Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Bundesamt für Umwelt BAFU

EMPA
Materials Science & Technology

Technischer Bericht zum Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL) 2013

Impressum:

Empa Dübendorf
Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt
Abteilung Luftfremdstoffe/Umwelttechnik
Überlandstrasse 129
CH-8600 Dübendorf
Tel: +41 58 765 11 11
Fax: +41 58 765 11 22
Internet: http://www.empa.ch

BAFU
Bundesamt für Umwelt
Abteilung Luftreinhaltung und NIS
Sektion Luftqualität
CH–3003 Bern
Tel: +41 31 322 93 12
Fax: +41 31 324 01 37
Internet: http://www.umwelt-schweiz.ch/luft

Dieser Bericht wurde unter Mitwirkung der im Projekt NABEL engagierten Mitarbeiter erstellt:

Ballaman, Richard Dr.
Bruggisser, Nicole
Bruggisser, Thomas
Bugmann, Stefan
Emmenegger, Lukas Dr.
Fischer, Andrea Dr.
Gehrig, Robert Dr.
Graf, Peter
Hill, Matthias
Hörger, Corinne Dr.
Hüglin, Christoph Dr.
Reimann, Stefan Dr.
Schwarzenbach, Beat
Seitz, Thomas Dr.
Steinbacher, Martin Dr.
Vollmer, Martin Dr.
Weber, Rudolf Dr.
Wettstein, Elisabeth
Zellweger, Claudia

© Copyright Empa Dübendorf 2013

VORWORT

Die Abteilung Luftfremdstoffe/Umwelttechnik der Empa ist seit Beginn für den Betrieb und die messtechnische Entwicklung des **Nationalen Beobachtungsmessnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL)** verantwortlich. Durch neue Ergebnisse der Wirkungsforschung sowie infolge Veränderungen der umweltpolitischen Randbedingungen wird das NABEL laufend mit neuen Anforderungen in Bezug auf Messparameter und Messtechnik konfrontiert. Gemeinsam mit dem BAFU (Bundesamt für Umwelt), dem Auftraggeber dieses Projektes werden deshalb periodisch Massnahmen ergriffen um diesen Ansprüchen gerecht zu werden und dennoch an repräsentativen Standorten wertvolle, langjährige Messreihen, welche die Entwicklung der Luftqualität aufzeigen, weiterführen zu können.

Durch die Abnahme der Konzentrationen der Luftfremdstoffe und die Einführung von immer komplexeren Messgrössen sind die Anforderungen an die Messtechnik und den Messnetzbetrieb stetig gestiegen. Ebenso hat auch aufgrund der vermehrt grenzüberschreitenden, gesamtheitlichen Betrachtung der Luftverfrachtung und der damit einhergehenden Forderung nach weltweit vergleichbaren Messresultaten der Bedarf an Methodenharmonisierung sowie die Rückführung der Messgrössen auf internationale Normale, stark zugenommen.

Der vorliegende technische Bericht zum NABEL dokumentiert das **Messnetz** und alle für die Messung der Luftfremdstoffe relevanten Informationen der **Messtechnik** wie Messmethoden, Kalibrationen, Rückverfolgbarkeit und Datenkontrolle. Im Anhang dokumentieren aktuelle Berichte aus laufenden Untersuchungen in den Bereichen Messmethoden, Laboranalytik sowie Vergleichsmessungen den hohen Standard des Messnetzes.

Die Messdaten des NABEL werden jährlich vom Bundesamt für Umwelt (BAFU) im Band NABEL - Luftbelastung[1] der Schriftenreihe Umwelt-Zustand publiziert.

Die Messreihen des NABEL, dienen nicht nur als Grundlage für die Schweizerische Luftreinhaltepolitik, sondern stehen auch interessierten Kreisen (Hochschulen, Universitäten) für wissenschaftliche Arbeiten zur Verfügung. Aufgrund der Datenqualität des NABEL–Messnetzes wird so ein wesentlicher Beitrag zum Verständnis atmosphärenchemischer Prozesse wie auch des globalen Klimas geleistet. Darüber hinaus dienen NABEL-Messstationen wegen den kontinuierlich gemessenen luftchemischen und meteorologischen Parametern häufig als Plattformen für ergänzende Forschungsarbeiten (z.B. Witterungsversuche von verschiedenen Materialien, Quellenzuordnung von Feinstaub und VOC).

Durch eine problemorientierte Parameterwahl und eine adäquate Datenqualität soll das NABEL-Messnetz all diesen Bedürfnissen auch in Zukunft Rechnung tragen.

Dübendorf, August 2013

	Abteilung Luftfremdstoffe/Umwelttechnik
Der Projektleiter	Der Abteilungsvorsteher
Dr. Chr. Hüglin	Dr. L. Emmenegger

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung **1**

2. Messnetz **2**

2.1. Messstandorte 2
2.1.1. Anforderungen an einen Standort 2
2.1.2. Lage der Standorte 3
2.1.3. Belastungstypen 3
2.1.4. Charakterisierung der Standorte 4
2.2. Messstationen 36
2.2.1. Anforderungen an eine Messstation 36
2.2.2. Aufbau der Messstation 36
2.3. Messprogramm 38
2.3.1. Luftfremdstoffe 38
2.3.2. Meteoparameter 39
2.3.3. Verkehrsdaten 39
2.3.4. Detailliertes NABEL-Messprogramm (Übersichtstabelle) 40

3. Messverfahren **41**

3.1. Schwefeldioxid 41
3.2. Stickoxide 43
3.2.1. Geräte mit Molybdänkonverter 44
3.2.2. Gerät mit Photolysekonverter (CRANOX) 46
3.2.3. Gerät mit Photolysekonverter (Blue Light Converter BLC) 48
3.2.4. Gesamtsumme der reaktiven Stickstoffverbindungen (NO_y) 49
3.3. Ozon 50
3.4. Kohlenmonoxid 52
3.5. Kohlendioxid 53
3.5.1. CO_2-Messung mit CO_2/H_2O Gas Analysator LI 7000 53
3.5.2. CO_2-Messung mit Picarro G1301/G2401 53
3.6. Kohlenwasserstoffe 56
3.6.1. Summenmessung der Nichtkohlenwasserstoffe 56
3.6.2. Flüchtige Kohlenwasserstoffe (VOC) 57
3.6.3. Methan 59
3.7. Ammoniak 61
3.7.1. NH_3-Messung mit Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) 61
3.8. Lachgas 63

3.9. Feinstaub 64
3.9.1. Gravimetrische Feinstaubmessung 64
3.9.2. Metalle im Feinstaub 66
3.9.3. Anionen (Chlorid, Nitrat, Sulfat) im Feinstaub 69
3.9.4. Mineralische Kationen im Schwebstaub 70
3.9.5. Radiometrische Feinstaubmessung (Betameter) 71
3.9.6. Feinstaubmessung (TEOM FDMS) 73
3.9.7. Partikelanzahl 74
3.9.8. Partikelgrössenverteilung 76
3.9.9. OC/EC 76
3.9.10. BC (Black Carbon) 77
3.10. Staubniederschlag 81
3.10.1. Metalle im Staubniederschlag 82
3.11. Regeninhaltsstoffe 85
3.11.1. Bestimmung des pH-Wertes 86
3.11.2. Bestimmung der Leitfähigkeit 86
3.11.3. Bestimmung der Anionen und Kationen 87
3.11.4. Ionenbilanz 89
3.12. Stickstoffhaltige Gas- und Aerosolkomponenten 91
3.12.1. Bestimmung von (HNO_3 + NO_3^-) 91
3.12.2. Bestimmung von (NH_3 + NH_4^+) 93
3.12.3. Bestimmung von HNO_3, NH_3, NO_3^-, NH_4^+ (MD - System) 94
3.13. Meteomessverfahren 99
3.14. Übersicht der Messverfahren 102
3.15. Übersicht der Messgeräte 103

4. Qualitätssicherung 104
4.1. Grundlagen 104
4.2. Primärnormale 104
4.2.1. Primärnormal für Ozon 105
4.2.2. Primärnormal für den Volumenstrom 107
4.3. Transfernormale 108
4.3.1. Transfernormal für Ozon (THERMO 49C-PS) 108
4.3.2. Transfernormal für den Volumenstrom 109
4.4. Rückverfolgbarkeit (Traceability) 111
4.4.1. Ozon 111
4.4.2. Schwefeldioxid, Stickstoffmonoxid, Kohlenmonoxid und Methan 111
4.4.3. Volumenstrom 112
4.5. Kalibrationen 113
4.6. Gerätetests 116
4.6.1. Übersicht über die Geräteprozeduren 116

4.7. Bestimmung der Verfahrenskenngrössen 117
4.7.1. Kalibrierfunktion 118
4.7.2. Drift (Stabilität) 120
4.7.3. Signalrauschen 121
4.7.4. Zeitabhängiges Verhalten 122
4.7.5. Nachweisgrenze/Bestimmungsgrenze 122
4.7.6. Wiederholbarkeit oder Wiederholgrenze r 124
4.7.7. Querempfindlichkeit/Selektivität 125
4.8. Wartung 127
4.9. Ringversuche 130
4.10. Stationsaudits im Rahmen des GAW Programms 132

5. Messunsicherheiten 133
5.1. Allgemeines 133
5.2. Berechnung der Messunsicherheiten am Beispiel O_3 134
5.2.1. Unsicherheit des Primärnormals für Ozon 135
5.2.2. Unsicherheit des Empa-Transfernormals (TN) 136
5.2.3. Messunsicherheit des Ozonmessgerätes 136
5.2.4 Kombinierte Messunsicherheit der Ozonmessungen 137
5.3. Bestimmung der Messunsicherheiten von SO_2, CO, NO und NO_2 für Tagesmittelwerte 139
5.4. Zusammenfassung der Messunsicherheiten der automatischen Messverfahren 143

6. Daten 144
6.1. Datenfluss 144
6.2. Datenverwaltung 145
6.3. Datenkontrolle 145
6.4. Datenpublikation 146

7. Literaturverzeichnis 147

8. Verzeichnis der Abkürzungen 149

Anhang A: Spezielle Untersuchungen 150

A1 Vergleich von TSP-, PM10-und PM2.5-Feinstaubmessung im NABEL 150
A2 Vergleich der Nasschemischen Absorptionsmethode mit der UV-Fluoreszenzmethode zur Bestimmung von SO_2 am Standort Jungfraujoch 154
A3 Vergleich von Quarzfaserfiltern (Whatman, Pall) und Glasfaserfiltern (Binzer-Ederol) für die gravimetrische PM10-Messung mit HIVOL-Sammlern 156
A4 Parallelvergleich BC-(optische Messverfahren) mit EC-Messungen (thermisch-opt. Messverfahren) 160
A5 Aerosol- und gasförmige Stickstoffverbindungen an den NABEL-Stationen Weiterentwicklung und Validierung der Minidenudermethode 166
A6 Homogenisierung von Messreihen der Station Bern 176
A7 Abschätzung des Messfehlers durch Vernachlässigung des Auftriebs bei den gravimetrischen Messungen mit HIVOL-Filtern 177
A8 Messungen von partikulärem Schwefel im Feinstaub; Vergleich der Probenahme mit PM10 (HIVOL - Quarzfilter) und der bisherigen Probenahme auf Zellulosefiltern an der Ringleitung (ca. PM3) 178
A9 Messunsicherheit der gravimetrischen PM2.5-Messung - Einfluss der Reduktion des Messintervalls von täglichen Proben auf Proben jeden 4. Tag 184

Anhang B: Wartungstool und Arbeitsanweisungen 188

B1 Wartungstool 188
B2 Anleitung für HIVOL-Kalibrationen mit einem zweiten Rotameter im NABEL-Messnetz 191

Anhang C: Diverse Tabellen 200

C1 Umrechnungsfaktoren von ppb in µg/m^3 200
C2 Zusammenfassung der geographischen Daten der Station 201
C3 Standortwechsel im NABEL 202
C4 Bergerhoff Staubniederschlag (Standortwechsel) 203
C5 Stationshöhen, Höhen Messgeräte und Anlagen 204
C6 Geräteübersicht SO_2-Monitore 205
Geräteübersicht NO/NO_x- Monitore 206
Geräteübersicht O_3-Monitore 207
Geräteübersicht CO-Monitore 208
Geräteübersicht CH_4/THC-Monitore 209
Geräteübersicht NH_3-Monitore 210
Geräteübersicht Feinstaub PM1 und PM2.5 211
Geräteübersicht Feinstaub PM10 und TSP 212
Geräteübersicht BC-Monitore 213
Geräteübersicht Partikelanzahl 214
VOC Messprogramm 215

1. EINLEITUNG

Die Aufgabe des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL) ist es, die aktuelle Situation sowie die Entwicklung der Luftqualität in der Schweiz zu erfassen und langfristig zu verfolgen. Messungen dieser Art tragen wesentlich zur objektiven Beurteilung der Immissionssituation in der Schweiz bei und leisten einen wichtigen Beitrag zur Luftreinhaltepolitik.
Beim NABEL stehen grundsätzlich gesamtschweizerische Bedürfnisse im Vordergrund. Es sind dies vor allem Schadstoffe, die von einer Vielzahl von Emittenten verursacht und in der ganzen Schweiz in beträchtlichen Mengen in die Luft ausgestossen werden. Sie gelten deshalb als Leitschadstoffe. Es wird an repräsentativen Standorten gemessen, welche für die Schweiz typische Belastungssituationen aufweisen. Das NABEL ist ausdrücklich als Beobachtungs- und nicht als Überwachungsnetz oder Alarmsystem konzipiert.

Entstehung und Entwicklung des Messnetzes

1968	Beginn der Messung von Luftfremdstoffen an 4 Stationen im Rahmen einer internationalen Zusammenarbeit von 11 Ländern.
1972-77	In den folgenden Jahren werden diese Messungen im OECD-Basisprogramm fortgeführt.
1978	Aufbau des nationalen Messnetzes NABEL mit 8 Stationen.
1979	Die Schadstoffmessungen des European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) werden basierend auf der Unterzeichnung der UN/ECE -Konvention: Convention on Long Range Transboundary Air Pollution ins NABEL integriert.
1985-89	Im Rahmen des Forschungsprogramms „Waldschäden und Luftverschmutzung in der Schweiz“ (NFP14) wird an 3 Waldstationen gemessen.
1990/1991	Erweiterung des NABEL auf 16 Standorte.

2. MESSNETZ

2.1. Messstandorte

Die Immissionsbelastung in der Schweiz variiert aufgrund von charakteristischen topographischen Gegebenheiten sowie verschiedenartigen Siedlungsformen stark. Unterschiedliche Immissionsbelastungen stehen somit in engem Zusammenhang mit der Lage des Messstandortes und den Emissionsquellen in der Umgebung der Messstation. Die Standorte der 16 NABEL-Messstationen sind räumlich über die ganze Schweiz verteilt. Sie wurden so gewählt, dass sie die wichtigsten Belastungsstufen repräsentieren. Jeder dieser Belastungstypen wird durch mehrere Stationen vertreten. Einzig die Hintergrundsituation, welche über die grossräumige Belastung Aufschluss gibt, wird nur von der Station Jungfraujoch repräsentiert.

2.1.1. Anforderungen an einen Standort

Die Wahl eines Standortes ist von grosser Wichtigkeit und muss aus diesem Grund mit äusserster Sorgfalt erfolgen. Für einen repräsentativen Standort ist es entscheidend, dass er weder geographische noch andere Besonderheiten wie die unmittelbare Nähe einer untypischen Emissionsquelle aufweist. Neben den schon erwähnten, spezifischen Anforderungen an die Standortwahl sind für eine qualitativ hochstehende und vollständige Messreihe über einen langen Zeitraum weitere Kriterien zu berücksichtigen:

- freie Anströmbarkeit der Probenahmesysteme (wenn möglich keine Hindernisse im Umkreis von 10 m). Das Windfeld im Bereich der Messstation kann die Repräsentativität der Messdaten stark beeinflussen.
- keine emittentenseitigen Störeinflüsse in unmittelbarer Umgebung
- geeigneter Standort für Meteomessungen (Wind)
- Zugänglichkeit der Messstation (Zufahrt im Winter)
- Stromversorgung und Telefonanschluss
- lokale Helfer bei abgelegenen Stationen
- langjähriger Vertrag mit Bodeneigentümer, evtl. Baubewilligungen
- Schutz vor Vandalismus

2.1.2. Lage der Standorte

Die folgende Karte gibt einen Überblick über die Standorte der NABEL-Stationen sowie deren Zuordnung zu den Belastungstypen (Farbcodierung siehe 2.1.3.).

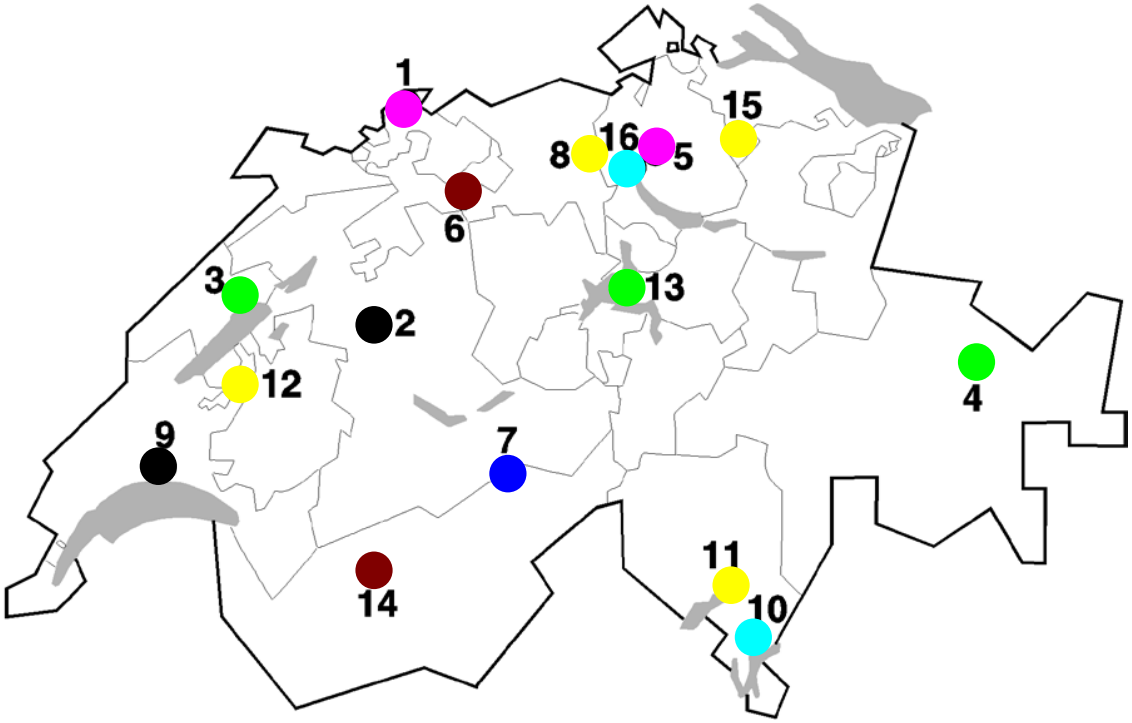


Abb. 2-1: Übersichtskarte der Standorte

2.1.3. Belastungstypen

Die 16 NABEL-Stationen werden auf Grund ihrer unterschiedlichen Immissionsbelastung in 7 Belastungstypen eingeteilt:

	Belastungstyp	Station	Abk.	Nummer
●	**Stadtzentrum,** an Hauptverkehrsstrasse	Bern-Bollwerk Lausanne-César-Roux	BER LAU	2 9
●	**Stadtzentrum,** in Parkanlage	Lugano-Universita Zürich-Kaserne	LUG ZUE	10 16
●	**Vorstädtisch**	Basel-Binningen Dübendorf-Empa	BAS DUE	1 5
●	**Ländlich,** an Autobahn	Härkingen-A1 Sion-Aéroport-A9	HAE SIO	6 14
●	**Ländlich,** unterhalb 1000 m ü.M.	Lägeren Payerne Tänikon Magadino-Cadenazzo	LAE PAY TAE MAG	8 12 15 11
●	**Ländlich,** oberhalb 1000 m ü.M.	Chaumont Davos-Seehornwald Rigi-Seebodenalp	CHA DAV RIG	3 4 13
●	**Hochgebirge**	Jungfraujoch	JUN	7

2.1.4. Charakterisierung der Standorte

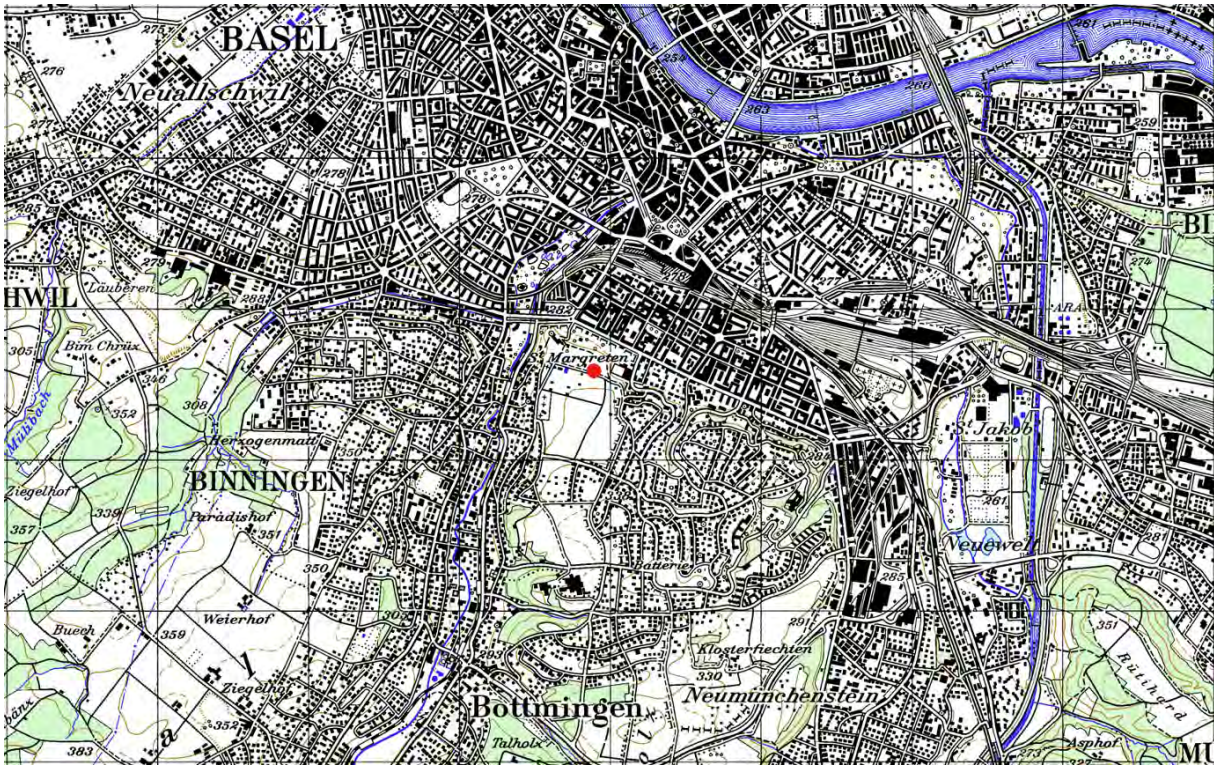
Die Lage sowie die charakteristischen Eigenschaften der näheren Umgebung der 16 Messstandorte werden detailliert beschrieben. Neben dem Stationsnamen werden die Standortkoordinaten (in Klammer) und die Höhe über Meer angegeben.
Die 16 Kartenausschnitte mit den Standorten der NABEL-Stationen sind 1:1 Kopien der Landeskarte der Schweiz (Massstab: 1/50‘000) herausgegeben von der Eidgenössischen Landestopographie in Bern. Die Kartenausschnitte werden reproduziert mit Bewilligung des Bundesamtes für Landestopographie vom 6.10.1999.

1 BASEL-BINNINGEN (610890 / 265605) 316 m

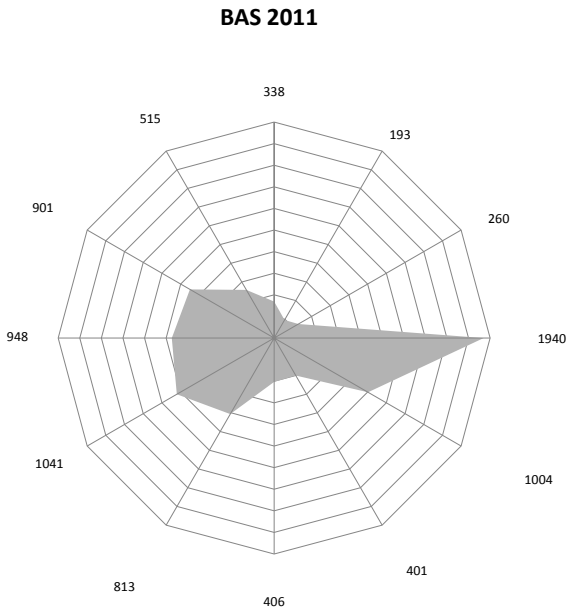
Die Station liegt etwa 1.2 km südlich des Hauptbahnhofs auf dem Gelände der Sternwarte (Gemeinde Binningen). Die unmittelbare Um¬gebung ist nur wenig bebaut und weist kaum Verkehr auf. In nördlicher Richtung, am Abhang gegen die Stadt, befindet sich ein Einfamilienhausquartier sowie eine Parkanlage. Richtung Süden ist das Gelände offen und wird landwirtschaftlich genutzt. In einer Entfernung von 200 - 300 m in westlicher Richtung befin-det sich eine Badeanstalt. Die Distanz zum Stadtzentrum beträgt etwa zwei Kilometer, zu den grossen Industriegebieten etwa 4 - 6 km. Auf dem gleichen Gelände befindet sich auch eine SMN-Station der MeteoSchweiz.

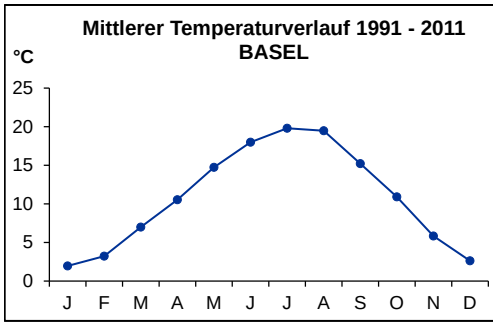
Abb. 2-2: Messstation Basel-Binningen

BASEL-BINNINGEN Landeskarte der Schweiz 1/50'000; Blatt Basel 213



Reproduziert mit Bewilligung des Bundesamtes für Landestopographie vom 6.10.1999





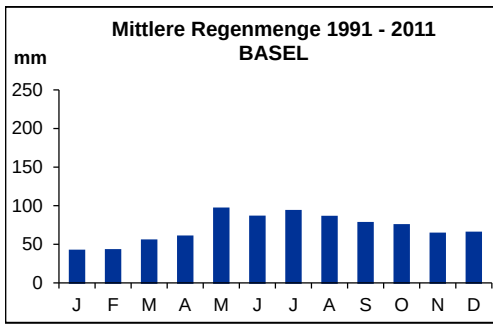


Abb. 2-3: Windrichtungsverteilung 2011, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

2 BERN-BOLLWERK (600170 / 199990) 536 m

In Bern liegt die Station (3), seit dem 8.12.1999 in der Nähe des Hauptbahnhofs am Bollwerk. Diese Strasse ist beidseitig von einer mehrstöckigen Häuserzeile gesäumt und sehr stark befahren (20‘000 - 30‘000 Fahrzeuge pro Tag). Die Messstation ist im Keller des Gebäudes Ecke Bollwerk/Speicherstrasse eingerichtet. Die Ansaugsonde befindet sich ca. 3.5 m über dem Strassenniveau. Der Staubniederschlag (Bergerhoff) wird auf einem Ausleger im Bereich der Fussgängerpasserelle gemessen. In der unmittelbaren Umgebung gibt es kaum Industrie, jedoch viele Dienstleistungsbetriebe.
(1) Bis 22.7.1997 lag die Station in unmittelbarer Nähe des Hauptbahnhofs auf der Fussgängerpasserelle zwischen den Eisenbahngleisen und dem Bollwerk. Die Ansaugsonde befand sich 5 m über dem Niveau der Strasse. An diesem Standort wurden zusätzlich in der Strassenschlucht der Wind (3-Komponenten) und die Temperatur gemessen.
(2) Vom 24.7.1997 bis 6.12.1999 wurde zur Überbrückung ein mobiler Messwagen eingesetzt, welcher ca. 100 m nördlich, am Ende des Gebäudes direkt neben den Gleisen aufgestellt wurde. Der Standort lag etwas ausserhalb der Bollwerkstrassenschlucht, was eine bessere Luftdurchmischung zur Folge hatte. Für diesen Zeitraum standen für einige Meteoparameter lediglich orientierende Messungen zur Verfügung, welche auf dem ausziehbaren Meteomast des Messwagens erhoben wurden. Die Staubniederschlags-messung befand sich auf dem Dach des Messwagens. Eine Beeinflussung durch den nahen Bahnverkehr (Spritzwasser) kann nicht ausgeschlossen werden.
Bei der Analyse der Messwerte der Station Bern wurde festgestellt, dass der Stationswechsel im Juli 1997 zu Inhomogenitäten in den Zeitreihen einzelner Messgrössen geführt hat. Genaue Angaben zur Korrektur der verschiedenen Messgrössen befinden sich im Anhang A6 „Homogenisierung von Messreihen der Station Bern“.
Der Meteomast steht mit Ausnahme der Messzeit mit dem Messwagen (während Phase 2) auf einem der mehrstöckigen Gebäude westlich der Strassenschlucht. PM10, PM2.5, PM1 und Russ (BC) werden seit Beginn der Messungen in der Strassenschlucht (x, siehe Plan) gemessen.

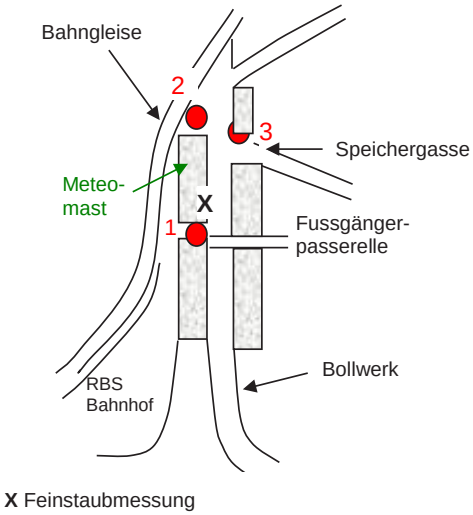
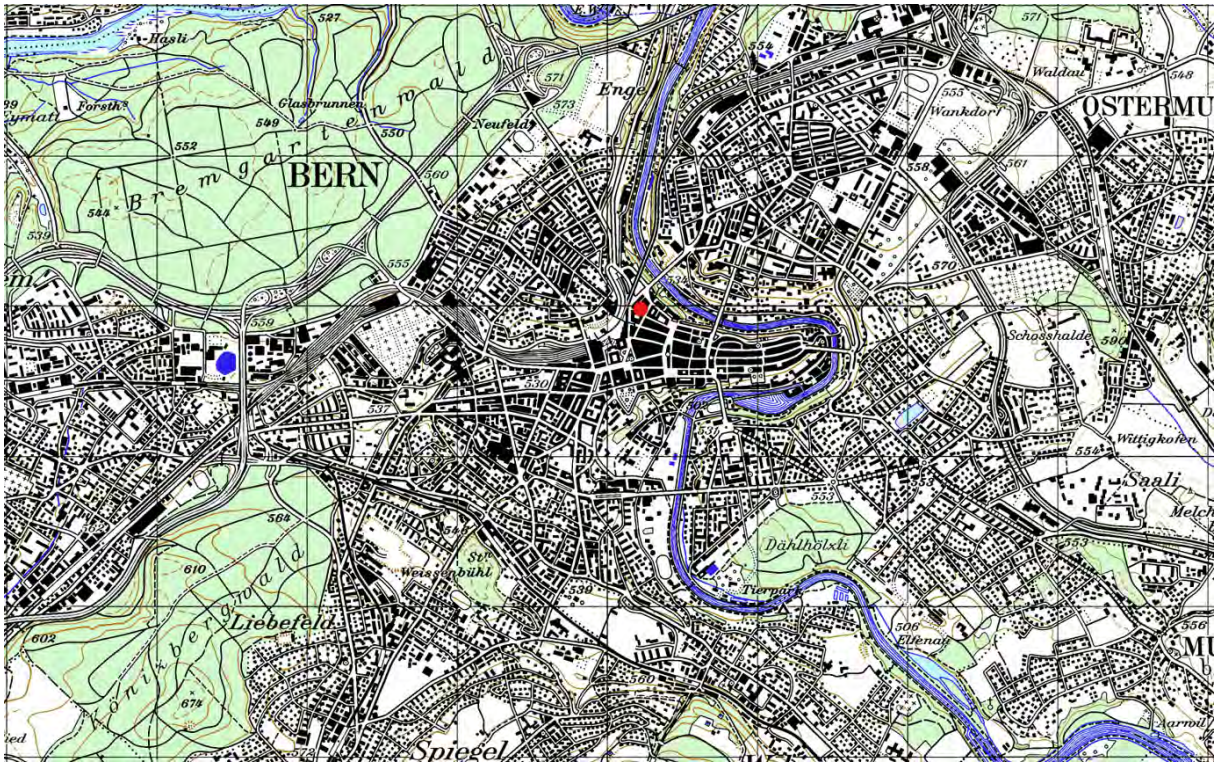


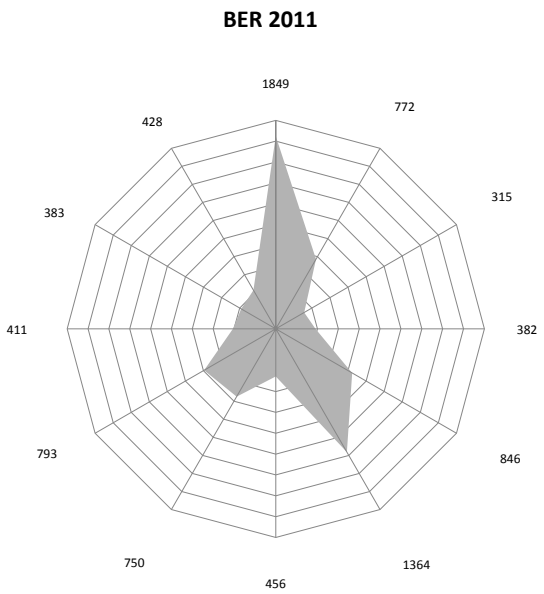
Abb. 2-4: 3 Standorte der Messstation Bern

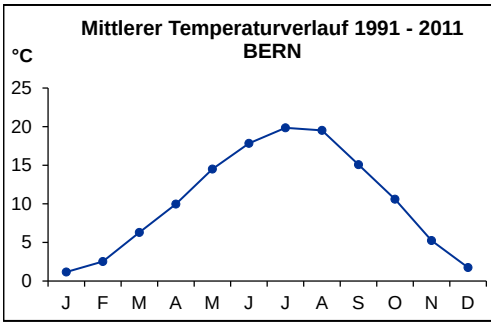
Abb. 2-5: Messstation Bern

BERN-BOLLWERK Landeskarte der Schweiz 1/50‘000; Blatt Bern 243



Reproduziert mit Bewilligung des Bundesamtes für Landestopographie vom 6.10.1999





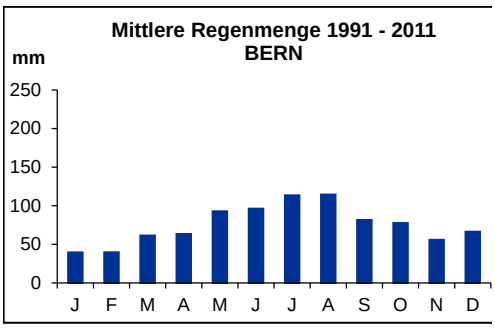


Abb. 2-6: Windrichtungsverteilung 2011, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

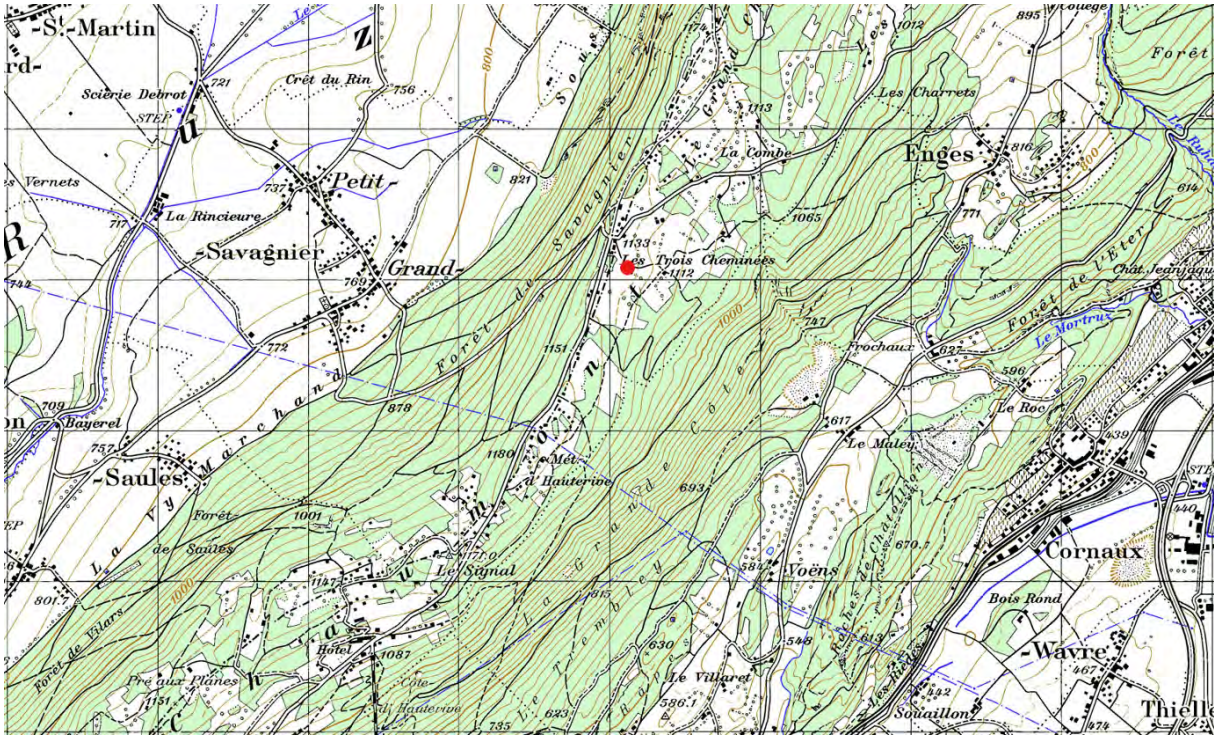
3 CHAUMONT (565090 / 211040) 1136 m

Die Station befindet sich nördlich von Neuenburg auf dem Hügelzug des Chaumont ca. 700 m über dem Neuenburgersee. Die Umgebung wird durch Wiesen und Weideland domi-niert. Bei klarer Sicht überblickt man das ganze Berner Mittelland. Die nächsten Industriebe-triebe liegen 5 - 10 km entfernt am Fusse des Chaumont in der Agglomeration von Neuen-burg (7 km, Cressier 4.5 km).

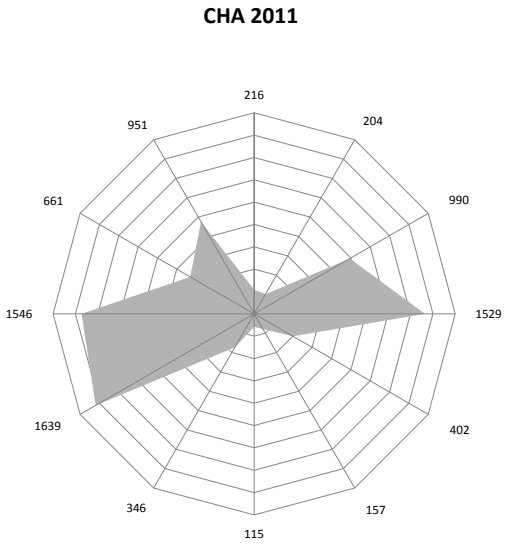
Abb. 2-7: Messstation Chaumont

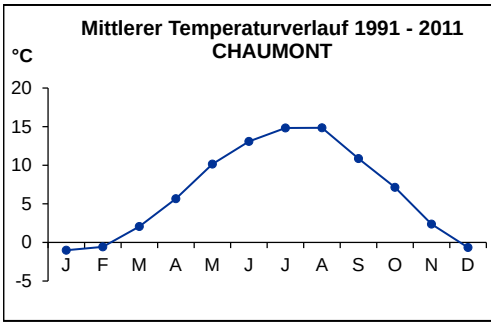
Abb. 2-8: Messstation Chaumont (mit Sicht Richtung SE in die Berner Alpen)

CHAUMONT Landeskarte der Schweiz 1/50'000; Blatt Vallone de St. Immier 232



Reproduziert mit Bewilligung des Bundesamtes für Landestopographie vom 6.10.1999





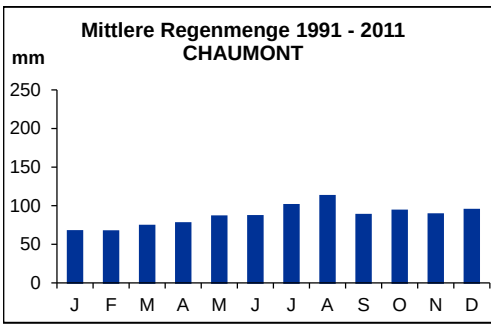


Abb. 2-9: Windrichtungsverteilung 2011, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

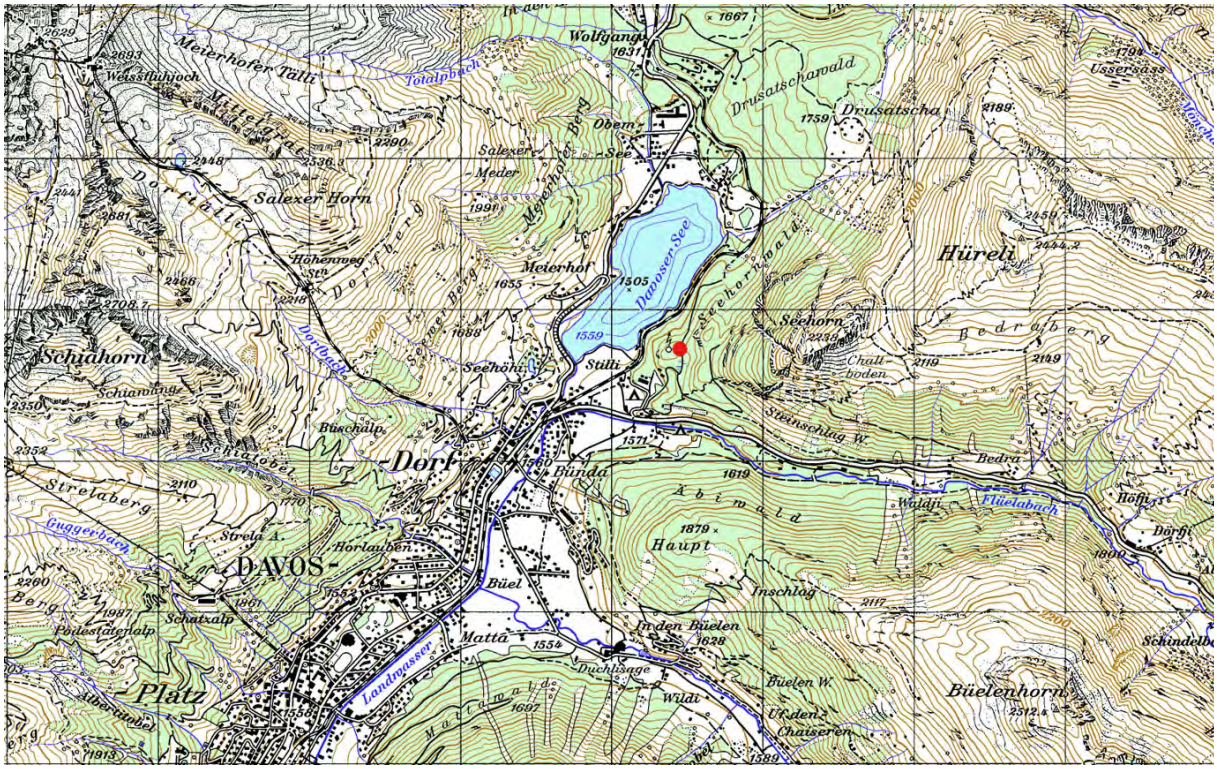
4 DAVOS-SEEHORNWALD (784450 / 187735) 1637 m

Südöstlich des Davosersees liegt die Station ungefähr 70 Meter über dem Seeniveau am Abhang des Seehornwaldes. Südlich der Station zweigt das Flüelatal vom Haupttal ab und steigt bis zum Flüelapass auf 2000 m an. Das Zentrum von Davos ist ca. 3 km in südwestlicher Richtung entfernt. Da diese Station in einem Wald liegt, steht neben der Station ein 35 m hoher Turm, auf dem sich die Ansaugsonde für die gasförmigen Luftschadstoffe befindet. Die meteorologischen Parameter werden ebenfalls auf diesem Turm gemessen.

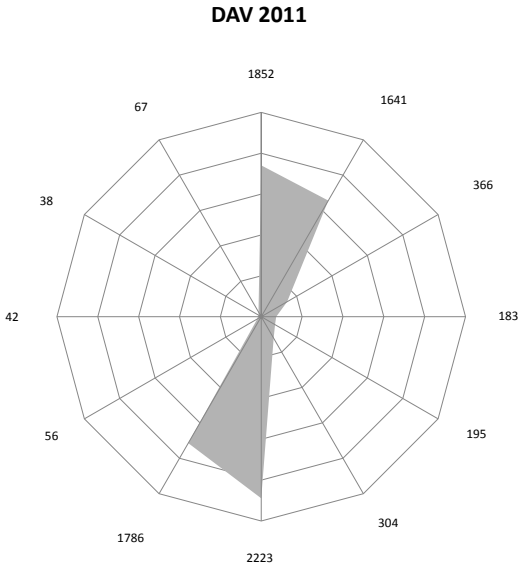
Abb. 2-10: Messstation Davos

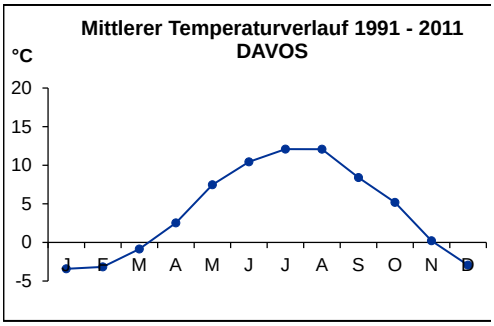
Abb. 2-11: 35 m hoher Turm neben der Messstation

DAVOS-SEEHORNWALD Landeskarte der Schweiz 1/50'000; Blatt Prättigau 248



Reproduziert mit Bewilligung des Bundesamtes für Landestopographie vom 6.10.1999





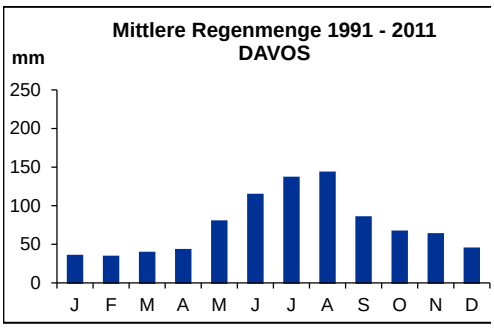


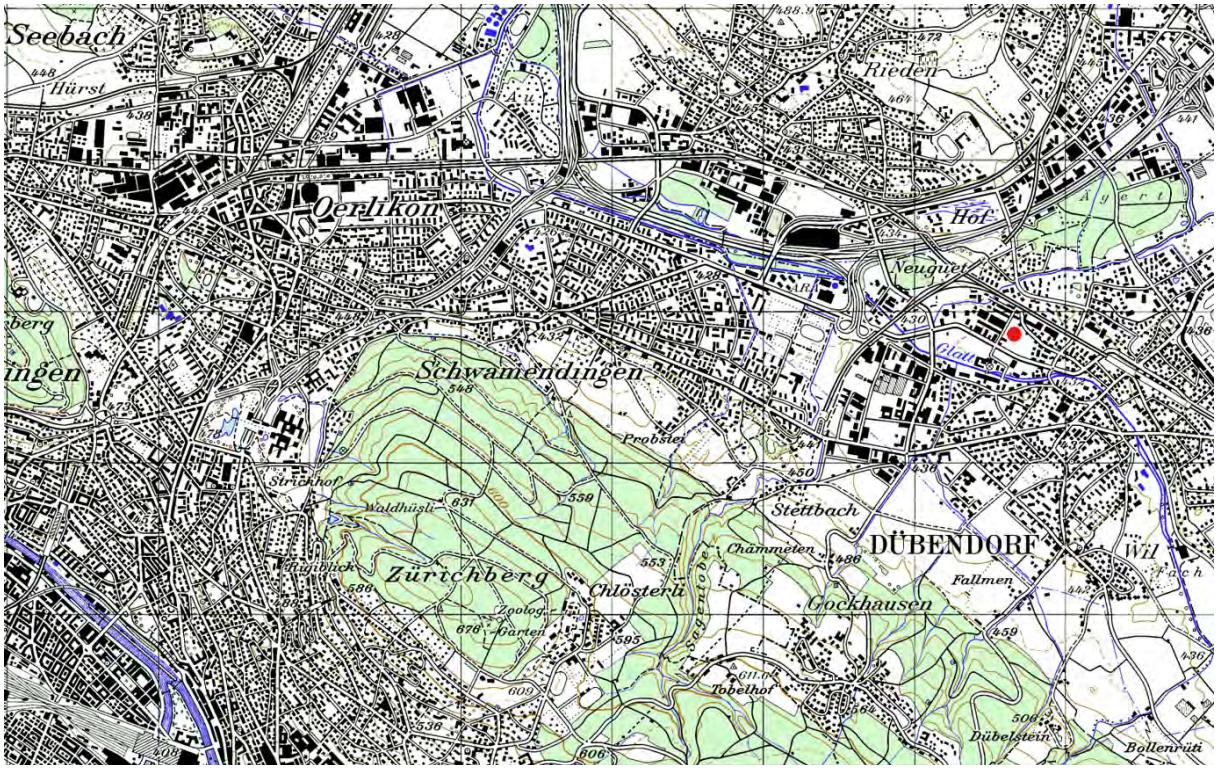
Abb. 2-12: Windrichtungsverteilung 2011, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

5 DÜBENDORF-EMPA (688675 / 250900) 432 m

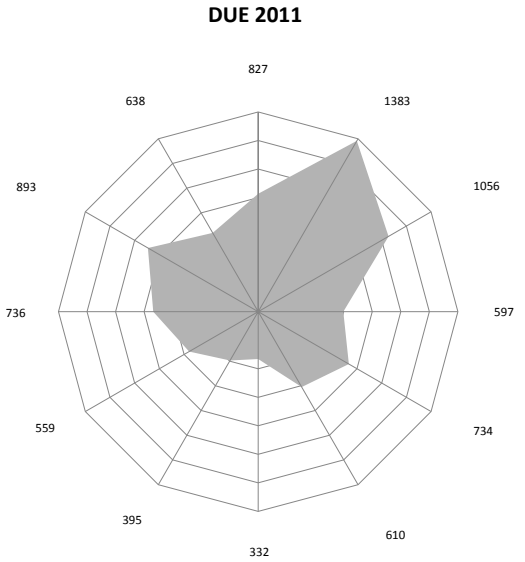
Die Station liegt auf dem Areal der Empa zwischen Dübendorf und Wallisellen im Glattal. Die Umgebung von Dübendorf ist stark besiedelt, hat viel Industrie und wird von einem Netz stark befahrener Strassen und Autobahnen durchzogen. Die Überlandstrasse führt in ca. 150 m Entfernung südlich an der Messstation vorbei. Die Autobahn A1 St. Gallen-Zürich verläuft ca. 750 m nördlich der Station. Zusätzlich zur Windmessung neben der Station (10 m Mast) befindet sich ein zweiter Windmesser auf dem Dach des höchsten Gebäudes der Empa (ca. 35 m über Grund und 10 m über dem Dach des Gebäudes).

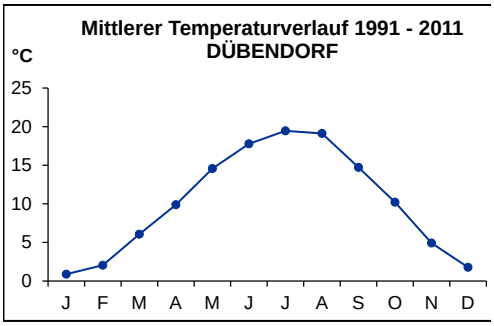
Abb. 2-13: Messstation Dübendorf

DÜBENDORF-EMPA Landeskarte der Schweiz 1/50'000; Blatt Zürich 225



Reproduziert mit Bewilligung des Bundesamtes für Landestopographie vom 6.10.1999





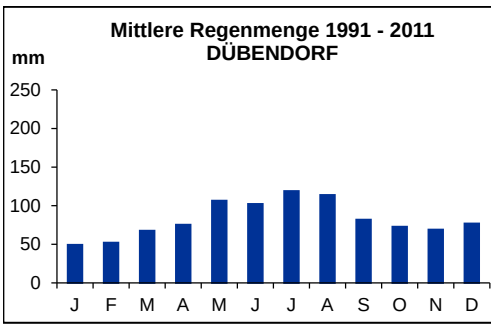


Abb. 2-14: Windrichtungsverteilung 2011, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

6 HÄRKINGEN-A1 (628875 / 240185) 431 m

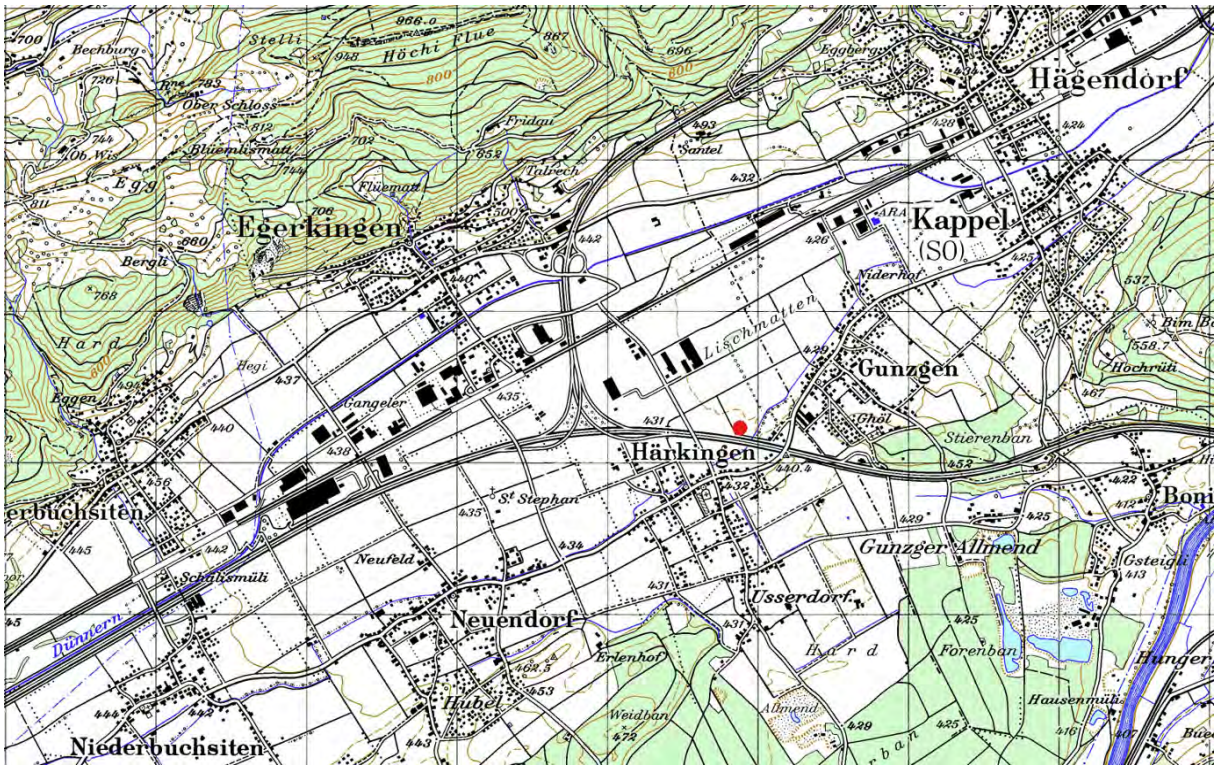
Die Station liegt unmittelbar nördlich der Autobahn Zürich - Bern (A1), ca. 1 km östlich des Härkingerkreuzes. Dieser Autobahnabschnitt ist sehr stark befahren (75'000 - 85'000 Fahr-zeuge pro Tag), da sowohl die West-Ost-Achse (A1) wie auch die Nord-Süd-Achse (A2) über dieses Autobahnstück an der Station vorbeiführt. Im Norden grenzen unmittelbar an die Sta-tion Getreidefelder und andere landwirtschaftliche Kulturen. In der Umgebung befinden sich mehrere Dörfer mit kleineren Industriebetrieben.

Abb. 2-15: Messstation Härkingen (mit Blick auf den Jura)

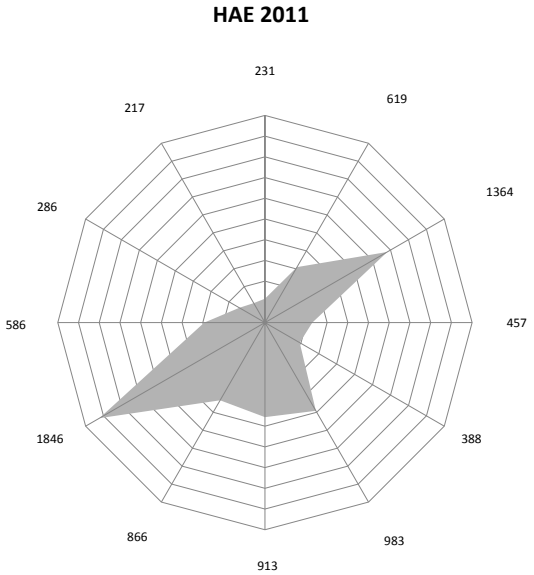
Abb. 2-16: Messstation Härkingen

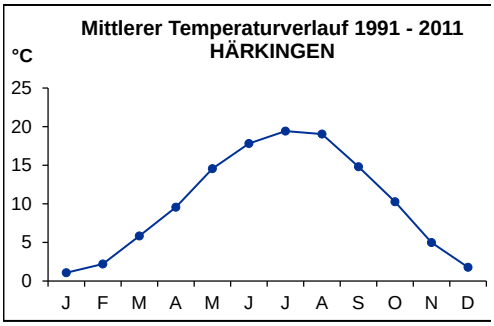
HÄRKINGEN-A1

Landeskarte der Schweiz 1/50'000; Blatt Olten 224



Reproduziert mit Bewilligung des Bundesamtes für Landestopographie vom 6.10.1999





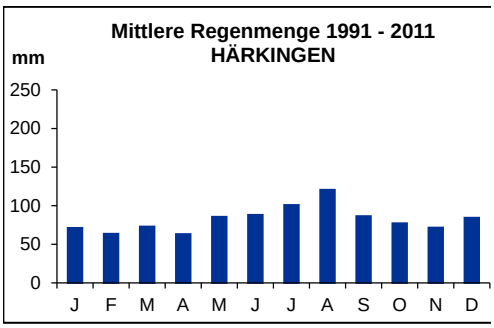


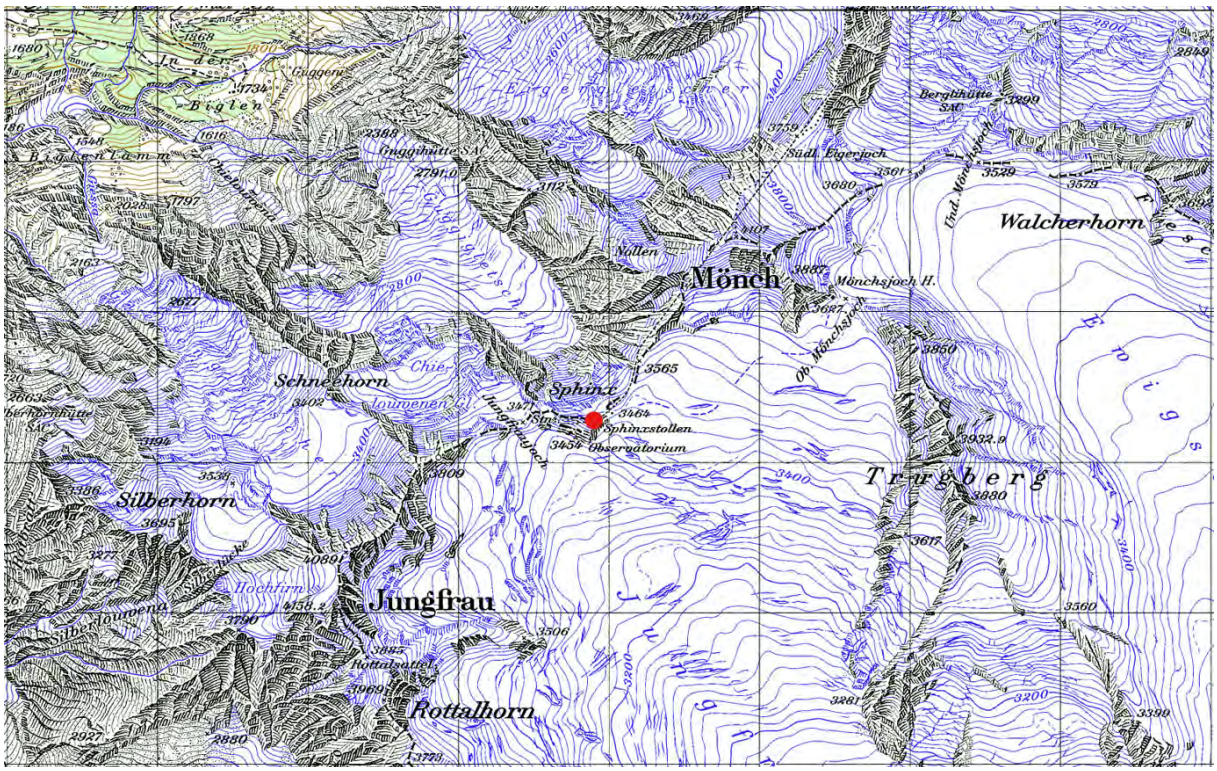
Abb. 2-17: Windrichtungsverteilung 2011, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

7 JUNGFRAUJOCH (641910 / 155280) 3578 m

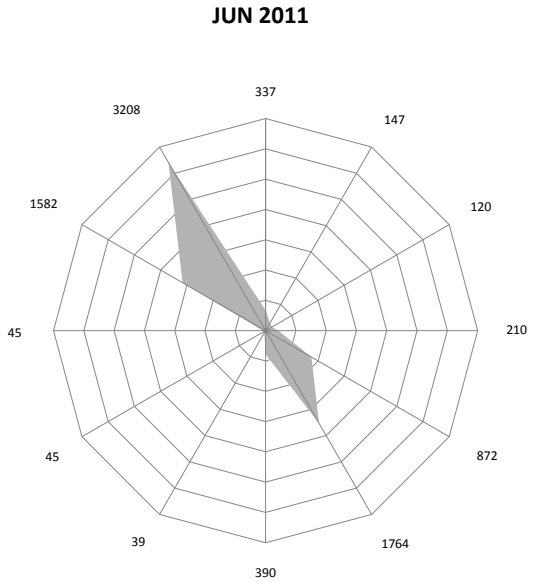
Die Station Jungfraujoch liegt in einem Sattel zwischen den zwei Alpengipfeln Jungfrau (4155 m ü.M.) im Südwesten und Mönch (4099 m ü.M.) im Nordosten. Die hochalpine Messstation ist im Labor der sogenannten Sphinx untergebracht, welche ca. 100 m höher als der Bahnhof der Jungfraujochbahn liegt und mit einem Lift erreicht werden kann. Mit dieser Messstation wird die Hintergrundbelastung, welche einerseits für die ganze Schweiz andererseits aber auch für grössere Gebiete Europas repräsentativ ist, erfasst. Unterschiedliche Anströmsituationen (Episoden) bieten die Möglichkeit zu umfassenden atmosphärenchemi-schen Studien. Lokale Emissionen werden so gering wie möglich gehalten, da alle Gebäude auf dem Jungfraujoch elektrisch beheizt werden. Von Mitte 1991 bis Mitte 1996 wurden die Messungen durch Bauarbeiten der Jungfraujochbahn zeitweise beeinträchtigt. Eine SMN-Station befindet sich ebenfalls in der Sphinx.

Abb. 2-18: Messstation Jungfraujoch

JUNGFRAUJOCH Landeskarte der Schweiz 1/50'000; Blatt Jungfrau 264



Reproduziert mit Bewilligung des Bundesamtes für Landestopographie vom 6.10.1999



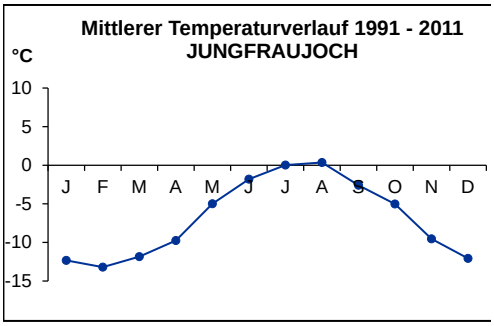


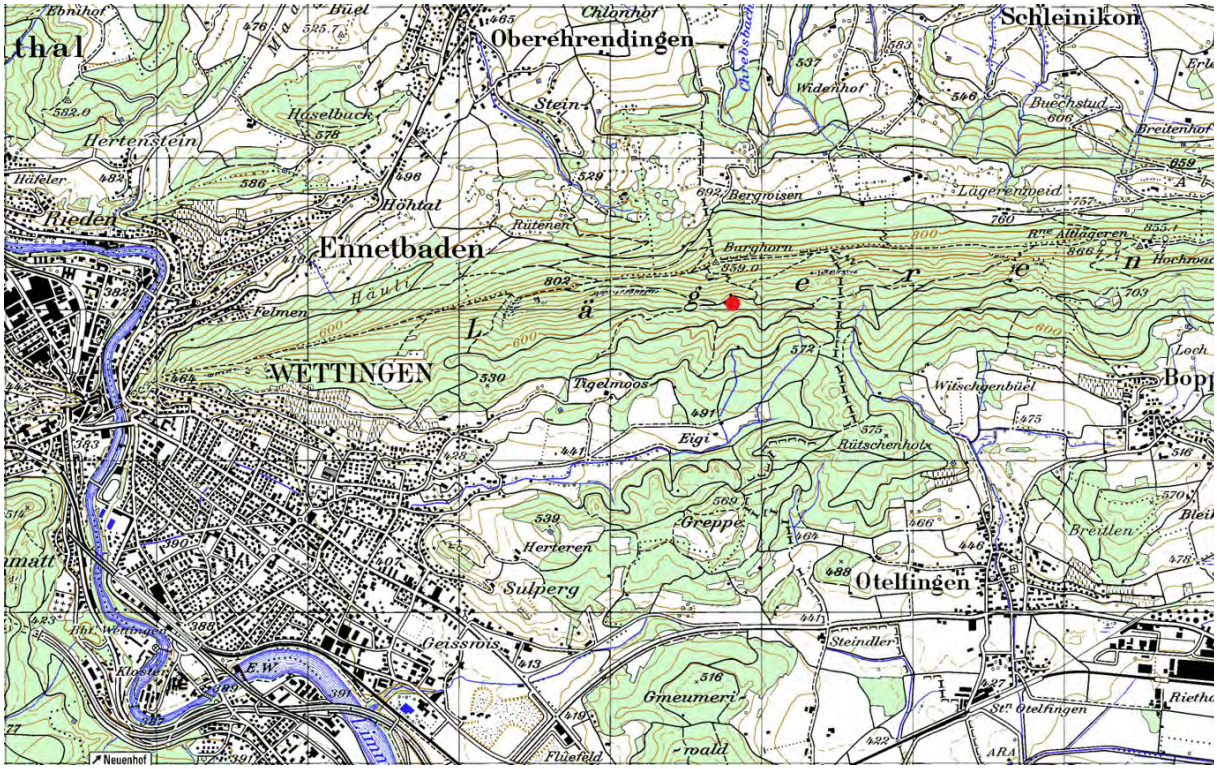
Abb. 2-19: Windrichtungsverteilung 2011 und Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011

8 LÄGEREN (669780 / 259020) 689 m

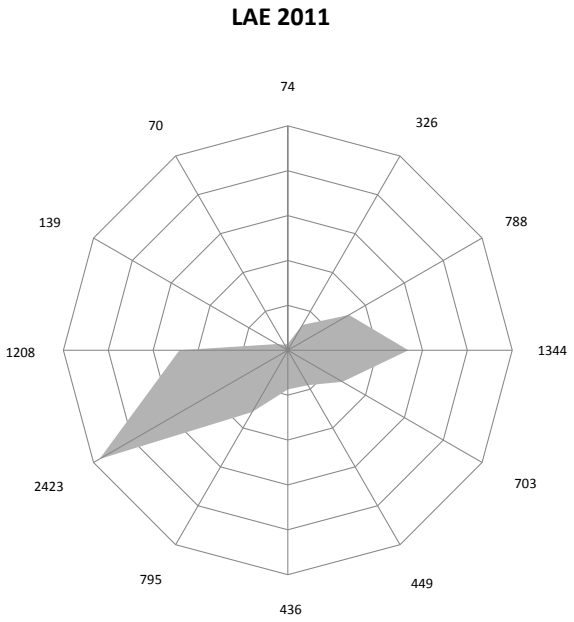
Die Station liegt mitten im Wald am südlichen Abhang der Lägeren. Rund 2 km südöstlich der Station beginnt die stark besiedelte und industriereiche Agglomeration Baden. Rund 3 bis 4 km südlich der Station verläuft mit der A1 (Zürich - Bern) die grösste Ost - West Hauptverkehrsachse der Schweiz. Die Ansaugsonde für die gasförmigen Luftschadstoffe befindet sich auf einem 45 m hohen Turm neben der Messstation. Auf diesem Turm werden auch die meteorologischen Parameter erfasst.

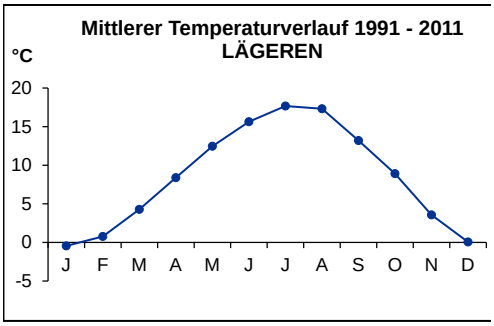
Abb. 2-20: Messstation Lägeren

LÄGEREN Landeskarte der Schweiz 1/50'000; Blatt Baden 215



Reproduziert mit Bewilligung des Bundesamtes für Landestopographie vom 6.10.1999





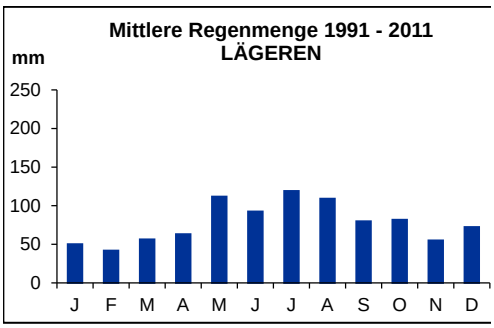


Abb. 2-21: Windrichtungsverteilung 2011, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

9 LAUSANNE-CÉSAR-ROUX (538695 / 152615) 530 m

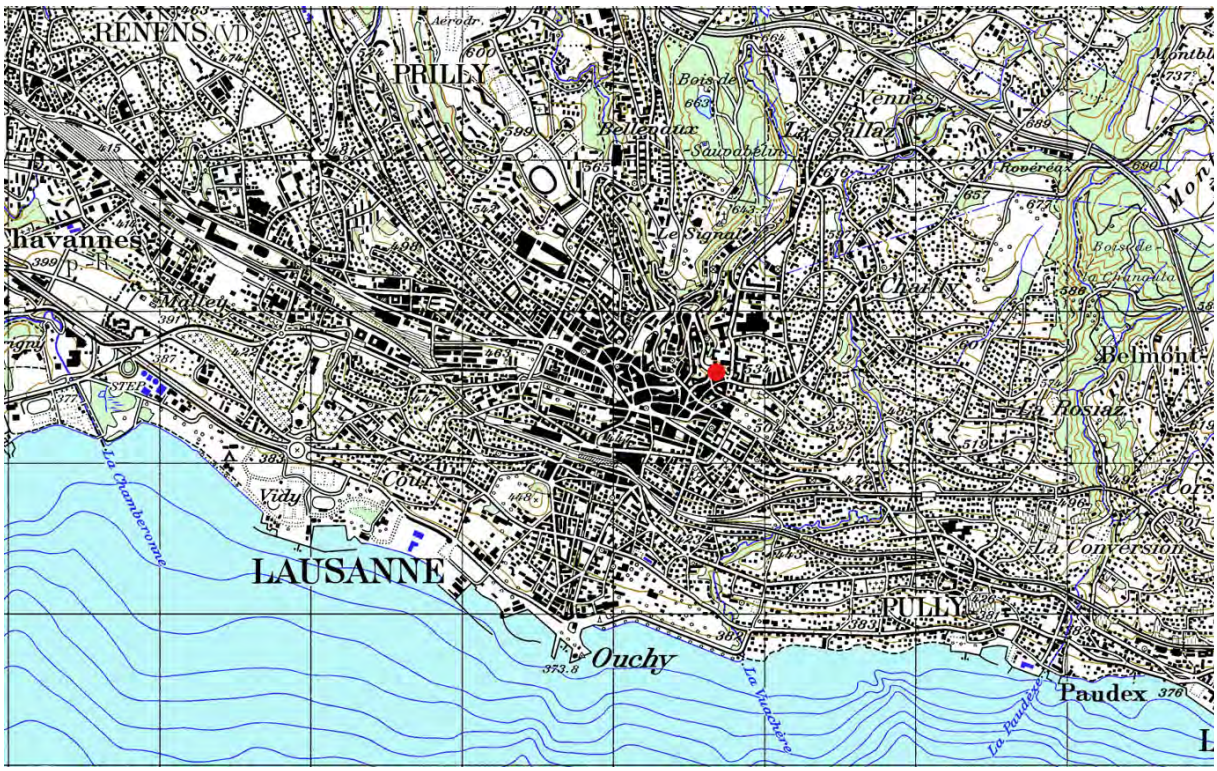
Die Station befindet sich im Zentrum von Lausanne im Keller der Bibliothek "Pour tous", welche unmittelbar neben einer innerstädtischen, leicht ansteigenden Transitstrasse (ca. 30'000 Fahrzeuge pro Tag) liegt. Auf der anderen Strassenseite befindet sich über einer Stützmauer von 10 m eine Schulhausanlage mit grossem Vorplatz, wo die meteorologischen Parameter erfasst werden. Diese relativ offene Situation begünstigt die Durchmischung der Luft. In der unmittelbaren Umgebung befinden sich fast ausschliesslich Wohnhäuser und Dienstleistungsbetriebe.

Abb. 2-22: Messstation Lausanne im Gebäude auf der rechten Strassenseite

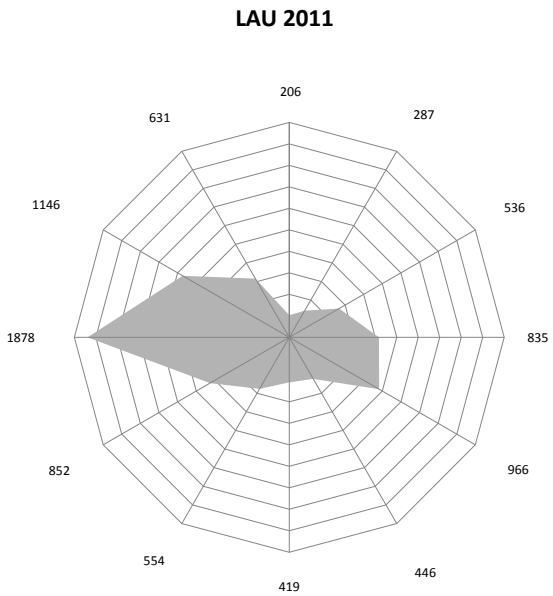
Abb. 2-23: Messstation Lausanne

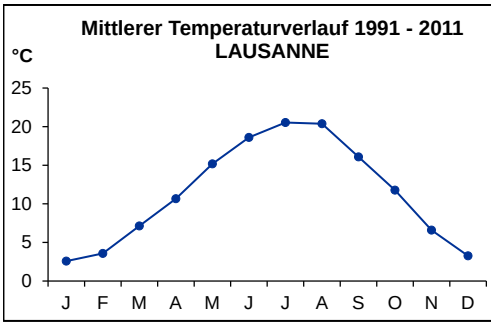
LAUSANNE-CÉSAR-ROUX

Landeskarte der Schweiz 1/50'000; Blatt Lausanne 261



Reproduziert mit Bewilligung des Bundesamtes für Landestopographie vom 6.10.1999





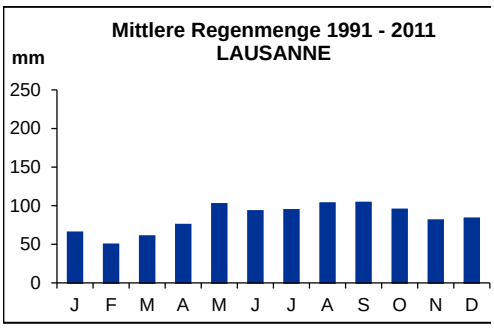


Abb. 2-24: Windrichtungsverteilung 2011, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

10 LUGANO-UNIVERSITA (717615 / 96645) 280 m

Die Messstation (4) liegt, seit dem 12.9.2001, im Zentrum von Lugano auf dem Gelände der Universita della Svizzera italiana, ca. 50m vom lebhaften Corso Elvezia entfernt. Nördlich und südlich durch die Gebäude von der Strasse abgeschirmt, stellt sie eine typische städtische Station dar. Im umliegenden Quartier befinden sich vorwiegend Wohn- und Geschäftshäuser, jedoch kaum Industriebetriebe. Das ganze Gebiet weist starken Durchgangsverkehr auf. Die Messeinrichtungen sind in einem Raum in der Tiefgarage untergebracht. Auf dem Gelände sind lediglich die etwa 2.5m hohen Ansaugsonden sichtbar. Die SMN-Station von Lugano befindet sich rund 1.5km südlich der NABEL-Station bei der Biblioteca Cantonale.

