



Freie und Hansestadt Hamburg

Institut für Hygiene und Umwelt

Bereich Umweltuntersuchungen,
Abt. Luft, Radioaktivität, Referat -HU433-
Marckmannstraße 129 b, 20539 Hamburg

www.hamburg.de/hu

Beschreibung des orientierenden Stickstoffdioxid- Messverfahrens in der Außenluft mit Passivsammlern

Inhaltsverzeichnis:

1	Einleitung	1
2	Messverfahren	2
3	Auswertung	3
4	Qualitätssichernde Maßnahmen.....	3
4.1	Kenndaten nach Herstellerangaben	3
4.2	Messunsicherheit	4
5	Fazit und Ausblick	5
6	Anhänge.....	6
6.1	Anhang 1: Ermittlung der Aufnahmerate für die Messungen in Hamburg	6
6.2	Anhang 2: Ermittlung der Messunsicherheiten auf Basis des Äquivalenztests für die Messungen in Hamburg.....	7

1 Einleitung

Die Bewertungsmaßstäbe für Luftverunreinigungen durch Stickstoffdioxid werden in der Neundreißigsten Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (39. BImSchV) angegeben. Sie stellt u.a. eine Umsetzung der Grenzwerte der europäischen Luftqualitätsrichtlinie 2008/50/EG dar.

Maßgeblich für die hier präsentierten Untersuchungen ist der Grenzwert von Stickstoffdioxid (NO₂) zum Schutz der menschlichen Gesundheit mit dem ab 2010 gültigen Jahresmittelwert von 40 Mikrogramm NO₂ pro Kubikmeter Außenluft (µg/m³ NO₂).

Die Überwachung des NO₂-Grenzwertes erfolgt in Hamburg durch die kontinuierlichen Messungen des Hamburger Luftmessnetzes, die die entsprechenden Qualitätsanforderungen der Richtlinie 2008/50/EG über Luftqualität und saubere Luft für Europa bzw. der 39. BImSchV erfüllen (durch Anwendung des Referenzmessverfahrens nach DIN EN 14211: *Außenluft - Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid*



Institut für Hygiene und Umwelt
Hamburger Landesinstitut für Lebensmittelsicherheit,
Gesundheitsschutz und Umweltuntersuchungen

Marckmannstraße 129a, 20539 Hamburg
Internet: www.hamburg.de/hu

Geschäftsführer: Dr. Ansgar Ferner
HRA 119459, Amtsgericht Hamburg

mit Chemilumineszenz; Deutsche Fassung EN 14211:2012). In Ergänzung dazu erfolgen Passivsammlermessungen als orientierende Zusatzuntersuchungen (DIN EN 16339; *Außenluft – Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid mittels Passivsammler; Deutsche Fassung EN 16339:2013*). Mit diesem Messverfahren wird integral jeweils über längere Expositionszeiträume gemessen (im vorliegenden Fall jeweils über einen Monat) und es können dann orientierende Aussagen in Bezug auf Konzentrationswerte als Jahresmittelwerte getroffen.

Die Probenahme von Luftschadstoffen mit Passivsammlern stellt ein einfaches und kostengünstiges Verfahren dar. Da die Sammler keinen Stromanschluss o. ä. benötigen, können diese in einem Schutzgehäuse einfach an z. B. Straßenlaternen ausgehängt werden (Abb. 1). Dies erleichtert die Auswahl der Messpunkte erheblich.

2 Messverfahren

Die passive Probenahme von Stickstoffdioxid erfolgt über Diffusion. Unter Diffusion versteht man den Teilchentransport aufgrund eines Konzentrationsgradienten. Eingesetzt werden Sammler der Fa. Passam AG, Schweiz. Sie bestehen aus einem inerten Kunststoffröhrchen, das mit dem Absorptionsmittel Triethanolamin beschichtete Siebe enthält (Abb. 2).



Abb. 1: NO₂-Passivsammler mit Schutzgehäuse an Straßenlaterne exponiert.

Die Außenluft gelangt nur durch Diffusion bis zu dem Sieb, an dem das in der Luft enthaltene NO₂ durch Adsorption chemisch als Nitrit-Ion (NO₂⁻) gebunden wird. Zum Schutz vor Beeinflussung durch Turbulenzen (Wind, Wirbel durch vorbeifahrende LKW) kommen im Regelfall die von der Fa. Passam gelieferten Glasfritten zum Einsatz.

