2	45,5
VKTU	2009	50,5	52,5
VMS2	2009	50,6	53,4
WALS	2009	28,9	27,6
DDCS	2010	67,1	71,9
UNNA	2010	24,7	26,6
VDOM	2010	61,3	60,8
VEAE	2010	53,6	55,8
VKTU	2010	53,2	56,0
VMHA	2010	49,7	51,0
VMS2	2010	46,5	52,2
WALS	2010	29,2	29,6
DDCS	2011	63,6	66,6
ELAN	2011	34,1	35,3
UNNA	2011	23,3	23,6
VDOM	2011	60,0	63,5
VDOR	2011	46,6	47,9

Station	Jahr	NO <sub>2</sub> kontinuierlich [µg/m <sup>3</sup> ]	NO <sub>2</sub> passiv [µg/m <sup>3</sup> ]
VDUI	2011	40,9	44,0
VEAE	2011	50,1	50,7
VESN	2011	41,5	43,5
VKTU	2011	50,3	51,5
VMS2	2011	45,8	50,1
WALS	2011	27,6	29,3
DDCS	2012	63,5	66,9
ELAN	2012	35,6	34,5
UNNA	2012	22,4	23,5
VACW	2012	52,9	59,2
VDOM	2012	54,5	57,5
VDUI	2012	37,5	42,1
VEAE	2012	47,4	48,7
VESN	2012	41,4	44,7
VMS2	2012	43,0	49,2
WALS	2012	26,5	28,2
DDCS	2013	61,0	64,8
ELAN	2013	32,5	31,9
VACW	2013	49,3	57,6
VDOM	2013	54,5	57,2
VDUI	2013	38,3	43,3
VEAE	2013	47,1	49,9
VESN	2013	37,7	41,0
VMS2	2013	39,9	46,2
WALS	2013	25,4	26,3
<b>Mittelwert</b>		<b>46,6</b>	<b>48,4</b>



**Abbildung 3:** Lineare Regression der Jahresmittelwerte aller Vergleichs-Messorte

Mittels linearer Regression wurde die Ausgleichsgerade bestimmt

	<b>m</b>	<b>b</b>	
	1,03745133	0	
<b>u(m)</b>	0,00746336	#NV	<b>u(b<sub>yc</sub>)</b>
<b>R<sup>2</sup></b>	0,99731608	2,62614983	<b>S<sub>x,y</sub></b>
<b>F</b>	19322,6408	52	<b>df</b>
<b>ssreg</b>	133261,741	358,626473	<b>ssresid</b>

$u(m)$  = Standardabweichung von m

$u(b)$  = Standardabweichung von b

$R^2$  = Bestimmtheitsmaß

$S_{y,c}$  = Reststandardabweichung der Kalibrierfunktion =  $s(e_i)$

F = Die F-Statistik

df = Freiheitsgrade

ssreg = Die Regressions-Quadratsumme =  $Q_c$ -ssresid

ssresid = Die Residualquadratsumme (Summe der Abweichungsquadrate)

Aus diesen Daten wurde zur Ermittlung der Unsicherheit die Standardabweichung für einen weiteren Vorhersagewert nach VDI 2449 Blatt 1 berechnet. Die erweiterte Unsicherheit des Jahresmittelwertes aus diesem Ansatz der einfachen linearen Regression beträgt dann 13,2 %.