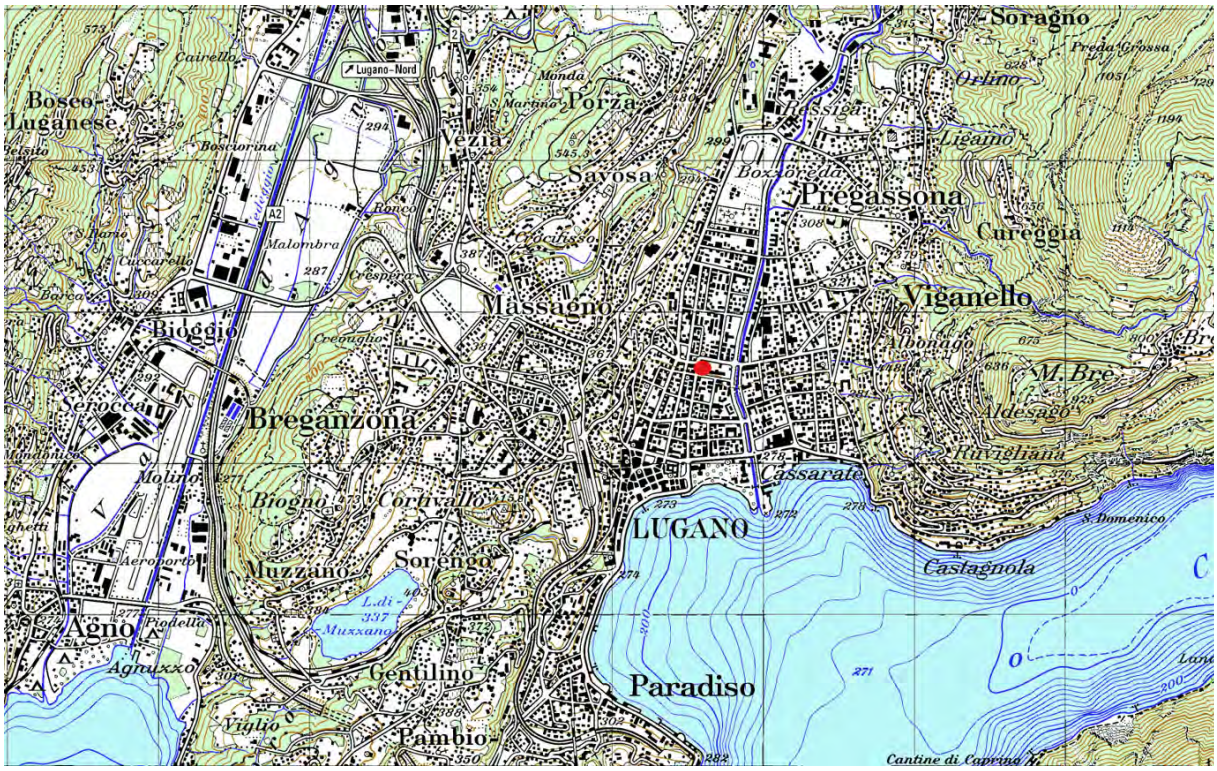
(1) Vom 5.8.1980 bis zum 24.4.1991 war die Messstation im Dachstock eines kleinen, inzwischen abgebrochenen Nebengebäudes auf dem Areal des damaligen Schulhauses installiert. Dadurch befanden sich die Ansaughöhen der beiden Sonden auf rund 7 m über Boden. Wie aus der Planskizze ersichtlich ist, war die Art der Exposition gegenüber der lokalen Um-gebung abgesehen von der Ansaughöhe und den neuen Gebäuden nicht wesentlich ver-schieden vom heutigen Standort. Die meteorologischen Messungen wurden von der rund 1.5 km südlich gelegenen damaligen ANETZ-Station (Automatisches Messnetz der SMA, Schweizerische Meteorologische Anstalt) übernommen.

(2) Vom 25.4.1991 bis zum 2.11.1992: Wegen des Abbruchs des kleinen Gebäudes, in welchem sich die NABEL-Station befand, musste diese vorübergehend in einem provisorischen Container betrieben werden. Die Ansaughöhe befand sich auf rund 4 m über Boden. Verglichen mit dem Standort 1 war die Distanz zum stark befahrenen Corso Elvezia kleiner.

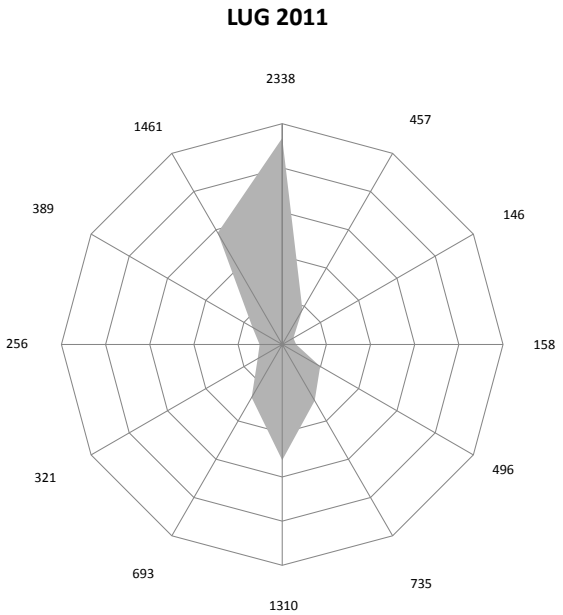
(3) Vom 4.11.1992 bis zum 11.9.2001 lag die Messstation, rund 150 m vom heutigen Standort entfernt, im Park des alten Ospedale Civico. Zwei Häuserzeilen vom lebhaften Corso Elvezia getrennt und durch eine Nadelbaumreihe von der Transitstrasse abgeschirmt, war diese Station eine typische städtische Hintergrundstation. In den Gebäuden des Ospedale Civico sind seit 1996 die beiden Fakultäten Ökonomie und Kommunikationswissenschaften der Universität della Svizzera Italiana untergebracht.

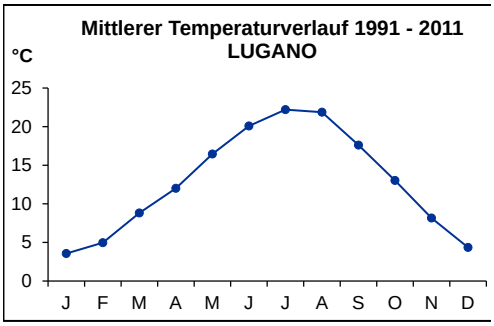
Abb. 2-25: 4 Standorte der Messstation Lugano Abb. 2-26: Messstation Lugano

LUGANO-UNIVERSITA Landeskarte der Schweiz 1/50'000; Blatt Malcantone 286



Reproduziert mit Bewilligung des Bundesamtes für Landestopographie vom 6.10.1999





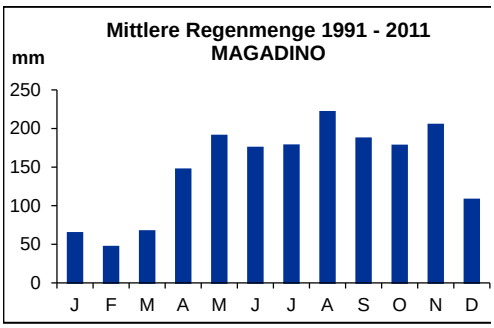


Abb. 2-27: Windrichtungsverteilung 2011, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

11 MAGADINO-CADENAZZO (715500 / 113200) 203 m

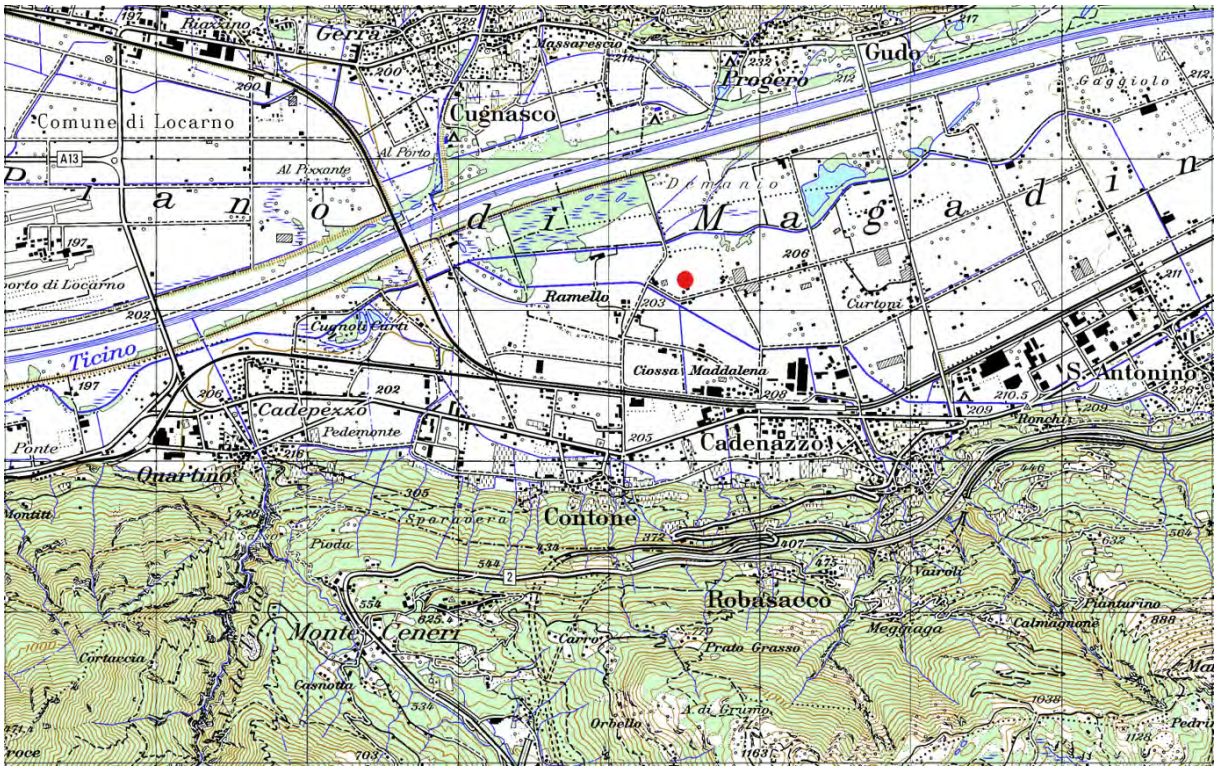
In der Magadinoebene, zwischen der Ortschaft Cadenazzo und dem Fluss Ticino steht die Messstation auf dem Gelände einer landwirtschaftlichen Versuchsanstalt. Sie liegt umgeben von Feldern der Versuchsanstalt, wodurch die Umgebung der Station ländlich wirkt. In der Magadinoebene befinden sich jedoch verschiedene kleinere Industriebetriebe. Die Autobahn Bellinzona-Lugano verläuft steigend ca. 2 km südöstlich der Station Richtung Monte Ceneri. Auf dem gleichen Gelände befindet sich auch eine SMN-Station der MeteoSchweiz.

Abb. 2-28: Messstation Magadino

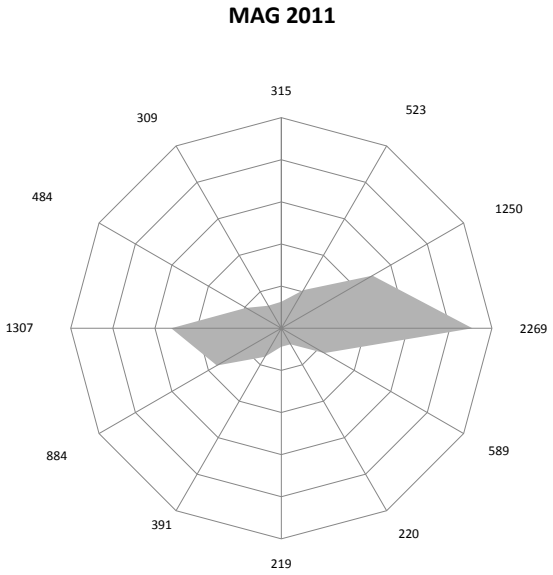
Abb. 2-29: Messstation Magadino (inmitten der Versuchsanstalt)

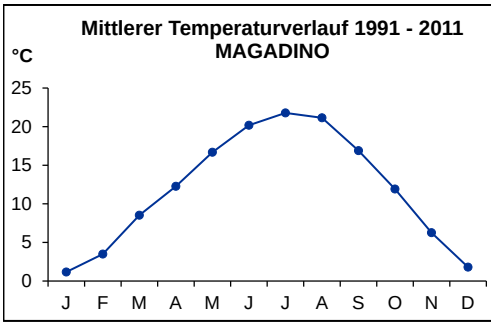
MAGADINO-CADENAZZO

Landeskarte der Schweiz 1/50'000; Blatt Val Verzasca 276



Reproduziert mit Bewilligung des Bundesamtes für Landestopographie vom 6.10.1999





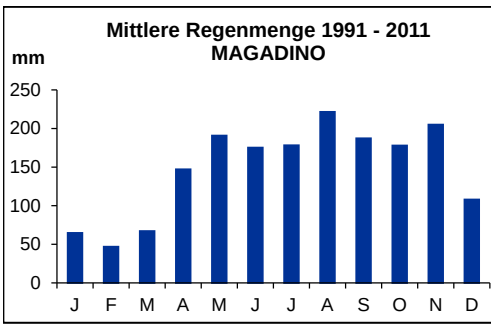


Abb. 2-30: Windrichtungsverteilung 2011, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

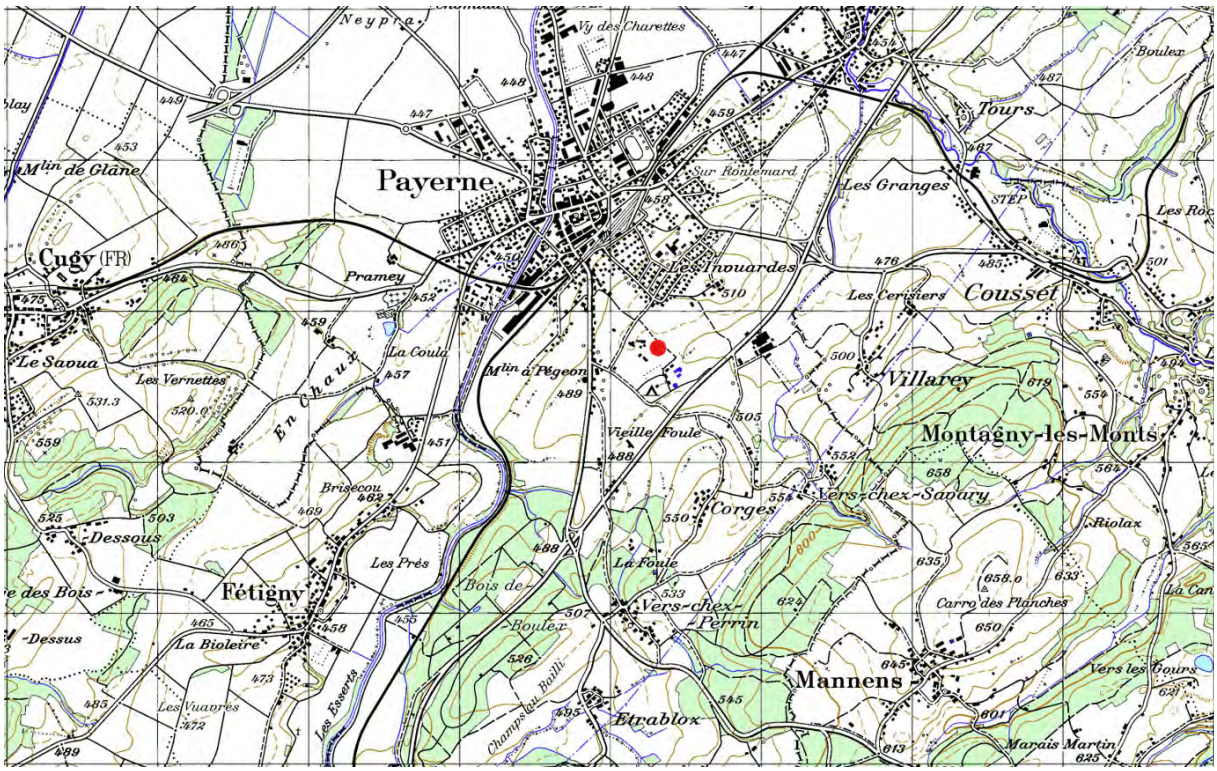
12 PAYERNE (562285 / 184775) 489 m

Etwa 1 km südöstlich des Städtchens Payerne liegt die Station auf dem Gelände der Météo-Suisse Payerne. Die nähere und weitere Umgebung von Payerne ist ausgesprochen ländlich. Die Hauptstrasse der Umfahrung von Payerne verläuft einige hundert Meter süd-östlich an der Station vorbei. Eine SMN-Station wird auf dem gleichen Areal betrieben.

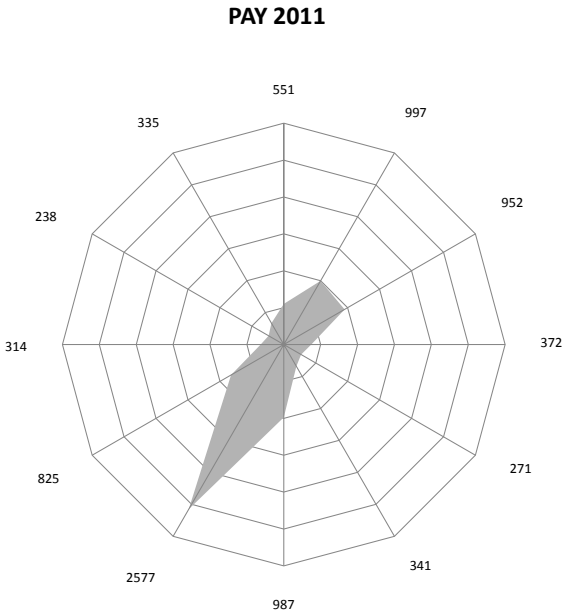
Abb. 2-31: Messstation Payerne

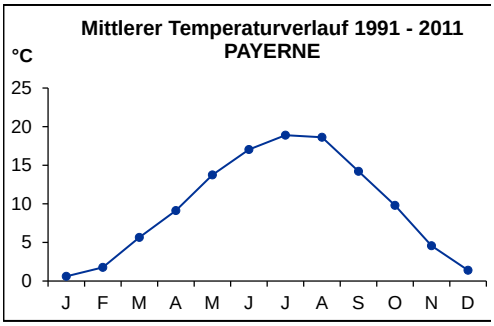
Abb. 2-32: Messstation Payerne, auf dem Gelände von MétéoSuisse Payerne

PAYERNE Landeskarte der Schweiz 1/50'000; Blatt Avenches 242



Reproduziert mit Bewilligung des Bundesamtes für Landestopographie vom 6.10.1999





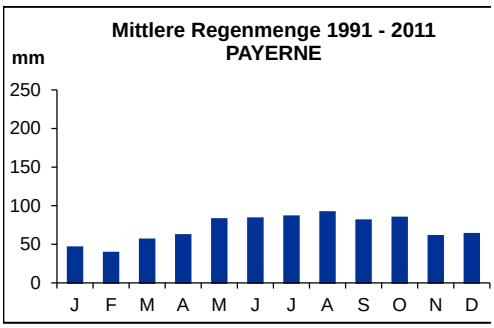


Abb. 2-33: Windrichtungsverteilung 2011, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

13 RIGI-SEEBODENALP (677835 / 213440) 1031 m

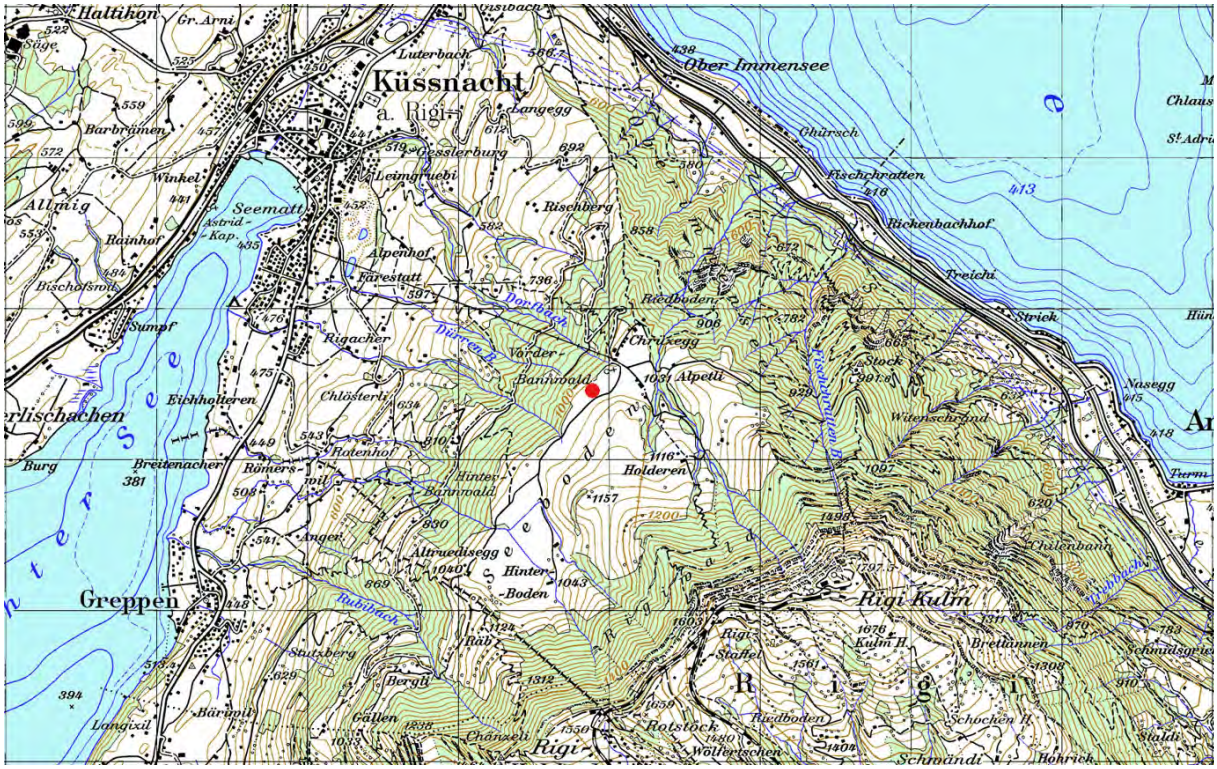
Die Station befindet sich ca. 300 m südwestlich der Bergstation der Seebodenalpbahn auf der Krete der Mülimannsegg. Die Umgebung ist voralpin; Weideland und Waldpartien wechseln sich ab. Die Station liegt 600 m über dem Vierwaldstättersee und ist ca. 12 km von Luzern und Zug entfernt. Das stetig wachsende Messprogramm an der Station (die Station ist Teil des European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP)) hat zu Platzproblemen in den letzten Jahren geführt, daher wurde zwischen August und September 2006 die bestehende Messstation in ihrer Längsachse vergrössert (Abb. 2-34).

Abb. 2-34: Messstation Rigi (Blick auf den Zugersee)

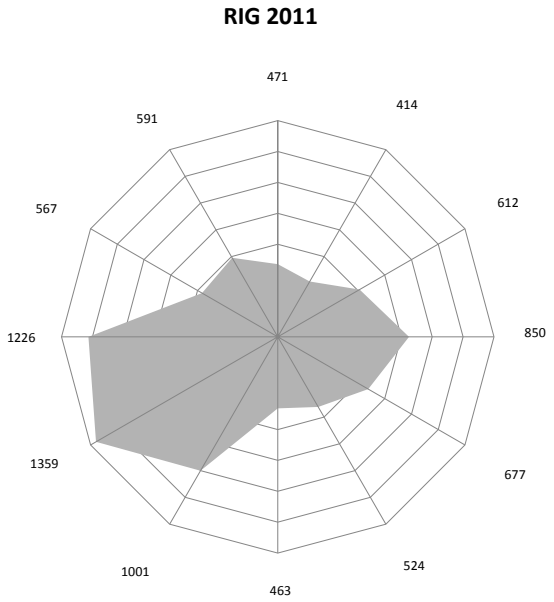
Abb. 2-35: Messstation Rigi

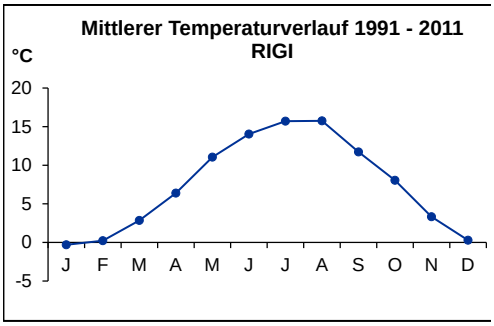
RIGI-SEEBODENALP

Landeskarte der Schweiz 1/50'000; Blatt Rotkreuz 235



Reproduziert mit Bewilligung des Bundesamtes für Landestopographie vom 6.10.1999





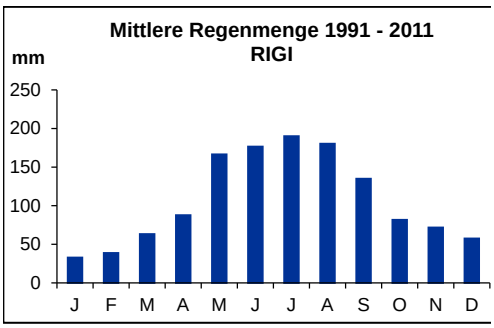


Abb. 2-36: Windrichtungsverteilung 2011, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

14 SION-AÉROPORT-A9 (592540 / 118755) 483 m

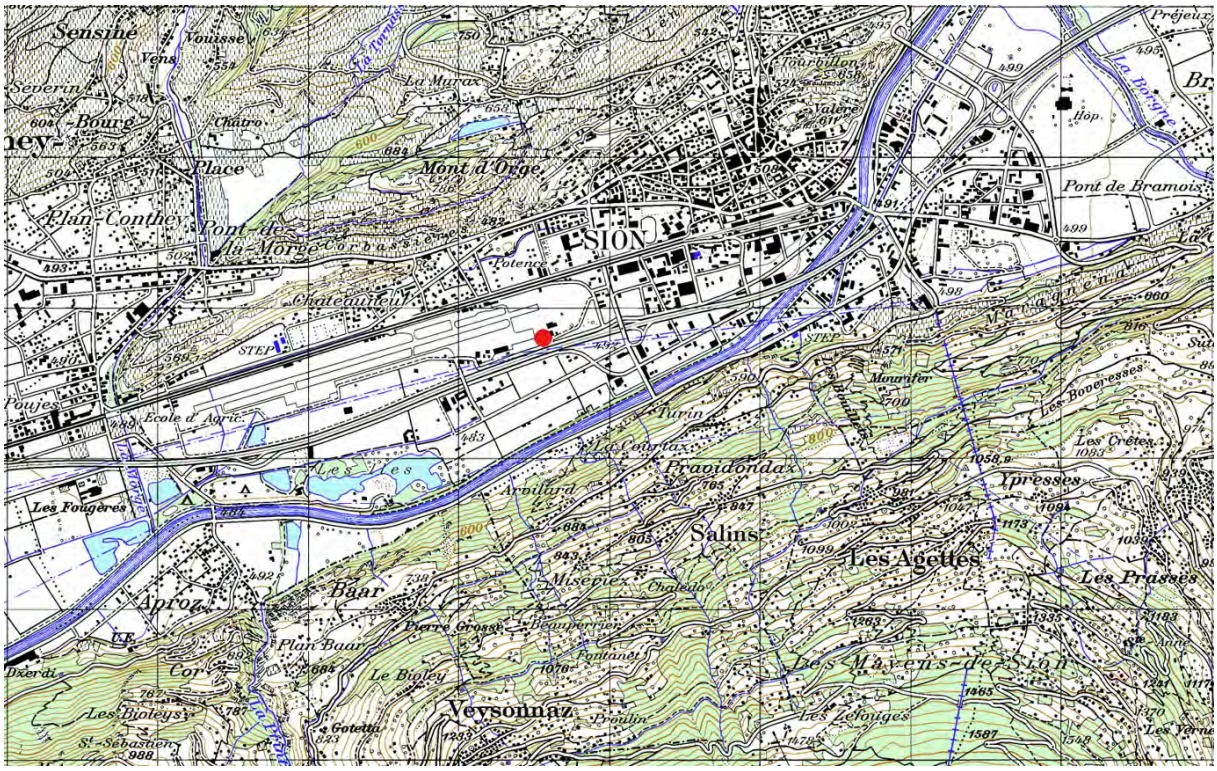
Die Station befindet sich auf dem Gelände des Militärflugplatzes von Sion, rund 2 km südwestlich des Stadtzentrums. Die flache Umgebung wird geprägt durch niedrige Bauten und Pisten des Flugplatzes sowie durch ausgedehnte Obstkulturen. Seit Dezember 1988 führt das neue Autobahnstück (A9) zwischen Riddes und Sion nur ca. 50 m südlich an der Messstation vorbei. Seither ist dieser Standort einer Belastung durch die Autobahn ausgesetzt (ca. 35'000 Fahrzeuge pro Tag) und hat dadurch den ländlichen Charakter verloren. Eine SMN-Station der MeteoSchweiz wird auf dem gleichen Gelände betrieben.

Abb. 2-37: Autobahn neben der Station Sion

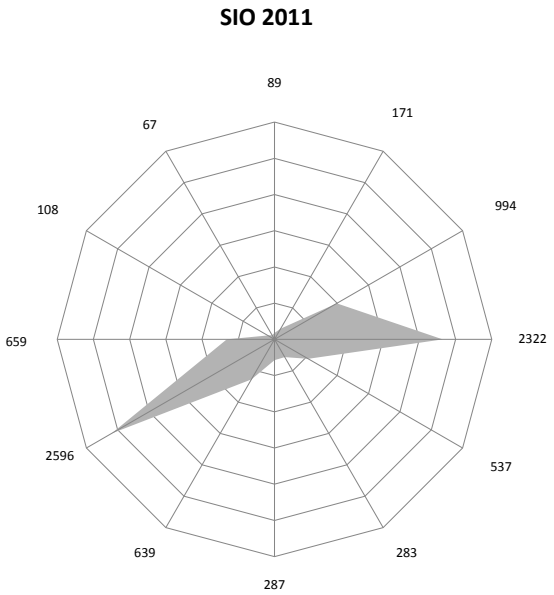
Abb. 2-38: Messstation Sion

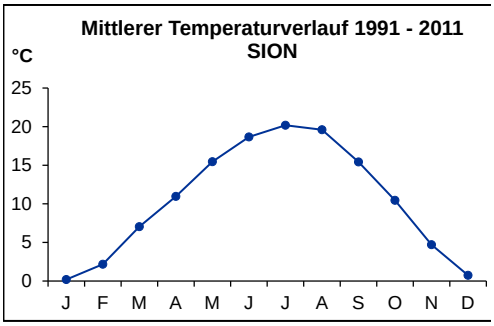
SION-AÉROPORT-A9

Landeskarte der Schweiz 1/50'000; Blatt Montana 273



Reproduziert mit Bewilligung des Bundesamtes für Landestopographie vom 6.10.1999





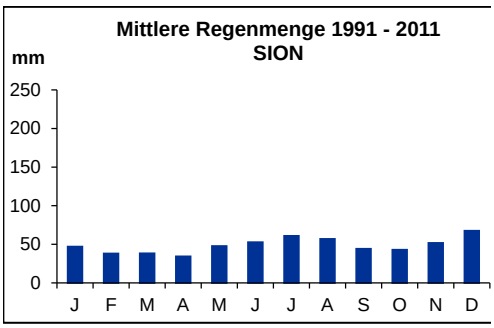


Abb. 2-39: Windrichtungsverteilung 2011, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

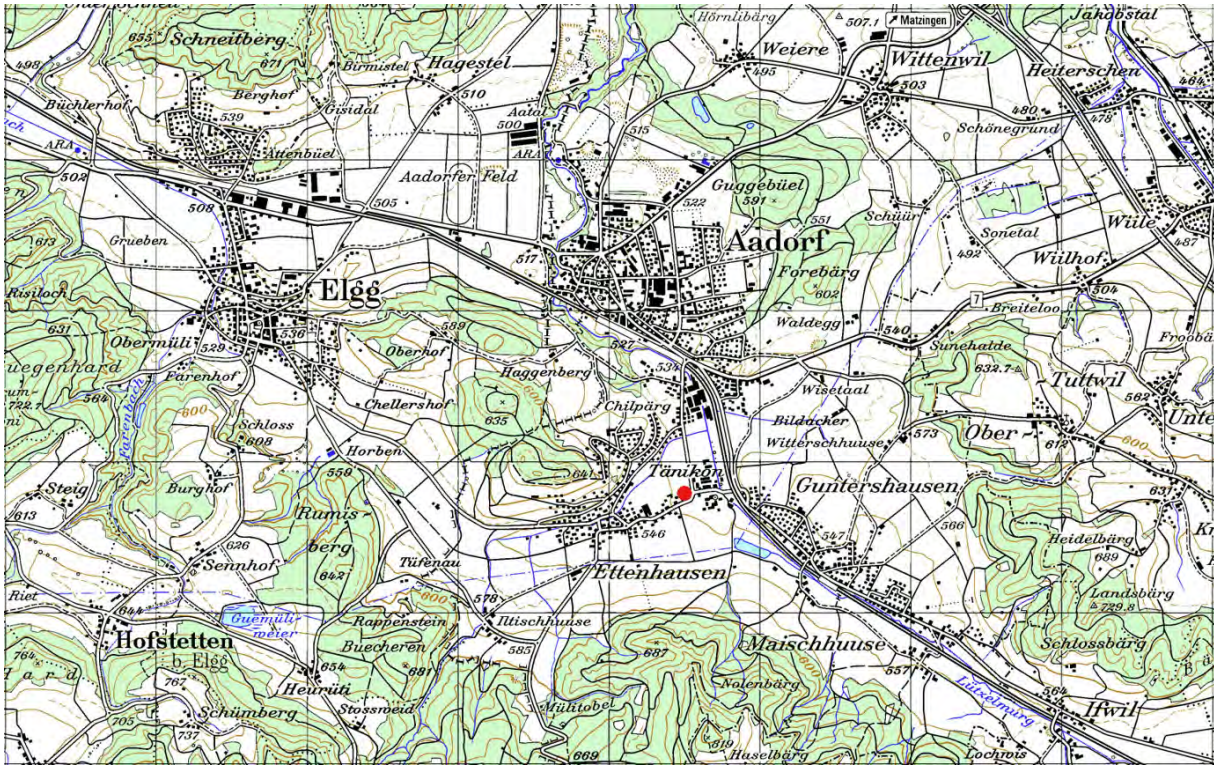
15 TÄNIKON (710500 / 259810) 538 m

Die Station liegt auf dem Gelände der Forschungsanstalt Agroscope Reckenholz-Tänikon (ART) auf dem Boden der Gemeinde Ettenhausen. Die unmittelbare Umgebung ist, abgesehen von den Gebäuden der Forschungsanstalt nur wenig überbaut und wird von Landwirtschaft (Felder und Wiesen) und Wäldern dominiert. Das etwa 1 km nördlich gelegene Aadorf weist einige kleinere Industriebetriebe auf. Eine SMN-Station der MeteoSchweiz befindet sich auf dem gleichen Gelände. Die Autobahn A1 (St. Gallen-Zürich) führt ca. 4 km nordöstlich der Station vorbei.

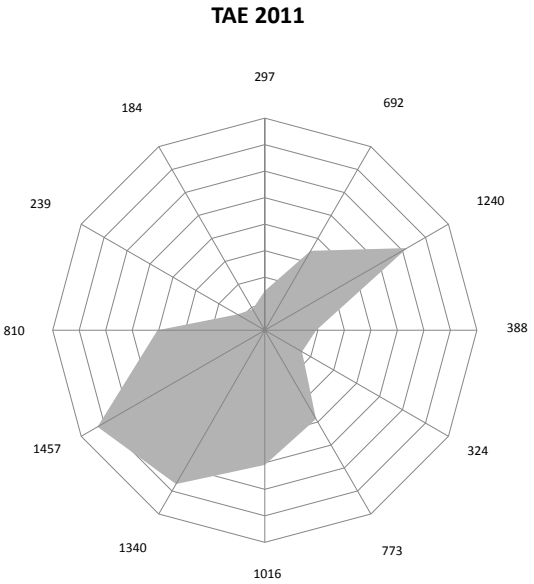
Abb. 2-40: Messstation Tänikon (ART im Hintergrund)

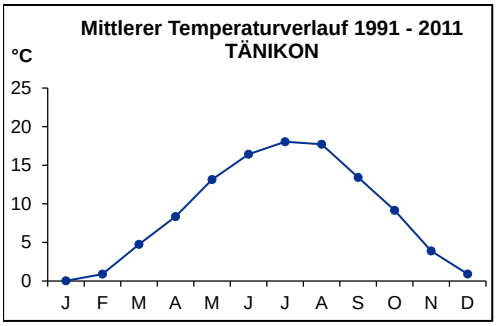
Abb. 2-41: Messstation Tänikon

TÄNIKON Landeskarte der Schweiz 1/50'000; Blatt Frauenfeld 216



Reproduziert mit Bewilligung des Bundesamtes für Landestopographie vom 6.10.1999





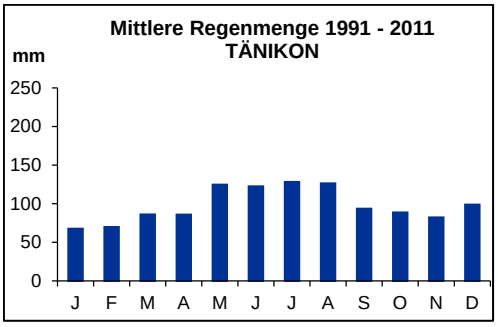


Abb. 2-42: Windrichtungsverteilung 2011, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

16 ZÜRICH-KASERNE (682450 / 247990) 409 m

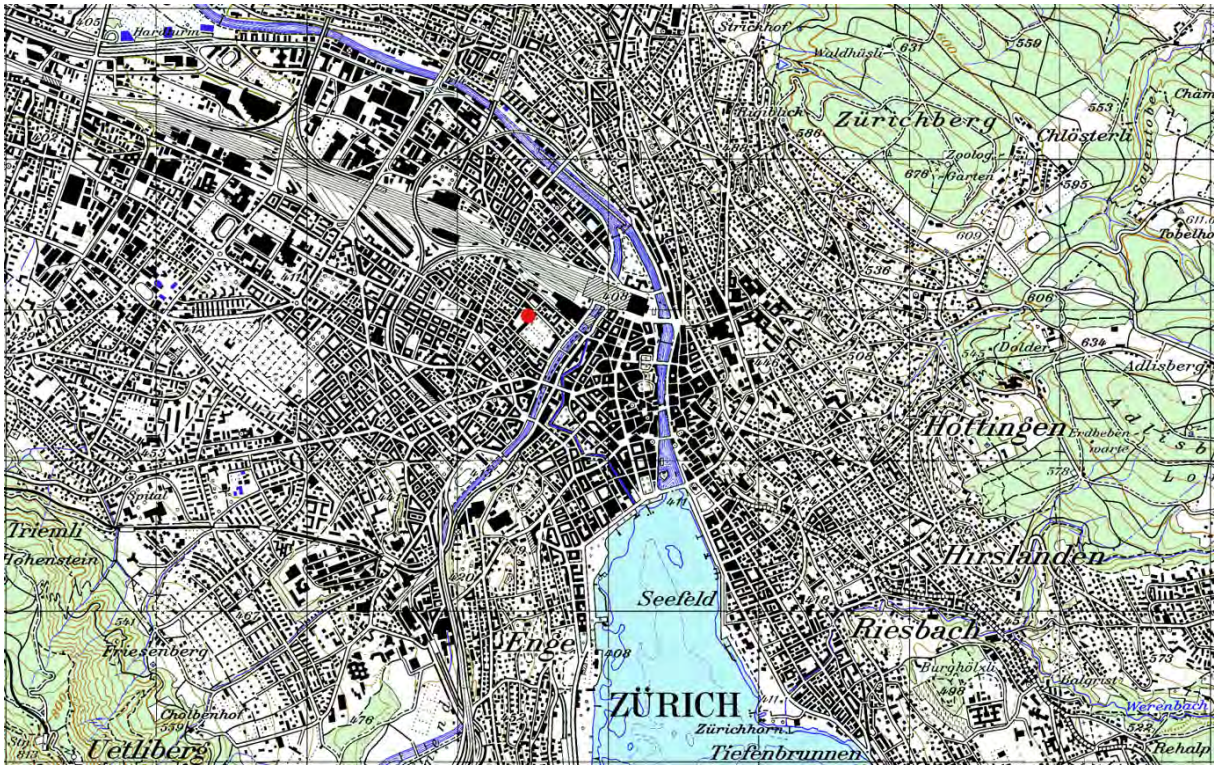
Mitten in der Stadt Zürich (ca. 500 m westlich des Hauptbahnhofs) steht die Station in einem parkähnlichen Hof, welcher zum Gebäudekomplex der alten Kaserne gehört. In unmittelbarer Nachbarschaft liegen die Gebäude und Werkstätten der ehemaligen Zeughaus- und Kasernenverwaltung. Im angrenzenden Quartier befinden sich hauptsächlich Wohnhäuser sowie Kleinunternehmen und Geschäfte. Im April 1997 wurde die Station vom Kasernenhof an den heutigen Standort im Zeughaushof unter den Boden verlegt. In Abb. 2-44 sieht man nur die Luftansaugsonden der Messstation. An der Station führt keine Hauptverkehrsstrasse vorbei, der Verkehr im umliegenden Quartier ist jedoch Tag und Nacht recht lebhaft. Die Meteogrössen Wind und Globalstrahlung werden auf einem benachbarten dreistöckigen Gebäude gemessen.

Abb. 2-43: Messstation Zürich, Zeughaushof

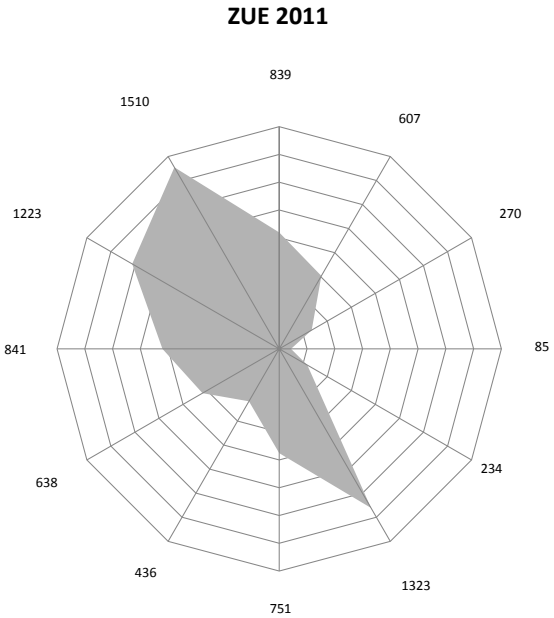
Abb. 2-44: Messstation Zürich (Messstation unterirdisch)

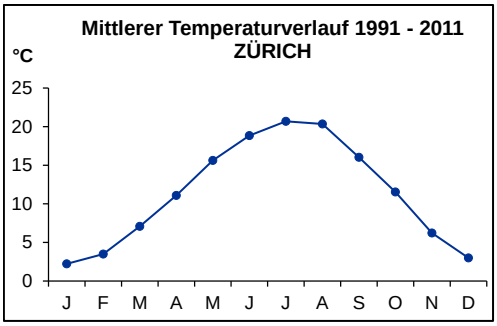
ZÜRICH-KASERNE

Landeskarte der Schweiz 1/50'000; Blatt Zürich 225



Reproduziert mit Bewilligung des Bundesamtes für Landestopographie vom 6.10.1999





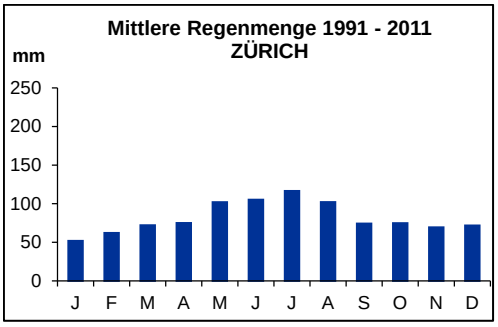


Abb. 2-45: Windrichtungsverteilung 2011, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

2.2. Messstationen

2.2.1. Anforderungen an eine Messstation

Für eine zuverlässige Messung von Luftfremdstoffen werden an eine Messstation folgende Anforderungen gestellt:

- gute thermische Isolation, Klimatisierung des Innenraums (ca. 22°C, tägl. ± 1 °C)
- Vermeidung starker Wärmequellen (z.B. Pumpen)
- geeignete Elektroinstallationen (genügend unabhängige Sicherungen, keine Stromschwankungen)
- Blitzschutz für alle vom Messfeld in die Station führenden Leitungen
- keine störenden Schadstoffemissionen vom Kabinenmaterial (problematisch bei VOC-Messungen)
- kurze Verweilzeiten der Luft in der Ansaugleitung (< 10 sec)

2.2.2. Aufbau der Messstation

Eine typische NABEL-Station (Ausnahme: Zürich, Bern, Lausanne, Lugano und Jungfraujoch) hat eine Grundfläche von ca. 3.5 x 4.5 m (Abb. 2-46 und 2-47). Die Gerätepumpen, sowie die Nullluftaufbereitung befinden sich aus lärm- und wärmetechnischen Gründen in einem separaten Raum von 1.5 x 1.5 m. Die Ansaugsonden (Luftfremdstoffe und Feinstaub) sind aus emaliertem Aluminium und befinden sich ca. 4 m über Grund. Einzig in den beiden ländlichen Stationen, welche in einem Wald stehen (DAV; LAE) befindet sich die Ansaugsonde auf einem 35 bzw. 45 m hohen Mast. Die Messluft wird dort durch eine Teflonleitung (Innendurchmesser: 22 mm) mit einem Fluss von 170 l/min in die Messstation gesaugt. Es hat sich gezeigt, dass bei diesem hohen Fluss die Leitungsverluste auch bei alten Leitungen vernachlässigbar klein sind.

Abb. 2-46: Innenansicht einer NABEL-Station

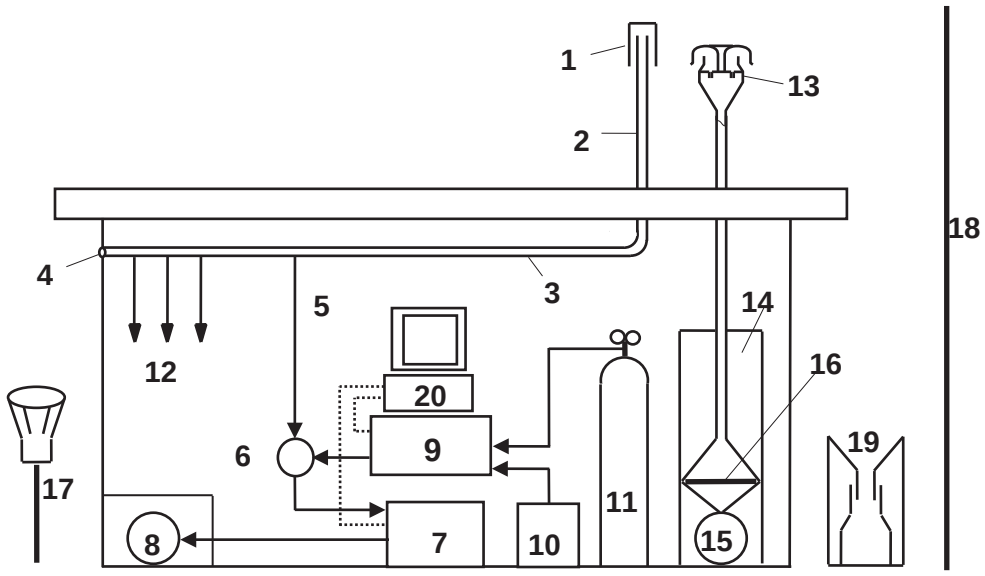


Abb. 2-47: Schematischer Aufbau einer NABEL-Station

Legende

1) Sondentopf, emataliertes Aluminium (Durchmesser 17.5 cm, Höhe 35 cm)
2) Ansaugleitung, emataliertes Aluminium (Innendurchmesser 4.0 cm, Länge 1.5 - 2 m, Abstand zum Topf 1 cm)
3) Ringleitung, Glas, (Aussendurchmesser 4.6 cm)
4) Ventilator, mind. 300 l/min
5) Stichleitung zum Gerät, (Aussendurchmesser 6 mm, Teflon)
6) Dreiwegventil
7) Messgerät
8) Gerätepumpe
9) Verdünnungseinheit zur Kalibration
10) Nullluft-Aufbereitung: bestehend aus Kompressor, CO/CO_2 Konverter, Aktivkohle, Purafil (für KW: synthetische Luft, für CO ohne Aktivkohle)
11) Kalibriergasflasche zur Kalibration
12) Stichleitungen für weitere Geräte
13) Vorabscheider PM10/2.5/1 mit Ansaugrohr für Feinstaub, emataliertes Aluminium (In nendurchmesser 4 cm, Länge 1-1.5 m)
14) HIVOL-Sampler für Feinstaub
15) HIVOL-Pumpe, geregelt (500 l/min)
16) Quarzfaserfilter
17) Bergerhofftopf für Staubniederschlag
18) Meteomast
19) Regensammler
20) Datenerfassung

2.3. Messprogramm

Das Messprogramm umfasst im wesentlichen Schadstoffe allgemeiner Bedeutung, für welche in der Luftreinhalteverordnung (LRV)[3] ein Grenzwert definiert ist. Rund 10 Jahre nach der NABEL-Erweiterung auf 16 Stationen wurden die Standorte und das Messprogramm einer intensiven Analyse unterzogen und angepasst. Das detaillierte Messprogramm (siehe 2.3.4.) wird laufend den aktuellen Bedürfnissen und Fragestellungen angepasst.
Seit der NABEL-Erweiterung im Jahr 1990/91 werden an allen Standorten auch die wichtigsten meteorologischen Grössen erfasst. Sieben NABEL-Standorte (BAS, JUN, LUG, MAG, PAY, SIO und TAE) sind zugleich auch Standorte des SwissMetNet (SMN), dem automatischen meteorologischen Messnetz der MeteoSchweiz. An diesen Standorten werden die Messwerte der MeteoSchweiz übernommen.
Seit 1993 werden an den Standorten Sion, Bern, Härkingen und Lausanne, welche massgeblich von Verkehrsemissionen beeinflusst sind, auch Verkehrsdaten erhoben.
Im Rahmen des EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) werden an den Standorten Payerne, Rigi und teilweise auch Tänikon, Chaumont und Jungfraujoch zusätzliche Grössen (Aerosole, Regeninhaltsstoffe) gemessen, welche in diesem europäischen Programm zur Untersuchung des grenzüberschreitenden Transports von Luftschadstoffen benötigt werden.

2.3.1. Luftfremdstoffe

- **Schwefeldioxid** SO_2
- **Stickstoffmonoxid** NO
- **Stickstoffdioxid** NO_2
- **Ozon** O_3
- **Kohlenmonoxid** CO
- **Kohlendioxid** CO_2
- **Kohlenwasserstoffe** Nichtmethankohlenwasserstoffe, Methan, Aromaten, Halogenkohlenwasserstoffe
- **Lachgas** N_2O
- **oxidierte Stickstoffverbindungen** NO_y
- **Ammoniak** NH_3
- **Feinstaub** Gesamtmenge; Partikelanzahl; Partikelgrössenverteilung; OC/EC; BC, Blei, Cadmium, Schwefel, Nickel, Arsen, Kupfer
- **Schwebstaub (TSP)** mineralische Kationen
- **Staubniederschlag** Gesamtmenge; Blei, Cadmium, Zink, Thallium, Kupfer, Arsen, Nickel
- **Regeninhaltsstoffe** Gesamtmenge; pH, Leitfähigkeit, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, NH_4^+, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-
- **Stickstoffhaltige Gas- + Aerosolkomponenten** Summe (HNO_3 + NO_3^-), Summe (NH_3 + NH_4^+), HNO_3, NO_3^-, NH_3, NH_4^+

2.3.2. Meteoparameter

- **Luftfeuchtigkeit**
- **Niederschlagsmenge**
- **Temperatur**
- **Luftdruck**
- **Globalstrahlung (Totale Einstrahlung)**
- **Strahlungsbilanz (Einstrahlung – Abstrahlung)**
- **Windrichtung**
- **Windgeschwindigkeit**
- **Windspitze**

2.3.3. Verkehrsdaten

Die Verkehrsdaten werden als Stundensummenwerte erhoben. Es erfolgt pro Fahrtrichtung eine Aufteilung in 6 Geschwindigkeitsklassen (BER, LAU, HAE, SIO). An den Standorten Bern und Lausanne werden die Fahrzeuge nach zwei Längen klassifiziert. In Härkingen und Sion werden die Daten nach der neuen Fahrzeugserfassungs-Methode "Swiss10" registriert, allerdings werden die 10 Fahrzeugskategorien in die 4 Kategorien MR (Motorräder), PKW (Personenwagen und Personenwagen + Anhänger), LFW (Lieferwagen, Lieferwagen + Anhänger und Lieferwagen + Auflieger) und LKW (Lastwagen, Lastzüge, Sattelzüge und Bus) zusammengefasst. Die Verkehrszähler werden jährlich durch manuelle Zählung auf ihre Funktion überprüft.

• **6 Geschwindigkeitsklassen**	Bern, Lausanne	< 15 km/h
		15 - 25 km/h
		25 - 35 km/h
		35 - 45 km/h
		45 - 55 km/h
		> 55 km/h
	Härkingen, Sion	< 15 km/h
		15 - 60 km/h
		60 - 80 km/h
		80 - 100 km/h
		100 - 120 km/h
		> 120 km/h
• **2 Längenklassen**	Bern, Lausanne	< 6 m
		> 6 m
• **4 Fahrzeugskategorien (Swiss10)**	Härkingen, Sion	MR
		PKW
		LFW
		LKW
• **2 Richtungen**	Bern, Härkingen, Lausanne, Sion	

2.3.4 Detailliertes NABEL-Messprogramm (Januar 2013)

			EMEP				EMEP GAW					EMEP	EMEP GAW		EMEP	
Messgrösse	**BAS**	**BER**	**CHA**	**DAV**	**DUE**	**HAE**	**JUN**	**LAE**	**LAU**	**LUG**	**MAG**	**PAY**	**RIG**	**SIO**	**TAE**	**ZUE**
Schwefeldioxid (SO_2)	X				X	X	X			X	X	X	X			X
Stickstoffoxid (NO_X)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Stickstoffdioxid (NO_2)	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X
Stickstoffmonoxid (NO)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
NO_2 photolytisch		X					X					X	X			
NO_y							X									
Lachgas (N_2O)							X									
Ozon (O_3)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Kohlenmonoxid (CO)		X			X	X	X		X	X		X	X			X
Kohlendioxid (CO_2)						X	X									
Gesamtkohlenwasserstoff					X					X						X
Methan (CH_4)					X		X			X						X
Nichtmethankohlenwasserstoffe					X					X						X
BTX (Benzol, Toluol, Xylol)		S			S								S			S
VOC Komponenten [1)]							S						S			S
Halogenierte Verbindungen [1)]							S									
Schwefelhexafluorid (SF_6)							S									
Ammoniak (NH_3)												X		X	X	
Feinstaub PM10, HIVOL	T	T	T	2T	T	T	T		T	T	T	T	T	T	T	T
Feinstaub PM10, kont.	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
Feinstaub PM2.5, HIVOL	T	T			T	T				T	T	T	T			T
Feinstaub PM1, HIVOL						T						T				
Feinstaub PM1, kont.						X										
Partikelanzahl	X	X				X				X			X			
Partikelgrössenverteilung																X
BC PM2.5	X	X			X	X				X	X	X	X			X
Peroxyacetylnitrat (PAN)					X											
Pb, Cd, As, Ni, Cu im PM10	J	J	J		J	J	J		J	J	J	J	J	J	J	J
Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} im PM10							T			T		T	T			
Staubniederschlag (SN)	M	M				M			M		M	M	M			M
Pb, Cd, Zn, Tl, As, Cu, Ni (SN)	J	J				J			J		J	J	J			J
Regenmenge (Analytik)			W		W						W	W	W			
pH, Leitfähigkeit (Regen)			W		W						W	W	W			
Na^+, NH_4^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} (Regen)			W		W						W	W	W			
Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} (Regen)			W		W						W	W	W			
∑ Ammonium + Ammoniak												T	T			
∑ Nitrat + Salpetersäure												T	T			
Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} (Schwebstaub)												T	T			
HNO_3, NO_3^-, NH_3, NH_4^+ (MD)											2W	2W	2W		2W	
Druck	XA	X	X	X	X	X	XA	X	X	XA	XA	XA	X	XA	XA	X
Feuchtigkeit	XA	X	X	X	X	X	XA	X	X	XA	XA	XA	X	XA	XA	X
Temperatur	XA	X	X	X	X	X	XA	X	X	XA	XA	XA	X	XA	XA	X
Windrichtung	XA	X	X	X	X	X	XA	X	X	XA	XA	XA	X	XA	XA	X
Windgeschwindigkeit	XA	X	X	X	X	X	XA	X	X	XA	XA	XA	X	XA	XA	X
Windspitze	XA	X	X	X	X	X	XA	X	X	XA	XA	XA	X	XA	XA	X
Globalstrahlung	XA	X	X	X	X	X	XA	X	X	XA	XA	XA	X	XA	XA	X
Strahlungsbilanz				X				X								
Niederschlagsmenge (autom.)	XA	X	X	X	X	X		X	X	XA	XA	XA	X	XA	XA	X
Verkehrszähler		SW				SW			SW					SW		

X Zehnminutenmittelwert
XA Zehnminutenmittelwert (Daten von MeteoSchweiz)
S Stundenmittelwert
SW Stundensummenwert
T Tagesmittelwert
M Monatsmittelwert
J Jahresmittelwert
W Wochenmittelwert
2W 14T - Mittelwert
5m Einzelbild alle 5min

[1)] Einzelkomponenten siehe Anhang C6

MD Minidenuder

European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP)

Global Atmosphere Watch Programme (GAW)

3. MESSVERFAHREN

3.1. Schwefeldioxid

Für die kontinuierliche Messung der Zehnminutenmittelwerte werden Messgeräte basierend auf der UV-Fluoreszenzmethode eingesetzt.

Messprinzip

Die SO_2-haltige Probeluft wird mit einer UV-Lampe (190 - 320 nm) bestrahlt. Ein Teil der SO_2-Moleküle wird durch die zugeführte Energie in einen angeregten Zustand versetzt (Abb. 3-1). Beim Zurückfallen in den Grundzustand wird Licht im UV-Bereich (Fluoreszenzstrahlung: 320-380 nm) ausgesendet, dessen Intensität mit einem Photomultiplier (PMT) gemessen wird (Abb. 3-2). Die Fluoreszenzstrahlung ist proportional zur Menge SO_2.

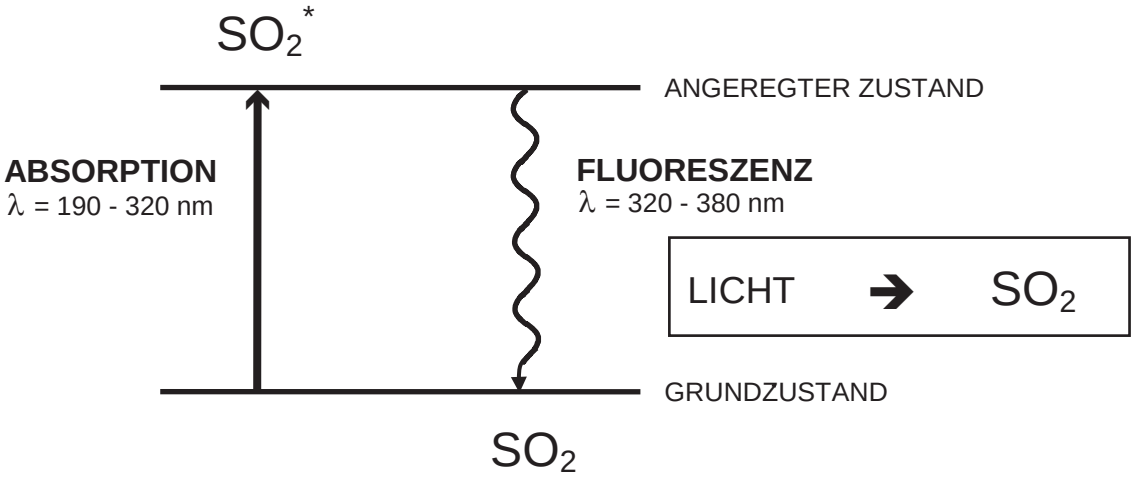


Abb. 3-1: Reaktionsprinzip

Kalibration

Die Kalibration erfolgt mit Nullluft und SO_2-Kalibriergas:
- automatische Überprüfung des Null- und Spanpunktes alle 25 Stunden
- manuelle Kalibration auf der Station alle 2 Wochen

Querempfindlichkeit

Die Querempfindlichkeit dieses Messprinzips beruht darauf, dass die Energie der angeregten SO_2-Moleküle nicht als Fluoreszenzstrahlung emittiert, sondern auf Störmoleküle übertragen wird, was zu einer Verringerung der Fluoreszenzausbeute führt. Bei den handelsüblichen Geräten wird diese Art der Querempfindlichkeit mit einem so genannten Kicker (Permeationsgasaustauscher) Rechnung getragen, welcher Kohlenwasserstoffe, die als Störmoleküle in Frage kommen, aus dem Messgas entfernt. Stickstoffmonoxid, welches durch den Kicker nicht entfernt wird, zeigt eine positive Querempfindlichkeit.

Experimentell bestimmte Querempfindlichkeit gegenüber Stickstoffmonoxid:

	NO
Thermo 43i TLE	0.8 %

Messunsicherheit siehe Kapitel 5

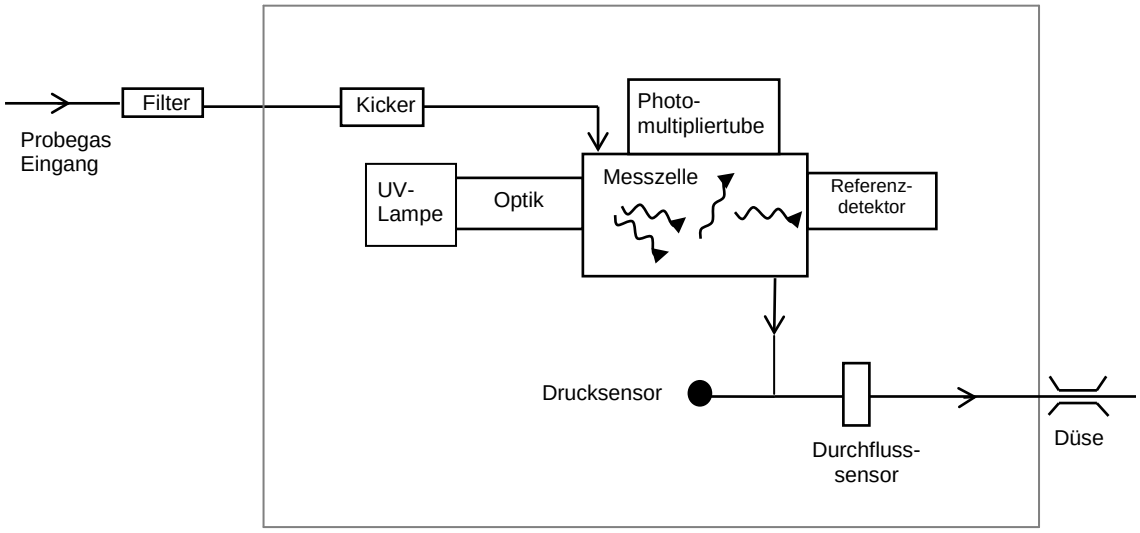


Abb. 3-2: Schematischer Geräteaufbau eines SO_2-Messgerätes

3.2. Stickoxide

Für die Messung der Stickoxide werden kontinuierliche online Verfahren basierend auf dem Prinzip der Chemilumineszenz eingesetzt.

Messprinzip

Die Methode basiert auf der Intensitätsmessung der Chemilumineszenzstrahlung (Abb. 3-3), welche bei der Reaktion von Stickstoffmonoxid (NO) mit Ozon auftritt. Um sowohl NO, als auch Stickstoffdioxid (NO_2) messen zu können, wird die Probeluft zweigeteilt. Ein Teil gelangt direkt in die Reaktionszelle und zeigt die NO-Konzentration an. Der zweite Teilstrom wird zunächst durch einen Konverter geleitet, dabei wird NO_2 zu NO reduziert und gelangt anschliessend in die Reaktionszelle. Dieses Messsignal entspricht dann NO_X, der Summe von NO und NO_2. Die NO_2-Konzentration wird durch Differenzbildung (NO_X-NO) erhalten. Dies bedingt, dass bei hohen NO- und gleichzeitig tiefen NO_2-Konzentrationen für NO_2 mit einer grösseren Messunsicherheit gerechnet werden muss (Differenz von zwei ähnlich grossen Werten). In der Regel werden Molybdänkonverter eingesetzt. Nur auf dem Jungfraujoch und als zusätzliches Gerät an der Station Rigi und Payerne wird mit einem Photolysekonverter gemessen.

$$NO + O_3 \longrightarrow x\,NO_2^* + (1-x)\,NO_2 + O_2$$

$$NO_2^* \longrightarrow NO_2 + h \bullet \nu$$

$$NO_2 \rightleftharpoons NO + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

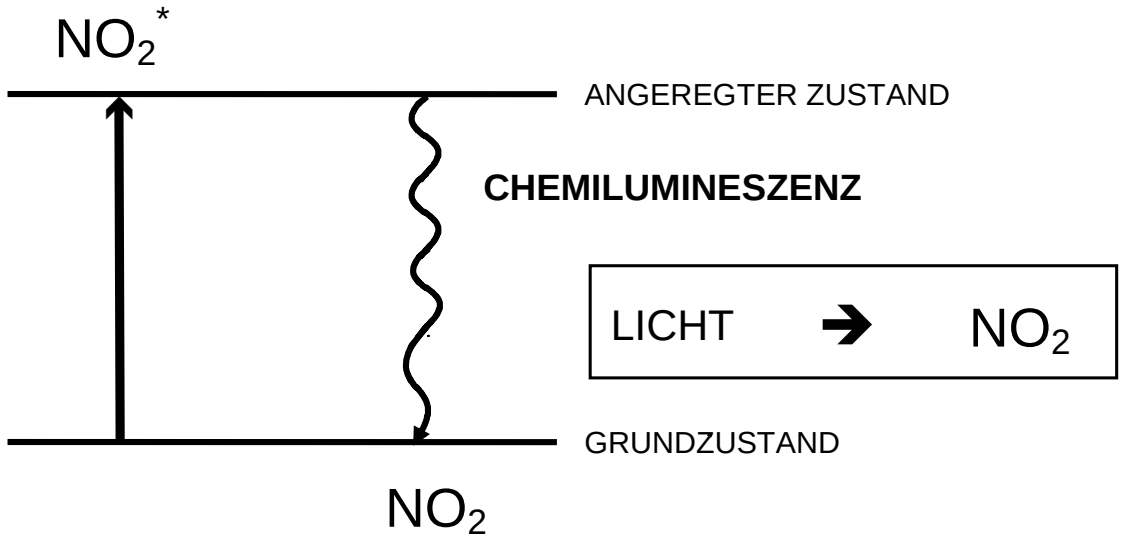


Abb. 3-3: Reaktionsprinzip der Chemilumineszenzmessung

Querempfindlichkeit

Mit den allgemein gebräuchlichen Molybdänkonvertern ist keine spezifische NO_2-Messung möglich, da neben dem NO_2 auch weitere Stickstoffverbindungen zu NO reduziert werden. Die üblicherweise als NO_2 deklarierte Differenz der zwei Messsignale NO_X-NO entspricht einer

Summe von verschiedenen Stickstoffverbindungen („NO_2“), die mit Hilfe des Konverters zu NO reduziert werden. Der jeweilige Konvertierungsgrad (a, b, c etc.) ist abhängig von der Konverterbeschaffenheit und der Verbindung (Tab. 3-1).

„NO_2" = NO_2 + a PAN + b HNO_3 + c HNO_2 + d NO_3 + e 2 N_2O_5 + f org. Nitrate + g NH_3 + ...

Tab. 3-1: Konvertierungsgrad verschiedener N-Verbindungen

	Konverter	NH_3	HNO_2	HNO_3	PAN
Horiba APNA 360	Oxid	1 %	80 %	0 %	100 %
ECO Physics CLD 89p (CRANOX)	Photolyse	< 0.1 %	< 20 %	< 0.1 %	<1 – 5 % a)

a) temperaturabhängig (aus Manual)

3.2.1. Geräte mit Molybdänkonverter

Beim folgenden Beispiel (Abb. 3-4) handelt es sich um ein Einkammergerät, bei welchem zusätzlich mit Hilfe eines Loops sichergestellt wird, dass es sich bei der sequentiellen Detektion von NO und NO_x um Luft handelt, welche zum gleichen Zeitpunkt angesaugt wurde.

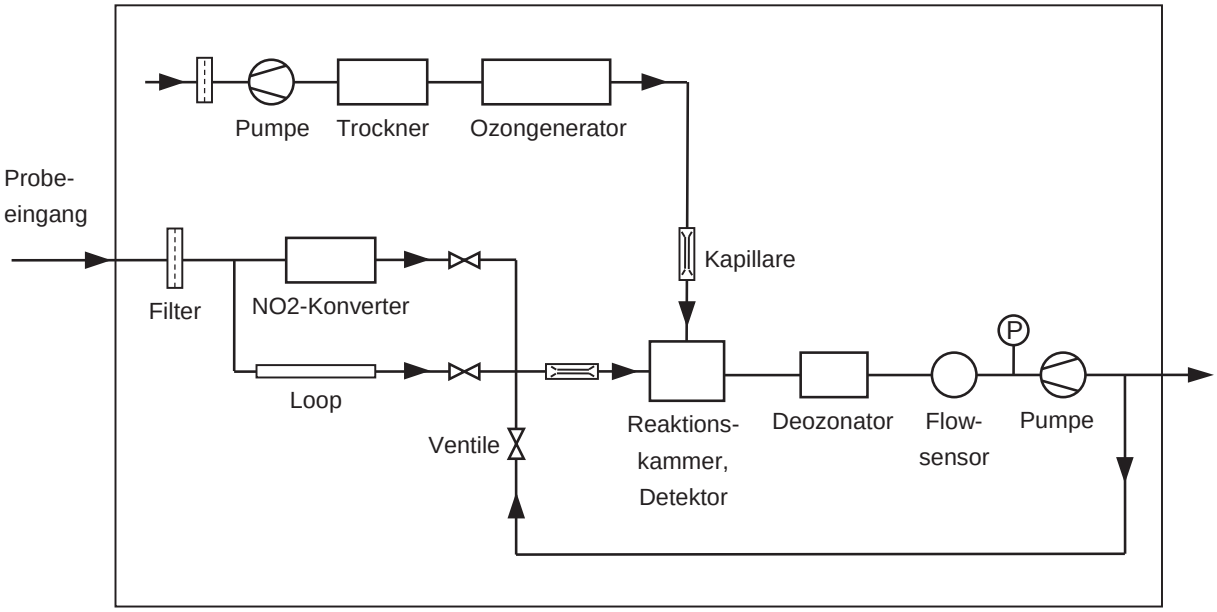


Abb. 3-4: Schematischer Geräteaufbau eines NOx-Messgerätes

Der Vorteil von nur einer Reaktionszelle und einem Detektor liegt in der Vergleichbarkeit der Messung ohne dass zusätzliche Kontrollen durchgeführt werden müssen. Mit dem Loop werden falsche NO_2-Werte vermieden, die bei starken Konzentrationsschwankungen auftreten können.

Kalibration

Die Kalibration erfolgt mit Nullluft und NO-Kalibriergas.

automatische Überprüfung des Null- und Spanpunktes alle 25 Stunden
manuelle Kalibration auf der Station alle 2 Wochen.
Der Konverterwirkungsgrad wird einmal jährlich mit Gasphasentitration (GPT) überprüft.

Messunsicherheit siehe Kapitel 5

Bestimmung des Konverterwirkungsgrades mit GPT

Die Gasphasentitration (Abb. 3-5) beruht auf der Reaktion von Stickstoffmonoxid (NO) mit Ozon (O_3) zu Stickstoffdioxid (NO_2):

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$

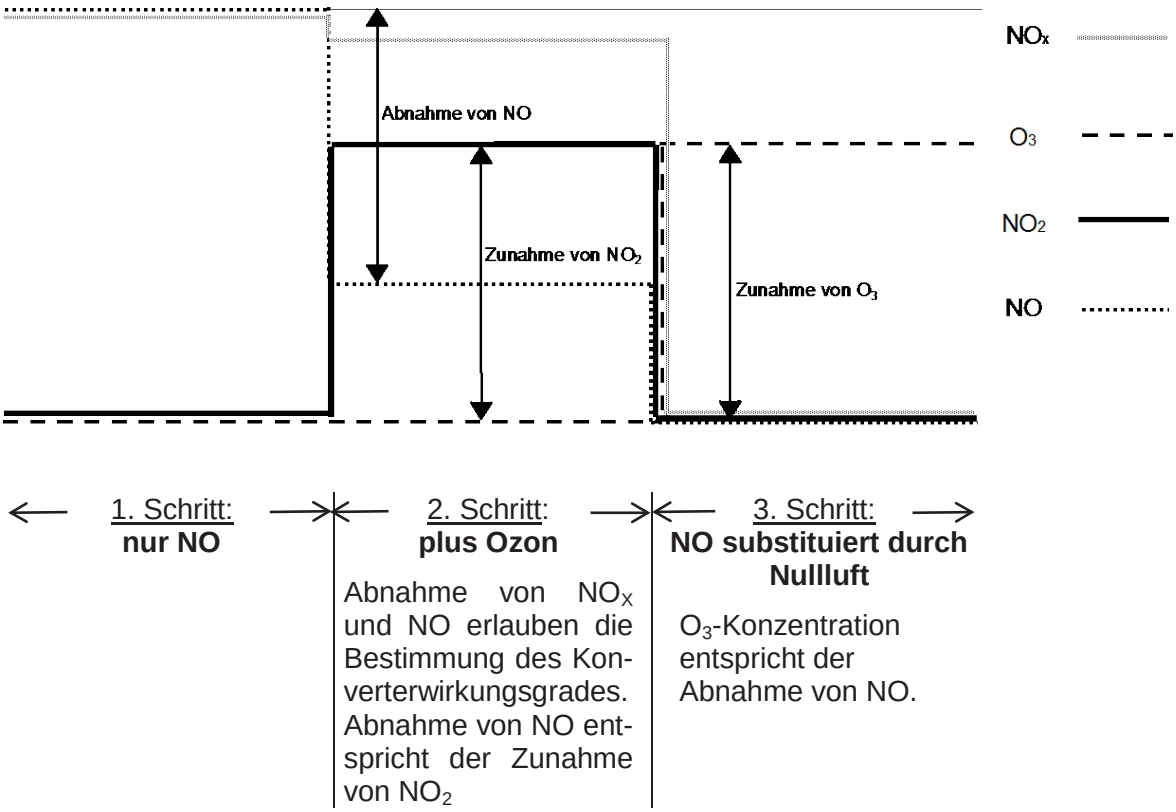


Abb. 3-5: Schematische Darstellung der Gasphasentitration

Die Reaktion verläuft relativ schnell und quantitativ, vorausgesetzt die Konzentrationen der beiden Reaktionspartner liegen im ppm Bereich vor und die Verweilzeit in der Reaktionskammer ist ausreichend. Ozon wird dabei immer im Unterschuss (50 – 90% der NO-Konzentration) eingesetzt. Unter dieser Voraussetzung kann die Konzentration von NO_2 als Abnahme einer bekannten NO-Konzentration (Anfangskonzentration minus Endkonzentration von NO) bestimmt werden.

Für die Gasphasentitration werden in einer Reaktionskammer (Glasgefäss) Ozon und NO, in hohen Konzentrationen (ppm) gemischt (Abb. 3-6). NO liegt im Überschuss vor. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch in der zweiten Kammer (Mischkammer) mit Nullluft verdünnt (ppb - Bereich).

Die empfohlenen Konzentrationen liegen in den folgenden Bereichen:

- Reaktionskonzentration NO:	20 ppm
- Reaktionskonzentration Ozon:	ca. 15 ppm
- Endkonzentration NO (80% vom Geräterange d.h. für 500 ppb Range)	400 ppb
- Endkonzentration O_3 (75% der NO Konzentration)	ca. 300 ppb

Analysator A O_3-Gerät zur Festlegung der optimalen Ozonkonzentration
Analysator B NO_X-Gerät für GPT

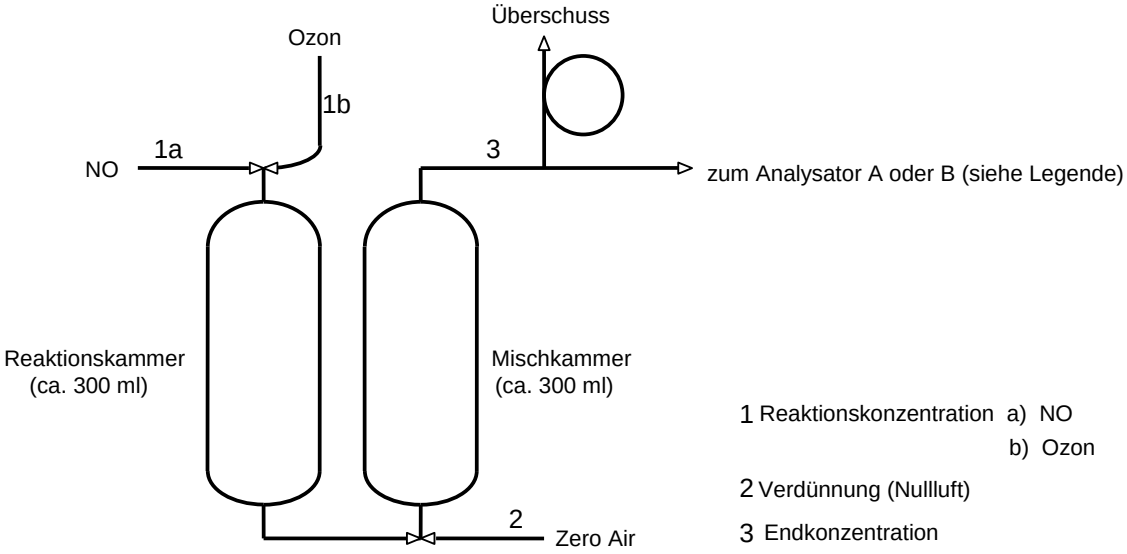


Abb. 3-6: Detaillierte Darstellung der Reaktions- und Mischkammer

Berechnung des Konverterwirkungsgrades (w_K)

$$w_K = \left(1 - \frac{NO_x^{1)} - NO_x^{2)}}{NO^{1)} - NO^{2)}}\right) \times 100\%$$

$NO_x^{1)}$ NOx-Konzentration während des 1. Schrittes
$NO^{1)}$ NO-Konzentration während des 1. Schrittes
$NO_x^{2)}$ NOx-Konzentration während des 2. Schrittes
$NO^{2)}$ NO-Konzentration während des 2. Schrittes

3.2.2. Gerät mit Photolysekonverter (CRANOX)

Ein Photolyse Konverter ermöglicht die selektive Umwandlung von NO_2 in NO. Der Konverter nutzt die folgende Gleichgewichtsreaktion

$$NO_2 + O_2 + h\nu \rightleftharpoons NO + O_3$$

Dabei wird die Probeluft in einer Kammer mit UV-Licht bestrahlt, um so aus dem NO_2 NO zu bilden. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, kann das NO_2 nicht vollständig zu NO umgewandelt werden und es ist daher nötig, regelmässig den Konverterwirkungsgrad zu bestimmen und für die Berechnung der Konzentration von NO_2 zu berücksichtigen.

