Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Bundesamt für Umwelt BAFU

Empa
Materials Science and Technology

Technischer Bericht zum Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL) 2018



Impressum:

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

BAFU
Bundesamt für Umwelt
Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien
Sektion Luftqualität
CH–3003 Bern
Tel: +41 58 462 93 12
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.
Graf, Peter
Hill, Matthias
Hüglin, Christoph Dr.
Reimann, Stefan Dr.
Schwarzenbach, Beat
Seitz, Thomas Dr.
Steinbacher, Martin Dr.
Vollmer, Martin Dr.
Weber, Rudolf Dr.
Wyss, Simon
Zellweger, Claudia

© Copyright Empa Dübendorf 2018

VORWORT

Das Nationale Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe NABEL ist ein zentrales Element der Umweltbeobachtung in der Schweiz. Das NABEL wird gemeinsam vom Bundesamt für Umwelt BAFU und der Empa betrieben. Für die Durchführung der Messungen sowie die messtechnische Entwicklung des NABEL, und damit auch für diesen technischen Bericht, ist die Abteilung Luftfremdstoffe/Umwelttechnik der Empa verantwortlich.
Die Messungen des NABEL umfassen die wichtigsten Luftschadstoffe, welche die menschliche Gesundheit oder die Umwelt schädigen können. Primär werden jene Luftschadstoffe gemessen, die in der schweizerischen Luftreinhalteverordnung geregelt sind, oder im Rahmen von internationalen Verpflichtungen erhoben werden müssen. Sie bilden daher das Grundmessprogramm des NABEL.
Durch Entwicklungen in Wissenschaft, Technik und Politik verändern sich laufend auch die Anforderungen an das NABEL, welches deshalb ständig weiterentwickelt und angepasst wird. Beispielsweise werden neue Messtechniken evaluiert oder entwickelt. Weiter wird das Messprogramm kontinuierlich evaluiert; es werden neue Messgrössen in das NABEL aufgenommen, oder bestimmte Messreihen werden nicht mehr weitergeführt. Der vorliegende technische Bericht zum NABEL enthält eine Dokumentation des Messnetzes und aller relevanten messtechnischen Informationen wie Messmethoden, Kalibrationen, Rückverfolgbarkeit und Datenkontrolle. Die Messwerte des NABEL werden in separaten jährlichen Berichten[1] durch das Bundesamt für Umwelt BAFU publiziert, diese können auf den Internetseiten des BAFU abgefragt oder durch eine Datenanfrage an das BAFU oder die Empa bezogen werden.

Dübendorf, Juni 2018

Christoph Hüglin
Projektleiter NABEL

Lukas Emmenegger
Abteilungsleiter Luftfremdstoffe/Umwelttechnik

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 4

2.1.4. Charakterisierung der Standorte 4

2.2. Messstationen 37

2.2.1. Anforderungen an eine Messstation 37

2.2.2. Aufbau der Messstation 37

2.3. Messprogramm 39

2.3.1. Luftfremdstoffe 39

2.3.2. Meteoparameter 40

2.3.3. Verkehrsdaten 40

2.3.4. Detailliertes NABEL-Messprogramm (Übersichtstabelle) 42

3. Messverfahren 43

3.1. Schwefeldioxid 43

3.2. Stickoxide 45

3.2.1. Geräte mit Molybdänkonverter 46

3.2.2. Gerät mit Photolysekonverter (CRANOX) 48

3.2.3. Gesamtsumme der reaktiven Stickstoffverbindungen (NO_y) 50

3.2.4. Direkte NO_2-Messung 50

3.3. Ozon 52

3.4. Kohlenmonoxid 54

3.4.1. CO-Messung mit „Infrarot-Absorption“ (NDIR) 54

3.4.2. CO-Messung mit „Cavity Ring Down Spectroscopy“ (CRDS) 55

3.5. Kohlendioxid 56

3.5.1. CO_2-Messung mit „Infrarot-Absorption“ (NDIR) 56

3.5.2. CO_2-Messung mit „Cavity Ring Down Spectroscopy“ (CRDS) 56

3.6. Kohlenwasserstoffe 59

3.6.1. Summenmessung der Nichtmethankohlenwasserstoffe 59

3.6.2. Flüchtige Kohlenwasserstoffe (VOC und OVOC) 60

3.6.3. Methan 62

3.7. Ammoniak 63

3.7.1. NH_3-Messung mit Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) 63

3.8. Lachgas 65
3.9. Feinstaub 67
3.9.1. Gravimetrische Feinstaubmessung 67
3.9.2. Kontinuierliche Feinstaubmessung 69
3.9.2.1. Radiometrische Feinstaubmessung 69
3.9.2.2. Optische Feinstaubmessung 71
3.9.3. Metalle im Feinstaub 72
3.9.4. Anionen (Chlorid, Nitrat, Sulfat) im Feinstaub 75
3.9.5. Mineralische Kationen im Schwebstaub 77
3.9.6. OC/EC 78
3.9.7. BC (Black Carbon) 79
3.9.8. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe im Feinstaub 83
3.9.9. Partikelanzahl 84
3.9.10. Partikelgrössenverteilung 85
3.10. Staubniederschlag 86
3.10.1. Metalle im Staubniederschlag 87
3.11. Regeninhaltsstoffe 90
3.11.1. Bestimmung des pH-Wertes 91
3.11.2. Bestimmung der Leitfähigkeit 91
3.11.3. Bestimmung der Anionen und Kationen 92
3.11.4. Ionenbilanz 95
3.12. Stickstoffhaltige Gas- und Aerosolkomponenten 96
3.12.1. Bestimmung von (HNO_3 + NO_3^-) 96
3.12.2. Bestimmung von (NH_3 + NH_4^+) 98
3.12.3. Bestimmung von HNO_3, NH_3, NO_3^-, NH_4^+ (MD - System) 99
3.13. Meteomessverfahren 104
3.14. Übersicht der Messverfahren 108
3.15. Übersicht der Messgeräte 109

4. Qualitätssicherung 110
4.1. Grundlagen 110
4.2. Primärnormale 110
4.2.1. Primärnormal für Ozon 111
4.2.2. Primärnormal für den Volumenstrom 113
4.3. Transfernormale 114
4.3.1. Transfernormal für Ozon (THERMO 49C-PS/49i-PS) 114
4.3.2. Transfernormal für den Volumenstrom 115
4.4. Rückverfolgbarkeit (Traceability) 117
4.4.1. Ozon 117
4.4.2. Schwefeldioxid, Stickstoffmonoxid, Kohlenmonoxid und Methan 117

4.4.3. Volumenstrom 118
4.5. Kalibrationen 119
4.6. Gerätetests 122
4.6.1. Übersicht über die Gerätetestprozeduren 122
4.7. Bestimmung der Verfahrenskenngrössen 123
4.7.1. Kalibrierfunktion 124
4.7.2. Drift (Stabilität) 126
4.7.3. Signalrauschen 127
4.7.4. Zeitabhängiges Verhalten 128
4.7.5. Nachweisgrenze/Bestimmungsgrenze 129
4.7.6. Wiederholbarkeit oder Wiederholgrenze r 130
4.7.7. Querempfindlichkeit/Selektivität 131
4.8. Wartung 133
4.9. Ringversuche 136
4.10. Stationsaudits im Rahmen des GAW Programms 139

5. Messunsicherheiten 140
5.1. Allgemeines 140
5.2. Berechnung der Messunsicherheiten am Beispiel O_3 142
5.2.1. Unsicherheit des Primärnormals für Ozon 142
5.2.2. Unsicherheit des Empa-Transfernormals (TN) 142
5.2.3. Messunsicherheit des Ozonmessgerätes 143
5.2.4 Kombinierte Messunsicherheit der Ozonmessungen 143
5.3. Bestimmung der Messunsicherheiten von CO, SO_2, NO und NO_2 für Tagesmittelwerte 146
5.4. Zusammenfassung der Messunsicherheiten der automatischen Messverfahren 150

6. Daten 151
6.1. Datenfluss 151
6.2. Datenverwaltung 152
6.3. Datenkontrolle 152
6.4. Datenpublikation 153

7. Literaturverzeichnis 154

8. Verzeichnis der Abkürzungen 156

Anhang A: Spezielle Untersuchungen 157

A1 Parallelvergleich BC-(optische Messverfahren) mit EC-Messungen (thermisch-opt. Messverfahren) 157

A2 Aerosol- und gasförmige Stickstoffverbindungen an den NABEL-Stationen Rigi, Payerne und Magadino
Weiterentwicklung und Validierung der Minidenudermethode 163

A3 Homogenisierung von Messreihen der Station Bern 173

Anhang B: Wartungstool und Arbeitsanweisungen 174

B1 Anleitung für HIVOL-Kalibrationen mit einem zweiten Rotameter im NABEL-Messnetz 174

Anhang C: Diverse Tabellen 184

C1 Umrechnungsfaktoren von ppb in µg/m^3 184

C2 Zusammenfassung der geographischen Daten der Station 185

C3 Standortwechsel im NABEL 186

C4 Bergerhoff Staubniederschlag (Standortwechsel) 187

C5 Stationshöhen, Höhen Messgeräte und Anlagen 188

C6 Geräteübersicht SO_2-Monitore 189

Geräteübersicht NO/NO_x- Monitore 190

Geräteübersicht O_3-Monitore 191

Geräteübersicht CO-Monitore 192

Geräteübersicht CO_2-Monitore 193

VOC Messprogramm 194

Geräteübersicht CH_4/THC-Monitore 196

Geräteübersicht NH_3-Monitore 197

Geräteübersicht N_2O-Monitore 198

Geräteübersicht Feinstaub PM1 und PM2.5 199

Geräteübersicht Feinstaub PM10 und TSP 200

Geräteübersicht BC-Monitore 201

PAK 202

Geräteübersicht Partikelanzahl/Partikelgrössenverteilung 203

Stickstoffhaltige Gas- und Aerosol-Komponenten 204

1. EINLEITUNG

Das Nationale Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe NABEL wurde 1978 gegründet und während den ersten Jahren mit acht Messstationen betrieben. Gemäss dem Bundesratsbeschluss vom 17. August 1988 wurde das Messnetz auf 16 Stationen ausgebaut. Das Basis-Messprogramm des NABEL umfasst die Luftschadstoffe, für welche in der Luftreinhalte-Verordnung (LRV) Immissionsgrenzwerte festgelegt sind, oder die als krebserregend eingestuft werden. Das NABEL-Messprogramm umfasst zudem weitere Messgrössen, zu deren Erhebung die Schweiz im Rahmen der Konvention über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung (CLRTAP) verpflichtet ist. Darüber hinaus werden ergänzende Messungen weiterer Schadstoffe, wie Treibhausgase oder Stickstoffkomponenten, durchgeführt. In diesem Bericht finden sich alle wichtigen Informationen zum Messnetz, sowie eine ausführliche Beschreibung der im NABEL eingesetzten Messtechnik.

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.
2016	Es wird die Station Beromünster in das Messnetz aufgenommen. Die Station Beromünster ersetzt die Station Lägeren, dort wurden die Messungen Ende 2017 eingestellt.

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 auch 2.1.3.).

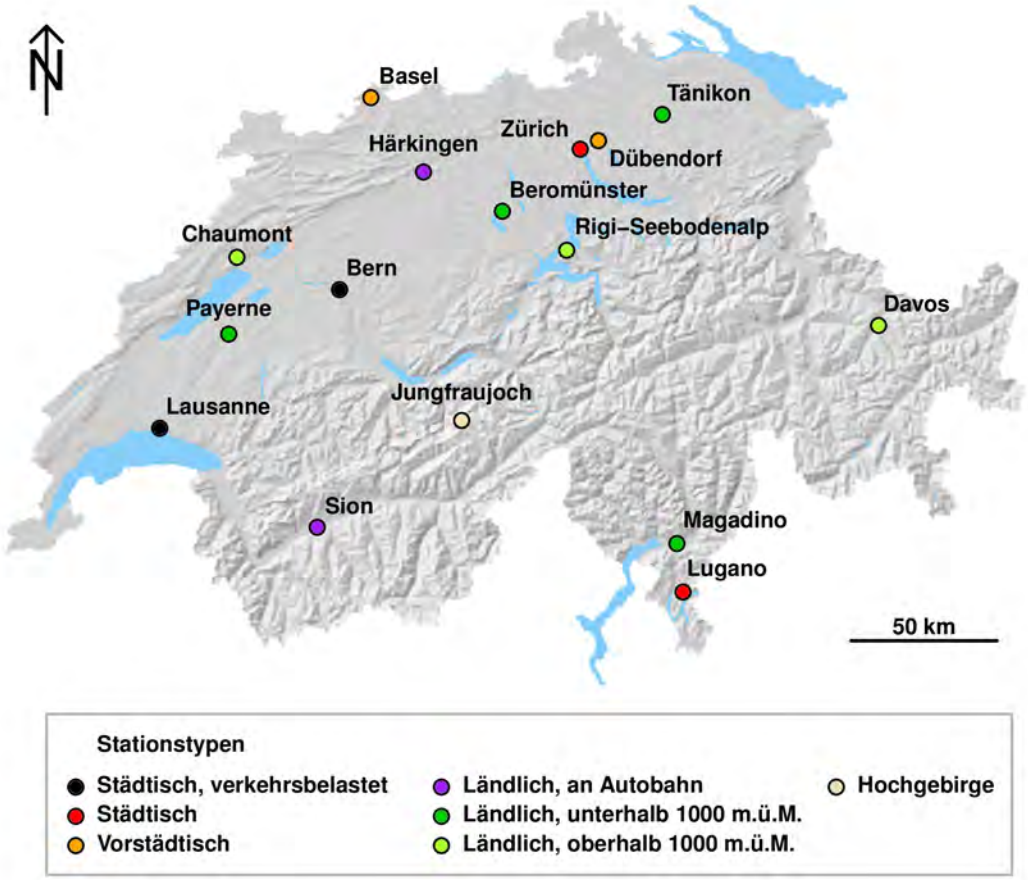
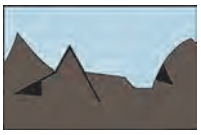


Abb. 2-1: Übersichtskarte der Standorte

2.1.3. Belastungstypen

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

	Belastungstyp	**Station**	**Abk.**	
	**Städtisch, verkehrsbelastet**	Bern-Bollwerk Lausanne-César-Roux	BER LAU	●
	**Städtisch**	Lugano-Universita Zürich-Kaserne	LUG ZUE	●
	**Vorstädtisch**	Basel-Binningen Dübendorf-Empa	BAS DUE	●
	**Ländlich,** Autobahn	Härkingen-A1 Sion-Aéroport-A9	HAE SIO	●
	**Ländlich,** unterhalb 1000 m ü.M.	Magadino-Cadenazzo Payerne Tänikon Beromünster	MAG PAY TAE BRM	●
	**Ländlich,** oberhalb 1000 m ü.M.	Chaumont Davos-Seehornwald Rigi-Seebodenalp	CHA DAV RIG	●
	**Hochgebirge**	Jungfraujoch	JUN	●

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 (Swisstopo).

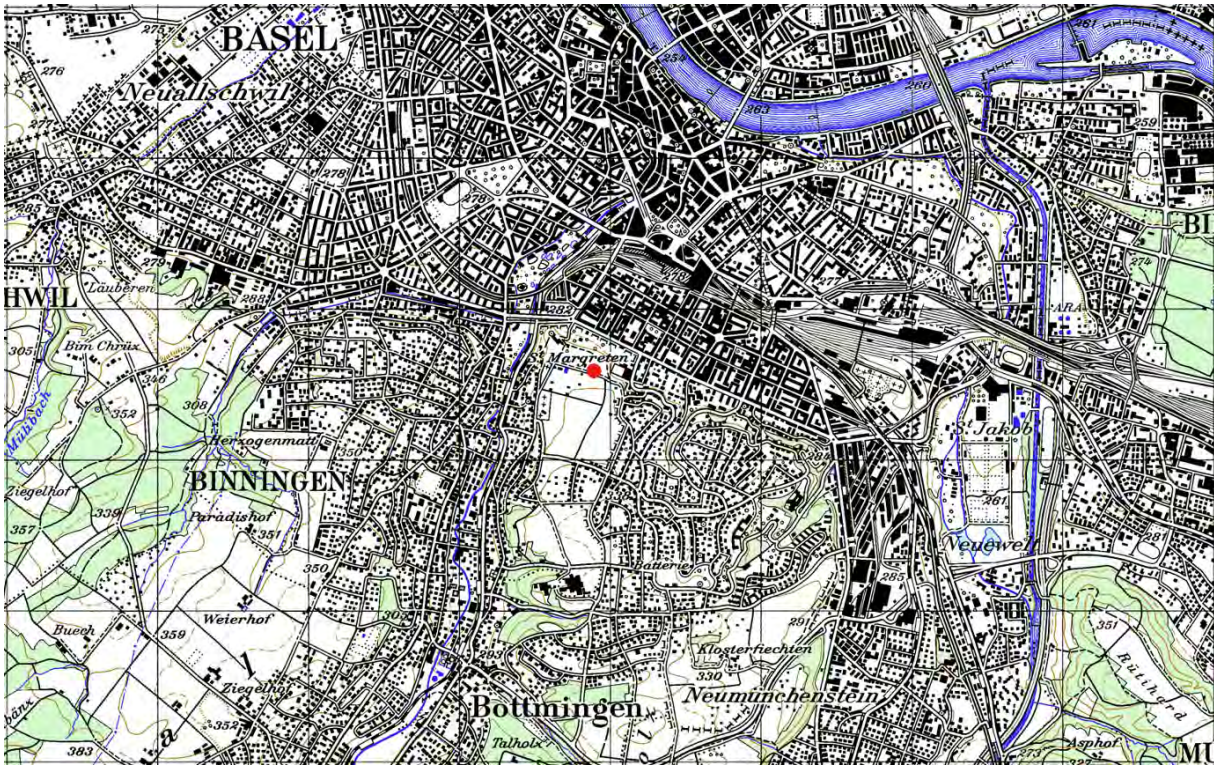
BASEL-BINNINGEN (2610890 / 1265605) 316 m

Die Station liegt etwa 1.2 km südlich des Hauptbahnhofs auf dem Gelände der Sternwarte (Gemeinde Binningen). Die unmittelbare Umgebung 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 befindet 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.

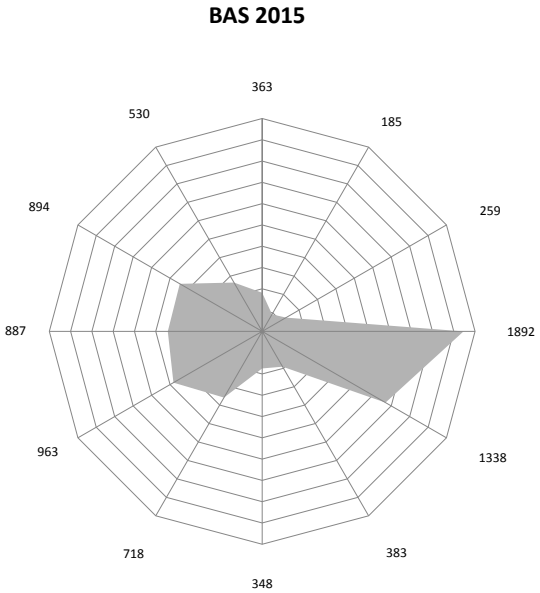


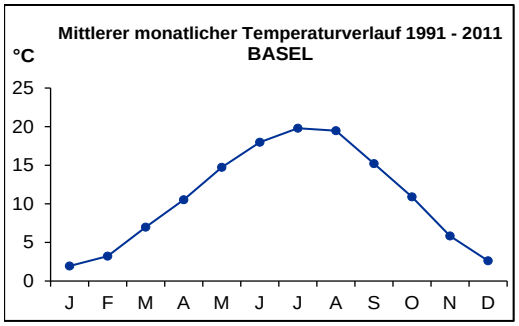
Abb. 2-2: Messstation Basel-Binningen

BASEL-BINNINGEN



Quelle: Bundesamt für Landestopografie swisstopo





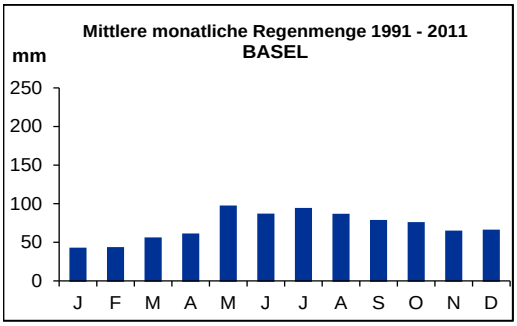


Abb. 2-3: Windrichtungsverteilung 2015, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

BERN-BOLLWERK (2600170 / 1199990) 536 m

In Bern liegt die Station (siehe 3 in Abb. 2-4), 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 - 25‘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 Staubniederschlagsmessung 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 und Russ (BC) werden seit Beginn der Messungen in der Strassenschlucht (x, siehe Plan) gemessen.

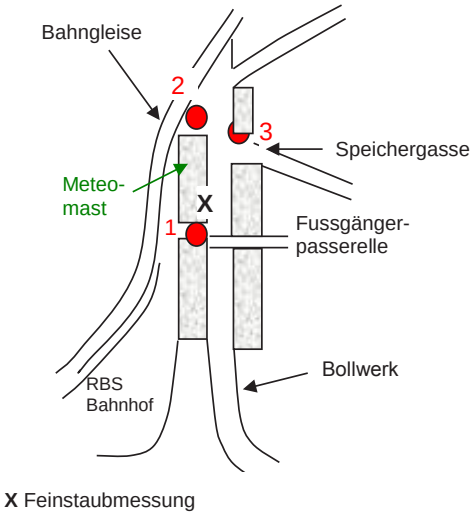
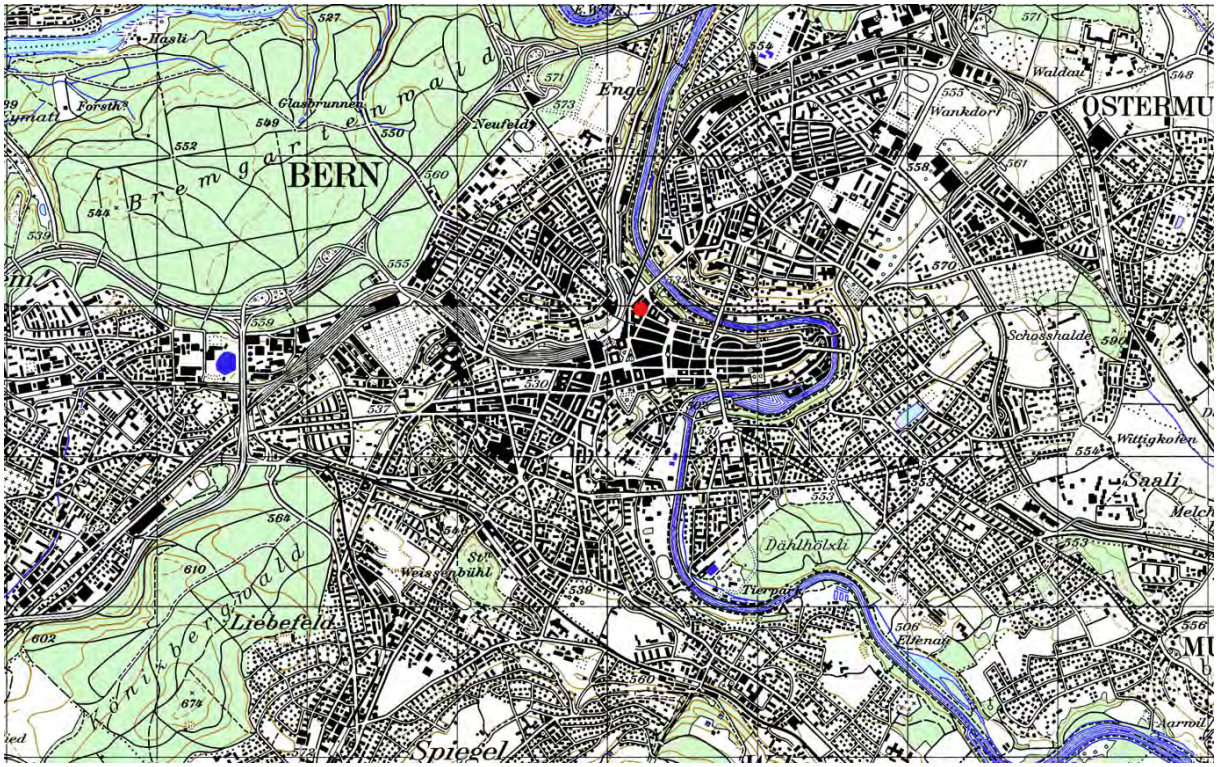


Abb. 2-4: 3 Standorte der Messstation Bern

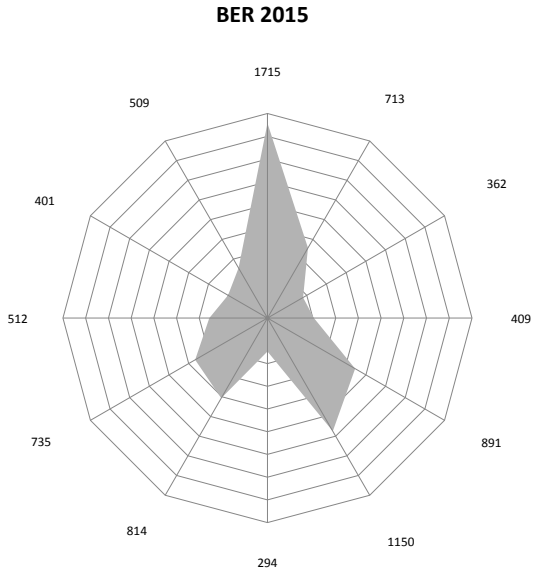


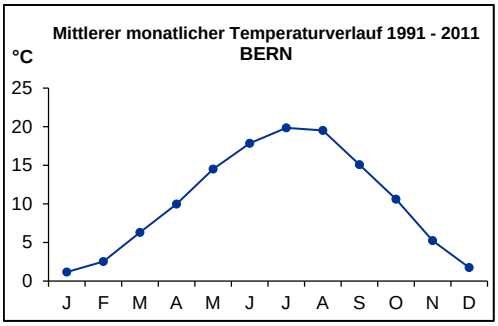
Abb. 2-5: Messstation Bern

BERN-BOLLWERK



Quelle: Bundesamt für Landestopografie swisstopo





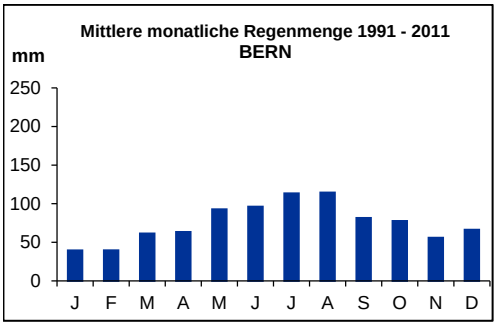


Abb. 2-6: Windrichtungsverteilung 2015, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

BEROMÜNSTER (2655840/1226780) 797m

Die Station befindet sich an der Basis eines 217 m hohen, stillgelegten Sendemastes des ehemaligen Landessenders, zuoberst auf dem Blosenberg in landwirtschaftlicher Umgebung im Kanton Luzern. Die Höhe der Turmbasis beträgt 797 m ü.M. Einige kleinere landwirtschaftliche Betriebe befinden sich in der Nähe des Turms, während sich die nächste Ortschaft (Beromünster; < 7000 Einwohner) rund 2 km Richtung Norden befindet. Die umliegenden Talböden befinden sich auf ca. 500 und 650 m ü.M. Die Umgebung der Station ist geprägt von einem Mosaik verschiedener landwirtschaftlicher Nutzungstypen: Weide- und Grassland, Ackerflächen und kleiner Waldflächen im Süden der Station.

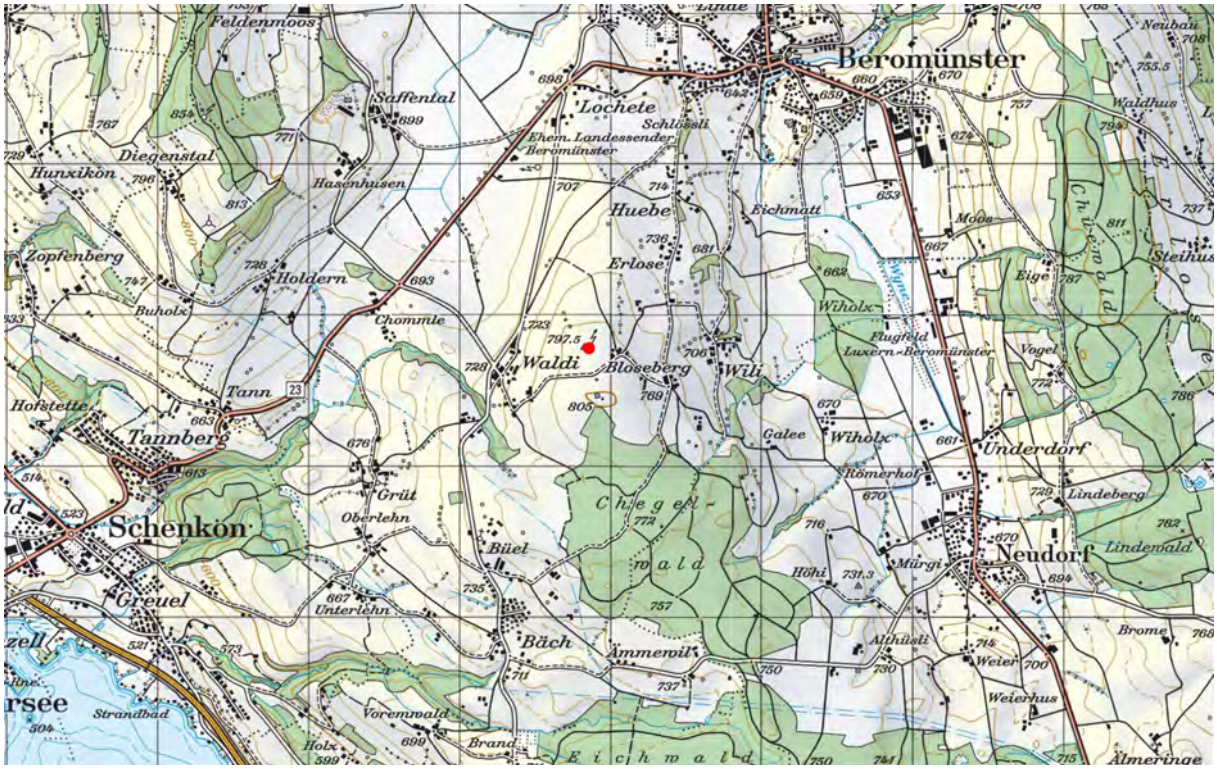


Abb. 2-7: Messstation Beromünster, stillgelegter Sendemast des ehemaligen Landessenders

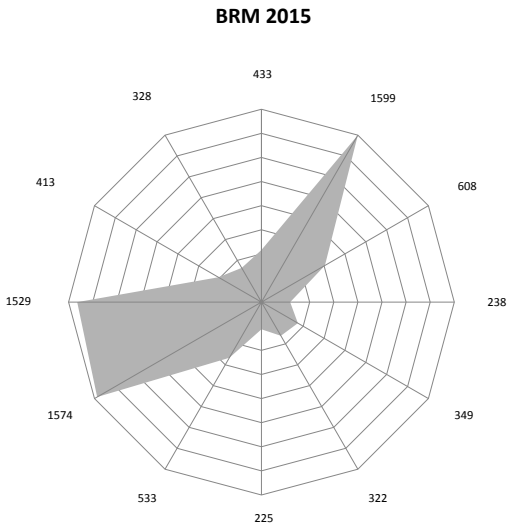


Abb. 2-8: Messstation Beromünster

BEROMÜNSTER



Quelle: Bundesamt für Landestopografie swisstopo



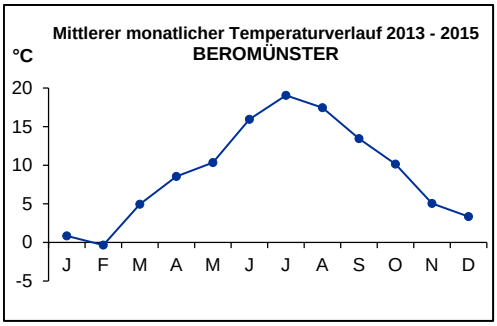


Abb. 2-9: Windrichtungsverteilung 2015, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 2013 - 2015

CHAUMONT (2565085 / 1211040) 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 dominiert. Bei klarer Sicht überblickt man das ganze Berner Mittelland. Die nächsten Industriebetriebe liegen 5 - 10 km entfernt am Fusse des Chaumont in der Agglomeration von Neuenburg (7 km, Cressier 4.5 km).

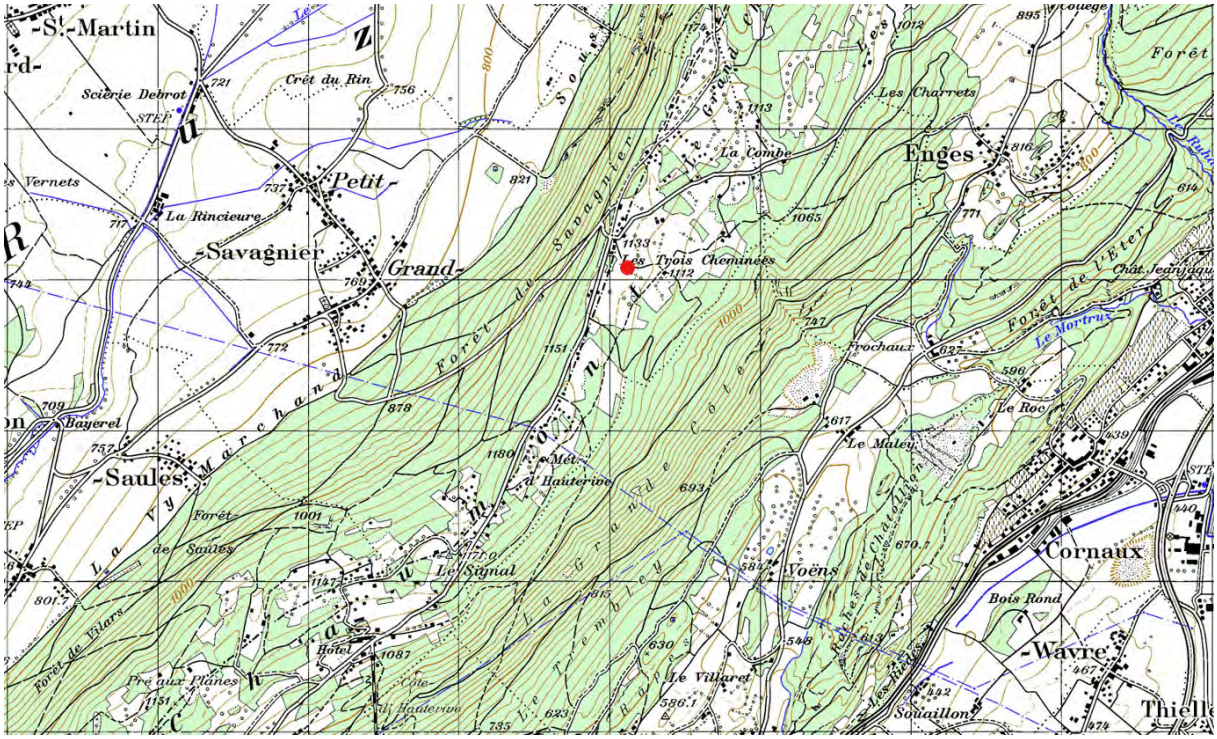


Abb. 2-10: Messstation Chaumont

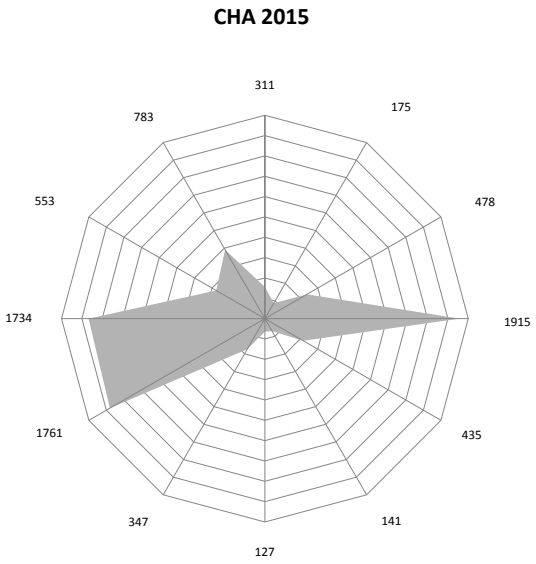


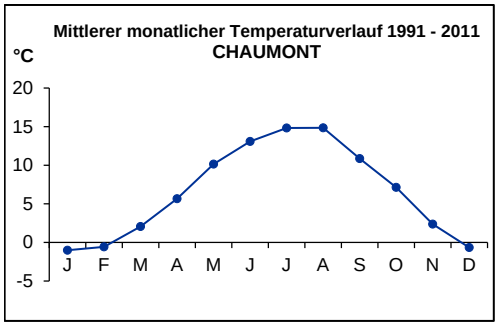
Abb. 2-11: Messstation Chaumont (mit Sicht Richtung SE in die Berner Alpen)

CHAUMONT



Quelle: Bundesamt für Landestopografie swisstopo





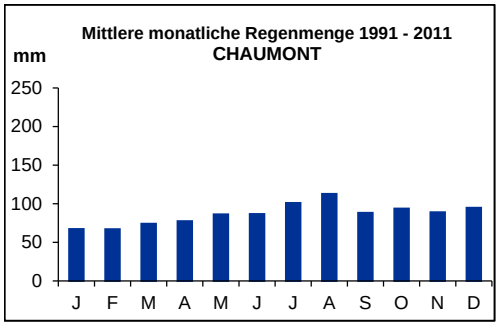


Abb. 2-12: Windrichtungsverteilung 2015, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

DAVOS-SEEHORNWALD (2784455 / 1187735) 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.

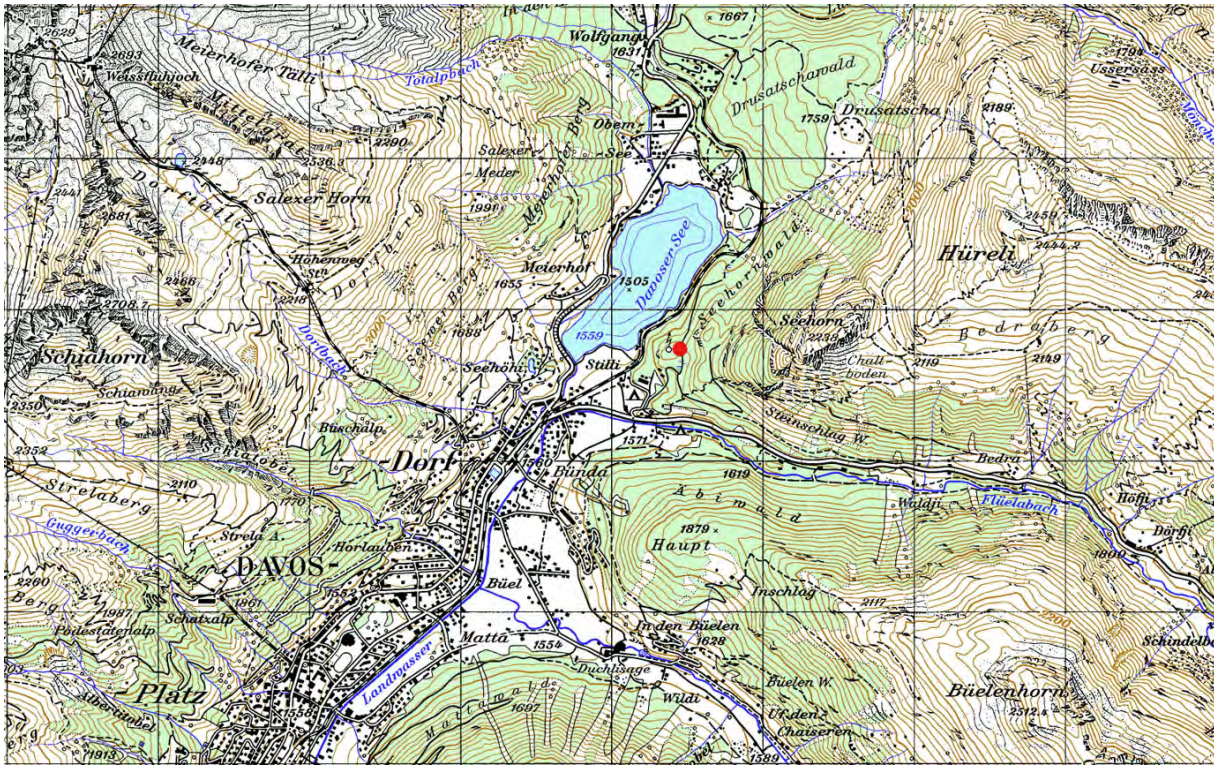


Abb. 2-13: Messstation Davos



Abb. 2-14: 35 m hoher Turm neben der Messstation

DAVOS-SEEHORNWALD



Quelle: Bundesamt für Landestopografie swisstopo

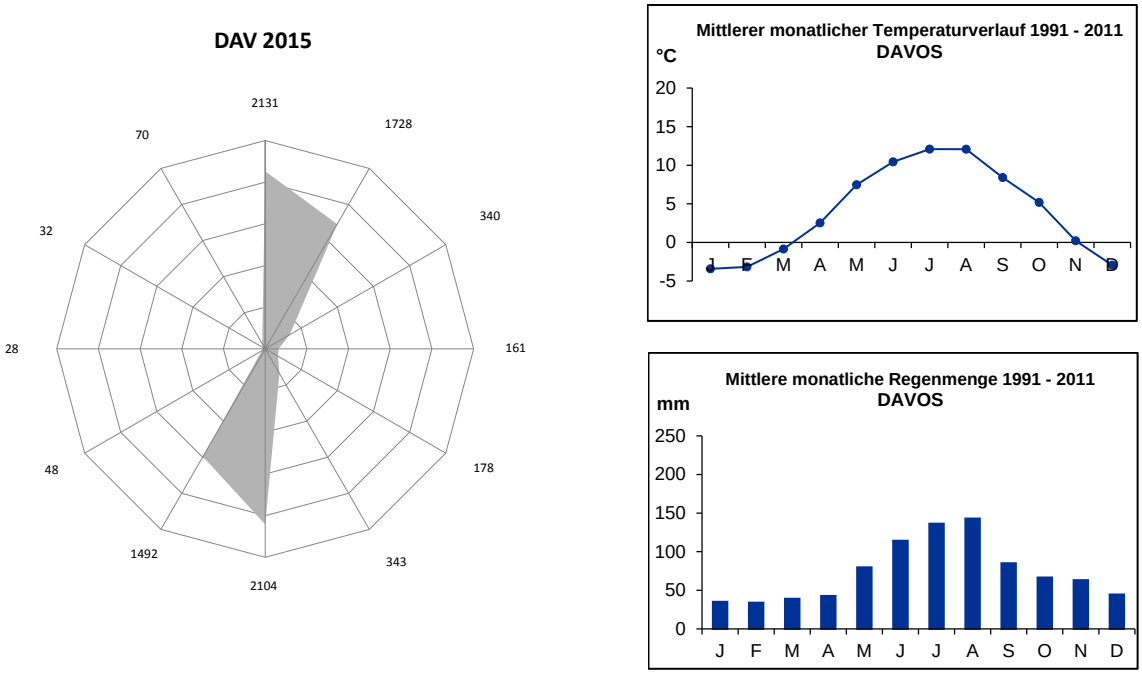


Abb. 2-15: Windrichtungsverteilung 2015, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

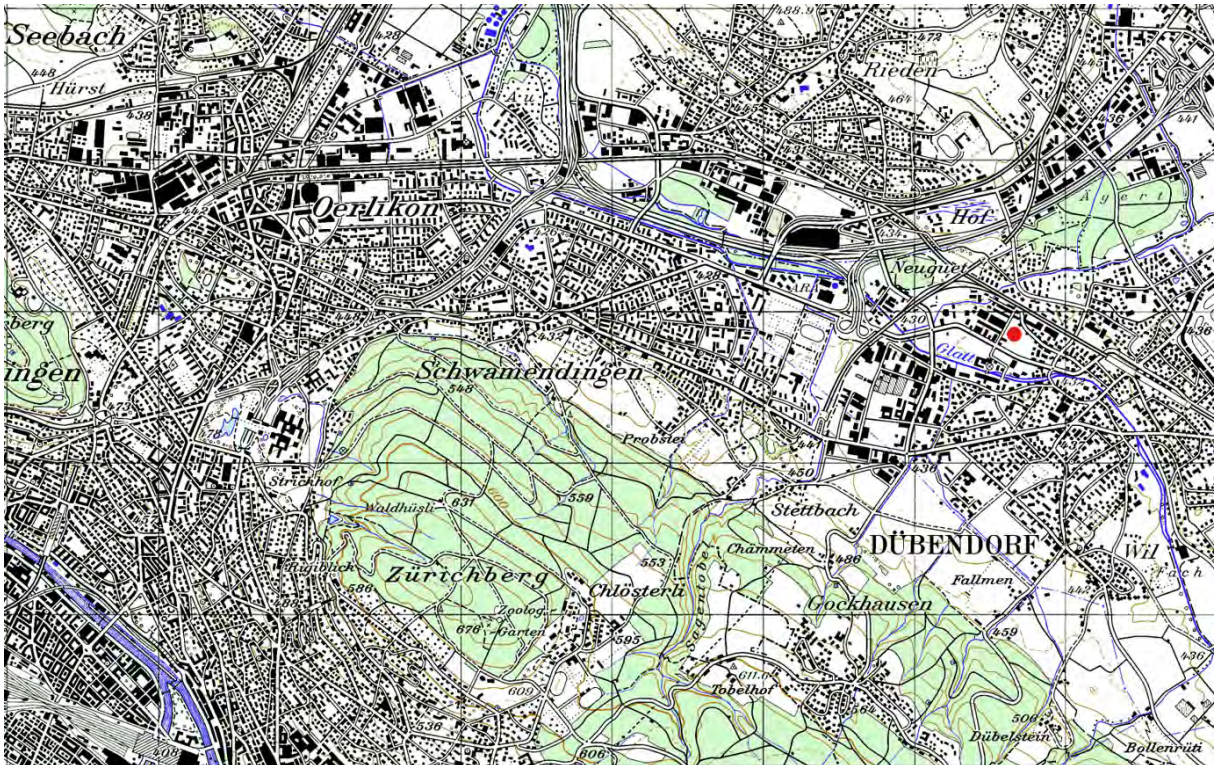
DÜBENDORF-EMPA (26288675 / 1250900) 432 m

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).

