

Sensortechnologien für die Messung von Luftschadstoffen

Einschätzung der Möglichkeiten und Grenzen von kostengünstigen Sensoren



Christoph Hüglin, Peter Graf, Michael Müller, Beat Schwarzenbach, Lukas Emmenegger
Empa, Abt. Luftfremdstoffe/Umwelttechnik. CH-8600 Dübendorf

Juni 2015

Dieser Bericht ist unter www.empa.ch/nabel verfügbar

Inhalt

Zusammenfassung	3
Résumé.....	5
1 Einleitung	7
2 Sensoren für die Messung von Luftschadstoffen in der Aussenluft.....	9
3 Testmessungen an der NABEL-Station Dübendorf.....	9
3.1 Metalloxid-Halbleitersensor für Ozon.....	11
3.2 Elektrochemischer Sensor für NO ₂	13
4 Einsatz von Sensoren in einem Sensormessnetz	16
5 Literatur	18

Zusammenfassung

Kostengünstige Sensoren versprechen in Kombination mit modernen Methoden der Signalverarbeitung und der Datenübermittlung vielfältige Möglichkeiten zur Messung von Luftschadstoffen in der Aussenluft. Entsprechend gibt es eine zunehmende Anzahl von Projekten und Aktivitäten, in denen sensorbasierte Technologien eingesetzt werden. Die Anwendung von Sensoren für Luftschadstoffmessungen hat sich allerdings noch nicht etabliert und der Nachweis, dass Sensoren tatsächlich einen zusätzlichen Nutzen für das Verständnis der Luftqualität bringen können ist weitgehend ausstehend.

Aus Testmessungen der Empa mit verschiedenen Typen von Sensoren unter realen Bedingungen geht hervor, dass viele der verfügbaren Sensoren für Luftschadstoffmessungen in der Aussenluft nicht geeignet sind. Es werden insbesondere Sensoren angeboten, welche für Aussenluftmessungen zu wenig empfindlich sind und zudem auf andere Einflussgrössen (z.B. andere Spurengase, Temperatur- und Feuchteschwankungen) reagieren. Es gibt jedoch auch Sensoren, deren Datenqualität für bestimmte Anwendungen ausreichend gut sein kann.

Die grundsätzliche Eignung eines Sensors für eine bestimmte Messanwendung ist eine notwendige Voraussetzung. Darüber hinaus ist es zwingend, dass bei Luftschadstoffmessungen mit Sensoren geeignete Konzepte für die Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle angewendet werden. Dabei gilt es zu berücksichtigen, dass Sensoren normalerweise nicht wie traditionelle Messgeräte durch die Aufgabe von Kalibriergasen regelmässig geprüft und kalibriert werden können.

Es braucht deshalb alternative Methoden um sicherzustellen, dass die Daten von gleichbleibender und ausreichender Qualität sind. Die Kontrolle und unter Umständen auch die Korrektur von Sensordaten könnte zum Beispiel auf einem ständigen Vergleich mit traditionellen Messstationen beruhen, welche sich nicht zwingend am selben Ort befinden müssen, sondern einen ähnlichen Standorttyp repräsentieren. Es ist daher denkbar, dass kostengünstige Sensoren in Zukunft traditionelle Messnetze sinnvoll ergänzen, zum Beispiel um in einer Stadt die räumliche Dichte von Luftschadstoffmessungen zu erhöhen. Ein eigentlicher Ersatz der traditionellen Messstationen durch Sensoren ist dagegen zumindest im Moment unrealistisch.

Im Rahmen eines Forschungsprojektes baut die Empa derzeit ein kleines Sensormessnetz für O_3 und NO_2 in der Stadt Zürich auf. Ziel ist es, Erfahrungen über das Langzeitverhalten von Sensoren unter realen Bedingungen zu gewinnen sowie Konzepte und Methoden zur Kontrolle bzw. Korrektur der individuellen Sensoren zu erarbeiten und zu evaluieren.

Zusammenfassend können für die Anwendung von Sensoren zur Messungen von Luftschadstoffen in der Aussenluft folgende drei *Empfehlungen* formuliert werden:

1. *Die verwendeten Sensoren müssen bezüglich Eigenschaften wie Selektivität, Nachweisgrenze oder Genauigkeit für die geplante Anwendung geeignet sein.*
2. *Jeder Sensor sollte vor einem Messeinsatz individuell durch parallele Aussenluftmessung mit einem kalibrierten Immissionsmessgerät (Referenzgerät) verglichen werden. Diese Vergleichsmessungen sollten über eine ausreichend lange Zeit durchgeführt werden, so dass eine zuverlässige Korrekturfunktion für die Sensordaten ermittelt werden kann.*
3. *Während des Einsatzes von Sensoren muss ein Konzept zur Überwachung der Messwerte der individuellen Sensoren vorhanden sein. Dieses Konzept soll gewährleisten, dass Veränderungen des Ansprechverhaltens eines Sensors erkannt werden und geeignete Massnahmen ergriffen werden können.*

Résumé

Des détecteurs bon marché, en association avec les méthodes modernes de traitement des signaux et des données, promettent l'ouverture de possibilités variées pour la mesure des polluants atmosphériques dans l'air extérieur. C'est aussi pourquoi le nombre des projets et des activités utilisant des technologies basées sur les détecteurs va en s'accroissant. L'utilisation de détecteurs pour la mesure des polluants dans l'air extérieur ne s'est toutefois pas encore établie et la preuve de leur apport d'un avantage supplémentaire pour la compréhension de la qualité de l'air reste encore à démontrer.

Des mesures tests réalisées par l'Empa dans des conditions réelles avec différents types de détecteurs montrent que de nombreux détecteurs actuellement disponibles ne sont pas appropriés pour la mesure des polluants atmosphériques dans l'air extérieur. On trouve par exemple parmi eux des détecteurs dont la sensibilité est insuffisante pour ces mesures et qui, de plus, réagissent à d'autres paramètres (p. ex. à d'autres gaz en traces, aux variations de température et d'humidité). On trouve cependant des détecteurs qui fournissent des données dont la qualité pourrait être suffisamment bonne pour certaines applications.