Das CRANOX-System (Correct Analysis of NO_X) besteht aus einem Photolysekonverter und wahlweise einem oder zwei Stickoxidgeräten (CLD 89p AL). Das Messprinzip der NO_X-Geräte beruht auf der Chemilumineszenzreaktion von Stickstoffmonoxid mit Ozon. Der Vorteil des Photolysekonverters besteht darin, dass NO_2 selektiv zu NO reduziert wird. Die Reduktion erfolgt jedoch nicht quantitativ, so dass für eine korrekte Messung der Konvertierungsgrad häufig bestimmt werden muss. Der tiefe Messzellendruck (15 - 30 mbar) und ein empfindlicher Detektor (Photomultiplier) erlauben eine Messung bis in den ppt-Bereich. Das Messsignal (S) enthält neben dem Anteil der Chemilumineszenz von NO (S_{NO}) auch den Dunkelstrom des Photomultipliers (S_{PM}) und einen Lichtanteil von interferierenden Substanzen (S_I). Mit Hilfe eines Magnetventils wird die Messluft zwischen jeder eigentlichen Messung über die Vorkammer (Abb. 3-7) geleitet. Dabei kann der Dunkelstrom des Photomultipliers zusammen mit der langlebigen Chemilumineszenz interferierender Substanzen erfasst werden. Durch Subtraktion des Messsignals über die Vorkammer S_2 vom gesamten Signal S_1 (Messung ohne Vorkammer) resultiert das effektive Messsignal für NO (S_{NO}):

$$
\begin{array}{rcl}
S_1 & = & S_{NO} + S_{PM} + S_I \\
S_2 & = & S_{PM} + S_I \\
\hline
S_1 - S_2 = \mathbf{S} & = & \mathbf{S}_{NO}
\end{array}
$$

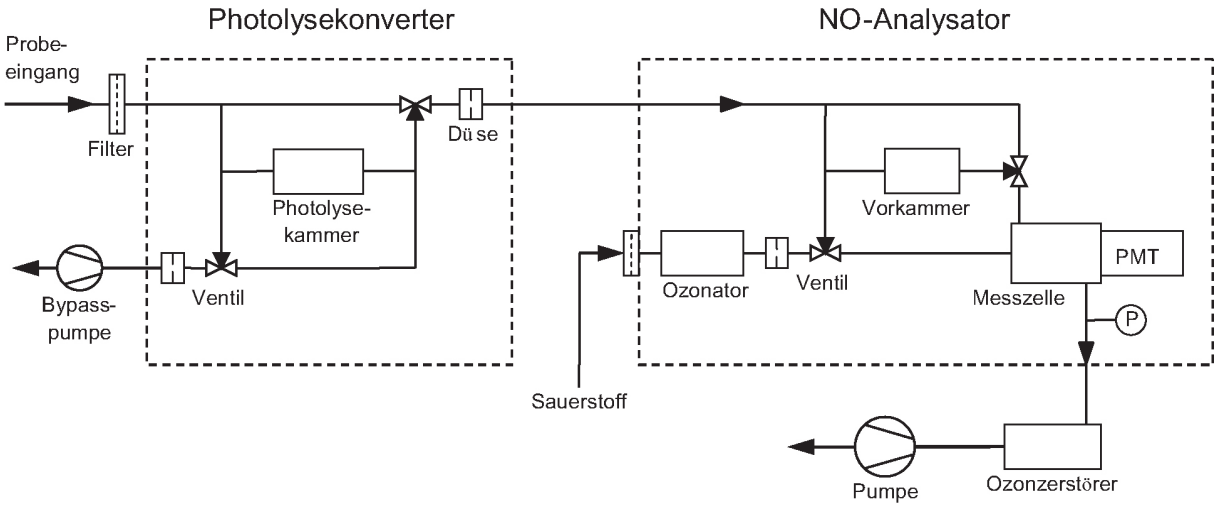


Abb. 3-7: Schematischer Geräteaufbau eines CRANOX-Messgerätes

Kalibration

Die Kalibration erfolgt mit Nullluft und NO-Kalibriergas.
- automatische Überprüfung der Kalibration alle 37 Stunden
- automatische Bestimmung des Konverterwirkungsgrades alle 3 Tage

Messunsicherheit[4]

±10% für NO bei 500 ppt (2σ)
±20% für NO_2 bei 500 ppt (2σ)

Bestimmungsgrenze[4]

NO	2-Minutenmittelwert	40 ppt
	30-Minutenmittelwert	20 ppt
NO_2	2-Minutenmittelwert	100 ppt
	30-Minutenmittelwert	50 ppt

3.2.3. Gerät mit Photolysekonverter (Blue Light Converter BLC)

Der Blue Light Converter, der mit Arrays von UV-LED's arbeitet, wurde in verschiedene Gerätetypen eingebaut, in erster Linie in die NOx-Geräte von Thermo Electron (TE) Modell 42C TL (Trace Level) und Modell 42i TL. Der ältere BLC von Droplet Measurements Technologies ist auf das Modell 42C (TL) abgestimmt und kann direkt den Molybdänkonverter ersetzen. Der neuere BLC von Air Quality Design ist kompakter, arbeitet mit 24VDC und benötigt deshalb in der Regel eine zusätzliche Stromversorgung. Er wurde nur im Modell 42i TL verwendet. Bei beiden Gerätetypen musste jedoch die Gasführung so angepasst werden, dass die Kapillare, die den Durchfluss begrenzt, nach dem Konverter zu liegen kommt. Das ist einerseits nötig, da der Konverter aus Gründen der mechanischen Festigkeit und der Dichtigkeit nicht im Unterdruck betrieben werden sollte. Andererseits erreicht man im Unterdruck nur einen tiefen Wirkungsgrad. Abbildung 3-8 zeigt das Flussschema eines Thermo-Gerätes mit eingebautem BLC.

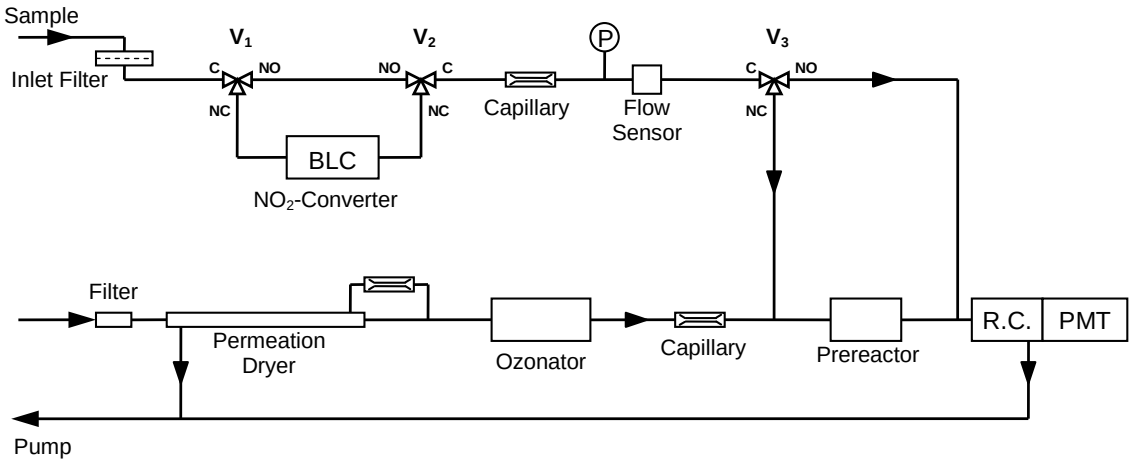


Abb. 3-8: Flussschema eines Thermo Electron Modell 42C/i TL mit eingebautem BLC

Kalibration

Die Kalibration erfolgt mit Nullluft und NO-Kalibriergas.
- automatische Überprüfung der Kalibration alle 2 Tage
- automatische Bestimmung des Konverterwirkungsgrades alle 4 Tage

3.2.4. Gesamtsumme der reaktiven Stickstoffverbindungen (NO_y)

Unter NO_y versteht man die Summe der reaktiven Stickoxide (NO_x) und den bei der Oxidation der reaktiven Stickoxide entstehenden stickstoffhaltigen Produkte. Dies sind vor allem HONO, HNO_3, HNO_4, N_2O_5, NO_3, Peroxiacetylnitrat und andere organische Nitrate.

Messprinzip

Um NO_y zu messen, werden die NO_y-Moleküle in einem auf 300°C erhitzten Konverter an einer Goldoberfläche mit Hilfe von 2% Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel zu NO reduziert. Anschliessend werden sie mit einem NO-Detektor (CLD 89p; siehe Abschnitt „NO“) nachgewiesen. Das Kohlenmonoxid wird durch eine Aktivkohlepatrone von organischen Verbindungen gereinigt, da diese zu einer schnelleren Verschmutzung des Goldrohrs und zu Querempfindlichkeiten führen können. Das Goldrohr wird ca. alle 6 Monate getauscht und gereinigt.

Kalibration

In der Regel werden Konvertierungseffizienzen der NO_y-Verbindungen von über 95% erreicht. Die Konvertierungseffizienz wird alle 37h mit NO_2, das durch Gasphasentitration von NO mit O_3 produziert wird, überprüft. Das Hintergrundsignal wird mit Nullluft bestimmt.

Messunsicherheit[4]

±18% bei 500 ppt (2σ)

Bestimmungsgrenze[4]

NO_y	2-Minutenmittelwert	50 ppt
	10-Minutenmittelwert	20 ppt

3.3. Ozon

Für die Messung von Ozon werden kontinuierliche Messverfahren, basierend auf dem UV-Absorptionsprinzip, eingesetzt.

Messprinzip

Das UV-Messprinzip nutzt die Absorptionsbande von Ozon bei 254 nm (Abb. 3-9) aus. Mit einer Quecksilberdampflampe, deren Resonanzlinie bei 253.7 nm liegt, wird die Messküvette durchstrahlt. Mit Hilfe eines Magnetventils wird abwechslungsweise Aussenluft und anschliessend, über einen Scrubber geleitete, ozonfreie Luft der Messzelle zugeführt. Eine Photodiode am Ende der Messküvette bestimmt die Lichtintensität der ozonfreien Luft ($_0$) und der Aussenluft (). Die Berechnung der Ozonkonzentration erfolgt nach dem Gesetz von Lambert-Beer:

$$C = \frac{1}{k \bullet L} \bullet \frac{T}{T_0} \bullet \frac{P_0}{P} \bullet 10^9 \bullet \underbrace{\log \frac{I}{I_0}}$$

C ist proportional zu A

C = Ozonkonzentration in ppb
T = Gastemperatur in Kelvin
T_0 = Standardtemperatur: 273 K
P = Druck in mbar
P_0 = Standarddruck: 1013 mbar
I_0 = Lichtintensität: ozonfreier Luft (Nullluft)
I = Lichtintensität: ozonhaltiger Luft
k = Absorptionsfaktor 134 ± 2 atm^{-1} cm^{-1}
L = Länge der Zelle in cm

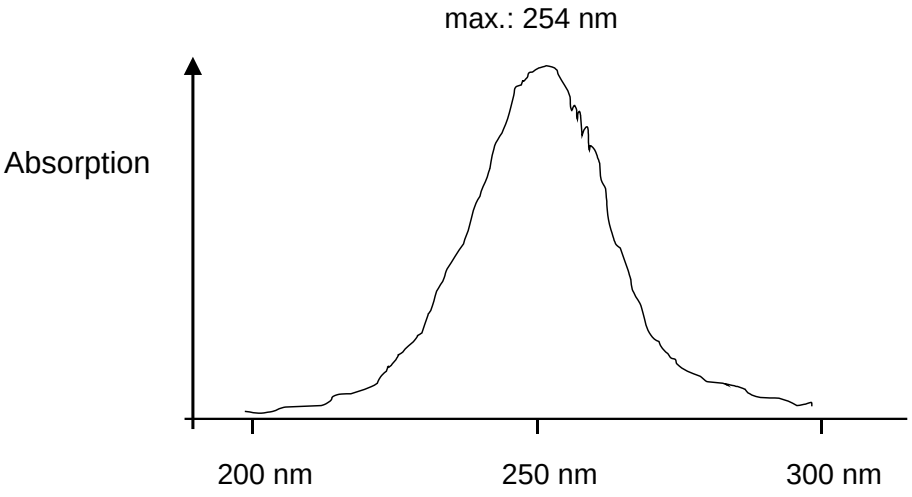


Abb. 3-9: Absorptionsspektrum von Ozon

Im Messnetz werden Geräte eingesetzt, die zwei Messzellen und zwei Detektoren besitzen. Bei diesen Geräten durchströmen das Probegas und das vom Ozon befreite Referenzgas alternierend Messzelle A und B (Abb. 3-10).

Kalibration

Auf der Station werden der Null- und der Spanpunkt überprüft:
- alle 25 Stunden automatisch
- alle 2 Wochen manuell

Vierteljährlich wird das Messgerät auf der Station mit dem Transfernormal (Thermo 49C-PS)

überprüft. Das Transfernormal wird im Kalibrierlabor mit Hilfe des Primärnormals (Standardreferenzphotometer) kalibriert (siehe Kap. 4.2.).

Querempfindlichkeit

Durch die alternierende Messung der Aussenluft und der ozonfreien Luft (via Scrubber) werden Querempfindlichkeiten vermieden. Verschmutzte Geräte wie auch Geräte mit verkratzten, alten Zellenfenstern zeigen negative Querempfindlichkeit auf Wasserdampf (bis 10 % Signalreduktion bei 100 % Feuchtigkeit)[5].

Messunsicherheit siehe Kapitel 5

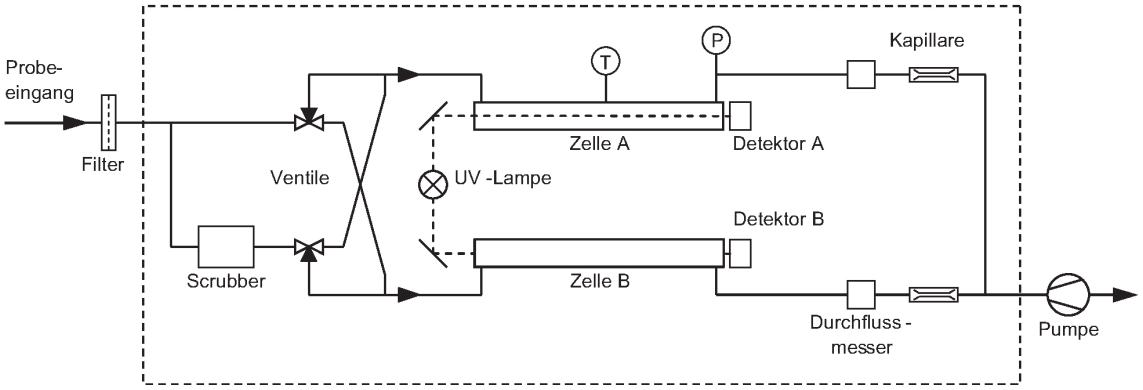


Abb. 3-10: Schematischer Geräteaufbau eines Ozon Messgerätes mit zwei Messzellen

3.4. Kohlenmonoxid

Zur kontinuierlichen Messung von Kohlenmonoxid in Umgebungsluft wird das Messprinzip der nichtdispersiven Infrarotabsorption (NDIR) eingesetzt (Abb. 3-11).

Messprinzip

Die Abschwächung von infrarotem Licht bei der Passage durch eine Probenküvette ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ein Mass für die CO-Konzentration in der Küvette.
Ein Teil des Messgases wird nach der Pumpe (am Messgasausgang) rückgeführt und als Referenzgas verwendet. Im Referenzgasstrom wird das CO katalytisch entfernt. Über ein Magnetventil wird abwechselnd Mess- bzw. Referenzgas in die Messküvette zwischen IR –Quelle und Detektor geleitet. Ein Teil der Infrarotenergie wird in Abhängigkeit vom CO-Gehalt des Mess- bzw. Referenzgases bereits in der Messküvette absorbiert und gelangt nicht mehr in den Detektor. Die unterschiedliche Energieaufnahme führt nun innerhalb des Detektors zur Auslenkung einer dünnen Metallmembrane (im 1-Hz-Rhythmus), deren Stellung kapazitiv abgetastet wird.

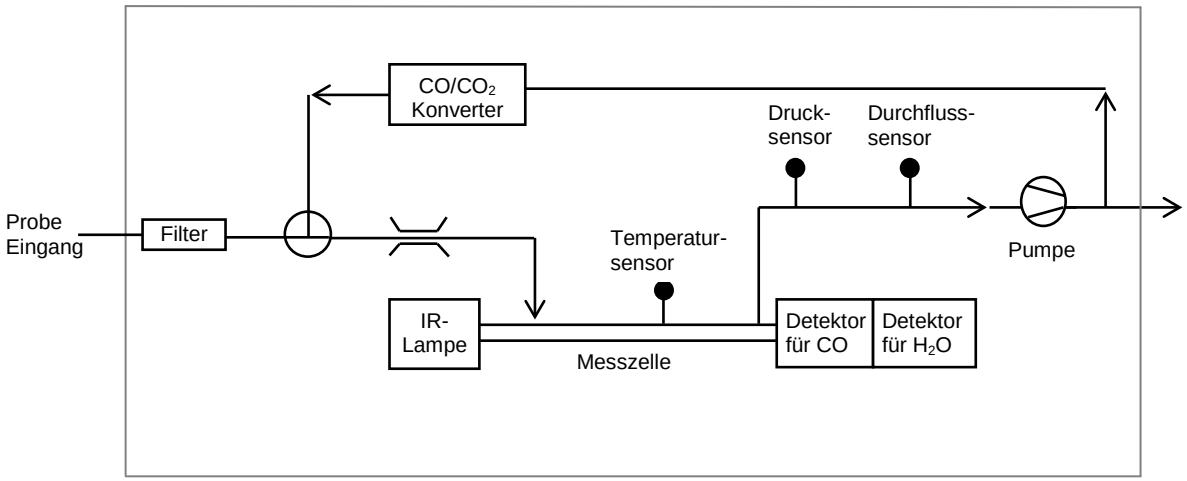


Abb. 3-11: Schematischer Geräteaufbau eines CO-Messgerätes

Kalibration

Die Kalibration erfolgt mit Nullluft und CO-Kalibriergas. Für die Aufbereitung der Nullluft wird keine Aktivkohle verwendet, da diese CO abgeben kann. Das CO-Gerät wird alle 2 Wochen manuell auf der Station kalibriert. Es wird keine automatische Kalibration durchgeführt.

Querempfindlichkeit

Die Querempfindlichkeit auf Wasserdampf kann nicht immer vollständig eliminiert werden, obwohl das Messgerät mittels eines zweiten Detektors für Wasserdampf diese Querempfindlichkeit bei der Signalberechnung berücksichtigt. Ein Feuchtigkeitsabgleich wird einmal jährlich durch die Servicefirma ausgeführt.

Messunsicherheit siehe Kapitel 5

3.5. Kohlendioxid

3.5.1. CO_2-Messungen mit CO_2/H_2O Gas Analysator LI-7000

Für die Messung von Kohlendioxid in Härkingen wird ein Geräte mit kontinuierlichem online-Messverfahren auf dem Infrarot-Absorptionsprinzip (nicht-dispersiv; NDIR) eingesetzt.

Messprinzip

Das hier eingesetzte Gerät der Firma LI-COR (LI-7000) nutzt die CO_2-Absorptionsbande bei 4.255 µm (2.595 µm für H_2O). Über einen mit 600 Hertz rotierenden Schlitz wird die Strahlung abwechselnd durch eine Referenzzelle und eine Messzelle geleitet. Der Inhalt der Referenzzelle wird durch eine mit Magnesium-Perchlorat und Natriumhydroxid auf Trägermaterial gefüllte Patrone stetig von CO_2 und H_2O gereinigt. Die Messzelle wird mit Hilfe einer externen Pumpe mit Probenluft gespült. Ein Detektor am Ende der Zelle misst die Intensität der nicht absorbierten Strahlung. Die Referenzzelle dient zur Bestimmung der Intensität der Infrarot-Quelle. Die Intensität der Strahlung am Ende der Messzelle ist ein Mass für die CO_2-Konzentration in der Messzelle.

Kalibration

14-tägige Nullpunktbestimmungen, monatliche Spanpunktbestimmungen mit Gasen von Messer Schweiz AG, die zuvor mit NOAA-GMD Standards verglichen wurden.

Querempfindlichkeit

Eine Querempfindlichkeit mit H_2O besteht, wird jedoch vom Gerät berücksichtigt.

Messunsicherheit

< 2.5%

3.5.2. CO_2-Messungen mit Picarro G1301/G2401

Seit Dezember 2009 wird auf dem Jungfraujoch ein Infrarot-Spektrometer für die kombinierte kontinuierliche Messung von Methan (CH_4) und Kohlendioxid (CO_2) eingesetzt.

Messprinzip

Das Prinzip des Analysators (Picarro G1301 und G2401) beruht auf der „Cavity Ring Down Spectroscopy“-Technik. Dazu wird ein Laserstrahl im nah-infraroten Spektralbereich in eine 25 cm lange Messzelle geleitet. Die Messzelle ist mit hoch reflektierenden Spiegeln versehen, so dass eine effektive Weglänge des Laserstrahls in der Zelle von mehr als 20km entsteht. Ein Photodetektor misst die Intensität des durch die verspiegelte Oberfläche nach aussen dringenden Lichts, welche proportional zu der Intensität in der Messzelle ist. Wird der Laser abgeschaltet, nimmt das detektierte Signal ab, hervorgerufen einerseits durch Verluste bei der Reflektion des Laserstrahls und andererseits durch Absorption des Lichts durch Gasmoleküle in der Zelle (siehe Abb. 3-12).

Misst man die Abnahme der Lichtintensität nach Abschalten des Lasers in einem Spektralbereich in dem Verluste durch Absorption durch Gase in der Zelle keine Rolle spielen und zudem bei geeigneten Wellenlängen bei denen bestimmte Gase selektiv das Licht absorbieren (1.6510 µm für CH_4; 1.6032 µm für CO_2) und vergleicht die beiden Lichtintensitätsabnahmen (siehe Abb. 3-13), so kann die Stärke der Abnahme des Laserlichts am Detektor bei einer der oben genannten Wellenlängen in eine Spurengas-Konzentration für das entsprechende Molekül umgerechnet werden.

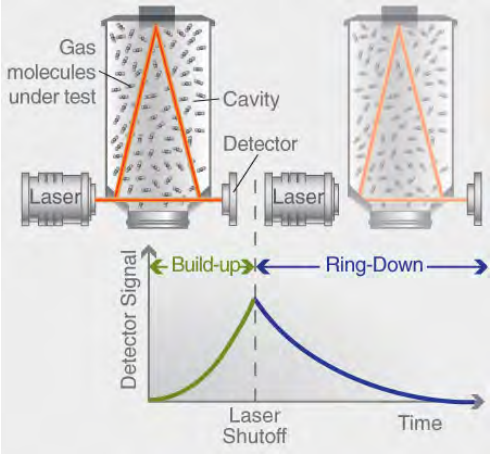


Abb. 3-12: Schematische Darstellung des Cavity Ring Down Spektrometers (Quelle: www.picarro.com)

Die Aussenluft wurde anfänglich mit Hilfe eines Nafion-Trockners vor der Analyse getrocknet, da H_2O-Moleküle eine Interferenz verursachen können (siehe Querempfindlichkeit) und die Kalibrationsgase aus Stabilitätsgründen sehr trocken sein müssen. Da das Messgerät auch den H_2O-Gehalt der Probe misst, kann jedoch auch eine Wasserdampf-Korrektur vorgenommen werden. Tests haben gezeigt, dass die H_2O-Querempfindlichkeit experimentell gut bestimmt werden kann und sehr reproduzierbar und langzeitstabil ist. Daher wird seit Mitte 2010 auf eine Trocknung der Probenluft verzichtet und nachträglich eine Wasserdampf-Korrektur durchgeführt.

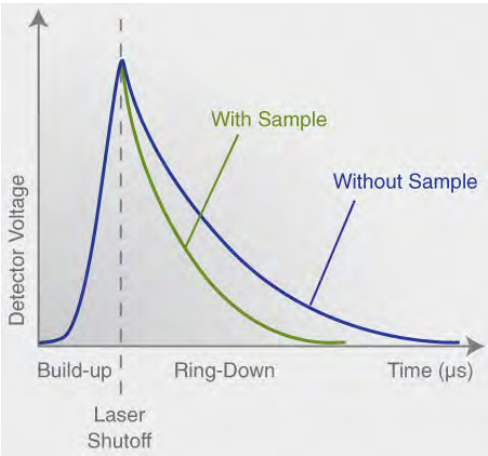


Abb. 3-13: Abnahme der Lichtintensität mit und ohne Beitrag durch Absorption an Gasmolekülen (Quelle: www.picarro.com)

Kalibration

Automatische 2-Punkt-Kalibrationen (beide Konzentrationen in der Nähe der typischen Aussenluftbedingungen) werden alle 47 Stunden durchgeführt. Zudem wird alle 15 Stunden ein Targetgas gemessen, um kurzfristigere Schwankungen der Gerätesensitivität überwachen zu können. Die Kalibrationsgase werden vor und nach dem Einsatz auf der Station im Labor gegen Primärstandards vermessen und beziehen sich auf die WMO-2000 Skala für CH_4 und die WMO-X2007 Skala für CO_2.

Querempfindlichkeit

Eine Querempfindlichkeit durch Wasserdampf in der Probenluft existiert. Eine Wasserdampf-Korrektur wird mit Hilfe des vom Gerät gemessenen Wasserdampfsignals und einer experimentell bestimmten Wasserdampfabhängigkeits-Funktion durchgeführt.

Messunsicherheit

Die Präzision der Messungen, basierend auf 20-minütigen Analysen der Kalibrationsgase, beträgt circa 0.3ppb für CH_4 und 0.06ppm für CO_2.

3.6. Kohlenwasserstoffe

3.6.1. Summenmessung der Nichtmethankohlenwasserstoffe

Die kontinuierliche online Messung der flüchtigen Kohlenwasserstoffe wird mit Geräten durchgeführt, welche mit Flammenionisationsdetektoren (FID) ausgerüstet sind. Das Prinzip des FID beruht auf der Ionisation von kohlenstoffhaltigen Substanzen mittels einer Wasserstoff/Luft-Flamme. Diese Ionisation führt zur Erhöhung des Grundstroms im Detektor, welcher mit einem Elektrodensystem unter Verstärkung gemessen wird. Kohlenwasserstoffe ohne Heteroatome (z.B. Sauerstoff oder Halogene) leisten einen Beitrag proportional der Anzahl Kohlenstoffatome. Bei gleicher Konzentration ist das Messsignal von Verbindungen mit Heteroatomen reduziert.

Messprinzip

Der Probeluftstrom wird zweigeteilt (Abb. 3-14). Ein Teilstrom gelangt direkt zu einem FID und liefert als Signal die Summe der Kohlenwasserstoffe (THC: total hydrocarbons). Im zweiten Teilstrom wird Methan gemessen, indem der Probeluftstrom über einen selektiven katalytischen Cutter geleitet wird, welcher alle Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme des Methans zu CO_2 und H_2O oxidiert. Die Summe der Konzentrationen der so genannten Nichtmethankohlenwasserstoffe (NMHC: non-methane hydrocarbons) wird als Differenz der beiden Messsignale erhalten, wobei jede Komponente in Methanäquivalenten (mg CH_4/m^3) in die Summe eingeht.

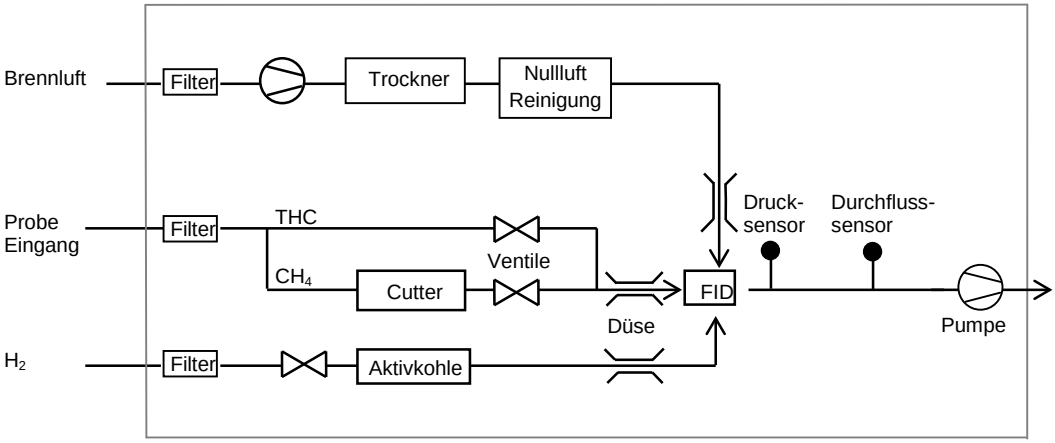


Abb. 3-14: Schematischer Geräteaufbau eines Messgerätes für Nichtmethankohlenwasserstoffe

Kalibration

- Manuelle Kalibration mit synthetischer Luft und Methankalibriergas alle 2 Wochen
- Überprüfung des Cutters mit Propankalibriergas
- Es wird keine automatische Kalibration durchgeführt.

Messunsicherheit siehe Kapitel 5

3.6.2. Flüchtige Kohlenwasserstoffe (VOC)

In den NABEL-Stationen Bern, Dübendorf, Rigi und Zürich werden flüchtige Kohlenwasserstoffe aus der Aussenluft aufkonzentriert, mittels der Kapillargaschromatographie aufgetrennt und mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) oder einem Photoionisationsdetektor (PID) gemessen.

Messprinzip

Abbildung 3-15 zeigt eine stark vereinfachte Darstellung des Messprinzips. Die Probeluft wird auf einer Trap, die mit einem Adsorbens gefüllt ist, angereichert und anschliessend thermisch desorbiert. Die Auftrennung des Substanzgemisches erfolgt im Gaschromatographen auf einer Kapillarsäule. Am Ende der Kolonne gelangen die Substanzen im Trägergasfluss in den Detektor.

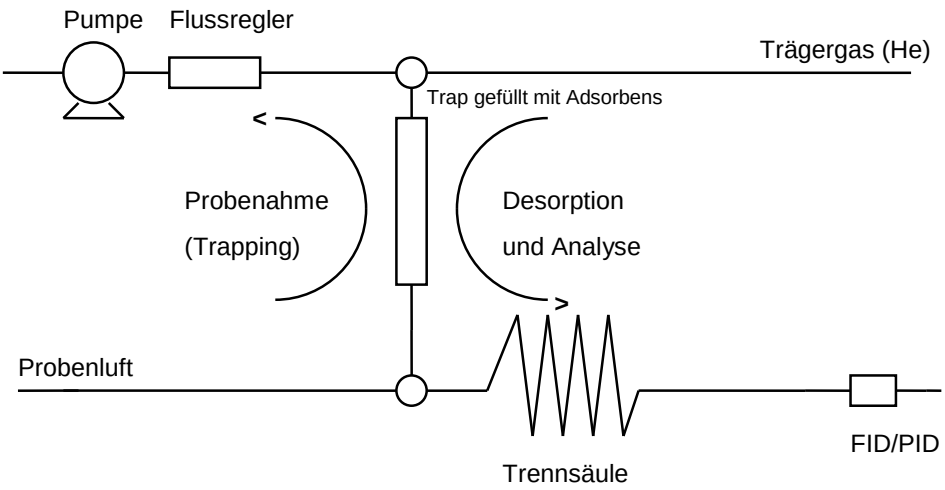


Abb. 3-15: Vereinfachte Darstellung des Messprinzips (Zürich, Rigi: FID; Dübendorf: PID)

In Zürich und auf dem Rigi werden mit dem FID 21 Kohlenwasserstoffe analysiert. In Dübendorf werden mit einem PID nur Benzol und Toluol und am Standort Bern die BTX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol und 3 Xylol-Isomere) gemessen.

FID (Flammenionisations-Detektor)

Das Messprinzip des FID beruht darauf, dass die organische Substanz in der Flamme verbrennt und ionisiert wird. Die gebildeten Ionen fliegen auf einen Kollektor und werden als positives Detektorsignal registriert. Die Menge der gebildeten Ionen ist proportional zu der Konzentration des Moleküls im Detektor und dessen Anzahl oxidierbarer Kohlenstoffatome.

PID (Photoionisations-Detektor)

Das Messprinzip des PID beruht darauf, dass die Moleküle durch starkes UV-Licht ionisiert werden. Diese bilden schwach positiv geladene Ionen, welche gemessen werden.

Probenahme

Die Probenahme erfolgt gleich wie bei den anderen Luftschadstoffen über die Ansaugsonde auf dem Dach der Messstation. Von der Ringleitung im Innern der Station führt eine kurze (2 m) Stichleitung zum Messgerät.
In Zürich erfolgt pro Stunde eine Probenahme, wobei während der ersten 15 Minuten ein Probevolumen von insgesamt 300 ml auf die Trap gelangt. In Bern und Dübendorf erfolgt die Probenahme kontinuierlich alle 20 Minuten.
Auf dem Rigi wird nur alle 2 Stunden eine Probe gezogen. Da die Konzentrationen der zu analysierenden Substanzen tiefer liegen als in Zürich, dauert die Probenahme 40 Minuten, wobei ein Probevolumen von insgesamt 480 ml auf die Trap gelangt.

Chromatographische Bedingungen

	Zürich	Bern/Dübendorf	Rigi
Trap:	Air Toxics Trap	Tenax GR	3-Phasen-Kohle
Trapkühlung:	Peltier-Element	-	Peltier-Element
GC:	Agilent 6890	Synspec GC955	Agilent 6890
Trennsäule:	PLOT Aluminiumoxid (KCl); 50 m x 0.53 mm ID	BGB 2.5	PLOT Aluminiumoxid (KCl); 50 m x 0.53 mm ID
Trägergas:	Helium 60	Stickstoff 50	Helium 60
Make-up Gas FID:	Stickstoff 50		Stickstoff 50
Brenngas FID:	H_2-Generator		H_2-Generator
Detektortemperaturen:	280° C (FID)		280°C (FID)

Quantifizierte Verbindungen

	Zürich	Bern	Dübendorf	Rigi
FID	Ethan; Ethen; Ethin; Propan; Propen; n-Butan; Isobutan; Summe der Butene; Butadien; n-Pentan; Isopentan; Summe der Pentene; Isopren; n-Hexan; Summe der Isohexane; Summe der Isoheptane; Benzol; Toluol; Ethylbenzol; Summe m-/p-Xylol; o-Xylol.	Benzol; Toluol; Ethylbenzol; Summe m-/p-Xylol; o-Xylol.	Benzol; Toluol;	Ethan; Ethen; Ethin; Propan; Propen; n-Butan; Isobutan; Summe der Butene; Butadien; n-Pentan; Isopentan; Summe der Pentene; Isopren; n-Hexan; Summe der Isohexane; Summe der Isoheptane; Benzol; Toluol; Ethylbenzol; Summe m-/p-Xylol; o-Xylol.

Messunsicherheit

Zürich	Bern/Dübendorf	Rigi
Aufgrund der Qualität der Chromatogramme (Auftrennung, Peaküberlagerungen, Integrationsprobleme bei verzerrten Peakformen, Reproduzierbarkeit der Kalibriergasmessungen) wurde ein Vertrauensbereich wie folgt abgeschätzt: 10 %	Aufgrund der Qualität der Chromatogramme (Auftrennung, Peaküberlagerungen, Integrationsprobleme bei verzerrten Peakformen, Reproduzierbarkeit der Kalibriergasmessungen) wurde ein Vertrauensbereich wie folgt abgeschätzt: 10 %	Aufgrund der Qualität der Chromatogramme (Auftrennung, Peaküberlagerungen, Integrationsprobleme bei verzerrten Peakformen, Reproduzierbarkeit der Kalibriergasmessungen) wurde ein Vertrauensbereich wie folgt abgeschätzt: 10 %.

Bestimmungsgrenze

Zürich	Bern/Dübendorf	Rigi
Für die mit dem FID quantifizierten Kohlenwasserstoffe liegt die Bestimmungsgrenze bei etwa 0.02 ppb.	Für die mit dem PID quantifizierten Kohlenwasserstoffe liegt die Bestimmungsgrenze bei etwa 0.02 ppb.	Für die mit dem FID quantifizierten Kohlenwasserstoffe liegt die Bestimmungsgrenze bei etwa 0.02 ppb.

Kalibration

Eine Kalibration erfolgt an allen Stationen etwa alle 4 Wochen. Es wird ein Primärnormal verwendet, welches ca. 4 ppb der gemessenen Verbindungen in Stickstoff enthält (NPL, England).

3.6.3. Methan

Am Standort Jungfraujoch wir zur Bestimmung der Methan (CH_4)-Konzentration in der Luft ein definiertes, kleines Probenvolumen in einen Gaschromatographen (Agilent 6890N Gas Chromatograph) injiziert. Dort werden die CH_4-Moleküle von anderen Spezies chromatographisch getrennt und anschliessend mit einem Flammenionisationsdetektor gemessen. Diese Methode wird seit Februar 2005 auf dem Jungfraujoch eingesetzt.

Messprinzip

Die Aussenluft wird mit einer Pumpe angesaugt und mit Hilfe eines Nafion-Trockners getrocknet. Eine Probe mit 10 ml Volumen wird mit Hilfe eines Trägergasstroms (Stickstoff) über 2 Trennsäulen (Unibeads 1S und einer Molekularsieb 5Å) geschickt, auf denen bei 60°C die gaschromatographische Trennung stattfindet. Das Eluat wird anschliessend mit einem Flammenionisationsdetektor untersucht. Im Flammenionisationsdetektor brennt eine Flamme aus reinem Wasserstoff und synthetischer Luft. Mit Hilfe zweier Elektroden wird die Leitfähigkeit der Flamme bestimmt. Treffen organische Substanzen auf die Flamme, werden diese verbrannt und ionisiert, so dass sich die Leitfähigkeit der Flamme ändert. Die Stärke der Leitfähigkeitszunahme ist ein Mass für die Konzentration der jeweiligen Substanz.

Kalibration

Messungen von Aussenluft werden jeweils im Wechsel mit Messungen eines Standardga-

ses durchgeführt, um auch alle kurzfristigen Schwankungen der Sensitivität zu erfassen. Die Standardgase werden gegen Primärstandards im Labor vermessen und beziehen sich auf die WMO-2000 Skala.

Messunsicherheit

Die Präzision der Messtechnik basierend auf wiederholten Messungen von Kalibrationsgasen ist circa 0.2% bei typischen Aussenluftkonzentrationen.

3.7. Ammoniak (NH_3)

Seit 2011 wird an den Stationen Härkingen, Payerne, Tänikon und Sion ein Infrarot-Spektrometer zur kontinuierlichen Messung von Ammoniak (NH_3) eingesetzt. Bis 2011 wurde an den Standorten Härkingen, Payerne und Tänikon das Messprinzip der Photoakustischen Spektroskopie (PAS) verwendet. Am Standort Zürich wurden NH_3-Messungen von September 2006 bis Dezember 2007 und an der Station Magadino von September 2006 bis November 2010 durchgeführt (siehe Anhang C6).

3.7.1. NH_3-Messung mit Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)

Messprinzip

Das Prinzip des Analysators (Picarro G1103 und G2103) beruht auf der „Cavity Ring Down Spectroscopy“-Technik (siehe Kapitel 3.5.2., Abb. 3-12 und 3-13). Bei der Messung von Ammoniak mit geschlossenen Messinstrumenten (Messinstrumente mit geschlossener Messkammer) ist es kaum zu vermeiden, dass Ammoniak auf den Oberflächen der Ansaugleitung adsorbiert. Ammoniak wird auf den meisten Oberflächen nicht irreversibel angelagert, sondern nach einer gewissen Zeit wieder freigesetzt. Durch diese Wechselwirkung von Ammoniak mit den Oberflächen in der Ansaugleitung ist die gemessene Ammoniakkonzentration gegenüber der wahren Konzentration in der Aussenluft typischerweise gepuffert und zeitlich verschleppt. Um diese Oberflächeneffekte möglichst klein zu halten werden für die Ansaugleitung nur geeignete Materialien verwendet (PFA und PTFE), die Verweilzeit der Aussenluftprobe in der Ansaugleitung wird zudem so kurz wie möglich gehalten. Ausserdem wird durch leichtes Heizen der Ansaugleitung (ca. 5°C über Aussentemperatur) verhindert, dass Wasser in der Ansaugleitung kondensieren und das gasförmige Ammoniak absorbieren kann. Die zeitliche Verschleppung des Ammoniaksignals in der gewählten Messanordnung konnte noch nicht abschliessend bestimmt werden.
Da auf dem Probeluft-Filter abgeschiedene NH_4NO_3-Aerosole schon bei Raumtemperatur mit der Zeit zu einem grossen Teil zu NH_3 und HNO_3 dissoziieren, werden (vor allem im Winter) fälschlicherweise zu hohe NH_3-Konzentrationen gemessen. Durch Verwendung eines auf 10°C gekühlten Filters wird dieser Effekt erheblich vermindert. Um eine Wasserkondensation auf dem gekühlten Filter zu verhindern wird dabei die Probeluft mit getrockneter NH_3-freier Luft verdünnt. Beim gekühlten Filter handelt es sich um eine Empa-Eigenentwicklung und einen Eigenbau.

Kalibration

Für die Kalibration alle 2 Wochen wird NH_3-Prüfgas (Konzentration ca. 70 ppb NH_3) und Nullluft verwendet. Das Prüfgas wird mit einem Permeationskalibrator SONIMIX 6000C (LNI Schmidlin, Genf) erzeugt. Die Permeationsröhrchen werden regelmässig mit dem Transferstandard im Labor (SONIMIX 3014 Permeationskalibrator) überprüft. Dieser wird periodisch beim METAS (Bundesamt für Metrologie) mit dem dort vorhandenen Referenzmaterial verglichen.

Querempfindlichkeit

Eine Querempfindlichkeit mit H_2O besteht, wird jedoch vom Gerät automatisch korrigiert.

Messunsicherheit

Die Messunsicherheit bzw. der Messfehler wird durch die Verluste und Freisetzung von Ammoniak in der Ansaugleitung dominiert (siehe Messprinzip, oben). Bei zeitlich höher aggregier-

ten Werten (z.B. 14-Tage Mittelwert) mitteln sich diese Effekte aus, die Messunsicherheit ist dann < 20%. Für zeitlich hoch aufgelöste Werte (z.B. Stundenmittelwerte) konnte die Messunsicherheit noch nicht bestimmt werden.

3.8. Lachgas (N_2O)

Am Standort Jungfraujoch wird zur Bestimmung der Lachgas (N_2O)-Konzentration in der Luft ein definiertes, kleines Probenvolumen in einen Gaschromatographen (Agilent 6890N Gas Chromatograph) injiziert, um N_2O-Moleküle von anderen Spezies zu trennen und anschliessend mit einem Elektroneneinfangdetektor (ECD) gemessen. Seit Februar 2005 wird diese Methode auf dem Jungfraujoch eingesetzt.

Messprinzip

Die Aussenluft wird mit einer Pumpe angesaugt und mit Hilfe eines Nafion-Trockners getrocknet. Eine Probe mit 10 ml Volumen wird mit Hilfe eines Trägergasstroms (5% CH_4 in Ar) über 2 Trennsäulen (Hayesep Q) geschickt, auf denen bei 60°C die gaschromatographische Trennung stattfindet. Das Eluat wird anschliessend mit einem Elektroneneinfangdetektor untersucht. Im Elektroneneinfangdetektor wird das Trägergas mit einer β-Strahlenquelle ionisiert. Das ionisierte Trägergas erzeugt ein konstantes Hintergrundsignal, das sich verändert sobald Probenmoleküle (hier: N_2O-Moleküle) aus der Säule eluieren und in den ECD gelangen. Die N_2O-Moleküle fangen die freien Elektronen des ionisierten Trägergases ab und schwächen somit den Strom zwischen den Elektronen ab. Der Strom an der Zelle wird gemessen und mit einem Referenzstrom verglichen. Die Spannung an den Elektroden der Zelle wird so eingestellt, dass sich ein konstanter Strom in der Zelle ergibt. Je höher die Zahl an nicht eingefangenen (freien) Elektronen ist, desto niedriger muss die Pulsfrequenz der Spannung sein, um dem Referenzstrom zu entsprechen. Passiert eine Substanz den Detektor, die die Elektronen einfängt, steigt die Pulsrate an. Die Pulsrate kann in eine N_2O-Konzentration umgerechnet werden.

Kalibration

Die Standardgase werden gegen Primärstandards im Labor vermessen und beziehen sich auf die SIO-98 Skala.

Querempfindlichkeit

Eine gleichzeitige Eluierung von N_2O und CO_2 kann potentiell zu einer Veränderung der Detektor-Sensitivität führen. Eine geeignete chromatographische Trennung kann dies verhindern.

Messunsicherheit

Die Präzision der Messtechnik basierend auf wiederholten Messungen von Kalibrationsgasen ist circa 0.3% bei typischen Aussenluftkonzentrationen.

3.9. Feinstaub

Als Feinstaub wird die Partikelfraktion mit einem aerodynamischen Durchmesser von weniger als 10 µm (PM10) definiert.
Die Konzentration von Feinstaub kann als Partikelanzahl oder als Partikelmasse pro Volumeneinheit definiert werden. Man unterscheidet dementsprechend

- Partikelmassenkonzentrationen (Masse/Volumen)
- Partikelanzahlkonzentrationen (Anzahl Teilchen/Volumen)

3.9.1. Gravimetrische Feinstaubmessung

$PM10_{grav.}$: Die Immissionsgrenzwerte der LRV (Änderung vom 15.12.97, in Kraft seit 1.3.98) für Feinstaub sind als Massenkonzentrationen der Partikelfraktion unterhalb eines aerodynamischen Durchmessers von 10 µm (PM10) definiert. Auf das Jahr 1997 wurde im NABEL-Messnetz von TSP (Total Suspended Particulates, Schwebstaub) auf PM10 umgestellt. Parallelmessungen zwischen PM10 und TSP wurden von der Empa[7] durchgeführt (Zusammenfassung in Anhang A1).

$PM2.5_{grav.}$: Seit 1998 wird an einigen charakteristischen Standorten (siehe Anhang C6) die Massenkonzentrationen der Partikelfraktion unterhalb eines aerodynamischen Durchmessers von 2.5 µm (PM2.5) gemessen.

$PM1_{grav.}$: An einigen charakteristischen Standorten (siehe Anhang C6) wird seit 2003 auch die PM1-Feinstaubkonzentration gravimetrisch ($PM1_{grav.}$) als Tageswert bestimmt. Der Probenahmekopf für PM1 ist ein zweistufiger Impaktor. Er besteht aus einem PM2.5-Einlass mit einem zusätzlichen PM1-Abscheider.

Messprinzip

Die Referenzmethode[8] zur Bestimmung der Partikelmassenkonzentration ist die gravimetrische Methode. Ein genau bekanntes Luftvolumen wird über einen Quarzfaserfilter angesaugt. Der Filter wird unter definierten Klimabedingungen*) vor und nach der Probenahme gewogen. Die Feinstaubkonzentration wird aus der Differenz der beiden Wägungen und dem Probeluftvolumen berechnet.

*)Klimabedingungen zur Filterkonditionierung:

vor Tarawägung:	96h bei 95% rel. Feuchte (Vorbefeuchtung), 96h im Wägeraum bei 22±2°C/50±5% r.F.
vor Wägung des exp. Filters:	96h im Wägeraum bei 22±2°C/50±5% r.F.

Probenahme

Für die Probenahme wird ein High-Volume-Gerät (HIVOL) des Typs Digitel DA-80H (Abb. 3-16 mit automatischem Filterwechsler für max. 16 Filter verwendet. Das Gerät ist detailliert in der VDI-Richtlinie VDI 2463 Bl. 11[9] beschrieben. Der für die Messung verwendete Probenahmekopf der Firma Digitel ist auf Grund des Testberichts der UMEG[10] äquivalent zu dem

Referenzverfahren nach EN12341[8]. Der hohe Luftdurchsatz (30 m^3/h für PM10, PM2.5 und PM1) erlaubt das Messen grösserer Staubmengen. Es werden Tagesproben mit einem Probevolumen von 720 m^3 (Ausnahme Jungfraujoch: 1075 m^3) und einer belegten Filterfläche mit einem Durchmesser von 14 cm erhoben. Der Probewechsel erfolgt an allen Stationen um Mitternacht. Seit dem 1. Mai 2010 wird für PM10 an allen Stationen (ausser Chaumont und Tänikon: 1.November 2010) wieder täglich eine Probe gesammelt (siehe Anhang C6). Für PM2.5 und PM1 wird an allen Stationen jeden 4. Tag eine Probe gesammelt (siehe Anhang C6).

Geräte, Material

HIVOL mit automatischem Filterwechsel	Digitel
Probenahmesonde PM10, PM2.5, PM1	Digitel
Waage XP205 mit Antistatic-Kit	Mettler
Quarzfaserfilter:	
Pallflex XP56 Tissuquartz 2500QAT-UP	
Durchmesser d=15cm (belegte Filterfläche: d=14cm)	Pall (Schweiz) AG
Referenzgewicht F1, 1 g	Mettler
Filterbeutel	PAWI
Klimaraum 22 ± 2 °C / 50 ± 5 % r.F.	Empa
Befeuchtungszelle	Empa

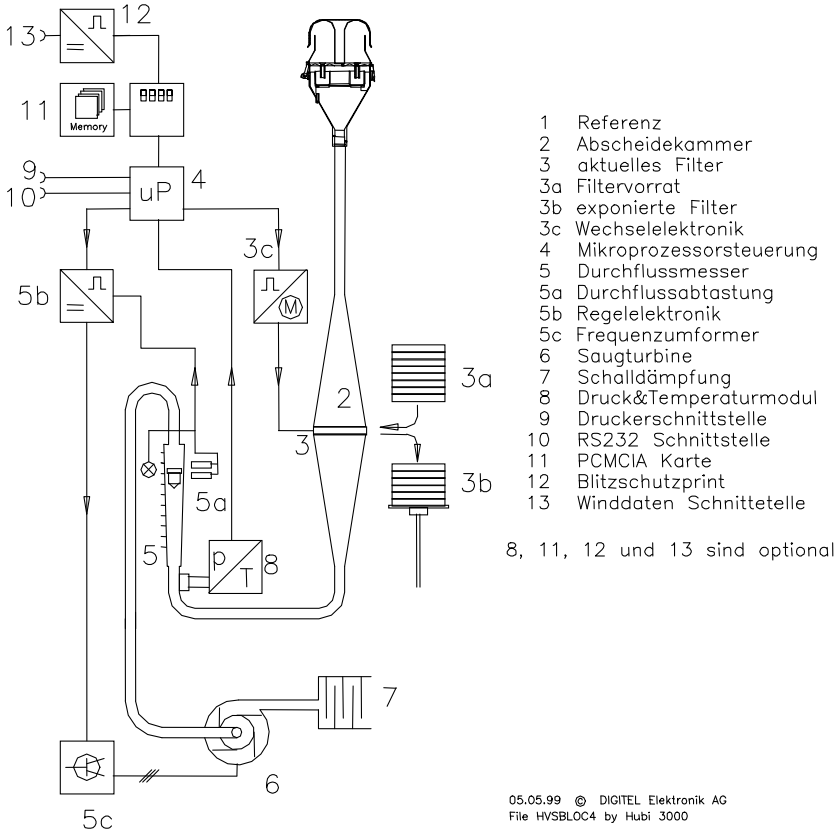


Abb. 3-16: Schematische Darstellung eines Probenahmegerätes DA-80H von Digitel

Kalibration

Der Volumenstrom des DA-80H wird regelmässig mit einem externen Referenzrotameter überprüft. Dieses externe Rotameter wird mit einer Messblende kalibriert. Zudem werden die Geräte auf allfällige Lecks überprüft. Die detaillierten Ausführungen sind im Anhang B2 enthalten.
Die Waage wird vor Gebrauch mit dem internen Kalibriergewicht kalibriert und zusätzlich vor jeder Messreihe mit einem Referenzgewicht von 1 g überprüft.

Messunsicherheit

Tagesmittelwert	± 10 %
Jahresmittelwert	± 5 %

Bestimmungsgrenze

Tagesmittelwert	1 µg/m^3

3.9.2. Metalle im Feinstaub

Im Feinstaub werden aufgrund der Grenzwerte in der LRV die beiden Metalle Blei (Pb) und Cadmium (Cd) bestimmt, zusätzlich werden seit dem 01.01.2006 auch Arsen (As), Nickel (Ni) und Kupfer (Cu) analysiert.
Nach einem Stichprobenverfahren werden aus den Quarzfaserfiltern der Feinstaubmessung Teilfilter gestanzt, welche in einem Mikrowellenofen aufgeschlossen werden. Seit Januar 1996 werden die Metalle im Feinstaub nicht mehr mit der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) gemessen, sondern mittels Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) quantitativ bestimmt.

Bildung der Stichproben und Probenvorbereitung

Pro Station werden in einem halben Jahr ca. 183 Tagesproben gezogen. Aus jedem Filter wird ein Teilfilter mit einem Durchmesser von 0.8 cm ausgestanzt. Die so erhaltenen 183 Teilfilter werden vereinigt und mit 15 ml konz. Salpetersäure (65 %) plus 3 ml Wasserstoffperoxid (30 %) in Mitteldruck-Teflongefässen mit Quarzglaseinsätzen im Mikrowellenofen aufgeschlossen. Die auf 50 ml verdünnte Aufschlusslösung wird zentrifugiert. Ein Aliquot dieser Lösung wird mit Salpetersäure (1 %) verdünnt, mit internem Standard versetzt und mit ICP-MS analysiert.
Alle zur Analyse verwendeten Glaswaren werden in einer Dampfreinigungsapparatur mit Salpetersäure gereinigt, Gefässe aus Kunststoff werden mit Salpetersäure eluiert und mit Reinstwasser gespült.
Jede Aufschluss- und Analysenserie wird mit dem zertifizierten Teststaub ERM-CZ120 (Fine Dust, PM10-like) kontrolliert. Die Matrix dieses Referenzstaubes entspricht derjenigen einer realistischen Feinstaubprobe. Für Nickel resultiert ein systematischer Minderbefund von durchschnittlich 10%. Die Analysen werden entsprechend korrigiert.

Aufschluss

Mikrowellenofen-Programm für 10 Hochdruckgefässe mit Quarzglaseinsätzen:

Zeit (Minuten)	Temperatur (C°)	Leistung (Watt)
7	120	1200
15	190	1200
10	190	800

Messprinzip (ICP-MS)

Die wässrigen Proben werden von einem Probengeber über eine peristaltische Pumpe in das Zerstäubersystem gebracht (Abb. 3-17). Das entstandene Aerosol wird danach in ein induktiv gekoppeltes Argonplasma geblasen. Bei einer Temperatur von 6000 - 8000 K werden die Tropfen der Probe eingetrocknet und ionisiert. Die Ionen passieren dann zwei kegelförmige, wassergekühlte Lochblenden aus Metall und werden danach mit elektrostatischen Linsen auf die Eintrittsöffnung des Massenspektrometers fokussiert. Der Druck wird in zwei Stufen auf etwa 10^{-8} bar reduziert. Das Quadrupolmassenspektrometer besteht aus vier parallelen Stäben, an die ein elektrisches Wechselfeld angelegt wird. Nur die Ionen einer bestimmten Masse erhalten eine stabile Flugbahn und können nach dem Analysator auf den Detektor treffen. Durch die Veränderung des angelegten Feldes werden verschiedene Massen nacheinander bestimmt.

Die folgenden Isotope werden quantifiziert:
^{111}Cd und ^{114}Cd
^{206}Pb und ^{208}Pb
^{60}Ni
^{75}As
^{63}Cu, ^{65}Cu
^{187}Re wird als interner Standard zur Kontrolle des Analysensystems verwendet

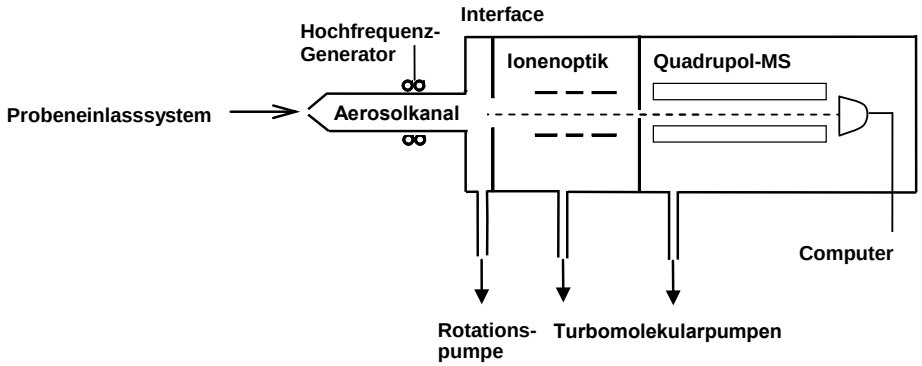


Abb. 3-17: Schematische Darstellung des ICP-MS

Kalibration

Es wird eine 4-Punktkalibration durchgeführt. Die dazu verwendeten Gebrauchsstandardlösungen werden mit den folgenden Konzentrationen vor jeder Messreihe durch Verdünnen der Standardlösungen hergestellt.

	Cadmium µg/l	**Blei** µg/l	**Arsen** µg/l	**Nickel** µg/l	**Kupfer** µg/l	**Thallium*** µg/l	**Zink*** µg/l
Standard 1	0.05	1	0.1	0.5	2.5	0.01	5
Standard 2	0.1	2	0.2	1.0	5	0.02	10
Standard 3	0.2	4	0.4	2.0	10	0.04	20
Standard 4	0.5	10	1.0	5.0	25	0.1	50

* Thallium und Zink werden auch kalibriert, aber nur für die Metalle im Staubniederschlag nach Bergerhoff ausgewertet.

Beim Wechsel der Standardlösungen (Erreichen des Ablaufdatums) werden die neuen Lösungen immer gegen die vorher verwendeten verglichen. Zudem werden die Gebrauchsstandardlösungen mit dem Multielementstandard VIII und IX von VWR International überprüft.

Messunsicherheit

Jahresmittelwert (aus 2 Halbjahresproben)	Cadmium	± 10 %
	Blei	± 10 %
	Arsen	± 10 %
	Nickel	± 10 %
	Kupfer	± 10 %

Bestimmungsgrenze

Jahresmittelwert (aus 2 Halbjahresproben)	Cadmium	0.05 ng/m^3
	Blei	0.1 ng/m^3
	Arsen	0.01 ng/m^3
	Nickel	0.5 ng/m^3
	Kupfer	1.0 ng/m^3

Geräte, Material

Reinstwasseranlage	Millipore
Stanzwerkzeug aus rostfreiem Stahl	Hasler
Mikrowellenofen MLS START 1500 mit Hochdruckgefässen HPR 1000/10	Egrolyt AG
Quarzglaseinsätze QS 50	Egrolyt AG
Zentrifuge	Hettich
Dampfreinigungsapparatur	Trabold
ICP-MS ELAN 6000	Perkin Elmer/Sciex
Probengefässe (PP-Tubes) 50 ml und 15 ml	FAUST Laborbedarf AG

Chemikalien

Salpetersäure Suprapur (65 %)	VWR International
Wasserstoffsuperoxid Suprapur (30 %)	VWR International
Cadmium Standard (1000 mg/l)	VWR International
Blei Standard (1000 mg/l)	VWR International
Arsen Standard (1000 mg/l)	VWR International
Nickel Standard (1000 mg/l)	VWR International
Kupfer Standard (1000 mg/l)	VWR International
Rhenium Standard (1000 mg/l)	VWR International
Multielementstandard VIII	VWR International
Multielementstandard IX	VWR International
Teststaub Standard Referenz Material ERM-CZ120 (Fine Dust, PM10-like)	IRMM

3.9.3. Anionen (Chlorid, Nitrat, Sulfat) im Feinstaub

Seit August 2010 wird die Konzentration an Schwefel im Feinstaub auf den PM10 Feinstaubfiltern gemessen. Die alten partikulären Schwefelkonzentrationen (S_SF) werden mit stationsspezifischen Faktoren auf partikulären Schwefel im PM10 (S_PM10) umgerechnet. Die Faktoren wurden anhand von Vergleichsmessungen beider Methoden bestimmt (siehe Anhang A8). Ab Januar 2011 werden zusätzlich Nitrat und Chlorid quantifiziert.

Messprinzip

siehe Kapitel 3.9.1.

Probenahme

siehe Kapitel 3.9.1.

Probenvorbereitung

Aus den PM10 Feinstaubfiltern wird je ein Teilfilter mit einem Durchmesser von 0.8 cm ausgestanzt. Der Teilfilter wird direkt in ein Probevial des Dionex Ionenchromatographen transferiert und mit 2 ml resp. 4 ml Reinstwasser versetzt. Das Vial wird danach mit einer Filterfritte verschlossen und die Probe gemischt. Das Eluationsvolumen ist abhängig vom Stationsstandort. Zur Kontrolle des Blindwertes wird pro Serie ein Teilfilter eines Fieldblankfilters der Station Jungfraujoch mitanalysiert. Nach mindestens 4 Stunden Elutionsdauer wird in den Eluaten die Konzentration an Chlorid, Nitrat und Sulfat bestimmt.
Die im Probenvial integrierte 20 µm Glasfritte filtriert die Probe beim Füllen, bevor diese in die Probenschlaufe des Ionenchromatographen gelangt.

Chromatographische Bedingungen

	Anionen
Säule:	Dionex AG14A und AS14A
Eluent:	8.0 mM Na_2CO_3/1.0 mM $NaHCO_3$
Fluss:	1 ml/min
Suppressor:	Dionex ASRS-300, 50mA
Injektionsvolumen:	150 µl

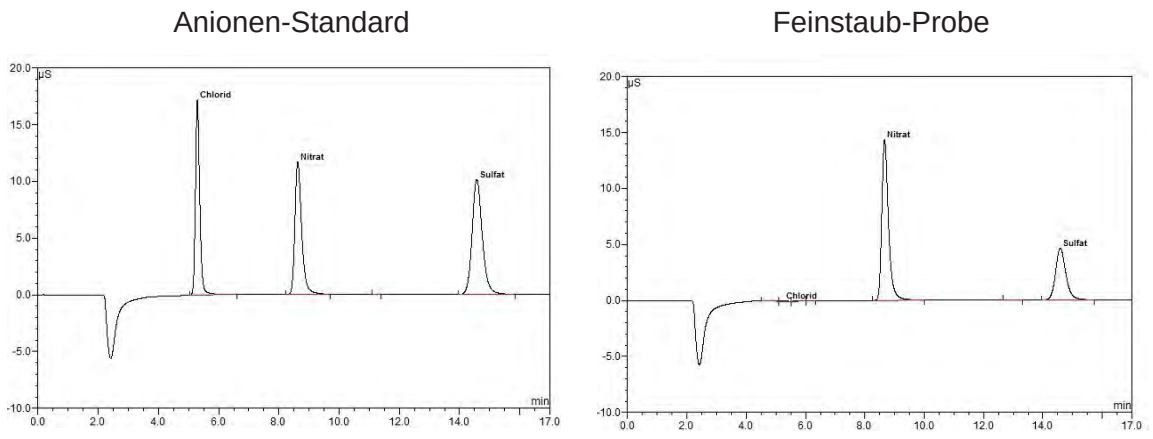


Abb. 3-18: IC-Chromatogramm von Anionen-Standard und Feinstaub-Probe

Kalibration

siehe Kapitel 3.11.3. unter Anionen

Messunsicherheit

Tagesmittelwert	10% (min. 0.015 µg S/m³)
Tagesmittelwert	10% (min. 0.010 µg N/m³)
Tagesmittelwert	10% (min 0.02 µg Cl^-/m³

Bestimmungsgrenze

Tagesmittelwert	0.005 µg S/m³
Tagesmittelwert	0.010 µg N/m³
Tagesmittelwert	0.02 µg Cl^-/m³

Geräte, Material

Reinstwasseranlage	Millipore
Ionenchromatograph DX500	Dionex
Eppendorf Pipette	FAUST Laborbedarf AG
Probevials mit Filterfritten	Dionex
Stanzwerkzeug aus rostfreiem Stahl	Hasler

Chemikalien

siehe Kapitel 3.11.3. unter Anionen

3.9.4. Mineralische Kationen im Schwebstaub

Messprinzip

Die Kationen Na^+, K^+, Mg^{2+} und Ca^{2+} werden auf den Filtern, die zur Bestimmung der Summe von Ammoniak und Ammonium gesammelt werden (siehe Kapitel 3.12.2.), analysiert.

Probenahme

siehe Kapitel 3.12.2.

Probenvorbereitung

siehe Kapitel 3.12.1.

Geräte, Material

siehe Kapitel 3.12.1.

Chemikalien

siehe Kapitel 3.12.2.

Chromatographische Bedingungen und Kalibration

Siehe Kapitel 3.11.3. unter Kationen.

Messunsicherheit

Tagesmittelwert	Natrium	15% (mind. BG)
	Kalium	15% (mind. BG)
	Magnesium	15% (mind. BG)
	Calcium	15% (mind. BG)

(BG = Bestimmungsgrenze)

Bestimmungsgrenze

Tagesmittelwert	Natrium	0.10 µg/m³
	Kalium	0.01 µg/m³
	Magnesium	0.005 µg/m³
	Calcium	0.05µg/m³

3.9.5. Radiometrische Feinstaubmessung (Betameter)

Probenahme

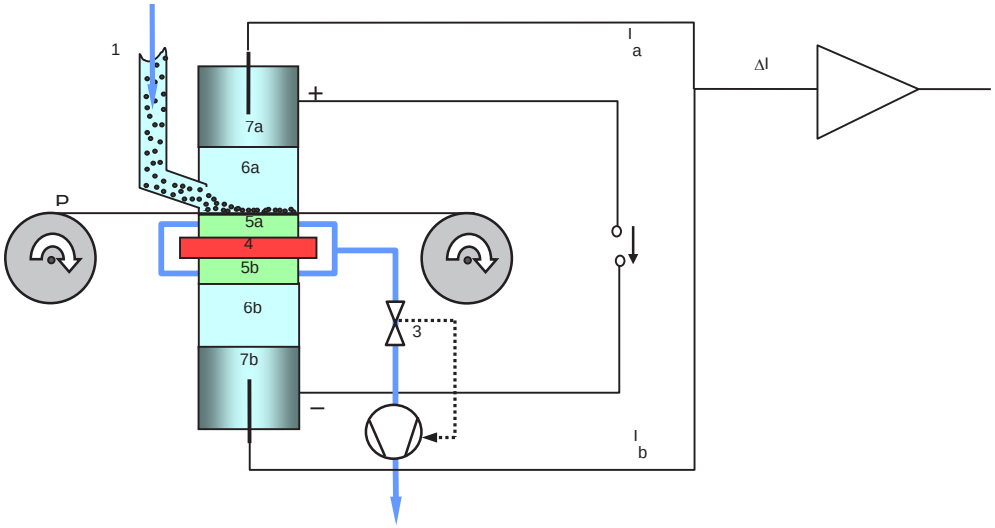
Für die Probenahme wird am Standort Jungfraujoch eine PM10- und am Standort Härkingen eine PM1-Probenahmesonde verwendet.

Messprinzip

Das Staubmessgerät FH 62 I-R (Abb. 3-19) dient zur kontinuierlichen Bestimmung der Massenkonzentration (µg/m³) des Feinstaubes in der Luft.

Das Staubmessgerät nutzt das radiometrische Prinzip der Beta-Strahlenabsorption mit einem Zwei-Strahl-Kompensationsverfahren. Durch dieses Verfahren wird eine sehr hohe Messstabilität erreicht, da zu jedem Messwert gleichzeitig ein Referenzwert in einer separaten Messstrecke ermittelt wird. Diese Referenz-Messstrecke ist mit der eigentlichen Messstrecke physikalisch so verbunden, dass sich auftretende Temperatur- und Druckschwankungen auf beiden

Messstrecken gleich auswirken.
Die automatische Staubkonzentrationsmessung kann durch Wasserkondensation aus der angesaugten Probeluft gestört werden. Ohne zusätzliche Heizung kann bei hohen Aussentemperaturen und/oder hoher relativer Luftfeuchtigkeit Wasser im Probenahmesystem auftreten, wenn das Staubmessgerät in klimatisierten Räumen mit einer niedrigeren Temperatur als aussen betrieben wird. Aus diesem Grund wird das Staubmessgerät mit einem beheizten Probenahmerohr (35°C) betrieben.
Nach dem Passieren eines PM10-Vorabscheiders wird die angesaugte Staubfraktion auf einem Filterband abgeschieden. Der Luftdurchsatz beträgt 1 m^3/h.
Die Beta-Strahlerquelle (Krypton-85) ist so angeordnet, dass der Strahlengang in zwei Strahlenbündel aufgeteilt wird. Ein Strahlenbündel durchläuft die Messstrecke und das andere die Kompensationsmessstrecke. Die Kompensationsstrecke dient zum Ausgleich von verschiedenen Einflussfaktoren während der Messung.
Das FH 62 I-R enthält eine sehr empfindliche radiometrische Mikrowaage, mit der die Feinstaubmasse kontinuierlich gemessen wird. Die sich aufbauende Staubschicht schwächt die Intensität des Beta-Strahls auf der Messstrecke ab. Bei der Berechnung der Staubkonzentration wird der durch eine Blende exakt gemessene Luftdurchsatz berücksichtigt.



1	Einlaufstrecke	5a	Absaugkammerplatte	5b	Kompensationskammer 1
2	Filterband	6a	Bestaubungskammer	6b	Kompensationskammer 2
3	Durchsatzmessung	7a	Mess-Ionisationskammer	7b	Kompensations-Ionisationskammer
4	Beta-Quelle				

Abb. 3-19: Schematischer Geräteaufbau eines Staubmessgerätes FH 62 I-R

Kalibration

Kalibration der Masse: Die Kalibration erfolgt durch Wägung von bestaubten Filterstreifen oder mit Hilfe von einem Basisjustierfoliensatz. Die Kalibrierfolien mit Quarzstaub (SiO_2) haben eine definierte Massenbelegung. Die Betameter–Messwerte werden mit parallel durchgeführten gravimetrischen Feinstaubmessungen verglichen.

Kalibration der Blende: Mit einem Volumenstrom-Vergleichsmessgerät wird der Luftdurchsatz bestimmt und im Gerät eingegeben.

Kalibration der Temperatur- und Drucksensoren: Die Kalibrierung der Temperatur- und Druck-Sensoren wird vorgenommen, indem der von einem Referenzgerät angezeigte Wert eingegeben wird. Für die Temperatursensoren und das Barometer genügt ein Messpunkt. Bei den beiden Differenzdrucksensoren der Durchsatzmessung ist der Abgleich von Nullpunkt und Steigung (Messpunkt) erforderlich.

Querempfindlichkeit:

Es gibt eine Querempfindlichkeit auf Feuchte, diese kann durch eine Sondenbeheizung verringert werden, wodurch allerdings Verluste bei den leichtflüchtigen Verbindungen auftreten können.

3.9.6. Feinstaubmessung (TEOM FDMS)

An allen Standorten ausser Jungfraujoch, Davos und Lägeren wird das Staubmessgerät TEOM FDMS 8500 (Abb. 3-20) zur kontinuierlichen Bestimmung der Massenkonzentration (µg/m^3) des Feinstaubes in der Luft eingesetzt (siehe Anhang C6).

Probenahme

Für die Probenahme wird an allen Standorten eine PM10-Probenahmesonde verwendet.

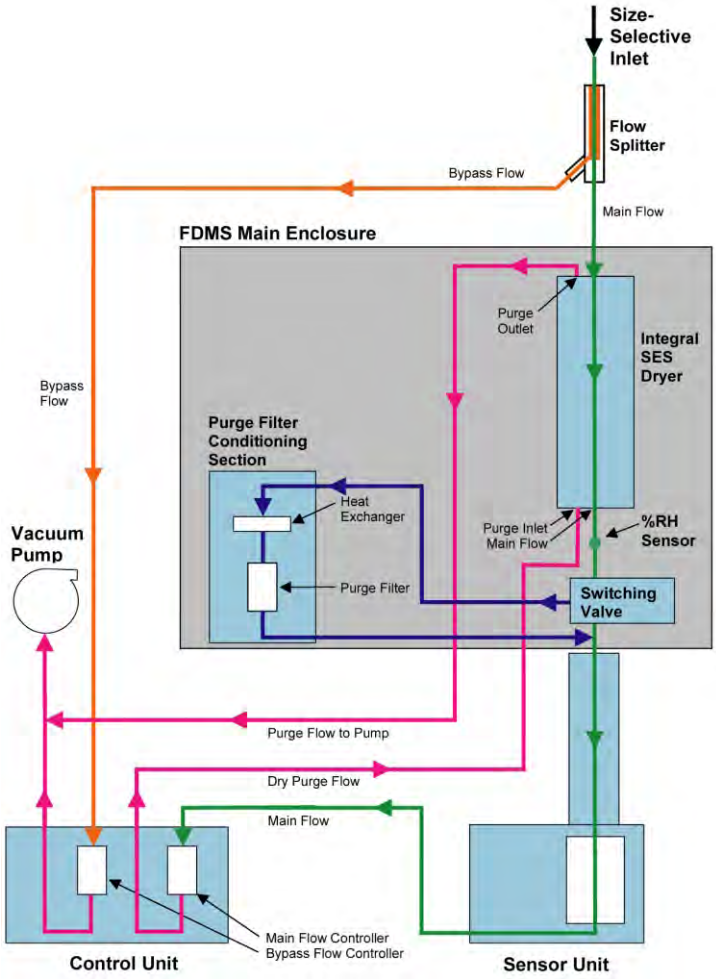


Abb. 3-20: Schematischer Geräteaufbau TEOM FDMS (Thermo Scientific)

Messprinzip

Beim TEOM FDMS 8500 (Tapered Element Oscillating Microbalance, Filter Dynamics Measurement System; Thermo Scientific) wird die auf einem Glasfaser-Filter abgeschiedene Partikelmasse durch Messung der Änderung der Frequenz des oszillierenden Filters bestimmt. Der oszillierende Filter (austauschbar) befindet sich an der Spitze eines sich nach oben verengenden Röhrchens (tapered element) durch das die Luft mit einem konstanten Volumenstrom von 3.0 l/min durch den Filter gesaugt wird. Die Schwingung des Filters wird durch einen Rückkoppel-Mechanismus, der die Schwingungsfrequenz optisch vermisst und über ein elektrisches Wechselfeld anregt, aufrechterhalten. Der oszillierende Filter verhält sich wie ein Pendel und daher besteht ein Zusammenhang zwischen der Schwingungsfrequenz des Filters und der Masse des Filters. Mit zunehmender Masse des oszillierenden Filters nimmt die Schwingungsfrequenz ab. Aus der gemessenen Frequenzänderung lässt sich die abgeschiedene Partikelmasse bestimmen.
Ein schematischer Geräteaufbau zeigt Abbildung 3-20. Das Gerät besteht aus einer Sensor-Einheit, einer Control-Einheit, einer FDMS-Einheit und einer Pumpe. Die Sensor-Einheit enthält das schwingende Filterelement und die Rückkoppelelektronik, die Control-Einheit beinhaltet die Durchflussregelung, die Steuerelektronik und die Auswerteeinheit. Das Messfilter des TEOM muss auf einer konstanten Temperatur gehalten werden (Betriebstemperatur 30°C), da die Schwingungsfrequenz des TEOM temperaturabhängig ist. Von dem thermostatisierten Messfilter können leichter flüchtige Bestandteile des gesammelten Feinstaubes verloren gehen, wodurch die Messung systematisch verfälscht wird (negative Filterartefakte). Die FDMS-Einheit ermöglicht die Korrektur von Filterartefakten. In der FDMS-Einheit wird das Probegas mit einem Permeationstrockner getrocknet, mit einem Umschaltventil wird zwischen zwei Messzyklen hin- und her geschaltet. Im Messzyklus 1 wird die Probeluft direkt durch das Messfilter gesaugt und es kommt zur Abscheidung von Feinstaub. Nach einer Zyklusdauer von 6 min wird auf den Messzyklus 2 umgeschaltet, dabei wird die Messluft über ein auf 4°C gekühltes Filter geleitet, wo alle Partikel abgeschieden werden. Die partikelfreie Luft wird dann durch das Messfilter gesaugt, während dieser Zeit können Desorptionsprozesse leichtflüchtiger Stoffe durch Gewichtsabnahme auf dem Filter detektiert werden. Filterartefakte und instrumentell bedingte Frequenzänderungen werden eliminiert und der leichtflüchtige Anteil der Partikelmasse wird mitbestimmt (Annahme: beim Sammeln und beim Spülen mit gereinigter Luft verflüchtigt sich der gleiche Anteil an Inhaltsstoffen mit der jeweils gleichen Rate). Aus den Resultaten der beiden Messzyklen wird die Partikelmasse der Probeluft quasikontinuierlich alle 6 min berechnet.

Kalibration

Kalibration der Masse: Es wird keine regelmässige Kalibration der Masse durchgeführt. Die TEOM FDMS–Messwerte werden mit parallel durchgeführten gravimetrischen Feinstaubmessungen verglichen.

Kalibration Fluss: wie Betameter

Kalibration Temperatur und Druck: wie Betameter

3.9.7. Partikelanzahl

An den Standorten Basel, Bern, Härkingen und Lugano wird seit 2003 und am Standort Rigi seit 2007 die Partikelanzahl bestimmt. Während 4 Jahren (2003 – 2006) wurde auch am Standort Chaumont die Partikelanzahl gemessen. An allen Standorten werden Kondensationskernzäh-

ler (CPC) des Typs TSI 3775 eingesetzt (siehe Anhang C6).

Messprinzip

Die angesaugte Probeluft wird zunächst durch eine butanoldampfgesättigte Kammer geleitet, dabei kondensiert Butanol auf den durchgeleiteten Partikeln. Die Kondensation bewirkt die Vergrösserung der Partikel auf eine optisch erfassbare Grösse. Die Zählung der Partikel erfolgt bis zu einer Konzentration von 50 000 Partikel/cm^3 im Einzelzählmodus, bei höheren Konzentrationen durch Messung der gesamten Streulichtintensität und Umrechnung auf Partikelkonzentrationen mit Hilfe einer Kalibrierfunktion (photometrischer Modus). Ausser an den Stationen Rigi und Basel wird an allen Stationen die Probeluft mit Hilfe einer speziellen Verdünnungseinheit aufbereitet (Abb. 3-21). An den Standorten Bern und Härkingen beträgt das Verdünnungsverhältnis 1:20, am Standort Lugano 1:3. Eine geeignete Probenaufbereitung ist notwendig, da erhöhte Partikelkonzentrationen und/oder hohe absolute Luftfeuchten den Wartungsaufwand erhöhen bzw. Messausfälle verstärkt auftreten. Ein weiterer wichtiger Vorteil der Verdünnung ist, dass die Geräte so weitestgehend im Einzelzählmodus betrieben werden können.

Kalibration

Kalibration Partikelanzahl: Für Partikelanzahlkonzentrationen gibt es keine Referenzmaterialien, welche zur Kalibration der Messeräte eingesetzt werden könnten. Das NABEL unterhält daher ein Referenz-Kondensationskernzähler, dieser wird jährlich beim METAS kalibriert. Die auf den Stationen eingesetzten Messgeräte werden wiederum jährlich, bzw. vor und nach Gerätereparaturen oder Geräterevisionen mit dem Referenzgerät verglichen.

Kalibration Fluss, auch Verdünnung: Mit einem Volumenstrom-Vergleichsmessgerät werden die Flüsse alle zwei Wochen bestimmt.