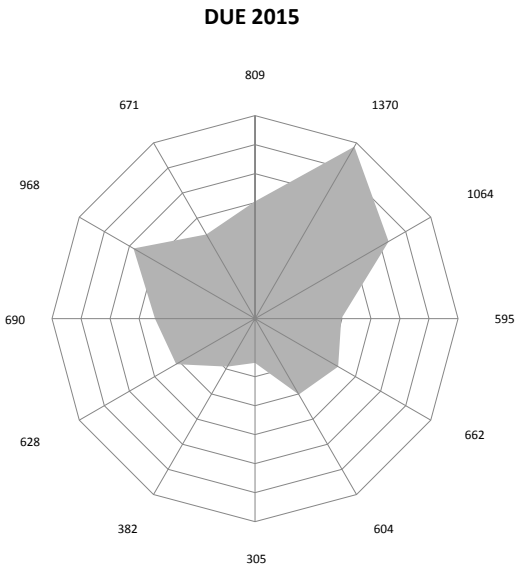


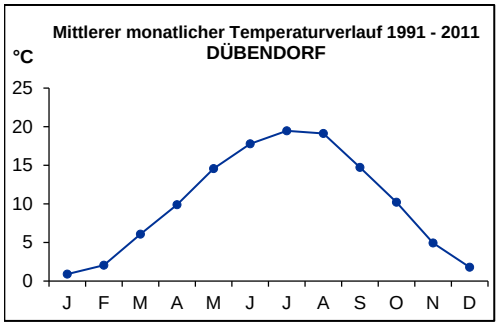
Abb. 2-16: Messstation Dübendorf

DÜBENDORF-EMPA



Quelle: Bundesamt für Landestopografie swisstopo





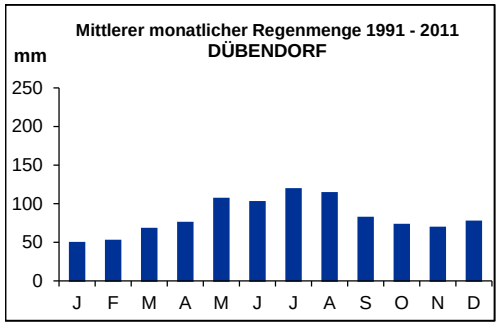


Abb. 2-17: Windrichtungsverteilung 2015, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

HÄRKINGEN-A1 (2628875 / 1240180) 431 m

Die Station liegt unmittelbar nördlich der Autobahn Zürich - Bern (A1), ca. 1 km östlich des Härkingerkreuzes. Dieser Autobahnabschnitt ist sehr stark befahren (85'000 - 95000 Fahrzeuge 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 Station Getreidefelder und andere landwirtschaftliche Kulturen. In der Umgebung befinden sich mehrere Dörfer mit kleineren Industriebetrieben.

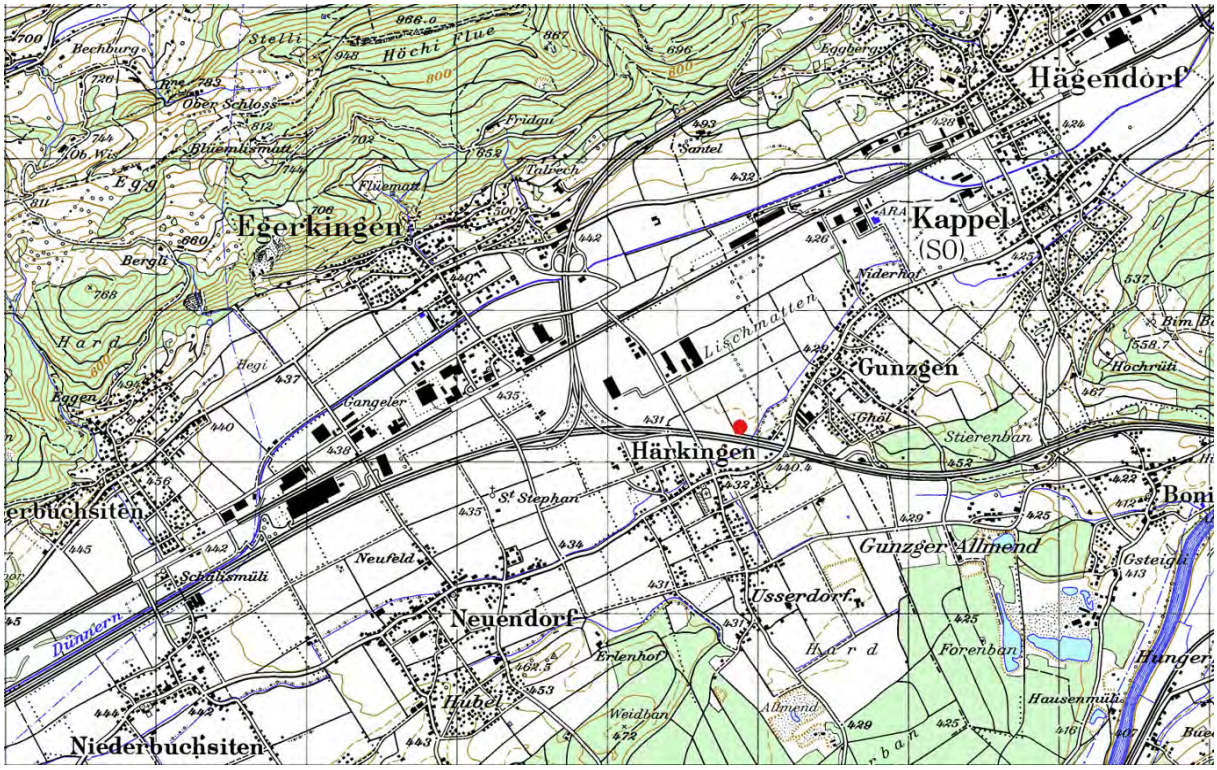


Abb. 2-18: Messstation Härkingen (mit Blick auf den Jura)

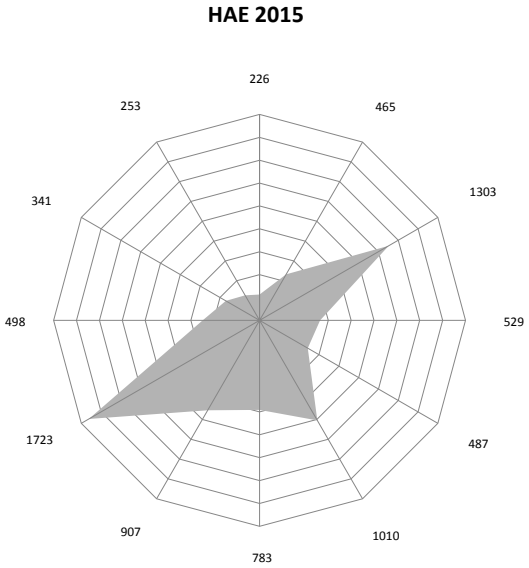


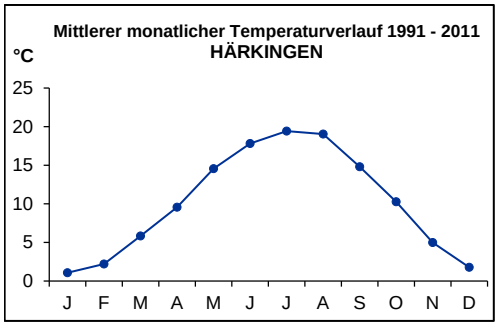
Abb. 2-19: Messstation Härkingen

HÄRKINGEN-A1



Quelle: Bundesamt für Landestopografie swisstopo





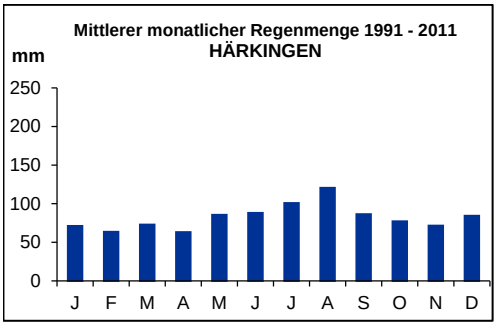


Abb. 2-20: Windrichtungsverteilung 2015, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

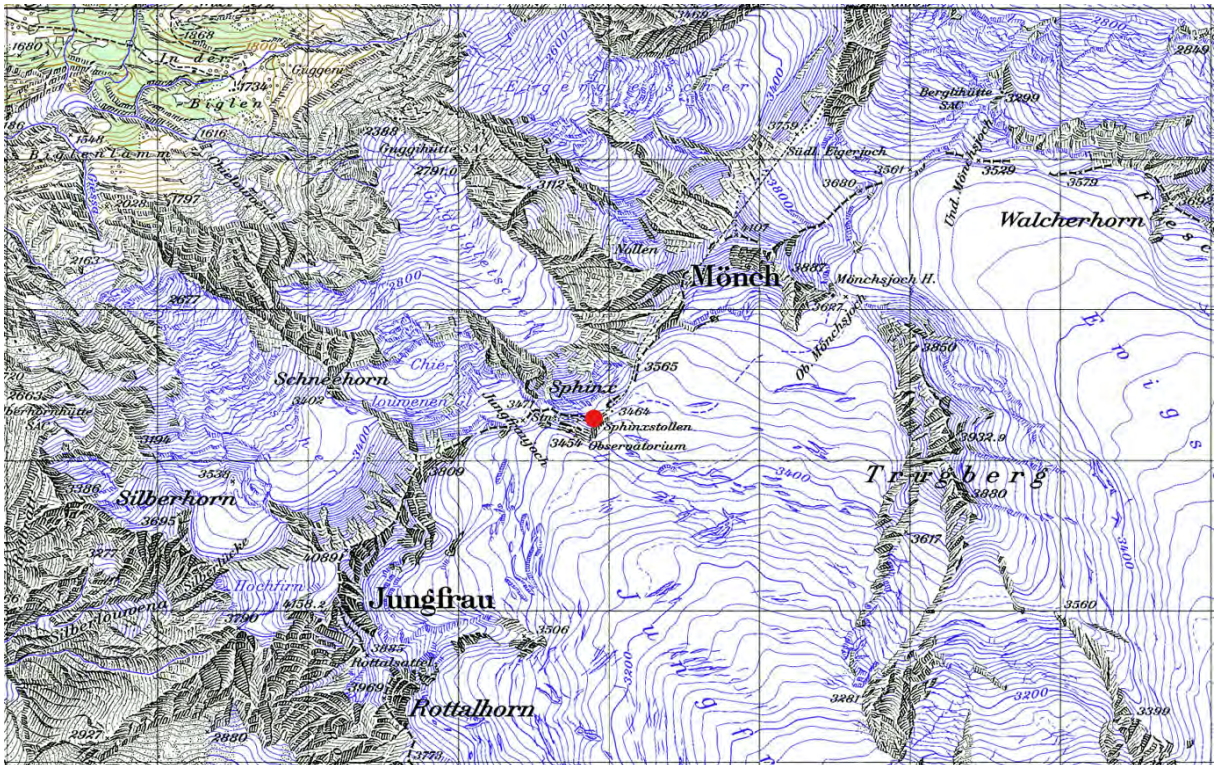
JUNGFRAUJOCH (2641910 / 1155280) 3578 m

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 atmosphärenchemischen 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.

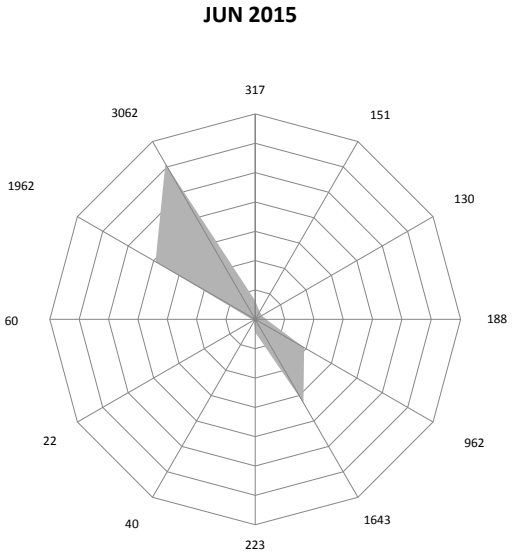


Abb. 2-21: Messstation Jungfraujoch

JUNGFRAUJOCH



Quelle: Bundesamt für Landestopografie swisstopo



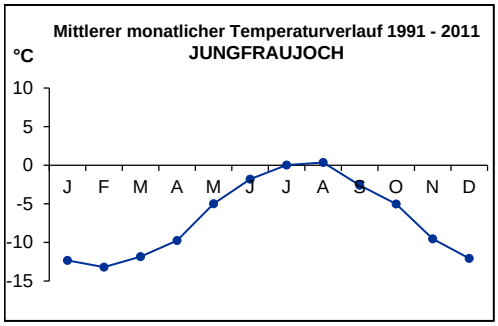


Abb. 2-22: Windrichtungsverteilung 2015 und Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011

LAUSANNE-CÉSAR-ROUX (2538690 / 1152615) 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.

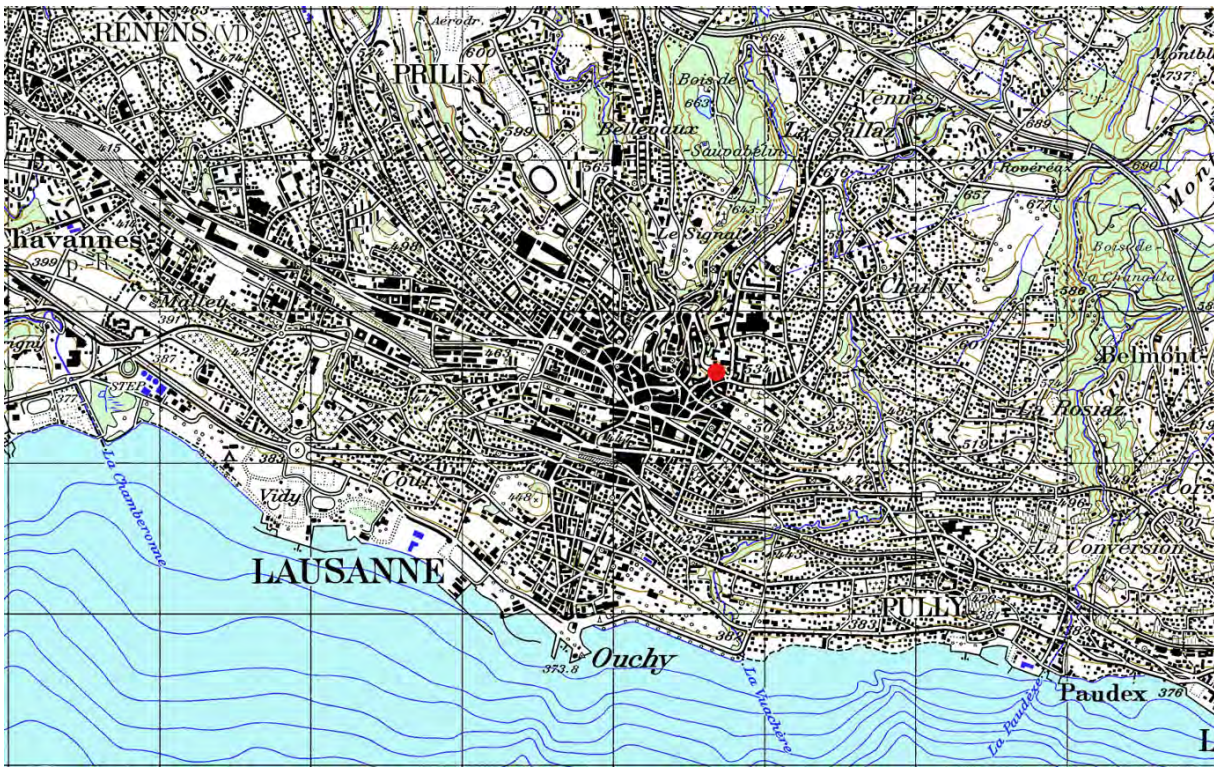


Abb. 2-23: Messstation Lausanne im Keller der Bibliothek „Pour tous“

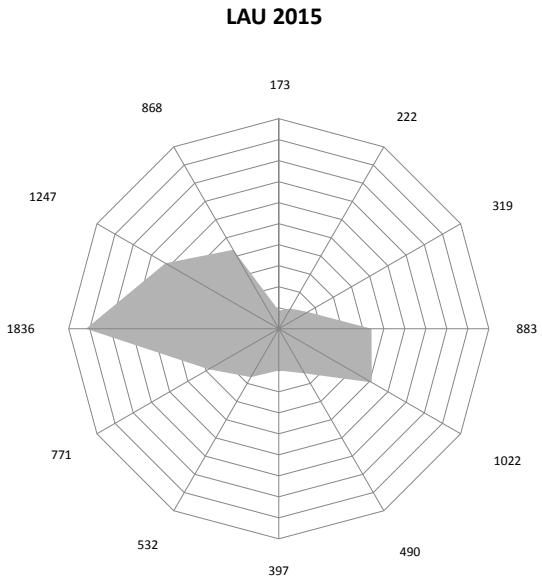


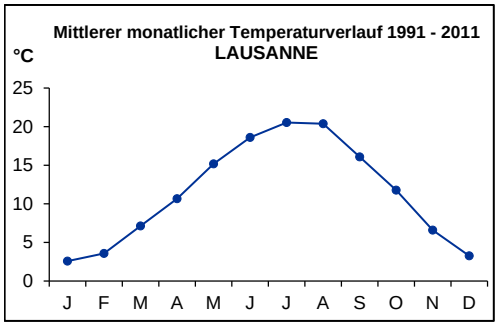
Abb. 2-24: Messstation Lausanne im Gebäude auf der linken Seite

LAUSANNE-CÉSAR-ROUX



Quelle: Bundesamt für Landestopografie swisstopo





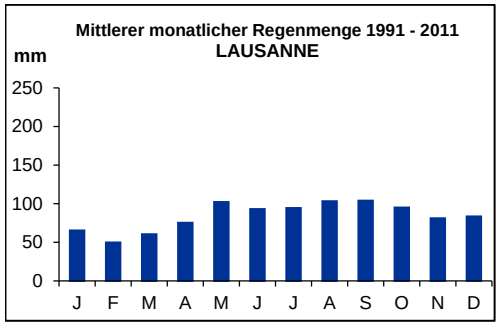


Abb. 2-25: Windrichtungsverteilung 2015, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

LUGANO-UNIVERSITA (2717610 / 196645) 280 m

Die Messstation (siehe 4 in Abb. 2-26) liegt, seit dem 12.9.2001, im Zentrum von Lugano auf dem Gelände der Universita della Svizzera italiana, ca. 50 m 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 2.5 m hohen Ansaugsonden sichtbar. Die SMN-Station von Lugano befindet sich rund 1.5 km 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 Umgebung abgesehen von der Ansaughöhe und den neuen Gebäuden nicht wesentlich verschieden 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.

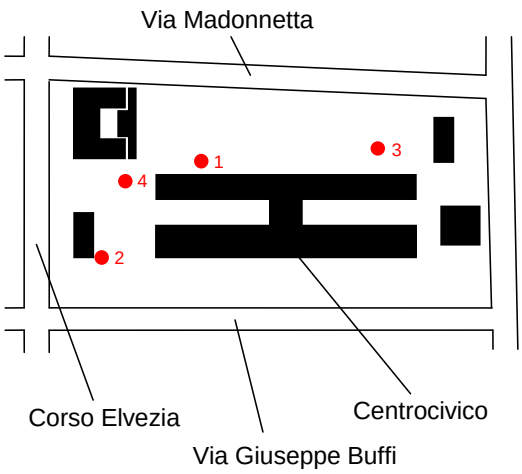
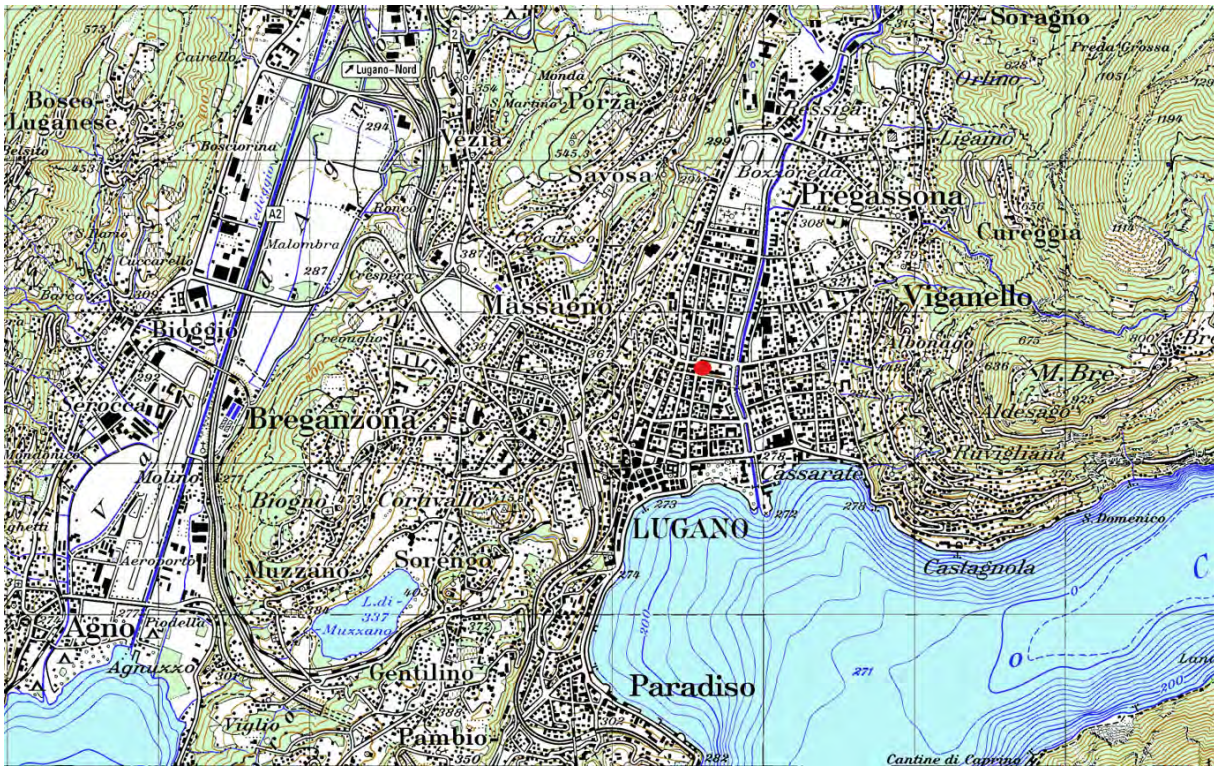


Abb. 2-26: 4 Standorte der Messstation Lugano



Abb. 2-27: Messstation Lugano

LUGANO-UNIVERSITA



Quelle: Bundesamt für Landestopografie swisstopo

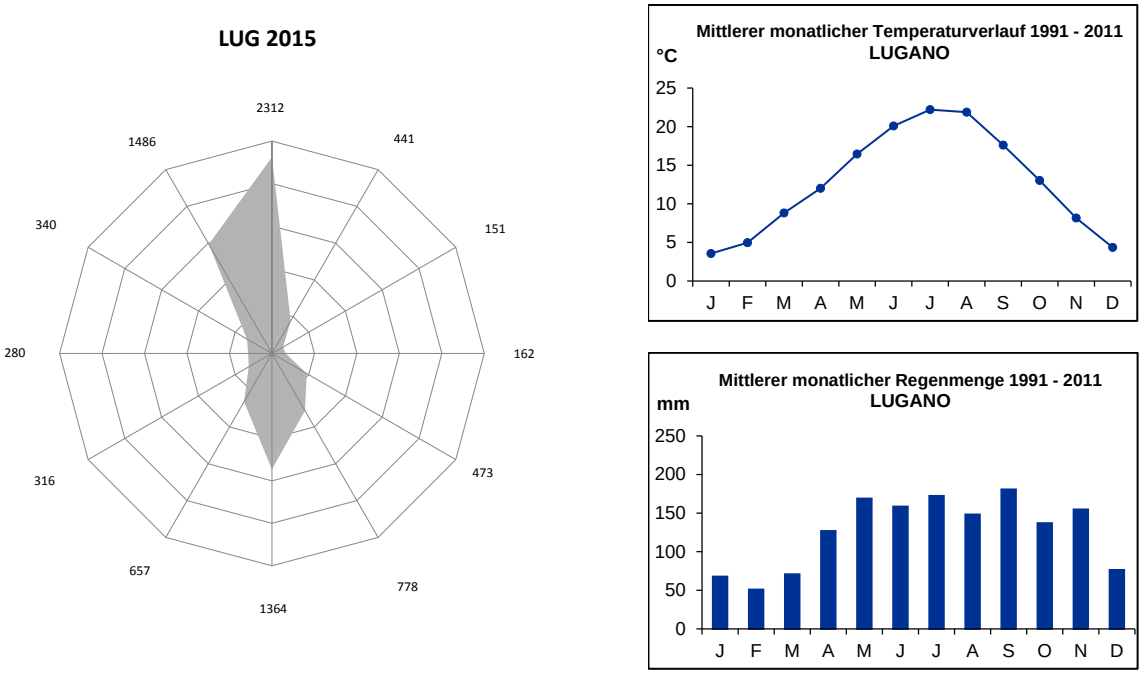


Abb. 2-28: Windrichtungsverteilung 2015, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

MAGADINO-CADENAZZO (27215500 / 1113195) 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.

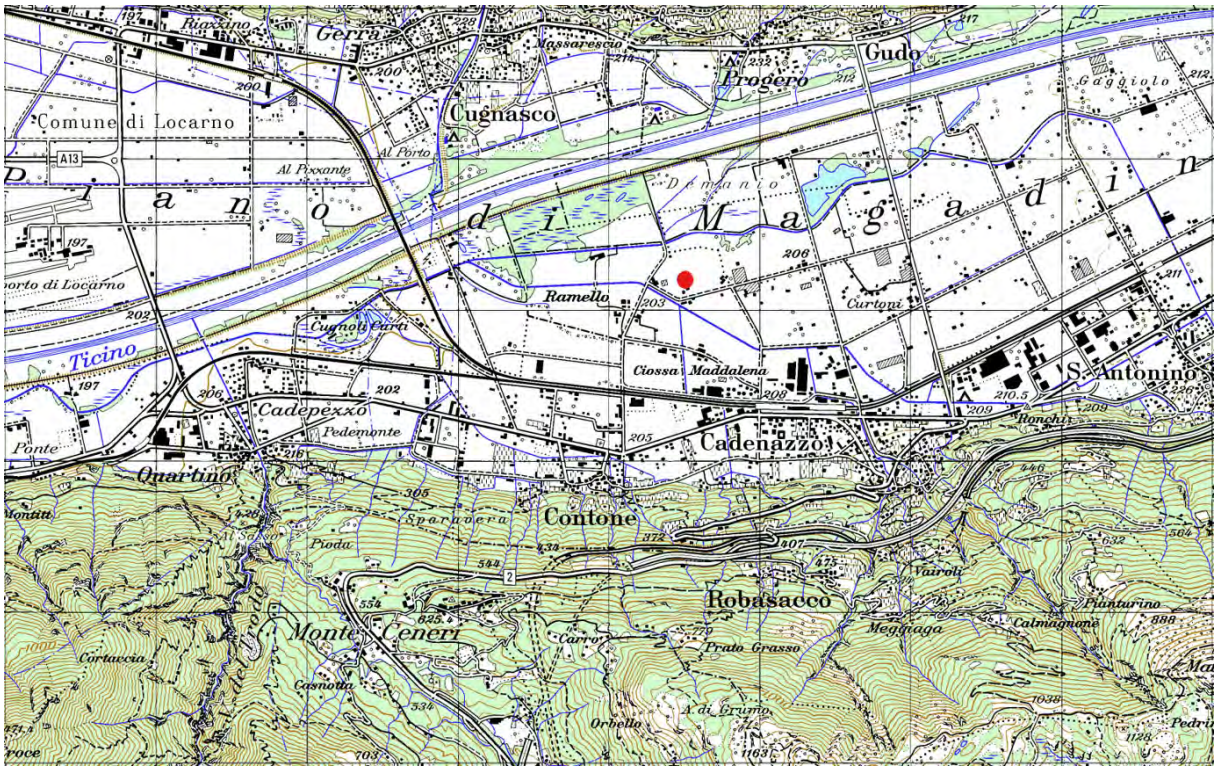


Abb. 2-29: Messstation Magadino



Abb. 2-30: Messstation Magadino (inmitten der Versuchsanstalt)

MAGADINO-CADENAZZO



Quelle: Bundesamt für Landestopografie swisstopo

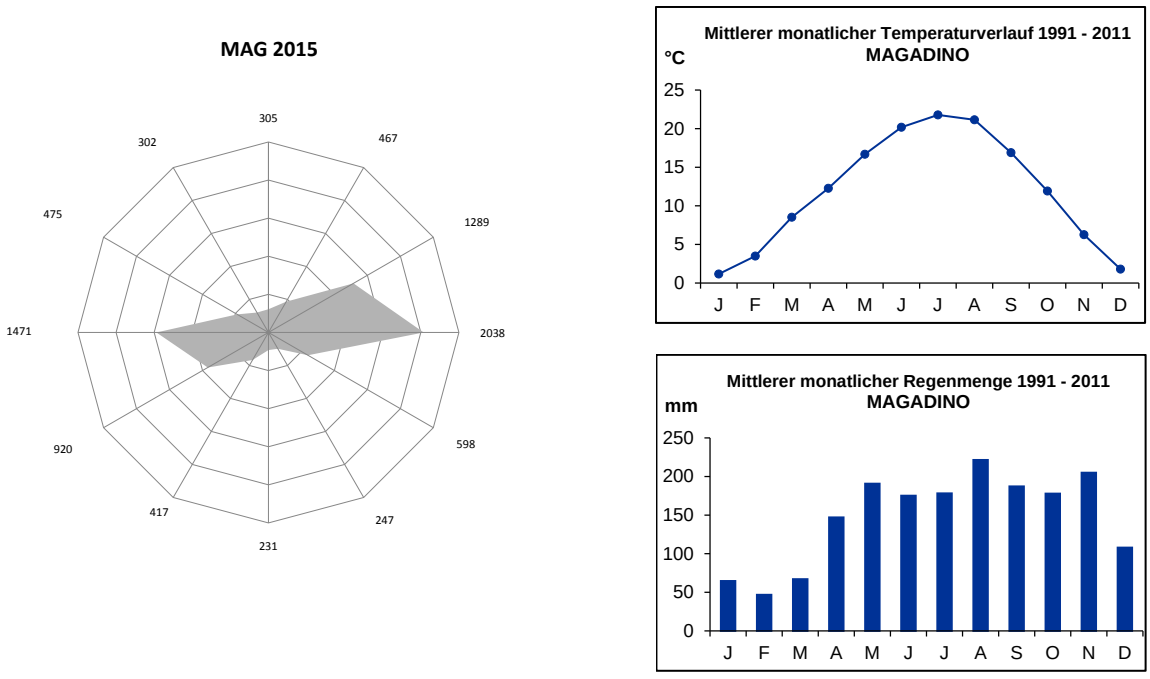


Abb. 2-31: Windrichtungsverteilung 2015, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

PAYERNE (2562285 / 1184775) 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 südöstlich an der Station vorbei. Eine SMN-Station wird auf dem gleichen Areal betrieben.

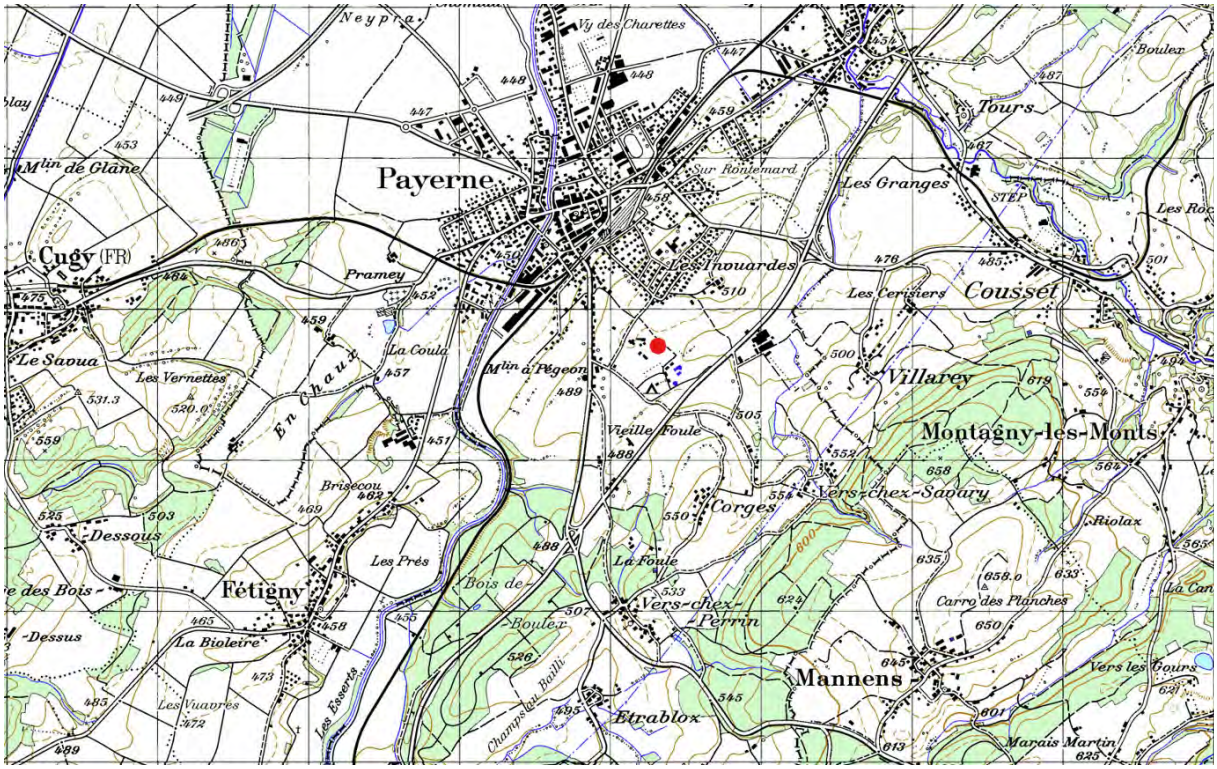


Abb. 2-32: Messstation Payerne

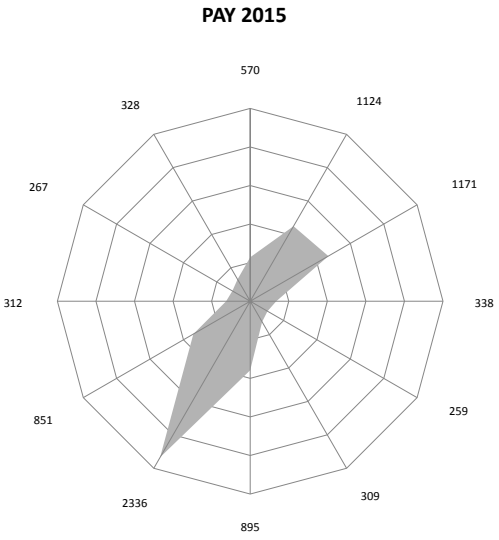


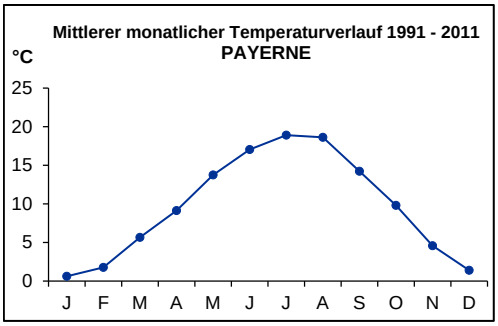
Abb. 2-33: Messstation Payerne, auf dem Gelände von MétéoSuisse Payerne

PAYERNE



Quelle: Bundesamt für Landestopografie swisstopo





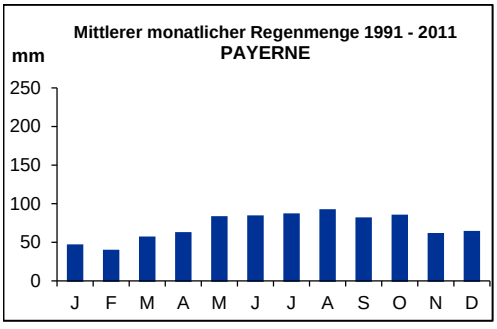


Abb. 2-34: Windrichtungsverteilung 2015, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

RIGI-SEEBODENALP (2677835 / 1213440) 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. 2-35).

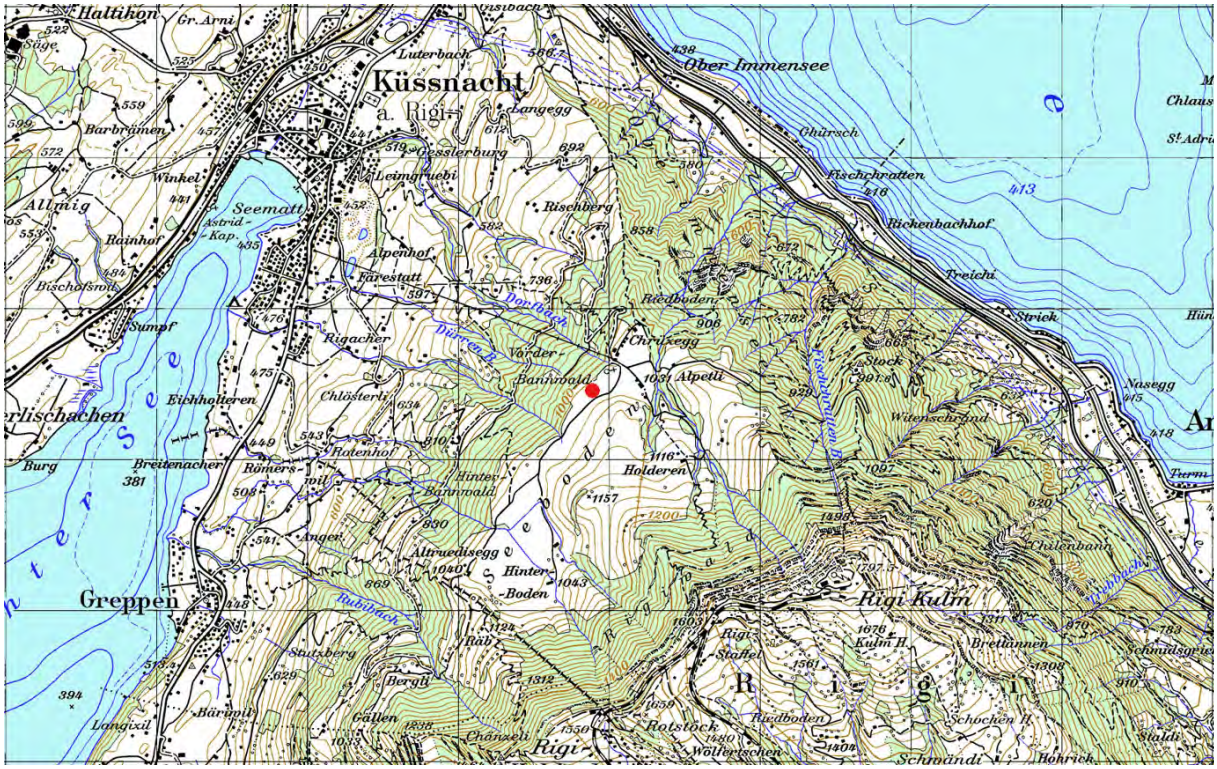


Abb. 2-35: Messstation Rigi

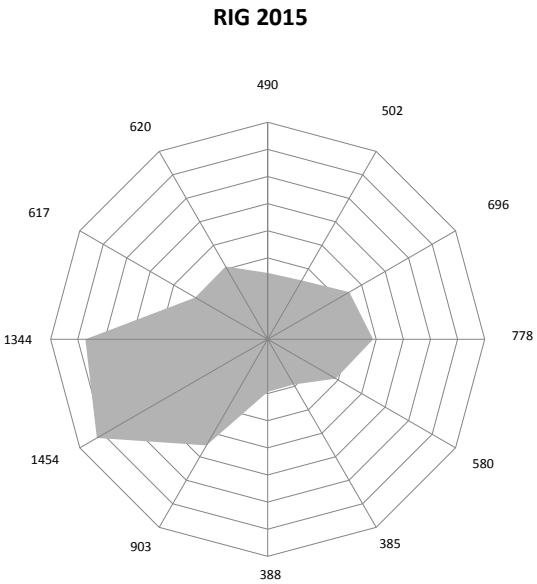


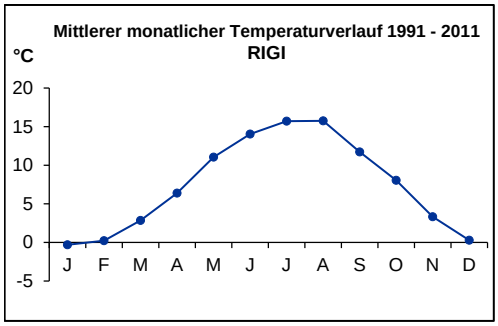
Abb. 2-36: Messstation Rigi mit neuem Dachaufbau (2015)

RIGI-SEEBODENALP



Quelle: Bundesamt für Landestopografie swisstopo





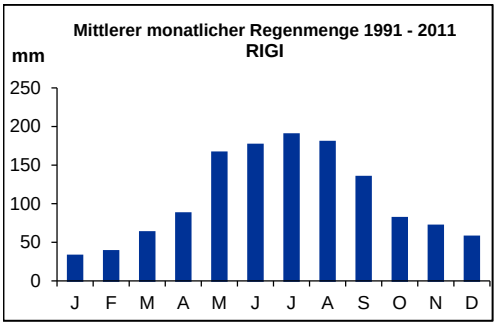


Abb. 2-37: Windrichtungsverteilung 2015, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

SION-AÉROPORT-A9 (2592545 / 1118745) 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.

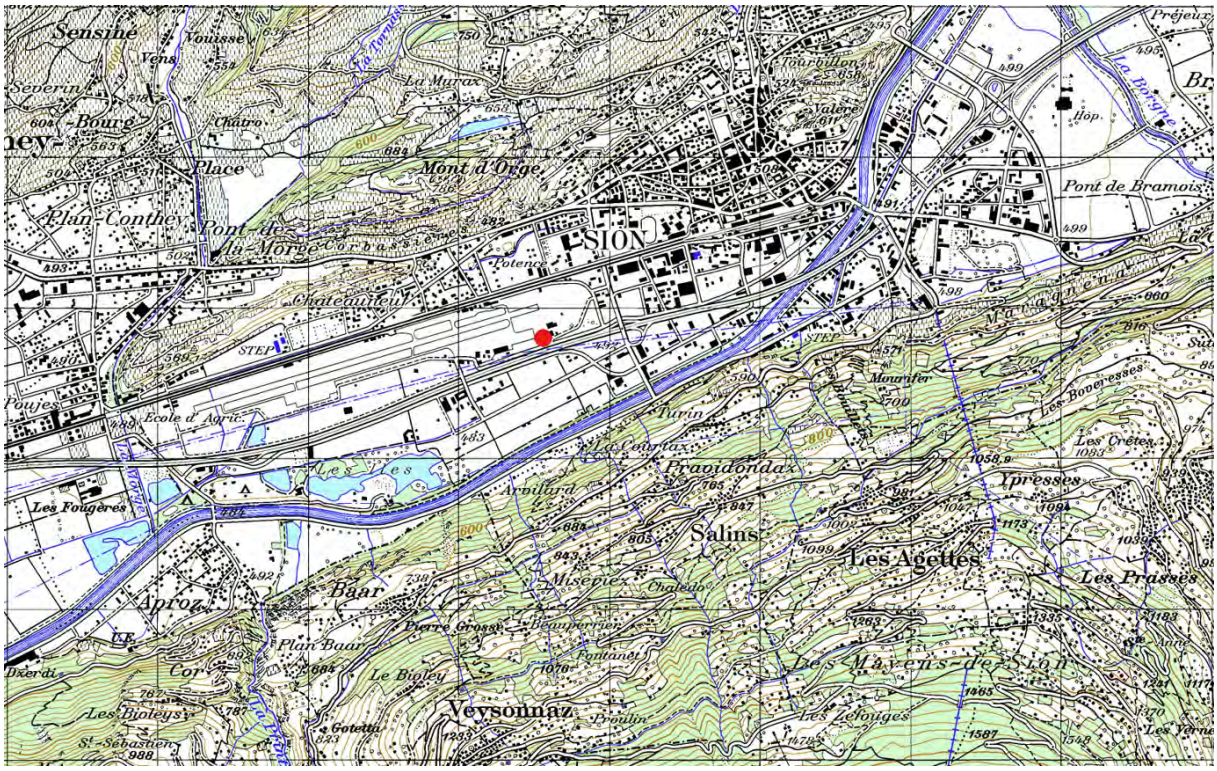


Abb. 2-38: Autobahn neben der Station Sion

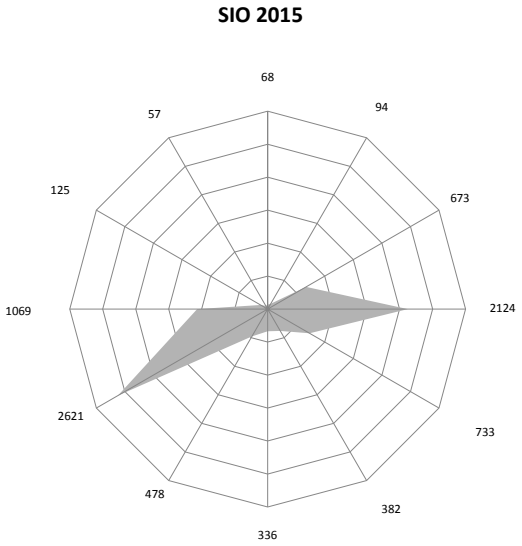


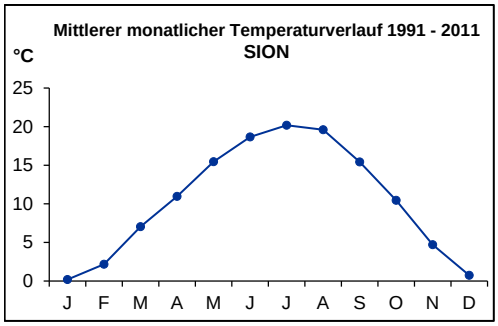
Abb. 2-39: Messstation Sion

SION-AÉROPORT-A9



Quelle: Bundesamt für Landestopografie swisstopo





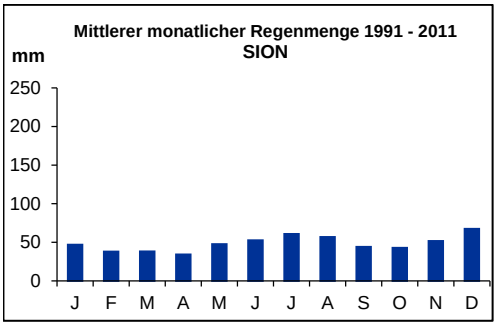


Abb. 2-40: Windrichtungsverteilung 2015, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

TÄNIKON (2710500 / 1259810) 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.