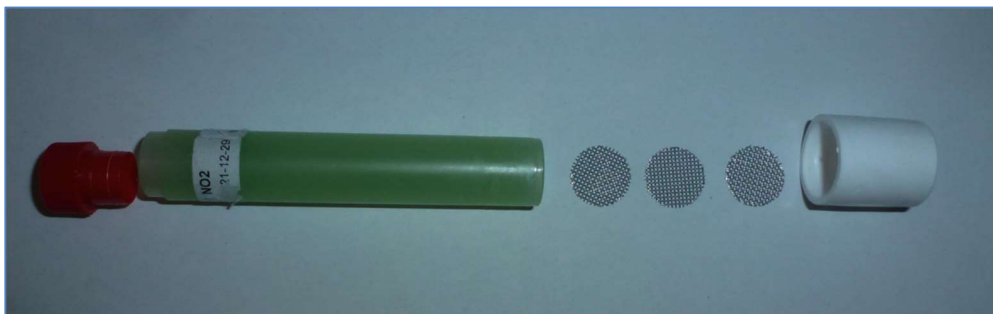


Abb. 2: Aufbau des Passivsammlers

Nach der ca. einmonatigen Exposition werden die Sammler im Labor auf ihren Gehalt an Nitrit (NO₂⁻) untersucht: Die adsorbierte Menge NO₂⁻ wird mit einem Reagenz extrahiert und zu einem rosafarbenen Diazofarbstoff umgesetzt (Saltzman-Reaktion), der mit einem Photometer vermessen wird. Je intensiver die Lösung gefärbt ist, desto mehr Stickstoffdioxid wurde gesammelt. Das Verfahren ist in der DIN EN 16339 beschrieben und das Institut für Hygiene und Umwelt (HU) ist für dieses Verfahren nach DIN EN 17025 durch die Deutsche Akkreditierungsstelle (DAkkS) akkreditiert.

3 Auswertung

Die Berechnung der NO₂-Konzentration erfolgt mittels Aufnahme­rate, die aus dem Vergleich der Passivsammler­ergebnisse (Nitrit­menge/Proben­ahme­zeit­raum) mit den kontinuierlichen Messungen nach DIN EN 14211 ermittelt wird. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 1, die aus dem ersten Fick'schen Diffusionsgesetz abgeleitet wird:

$$c = \frac{m * l * 10^6}{D * A * t} \quad \text{Gleichung 1}$$

c	= Konzentration NO ₂ [µg/m ³]
m	= Masse NO ₂ pro Probe [µg]
D	= Diffusionskoeffizient [cm ² /min]
A	= Querschnittsfläche des Passivsammlers [cm ²]
l	= Länge des Passivsammlers [cm]
t	= Expositionsdauer [min]

Die Konstanten D, A und l werden als sogenannte Aufnahme­rate zusammengefasst:

$$UR = \frac{D * A}{l} \quad \text{Gleichung 2}$$

UR = Aufnahme­rate des Sammlers [cm³/min]

Da die Konzentrationen c durch die Daten des Referenzmessverfahrens bekannt sind, kann durch Auflösen von Gleichung 2 nach der Aufnahme­rate UR diese experimentell bestimmt werden:

$$UR = \frac{c * t * 10^6}{m} \quad \text{Gleichung 3}$$

Alle seit 2019 in Hamburg mittels Passivsammlern durchgeführten NO₂-Messprogramme wurden mittels dieser Auswertemethode berechnet. Dabei wird eine Aufnahme­rate von 0,72 verwendet (Details zur Ermittlung der Aufnahme­rate sind in Anhang 1 dargestellt). Diese Aufnahme­rate wird am Ende jedes Kalenderjahres neu ermittelt und mit den Ergebnissen aus den letzten drei Jahren verglichen. Falls die dabei ermittelte Aufnahme­rate mehr als 5% von 0,72 abweicht, wird die Aufnahme­rate für entsprechende Messungen angepasst. Eine 5%ige Änderung der Aufnahme­rate würde eine ebenso hohe Änderung bei den Konzentrationen bedeuten. In jedem Fall wird der Wert weiterhin auf 2 Nachkommastellen gerundet, was nur eine geringe Unsicherheit von höchstens 0,36% nach sich zieht. Die aktuelle Datengrundlage für die Berechnung der Aufnahme­rate ist separat als Download erhältlich.

4 Qualitätssichernde Maßnahmen

4.1 Kenndaten nach Herstellerangaben

Die Herstellerfirma Passam AG gibt folgende Verfahrenskenngrößen für die NO₂-Messungen mit ihren Passivsammlern an:

Sammelrate nach LANUV Modifikation:	0,734 ml/min bei 20°C mit LANUV Diffusionssperre
Messbereich:	1 – 200 µg/m ³
Expositionszeit	1 – 4 Wochen
Nachweisgrenze:	0,3 µg/m ³ (bei einer Probenahmedauer von 1 Monat)

Erweiterte Messunsicherheit: 23,4%
(mit Diffusionssperren) (bei einem Konzentrationsniveau von 40 µg/m³)

(Passam-Spezifikationen, Stand 10.02.2022, [1])

Die v. g. Sammelrate hat das LANUV unter Verwendung von 286 Datensätzen mit Monatsmittelwerten, welche an neun verschiedenen Messstationen in NRW zwischen Januar 2007 und Dezember 2009 aufgenommen wurden, mittels linearer Regression ermittelt [2,3]. Neben diesem experimentellen Ansatz gibt die DIN EN 16339 Norm auch theoretische Berechnungen für die Aufnahme rate nach dem o.g. Fick'schen Gesetz vor. Der damit vom LANUV berechnete theoretische Wert von 0,727 cm³/min (bei Standardbedingungen und den hier verwendeten Passivsammlern) weicht nur geringfügig von dem experimentellen Wert ab [2].