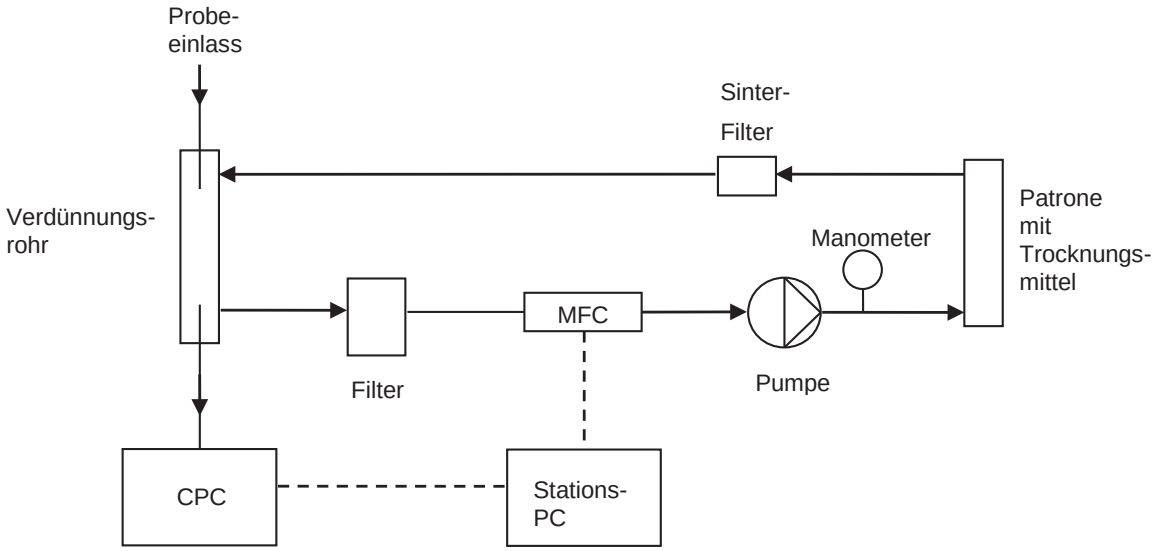


Abb. 3-21: CPC-Verdünnungseinheit

3.9.8. Partikelgrössenverteilung

Von Januar 2005 bis Ende 2012 wurden an der Station Härkingen Partikelgrössenverteilungen mit einem SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) des Typs TSI 3034 gemessen. Seit Juni 2006 ist auch in Zürich ein SMPS im Einsatz, diese Messungen werden auf unbestimmte Zeit fortgeführt und ergänzen die Partikelanzahlmessungen mit den CPC (siehe Kapitel 3.9.7)

Messprinzip

Dieses Online-Messsystem zur Ermittlung der Partikelgrössenverteilung basiert auf der Klassierung der feinen und ultrafeinen Partikel mit einem Mobilitätsanalysator (DMA) und anschliessender Zählung der Partikel mit einem Kondensationskernzähler (CPC). Das SMPS-System ermöglicht eine automatisierte Messung der Partikelgrössenverteilung im Grössenbereich von ca. 10 – 487 nm bis zu einer totalen Konzentration von 10^7 Partikel /cm^3.

Kalibration

Kalibration Partikelgrössenverteilung: Wie bei der Partikelanzahlkonzentration, so stehen auch für die Messung von Partikelgrössenverteilungen keine Referenzmaterialien zur Verfügung. Eine Kalibration ist daher nicht möglich. Das NABEL unterhält im Labor ein SMPS Messsystem (Referenz-Messsystem), welches beim METAS im Rahmen von so genannten Kalibrierworkshops mit anderen Messsystemen verglichen wird. Die auf den Stationen eingesetzten Messgeräte werden regelmässig im Labor mit dem Referenz-Messsystem verglichen.

Flusskontrolle: Mit einem Volumenstrom-Vergleichsmessgerät wird der Luftdurchsatz alle zwei Wochen bestimmt.

3.9.9. OC/EC

An neun Messstationen (Basel, Bern, Dübendorf, Härkingen, Lugano, Payerne, Rigi, Magadino und Zürich) wird die Konzentration von organischem (OC) und elementarem Kohlenstoff (EC) in PM2.5 Feinstaubfilterproben mit einem OCEC-Analyzer (Sunset Laboratory OCEC Carbon Aerosol Analyzer, Model 4L, USA) bestimmt.

Messprinzip

Das Messprinzip beruht auf dem thermisch-optischen Verfahren mit Korrektur für die pyrolytische Umwandlung von organischem Kohlenstoff in elementaren Kohlenstoff. Zur optischen Korrektur wird die Transmission eines Lichtstrahls durch die Probe während der Analyse gemessen (TOT-Methode; Sunset Laboratory OC/EC Analyzer). Für die Analyse von PM2.5 Feinstaub-Tagesproben wird das international akzeptierte EUSAAR2-Temperaturprotokoll verwendet.
Die thermisch-optische Methode beruht auf den unterschiedlichen thermischen Eigenschaften von EC und OC. EC ist schwerflüchtig und verbrennt erst bei Temperaturen über 500°C und nur in einer oxidativen Umgebung. Organische Stoffe werden bei Temperaturen bis etwa 900°C unter Inertgasbedingungen vollständig verflüchtigt oder pyrolysiert. Der Anteil des pyrolytisch gebildeten Kohlenstoffs (PC) sollte bestimmt und dem OC-Wert zugerechnet werden. Dies wird durch die Messung der Lichttransmission durch das Filter während der Analyse erreicht. Durch die pyrolytische Umwandlung während der OC-Bestimmung kann die Lichttransmission abnehmen (das Filter wird schwärzer). Bei der Bestimmung von EC nimmt die Lichttransmission anschliessend aufgrund der Oxidation von elementarem Kohlenstoff wieder zu. Der pyrolytisch gebildete Kohlenstoff entspricht der Menge Kohlenstoff die oxidiert wird,

bis das Filter wieder die gleiche Lichttransmission wie zu Beginn der Analyse aufweist. Der Zeitpunkt der Trennung von EC und OC wird allgemein als 'Splitpoint' bezeichnet.
Proben von Aerosolpartikeln, welche auf Quartzfaserfilter gesammelt wurden, werden im Ofenkomplex des Gerätes mittels eines klar definierten Temperaturprotokolls in einer ersten Phase unter Inertgasatmosphäre (Helium) in mehreren Temperaturstufen bis auf 850°C aufgeheizt. In einer zweiten Phase wird das Filter unter einer oxidierenden Atmosphäre (He/O2-Gemisch) erneut in mehreren Temperaturstufen aufgeheizt. Zur Detektion wird das in die Gasphase übergetretene Material mit einem Gasstrom in den Hinterofen des Ofenkomplexes befördert. Dort wird es bei einer konstanten Temperatur von 870°C mit Hilfe eines MnO_2-Katalysators vollständig verbrannt. Das entstandene CO_2 wird im Methanator (500°C), katalytisch zu Methan umgewandelt und mittels FID (Flammenionisationsdetektor) detektiert.
Nach Abschluss der He- und Ox-Phase gibt es eine interne Kalibration mit Methan.

3.9.10. BC (Black carbon)

MAAP (Multi Angle Absorption Photometer)

An den Standorten Härkingen (Start Februar 2007), Bern (Start Mai 2007), Lugano (Start November 2007), Basel (Start Februar 2008) und Dübendorf (Start Juli 2009) werden kontinuierlich die Menge von schwarzem (graphitähnlichem) Kohlenstoff (BC) mit Hilfe eines optischen Messverfahrens gemessen. Für die Probenahme wird an allen Standorten seit Januar 2011 eine PM2.5-Probenahmesonde verwendet (vorher PM1).

Messprinzip

Der Russmonitor CARUSSO Model 5012 MAAP (Multi Angle Absorption Photometer, Thermo Electron Corporation) dient zur kontinuierlichen Bestimmung des Absorptionskoeffizienten b_{abs} [1/m] in der Aussenluft. Ist der spezifische Absorptionsquerschnitt des Feinstaubes σ_{abs} [m^2/g] bekannt, dann kann die BC Konzentration (Black Carbon) bestimmt werden:

$$BC = b_{abs}/\sigma_{abs}$$

Das Mehrwinkel-Photometer-Verfahren basiert auf einer Kombination aus der Reflektometer-Methode unter bestimmten Streuwinkeln und der Transmissionsmessung.

Auf einem Glasfaser-Filterband wird kontinuierlich Aerosol gesammelt und analysiert. Der Russmonitor verfügt über eine druck- und temperaturkompensierte Luftdurchsatz-Mess-sonde, die es erlaubt, den Volumenstrom auf aktuelle Bedingungen bezogen zu regeln.
Die Lichtquelle (670 nm) des Monitors, sowie die Detektoren für die Streulichtmessung befinden sich oberhalb des Filters, der Detektor für die Transmissionsmessung unterhalb des Filterbandes (Abb. 3-22). Mit der Transmissionsmessung wird die BC-Konzentration des gesammelten Aerosols gemessen, wobei diese mit Hilfe der Streulichtmessungen (Streulichtwinkel$_1$= 130°, Streulichtwinkel $_2$ = 165°) um die Streuanteile korrigiert wird.

Nachweisgrenze: 10 min-Wert: 70 ng/m^3

Kalibrierung

Periodisch wird eine Kalibrierung der Temperatur- und Drucksensoren, sowie des Luftdurchsatzes durchgeführt.

Querempfindlichkeit

BC Messungen haben den Nachteil, dass die Lichtabsorption nicht nur von der Menge an graphitähnlichen Kohlenstoff abhängt, sondern allgemein von den optischen Eigenschaften des Feinstaubes. Je nach Anteil von anderen Licht absorbierenden Inhaltsstoffen im Feinstaub können sich die BC Messwerte an verschiedenen Standorten unterscheiden, auch wenn die Feinstaubproben beider Standorte die gleichen Mengen an graphitähnlichem Kohlenstoff aufweisen. Um diese Abhängigkeiten zu korrigieren werden die kontinuierlichen Messungen periodisch mit parallel durchgeführten EC-Messungen verglichen. Die EC Bestimmungen erfolgen mittels einer Analyse (Sunset Labs OC/EC Analyzer) von Feinstaub-Tagesproben. Aus dem Vergleich von thermisch-optisch bestimmten EC- und b_{abs}-Daten wird für jede Messstation der spezifische Absorptionsquerschnitt σ_{abs} bestimmt (siehe Anhang A4).

Die BC-Konzentrationen der einzelnen Stationen werden mit Hilfe des stationsspezifischen Absorptionsquerschnittes aus den b_{abs} Daten berechnet und sind konsistent mit den ermittelten thermisch-optischen EC-Werten.

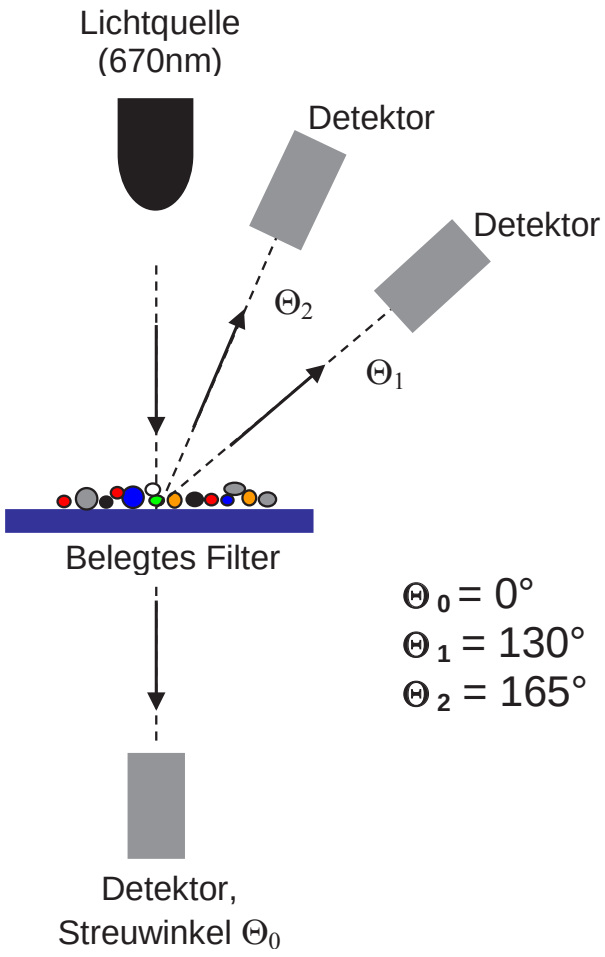


Abb. 3-22: Schematischer Geräteaufbau eines Russmonitor CARUSSO/MAAP5012

Aethalometer

An den Standorten Magadino und Payerne wird seit März 2008 und am Standort Zürich seit April 2010 kontinuierlich die Menge von schwarzem Kohlenstoff (BC) mit Hilfe eines optischen

Messverfahrens (Aethalometer AE 31) gemessen.

Messprinzip

Der Russmonitor Aethalometer AE 31 (Magee Scientific Inc.) dient zur kontinuierlichen Bestimmung des Absorptionskoeffizienten b_{abs} [1/m] in der Aussenluft, basierend auf dem Funktionsprinzip der Licht-Transmissionsmessung durch ein Filter bei einer oder mehreren Wellenlängen.
Auf einem Quarzfaser-Filterband wird kontinuierlich Aerosol gesammelt und analysiert.
Die physikalischen Grundlagen für die Bestimmung der Lichtabsorption werden durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben. Aus der Abschwächung des Lichtes beim Durchgang durch den belegten Filter wird die Menge an Black Carbon (BC) auf dem Filter und mit Hilfe des Volumenstroms und der Fläche des Filter-Spots dann die BC Konzentration in der Aussenluft berechnet. Die Messung wird beeinflusst durch Mehrfachstreuung des Lichtes an den Filterfasern, durch Streuung an grossen Partikeln und die Menge an Feinstaub die auf dem Filter ist, sowie durch Streuung an Partikeln die nicht aus BC bestehen. Da der gemessene Absorptionskoeffizient nicht mit dem Absorptionskoeffizienten des Feinstaubes (b_{abs}) übereinstimmt ist für eine quantitative Bestimmung von BC eine Korrektur der gemessenen Lichtabsorption notwendig. Dies Korrektur wird gemäss der Publikation von Weingartner et al. (2003) [12] durchgeführt.

$$BC = \frac{b_{abs}}{\sigma_{abs}}$$

BC = Black Carbon [g/m^3]

b_{abs} = Absorptionskoeffizient des Feinstaubes [1/m]

σ_{abs} = spezifischer Absorptionsquerschnitt des Feinstaubes, Wellenlängenabhängig [m^2/g]

Die Lichtquelle des Monitors umfasst 7 verschiedene Wellenlängen im Bereich von 370 nm bis 950 nm und sie befindet sich oberhalb des Filters, die beiden Detektoren für die Transmissionsmessung von belegtem und unbelegtem Filter befinden sich unterhalb des Filterbandes (Abb. 3-23).

Nachweisgrenze: 10 min-Wert: 400 ng/m^3

Kalibrierung

Alle 6 Monate wird eine Kalibrierung des Luftdurchsatzes durchgeführt.

Querempfindlichkeit

BC Messungen haben den Nachteil, dass die Lichtabsorption nicht nur von der Menge an graphitähnlichen Kohlenstoff abhängt, sondern allgemein von den optischen Eigenschaften des Feinstaubes. Je nach Anteil von anderen Licht absorbierenden Inhaltsstoffen im Feinstaub können sich die BC Messwerte an verschiedenen Standorten unterscheiden, auch wenn die Feinstaubproben beider Standorte die gleichen Mengen an graphitähnlichem Kohlenstoff aufweisen. Um diese Abhängigkeiten zu korrigieren werden die kontinuierlichen Messungen (Aethalometer Daten der Wellenlänge 880nm) periodisch mit parallel durchgeführten EC-Messungen verglichen. Die EC Bestimmungen erfolgen mittels einer Analyse (Sunset Labs OC/EC Analyzer) von Feinstaub-Tagesproben.

Aus dem Vergleich von thermisch-optisch bestimmten EC- und b_{abs}-Daten wird für jede Messstation der spezifische Absorptionsquerschnitt σ_{abs} bestimmt (siehe Anhang A4).

Die BC-Konzentrationen der einzelnen Stationen werden mit Hilfe des stationsspezifischen Absorptionsquerschnittes aus den b_{abs} Daten berechnet und sind konsistent mit den ermittelten thermisch-optischen EC-Werten.

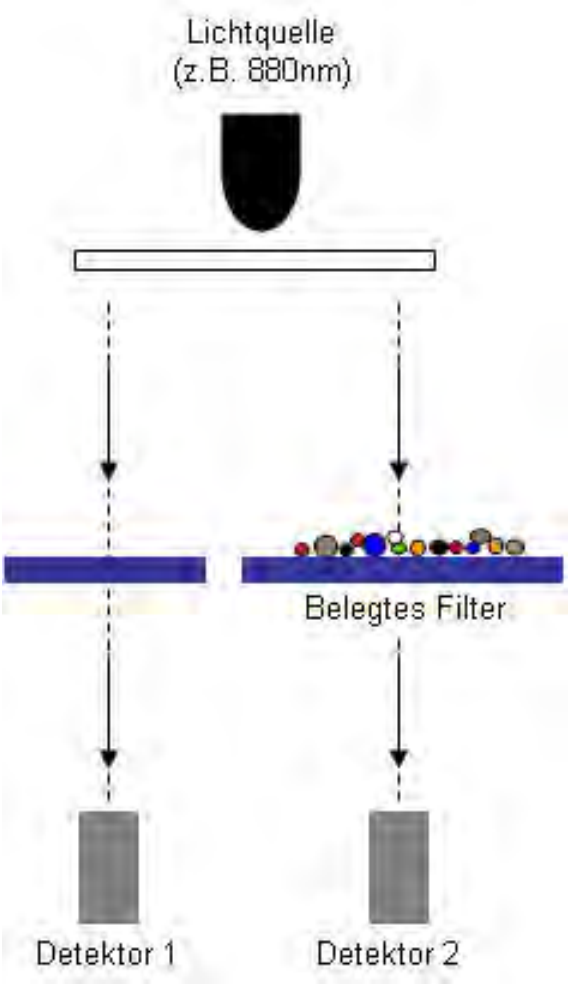


Abb. 3-23: Schematischer Geräteaufbau eines Russmonitor Magee Aethalometer AE31

3.10. Staubniederschlag

Zur Erfassung des Staubniederschlags und seiner Inhaltsstoffe, vor allem der Schwermetalle, wird die Bergerhoffmethode nach VDI. 2119 Bl. 2[12] angewendet.

Messprinzip

Während eines Monats werden in Bergerhofftöpfen der nasse und trockene Niederschlag (Gesamtdeposition) gesammelt. Nach dem Eindampfen wird aus dem Rückstand die Staubniederschlagsmenge gravimetrisch ermittelt.

Probenahme

Alle Glaswaren werden in einer Dampfreinigungsanlage mit Salpetersäuredampf gereinigt und anschliessend vor dem Gebrauch mit Reinstwasser gespült. Die als Sammelgefässe verwendeten Polypropylengefässe und die zugehörigen Deckel werden vor dem ersten Gebrauch in HNO_3 (ca. 10 %) eingelegt und danach ebenfalls mit Reinstwasser gespült.
Da auch Kunststofftöpfe, wenn diese mit Niederschlag halbvoll gefüllt sind, bei strengem Frost bersten können, werden während der Wintermonate (Oktober – März) 200 ml Frostschutzlösung aus 1-Methoxy-2-propanol mit Wasser (1:4) in den Gefässen vorgelegt. Vergleichsmessungen haben gezeigt, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen den Probenahmen mit oder ohne Frostschutzmittel bestehen.

Aufarbeitung

Die während eines Monats exponierten Kunststofftöpfe werden für den Transport mit einem Kunststoffdeckel verschlossen. Im Labor wird die Probe bis fast zur Trockene eingedampft und anschliessend über ein Kunststoffsieb, um Insekten, Tannennadeln und andere Grobbestandteile zu entfernen, in tarierte Glasröhren transferiert. Nach dem Eindampfen bis zur Trockene und Konditionieren bei 22±2°C/50±5 % rel. Feuchte wird der Staubniederschlag gravimetrisch bestimmt.
Routinemässig werden Blindwerte von Bergerhoffproben mitanalysiert. Dazu werden Reinstwasserproben wie exponierte Proben behandelt und durch die ganze Aufarbeitungs- und Analysenprozedur mitgeführt.
Detaillierte Angaben zur Bergerhoffmethode sind bei Gehrig et al.[13] zu finden.

Kalibration

Die Waage wird vor Gebrauch mit dem internen Kalibriergewicht kalibriert. Zusätzlich wird die Waage mit einem Referenzgewicht von 100 g vor jeder Messserie überprüft.

Messunsicherheit für den gesamten Staubniederschlag[13]

Monatsmittelwert (Doppelbestimmung)	22 mg/(m^2 Tag)
Jahresmittelwert (Doppelbestimmung)	7 mg/(m^2 Tag)

Bestimmungsgrenze für den gesamten Staubniederschlag[13]

Monatsmittelwert (Doppelbestimmung)	7 mg/(m^2 Tag)
Jahresmittelwert (Doppelbestimmung)	2 mg/(m^2 Tag)

Geräte, Material

Reinstwasseranlage	Millipore
Polypropylentöpfe (d=10cm, h=15cm) mit Polyethylendeckeln	Brac
Bergerhoff - Körbe (rostfreier Stahl)	Koneth
Wasserbad	Salvis
Trockenschrank	Salvis
Tecator Eindampf- und Aufschlussapparatur	nicht mehr erhältlich
Proberohre zu Tecator	Glasbläserei Möller
Waage XP 205 mit Antistatic Kit	Mettler
Referenzgewicht F1 100 g	Mettler
Schwermetallfreier Kunststoffschaber	Starkermann und Empa
Schwermetallfreies Kunststoffsieb	unbekannt
Klimaraum 22 ± 2 °C / 50 ± 5% rel. Feuchte	Empa

Chemikalien

Salpetersäure suprapur 65 % (Aufschluss)	VWR International
Salpetersäure p.a. 65 % (Aufschluss)	VWR International
1-Methoxy-2-propanol	VWR International

3.10.1. Metalle im Staubniederschlag

Die mit der Bergerhoffmethode erhaltenen Monatsproben werden für jede Station quartalsweise vereinigt und aufgeschlossen. In dieser Lösung werden Blei (Pb), Cadmium (Cd), Zink (Zn), Thallium (Tl), Kupfer (Cu), Arsen (As) und Nickel (Ni) quantitativ bestimmt. Seit dem Januar 1996 werden die Staubniederschlagsproben im NABEL-Messnetz nicht mehr mit der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) gemessen, sondern wie die Metalle im Feinstaub mit ICP-MS quantitativ analysiert.

Probenahme

Die Probenahme erfolgt wie oben beschrieben in Bergerhofftöpfen aus Polypropylen. Aus 3 Monatsproben wird jeweils eine Quartalsprobe gebildet, welche analysiert wird. Aus dem Mittelwert der vier Quartalsproben resultiert der Jahresmittelwert.

Aufschluss

Die Quartalsproben werden mit 40 ml Salpetersäure (32 %) versetzt und bis fast zur Trockene eingeengt. Diese Aufschlusslösung wird nach Abkühlen mit Salpetersäure (1 %) versetzt und quantitativ in ein Polypropylentube überführt. Die Polypropylentubes werden vorab mit 1% Salpetersäure gereinigt und mit Reinstwasser gespült.
Jede Aufschluss- und Analysenserie wird mit dem zertifizierten Teststaub ERM-CZ120 (Fine Dust, PM10-like) kontrolliert. Für Nickel resultiert ein systematischer Minderbefund von durchschnittlich 10%. Die Konzentrationen werden entsprechend korrigiert.

Analyse

Die Proben werden für ca. 12 Stunden stehen gelassen, damit sich nicht aufgeschlossene Partikel absetzen können. Von der überstehenden Lösung wird ein Aliquot entnommen, entsprechend verdünnt und mit interner Standardlösung versetzt. Die Analyse erfolgt dann mit ICP-MS.

Die folgenden Isotope werden quantifiziert:
^{64}Zn, ^{66}Zn, ^{67}Zn, ^{68}Zn
^{111}Cd, ^{114}Cd
^{206}Pb, ^{208}Pb
^{205}Tl
^{63}Cu, ^{65}Cu
^{75}As
^{60}Ni
^{187}Re wird als interner Standard zur Kontrolle des Analysensystems verwendet

Messprinzip ICP-MS und Kalibration

siehe Kapitel 3.9.2.

Messunsicherheit

Jahresmittelwert	Cadmium	± 0.2	µg/(m² Tag)
	Blei	± 2	µg/(m² Tag)
	Thallium	± 0.005	µg/(m² Tag)
	Zink	± 6	µg/(m² Tag)
	Kupfer	± 2	µg/(m² Tag)
	Arsen	± 0.1	µg/(m² Tag)
	Nickel (Doppelbestimmung)	± 0.6	µg/(m² Tag)

Bestimmungsgrenze

Cadmium	0.03	µg/(m² Tag)
Blei	0.2	µg/(m² Tag)
Thallium	0.002	µg/(m² Tag)
Zink	1.5	µg/(m² Tag)
Kupfer	0.3	µg/(m² Tag)
Arsen	0.03	µg/(m² Tag)
Nickel (Doppelbestimmung)	0.5	µg/(m² Tag)

Geräte

Reinstwasseranlage	Millipore
Tecator Eindampf- und Aufschlussapparatur	nicht mehr erhältlich
Proberohre zu Tecator	Glasbläserei Möller
ICP-MS ELAN 6000	Perkin Elmer/Sciex
Probengefässe (PP-Tubes) 50 ml und 15 ml	FAUST Laborbedarf AG

Chemikalien

Salpetersäure suprapur 65 %	VWR International
Arsen Standard (1000 mg/l)	VWR International
Blei Standard (1000 mg/l)	VWR International
Cadmium Standard (1000 mg/l)	VWR International
Kupfer Standard (1000 mg/l)	VWR International
Multielementstandard VIII	VWR International
Multielementstandard IX	VWR International
Nickelstandard (1000 mg/l)	VWR International
Rhenium Standard (1000 mg/l)	VWR International
Thallium Standard (1000 mg/l)	VWR International
Zink Standard (1000 mg/l)	VWR International
Standard Referenz Material ERM-CZ120 (Fine Dust, PM10-like)	IRRM

3.11. Regeninhaltsstoffe

Messprinzip

Zur Bestimmung der Regeninhaltsstoffe wird nur die nasse Deposition gesammelt. Im Labor wird die Menge des gesammelten Niederschlags gravimetrisch bestimmt sowie der pH- Wert und die Leitfähigkeit gemessen. Die Konzentration der folgenden Ionen, Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium und Calcium, wird mittels Ionenchromatographie bestimmt.

Probenahme

Um die Regeninhaltsstoffe analytisch bestimmen zu können, ist es ausserordentlich wichtig, dass die Regenproben nicht kontaminiert werden und dass die Bestimmung nicht durch Fremdfaktoren gestört wird. Der verwendete Regensammler vom Typ DRA-92HK ist ein so genannter Wet-only-Sammler (Abb. 3-24). Bei dieser Methode handelt es sich um eine Probenahme, bei der sich das Sammelgefäss nur bei Regen öffnet. Dadurch wird vermieden, dass auch trockener Staubniederschlag in den Sammler gelangt. Das Öffnen und Schliessen des Sammeltrichters wird durch einen Regensensor gesteuert.
Um die Blindwerte möglichst tief zu halten, wird der Sammeltrichter monatlich mit Reinstwasser und einer Nylonbürste gereinigt. Die Probenflaschen werden vor jedem Gebrauch mit Reinstwasser gespült. Damit sich die Proben zwischen Probenahme und Analyse nicht verändern, werden Regensammler und Transportbehälter gekühlt (4 - 8°C). Nach dem Transport der Proben ins Labor wird die Niederschlagsmenge bestimmt und anschliessend werden die Proben tiefgekühlt (-20°C) oder bei kürzerer Lagerzeit im Kühlschrank bei 4°C aufbewahrt.

Abb. 3-24: Probenahme mit Regensammler

Alle Teile des Regensammlers, die mit dem Niederschlag in Berührung kommen, sind aus Teflon. Die Sammelflaschen bestehen aus Polypropylen. Die Proben werden für die Analysen im Labor in 250 ml Polyethylenflaschen umgefüllt.

Das Probenahmegefäss wird um Mitternacht automatisch gewechselt, wenn pro Probenahmeintervall (Woche) mehr als 5 Minuten Niederschlag registriert wurden. Das Wochenprobenahme-Intervall dauert von Montag 0 Uhr bis Sonntag 24 Uhr.
Der Regensammler hat eine Kapazität von 32 Fläschchen à 250 ml (1 Fläschchen entspricht 4-5 mm Niederschlag).

Geräte, Material

DRA-92 HK Regensammler (mit geheiztem Niederschlagsfühler)	Digitel
Regensensor	Digitel
Polypropylen- und Polyethylenfläschchen	Semadeni
Oberschalenwaage	Mettler
Diverse Polypropylenflaschen	Semadeni

3.11.1. Bestimmung des pH- Wertes

Um die geringe Ionenstärke der Regenproben zu erhöhen, wird den unfiltrierten Proben das Reagenz pHisa (100 µl/10 ml Regenprobe) zugegeben. Dadurch wird die Ionenstärke der Proben derjenigen der verwendeten Pufferlösungen angeglichen ohne den pH-Wert zu beeinflussen. Die Messwerte werden auf 25 °C bezogen.

Kalibration

Das pH-Meter wird vor jeder Messserie mit IUPAC Puffern von pH 7.00 und pH 4.01 kalibriert. Der Zustand der Elektrode wird anhand der Kalibrierparameter (Nullpunkt und Steigung) überprüft.

Messunsicherheit

Tageswert	± 0.04 pH-Einheiten

Geräte

Reinstwasseranlage	Millipore
PHM 220 pH-Meter	IG, Radiometer Analytical SA
PHC 2401 pH-Glaselektrode mit Schliffdiaphragma	IG, Radiometer Analytical SA
SAC 90 Autosampler	IG, Radiometer Analytical SA
T 901 Temperaturfühler	IG, Radiometer Analytical SA

Chemikalien

IUPAC Puffer pH 7.00	IG, Radiometer Analytical SA
IUPAC Puffer pH 4.01	IG, Radiometer Analytical SA
pHisa Ionic Strength Adjustor	Hügli Labortec
3 M Kaliumchlorid	IG, Radiometer Analytical SA

3.11.2. Bestimmung der Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit kann in den unfiltrierten Regenproben ohne Vorbehandlung bestimmt werden. Die Messwerte werden auf 25°C bezogen.

Kalibration

Die Zellkonstante der Leitfähigkeitselektrode wird mit der 84 µS/cm Standard-Lösung überprüft und während der Messung regelmässig kontrolliert. Zusätzlich wird zur Kontrolle eine zertifizierte Kaliumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von ca. 20 µS/cm mitgemessen.

Messunsicherheit

Tagesmittelwert	2.0 µS/cm

Geräte

Reinstwasseranlage	Millipore
CDM 230 Leitfähigkeitsmessgerät	IG, Radiometer Analytical SA
CDC 741M3 Leitfähigkeitselektrode	IG, Radiometer Analytical SA
SAC 90 Autosampler	IG, Radiometer Analytical SA
T 901 Temperaturfühler	IG, Radiometer Analytical SA

Chemikalien

Leitfähigkeitsstandard Reagecon, 84 µS/cm	Chemie Brunschwig
Kaliumchlorid Reagecon; 20 µS/cm	Chemie Brunschwig

3.11.3 Bestimmung der Anionen und Kationen

In den Regenproben werden die Anionen (Chlorid, Nitrat, Sulfat) und Kationen (Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium und Calcium) direkt mit Ionenchromatographie bestimmt.

Probenvorbereitung

Um tiefe Blindwerte zu erhalten, werden alle Glaswaren mit Reinstwasser gespült. Die Proben für die Kationenanalyse werden mit 0.6 mol/l HNO_3 angesäuert (10 µl 0.6mol/l HNO_3 pro 5 ml Probe). Eine im Probenvial integrierte 20 µm Glasfritte filtriert die Probe, bevor diese in die Probenschlaufe des Ionenchromatographen gelangt.

Chromatographische Bedingungen

	Anionen	**Kationen**
Säule:	Dionex AG14A und AS14A	Dionex CG12A und CS12A
Temperatur Säule	30°C	30°C
Eluent:	8.0 mM Na_2CO_3/1.0 mM $NaHCO_3$	20 mM Methansulfonsäure
Fluss:	1 ml/min	1 ml/min
Suppressor:	Dionex ASRS 300, 43mA.	Dionex CSRS-300, 59mA
Temperatur Messzelle	35°C	35°C
Injektionsvol.:	150 µl	100 µl

Kalibration

Zur Kalibration werden Standardlösungen mit einer Konzentration von 1000 mg/l verwendet. Zur Überprüfung der Einzelelement-Standardlösungen wird bei jeder Analysenserie der Anionen-Mehrelementstandard II bzw. der Six-Cation II Standard mitgemessen (Abb. 3-25 und Abb.3-26).

Die Konzentrationen der Gebrauchsstandardlösungen sind:

	Anionen			Kationen				
	Chlorid mg/l	**Nitrat** mg/l	**Sulfat** mg/l	**Natrium** mg/l	**Ammonium** mg/l	**Kalium** mg/l	**Magnesium** mg/l	**Calcium** mg/l
Standard 1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.02	0.02	0.1
Standard 2	0.25	0.5	0.5	0.5	0.5	0.05	0.05	0.25
Standard 3	0.5	1	1	1	1	0.1	0.1	0.5
Standard 4	1	2	2	2	2	0.2	0.2	1
Standard 5	2	4	4	5	5	0.5	0.5	2.5
Standard 6	5	10	10	10	10	1	1	5

Anionen-Standard Regenprobe

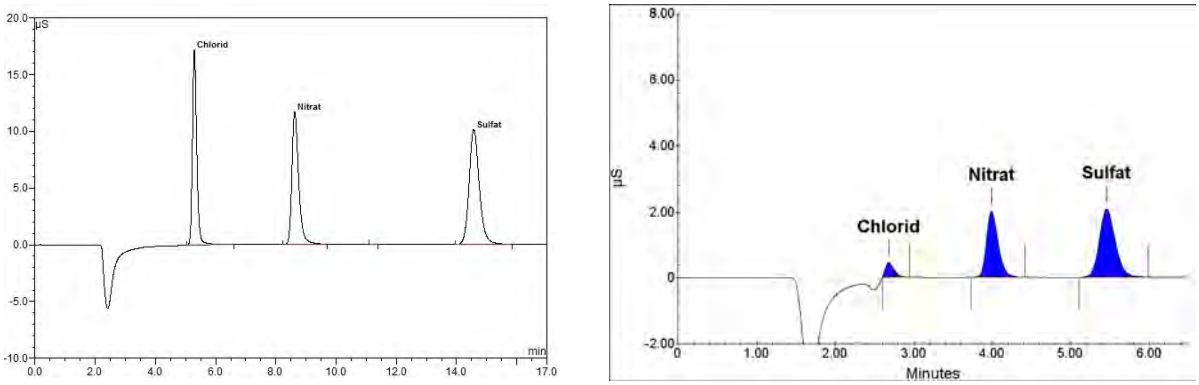


Abb. 3-25: IC-Chromatogramm Anionen-Standard und Regenprobe

Kationen-Standard Regenprobe

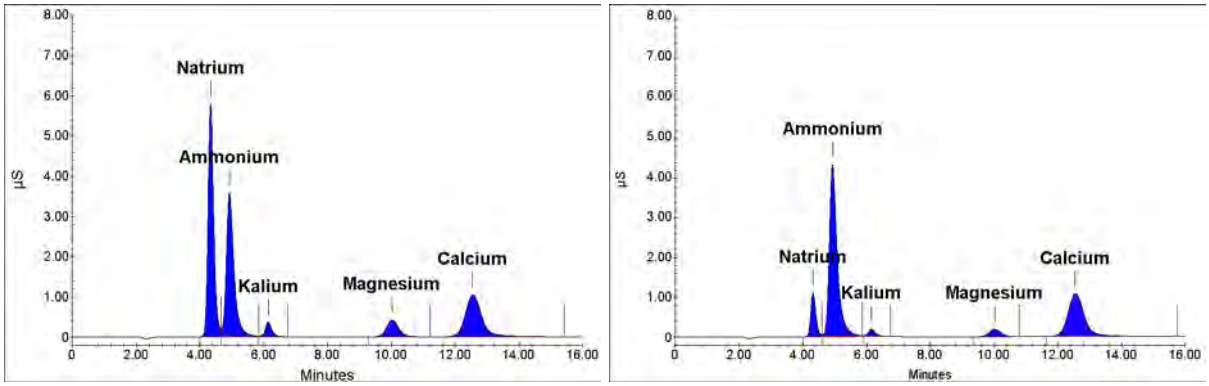


Abb. 3-26: IC-Chromatogramm Kationen-Standard und Regenprobe

Messunsicherheit

Die Messunsicherheit wurde sowohl für die Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat als auch für die Kationen Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium und Calcium aus Messungen, die im Rahmen einer Feldstudie[14] durchgeführt wurden, berechnet.

Tagesmittelwert	**Anionen**		**Kationen**	
	Chlorid	26.4 %	Natrium	33.2 %
	Nitrat	14.2 %	Ammonium	13.6 %
	Sulfat	14.0 %	Kalium	36.2 %
			Magnesium	30.2 %
			Calcium	29.6 %

Bestimmungsgrenze	**Anionen**		**Kationen**	
	Chlorid	0.042 mg/l	Natrium	0.007 mg/l
	Nitrat	<0.001 mg N/l	Ammonium	0.007 mg N/l
	Sulfat	0.001 mg S/l	Kalium	<0.001 mg/l
			Magnesium	<0.001 mg/l
			Calcium	0.029 mg/l

Geräte

Reinstwasseranlage	Millipore
Ionenchromatograph Dionex ICS 3000	Dionex
Chemikalien	
Natriumcarbonat p.a.	VWR International
Natriumhydrogencarbonat p.a.	VWR International
Chlorid Standard (1000mg/l)	VWR International
Nitrat Standard (1000mg/l)	VWR International
Sulfat Standard (1000mg/l)	VWR International
Natrium Standard (1000mg/l)	VWR International
Ammonium Standard (1000mg/l)	VWR International
Kalium Standard (1000 mg/l)	VWR International
Magnesium Standard (1000mg/l)	VWR International
Calcium Standard (1000mg/l)	VWR International
Methansulfonsäure	Sigma-Aldrich (Fluka) Schweiz
Anionen Mehrelementstandard II	VWR International
Six-Cation II Standard	Dionex
Salpetersäure Suprapur 65%	VWR International

3.11.4. Ionenbilanz

Es ist zu beachten, dass die analysierten Anionen und Kationen nur eine Auswahl der hauptsächlichen Bestandteile des Regens darstellen. Die routinemässig bei jeder einzelnen Tagesprobe durchgeführte Berechnung der Ionenbilanz ergibt in der Regel bei pH-Werten <5 eine gute Übereinstimmung der Anionen und Kationen. Bei den häufig auftretenden Regenproben

mit pH-Werten >5 wird meist ein mit steigendem pH höherer Kationenüberschuss festgestellt, was auf ein oder mehrere nicht analysierte (basische) Anionen hindeutet. Die Zuverlässigkeit der Analyse der quantifizierten Ionen ist durch regelmässige Ringversuche hinreichend gesichert.

Neben Bikarbonat können andere Komponenten eine Rolle spielen. Das Vorhandensein von Phosphat und Nitrit wird im Ionenchromatogramm erkannt. Diese Komponenten kommen aber nur in wenigen Proben und in tiefen Konzentrationen vor und werden deshalb nicht quantifiziert. Zudem sind in den Chromatogrammen weitere Peaks zu erkennen, bei denen es sich vor allem um Anionen organischer Säuren (Acetat, Formiat etc.) handelt.

3.12. Stickstoffhaltige Gas- und Aerosolkomponenten

3.12.1. Bestimmung von (HNO_3 + NO_3^-)

Die Summe von Salpetersäure + Nitrat wird als Tagesprobe bestimmt.

Messprinzip

Ein genau bekanntes Volumen Aussenluft wird durch ein alkalisch imprägniertes Filter gesaugt. Staubförmige Nitratpartikel werden durch das Filter zurückgehalten und Salpetersäuregase werden durch die Imprägnierlösung zu Nitrat umgesetzt. Auf dem Filter wird die Summe von Salpetersäure und Nitrat gesammelt. Die exponierten Filter werden mit Reinstwasser eluiert und anschliessend wird die Nitratkonzentration mit Ionenchromatographie bestimmt.

Probenahme

Die Filter werden auf einem rostfreien Stahlgitter mit 300 µl der entsprechenden Imprägnierlösung imprägniert. Vor dem Einlegen der Filter in die Filterhalter lässt man die Filter während ca. einer halben Stunde trocknen. Die Filterhalter werden an der Station im Freien exponiert. Für die Probenahme der beiden Messgrössen Salpetersäure + Nitrat und für Ammoniak + Ammonium (Kap. 3.12.2) sind an der Aussenwand der NABEL-Station Probenahmevorrichtungen für je 17 Filterhalter angebracht (Abb. 3-27). Mit Mehrprobennehmern wird während eines Tages je ein Filter mit einem Fluss von 13 l/min belegt. Der Probengasfluss wird regelmässig mit dem Volumen-Transfernormal (DryCal) überprüft. Nach 24 Stunden wechselt der Probenehmer automatisch zum nächsten Filter. Während der ca. 14-tägigen Exposition wird zur Erfassung des Blindwertes für die beiden Messgrössen je ein Blindfilter exponiert, durch welches aktiv keine Probeluft gesaugt wird. Nach dem Probenwechsel vor Ort werden die Filterhalter im Labor aufgearbeitet.

Abb. 3-27: Probenahme Stickstoffaerosole

Imprägnierlösungen zur Absorption der Summe an:

Salpetersäure + Nitrat:	1 % (g/v) Natronlauge in Ethanol

Probenvorbereitung

Die Filter werden aus den Filterhaltern in Polyethylenflaschen transferiert. Die exponierten Proben und die Fieldblankproben werden mit 40 ml Reinstwasser versetzt und gut geschüttelt. Nach mindestens 4 Stunden Elutionsdauer wird in den Eluaten der alkalisch imprägnierten Filter die Konzentration an Nitrat und in den Eluaten der sauer imprägnierten Filter die Konzentration an Ammonium bestimmt.
Um tiefe Blindwerte zu erhalten, werden alle Probeflaschen und verwendeten Glaswaren mit Reinstwasser gespült. Eine im Probenvial integrierte 20 µm Glasfritte filtriert die Probe automatisch bevor diese in die Probenschlaufe des Ionenchromatographen gelangt.

Chromatographische Bedingungen und Kalibration

Siehe Kapitel 3.11.3. unter Anionen.

Anionen-Standard Nitrat in Summenfilter-Probe

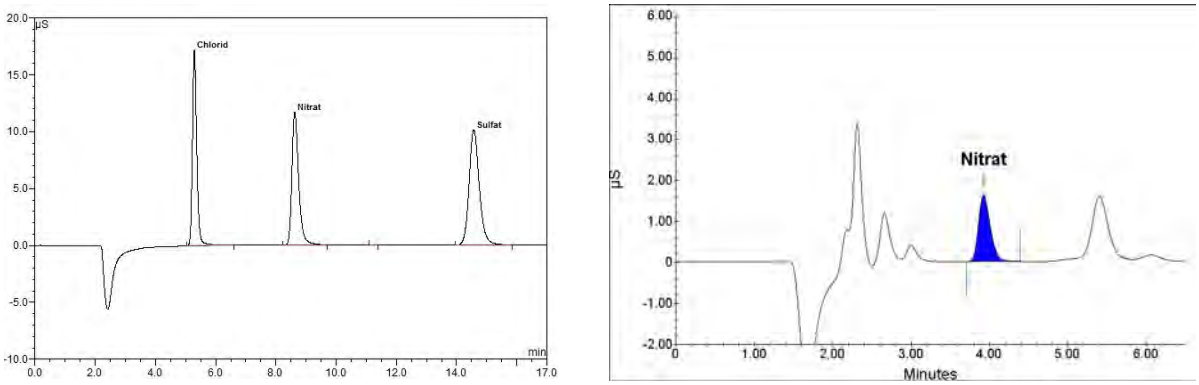


Abb. 3-28: IC Chromatogramm Anionen-Standard und Summenfilter-Probe (Nitrat)

Messunsicherheit

Tagesmittelwert	Salpetersäure + Nitrat	0.13 µg N/m^3

Bestimmungsgrenze

Tagesmittelwert	Salpetersäure + Nitrat	0.01 µg N/m^3

Geräte, Material

Mehrprobennehmer MPN-16K	Breitfuss
PE-Schlauch, schwarz, Durchmesser 8 mm	Gressel
red-y compact meter GCMC4	Vögtlin Instruments AG
Dry Cal	BIOS
Filterhalter, Durchmesser 47 mm	NILU
Filter Whatman 40, Durchmesser 47 mm	VWR International
Oberschalenwaage	Mettler
SOCOREX Dispenser	FAUST Laborbedarf AG
PP-Probeflaschen (weithals), NALGENE 125 ml	FAUST Laborbedarf AG
Ionenchromatograph ICS-3000	Dionex
Reinstwasseranlage	Millipore

Chemikalien

Natriumhydroxid	VWR International
Ethanol p.a.	VWR International
Natriumcarbonat p.a.	VWR International
Natriumhydrogencarbonat p.a.	VWR International
Nitrat-Standard (1000 mg/l)	VWR International
Anionen-Mehrelementstandard II	VWR International

3.12.2. Bestimmung von (NH_3 + NH_4^+)

Die Summe von Ammoniak und Ammonium wird als Tagesprobe bestimmt.

Messprinzip

Ein genau bekanntes Volumen Aussenluft wird durch einen sauer imprägnierten Filter gesaugt. Staubförmige Ammoniumpartikel werden durch das Filter zurückgehalten und Ammoniakgase werden durch die Imprägnierlösung zu Ammonium umgesetzt. Auf dem Filter wird die Summe von Ammoniumpartikeln und Ammoniakgas gesammelt. Die exponierten Filter werden mit Reinstwasser eluiert und anschliessend wird die Ammoniumkonzentration mit Ionenchromatographie bestimmt.

Probenahme

Die Probenahme erfolgt gleich wie bei der Bestimmung von (HNO_3 + NO_3^-) in Kapitel 3.12.1.

Imprägnierlösungen zur Absorption der Summe an:

Ammoniak + Ammonium:	0.1 M Zitronensäure in Ethanol

Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung erfolgt gleich wie bei der Bestimmung von (HNO_3 + NO_3^-) in Kapitel 3.12.1.

Chromatographische Bedingungen und Kalibration

Siehe Kapitel 3.11.3. unter Kationen.

Kationen-Standard Ammonium in Summenfilter-Probe

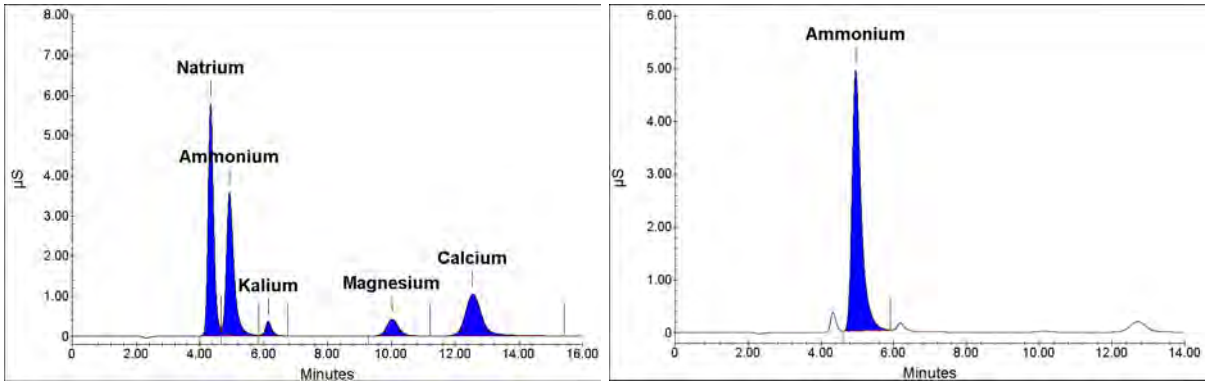


Abb. 3-29: IC- Chromatogramm Standard + Summenfilter-Probe

Messunsicherheit

Tagesmittelwert	Ammoniak + Ammonium	0.45 µg N/m³

Bestimmungsgrenze

Tagesmittelwert	Ammoniak + Ammonium	0.10 µg N/m³

Geräte

siehe Kapitel 3.12.1

Chemikalien

Ammoniumchlorid p.a.	VWR International
Methansulfonsäure puriss	Sigma-Aldrich (Fluka)
Six Cation II Standard	Dionex
Ammonium-Standard (1000 mg/l)	VWR International
Zitronensäure p.a.	VWR International
Ethanol p.a.	VWR International

3.12.3. Bestimmung von HNO_3, NH_3, NO_3^-, NH_4^+ (MD-System)

Die Bestimmung von HNO_3, NH_3, NO_3^-, NH_4^+ erfolgt mit Hilfe eines Minidenuder-Systems (MD-System). Es werden jeweils 14-Tages-Proben bestimmt.

Messprinzip

Ein genau bekanntes Volumen Aussenluft wird durch ein MD-System (Abb. 3-30) gesaugt. Es sind jeweils pro Analysegas zwei Denuder in Serie geschaltet um die Abscheideffizienz der einzelnen Analysegase zu bestimmen. Die Ammoniumpartikel werden auf einem sauer imprägnierten Cellulosenitratfilter gesammelt. Für die Nitratpartikel werden zwei hintereinander

geschaltete, alkalisch imprägnierte Cellulosefilter verwendet, da die Abscheideeffizienz bei nur einem Cellulosefilter ungenügend ist.

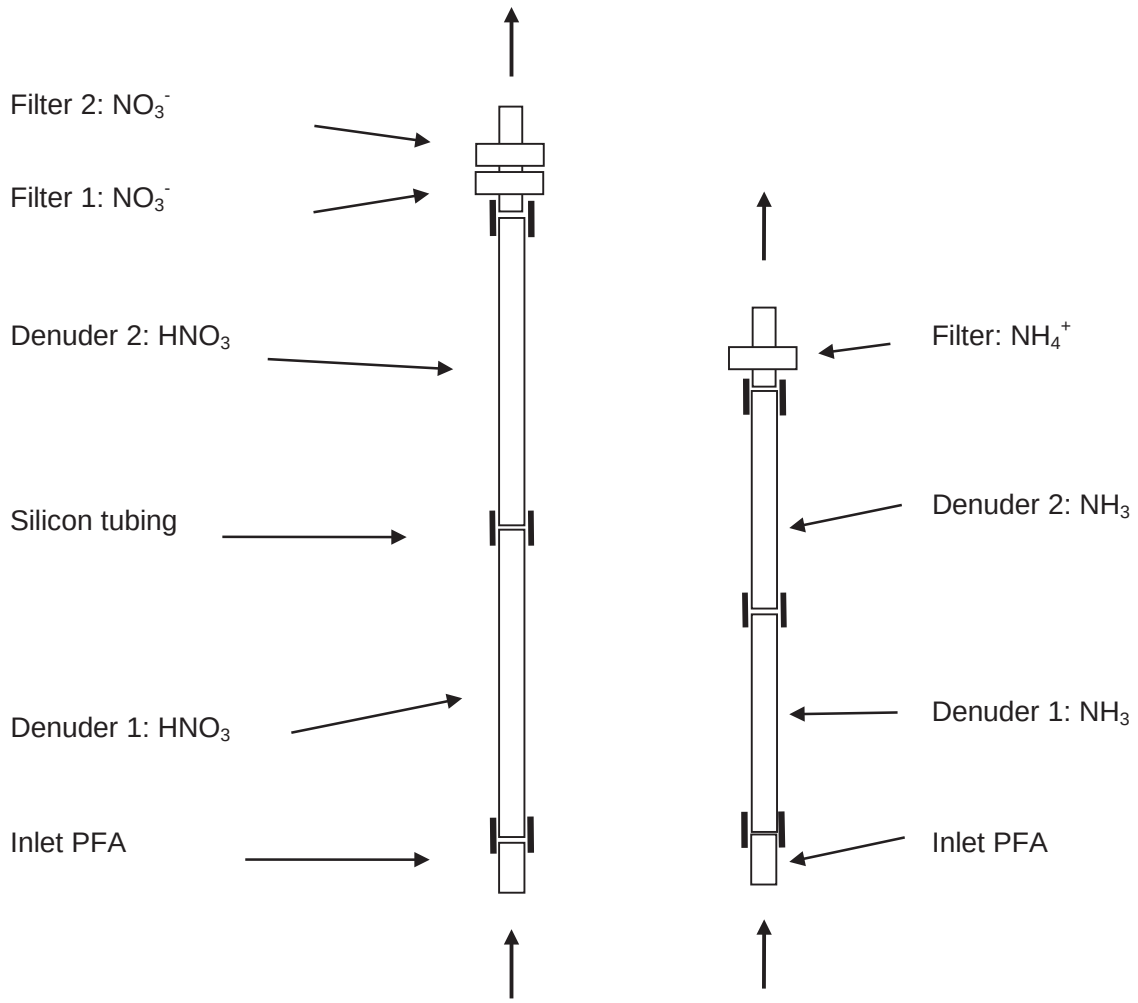


Abb. 3-30: Probetrains zur getrennten Bestimmung von HNO_3, NO_3^- und NH_3, NH_4^+

Probenahme

Die Glasdenuder werden mit Hilfe einer Pipettierhilfe bis zur entsprechenden Markierung beschichtet. Beim unbeschichteten Teil des Denuders handelt es sich um jene Distanz, die es braucht, um im Denuder eine laminare Strömung zu erzeugen. Zur Trocknung der Denuder wird mit Hilfe einer speziellen Trocknungseinheit gereinigte Pressluft verwendet. Die Trocknungseinheit besteht aus einer Trocknungspatrone mit Silicagel und einem Filterpack mit jeweils einem sauer beschichteten (Zitronensäure) Filter und einem alkalisch beschichteten (NaOH) Filter (um die Trocknungsluft von NH_3 und HNO_3 zu befreien), sowie dem Trocknungsverteiler mit den 4 offenen Ausgängen. Sobald die Denuder trocken sind, werden diese von der Trocknungseinheit entfernt.
Die alkalisch beschichteten Filter werden (analog Summenfilter Kapitel 3.12.1) auf einem Stahlgitter imprägniert und sobald die Filter trocken sind, in die Filterhalter eingelegt. Für die sauer imprägnierten Filter wird ein Exsikkator mit einem mit Zitronensäurelösung (Imprägnierlösung) getränkten Filterpapier bestückt. Die Cellulosenitratfilter werden mit 3x 40 ml Reinstwasser vorgewaschen. Die gewaschenen Filter werden auf Kunststoffgittern im Exsikkator (gefüllt mit Silicagel PS) unter Hausvakuum für mindestens 5 Stunden getrocknet. Danach werden die

Filter imprägniert und wiederum unter Hausvakuum getrocknet. Nach der Beschichtung der Denuder und der Filter werden diese zu den in Abbildung 3-30 dargestellten Probetrains zusammengesetzt und mit Caps verschlossen und bis zur Exposition im Kühlschrank gelagert. Zur Bestimmung der Feldblindwerte werden pro Messstandort Filterhalter (mit je einem sauer bzw. alkalisch imprägnierten Filter) und je ein sauer bzw. alkalisch beschichteter Denuder vorbereitet. Die Filterhalter und die Denuder werden mit Caps verschlossen und in einem Minigripbeutel zur Station mitgenommen, am gleichen Tag wieder zurück ins Labor genommen und dann biszur Analyse im Kühlschrank aufbewahrt. In einer speziell konstruierten Probenahmeeinrichtung (Abb. 3-31) wird während ca. 14 Tagen, mit einem Fluss von ca. 0.35 l/min, ein bekanntes Volumen an Aussenluft (Messung mit Gasuhr) durch das System gesaugt.

Imprägnierlösungen:

- HNO_3: 1% (m/v) KOH und 1% (m/v) Glycerin in Methanol
- NH_3: 5% (m/v) Zitronensäure in Methanol
- NO_3^-: 5% (m/v) KOH und 10% (m/v) Glycerin in Methanol
- NH_4^+: 13% (m/v) Zitronensäure in Reinstwasser

Probenextraktion

Die Probetrains werden nach der Exposition bis zur Demontage wieder im Kühlschrank gelagert. Die Aufarbeitung der exponierten Proben und der zugehörigen Feldblindwerte erfolgt identisch. Die Filter werden zusammen mit den o-Ringen jeweils mit 12 ml Reinstwasser versetzt und gut geschüttelt. Nach mindestens 2 Stunden Extraktionszeit wird in den Eluaten der alkalisch imprägnierten Filter die Konzentration an Nitrat und in den Eluaten der sauer imprägnierten Filter die Konzentration an Ammonium bestimmt. Die Denuder werden mit 5 ml Reinstwasser (HNO_3 Denuder) bzw. 3 ml Reinstwasser (NH_3 Denuder) gefüllt und mehrmals gut geschüttelt. Das Eluat wird, nach einer Extraktionszeit von mindestens 1 Stunde, in ein Tube überführt und der Denuder mit Reinstwasser gespült, so dass sich ein Endvolumen von 12 ml Probe ergibt. Danach wird die Konzentration an Nitrat bzw. Ammonium mit Ionenchromatographie im Eluat bestimmt.

Berechnung der Konzentrationen

Die Berechnung der Ammoniak- bzw. der Salpetersäurekonzentrationen ist abhängig von den Abscheideeffizienzen in den einzelnen Denudern. Im Anhang A5 (Abschnitt Abscheideffizienz der Denuder) wird detailliert dargestellt wie die einzelnen Gaskonzentrationen berechnet werden.
Die Probenkonzentrationen werden jeweils um die entsprechenden Feldblindwertkonzentrationen korrigiert.

Probenvorbereitung

Die verwendeten Probengefässe werden vor Gebrauch mit Reinstwasser gespült. Die Denuder werden zusätzlich vor der Neuexposition in die entsprechenden Reinigungslösungen (HNO_3-Denuder: 1M HNO_3 / NH_3-Denuder: 0.1% NaOH) eingelegt und danach auch mit Reinstwasser gespült. Nach dem Trocknen bei 105 °C sind diese wieder einsatzbereit.

Chromatographische Bedingungen und Kalibration

Die chromatographischen Bedingungen, sowie die Kalibration sind analog zu Kapitel 3.12.1 und 3.12.2.

Messunsicherheit

Im Anhang A5 (Abschnitt Messunsicherheiten) finden sich detaillierte Angaben über die Bestimmung der folgenden Messunsicherheiten, welche aus Vergleichsmessungen ermittelt wurden.

Summe NH_3+NH_4	0.30 µgN/m³
Summe HNO_3+NO_3	0.18 µgN/m³
NH_3	0.49 µg N/m³
NH_4^+	0.65 µg N/m³

Für die Abschätzung der Messunsicherheit für HNO_3 und NO_3^- stehen keine Vergleichsdatensätze zur Verfügung.

Bestimmungsgrenze

NH_3	0.10 µg N/m³
NH_4^+	0.15 µg N/m³
HNO_3	<0.01 µg N/m³
NO_3^-	0.02 µg N/m³

Abb. 3-31: Probenahme Minidenuder-System (MD-System)

Geräte, Material

Minidenuder-System	Empa Eigenbau
Glasdenuder 100 mm (NH_3)	Mikrolab Aarshus, DK
Glasdenuder 150 mm (HNO_3)	Mikrolab Aarshus, DK
Cellulose Nitrat Filter Sartorius 11306-25-N, 0.45 µm	FAUST Laborbedarf AG
Cellulose Filter Whatman Grade 1, 25 mm	VWR International
In-line Filter Holder, 25 mm, Delrin	VWR International
Trocknungseinheit	Mikrolab Aarshus, DK
Probengefässe (PP-Tubes) 15 ml und 50 ml	FAUST Laborbedarf AG
Exsikkator	FAUST Laborbedarf AG
Silicagel PS	ZEOCHEM
BRAND Dispenser	FAUST Laborbedarf AG
BRAND Pipettierhilfe	FAUST Laborbedarf AG
Eppendorf Pipette	Eppendorf
PARAFILM	FAUST Laborbedarf AG
Reinstwasseranlage	Millipore

Chemikalien

Zitronensäure p.a.	VWR International
KOH puriss p.a.	Sigma-Aldrich (Fluka)
Glycerin, wasserfrei	VWR International
Methanol puriss p.a.	Sigma-Aldrich (Fluka)
HNO_3 p.a.	VWR International
Silicagel PS	ZEOCHEM

3.13. Meteomessverfahren

Wind

Messprinzip Lambrecht 14512 HF 1000 J

Die Messung der **Geschwindigkeit** erfolgt mit Hilfe eines Schalensterns (Rotations-Anemometer), welcher sich um eine senkrechte Achse dreht. Die Drehzahl der Geberachse ist linear abhängig von der Windgeschwindigkeit. Die Drehzahl wird mittels eines induktiven Näherungsschalters in Impulse umgewandelt, deren Frequenz proportional der Windgeschwindigkeit ist.

Die **Windrichtung** wird mit einer Windfahne gemessen, welche an einem Potentiometer mit einem linearen Widerstand (1000 Ohm) angeschlossen ist.

Standort:	in der Regel 10 m über Grund; frei anströmbar
Fehlerquellen:	Reibung falsche Impulszählung Blockade durch Schnee und Eis (defekte Heizung)

Messprinzip Metek USA I (DAV, LAE, RIG)

Das Ultraschall-Anemometer (USA-1) bestimmt mit Hilfe von Schallwellen die **Windgeschwindigkeit und die Windrichtung**. Das Gerät hat drei Sender-Empfängerpaare mit jeweils einem Abstand von ca. 175 mm. Die Sender schicken Ultraschallimpulse aus, die von den Empfängern registriert werden. Dasselbe wird in umgekehrter Richtung wiederholt, da beim USA-1 jeder Sender auch Empfänger ist. Die Laufzeit des Signals ist von der Luftbewegung in der Messrichtung, also vom Wind, abhängig. Gesamthaft gibt es 3 verschieden gerichtete Messstrecken, d.h. 6 verschiedene Laufzeiten. Anhand dieser 6 Laufzeiten können die Windgeschwindigkeit, die Windrichtung sowie zusätzlich neben den horizontalen Windkomponenten auch der Vertikalwind berechnet werden.

Niederschlag

Messprinzip

Auf ca. einem Meter über dem Boden befindet sich ein trichterartiger Behälter mit einer Auffangfläche von 200 cm^2. Beim verwendeten automatischen Regenmesser registriert eine unter dem Auffangtrichter angebrachte Wippe, mittels eines Impulses beim Entleeren der Wippe, die Regenmenge. Eine eingebaute Heizung ermöglicht auch das Messen von Schnee und Eis.

Auflösung:	0.1 mm Niederschlag
Bereich:	0 - 7.5 mm/min
Kalibration:	ca. alle 2 Jahre (200 ml Wasser laufen innerhalb ca. 15 min durch den Regenmesser $\triangleq$ 10 mm Niederschlag)
Fehlerquellen:	Schnee, Eis (Heizung defekt) oder Insekten verstopfen den Trichter, verschmutzte Wippe Verluste durch Verdampfung von Wasser (Heizung)

Globalstrahlung

Unter der Globalstrahlung versteht man die Summe der direkten Sonnenstrahlung und der diffusen Strahlung, welche aus dem oberen Halbraum des Pyranometers auf eine horizontale Fläche einfällt.

Spektralbereich: 0.3 – 2.8 µm

Messprinzip

Die eintretende Strahlung bewirkt eine Erwärmung der schwarzen Empfängerfläche. Die entstehende Übertemperatur gegenüber dem Gerätekörper wird mit Hilfe einer Thermobatterie in Thermospannung umgesetzt (Bereich: mV).

Standort: horizontal, leicht zugänglich und schattenfrei, Ausleger nach Süden gerichtet

Fehlerquellen:
- Verschmutzung der Glaskuppel
- Kondensation im Innern des Gebers
- Tau, Reif oder Schnee
- Schatten von Hindernissen

Strahlungsbilanz

Die Strahlungsbilanz ist die Differenz aus der einfallenden Strahlung der oberen Hemisphäre und der reflektierten Strahlung des Erdbodens. Letztere trifft als langwellige Strahlung von unten auf die Sensoren.
Der Strahlungsbilanzgeber besteht aus 2 Pyranometer zur Messung der direkten und diffusen Sonnenstrahlung, sowie 2 Pyranometer für die Messung der langwelligen Strahlung, wobei je ein Sensor nach oben und nach unten gerichtet ist.
Um Störungen durch Tau, Reif und Schnee zu minimieren, sind die Sensorflächen von einem Luftstrom umspült. Im Winterhalbjahr wird die Lüftung zudem leicht geheizt.

Spektralbereich: 0.3 – 2.8 µm (Pyranometer) und 5 – 50 µm (Pyrgeometer)

Messprinzip

Das Messverfahren beruht auf der Erwärmung von geschwärzten Empfangsflächen. Die Absorption der einfallenden Strahlungsenergie auf die nach oben und nach unten gerichteten Empfangsflächen wird als Temperaturdifferenz durch eine Thermobatterie in ein Spannungssignal umgesetzt.

Standort: gleich wie bei der Globalstrahlung, ca. 2 m über dem Boden

Fehlerquellen:
- Verschmutzung der Sensoren
- Tau, Reif, Schnee
- Wackelkontakt
- Schatten von Hindernissen
- ventiliertes Gehäuse
- im Winter: Heizung

Druck

Messprinzip

Der Messteil des Barometers ist in einem thermisch gut isolierten, auf einer konstanten Temperatur aufgeheizten Gehäuse untergebracht. Die Ausdehnungsänderung einer Barometerdose aus einer Stahl-Speziallegierung beeinflusst die Induktivität und damit die Frequenz eines LC-Oszillators. Diese Frequenz wird von einem Mikroprozessor erfasst und mittels Korrekturkonstanten, welche bei der Eichung ermittelt wurden, umgerechnet.

Fehlerquellen: Unruhige Lage

Relative Feuchtigkeit und Temperatur

Das Thygan (Thermo-Hygrometer-ANETZ) ist ein geheiztes und ventiliertes Instrument, das die Lufttemperatur und den Taupunkt misst.

Messprinzip

Die Lufttemperatur wird mit einem ventilierten Thermoelement (Kupfer-Konstantan), die relative Feuchtigkeit mittels eines gekühlten, optisch kontrollierten Taupunktspiegel-Hygrometers gemessen. Für die Spiegelkontrolle wird als Lichtquelle IR-Licht verwendet. Der Spiegel selbst besteht aus Kupfer, welcher mit einem galvanischen Überzug geschützt ist und eine Kreisfläche von 2 mm Durchmesser aufweist.
Das Thygan misst im Zehnminutenzyklus jeweils in der 9. Minute während ca. 40 Sekunden etwa 10 Einzelwerte der Lufttemperatur und der Taupunktemperatur. Aus den Einzelwerten werden die Durchschnittswerte bestimmt und als Zehnminutenmittelwerte von Lufttemperatur und relativer Feuchtigkeit ausgegeben.

Fehlerquellen: defekter Ventilator
ungeeigneter Standort (geschützt durch Gebäude)
Sonneneinstrahlung

Meteorologische Grössen

Bei 7 Stationen (BAS, JUN, LUG, MAG, PAY, SIO, TAE) werden die Meteomessungen vom SMN der MeteoSchweiz übernommen.
An 9 Stationen (BER, CHA, DAV, DUE, HAE, LAE, LAU, RIG, ZUE) werden im Rahmen des NABEL eigene Meteomessungen durchgeführt. Die folgenden Gerätetypen werden eingesetzt.

Grösse	Gerätetyp
Luftfeuchtigkeit Temperatur	Thygan VTP 6 (mit Steuergerät), Meteolabor
Niederschlagsmenge	Lamprecht 1518H3
Luftdruck	Barometer GB1, Meteolabor
Globalstrahlung	Pyranometer CM5, Kipp&Zonen (Geberkasten: Meteolabor)
Strahlungsbilanz	NET Radiometer CNR-+, Kipp&Zonen (Ventiliertes Gehäuse: Markasub)
Windrichtung Windgeschwindigkeit Windspitze	Lambrecht 14512 HF 1000 J; Metek USA-1

3.14. Übersicht der Messverfahren

Luftfremdstoffe	Zeitliche Erfassung (Mittelwert)	Messmethode	Anmerkung
Schwefeldioxid (SO_2)	Zehnminuten	UV-Fluoreszenz	
Stickoxide (NO/NO_2)	Zehnminuten	Chemilumineszenz	Überprüfung vom Konverterwirkungsgrad: Gasphasentitration
Ozon (O_3)	Zehnminuten	UV-Absorption	Funktionskontrolle mit O_3-Generator
Kohlenmonoxid (CO)	Zehnminuten	Infrarot-Absorption oder Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)	
Kohlendioxid (CO_2)	Zehnminuten	Infrarot-Absorption oder Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)	
Nichtmethankohlen-wasserstoffe (NMHC)	Zehnminuten	FID-Detektor	Cutter-Überprüfung mit Propan
Methan (CH_4)	Zehnminuten	FID-Detektor oder Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)	
VOC	Standortsabhängig	FID oder PID-Detektor	
Ammoniak (NH_3)	Zehnminuten	Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)	
Feinstaub	Tag	Gravimetrische Bestim-mung	Quarzfaserfilter; vergleichbar mit Referenzverfahren EN 12341
	Zehnminuten	β-Strahlenabsorption oder Tapered Element Oscillating Microbal-ance (TEOM)	
Pb, Cd, Ni, As, Cu (Feinstaub PM10)	Jahr / Halbjahr	ICP-MS	Salpetersäureaufschluss in Mikrowellenofen
Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} (Feinstaub, PM10)	Tag	Ionenchromatographie	
Staubniederschlag (SN)	Monat	Staubniederschlag nach Bergerhoff-Methode	gemäss VDI 2119/2
Pb, Cd, Zn, Tl, Cu, As, Ni (SN)	Jahr / Quartal	ICP-MS	offener Salpetersäureauf-schluss
Regeninhaltsstoffe	Woche	Ionenchromatographie	
Σ (HNO_3 + NO_3^-) Σ (NH_3 + NH_4^+)	Tag	Ionenchromatographie	Filtermethode
Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} (Schwebstaub)	Tag	Ionenchromatographie	Filtermethode
HNO_3, NH_3, NO_3^-, NH_4^+ (MD)	2 Wochen	Ionenchromatographie	Minidenuder (MD) - System
Partikelanzahl	Zehnminuten	Condensation Particle Counter (CPC)	
Partikelgrössenverteilung	Zehnminuten	Scanning Mobility Par-ticle Sizer (SMPS)	
OC/EC	Tag	Thermisch-optische Methode (TOT)	
BC	Zehnminuten	Multi Angle Absorption Photometer oder Aethalometer	

3.15.Übersicht der Messgeräte

Messgrösse	Gerätetyp	an folgenden Stationen im Einsatz
SO_2	Thermo 43i TLE	BAS, DUE, HAE, JUN, LUG, MAG, PAY RIG, ZUE
NO / NO_x	Horiba APNA 360	SIO, ZUE
	Horiba APNA 370	BAS, BER, DUE, HAE, LAE, LAU, LUG, MAG, TAE
	Thermo 42i TL	CHA, DAV, PAY, RIG
	Eco Physics CLD 89p/PLC 762	JUN
NO_y	Eco Physics CLD 89p/CON765	JUN
O_3	Thermo 49C	LAU, MAG, PAY
	Thermo 49i	BAS, BER, CHA, DAV, DUE, HAE, JUN, LAE, LUG, RIG, SIO, TAE, ZUE
CO	Horiba APMA 360	BER, JUN
	Horiba APMA 370	DUE, HAE, LAU, LUG, RIG, ZUE
	Picarro 2302	PAY
CH_4 / THC	Horiba APHA 360	DUE, LUG, ZUE
NH_3	Picarro G1103	HAE
	Picarro G2103	PAY, SIO, TAE
Feinstaub	Digitel DA-80H	Alle Stationen ausser DAV und LAE
	Thermo Scientific FH 62 I-R	HAE, JUN
	Thermo Scientific TEOM 8500 FDMS	BAS, BER, CHA, DUE, HAE, LAU, LUG MAG, PAY, RIG, TAE, ZUE
Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} (Feinstaub, PM10)	Digitel DA-80H	JUN, LUG, PAY, RIG
Partikelanzahl	TSI CPC 3775	BAS, BER, HAE, LUG, RIG
Partikelgrössenverteilung	TSI SMPS 3034	HAE, ZUE
OC/EC	Sunset Laboratory OCEC Analyzer	BAS, BER, DUE, HAE, LUG, MAG, RIG, PAY, ZUE
BC	Thermo 5012 MAAP	BAS, BER, DUE, HAE, LUG
	Magee Scientific AE-31	MAG, PAY, ZUE
Regeninhaltsstoffe	Digitel DRA-92 HK	CHA, DUE, MAG, PAY, RIG
Σ (HNO_3 + NO_3^-) Σ (NH_3 + NH_4^+)	Breitfuss MPN-16K	RIG, PAY
Na^+, NH4$^+$, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} (Schwebstaub)	Breitfuss MPN-16K	RIG, PAY
HNO_3, NH_3, NO_3^-, NH_4^+ (MD)	Minidenuder (MD)-System (Eigenbau)	MAG, PAY, RIG, TAE
Kalibration SO_2, NO/NO_x, O_3, CO, CH_4 / THC	MKAL-Module Breitfuss	Alle Stationen
Kalibration NH_3	LNI Sonimix 6000C	HAE, PAY, SIO, TAE

4. QUALITÄTSSICHERUNG

4.1. Grundlagen

Als Grundlage für die angestrebte Qualität gelten folgende **allgemeine** Qualitätssicherungsmassnahmen:

- Einsatz empfohlener Messprinzipien (Referenzmethoden)
- Verwendung geprüfter und empfohlener Messgeräte
- Rückführung der Messung auf nationale und internationale Normale
- Teilnahme an Ringversuchen

Die Verwendung empfohlener Messprinzipien[15] bildet die Basis einer guten Vergleichbarkeit von Messresultaten verschiedener Messinstitutionen. Für die Entwicklung der Messtechnik im Immissionsbereich ist jedoch der Test und Einsatz von neuen Messverfahren von grosser Bedeutung. Bevor ein neues Messverfahren im Messnetz verwendet werden kann, ist es un-erlässlich, umfassende Parallelmessungen zwischen der Referenzmethode und der neuen Methode durchzuführen. So kann die Vergleichbarkeit der alten und neuen Methode doku-mentiert und die Messdaten beider Methoden zu einer Zeitreihe vereinigt werden. Der Einsatz von typengeprüften Geräten (EPA, TÜV etc.) ist ebenfalls eine gute Voraussetzung zur Vergleichbarkeit von Messresultaten. Verschiedene Beispiele aus dem Alltag des NABEL zeigen allerdings, dass auf eigene Tests jedes einzelnen Geräts nicht verzichtet werden kann. Die regelmässige Teilnahme an nationalen und internationalen Ringversuchen ist eine ausgezeichnete Kontrolle über die Vergleichbarkeit und Qualität der eingesetzten Messtech-nik.

4.2. Primärnormale

Alle Messungen im NABEL werden auf die Primärnormale des NABEL zurückgeführt. Diese befinden sich im thermostatisierten Kalibrierlabor. Nur in Ausnahmefällen (bei internationalen und nationalen Ringversuchen von Primärnormalen) verlassen die Primärnormale das Kalibrierlabor. Die Primärnormale des NABEL werden ihrerseits auf nationale oder internationale Normale zurückgeführt.

Primärnormale des NABEL

Primärnormal	Referenzmaterial	Konzentration/ Messbereich
SO_2	NMI: Primary Reference Material	10 ± 0.1 umol/mol
NO	NMI: Primary Reference Material	20 ± 0.1 umol/mol
CO	NIST: Standard Reference Material	10 ± 0.12 umol/mol
O	NI	0 – 1000 ppb
CH	NPL: Secondary Gas Standard	4.91 ± 0.7 ppm
VOC-Gemisch	NPL: Primary Reference Gas Mixture (30 species)	4 ± 0.8 ppb
Halogenierte VOC	Maritime Hintergrundsluft	0.01 - 0.54 nmol/mol (je nach Komponente)
Volumenstrom	DHI Molbloc/Molbox1	1 ml/min – 10 l/min

4.2.1. Primärnormal für Ozon

Standard Referenz Photometer (SRP)

Ozon ist ein reaktives Gas, welches man nicht als Kalibriergas lagern oder aufbewahren kann. Die für Kalibrationen benötigten Ozonkonzentrationen müssen mit einem Ozongenerator jeweils neu hergestellt werden. Die Ozonkonzentration kann mit Hilfe eines Photometers unter Verwendung des bekannten Absorptionskoeffizienten mit dem Gesetz von Lambert-Beer bestimmt werden.
Als Ozon Primärnormal wird ein vom NIST (National Institute of Standards and Technology) hergestelltes Standard Referenz Photometer (SRP#15) verwendet. Im Rahmen von qualitätssichernden Massnahmen wird jährlich mindestens eine Vergleichsmessung gegen ein baugleiches Standard Referenz Photometer durchgeführt, spätestens nach drei Jahren findet eine Vergleichsmessung gegen das Schweizerische Primärnormal (SRP#14) des METAS (Bundesamt für Metrologie) statt.

Messprinzip des SRP

Das SRP#15 besteht aus zwei Messzellen, einer Lichtquelle und zwei Detektoren. Der von der Quecksilberdampflampe ausgesandte Lichtstrahl wird über einen Strahlteiler und einen Spiegel in die beiden Zellen geführt. Anschliessend fällt der Lichtstrahl durch einen Interferenzfilter auf die beiden Detektoren (siehe Abb. 4-1). Die Druck- und Temperaturmessung erfolgt im Messgasausgang der Zelle 1. Während der Messung wird die Nullluft und die ozonhaltige Luft im 30 Sekundenintervall zwischen den beiden Zellen gewechselt. Die Ozonkonzentration wird aus den vier Signalen: Detektor Zelle 1, Detektor Zelle 2, Druck- und Temperatursensor nach dem Gesetz von Lambert-Beer (siehe Abb. 4-2) berechnet.
Das SRP wird nur im Kalibrierlabor verwendet.

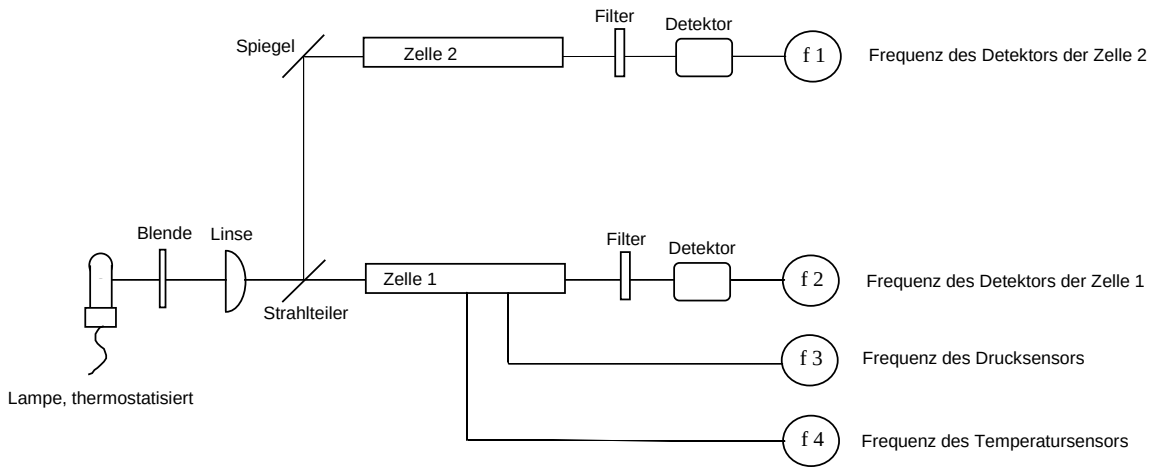


Abb. 4-1: Schematische Darstellung eines SRP

In der folgenden Tabelle sind die technischen Daten des SRP#15 aufgeführt.

	SRP#15
Anzahl der Zellen	2
Zellenlänge:	89.70
Optische Länge	89.70
Zellendurchmesser	12 mm
Anzahl Detektoren	2
Messmodus	alternierend (sequentiell)
Volumenstrom	2 Liter/min (je Zelle)
Zelleninhalt	ca. 100 ml
Verweilzeit	ca. 3 s

$$C = \frac{1}{k \bullet 2 \bullet L} \bullet \frac{T}{T_0} \bullet \frac{P_0}{P} \bullet 10^9 \bullet \log \frac{I_{01} \bullet I_{02}}{I_1 \bullet I_2}$$

C = Ozonkonzentration in ppb
T = Gastemperatur in Kelvin
T_0 = Standardtemperatur: 273 K
P = Druck in mbar
P_0 = Standarddruck: 1013 mbar
I_{01} = Lichtintensität mit Nullluft (1. Zyklus)
I_{02} = Lichtintensität mit Nullluft (2. Zyklus)
I_1 = Lichtintensität mit Ozon (1. Zyklus)
I_2 = Lichtintensität mit Ozon (2. Zyklus)
k = Absorptionskoeffizient 134 atm^{-1} cm^{-1} [16]-[18]
L = Optische Länge in cm

Abb. 4-2: Berechnungsgrundlage SRP nach Lambert-Beer

Insgesamt sind mehr als 40 Standard Referenz Photometer gebaut worden, davon werden 4 in der Schweiz betrieben (METAS, Empa).