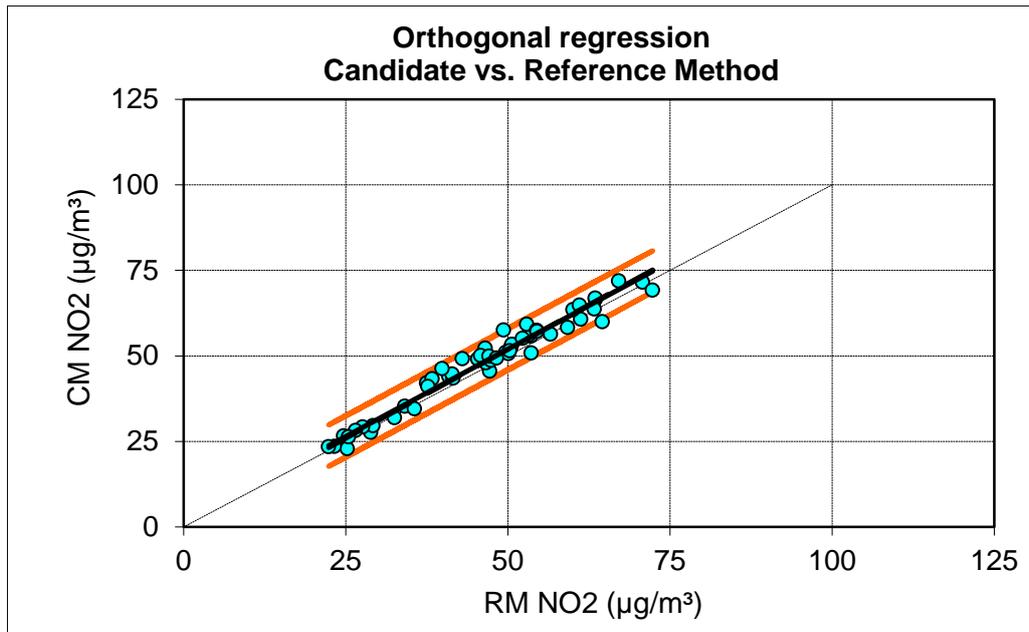
Da bei Anwendung der einfachen linearen Regression die x-Werte (Referenzverfahren) als fehlerfrei angesehen werden, stellt diese Auswertung einen konservativen Ansatz dar, da alle im System vorhandenen Unsicherheiten dem Passivsammlerverfahren zugeschrieben werden.

Benutzt man das zuvor bereits verwendete Spreadsheet zur Äquivalenzprüfung unter Berücksichtigung einer Standardunsicherheit des Referenzverfahrens von  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , so ergibt sich eine erweiterte Unsicherheit des Jahresmittelwertes von 12,1 % für die Ergebnisse der Passivsammler. Dieser Ansatz ist wiederum sehr konservativ, da nach realen Auswertungen der kontinuierlichen Messungen im LUQS-Messnetz (Referenzverfahren) die erweiterte Messunsicherheit der Jahresmittelwerte höher liegt. Hierzu wird nochmals auf Abschnitt 3.2 verwiesen.

Die hier gefundenen Ergebnisse stimmen gut mit einer Abschätzung überein, die auf Basis der Daten der Jahre 2007 bis 2009 mit einer anderen Vorgehensweise erhalten wurden (12,6 %; siehe Pfeffer et al. (2010)).