4.2 Messunsicherheit

Die 39. BImSchV fordert für NO₂-Einzelmessungen eine erweiterte relative Messunsicherheit von max. 15% (95% Vertrauensbereich) für ortsfeste Messungen und max. 25% für orientierende Messungen, bezogen auf den Grenzwert von 40 µg/m³ als Jahresmittelwert.

Die Bestimmung der relativen Messunsicherheit kann nach DIN EN 16339 auf 2 Arten geschehen: Bei der indirekten Methode werden die Unsicherheiten sämtlicher Schritte zur Bestimmung der NO₂ Konzentration in der Außenluft (z. B. Bestimmung der Aufnahme rate, Berücksichtigung von Durchschnittstemperatur und -druck, analytische Schritte etc.) bestimmt und, unter der Annahme, dass alle Parameter unabhängig voneinander sind, unter Verwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes rechnerisch kombiniert.

Der direkte Ansatz beruht auf dem in [4] beschriebenen Äquivalenztestverfahren, in der die „Kandidatenmethode“, hier die NO₂ Messung mittels Passivsammler, mit einer parallel messenden Referenzmethode verglichen wird, wie die des oben erwähnten und in DIN EN 14211 beschriebenen Verfahrens des HaLm. Daraufhin wird die Unsicherheit der Kandidatenmethode auf Basis der Abweichungen der Messwerte von denen des Referenzverfahrens bestimmt. Dadurch werden auch alle meteorologischen Einflüsse wie z.B. Temperatur, Windgeschwindigkeit, Luftfeuchte sowie Einflüsse durch die reale Zusammensetzung der Außenluft (Matrix) bei der Unsicherheitsberechnung berücksichtigt.

Die erweiterte relative Messunsicherheit ergibt sich nach DIN EN 16339 in allen Fällen aus der Multiplikation der relativen Messunsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor für ein Vertrauensniveau von 95%, der durch das Vorhandensein einer ausreichenden Anzahl von Messwerten auch in den vorliegenden Fällen auf einen Wert von 2 gesetzt wird. In Anhang 2 wird die Ermittlung der Messunsicherheiten dargestellt.

Auf der Basis der Monatsmittelwerte ergibt sich für die Messungen in Hamburg aus diesen Berechnungen eine erweiterte Messunsicherheit von **14,0%** (Errechnet über Fehlerfortpflanzung aus der Messunsicherheit für die Doppelbestimmung ca. 6,4% und der Messunsicherheit für die aus der Doppelbestimmung gemittelten Monatsmittelwerte im Vergleich mit der kontinuierlichen Messung von 12,5%).

Auf der Basis der Jahresmittelwerte ergibt sich hingegen eine Messunsicherheit von 7,4% (Errechnet über Fehlerfortpflanzung aus der Messunsicherheit für die Doppelbestimmung ca. 2,5% und der Messunsicherheit für die aus der Doppelbestimmung gemittelten Jahresmittelwerte im Vergleich mit der kontinuierlichen Messung von 7,0%). Tabelle 1 gibt eine Übersicht der Messunsicherheiten wieder.

Da diese Messungenauigkeit nur die Abweichung zum kontinuierlichen Messverfahren angibt, ist es zusätzlich nötig, diese und die Messunsicherheit dieses Referenzverfahrens selbst mittels Fehlerfortpflanzungsgesetz zu kombinieren, wobei beide Verfahren naturgemäß als unabhängig voneinander betrachtet werden. Die Referenzmethode wird hierbei mit einer erweiterten relativen Messunsicherheit von 10% angegeben, bezogen auf den Jahresimmissionsgrenzwert. Somit ergibt sich **für die Jahresmittelwerte** durch Kombination der Messunsicherheiten der Passivsammler (7,4%) und der Referenzmethode (10%) eine erweiterte relative

Messunsicherheit für die Passivsammler von **12,5%**, was unter der Anforderung der 39. BImSchV von 15% für ortsfeste Messungen liegt. Trotz des signifikant hohen Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0,989$ in Abb. 6 sollte beachtet werden, dass diese Unsicherheit mit einer relativ geringen Anzahl an Wertepaaren (40) ermittelt wurde, wobei die DIN EN 16339 eine Mindestanzahl von 12 Wertepaaren je Messort fordert. Zudem wurden die Vergleichsdatensätze im Jahr 2020 nur von 3 unterschiedlichen Messstellen erhalten, und nicht wie in der DIN EN 16339 vorgegeben, von mindestens 4 Stationen. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass die erweiterte Messunsicherheit der in Hamburg durchgeführten NO₂ Passivsammlermessungen zumindest deutlich unter dem für orientierende Messungen geforderten Wert von 25% liegt. Aus diesem Grund werden die erhaltenden Ergebnisse als orientierend bewertet. Die aktuelle Datengrundlage für die Berechnung der Messunsicherheiten ist separat als Download erhältlich.