4.2.2. Primärnormal für den Volumenstrom

DHI Molbloc/Molbox1

Das DHI Molbloc/Molbox1-System stellt zurzeit das Primärnormal für die Volumenstrommessung im NABEL dar.
Das Messprinzip (Abb. 4-3) besteht darin, dass in einer Messstrecke (Molbloc) bei einem laminaren Fluss durch einen Drosselkörper eine Differenz des statischen Druckes zwischen dem Ein- und Auslauf des Drosselkörpers erzeugt wird.
Der Durchfluss wird aus der gemessenen Druckdifferenz, der Dichte des Fluids und den Betriebsbedingungen (Temperatur, Druck) mittels einer Mess- und Auswerteeinheit (Molbox1) berechnet.
Alle drei Jahre wird dieses Gerät durch Rückführung auf das Normal des METAS rekalibriert.

Messbereich: 1 ml/min bis 10 l/min (mit 4 Molbloc‘s)
Messunsicherheit: ± 0.2% vom Messwert

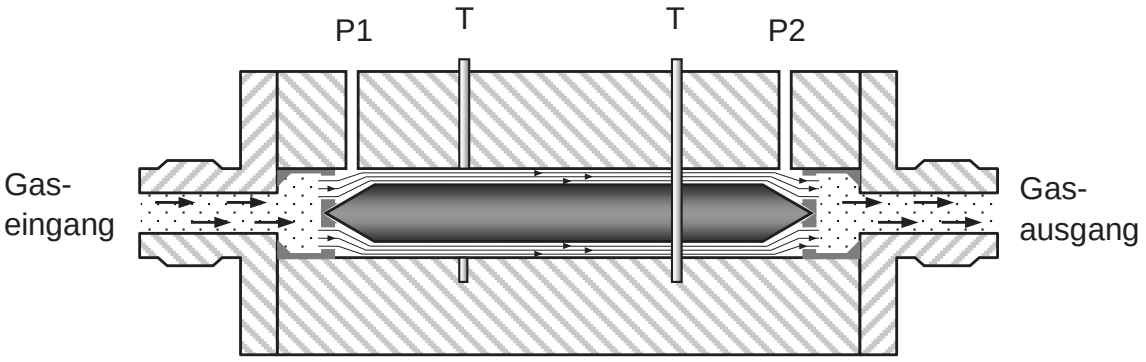


Abb. 4-3: Schema des Messprinzips des DHI Molbloc/Molbox1

4.3. Transfernormale

Alle Transfernormale, die für die Kalibrierung der Messgeräte auf den 16 Stationen verwendet werden, sind kommerziell erhältliche Gasflaschen, die vor und nach dem Einsatz auf der Station mit dem NABEL-Primärnormal verglichen werden. Im thermostatisierten Kalibrierlabor befindet sich ein Kalibrierstand mit je einem betriebsbereiten SO_2-, NO_x-, THC- und CO-Monitor.

Transfernormale des NABEL

Gas	Reinheit	Trägergas	Konz.	Hersteller	Messunsicherheit	Stabilität
SO_2	3.8	Stickstoff (5.0)	10 ppm	Air Liquide (Werk Krefeld)	+/- 3% rel.	1 Jahr
NO	2.8	Stickstoff (5.0)	5 ppm 20 ppm 50 ppm	Air Liquide (Werk Krefeld)	+/- 2% rel. +/- 2% rel. +/- 2% rel.	1 Jahr 1 Jahr 1 Jahr
CO	4.7	Stickstoff (5.7)	2 ppm 8 ppm	Messer Schweiz	+/- 2% rel. +/- 2% rel.	2 Jahre 2 Jahre
CH_4	4.5	Synt. Luft (5.5)	4.5 ppm	Messer Schweiz	+/- 2% rel.	2 Jahre
O_3		Photometer		Thermo 49C-PS	Vergleich mit SRP#15	0.5 Jahre
VOC-Gemisch		Stickstoff	30 Komp. je 4 ppb	NPL (England)	+/- 0.08 ppb	2 Jahre
Volumenstrom			10 ml/min – 10 l/min	DryCal, BIOS red-y smart	+/- 2 % +/- 2 %	

Bei den in obiger Tabelle erwähnten Unsichersicherheiten handelt es sich um Qualitätsangaben der jeweiligen Hersteller.
Zur Bestimmung der Messunsicherheiten der einzelnen Monitormessungen im NABEL-Messnetz wurden die Beiträge der Transfernormale durch Vergleichsmessungen mit dem Primärnormal bestimmt (siehe Kap. 5.3.).

4.3.1. Transfernormal für Ozon (Thermo 49C-PS)

Für die Kalibrierung des Ozon Monitors auf der Station, welche alle 3 Monate durchgeführt wird, wird als Transfernormal ein Thermo Environmental Instrument 49C-PS Gerät verwendet. Regelmässig wird dieses Gerät mit dem SRP#15 kalibriert. Für die Kalibration muss die Messanordnung so gewählt werden, dass für beide Geräte dieselbe Nullluft verwendet wird (Abb. 4-4).

Messprinzip des Transfernormal Thermo 49C-PS

Im Gerät wird die zugeführte Nullluft in zwei Gasflüsse aufgeteilt, von denen der eine direkt als Referenzgas in die Messzelle B gelangt. Der zweite Teilstrom, das Probegas, fliesst zunächst durch einen Ozongenerator und dann in die Messzelle A. Mit Hilfe von Magnetventilen durchströmen Referenz- und Probegas alternierend Zelle A und B. Die UV-Licht Intensität jeder Zelle

wird vom Detektor A und B gemessen (Abb. 4-5). Das Thermo 49C-PS Gerät berechnet die Ozonkonzentration für jede Zelle und ermittelt anschliessend die Durchschnittskonzentration.
Abb. 4-5: Schematische Darstellung des Thermo 49C-PS

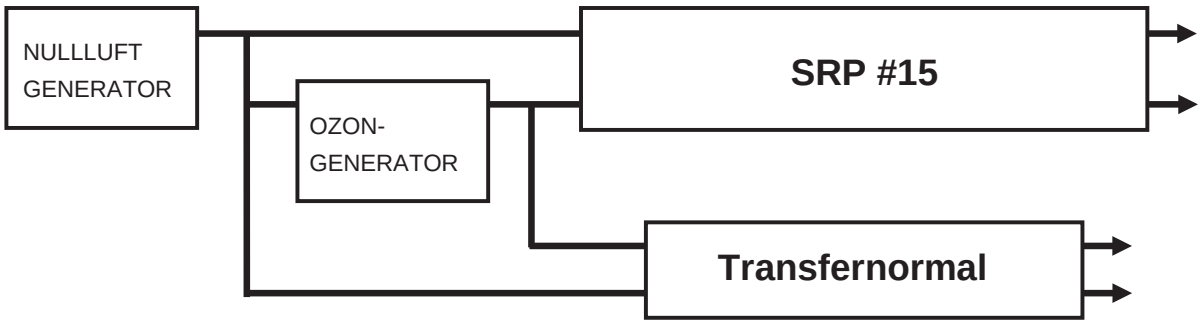


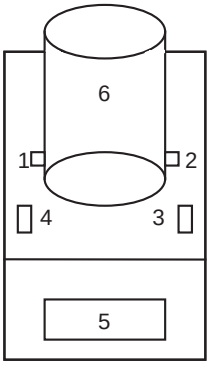
Abb. 4-4: Messanordnung für den Vergleich des Ozon-Transfernormal mit dem SRP

4.3.2. Transfernormal für den Volumenstrom

BIOS DryCal

Der BIOS DryCal DC-2 (Abb. 4-6) ist ein mobiles Volumenstrommessgerät, welches im NABEL als Transfernormal eingesetzt wird. Der DryCal DC-2 besteht aus einem Grundgerät, welches die Elektronik enthält und aus der jeweiligen Strömungszelle (siehe Pos. 6 in Abb. 4-6), in welcher sich ein Messkolben befindet. Wird die Strömungszelle vom Messmedium durchströmt, bewegt sich der Messkolben nahezu reibungslos mit der Strömung. Mittels eines photo-optischen Sensors wird präzise jene Zeit ermittelt, welche benötigt wird um das bekannte Volumen zu durchqueren. Aus den Resultaten der Zeitmessung wird jeweils direkt der aktuelle Durchfluss berechnet und auf dem Display angezeigt. Die im Grundgerät enthaltenen Druck- und Temperatursensoren erlauben zudem die Umrechnung des Volumenstroms auf Normbedingungen.
Folgende Durchfluss-Messzellen werden im NABEL verwendet:

DC-LC-1	10 - 300ml/min
DC-MC-1	100 ml/min - 5l/min
DC-HC-1	500 ml/min - 30l/min



1. Gasflusseingang Messzelle
2. Gasflussausgang Messzelle
3. Gasflusseingang für Messung der Temperatur und des Druckes
4. Gasflussausgang
5. Display
6. Messzelle (auswechselbar)
   Serieller Druckerausgang hinten

Abb. 4-6: Schematischer Aufbau des DryCal

Massendurchflussmesser (MFM) red-y smart

Der MFM red-y smart (Vögtlin) ist ein mobiles Volumenstrommessgerät, welches im NABEL als Transfernormal eingesetzt wird. Das Messprinzip des MFM red-y smart basiert auf der thermischen Massemessung, die weitgehend Druck und Temperaturunabhängig ist (Vögtlin). Da die thermische Massemessung gasartabhängig ist, wird nebst der spezifischen Wärme auch die Normdichte (0°C, 1.01325 bar a) für die Umrechnung nach Normvolumen verwendet. Folgende MFM red-y smart werden im NABEL verwendet:

MFM red-y smart (Vögtlin)	2 - 100ml/min
MFM red-y smart (Vögtlin)	0.3 - 15l/min

4.4. Rückverfolgbarkeit (Traceability)

4.4.1. Ozon

Das vom NIST gebaute Standard-Referenzphotometer (SRP#15)[19] wird jährlich durch eine Vergleichsmessung mit einem baugleichen Gerät (z.B. SRP#14 beim Bundesamt für Metrologie (METAS)), auf Konformität überprüft. Der Konformitätsnachweis darf die festgelegten, vorgegebenen maximalen Abweichungen zwischen den beiden Photometern nicht überschreiten. Zwei Photometer des Typs Thermo 49C-PS, welche der Empa als Transfernormal für O_3 dienen, werden regelmässig (1/2-jährlich) durch eine Mehrpunkt-Vergleichsmessung mit dem SRP kontrolliert (Abb. 4-7). Die kontrollierten Transfernormale für O_3 werden für die Kalibrierung der Messgeräte auf den 16 Stationen verwendet.

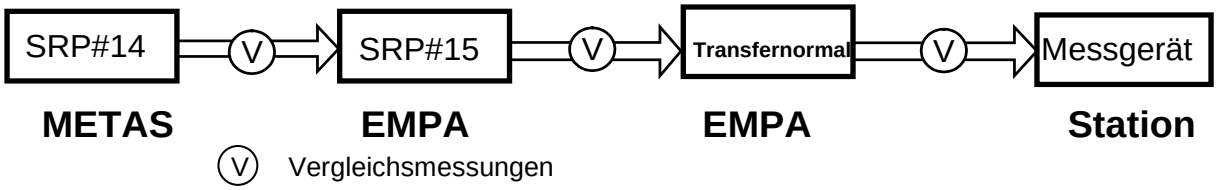


Abb. 4-7: Rückverfolgbarkeit von Ozon (Primärnormale: SRP#14 + SRP#15)

4.4.2. Schwefeldioxid, Stickstoffmonoxid, Kohlenmonoxid und Methan

Für jede Messkomponente befindet sich auf jeder einzelnen Station ein Transfernormal, welches vorher im Labor mit dem Primärnormal des NABEL-Messnetzes verglichen wurde (Abb. 4-8). Bei einem Restdruck von 20 bar wird das Transfernormal wieder ins Kalibrierlabor zurückgenommen und nochmals mit dem Primärnormal verglichen. Mit dem Transfernormal werden die Messgeräte auf der Station manuell alle zwei Wochen kalibriert. Zusätzlich wird das Transfernormal für den automatischen SPAN-Check der NO- und SO_2-Geräte alle 25 Stunden verwendet.

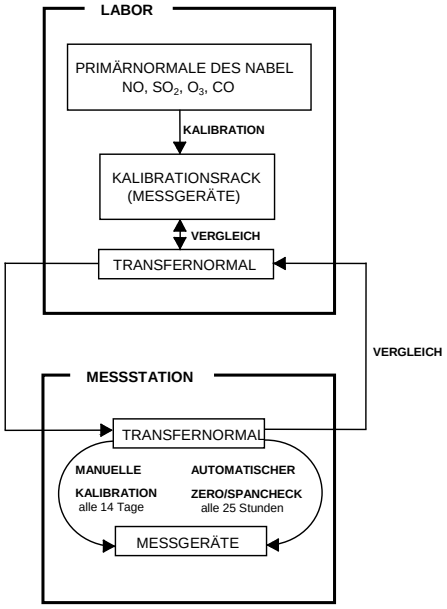


Abb. 4-8: Rückverfolgbarkeit Komponenten CO, NO, O_3 und SO_2

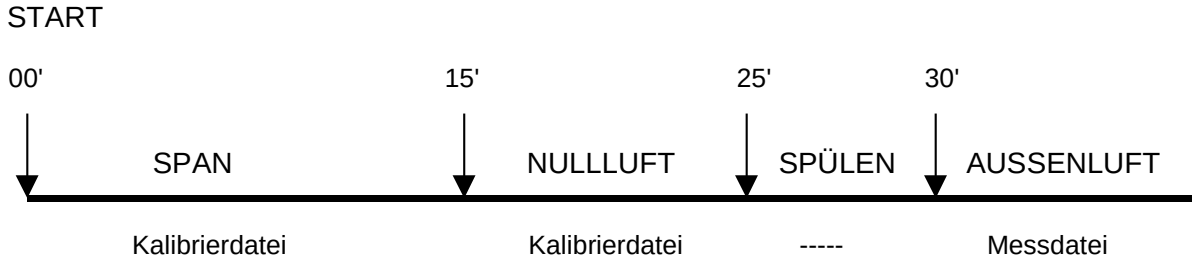
4.4.3. Volumenstrom

Zur Überprüfung des Transfernormals BIOS DryCal und MFM red-y smart wird alle 4 Monate eine Vergleichsmessung mit dem Primärnormal DHI Molbloc/Molbox1-System im Kalibrierlabor vorgenommen.

4.5. Kalibrationen

Automatische Nullpunkt- und Spanpunkt-Überprüfung auf der Station

Alle 25 Stunden wird auf der Station automatisch eine Null- und Spanpunkt-Überprüfung für die Messgrössen SO_2, NO_x und O_3 ausgelöst. Die Resultate dieser Kontrolle werden in der Kalibrierdatei der Betriebs- sowie der Minizentrale abgelegt. Sie stehen so jederzeit zur Überwachung des Betriebszustandes der einzelnen Messgeräte zur Verfügung. Es erfolgt keine automatische Korrektur der Messwerte aufgrund der Null- und Spanpunkt- Überprüfung. Um den Messdatenausfall möglichst gering zu halten (30 Min.) wird für diese Kontrolle der folgende Zeitablauf gewählt (Abb. 4-9):



SPÜLEN: Spülen mit Aussenluft, Daten werden verworfen

Abb. 4-9: Zeitablauf der automatischen Nullpunkt- und Spanpunkt-Überprüfung

Manuelle Kalibration auf der Station

Die manuelle Kalibration (Zweipunkt-Kalibration) der einzelnen Messgeräte erfolgt auf allen Stationen regelmässig alle 2 Wochen. Die resultierenden Änderungen der Geräteeinstellungen werden protokolliert. Aufgrund dieser manuellen Kalibration werden die Messdaten bereinigt.

Aufbau Kalibriereinrichtung

Die Kalibriereinrichtung ist modular aufgebaut, d.h. jedem Messgerät ist eine Kalibriereinheit zugeordnet. Es werden drei Typen eingesetzt: Module, bei denen das Prüfgas mit Nullluft verdünnt wird, Einheiten mit Ozongeneratoren sowie Dosiereinheiten für die direkte Aufgabe von Prüfgas aus der Flasche.

Die Standardkonfiguration des Kalibrators enthält folgende Massenflussregler:

Kanal	Max. Durchfluss
• SO_2 - Prüfgas	50 ml/min
• SO_2 - Verdünnung (Nullluft)	5 l/min
• NO - Prüfgas	50 ml/min
• NO - Verdünnung (Nullluft)	5 l/min
• O_3 (Nullluft)	5 l/min

Der Durchfluss des CO- und CH_4- Prüfgases wird mit Hilfe eines Nadelventils geregelt.

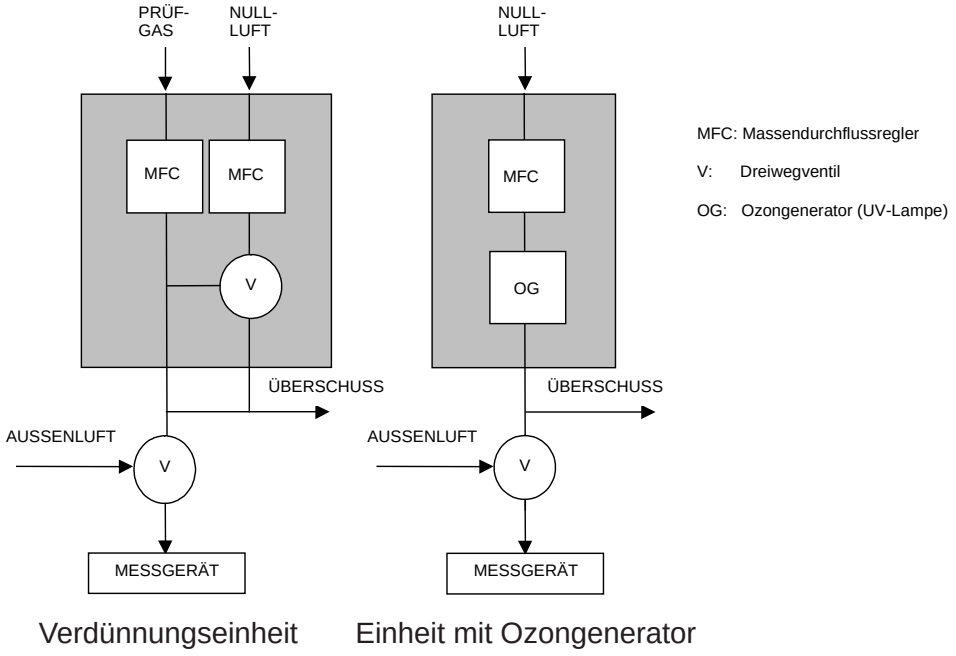


Abb. 4-10: Schematische Darstellung einer Kalibriereinrichtung

Beim Verdünnungsmodul hängt die Wahl der Durchflussraten von folgenden Faktoren ab:

- gewünschte Spangaskonzentration
- Messgerätefluss (mind. 0.5 l/min Überschuss)
- Konzentration des Transfernormal
- Regelbereich des Massenflussreglers: Die Durchflussrate sollte zwischen 5-100% des maximalen Bereiches liegen.

Alle 3 Monate werden die Volumenströme der Verdünnungseinheiten (MKAL-VM) für SO_2 und NO auf den Stationen mit dem Transfernormal kalibriert.

Kalibrierbereiche

Der Messbereich der automatischen Messgeräte variiert mit der unterschiedlichen Belastung der Station. Der Kalibrierpunkt sollte einerseits den vorherrschenden Aussenluftkonzentrationen angepasst sein, andererseits hängt er auch vom Messbereich des verwendeten Geräts ab.

Nullluft

Die Nulllufteinheit (Abb. 4-11) setzt sich aus folgenden Elementen zusammen:

- ölfreier Kompressor mit 25l Drucklufttank (Ausgangsdruck 4 bar)
- beheizter CO/CO_2-Konverter
- Purafilpatrone (4 bar)
- Aktivkohlepatrone (4 bar)

Achtung: Nullluft für CO-Messung (CO-freie Nullluft) muss vor der Aktivkohle entnommen werden. Um Kondensation in den Schläuchen zu vermeiden, wird der Druck der Nullluft in der Station auf 2.5 bar reduziert.

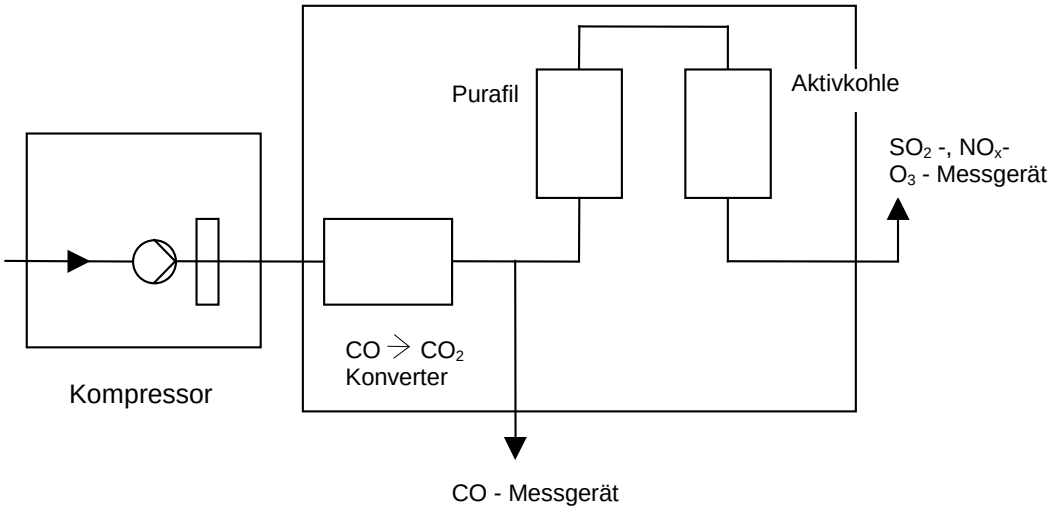


Abb. 4-11: Schematische Darstellung einer Nullluftanlage

4.6. Gerätetests

Alle Messgeräte durchlaufen im Kalibrierlabor (Abb. 4-12) vor dem ersten Einsatz im Messnetz eine Eingangskontrolle.

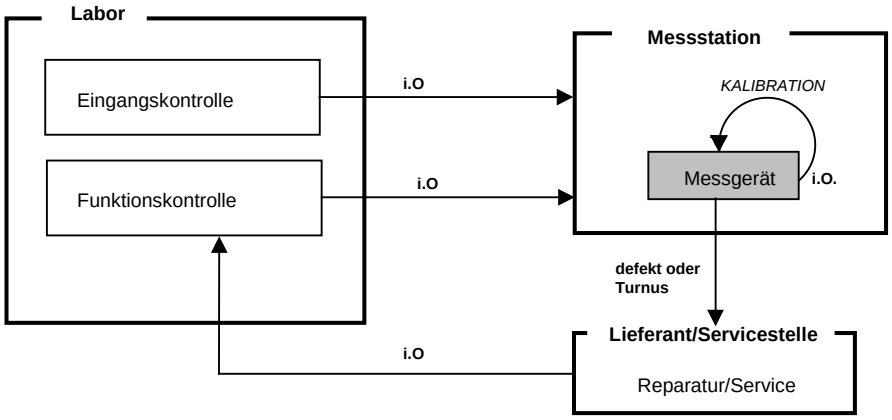


Abb. 4-12: Schematische Darstellung der Gerätetests

Nach jedem Service durch den Hersteller wird als Funktionskontrolle eine ausgewählte Anzahl von Geräteprozeduren durchgeführt.

4.6.1. Übersicht über die Gerätetestprozeduren

Geräte / Prozeduren	Eingangskontrolle			Test nach Service (Funktionskontrolle)		
	CO, O_3 THC	SO_2	NO_x	CO, O_3 THC	SO_2	NO_x
Mehrpunktkalibration	X	X	X	X	X	X
Drift	X	X	X			
Signalrauschen (Null- und Spanpunkt)	X	X	X	X	X	X
zeitabhängiges Verhalten	X	X	X			
Wiederholgrenze	X	X	X	X	X	X
Querempfindlichkeit auf H_2O	X	X	X	X	X	X
Querempfindlichkeit auf NO		X			X	
Konverterwirkungsgrad			X			X
Schnelle NO-Änderung			X			

4.7. Bestimmung der Verfahrenskenngrössen

Bei Geräteevaluationen, Eingangs- und Gerätekontrollen werden die folgenden Kenngrössen bestimmt.

- Kalibrierfunktion (Linearität)
- Drift (Stabilität)
- Signalrauschen
- Totzeit, Einstellzeit
- Nachweisgrenze
- Bestimmungsgrenze
- Wiederholbarkeit
- Selektivität (Querempfindlichkeit)

Bei einzelnen Geräten oder Messverfahren werden noch zusätzliche Tests durchgeführt:

- Konverterwirkungsgrad (siehe Kap. 3.2) (NO_x-Gerät)
- Einfluss von schnellen NO-Änderungen (NO_x-Gerät)

Die Gerätetests werden am dafür eingerichteten Gerätetestplatz (Abb. 4-13) im Kalibrierlabor mehrheitlich automatisch durchgeführt.

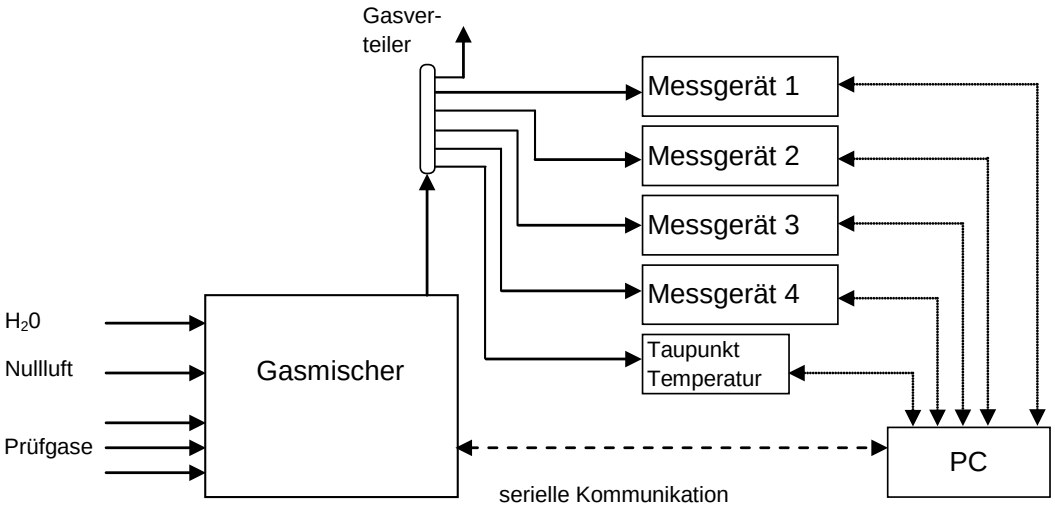


Abb. 4-13: Gerätetestplatz im Kalibrierlabor

Im Rahmen der durchgeführten Gerätetests werden bei den eingesetzten Immissionsmessverfahren diverse Kenngrössen bestimmt [20],[21]. Die nachfolgende Beschreibung ist auf Messgeräte zur kontinuierlichen Bestimmung von gasförmigen Komponenten in Aussenluft (SO_2, NO/NO_2, Ozon, CO und CH_4/NMVOC) ausgelegt. Es werden die in der Praxis wichtigsten Kenngrössen ermittelt. Das Messverfahren wird jedoch nicht vollständig charakterisiert.

4.7.1. Kalibrierfunktion

Die Kalibrierfunktion beschreibt die Abhängigkeit des Ausgangssignals von der Konzentration der zu analysierenden Substanz.

Mehrpunktkalibration

Bei einer Mehrpunktkalibration werden Wiederholungsmessungen von mindestens fünf über den Messbereich gleichmässig verteilten Konzentrationen (einschliesslich Nullpunkt) durchgeführt. Die Abfolge der Konzentrationsstufen sollte sich nach der in Abb. 4-14 skizzierten Vorgehensweise richten oder kann wie bei der Ozonkalibration in zufälliger Folge ablaufen.

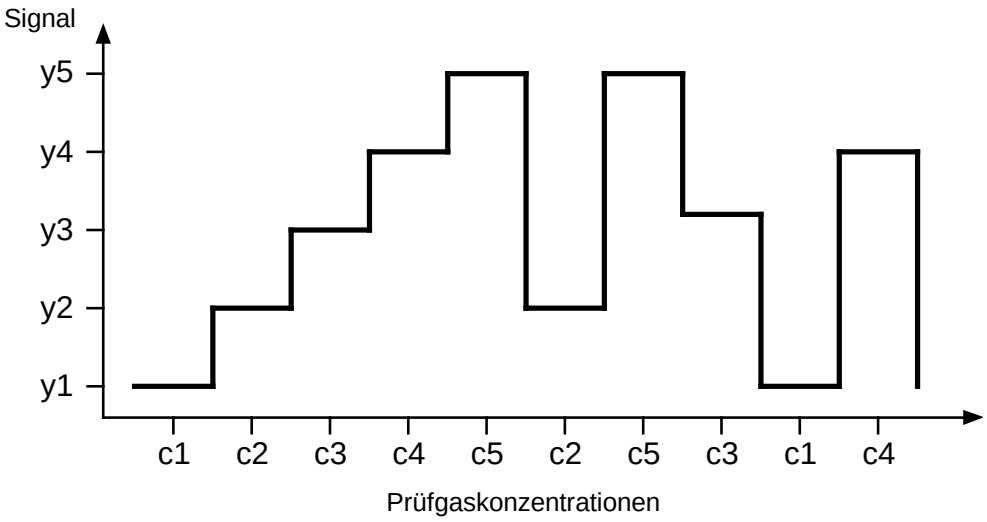


Abb. 4-14: Konzentrationsstufenfolge für Mehrpunktkalibration

Die Kalibrierfunktion erhält man aus der Regression über alle Wertepaare. Für die erwähnten Messgeräte verwendet man den linearen Ansatz:

$$\hat{y} = m \cdot c + b$$

$\hat{y}$	Erwartungswert (am Messgerät) aufgrund der Kalibrierfunktion
m	Steigung der Kalibrierfunktion
b	Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion
c	Gaskonzentration (Sollwert)

In der Regel wird das Messgerät mittels der Kalibrierfunktion so eingestellt, dass die Gaskonzentration (c) dem Messwert (y) entspricht.

Für die Auswertung der Kalibrierfunktion werden folgende Grössen berechnet:

- Gaskonzentration (Sollwert) c_j der Stufe j. Sie wird aus der Konzentration des verwendeten Prüfgases und der allfälligen Verdünnung berechnet. Bei der Ozon-Kalibration ist es der Messwert des Ozon-Transfernormals.
- Mittlerer Messwert $\bar{y}_j$ jeder Stufe j: $\bar{y}_j = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_{ji}}{n}$

  (n = Anzahl Messungen pro Stufe)
- Abweichung Δ_j vom Sollwert: $\Delta_j = \bar{y}_j - c_j$
- Koeffizienten m und b der Kalibrierfunktion: $\hat{y} = m \cdot c + b$
- Residuen d_j (Abweichung des Messwerts vom Erwartungswert): $d_j = \bar{y}_j - \hat{y}_j$
- Standardabweichung $s_{\bar{y}_j}$ der Messwerte jeder Stufe j: $s_{y_j} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_{ij} - \bar{y}_j)^2}{n-1}}$

Linearität

Anhand der Mehrpunktkalibration lässt sich die angenommene Linearität überprüfen. Der Linearitätsfehler wird aufgrund der Residuen d_j ermittelt.

Die Nichtlinearität wird für jede Konzentrationsstufe berechnet: $L_j = \frac{d_j}{y_{max}} \cdot 100\%$

(L_j = Nichtlinearität der Stufe j in %, y_{max} = höchster Messwert)

Massgebend ist der betragsmässig grösste Linearitätsfehler L_j. Um von einer linearen Kalibrierfunktion ausgehen zu können, sollte der Linearitätsfehler eines Analysators < 1% sein. Ist dies nicht der Fall, muss die Kalibration durch eine nichtlineare Funktion beschrieben werden.

Beurteilung

- Nichtlinearität L: $\leq \pm 0.5$ %

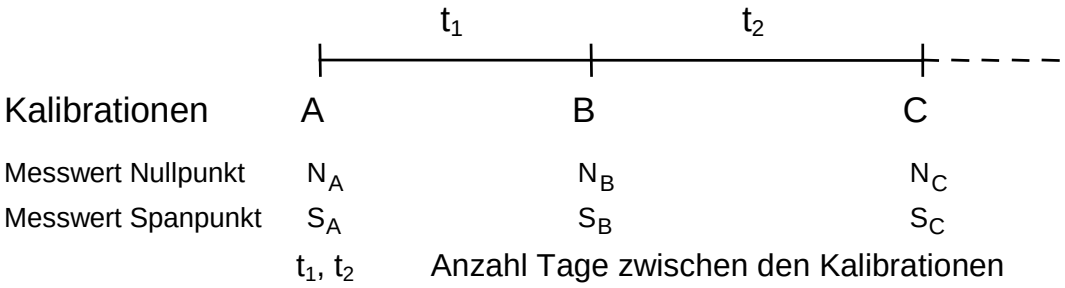
2-Punktkalibration

Ist die Kalibrierfunktion bekannt und kann der lineare Ansatz verwendet werden, so kann für die Routinemessung das vereinfachte Verfahren der 2-Punktkalibration eingesetzt werden. Mit der Messung am Null- und an einem Kalibrierpunkt (Spanpunkt) wird das Messgerät überprüft und gegebenenfalls auf den Sollwert abgestimmt.
Dazu wird Nullluft und Prüfgas verwendet, das unverdünnt (CO, CH_4) oder zusätzlich mit Nullluft verdünnt wird (NO, SO_2). Die Ozonkalibration erfolgt mit einem Transferstandard. Werden Prüfgase mit einer Gasmischeinheit verdünnt, so müssen die Durchflüsse mit einem Volumenstrommessgerät ermittelt werden. Man verwendet dazu entweder das Primärnormal (DHI Molbloc/Molbox1) oder das Transfernormal (Bios DryCal).
Die 2-Punktkalibration wird nach Bedarf, aber mindestens 14-täglich durchgeführt.

4.7.2. Drift (Stabilität)

Als Drift bezeichnet man die Änderung von Null- und Kalibrierpunkt über eine gegebene Zeitdauer, innerhalb der nicht justiert wird. Er wird als Messwertänderung pro Zeit angegeben.

- Aus mindestens drei (14-täglichen) 2-Punktkalibrationen wird der Drift berechnet (Abb. 415).



t_1, t_2 Anzahl Tage zwischen den Kalibrationen

Abb. 4-15: Schema zur Berechnung des Drifts

- Der tägliche Nullpunktdrift $D_{N1,24h}$ für das Intervall 1 wird wie folgt berechnet:

$$D_{N1,24h} = \frac{N_B - N_A}{t_1}$$

Entsprechend werden die Drifts für die weiteren Kalibrierintervalle berechnet.

- Die Spanpunktdrifts $D_{S1,24h}$ werden in Prozent der Kalibriergaskonzentration berechnet:

$$D_{S1,24h} = \frac{S_B - S_A}{t_1 \cdot c_S} \cdot 100\%$$

c_S Spangaskonzentration

- Aus dem mittleren täglichen Drift von Null- und Spanpunkt wird auf 14 Tage hochgerechnet.

$$D_{N,24h} = \frac{\sum_{i=1}^{n} D_{Ni,24h}}{n}$$ mittlerer täglicher Nullpunktdrift

$$D_{N,2W} = 14 \cdot D_{N,24h}$$ Nullpunktdrift in 2 Wochen

Beurteilung

- maximaler Nullpunktdrift $D_{N,2W}$ in 2 Wochen:

SO_2	± 0.2 ppb
NO/NO_x	± 0.2 ppb
O_3	± 0.3 ppb
CO	± 0.02 ppm
CH_4/THC	± 0.01 ppm

- maximaler Spanpunktdrift $D_{S,2W}$ in 2 Wochen für alle Gase: ± 2%

4.7.3. Signalrauschen

Das Signalrauschen wird mit einer definierten Zeitkonstante oder Signalfiltereinstellung (in der Regel gleich wie für die Aussenluftmessung) am Nullpunkt und bei einer geeigneten Konzentration ermittelt. Dazu werden während ½ - 1 Stunde die Einzelwerte (z.B. alle 10 s) gespeichert. Dabei ist wichtig, dass die Gaskonzentration über die ganze Periode konstant bleibt.

Aus den Einzeldaten wird die Standardabweichung berechnet. Dazu muss die Konzentration und die verwendete Zeitkonstante, Signalfiltereinstellung oder Integrationszeit angegeben werden. Aus dem Zeitverlauf der Einzelwerte ist auch der Bereich ersichtlich, innerhalb dem das Signal schwankt. Liegen keine Ausreisser vor, so beträgt die Bandbreite des Rauschens ca. die 5-fache Standardabweichung (Abb. 4-16).

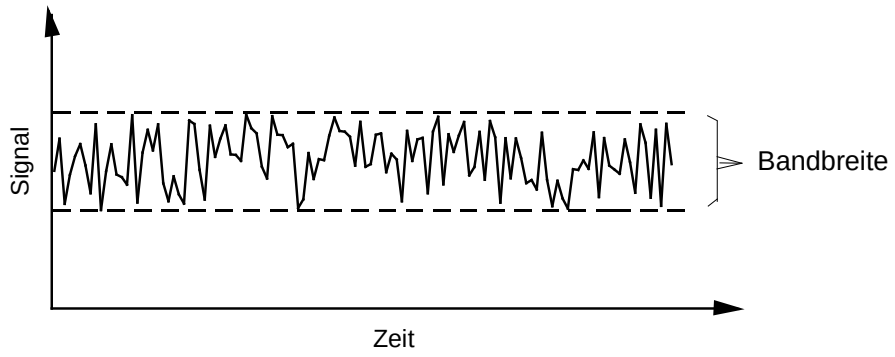


Abb. 4-16: Signalrauschen und Bandbreite

Standardabweichung am Nullpunkt:

$$s_{(c=0)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$$

Standardabweichung am Spanpunkt:

$$s_{(c=Span)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$$

Beurteilung

Da das Signalrauschen von der Signalfilterung des Gerätes abhängig ist, ist eine Beurteilung nur zusammen mit dem zeitabhängigen Verhalten des Analysators möglich.

4.7.4. Zeitabhängiges Verhalten

Unter dem zeitabhängigen Verhalten versteht man die Charakteristik des Ausgangssignals bezüglich einer zeitlichen Änderung des Eingangssignals (Abb. 4-17). In der Praxis genügt es häufig, die Sprungantwort zu ermitteln und durch empirische Kenngrössen zu beschreiben.

Die Totzeit T_{10} ist der Zeitabstand zwischen der sprunghaften Änderung der Schadstoffkonzentration und dem Anstieg auf 10% des Endwertes.

Die Einstellzeit T_{90} gibt an, wie rasch bei einer sprunghaften Änderung der Probegaskonzentration das Messsignal auf 90% des Endwertes ansteigt.

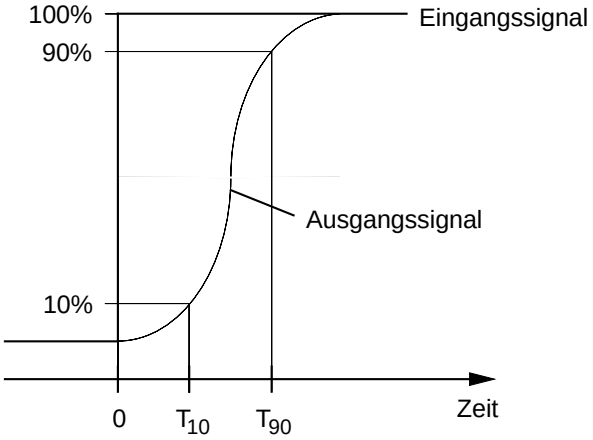


Abb. 4-17: Sprungfunktion; Tot- und Einstellzeit

Ermittelt werden die beiden Grössen, indem man von der Nullluft, mit Hilfe eines Ventils, ohne Verzögerung auf eine konstante Probengaskonzentration umschaltet. Das Messsignal wird auf einem Schreiber oder einem Datenlogger (1 s Einzelwerte) registriert. Aus der Aufzeichnung können die T_{10}- und T_{90}- Werte herausgelesen werden. Zu den Kenngrössen muss die verwendete Zeitkonstante, Signalfiltereinstellung oder Integrationszeit angegeben werden.

Beurteilung

Die Totzeit T_{10} sollte 2 Minuten nicht überschreiten.
Die Einstellzeit T_{90} sollte 2.5 Minuten nicht überschreiten.

4.7.5. Nachweisgrenze / Bestimmungsgrenze

Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze ist die kleinste Schadstoffkonzentration, die qualitativ mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% vom Zustand Null unterschieden werden kann.

Die Nachweisgrenze $\underline{c}$ wird aus der Standardabweichung der Nullpunktmessung berechnet:

$$\underline{c} = \frac{1}{m} \cdot t_{J-1;0.95} \cdot s_{(c=0)}$$

m	Steigung der Kalibrierfunktion
$t_{J-1;0.95}$	t-Faktor, 95% Sicherheit (P) für J - 1 Messwerte
$s_{(c=0)}$	Standardabweichung der Messwerte bei c = 0

Ist m = 1 und liegen 60 Einzelwerte am Nullpunkt vor, so ergibt sich für $\underline{c}$ mit P = 0.975

Die Nachweisgrenze ist somit die doppelte Standardabweichung des Nullpunktrauschens.

Gemäss den „Empfehlungen über die Immissionsmessung von Luftfremdstoffen“ (BUWAL)[15] sollte die Nachweisgrenze 10% des Langzeitimmissionsgrenzwertes nicht übersteigen. Das ergibt folgende maximale Nachweisgrenzen:

SO_2: $\underline{c} \leq 1.1$ ppb
NO_2: $\underline{c} \leq 1.6$ ppb

Für NO, O_3 und CO bestehen keine Langzeitimmissionsgrenzwerte.

Beurteilung

Je nach Belastung der Station werden für die SO_2- und NO_x-Messung Monitore mit unterschiedlicher Nachweisgrenze eingesetzt.

	tolerierte Nachweisgrenze
SO_2	0.1 resp. 0.2 ppb
NO	0.1 resp. 1.0 ppb
NO_2	0.1 resp. 1.5 ppb
O_3	0.5 ppb
CO	0.025 ppm
CH_4/THC	0.025 ppm

Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze $\underline{C}$ ist die kleinste Schadstoffkonzentration, die mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% von der Nachweisgrenze unterschieden werden kann.

Sie wird ebenfalls aus der Standardabweichung der Nullpunktmessung berechnet:

$$\underline{C} = \frac{1}{m} \bullet 2t_{J-1;0.95} \bullet s_{(c=0)} \qquad \text{oder} \qquad \underline{C} = 2 \bullet \underline{c}$$

Beurteilung

Je nach Belastung der Station werden für die SO_2- und NO_x-Messung Monitore mit unterschiedlicher Bestimmungsgrenze eingesetzt.

maximale Bestimmungsgrenze C:

SO_2	0.2 resp. 0.4 ppb
NO	0.2 resp. 2.0 ppb
NO_2	0.3 resp. 3.0 ppb
O_3	1.0 ppb
CO	0.05 ppm
CH_4/THC	0.05 ppm

4.7.6. Wiederholbarkeit oder Wiederholgrenze r

Die Wiederholgrenze r bezeichnet den Betrag, um den sich zwei Messwerte, die unter Wiederholbedingungen ermittelt wurden, höchstens unterscheiden (mit einer Wahrscheinlichkeit von 95%):

$$r = t_{N-1;0.95} \cdot \sqrt{2} \cdot s_r$$

$t_{N-1;0.95}$ t-Faktor für N - 1 Messwerte, 95% Sicherheit (P)
s_r Standardabweichung, ermittelt unter Wiederholbedingungen

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$$

n = Anzahl Messungen

Für den Fall, dass 16 Wiederholungen vorliegen, kann mit $r = 3 \cdot s_r$ gerechnet werden.

Das Messgerät wird abwechslungsweise mit Nullluft und Prüfgas beaufschlagt (Abb. 4-18). Es werden in der Regel 16 bis 20 Wiederholungen durchgeführt und dabei Mittelwerte (10 Min.) für die Null- ($y_{N,i}$) und Spanpunkte ($y_{S,i}$) registriert.

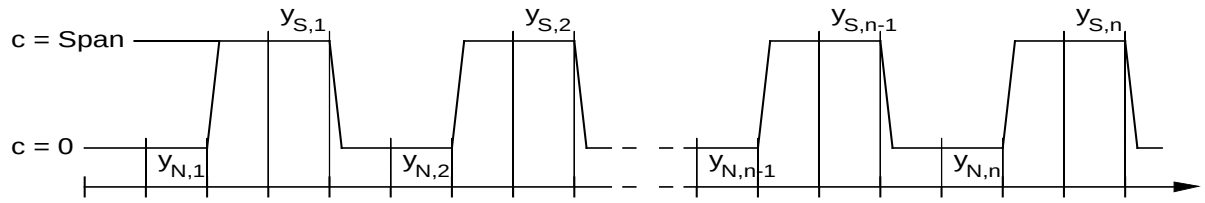


Abb. 4-18: Wiederholgrenze: Konzentrationsfolge

Aus den Standardabweichungen der Mittelwerte wird r für den Null- und Spanpunkt berechnet.

Beurteilung

Je nach Belastung der Station werden für die NO_x-Messungen Monitore mit unterschiedlicher Wiederholgrenze eingesetzt.

- maximale Wiederholgrenze r am Nullpunkt:

SO_2	0.1 ppb
NO	0.05 resp. 0.5 ppb
O_3	0.4 ppb
CO	0.02 ppm
CH_4/THC	0.02 ppm

- maximale Wiederholgrenze r am Spanpunkt für alle Gase: 0.7% von $\bar{y}_S$

$$\bar{y}_S = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_{S,i}}{n}$$ mittlerer Spanmesswert

4.7.7. Querempfindlichkeit / Selektivität

Bestimmte Stoffe können einen Einfluss auf das Messverfahren haben. Die Störung durch Querempfindlichkeit kann entweder zu einer Zunahme oder Verminderung des Messsignals führen. Untersucht werden solche Komponenten, die aufgrund des Messprinzips einen Einfluss auf den Messwert erwarten lassen. Zu beachten ist auch eine mögliche Kombinationswirkung verschiedener Stoffe.

Folgende beispielhaft aufgeführte Komponenten können einen Einfluss ausüben:

- Wasserdampf, CO_2, NO, NO_2, SO_2, CO, H_2S, NH_3, CH_4, Benzol, Ethen etc.

Die Untersuchungen werden bei einer Messkomponentenkonzentration von Null und in der Höhe des Kurzzeitgrenzwertes durchgeführt. Die Testkonzentrationen der Störgrössen sollen möglichst einem im Untersuchungsgebiet üblichen maximalen Halbstundenmittelwert entsprechen.

Die Querempfindlichkeit wird als prozentuale Änderung der Messgrösse bezogen auf die Störgrössenkonzentration angegeben:

$$q = \frac{y_{St} - y}{c_{St}} \cdot 100\%$$

q	Querempfindlichkeit in %
y	Messwert ohne Störkomponente
y_{St}	Messwert mit Störkomponente
c_{St}	Störgrössenkonzentration

Bei einer Geräteevaluation werden in der Regel je nach Gerätetyp folgende Querempfindlichkeiten untersucht:

Störgrösse	**H_2O**	**NO**	**HNO_3**	**HNO_2**	**PAN**	**NH_3**	**Benzol**	**CO_2**	**O_3**
SO_2-Analysator	X	X							
NO/NO_x-Analysator	X		X	X	X	X			
O_3-Analysator	X						X		
CO-Analysator	X							X	X
THC-Analysator	X								

Bei den regelmässigen durchgeführten Gerätetests wird immer der Einfluss der Luftfeuchtigkeit überprüft. Beim SO_2-Analysator wird zusätzlich die Querempfindlichkeit von NO bestimmt.

4.8. Wartung

Ein wichtiges Element der Qualitätssicherung ist die minuziöse **Wartung der Messstation**. Ähnlich den bisherigen Checklisten werden die anfallenden Angaben elektronisch erfasst und in einer Datenbank abgelegt (Wartungstool, siehe Anhang B1).

Die Wartungsarbeiten umfassen neben den manuellen Kalibrationen (siehe Kapitel 4.5.) auch das Reinigen der Geräte oder das Austauschen einzelner Bestandteile oder ganzer Messgeräte. Das Zeitintervall für diese Arbeiten richtet sich nach Erfahrungswerten der Standzeiten dieser Einzelkomponenten. Die folgende Zusammenstellung umfasst Schwerpunkte der unterschiedlichen **Wartungsintervalle bei Immissionsanalysatoren**:

Messgrösse	Wartung	Wartungsintervall
Ozon	• Drucksensor überprüfen	3 Monate
	• mit Transferstandard kalibrieren	3 Monate
	• Thermo 49C: Messzelle reinigen	6 Monate
	• Service durchführen lassen	2 Jahre
	• Scrubber ersetzen	2 Jahre
NO_x	• Konverterwirkungsgrad überprüfen	1 Jahr
	• Service durchführen lassen	1 - 2 Jahre
CO	• Service durchführen lassen	1 Jahr
THC	• mit Propan prüfen	6 Monate
	• Service durchführen lassen	1 Jahr
SO_2	• Drucksensor überprüfen	6 Monate
	• Service durchführen lassen	2 Jahre
Feinstaub	• FH62 IR : Durchfluss kalibrieren	6 Monate
	• FH62 IR : Folienkalibration	6 Monate
	• HIVOL: Durchfluss überprüfen	6 Monate
	• TEOM: Filter (Waage) ersetzen	< 2 Monate
	• TEOM: Durchflusskalibration	6 Monate
Kalibratoren	• MKAL: Durchfluss der MFC messen	3 Monate
Nullluft	• CO/CO_2-Konverter prüfen	3 Monate
	• Aktivkohle ersetzen	6 Monate
	• Purafil ersetzen	2 Jahre
allgemein	• Stichleitungen auf Verluste prüfen	6 Monate
	• Ringleitung reinigen + Durchfluss messen	0.5 -1 Jahr

Wie bereits erwähnt, wird alle 25 Stunden eine automatische Nullpunkt- und Spanpunktüberprüfung ausgelöst, dessen Resultat auf der Zentrale jederzeit verfügbar ist. Dies erlaubt auch zwischen den Besuchen der Station eine Kontrolle über den Zustand der Messgeräte.

Die Wartung der meteorologischen Messgeräte ist stark von der jeweiligen Messgrösse abhängig. Daher sind in der folgenden Tabelle die Wartungsarbeiten nach einzelnen Meteorologiegrössen gegliedert.

Wartung der meteorologischen Messgeräte

Messgrösse	Wartung	Wartungsintervall
Wind	• Kontrolle der Heizung, Sichtkontrolle	2 Wochen
	• Service + Funktionskontolle durch Hersteller	10 Jahre
Niederschlag	• Reinigung des Trichters	2 Wochen / Bedarf
	• Reinigung der Wippe	2 Monate / Bedarf
	• Kalibration des Regenmessers (200ml)	2 Jahre
	• Service	10 Jahre
Globalstrahlung	• Reinigung der Glashaube	2 Wochen
	• Blaugel wechseln	6 Monate
	• Kasten reinigen	6 Monate
	• Service (Reinigung Kasten)	5 Jahre
	• Signalleitung überprüfen	5 Jahre
	• Service (Reinigung Kasten und Kalibration)	10 Jahre
Strahlungsbilanz	• Reinigung der Glashaube	2 Wochen
	• Kontrolle der Belüftung	2 Wochen
	• Ansaugfilter reingen (belüftettes Gehäuse)	1 Monat
	• Reinigung Belüftungsgehäuse	6 Monate
	• Signalleitung überprüfen	5 Jahre
	• Kalibration	10 Jahre
Druck	• Geberüberprüfen (Druckkalibrator)	4 Jahre
	• Service und Kalibration	10 Jahre
Relative Feuchte + Temperatur	• Testpunkte überprüfen	3 Monate
	• Service + Funktionskontrolle durch Hersteller	5 Monate

Die folgende Tabelle zeigt die diversen Verbrauchsmaterialien, die zur Wartung der Immissionsanalysatoren verwendet werden.

Verbrauchsmaterial (kontinuierliche Messung)

Verbrauchsmaterial		Hersteller
Eingangsfilter (Messgeräte)		
SO_2 (Thermo)	Membranfilter TE38 (5 µm; PTFE, Stützgewebe: PES)	Whatman Switzerland
NO_x, O_3 (Thermo)	Membranfilter TE47, (5 µm; PTFE, Stützgewebe: PES)	Whatman Switzerland
NO_x, THC (Horiba)	Teflonfilter, (3 µm)	Horiba
CO (Horiba)	Papierfilter	Horiba
Chemikalien für Nullluft		
Aktivkohle	Silcarbon C46	Schneider Dämmtechnik
Purafil II	Chemisorbant 4% $KMnO_4$	Stäfa Ventilator AG

Ventile für Kalibriergase		Hersteller
NO, CO, synthetische Luft	Doppelstufenreduzierventil RVVUD	Lüdi
SO_2	Druckreduzierventil Praxair/ Ucar HTS-200-5	Pan Gas

Um eine optimale Stationswartung zu gewährleisten, wird ein- und dieselbe Station über einen längeren Zeitraum (2 Jahre) vom selben Servicetechniker betreut. Dieser ist dann auch in der Lage, kleine Veränderungen wahrzunehmen und unverzüglich die entsprechenden Massnahmen einzuleiten.
Eine sorgfältig durchgeführte, prophylaktische Wartung trägt wesentlich zu einer lückenlosen Messreihe bei.

4.9. Ringversuche

Ringversuche sind geeignet, um quantitative Aussagen über die Zuverlässigkeit von Analysenverfahren zu gewinnen. Mit der Durchführung von Ringversuchen können verschiedene Zwecke verfolgt werden:

- Bestimmung von Vergleichsgrenzen verschiedener Labors
- Ermittlung von verfahrensspezifischen Präzisionsdaten
- Vergleich verschiedener Messverfahren
- Ausbildung der Teilnehmer
- Bestimmung von Messunsicherheiten

Entsprechend der angestrebten Zielsetzung muss die Planung des Ringversuches vorgenommen werden.
Es gibt zwei verschiedene Typen von Ringversuchen:

- Ringversuche Typ I: Teilnehmer verschiedener Institute führen an einem gemeinsamen Ort mit ihrer eigenen Messtechnik Parallelmessungen durch.
- Ringversuche Typ II: Im Normalfall werden identische Proben von mehreren Instituten unabhängig voneinander mit der eigenen Messtechnik analysiert.

Teilnahme an Ringversuchen

Die Teilnahme an nationalen und internationalen Ringversuchen ist ein wichtiges Element der Qualitätssicherung und bietet immer wieder eine willkommene Gelegenheit, allfällige Schwachstellen der verwendeten Messmethoden zu erkennen. Eine Teilnahme sollte - wenn immer möglich - in regelmässigen Abständen wiederholt werden. An folgenden Ringversuchen wurde im Rahmen des NABEL teilgenommen:

Thema	Komponenten	Veranstalter	Jahr/Zeitraum	Typ
ANALYTIK:				
Regen	pH, Leitfähigkeit, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}	EMEP/NILU	jährlich	II
Regen	pH, Leitfähigkeit, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}	WMO	2 x / Jahr	II
Russ	EC- und OC-Analytik auf Filtern	TU Berlin	1995	II
	EC- und OC-Analytik auf Filtern	IUHT Lausanne	1996	II
	EC- und OC-Analytik auf Filtern	IUHT Lausanne	1998	II
	EC- und OC-Analytik auf Filtern	EUSAAR	2008	II
	EC- und OC-Analytik auf Filtern	JRC Ispra	2008/09	II
	EC- und OC-Analytik auf Filtern	EUSAAR	2010	II
	EC- und OC-Analytik auf Filtern	GGD Amsterdam	2010	II
	EC- und OC-Analytik auf Filtern	AQUILA	2011	II
	EC- und OC-Analytik auf Filtern	ACTRIS	2011	II
	EC- und OC-Analytik auf Filtern	GGD Amsterdam	2012	II
MONITORE				
Stickoxide	NO, NO_2 (Aussenluftkonz.)	EMEP/NILU/UBA	1991	I
Ozon	O_3 (Aussenluftkonz.)	LANUV	1992	I
Stickoxide, Schwefeldioxid, Ozon	NO, NO_2, SO_2, O_3 (Aussenluftkonz.)	LANUV	1992	I
Stickoxide, Kohlenmonoxid	NO, NO_2, CO (Aussenluftkonz.)	LANUV	1993	I
VOC	C2 – C8	EMEP	1993	II
VOC	C2 – C8, Aromaten	JRC/Ispra	1994	II
VOC	C2 – C8, Aromaten	Cercl‘ Air	1996	II
VOC	C2 – C6, Benzol	IFU, NPL, NILU	1997	II
VOC	C2 – C8, Aromaten	Cercl‘ Air	1998	II
VOC	C2 – C9, Aromaten	IFU, NPL, NILU	1998	II
Stickoxide, Kohlenmonoxid	NO, NO_2, CO (Aussenluftkonz.)	WHO, UBA	1998	I
VOC	C2 – C9, Aromaten	IFU, NPL, NILU	1999	II
VOC	C2 – C9, Aromaten	IFU, NPL, NILU	2000	II
Stickoxide, Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid, Ozon	NO, NO_2, SO_2, CO, O_3 (Aussenluftkonz.)	JRC/Ispra	2000	I
Feinstaub	PM10	Cercl‘ Air	2001	I
Stickoxide, Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid	NO, NO_2, SO_2, CO	JRC/Ispra	2005	I
VOC	C2 – C8, Aromaten	JRC/Ispra	2007	II
VOC	C2 – C8, Aromaten	IFU	2007	II
Stickoxide, Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid, Ozon	NO, NO	JRC/Ispra	2008	I
VOC	C2 – C8, Aromaten	ACTRIS	2012	II

4.10.Stationsaudits im Rahmen des GAW Programms

Unabhängige Qualitätskontrollen werden auch im Rahmen des Global Atmosphere Watch (GAW) Programms durchgeführt. Das GAW-Programm, welches von der Weltmeteorologieorganisation (WMO) koordiniert wird, ist ein weltweites Programm zur Messung der Luftqualität an unbelasteten Standorten. Das NABEL trägt mit der Station Jungfraujoch (globale GAW-Station) und Rigi (regionale GAW-Station) zum GAW-Messnetz bei. Mehrere Weltkalibrierzentren (World Calibration Centres; WCCs) wurden für das GAW-Programm etabliert, die in regelmässigen Intervallen die GAW Messstationen vor Ort auditieren. Die Audits beinhalten Vergleichsmessungen von komprimierten Gasen (für CO, CH_4, N_2O, VOCs) bzw. Vergleichsmessungen mit einem Transfergerät (für O_3) sowie eine Evaluation der gesamten Infrastruktur, des Datenmanagements und der Qualitätskontrollen. An NABEL-Stationen wurden bisher die folgenden Stationsaudits durchgeführt:

Station	Jahr	Komponenten	Organisation
JUN	1999	CO, O_3	WCC-Empa
JUN	2006	N_2O	WCC-N
JUN	2006	CO, O_3, CH_4	WCC-Empa
RIG	2007	VOCs	WCC-VOC (IMK-IFU)
JUN	2007	VOCs	WCC-VOC (IMK-IFU)
JUN	2011	VOCs	WCC-VOC (IMK-IFU)

Die Auditreports von WCC-Empa und WCC-N_2O sind unter http://gaw.empa.ch/gawsis/reports.asp?StationID=1 im Internet verfügbar.

5. MESSUNSICHERHEITEN

5.1. Allgemeines

Die Angabe der Unsicherheit einer Messung ist ein fester Bestandteil eines Messergebnisses. Nur mit Kenntnis der Messunsicherheiten können Messwerte beurteilt und miteinander verglichen werden.

Definition Messunsicherheit

Die Messunsicherheit ist der dem Messergebnis zugeordnete Parameter, der die Streuung der jeweiligen Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgrösse zugeordnet werden[22].

Mit dem *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (GUM)* [22] steht eine umfassende Anleitung zur Ermittlung der Unsicherheit von Messungen zur Verfügung. Im NABEL wird das darin empfohlene Verfahren zur Bestimmung von Messunsicherheiten eingesetzt.

Der *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (GUM)* empfiehlt für die Ermittlung der Messunsicherheit ein Vorgehen in mehreren Schritten (leicht gekürzt):

1. Beschreibung der Beziehung der Messgrösse und allen relevanten Einflussgrössen bzw. Unsicherheitskomponenten.
2. Ermittlung der Standardunsicherheit jeder Einflussgrösse.

   Bei den Unsicherheiten der Einflussgrössen werden zwei Typen unterschieden:

   Typ A: Unsicherheiten die durch statistische Analyse von Beobachtungen bestimmt werden.

   Typ B: Unsicherheiten die mit anderen Mitteln als der statistischen Analyse von Beobachtungen bestimmt werden (z.B. Angabe bei zertifizierten Referenzmaterialien, Herstellerangaben).
3. Bei korrelierten Einflussgrössen müssen die Kovarianzen bestimmt werden.
4. Bestimmung der kombinierten Standardunsicherheit und der erweiterten Unsicherheit des Messergebnisses.
5. Dokumentation der ermittelten Messunsicherheiten.

Beim *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (GUM)* liegt der Schwerpunkt auf dem so genannten indirekten Ansatz, d.h. es werden die Standardunsicherheiten aller Einflussgrössen getrennt ermittelt. Typische Einflussgrössen bei Luftschadstoffmessungen sind:

- Unsicherheit des Referenznormals
- Unsicherheit des Transfernormals
- Linearität des Messgerätes
- Wiederholbarkeit des Messgerätes
- Messgeräterauschen und Messgerätedrift
- Abhängigkeit des Messwertes von Luftdruck und Lufttemperatur
- Querempfindlichkeit gegenüber Wasser und anderen Verbindungen
- Unsicherheit durch Restgehalt in der Nullluft

Alternativ oder ergänzend kann auch der direkte Ansatz verfolgt werden (EN ISO 20988, Air quality – Guidelines for estimating measurement uncertainty, 2007) [23]. Dabei wird z.B. durch

- Wiederholte Messungen von Referenzmaterialien, oder
- Vergleichsmessungen mit identischen Messeinrichtungen

die kombinierte Unsicherheit von mehreren Einflussgrössen bestimmt. Unsicherheiten durch Einflussgrössen die bei einem direkten Ansatz nicht variiert werden, müssen hierbei getrennt berücksichtigt werden.

Im NABEL werden die Messunsicherheiten mit dem indirekten Ansatz bestimmt. In Kapitel 5.2 wird die Berechnung der Messunsicherheit am Beispiel von Ozon ausführlich beschrieben, in Kapitel 5.3 finden sich Tabellen mit den Messunsicherheiten der kontinuierlich gemessenen gasförmigen Luftschadstoffe.

Die ermittelten Messunsicherheiten werden durch Unsicherheitsabschätzungen anhand von Vergleichsmessungen mit identischen Messeinrichtungen (Parallelmessungen) verglichen (direkter Ansatz).

Es ist schliesslich wichtig zu erwähnen, dass die Messunsicherheit eine Angabe über die Unsicherheit der Richtigkeit eines Messergebnisses nach der Korrektur aller bekannter systematischer Fehler darstellt [22]. Die Umsetzung der im Kapitel 4 beschriebenen Elemente der Qualitätssicherung ermöglicht das Erkennen und Korrigieren von systematischen Fehlern. Da eine vollständige Korrektur von allen systematischen Fehlern nicht möglich ist, tragen unvollständig korrigierte systematische Fehler zur Messunsicherheit bei.

5.2. Berechnung der Messunsicherheit am Beispiel Ozon

Die Berechnung der Messunsicherheit von Ozon folgt in weiten Teilen der Publikation von Klausen et al. (2003)[24], in welcher die Unsicherheiten im Rahmen der Aktivitäten des GAW-Weltkalibrierzentrums für bodennahes Ozon (WCC-EMPA) ermittelt wurden.

Die im NABEL eingesetzten Ozon-Geräte (Kap. 4.4.1) beruhen auf der Absorption von ultraviolettem Licht und der Anwendung des Gesetzes von Lambert-Beer (Kap. 3.3 und 4.2.1), d.h. das physikalische Modell des Messprozesses lautet:

$$c = -\ln(\tau)\cdot\frac{1}{\alpha\cdot L}\cdot\frac{T}{p}\cdot\frac{p_0}{T_0}$$

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)\cdot\frac{1}{\alpha\cdot L}\cdot\frac{T}{p}\cdot\frac{p_0}{T_0}$$

c	Ozonkonzentration
τ	Lichttransmission durch die Messzelle
I, I_0	gemessene Lichtintensitäten bei An- und Abwesenheit von Ozon
α	Absorptionskoeffizient
L	Länge der Messzelle
T, p	aktuelle Temperatur und aktueller Druck
T_0, p_0	Druck und Temperatur bei Normbedingungen

Folgende Einflussgrössen tragen zur Unsicherheit bei der Realisierung des physikalischen Messprozesses bei:

Einflussgrösse	Standardunsicherheit	Typ
τ (bzw. I, I_0)	u_τ	A
α	u_α	B
L	u_L	B
T	u_T	B
P	u_P	B

Durch Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes und der Annahme, dass die Kovarianzen zwischen den Einflussgrössen vernachlässigt werden können ergibt sich für die Standardunsicherheit von c (u_c):

$$\frac{u_c^2}{c^2} = \left(\frac{u_\tau}{\tau \cdot \ln(\tau)}\right)^2 + \left(\frac{u_\alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{u_L}{L}\right)^2 + \left(\frac{u_p}{p}\right)^2 + \left(\frac{u_T}{T}\right)^2$$

Da alle Ozonmessungen im NABEL auf dem Lambert-Beer'schen Gesetz beruhen und denselben Wert für den Absorptionskoeffizienten α verwenden, kann die zugehörige Unsicherheit vernachlässigt werden ($u_\alpha = 0$).

Für die Messungen von ozonfreier Luft (c=0, τ=1) ergibt sich:

$$u_{c=0} = \frac{T \cdot p_0 \cdot u_\tau}{\alpha \cdot L \cdot p \cdot T_0}$$

Bei atmosphärischen Ozonmessungen ist die Lichttransmission durch die Messzelle nahe bei eins ($\tau \approx 1$), die Standardunsicherheit der Ozonmessung kann unter diesen Bedingungen wie folgt angenähert werden:

$$u_c^2 \cong u_{c=0}^2 + \left(u_L^2 + u_p^2 + u_T^2\right) \cdot c^2$$

5.2.1. Unsicherheit des Primärnormals für Ozon

Das NABEL setzt ein Standard-Referenzphotometer (SRP) als primäres Ozonnormal ein (siehe Kap. 4.2.1). Dieses wird regelmässig mit baugleichen Geräten (z.B. beim Bundesamt für Metrologie METAS) verglichen.

Die Standardunsicherheiten der oben aufgeführten Einflussgrössen auf die Ozonmessung mit einem SRP finden sich in Klausen et al. (2003) [24].

Für die Standardunsicherheit eines SRP ergibt sich

$$u_{SRP} = \sqrt{(0.35\text{ppb})^2 + (0.0015 \cdot c)^2}\,, \quad \text{mit } 0 \le c \le 250\text{ppb}.$$

Die erweiterte Messunsicherheit ist

$U_{SRP} = k \cdot u_{SRP}$, mit k = 2 (Vertrauensbereich von 95%)

Kontrolle des Primärnormals
Das SRP der Empa (SRP#15) wird kontrolliert, indem es mit einem zweiten SRP, d.h. mit einem zweiten Primärnormal verglichen wird. Das SRP#15 wird jährlich mit mindestens einem anderen SRP verglichen, eine Vergleichsmessung beim NIST in Gaithersburg wird mindestens alle 4 Jahre vorgenommen.
Unter der Annahme, dass beide baugleichen SRP die gleiche erweiterte Messunsicherheit U_{SRP} aufweisen sollten 95% der Differenzen der erhobenen Messwerte ($_{SRP,\ \Delta SRP}$) folgende Bedingung erfüllen:

$$\left|\Delta_{SRP,SRP}\right| \leq \sqrt{2} \cdot U_{SRP}$$

5.2.2. Unsicherheit des Empa-Transfernormals (TN)

Als Transfernormal (TN) dient ein Photometer des Typs 49C-PS der Firma Thermo. Dieser Standard wird halbjährlich durch eine Mehrpunkt-Vergleichsmessung mit dem SRP kalibriert.

Für das TN sind die Standardunsicherheiten der Einflussgrössen auf die Ozonmessung nicht bekannt, die kombinierte Messunsicherheit wird aufgrund von Herstellerangaben und durch Vergleichsmessungen bestimmt [24]. Die kombinierte Standardunsicherheit des TN kann wie folgt angegeben werden:

$$u_{NO_2} = u_{NO} \cdot \sqrt{2}$$

Die erweiterte Messunsicherheit ist

$U_{TN} = k \cdot u_{TN}$, mit k = 2 (Vertrauensbereich von 95%)

Kontrolle des Transfernormal
Durch Vergleich des TN mit dem Primärnormal wird regelmässig überprüft, ob die Unsicherheit des TN den angegebenen Wert nicht überschreitet. Dazu wird geprüft, ob 95% der Differenzen der Messwerte von TN und SRP ($_{TN,\ SRP}$) folgende Bedingung erfüllen:

$$\left|\Delta_{TN,SRP}\right| \leq \sqrt{U_{TN}^2 + U_{SRP}^2}$$

5.2.3. Messunsicherheit des Ozonmessgerätes

Für die Bestimmung der Messunsicherheiten der Ozonmessgeräte auf den Messstationen brauchen (wie beim Transfernormal) die Standardunsicherheiten der Einflussgrössen des physikalischen Messprozesses (Kapitel 5.2) nicht zwingend bekannt zu sein. Deren Einfluss auf die gesamte Messunsicherheit des Ozonmessgerätes kann wie die Beiträge von weiteren Einflussgrössen durch Auswertung von Messungen zur Bestimmung der Gerätekenngrössen

(siehe Kapitel 4.7) ermittelt werden. In Tabelle 5-1 sind die ermittelten Standardunsicherheiten der wesentlichen Unsicherheitskomponenten für Ozon-Stundenwerte mit dem im NABEL eingesetzten Gerätetyp (Thermo 49C) aufgeführt.

5.2.4. Kombinierte Messunsicherheit der Ozonmessungen

Die kombinierte Messunsicherheit u_{O3} der Ozonmessungen wird durch Fehlerfortpflanzung der Standardunsicherheiten der einzelnen Einflussgrössen bestimmt. Unter Annahme der Unabhängigkeit der einzelnen Einflussgrössen (Vernachlässigung der Kovarianzen) ergibt sich der in Tabelle 5-1 angegebene Wert. Es ist zudem die erweiterte Messunsicherheit U_{O3} aufgeführt (Erweiterungsfaktor k=2, $U_{O3}=2\cdot u_{O3}$). Für einen gemessenen Stundenmittelwert x bedeutet dies, dass der wahre Ozon-Stundenmittelwert mit einer Sicherheit von 95% innerhalb des Intervalls $[x-U_{O3}, x+U_{O3}]$ liegt.

Es ist allerdings wichtig festzuhalten, dass u_{O3} den kombinierten Messfehler angibt, der bei korrekter Realisierung der Messung resultiert. Der tatsächliche Messfehler kann beliebig grösser sein, wenn z.B. die eingesetzten Messeinrichtungen fehlerhaft sind, oder die Durchführung der Messung unsachgemäss ist.

Tab. 5-1: Bestimmung der Messunsicherheit von Ozon (O_3) für Stundenmittelwerte

Unsicherheitskomponenten		**O_3 Thermo 49C / 49i ppb**
Unsicherheit des Primärnormals	u_{SRP}	$[(0.35\ ppb)^2+(0.0015\cdot c)^{2]1}/2$
Unsicherheit des Transfernormals	u_{TN}	$[(0.43\ ppb)^2+(0.0034\cdot c)^2]^{1/2}$
Nullluft	u_{Nl}	
Linearität	u_{fit}	$0.0017\cdot c$
Wiederholbarkeit	u_r	$0.0016\ c$
Drift – Span	u_{DS}	$0.0040\cdot c$
Drift – Zero	u_{DZ}	0.1732
Abhängigkeit p	u_p	$0.0002\ c$
Abhängigkeit T	u_T	$0.0005\ c$
Querempfindlichkeit H_2O	u_{H2O}	$0.0060\ c$
Querempfindlichkeit (ohne H_2O)	u_R	0.6000
Probenahme	u_{Pn}	$0.0014\ c$
Totale Messunsicherheit	**u_{O3}**	**$[(0.8351\ ppb)^2+(0.0086\cdot c)^2]^{1/2}$**
Erweiterte Messunsicherheit	**U_{O3}**	**$2\cdot u_{O3}$**

Tab. 5-2: Standardunsicherheit u und erweiterte Unsicherheit U von O_3 für Stundenmittelwerte

Konzentration	**u**	**U (2 u)**
ppb	**ppb**	**ppb**
0	0.84	1.67
10	0.84	1.68
20	0.85	1.71
40	0.90	1.81
60	0.98	1.96
80	1.08	2.16
100	1.20	2.40
120	1.33	2.66
140	1.47	2.93
160	1.61	3.22

5.3. Bestimmung der Messunsicherheiten von SO_2, CO, NO und NO_2 für Tagesmittelwerte

Die Bestimmung der Messunsicherheiten für SO_2, CO, NO und NO_2 wurden gemäss dem im Kapitel 5.1 beschriebenen Konzept durchgeführt.

Tab. 5-3: Bestimmung der Messunsicherheit von CO für Tagesmittelwerte

Unsicherheitskomponenten		**CO APMA 360 / 370 ppm**
Primärnormal	u_{PN}	0.0029·c
Transfernormal	u_{TN}	0.0041 c
Nullluft	u_{Nl}	0.0058
Linearität	u_{fit}	0.0029 c
Wiederholbarkeit	u_r	0.0004·c
Drift – Span	u_{DS}	0.0029 c
Drift – Zero	u_{DZ}	0.0173
Abhängigkeit p	u_p	0.0002 c
Abhängigkeit T	u_T	0.0005 c
Querempfindlichkeit H_2O	u_{H2O}	0.0020 c
Querempfindlichkeiten (ohne H_2O)	u_R	0.0100
Probenahme	u_{Pn}	0.0014 c
Totale Messunsicherheit u	u_{CO}	$[(0.0208\ ppm)^2+(0.0069 \cdot c)^2]^{1/2}$
Erweiterte Messunsicherheit	U_{CO}	$2 \cdot u_{CO}$

Tab. 5-4: Standardunsicherheit u und erweiterte Unsicherheit U von CO für Tagesmittelwerte

3 ppm	u ppm	U (2 u) ppm
0	0.02	0.04
1	0.02	0.04
2	0.02	0.05
3	0.03	0.06
4	0.03	0.07
5	0.04	0.08
6	0.05	0.09
7	0.05	0.11
8	0.06	0.12
9	0.07	0.13
10	0.07	0.14

Tab. 5-5: Bestimmung der Messunsicherheit von SO_2 für Tagesmittelwerte

Unsicherheitskomponenten		**SO_2 Thermo 43C TL / 43i TLE ppb**
Primärnormal	u_{PN}	0.0069·c
Transfernormal	u_{TN}	0.0041·c
Verdünnung	u_{Ver}	0.0100·c
Nullluft	u_{Nl}	0.0144
Linearität	u_{fit}	0.0029·c
Wiederholbarkeit	u_r	0.0004 c
Drift – Span	u_{DS}	0.0202·c
Drift – Zero	u_{DZ}	0.0866
Abhängigkeit p	u_p	0.0002 c
Abhängigkeit T	u_T	0.0005 c
Querempfindlichkeit H_2O	u_{H2O}	0.0170 c
Querempfindlichkeiten (ohne H_2O)	u_R	$[(0.060\ ppb)^2+(0.0060\cdot c)^2]^{1/2}$
Probenahme	u_{Pn}	0.0014
Totale Messunsicherheit u	$\mathbf{u_{SO2}}$	$\mathbf{[(0.1063\ ppb)^2+(0.0301\cdot c)^2]^{1/2}}$
Erweiterte Messunsicherheit	$\mathbf{U_{SO2}}$	$\mathbf{2\cdot u_{SO2}}$

Tab. 5-6: Standardunsicherheit u und erweiterte Unsicherheit U von SO_2 für Tagesmittelwerte

Konzentration ppb	u ppb	U (2 u) ppb
0	0.11	0.21
10	0.32	0.64
20	0.61	1.22
30	0.91	1.82
40	1.21	2.42
50	1.51	3.02
60	1.81	3.62
70	2.11	4.22
80	2.41	4.82
90	2.71	5.42
100	3.01	6.02

Tab. 5-7: Bestimmung der Messunsicherheit von NO und NO_2 für Tagesmittelwerte

Unsicherheits-komponenten		**NO APNA 360 / 370 ppb**	**NO Thermo 42C TL / 42i TL ppb**
Primärnormal	u_{PN}	0.0058·c	0.0058·c
Transfernormal	u_{TN}	0.0041·c	0.0041·c
Verdünnung	$u_{Ve}r$	0.0100·c	0.0100·c
Nullluft	u_{Nl}	0.0577	0.0577
Linearität	u_{fit}	0.0029·c	0.0029 c
Wiederholbarkeit	u_r	0.0004 c	0.0005 c
Drift – Span	u_{DS}	0.0046·c	0.0046·c
Drift – Zero	u_{DZ}	0.2309	0.1155
Abhängigkeit p	u_p	0.0002 c	0.0002 c
Abhängigkeit T	u_T	0.0002 c	0.0002 c
Querempfindlichkeit H_2O	u_{H2O}	0.0100 c	0.0300 c
Querempfindlichkeit (ohne H_2O)	u_R	0.0090 c	0.0090 c
Probenahme	u_{PN}	0.0014 c	0.0014 c
Totale Messunsicherheit u_{NO}	u_{NO}	**$[(0.2380\ ppb)^2+(0.0190 \cdot c)^2]^{1/2}$**	**$[(0.1291\ ppb)^2+(0.0341 \cdot c)^2]^{1/2}$**
Totale Messunsicherheit $u_{NO_2} = u_{NO} \cdot \sqrt{2}$	u_{NO2}	**$[(0.2380\ ppb)^2+(0.0190 \cdot c)^2]^{1/2}\ 2^{1/2}$**	**$[(0.1291\ ppb)^2+(0.0341 \cdot c)^2]^{1/2}\ 2^{1/2}$**

Tab. 5-8: Standardunsicherheit u und erweiterte Unsicherheit U von NO (Tagesmittelwerte) für Thermo 42C TL

Konzentration ppb	u ppb	U (2 u) ppb
0	0.13	0.26
10	0.36	0.73
20	0.69	1.39
30	1.03	2.06
40	1.37	2.74
50	1.71	3.42
60	2.05	4.10
80	2.73	5.46
100	3.41	6.82
120	4.09	8.19

Tab. 5-9: Standardunsicherheit u und erweiterte Unsicherheit U von NO (Tagesmittelwerte) für APNA 360

Konzentration ppb	u ppb	U (2 u) ppb
0	0.24	0.48
10	0.30	0.61
20	0.45	0.90
30	0.62	1.24
40	0.80	1.59
50	0.98	1.96
60	1.16	2.33
80	1.54	3.08
100	1.91	3.83
120	2.29	4.58

5.4. Zusammenfassung der Messunsicherheiten der automatischen Messverfahren

Es folgt nun eine Zusammenfassung aller Messunsicherheiten (erweiterte Unsicherheiten) der Monitormessungen im NABEL-Messnetz. Bei den angegebenen Messunsicherheiten handelt es sich jeweils um Werte, die analog Kapitel 5.2. und 5.3. bestimmt und zum Schluss noch aufgerundet wurden.