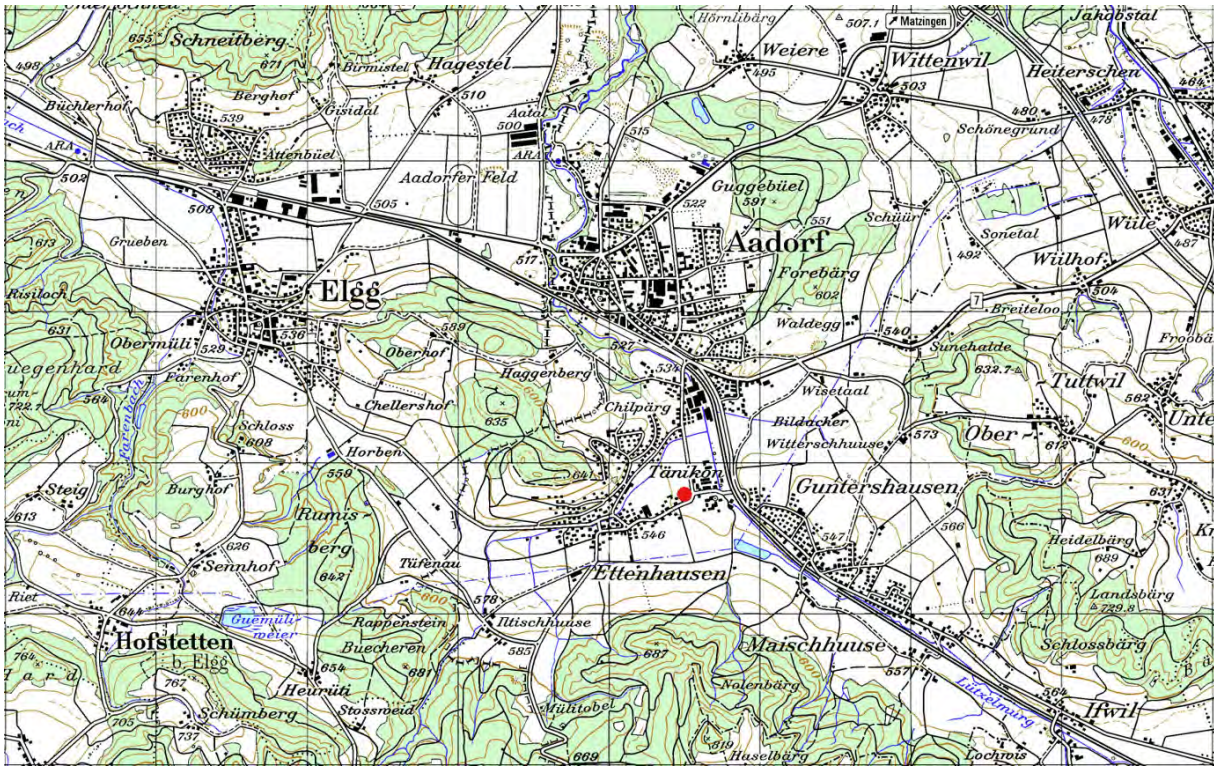


Abb. 2-41: Messstation Tänikon (ART im Hintergrund)

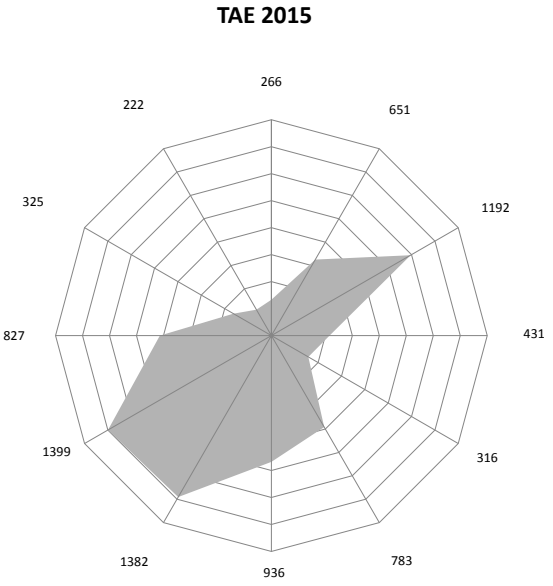


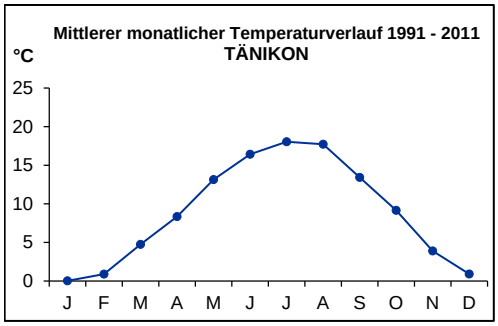
Abb. 2-42: Messstation Tänikon

TÄNIKON



Quelle: Bundesamt für Landestopografie swisstopo





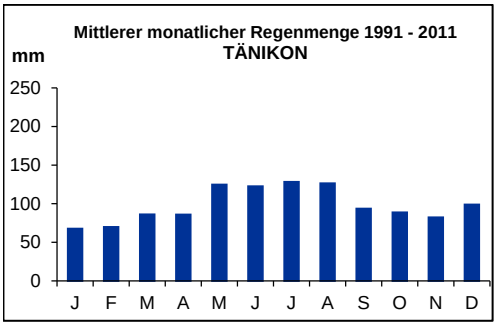


Abb. 2-43: Windrichtungsverteilung 2015, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

ZÜRICH-KASERNE (2682450 / 1247990) 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. 2-45 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.

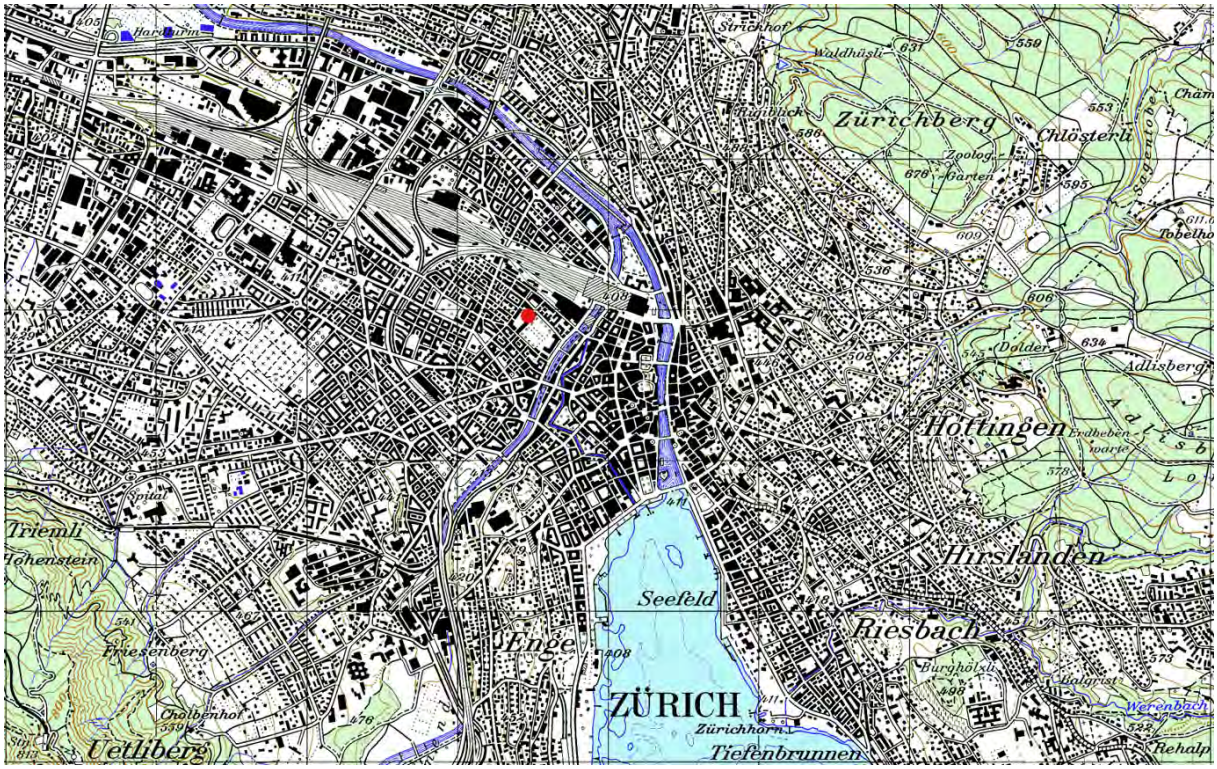


Abb. 2-44: Messstation Zürich, Zeughaushof

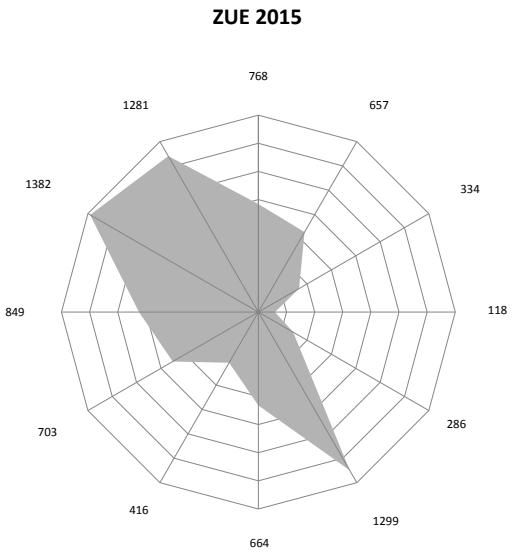


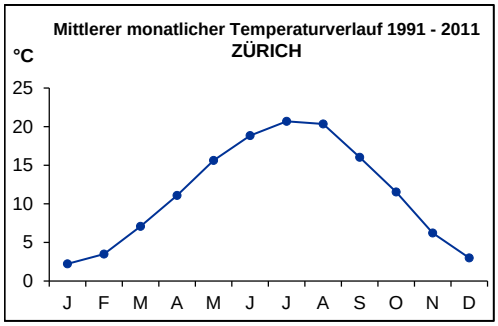
Abb. 2-45: Messstation Zürich (Messstation unterirdisch)

ZÜRICH-KASERNE



Quelle: Bundesamt für Landestopografie swisstopo





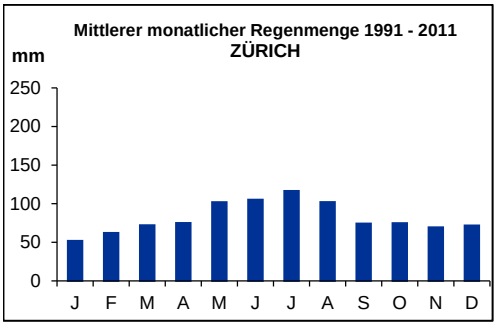


Abb. 2-46: Windrichtungsverteilung 2015, Mittlerer monatlicher Temperaturverlauf 1991-2011 und Mittlere monatliche Regenmenge 1991-2011

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, Jungfraujoch und Beromünster) hat eine Grundfläche von ca. 3.5 x 4.5 m (Abb. 2-47 und 2-48). Die Gerätepumpen und 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 emataliertem Aluminium und befinden sich ca. 4 m über Grund. Einzig bei der ländlichen Station Davos, welche in einem Wald steht, befindet sich die Ansaugsonde auf einem 35 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. [2]



Abb. 2-47: Innenansicht einer NABEL-Station

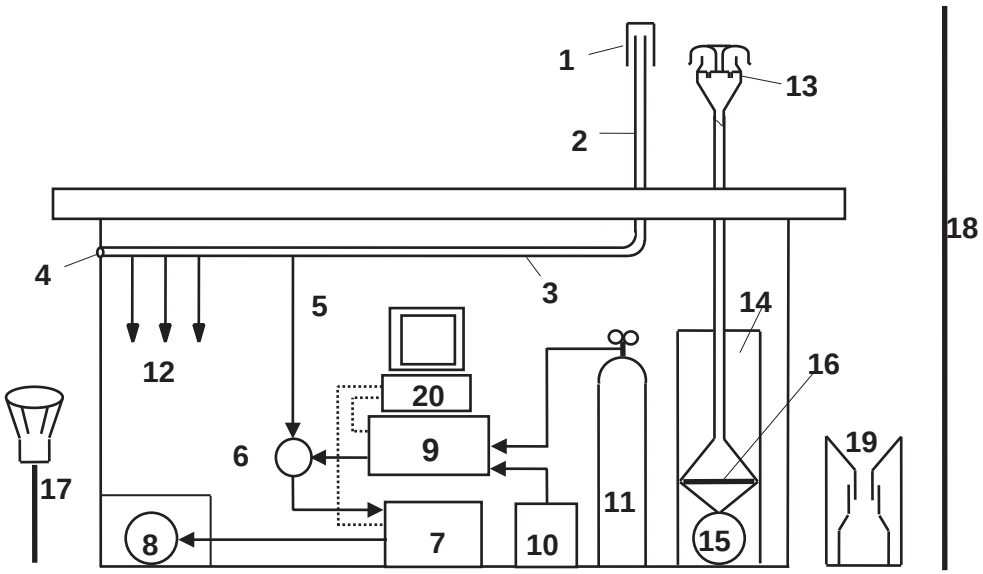


Abb. 2-48: Schematischer Aufbau einer NABEL-Station

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 (Innendurchmesser 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. Acht NABEL-Standorte (BAS, CHA, 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. Seit 2003 werden in Härkingen die Daten der nahegelegenen Zählstelle Gunzgen des ASTRA (Bundesamt für Strassen) übernommen.
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, PAK
• **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 Fahrzeugserfassungs-Methode "Swiss10" registriert, allerdings werden die 10 Fahrzeugkategorien 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 2018)

Nationales Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe: Messprogramm

			EMEP	EMEP				EMEP GAW				EMEP	EMEP GAW		EMEP	
Messgrösse	**BAS**	**BER**	**BRM**	**CHA**	**DAV**	**DUE**	**HAE**	**JUN**	**LAU**	**LUG**	**MAG**	**PAY**	**RIG**	**SIO**	**TAE**	**ZUE**
Schwefeldioxid (SO_2)	X					X	X	X		X	X	X	X			X
Stickoxide (NO_x, NO_2, NO)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
NO_2 selektive Methoden								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								
Methan (CH_4)						X		X		X						X
Nichtmethankohlenwasserstoffe						X				X						X
BTX (Benzol, Toluol, Xylol)		S	S			S										
VOC Komponenten [1)]			S					S								
Halogenierte Verbindungen [1)]								S								
Schwefelhexafluorid (SF_6)								S								
Ammoniak (NH_3)			X									X			X	
Feinstaub PM10, HiVol	T	T	T	T		T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T
Feinstaub PM10, kontinuierlich	X	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			T
Feinstaub PM2.5, kontinuierlich	X	X				X	X		X	X	X	X	X			X
Partikelanzahl	X	X					X			X			X			
Partikel-Grössenverteilung																X
EBC im PM2.5	X	X				X	X			X	X	X	X			X
EC/OC im PM2.5	T	T				T	T			T	T	T	T			T
PAK im PM10	3M	3M				3M	3M		3M	3M	3M	3M		3M	3M	3M
Pb, Cd, As, Ni, Cu im PM10	J	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			
Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} im TSP												T	T			
Staubniederschlag (SN)	M	M					M		M		M	M	M			M
Pb, Cd, Zn, Tl, As, Cu, Ni im SN	J	J					J		J		J	J	J			J
pH-Wert, 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			
$\sum(NH_3 + NH_4^+)$; $\sum(HNO_3 + NO_3^-)$												T	T			
NH_3, NH_4^+, HNO_3, NO_3^-			2W								2W	2W	2W			
Druck	XA	X	X	XA	X	X	X	XA	X	XA	XA	XA	X	XA	XA	X
Temperatur	XA	X	X	XA	X	X	X	XA	X	XA	XA	XA	X	XA	XA	X
Feuchtigkeit	XA	X	X	XA	X	X	X	XA	X	XA	XA	XA	X	XA	XA	X
Wind	XA	X	X	XA	X	X	X	XA	X	XA	XA	XA	X	XA	XA	X
Globalstrahlung	XA	X	X	XA	X	X	X	XA	X	XA	XA	XA	X	XA	XA	X
Strahlungsbilanz					X											
Niederschlagsmenge	XA	X	X	XA	X	X	X		X	XA	XA	XA	X	XA	XA	X
Verkehrsstärke		S					SA		S					SA		

X=Zehnminutenmittelwerte S=Stundenmittelwerte T=Tagesmittelwerte W=Wochenmittelwerte
2W=14-Tage-Mittel M=Monatsmittelwerte 3M=Dreimonatsmittel J=Jahresmittelwerte
XA=Zehnminutenmittelwerte (MeteoSchweiz) SA=Stundenmittelwerte (ASTRA)

EMEP=European Monitoring and Evaluation Programme GAW=Global Atmosphere Watch Programme
[1)] Einzelkomponenten siehe Technischer Bericht des NABEL (Empa und BAFU), Anhang C6

Gase | Partikel | Deposition | N-Verbindungen | Meteo

3. MESSVERFAHREN

3.1. Schwefeldioxid

Für die kontinuierliche Messung der Zehnminutenmittelwerte werden Messgeräte basierend auf der UV-Fluoreszenzmethode (Referenzverfahren CEN Norm EN 14212 [4]) eingesetzt.

Messprinzip

Die SO_2-haltige Probeluft wird mit einer gepulsten UV-Lampe 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.

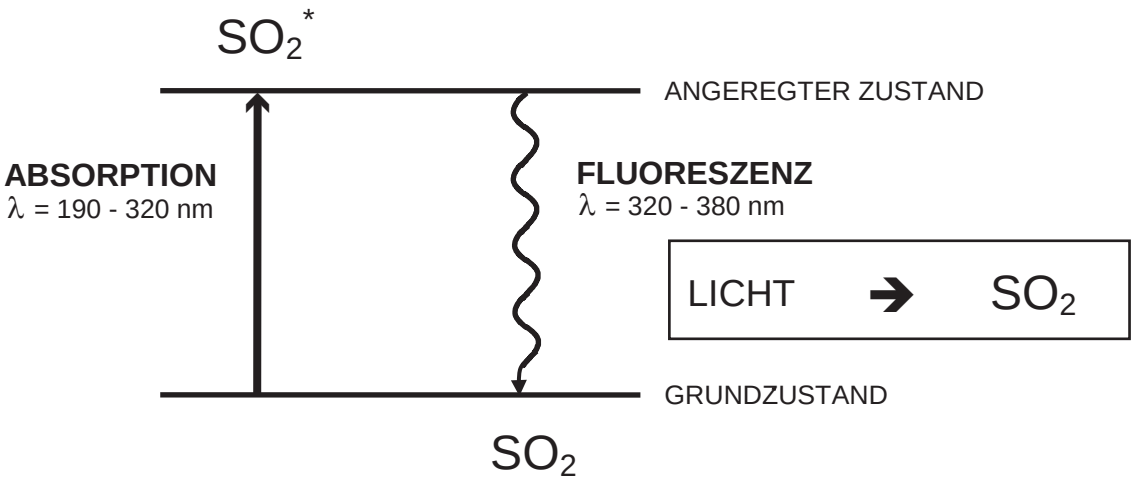


Abb. 3-1: Reaktionsprinzip

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:

Thermo43i TLE: 0.8%

Messunsicherheit siehe Kapitel 5

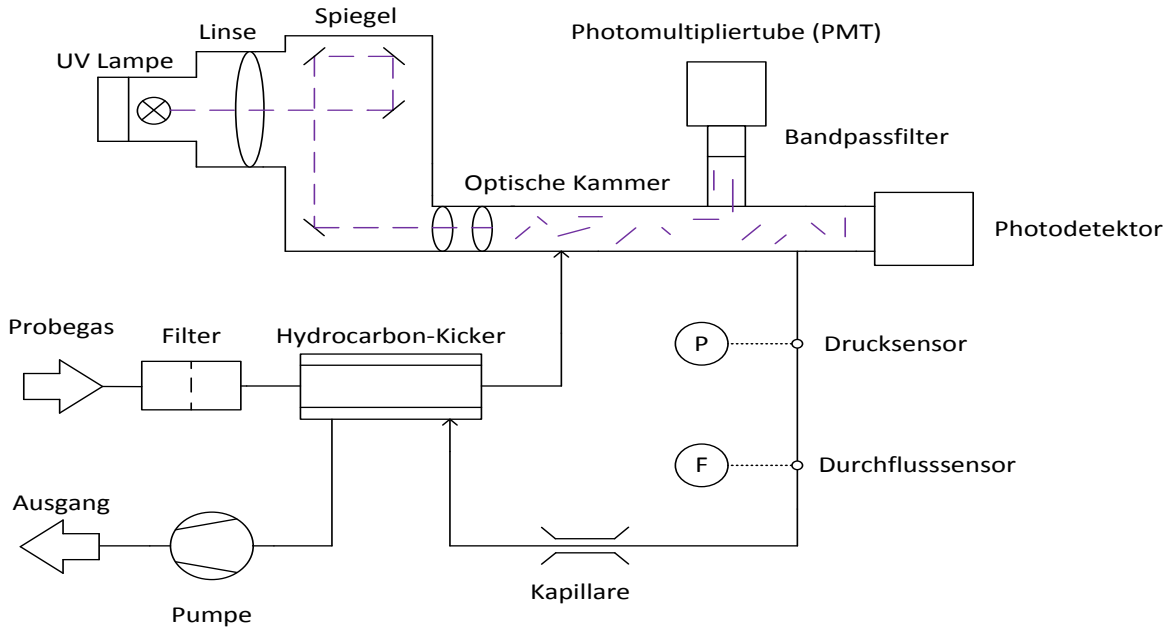


Abb. 3-2: Schematischer Geräteaufbau eines SO_2-Messgerätes

3.2. Stickoxide

Für die Messung der Stickoxide werden kontinuierliche online Verfahren basierend auf dem Prinzip der Chemilumineszenz (Referenzverfahren CEN Norm EN 14211 [5]) 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.

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

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

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

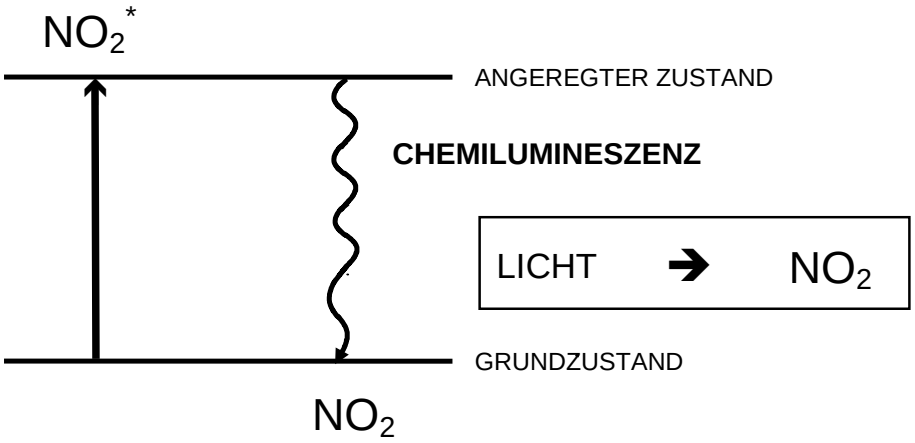


Abb. 3-3: Reaktionsprinzip der Chemilumineszenzmessung

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.

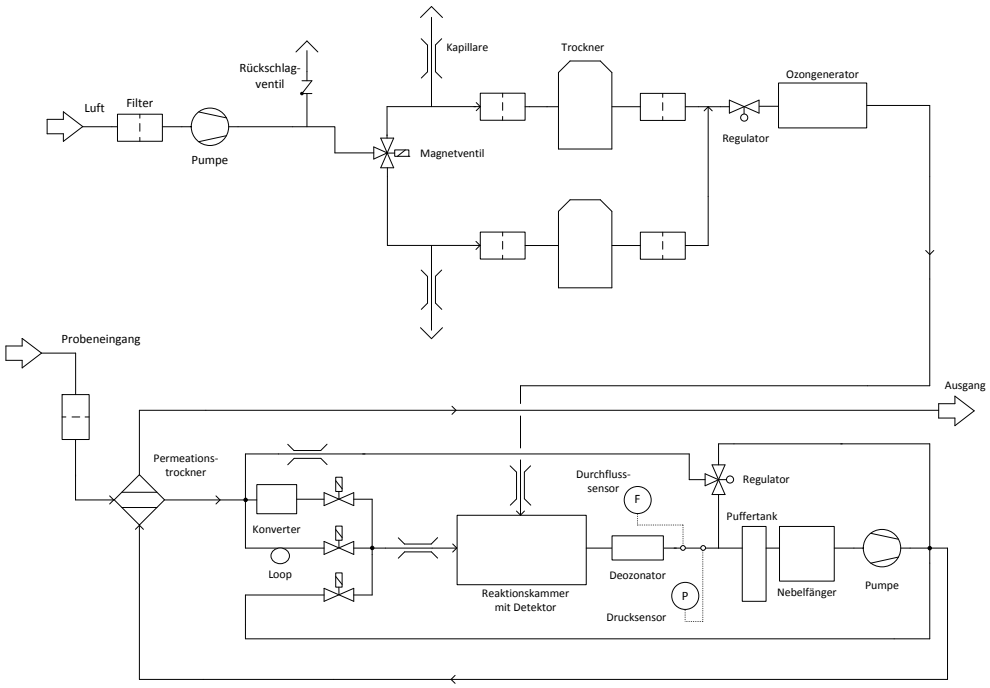


Abb. 3-4: Schematischer Geräteaufbau eines NOx-Messgerätes

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):

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

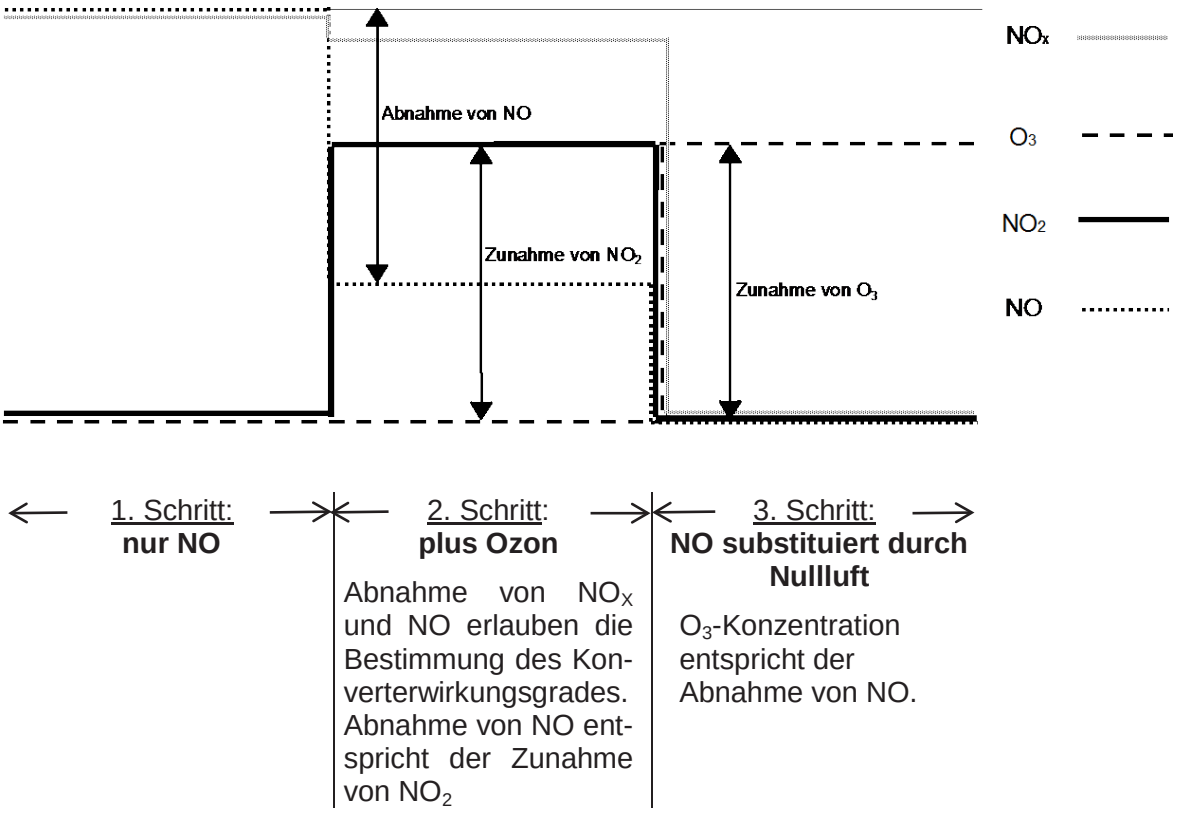


Abb. 3-5: Schematische Darstellung der Gasphasentitration

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

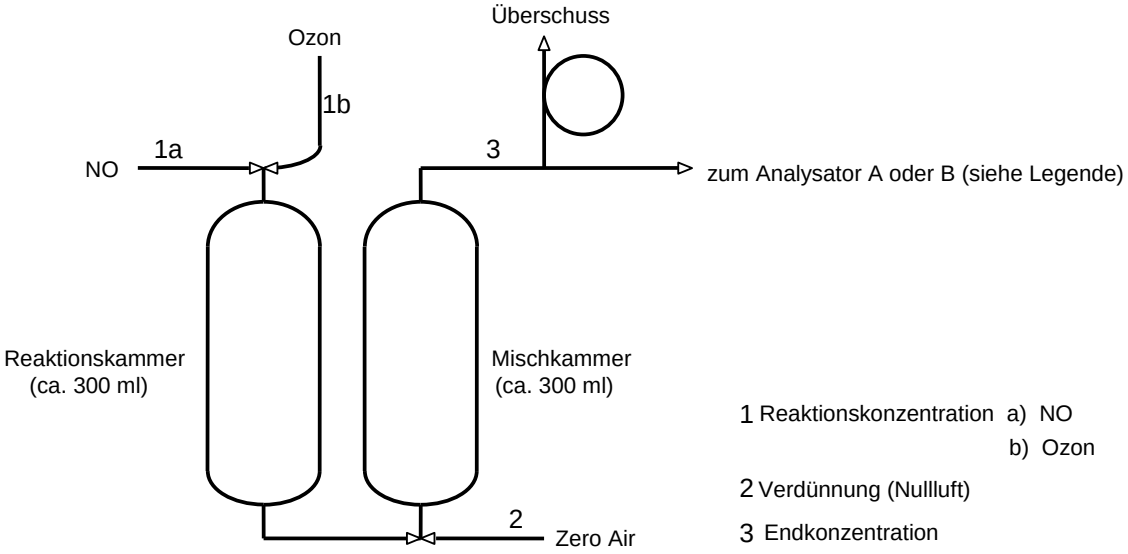


Abb. 3-6: Detaillierte Darstellung der Reaktions- und Mischkammer

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 zwei bis drei 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}):

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

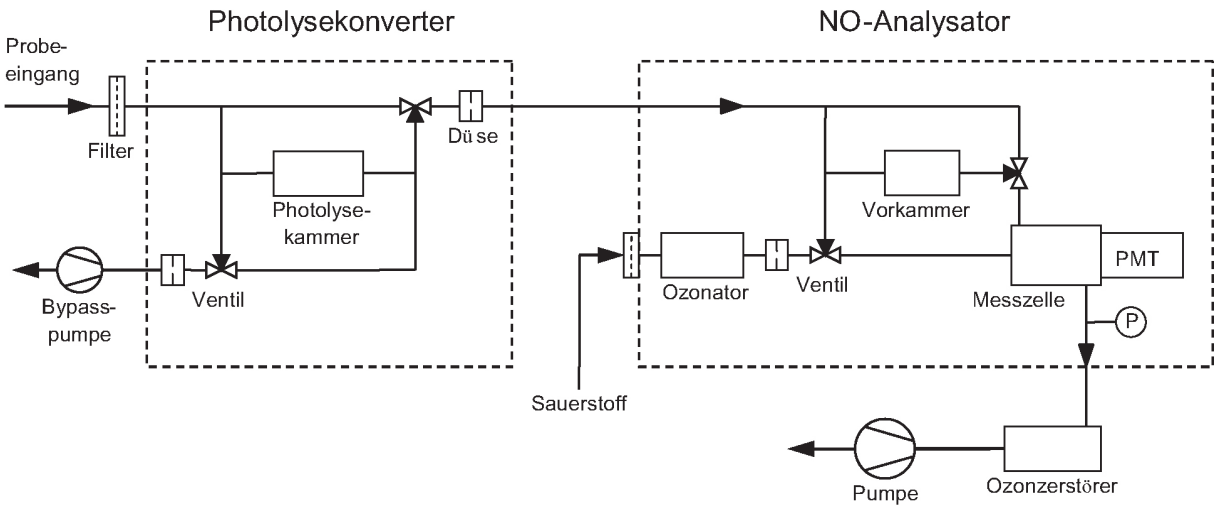


Abb. 3-7: Schematischer Geräteaufbau eines CRANOX-Messgerätes

Kalibration

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

Messunsicherheit[6]

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

Bestimmungsgrenze[6]

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

3.2.3. 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[6]

± 18% bei 500 ppt (2σ)

Bestimmungsgrenze[6]

NO_y	2-Minutenmittelwert	50 ppt
	10-Minutenmittelwert	20 ppt

3.2.4. Direkte NO_2-Messung

Seit Oktober 2016 wird an der Station Rigi-Seebodenalp und seit Juni 2017 wird in Payerne das optische Messverfahren Cavity Attenuated Phase Shift Spectroscopy (CAPS) verwendet. Dieses neue Messverfahren erlaubt eine direkte und selektive Messung von NO_2.

Messprinzip

Im CAPS-Analysator T500U der Firma Teledyne API (Abb. 3-9) wird eine blaue LED als Lichtquelle, eine Messzelle mit zwei hochreflektierenden Spiegeln sowie einer Photodiode als Detektor verwendet. Das Licht wird als Rechteckfunktion moduliert und in die Messzelle eingespeist. Durch die vielen Reflektionen und die Absorption des Messgases wird die Modulation verändert und kann als Phasenverschiebung gegenüber der ursprünglichen Wellenform detektiert werden. Die Grösse dieser Phasenverschiebung ist abhängig von Gerätekonstanten wie Zellenlänge, Reflektivität der Spiegel und Modulationsfrequenz sowie der NO_2-Konzentation. Um Störungen durch Partikel und Luftfeuchtigkeit zu eliminieren wird das Probegas gefiltert und über einen Permeationstrockner getrocknet. Die Messzelle mit der LED und dem Detektor sind in einer temperaturkontrollierten Box (45°C) untergebracht. Mittels einer internen Pumpe wird ein Probegasfluss von 0.9 l/min erzeugt. Um die gerätespezifische Phasenverschiebung zu bestimmen wird stündlich eine interne Nullmessung durchgeführt, dabei wird das Messgas während einigen Minuten über einen Aktivkohlefilter geleitet.

Kalibration

Anfänglich wurde zur Kalibration des CAPS-Analysators NO_2-Prüfgas dynamisch mit Nullluft verdünnt. Da sich die Konzentration nur sehr langsam stabilisierte, wurde regelmässig mittels Gasphasentitration (GPT) NO_2 erzeugt und auf das CAPS- sowie das NO_x-Gerät aufgegeben. Das Verhältnis beider Messwerte wurde für die Korrektur der CAPS-Daten verwendet. Da sich die Verdünnung von NO_2-Prüfgas nicht bewährt hat, wurde sie durch einen Permeationskalibrator ersetzt. Damit lässt sich eine gut reproduzierbare NO_2-Konzentration erzeugen und so den Spandrift des Analysators überprüfen.

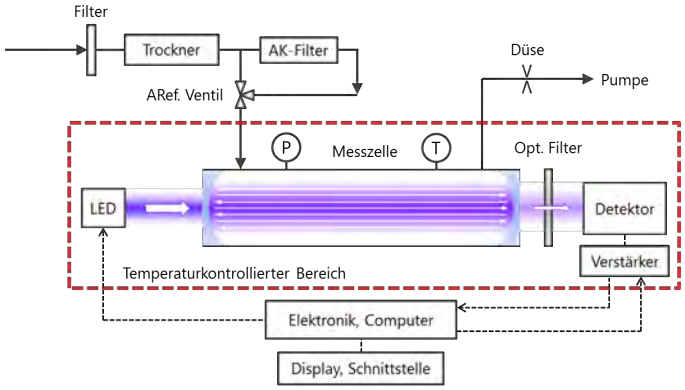


Abb. 3-9: Schematischer Geräteaufbau vom CAPS-Analysator T500U

3.3. Ozon

Für die Messung von Ozon werden kontinuierliche Messverfahren, basierend auf dem UV-Absorptionsprinzip (Referenzverfahren CEN Norm EN 14625 [7]), eingesetzt.

Messprinzip

Das UV-Messprinzip nutzt die Absorptionsbande von Ozon bei 254 nm (Abb. 3-10) 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 (I_0) und der Aussenluft (I). 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

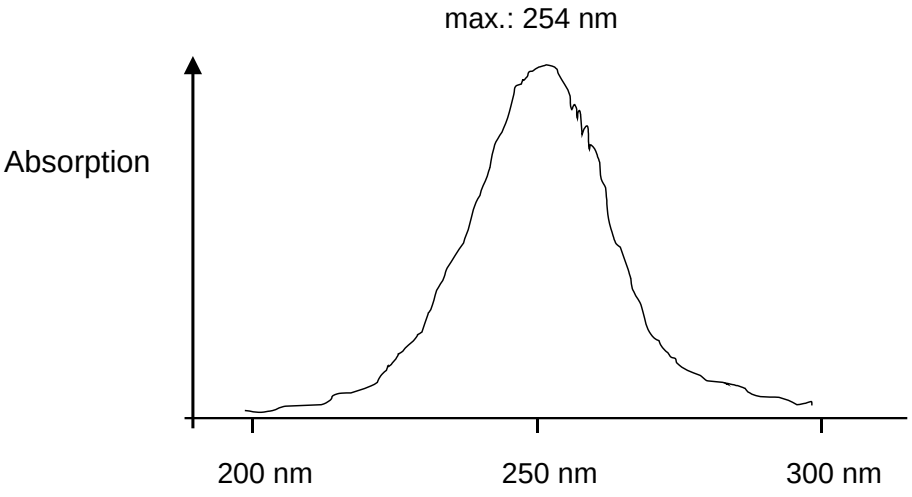


Abb. 3-10: Absorptionsspektrum von Ozon

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. 3-11).

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 oder 49i-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)[8].

Messunsicherheit siehe Kapitel 5

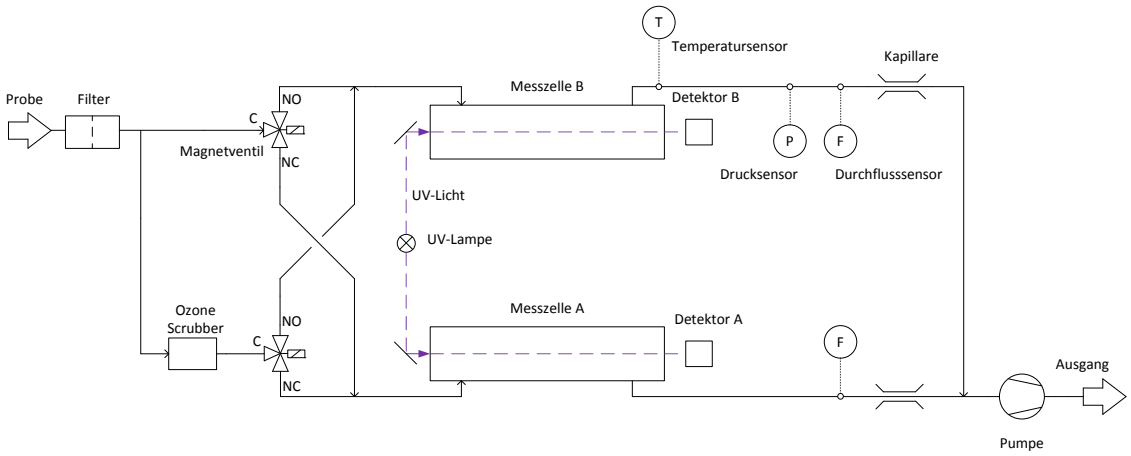


Abb. 3-11: Schematischer Geräteaufbau eines Ozon Messgerätes mit zwei Messzellen

3.4. Kohlenmonoxid

3.4.1. CO-Messung mit „Infrarot-Absorption“ (NDIR)

Zur kontinuierlichen Messung von Kohlenmonoxid in Umgebungsluft wird das Messprinzip der nichtdispersiven Infrarotabsorption (Referenzverfahren CEN Norm EN 14626 [9]) eingesetzt (Abb. 3-12).

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.

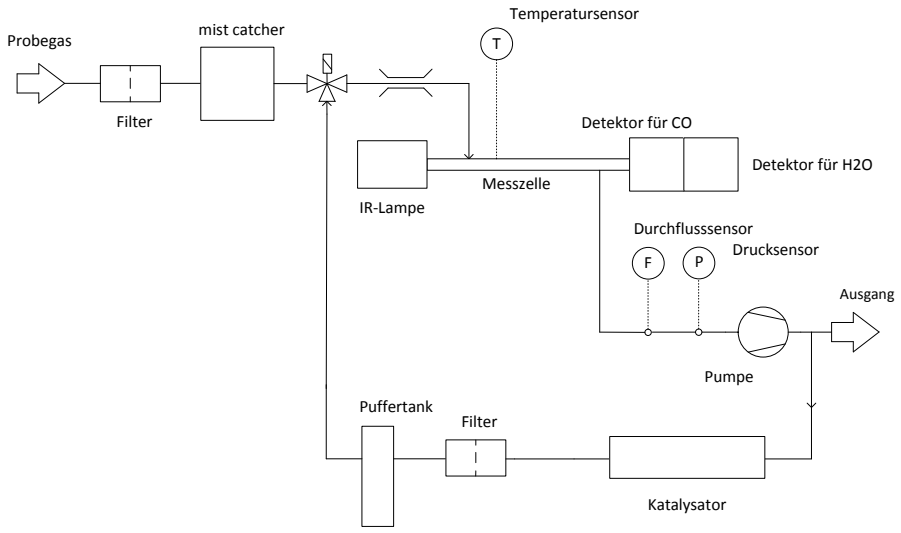


Abb. 3-12: Schematischer Geräteaufbau eines CO-Messgerätes

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

3.4.2. CO-Messung mit „Cavity Ring Down Spectroscopy“ (CRDS)

Seit 2012 wird auf dem Jungfraujoch und an den Stationen Payerne und Rigi ein Spektrometer für die kontinuierliche Messung von Kohlenmonoxid eingesetzt (Picarro G2401 und 2302; siehe Anhang C6).

Messprinzip

siehe Kapitel 3.5.2 CO_2-Messung mit „Cavity Ring Down Spectroscopy“ (CRDS)

Selektive Lichtabsorption für CO bei Wellenlänge 1.567 µm.

Kalibration

siehe Kapitel 3.5.2

Querempfindlichkeit

siehe Kapitel 3.5.2

Messunsicherheit

Die Präzision der Messungen, basierend auf 20-minütigen Analysen der Kalibrationsgase, beträgt circa 1.5 ppb für CO.