L'aptitude fondamentale d'un détecteur pour une application donnée est une condition préalable indispensable. En outre, les mesures des polluants dans l'air extérieur exigent l'application de concepts d'assurance et de contrôle de qualité ; ceci pour tenir compte du fait que contrairement aux appareils de mesure traditionnels, les détecteurs ne peuvent pas être vérifiés, ni calibrés, à intervalles réguliers.

Il faut donc avoir recours à des méthodes de remplacement afin d'assurer que les données recueillies soient de qualité constante et suffisante. Le contrôle, et le cas échéant aussi la correction, des données des détecteurs pourraient par exemple reposer sur une comparaison permanente avec des stations de mesure traditionnelles qui ne doivent pas nécessairement se trouver au même endroit mais qui sont représentatives d'un site semblable. Il est donc tout à fait pensable qu'à l'avenir des détecteurs peu coûteux viennent compléter de manière judicieuse les réseaux de mesure traditionnels, par exemple pour renforcer dans une ville la densité spatiale des mesures des polluants dans l'air extérieur. Un remplacement proprement dit des stations de mesure traditionnelles par des détecteurs est, du moins pour le moment, irréaliste.

Dans le cadre d'un projet de recherche, l'Empa construit actuellement un petit réseau de détecteurs pour O_3 et NO_2 dans la ville de Zurich. Le but de ce projet est de récolter des informations sur le comportement à long terme de détecteurs dans des conditions réelles ainsi que de développer et d'évaluer des concepts et des méthodes de contrôle et de correction des détecteurs individuels.

En résumé, il est possible de formuler les trois *recommandations* suivantes pour l'utilisation de détecteurs de mesures des polluants dans l'air extérieur:

1. *Les détecteurs utilisés doivent être appropriés pour l'application envisagée pour ce qui est de leurs caractéristiques, telles que sélectivité, limite de détection et précision.*
2. *Avant toute utilisation pour des mesures, chaque détecteur devrait être comparé avec un appareil de mesure d'immissions calibré (appareil de référence) lors de mesures parallèles dans l'air extérieur. Ces mesures comparatives devraient être réalisées durant une période suffisamment longue de façon à permettre de déterminer un facteur de correction fiable des données fournies par le détecteur.*
3. *L'utilisation de détecteurs implique obligatoirement un concept de surveillance des valeurs de mesure de chaque détecteur pris individuellement. Ce concept doit assurer que les variations de la réponse d'un détecteur puisse être décelées et de prendre les mesures appropriées.*

1 Einleitung

Seit einiger Zeit sind kostengünstige, auf Sensortechnologien basierende Messsysteme verfügbar, welche zur Messung von Luftschadstoffen in der Aussenluft mit einer hohen zeitlichen Auflösung eingesetzt werden können. Diese Messsysteme sind klein, weisen einen geringen Stromverbrauch auf und verfügen meistens über die Möglichkeit die Messwerte in Echtzeit über WLAN oder Mobilfunk in eine Datenzentrale zu übermitteln. Da Sensorsysteme zudem deutlich kostengünstiger als konventionelle Messgeräte sind, eröffnen sich mit diesen Messeinheiten neuartige und vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Unter www.snuffle.org entsteht zurzeit eine Sammlung von Informationen über verfügbare Sensoren für die Messung von Luftschadstoffen.

Sensorsysteme könnten die bestehenden Luftqualitätsmessnetze sinnvoll ergänzen, ähnlich wie dies heute mit Passivsammlern gemacht wird. Zum Beispiel könnten detailliertere Informationen über die kleinräumige Verteilung von Luftschadstoffen in einer Stadt gewonnen werden, unter Umständen auch durch die Nutzung der Messwerte in statistischen Modellen (Mueller et al. 2015). Besonders interessante Konzepte für die Anwendung von Sensorsystemen basieren auf der Beteiligung von vielen Personen, um ein dichtes, mobiles oder stationäres Netz von Messungen aufzubauen. Solche Konzepte werden mit Begriffen wie *Participatory Sensing*, *Crowdsourcing* und *Citizen Science* beschrieben, und deren Umsetzung ist nur mittels kleiner, kostengünstiger und idealerweise portabler Messsysteme möglich. Die amerikanische Umweltbehörde EPA hat umfangreiche Informationen und Anleitungen zur Nutzung von Sensoren durch Privatpersonen (*Citizen Scientists*) zur Verfügung gestellt (www.epa.gov/heasd/airsensortoolbox/). In Tabelle 1 sind weitere Aktivitäten und Projekte, welche sich mit Sensortechnologien zur Messung von Luftschadstoffen beschäftigen, aufgeführt.

Die oben genannten Anwendungen setzen voraus, dass Sensorsysteme verfügbar sind, welche Daten mit einer ausreichenden Qualität liefern können. Zudem braucht es geeignete Konzepte für die Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle der eingesetzten Sensoren, da diese nicht wie die Messgeräte in traditionellen Luftqualitätsmessnetzen geprüft und kalibriert werden können.

In diesem Bericht werden Erfahrungen mit Sensoren für die Messung von gasförmigen Schadstoffen in der Aussenluft zusammengefasst, welche anhand von Testmessungen mit unterschiedlichen Typen von Sensoren gewonnen wurden. Es geht dabei nicht um einen Vergleich bzw. die Bewertung von einzelnen Produkten, sondern um eine generelle Einschätzung der Eignung von Sensorsystemen sowie deren Möglichkeiten und Grenzen für die Messung von Schadstoffen in der Aussenluft.

Tabelle 1: Übersicht (unvollständig) über Aktivitäten und Projekte die sich mit Sensortechnologien für Luftschadstoffmessungen befassen, siehe auch Castell et al. (2013).