Tabelle 1: Zusammenfassung Messunsicherheiten

	Monatsmittelwerte	Jahresmittelwerte
Unsicherheit aus der Doppelbestimmung	6,4%	2,5%
Unsicherheit aus dem Vergleich der Mittelwerte zum Referenzverfahren	12,5%	7,0%
Kombinierte Unsicherheit der oberen beiden Unsicherheiten	14%	7,4%
Gesamtmessunsicherheit (erweitert) nach Berücksichtigung der Unsicherheit des Referenzmessverfahrens (10%)	16%	12,5%

5 Fazit und Ausblick

Mit einer signifikanten Übereinstimmung zu den vom Hamburger Luftmessnetz verwendeten kontinuierlichen Messgeräten gemäß DIN EN 14211 und einer erweiterten relativen Messunsicherheit von 12,5% bezüglich der Jahresmittelwerte erfüllt das hier beschriebene und eingesetzte Passivsammlerverfahren für NO₂ Messungen in der Außenluft die von der Richtlinie 2008/50/EG bzw. der 39. BImSchV geforderten Datenqualitätsziele. Es zeigt, dass die Berechnung mittels der eigens ermittelten Aufnahmezeit zu zuverlässigen Messergebnissen führt, und dass die vom Institut für Hygiene und Umwelt ermittelten NO₂ Konzentrationen in Hamburg mit hoher Sicherheit als orientierend bewertet werden können.

Literatur:

- [1]: https://www.passam.ch/wp-content/uploads/2022/02/SP01_NO2_Product-Sheet_2022_EN.pdf Nitrogen dioxide / specifications.
- [2]: Pfeffer, U. et al.: Calibration of diffuse samplers for nitrogen dioxide using the reference Method – Evaluation of measurement uncertainty. Gefahrstoffe, Reinh. Luft 70 (2010), Nr. 11/12, S. 500-506.
- [3]: LANUV-Fachbericht 59, Messung von Stickstoffdioxid in der Außenluft mit Passivsammlern in NRW, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, Recklinghausen 2015
- [4]: EQUIVALENCE TOOL V3.1 020720.XLSX (Version 1.0): Excel-Datei zum Nachweis der Äquivalenz eines Kandidatenverfahrens mit einem Referenzverfahren gemäß 39.BImSchV. Erstellt von David HARRISON Version 1.0 <https://circabc.europa.eu/ui/group/cd69a4b9-1a68-4d6c-9c48-77c0399f225d/library/ece2498e-2ca5-4817-8bfa-30521190f166> (Stand 08.07.2022)

6 Anhänge

Anhang 1: Ermittlung der Aufnahme­rate für die Messungen in Hamburg

Anhang 2: Ermittlung der Messunsicherheiten auf Basis des Äquivalenzttests für die Messungen in Hamburg

6.1 Anhang 1: Ermittlung der Aufnahme­rate für die Messungen in Hamburg

Zur Qualitätssicherung werden Parallelmessungen zu den automatischen NO₂-Messgeräten im Hamburger Luftmessnetz (HaLm) an folgenden Stationen durchgeführt:

Die Abb. 3 zeigt eine Karte mit diesen Stationen. Für die Ermittlung der Aufnahme­rate werden die über einen Monat in den Passivsammlern gesammelten Mengen an NO₂ in pg gegen die jeweilige Dosis der NO₂-Online-Messgeräte des HaLm Netzwerkes aufgetragen. Die Dosis berechnet sich aus dem Produkt des Konzentrationswertes des Referenzverfahrens und der Expositionszeit des Passivsammlers und wird in µg/m³*min angegeben. Die Steigung der linearen Regressionsgerade entspricht definitionsgemäß (s.o.) der jeweiligen Aufnahme­rate in cm³/min. Dabei wurde der Achsenabschnitt der Geraden null gesetzt. Durch die Wahl der charakteristisch unterschiedlichen Standorte wird dabei ein weiter Konzentrationsbereich abgedeckt. Die Aufnahme­rate wird seit 2019 als 3-Jahresmittelwert aus den Daten aller in

Tabelle 2 genannten Messstationen und Zeiträumen berechnet und jährlich erneut mit Einbeziehung neuester Vergleichsdaten überprüft. Für den Zeitraum von 2019-2021 wurde eine Aufnahme­rate von 0,72 cm³/min ermittelt. Dieser Wert weicht nur geringfügig von dem experimentell ermittelten Wert von 0,734 (LANUV) und dem theoretisch berechneten Wert von 0,727 cm³/min ab, siehe oben.