3.5. Kohlendioxid

3.5.1. CO_2-Messung mit „Infrarot-Absorption“ (NDIR)

Für die Messung von Kohlendioxid in Härkingen wird ein Gerät 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-Messung mit „Cavity Ring Down Spectroscopy“ (CRDS)

Seit Dezember 2009 wird auf dem Jungfraujoch ein 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 20 km 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. 3-13).

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 zu-

dem bei geeigneten Wellenlängen bei denen bestimmte Gase selektiv das Licht absorbieren (1.6032 µm für CO_2) und vergleicht die beiden Lichtintensitätsabnahmen (siehe Abb. 3-14), 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.

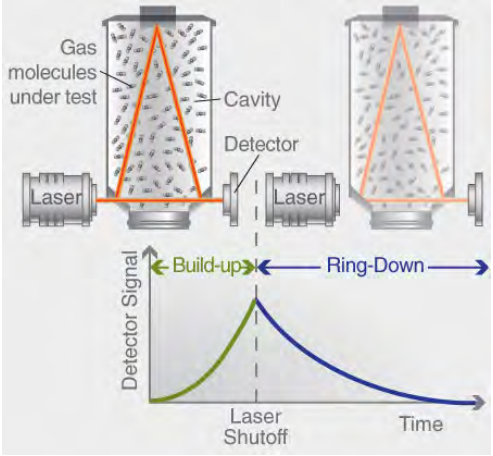


Abb. 3-13: Schematische Darstellung des Cavity Ring Down Spektrometers (Quelle: www.picarro.com)

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.

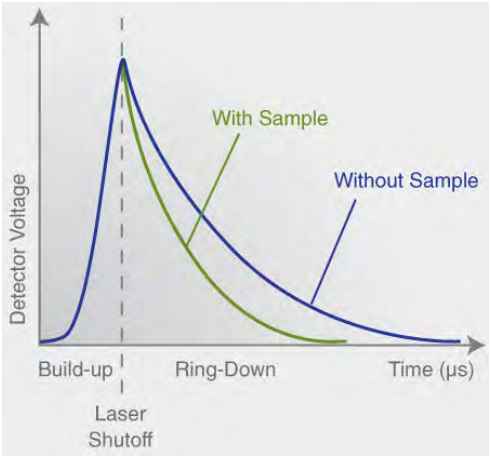


Abb. 3-14: Abnahme der Lichtintensität mit und ohne Beitrag durch Absorption an Gasmolekülen (Quelle: www.picarro.com)

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 0.06 ppm für CO_2.

Erweiterte Messunsicherheit

$$U_{CO2} = 2 \cdot [(0.0302\ ppm)^2 + (0.000181 \cdot c)^2]^{1/2}$$

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. 3-15). 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.

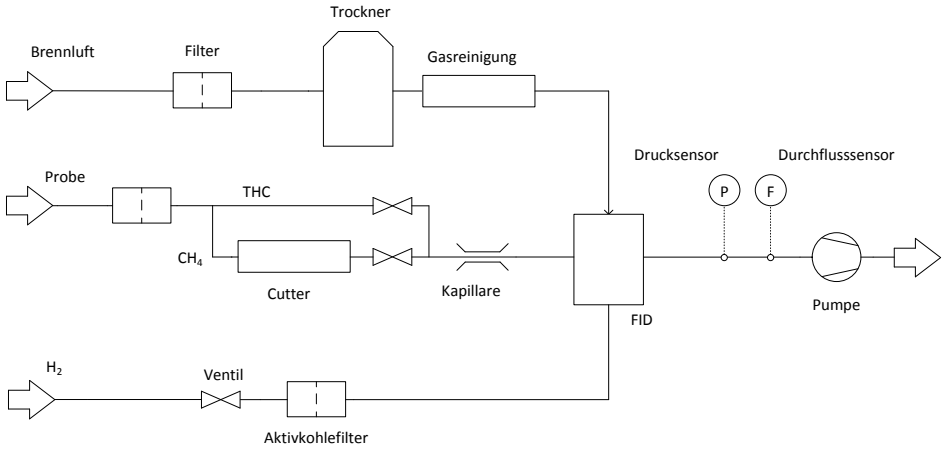


Abb. 3-15: Schematischer Geräteaufbau eines Messgerätes für Nichtmethankohlenwasserstoffe

Kalibration

- Manuelle Kalibration mit Nullluft 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 und OVOC)

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

Messprinzip

Abbildung 3-16 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.

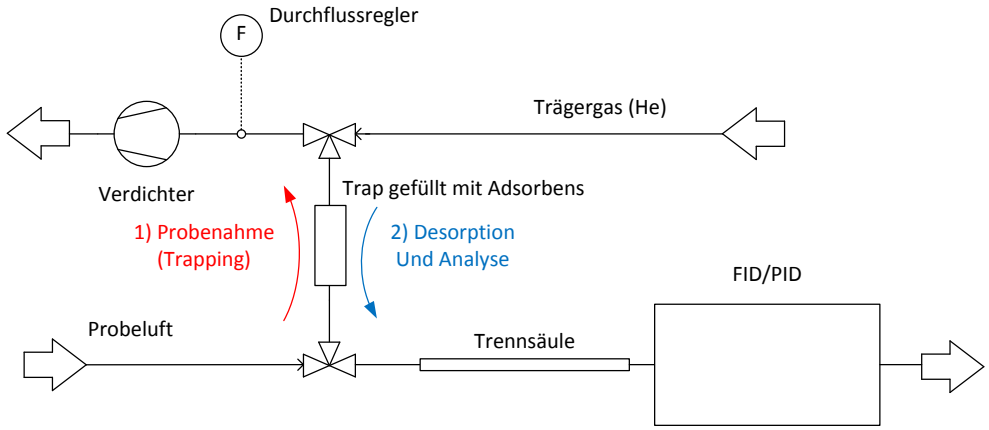


Abb. 3-16: Vereinfachte Darstellung des Messprinzips
(Beromünster: FID; Bern, Dübendorf: PID)

An der Station Beromünster werden mit dem FID 21 Kohlenwasserstoffe sowie 8 oxidierte Kohlenwasserstoffe (OVOC) 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 Beromünster erfolgt pro Stunde eine Probenahme, wobei während der ersten 20 Minuten ein Probevolumen von insgesamt 400 ml auf die Trap gelangt. In Bern und Dübendorf erfolgt die Probenahme kontinuierlich alle 20 Minuten.

Chromatographische Bedingungen

	Beromünster	Bern/Dübendorf
Trap:	Markes Cold Trap Ozone Precursor	Tenax GR
Trapkühlung:	Peltier-Element	-
GC:	Agilent 7890B	Synspec GC955
Trennsäule:	VOC: PLOT Al_2O_3/Na_2SO_4; 50 m x 0.53 mm ID OVOC: GS-OxyPLOT; 30 m x 0.53 mm ID	BGB 2.5
Trägergas:	Helium 60	Stickstoff 50
Make-up Gas FID:	Stickstoff 50	
Brenngas FID:	H_2-Generator	
Detektortemperaturen:	280° C (FID)	

Quantifizierte Verbindungen

	Beromünster
FID	Ethan; Ethen; Ethin; Propan; Propen; n-Butan; Isobutan; Butadien; n-Pentan; Isopentan; Isopren; n-Hexan; Summe der Isohexane; Summe der Isoheptane; Benzol; Toluol; Ethylbenzol; Summe m-/p-Xylol; o-Xylol; Acetaldehyd, Methanol, Ethanol, Summe Propanol und iso-Propanol, Aceton, Butan-2-on (MEK), 2-Methoxy-2-methylpropan (MTBE), Ethyl-acetat, Acetonitril, α-Pinen, Limonen

	Bern	Dübendorf
PID	Benzol; Toluol; Ethylbenzol; Summe m-/p-Xylol; o-Xylol	Benzol; Toluol

Messunsicherheit

Aufgrund der Qualität der Chromatogramme (Auftrennung, Peaküberlagerungen, Integrationsprobleme bei verzerrten Peakformen, Reproduzierbarkeit der Kalibriergasmessungen) wurde ein Vertrauensbereich wie folgt abgeschätzt:

± 10 %

Bestimmungsgrenze

Beromünster	Bern/Dübendorf
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.

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). Die Konzentrationen der oxidierten Kohlenwasserstoffe werden mit einem theoretischen Kalibrationsfaktor (effektive Kohlenstoffzahl) relativ zu Ethan berechnet.

3.6.3. Methan

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

Messprinzip

siehe Kapitel 3.5.2 CO_2-Messung mit „Cavity Ring Down Spectroscopy“ (CRDS)

Selektive Lichtabsorption für CH_4 bei Wellenlänge 1.6510 µm.

Kalibration

siehe Kapitel 3.5.2

Querempfindlichkeit

siehe Kapitel 3.5.2

Messunsicherheit

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

Erweiterte Messunsicherheit

$$U_{CH4} = 2 \cdot [(0.31\ ppb)^2 + (0.000361 \cdot c)^2]^{1/2}$$

3.7. Ammoniak (NH_3)

Seit 2011 wird an den Stationen Payerne und Tänikon ein 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 Härkingen wurden NH_3-Messungen von März 2005 bis Januar 2013 und an der Station Zürich von September 2006 bis Dezember 2007 durchgeführt. An der Station Sion wurden von 2011 bis März 2014 Ammoniakmessungen durchgeführt. Am Standort Magadino wird seit April 2014 wieder kontinuierlich NH3 gemessen (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. 3-13 und 3-14). 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

Alle 2 Wochen wird NH_3-Prüfgas (Konzentration ca. 70 ppb NH_3) und Nullluft für die Kalibration verwendet. Das Prüfgas wird mit einem Permeationskalibrator SONIMIX 6000C (LNI Schmidlin, Genf) erzeugt. Die Kalibratoren werden jährlich mit dem Transferstandard (SONIMIX 3014 Permeationskalibrator) auf den Stationen überprüft. Dieser wird ebenfalls jährlich, nasschemisch mittels Impinger-Probenahme und Ionenchromatographie im Empa-Labor überprüft.

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 aggregierten 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)

Zur Bestimmung der Lachgas (N_2O)-Konzentration in der Luft wird seit Januar 2015 auf dem Jungfraujoch ein Laserspektrometer („Off-Axis Integrated Cavity Output Spectrometer“) der Firma Los Gatos Research, Inc., Modell LGR-23r CO/N_2O, eingesetzt. Diese Messtechnik ersetzt die Messung per Gaschromatographie und Elektroneneinfangdetektion (GC-ECD), die seit 2005 auf dem Jungfraujoch im Einsatz war. Das GC-ECD Instrument wurde bis im Sommer 2016 weiterhin parallel zum Laserspektrometer betrieben, um einen mehrmonatigen Vergleich der beiden Zeitreihen zu ermöglichen und eine allfällige Inhomogenität der Zeitreihe durch den Instrumentenwechsel zu vermeiden.

Messprinzip

Das Messprinzip basiert auf der Abschwächung von Licht in einer Messzelle aufgrund von Absorption des Lichts an Molekülen in der Probe. Die Absorptionsvermögen der Luftmoleküle hängen stark von den jeweiligen Moleküleigenschaften ab, so dass einzelne Spurengase bei spezifischen Wellenlängen getrennt voneinander detektiert werden können. Als Lichtquelle dient ein Quantenkaskadenlaser, der Licht im mittleren Infrarotspektrum, bei einer für die Detektion von N_2O, Kohlenmonoxid und Wasserdampf geeigneten Wellenlänge von circa 4.6 µm, emittiert. Das Laserlicht wird etwas geneigt zur Längsachse der Zelle (daher „off-axis“) in die Messzelle eingekoppelt, welche eine Länge von 25 cm besitzt und ist mit hochreflektierenden Spiegeln (Reflektivität > 99.99%) versehen ist. Somit wird eine effektive optische Weglänge von circa 2500 m in der Messzelle erreicht. Ein Photodetektor zeichnet die Absorptionsspektren auf während der Laser sequentiell einen definierten Wellenlängenbereich emittiert.

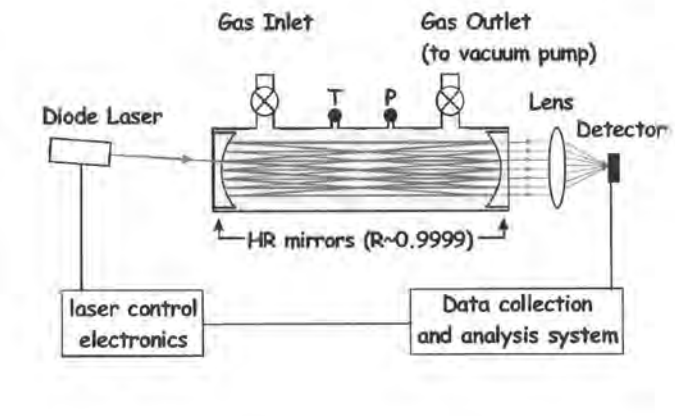


Abb. 3-17: Schematischer Aufbau des Laserspektrometers für die Detektion von Lachgas (Quelle: Los Gatos Research, Inc.)

Kalibration

Alle 3 Stunden wird für 20 Minuten ein Referenzgas aufgegeben um kurzfristige Sensitivitätsschwankungen des Geräts korrigieren zu können. Eine Kalibration mit drei Referenzgasen wird alle 33 Stunden durchgeführt. Ein sogenanntes Target-Gas wird alle 16 Stunden gemessen, um die Präzision der Sensitivitätskorrektur, der Feuchtekorrektur und der Kalibration zu überprüfen. Alle Referenzgase werden gegen Primärstandards im Labor vermessen und beziehen sich auf die WMO N_2O X2006A Skala.

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 N_2O-Messung, basierend auf 20-minütigen Analysen der Kalibrationsgase, beträgt circa 0.04 ppb.

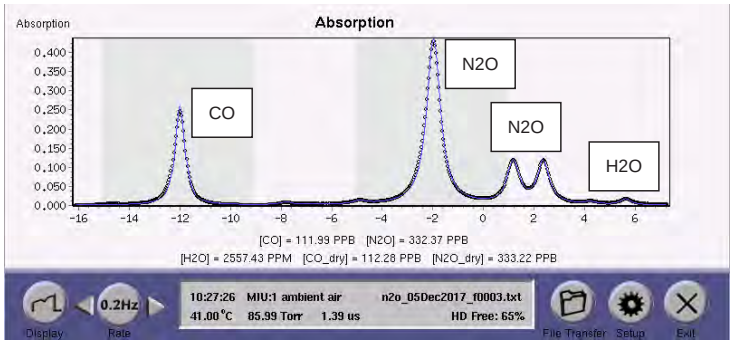


Abb. 3-18: Beispiel eines Absorptionspektrums von N_2O, CO und H_2O.

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) siehe Kap. 3.9.1 - 3.9.8
- Partikelanzahlkonzentrationen (Anzahl Teilchen/Volumen) siehe Kap. 3.9.9 - 3.9.10

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[10] durchgeführt.

$PM2.5_{grav.}$: 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.

Messprinzip

Die Referenzmethode[11] 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 aktuellen Probeluftvolumen berechnet.
Seit dem 1. Januar 2015 wird das Volumen bezogen auf die tatsächlichen Betriebs- und Bezugsbedingungen berechnet (siehe Anhang B2).

*)Klimabedingungen zur Filterkonditionierung:

vor Tarawägung:	96 h bei 95% relativer Feuchte (r.F.),
	96 h im Wägeraum bei 20 ± 1 °C / 45 - 50 % r.F.
vor Wägung des exponierten Filters:	96 h im Wägeraum bei 20 ± 1 °C / 45 - 50 % r.F.

Probenahme

Für die Probenahme wird ein High-Volume-Gerät (HIVOL) des Typs Digitel DHA-80 (Abb. 3-19 mit automatischem Filterwechsler für max. 16 Filter verwendet. Das Gerät ist detailliert in der VDI-Richtlinie VDI 2463 Bl. 11[12] beschrieben. Der für die Messung verwendete Probenahmekopf der Firma Digitel ist auf Grund des Testberichts der UMEG[13] äquivalent zu dem Referenzverfahren nach EN12341[11]. Der hohe Luftdurchsatz (30 m^3/h für PM10 und PM2.5) 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 wird an allen Stationen jeden 4. Tag eine Probe gesammelt. An den beiden Stationen

Lausanne und Bern wird ein HIVOL mit gekühltem Filterraum des Typs DHA-80-C verwendet (siehe Anhang C6).

Geräte, Material

HIVOL mit automatischem Filterwechsel	Digitel
Probenahmesonde PM10, PM2.5	Digitel
Waage XP205 mit Antistatic-Kit	Mettler
Quarzfaserfilter:	
Pallflex XP56 Tissuquartz 2500QAT-UP	
Durchmesser d = 15 cm (belegte Filterfläche: d = 14 cm)	Pall (Schweiz)
Referenzgewicht F1, 1 g	Mettler
Filterbeutel	PAWI
Klimaraum 20 ± 1 °C / 45 - 50 % r.F.	Empa
Befeuchtungszelle	Empa

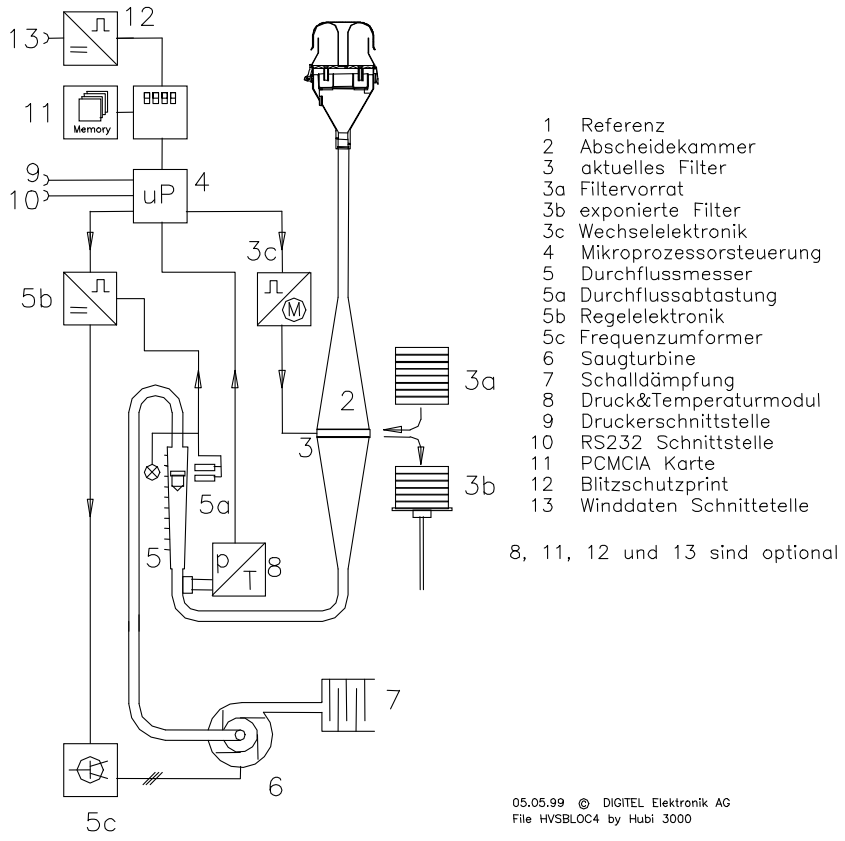


Abb. 3-19: Schematische Darstellung eines Probenahmegerätes DHA-80 von Digitel

Kalibration

Der Volumenstrom des DHA-80 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. Kontinuierliche Feinstaubmessung

3.9.2.1. Radiometrische Feinstaubmessung

Probenahme

Für die Probenahme wird an den Standorten Chaumont, Sion und Tänikon ein PM10 - Vorabscheider verwendet.

Messprinzip

Zur kontinuierlichen Bestimmung der Massenkonzentration von Feinstaubes in der Luft wird das radiometrische Staubmessgerät BAM1020 (MetOne) eingesetzt.

Das Staubmessgerät nutzt das Prinzip der Beta-Strahlenabsorption. Es basiert auf dem physikalischen Gesetz der Abschwächung von Beta-Strahlung beim Durchgang durch eine dünne Schicht an Material. Als radioaktive Quelle wird ein ^{14}C-Strahler verwendet.
Die Luft wird über einen PM10-Vorabscheider mit einer Flussrate von 1 m³/h angesogen und gelangt durch das Probenahmerohr in das Messgerät BAM-1020. Dort werden die Partikel auf einem Glasfaserfilterband abgeschieden und gemessen. Einen Überblick über das Gesamtsystem BAM 1020 gibt Abbildung 3-20.
Ein kompletter Messzyklus dauert 60 min. Zu Beginn wird während 4 Minuten die Absorption der Betastrahlen durch das unbelegte Filterband gemessen. Dann wird das Band zur Probenahmestelle verschoben, die Pumpe gestartet und es wird während 50 Minuten der Feinstaub gesammelt. Danach wird die Pumpe gestoppt, das Filterband wieder in die Messstrecke zwischen Betastrahler und Detektor transportiert und während weiteren 4 Minuten die Absorption der gesammelten Staubprobe bestimmt. Aus den Absorptionsmessungen und dem Luftvolumen, das durch das Filterband gesogen wurde, wird die Feinstaubkonzentration berechnet.
Während der Probenahme wird eine Referenzfolie in die Messstrecke geschoben und gemessen. Die extrem dünne Kunststofffolie besteht aus Mylar und entspricht einer Masse von ca. 800 µg/cm². Durch die regelmässige Messung dieser Folie kann die Stabilität der Absorptions-

messung überprüft werden.
Bei erhöhter Luftfeuchtigkeit (ab ca. 50% r.F.) kann der gesammelte Staub Wasser aus der Probeluft aufnehmen und so die Massenbestimmung verfälschen. Um das zu verhindern, ist am Probenahmerohr über dem Gerät eine Heizung angebracht. Diese wird aufgrund der Feuchtemessung der Probeluft unter dem Filterband geregelt. Sobald die relative Feuchte über 35% steigt, wird die Heizung auf volle Leistung gestellt. Unterhalb vom Sollwert wird die Heizung nur mit reduzierter Leistung betrieben. So wird erreicht, dass mit wenigen Ausnahmen die relative Feuchte der Probeluft unter 50% gehalten werden kann. Allerdings können durch das Erwärmen der Probeluft geringe Verluste von leichtflüchtigen Verbindungen auftreten.

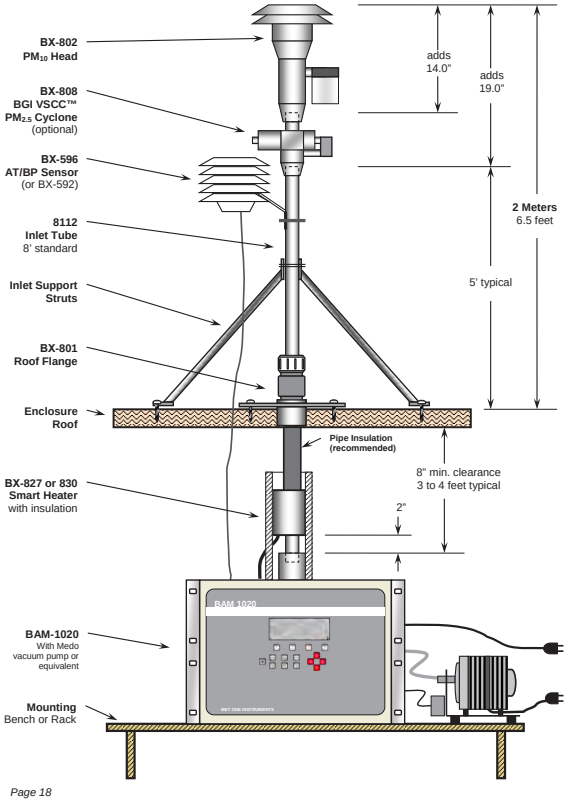


Abb. 3-20: Überblick Gesamtsystem BAM 1020 (Quelle : MetOne Instruments, Inc.)

Kalibration

Kalibration der Masse: 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. Dafür genügt ein Messpunkt.

3.9.2.2. Optische Feinstaubmessung

Feinstaubmonitor PALAS Fidas 200

Zwischen Ende 2014 und Mitte 2016 wurde an den meisten Standorten das Messgerät für die kontinuierliche Bestimmung von PM10 durch das Fidas 200 von PALAS ersetzt (Details siehe Anhang C6).

Probenahme

Als Probenahmekopf wird entweder ein Sigma-2 oder ein Digitel Low Volume-Einlasskopf verwendet um das Einlassrohr vor Niederschlag und Insekten zu schützen. Bei beiden handelt es sich um einen TSP Kopf und es findet keine grössenselektive Abscheidung im Probenahmekopf statt.

Messprinzip

Das PALAS Fidas 200 ist ein optisches Feinstaubmessgerät zur kontinuierlichen und gleichzeitigen Erfassung der Massenkonzentration PM10 und PM2.5. Es arbeitet mit einem Aerosolspektrometer, welches über die Streulichtanalyse am Einzelpartikel nach Lorenz-Mie die Partikelgrösse bestimmt. Aus der Grössenverteilung werden die PM-Werte abgeleitet.
Der Streulichtsensor vom Fidas arbeitet mit einer polychromatischen LED-Lichtquelle und ist mit einer T-Blende ausgestattet (Abb. 3.21). Diese Optik erlaubt es, Randzonenfehler zu eliminieren, die sonst zu einer Verschiebung der Partikelzahlen zu den kleinen Grössenklassen führt. Ebenso kann mit der T-Blendenoptik Koinzidenz (mehr als ein Partikel im Detektionsvolumen) erkannt werden. Das von jedem Partikel gestreute Licht wird unter einem Winkel von 85° bis 95° über einen Spiegel an den Detektor weitergeleitet. Die Partikelanzahl wird anhand der Anzahl Streulichtimpulse ermittelt wobei die Intensität des Impulses ein Mass für die Partikelgrösse ist. Der Messbereich des Fidas umfasst Partikel in der Grösse von 0.18 bis 18µm. Die ermittelte Partikelgrösse wird einer Grössenklasse zugeordnet und daraus die Grössenverteilung abgeleitet. Davon ausgehend wird in mehreren Berechnungsschritten mit Hilfe eines Korrelationsfaktors die Massenkonzentration der verschiedenen Fraktionen berechnet. Der Korrelationsfaktor widerspiegelt die unterschiedlichen Quellen eines Partikels (z.B. Verbrennungsaerosol, Pollen, Reifenabrieb). Diverse Korrekturen und Annahmen sind dazu nötig. Die PM-Konzentrationen werden als gleitende Mittelwerte (in der Regel 15min) ausgegeben.

Kalibration

Die Fidas 200 - Messwerte werden mit parallel durchgeführten gravimetrischen Feinstaubmessungen verglichen.
Der Abgleich der Empfindlichkeit des Partikelsensors erfolgt mit monodispersem Kalibrierstaub des Herstellers (CalDust 1100 oder MonoDust 1500), der eine Partikelgrösse von 0.93 resp. 1.28 µm aufweist. Damit wird die Grössenklassierung des Spektrometers 2-monatlich überprüft und justiert. Die bisherige Erfahrung zeigt, dass die Grössenklassierung recht stabil bleibt und nur selten justiert werden muss.
Zur vollständigen Kalibrierung des Fidas gehört ein Offsetabgleich, bei dem der elektronische Nullpunkt des Systems automatisch abgeglichen wird, um das Eigenrauschen zu minimieren. Weiter wird die Dichtigkeit des gesamten Messsystems geprüft. In einem weiteren Test wird mit Kalibrierstaub die Partikelgeschwindigkeit im Sensor überprüft. Der Volumenstrom von 4.8 l/min wird mit einem Referenzdurchflussmessgerät überprüft und wenn nötig kalibriert.
Eine Nullpunktüberprüfung wird mit einem gerätespezifischen HEPA-Filter durchgeführt.

Der Kalibrier-Zyklus aller Überprüfungen, mit Ausnahme der Kalibrierung des Partikelsensors, beträgt drei Monaten.

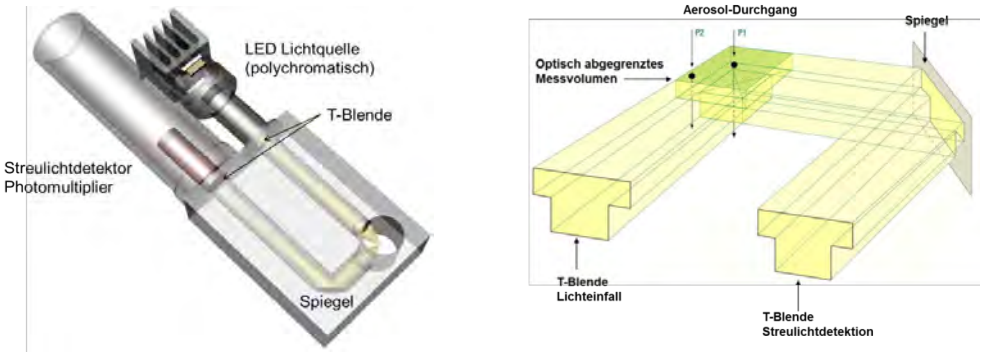


Abb. 3-21: Aufbau des Sensors des Fidas Messsystems und Veranschaulichung der T-Blende (Quelle: Bedienungsanleitung Feinstaubmonitorsystem Fidas, PALAS GmbH)

Querempfindlichkeit

Um den Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf die Aerosolmessung zu vermeiden, wird die Probeluft über ein beheizbares Einlassrohr angesogen. Das sogenannte IADS (Intelligent Aerosol Drying System) wird in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur und Luftfeuchtigkeit geregelt. Die Minimaltemperatur des IADS beträgt 23°C, ab 60% rel. Feuchte wird das Rohr bis auf 50 – 60°C erwärmt. Dazu ist am Fidas ein Meteofühler angeschlossen, der die Temperatur, relative Feuchtigkeit und den Druck in der Umgebungsluft misst.

3.9.3. 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.
Aus den Quarzfaserfiltern der Feinstaubmessung werden 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. 3-22). 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

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.

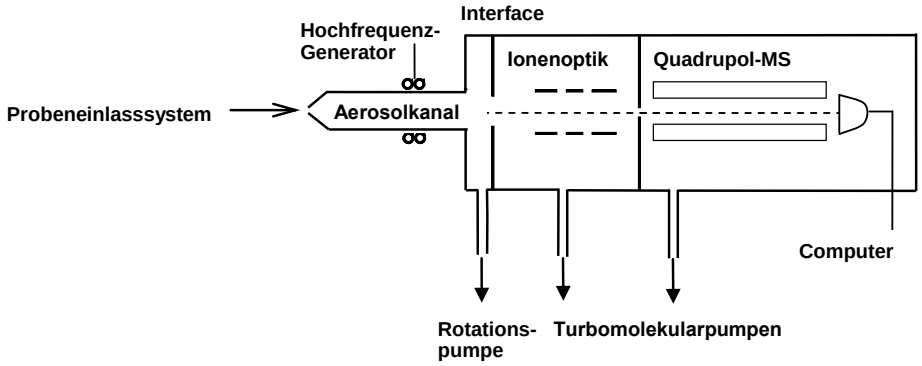


Abb. 3-22: Schematische Darstellung des ICP-MS

Messunsicherheit

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

Bestimmungsgrenze

Jahresmittelwert (aus 2 Halbjahresproben)	Cadmium	0.01 ng/m^3
	Blei	0.1 ng/m^3
	Arsen	0.01 ng/m^3
	Nickel	0.4 ng/m^3
	Kupfer	0.4 ng/m^3

Geräte, Material

Reinstwasseranlage	Millipore
Stanzwerkzeug aus rostfreiem Stahl	Hasler
Mikrowellenofen MLS START 1500 mit Hochdruck-gefässen HPR 1000/10	Anton Paar Switzerland
Quarzglaseinsätze QS 50	Anton Paar Switzerland
Zentrifuge	Hettich
Dampfreinigungsapparatur	Trabold
ICP-MS ELAN 6100	Perkin Elmer/Sciex
Probengefässe (PP-Tubes) 50 ml und 15 ml	FAUST Laborbedarf

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

3.9.4. 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. Ab Januar 2011 werden zusätzlich Nitrat und Chlorid quantifiziert.

Messprinzip

siehe Kapitel 3.9.1.

Probenahme

siehe Kapitel 3.9.1.

Probenvorbereitung

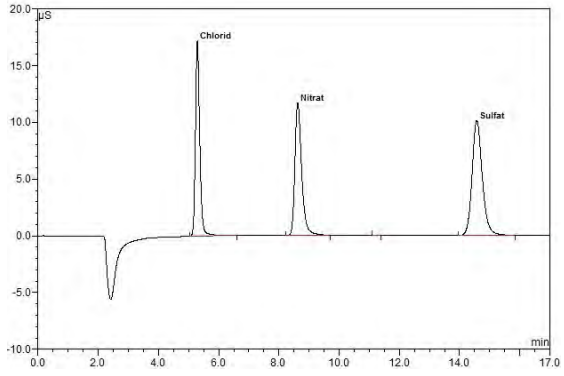
Aus den PM10 Feinstaubfiltern wird je ein Teilfilter mit einem Durchmesser von 0.8 cm ausgestanzt. Der Teilfilter wird direkt in ein Probevial des Dionex Ionenchromatographen transferiert und mit 2 ml resp. 4 ml Reinstwasser versetzt. Das Vial wird danach mit einer Filterfritte verschlossen und die Probe 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 mit Ionenchroma-

tographie 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 AERS-500, 50 mA
Injektionsvolumen:	150 µl

Anionen-Standard



Feinstaub-Probe

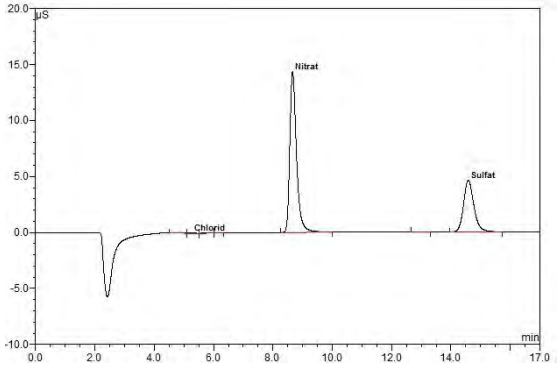


Abb. 3-23: IC-Chromatogramm von Anionen-Standard und Feinstaub-Probe

Kalibration

siehe Kapitel 3.11.3. unter Anionen

Messunsicherheit

Tagesmittelwert	Sulfat	10 % (mind. 0.015 µg S m^3)
	Nitrat	10 % (mind. 0.010 µg N/m^3)
	Chlorid	10 % (mind. 0.02 µg Cl^-/m^3)

Bestimmungsgrenze

Tagesmittelwert	Sulfat	0.002 µg S/m^3
	Nitrat	0.012 µg N/m^3
	Chlorid	0.02 µg Cl^-/m^3

Geräte, Material

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

Chemikalien

siehe Kapitel 3.11.3. unter Anionen

3.9.5. 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.

Kationen-Standard Schwebestaub

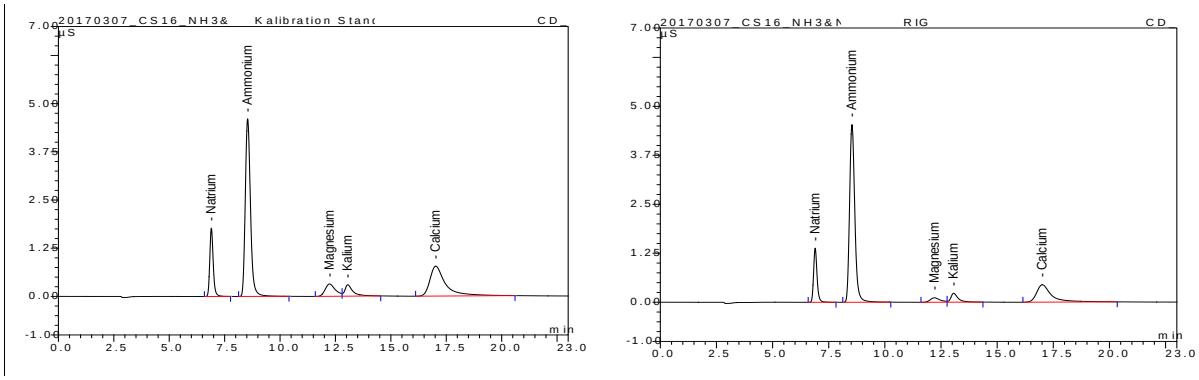


Abb. 3-24: IC-Chromatogramm Kationen-Standard und Kationen im Schwebstaub

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	0.05 µg/m³
	Magnesium	0.010 µg/m³
	Calcium	0.05 µg/m³

3.9.6. 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/O_2-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.

3.9.7. BC (Black carbon)

MAAP (Multi Angle Absorption Photometer)

An den Standorten Härkingen, Lugano, Basel und Dübendorf werden kontinuierlich die Menge von schwarzem (graphitähnlichem) Kohlenstoff (BC) mit Hilfe eines optischen Messverfahrens gemessen (siehe Anhang C6). 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:

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

BC = Black Carbon [g/m^3]

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

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

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-Messsonde, 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. 3-25). 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.

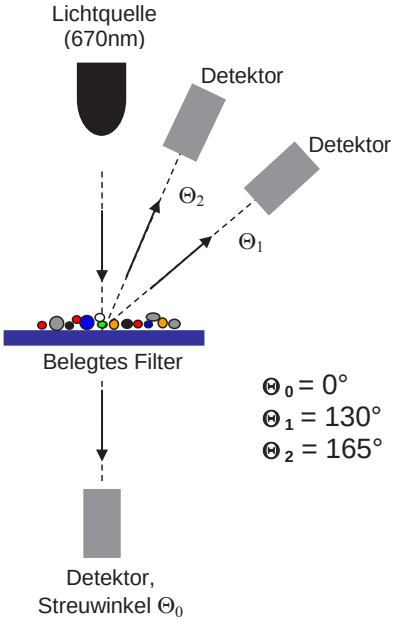


Abb. 3-25: Schematischer Geräteaufbau eines Russmonitor CARUSSO/MAAP5012

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.

Aethalometer

An den Standorten Magadino, Payerne, Zürich, Rigi und Bern werden kontinuierlich die Menge von schwarzem Kohlenstoff (BC) mit Hilfe eines optischen Messverfahrens (Aethalometer AE 31 und AE 33, siehe Anhang C6) gemessen.

Messprinzip

Die Russmonitore Aethalometer AE 31 und AE 33 (Magee Scientific Inc.) dienen 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. Diese Korrektur wird gemäss der Publikation von Weingartner *et al.* (2003) [15] 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. 3-26).
Beim neueren Aethalometer Modell AE33 findet gleichzeitig auf zwei verschiedenen Flächen des Filters eine kontinuierliche Aerosolabscheidung mit unterschiedlichen Volumenströmen statt. Diese neue Technologie (Dual Spot Technologie) bietet den Vorteil, dass der Einfluss der Filterbelegung auf die gemessene Lichtabsorption bestimmt und dadurch das Messsignal entsprechend kompensiert werden kann.

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.

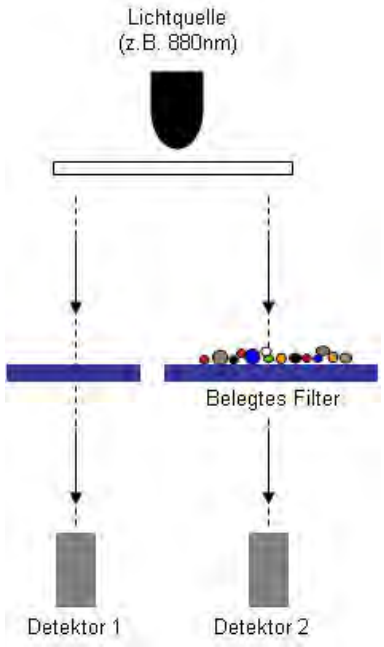


Abb. 3-26: Schematischer Geräteaufbau eines Russmonitor Magee Aethalometer AE31

3.9.8. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe im Feinstaub

An ausgewählten NABEL-Stationen werden die Konzentrationen von Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in PM10 quartalsweise analysiert.

Messprinzip

Die Analyse der Proben auf PAK folgt methodisch den Vorgaben der EN-Norm 15549 (CEN 2008)[16]. Zusätzlich zu den von der europäischen Richtlinie 2004/107/EC vom 15. Dezember 2004 (EU-Commission 2004)[17] geforderten PAK-Verbindungen werden auch noch Pyren, Chrysen und Benzo(ghi)perylen bestimmt. Eine detaillierte Beschreibung findet sich im Bericht „Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe im PM10 an ausgewählten Stationen des NABEL sowie der Kantone“ (Fischer und Hüglin 2017)[18], dieser Bericht ist abrufbar unter: www.empa.ch/web/s503/nabel.

Probenahme

An folgenden NABEL-Stationen werden PAK-Messungen durchgeführt: Basel-Binningen, Bern-Bollwerk, Dübendorf-Empa, Härkingen-A1, Lausanne, Lugano-Universita, Magadino-Cadenazzo, Payerne, Sion, Tänikon und Zürich-Kaserne.
Aus den täglichen Feinstaubfiltern (siehe Kap. 3.9.1) der ausgewählten Stationen wird jeweils ein Rondell von 14 mm Durchmesser ausgestanzt und quartalsweise zu einer Probe vereinigt.

Quantifizierte Verbindungen

Fluoranthen, Pyren, Benz(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b+j)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Ben-zo(a)pyren, Indeno(1,2,3,cd)pyren, Dibenzo(ah)anthracen, Benzo(ghi)perylen.

Aus den Siedepunkten der einzelnen PAK kann abgeschätzt werden, ob Sammelverluste durch Verflüchtigung vom Filter auftreten können. Bei den üblichen Sammeltemperaturen muss unterhalb eines Siedepunkts von rund 450ºC (entsprechend den Verbindungen mit 4 oder weniger Ringen) mit merklichen Verlusten gerechnet werden. Die Ergebnisse der PAK bis und mit Chrysen haben deshalb nur orientierenden Charakter. Bei den Verbindungen mit 5 und mehr Ringen sind die Sammelverluste durch Verflüchtigung bei den üblichen Sammeltemperaturen kleiner als 10%[19] und damit deutlich tiefer als die analytische Messunsicherheit.

Querempfindlichkeit

Benzo(b)fluoranthen und Benzo(j)fluoranthen können chromatographisch nicht getrennt werden und resultieren daher als Summe. Da beide Substanzen identische Toxizitäts-Äquivalentfaktoren aufweisen gehen keine Toxizitätsinformationen verloren. Ein weiteres Problem der PAK-Messung stellt die teilweise Oxidation der gesammelten PAK auf dem Probefilter durch Ozon dar [19].

Messunsicherheit

Als zusätzliches Element der Qualitätssicherung wurde der zertifizierte PM10-Referenzstaub ERM-CZ100 des European Institut for Reference Materials and Measurements (Geel, Belgium) mitanalysiert. Alle Wiederfindungsraten bewegten sich zwischen 83 – 111%, also im Bereich der analytischen Messunsicherheit von rund 20%.

Nachweisgrenze 0.02 ng/m3

3.9.9. 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 und während 1.5 Jahren (Juni 2013 - Ende 2014) am Standort Zürich die Partikelanzahl gemessen. An allen Standorten werden Kondensationskernzähler (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 Basel, Rigi und Zürich wird an allen Stationen die Probeluft mit Hilfe einer speziellen Verdünnungseinheit aufbereitet (Abb. 3-27). 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.

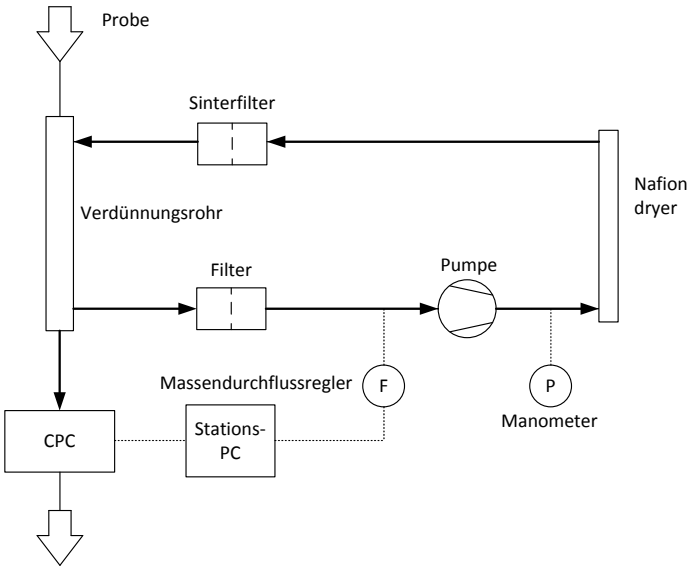


Abb. 3-27: CPC-Verdünnungseinheit

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.

3.9.10. Partikelgrössenverteilung

Seit Oktober 2014 wird die Partikelgrössenverteilung am Standort Zürich mit einem Electrostatical Classifier TSI 3080 in Kombination mit einem CPC 3775 gemessen.Von 2005 bis 2012 wurde an der Station Härkingen und von 2006 bis Oktober 2014 an der Station Zürich die Partikelgrössenverteilung mit einem SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) des Typs TSI 3034 gemessen (siehe Anhang C6)

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.

3.10. Staubniederschlag

Zur Erfassung des Staubniederschlags und seiner Inhaltsstoffe, vor allem der Schwermetalle, wird die Bergerhoffmethode nach VDI. 2119 Bl. 2[20] 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 dem Konditionieren für mindestens 24 Stunden bei 20 ± 1 °C/45 -50 % r.F. 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.[21] 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[21]

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

Bestimmungsgrenze für den gesamten Staubniederschlag[21]

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 20 ± 1 °C / 45 -50 % r.F.	Empa

Chemikalien

Salpetersäure suprapur 65 % (Aufschluss)	VWR International
Salpetersäure p.a. 65 % (Reinigung)	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
^{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 3.9.3.