Grösse	Immissionsgrenzwert Mittelungsintervall	Erweiterte Messunsicherheit	Fehler bei Grenzwert
SO_2	**100 µg/m³ Tagesmittelwert**	$2\cdot[(0.2828\ \mu g/m^3)^2 + (0.0301\ c)^2]^{1/2}$	6.05 µg/m³ (6.0%)
	30 µg/m³ Jahresmittelwert	$2\cdot[(0.1702\ \mu g/m^3)^2 + (0.0227\ c)^2]^{1/2}$	1.40 µg/m³ (4.7 %)
CO	**8 mg/m³ Tagesmittelwert**	$2\cdot[(0.0241\ mg/m^3)^2 + (0.0069\cdot c)^2]^{1/2}$	0.12 mg/m³ (1.5 %)
NO APNA 360	**Tagesmittelwert**	$2\cdot[(0.2975\ \mu g/m^3)^2 + (0.0190\ c)^2]^{1/2}$	
	Jahresmittelwert	$2\cdot[(0.0918\ \mu g/m^3)^2 + (0.0185\ c)^2]^{1/2}$	
NO Thermo 42C TL	**Tagesmittelwert**	$2\cdot[(0.1614\ \mu g/m^3)^2 + (0.0341\ c)^2]^{1/2}$	
	Jahresmittelwert	$2\cdot[(0.0775\ \mu g/m^3)^2 + (0.0338\ c)^2]^{1/2}$	
NO_2 APNA 360	**80 µg/m³ Tagesmittelwert**	$2\cdot 2^{1/2}[(0.4546\ \mu g/m^3)^2 + (0.0190\ c)^2]^{1/2}$	4.49 µg/m³ (5.6 %)
	30 µg/m³ Jahresmittelwert	$2\cdot 2^{1/2}[(0.1402\ \mu g/m^3)^2 + (0.0185\ c)^2]^{1/2}$	1.62 µg/m³ (5.4 %)
NO_2 Thermo 42C TL	**80 µg/m³ Tagesmittelwert**	$2\cdot 2^{1/2}[(0.2466\ \mu g/m^3)^2 + (0.0341\ c)^2]^{1/2}$	7.75 µg/m³ (9.7%)
	30 µg/m³ Jahresmittelwert	$2\cdot 2^{1/2}[(0.1184\ \mu g/m^3)^2 + (0.0338\ c)^2]^{1/2}$	2.89 µg/m³ (9.6%)
O_3	**120 µg/m³ Stundenmittelwert**	$2\cdot[(1.6702\ \mu g/m^3)^2 + (0.0086\cdot c)^2]^{1/2}$	3.93 µg/m³ (3.3 %)
CH_4	**Tagesmittelwert**	$2\cdot[(0.0116\ mg/m^3)^2 + (0.0091\cdot c)^2]^{1/2}$	
NMHC	**Tagesmittelwert**	$2\cdot 2^{1/2}[(0.0116\ mg/m^3)^2 + (0.0091\cdot c)^2]^{1/2}$	

6. DATEN

6.1. Datenfluss

Jede NABEL-Station ist mit einem Stationsrechner ausgerüstet. Die Daten werden mit dem Programm Easycomp erfasst und für das Datenvisualisierungsprogramm Anavis aufbereitet. Die Daten können so als Tabellen, Grafiken oder Listen visuell dargestellt werden.
Mit einer Abtastrate von 2 bis 5 Sekunden (je nach Messgerät) werden bei den kontinuierlich messenden Schadstoffmonitoren Messwerte erfasst. Aus diesen Momentanwerten werden 1- und 10-Minutenmittelwerte gebildet, die auf dem Stationsrechner gespeichert werden. Alle 16 Stationen sind vom NABEL-Zentralrechner des BAFU beim BIT in Bern und von einer Minizentrale in Dübendorf über das Internet erreichbar. Die Minizentrale besteht aus einem PC, welche mit dem Datenvisualisierungsprogramm Anazent 32 alle 16 Stationen verwaltet. Die 10-Minutenmittelwerte werden zusammen mit verschiedenen Parametern zur Geräteüberwachung stündlich zur Messnetzzentrale und zur Minizentrale übertragen. Die Datenkontrolle wird an der Empa durchgeführt, dabei wird via Netzwerkverbindung auf die Daten der Messnetzzentrale in Bern zugegriffen.
Die Minizentrale dient einzig der Messstationsüberwachung und –steuerung und ist nicht mit der Messnetzzentrale verbunden.
Informationen, die während der Stationswartung anfallen (Metadaten), werden direkt elektronisch erfasst und später offline in die Datenzentrale eingelesen.

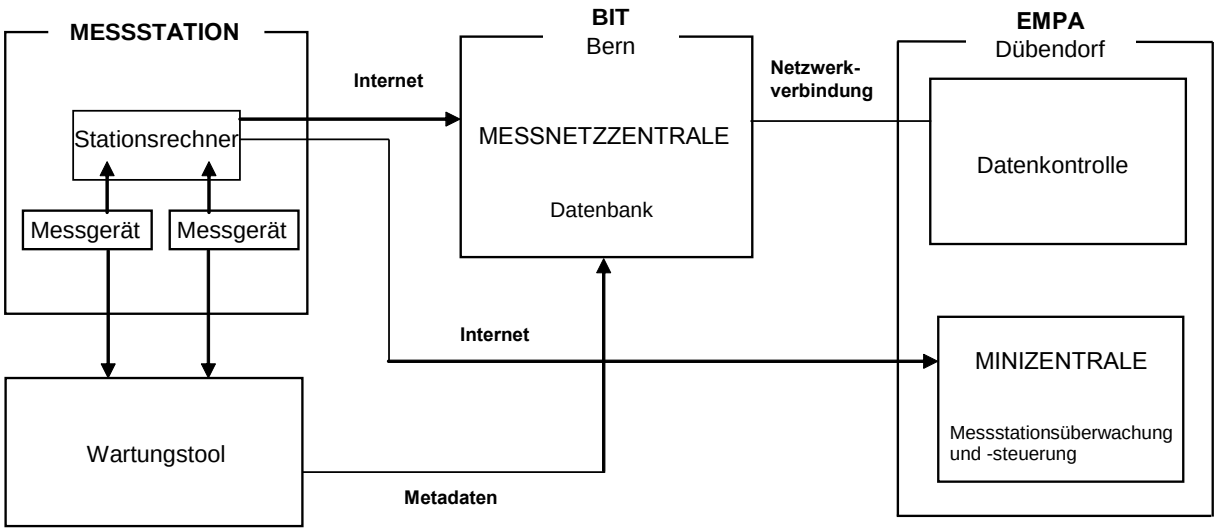


Abb. 6-1: Schematische Darstellung des Datenflusses

6.2. Datenverwaltung

Alle Daten des NABEL werden in der Messnetzzentrale in Bern mit Hilfe einer relationalen Datenbank (ORACLE) verwaltet. Das kleinstmögliche Mittelungsintervall für die Messwerte ist 10 Minuten. Für grössere Intervalle (Stunde, Tag, Monat, Jahr) können die 10-Minutenmittelwerte gemittelt werden. Die Messwerte werden erst nach eingehender Datenkontrolle freigegeben. Die Mittelwertbildung unterliegt grundsätzlich dem 80 % -Kriterium. Das Messnetz verwendet immer Winterzeit (MEZ).

Alle Daten, die bei der analytischen Bestimmung von Messgrössen im Labor anfallen (Feinstaub, Regen, Staubniederschlag), werden einmal jährlich als Labordaten in die Datenbank eingelesen.

6.3. Datenkontrolle

Die Daten der automatischen Messgeräte werden täglich einem ersten Plausibilitätscheck unterzogen. In einer zweiten Phase werden die Daten mit Hilfe von Kontrollgrafiken eingehend geprüft und falls notwendig aufgrund der manuellen Kalibrationen korrigiert. Die Kontrolle der Daten wird nach folgenden Gesichtspunkten durchgeführt:

- Plausibilitätsgrenzen	Liegen die Messwerte innerhalb der stationsspezifischen Maximal- bzw. Minimalwerte?
- Verlauf	Entspricht der Tages-, Wochen-, Jahresgang dem erwarteten Verlauf?
- Variabilität	Ist die Variabilität (Sprung von aufeinanderfolgenden Werten) realistisch?
- abhängige Messgrössen	Ist der Verlauf von abhängigen Substanzen (chemische Reaktion, gleiche Quellen) konsistent?
- vergleichbare Standorte	Verhalten sich Stationen unter vergleichbaren Bedingungen (gleicher Belastungstyp, gleiche Wetterlage) ähnlich?
- Vollständigkeit	Passen die Daten vor und nach einer Lücke (Anlaufzeit eines Gerätes) in die Messreihe?

Für diese Kontrollen und für weitere Auswertungen stehen spezielle Software-Anwendungen zur Verfügung, welche auf die ORACLE-Datenbank zugreifen. Damit lassen sich schadstoffspezifische Auswertungen in grafischer und tabellarischer Form erstellen.

6.4. Datenpublikation

Die Datenpublikation wird durch das BAFU wahrgenommen. Die Daten werden regelmässig wie folgt publiziert:

Internet

- individuelle Abfrage von Stundenmittelwerten und Tageswerten von O_3, NO_2, SO_2, CO, NMVOC, PM10, PM1 und Partikelanzahl bis 2 Jahre zurück: http://www.bafu.admin.ch/luft/luftbelastung/index.html?lang=de
- Zahlreiche weitere Auswertungen in tabellarischer und grafischer Form

Teletext (S. 666)

- 24h Mittelwert (gleitend) für NO_2, PM10
- Stundenmittelwerte (max. 1h-Mittel des aktuellen Tages) für O_3
- Jahresmittelwerte (gleitend) für NO_2, PM10
- Anzahl Grenzwertüberschreitungen (1-Stundenwert) für O_3 (12 Monate gleitend)

Monatsberichte

- Monatsmittelwerte und Maximalwerte für SO_2, NO_2, O_3, PM10, CO
- Anzahl Überschreitungen der Immissionsgrenzwerte für SO_2, NO_2 und O_3, PM10, CO
- Monatsverläufe für NO_2, O_3 und PM10
- Jahresmittelwerte (gleitend) für SO_2, NO_2, PM10, CO, O_3 und 95 %-Werte (gleitend) für NO_2
- Anzahl der Überschreitungen des Immissionsgrenzwertes pro Jahr (gleitend) von NO_2, PM10, SO_2, O_3

Jahresbericht

- Kommentar zur aktuellen Situation der Luftverschmutzung in der Schweiz für alle Messgrössen mit Grenzwerten in der LRV
- Detaillierte Daten des entsprechenden Jahres (Schadstoffe, Meteoparameter und Verkehrsdaten von 4 Stationen)
- Jahresmittelwerte der letzten Jahre

Die Daten stehen grundsätzlich allen für spezielle Auswertungen zur Verfügung:

http://www.bafu.admin.ch/luft/index.html?lang=de

Weitere Datenanfragen sind an das BAFU in Bern zu richten.

Kontaktperson:

Dr. Rudolf Weber
Bundesamt für Umwelt (BAFU)
Abteilung Luftreinhaltung
CH – 3003 Bern
rudolf.weber@bafu.admin.ch

7. LITERATUR

[1] BAFU 2012: NABEL Luftbelastung 2011. Messresultate des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL), Umwelt-Zustand Nr. 1221, Bundesamt für Umwelt, Bern, 128 S, www.bafu.admin.ch/uz-1221-d.

[2] Technischer Bericht zum Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL) 1994, Empa Dübendorf, 1994.

[3] Luftreinhalte-Verordnung (LRV) vom 16. Dezember 1985 (Stand 15. Juli 2010), http://www.admin.ch/ch/d/sr/8/814.318.142.1.de.pdf.

[4] Zellweger C., Ammann M., Buchmann B., Hofer P., Lugauer M., Rüttimann R., Streit N., Weingartner E. and Baltensberger U., Summertime NOy speciation at the Jungfraujoch, 3580 m above sea level, Switzerland, Journal of Geophysical Research 105, 6655-6667, 2000.

[5] Meyer C.P., Elsworth C.M. and Galbally I.E., Water vapour interference in the measurement of ozone in ambient air by ultraviolet absorption, Rev. Sci. Instrum. 62, No 1, 223-228, 1991.

[6] Schilt S., Thévenaz L., Niklès M., Emmenegger L. and Hueglin Ch., Ammonia monitoring at trace level using photoacoustic spectroscopy in industrial and environmental applications, Spectrochimia Acta-Part A 60, 3259 – 3268, 2004.

[7] Empa, Vergleich von TSP-, PM10- und PM2.5-Schwebestaubmessungen im NABEL 1997 und 1998, Nr. 168 107, 1999.

[8] CEN Norm 12341 (3.99), Luftbeschaffenheit - Ermittlung der PM10-Fraktion von Schwebstaub - Referenzmethode und Feldprüfverfahren zum Nachweis der Gleichwertigkeit von Messverfahren und Referenzmethode, 1999.

[9] VDI-Richtlinie 2463 Bl.11 (10.96), Messen von Partikeln - Messen der Massenkonzentration (Immission) – Filterverfahren - Filterwechsel Digitel DA-80H, 1996.

[10] Prüfung des Digitel Staubsammlers DA-80H mit PM10-Einlass nach EN 12341, UMEG Karlsruhe; Bericht Nr. 33-10/99, 1999.

[11] Weingartner E., Saathoff H., Schnaiter M, Streit N., Bitnar B. and Baltensperger U., Absorption of light by soot particles: Determination of the absorption coefficient by means of aethalometers, J. Aerosol Sci. 34, 1445-1463, 2003.

[12] VDI 2119 Bl. 2 (9.96), Messung partikelförmiger Niederschläge - Bestimmung des Staubniederschlags mit Auffanggeräten aus Glas (Bergerhoff Verfahren) oder Kunststoff, 1996.

[13] Gehrig R., Fäsi C. und Hofer P., Staub - Reinhaltung der Luft 53, 1233 – 1240, 1993.

[14] Technischer Bericht zum Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL) 2006, Anhang, Empa Dübendorf, 2006.

[15] BUWAL: Empfehlungen; Immissionsmessung von Luftfremdstoffen, BUWAL, Bern, http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/00645/index.html?lang=de, 2004.

[16] Hampson R.F. (ed.), Survey of Photochemical Rate Data for Twenty-Eight Reactions of Interest in Atmospheric Chemistry, J. Phys. Chem Ref. Data 2, 267, 1973.

[17] Daumomt D., Brion J., Charbonnier J. and Malicet J., Ozone UV spectroscopy I: Absorption cross-section at room temperature, J. Atmos. Chem. 15, 145-155, 1992.

[18] Molina L. T. and Molina M. J., Absolute Absorption Cross Sections of Ozone in the 185- to 350-nm Wavelength Range, J. Geophys. Res. 91(D13), 14501-14508, 1986.

[19] Draft: Standard Reference Photometer for the Assay of Ozone in Calibration Atmospheres, NIST Gaithersburg.

[20] VDI 2449 Bl. 1 (2.95), Prüfkriterien von Messverfahren - Ermittlung von Verfahrenskenngrössen für die Messung von gasförmigen Schadstoffen, 1995.

[21] VDI 2449 Bl. 2 (1.87), Grundlagen zur Kennzeichnung vollständiger Messverfahren, Begriffsbestimmungen, 1987.

[22] International Organization for Standardisation (ISO), Leitfaden zur Angabe der Unsicherheiten beim Messen (GUM, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement), 101 pp., Genf, Schweiz, 1995.

[23] EN ISO 20988, Air quality – Guidelines for estimating measurement uncertainty, 2007.

[24] Klausen J., Zellweger C., Buchmann B. and Hofer P., Uncertainty and bias of surface ozone measurements at selected Global Atmosphere Watch sites, Journal of Geophysical Research 108 (D19), 4622, doi:10.1029/2003JD003710, 2003.

8. VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN

ART	Forschungsanstalt Agroscope Reckenholz-Tänikon
BAFU	Bundesamt für Umwelt
BIT	Bundesamt für Informatik und Telekommunikation
Cercl' Air	Schweizerische Gesellschaft der Lufthygieniker
ECE	Economic Commission of Europe
EMEP/NILU	UN/ECE European Monitoring + Evaluation Programme/Norwegian Institute for Air Research, Kjeller (N)
Empa	Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt
EPA	Environmental Protection Agency, USA
IFU	Institut Atmosphärische Umweltforschung, Garmisch
IUHT	Institut universitaire de l'hygiene du travail, Lausanne
JRC	European Community, Joint Research Centre, Ispra (I)
LRV	Luftreinhalte Verordnung
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein Westfalen, Essen (früher: LUA)
METAS	Bundesamt für Metrologie
MeteoSchweiz	Bundesamt für Meteorologie und Klimatologie
NABEL	Nationales Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe
NBS	National Bureau of Standards, USA
NILU	Norwegian Institute for Air Research
NIST	National Institute of Standards and Technology, USA (früher: NBS)
NPL	National Physical Laboratory, Teddington, UK
SMN	SwissMetNet, automatisches meteorolog. Messnetz der Meteo-Schweiz
SRM	Standardreferenzmaterial (Standard reference material)
SRP	Standard Reference Photometer
TU Berlin	Technische Universität Berlin
TÜV	Technischer Überwachungs Verein
UBA	Deutsches Umweltbundesamt
WCC-Empa	World Calibration Centre for Surface Ozone, Carbon Monoxide, Methane and Carbon Dioxide, Duebendorf, Switzerland
WCC-N_2O	World Calibration Centre for Nitrous Oxide, hosted by the Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute for Meteorology and Climate Research (IMK-IFU), Garmisch-Partenkirchen, Germany
WMO	World Meteorological Organisation, Genf

Anhang A: Spezielle Untersuchungen

A1 Vergleich von TSP-, PM10- und PM2.5-Feinstaubmessung im NABEL 1997 und 1998[1]

Zusammenfassung

Im Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL) werden die Feinstaubmessungen nach der **gravimetrischen Methode** mit DIGITEL High-Volume-Geräten durchgeführt. Dies entspricht den internationalen Erfordernissen, die an solche Messungen bezüglich der Vergleichbarkeit mit Referenzverfahren gestellt werden. Am 1. Januar 1997 wurden die bisherigen TSP-Schwebestaubmessungen auf PM10 umgestellt. Um einen Sprung in den Datenreihen zu vermeiden, wurden parallel an ausgewählten Standorten während zwei Jahren (1997 an 8 Stationen und 1998 an 5 Stationen) weiterhin TSP-Messungen durchgeführt, mit dem Ziel, für unterschiedliche Belastungssituationen den Zusammenhang zwischen TSP und PM10 zu dokumentieren. Die rasch zunehmende Bedeutung der noch feineren Schwebestäube (PM2.5) führte zur Aufnahme von PM2.5-Messungen im zweiten Messjahr (1998) an 5 Messstationen.

Der **Vergleich der PM10-Jahresmittelwerte mit den TSP-Jahresmittelwerten** (Tab. A1-1) zeigte, dass das Verhältnis PM10/TSP an nicht direkt grobstaubexponierten Standorten etwa 0.86 beträgt und nur wenig variiert. Am unmittelbar an einer stark befahrenen Strasse liegenden Standort Bern hingegen ist das durchschnittliche PM10/TSP-Verhältnis mit 0.63 deutlich tiefer.

Tab. A1-1: Messungen von Feinstaub (PM10) und Schwebestaubmessungen (TSP) im Jahr 1997: Jahresmittel und PM10/TSP-Verhältnisse

Station	Anzahl Wertepaare	Mittel PM10 µg/m³	Mittel TSP µg/m³	Verhältnis der Jahresmittel	mittleres Verhältnis der Tagesmittel
Basel	353	30.4	34.4	0.88	0.86
Bern	335	43.3	66.6	0.65	0.63
Chaumont	335	13.8	15.9	0.87	0.88
Dübendorf	354	29.0	31.7	0.92	0.90
Härkingen	340	32.7	36.5	0.90	0.89
Lugano	337	36.6	44.2	0.83	0.81
Payerne	344	26.4	29.5	0.90	0.88
Zürich	351	31.3	35.5	0.88	0.86

Ein qualitativ ähnliches Verhalten zeigen die **PM2.5/PM10-Verhältnisse der Jahresmittel** (Tab. A1-2) mit rund 0.75 an mässig bis schwach belasteten Standorten und 0.58 in Bern.

[1] CEN Norm 12341 (3.99): Luftbeschaffenheit-Ermittlung der PM10-Fraktion von Schwebestaub-Referenzmethode und Feldprüfverfahren zum Nachweis der Gleichwertigkeit von Messverfahren und Referenzmethode

Tab. A1-2: PM2.5- und PM10-Schwebestaubmessungen 1998:
Jahresmittel und PM2.5/PM10-Verhältnisse

Station	Anzahl Wertepaare	Mittel PM2.5 µg/m³	Mittel PM10 µg/m³	Verhältnis der Jahresmittel	mittleres Verhältnis der Tagesmittel
Basel	354	17.9	24.1	0.74	0.72
Bern	355	23.3	40.4	0.58	0.58
Chaumont	321	7.6	10.5	0.72	0.74
Dübendorf	357	20.0	26.7	0.75	0.74
Zürich	358	18.9	24.4	0.77	0.77

Im **jahreszeitlichen Verlauf** (Abb. A1-1) treten für alle Grössenklassen die höchsten Werte im Winter auf, während die Belastung im Sommer etwas geringer ausfällt. Eine Ausnahme bildet die auf rund 1100 m.ü.M. gelegene Station Chaumont, die häufig über den winterlichen Inversionen liegt und deshalb gerade im Winter die tiefsten Belastungen aufweist.

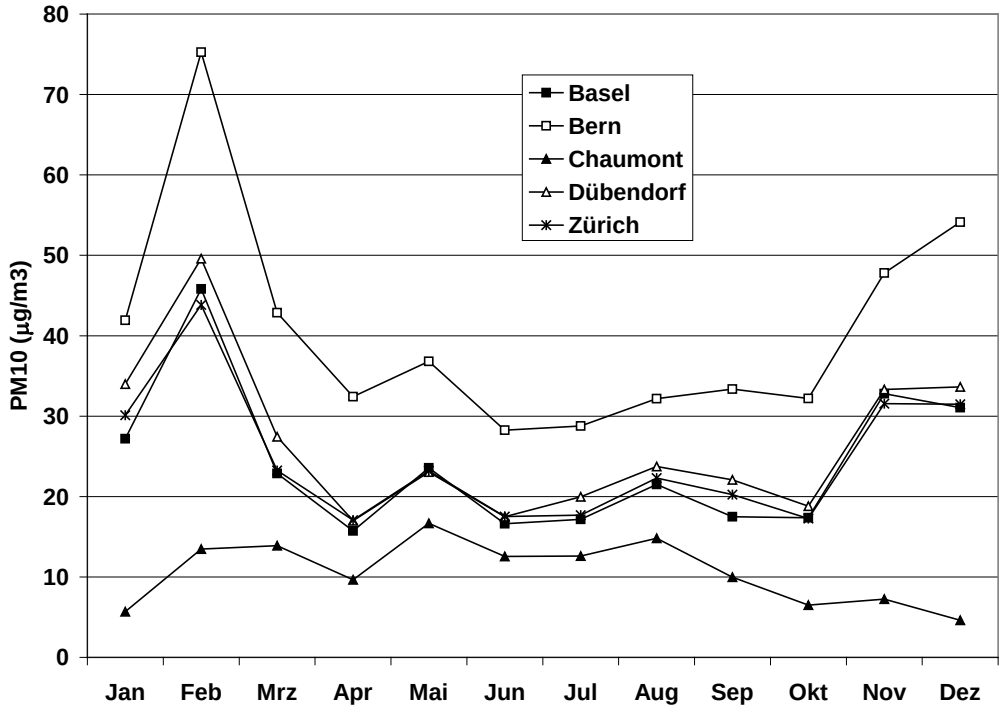


Abb. A1-1: Verlauf der PM10-Monatsmittelwerte 1998

An vielen Stationen weisen die PM2.5/PM10- resp. PM10/TSP-Verhältnisse im Frühjahr ein Minimum auf, wohl bedingt durch den Einfluss eher gröberer biogener Partikel.

Die Analysen der Metalle von **Blei und Cadmium im Schwebestaub** (Tab. A1-3 und A1-4) zeigen, dass diese vorwiegend im Feinstaub auftreten. Allerdings enthält in Bern auch der gröbere Staub (aufgewirbelter Strassenstaub) einen erheblichen Teil des Bleis.

Tab. A1-3: Konzentrationen von Blei und Cadmium im Schwebestaub 1997

Station	Blei (ng/m³)		Cadmium (ng/m³)	
	TSP	PM10	TSP	PM10
Basel	27	26	0.42	0.43
Bern	78	73	0.45	0.45
Chaumont	9	7	0.16	0.20
Dübendorf	31	33	0.35	0.36
Härkingen	38	41	0.36	0.38
Lugano	56	52	0.50	0.48
Payerne	22	19	0.29	0.27
Zürich	32	31	0.35	0.35

Tab. A1-4: Konzentrationen von Blei und Cadmium im Schwebestaub 1998

Station	Blei (ng/m³)			Cadmium (ng/m³)		
	TSP	PM10	PM2.5	TSP	PM10	PM2.5
Basel	24	23	20	0.43	0.35	0.32
Bern		58	35		0.36	0.29
Chaumont		7	6		0.12	0.12
Dübendorf	26	28	22	0.31	0.31	0.28
Härkingen	32	31		0.30	0.32	
Lugano	46	46		0.42	0.45	
Payerne	15	15		0.27	0.29	
Zürich		25	19		0.29	0.23

Die PM10-TSP-Vergleichsmessungen sind geeignet, die Möglichkeiten für **Abschätzungen von PM10-Kennzahlen aus TSP-Datenreihen** zu prüfen. Es zeigt sich, dass die PM10/TSP-Verhältnisse einzelner Tagesproben in zu grossen Grenzen schwanken, um aus TSP-Tageswerten PM10-Tageswerte mit einiger Sicherheit abzuleiten. Hingegen ist es möglich, aus einer TSP-Jahresmessreihe sowohl für den PM10-Jahresmittelwert, wie auch für die Anzahl der Überschreitungen des Tagesgrenzwerts von 50 µg/m³ qualitativ gute Abschätzungen wie Abb. A1-2 zeigt, vorzunehmen.

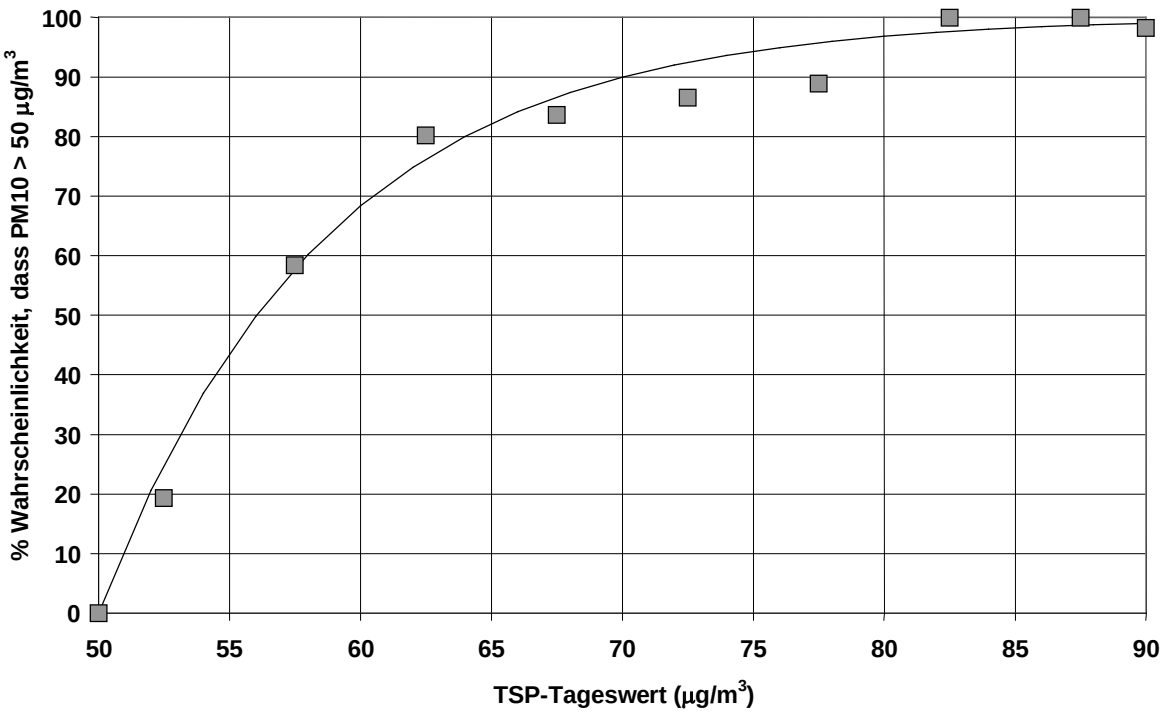


Abb. A1-2: Gemessene Häufigkeit der PM10-Grenzwertüberschreitung, klassiert nach Höhe der TSP-Konzentrationen (Stationen Basel, Dübendorf, Härkingen, Lugano und Payerne 1997 und 1998)

A2 Vergleich der Nasschemischen Absorptionsmethode mit der UV-Fluoreszenzmethode zur Bestimmung von SO_2 am Standort Jungfraujoch

Im Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL) wurden bis Ende 2006 zwei verschiedene Messmethoden zur Bestimmung von SO_2 verwendet. Am Standort Jungfraujoch wurde wegen der tiefen SO_2 Konzentrationen die Nasschemische Absorptionsmethode[1] eingesetzt, an allen anderen Standorten wurde die SO_2 Konzentration mit der UV-Fluoreszenzmethode (Kapitel 3.1.) bestimmt. Im Januar 2006 wurden die bisherigen Messungen auf dem Jungfraujoch auf die UV-Fluoreszenzmethode umgestellt. Um einen übergangslosen Sprung in den Datenreihen zu vermeiden, wurden parallel während eines Jahres weiterhin Nasschemische Absorptions-Messungen durchgeführt, mit dem Ziel, den Zusammenhang zwischen beiden verschiedenen Messmethoden zu dokumentieren.

Der Verlauf der SO_2 Konzentration (Abb. A2-1) der beiden unterschiedlichen Messmethoden am Standort Jungfraujoch im Jahr 2006 zeigt einen nahezu parallelen Verlauf bei welchem insbesondere die Konzentrationsspitzen sehr gut übereinstimmen. Im Mittel über die ganze Messperiode weist der SO_2 Monitor tiefere Werte auf, als das nasschemische Verfahren (Tab. A2-1). Werden hingegen zur Mittelwertbildung nur Konzentrationsspitzen über 0.4 µg/m³ SO_2 verwendet, so sind die Mittelwerte der beiden Messverfahren nicht voneinander verschieden, dies ist im Streudiagramm in Abbildung A2-2 deutlich sichtbar.
Speziell bei tiefen Konzentrationen werden beim Monitor im Mittel negative Werte registriert. Grund für diese negativen Werte kann ein möglicher SO_2-Gehalt in der Nullluft sein oder eine mögliche negative Querempfindlichkeit einer Störsubstanz, welche in der Aussenluft noch vorhanden ist, die hingegen bei der Nullluft durch das Verwenden einer Aktivkohlepatrone bereits eliminiert ist. Eine genauere Untersuchung der Gründe für die zahlreich vorkommenden negativen Werte wird eine wichtige Aufgabe der zukünftigen SO_2 Messungen am Standort Jungfraujoch sein. Ob das nasschemische Verfahren hingegen positive Artefakte, wie zum Beispiel Diffusion von Innenluft, Durchbruch bei vorgeschaltetem Filter oder mögliche Störsubstanzen aufweist, ist nicht bekannt.
Falls mehrjährige Trends analysiert werden muss ein Augenmerk auf die Homogenisierung der Datenreihen gelegt werden.

Tab. A2-1: Verfahrenskenngrössen zweier SO_2 Messmethoden am Standort Jungfraujoch

Verfahrenskenngrösse		Monitor	Nasschemie
Mittelwert	µg/m³	0.07	0.14
Mittelwert c> 0.4 µg/m³	µg/m³	1.03	1.01
Bestimmungsgrenze	µg/m³	0.1	0.08
mittlerer Feldblindwert	µg/m³		0.060±0.025
Anzahl Werte unter BG	%	85	36
Messunsicherheit c<0.4 µg/m³	µg/m³	<0.44	0.08
Messunsicherheit 0.4 – 2 µg/m³	µg/m³	0.44 – 0.46	0.04 - 0.2

[1] Technischer Bericht zum Nationalen Beobachtungsmessnetz (NABEL) 2005.

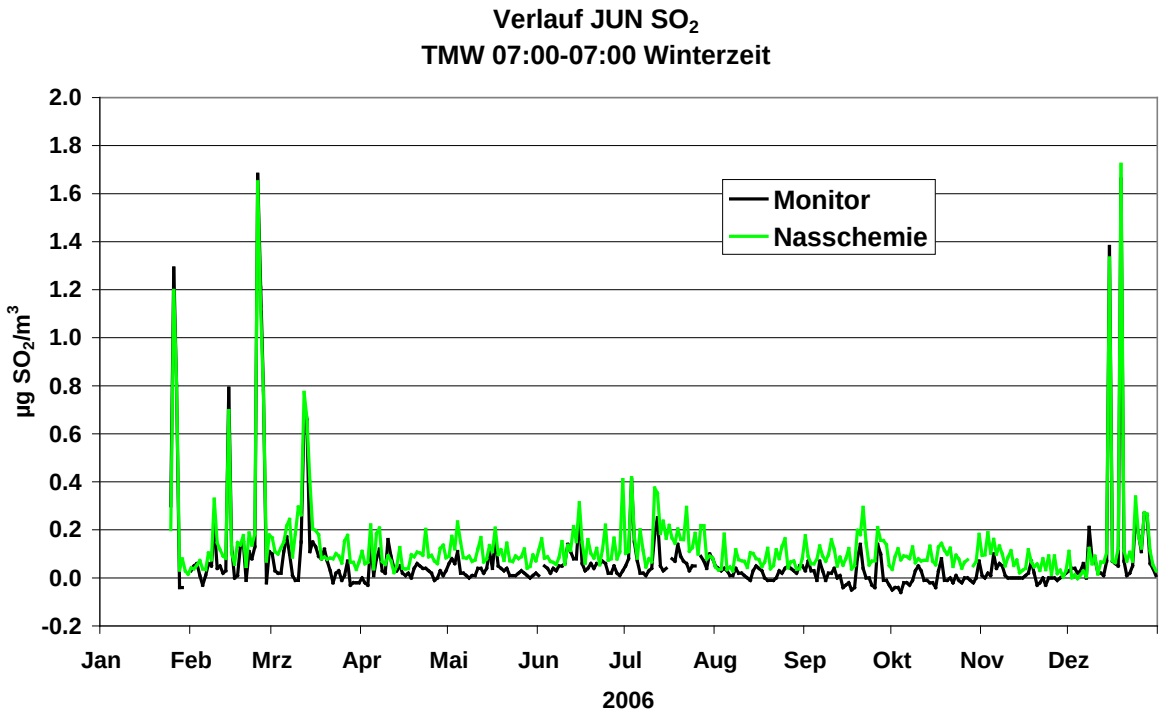


Abb. A2-1: Verlauf der SO_2 Konzentration am Standort Jungfraujoch mit zwei unterschiedlichen Messmethoden

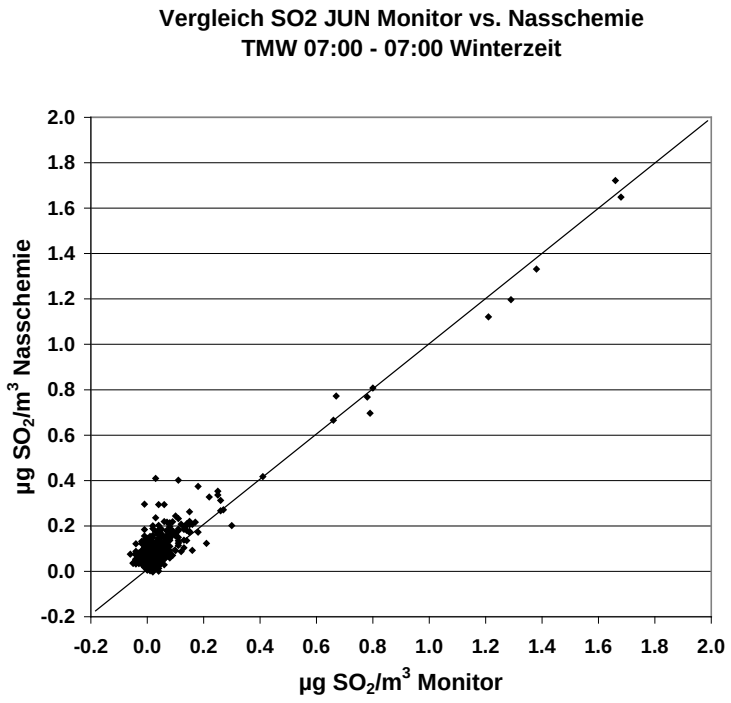


Abb. A2-2: Parallelmessung SO_2 am Standort Jungfraujoch mit zwei unterschiedlichen Messmethoden

A3 Vergleich von Quarzfaserfiltern (Whatman, Pall) und Glasfaserfiltern (Binzer-Ederol) für die gravimetrische PM10-Messung mit HIVOL-Sammlern

Messungen 2008 in der NABEL-Station Dübendorf

Das im NABEL für die Feinstaubmessungen verwendete manuelle gravimetrische Verfahren basiert auf der Abscheidung des Feinstaubs auf einem Filter nach EN 12341. Material und Qualität des Filters können dabei die Messresultate beeinflussen. Muss aus Gründen der Verfügbarkeit am Markt oder aus analytischen Gründen der eingesetzte Filtertyp geändert werden, so sind parallele Vergleichsmessungen notwendig, um die Homogenität langer Messreihen sicherzustellen.
Im NABEL wurden die gravimetrischen Feinstaubmessungen bis Ende 2005 mit Glasfaserfiltern (Binzer-Ederol) durchgeführt. Aus analytischen Gründen (grössere Reinheit des Filtermaterials, mit entsprechend tieferen Blindwerten) wurden ab 2006 Quarzfaserfilter des Typs Whatman QMA eingesetzt. Da sich herausstellte, dass diese für die immer aktueller werdenden Bestimmungen von elementarem und organisch gebundenem Kohlenstoff im Feinstaub nicht optimal geeignet waren, wurde seit Anfang 2008 der Quarzfilter des Typs Pall Tissuquartz evaluiert. Pall Tissuquartz ist ein reiner Quarzfaserfilter, im Gegensatz zum Whatman QMA, welcher rund 5% Borosilikatfasern enthält.
Dieser Bericht präsentiert die Resultate von parallelen PM10-Vergleichsmessungen dieser 3 Filtertypen in Dübendorf. Das Messprogramm umfasste 3 Messkampagnen:

- März-Mai 2008: QMA und Pall; Normale Filterkonditionierung
- Juni-Juli 2008: QMA, Pall und Binzer-Ederol (Pall vorbefeuchtet)
- November-Dezember 2008: QMA, Pall und Binzer-Ederol (Pall vorbefeuchtet)

Eine gute Vergleichbarkeit von gravimetrischen PM10-Messungen mit den bis 2005 im NABEL eingesetzten Glasfaserfiltern mit dem Quarzfilter Whatman QMA wurde schon früher gezeigt. Im Rahmen der hier präsentierten Vergleichsmessungen mit dem neu zu evaluierenden Pallfilter wurden aber nochmals beide bisher verwendeten Filtertypen (Whatman und Binzer-Ederol) einbezogen, um einen direkten Vergleich zu erhalten.
Es zeigte sich während der ersten Messkampagne (März bis Mai), dass Pallfilter, welche direkt aus der Verpackung der Konditionierung (22 Grad, 50% rel. Feuchte) zugeführt wurden, nur sehr langsam equilibrieren und nach der üblichen Dauer der Konditionierung (nach EN 12341) von rund 48 Stunden noch nicht gewichtsstabil sind. Vielmehr nimmt ihr Gewicht noch über Wochen weiter zu. Auch wenn dies als Blindwertkorrektur berücksichtigt wird, wird dadurch die Genauigkeit der Messung beeinträchtigt. Diese langfristige Gewichtszunahme kann weitgehend vermieden werden, wenn die Pallfilter vorgängig während 4 Tagen einer relativen Feuchte von rund 90% ausgesetzt werden, d.h. vorbefeuchtet werden. Dies erfolgt in einer geschlossenen sauberen Zelle von rund 1 m3 Volumen bei Raumtemperatur, in welcher offene Wasserschalen für eine hohe Luftfeuchtigkeit sorgen. Auf diese Weise vorbefeuchtete Filter erreichen nachher bei der Konditionierung (22 Grad, 50% rel. Feuchte) innerhalb von rund 96 Stunden gute Gewichtskonstanz. Diese Befeuchtungsprozedur wurde ab Juni für die Pallfilter durchgeführt.

Abb. A3-1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Messwerte für die 3 Filtertypen über die 3 Messkampagnen. Abb. A3-2 vergleicht die beiden Quarzfilter (Whatman QMA und Pall Tissuquarz) miteinander und zeigt Scatterplots und lineare Regressionen. Abb. A3-3 zeigt die gleichen Auswertungen für den Vergleich der beiden Quarzfilter mit dem früher eingesetzten Glasfaserfilter Binzer-Ederol.

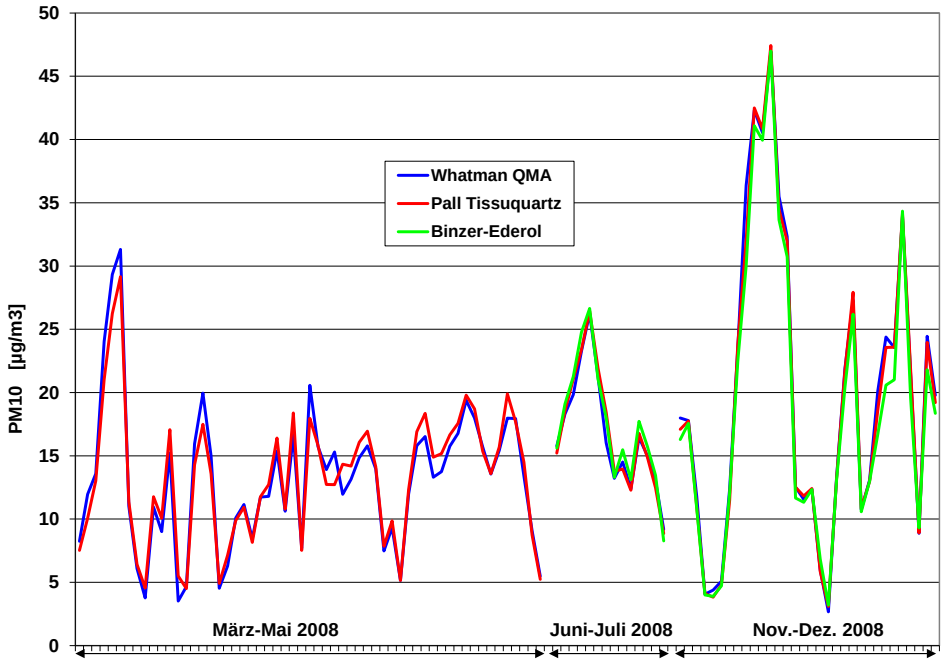
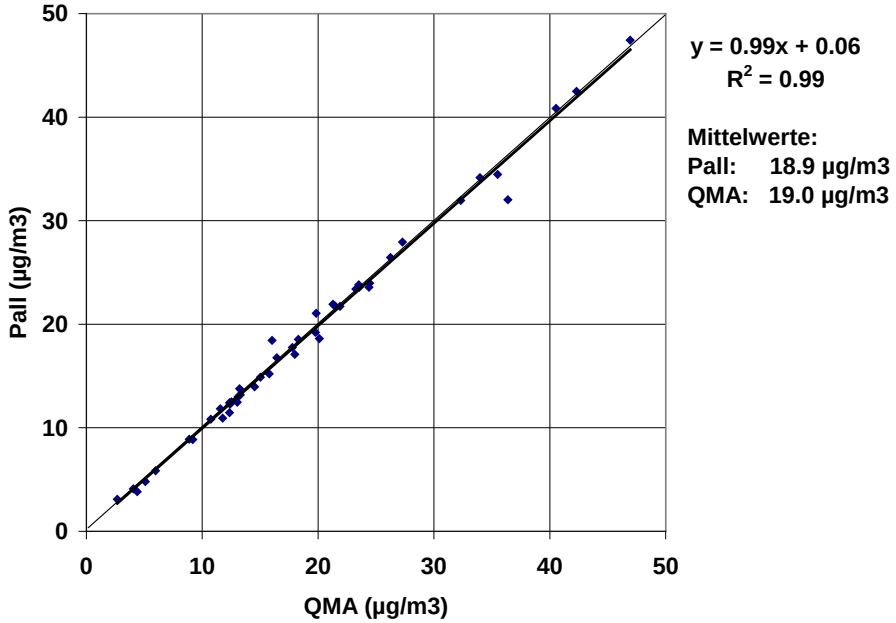


Abb. A3-1: NABEL-Station Dübendorf: Vergleich der PM10-Konzentrationen während der drei Messkampagnen (März-Mai 2008 normale Filterkonditionierung, ab Juni 2008 Vorbefeuchtung der Pallfilter, 4 Tage bei 90% rel. Feuchte)

Generell ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der gravimetrisch ermittelten PM10-Konzentrationen zwischen dem bisher verwendeten Quarzfilter Whatman QMA und dem neuen Quarzfilter Pall Tissuquartz. Besonders gut ist die Übereinstimmung seit der Optimierung der Konditionierung der Pallfilter (Vorbefeuchtung) ab Juni 2008. Die zusätzlichen Vergleichsmessungen mit dem bis Ende 2005 eingesetzten Glasfilter (Binzer-Ederol) zeigen, dass die Wechsel des Filtertyps auch in der Vergangenheit zu keinen Inkonsistenzen im Verlauf der gravimetischen PM10-Messungen geführt haben.
Im NABEL werden ab Mai 2009, gestützt auf diese Resultate die bisher eingesetzten Quarzfilter des Typs Whatman QMA durch solche des Typs Pall Tissuquartz ersetzt. Dabei wird die oben beschriebene modifizierte Filtervorbehandlung (Vorbefeuchtung, anschliessend auf 96 Stunden verlängerte Konditionierung) eingesetzt werden.



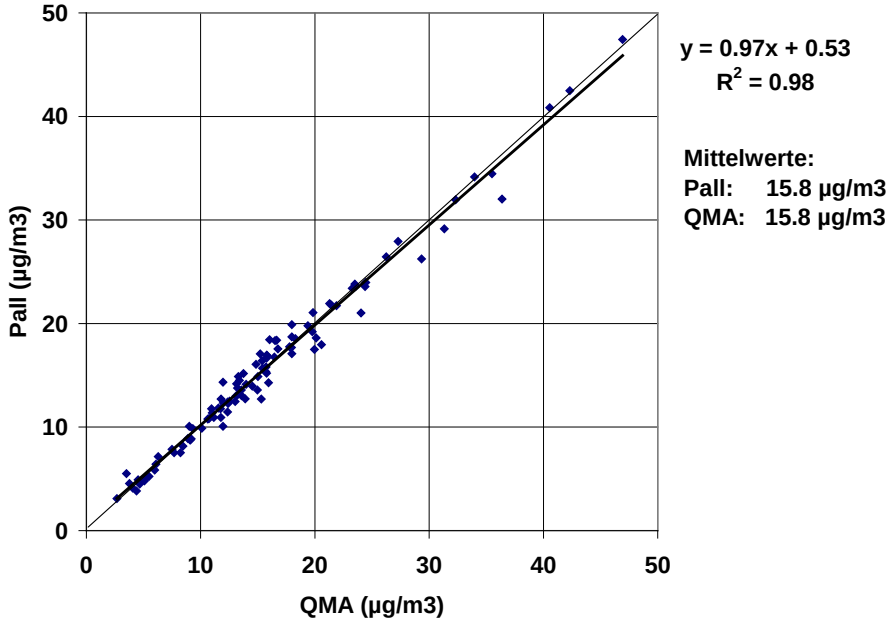
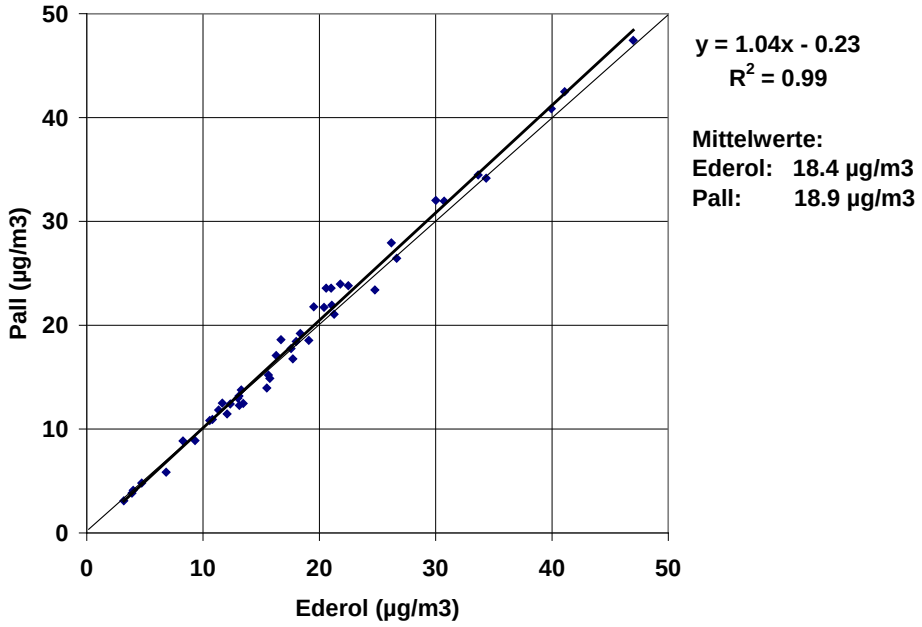


Abb. A3-2: Vergleich Pall Tissuquartz gegen Whatman-QMA: Oben Datenpaare ab Juni 2008 mit Vorbefeuchtung der Pallfilter, unten alle Wertepaare



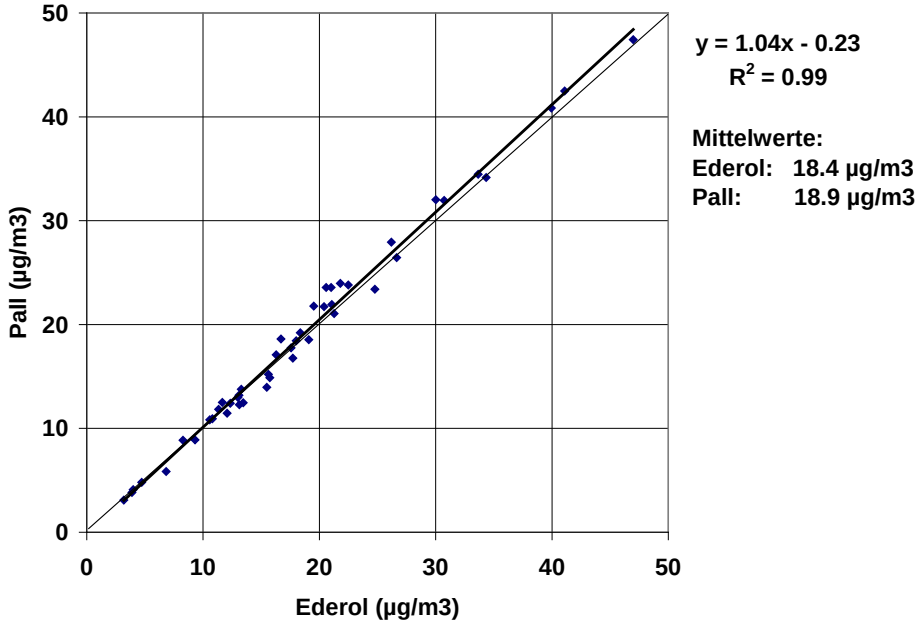


Abb. A3-3: Vergleich Binzer-Ederol gegen Pall Tissuquartz (vorbefeuchtet) oben und Binzer-Ederol gegen Whatman QMA unten

A4 Parallelvergleich BC- (opt. Messverfahren) mit EC-Messungen (thermisch-opt. Messverfahren)

Russemissionen von unterschiedlichen Quellen können sich in ihrer chemischen Zusammensetzung stark unterscheiden. Russ kann fast vollständig aus graphitähnlichem Kohlenstoff bestehen, oder aber einen wesentlichen Anteil an organischen Verbindungen beinhalten. Die quantitative Bestimmung der Russmenge im Feinstaub ist daher nicht möglich. Bei Immissionsmessungen wird oftmals die Menge an graphitähnlichem Kohlenstoff mit der Bezeichnung Russ gleichgesetzt, wohl wissend, dass damit die gesamte Russmenge etwas unterschätzt wird. Abhängig vom Messverfahren wird die Menge an graphitähnlichem Kohlenstoff entweder als EC (elemental carbon) bei thermisch-optischen Messverfahren oder als BC (black carbon) bei optischen Messverfahren bezeichnet.
Optische Messverfahren haben den Nachteil, dass die Lichtabsorption nicht nur von der Menge von graphitähnlichem Kohlenstoff abhängt, sondern allgemein von den optischen Eigenschaften des Feinstaubes. Je nach Anteil von anderen Licht absorbierenden Inhaltsstoffen im Feinstaub können sich die BC Messwerte an verschiedenen Standorten unterscheiden, auch wenn die Feinstaubproben beider Standorte die gleichen Mengen an graphitähnlichem Kohlenstoff aufweisen. Um diese Abhängigkeiten zu korrigieren werden die kontinuierlichen BC-Messungen periodisch mit parallel durchgeführten EC-Messungen verglichen und mit Hilfe der ermittelten Abhängigkeit umgerechnet. Die EC Bestimmungen erfolgen mittels einer thermisch-optischen Analyse (TOT-Methode; Sunset Laboratory OC/EC Analyzer) von Feinstaub-Tagesproben. Für die EC-Messungen wird ein international akzeptiertes Temperaturprotokoll verwendet (sog. EUSAAR2 Protokoll), so dass die Messwerte auch mit Daten aus dem Ausland verglichen werden können.

Vergleich MAAP-Daten mit thermisch-optischen EC-Daten:

An 5 Standorten (Basel, Bern, Härkingen, Lugano und Dübendorf) werden kontinuierlich BC-Messungen mit MAAP (Multiangle Absorption Photometry) durchgeführt. Dieses Instrument dient zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten b_{abs}.
Ist der spezifische Absorptionsquerschnitts des Feinstaubes σ_{abs} [m^2/g] bekannt, dann kann die Black Carbon (BC) Konzentration wie folgt bestimmt werden:

$$BC = b_{abs}/\sigma_{abs}$$

Die standortspezifischen Absorptionsquerschnitte σ_{abs} werden aus den Vergleichsmessungen von MAAP und thermisch-optischer Methode an den verschiedenen Standorten bestimmt (Abbildungen A4-1 – A4-5). Die ermittelten Werte für σ_{abs} sind für die einzelnen Standorte in der Tabelle A4-1 zusammengefasst.

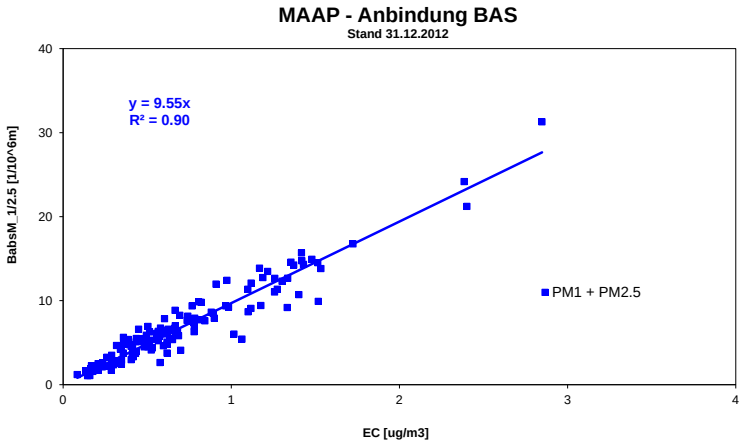


Abb. A4-1: Vergleich von kontinuierlichen MAAP-Messungen mit EC-Messungen (TOT Messungen) am Standort Basel (Messperiode: 16.2.2008 - 31.12.2012)

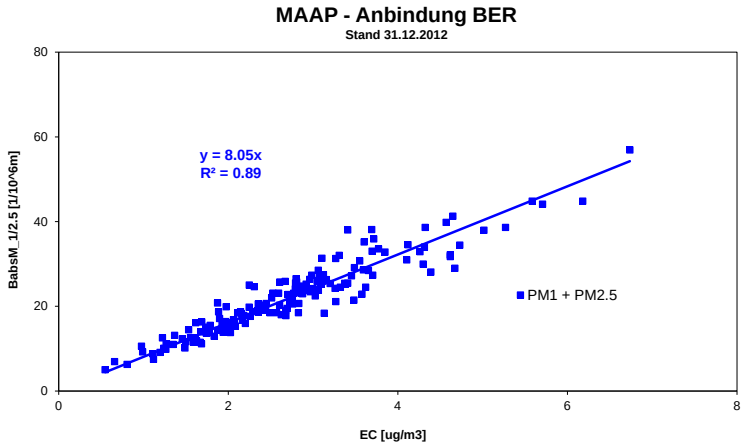


Abb. A4-2: Vergleich von kontinuierlichen MAAP-Messungen mit EC-Messungen (TOT Messungen) am Standort Bern (Messperiode: 15.5.2007 - 31.12.2012)

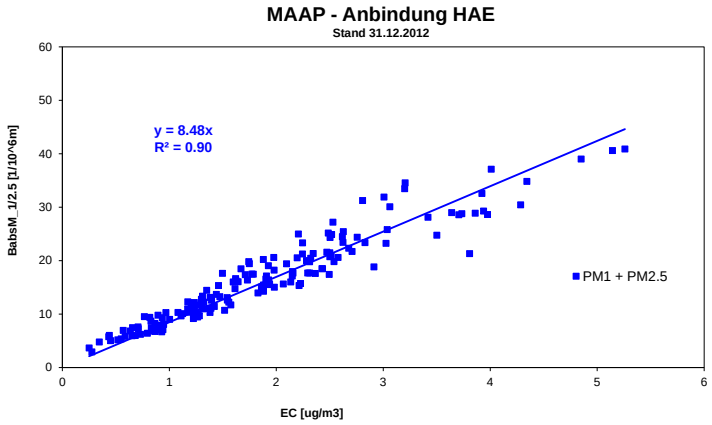


Abb. A4-3: Vergleich von kontinuierlichen MAAP-Messungen mit EC-Messungen (TOT Messungen) am Standort Härkingen (Messperiode: 11.2.2007 - 31.12.2012)

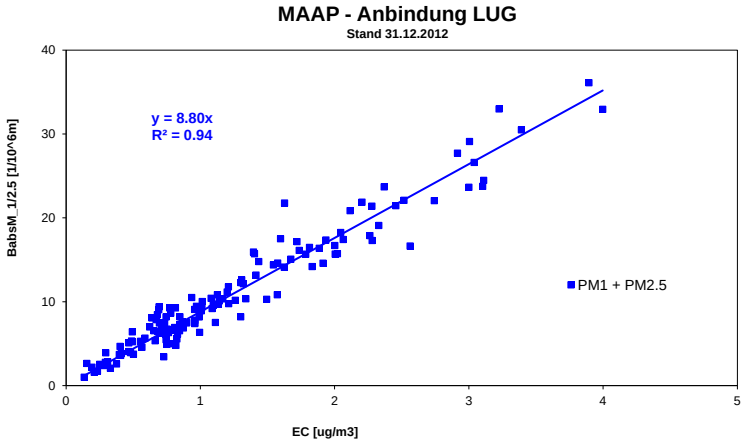


Abb. A4-4: Vergleich von kontinuierlichen MAAP-Messungen mit EC-Messungen (TOT Messungen) am Standort Lugano (Messperiode: 11.1.2008 - 31.12.2012)

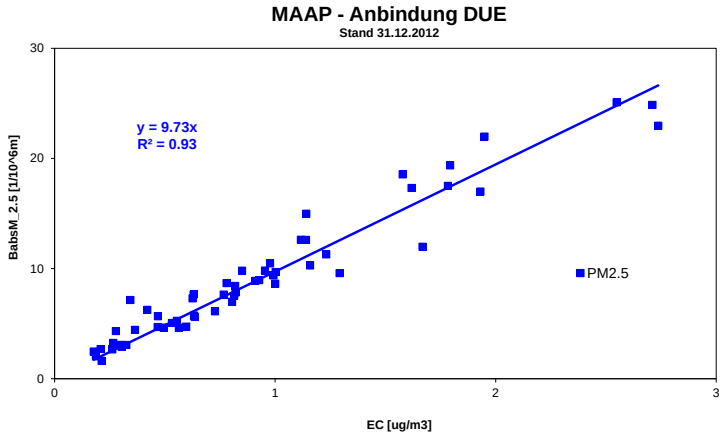


Abb. A4-5: Vergleich von kontinuierlichen MAAP-Messungen mit EC-Messungen (TOT Messungen) am Standort Dübendorf (Messperiode: 1.1.2011 - 31.12.2012)

Vergleich von MAAP mit thermisch-optischer Methode (EC)
(Stand Januar 2013)
(TOT: Temperaturprotokoll EUSAAR2)

Tab. A4-1: Resultate der Vergleichsmessungen an den Standorten Basel, Lugano, Bern, Härkingen und Dübendorf

Station	**BAS**	**LUG**	**BER**	**HAE**	**DUE**
Fraktion	PM1/PM2.5	PM1/PM2.5	PM1/PM2.5	PM1/PM2.5	PM2.5
Messperiode	16.2.08 -31.12.12	11.1.08 - 31.12.12	15.5.07 - 31.12.12	11.2.07 - 31.12.12	1.1.11 – 31.12.12
Anzahl Werte	132	141	163	166	56
R^2	0.90	0.94	0.89	0.90	0.93
σ_{abs} [m^2/g] ($1/\sigma_{abs}$*BabsM_2.5 =EC)	9.6	8.8	8.1	8.5	9.7

Vergleich Aethalometer-Daten mit thermisch-optischen EC-Daten:

An den Stationen Magadino, Payerne und Zürich werden kontinuierlich BC-Messungen mit 7-Wellenlängen Aethalometer (Magee AE-31) durchgeführt. Dieses Instrument dient zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten b_{abs}.
Ist der spezifische Absorptionsquerschnitts des Feinstaubes σ_{abs} [m^2/g] bekannt, dann kann die Black Carbon (BC) Konzentration (Aethalometer Daten der Wellenlänge 880nm) wie folgt bestimmt werden:

$$BC = b_{abs}/\sigma_{abs}$$

Die standortspezifischen Absorptionsquerschnitte σ_{abs} werden aus den Vergleichsmessungen von MAAP und thermisch-optischer Methode an den verschiedenen Standorten bestimmt (Abbildungen A4-6 – A4-8). Die ermittelten Werte für σ_{abs} sind für die einzelnen Standorte in der Tabelle A4-2 zusammengefasst.

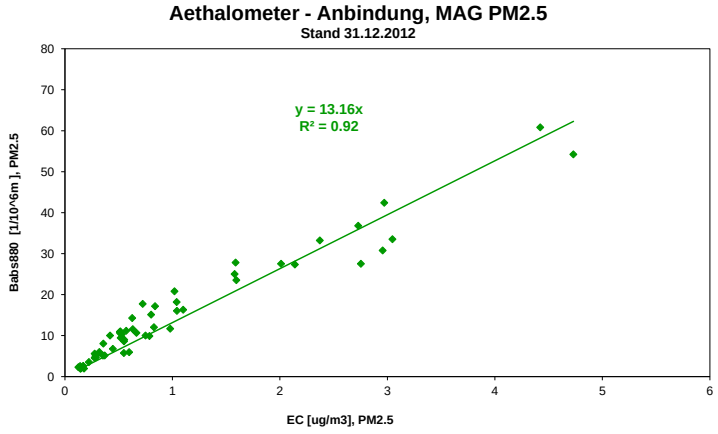


Abb. A4-6: Vergleich von kontinuierlichen Aethalometer-Messungen mit EC-Messungen (TOT Messungen) am Standort Magadino (Messperiode: 4.4.2008 - 31.12.2012)

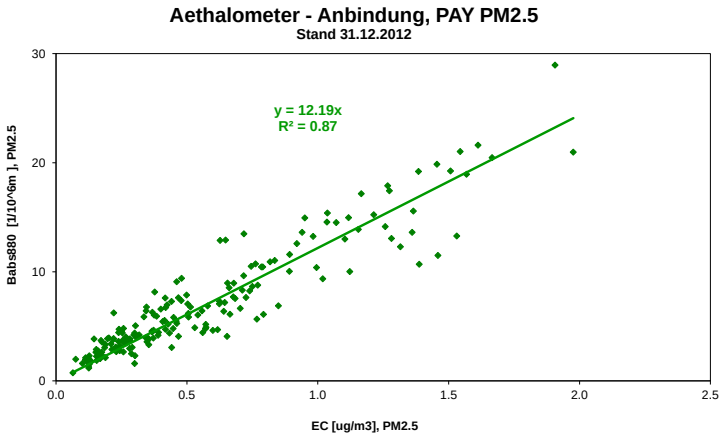


Abb. A4-7: Vergleich von kontinuierlichen Aethalometer-Messungen mit EC-Messungen (TOT Messungen) am Standort Payerne (Messperiode: 23.3.2008 - 31.12.2012)

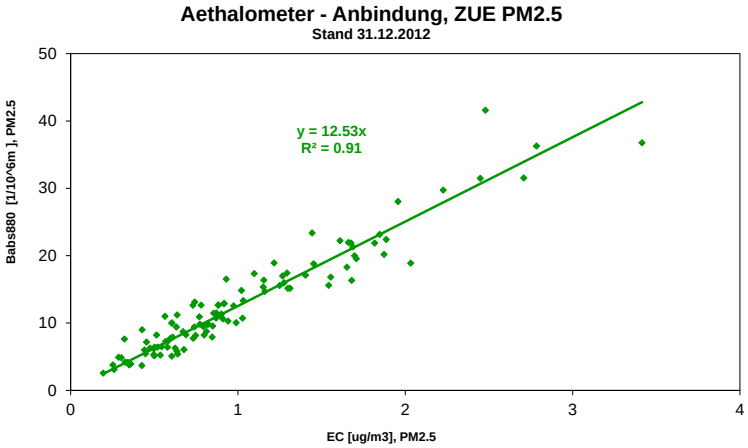


Abb. A4-8: Vergleich von kontinuierlichen Aethalometer-Messungen mit EC-Messungen (TOT Messungen) am Standort Zürich (Messperiode: 3.4.2009 - 31.12.2012)

Vergleich von Aethalometer (λ = 880 nm) und thermisch-optischer Methode (EC)
(Stand Januar 2013)
(TOT: Temperaturprotokoll EUSAAR2)

Tab. A4-2: Resultate der Vergleichsmessungen an den Standorten Magadino, Härkingen und Zürich

Station	**PAY**	**MAG**	**ZUE**
Fraktion	PM2.5	PM2.5	PM2.5
Messperiode	23.3.08 – 31.12.12	4.4.08– 31.12.12	3.4.09 – 31.12.12
Anzahl Werte	190	56	110
R^2	0.87	0.92	0.91
σ_{abs} [m^2/g] ($1/\sigma_{abs}$*Babs880 =EC)	12.2	13.2	12.5

A5 Aerosol und gasförmige Stickstoffverbindungen an den NABEL-Stationen Rigi, Payerne und Magadino

Weiterentwicklung und Validierung der Minidenudermethode

Einleitung

Zur Erfüllung der internationalen Verpflichtungen, welche aus der UNECE Convention on Long Range Transboundary Air Pollution und den nachgeordneten Protokollen resultieren, müssen auch in der Schweiz Messungen von aerosol- und gasförmigen Stickstoffverbindungen durchgeführt werden (Messprogramm EMEP). Diese Messungen erfolgen an ausgewählten Standorten des NABEL. Auch unter nationalen Gesichtspunkten (übermässiger Stickstoffeintrag in Ökosysteme) sind solche Daten von grosser lufthygienischer Bedeutung.
Die ursprünglich an der NABEL-Station Payerne im Rahmen von EMEP durchgeführten Summen-Messungen von Ammonium+Ammoniak und Salpetersäure+Nitrat mit imprägnierten Filtern (Tagesproben) wurden zu Beginn des Jahres 2000 auf die Station Rigi verlegt, welche als für EMEP (weiträumige Verfrachtung von Luftschadstoffen) geeigneter erschien. Im Lichte der Bedeutung übermässiger Stickstoffeinträge in den Boden war es aber notwendig, zusätzlich zur voralpinen Station Rigi-Seebodenalp auch über Daten von einer typischen ländlichen Station des schweizerischen Mittellandes zu verfügen. Die Immissionsmessungen von Ammonium/Ammoniak und Salpetersäure/Nitrat wurden deshalb an der Station Payerne 2004 wieder aufgenommen.
Die Messungen mit imprägnierten Filtern erfassen die Summen von Ammonium+Ammoniak sowie Salpetersäure+Nitrat und geben somit keine Informationen über die Gas-Partikel-Verteilung. Die getrennte Messung der Gase und Partikel erfordert die viel aufwendigere Denudertechnik, welche mit Tagesauflösung sehr aufwendig wäre. Mit vertretbarem Aufwand lässt sich hingegen die separate Messung von Gas- und Aerosolphase mit sogenannten Minidenudern mit einer Zeitauflösung von z.B. 14-Tagen realisieren. Da Informationen über die Gas-Partikel-Verteilung nützlich sind und von der Schweiz im Rahmen des EMEP-Programms auch erwartet werden, wurde diese Methode im NABEL eingeführt und an den Stationen Rigi-Seebodenalp und Payerne betrieben. Damit in Zukunft auch Informationen über die Belastungen an einer ländlichen Station auf der Alpensüdseite zur Verfügung stehen, wurden die Denudermessungen in Rigi-Seebodenalp und Payerne ab Januar 2009 durch analoge Denudermessungen an der NABEL-Station Magadino ergänzt.

Messprogramm, Messmethodik

Die Summen-Messungen von Ammonium+Ammoniak und Salpetersäure+Nitrat mit imprägnierten Filtern erfolgen nach dem im "EMEP manual for sampling and analysis" vorgeschriebenen Verfahren auf Cellulosefiltern des Typs Whatman 40 mit Tagesproben. Das Messprinzip ist in Abbildung A5-1 dargestellt. Abbildung A5-2 zeigt die Installation an der NABEL-Station Rigi, welche durch automatische Ansteuerung parallel aufgehängter Filterelemente einen unbeaufsichtigten Probenahmebetrieb über 2 Wochen gestattet.
Die nach Gas- und Aerosolphase getrennte Messung von Salpetersäure und Nitrat, resp. Ammoniak und Ammonium wurde mit einer Zeitauflösung von 2 Wochen mit der vom CEH Edinburgh entwickelten DELTA-Minidenudermethode in Payerne und Rigi eingeführt und betrieben. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in dem auf der EMEP Webseite zugänglichen Protokoll. Abbildung A5-3 zeigt schematisch die Anordnung der Denuder und Filter bei der Probenahme. Diese Elemente sind in einem Kasten an der Aussenseite der Stationen montiert, der zur Vermeidung von Kondensationsfeuchte auf ca. 4 Grad über Aussentemperatur beheizt wird.

Nachdem die in Kapitel 3 näher beschriebenen Probleme mit Minderbefunden mit dem DELTA-Minidenudersystem auftraten, wurden folgende Modifikationen am Minidenudersystem vorgenommen:

- Separierung der Messung von Ammoniak/Ammonium und Salpetersäure/Nitrat in zwei unabhängige Minidenudersysteme.
- Sauer imprägniertes Filter für Ammonium: Whatman 1 ersetzt durch Sartorius 11306-25-N Zellulosenitratfilter (0.45 µm). Wässrige Imprägnierlösung ohne Methanol.
- Basisch imprägniertes Filter für Nitrat: 2 imprägnierte Filter Whatman 1 in Serie.

Die neue Anordnung der Minidenuderkomponenten, die nun im NABEL/EMEP in Payerne und Rigi und seit Januar 2009 auch in Magadino angewandt wird, ist in Abbildung A5-4 illustriert.

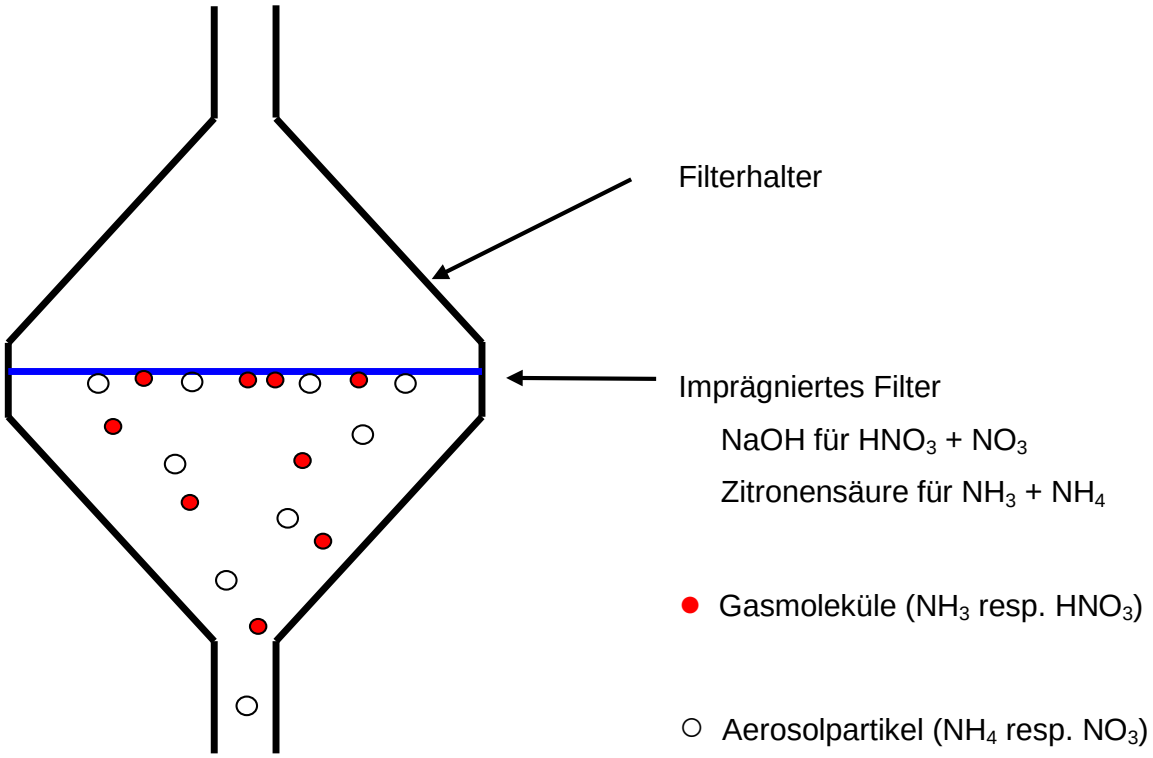


Abb. A5-1: Schematische Darstellung des Messprinzips mit imprägnierten Filtern zur Messung der Summen von Salpetersäure+Nitrat, resp. Ammoniak+Ammonium

Abb. A5-2: Anordnung der Probenahme mit imprägnierten Filtern an der NABEL-Station Rigi

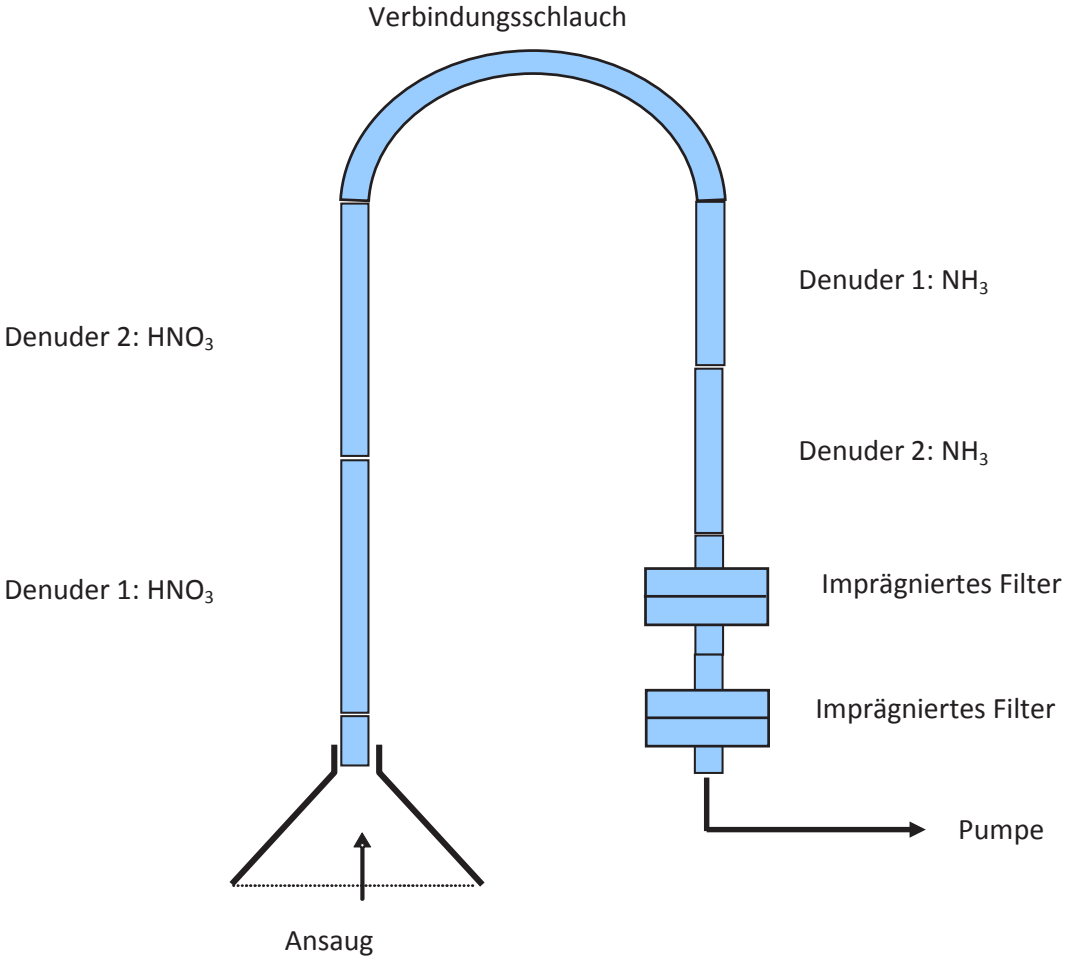


Abb. A5-3: Anordnung der Komponenten im DELTA-Minidenudersystem

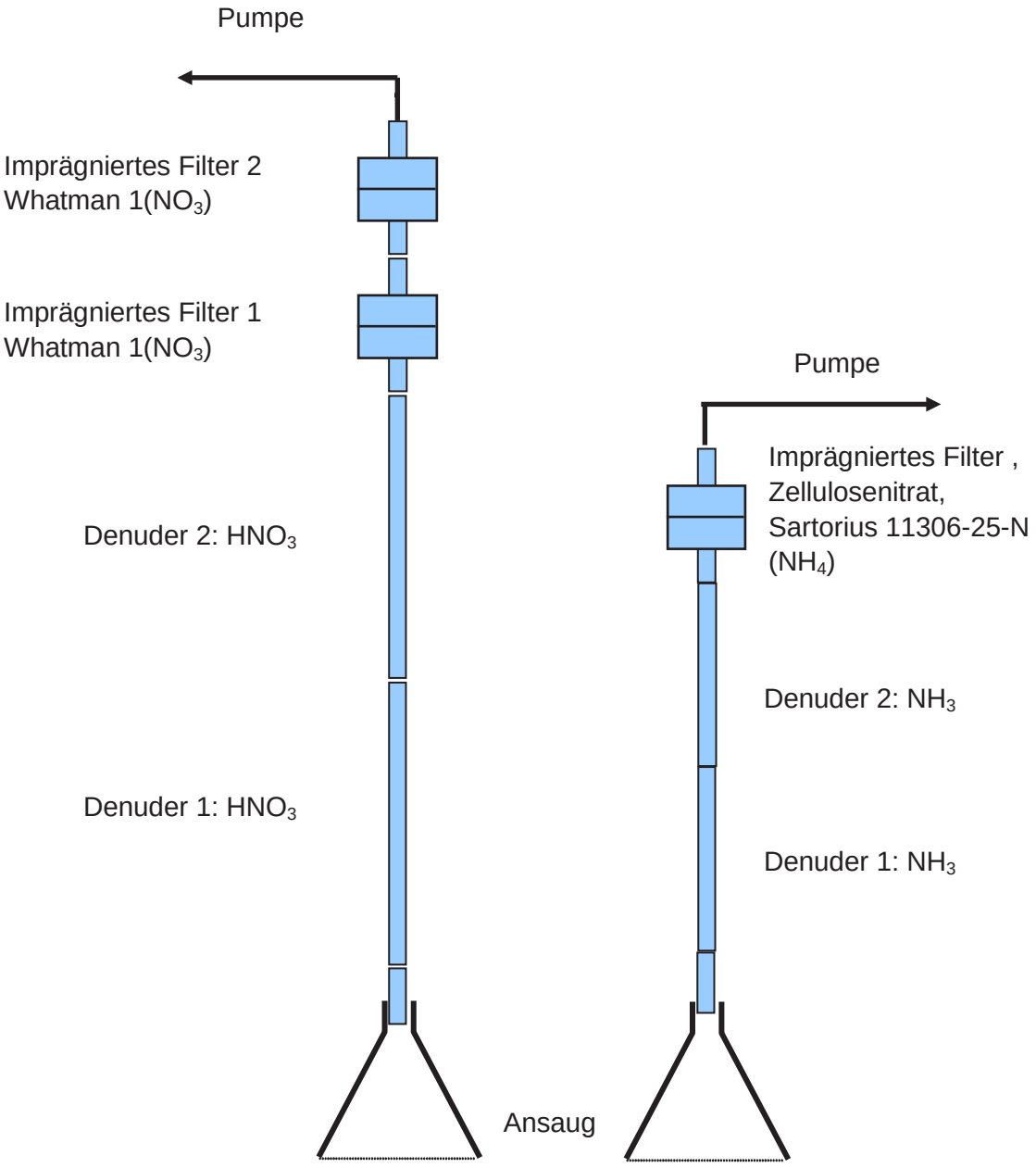


Abb. A5-4: Anordnung der Komponenten im modifizierten Minidenudersystem mit getrennten Linien für Salpetersäure/Nitrat und Ammoniak/Ammonium

Resultate der Vergleichsmessungen zwischen der Minidenudermethode und den Summenmessungen mit imprägnierten Filtern

Ausgedehnte Vergleichsmessungen des DELTA-Minidenudersystems mit der Summenmessung auf imprägnierten Filtern an den EMEP-Stationen Rigi und Payerne zeigten die Gefahr von z.T. erheblichen Sammelverlusten in den Minidenudersystemen auf. Folgende Probleme konnten identifiziert werden:

- Ein Teil von Ammonium und Nitrat lagerte sich im U-förmigen Verbindungsschlauch zwischen den beiden Denuderblöcken ab.