**Tabelle 4:** Unsicherheit des Jahresmittelwertes der Stickstoffdioxid-Konzentration

RAW DATA			RESULTS AFTER CALIBRATING		
Regression	<b>0,981y + -0,939</b>		N (Spring)	0	n
Regression (i=0)	<b>0,963y</b>		N (Summer)	0	n
N	53	n	N (Fall)	0	n
			N (Winter)	0	n
Outliers	2	n	Outliers	1	%
Outliers	4%	%	Outliers	2%	%
Mean CM	48,4	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Mean CM	46,6	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Mean RM	46,6	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Mean RM	46,6	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Number of RM > 0.5LV	53	n	Number of CM > 0.5LV	53	n
Number of RM > LV	37	n	Number of CM > LV	40	n
REGRESSION RESULTS (RAW)			REGRESSION RESULTS (CALIBRATED)		
Slope b	<b>1,020</b>		Slope b	0,981	
Uncertainty of b	0,028		Uncertainty of b	0,027	
Intercept a	<b>0,957</b>		Intercept a	0,955	
Uncertainty of a	1,336		Uncertainty of a	1,286	
r <sup>2</sup>	0,963		r <sup>2</sup>	0,963	
Slope b forced through origin	<b>1,039</b>	<b>significant</b>			
Uncertainty of b (forced)	0,0075				
EQUIVALENCE TEST (RAW)			EQUIVALENCE TEST (CALIBRATED)		
Uncertainty of calibration	1,73	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Calibration	<b>0,963y + 0</b>	
Uncertainty of calibration (forced)	0,30	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	u(calibration)	<b>0,30</b>	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Random term	1,68	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Random term	1,56	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Additional uncertainty (optional)	0,00	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Additional uncertainty (optional)	0,00	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Bias at LV	1,75	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Bias at LV	0,19	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Combined uncertainty	2,43	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Combined uncertainty	1,57	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Expanded relative uncertainty	<b>12,1%</b>	<b>pass</b>	Expanded relative uncertainty		
Ref sampler uncertainty	2,00	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Ref sampler uncertainty	2,00	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Limit value	40	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Limit value	40	$\mu\text{g}/\text{m}^3$



**Abbildung 4:** Vergleich der Stickstoffdioxid-Jahresmittelwerte mit der orthogonalen Regression

### 3.5 Standardabweichung aus Doppelproben

Aus den Probenpaaren (Doppelproben) der Passivsammler aus den Jahren 2007 bis 2013 wurde die Standardabweichung aus Doppelproben für Stickstoffdioxid berechnet. Ausreißer wurden eliminiert.

Kriterium	Wert
Anzahl Wertepaare	5768
Mittlere Konzentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	48,7
Standardabw. Doppelproben ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	<b>1,43</b>
Relative Standardabweichung	<b>2,9 %</b>

Der EU-Leitfaden zur Äquivalenzprüfung fordert in Annex A einen Wert von höchstens 5 %. Dieser Wert wird somit sicher eingehalten.

## 4 Fazit

Die Anforderung der Datenqualitätsziele der Richtlinie *2008/50/EG über Luftqualität und saubere Luft für Europa* bzw. der Neununddreißigsten Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes – 39. BImSchV - werden mit dem vom Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LANUV) eingesetzten Passivsammlerverfahren für die Bestimmung von Jahresmittelwerten erfüllt.

Der Vergleich der Jahresmittelwerte zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Daten des Referenzverfahrens. Die erweiterte Unsicherheit der  $\text{NO}_2$ -Jahresmittelwerte beträgt maximal 13,2 % und liegt so unterhalb der Anforderung von 15 %.

## 5 Literaturhinweise

- Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa
- 39. BImSchV "Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen vom 2. August 2010 (BGBl. I S. 1065)"
- 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
- DEN-EN 14211  
Außenluft - Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz; Deutsche Fassung EN 14211:2012
- DIN EN 16339  
Außenluft – Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid mittels Passivsammler; Deutsche Fassung EN 16339:2013
- DIN EN ISO 20988, Luftbeschaffenheit – Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit (ISO 20988:2007); Deutsche Fassung EN ISO 20988:2007
- VDI 2449 Blatt1, Prüfkriterien von Meßverfahren - Ermittlung von Verfahrenskenngrößen für die Messung gasförmiger Schadstoffe (Immission), 1995
- Hafkenschied, Th.L. Effect of temperature on long-term diffusive sampling. The Diffusive Monitor, 15 (2006) 4-5
- Guide to the Demonstration of Equivalence of Ambient Air Monitoring Methods (January 2010)  
<http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/equivalence.pdf>
- MS-Excel© Sheet RIVM\_equivalence\_v2.9.xls from RIVM (Dutch Institute for Public Health and the Environment, dep. Centre for Environment Monitoring)  
[http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/RIVM\\_PM\\_equivalence\\_v2.9.xls](http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/RIVM_PM_equivalence_v2.9.xls)

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

[www.lanuv.nrw.de](http://www.lanuv.nrw.de)