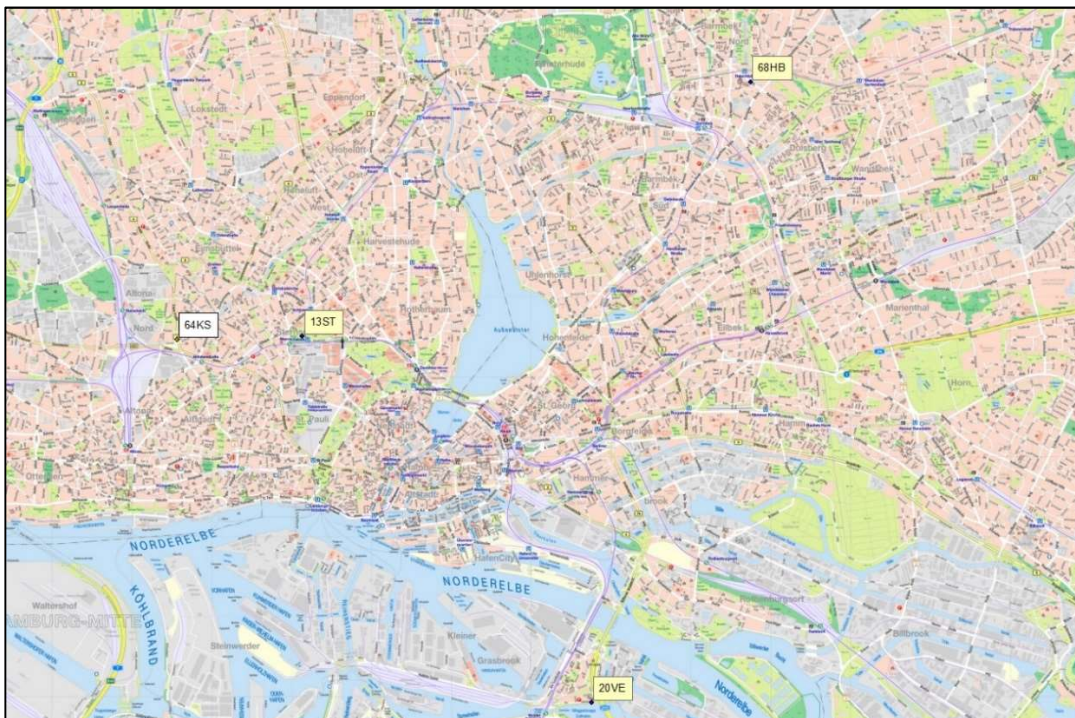


Abb. 3: Standorte der Messstationen für NO₂ Parallelmessungen

Tabelle 2: Datengrundlage an Parallelmessungen für die Ermittlung der Aufnahme­rate

Stationseinstufung	Messstationen	Zeitraum
Städtischer Hintergrund	Sternschanze („13ST“; Messhöhe: 3,5 m)	2019 bis 2021
	Altona-Elbhang („80KT“; 3,5 m;)	Nur 2019
Industrienah	Veddel („20VE“; 3,5 m)	2019 bis 2021
Verkehrsnah	Habichtstraße („68HB“; 1,5 m)	2019 bis 2021
	Habichtstraße („68HB“; 4 m)	Nur 2021
	Kieler Straße („64KS“; 4 m).	Nur 2021

6.2 Anhang 2: Ermittlung der Messunsicherheiten auf Basis des Äquivalenztests für die Messungen in Hamburg

Wie im Falle von NRW wurden auch die eigenen Bestimmungen der Kenn­daten aus den Messungen in Hamburg mit Hilfe des MS-Excel® sheets „Orthogonal regression and equivalence test utility“ des niederländischen Instituts für öffentliche Gesundheit und Umwelt (RIVM) in der Version 3.10 durchgeführt, und dies sowohl für Monats- als auch der Jahresmittelwerte mit folgender Datengrundlage:

Tabelle 3: Datengrundlage an Parallelmessungen für die Bestimmung der Messunsicherheit

Stationseinstufung	Messstationen	Zeitraum
Städtischer Hintergrund	Sternschanze („13ST“; Messhöhe: 3,5 m)	2012 bis 2021
	Altona-Elbhang („80KT“; 3,5 m;)	2012 bis 2019
Industrienah	Veddel („20VE“; 3,5 m)	2012 bis 2021
Verkehrsnah	Habichtstraße („68HB“; 1,5 m)	2012 bis 2021
	Habichtstraße („68HB“; 4 m)	Nur 2021
	Kieler Straße („64KS“; 4 m).	Nur 2021

Es ist anzumerken, dass dieses MS-Excel® sheet vorbehaltlich für die entsprechende Analyse von Staubmessgeräten konzipiert wurde. Jedoch sind die grundlegenden Formeln prinzipiell für fast alle Messverfahren, auch die in DIN EN 16339 beschriebenen, geeignet.