Aktivitäten/Projekte	Internetadresse
<i>EuNetAir – European Network on New Sensing Technologies for Air Pollution Control and Environmental Sustainability.</i> COST-Aktion zu Sensoren für Luftqualitätsmessungen.	www.eunetair.it
<i>EPA's Air Sensor Toolbox for Citizen Scientists.</i> Informationen über Sensoren und Anleitungen zu deren Nutzung für Luftqualitätsmessungen.	www.epa.gov/heasd/airsensortoolbox
<i>OpenSense und OpenSense 2 – Open Sensor Networks for Air Quality Monitoring.</i> Projekte von Nanotera.ch mit Sensoranwendungen in Lausanne und Zürich.	www.nanotera.ch
<i>SNAQ Heathrow – Sensor Network for Air Quality.</i> Aufbau und Betrieb eines dichten Sensornetzwerkes am Flughafen London Heathrow.	http://wwwdev.snaq.org/
<i>CITI-SENSE – Development of Sensor-based Citizens Observatory Community for Improving Quality of Life in Cities.</i> Projekt des 7. Forschungsrahmenprogrammes der EU.	www.citi-sense.eu
<i>CITI-SENSE-MOB – Mobile Services for Environment and Health Citizen's Services.</i> Projekt mit Sensoranwendungen in Oslo.	www.citi-sense-mob.eu
<i>AirQualityEgg.</i> Internet-Aktivität mit dem Ziel des Aufbaus von Luftschadstoffmessungen durch Privatpersonen	www.airqualityegg.com
<i>DataCanvas – Sense your City.</i> Aktivität mit dem Ziel Umweltparameter (inkl. Luftverschmutzung) durch Privatpersonen in verschiedenen Städten (z.B. Genf) zu messen.	www.datacanvas.org
<i>MACPoll – Metrology for Chemical Pollutants in Air.</i> Projekt mit einem Arbeitspaket über die Eignung von Sensoren für Luftqualitätsmessungen.	www.macpoll.eu
<i>SmartSantander – Future Internet and Experimentation.</i> Projekt mit Sensoranwendungen inkl. mobile Luftqualitätsmessungen in Belgrad.	www.smartsantander.eu
<i>EveryAware – Enhance Environmental Awareness through Social Information Technologies.</i> Projekt mit Sensoranwendungen.	www.everyaware.eu
<i>BEACON – The Berkeley Atmospheric CO₂ Observation Network.</i> Sensornetz für CO ₂ und Luftschadstoffen in der Bay-Area in Kalifornien.	http://beacon.berkeley.edu/

2 Sensoren für die Messung von Luftschadstoffen in der Aussenluft

Als Sensoren werden in diesem Bericht Messeinheiten bezeichnet, welche klein, leicht und kostengünstig sind (ca. 100 – max. 1000 CHF pro Messeinheit). Die meisten kommerziellen Sensoren für gasförmige Luftschadstoffe sind entweder Metalloxid-Halbleitersensoren (MOS-Sensoren), oder elektrochemische Sensoren. Die Funktionsweise von MOS-Sensoren basiert auf der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Halbleiters, wenn das zu messende Gas auf der Oberfläche adsorbiert wird. Bei elektrochemischen Sensoren wird das zu messende Gas an einer Arbeitselektrode oxidiert oder reduziert, und es entsteht ein Transfer von Ladung, welcher als elektrischer Strom gemessen werden kann.

MOS-Sensoren sind für Aussenluftmessungen meist zu wenig empfindlich und zu wenig selektiv. Zudem unterliegen MOS-Sensoren häufig starken Nullpunktschwankungen. Elektrochemische Sensoren weisen gegenüber MOS-Sensoren oft eine bessere Stabilität sowie höhere Empfindlichkeit und Selektivität auf. Hauptschwierigkeiten bei elektrochemischen Sensoren sind Querempfindlichkeit gegenüber Temperatur und Luftfeuchte, sowie gegenüber anderen Gasen. Elektrochemische Zellen haben gegenüber MOS-Sensoren eine kleinere Leistungsaufnahme und können deshalb einfacher mit Batterien betrieben werden. Weitere Messmethoden für Gassensoren sind nicht-dispersive Infrarotabsorption (NDIR, hauptsächlich für CO₂), sowie UV-Photoionisation und Detektion der entstandenen Ladungen (PID, hauptsächlich für flüchtige organische Verbindungen). Sensoren für partikelförmige Luftschadstoffe basieren zumeist auf der Streuung von Licht an einem Ensemble von Partikeln. Solche Streulichtsensoren sind typischerweise nicht sehr empfindlich und ungenau. In Snyder et al. (2013) werden die Messprinzipien von Sensoren sowie deren Vor- und Nachteile etwas ausführlicher diskutiert.

Sensorbasierte Messeinheiten können meistens direkt beim Hersteller bezogen werden. Deren Integration in ein komplettes Sensormesssystem (inkl. Spannungsversorgung, Datenerfassung, Datenübermittlung etc.) muss dann selber realisiert werden. Alternativ können auch komplette Messsysteme erworben werden. Neben den Eigenschaften der Messeinheit hat auch die Art und Weise der Integration in ein komplettes Sensorsystem einen grossen Einfluss auf die erreichbare Datenqualität.

3 Testmessungen an der NABEL-Station Dübendorf

Auf dem Dach der vorstädtischen Messstation des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL) auf dem Gelände der Empa in Dübendorf wurde eine Einrichtung zum Testen von Sensorsystemen unter realen Bedingungen erstellt. Die Sensoren werden dabei unmittelbar bei den Lufteinlässen der NABEL-Station platziert, so dass ein direkter Vergleich

der Messwerte von Sensoren und den Referenzinstrumenten des NABEL möglich ist. Abbildung 1 zeigt einen zusammenfassenden Vergleich der Messwerte von Sensoren und Referenzinstrumenten für den Zeitraum vom 20.03.2012 bis 11.10.2013. Dargestellt ist der gleitende Korrelationskoeffizient (Fensterbreite von 7 Tagen) zwischen Sensor und Referenzgerät für insgesamt 26 verschiedene Sensoren. Es handelt sich hierbei um Sensoren für verschiedene Spurengase sowie für Feinstaub. Gemäss Herstellerangaben sind alle Sensoren für Aussenluftmessungen geeignet. Die Hersteller und der Sensortyp können hier aufgrund von Vertraulichkeitsvereinbarungen nicht genannt werden. Diese Informationen sind an dieser Stelle allerdings nicht von wesentlicher Bedeutung, da aus Abbildung 1 bereits wichtige Schlussfolgerungen gezogen werden können:

1. Es gibt Sensoren die für Aussenluftmessungen nicht geeignet sind. Die Messsignale dieser Sensoren zeigen keinen erkennbaren Zusammenhang mit dem Signal des Referenzinstrumentes (z.B. die Sensoren 3, 12, 17). Dies ändert sich auch nicht, wenn unter Berücksichtigung von anderen Messgrössen (z.B. Temperatur, Feuchte) versucht wird, ein Korrekturmodell für die Sensordaten zu finden. Abbildung 2 zeigt ein Beispiel von Daten solcher ungeeigneter Sensoren. Dargestellt sind Streudiagramme von Stundenwerten zweier identischer MOS-Sensoren für NO_2 gegeneinander, sowie gegen das Referenzinstrument. Abbildung 3 zeigt ein Beispiel eines Sensors für Ozon, welcher starke Querempfindlichkeiten gegenüber Temperatur und Luftfeuchte sowie anderen Spurengasen aufweist und daher für eine genaue Messung von Ozon in der Aussenluft ungeeignet ist.
2. Es gibt Sensoren deren Messwerte mit denen der Referenzgeräte über längere Zeitbereiche hoch korreliert sind (z.B. Sensoren 10, 19 und 21). Diese Sensoren erfüllen eine notwendige Voraussetzung zur Eignung für Aussenluftmessungen (vgl. Abschnitt 3).
3. Das Ansprechverhalten von Sensoren kann sich ändern, und solche Änderungen können abrupt auftreten (z.B. Sensoren 1, 4, 23). Da es in typischen Anwendungen nicht vorgesehen ist, dass die Sensorsysteme regelmässig kalibriert werden, muss während des Betriebes anderweitig sichergestellt werden, dass die eingesetzten Sensoren korrekt funktionieren und die Beziehung zwischen Sensorsignal und Konzentration des zu messenden Schadstoffes zu jedem Zeitpunkt ausreichend genau bekannt ist (vgl. Abschnitt 4).

Die beiden nachfolgenden Abschnitte sollen einen Eindruck über die Datenqualität vermitteln, die mit gut funktionierenden Sensorsystemen unter optimalen Betriebsbedingungen erreicht werden kann. Als Beispiel werden Messwerte von einem Metalloxid-Halbleitersensor für Ozon und einem elektrochemischen Sensor für NO_2 vorgestellt. Weitere Informationen über die Charakteristiken und Leistungsmerkmale von Sensoren für Aussenluftmessungen finden sich z.B. in Mead et al. (2013) und Williams et al. (2013).