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	0.01	µg/(m² Tag)
Blei	0.1	µg/(m² Tag)
Thallium	0.001	µg/(m² Tag)
Zink	1.0	µg/(m² Tag)
Kupfer	0.2	µg/(m² Tag)
Arsen	0.03	µg/(m² Tag)
Nickel (Doppelbestimmung)	0.2	µg/(m² Tag)

Geräte, Material

Reinstwasseranlage	Millipore
Tecator Eindampf- und Aufschlussapparatur	nicht mehr erhältlich
Proberohre zu Tecator	Glasbläserei Möller
ICP-MS ELAN 6100	Perkin Elmer/Sciex
Probengefässe (PP-Tubes) 50 ml und 15 ml	FAUST Laborbedarf

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
Multielement Standard VIII	VWR International
Multielement Standard IX	VWR International
Nickel Standard (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. Beim verwendeten Regensammler vom Typ DRA-12HK handelt es sich um ein neues, überbeitetes Modell eines so genannten Wet-only-Sammlers (Abb. 3-28). Die Probenahme erfolgt bei dieser Methode nur bei Regen, wobei das Öffnen und Schliessen des Sammeltrichters durch einen Regensensor gesteuert wird. Dadurch wird vermieden, dass auch trockener Staubniederschlag in den Sammler gelangt.
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. 3-28: Probenahme mit Regensammler

Alle Teile des Regensammlers, die mit dem Niederschlag in Berührung kommen, sind aus Teflon. Die Sammelflaschen bestehen aus Polyethylen. Die Proben werden für die Analysen im Labor in 250 ml Polypropylenflaschen 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	Digitel
Polypropylen- und Polyethylenfläschchen	Semadeni
Oberschalenwaage	Mettler
Diverse Polypropylenflaschen	Semadeni
Reinstwasseranlage	Millipore

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
PHC 2401 pH-Glaselektrode mit Schliffdiaphragma	IG, Radiometer Analytical
SAC 90 Autosampler	IG, Radiometer Analytical
T 901 Temperaturfühler	IG, Radiometer Analytical

Chemikalien

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

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 über-

prüft 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
CDC 741M3 Leitfähigkeitselektrode	IG, Radiometer Analytical
SAC 90 Autosampler	IG, Radiometer Analytical
T 901 Temperaturfühler	IG, Radiometer Analytical

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 0.6 mol/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 CG16 und CS16
Temperatur Säule	30°C	30°C
Eluent:	8.0 mM Na_2CO_3/1.0 mM $NaHCO_3$	38 mM Methansulfonsäure
Fluss:	1 ml/min	1 ml/min
Suppressor:	Dionex AERS 500, 43 mA oder Dionex ASRS 300, 43 mA	Dionex CSRS 300, 112 mA
Temperatur Messzelle	35°C	35°C
Injektionsvol.:	150 µl	100 µl

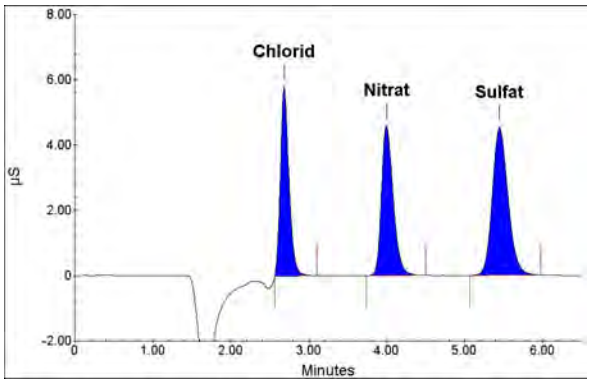
Kalibration

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 Multi-Component Cation Mix 1 Standard mitgemessen (Abb. 3-29 und Abb.3-30).
Zudem werden die Gebrauchsstandardlösungen für die Kationen angesäuert, so dass die Lösungen einen pH-Wert von ca. 3 aufweisen.

Die Konzentrationen der Gebrauchsstandardlösungen sind:

	Anionen			**Kationen in ca. 0.001 mol/l HNO_3**				
	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	0.04	0.2	0.02	0.02	0.1
Standard 2	0.25	0.5	0.5	0.1	0.5	0.05	0.05	0.25
Standard 3	0.5	1	1	0.2	1	0.1	0.1	0.5
Standard 4	1	2	2	0.4	2	0.2	0.2	1
Standard 5	2	4	4	1	5	0.5	0.5	2.5
Standard 6	5	10	10	2	10	1	1	5

Anionen-Standard



Regenprobe

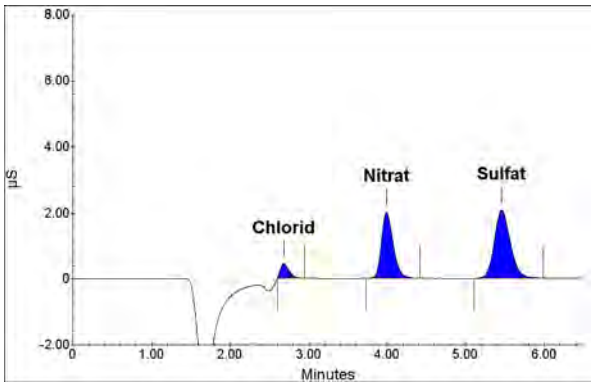
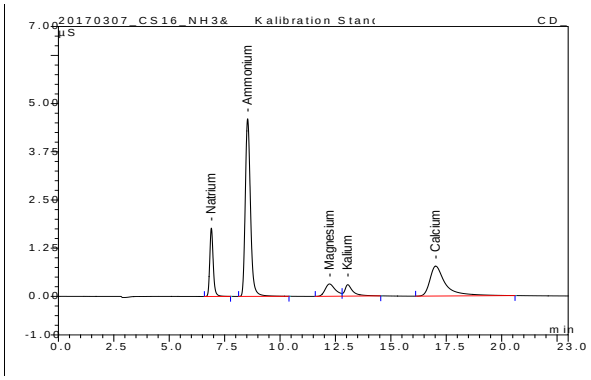


Abb. 3-29: IC-Chromatogramm Anionen-Standard und Regenprobe

Kationen-Standard



Regenprobe

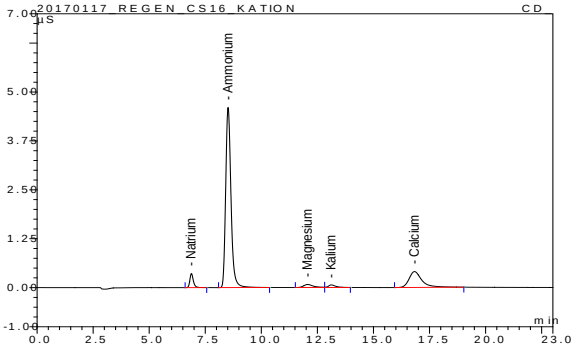


Abb. 3-30: IC-Chromatogramm Kationen-Standard und Regenprobe

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[22] 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

Tagesmittelwert	**Anionen**		**Kationen**	
	Chlorid	0.007 mg/l	Natrium	0.004 mg/l
	Nitrat	<0.001 mg N/l	Ammonium	0.008 mg N/l
	Sulfat	<0.001 mg S/l	Kalium	<0.001 mg/l
			Magnesium	<0.001 mg/l
			Calcium	0.020 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
Anionen Mehrelementstandard II	VWR International
Multi-Component Cation Mix 1 Standard	VWR International
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 in den unteren Teil des Filterhalters eingelegt und dann mit 300 µl der entsprechenden Imprägnierlösung imprägniert. Nach dem Einsetzen der O-Ringe werden die Filterhalter verschraubt und bis zur Exponierung im Kühlschrank aufbewahrt. 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. 3-31). Mit Mehrprobennehmern wird während eines Tages je ein Filter mit einem Fluss von 13 l/min belegt. Der Probengasfluss wird regelmässig überprüft. Nach 24 Stunden wird automatisch zum nächsten Filter gewechselt. 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. 3-31: 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 mit Ionenchromatographie 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 gelangt.

Chromatographische Bedingungen und Kalibration

Siehe Kapitel 3.11.3. unter Anionen.

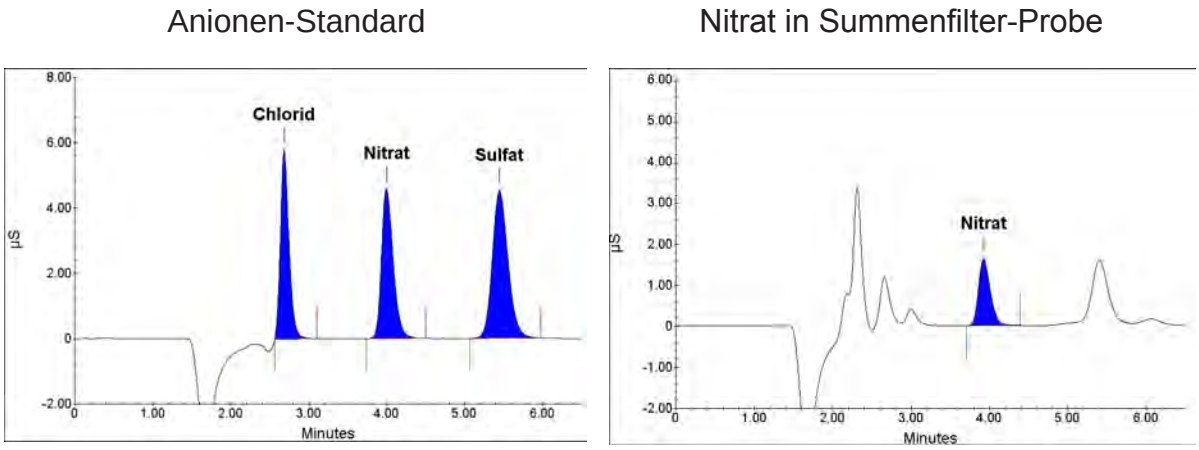


Abb. 3-32: IC Chromatogramm Anionen-Standard und Summenfilter-Probe (Nitrat)

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
Dry Cal	BIOS
Filterhalter, Durchmesser 50 mm	FAUST Laborbedarf
Filter Whatman 40, Durchmesser 50 mm (Spezialanfertigung)	Sebio
Oberschalenwaage	Mettler
Brand Dispenser	FAUST Laborbedarf
PP-Probeflaschen (weithals), NALGENE 125 ml	FAUST Laborbedarf
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

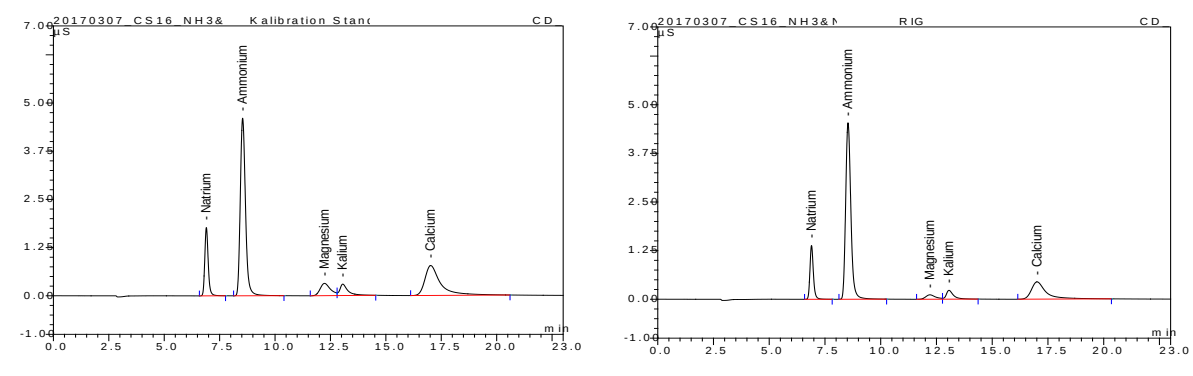


Abb. 3-33: IC- Chromatogramm Kationen - Standard + Summenfilter-Probe

Messunsicherheit

Tagesmittelwert	Ammoniak + Ammonium	0.45 µg N/m^3

Bestimmungsgrenze

Tagesmittelwert	Ammoniak + Ammonium	0.15 µg N/m^3

Geräte

siehe Kapitel 3.12.1

Chemikalien

Methansulfonsäure puriss	Sigma-Aldrich
Multi-Component Cation Mix 1 Standard	VWR International
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 gesaugt. Es sind jeweils pro Analysegas zwei Denuder in Serie geschaltet um die Abscheideffizienz der einzelnen Analysegase zu bestimmen. Die Ammoniumpartikel werden auf sauer imprägnierten Filtern, und die Nitratpartikel auf alkalisch imprägnierten Filtern gesammelt. Es werden immer zwei Cellulosefilter hintereinander geschaltet, da die Abscheideeffizienz bei nur einem Cellulosefilter ungenügend ist.

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 einem Trocknungsverteiler mit 4 Ausgängen und einer Trocknungspatrone mit Silicagel, welche mit einem Filterpack mit je einem sauer und einem alkalisch beschichteten Filter bestückt ist. So wird die Trocknungsluft von allfälligen Stickstoffverbindungen gereinigt. Sobald die Denuder trocken sind, werden diese von der Trocknungseinheit entfernt.

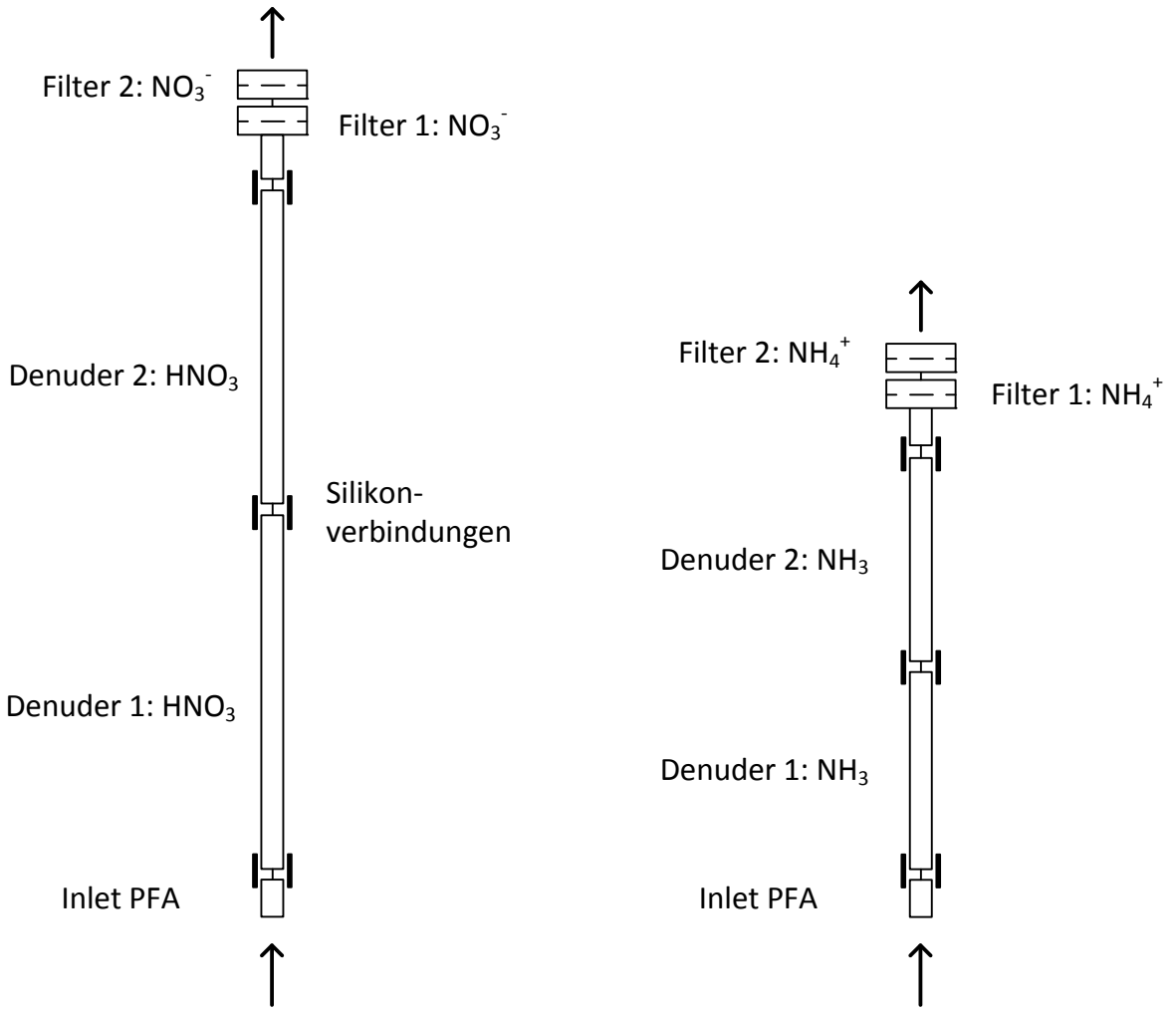


Abb. 3-34: Probetrains zur getrennten Bestimmung von HNO_3, NO_3^- und NH_3, NH_4^+

Die Filter werden direkt auf dem Filterhalter mit der entsprechenden Imprägnierlösung imprägniert und sobald die Filter trocken sind, werden diese verschraubt. Die Filterhalter werden dann mit Parafilm umwickelt und danach zu den in Abbildung 3-34 dargestellten Probetrains zusammengesetzt und mit Caps verschlossen. Die Probetrains werden auf Dichtheit überprüft und dann bis zur Exposition im Kühlschrank gelagert. Zur Bestimmung der Blindwerte werden Filterhalter (mit sauer bzw. alkalisch imprägnierten Filtern) und sauer bzw. alkalisch beschichtete Denuder vorbereitet. Die Filterhalter und die Denuder werden mit Caps verschlossen und in einem Minigripbeutel bis zur Analyse im Kühlschrank aufbewahrt. In einer speziell konstruierten Probenahmeeinrichtung (Abb. 3-36) wird während ca. 14 Tagen, mit einem Fluss von ca.

0.35 l/min, ein bekanntes Volumen an Aussenluft (Messung mit Gasuhr oder Massendurchflussregler) durch das Minidenuder-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 Methanol

Probenextraktion

Die Probetrains werden nach der Exposition bis zur Demontage wieder im Kühlschrank gelagert. Die Aufarbeitung der exponierten Proben und der zugehörigen Blindwerte 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.

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 µg N/m³
Summe HNO_3+NO_3	0.18 µg N/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	0.05 µg N/m³
NH_4^+	0.05 µg N/m³
HNO_3	<0.01 µg N/m³
NO_3^-	<0.01 µg N/m³



Abb. 3-3: 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
Filter Whatman 1, Durchmesser 25 mm	FAUST Laborbedarf
In-line Filter Holder, 25 mm, Delrin	VWR International
Trocknungseinheit	Mikrolab Aarshus, DK
Probengefässe (PP-Tubes) 15 ml und 50 ml	FAUST Laborbedarf
Silicagel PS	ZEOCHEM
BRAND Dispenser	FAUST Laborbedarf
BRAND Pipettierhilfe	FAUST Laborbedarf
Eppendorf Pipette	Eppendorf
PARAFILM	FAUST Laborbedarf
Reinstwasseranlage	Millipore

Chemikalien

Zitronensäure p.a.	VWR International
KOH puriss p.a.	Sigma-Aldrich
Glycerin, wasserfrei	VWR International
Methanol puriss p.a.	Sigma-Aldrich
HNO_3 p.a.	VWR International

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, HAE, 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 Wippe (Lamprecht 1518H3)

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 (defekte Heizung)

Messprinzip Waage (Pluvio²S und L)

Der Niederschlagssensor Pluvio2 arbeitet nach dem Wägeprinzip. Über eine Auffangöffnung von 200 cm² wird der Niederschlag (flüssig oder fest) in einem Behälter aufgefangen und die Gewichtsänderung mit der darunterliegenden hochpräzisen, langzeitstabilen Wägezelle bestimmt. Mit einem integrierten Temperaturfühler werden Temperatureinflüsse auf den Wägemechanismus gemessen und kompensiert. Alle 6 Sekunden wird das Gewicht des Auffangbehälters inklusive Inhalt mit einer Auflösung von 0.001 mm bestimmt und daraus der momentane Behälterfüllstand ermittelt. Ein Filteralgorithmus verhindert dabei eine Verfälschung der Messergebnisse, wie sie beispielsweise durch Windeinflüsse verursacht werden können. Aus der Differenz von zwei aufeinanderfolgenden Messungen wird die Niederschlagsintensität berechnet. Diese Werte werden zu einer akkumulierten Niederschlagsmenge addiert und über die Schnittstelle ausgegeben. Weiter können die Intensität, Menge Total, Gewicht des Behälters sowie Temperatur- und Statuswerte des Niederschlagsmessers abgefragt werden.

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, Davos 35 m/Lägeren 45 m über dem Boden (Wald)
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

Messprinzip Thygan

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

Messprinzip Rotronic HC2A-S3

Der kombinierte Temperatur- und Feuchtefühler HC2A-S3 ist in einem belüfteten, doppelwandigen Gehäuse untergebracht, das ihn vor Umwelteinflüssen wie Regen und direkter Sonneneinstrahlung schützt. Ein oberhalb des Fühlers angebrachter Ventilator sorgt dabei für einen permanenten Luftstrom von unten durch das Gehäuse. Der Fühler HC2A-S3 besteht aus einem Temperatursensor PT100 1/3 Klasse B und einem kapazitiven Feuchtesensor Hygromer® HT-1. Die Messdaten werden kontinuierlich über die serielle Schnittstelle des Fühlers abgefragt und an die Datenerfassung übermittelt.

Meteorologische Grössen

Bei 8 Stationen (BAS, CHA, JUN, LUG, MAG, PAY, SIO, TAE) werden die Meteomessungen vom SMN der MeteoSchweiz übernommen.
An 8 Stationen (BER, 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 / Rotronic HC2A-S3
Niederschlagsmenge	Lamprecht 1518H3, Pluvio^2 S + L
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 (MW)	Messmethode	Anmerkung
Schwefeldioxid (SO_2)	Zehnminuten	UV-Fluoreszenz	gemäss CEN Norm EN 14212
Stickoxide (NO/NO_2)	Zehnminuten	Chemilumineszenz	Überprüfung vom Konverterwirkungsgrad: Gasphasentitration gemäss CEN Norm EN 14211
Ozon (O_3)	Zehnminuten	UV-Absorption	Funktionskontrolle mit O_3-Generator gemäss CEN Norm EN 14625
Kohlenmonoxid (CO)	Zehnminuten	NDIR-Absorption oder Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)	gemäss CEN Norm EN 14626
Kohlendioxid (CO_2)	Zehnminuten	NDIR-Absorption oder CRDS	
Nichtmethankohlenwasserstoffe (NMHC)	Zehnminuten	FID-Detektor	Cutter-Überprüfung mit Propan
Methan (CH_4)	Zehnminuten	FID-Detektor oder CRDS	
VOC	Standortsabhängig	FID oder PID-Detektor	
Ammoniak (NH_3)	Zehnminuten	CRDS	
N_2O	Zehnminuten	Off-axis integrated Cavity output spectroscopy (OA-ICOS)	
Feinstaub	Tag	Gravimetrische Bestimmung	Quarzfaserfilter; äquivalent zu CEN Norm EN 12341
	Zehnminuten	β-Strahlenabsorption oder opt. Feinstaubmessung (Lichtstreuung)	gemäss CEN Norm EN 16450
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 Salpetersäureaufschluss
Regeninhaltsstoffe	Woche	Ionenchromatographie	
Σ (HNO_3 + NO_3^-) Σ (NH_3 + NH_4^+)	Tag	Ionenchromatographie	Filtermethode
Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} (Schwebstaub, TSP)	Tag	Ionenchromatographie	Filtermethode
HNO_3, NH_3, NO_3^-, NH_4^+	2 Wochen	Ionenchromatographie	Minidenuder (MD) - System
Partikelanzahl	Zehnminuten	Condensation Particle Counter (CPC)	
Partikelgrössenverteilung	Zehnminuten	Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)	
OC/EC	Tag	Thermisch-optische Methode (TOT)	
BC	Zehnminuten	Multi Angle Absorption Photometer oder Aethalometer	
PAK	Quartal	GC/MS	CEN Norm EN 15549

Januar 2018

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 370	BAS, BER, BRM, DUE, HAE, LAU LUG, MAG, SIO, TAE, ZUE
	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 49i	Alle Stationen
CO	Horiba APMA 370	BER, DUE, HAE, LAU, LUG, ZUE
	Picarro G2302	PAY, RIG
	Picarro G2401	JUN
CO_2	Li-COR LI-7000	HAE
	Picarro G2401	JUN
CH_4 / THC	Horiba APHA 360	LUG, ZUE
	Horiba APHA 370	DUE
NH_3	Picarro G2103	BRM, PAY, TAE
Feinstaub	Digitel DHA-80, DHA-80/c	Alle Stationen ausser DAV
	Palas Fidas 100	JUN
	Palas Fidas 200	BAS, BER, BRM, DAV, DUE, HAE, LAU, LUG, MAG, PAY, RIG, ZUE
	MetOne BAM 1020	CHA, SIO, TAE
Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} (Feinstaub, PM10)	Digitel DHA-80	JUN, LUG, PAY, RIG
Partikelanzahl	TSI CPC 3775	BAS, BER, HAE, LUG, RIG
Partikelgrössenverteilung	TSI SMPS 3080 + CPC 3775	ZUE
OC/EC	Sunset Laboratory OCEC Analyzer	BAS, BER, DUE, HAE, LUG, MAG, RIG, PAY, ZUE
BC	Thermo 5012 MAAP	BAS, DUE, HAE, LUG
	Magee Scientific AE-31	BER
	Magee Scientific AE-33	MAG, PAY, RIG, ZUE
Regeninhaltsstoffe	Digitel DRA-12 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, TSP)	Breitfuss MPN-16K	RIG, PAY
HNO_3, NH_3, NO_3^-, NH_4^+ (MD)	Minidenuder (MD)-System (Eigenbau)	BRM , MAG, PAY, RIG
Kalibration SO_2, NO/NO_x, O_3, CO, CH_4/THC	MKAL-Module Breitfuss	BAS, BER, BRM, CHA, DAV, HAE, JUN, LAU, LUG, MAG, PAY, SIO, ZUE
	Horiba APMC-370	DUE, RIG, TAE
Kalibration NH_3	LNI Sonimix 6000C	BRM, PAY, 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[23] 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 unerlässlich, umfassende Parallelmessungen zwischen der Referenzmethode und der neuen Methode durchzuführen. So kann die Vergleichbarkeit der alten und neuen Methode dokumentiert 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 Messtechnik.

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	VSL: Primary Reference Material	10 ± 0.1 µmol/mol
NO	VSL: Primary Reference Material	20 ± 0.1 µmol/mol
CO	NPL: Standard Reference Material	10 ± 0.04 µmol/mol
O_3	NIST: Standard Reference Photometer (SRP #15)	0 – 1000 ppb
CH_4	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.

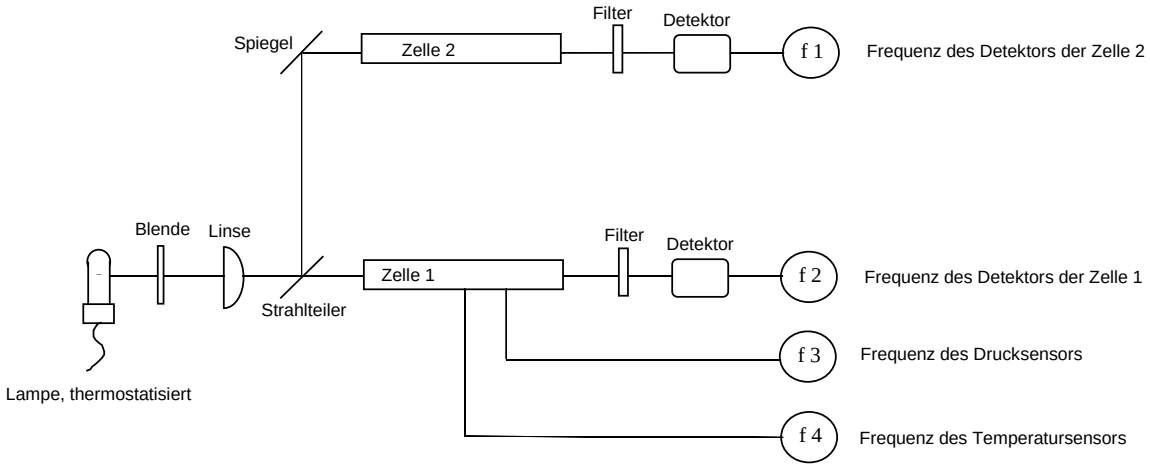


Abb. 4-1: Schematische Darstellung eines SRP

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

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

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

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

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} [24]-[26]
L = Optische Länge in cm

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

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

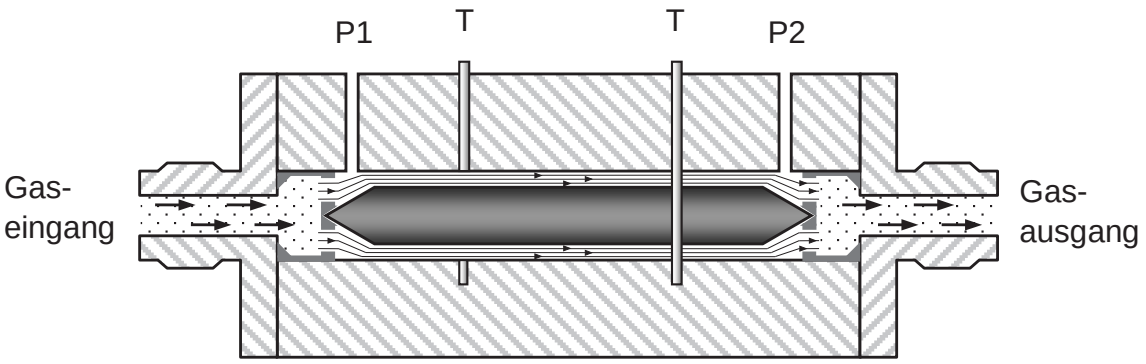


Abb. 4-3: Schema des Messprinzips des DHI Molbloc/Molbox1

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	Messer Schweiz	+/- 3% rel.	1 Jahr
NO	2.8	Stickstoff (5.0)	5 ppm 20 ppm 50 ppm	Messer Schweiz	+/- 2% rel. +/- 2% rel. +/- 2% rel.	1 Jahr 1 Jahr 1 Jahr
CO	4.7	Synt. Luft (5.0)	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 Thermo 49i-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 Unsicherheiten 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/49i-PS)

Für die Kalibrierung des Ozon Monitors auf der Station, welche alle 3 Monate durchgeführt wird, wird als Transfernormal ein Thermo Scientific 49C-PS resp. 49i-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).

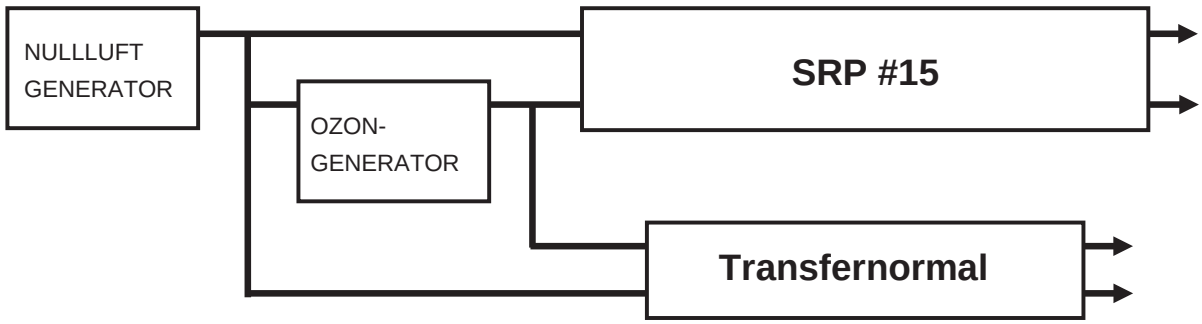


Abb. 4-4: Messanordnung für den Vergleich des Ozon-Transfernormal mit dem SRP

Messprinzip des Transfernormal Thermo 49C-PS/49i-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 Gerät berechnet die Ozonkonzentration für jede Zelle und ermittelt anschliessend die Durchschnittskonzentration.

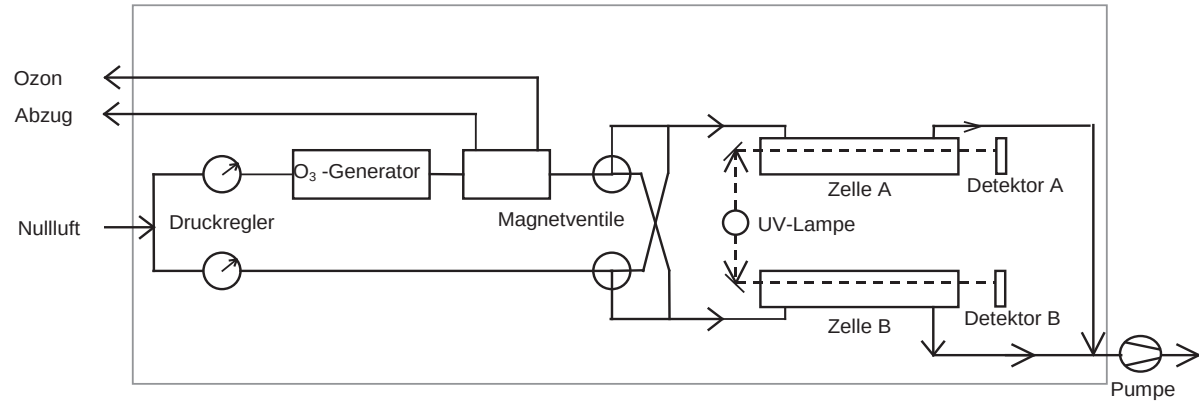


Abb. 4-5: Schematische Darstellung des Thermo 49C-PS

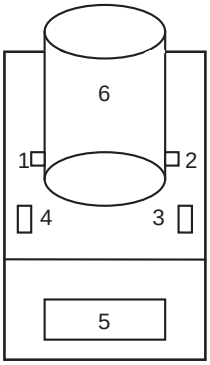
4.3.2. Transfernormal für den Volumenstrom

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 - 300 ml/min
DC-MC-1	100 ml/min - 5 l/min
DC-HC-1	500 ml/min - 30 l/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 - 100 ml/min
MFM red-y smart (Vögtlin)	0.4 - 20 l/min
MFM red-y smart (Vögtlin)	0.02 - 1.0 l/min

4.4. Rückverfolgbarkeit (Traceability)

4.4.1. Ozon

Das vom NIST gebaute Standard-Referenzphotometer (SRP#15)[27] 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 resp. 49i-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.

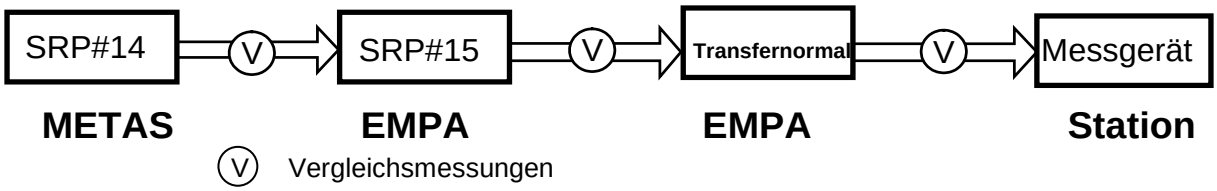


Abb. 4-7: Rückverfolgbarkeit von Ozon (Primärnormale: SRP#14 + SRP#15)

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.

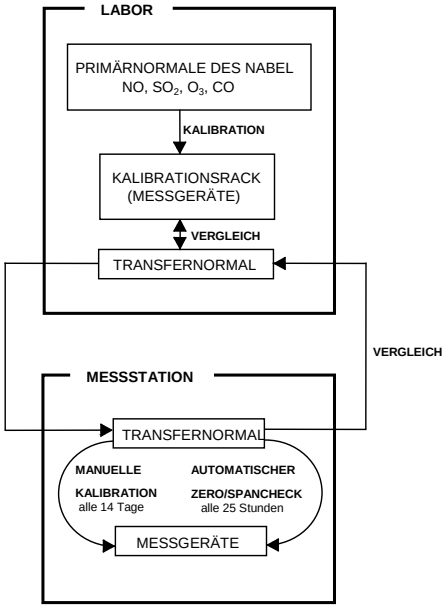


Abb. 4-8: Rückverfolgbarkeit Komponenten CO, NO, O_3 und SO_2

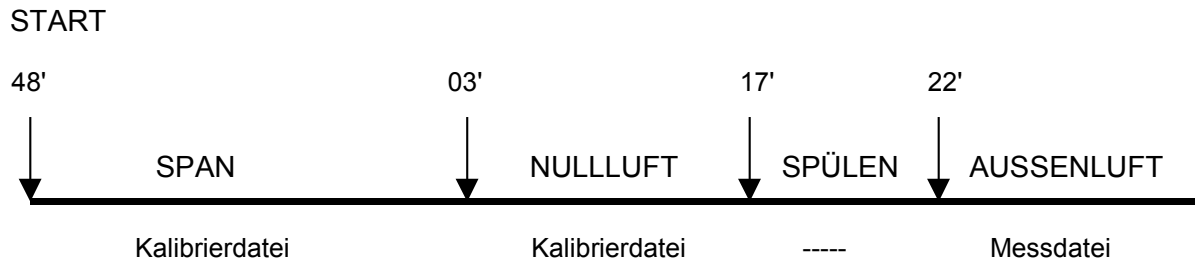
4.4.3. Volumenstrom

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 (34 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 (NO und SO_2)

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.

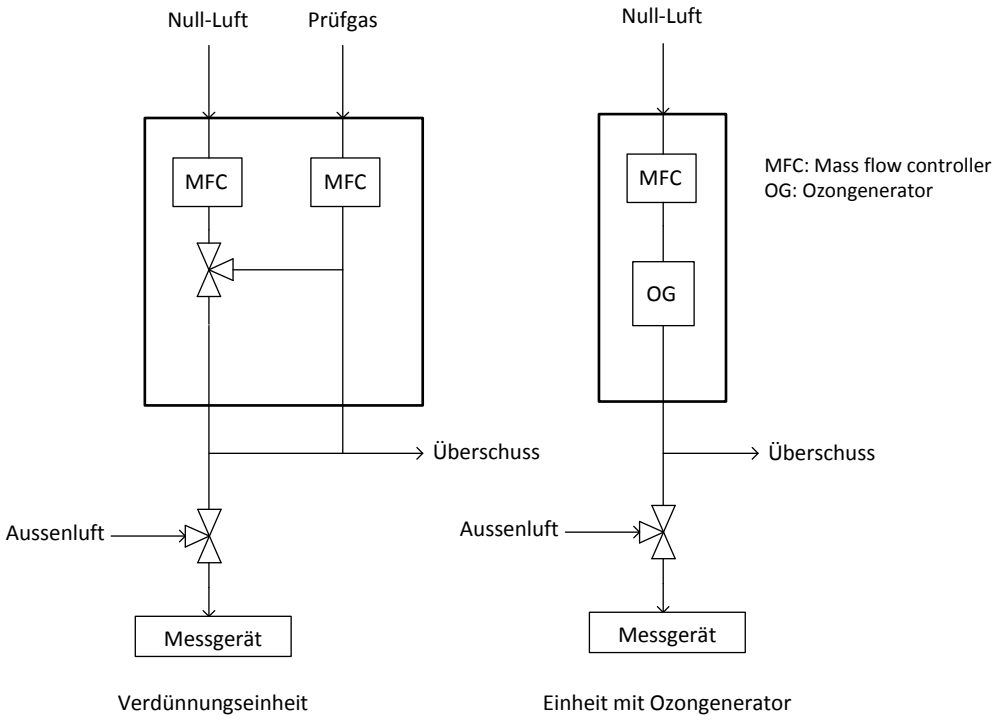


Abb. 4-10: Schematische Darstellung einer Kalibriereinrichtung

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.

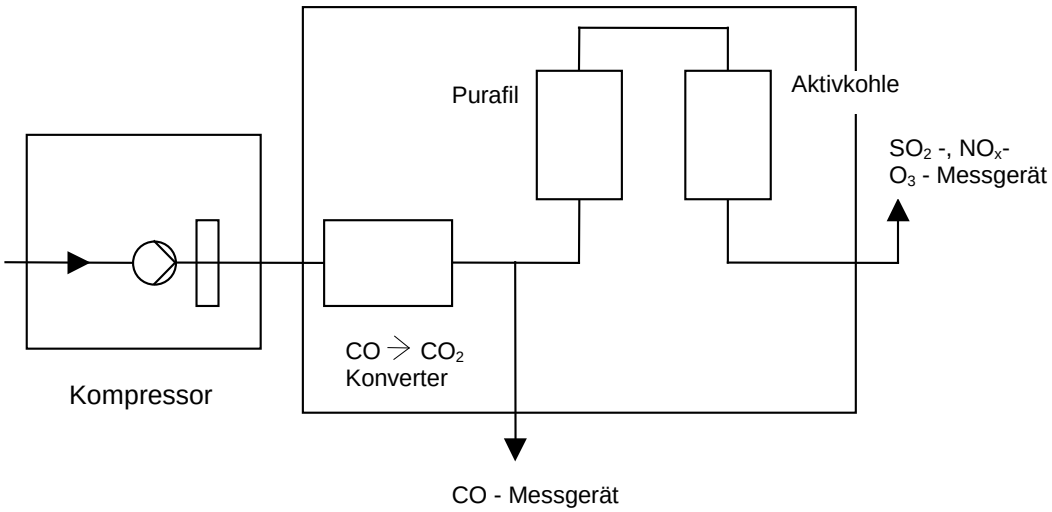


Abb. 4-11: Schematische Darstellung einer Nullluftanlage

4.6. Gerätetests

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

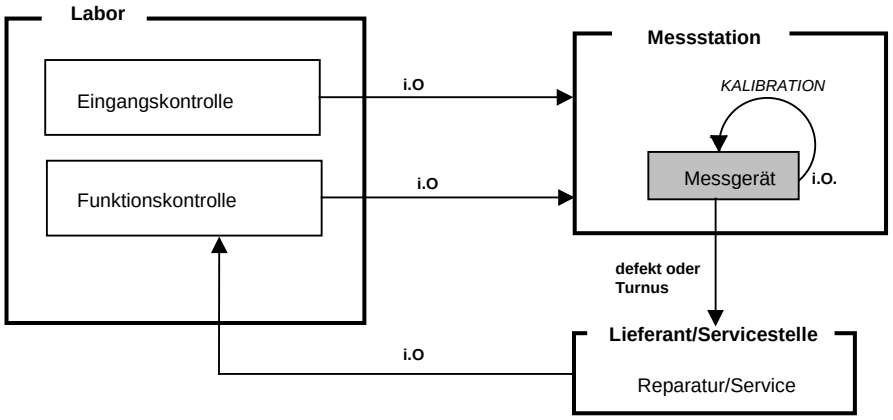


Abb. 4-12: Schematische Darstellung der Gerätetests

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.

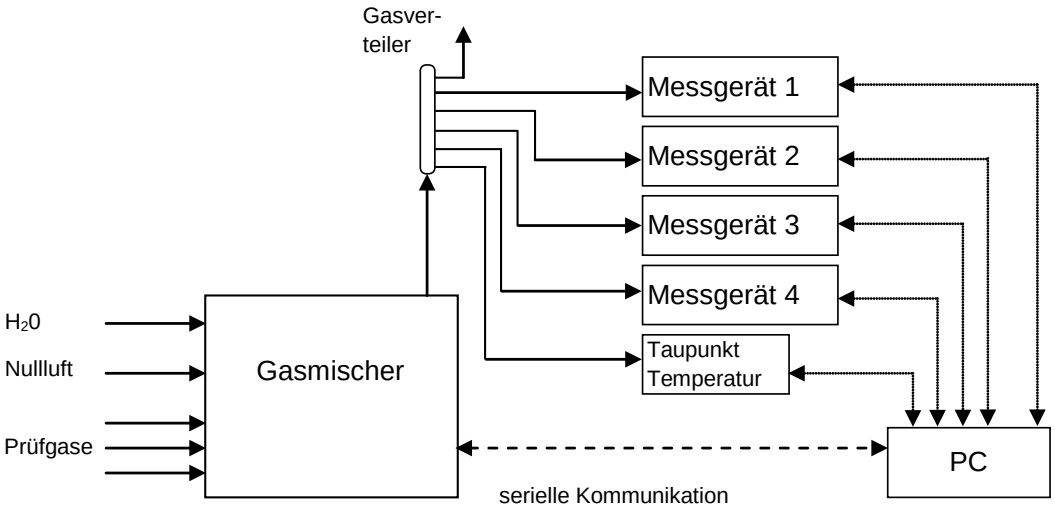


Abb. 4-13: Gerätetestplatz im Kalibrierlabor

Im Rahmen der durchgeführten Gerätetests werden bei den eingesetzten Immissionsmessverfahren diverse Kenngrössen bestimmt [28],[29]. 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.