Abb. 4 zeigt die Analyse-Parameter, die für den Äquivalenztest der Monatswerte eingesetzt wurden. In Version 3.10 ist es möglich, beide Werte von Doppelbestimmungen anzugeben, was auch hier für die NO₂ Passivsammler-Daten vorgenommen wurde.

Im Folgenden werden die wichtigsten Parameter zusammengefasst:

In **Feld B9** ist es möglich, den jeweiligen Grenzwert anzugeben, was allerdings für die Berechnung an sich irrelevant ist. Wie in den **Reihen 16-20** zu sehen ist, werden hier keine Korrekturen auf Basis der einzelnen Unsicherheiten durchgeführt, was in diesem Fall auch nicht verhältnismäßig und notwendig ist. Das **Feld E22** gibt an, dass hier nur eine Messreihe der Referenzmethode (RM) vorhanden und benutzt wird, wohingegen **Feld E28** so eingestellt ist, dass der Datensatz der Kandidatenmethode (CM) in Form von Doppelbestimmungen vorliegt, von denen in einem ersten Schritt automatisch die Mittelwerte und die Standardabweichung (definiert durch **Feld E45**) berechnet werden. Diese Mittelwerte werden wiederum im nächsten Schritt für den Äquivalenztest mit dem RM-Datensatz verwendet. In **Feld E34** lässt sich die Methode zur Berücksichtigung der Messunsicherheit der RM auswählen. Hierbei wurde diese in **Feld E41** auf 0 mg/m³ festgelegt. Dies stellt den konservativsten Ansatz dar, das heißt, dass das Resultat dieser Testrechnung die höchstanzunehmende Messunsicherheit der Kandidatenmethode aufweist. Zusätzlich bestimmt die Angabe in **Feld J32**, ob der Achsenabschnitt der resultierenden Regressionsgeraden auf 0 gesetzt wird (Eingabe „Y“) oder frei berechnet wird (Eingabe „N“). Aufgrund von Restriktionen des Programms in der vorliegenden Version wurde „N“ eingetragen. Allerdings zeigte ein Test mit einer älteren Version (2.10), dass das

Forcieren des Achsenabschnitts durch den Nullpunkt die prozentualen Messunsicherheiten nur ab der dritten Nachkommastelle verändert. Somit kann dieser Parameter als vernachlässigbar erachtet werden.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	Version Control, Version 3.1 02/07/20			Show Parameters on Graph in Order					
2	Blue cells are drop down boxes	Green cells are editable	Red cells should not be edited	Correction					
3				CM data not corrected					
4				Slope					
5				Slope (b) = 1,029 +/- 0,009 Significantly different from 1					
6	PM10, PM2.5, or User Defined?			Intercept					
7	User Defined			Intercept (a) = -1,419 +/- 0,329 µg m-3 Significantly different from 0					
8	Process 'All Data': '< HT'; or '>= HT'?			n = 446					
9	User Defined			R Squared = 0,969					
10	40	40	Limit Value	Expanded Uncertainty					
11		HT not defined	High Threshold (HT)	Expanded Uncertainty (Wcm) = 12,52 %					
12		threshold not defined	20% Threshold	Between Reference Method Uncertainty (u(bs, RM)) = Not Calculated					
13		threshold not defined	Uncertainty Threshold	Between Candidate Method Uncertainty (u(bs, CM)) = 2,271 µg m-3					
14	µg m-3	µg m-3	Units	Percentage of RM greater than threshold not defined µg m-3 = 0%					
15	Slope and Uncertainty			Intercept and Uncertainty					
16	1,029	+/-	0,009	-1,419	+/-	0,329	Row 16. Slope, Intercept and Uncertainties calculated in this sheet. Row 17: Slope, Intercept and Uncertainties to be used for correction in this sheet - these must be pasted special as values. When copying from row 16, many decimal places will be copied across.		
17	Apply Slope Correction? (Y/N)			Apply Intercept Correction? (Y/N)					
18	N			N					
19	1,000	Slope Correction Factor		0,00	Intercept Correction Term				
20	0,000	Slope Uncertainty Correction Factor		0,00	Intercept Uncertainty Correction Term				
21	Reference Method (RM) Option (1 to 4)			Points For Lines On Graph					
22	1 = RM1 only. Default.			RM					
23	2 = RM2 only.			CM					
24	3 = RM1 and RM2 averaged. Paired data only.			Minima For 1:1 Line					
25	4 = RM1 and RM2 averaged. Average still calculated if only 1 RM.			-10					
26				Maxima For 1:1 Line					
27				120					
28	Candidate Method (CM) Option (1 to 4)			Minima for Orthogonal Line					
29	1 = CM1 only. Default.			-10					
30	2 = CM2 only.			Maxima For Orthogonal Line					
31	3 = CM1 and CM2 averaged. Paired data only.			120					
32	4 = CM1 and CM2 averaged. Average still calculated if only 1 CM.			122,1					
33				Maxima in Data					
34				73,8					
35	Reference Method (RM) Uncertainty Option (1 to 5)			Confidence Level (CL) for RM CM (Optional)					
36	1 = Default for one PM10 or PM2.5 RM. Use u(RM) = 0.67.			0,95					
37	2 = Option for one RM. Use a previously found u(bs, RM) (will not be divided by SQRT(2)).			Additional Uncertainty to be added (Optional)					
38	3 = Default for two RMs. u(bs, RM) and u(RM) calculated for paired RM data when CM.			0					
39	4 = Option A for two RMs. u(bs, RM) and u(RM) calculated for paired RM data.			Regression forced through origin?					
40	5 = Option B for two RMs. Use a previously found u(bs, RM) (will be divided by SQRT(2)).			N					
41	User defined value of u(bs, RM) (for options 2 and 5)			Do you want to only process data that					
42	Random Uncertainty of the Reference Method (u(RM))			N = Do not Filter; Y = Filter by including the below					
43	Calculated Between Reference Method Uncertainty (u(bs, F))			Meta 1					
44	Not Calculated			Meta 2					
45	Candidate Method (CM) Uncertainty Option (1 to 3)			Meta 3					
46	1 = Not calculated as only 1 CM. Default.			Meta 4					
47	2 = Calculated for paired CM data.			N					
48	3 = Calculated for paired CM data when RM also running.			N					
49	Between Candidate Method Uncertainty (u(bs, CM))			13 ST					
50	2,271								