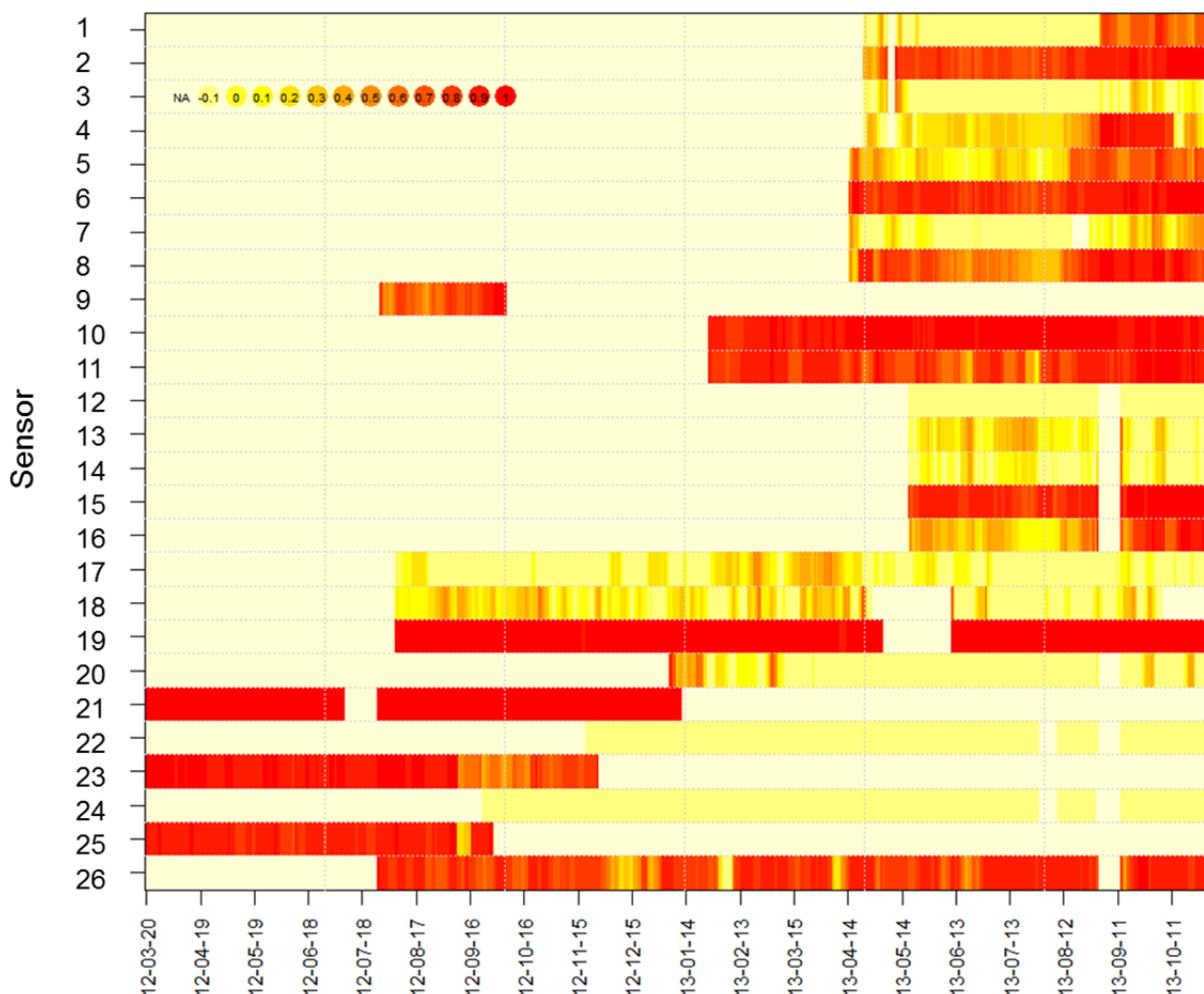


Abbildung 1: Vergleich von Sensoren und Referenzinstrumenten für den Zeitraum vom März 2012 bis Oktober 2013. Die Farben von gelb bis rot kennzeichnen den gleitenden Korrelationskoeffizienten (Fensterbreite von 7 Tagen) zwischen Sensor und Referenzgerät für 26 verschiedene Sensoren (gelb=geringe Korrelation bis rot=hohe Korrelation). Die Hintergrundfarbe der Grafik markiert den Zeitbereich zu dem der jeweilige Sensor nicht im Einsatz war.

3.1 Metalloxid-Halbleitersensor für Ozon

Abbildung 4 zeigt ergänzend zum elektrochemischen Sensor von Abbildung 3 Messwerte eines MOS-Sensors für Ozon. Dargestellt ist ein Streudiagramm von O_3 -Stundenwerten des MOS-Sensors gegen die Messwerte des Referenzgerätes der NABEL-Messstation Dübendorf (Messungen vom 26.09.-04.11.2014). Beim MOS-Sensor handelt es sich um den Typ SM50 der Firma Aeroqual (NZ), der Sensor wurde als OEM Modul von der Firma DecentLab (Dübendorf) in eine komplette Messeinheit integriert. Details zu diesem Sensortyp sind in Williams et al. (2013) beschrieben. Die mit dem Sensor gemessenen Ozonkonzentrationen sind systematisch leicht zu tief, jedoch mit dem Referenzinstrument hoch korreliert. Die ersten zehn Tage der Parallelmessungen mit dem Referenzinstrument wurden verwendet, um den Sensor durch Anwendung einer linearen Funktion zu kalibrieren. Der mittlere Fehler der

kalibrierten Stundenwerte beträgt hier 1.44 ppb (root mean squared error – RMSE), d.h. mit diesem Sensor sind recht genaue Ozonmessungen möglich. Um eine hohe Datenqualität zu erreichen müssen die Sensoren vor dem Einsatz kalibriert werden (z.B. durch Parallelmessungen mit einem Referenzgerät), zudem muss während des Betriebs sichergestellt werden, dass Änderungen des Ansprechverhaltens oder Fehlfunktionen des Sensors erkannt werden können.

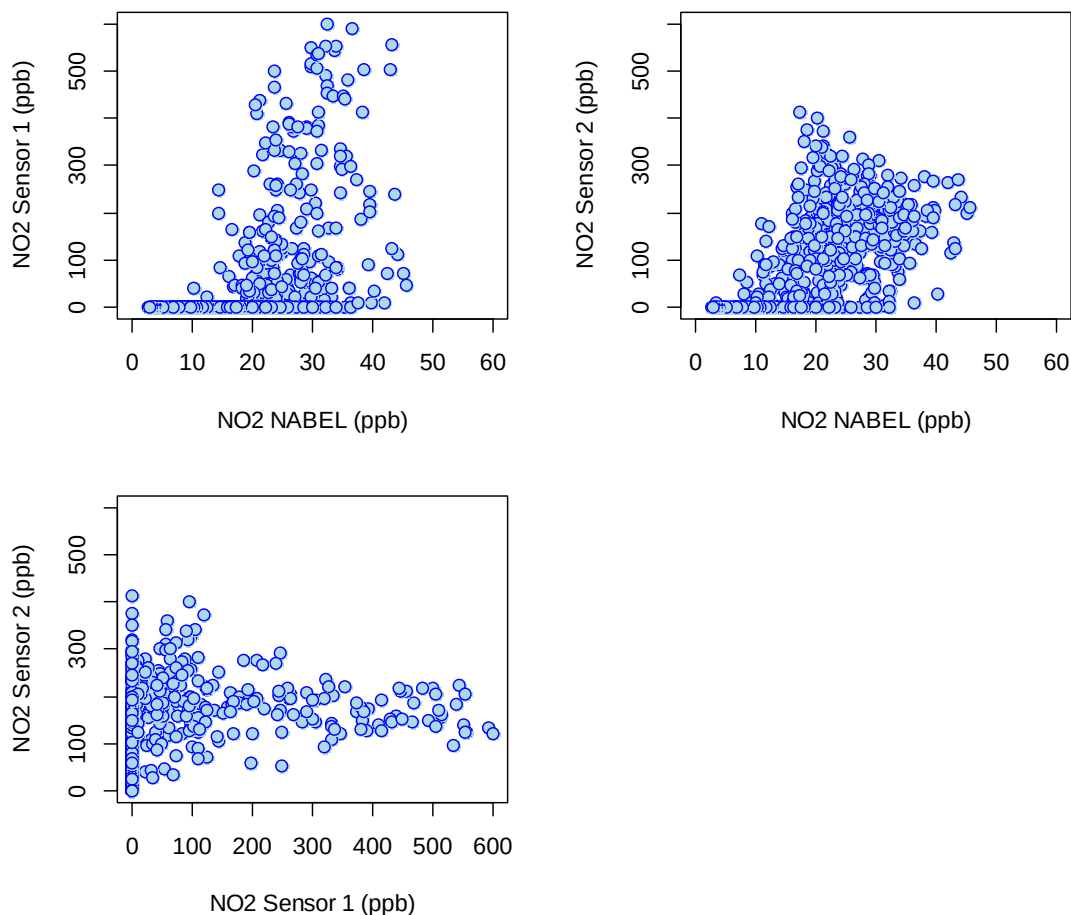


Abbildung 2: Streudiagramm der Stundenwerte zweier identischer MOS-Sensoren für NO₂ gegen die Messwerte des Referenzinstrumentes des NABEL (oben, Messungen vom 01.01.-31.01.2013, NABEL-Station Dübendorf), sowie Streudiagramm der Messwerte der beiden Sensoren (unten). Die Messwerte dieser Sensoren liefern keine sinnvollen Informationen über die NO₂-Konzentration in der Aussenluft, zudem zeigen die Messwerte der beiden identischen Sensoren keine erkennbare Übereinstimmung. Dieser Sensortyp ist für Aussenluftmessungen völlig ungeeignet.