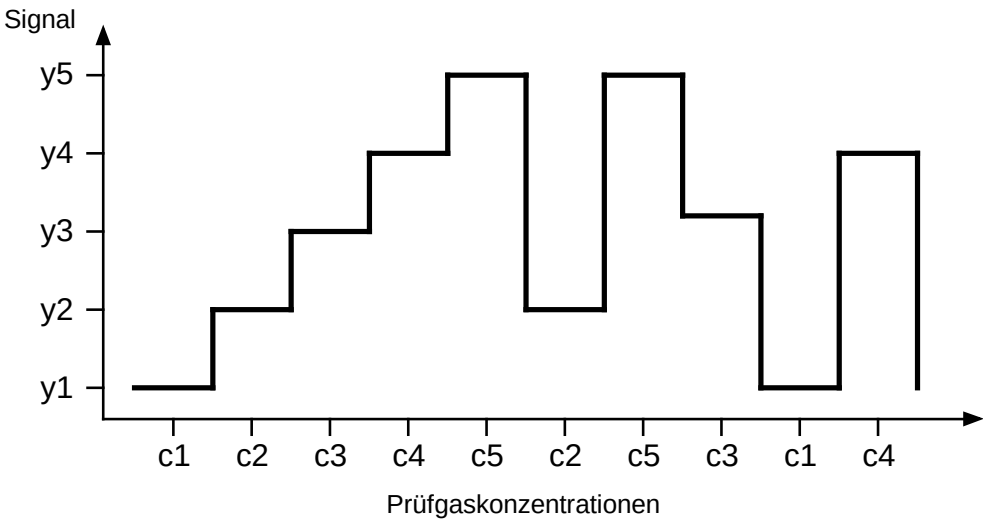


Abb. 4-14: Konzentrationsstufenfolge für Mehrpunktkalibration

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 %

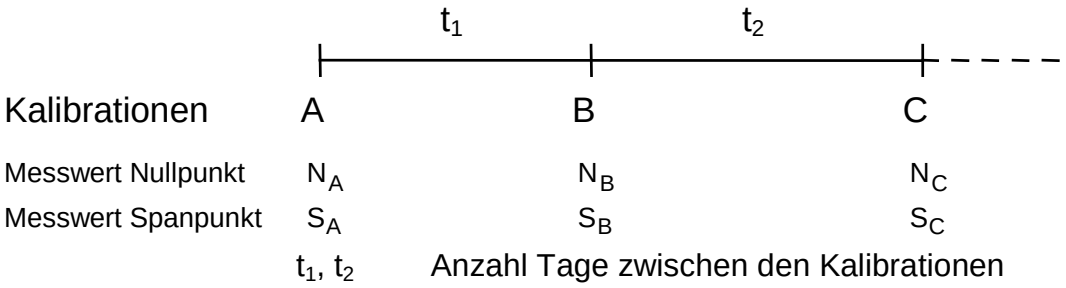
2-Punktkalibration

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. 4-15).



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).

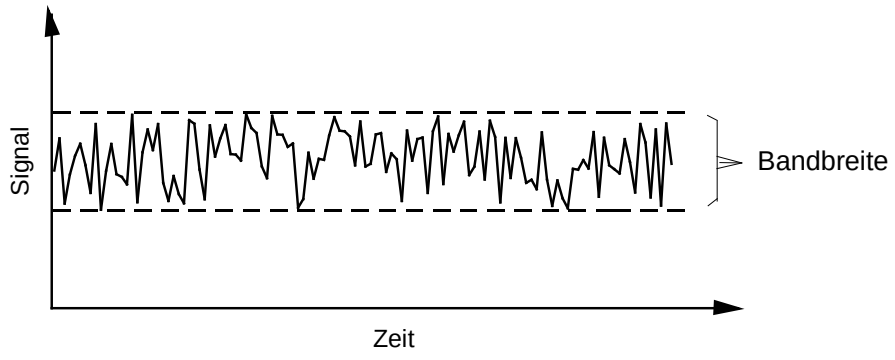


Abb. 4-16: Signalrauschen und Bandbreite

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.

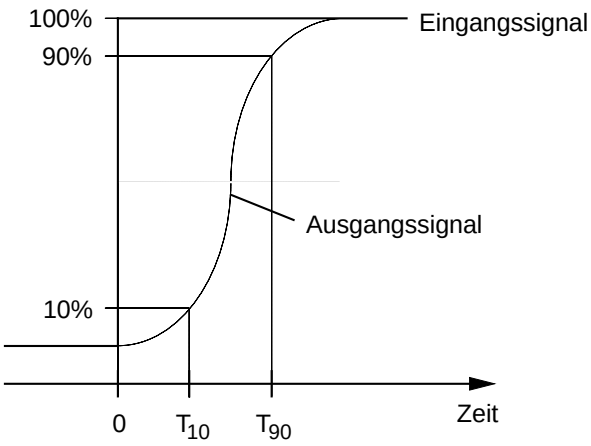


Abb. 4-17: Sprungfunktion; Tot- und Einstellzeit

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)[23] 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:

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

Beurteilung

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

maximale Bestimmungsgrenze $\underline{C}$:

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.

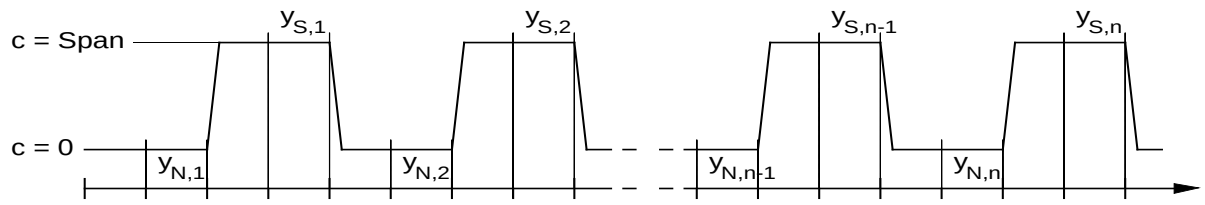


Abb. 4-18: Wiederholgrenze: Konzentrationsfolge

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).

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
	• Messzelle reinigen	6 Monate
	• Service durchführen lassen	2 Jahre
	• Scrubber ersetzen	2 Jahre/nach Bedarf
NO_x	• Konverterwirkungsgrad überprüfen	1 Jahr
	• Service durchführen lassen	1 - 2 Jahre
CO	• Service durchführen lassen(Horiba Geräte)	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	• Fidas 200: Überprüfung mit Referenzstaub	2 Monate
	• Fidas 200: Durchflusskalibration	6 Monate
	• BAM 1020: Filterband, Dichtigkeit	2 Monate
	• HIVOL: Durchfluss überprüfen	6 Monate
Kalibratoren	• Verdünnungseinheit: Durchfluss der MFC messen	3 Monate
Nullluft	• 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 ab-

hängig. 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 +	• Testpunkte überprüfen	3 Monate
Temperatur	• Service + Funktionskontrolle durch Hersteller	5 Jahre

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	4*8 mesh, Aqua/Ecosorb	LEHVOSS
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
Regen: pH, Leitfähigkeit, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} G-samples (precipitation) – Resultate (Labor ID: 21, Switzerland) sind unter: http://www.nilu.no/projects/ccc/intercomparison/ verfügbar	EMEP/NILU	jährlich	II
Regen: pH, Leitfähigkeit, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} STUDY RESULTS (LABOR ID: 700035, Switzerland) sind unter: http://www.qasac-americas.org/ verfügbar	WMO	2 x / Jahr	II
Russ: EC- und OC-Analytik auf Filtern	TU Berlin	1995	II
Russ: EC- und OC-Analytik auf Filtern	IUHT Lausanne	1996	II
Russ: EC- und OC-Analytik auf Filtern	IUHT Lausanne	1998	II
Russ: EC- und OC-Analytik auf Filtern	EUSAAR	2008	II
Russ: EC- und OC-Analytik auf Filtern	JRC Ispra	2008/09	II
Russ: EC- und OC-Analytik auf Filtern	EUSAAR	2010	II
Russ: EC- und OC-Analytik auf Filtern	GGD Amsterdam	2010	II
Russ: EC- und OC-Analytik auf Filtern	AQUILA	2011	II
Russ: EC- und OC-Analytik auf Filtern	ACTRIS	2011	II
Russ: EC- und OC-Analytik auf Filtern	GGD Amsterdam	2012	II
Russ: EC- und OC-Analytik auf Filtern	ACTRIS	2014	II
Russ: EC- und OC-Analytik auf Filtern	ACTRIS/EMEP	2015	II
Russ: EC- und OC-Analytik auf Filtern	ACTRIS/EMEP	2016	II
Russ: EC- und OC-Analytik auf Filtern	ACTRIS/EMEP	2018	II

GASE und FEINSTAUB:

Thema / Komponenten	Veranstalter	Jahr/Zeitraum	Typ
NO, NO_2	EMEP/NILU/UBA	1991	I
O_3	LANUV	1992	I
NO, NO_2, SO_2, O_3	LANUV	1992	I
NO, NO_2, CO	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
NO, NO_2, CO	WHO, UBA	1998	I
VOC: C2 – C9, Aromaten	IFU, NPL, NILU	1999	II
VOC: C2 – C9, Aromaten	IFU, NPL, NILU	2000	II
NO, NO_2, SO_2, CO, O_3	JRC/Ispra	2000	I
Feinstaub PM10	Cercl' Air	2001	I
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
NO, NO_2, SO_2, CO, O_3	JRC/Ispra	2008	I
CO_2, CH_4 (CRDS)	NOAA/WMO	2010	II
N_2O (GC-ECD)	NOAA/WMO	2010	II
H_2 (GC-RGA)	NOAA/WMO	2010	II
VOC: C2 – C8, Aromaten	ACTRIS	2012	II
NO	ACTRIS	2012	II
NO, NO_2, SO_2, CO, O_3	JRC/Ispra	2013	I
OVOC	ACTRIS/DWD	2012	I
CO (CRDS)	NOAA/WMO	2014	II
SF_6 (GC-MS Medusa)	NOAA/WMO	2014	II
CO_2, CH_4, CO	UEA	Jährlich (seit 2012)	II
Feinstaub PM10, PM2.5	JRC/Ispra	2015	I
CO_2, CH_4, CO	ICOS	2015	I
VOC: C2 – C7, Aromaten	WCC-VOC/KIT	2017	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_2O
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)
JUN	2015	CO_2, CO, O_3, CH_4	WCC-Empa
JUN	2017	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[30].

Mit dem *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (GUM)* [30] 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 korrelierten Einflussgrössen müssen die Kovarianzen bestimmt und berücksichtigt werden.
3. Bestimmung der kombinierten Standardunsicherheit und der erweiterten Unsicherheit des Messergebnisses.
4. 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) [31]. 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.

Für die verschiedenen kontinuierlichen Messungen werden im NABEL typischerweise Messgeräte basierend auf dem jeweiligen Referenzverfahren (siehe Kap. 3) eingesetzt. Die Bestimmung der Messunsicherheit in diesen Referenzverfahren beruht auf der Europäischen Norm EN ISO 14956 (Luftbeschaffenheit; Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit, 2003) [32].
Im NABEL werden die Messunsicherheiten analog dem indirekten Ansatz der entsprechenden Norm be-stimmt. Zusätzlich wurde der Unsicherheitsparameter „Unsicherheit bezüglich Änderung des Differenzdrucks“ in die Berechnung aufgenommen, da an den Stationen Lägeren und Davos aufgrund der langen Messleitungen ein Einfluss zu erwarten ist.
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. 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 dem Referenzverfahren CEN Norm EN 14625 [7]. Anstelle des Unsicherheitsbeitrages „Unsicherheit Kalibriergas“ im Referenzverfahren werden im NABEL die beiden Unsicherheitsbeiträge „Unsicherheit des Primärnormals für Ozon“ und „Unsicherheitt des Empa Transfernormals (TN)“ verwendet.

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) **[33]**.
Für die Standardunsicherheit eines SRP ergibt sich

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

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 BIPM (International Bureau of Weights and Measures) in Paris 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:

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

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 **[32]**. 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

Die Berechnung der Standardunsicherheiten beruht auf dem in der CEN Norm EN ISO 14956 festgelegten Verfahren. Zusätzlich zu den in der CEN Norm EN 14625 aufgeführten Unsicherheitskomponenten werden die beiden Standardunsicherheiten u_{PN} (Primärnormal) und u_{TN} (Transfer Normal) in die Berechnung aufgenommen. In Tabelle 5-1 sind die ermittelten Standardunsicherheiten der wesentlichen Unsicherheitskomponenten für Ozon-Stundenwerte mit dem im NABEL eingesetzten Gerätetyp (Thermo 49i) aufgeführt.

5.2.4. Kombinierte Messunsicherheit der Ozonmessungen

Die kombinierte Messunsicherheit u_{O3} der Ozonmessungen wird durch Fehlerfortpflanzung der Standardunsicherheiten der einzelnen Einflussgrössen wie folgt berechnet.

$$u_{O_3} = \sqrt{u_{r,z}^2 + u_{r,l}^2 + u_{l,lh}^2 + u_{gp}^2 + u_{gt}^2 + u_{st}^2 + u_V^2 + u_{H_2O}^2 + u_{int}^2 + u_{av}^2 + u_{r,f}^2 + u_{d,l,z}^2 + u_{d,l,s}^2 + u_{\Delta sc}^2 + u_{cg}^2 + u_{tn}^2 + u_{srp}^2 + u_{zg}^2 + u_{\Delta p}^2}$$

$u_{r,z}$ Standardunsicherheit für die Wiederholpräzision bei Null
$u_{r,l}$ Standardunsicherheit für die Wiederholpräzision bei Ct*
$u_{l, lh}$ Standardunsicherheit für die Abweichung von der Linearität
u_{gp} Standardunsicherheit für die Änderung des Probegasdrucks
u_{gt} Standardunsicherheit für die Änderung der Probegastemperatur
u_{st} Standardunsicherheit für die Änderung der Umgebungstemperatur
u_V Standardunsicherheit für die Änderung der elektrischen Spannung
u_{H2O} Standardunsicherheit für die Querempfindlichkeit H_2O
u_{int} Standardunsicherheit für die Querempfindlichkeiten (ohne H_2O)
u_{av} Standardunsicherheit für die Mittelung
$u_{r,f}$ Standardunsicherheit für die Vergleichspräzision im Feld*
$u_{d,l,z}$ Standardunsicherheit für den Langzeitdrift (Null)
$u_{d,l,s}$ Standardunsicherheit für den Langzeitdrift (Span)
$u_{\Delta sc}$ Standardunsicherheit für die Differenz Proben- und Kalibriereingang
u_{cg} Standardunsicherheit für das Kalibriergas
u_{tn} Standardunsicherheit für das Transfernormal**
u_{srp} Standardunsicherheit für das Referenzphotometer**
u_{zg} Standardunsicherheit für das Nullgas
$u_{\Delta p}$ Standardunsicherheit für die Änderung des Differenzdrucks

* der höhere der Werte Standardunsicherheit für die Wiederholpräzision bei Ct oder Vergleichspräzision im Feld wird verwendet
** Unsicherheitsbeitrag nur bei Ozon

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} aufge-ührt (Erweiterungsfaktor k=2, UO3=2·uO3). 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

Unsicherheitsparameter		**O_3 Thermo 49i ppb**
Wiederholpräzision bei Null	$u_{r,z}$	0.0449
Wiederholpräzision bei Ct	$u_{r,l}$	
Abweichung von der Linearität	$u_{l,\ lh}$	0.0006 c
Probengasdruck	u_{gp}	0.0011 c
Probengastemperatur	u_{gt}	0.0083 c
Umgebungstemperatur	u_{st}	0.0005 c
Elektrische Spannung	u_{v}	0.0004 c
Querempfindlichkeit H_2O	u_{H2O}	$[(0.2239\ ppb)^2+(0.005\ c)^2]^{1/2}$
Querempfindlichkeit (ohne H_2O)	u_{int}	0.0083
Mittelungsfehler	u_{av}	0.0000
Vergleichspräzision im Feld	$u_{r,f}$	0.006 c
Langzeitdrift (Null)	$u_{d,l,z}$	0.1732
Langzeitdrift (Spanpunkt)	$u_{d,l,s}$	0.0040 c
Differenz Proben-/Kalibriereingang	$u_{\Delta sc}$	0.0000 c
Kalibriergas	u_{cg}	0.0000 c
Transfernormal	u_{tn}	$[(0.43\ ppb)^2+(0.0034\ c)^2]^{1/2}$
Referenzphotometer	u_{srp}	$[(0.35\ ppb)^2+(0.0015\ c)^2]^{1/2}$
Nullgas	u_{zg}	0.0000
Änderung des Differenzdrucks	$u_{\Delta p}$	
Totale Messunsicherheit	**u_{O3}**	**$[(0.56\ ppb)^2+(0.0013\ c)^2]^{1/2}$**
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	0.76	1.53
10	0.77	1.54
20	0.80	1.60
40	0.90	1.79
60	1.04	2.08
80	1.21	2.42
100	1.40	2.78
120	1.60	3.20
140	1.81	3.62
160	2.03	4.05

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

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

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

Unsicherheitsparameter		**CO APMA 370 ppm**
Wiederholpräzision bei Null	$u_{r,z}$	0.0022
Wiederholpräzision bei Ct	$u_{r,l}$	
Abweichung von der Linearität	$u_{l, lh}$	0.0006 c
Probengasdruck	u_{gp}	0.0000 c
Probengastemperatur	u_{gt}	0.0003 c
Umgebungstemperatur	u_{st}	0.0005 c
Elektrische Spannung	u_v	0.0003 c
Querempfindlichkeit H_2O	u_{H2O}	$[(0.0149\ ppm)^2+(0.00064\ c)^2]^{1/2}$
Querempfindlichkeit (ohne H_2O)	u_{int}	0.000
Mittelungsfehler	u_{av}	0.0000
Vergleichspräzision im Feld	$u_{r,f}$	0.0275 c
Langzeitdrift (Null)	$u_{d,l,z}$	0.0115
Langzeitdrift (Spanpunkt)	$u_{d,l,s}$	0.0029 c
Differenz Proben-/Kalibriereingang	$u_{\Delta sc}$	0.0000 c
Kalibriergas	u_{cg}	0.0025 c
Nullgas	u_{zg}	0.0100
Änderung des Differenzdrucks	$u_{\Delta p}$	
Totale Messunsicherheit	$\mathbf{u_{co}}$	$\mathbf{[(0.021\ ppm)^2+(0.028 \cdot c)^2]^{1/2}}$
Erweiterte Messunsicherheit	$\mathbf{U_{co}}$	$\mathbf{2 \cdot u_{co}}$

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

3	**u**	**U (2 u)**
ppm	**ppm**	**ppm**
0	0.03	0.07
1	0.04	0.09
2	0.07	0.13
3	0.09	0.18
4	0.12	0.23
5	0.14	0.28
6	0.17	0.34
7	0.20	0.39
8	0.22	0.45
9	0.25	0.50
10	0.28	0.56

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

Unsicherheitsparameter		**SO_2 Thermo 43i TLE ppb**
Wiederholpräzision bei Null	$u_{r,z}$	0.0043
Wiederholpräzision bei Ct	$u_{r,l}$	
Abweichung von der Linearität	$u_{l, lh}$	0.0012 c
Probengasdruck	u_{gp}	0.0003 c
Probengastemperatur	u_{gt}	-0.0048 c
Umgebungstemperatur	u_{st}	0.0004 c
Elektrische Spannung	u_v	-0.0001 c
Querempfindlichkeit H_2O	u_{H2O}	$[(0.1865\ ppb)^2+(0.010\ c)^2]^{1/2}$
Querempfindlichkeit (ohne H_2O)	u_{int}	0.1716
Mittelungsfehler	u_{av}	0.0000
Vergleichspräzision im Feld	$u_{r,f}$	0.0390 c
Langzeitdrift (Null)	$u_{d,l,z}$	0.0577
Langzeitdrift (Spanpunkt)	$u_{d,l,s}$	0.0115 c
Differenz Proben-/Kalibriereingang	$u_{\Delta sc}$	0.0000 c
Kalibriergas	u_{cg}	0.0025 c
Nullgas	u_{zg}	0.0250
Änderung des Differenzdrucks	$u_{\Delta p}$	
Totale Messunsicherheit	$\mathbf{u_{SO2}}$	$\mathbf{[(0.264\ ppb)^2+(0.042 \cdot c)^2]^{1/2}}$
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	0.43	0.86
10	0.60	1.19
20	0.93	1.85
30	1.30	2.61
40	1.70	3.39
50	2.09	4.19
60	2.50	4.99
70	2.90	5.80
80	3.31	6.61
90	3.71	7.43
100	4.12	8.24

Tab. 5-7: Bestimmung der Messunsicherheit von NO_2 für Tagesmittelwerte

Unsicherheitsparameter		**NO_2 APNA 370 ppb**	**NO_2 Thermo 42i TL ppb**
Wiederholpräzision bei Null	$u_{r,z}$	0.0242	0.0024
Wiederholpräzision bei Ct	$u_{r,l}$		
Abweichung von der Linearität	$u_{l,\ lh}$	0.0006·c	0.0017·c
Probengasdruck	u_{gp}	0.0008·c	0.0004·c
Probengastemperatur	u_{gt}	0.0047·c	-0.0075 c
Umgebungstemperatur	u_{st}	0.0001 c	0.0003 c
Elektrische Spannung	u_v	0.0001·c	0.0002·c
Querempfindlichkeit H_2O	u_{H2O}	$[(0.672\ ppb)^2+(0.00185\ c)^2]^{1/2}$	$[(0.2388\ ppb)^2+(0.056\ c)^2]^{1/2}$
Querempfindlichkeit (ohne H_2O)	u_{int}	0.0037	0.0031
Mittelungsfehler	u_{av}	0.0000	0.0000
Vergleichspräzision im Feld	$u_{r,f}$	0.0194 c	0.0385 c
Langzeitdrift (Null)	$u_{d,l,z}$	0.1732	0.1732
Langzeitdrift (Spanpunkt)	$u_{d,l,s}$	0.0046·c	0.0046·c
Differenz Proben-/Kalibriereingang	$u_{\Delta sc}$	0.0000 c	0.0000 c
Kalibriergas	u_{cg}	0.0050·c	0.0050·c
Nullgas	u_{zg}	0.1000	0.1000
Änderung des Differenzdrucks	$u_{\Delta p}$		
Konverterwirkungsgrad	u_{EC}	0.0200·c	0.0200·c
Totale Messunsicherheit	$\mathbf{u_{NO2}}$	$\mathbf{[(0.701\ ppb)^2+(0.034\cdot c)^2]^{1/2}}$	$\mathbf{[(0.311\ ppb)^2+(0.072\cdot c)^2]^{1/2}}$
Erweiterte Messunsicherheit	$\mathbf{U_{NO2}}$	$\mathbf{2\cdot u_{NO2}}$	$\mathbf{2\cdot u_{NO2}}$

Tab. 5-8: Standardunsicherheit u und erweiterte Unsicherheit U von NO_2 (Tagesmittelwerte) für Thermo 42i TL

Konzentration ppb	**u ppb**	**U (2 u) ppb**
0	2.39	4.77
10	2.43	4.85
20	2.55	5.09
30	2.74	5.47
40	2.98	5.96
50	3.27	6.53
60	3.58	7.17
80	4.29	8.58
100	5.06	10.12
120	5.86	11.72

Tab. 5-9: Standardunsicherheit u und erweiterte Unsicherheit U von NO_2 (Tagesmittelwerte) für APNA 370

Konzentration	**u**	**U (2 u)**
ppb	**ppb**	**ppb**
0	1.09	2.18
10	1.13	2.25
20	1.24	2.47
30	1.40	2.79
40	1.59	3.19
50	1.82	3.63
60	2.06	4.11
80	2.57	5.14
100	3.11	6.21
120	3.66	7.31

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
O_3	**120 µg/m³ Stundenmittelwert**	$2 \cdot [(0.556\ ppb)^2+(0.013\ c)^2]^{1/2}$	4.15 µg/m³ (3.5 %)
CO	**8 mg/m³ Tagesmittelwert**	$2 \cdot [(0.021\ ppm)^2+(0.028 \cdot c)^2]^{1/2}$	0.45 mg/m³ (5.6%)
SO_2	**100 µg/m³ Tagesmittelwert**	$2 \cdot [(0.264\ ppb)^2+(0.042 \cdot c)^2]^{1/2}$	8.51 µg/m³ (8.5%)
	30 µg/m³ Jahresmittelwert		2.66 µg/m³ (8.9%)
NO_2 APNA 370	**80 µg/m³ Tagesmittelwert**	$2 \cdot [(0.701\ ppb)^2+(0.034 \cdot c)^2]^{1/2}$	6.24 µg/m³ (7.8%)
	30 µg/m³ Jahresmittelwert		3.67 µg/m³ (12.2%)
NO_2 Thermo 42iTL	**80 µg/m³ Tagesmittelwert**	$2 \cdot [(0.311\ ppb)^2+(0.072 \cdot c)^2]^{1/2}$	11.58 µg/m³ (14.5%)
	30 µg/m³ Jahresmittelwert		4.85 µg/m³ (16.2%)
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.

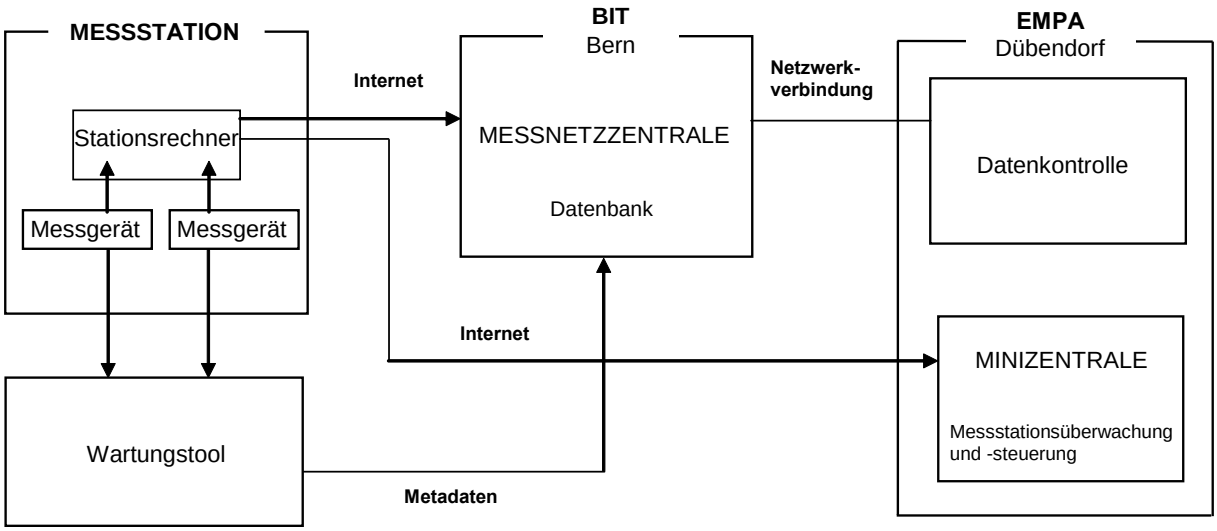


Abb. 6-1: Schematische Darstellung des Datenflusses

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, NO_x, SO_2, CO, NMVOC, PM10, Russ (EC in PM2.5), Partikelanzahl , Temperatur und Niederschlag bis 18 Monate zurück: https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/luft/zustand/daten/datenabfrage-nabel.html
- Zahlreiche weitere Auswertungen in tabellarischer und grafischer Form

Teletext (S. 521)

- 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 und CO
- Anzahl Überschreitungen der Immissionsgrenzwerte für SO_2, NO_2, O_3, PM10 und CO
- Monatsverläufe für NO_2, O_3 und PM10
- Jahresmittelwerte (gleitend) für SO_2, NO_2, PM10, PM2.5, 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:

Monatsberichte:
https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/luft/zustand/daten/luftbelastung--historische-daten/jahres--und-monatsberichte-nabel.html

Jahresberichte:
https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/dokumentation/publikationen/luft.html

Weitere Datenanfragen sind an das BAFU in Bern zu richten.

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

7. LITERATUR

[1] BAFU 2017: NABEL Luftqualität 2016. Messresultate des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL). Umwelt-Zustand Nr. 1723, Bundesamt für Umwelt, Bern, 28 S, https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/luft/publikationen-studien/publikationen/nabel-luftqualitaet-2016.html.

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

[3] Luftreinhalte-Verordnung (LRV) vom 16. Dezember 1985 (Stand 1.April 2017), https://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/19850321/201704010000/814.318.142.1.pdf.

[4] EN 14212:2012, Aussenluft - Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Schwefeldioxid mit Ultraviolett-Fluoreszenz, 2012.

[5] EN 14211:2012, Aussenluft - Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz, 2012.

[6] 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.

[7] EN 14625:2012, Aussenluft - Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Ozon mit Ultraviolett-Photometrie, 2012.

[8] 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.

[9] EN 14626:2012, Aussenluft - Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Kohlenmonoxid mit nicht-dispersiver Infrarot-Photometrie, 2012.

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

[11] SN EN 12341:2014, Aussenluft - Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM10 - oder PM2.5 - Massenkonzentration des Schwebstaubes, 2014.

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

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

[14] EN 16450:2017, Aussenluft - Automatische Messeinrichtungen zur Bestimmung der Staubkonzentration (PM10; PM2.5), 2017.

[15] 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.

[16] EN 15549:2008, Air Quality - Standard method for the measurement of the concentration of benzo(a)pyrene in ambient air, 2008.

[17] EU Directive 2004/107/EC of the European parliament and the council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocrabons in ambient air. Official Journal of the European Communities L 23, 26 January 2005: 3-16, 2004.

[18] Fischer A. und Hüglin Ch., Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe im PM10 an ausgewählten Stationen des NABEL sowie der Kantone - Messbericht 2016, Empa, Dübendorf, www.empa.ch/web/s503/weitere-dokumente, 2017

[19] Schauer C. et al., Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: Decadal and seasonal trends, chmical degradation, and sampling artifacts. Envorin. Sci. Technol. 37(13): 2861 - 2868, 2003.

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

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

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

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

[24] 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.

[25] 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.

[26] 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.

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

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

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

[30] 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.

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

[32] EN ISO 14956:2003, Luftbeschaffenheit - Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit. 2003.

[33] 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
VSL	Dutch Metrology Institute, Delft, The Netherlands
UBA	Deutsches Umweltbundesamt
UEA	University of East Anglia, Norwich, GB
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 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 4 Standorten (Basel, 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 A1-1 – A1-4). Die ermittelten Werte für σ_{abs} sind für die einzelnen Standorte in der Tabelle A1-1 zusammengefasst.

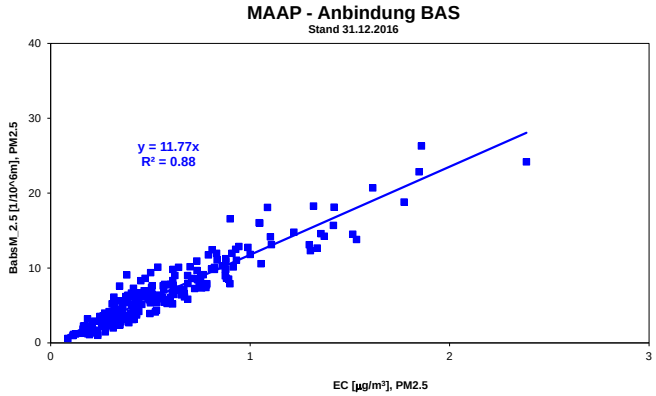


Abb. A1-1: Vergleich von kontinuierlichen MAAP-Messungen mit EC-Messungen (TOT Messungen) am Standort Basel (Messperiode: 16.2.2008 - 31.12.2017)

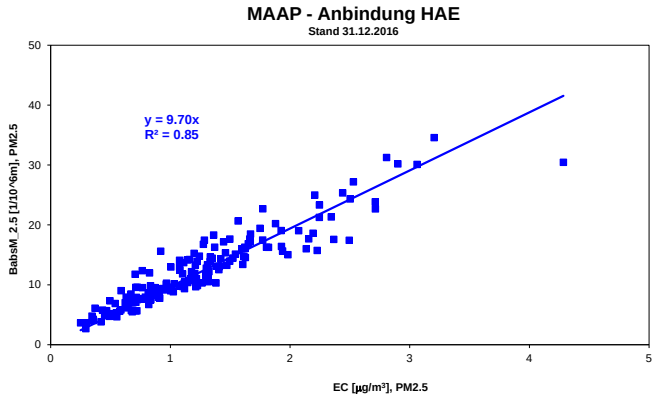


Abb. A1-2: Vergleich von kontinuierlichen MAAP-Messungen mit EC-Messungen (TOT Messungen) am Standort Härkingen (Messperiode: 1.1.2011 - 31.12.2017)

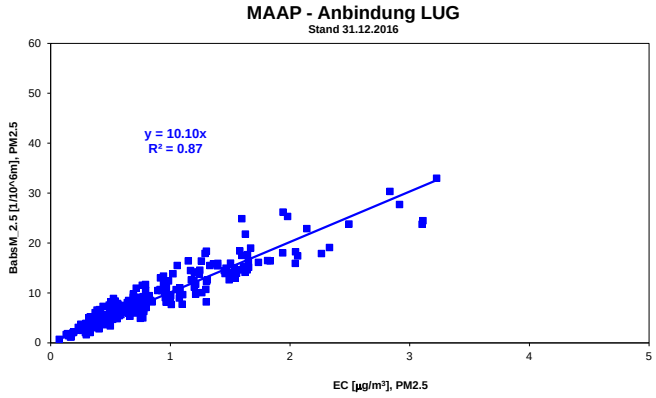


Abb. A1-3: Vergleich von kontinuierlichen MAAP-Messungen mit EC-Messungen (TOT Messungen am Standort Lugano (Messperiode: 1.1.2011 - 31.12.2017)

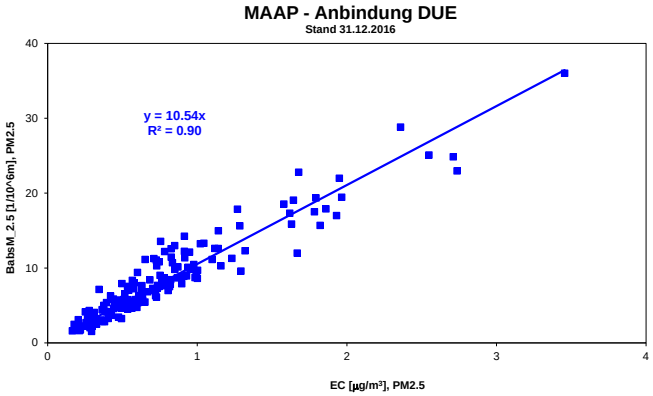


Abb. A1-4: Vergleich von kontinuierlichen MAAP-Messungen mit EC-Messungen (TOT Messungen) am Standort Dübendorf (Messperiode: 1.1.2011 - 31.12.2017)

Tab. A1-1: Resultate der Vergleichsmessungen von MAAP mit EC-Messungen (TOT; Temperaturprotokoll EUSAAR2) an den Standorten Basel, Lugano, Härkingen und Dübendorf (Stand Januar 2018).

Station	**BAS**	**LUG**	**HAE**	**DUE**
Fraktion	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
Messperiode	1.1.11 - 31.12.17	1.1.11 - 31.12.17	1.1.11 - 31.12.17	1.1.11 – 31.12.17
Anzahl Werte	248	261	198	201
R^2	0.89	0.87	0.85	0.90
σ_{abs} [m^2/g] ($1/\sigma_{abs}$*BabsM_2.5 =EC)	11.7	10.2	9.8	10.6

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

An den Stationen Magadino, Payerne, Zürich und Bern 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 A1-5 – A1-8). Die ermittelten Werte für σ_{abs} sind für die einzelnen Standorte in der Tabelle A1-2 zusammengefasst.

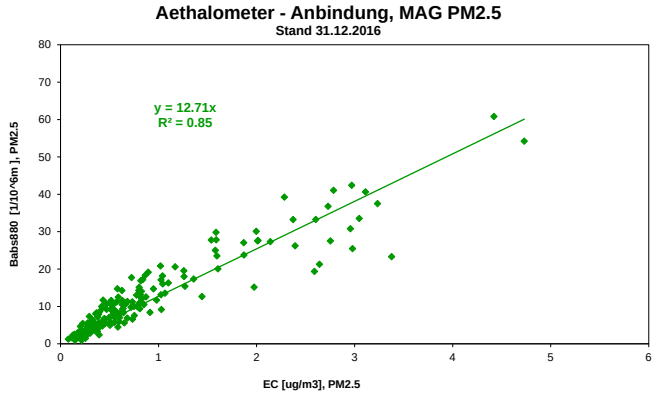


Abb. A1-5: Vergleich von kontinuierlichen Aethalometer-Messungen mit EC-Messungen (TOT Messungen) am Standort Magadino (Messperiode: 4.4.2008 - 31.12.2017)

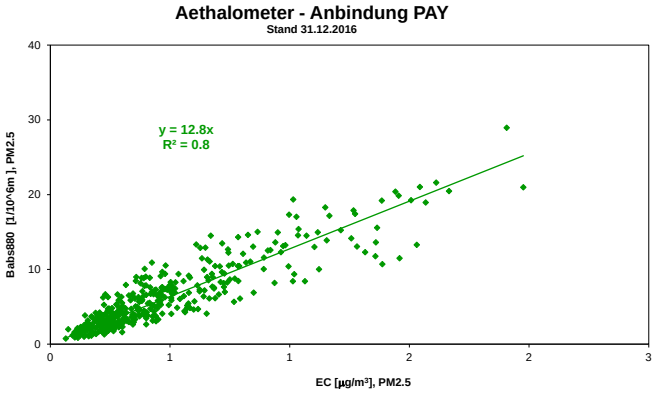


Abb. A1-6: Vergleich von kontinuierlichen Aethalometer-Messungen mit EC-Messungen (TOT Messungen) am Standort Payerne (Messperiode: 23.3.2008 - 31.12.2017)

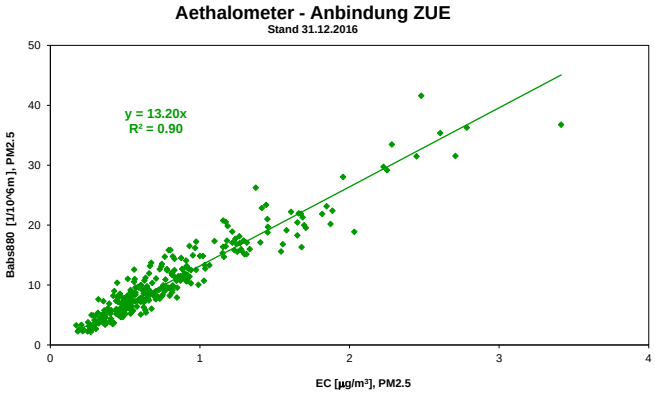


Abb. A1-7: Vergleich von kontinuierlichen Aethalometer-Messungen mit EC-Messungen (TOT Messungen) am Standort Zürich (Messperiode: 3.4.2009 - 31.12.2017)

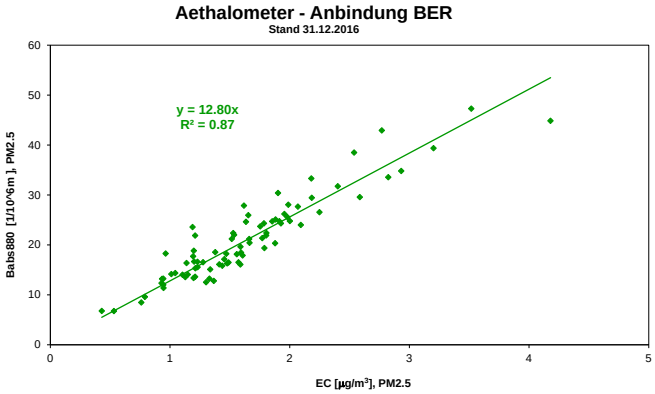


Abb. A1-8: Vergleich von kontinuierlichen Aethalometer-Messungen mit EC-Messungen (TOT Messungen) am Standort Bern (Messperiode: 12.12.13 - 31.12.2017)

Tab. A1-2: Resultate der Vergleichsmessungen von Aethalometer (λ = 880 nm) mit EC-Messungen (TOT; Temperaturprotokoll EUSAAR2) an den Standorten Payerne, Magadino, Zürich und Bern (Stand Januar 2018).

Station	**PAY**	**MAG**	**ZUE**	**BER**
Fraktion	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
Messperiode	23.03.08 – 31.12.17	04.04.08– 31.12.17	03.04.09 – 31.12.17	12.12.13 – 31.12.17
Anzahl Werte	420	208	318	110
R^2	0.81	0.87	0.90	0.87
σ_{abs} [m^2/g] ($1/\sigma_{abs}$*Babs880 =EC)	12.8	12.8	13.1	12.6

A2 Aerosol und gasförmige Stickstoffverbindungen an den NABEL-Stationen Rigi, Payerne und Magadino

Weiterentwicklung und Validierung der Minidenudermethode, Oktober 2009

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 A2-1 dargestellt. Abbildung A2-2 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 A2-3 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 A2-4 illustriert.

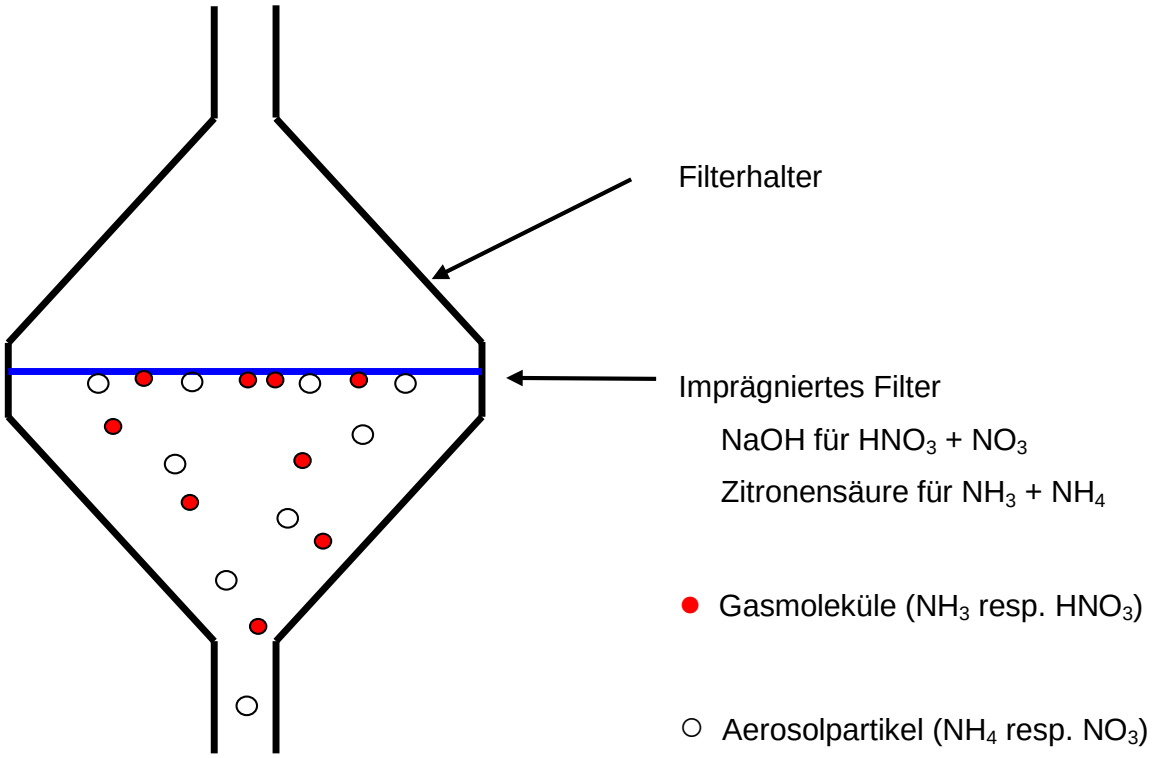


Abb. A2-1: Schematische Darstellung des Messprinzips mit imprägnierten Filtern zur Messung der Summen von Salpetersäure+Nitrat, resp. Ammoniak+Ammonium



Abb. A2-2: Anordnung der Probenahme mit imprägnierten Filtern an der NABEL-Station Rigi

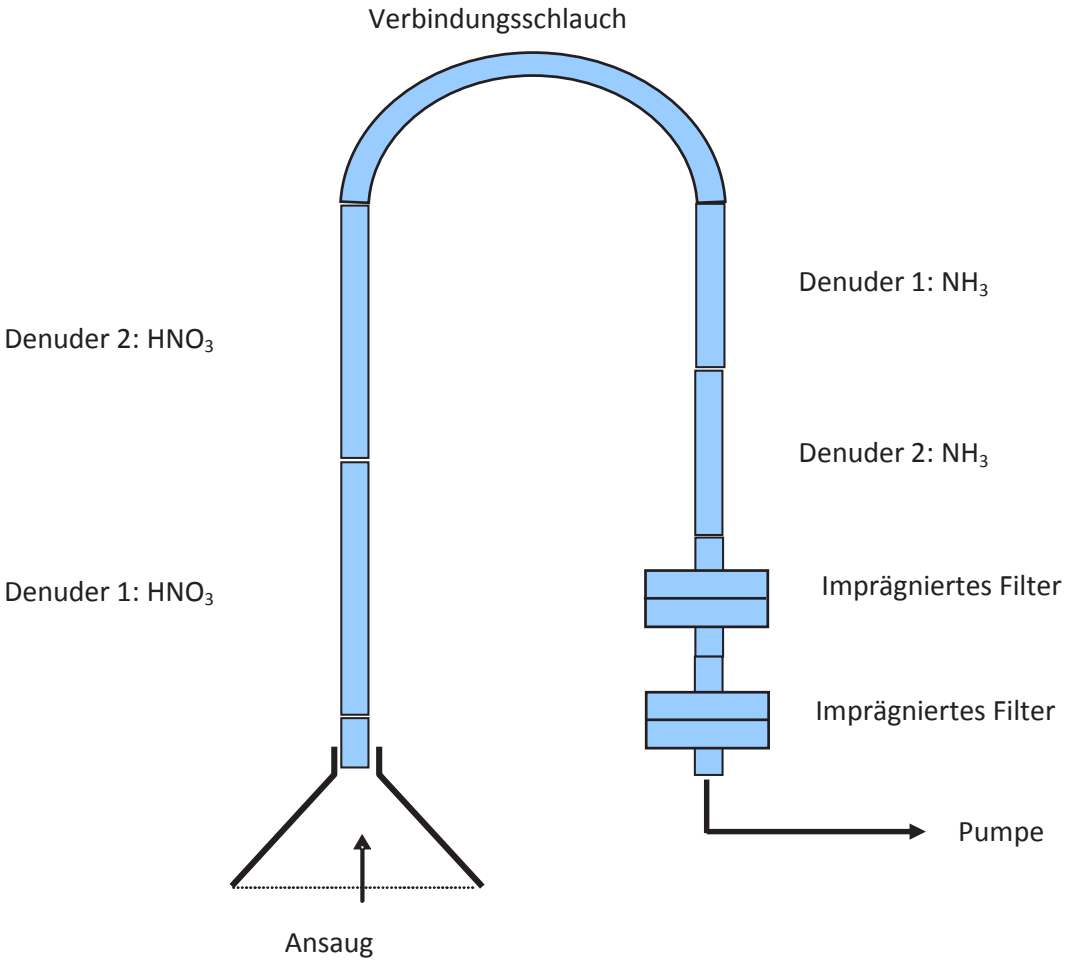


Abb. A2-3: Anordnung der Komponenten im DELTA-Minidenudersystem

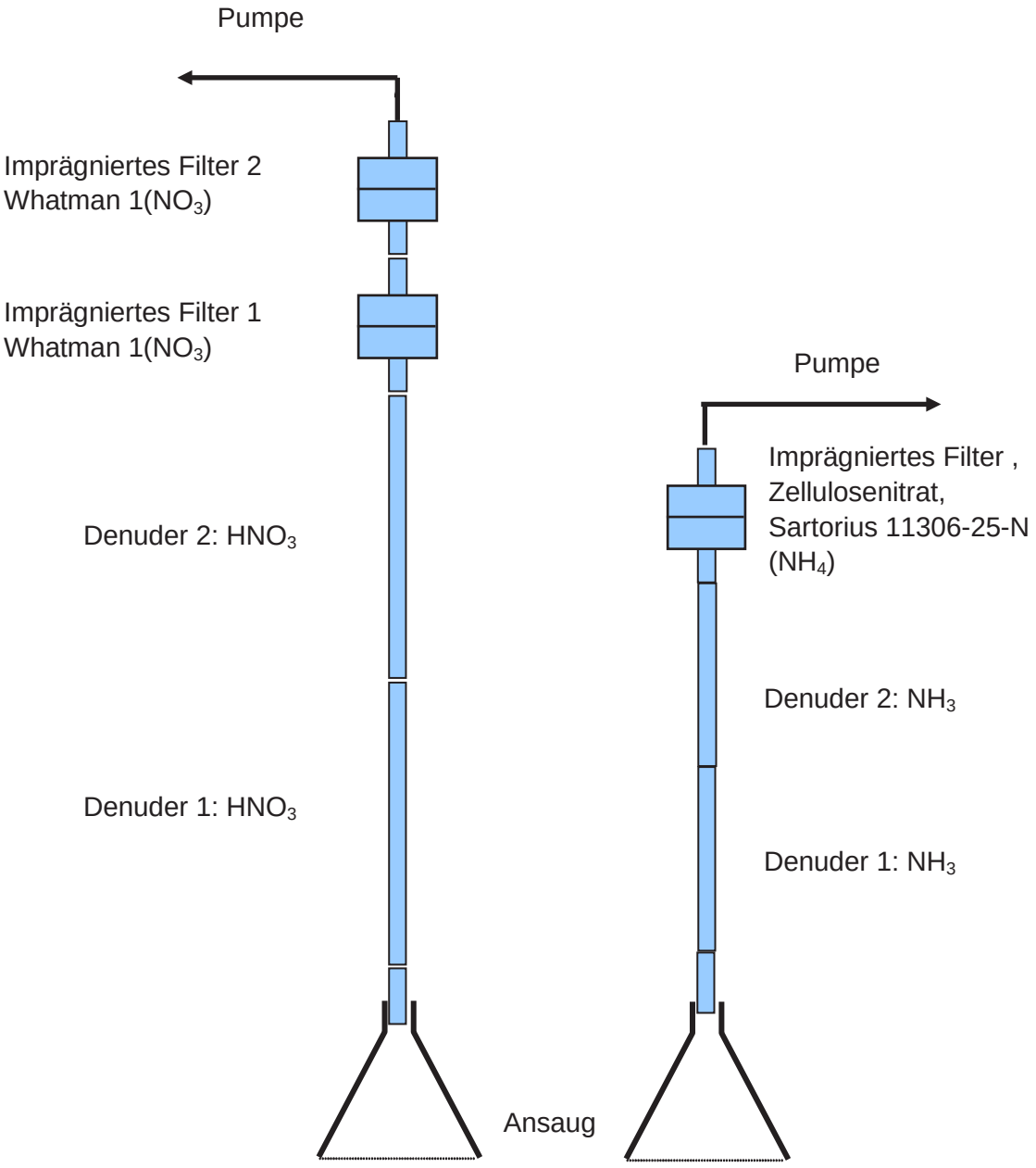


Abb. A2-4: Anordnung der Komponenten im modifizierten Minidenudersystem mit getrennten Linien für Salpetersäure/Nitrat und Ammoniak/Ammonium

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. A2-5 und Abb. A2-6). Abbildung A2-7 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. A2-8) wie auch für die Summen von Salpetersäure+Nitrat (Abb. A2-9) 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. A2-10).