Abb. 4: Parameter für den Äquivalenztest auf Basis der Monatsmittelwerte

Messunsicherheit für Monatsmittelwerte – Ergebnisse für Messungen in Hamburg

Das Ergebnis des Äquivalenztests der Monatsmittelwertepaare mit o.g. Parametern ist in Abb. 5 dargestellt. Ausreißer wurden nicht eliminiert.

Hieraus wird zunächst ersichtlich, dass die *Standardabweichung der Doppelproben* des Passivsammlerdatensatzes $2,27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ beträgt, woraus sich - bezogen auf den Mittelwert aller Konzentrationen (ca. $35,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) - eine relative Standardabweichung von 6,4% ergibt. Darüber hinaus wird für die Mittelwerte der Doppelproben eine erweiterte Messunsicherheit von 12,5% erreicht, wobei die Datensätze der Passivsammler und des HaLm-Netzwerkes wiederum eine hohe Korrelation aufweisen und einen weiten Konzentrationsbereich abdecken. Diese Unsicherheit von 12,5% wird mit der Standardabweichung von 6,4% mittels Fehlerfortpflanzungsgesetz kombiniert, was eine resultierende erweiterte Messunsicherheit von **14%** ergibt.

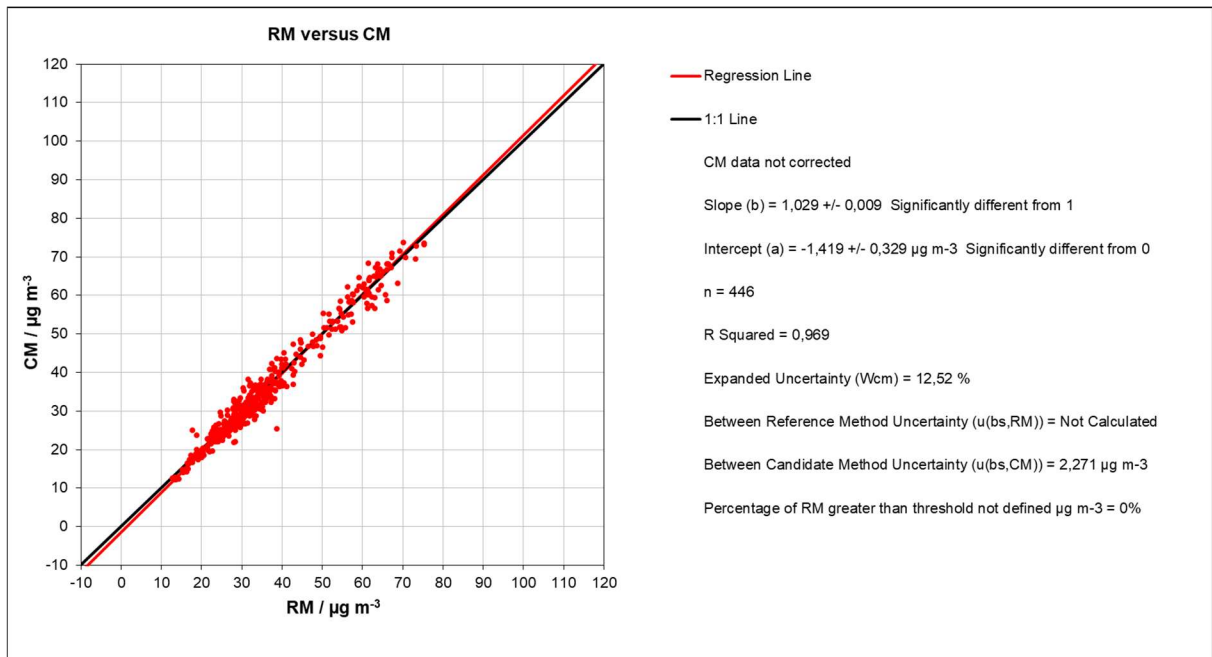


Abb. 5: Regressionsgerade und Ergebnisse des Äquivalenztests auf Basis der Monatsmittelwerte 2012-2021 (CM: Passivsammler; RM: Referenzmethode des HaLm)

Messunsicherheit für Jahresmittelwerte – Ergebnisse für Messungen in Hamburg

Die analoge Analyse auf Basis der Jahresmittelwerte der NO₂ Probenahmen des Zeitraums Januar 2012 bis Dezember 2022 ergibt die in Abb. 6 zusammengefassten Ergebnisse. Die erweiterte Unsicherheit beträgt ca. 7,0%. Kombiniert mit der entsprechenden Standardabweichung der Doppelbestimmung (2,5%) ergibt sich eine resultierende erweiterte Messunsicherheit von **7,4%**.

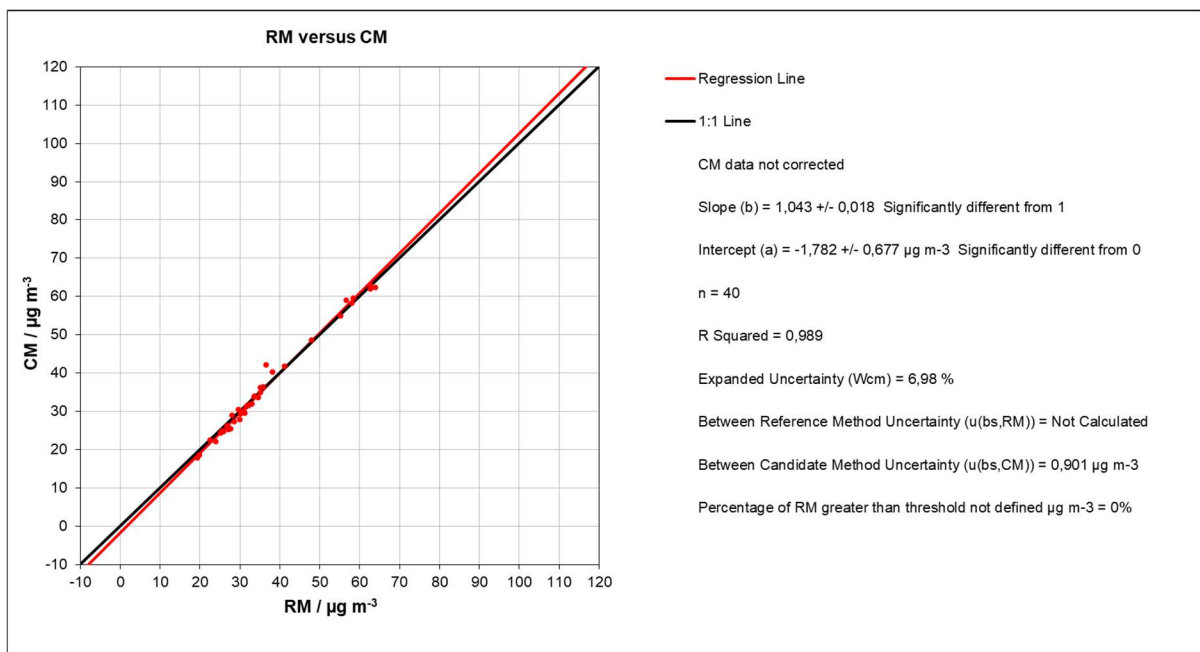


Abb. 6: Regressionsgerade und Ergebnisse des Äquivalenztests auf Basis der Jahresmittelwerte 2012-2021 (CM: Passivsammler; RM: Referenzmethode des HaLm)