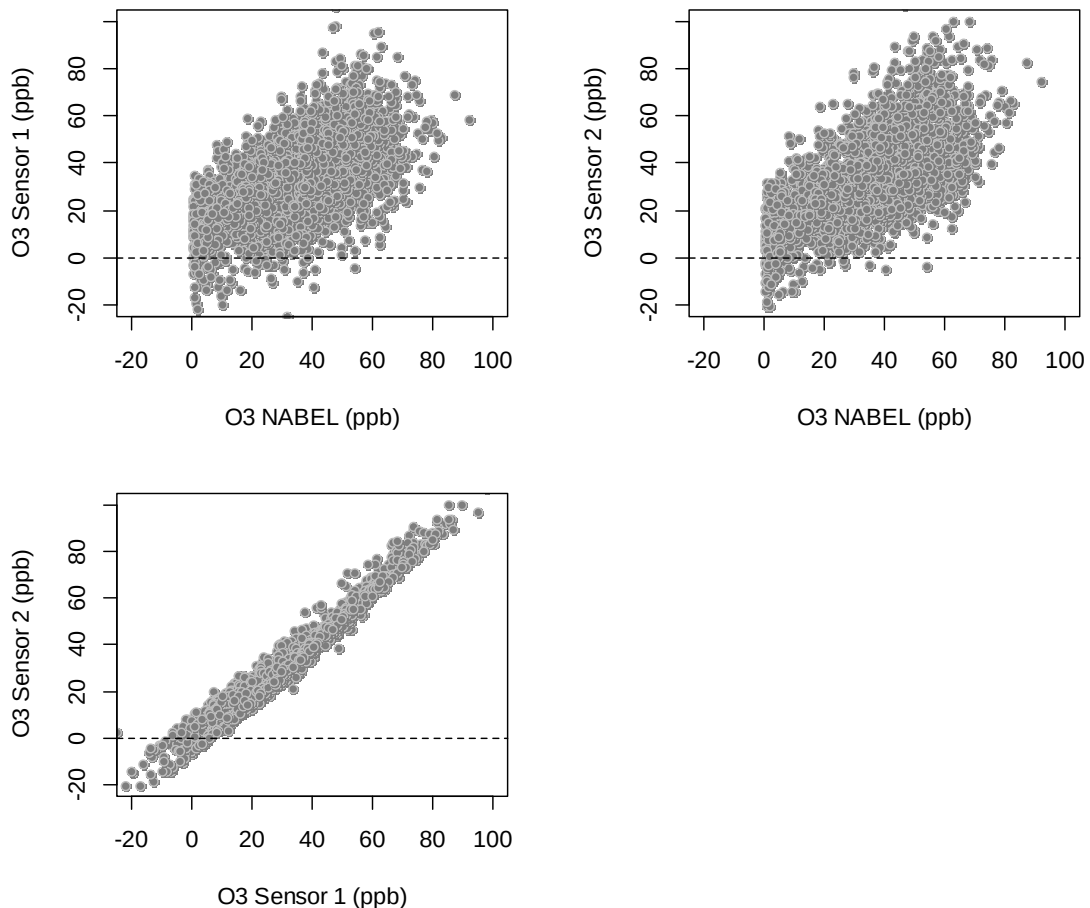


Abbildung 3: Streudiagramm der Stundenwerte zweier identischer elektrochemischer Sensoren für O_3 gegen die Messwerte des Referenzinstrumentes des NABEL (oben, Messungen vom 10.04.-15.08.2014, NABEL-Station Dübendorf), sowie Streudiagramm der Messwerte der beiden Sensoren (unten). Die Messwerte dieser Sensoren zeigen eine positive Korrelation zum Referenzgerät in der NABEL-Station, allerdings ist die Streuung der Messwerte erheblich. Untereinander sind die Messwerte der beiden identischen Sensoren hoch korreliert. Zusätzlich zur Konzentration von O_3 reagiert dieser elektrochemische Sensor auf weitere Einflussgrößen wie z.B. Temperatur und Feuchte. Eine ausreichend genaue Bestimmung der Ozonbelastung der Aussenluft ist mit diesem Sensortyp nur schwer zu realisieren.

3.2 Elektrochemischer Sensor für NO_2

Abbildung 5 zeigt Messreihen von Stundenmittelwerten eines elektrochemischen Sensors (NO_2 -B4, Fa. Alphasense, UK) sowie die Messwerte für NO_2 und die Summe von NO_2 und O_3 ($=O_x$) der Referenzinstrumente der NABEL-Station Dübendorf für die Zeit vom 26.09.-04.11.2014. Dieser Sensor wurde ebenfalls von der Firma DecentLab in ein komplettes Messsystem integriert.

Für die verwendeten elektrochemischen NO_2 -Sensoren ist eine Querempfindlichkeit gegenüber O_3 bekannt (Mead et al. 2013), daher sollten die Messwerte des Sensors eher mit O_x verglichen werden. Neben dieser Querempfindlichkeit gegenüber O_3 wird bei genauerer Betrachtung der Messwerte schnell klar, dass das Messsignal des NO_2 -Sensors auch eine Ab-