- Die Abscheideeffizienz des Nitratfilters (Whatman 1) war ungenügend so dass ein Teil auf das folgende Filter für Ammonium verschleppt wurde.
- Ein geringer Teil des Nitrats lagerte sich in den Ammoniakdenudern ab.

Diese Effekte führten zu deutlichen Minderbefunden beim Minidenudersystem im Vergleich mit den imprägnierten Filtern (Abb. A5-5 und Abb. A5-6). Abbildung A5-7 zeigt das mittlere Ausmass dieser Verluste. Wurden die an den "falschen" Orten abgelagerten Mengen von Ammonium und Nitrat mitberücksichtigt, so ergab sich zwar eine durchaus befriedigende Übereinstimmung der beiden Methoden, aber der analytische Aufwand war stark erhöht.
Zur Verbesserung der Situation wurden die in Kapitel 2 beschriebenen Modifikationen am Minidenudersystem durchgeführt. Danach war die Übereinstimmung der Daten aus den Messungen mit den modifizierten Minidenudersystemen mit der Messung auf imprägnierten Filtern sowohl für die Summen von Ammoniak+Ammonium (Abb. A5-8) wie auch für die Summen von Salpetersäure+Nitrat (Abb. A5-9) sehr gut.
Für die Stationen Payerne und Magadino war es auch möglich, die Resultate der Messung des gasförmigen Ammoniaks mit den modifizierten Minidenudersystemen mit den Messungen von photoakustischen Ammoniakmonitoren zu vergleichen. Auch hier ergab sich eine gute Übereinstimmung (Abb. A5-10).

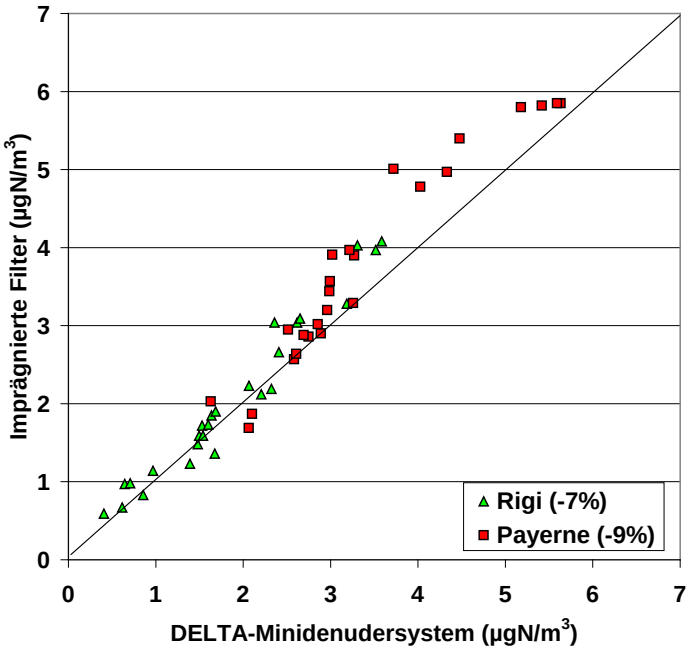


Abb. A5-5: Vergleich der Messungen von Ammoniak+Ammonium mit dem DELTA-Minidenudersystem mit den parallelen Summenmessungen auf imprägnierten Filtern.

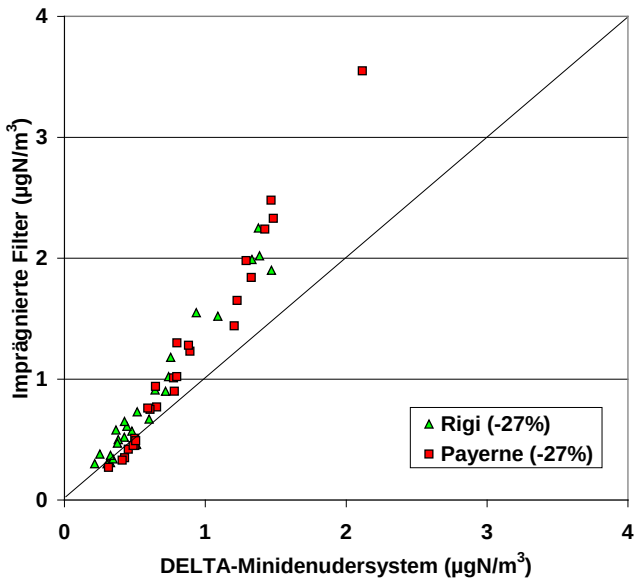


Abb. A5-6: Vergleich der Messungen von Salpetersäure+Nitrat mit dem DELTA-Minidenudersystem mit den parallelen Summenmessungen auf imprägnierten Filtern.

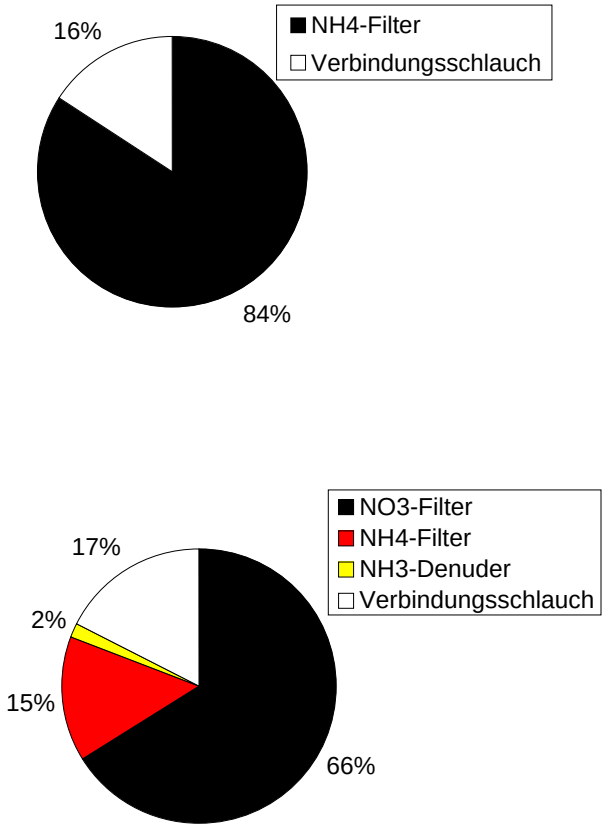


Abb. A5-7: Deposition von Ammonium (oben) und Nitrat (unten) beim DELTA-Minidenudersystem. Schwarz: Abscheidung am richtigen Ort, auf dem dafür vorgesehenen imprägnierten Filter. Farbig/Weiss: Abscheidung auf anderen Komponenten des Systems (Depositionsverluste im System).

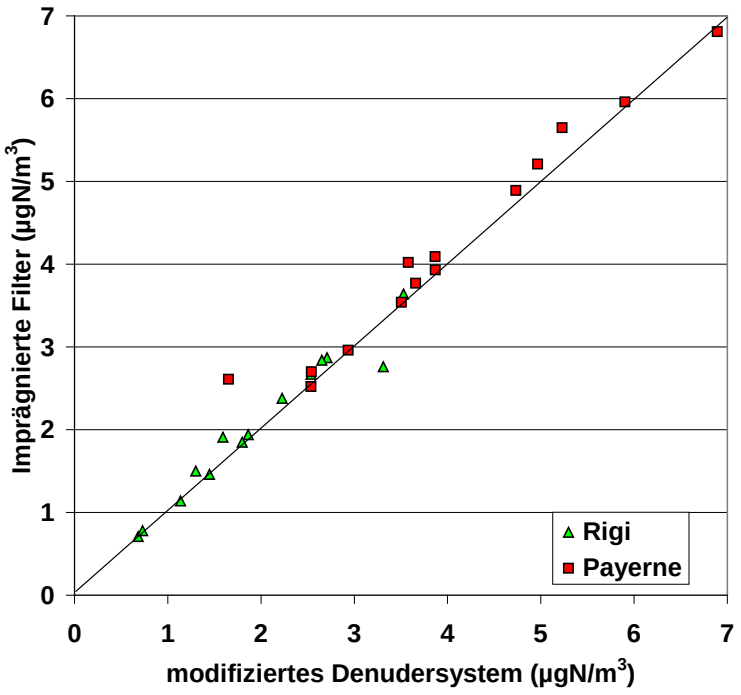


Abb. A5-8: Vergleich der Messungen von Ammoniak+Ammonium mit dem modifizierten Denudersystem mit den parallelen Summenmessungen auf imprägnierten Filtern.

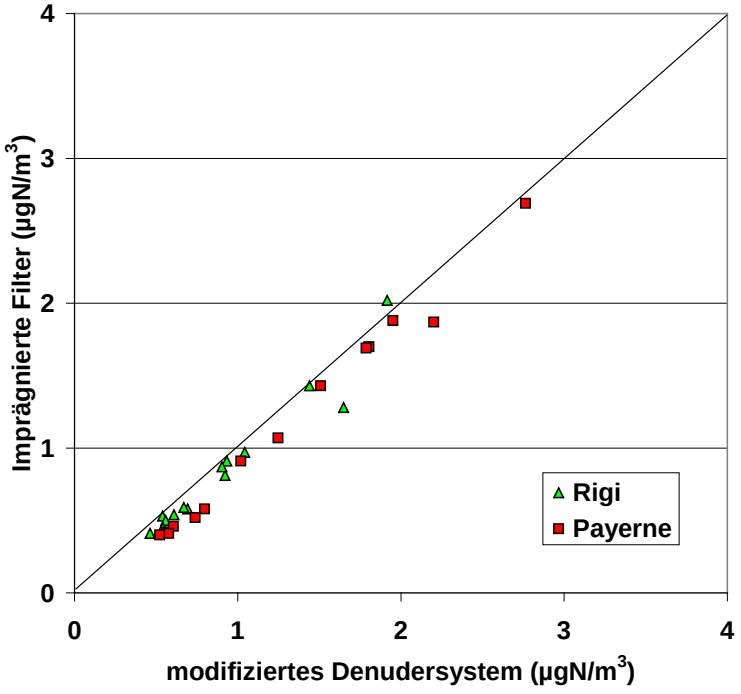


Abb. A5-9: Vergleich der Messungen von Salpetersäure+Nitrat mit dem modifizierten Denudersystem mit den parallelen Summenmessungen auf imprägnierten Filtern.

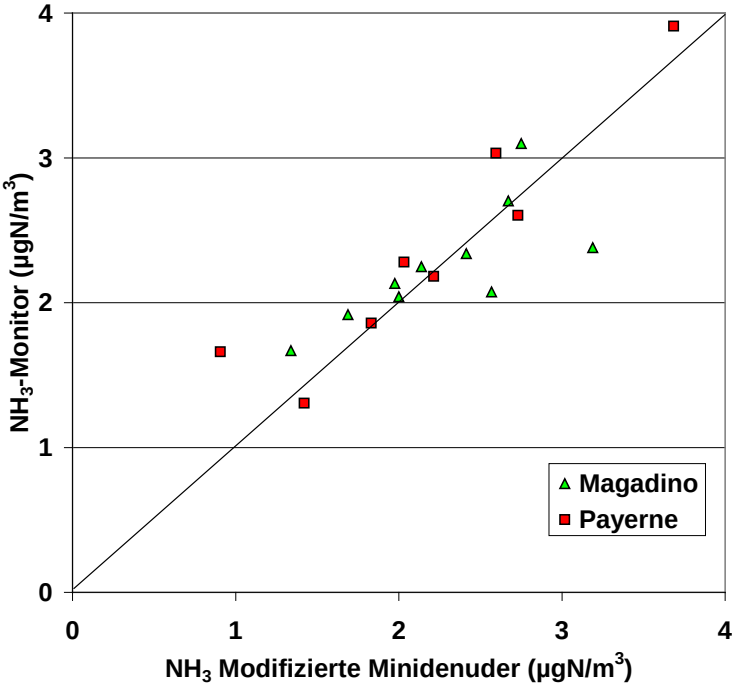


Abb. A5-10: Vergleich von gasförmigem Ammoniak, gemessen mit modifizierten Minidenudern und dem photoakustischen Monitor (TGA310 Omnisens).

Abscheideeffizienz der Denuder

Sowohl zur Messung von Salpetersäure, wie auch von Ammoniak werden je zwei in Serie geschaltete Denuder eingesetzt (Abb. A5-4). Normalerweise werden auf dem ersten Denuder rund 90% des Messgases zurückgehalten. Gemäss Methodenprotokoll des CEH erfolgt die Berechnung der Messgaskonzentration c nicht einfach durch die Addition der beiden Denuder, sondern unter der Annahme, dass die Abscheideeffizienzen des zweiten Denuders sowie imaginärer folgender Denuder eine gleich wie diejenige des ersten sind. Dieser Verlust wird rechnerisch wie folgt korrigiert:

c (korr.) = c (Denuder 1) * [1/(1-(c (Denuder 2) / c (Denuder 1))]

Die gemäss dieser Berechnung durch die zwei Denuder durchgebrochene Gasmenge wird also zur Gaskonzentration zugeschlagen und folgerichtig auch vom Resultat der auf den nachgeschalteten Filtern gemessenen Aerosolmenge subtrahiert.

Bei den üblichen Abscheideeffizienzen von rund je 90% auf dem ersten und zweiten Denuder spielt diese rechnerische Korrektur von rund 1% im Vergleich zur bedeutend höheren Messunsicherheit keine Rolle.

Für Ammoniak wurde hingegen aus nicht geklärten Gründen ab und zu sehr viel Ammoniak (bis zu 50%) auf dem zweiten Denuder gefunden, so dass die oben angegebene rechnerische Korrektur zu völlig unplausiblen Werten geführt hätte. Zur näheren Abklärung des Abscheideverhaltens der Ammoniakdenuder wurden deshalb während einiger Zeit 3 Denuder in Serie eingesetzt. Dabei zeigte es sich, dass auch in Fällen wo bedeutende Mengen von Ammoniak auf dem zweiten Denuder gefunden wurde, kaum Ammoniak auf den dritten Denuder mehr durchbrach, die Annahme konstanter Durchbruchsraten von in Serie geschalteten Denudern

also nicht zutraf. Die Berechnung der Ammoniakkonzentrationen erfolgt deshalb durch einfache Addition der beiden Denuder.

c = c (Denuder 1) + c (Denuder 2)

Für Salpetersäure, wo solche Durchbrüche nicht beobachtet werden, spielt die Art der Berechnung im Vergleich zur Messunsicherheit keine Rolle.

Messunsicherheiten

Da jede Messung mit dem Minidenudersystem 2 Wochen dauert und zudem ziemlich aufwendig ist, ist eine Bestimmung der Messunsicherheit aus Doppelbestimmung mit vertretbarem Aufwand nicht möglich. Hingegen ist es ohne weiteres möglich, für die Summen NH_3+NH_4 resp. HNO_3+NO_3 durch Vergleich mit den in Payerne und Rigi durchgeführten täglichen Summenmessungen mit imprägnierten Filtern eine Messunsicherheit abzuschätzen. Abbildung A5-11 zeigt grafisch diese Vergleiche für die Messwerte der Jahre 2009 und 2010 in Payerne und Rigi.

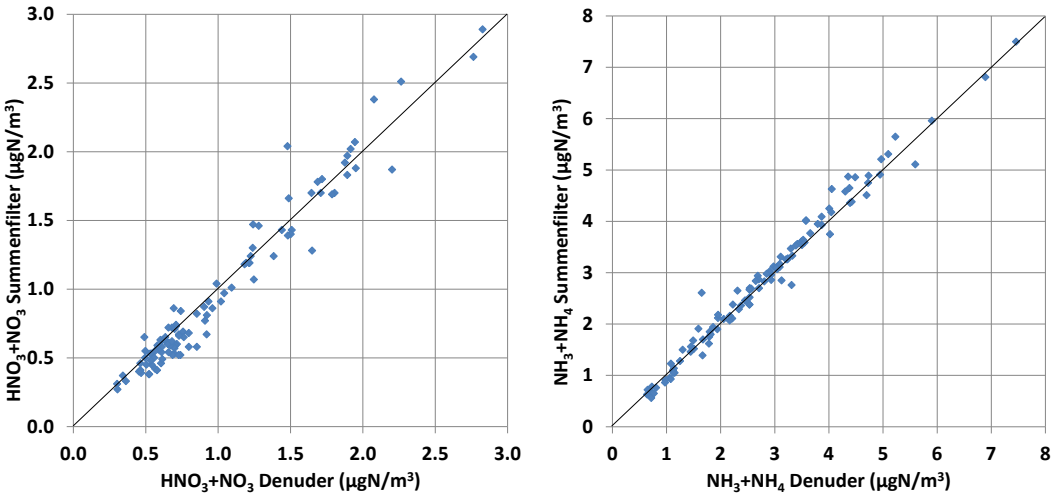


Abb. A5-11: Vergleich der mit dem Minidenudersystem gemessenen Summen NH_3+NH_4 resp. HNO_3+NO_3 mit den täglichen Summenmessungen mit imprägnierten Filtern in Payerne und Rigi 2009 und 2010.

Aus der Standardabweichung aus Doppelbestimmungen lassen sich folgende Messunsicherheiten für einzelne 2-Wochenwerte (95% Vertrauensintervall) ermitteln:

Summe NH_3+NH_4:	0.30 µgN/m³
Summe HNO_3+NO_3:	0.18 µgN/m³

Wie erwähnt stehen für die Abschätzung der Messunsicherheit der Aufteilung auf die Gas- und Partikelphase keine Vergleichsdatensätze aus Empa-Messungen zur Verfügung. Hingegen wurden von der FUB, Forschungsstelle für Umweltbeobachtung Rapperswil in Payerne und Rigi zeitweise ebenfalls Messungen von NH_3 und NH_4 mit einem ähnlichen Minidenudersystem durchgeführt. Abbildung A5-12 zeigt einen Vergleich dieser Messungen mit den Messungen der Empa.

Aus der Standardabweichung aus Doppelbestimmungen lassen sich folgende Messunsicherheiten für einzelne 2-Wochenwerte (95% Vertrauensintervall) ermitteln:

NH_3: 0.49 µgN/m³
NH_4: 0.65 µgN/m³

Da es sich hierbei um Messungen verschiedener Laboratorien handelt, sind die abgeschätzten Messunsicherheiten wohl eher zu hoch. Für die Abschätzung der Messunsicherheit der Aufteilung auf die Gas- und Partikelphase von HNO_3 und NO_3 stehen keine Vergleichsdatensätze zur Verfügung.

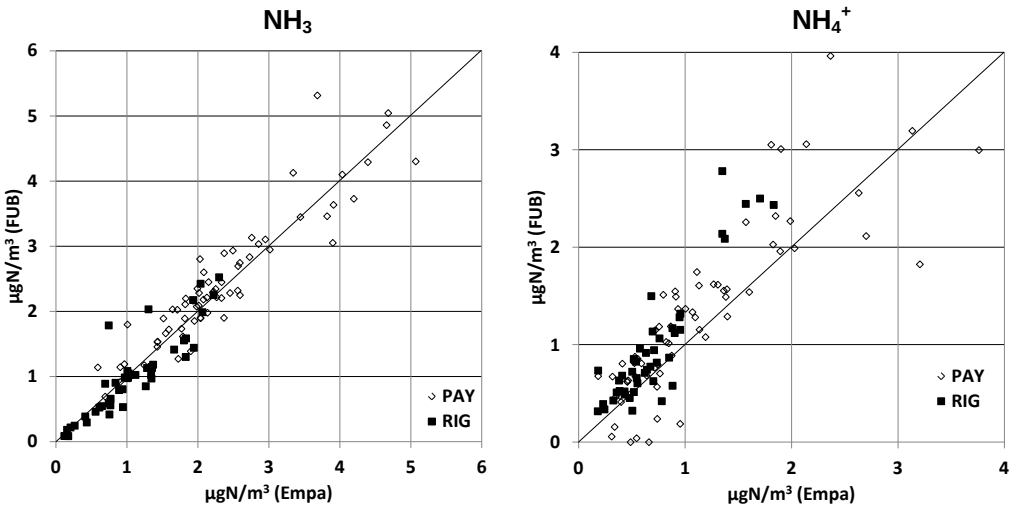


Abb. A5-12: Vergleich der mit dem Minidenudersystemen von Empa und FUB gemessenen Konzentrationen von NH_3 (links) und NH_4 (rechts) in Payerne und Rigi.

Zusammenfassung

Untersuchungen in Payerne und Rigi zeigten, dass bei Messungen von Salpetersäure/Nitrat resp. Ammoniak/Ammonium mit dem DELTA-Minidenudersystem wegen ungenügender Filtereffizienz sowie Depositionsverlusten im System z.T. erhebliche Minderbefunde auftreten. Durch die Trennung des Systems in zwei separate Linien für Salpetersäure/Nitrat und Ammoniak/Ammonium sowie durch Verbesserungen bei den Filtern konnten diese Probleme relativ einfach behoben werden und eine gute Vergleichbarkeit mit alternativen, im EMEP eingesetzten Methoden erreicht werden.

A6 Homogenisierung von Messreihen der Station Bern

Die Station Bern-Bollwerk ist seit dem 1. Februar 1991 in Betrieb und wurde am 22. Juli 1997 an einen provisorischen Standort, etwa 100 m nördlich auf der gleichen Strassenseite, verlegt. Am 6. Dezember 1999 wurden die Messungen in die neue Station auf der Strassenseite gegenüber dem provisorischen Standort verlegt (siehe Seite 6 Abb. 2-4). Die Feinstaubmessungen (PM10) blieben seit Beginn der Messungen am 9. April 1991 am selben Standort.

Während die zweite Verlegung der Messgeräte im Dezember 1999 keine nachweisbaren Sprünge in den Zeitreihen bewirkte, hatte die erste Stationsverlegung im Juli 1997 deutliche Brüche in den Messreihen zur Folge. Diese Inhomogenitäten wurden nach folgendem Verfahren korrigiert. Vor und nach dem Standortwechsel vom 22. Juli 1997 wurde an die Tagesmittel einer Messgrösse eine Exponentialfunktion angepasst, welche die mehrjährige Abnahme der Messwerte beschreibt. Das Verhältnis der beiden Funktionen am Tag des Standortwechsels wurde als Korrekturfaktor zur Homogenisierung der alten Daten an den neuen Standort verwendet. Es ergaben sich folgende Faktoren:

- NO_x 0.71 (berücksichtigter Zeitraum: 23.7. 1991 bis 22.7.2003)
- NO_2 0.87 (berücksichtigter Zeitraum: 23.7. 1991 bis 22.7.2003)
- O_3 1.2 (berücksichtigter Zeitraum: 23.7. 1992 bis 22.7.2002)

Das Stickstoffmonoxid NO wurde als Differenz der korrigierten NO_x und NO_2 Werte berechnet. Für CO und SO_2 wich der Faktor nur wenig von 1 ab und es wurde deshalb für diese beiden Messgrössen keine Korrektur vorgenommen.
In der NABEL Datenbank befinden sich weiterhin (Stand 2010) die Originaldaten der Station Bern. Bei der Verwendung von langjährigen Zeitreihen wird empfohlen die Messdaten mit den obengenannten Korrekturfaktoren jeweils zu homogenisieren.

A7 Abschätzung des Messfehlers durch Vernachlässigung des Auftriebs bei den gravimetrischen Messungen mit HIVOL-Filtern

Bei den Wägungen der HIVOL-Filter im Rahmen der gravimetrischen Feinstaubanalysen im NABEL wird keine Auftriebskorrektur vorgenommen. Die folgende Abschätzung zeigt, dass diese vernachlässigbar klein wäre.

Bei konstanten Wägebedingungen bei Brutto- und Tarawägung (Druck, Temperatur, Luftfeuchte) wird der durch das Filtervolumen verursachte Auftrieb durch die Differenzbildung (Brutto – Tara) eliminiert.

Nicht eliminiert werden hingegen der Auftrieb des gesammelten Staubs bei der Bruttowägung sowie Auftriebsunterschiede beim Filtervolumen durch unterschiedliche Wägebedingungen bei der Brutto- und Tarawägung. Diese werden im Folgenden abgeschätzt.

Zur Abschätzung verwendete Inputparameter:

typisches HIVOL-Filtergewicht	1	g
d.h. Filtervolumen bei Dichte 1	1	cm^3
Dichte der Luft bei Wägeraumbedingungen	1.15	mg/cm^3
max. Druckschwankungen	60	mbar
max. Temperaturschwankung	4	K
max. Luftfeuchtigkeitsschwankung	5	%

Die Nichtberücksichtigung der Auftriebsunterschiede beim Filtervolumen durch unterschiedliche Wägebedingungen bei der Brutto- und Tarawägung ergibt folgende Messunsicherheit:

Aus den Inputparametern resultierende max. Dichteschwankung der Luft bei ungünstigster Addition,	10	%
entsprechend,	0.115	mg/cm^3
entsprechend,	115	µg/HIVOL-Filter
entsprechend	0.16	$µg/m^3$

Zudem ergibt sich bei einer angenommenen Dichte des gesammelten Staubs von 1 g/cm^3 eine systematische Unterschätzung der Staubmasse von rund 1.3 Promille.

Diese Effekte sind vernachlässigbar.

A8 Messungen von partikulärem Schwefel im Feinstaub; Vergleich der Probenahme mit PM10 (HIVOL - Quarzfilter) und der bisherigen Probenahme auf Zellulosefiltern an der Ringleitung (ca. PM3)

1 Einleitung

Seit den Anfängen des NABEL wurde an einzelnen Stationen der Schwefelgehalt im Feinstaub analysiert. Die Probenahme dazu erfolgte bis 2010 ab der Ringleitung mit Abscheidung der schwefelhaltigen Partikel (Sulfat) auf Zellulosefiltern. Diese Probenahme hat historische Gründe, da früher zur SO_2-Bestimmung die gefilterte Luft durch eine mit verdünnter H_2O_2-Lösung beschickte Waschflasche geführt wurde (nasschemische SO_2-Messung). Obwohl die SO_2-Messung durch die Messung mit UV-Fluoreszenzmonitoren ersetzt wurde, wurde die Probenahme auf Zellulosefiltern für die Schwefelanalyse beibehalten. Die alternative Analyse von S auf den PM10-Filtern (HIVOL) erschien früher nicht angezeigt, da die Probenahme auf Glasfaserfiltern erfolgte. Für die Analyse des partikulären Schwefels waren diese ungeeignet, da wegen der basischen Eigenschaften des Filtermaterials mit Querempfindlichkeit auf SO_2 gerechnet werden musste. Seit für die PM10-Messung Quarzfaserfilter eingesetzt werden besteht dieses Problem nicht mehr. Die Probenahme für S im Feinstaub erfolgt deshalb seit 2010 auf den Quarzfiltern der PM10-Messung. Im Folgenden werden Vergleichsmessungen dieser zwei unterschiedlichen Probenahmen und deren Konsequenzen im NABEL dargestellt.

2 Vergleichsmessungen

Abb. A8-1 - A8-5 zeigen die Resultate von Vergleichsmessungen dieser beiden Methoden während eines Jahres an den vier Stationen, an denen partikulärer Schwefel analysiert wird. Alle Daten sind Tageswerte in µgS/m^3. Eingezeichnet sind jeweils die 1:1 Linien (gestrichelt), die Regressionsgeraden der linearen Regression sowie einer linearen Regression durch den Nullpunkt mit Angabe der entsprechenden Steigungen, Achsenabschnitte und Korrelationen. Die Vergleiche stützen sich auf die in Tab. A8-1 angegebenen Datensätze:

Tab. A8-1: Datensätze der Vergleichsmessungen

Station	Anzahl Wertepaare	Messzeitraum
Rigi	56	Mai 2009 - April 2010
Lugano	56	Mai 2009 - April 2010
Jungfraujoch	56	Mai 2009 - April 2010
Payerne 1	91	August 2008 - Juli 2009
Payerne 2	21	Oktober 1998 – November 1998 und Mai 1999 – Juni 1999

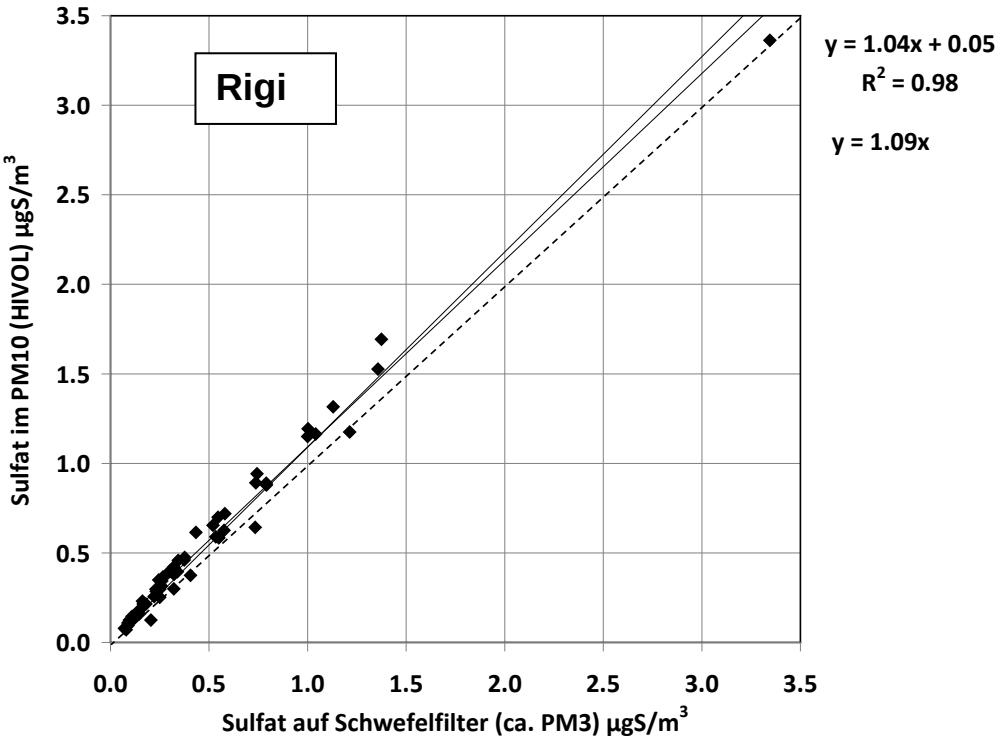


Abb. A8-1: Streuplot der 56 Tageswerte von Mai 2009 bis April 2010

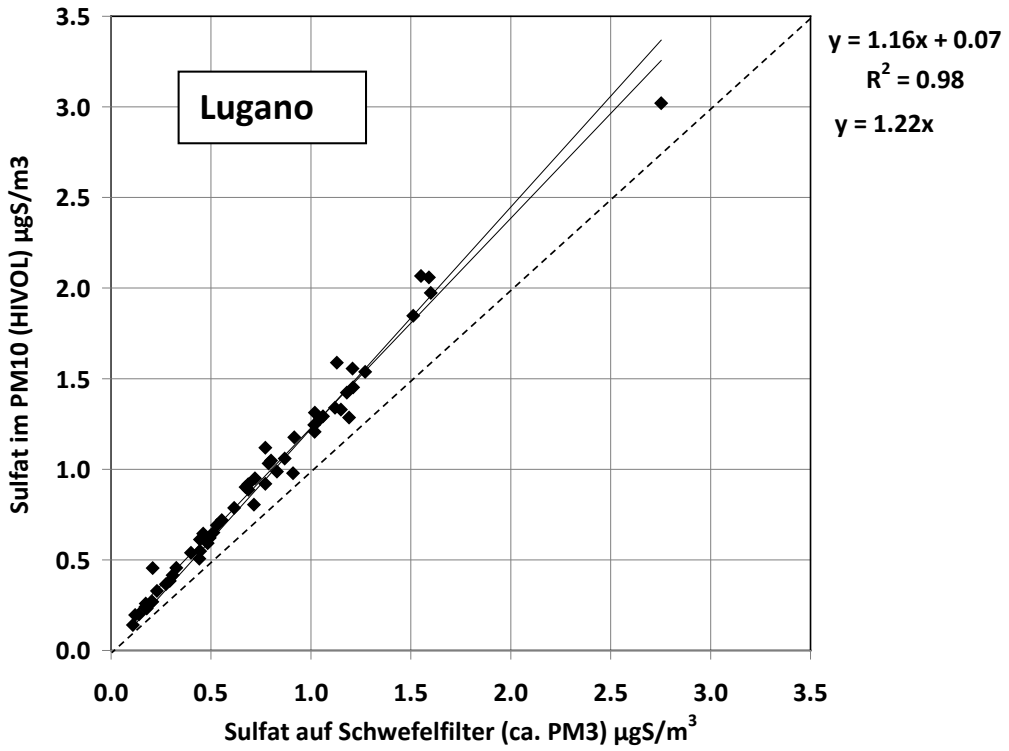


Abb. A8-2: Streuplot der 56 Tageswerte von Mai 2009 bis April 2010

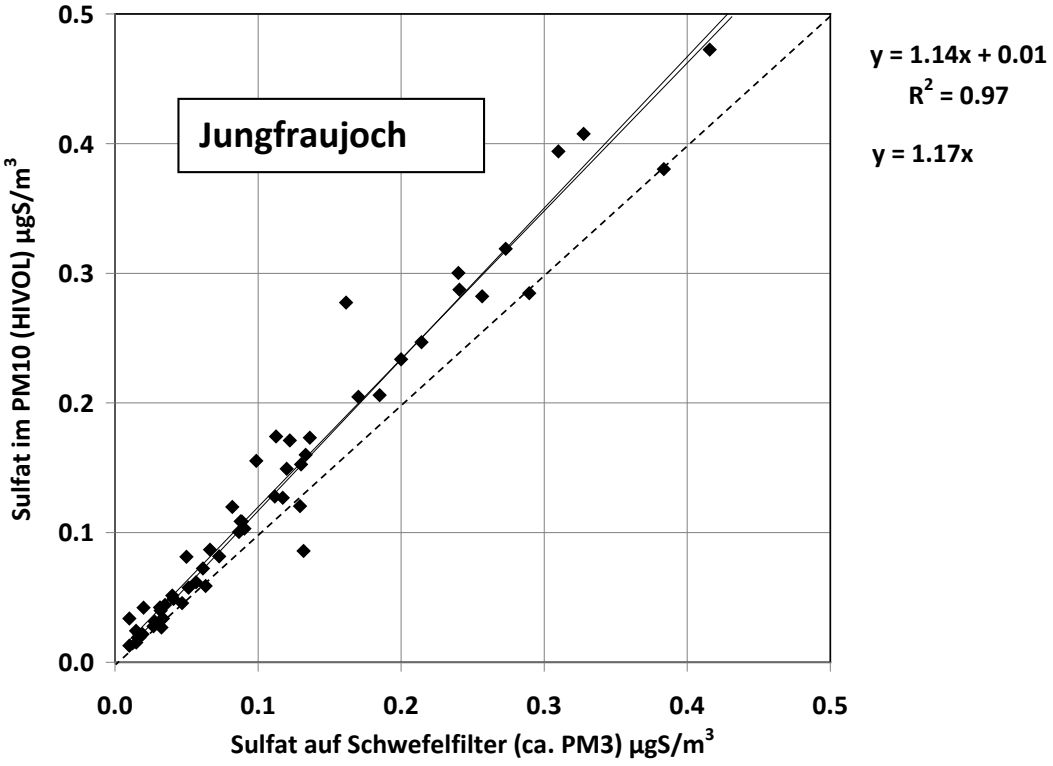


Abb. A8-3: Streuplot der 56 Tageswerte von Mai 2009 bis April 2010

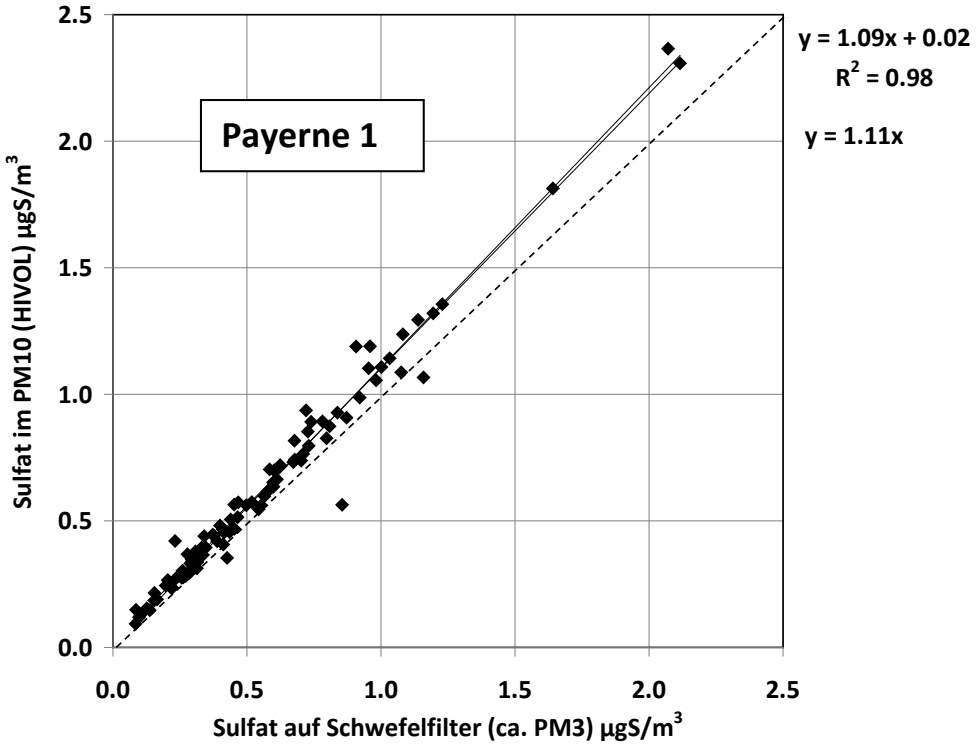


Abb. A8-4: Streuplot der 91 Tageswerte von August 2008 bis Juli 2009

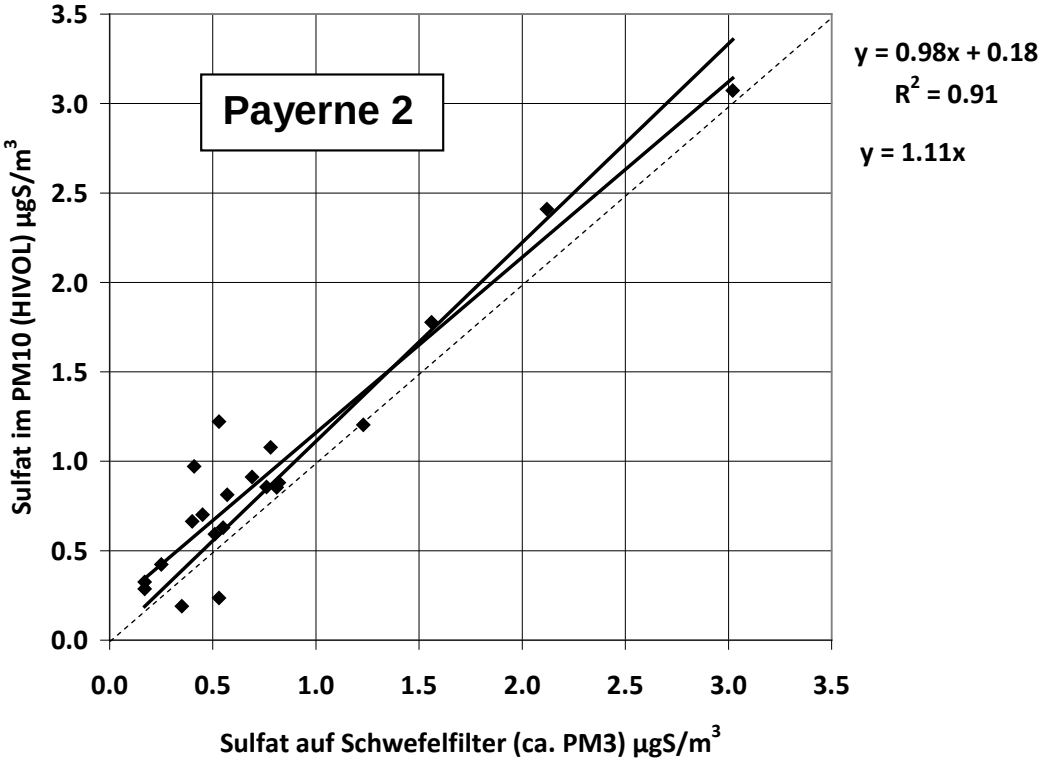


Abb. A8-5: Streuplot der 21 Tageswerte von Oktober/November 1998 und Mai/Juni 1999

3 Diskussion der Resultate

Gegenüber der Messung des partikulären Schwefels im PM10 zeigen die bisherigen Messungen auf Zellulosefiltern an der Ringleitung einen Minderbefund von 11% in Payerne, 9% in Rigi, 17% auf dem Jungfraujoch und von 22% in Lugano. Da die Probenahme an der Ringleitung einen geschätzten Cutpoint von etwa 3 µm aufweist, ist ein Minderbefund plausibel. Quantitativ ist er vor allem auf dem Jungfraujoch und in Lugano recht erheblich. Bestätigt wird dieser Befund durch Analysen von partikulärem Schwefel auf parallel gezogenen PM1- und PM10-Filtern in Basel (Projekt Quellenzuordnung) und Payerne (EMEP-Intensivkampagnen). Es zeigte sich bei diesen Messkampagnen, dass tatsächlich recht grosse Anteile des partikulären Schwefels in der Feinstaubfraktion über 1 µm gefunden werden (Tab. A8-2). Es ist deshalb nicht überraschend, dass die S-Messungen an der Ringleitung mit einem geschätzten Cut-point von rund 3 µm zwar nicht so stark wie die PM1-Messungen von PM10 abweichen, aber doch klar erkennbare Minderbefunde zeigen.

Für die Station Payerne standen Daten aus zwei rund 10 Jahre auseinander liegenden Messkampagnen zur Verfügung. Der ältere, allerdings relativ kleine Datensatz (S-Analysen im PM10 im Rahmen des NFP41) zeigte eine zwar stärkere Streuung der Daten, wiesen aber wie die neueren Vergleichsdaten ebenfalls einen Minderbefund von 11% auf.

Tab. A8-2: Übersicht über Vergleichsmessungen der S-Konzentrationen in PM1 und PM10

Messung	Messperiode	S im PM10 µgS/m³	S im PM1 µgS/m³	% über 1 µm
Basel	Aug 08 – Juli 09	0.80	0.51	36
Payerne	Sept-Okt 08	0.77	0.51	34
Payerne	Feb-März 09	0.48	0.30	37

4 Messunsicherheit der Schwefelbestimmung im PM10

Zur Bestimmung der Messunsicherheit der Schwefelbestimmung auf den PM10-Filtern wurden auf einer Auswahl von 60 Filtern der Stationen Lugano, Payerne, Rigi und Jungfraujoch Doppelbestimmungen durchgeführt, indem je 2 Rondellen ausgestanzt und separat extrahiert und analysiert wurden. Die Auswahl der Filter erfolgte so, dass der in der Aussenluft normalerweise vorkommende Konzentrationsbereich abgedeckt wurde. Abb. A8-6 zeigt die Resultate der Vergleichsmessungen. Die relative Standardabweichung aus den Doppelbestimmungen betrug über den gesamten Konzentrationsbereich rund 5%, jedoch mindestens 0.007 µgS/m³ absolut (ermittelt aus den Datenpaaren mit einem Mittelwert < 0.3 µgS/m³). Mit 95%-Vertrauensbereich ergeben sich daraus Messunsicherheiten für einzelne Tageswerte von 10%, jedoch mindestens 0.015 µgS/m³ absolut. Die Unsicherheitsbeiträge des Probevolumens und der Filterblindwerte können vernachlässigt werden.

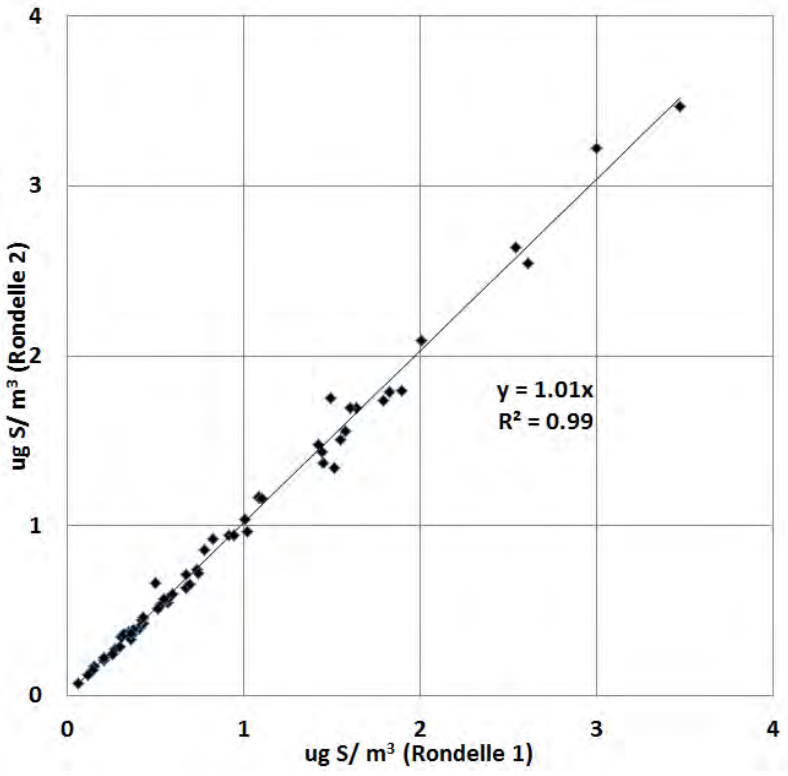


Abb. A8-6: Doppelbestimmung der Schwefelanalyse auf PM10-Filtern

5 Fazit und Konsequenzen für NABEL

Nachdem die nasschemische SO_2-Bestimmung im EMEP nicht mehr empfohlen wird, werden zur Messung von Schwefel- und von Stickstoffverbindungen in manchen Ländern aussenliegende Filterpacks nach einer im EMEP-Manual beschriebenen Methode eingesetzt. Diese Probenahme entspricht einem Cut-Point von rund 10 µm oder höher. Partikulärer Schwefel kann dann auf dem nicht imprägnierten ersten Filter des Filterpacks analysiert werden. Im NABEL kann diese Methode nicht angewandt werden, da nur imprägnierte Filter für die Summenmessung (ohne vorgeschaltete separate Filter für Aerosole) eingesetzt werden, und dies auch nur in Payerne und Rigi.

In dieser Situation ist ein Wechsel auf die S-Analyse ab PM10-Filtern sinnvoll, obwohl damit eine Diskontinuität unserer Datenreihen in Kauf genommen werden muss. Diese kann allerdings durch eine rückwirkende Korrektur der alten Datenreihen behoben werden. Die Resultate der zeitlich 10 Jahre auseinander liegenden Messungen aus Payerne lassen hierzu die Anwendung eines zwar stationsspezifischen, aber zeitlich fixen Faktors als gerechtfertigt erscheinen. Die Umrechnung der alten partikulären Schwefelkonzentrationen (S) auf partikulären Schwefel im PM10 (S_PM10) kann demnach gemäss Formel (1) und Tab. A8-3 vorgenommen werden.

$$S_PM10 = S \times Faktor \qquad (1)$$

Tab. A8-3: Umrechnungsfaktoren für partikulären Schwefel.

Station	Faktor
Rigi	1.09
Lugano	1.22
Payerne	1.11
Jungfraujoch	1.17

Gestützt auf die in diesem Bericht dargestellten Vergleichsmessungen wurde an der NABEL-Sitzung vom 24. August 2010 beschlossen, im NABEL-Messnetz die Messungen von partikulärem Schwefel im Feinstaub per 1. August 2010 auf Schwefel im PM10 umzustellen.

A9 Messunsicherheit der gravimetrischen PM2.5-Messung - Einfluss der Reduktion des Messintervalls von täglichen Proben auf Proben jeden 4. Tag

Im NABEL-Messnetz werden seit 1998 an ausgewählten Stationen neben PM10 auch Tageswerte von PM2.5 mit der gravimetrischen Methode (Digitel High-Volume-Sammler) gemessen. Um den Aufwand für diese Messungen in Grenzen zu halten, erfolgt die Probenahme aber nur jeden vierten Tag. Die aus diesen unvollständigen Datensätzen berechneten Jahresmittelwerte haben dadurch eine höhere Messunsicherheit, als solche aus vollständigen Datensätzen. Da von 1998 bis 2009 an mehreren NABEL-Stationen täglich PM2.5 gemessen wurde, stehen zahlreiche vollständige Datensätze mit PM2.5-Tageswerten zur Verfügung, mit denen der Einfluss fehlender Tageswerte auf die Jahresmittelwerte überprüft werden kann. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die vorhandenen vollständigen Datensätze mit den zugehörigen PM2.5 Jahresmitteln.

Tab. A9-1: Jahresmittelwerte (µg/m3) der im NABEL verfügbaren Datensätze mit täglichen PM2.5-Werten

Jahr	Basel	Bern	Chaumont	Lugano	Payerne	Zürich	Rigi-SBA
1998	17.78	23.26	7.68			18.88	
1999	17.80	20.35	8.68	24.26	15.88	18.66	
2000	15.81	18.96	7.30	24.88	14.71	16.93	
2001	17.29	20.70	8.11	24.02	14.79	17.79	
2002	19.14	23.67	8.74	26.88	15.89	18.73	
2003	21.32	24.84	10.95	27.68	19.75		
2004	17.20	20.69	8.15	23.89	14.86		
2005	17.25	20.93	8.55	23.59	15.10		
2006	17.14	21.79	8.16	21.71	17.06		
2007	14.50	17.92		20.05	12.43		7.84
2008	13.48	17.33			11.87	14.68	6.92
2009	13.82	18.57			12.14	14.94	7.09

Aus jedem vollständigen Jahres-Datensatz können 4 um jeweils einen Tag versetzte Datensätze von Messungen an jedem vierten Tag gebildet und deren Mittelwerte berechnet werden. Diese Mittelwerte werden mit dem zugehörigen Mittelwert aus dem vollständigen Jahres-Datensatz verglichen, wobei zur besseren Vergleichbarkeit die vollständigen Jahresmittelwerte auf 1 normiert werden. Tabelle 2 zeigt eine Übersicht über die Resultate für alle Stationen. Die relative Standardabweichung betrug im Durchschnitt über alle Stationen 3.2%, was einer erweiterten Messunsicherheit (95%-Vertrauensbereich) von 6.4% entspricht.
Abbildung 1 zeigt die Häufigkeitsverteilung der normalisierten unvollständigen Jahresmittelwerte. Aus Abbildung 2 wird ersichtlich, dass die Abweichungen nicht systematisch von der absoluten Höhe der Jahresmittel abhängen.

Tab. A9-2: Statistische Kenngrössen der normalisierten PM2.5-Jahresmittelwerte der unvollständigen Datensätze (Messung jeden vierten Tag): Anzahl= Anzahl unvollständiger Datensätze.

	Basel	Bern	Chaumont	Lugano	Payerne	Zürich	Rigi-SBA	Alle
Anzahl	48	48	36	36	44	28	12	252
Stabw.	0.031	0.020	0.032	0.037	0.033	0.038	0.041	0.032
Minimum	0.93	0.96	0.92	0.91	0.92	0.93	0.94	0.91
10-Perz.	0.96	0.98	0.96	0.95	0.96	0.94	0.95	0.96
Median	1.00	1.00	1.00	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00
90-Perz.	1.04	1.02	1.03	1.04	1.04	1.05	1.05	1.04
Maximum	1.05	1.05	1.06	1.07	1.09	1.08	1.07	1.09

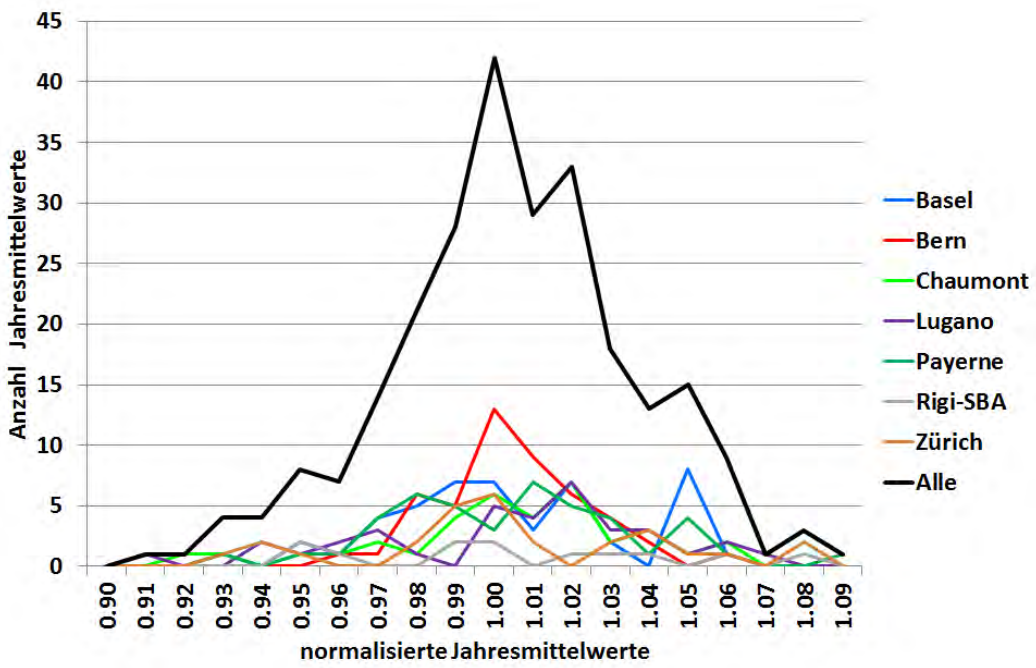


Abb. A9-1: Häufigkeitsverteilung der normalisierten unvollständigen Jahresmittelwerte (Jahresmittelwert der vollständigen Messreihe = 1).

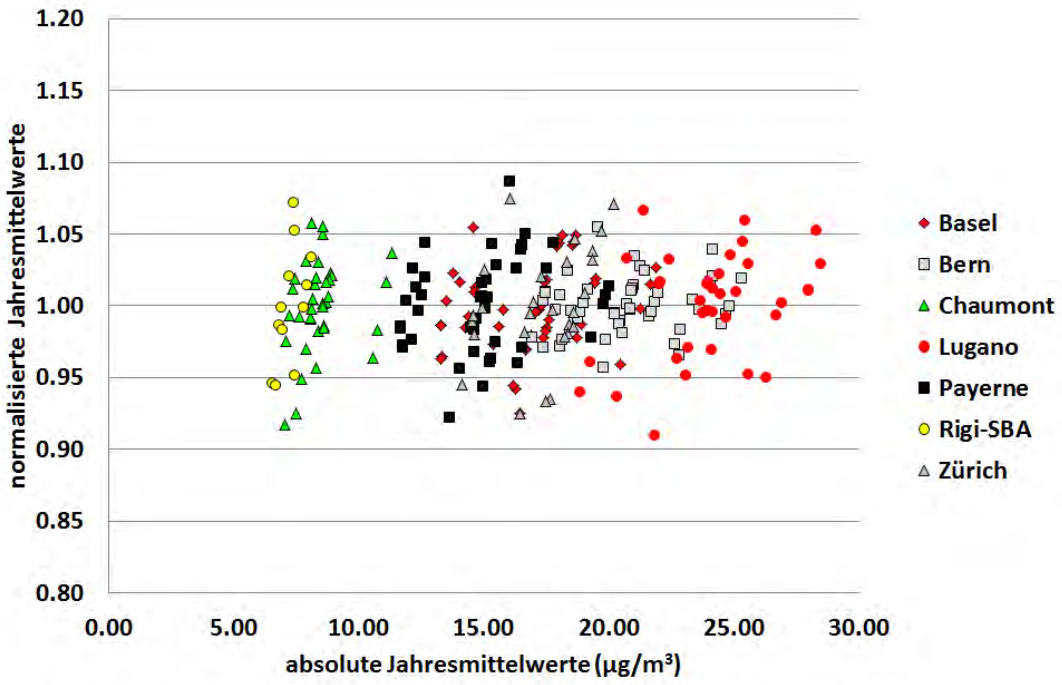


Abb. A9-2: Unvollständige Jahresmittelwerte und absolute Höhe der Jahresmittel

Von Interesse ist der Einfluss dieser zusätzlichen Messunsicherheit auf die gesamte Messunsicherheit von aus unvollständigen Datensätzen bestimmten PM2.5-Jahresmittelwerten. Diese setzt sich zusammen aus der Messunsicherheit von vollständigen PM2.5-Datensätzen und dem oben ermittelten zusätzlichen Beitrag durch die Unvollständigkeit der Datensätze (Messung nur jeden vierten Tag). In der Europäischen Norm *EN 14907 „Luftbeschaffenheit - Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM2.5-Massenfraktion des Schwebstaubs“* wurden die möglichen Quellen von Unsicherheiten des gravimetrischen Verfahrens detailliert analysiert und quantifiziert. Für das im NABEL verwendete High-Volume-Verfahren resultiert für einen für die Schweiz typischen PM2.5-Jahresmittelwert von 15 µg/m3 eine Messunsicherheit von 0.81 µg/m3 resp. 5.4%, oder eine erweiterte Messunsicherheit (95%-Vertrauensbereich) von 1.63 µg/m3 resp. 10.8%. Durch den zusätzlichen Unsicherheitsbeitrag von 6.4% wegen der unvollständigen Messreihe erhöht sich die gesamte erweiterte Messunsicherheit U(total) wie folgt:

$$\mathrm{U(total)} = \sqrt{10.8^2 + 6.4^2}\ \% = 12.6\%$$

Absolut entspricht dies rund 1.9 µg/m3.

Sind an einer Messstelle tägliche PM10-Werte verfügbar, so können die fehlenden PM2.5-Werte aus den gemessenen PM2.5/PM10-Verhältnissen und den PM10-Werten abgeschätzt werden, analog der in *Gehrig et al. (2005)* beschriebenen Methode für die Abschätzung von PM10-Werten aus Monitorwerten. Im NABEL-Messnetz ist dies der Fall. Die relative Standardabweichung der normalisierten Jahresmittelwerte der so ergänzten PM2.5-Datenreihen ist deutlich tiefer und beträgt im Durchschnitt noch 1.8%, was einer erweiterten Messunsicherheit (95%-Vertrauensbereich) von 3.6% entspricht (statt 6.4% für die nicht ergänzten Datenreihen). Tabelle 3 zeigt die statistischen Kenngrössen für die einzelnen Stationen. Der Einfluss auf die gesamte erweiterte Messunsicherheit U(total) ist allerdings bescheiden. Diese beträgt noch 11.4% (statt 12.6%).

Trotz der eher geringen Erhöhung der gesamten Messunsicherheit durch die Unvollständigkeit der PM2.5-Datenreihe ist die Reduktion der zufälligen Standardabweichung der Jahresmittelwerte bei den ergänzten Datenreihen von 6.4% auf 3.6% nützlich. Gemäss den Abschätzungen von EN 14907 sind bereits für die Tageswerte rund 2/3 der Messunsicherheiten systematischer Natur, d.h. für Jahresmittelwerte sind die zufälligen Anteile praktisch zu vernachlässigen. Es darf deshalb angenommen werden, dass in einem methodisch einheitlich betriebenen Messnetz wie dem NABEL (einheitlicher Filtertyp, einheitliche Konditionier- und Wägeprozeduren, identische Volumenstrommessung an allen Sammelgeräten etc.) zwar mit einer systematischen Messunsicherheit von rund 10% gemäss Norm gerechnet werden muss, diese aber innerhalb des Messnetzes und auch zeitlich etwa konstant bleibt. Die Halbierung der zufälligen Komponente der Messunsicherheit bedeutet deshalb, dass bereits relativ kleine Unterschiede zwischen Stationen und zeitliche Trends signifikant werden und belegt werden können.

Tab. 3: Statistische Kenngrössen der normalisierten PM2.5-Jahresmittelwerte der gemäss Gehrig et al. (2005) ergänzten unvollständigen Datensätze.

	Basel	**Bern**	**Chaumont**	**Lugano**	**Payerne**	**Zürich**	**Rigi-SBA**	**Alle**
Anzahl	48	48	36	36	44	28	12	252
Stabw.	0.014	0.015	0.021	0.016	0.012	0.013	0.022	0.018
Minimum	0.97	0.98	0.98	0.96	0.97	0.97	0.98	0.96
10-Perz.	0.98	0.99	0.99	0.97	0.98	0.99	0.99	0.98
Median	1.00	1.01	1.02	1.00	1.00	1.00	1.02	1.00
90-Perz.	1.01	1.03	1.05	1.01	1.01	1.02	1.05	1.03
Maximum	1.03	1.05	1.05	1.03	1.02	1.04	1.05	1.05

Literatur:

Gehrig, R., Hueglin, C., Schwarzenbach, B., Seitz, T. and Buchmann, B. (2005). A new method to link PM10 concentrations from automatic monitors to the manual gravimetric reference method according to EN12341. Atmos. Environ. 39(12): 2213-2223.

Anhang B: Wartungstool und Arbeitsanweisungen

B1 Wartungstool

Bei jeder Stationswartung werden periodisch anfallende Arbeiten durchgeführt und dokumentiert (Metadaten). Seit dem 1.1.2006 wird zu diesem Zweck das Wartungstool eingesetzt, mit dessen Hilfe die Dokumentation elektronisch erfolgt. Vorher erfolgte die Dokumentation mittels Papier-Checklisten.
Die zentrale Datenbank des Wartungstools befindet sich wie die Messwertzentrale auf dem Nabel-Server. Mit einer Client-Version wird ein aktueller Auszug aus der Wartungstool-Datenbank auf ein Notebook geladen. Die Client-Version zeigt an, welche Tätigkeiten bei einer Stationswartung durchzuführen sind. Der Stationsverantwortliche nimmt das Notebook mit auf die Station, erledigt die durchzuführenden Tätigkeiten und macht dazu die verlangten Eingaben. Nach der Rückkehr von der Station findet ein Datenabgleich mit dem Nabel-Server in Bern statt. Die Wartungstool-Zentrale plant anschliessend die erledigten Tätigkeiten für die nächste Stationswartung neu.
Die Client-Version des Wartungstools hat folgende Funktionen:

- Hilfsmittelliste: Für jede Station wird eine Liste mit Hilfsmitteln für die zu erledigenden Tätigkeiten angezeigt (Abb. B1-1).
- Stationsliste: Für jede Station werden alle aktuellen Geräte aufgelistet (Abb. B1-2).
- Logblatt: Für jedes Gerät kann ein Logblatt aufgerufen und editiert werden (Abb. B1-2).
- Tätigkeiten: Die fälligen Tätigkeiten werden angezeigt (Abb. B1-3).
- Elektronische Eingaben: Zu jeder Tätigkeit können in einem Formular Eingaben gemacht werden (Abb. B1-4 und Abb. B1-5).
- Grafiken zur Diagnose: Für jede Kontrollgrösse eines Messgerätes kann eine Grafik erstellt werden (Abb. B1-5).
- Gerätewechsel: Es können Gerätewechsel durchgeführt werden.
- Archiv: Es können die Daten von früheren Wartungen (Archivdaten) abgerufen werden.

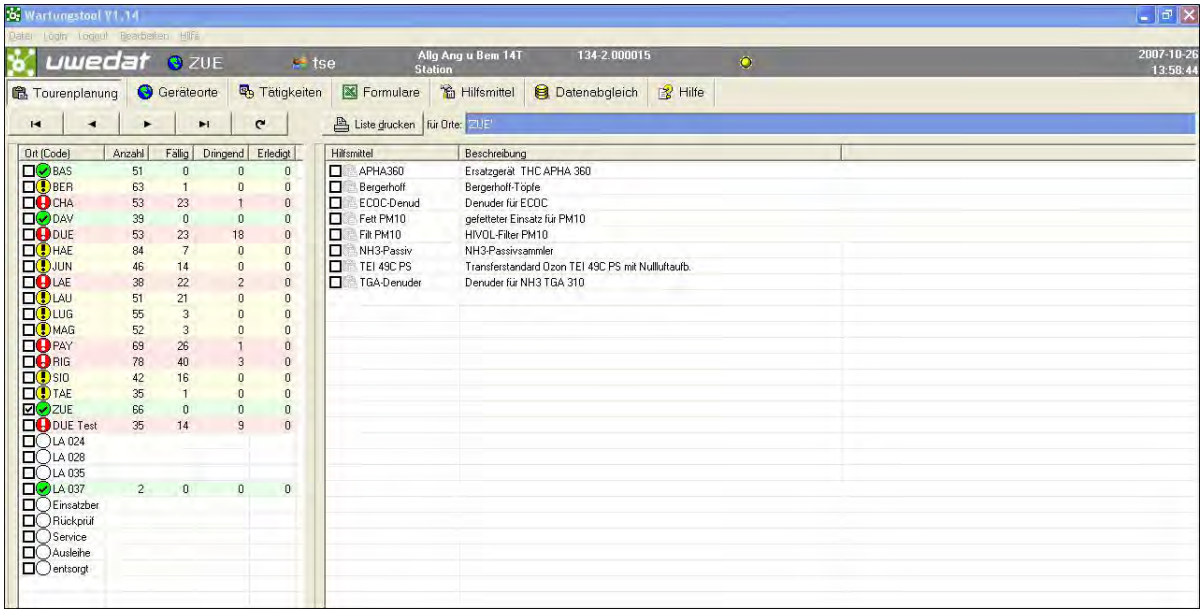


Abb. B1-1: Hilfsmittelliste für die während der nächsten Stationswartung zu erledigenden Tätigkeiten

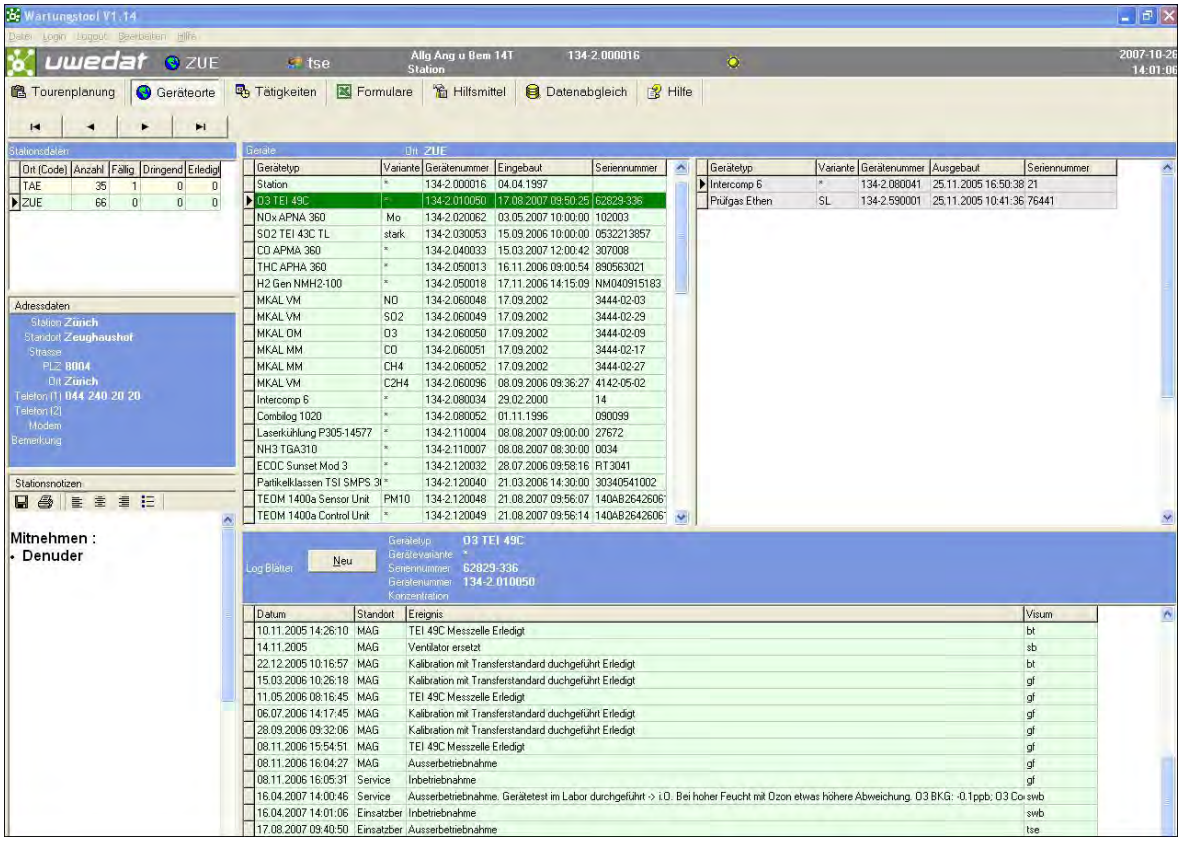


Abb. B1-2: Stationsliste mit allen aktuellen Geräten und den jeweiligen Gerätelogblättern

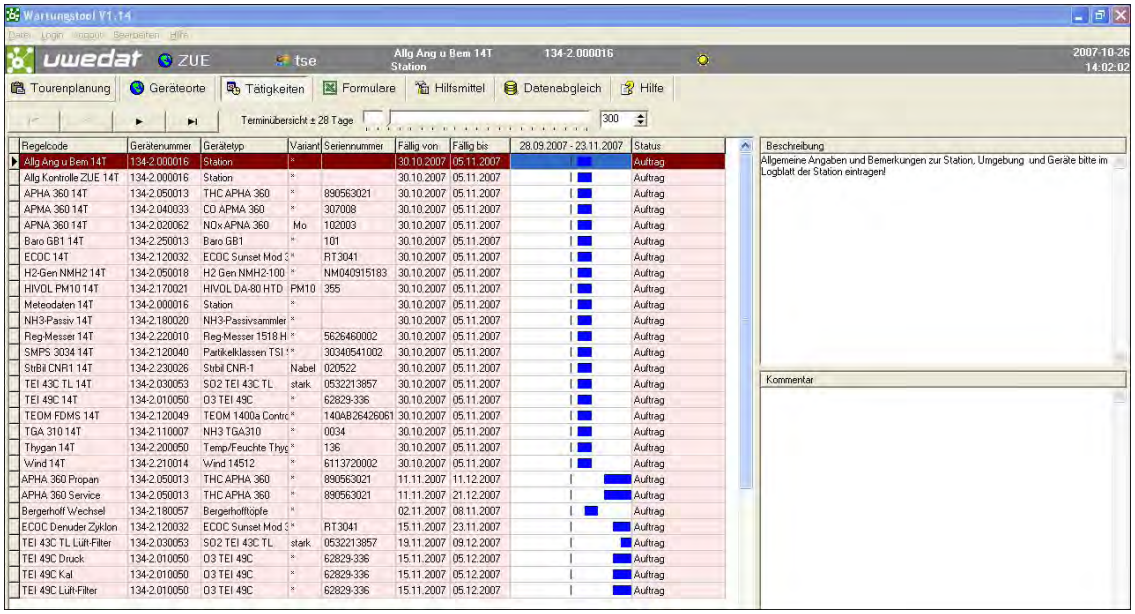


Abb. B1-3: Anzeige der fälligen Tätigkeiten

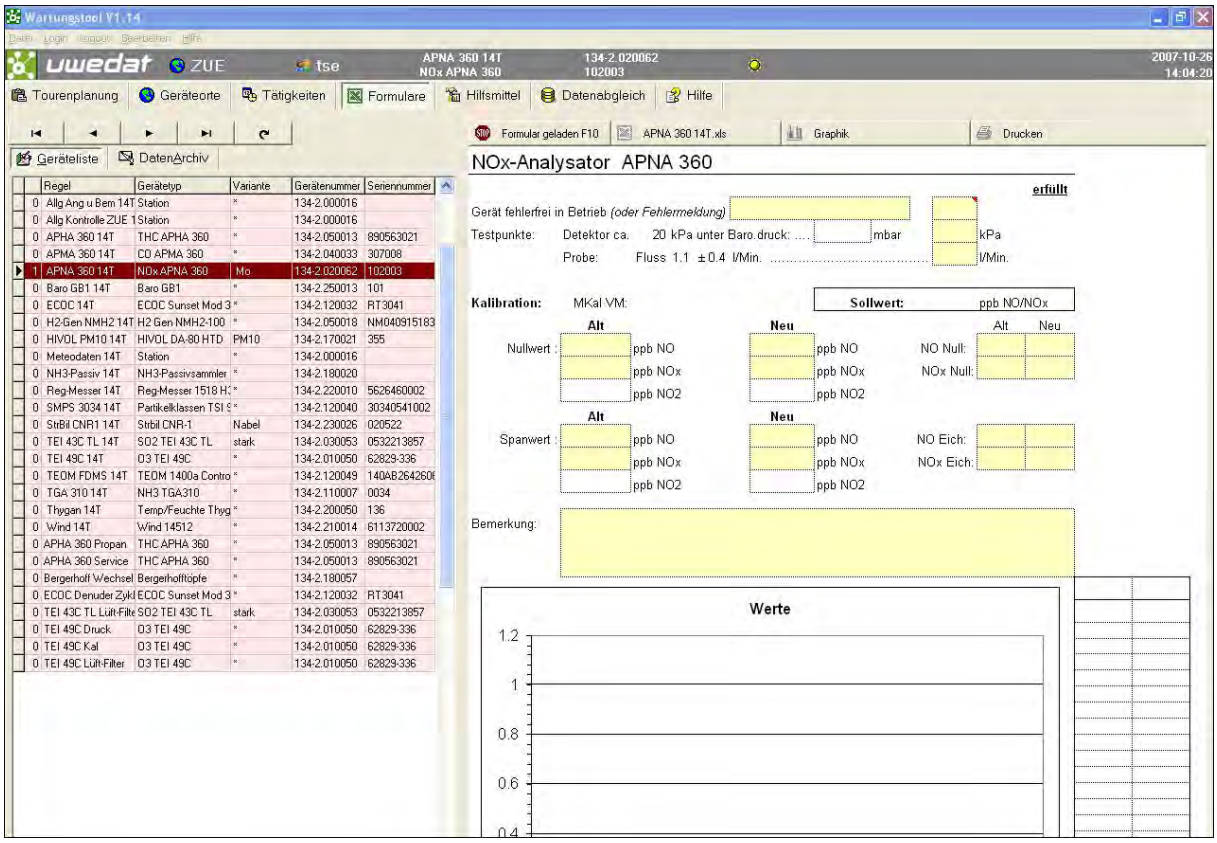


Abb. B1-4: In einzelnen Formularen werden die durchgeführten Tätigkeiten (Bsp. NOx-Analysator) notiert

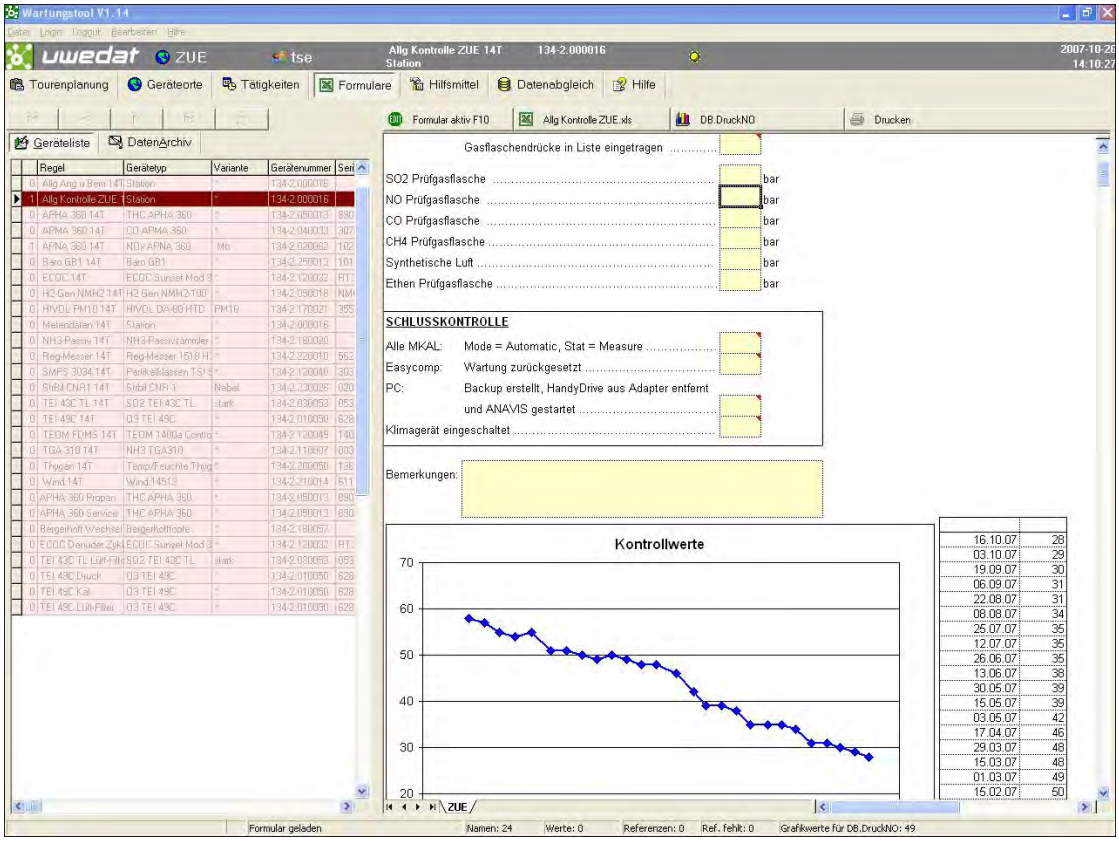


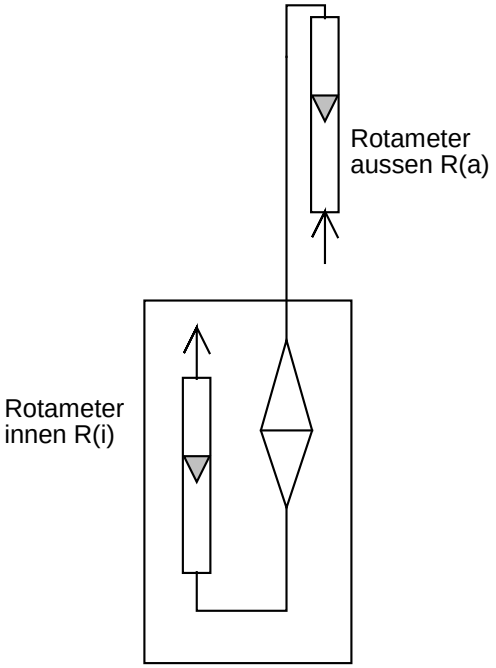
Abb. B1-5: Grafiken werden zur Diagnose von Kontrollgrössen verwendet

B2 Anleitung für HIVOL-Kalibrationen mit einem zweiten Rotameter im NABEL-Messnetz

Die für die Kalibrationsarbeiten in den Stationen effektiv benötigten Anweisungen und Informationen sind **fett** gedruckt. Die dazu gehörenden Herleitungen und Erklärungen sind in normaler Schrift.