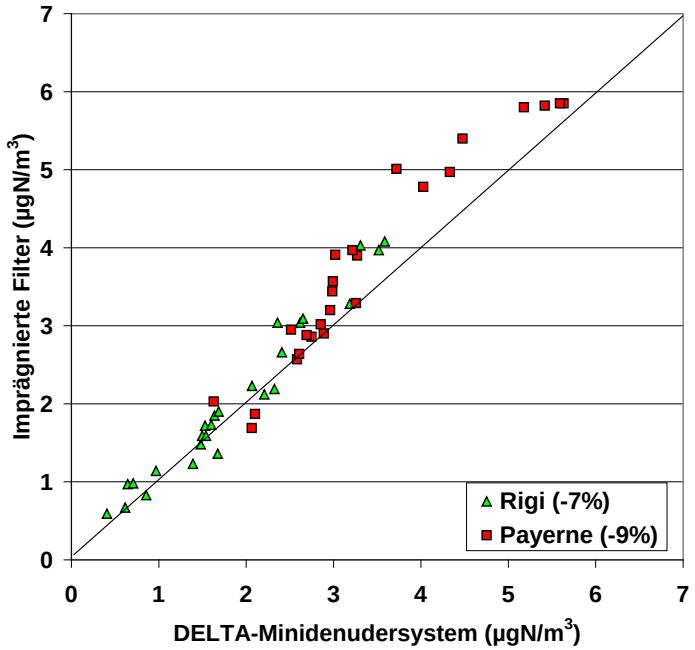


Abb. A2-5: Vergleich der Messungen von Ammoniak+Ammonium mit dem DELTA-Minidenudersystem mit den parallelen Summenmessungen auf imprägnierten Filtern.

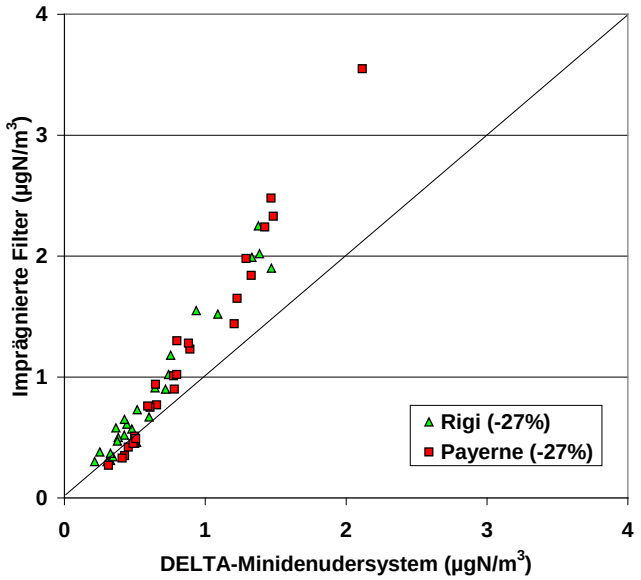


Abb. A2-6: Vergleich der Messungen von Salpetersäure+Nitrat mit dem DELTA-Minidenudersystem mit den parallelen Summenmessungen auf imprägnierten Filtern.

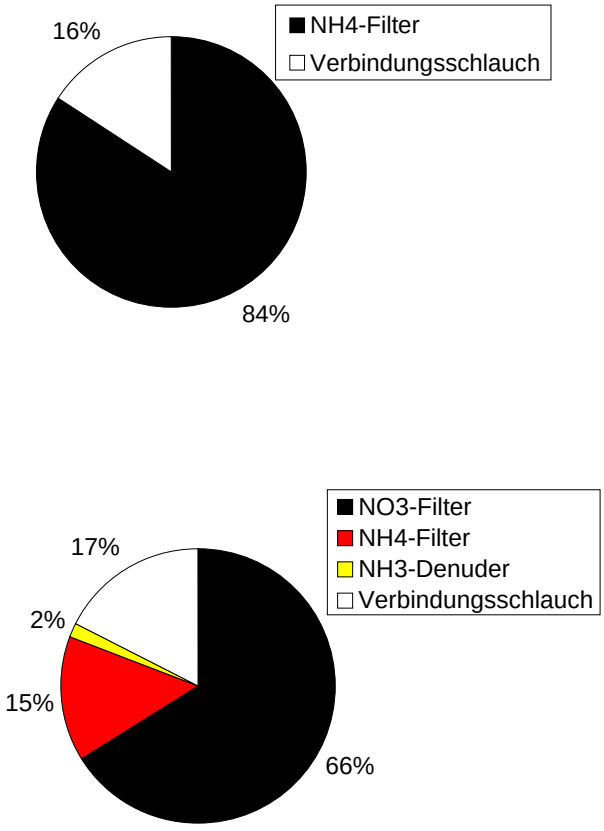


Abb. A2-7: Deposition von Ammonium (oben) und Nitrat (unten) beim DELTA-Minidenudersystem. Schwarz: Abscheidung am richtigen Ort, auf dem dafür vorgesehenen imprägnierten Filter. Farbig/Weiss: Abscheidung auf anderen Komponenten des Systems (Depositionsverluste im System).

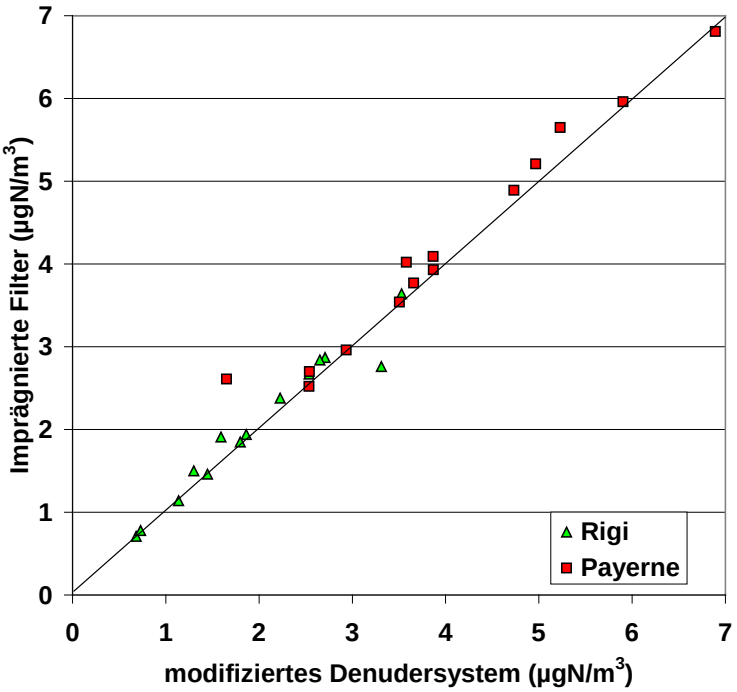


Abb. A2-8: Vergleich der Messungen von Ammoniak+Ammonium mit dem modifizierten Denudersystem mit den parallelen Summenmessungen auf imprägnierten Filtern.

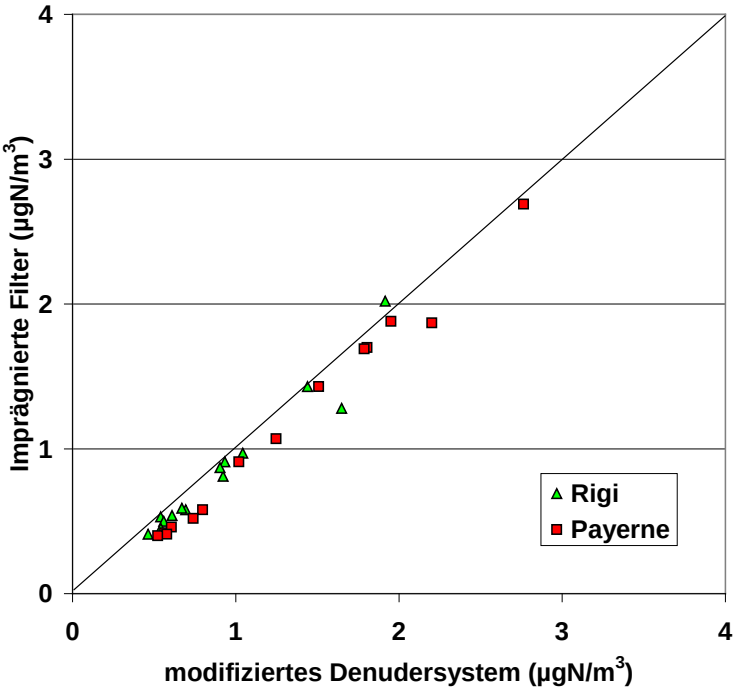


Abb. A2-9: Vergleich der Messungen von Salpetersäure+Nitrat mit dem modifizierten Denudersystem mit den parallelen Summenmessungen auf imprägnierten Filtern.

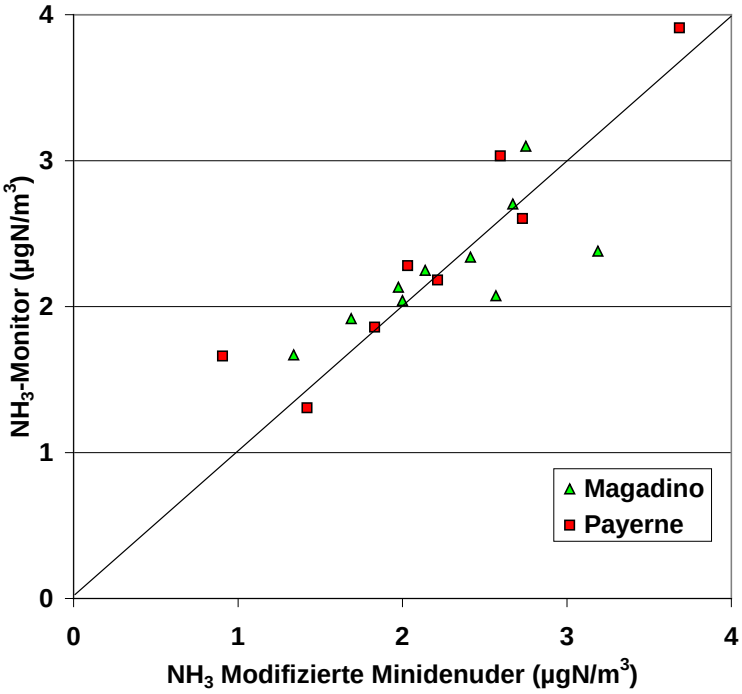


Abb. A2-10: Vergleich von gasförmigem Ammoniak, gemessen mit modifizierten Minidenudern und dem photoakustischen Monitor (TGA310 Omnisens).

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 A2-11 zeigt grafisch diese Vergleiche für die Messwerte der Jahre 2009 und 2010 in Payerne und Rigi.

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

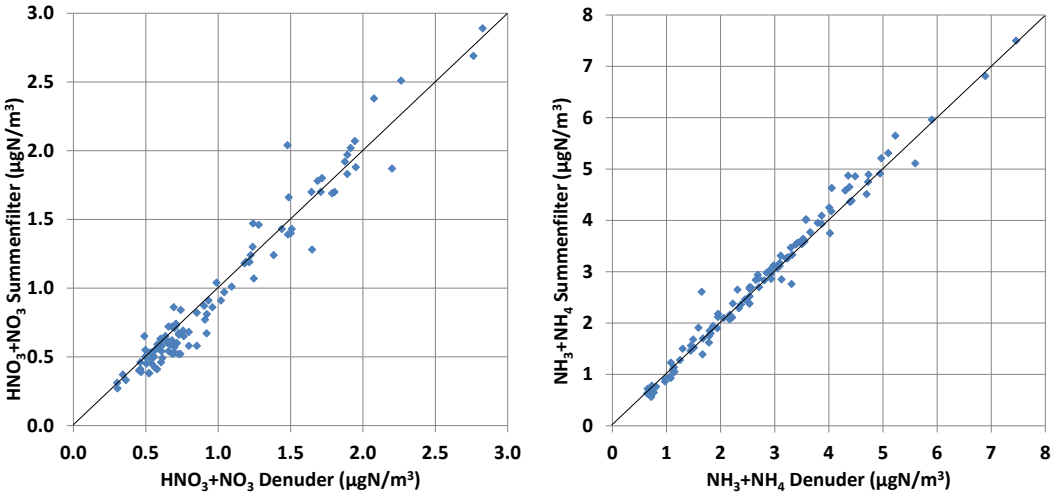


Abb. A2-11: Vergleich der mit dem Minidenudersystem gemessenen Summen NH_3+NH_4 resp. HNO_3+NO_3 mit den täglichen Summenmessungen mit imprägnierten Filtern in Payerne und Rigi 2009 und 2010.

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 A2-12 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.

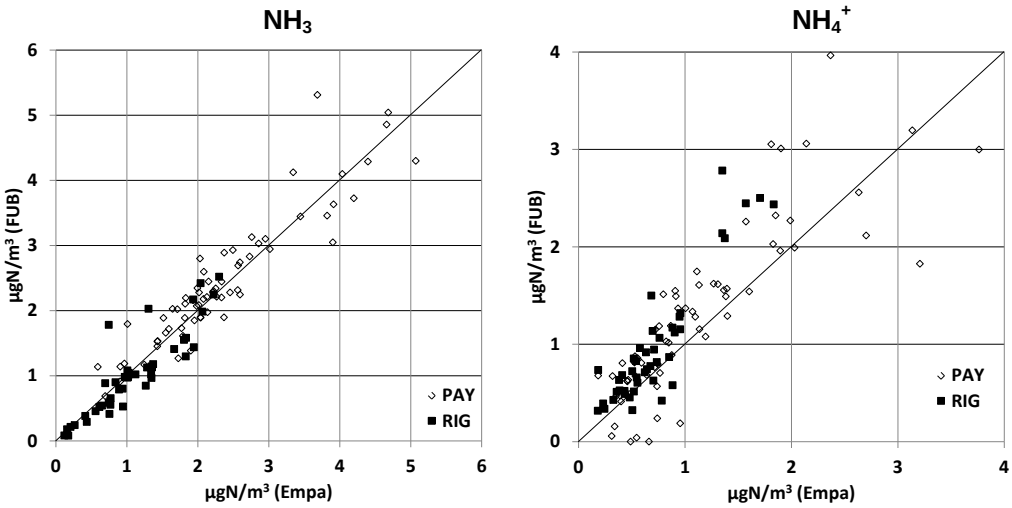


Abb. A2-12: Vergleich der mit dem Minidenudersystemen von Empa und FUB gemessenen Konzentrationen von NH_3 (links) und NH_4 (rechts) in Payerne und Rigi.

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.

A3 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.

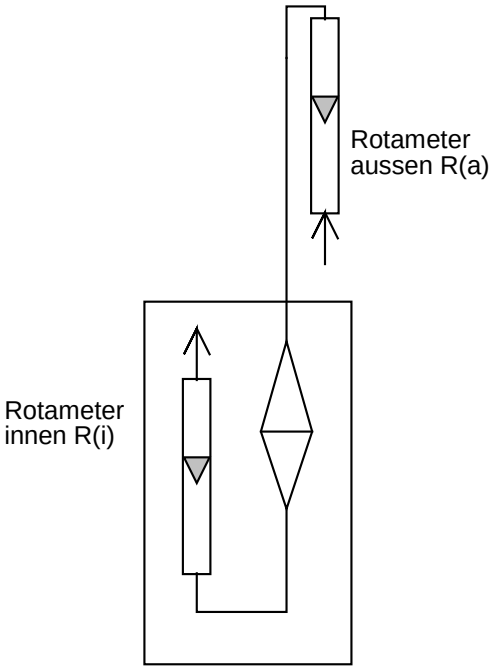
Anhang B: Wartungstool und Arbeitsanweisungen

B1 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 B1-1: 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:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \qquad \text{resp.} \qquad Q_1 = Q_2 \cdot \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \tag{1}$$

da die Dichte ρ proportional ist zu p/T gilt:

$$Q_1 = Q_2 \cdot \sqrt{\frac{p_2 \cdot T_1}{p_1 \cdot T_2}} \tag{2}$$

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:

$$Q_{loc} = Q_{Skala} \cdot \sqrt{\frac{T_{loc} \cdot p_{ref}}{T_{ref} \cdot p_{loc}}} \quad (3)$$

$$Q_{Station} = Q_{loc} \cdot \frac{T_{Station} \cdot p_{loc}}{T_{loc} \cdot p_{Station}} \quad (4)$$

Aus (1) und (2) ergibt sich:

$$Q_{Station} = Q_{Skala} \cdot \frac{T_{Station}}{p_{Station}} \cdot \sqrt{\frac{p_{ref} \cdot p_{loc}}{T_{ref} \cdot T_{loc}}} \quad (5)$$

$$Q_{Skala} = Q_{Station} \cdot \frac{p_{Station}}{T_{Station}} \cdot \sqrt{\frac{T_{ref} \cdot T_{loc}}{p_{ref} \cdot p_{loc}}} \quad (6)$$

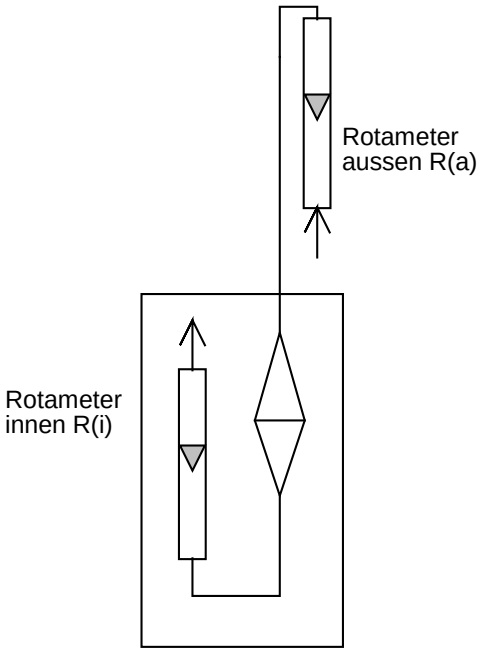
Formel (6) erlaubt es, die richtige Rotameterstellung im HIVOL für einen bestimmten Volumenstrom bei den gewünschten Bezugsbedingungen zu berechnen. In Tabelle 1 sind diese für alle im NABEL vorkommenden Fälle berechnet.
Dabei wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Bezugs- und Betriebsbedingungen verwendet. 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 B1-2: 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

Ab Januar 2015 werden die Betriebsbedingungen für das HIVOL-Rotameter p/T(loc) erfasst und zusammen mit den gemessenen Umgebungsbedingungen p/T(Station) für die Volumenkorrektur verwendet. Aus den Bezugsbedingungen wird ein Korrekturfaktor für das Volumen gerechnet; dieser liegt in der Regel im Bereich zwischen 0.95 und 1.05. Das Rotameter wird wie bisher gemäss der obigen Anleitung bezogen auf die durchschnittlichen Bedingungen eingestellt. Das erlaubt, bei einem Ausfall einer Bezugsgrösse den Korrek-turfaktor 1 anzuwenden.

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 B1-3: 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:

$$Q_{Bezug,a} = Q_{Bezug,i} \quad (7)$$

Da beide Rotameter baugleich sind, folgt mit Hilfe von Gleichung (2):

$$Q_{Skala,a} = Q_{Skala,i} \cdot \sqrt{\frac{p_{loc,i} \cdot T_{loc,a}}{p_{loc,a} \cdot T_{loc.i}}} \quad (8)$$

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 B1-4: 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)

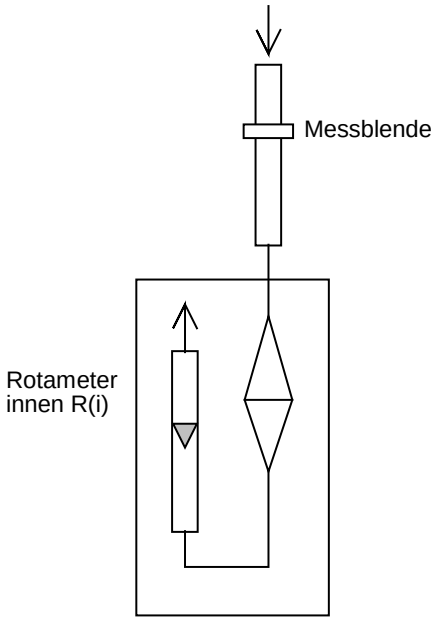
Die Erwärmung der Probeluft im HIVOL wird verursacht vom Wärmefluss aus den wärmeren Teilen des HIVOL sowie durch Reibungswärme im Filter. Der Anteil durch Reibung wurde wie folgt abgeschätzt:

	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 Δp 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)

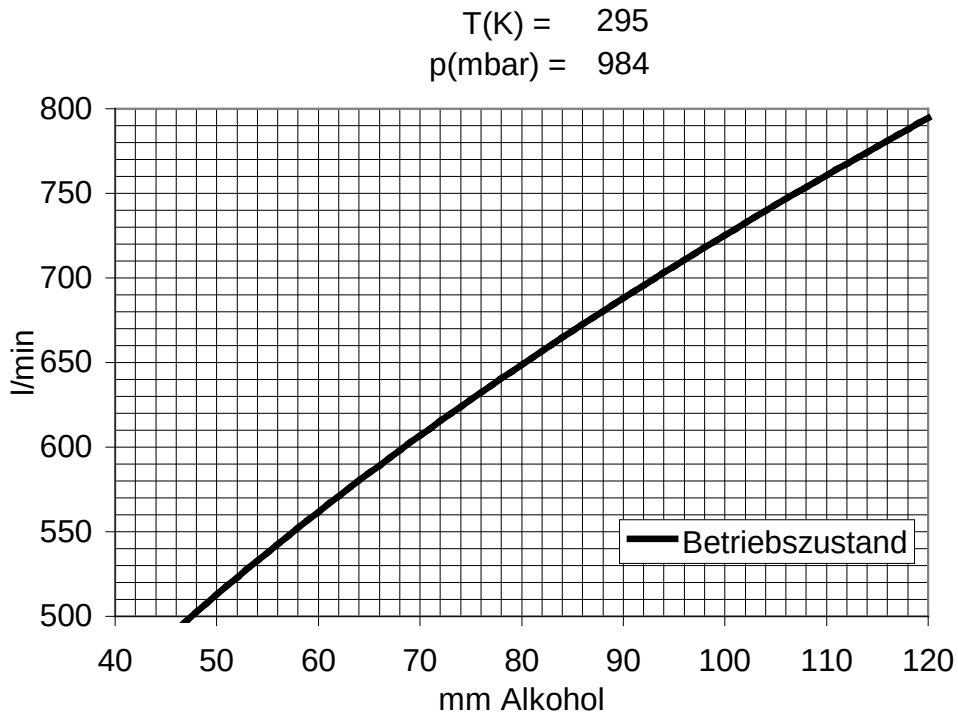
Die Blendenberechnung erfolgte nach DIN 1952

$$Q_m = \alpha \cdot \varepsilon \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot \sqrt{2 \cdot \Delta p \cdot \rho}$$

$$Q_v = \frac{Q_m}{\rho}$$

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 dersGases 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

C2 Zusammenfassung der geographischen Daten der Stationen

Die Umrechnung der Neuen Schweizer Landeskoordinaten LV95 (E, N, Angabe in m) in Globale Koordinaten (L/B/H [° ' '']) erfolgte mittels der Koordinatentransformation (NAVREF) von swisstopo (Bundesamt für Landestopografie).

https://www.swisstopo.admin.ch/de/karten-daten-online/calculation-services/navref.html

Standort	Neue Schweizer Landeskoordinaten (LV95)		Geografische Koordinaten		Höhe
	Ost	Nord	Länge	Breite	m ü.M.
BAS	2610890	1265605	7° 34' 59.8''	47° 32' 27.9''	316
BER	2600170	1199990	7° 26' 27.1''	46° 57' 03.6''	536
BRM	2655840	1226780	8° 10' 31.6''	47° 11' 22.6''	797
CHA	2565085	1211040	6° 58' 44.9''	47° 02' 58.1''	1136
DAV	2784455	1187735	9° 51' 21.3''	46° 48' 54.7''	1637
DUE	2688675	1250900	8° 36' 48.2''	47° 24' 10.6''	432
HAE	2628875	1240180	7° 49' 13.8''	47° 18' 42.7'	431
JUN	2641910	1155280	7° 59' 06.3''	46° 32' 51.0''	3580
LAU	2538690	1152615	6° 38' 22.7'	46° 31' 19.3''	530
LUG	2717610	1096645	8° 57' 25.6'	46° 00' 40.0''	280
MAG	2715500	1113195	8° 56' 02.2''	46° 09' 37.2''	203
PAY	2562285	1184775	6° 56' 40.1''	46° 48' 47.0''	489
RIG	2677835	1213440	8° 27' 48.0''	47° 04' 02.7''	1031
SIO	2592545	1118745	7° 20' 31.3''	46° 13' 12.4''	483
TAE	2710500	1259810	8° 54' 16.9''	47° 28' 47.2''	538
ZUE	2682450	1247990	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 2.7 m über Grund.

C4 Bergerhoff Staubniederschlag (Standortwechsel)

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 Küssnacht
	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)

Nationales Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe **NABEL**
Stationshöhen, Höhen Messgeräte und Anlagen

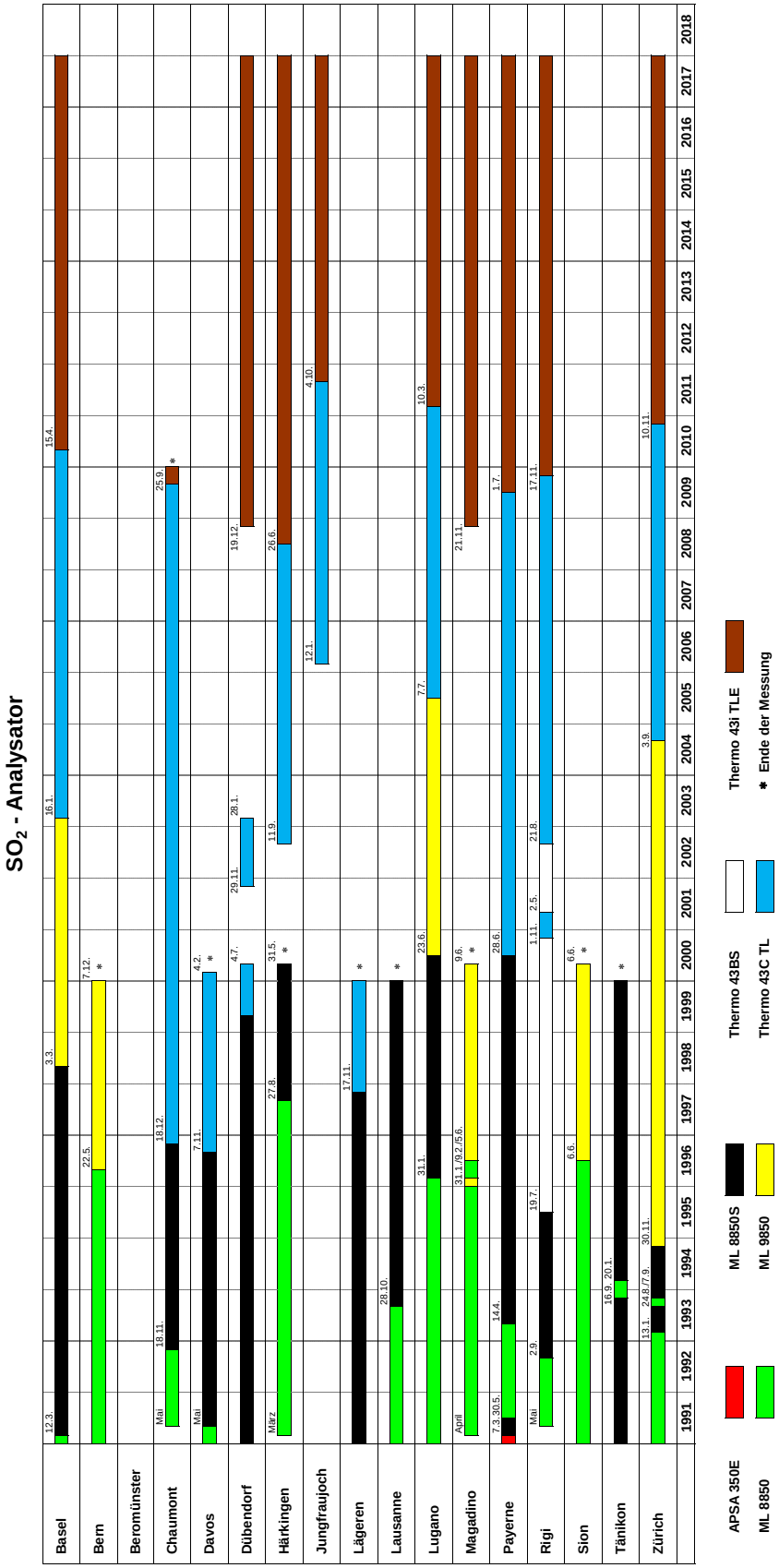
Messstationen / Messgeräte, Anlagen	Höhenangaben in m.ü.M.															
	BAS	**BER**	**BRM**	**CHA**	**DAV**	**DUE**	**HAE**	**JUN**	**LAU**	**LUG**	**MAG**	**PAY**	**RIG**	**SIO**	**TAE**	**ZUE**
CH-Landeskoordinaten Ost	2610890	2600170	2655840	2565085	2784455	2688675	2628875	2641910	2538690	2717610	2715500	2562285	2677835	2592545	2710500	2682450
CH-Landeskoordinaten Nord	1265605	1199990	1226780	1211040	1187735	1250900	1240180	1155280	1152615	196645	1113195	1184775	1213440	1118745	1259810	1247990
Meteomessgeber																
Niederschlag	317.5	564.03	798	1137.10	1662.35	433.40	432.30		539.41	286.5	198.5	491.5	1033.40	483.5	540.5	410.46
Thermo/ Hygrometer	318.20	564.30	799	1137.60	1671.70	433.95	432.40	3584	539.44	275	199	492	1033.20	484	541	410.87
Barometer	317.3	535.34	802	1138.00	1639.75	434.05	432.40	3575.77	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		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	547.85	295	207	500	1042.50	492	549	443.45
Globalstrahlung	324.5	564.78	800	1138.70	1671.45	434.95	433.65	3584	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	797	1136.50	1638.20	432.54	430.88	3577.60	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		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	535.45	273	197	490	1031.65	482	539	433.80
Luftansaugsonde	321.15	539.90	802	1141.20	1669.35	437.25	436.15		532.80	282.97	208.45	493.85	1036.25	487.95	543.20	411.96
Mittl. Terrainhöhe bei Sonde	316.00	536.20	797	1136.05	1636.70	432.30	430.60		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		

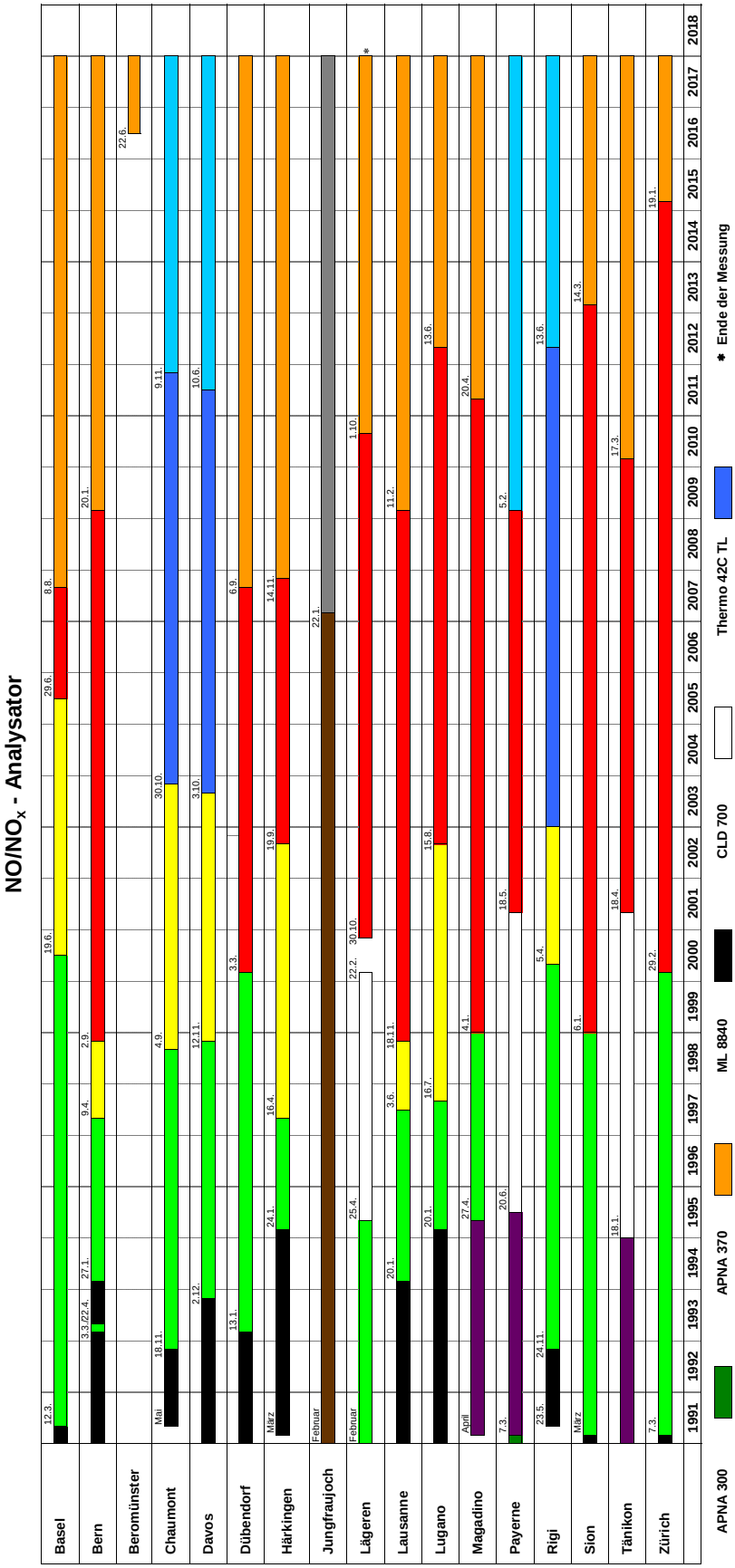
Bemerkungen zu den Angaben in der Tabelle:

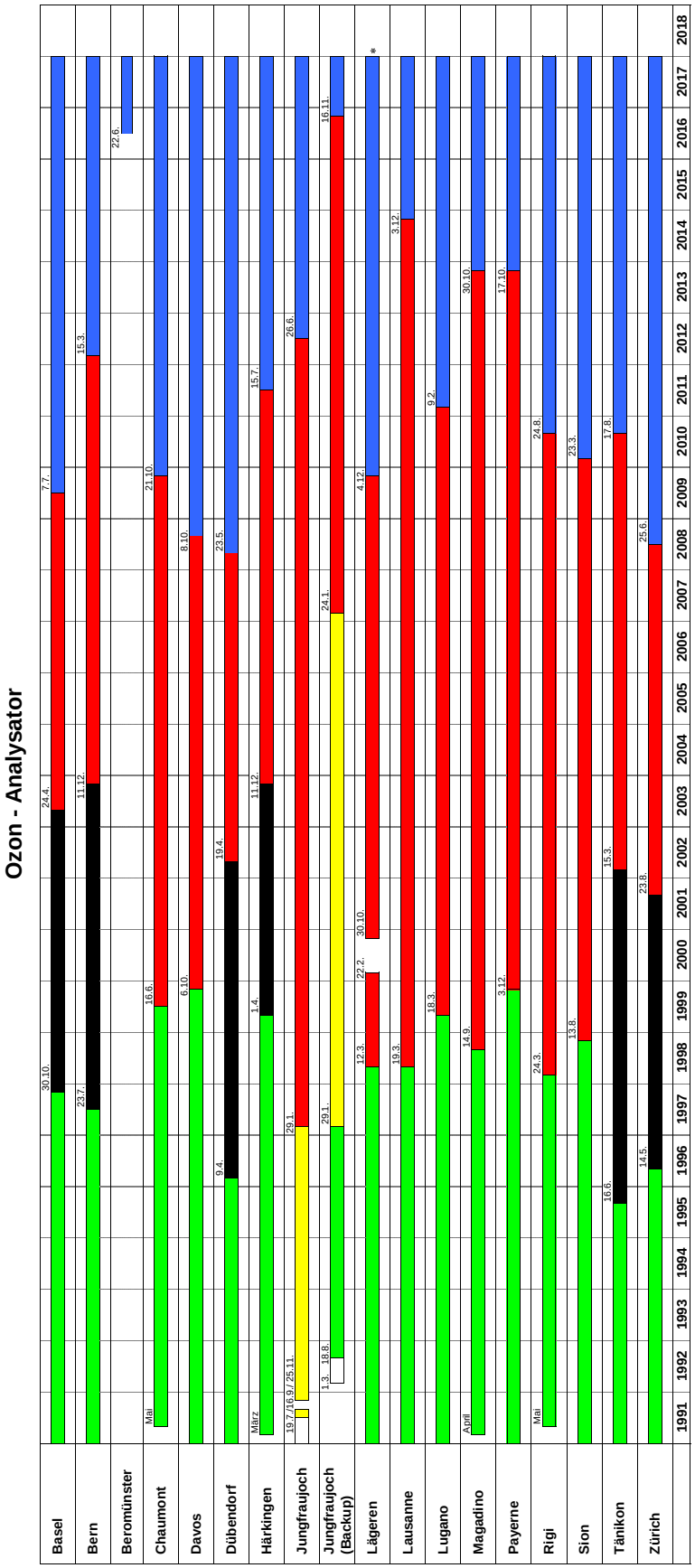
- DUE, Windmesser 2:	OK Boden Dach = 457.55 m ü.M.
- ZUE, Meteomast (Fusspunkt):	OK Podest Dach = 433.80 m ü.M.
- BER, Meteomast (Fusspunkt):	OK Boden Dach = 560.35 m ü.M.
- BER, Barometer	Station Bollwerk 27
- BER, Strassenniveau im Bereich der Sonde	Station Bollwerk 27
- BER, PM Sonde (bei Rampe)	CH-LK 600135/199910
- SIO, Strassenniveau bei Sonde:	OK Fahrbahnbelag N 9 = 484.15 m ü.M.
- MeteoSchweiz Stationen	Meteomast Fusspunkt= Höhe Hauptmessfeld