hängigkeit gegenüber Änderungen der Lufttemperatur und der relativen Feuchte aufweist. Aufgrund von Labormessungen gehen wir davon aus, dass die Adsorption von Wasser auf der gassensitiven Oberfläche zu einem veränderten Ansprechverhalten führt. Beim Abtrocknen der gassensitiven Oberfläche kann es dabei auch zu kurzzeitigen Einbrüchen des Messsignals kommen. Diese Abhängigkeiten des NO_2 -Sensorsignals gegenüber den genannten Faktoren können weitgehend korrigiert werden. Abbildung 6 zeigt den Zeitverlauf des korrigierten Signals des NO_2 -Sensors für die Zeit vom 06.10.-04.11.2014. Die ersten zehn Tage der Parallelmessungen (26.09.-05.10.2014) wurden für die Bestimmung der Korrekturfunktionen verwendet, die Korrektur wurde dann auf die nachfolgende Zeit angewendet. Für die Korrektur wurde die O_3 -Messung des MOS-Sensors verwendet, Lufttemperatur und relative Feuchte stammen ebenfalls vom Sensormesssystem. Es sollte angemerkt werden, dass die angewendete Korrekturmethode vorläufig ist und vermutlich noch verbessert werden kann. Aus Abbildung 6 ist erkennbar, dass die Korrektur des NO_2 -Sensorsignals befriedigende Resultate liefert. Gegen Ende der Messperiode sind die korrigierten NO_2 -Werte des Sensors etwas zu tief. Ein möglicher Grund hierfür könnte die Lufttemperatur sein, welche gegen Ende der Messperiode tiefer war als während des Zeitraums der für die Bestimmung der Korrekturfunktion berücksichtigt wurde.

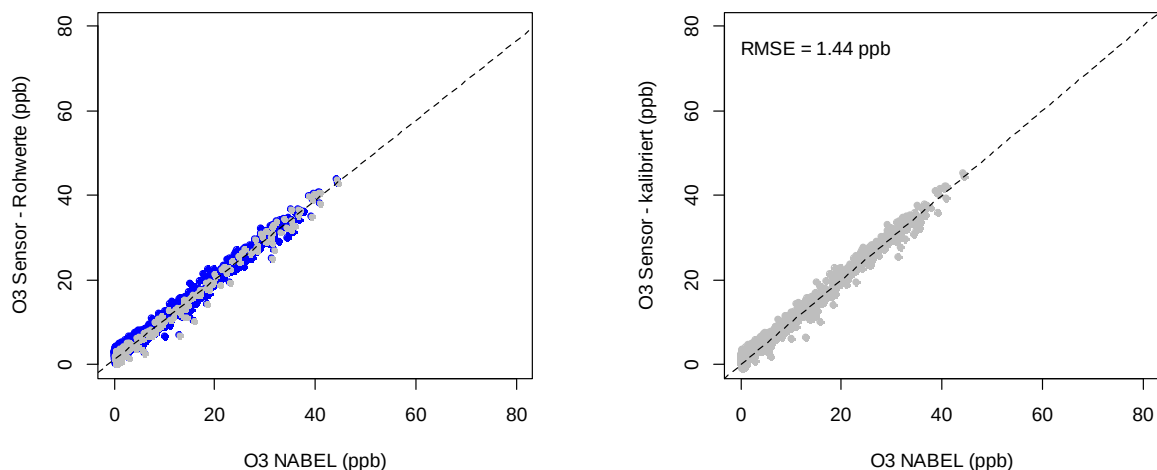


Abbildung 4: Vergleich von stündlichen O_3 -Konzentrationen eines MOS-Sensors und des Referenzinstrumentes (UV-Absorptionsmethode) an der NABEL-Station Dübendorf in der Zeit vom 26.09.-04.11.2013. In der Grafik links sind die Rohwerte eingetragen, in grau markiert sind die Messwerte der ersten zehn Tage. Diese Messwerte wurden verwendet, um den Sensor zu kalibrieren, die kalibrierten Werte sind in der rechten Grafik dargestellt. Die eingezeichneten gestrichelten Linien bezeichnen die zugehörigen Regressions-geraden.