1. Erstkalibration des HIVOL-Rotameters R(i)

Diese Kalibration soll sicherstellen, dass die verstellbare Skala des des internen HIVOL-Rotameters R(i) richtig justiert ist. Wie bei den mobilen Rotametern R(a) muss die Skala so stehen, dass sie bei den Kalibrierbedingungen des Rotameters (15°C und 1013 mbar) richtig anzeigt. Dies geschieht durch einen einfachen Abgleich von R(i) mit R(a) mit einem leeren Filterhalter.



Vorgehen bei der Erstkalibration:

- Mobiles Rotameter R(a) auf HIVOL aufstecken
- Skalakontrolle beim mobilen Rotameter R(a). Überprüfen ob Skala gemäss Etikette auf Rotameter richtig justiert ist.
- HIVOL mit leerem Filterhalter laufen lassen. Volumeneinstellung im HIVOL so justieren, dass R(a) 700 l/min anzeigt.
- HIVOL-Rotameter R(i) muss jetzt 705 l/min anzeigen. Wenn nicht, Skala justieren.

Anmerkung: Die kleine Differenz kommt daher, dass zwischen R(a) und R(i) auch ohne Filter ein Druckabfall von ca. 4 mbar und eine Lufterwärmung um ca. 4°C stattfindet. Zur Beziehung zwischen R(a) und R(i) siehe Formel (6).

- Den zur Skala bei 500 l/min gehörigen Wert auf der Glasskala von R(i) ablesen und auf einer Klebetikette notieren (500 l/min = x Skalateile). Diese Etikette in der Nähe des Rotameters R(i) aufkleben (aber keinesfalls auf das Glasrohr). Dieses Wertepaar dient in Zukunft als Kontrolle, ob sich die Skala verschoben hat.

2. Stationsspezifische Einstellung des HIVOL-Rotameters R(i)

Diese Einstellung soll sicherstellen, dass bei den stationsspezifischen Bezugs- und Betriebsbedingungen das richtige Volumen angesaugt wird.

Vorgehen bei der stationsspezifischen Einstellung des HIVOL-Rotameters R(i)

- Es sind je nach Station und Messaufgabe die in Tabelle 1 angegebenen Volumenströme am HIVOL-Rotameter R(i) einzustellen.

Tabelle B2-1: Solleinstellung des HIVOL-Rotameters R(i) im Messbetrieb

Station	Filter	Volumenstrom bei Bezugsbed. p/T(Station) l/min	Einstellung R(i) l/min
Stationen < 1000 m ü.M.	Pall PM10/2.5	500	513
	Pall PM1	500	520
CHA, RIG	Pall PM10/2.5	500	499
1000 -1200 m ü.M.	Pall PM1	500	507
DAV 1634 m ü. M.	Pall PM10	500	487
JUN 3570 m ü.M.	Pall PM10	747	676

Legende: Pall= Pall Tissuquartz

Grundlagen für Rotameterkorrekturen:

Bei Rotametern verhalten sich die abgelesenen Durchflusswerte umgekehrt proportional wie die Wurzeln ihrer Dichten, also:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \quad \text{resp.} \quad Q_1 = Q_2 \cdot \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \qquad (1)$$

da die Dichte ρ proportional ist zu p/T gilt:

$$Q_1 = Q_2 \cdot \sqrt{\frac{p_2 \cdot T_1}{p_1 \cdot T_2}} \qquad (2)$$

Folgende drei Gaszustände spielen eine Rolle:

T(ref), p(ref)	Kalibrierbedingungen Rotameter, d.h. Temperatur und Druck bei der die Rotameterskala kalibriert wurde. Für die HIVOL-Rotameter stets 288 °K und 1013 mbar.
T(loc), p(loc)	lokale Betriebsbedingungen im Rotameter bei der Ablesung
T(Station), p(Station)	Bezugsbedingungen für Volumenstrom, z.B. 282 °K und 950 mbar für Mittellandstationen

Es bedeuten:

Q(Skala)	=	Abgelesener Volumenstrom am Rotameter
Q(loc)	=	Auf die Rotameterbedingungen T(loc), p(loc) bezogener Volumenstrom
Q(Station)	=	Volumenstrom bei Stationsbedingungen (am Ansaugkopf)

Es gilt:

$$Q_{loc} = Q_{Skala} \cdot \sqrt{\frac{T_{loc} \cdot p_{ref}}{T_{ref} \cdot p_{loc}}} \tag{3}$$

$$Q_{Station} = Q_{loc} \cdot \frac{T_{Station} \cdot p_{loc}}{T_{loc} \cdot p_{Station}} \tag{4}$$

Aus (1) und (2) ergibt sich:

$$Q_{Station} = Q_{Skala} \cdot \frac{T_{Station}}{p_{Station}} \cdot \sqrt{\frac{p_{ref} \cdot p_{loc}}{T_{ref} \cdot T_{loc}}} \tag{5}$$

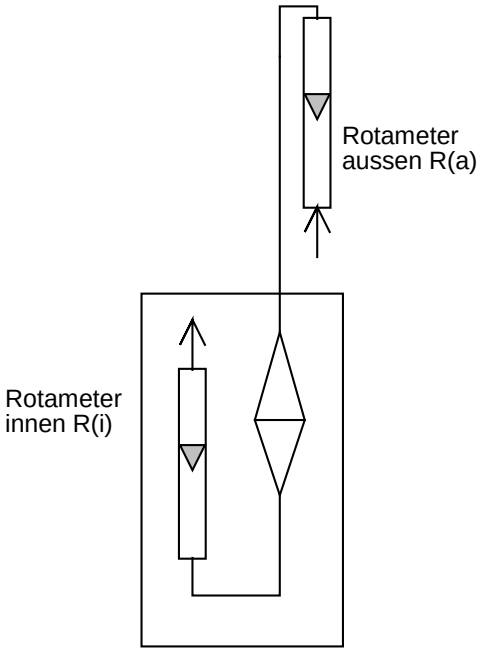
$$Q_{Skala} = Q_{Station} \cdot \frac{p_{Station}}{T_{Station}} \cdot \sqrt{\frac{T_{ref} \cdot T_{loc}}{p_{ref} \cdot p_{loc}}} \tag{6}$$

Formel (6) erlaubt es, die richtige Rotameterstellung im HIVOL für einen bestimmten Volumenstrom bei den gewünschten Bezugsbedingungen zu berechnen. In Tabelle 1 sind diese für alle im NABEL vorkommenden Fälle berechnet.
Dabei wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Bezugs- und Betriebsbedingungen verwendet. Die Bezugsbedingungen sind (gemäss den Immissionsmessempfehlungen des BAFU) die durchschnittlichen Stationsbedingungen. Die Betriebsbedingungen wurden abgeschätzt aus den durchschnittlichen Stationsbedingungen sowie den durch Messungen ermittelten mittleren Druckabfällen über das Filter und der Lufterwärmung im HIVOL.

Tabelle B2-2: Bezugs- und mittlere Betriebsbedingungen im normalen Messbetrieb mit Aussenluft

Station	Filter	Bezugs-bedingungen p/T(Station) (mbar/K)	angenommene Betriebsbedingungen für HIVOL-Rotameter R(i) im normalen Messbetrieb p/T(loc) (mbar/K)
Stationen	Pall PM10/2.5	950/282	895/292
< 1000 m ü.M.	Pall PM1	950/282	870/292
CHA, RIG	Pall PM10/2.5	883/278	828/288
1000 -1200 m ü.M.	Pall PM1	883/278	803/288
DAV 1634 m ü. M.	Pall PM10	831/276	776/286
JUN 3570 m ü.M.	Pall PM10	653/265	600/285

3. Leckkontrolle mit zweitem vorgeschalteten Rotameter R(a)



Vorgehen bei der Leckkontrolle:

- Mobiles Rotameter auf HIVOL aufstecken
- Skalakontrolle beim mobilen Rotameter R(a). Überprüfen ob Skala gemäss Etikette auf Rotameter richtig justiert ist.
- HIVOL mit eingelegtem Filter laufen lassen, ohne die bisherige Volumeneinstellung am HIVOL zu verändern.
- Aus der Tabelle 3 die Sollanzeige für R(a) ablesen und mit effektiver Anzeige R(a) vergleichen.
- Wenn Differenz zwischen Sollwert R(a) und AnzeigeR(a) < 15 l/min: Leckkontrolle ok
- Wenn Differenz R(a) > 15 l/min:
  Überprüfen, ob die Betriebsbedingungen für R(a) und R(i) stark von den in Tabelle 4 aufgeführten Werten abweichen. Wenn ja, Sollwert R(a) nach Formel (6) berechnen.
  Wenn Differenz R(a) immer noch > 15 l/min:
  Fallunterscheidung vornehmen:

Fall 1:	Anzeige R(a) zu tief. Es besteht wahrscheinlich ein Leck. Wenn nicht, siehe Fall 2
Fall 2:	Anzeige R(a) zu hoch Skalenjustierung von R(a) und R(i) überprüfen Erstkalibration wiederholen

Tabelle B2-3: Sollanzeige von R(a) für gegebenes R(i)

Station	Filter	Einstellung R(i) l/min	Sollwert R(a) l/min
Stationen	Pall PM10/2.5	513	491
< 1000 m ü.M.	Pall PM1	520	498
CHA, RIG	Pall PM10/2.5	499	477
1000 -1200 m ü.M.	Pall PM1	507	484
DAV 1634 m ü. M.	Pall PM10	487	462
JUN 3570 m ü.M.	Pall PM10	676	639

Grundlagen für Rotametervergleich

Für zwei in Serie geschaltete Rotameter R(a) und R(i), die unter verschiedenen Betriebsbedingungen laufen gilt, wenn kein Leck vorhanden ist, für beliebige (aber einheitliche) Bezugsbedingungen:

$$Q_{Bezug,a} = Q_{Bezug,i} \tag{7}$$

Da beide Rotameter baugleich sind, folgt mit Hilfe von Gleichung (2):

$$Q_{Skala,a} = Q_{Skala,i} \cdot \sqrt{\frac{p_{loc,i} \cdot T_{loc,a}}{p_{loc,a} \cdot T_{loc.i}}} \tag{8}$$

Diese Beziehung erlaubt es, das aussen aufgesteckte Rotameter R(a) mit dem HIVOL-Rotameter R(i) zu vergleichen, trotz unterschiedlicher Betriebsbedingungen.
Tabelle 3 zeigt die zu erwartende Anzeige von R(a) für die verschiedenen im NABEL vorkommenden Fälle, wobei die in Tabelle 4 aufgeführten Betriebsbedingungen zur Berechnung verwendet werde. Dabei wird angenommen, dass diese Vergleichsmessung mit ca. 22°C warmer Innenluft durchgeführt wird.

Tabelle B2-4: Betriebsbedingungen für R(a) und R(i) bei der Leckkontrolle

Station	Filter	angenommene Betriebsbed. p/T(loc,i) R(i)	angenommene Betriebsbed. p/T(loc,a) R(a)
Stationen	Pall PM10/2.5	895/303	950/295
< 1000 m ü.M.	Pall PM1	895*)/303	950/295
CHA, RIG	Pall PM10/2.5	828/303	883/295
1000 -1200 m ü.M.	Pall PM1	828*)/303	883/295
DAV 1634 m ü. M.	Pall PM10	776/303	831/295
JUN 3570 m ü.M.	Pall PM10	600/303	653/295

*) Im Vergeich zu den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen ist hier der Betriebsdruck höher, da der durch den PM1-Kopf verursachte Druckabfall wegfällt (Lecktest wird ohne Kopf durchgeführt, bei den PM10- und PM2.5-Köpfen ist der Druckabfall über die Köpfe vernachlässigbar).

4. Anhang:
Messungen im Zusammenhang mit HIVOL-Rotameterkalibrationen

4.1. Druckabfall und Erwärmung im HIVOL

Messungen Station Dübendorf vom 22.1.98 bis 7.2.98 (rü)

a) Drücke:

Filter/Kopf	Belegung Ende mg Staub	HIVOL. Anfang mbar	HIVOL Ende mbar	Raum. Anfang mbar	Raum Ende mbar
QF20/PM2.5	25.4	912	903	978	972
QF20/PM2.5	35.8	903	903	972	974
QF20/PM2.5	ca. 40.0	908	899	974	969
QF20/TSP	88.3	907	899	969	968
GF/TSP	104.5	943	930	968	964
GF/TSP	125.6	938	921	964	961
GF/TSP	200.8	935	908	961	973

b) Temperaturen

Filter/Kopf	HIVOL Anfang °C	HIVOL Ende °C	Aussen Anfang °C	Aussen Ende °C	Raum Anfang °C	Raum Ende °C
QF20/PM2.5	12.7	14.6	-2.7	-1	21	21.5
QF20/PM2.5	14.6	14.9	-1.1	-0.9	21.6	21.6
QF20/PM2.5	14.5	13.5	-1.1	-2.9	21.6	19.8
QF20/TSP	13.5	14.4	-2.9	-1.7	19.8	22.5
GF/TSP	8.9	10.4	-2.8	-0.9	21.3	20.1
GF/TSP	9.8	10.8	-1.1	-2	20.3	21.5
GF/TSP	9.3	11.8	-2.2	-4	21.3	19.2

Aus diesen Messungen wurden folgende mittlere Druckabfälle resp. Temperaturerhöhungen im HIVOL-Rotameter gegenüber der Aussenluft abgeschätzt:

QF20	500 l/min	- 70 mbar	+10 Grad
GF	500 l/min	- 30 mbar	+10 Grad
GF	666 l/min	- 40 mbar	+10 Grad

(JUN: + 20 Grad wegen Sondenheizung)

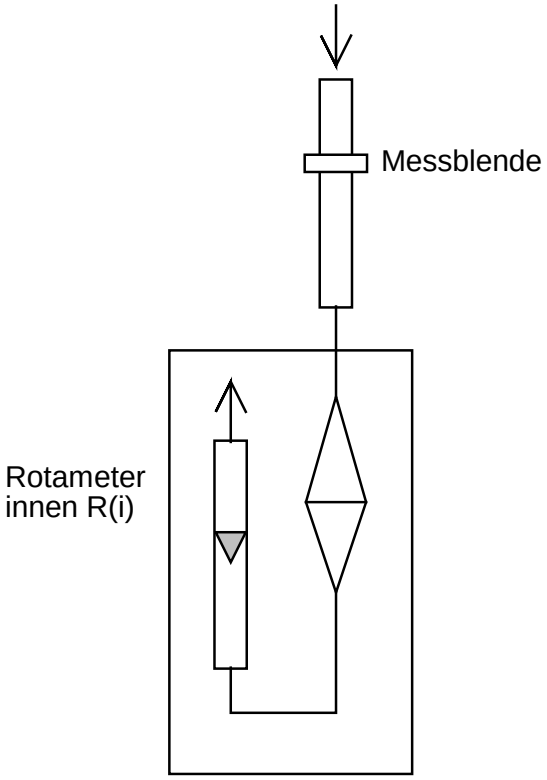
Die Erwärmung der Probeluft im HIVOL wird verursacht vom Wärmefluss aus den wärmeren Teilen des HIVOL sowie durch Reibungswärme im Filter. Der Anteil durch Reibung wurde wie folgt abgeschätzt:

	Temp. Raum	Temp HIVOL
mit QF20, 500 l/min	22.8	29.0
leerer Filterhalter, 500 l/min	22.4	26.2

Erwärmung durch Reibung ca. 4 Grad

4.2. Kalibration der beiden mobilen Rotameter mit der Blende

Datum: 18.2.98
Durchgeführt von R. Gehrig



Vorgehen:
Die Messblende wurde auf HIVOL aufgesteckt und der Volumenstrom so reguliert, dass Dp an der Blende 93 mm Alkohol betrug. Dies entspricht 700 l/min bei den bei der Messung herrschenden Betriebsbedingungen (984 mbar, 22 Grad).
Nun wurde die Messblende entfernt und das zu kalibrierende Rotameter aufgesteckt. Die verstellbare Skala des Rotameters wurde nun so justiert, dass sich eine Anzeige von 682 l/min ergab. Dies entspricht der Anzeige eines bei 1013 mbar und 15 Grad kalibrierten Rotameters für 700 l/min bei 984 mbar und 22 Grad (siehe Formel (1)).
Die Prozedur wurde für 600 l/min wiederholt, wobei sich dieselbe Skalastellung ergab.

Rotameter 1	500 l/min	=	13.0 (Glasskala)
Rotameter 2	500 l/min	=	12.9 (Glasskala)

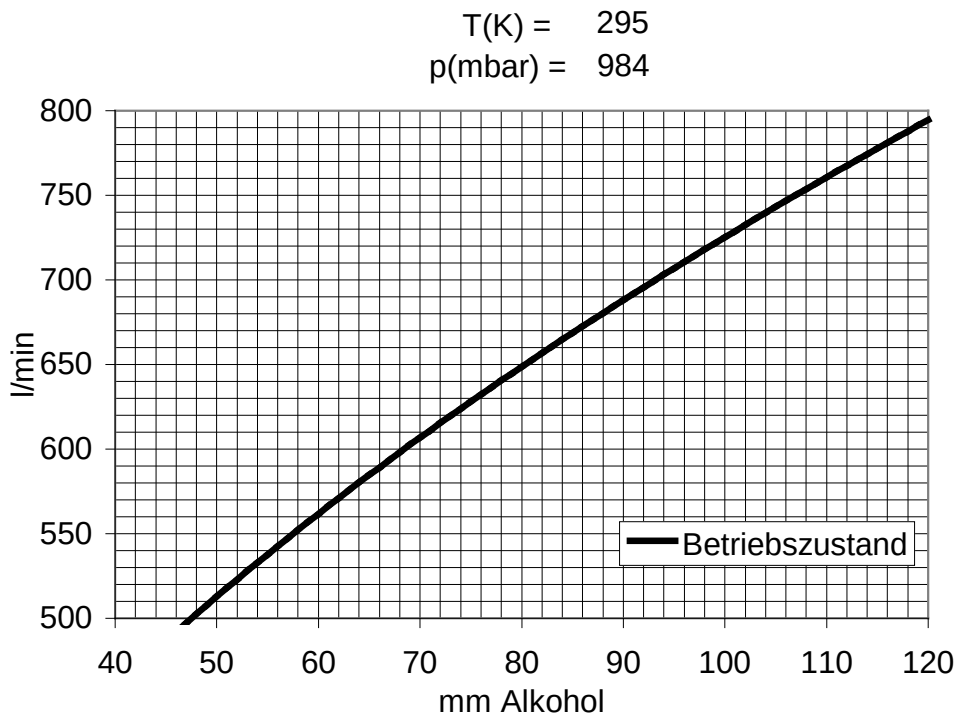
Die Blendenberechnung erfolgte nach DIN 1952

$$Q_m = \alpha \cdot \varepsilon \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot \sqrt{2 \cdot \Delta p \cdot \rho}$$

$$Q_v = \frac{Q_m}{\rho}$$

α	Durchflusszahl	-	0.675	(aus Tabelle)
ε	Expansionszahl	-	0.99	(aus Tabelle)
d	Durchmesser Blendenöffnung	m	0.025	
D	Durchmesser Rohr	m	0.0405	
Δp	Wirkdruck (U-Rohr)	Pa	638.6	
ρ	Dichte des Gases vor Blende	kg/m3	1.127	
	Normdichte von Luft mit 2 vol% Wasser	kg/m3	1.276	

Blendennomogramm für die Messbedingungen bei der Rotameterkalibration am 18.2.98.



4.3 Druckabfallmessungen mit den neuen Whatman QMA-Filtern
Messungen Thomas Seitz (Dezember 2005)

PM10 QMA 500 l/min	Druckabfall:	55 mbar
PM2.5 QMA 500 l/min	Druckabfall:	60 mbar
PM1 QMA 500 l/min	Druckabfall:	81 mbar

Die Unterschiede im Druckabfall zwischen PM10 und PM2.5 sind zu gering, um unterschiedliche Einstellungen der Rotameter notwendig zu machen. Deshalb: Gleiche Rotametereinstellungen für PM10 und PM2.5.

Nachtrag:
Druckabfallmessungen mit Pall Tissuquartzfiltern ergaben praktisch identische Druckabfälle wie mit den Whatman QMA-Filtern. Die Einstellungen mussten deshalb nicht verändert werden.

Anhang C: Diverse Tabellen

C1 Umrechnungsfaktoren von ppb in µg/m³

Jeder Mittelwert, der als Stoffmengenanteil in ppb registriert wird, muss in µg/m³ umgerechnet werden. Die Umrechnung erfolgt nach folgender Formel:

$$c_i[\mu g/m^3](p,T) = c_i[ppb] \cdot \frac{p \cdot M_i}{T \cdot R}$$

c_i [µg/m³]	=	Massenkonzentration des Gases i in µg/m³ bei Druck p und Temperatur T
c_i [ppb]	=	Stoffmengenanteil des Gases i in ppb
p	=	atmosphärischer Druck in Pascal (1 mbar = 100 Pascal)
M_i	=	Molmasse der Gases i in kg/mol
T	=	absolute Umgebungstemperatur in K (= Temperatur in °C + 273.15)
R	=	molare Gaskonstante: 8.314 J/mol K

Man unterscheidet zwischen zwei verschiedenen Höhenstufen[1]

- Stationen über 1500 m.ü.M. (Jungfraujoch, Davos)
- Stationen unter 1500 m.ü.M. (übrige Stationen)

Bei Stationen unter 1500 m.ü.M. beruhen die Umrechnungsfaktoren auf einer Temperatur von 293.15 K (20°C) und einem Druck von 1013.25 mbar. Für alpine Messstandorte über 1500 m.ü.M. erfolgt die Umrechnung mit dem langjährigen Jahresmittel von Temperatur und Luftdruck der jeweiligen Station.

	Umrechnungsfaktoren		
	Stationen < 1500 m ü.M.	**DAV**	**JUN**
mittlere Jahrestemperatur	20°C	3 °C	-8 °C
mittlerer Luftdruck	1013.25 mbar	831 mbar	653 mbar
Schwefeldioxid	2.66	2.32	1.90
Stickstoffdioxid	1.91	1.67	1.36
Stickstoffmonoxid	1.25	1.09	0.89
Ozon	2.00	1.74	1.42
Kohlenmonoxid	1.16	1.01	0.83
Ammoniak	0.708		
Methan	0.667	0.58	0.48

1 Immissionsmessung von Luftfremdstoffen, Messempfehlungen; Empfehlungen, BUWAL, Bern 2004.

C2 Zusammenfassung der geographischen Daten der Stationen

Die Umrechnung der Schweizer Landeskoordinaten (Nord X, Ost Y, Angabe in m) in Globale Koordinaten (L/B/H [° ' "]) erfolgte mittels der Koordinatentransformation (REFRAME) von swisstopo (Bundesamt für Landestopografie).

http://www.swisstopo.admin.ch/internet/swisstopo/de/home/apps/calc/reframe.html

Standort	Schweizer Landeskoordinaten		Geografische Koordinaten		Höhe
	Ost Y	Nord X	Länge	Breite	m ü.M.
BAS	610890	265605	7° 34' 59.8"	47° 32' 27.9"	316
BER	600170	199990	7° 26' 27.1"	46° 57' 03.6"	536
CHA	565090	211040	6° 58' 45.1"	47° 02' 58.1"	1136
DAV	784450	187735	9° 51' 21.1"	46° 48' 54.7"	1637
DUE	688675	250900	8° 36' 48.3"	47° 24' 10.6"	432
HAE	628875	240185	7° 49' 13.8"	47° 18' 42.9"	431
JUN	641910	155280	7° 59' 06.3"	46° 32' 51.0"	3580
LAE	669780	259020	8° 21' 51.8"	47° 28' 41.7"	689
LAU	538695	152615	6° 38' 22.9"	46° 31' 19.3"	530
LUG	717615	96645	8° 57' 25.8"	46° 00' 40.0"	280
MAG	715500	113200	8° 56' 02.2"	46° 09' 37.3"	203
PAY	562285	184775	6° 56' 40.1"	46° 48' 47.0"	489
RIG	677835	213440	8° 27' 48.0"	47° 04' 02.7"	1031
SIO	592540	118755	7° 20' 31.1"	46° 13' 12.7"	483
TAE	710500	259810	8° 54' 16.9"	47° 28' 47.2"	538
ZUE	682450	247990	8° 31' 49.5"	47° 22' 39.3"	409

C3 Standortwechsel im NABEL

Station	Schweizer Landeskoordinaten		Standort		Sondenhöhe
	Ost Y	Nord X	von	bis	m
Bern 1	600140	199905	1.2.1991	22.7.1997	6.0
Bern 2	600145	200025	24.7.1997	6.12.1999	4.5
Bern 3	600170	199990	8.12.1999	-	3.7
Lugano 1	717640	96650	5.8.1980	24.4.1991	6.5
Lugano 2	717580	96605	25.4.1991	2.11.1992	4.5
Lugano 3	717755	96635	4.11.1992	11.9.2001	4.5
Lugano 4	717615	96645	12.9.2001	-	2.7
Payerne 1	562195	184710	1.1.1980	20.3.1991	14.0[a]
Payerne 2	562285	184775	21.3.1991	-	5.2
Sion 1	592220	118650	7.2.1980	8.4.1991	4.5
Sion 2	592540	118755	9.4.1991	-	5.2
Zürich 1	682465	247970	5.5.1980	6.8.1990	4.5
Zürich 2	682440	247855	10.8.1990	1.4.1997	4.5
Zürich 3	682450	247990	5.4.1997	-	3.3

[a] Payerne 1: Einlass für Ozonmessung 2.7m über Grund.

C4 Bergerhoff Staubniederschlag (Standortwechsel im NABEL)

Station	Standort von	bis	
BER	1.2.1991	Aug. 1997	Auf dem Dach des Messcontainers Standort Bern 1 (Tabelle C3)
	Aug. 1997	Aug. 2000	Auf dem Dach des Messwagens Standort Bern 2 (Tabelle C3)
	Sep. 2000	Sept. 2006	Ausleger Fussgängerüberführung Bollwerk
	Okt. 2006		Ca. 20 m nördlicher; Standort ähnlich dem Standort Bern 1, aber über Strassenschlucht
LAU	Jan. 1991	Dez. 2003	Auf der Wiese neben der Ostseite des Bibliotheks-gebäudes
	Jan. 2004		Am Geländer der Terrasse vis a vis Bibliothek
LUG	5.8.1980	23.4.1991	Auf Schulhausplatz neben Hauswirtschaftsgebäude
	24.4.1991	1.11.1992	Standort Lugano 2 (Tabelle C3)
	2.11.1992	11.9.2001	Auf dem Dach von Standort Lugano 3 (Tabelle C3)
PAY	1.1.1980	20.3.1991	Standort Payerne 1 (Tabelle C3)
	21.3.1991		Standort Payerne 2 (Tabelle C3)
RIG	Jan 1991	27.1.2009	Am Zaun Richtung Küsnacht
	12.2.2008	27.1.2009	Topf 1 neu ca. 1m von Topf 2 entfernt
	27.1.2009		Am Zaun Richtung Rigi Kulm
SIO	Jan. 1981	Sept. 1992	Standort Sion 1 (Tabelle C3)
	Okt. 1994	5.1.2000	Grasdach Hangar bei Standort Sion 2 (Tabelle C3)
ZUE	5.5.1980	6.8.1990	Standort Zürich 1 (Tabelle C3)
	7.8.1990	1.4.1997	Standort Zürich 2 (Tabelle C3)
	5.4.1997		Innerhalb Zaun von Standort Zürich 3 (Tabelle C3)

C5 Stationshöhen, Höhen Messgeräte und Anlagen

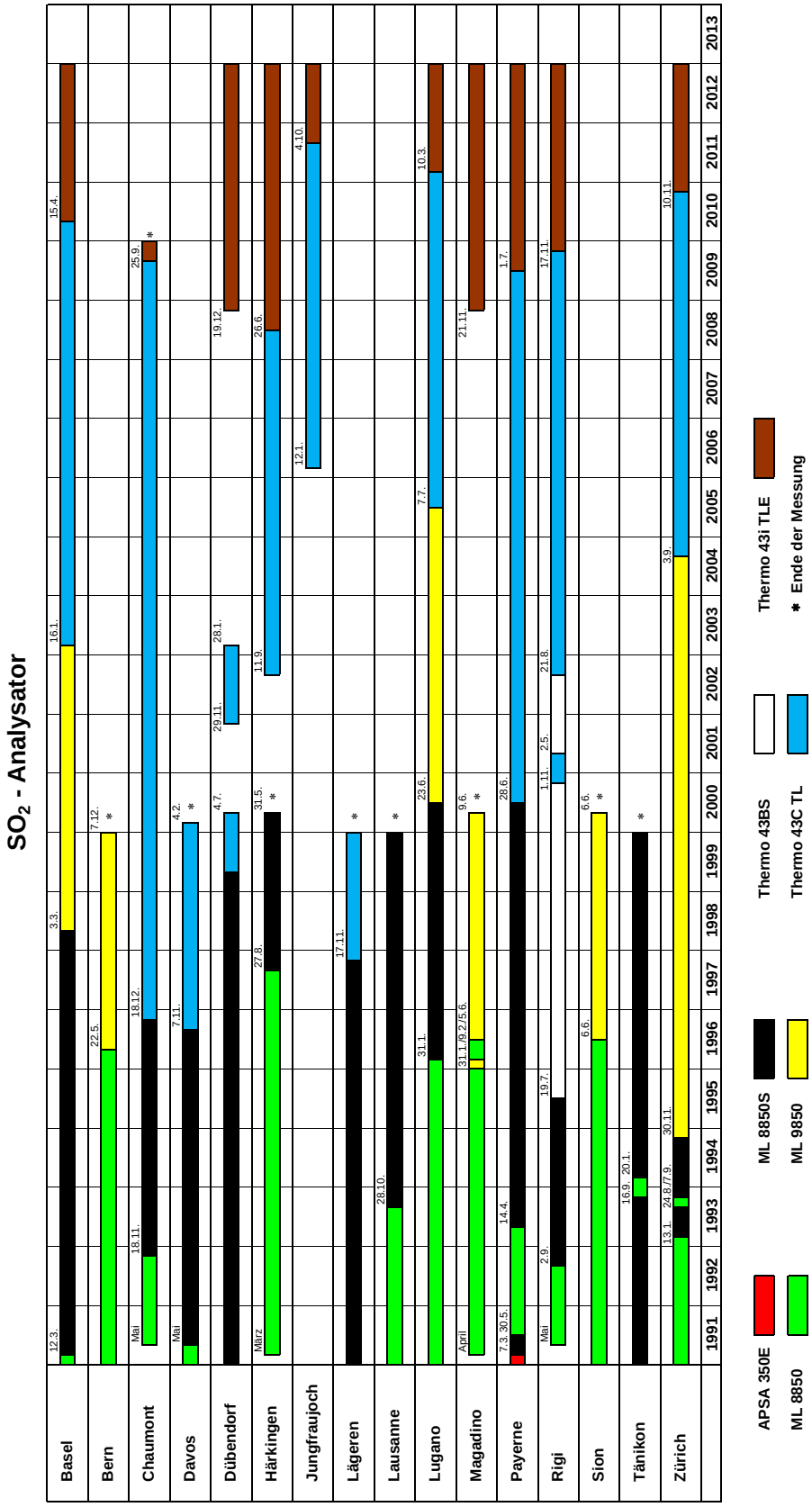
Messstationen / Messgeräte, Anlagen	Höhenangaben in m.ü.M.															
	BAS	BER	CHA	DAV	DUE	HAE	JUN	LAE	LAU	LUG	MAG	PAY	RIG	SIO	TAE	ZUE
CH-Landeskoordinaten Ost	610890	600170	565090	784450	688675	628875	641910	669780	538695	717615	715500	562285	677835	592540	710500	682450
CH-Landeskoordinaten Nord	265605	199990	211040	187735	250900	240185	155280	259020	152615	96645	113200	184775	213440	118755	259810	247990
Meteomessgeber																
Niederschlag	317.5	564.03	1137.10	1662.35	433.40	432.30		724.98	539.41	286.5	198.5	491.5	1033.40	483.5	540.5	410.46
Thermo/ Hygrometer	318.20	564.30	1137.60	1671.70	433.95	432.40	3584	735.36	539.44	275	199	492	1033.20	484	541	410.87
Barometer	317.3	535.34	1138.00	1639.75	434.05	432.40	3575.77	690.70	527.60	301.17	204.8	491.58	1032.60	483.58	540.43	407.51
Strahlungsbilanz	318.30	564.67	1138.10	1671.60	434.0	432.75		735.19	539.48		199	492	1033.60	492.45	541	410.83
Windmesser 1	334.5	572.19	1151.60	1673.05	443.10	446.85	3584	735.83	547.85	295	207	500	1042.50	492	549	443.45
Globalstrahlung	324.5	564.78	1138.70	1671.45	434.95	433.65	3584	735.28	539.59	287	199	492	1034.20	484	541	435.75
Windmesser 2					466.40											
UK Luftansaug Thygan		564.41														
UK Ansaug BC (bei Rampe)		540.96														
Sonde PM (bei Rampe)		540.85														
Anlage																
Messstation (OK Boden)	316.53	533.70	1136.50	1638.20	432.54	430.88	3577.60	689.30	526.12	277.49	203.69	489.11	1031.09	483.18	538.51	405.80
Messstation (Schild)	317.65	534.81	1137.41	1639.42	433.40	432.05		690.20	527.02	278.50	204.65	490.02	1031.91	484.08	539.30	407.00
Meteomast (Fusspunkt)	316	560.35	1135.85	1637.00	432.20	430.90	3580	688.81	535.45	273	197	490	1031.65	482	539	433.80
Luftansaugsonde	321.15	539.90	1141.20	1669.35	437.25	436.15		736.30	532.80	282.97	208.45	493.85	1036.25	487.95	543.20	411.96
Mittl. Terrainhöhe bei Sonde	316.00	536.20	1136.05	1636.70	432.30	430.60		688.70	529.65	280.27	203.35	488.65	1030.85	482.75	538.20	408.63
Strassenniveau im Bereich der Sonde		536.20				431.45			530.40					484.15		

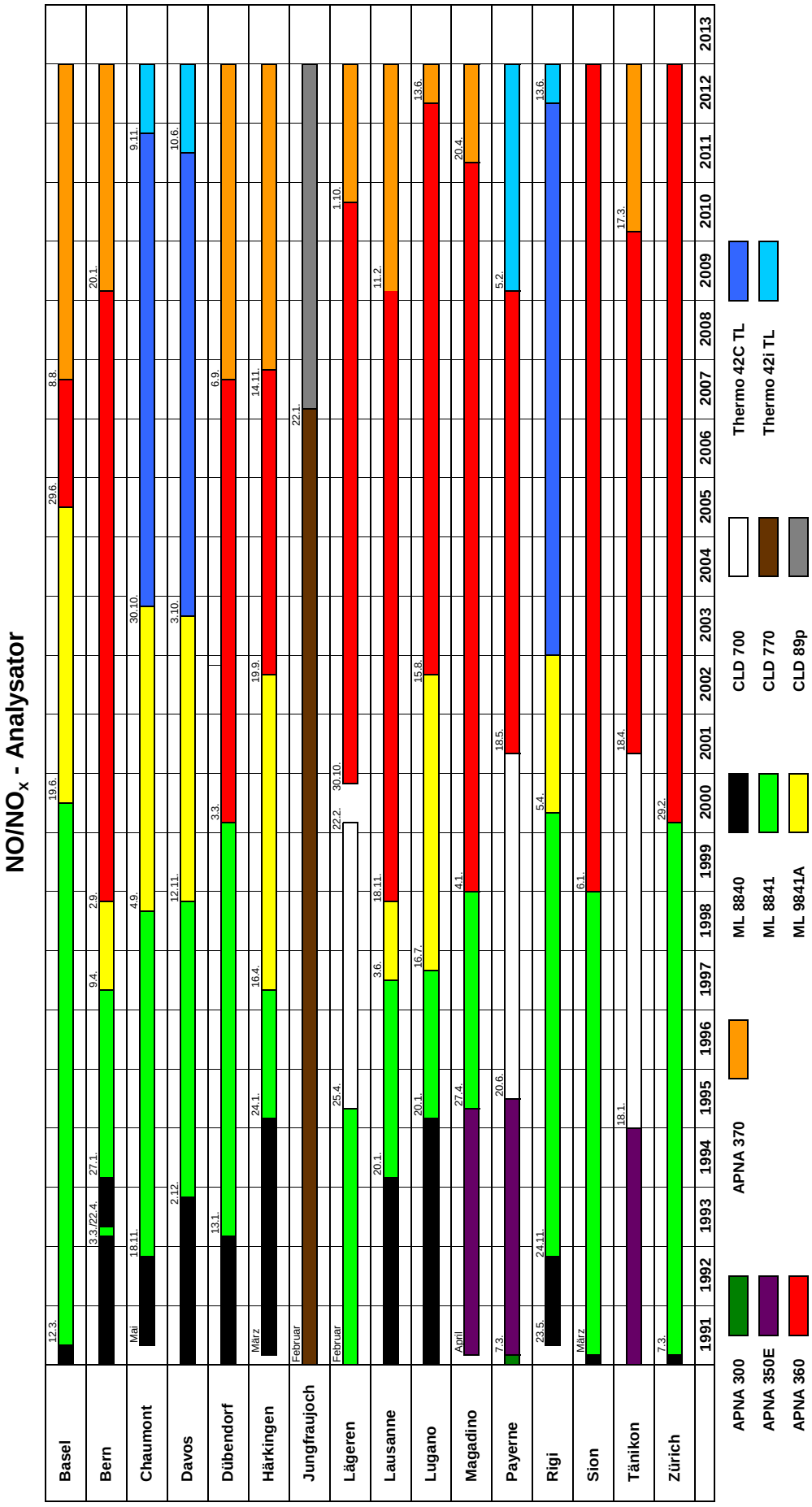
Bemerkungen zu den Angaben in der Tabelle:

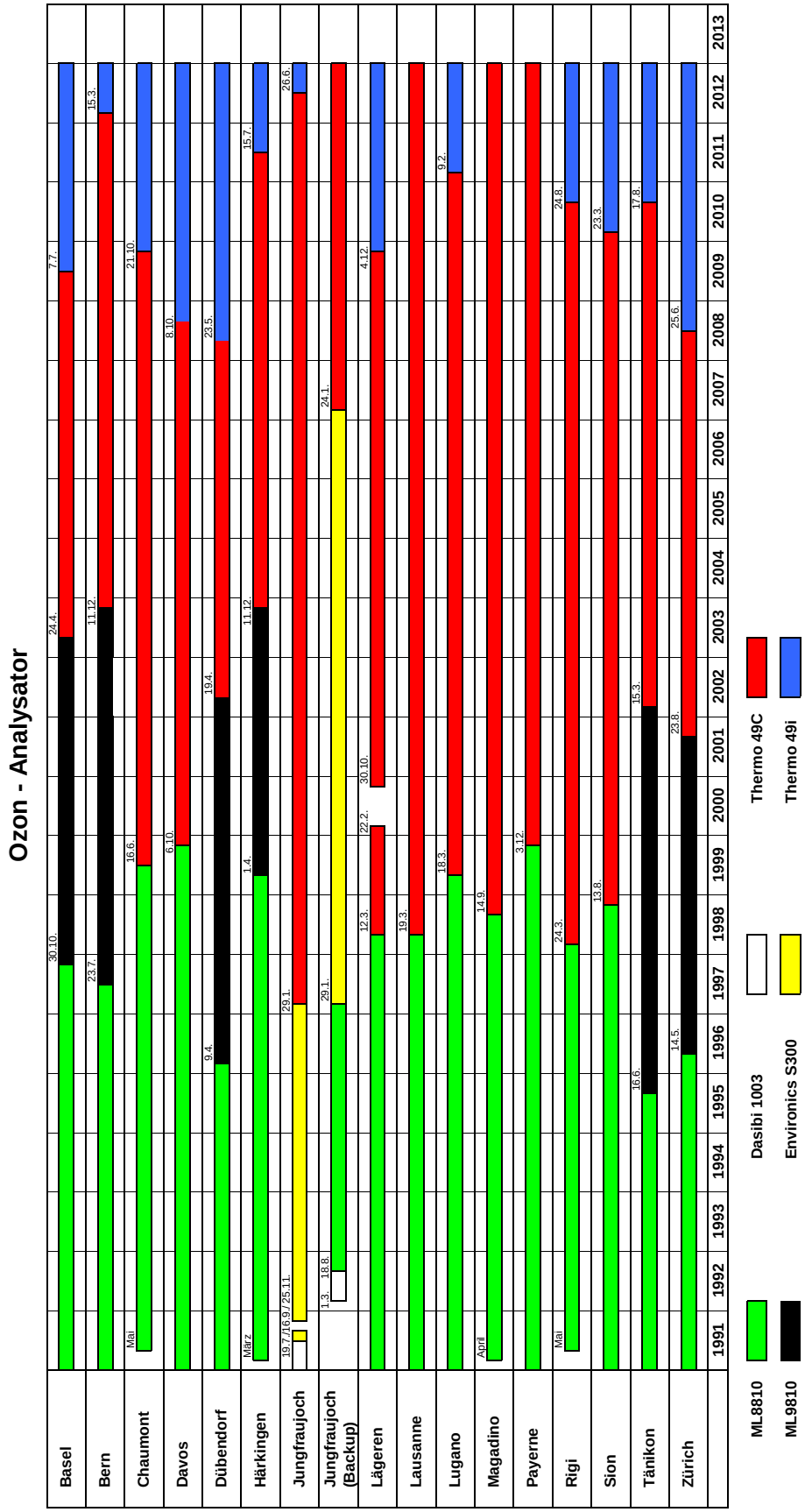
- DUE, Windmesser 2:	OK Boden Dach = 466.40 m ü.M.
- ZUE, Meteomast (Fusspunkt):	OK Podest Dach = 433.80 m ü.M.
- BER, Meteomast (Fusspunkt):	OK Boden Dach = 560.35 m ü.M.
- BER, Barometer	Station Bollwerk 27
- BER, Strassenniveau im Bereich der Sonde	Station Bollwerk 27
- BER, PM Sonde (bei Rampe)	CH-LK 600135/199910
- SIO, Strassenniveau bei Sonde:	OK Fahrbahnbelag N 9 = 484.15 m ü.M.
- DAV, Meteomast (Fusspunkt):	OK unterste Leitersprosse = 1637.00 m ü.M.
- MeteoSchweiz Stationen	Meteomast Fusspunkt= Höhe Hauptmessfeld

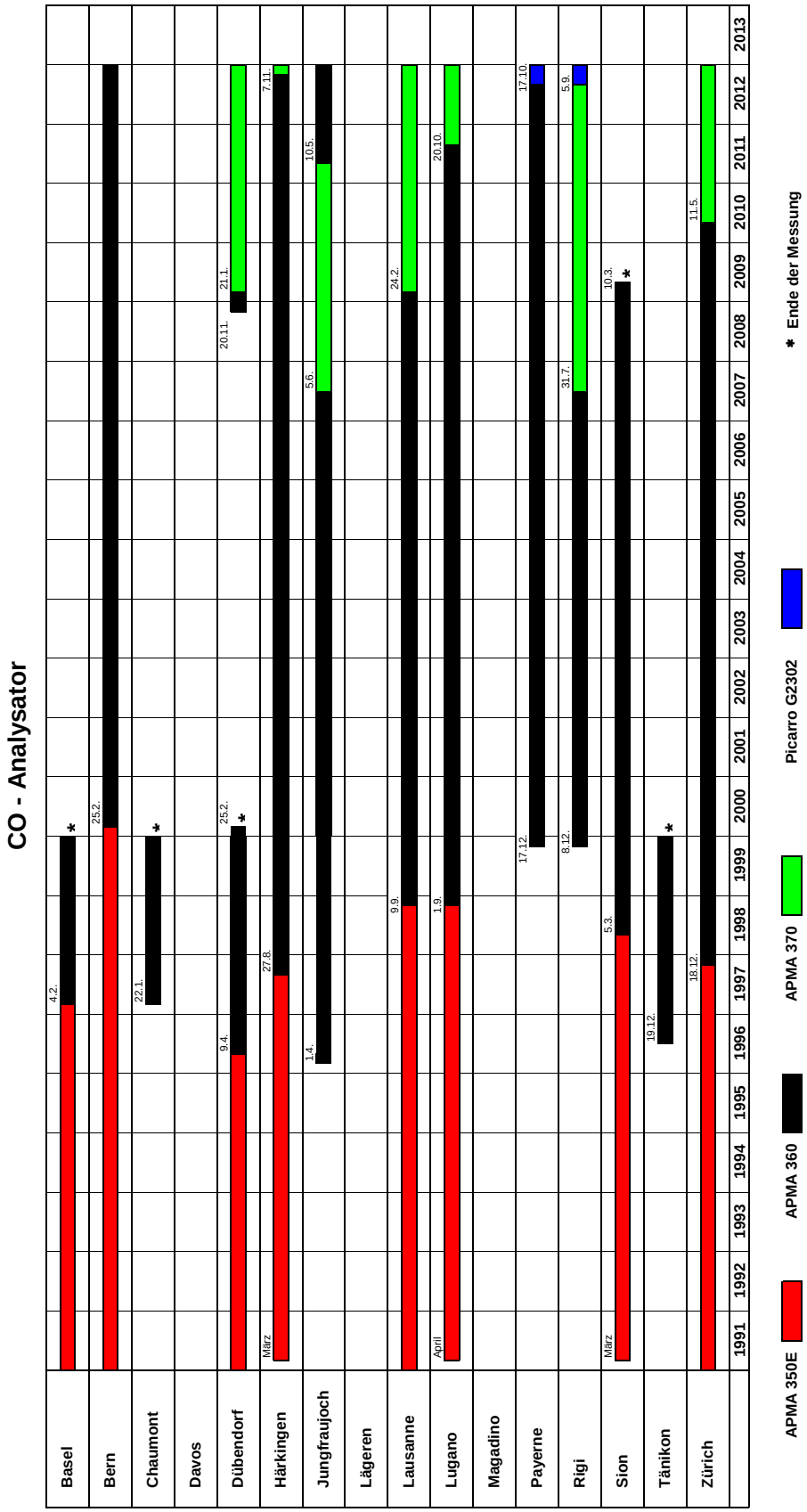
Stationsinformationen von MeteoSchweiz

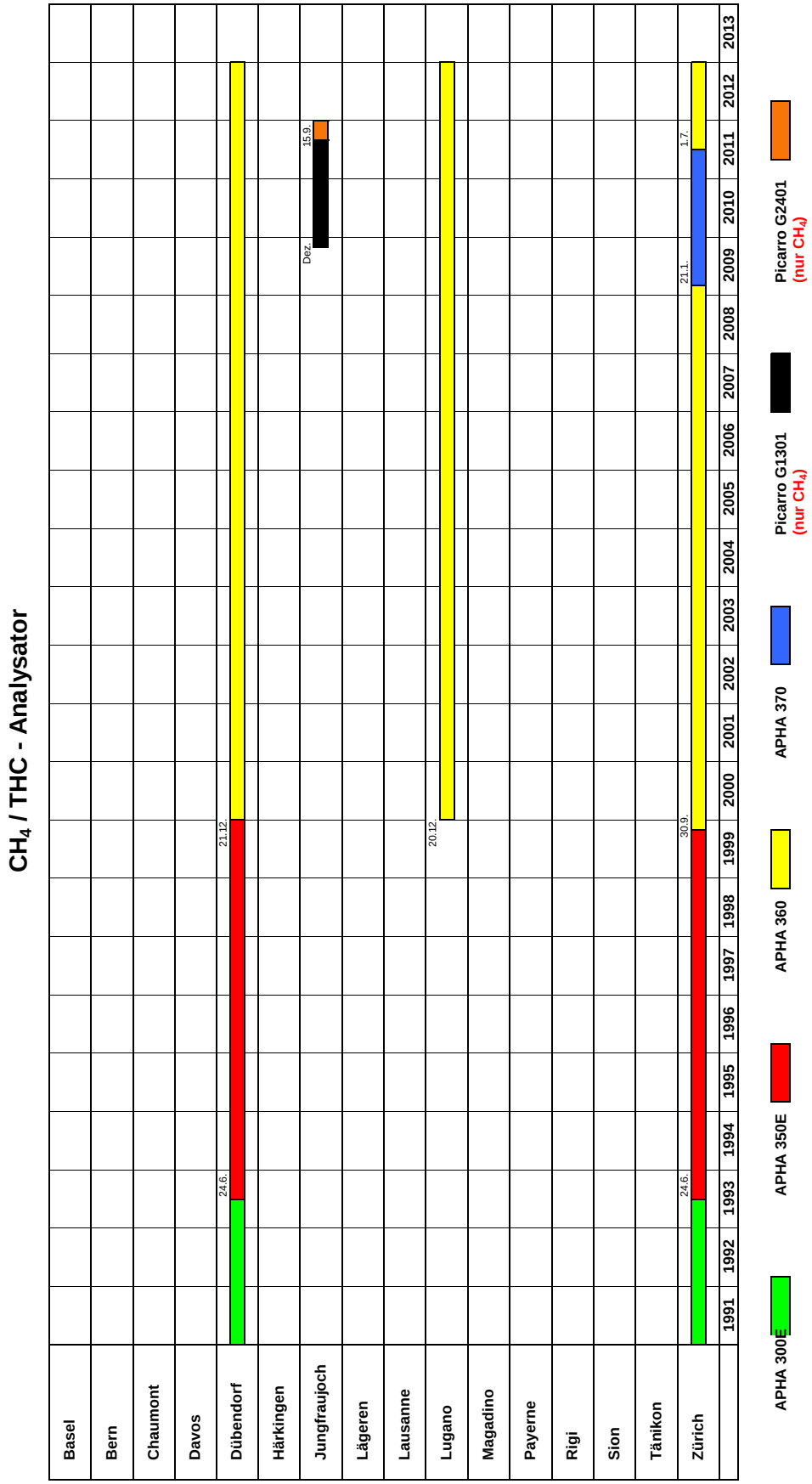
C6 Geräteübersicht

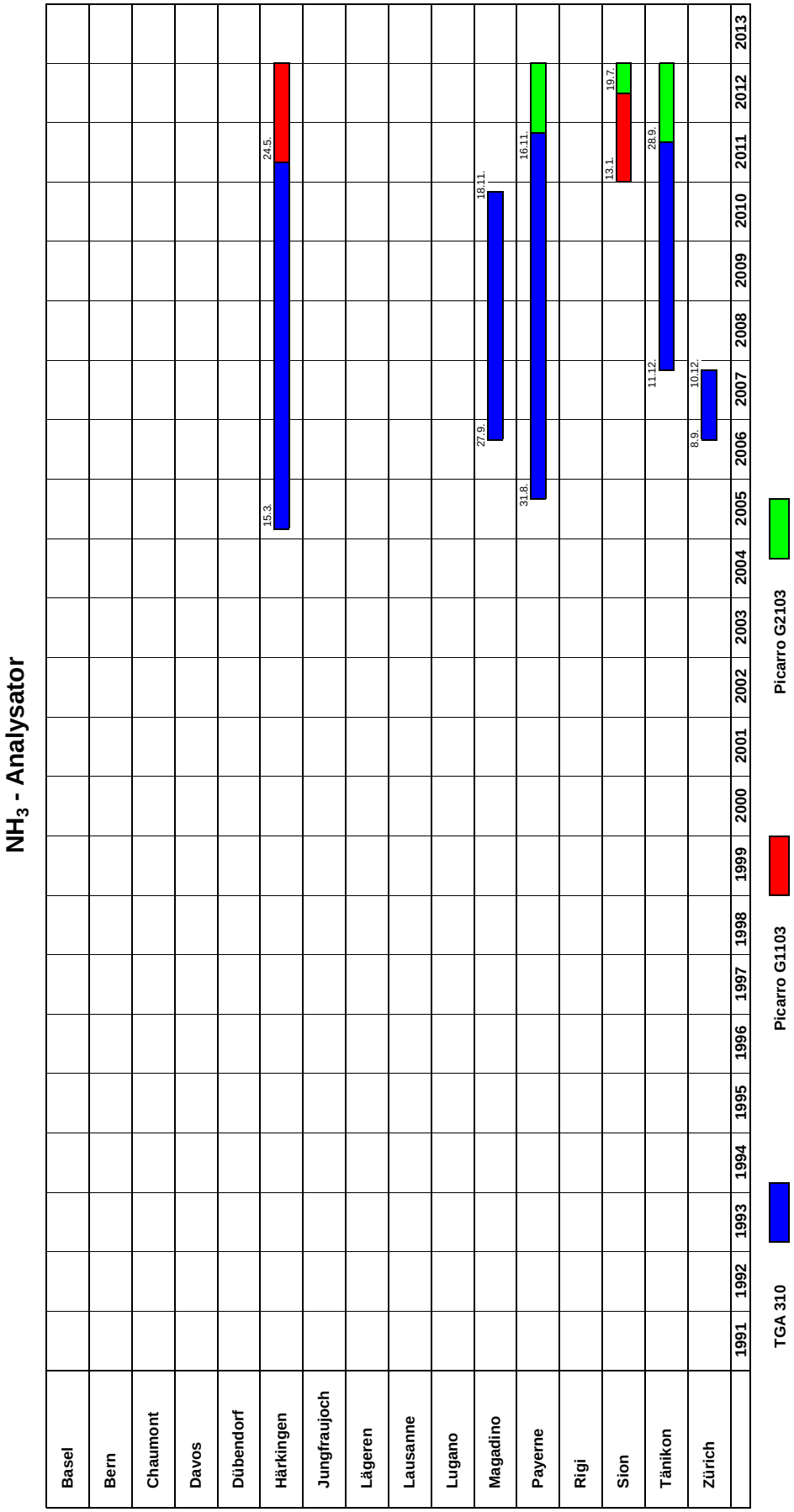


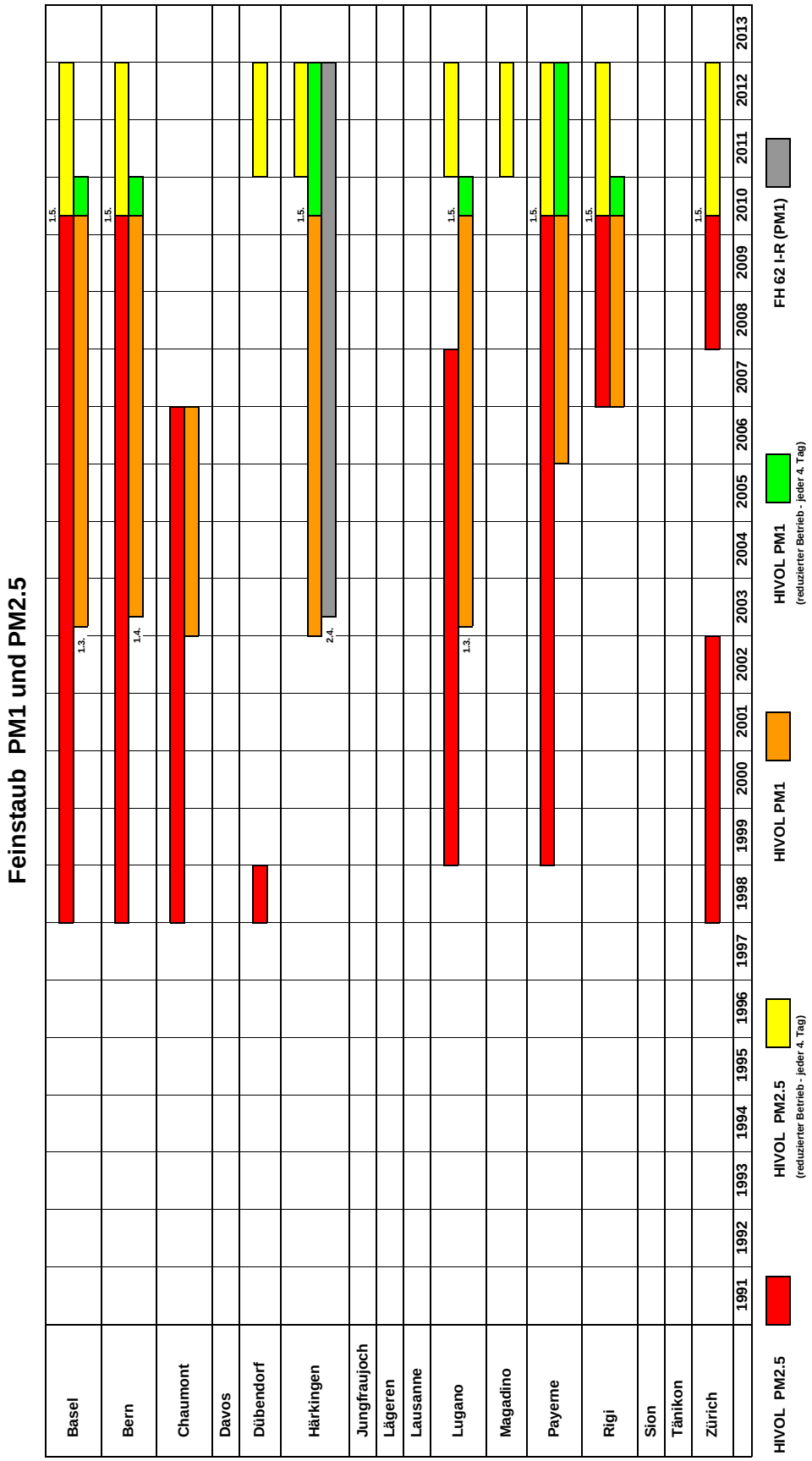

NO/NO$_x$ - Analysator
Basel
Bern
Chaumont
Davos
Dübendorf
Härkingen
Jungfraujoch
Lägeren
Lausanne
Lugano
Magadino
Payerne
Rigi
Sion
Tänikon
Zürich
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
APNA 300
APNA 350E
APNA 360
APNA 370
ML 8840
ML 8841
ML 9841A
CLD 700
CLD 770
CLD 89p
Thermo 42C TL
Thermo 42i TL

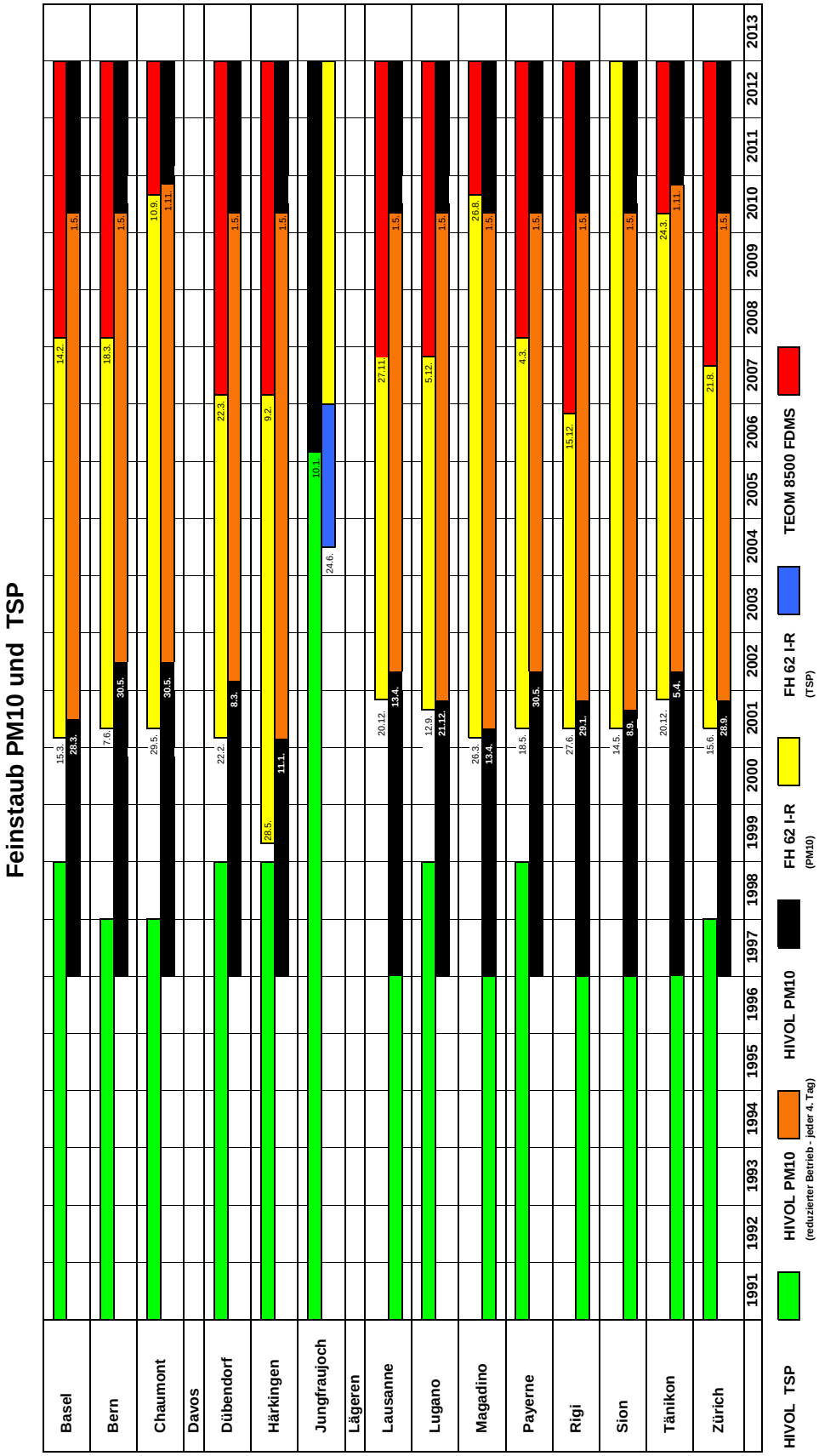

Ozon - Analysator
Basel
Bern
Chaumont
Davos
Dübendorf
Härkingen
Jungfraujoch
Jungfraujoch (Backup)
Lägeren
Lausanne
Lugano
Magadino
Payerne
Rigi
Sion
Tänikon
Zürich
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
ML8810
ML9810
Dasibi 1003
Environics S300
Thermo 49C
Thermo 49i

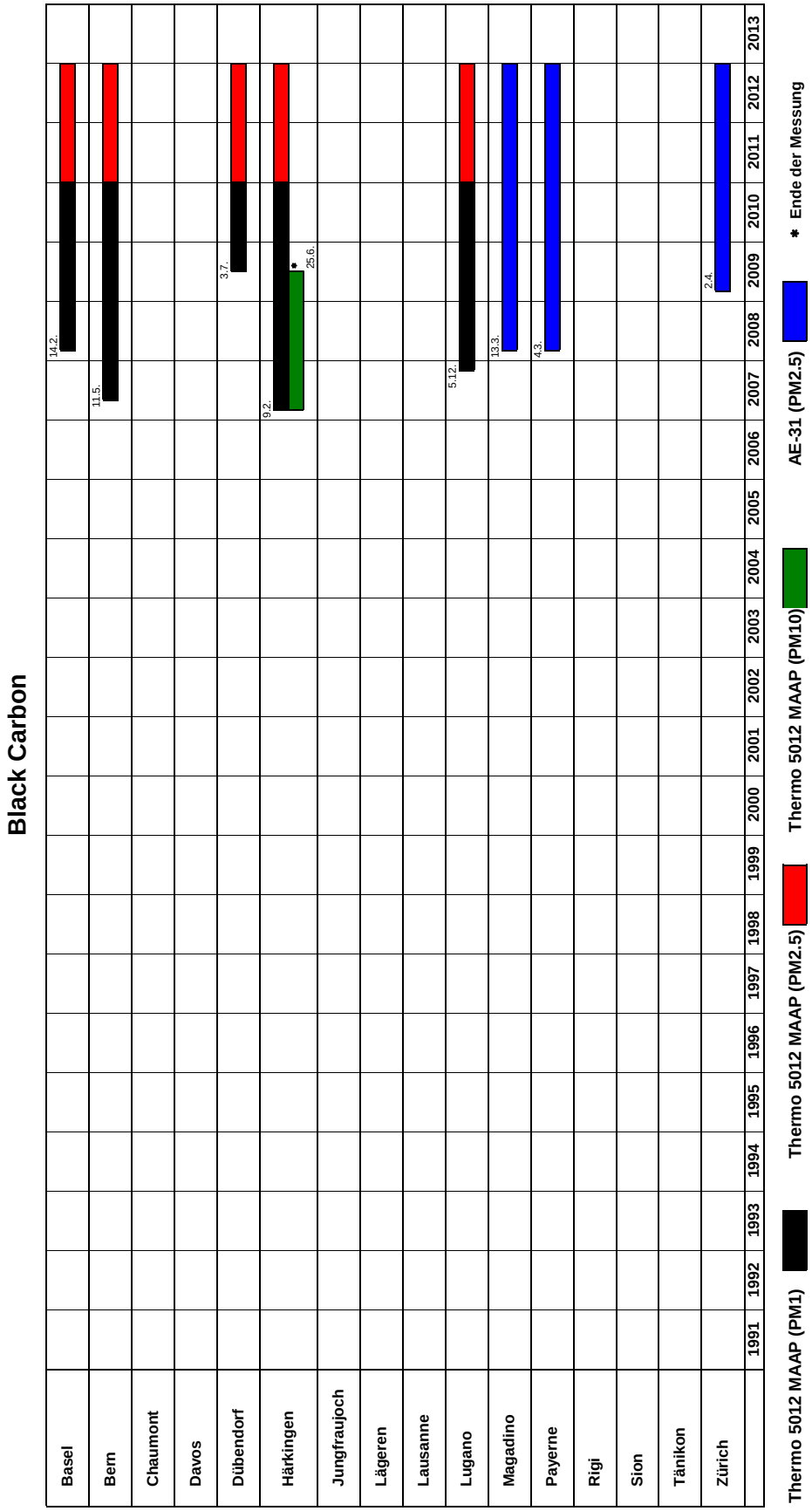

CO - Analysator
Basel
Bern
Chaumont
Davos
Dübendorf
Härkingen
Jungfraujoch
Lägeren
Lausanne
Lugano
Magadino
Payerne
Rigi
Sion
Tänikon
Zürich
4.2.
25.2.
22.1.
9.4.
25.2.
20.11.
21.1.
März
27.8.
7.11.
1.4.
5.6.
10.5.
9.9.
24.2.
April
1.9.
20.10.
17.12.
17.10.
8.12.
31.7.
5.9.
März
5.3.
10.3.
19.12.
18.12.
11.5.
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
APMA 350E
APMA 360
APMA 370
Picarro G2302
* Ende der Messung

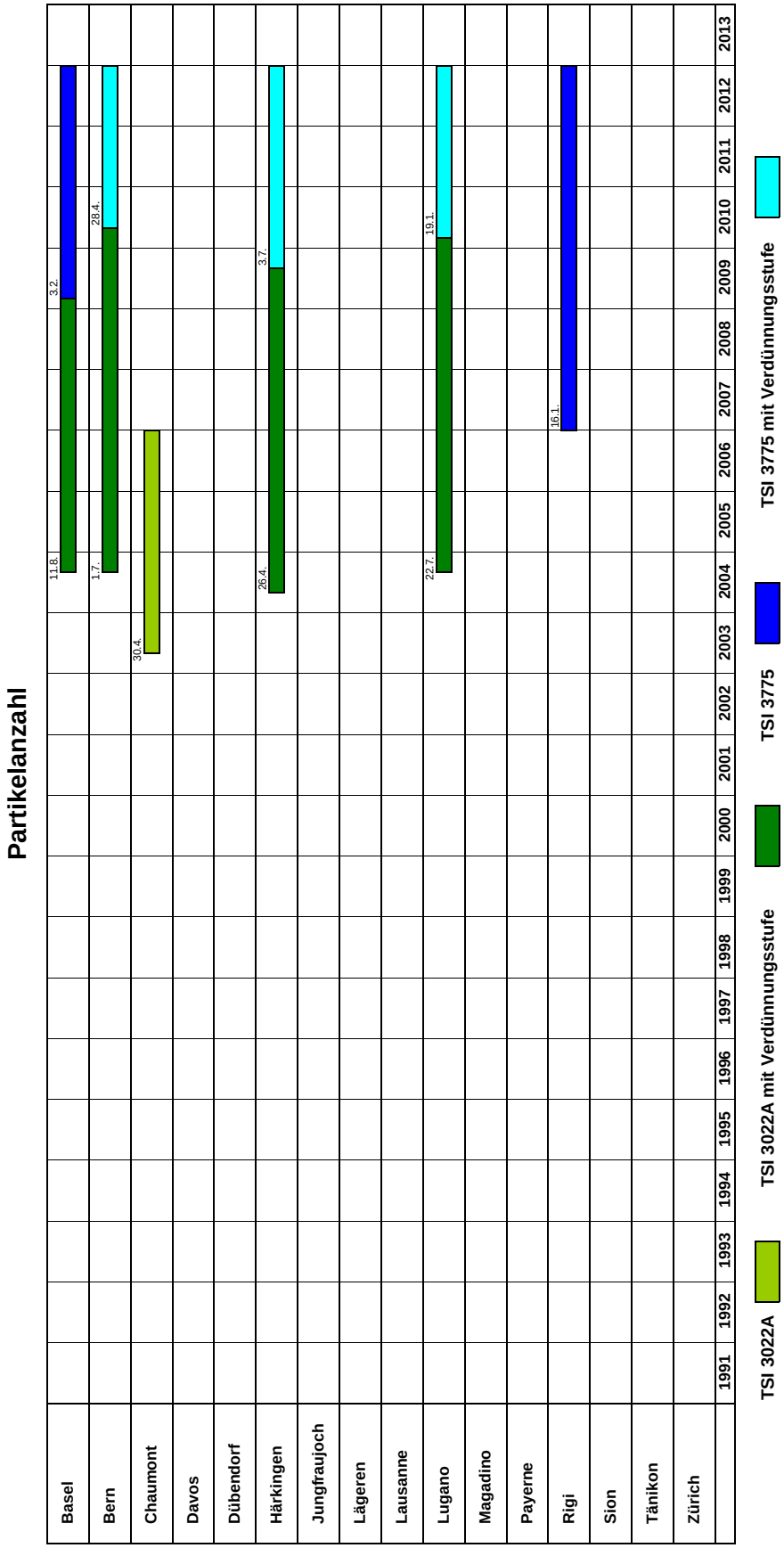

CH4 / THC - Analysator
Basel
Bern
Chaumont
Davos
Dübendorf
Härkingen
Jungfraujoch
Lägeren
Lausanne
Lugano
Magadino
Payerne
Rigi
Sion
Tänikon
Zürich
24.6.
21.12.
Dez.
15.9.
20.12
24.6.
30.9.
21.1.
1.7.
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
APHA 300E
APHA 350E
APHA 360
APHA 370
Picarro G1301 (nur CH4)
Picarro G2401 (nur CH4)


NH3 - Analysator
Basel
Bern
Chaumont
Davos
Dübendorf
Härkingen
Jungfraujoch
Lägeren
Lausanne
Lugano
Magadino
Payerne
Rigi
Sion
Tänikon
Zürich
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
15.3.
24.5.
27.9.
18.11.
31.8.
16.11.
8.9.
10.12.
11.12.
28.9.
13.1.
19.7.
TGA 310
Picarro G1103
Picarro G2103


Feinstaub PM1 und PM2.5
Basel
Bern
Chaumont
Davos
Dübendorf
Härkingen
Jungfraujoch
Lägeren
Lausanne
Lugano
Magadino
Payerne
Rigi
Sion
Tänikon
Zürich
1.5.
1.3.
1.4.
2.4.
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
HIVOL PM2.5
HIVOL PM2.5
(reduzierter Betrieb - jeder 4. Tag)
HIVOL PM1
HIVOL PM1
(reduzierter Betrieb - jeder 4. Tag)
FH 62 I-R (PM1)


Feinstaub PM10 und TSP
Basel
Bern
Chaumont
Davos
Dübendorf
Härkingen
Jungfraujoch
Lägeren
Lausanne
Lugano
Magadino
Payerne
Rigi
Sion
Tänikon
Zürich
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
HIVOL TSP
HIVOL PM10 (reduzierter Betrieb - jeder 4. Tag)
HIVOL PM10
FH 62 I-R (PM10)
FH 62 I-R (TSP)
TEOM 8500 FDMS


Black Carbon
Basel
Bern
Chaumont
Davos
Dübendorf
Härkingen
Jungfraujoch
Lägeren
Lausanne
Lugano
Magadino
Payerne
Rigi
Sion
Tänikon
Zürich
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
14.2.
11.5.
3.7.
9.2.
25.6.
5.12.
13.3.
4.3.
2.4.
Thermo 5012 MAAP (PM1)
Thermo 5012 MAAP (PM2.5)
Thermo 5012 MAAP (PM10)
AE-31 (PM2.5)
* Ende der Messung


Partikelanzahl
Basel
Bern
Chaumont
Davos
Dübendorf
Härkingen
Jungfraujoch
Lägeren
Lausanne
Lugano
Magadino
Payerne
Rigi
Sion
Tänikon
Zürich
11.8.
3.2.
1.7.
28.4.
30.4.
26.4.
3.7.
22.7.
19.1.
16.1.
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
TSI 3022A
TSI 3022A mit Verdünnungsstufe
TSI 3775
TSI 3775 mit Verdünnungsstufe

VOC Messprogramm

	abgeschlossene Messprogramme								aktuelles Messprogramm				
	NABEL	NABEL	NABEL	HALCLIM-Projekt	HALCLIM-Projekt	HALCLIM-Projekt	NABEL	NABEL	NABEL	NABEL	HALCLIM-Projekt	NABEL	NABEL
Standort	DUE	DUE	DUE	JUN	JUN	JUN	TAE	ZUE	BER	DUE	JUN	RIG	ZUE
Zeitraum	1992 -1999	2000	2001-2010	2000 - 2004	2005-2008	2009-2010	1994 - 2001	2001 - 2004	ab 2011	ab 2011	ab 2011	ab Juli 2001	ab 2005
Zeitliche Erfassung	1 h - MW	1 h - MW	1 h - MW	4 h - MW	4 h - MW	2 h - MW	2 h - MW	1 h - MW	1 h - MW	1 h - MW	2 h - MW	2 h - MW	1 h - MW
FCKW-11	■			■	■	■					■		
FCKW-12	■					■					■		
FCKW-13											■		
FCKW-113	■			■		■					■		
FCKW-114						■					■		
FCKW-115				■	■	■					■		
HFCKW-124				■	■	■					■		
HFCKW-141b				■	■	■					■		
HFKW-23											■		
HFKW-32											■		
HFKW-125				■	■	■					■		
HFKW-134a											■		
HFKW-143a											■		
HFKW-152a				■	■	■					■		
HFKW-227ea				■	■	■					■		
HFKW-236fa				■	■	■					■		
HFKW-245fa					■	■					■		
HFKW-365mfc					■	■					■		
H-1211				■	■	■					■		
H-1301				■	■	■					■		
H-2402											■		
Methylbromid				■	■	■					■		
Methylchlorid						■					■		
Methyliodid						■					■		
Methylenchlorid				■	■	■					■		
Chloroform	■					■					■		
Bromoform						■					■		
Tetrachlorkohlenstoff	■												
Carbonylsulfid					■	■					■		
1,1,1 - Trichlorethan	■			■	■	■					■		
Trichlorethen	■			■	■	■					■		
Tetrachlorethen	■			■	■	■					■		
Tetrafluormethan						■					■		
Perfluorethan					■	■					■		
Octafluorpropan						■					■		
Octafluorcyclobutan						■					■		
Schwefelhexafluorid						■					■		
Sulfurylfluorid						■					■		
Perfluorbutan						■					■		
Benzol	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Toluol	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Ethylbenzol	■	■	■				■	■	■			■	■
m/p-Xylol	■	■	■				■	■	■			■	■
o-Xylol	■	■	■				■	■	■			■	■
Ethan						■	■				■	■	■
Ethen							■					■	■
Ethin							■					■	■
Propan						■	■				■	■	■
Propen							■					■	■
n-Butan		■		■	■	■	■	■			■	■	■
Isobutan		■		■	■	■	■	■			■	■	■
n-Pentan		■		■	■	■	■	■			■	■	■
Isopentan		■		■	■	■	■	■			■	■	■
n-Hexan		■		■	■	■	■	■			■	■	■
Heptan		■		■	■	■	■	■			■	■	■
1,3-Butadien							■	■				■ *	■
Isopren		■					■	■				■	■
Σ aller Butene							■					■ *	
Σ aller Pentene							■					■ *	
Σ aller Isohexane							■					■	■
3-Methylpentan				■									
Σ aller Isoheptane							■					■	■

* ab 2006

Empa

CH-8600 Dübendorf
Überlandstrasse 129

Telefon +41 58 765 11 11
Telefax +41 58 765 11 22

CH-9014 St. Gallen
Lerchenfeldstrasse 5

Telefon +41 58 765 74 74
Telefax +41 58 765 74 99

CH-3602 Thun
Feuerwerkerstrasse 39

Telefon +41 58 765 11 33
Telefax +41 33 228 44 90

www.empa.ch

EMPA

Materials Science & Technology