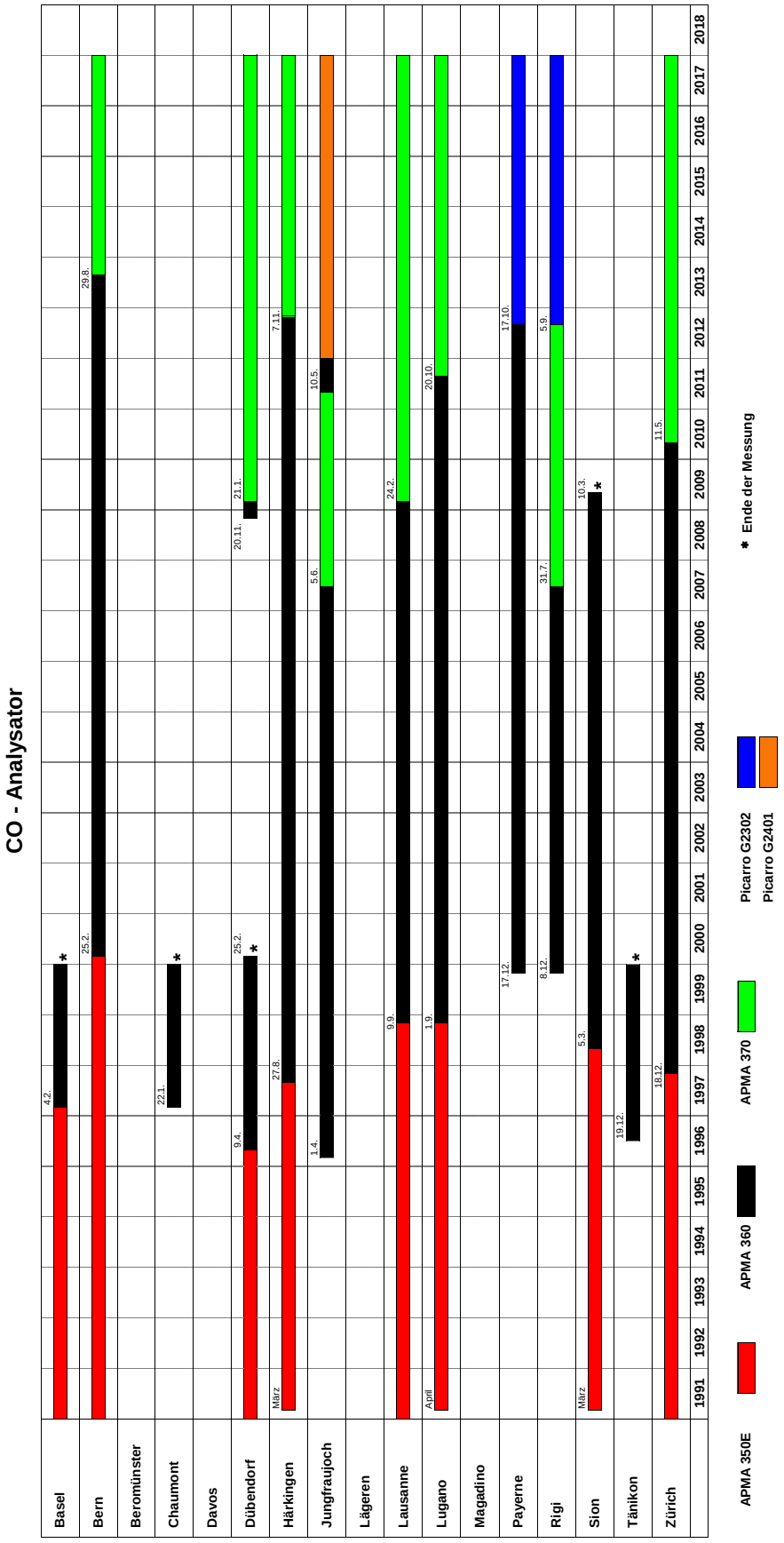
Stationsinformationen von MeteoSchweiz

C6 Geräteübersicht

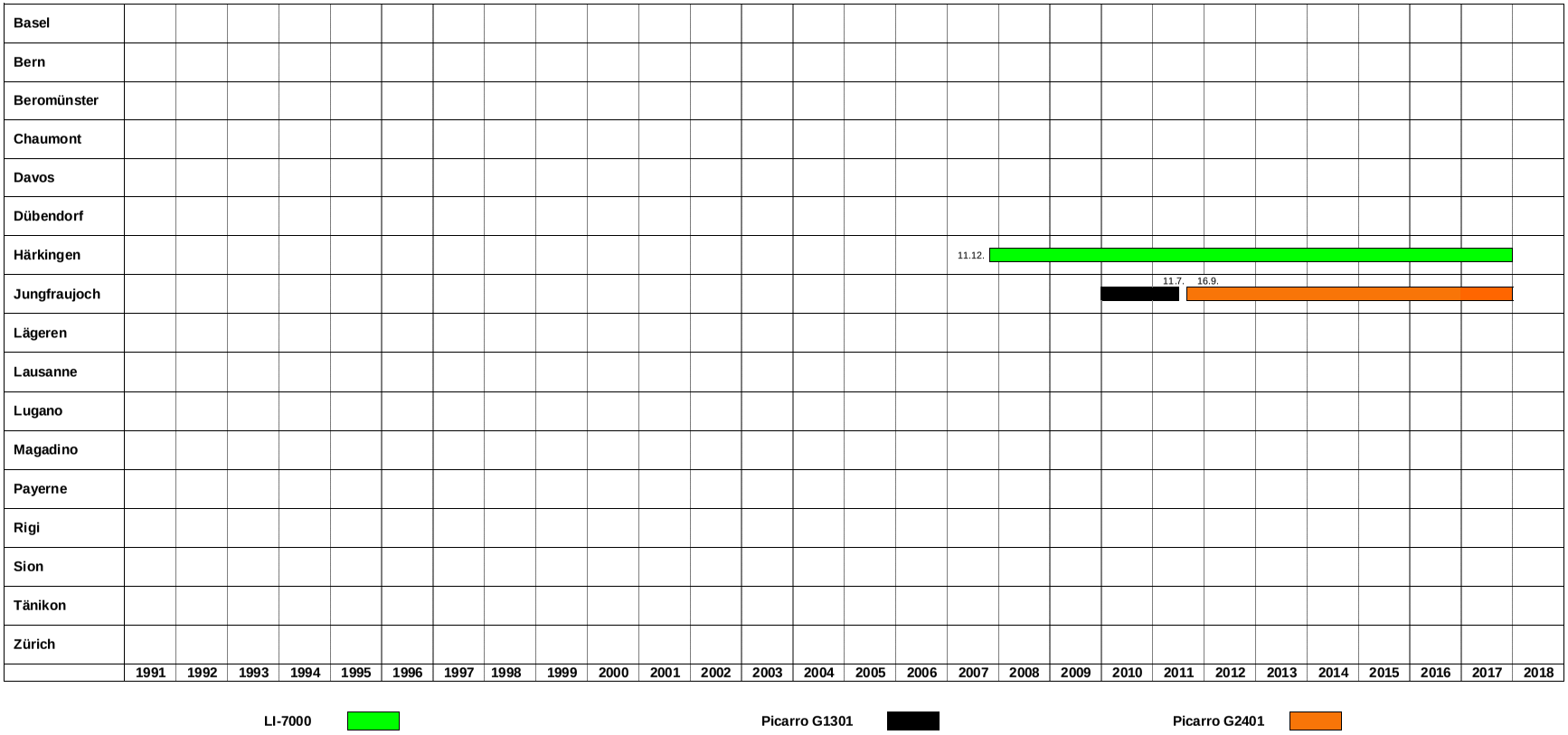



NO/NO$_x$ - Analysator
Basel
Bern
Beromünster
Chaumont
Davos
Dübendorf
Härkingen
Jungfraujoch
Lägeren
Lausanne
Lugano
Magadino
Payerne
Rigi
Sion
Tänikon
Zürich
1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018
APNA 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
* Ende der Messung


Ozon - Analysator
Basel
Bern
Beromünster
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 2014 2015 2016 2017 2018
ML8810
ML9810
Dasibi 1003
Environics S300
Thermo 49C
Thermo 49i
* Ende der Messung


CO - Analysator
Basel
Bern
Beromünster
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 2014 2015 2016 2017 2018
4.2.
25.2.
29.8.
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.
APMA 350E
APMA 360
APMA 370
Picarro G2302
Picarro G2401
* Ende der Messung

CO_2 - Analysator

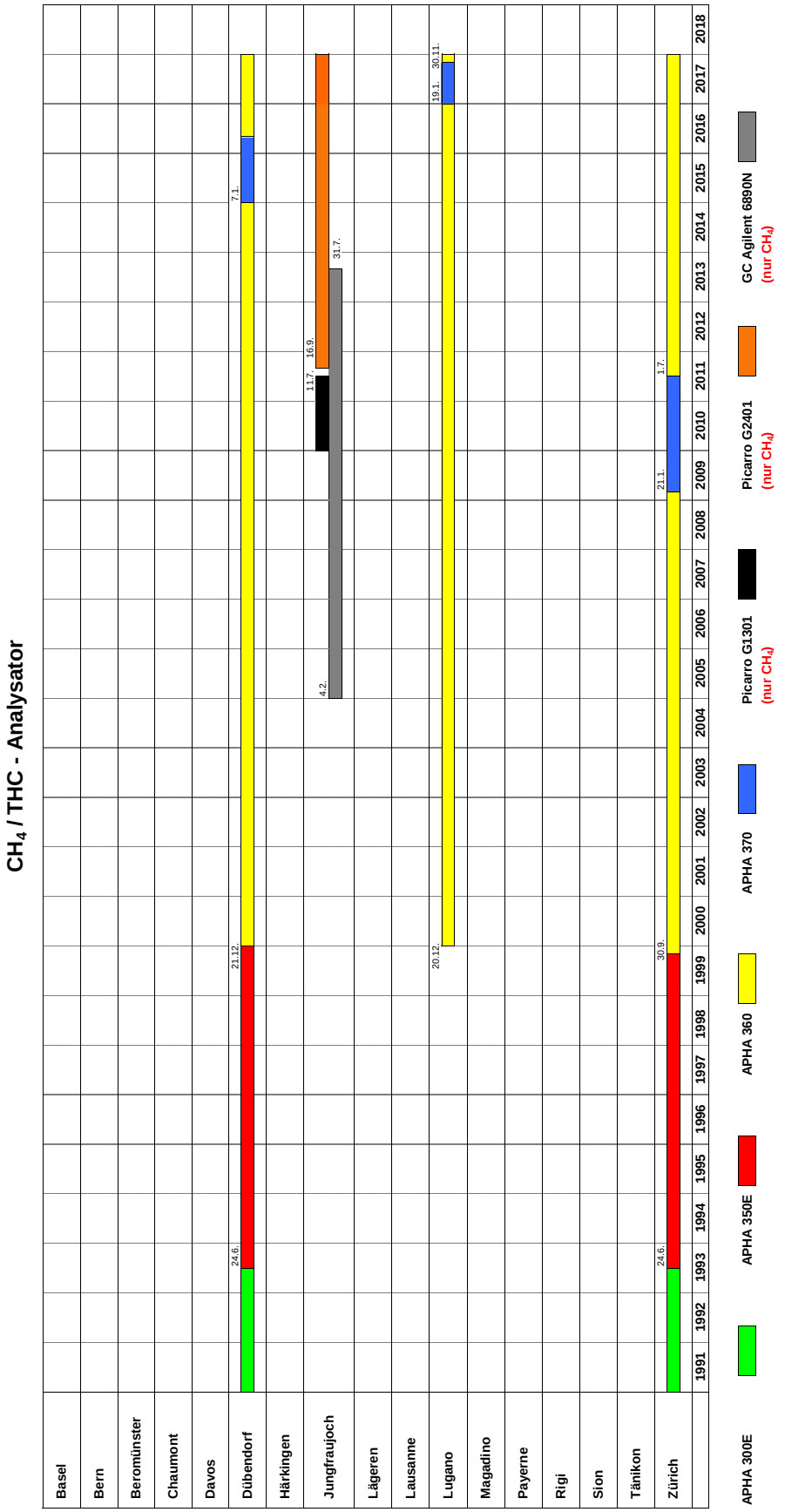


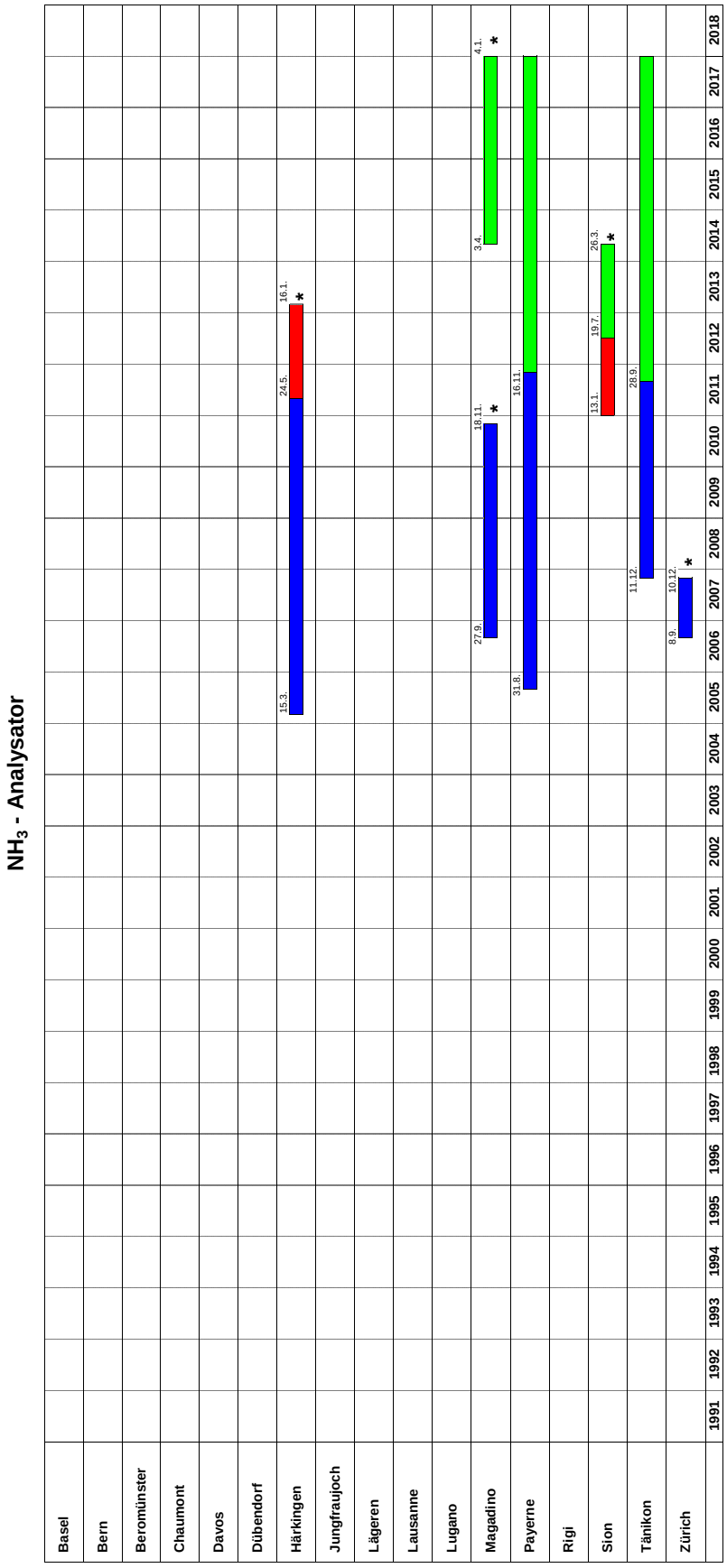
VOC Messprogramm

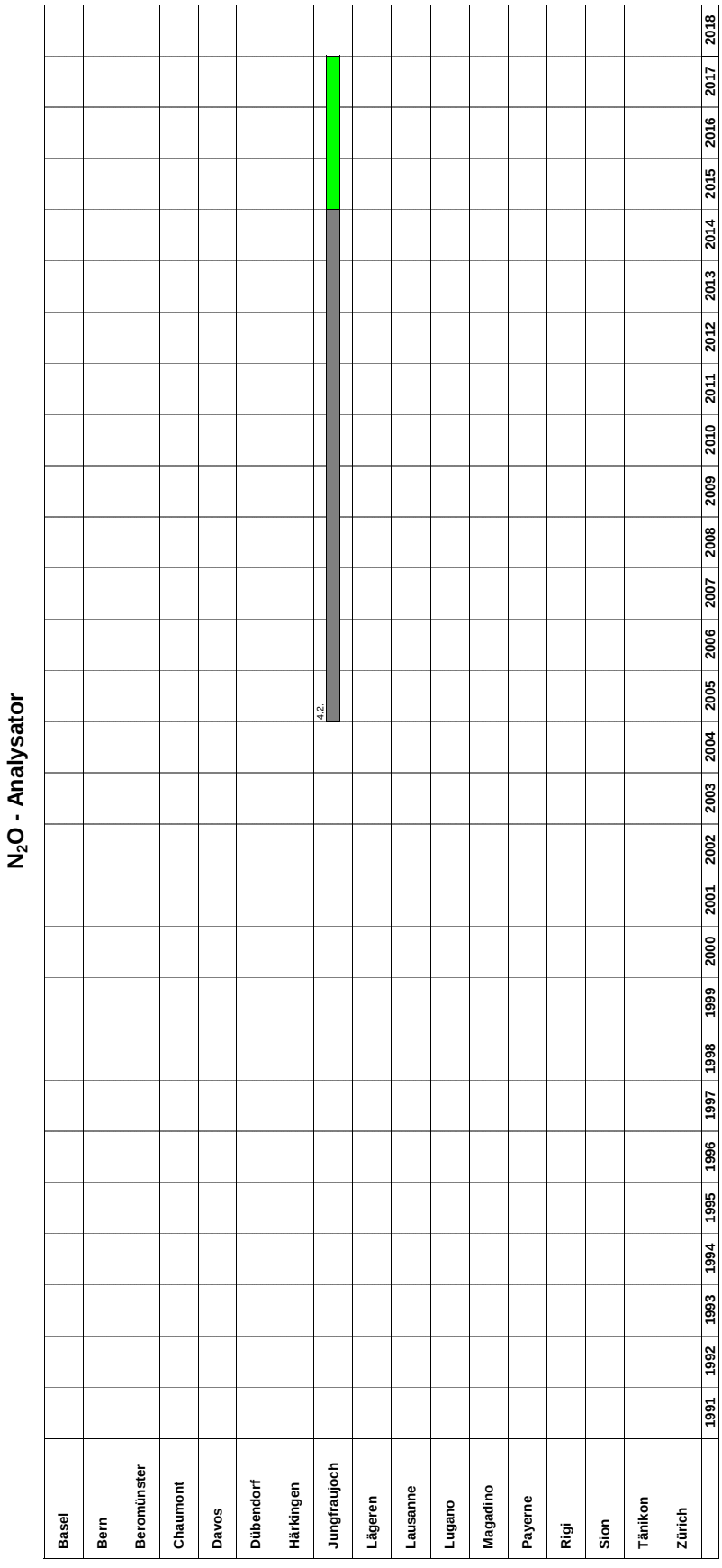
	abgeschlossene Messprogramme													aktuelles Messprogramm			
	NABEL	NABEL	NABEL	HALCLIM-Projekt	HALCLIM-Projekt	HALCLIM-Projekt	NABEL	NABEL	NABEL	NABEL	NABEL	NABEL	NABEL	NABEL	NABEL	HALCLIM-Projekt	NABEL
Standort	DUE	DUE	DUE	JUN	JUN	JUN	TAE	ZUE	BER	DUE	ZUE	RIG	ZUE	BER	DUE	JUN	BRM
Zeitraum	1992 -1999	2000	2001-2010	2000 - 2004	2005-2008	2009-2010	1994 - 2001	2001 - 2004	2011-2012	2011-2012	2005-2013	2001-2017	2014-2017	ab 2013	ab 2013	ab 2011	ab 2018
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	1 h - MW	2 h - MW	1 h - MW	20 min - MW	20 min - 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																■	

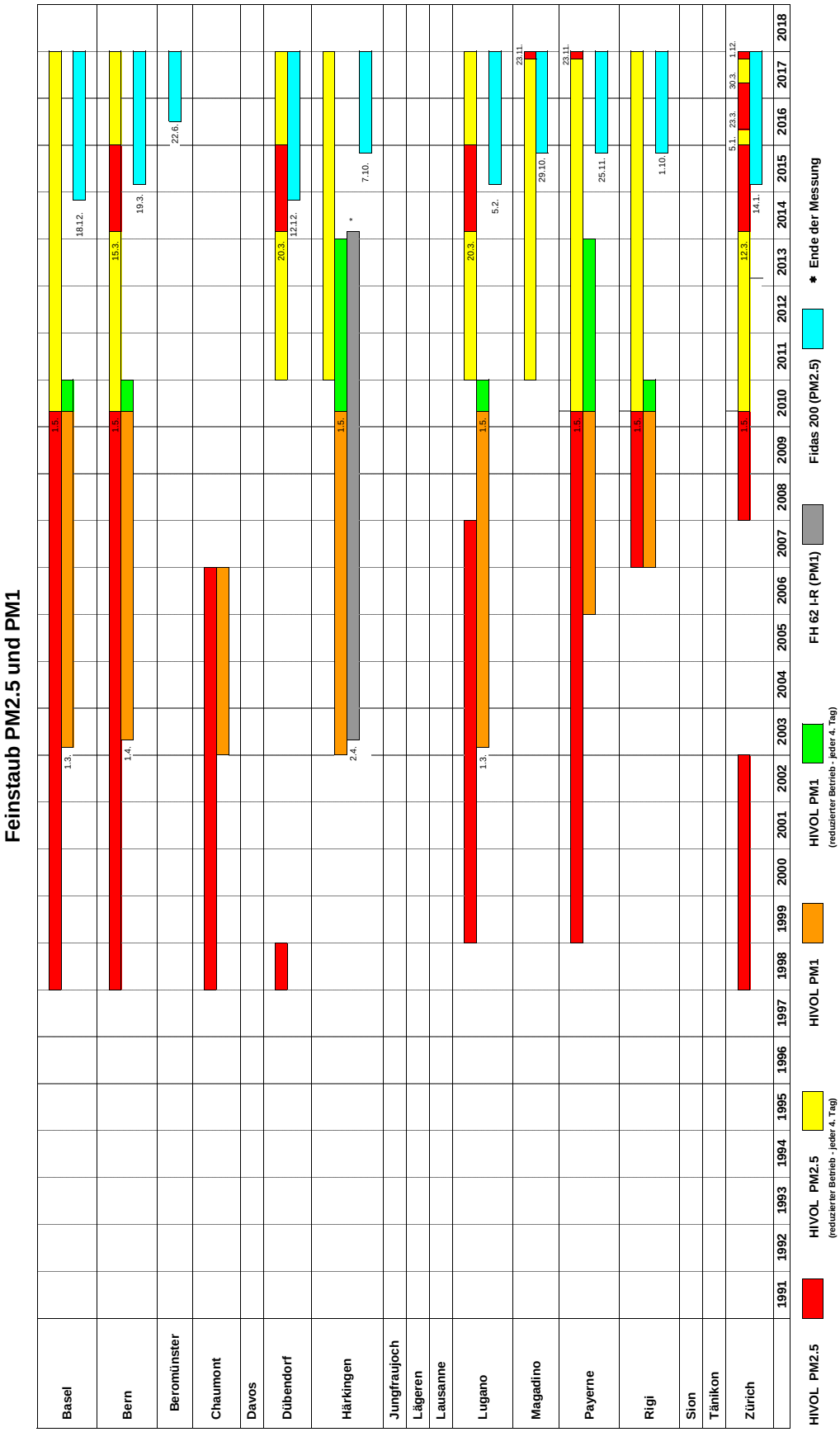
	abgeschlossene Messprogramme													aktuelles Messprogramm			
	NABEL	NABEL	NABEL	HALCLIM-Projekt	HALCLIM-Projekt	HALCLIM-Projekt	NABEL	NABEL	NABEL	NABEL	NABEL	NABEL	NABEL	NABEL	NABEL	HALCLIM-Projekt	NABEL
Standort	DUE	DUE	DUE	JUN	JUN	JUN	TAE	ZUE	BER	DUE	ZUE	RIG	ZUE	BER	DUE	JUN	BRM
Zeitraum	1992 -1999	2000	2001-2010	2000 - 2004	2005-2008	2009-2010	1994 - 2001	2001 - 2004	2011-2012	2011-2012	2005-2013	2001-2017	2014-2017	ab 2013	ab 2013	ab 2011	ab 2018
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	1 h - MW	2 h - MW	1 h - MW	20 min - MW	20 min - MW	2 h - MW	1 h - MW
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		■		■			■	■			■	■ *	■				■
Acetaldehyd Methanol Ethanol Σ Propanol + Isopropanol Aceton Butan-2-on (MEK) 2-Methoxy-2-methylpropan (MTBE) Ethyl-acetat													■				■
Acetonitril α-Pinen Limonen													■				■

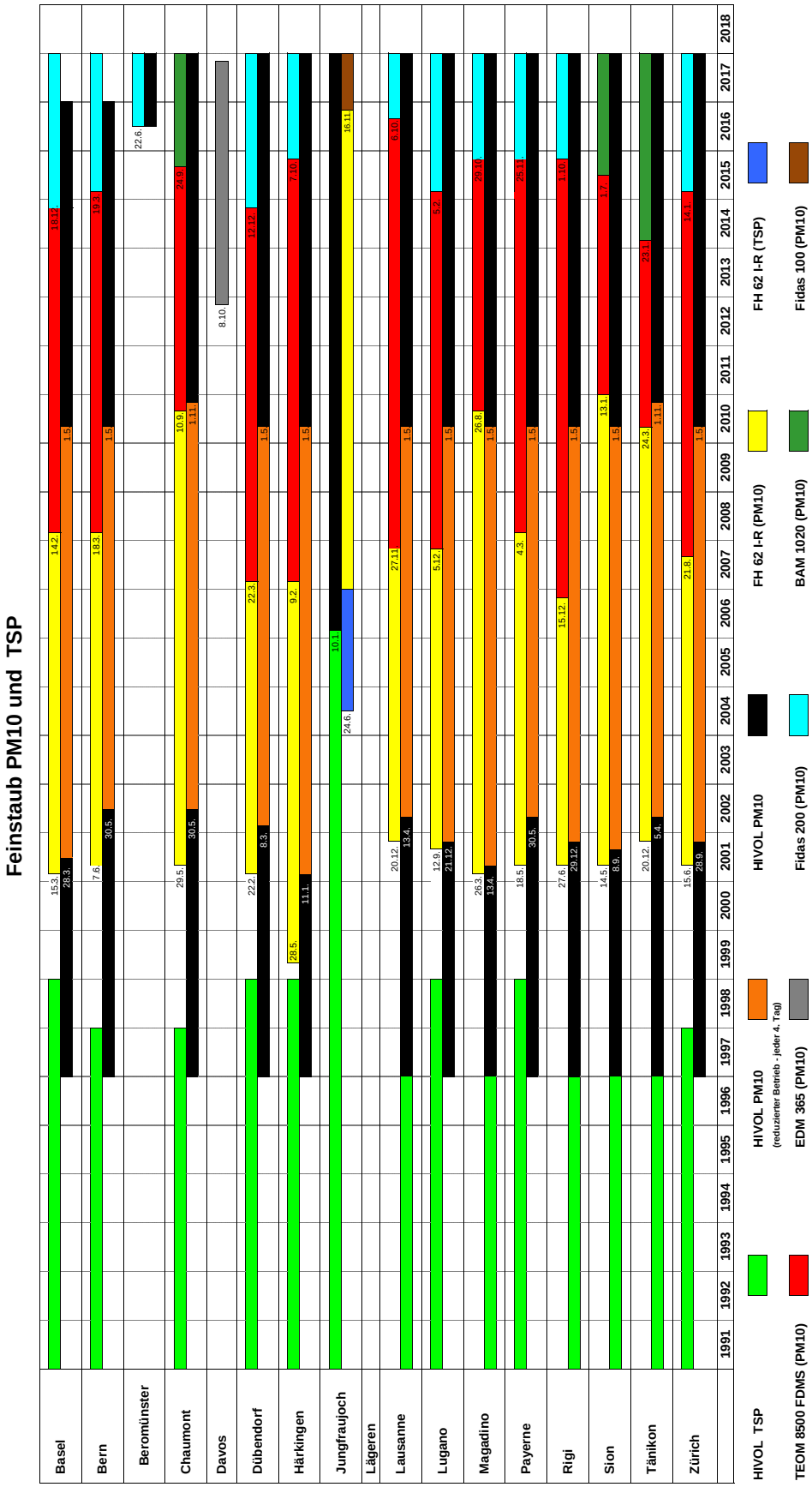
* ab 2006

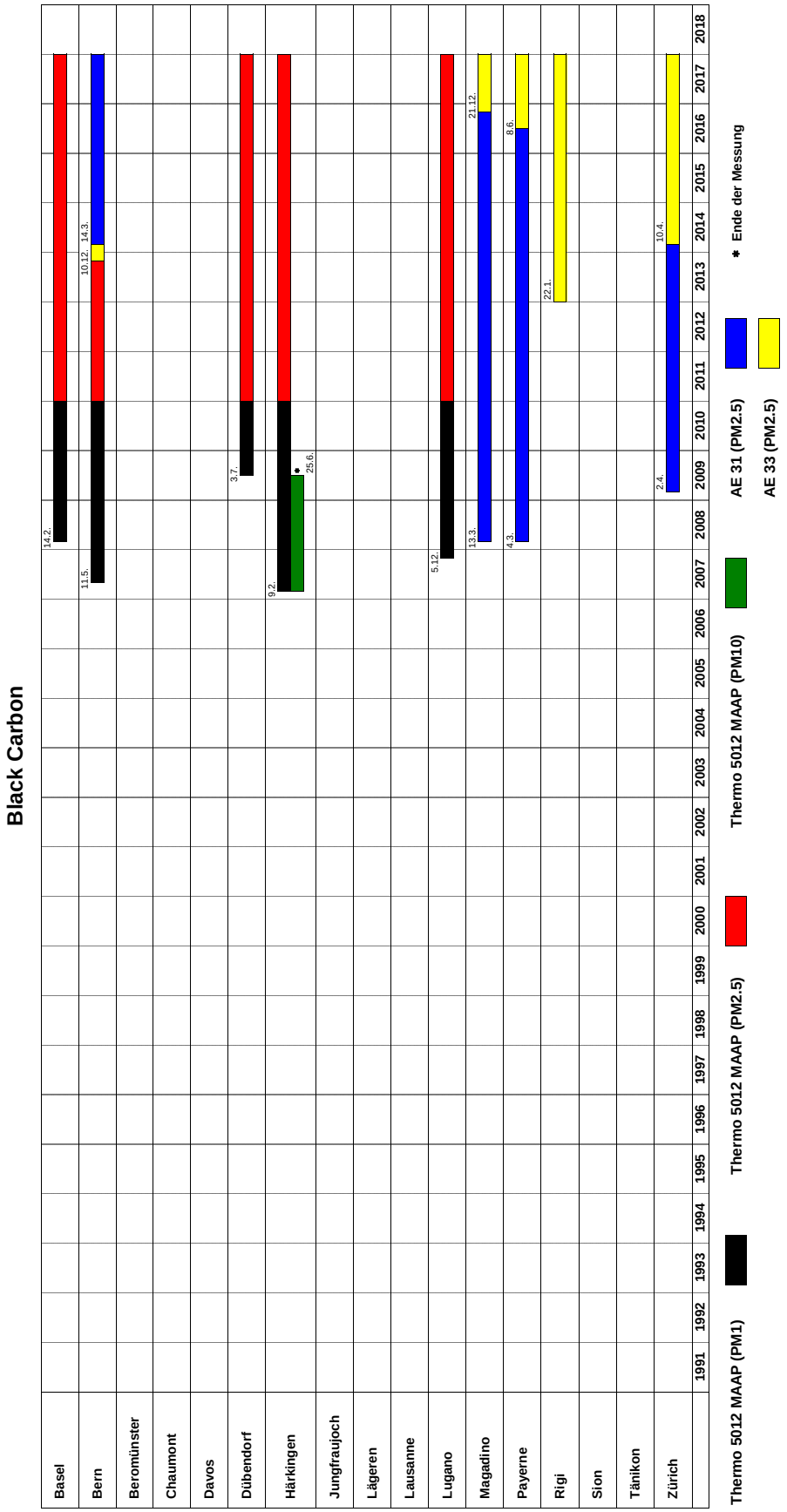

CH4 / THC - Analysator
Basel
Bern
Beromünster
Chaumont
Davos
Dübendorf
Härkingen
Jungfraujoch
Lägeren
Lausanne
Lugano
Magadino
Payerne
Rigi
Sion
Tänikon
Zürich
24.6.
21.12.
7.1.
4.2.
1.1.7.
16.9.
31.7.
20.12.
19.1.
30.11.
30.9.
21.1.
1.7.
1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018
APHA 300E
APHA 350E
APHA 360
APHA 370
Picarro G1301 (nur CH4)
Picarro G2401 (nur CH4)
GC Agilent 6890N (nur CH4)


NH3 - Analysator
Basel
Bern
Beromünster
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 2014 2015 2016 2017 2018
15.3.
24.5.
16.1.
27.9.
18.11.
31.8.
16.11.
3.4.
4.1.
13.1.
19.7.
26.3.
11.12.
28.9.
8.9.
10.12.
TGA 310
Picarro G1103
Picarro G2103
* Ende der Messung

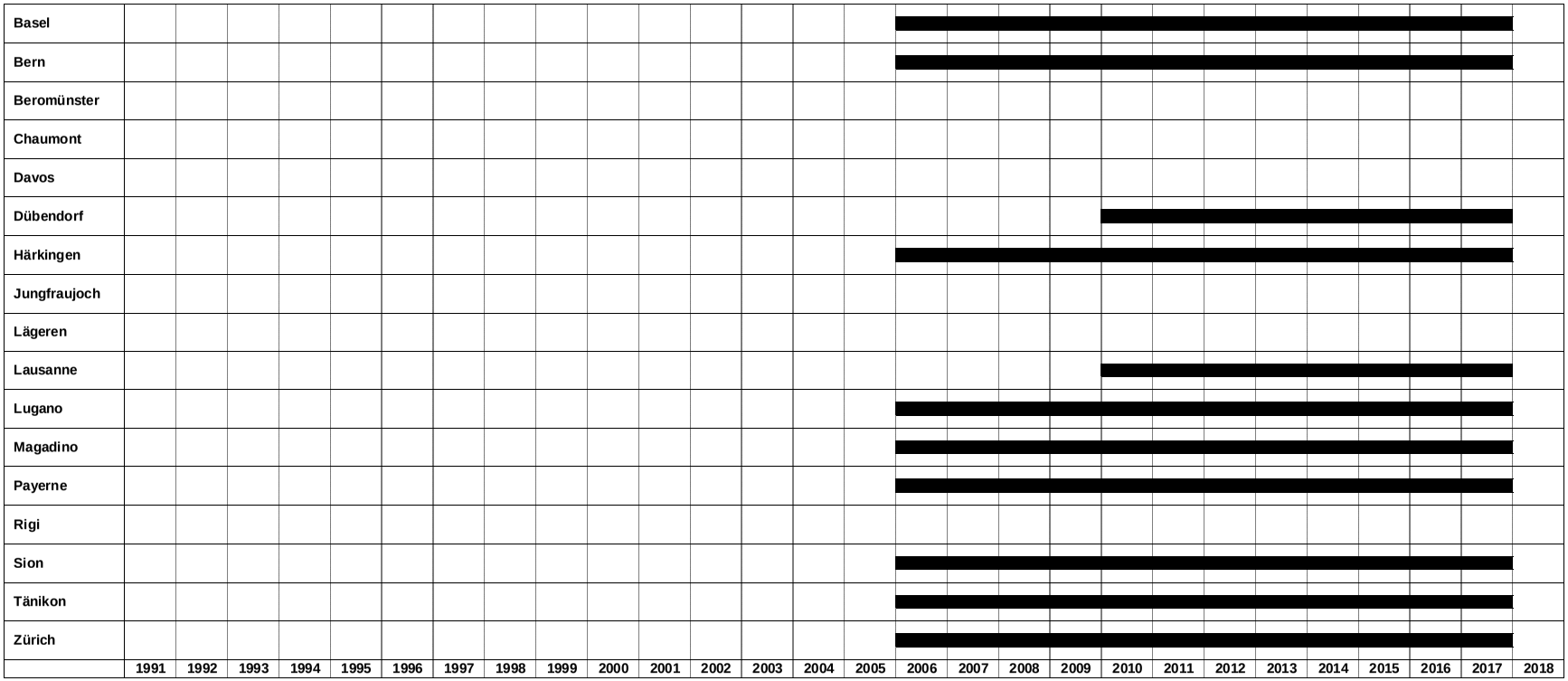

N2O - Analysator
Basel
Bern
Beromünster
Chaumont
Davos
Dübendorf
Härkingen
Jungfraujoch
Lägeren
Lausanne
Lugano
Magadino
Payerne
Rigi
Sion
Tänikon
Zürich
4.2.
1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018
GC Agilent 6890N
LGR 913-0015


Feinstaub PM2.5 und PM1
Basel
Bern
Beromünster
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 2014 2015 2016 2017 2018
1.5.
1.3.
18.12.
15.3.
1.4.
19.3.
22.6.
20.3.
12.12.
2.4.
7.10.
5.2.
29.10.
23.11.
25.11.
1.10.
12.3.
14.1.
5.1.
23.3.
30.3.
1.12.
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)
Fidas 200 (PM2.5)
* Ende der Messung


Feinstaub PM10 und TSP
Basel
Bern
Beromünster
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 2014 2015 2016 2017 2018
HIVOL TSP
TEOM 8500 FDMS (PM10)
HIVOL PM10
(reduzierter Betrieb - jeder 4. Tag)
EDM 365 (PM10)
HIVOL PM10
Fidas 200 (PM10)
FH 62 I-R (PM10)
BAM 1020 (PM10)
FH 62 I-R (TSP)
Fidas 100 (PM10)

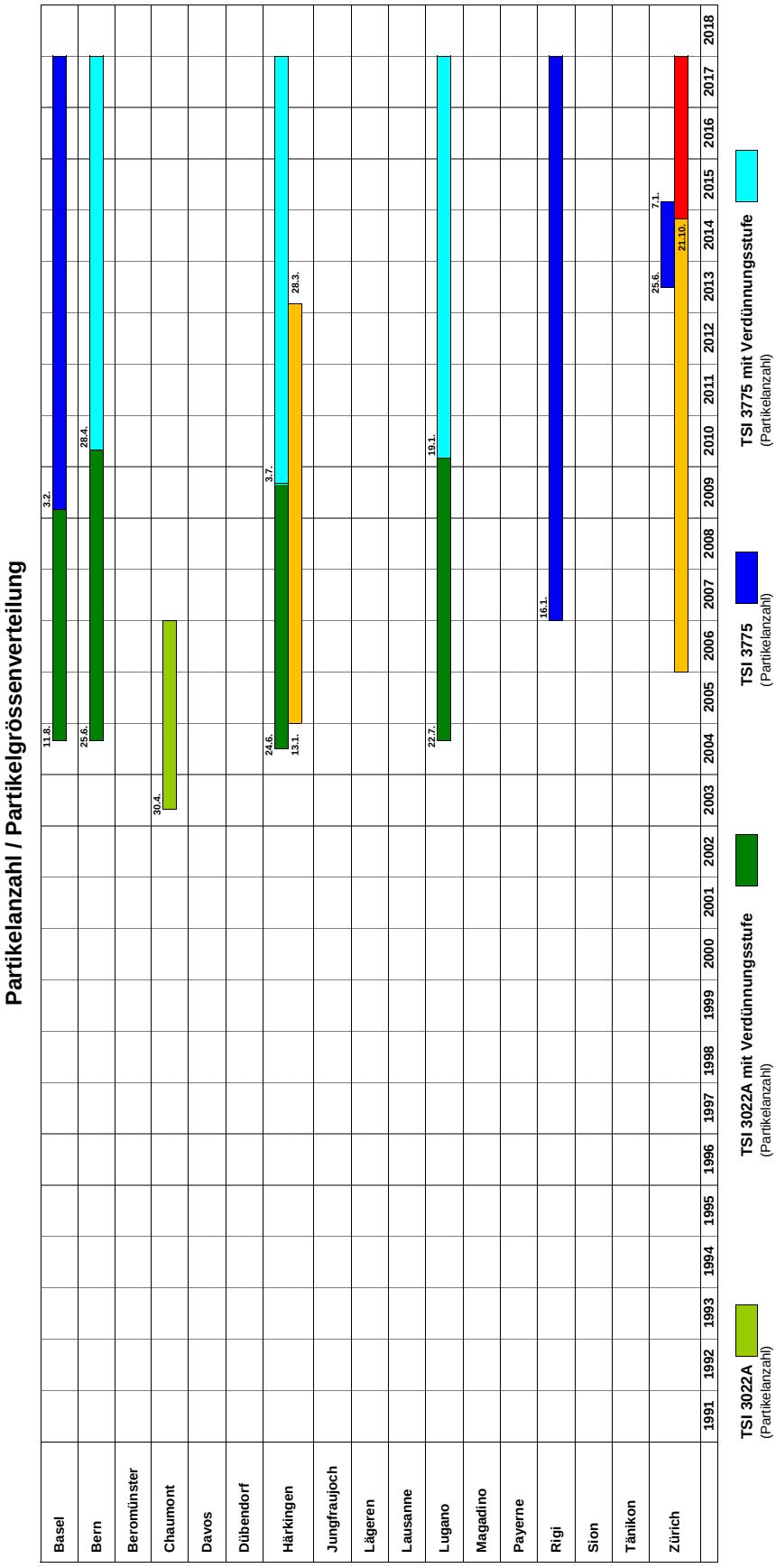

Black Carbon
Basel
Bern
Beromünster
Chaumont
Davos
Dübendorf
Härkingen
Jungfraujoch
Lägeren
Lausanne
Lugano
Magadino
Payerne
Rigi
Sion
Tänikon
Zürich
1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018
14.2.
11.5.
10.12.
14.3.
3.7.
9.2.
25.6.
5.12.
13.3.
21.12.
4.3.
8.6.
22.1.
2.4.
10.4.
Thermo 5012 MAAP (PM1)
Thermo 5012 MAAP (PM2.5)
Thermo 5012 MAAP (PM10)
AE 31 (PM2.5)
AE 33 (PM2.5)
* Ende der Messung

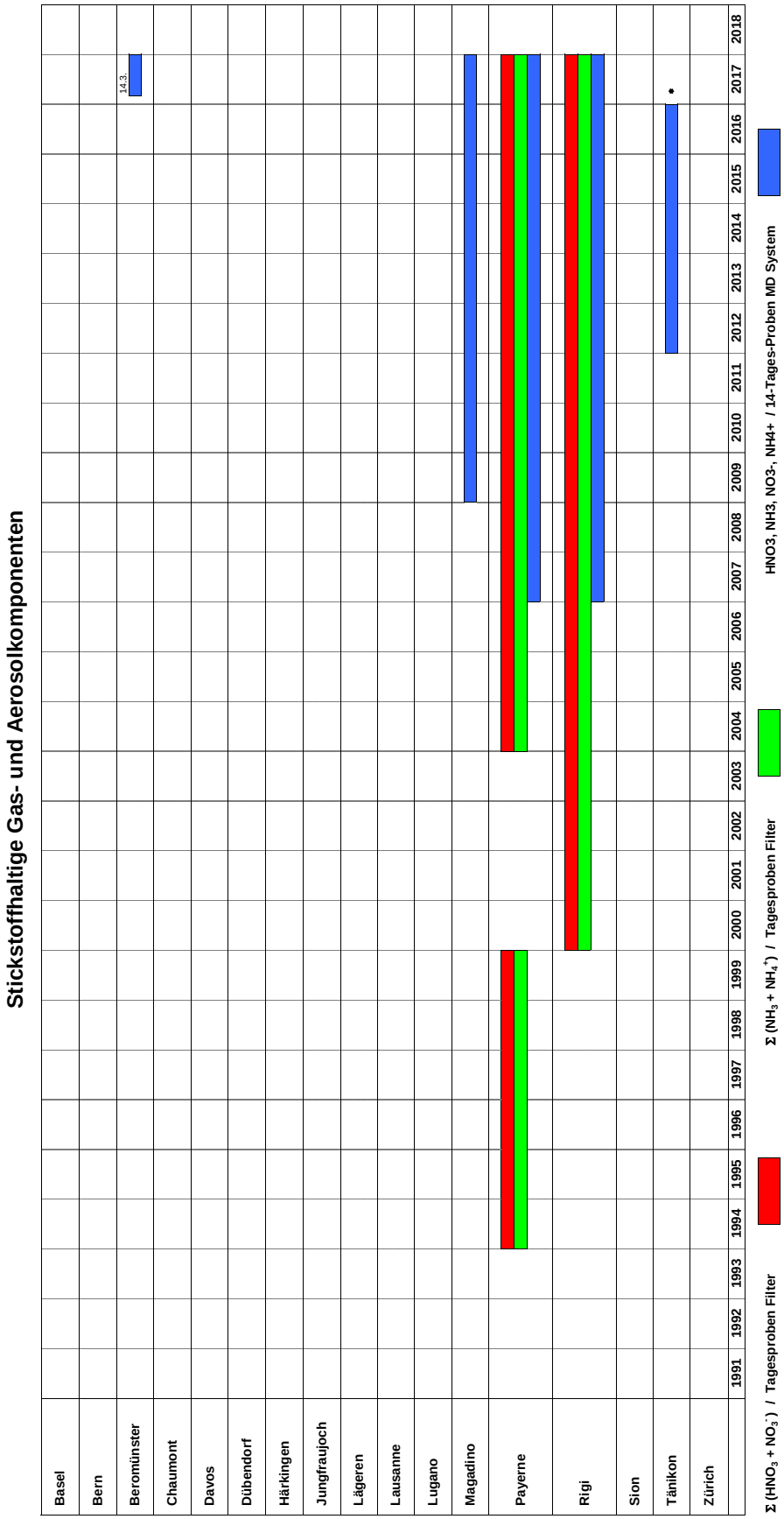
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) im PM10



PAK Quartalsmittelwerte:

Benzo(a)pyren, Fluoranthen, Pyren, Benz(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b+j)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Indeno(1,2,3,cd)pyren, Dibenzo(ah)anthracen, Benzo(ghi)perylen


Partikelanzahl / Partikelgrössenverteilung
Basel
Bern
Beromünster
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 2014 2015 2016 2017 2018
11.8.
3.2.
25.6.
28.4.
30.4.
24.6.
13.1.
3.7.
28.3.
22.7.
19.1.
16.1.
25.6.
7.1.
21.10.
TSI 3022A (Partikelanzahl)
TSI 3034 (Partikelgrössenverteilung)
TSI 3022A mit Verdünnungsstufe (Partikelanzahl)
TSI 3080 + 3775 (Partikelgrössenverteilung)
TSI 3775 (Partikelanzahl)
TSI 3775 mit Verdünnungsstufe (Partikelanzahl)


Stickstoffhaltige Gas- und Aerosolkomponenten
Basel
Bern
Beromünster
Chaumont
Davos
Dübendorf
Härkingen
Jungfraujoch
Lägeren
Lausanne
Lugano
Magadino
Payerne
Rigi
Sion
Tänikon
Zürich
14.3.
1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018
Σ (HNO3 + NO3-) / Tagesproben Filter
Σ (NH3 + NH4+) / Tagesproben Filter
HNO3, NH3, NO3-, NH4+ / 14-Tages-Proben MD System
* Ende der Messung

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 58 765 69 90

www.empa.ch

Empa
Materials Science and Technology