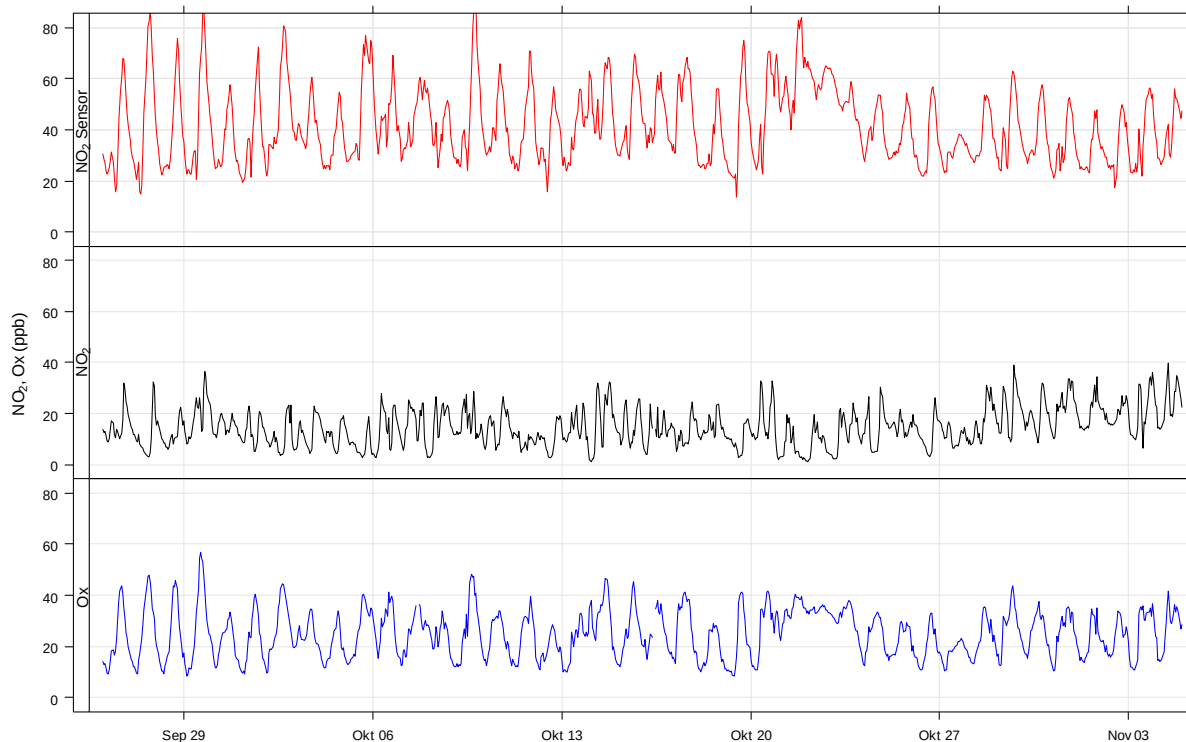


Abbildung 5: Stundenmittelwerte von NO_2 gemessen mit einem elektrochemischen Sensor (rot) und mit einem Referenzinstrument (Chemilumineszenz - schwarz) an der NABEL-Station Dübendorf für die Zeit vom 26.09.-04.11.2014. Der verwendete elektrochemische Sensor ist querempfindlich gegenüber O_3 , daher ist zum Vergleich die Summe von NO_2 und O_3 ($=\text{O}_x$) der Referenzinstrumente des NABEL ebenfalls dargestellt (blau).

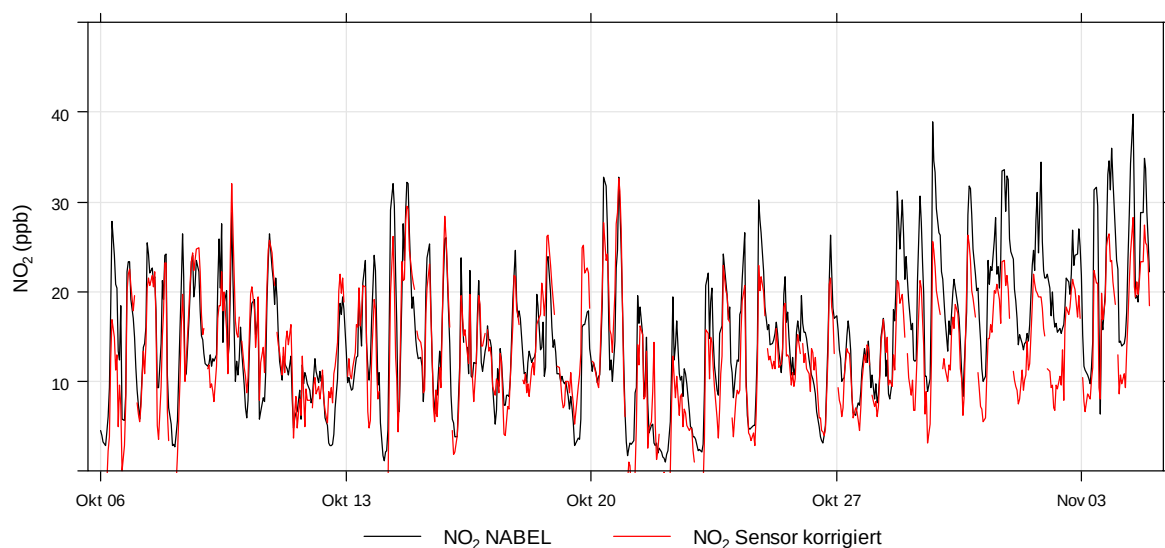


Abbildung 6: Zeitverlauf der korrigierten Stundenwerte des elektrochemischen NO_2 -Sensors sowie der Messwerte des Referenzinstrumentes.

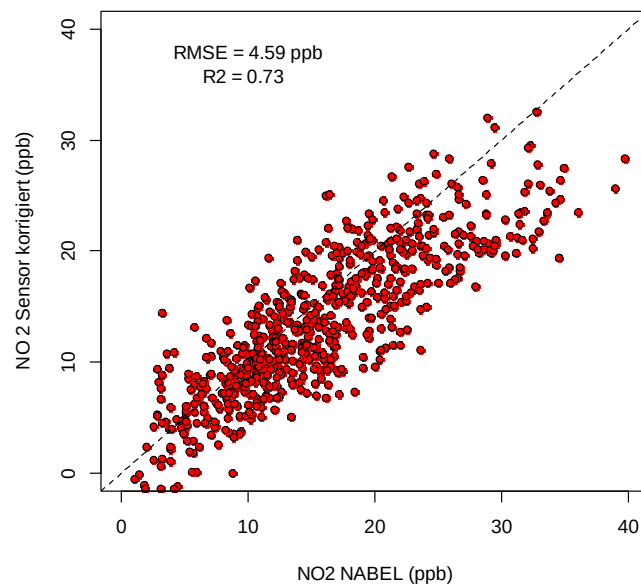


Abbildung 7: Streudiagramm der korrigierten Stundenwerte des elektrochemischen NO₂-Sensors gegen die Messwerte des Referenzinstrumentes (inkl. der 1:1 Linie).

Die korrigierten Stundenwerte des NO₂-Sensors sind in Abbildung 7 gegen die Messwerte des Referenzinstrumentes dargestellt. Der ermittelte mittlere Fehler der Stundenwerte beträgt 4.59 ppb (RMSE). Die Messgenauigkeit dieses kostengünstigen Sensors ist damit deutlich geringer als die Messgenauigkeit von Messgeräten, wie sie in traditionellen Luftqualitätsmessnetzen eingesetzt werden. Sie kann jedoch für einige Anwendungen durchaus ausreichend sein. Beispielsweise würde diese Messgenauigkeit vermutlich ausreichen, um mit einem dichten Sensormessnetz die räumlichen Unterschiede der NO₂-Belastung in einer Stadt aufzulösen. Hingegen muss auch festgehalten werden, dass die Verwendung des Sensors ohne komplementäre O₃ Messung (z.B. mit einem geeigneten Sensor) und geeignete Korrekturalgorithmen keine brauchbaren Ergebnisse liefern würde.

4 Einsatz von Sensoren in einem Sensormessnetz

Basierend auf Parallelmessungen mit Referenzinstrumenten können die Leistungsmerkmale von Sensoren bestimmt werden (siehe Abschnitt 3). Dadurch kann beurteilt werden, welche Sensoren grundsätzlich für Aussenluftmessungen geeignet sind und welche nicht. Geeignete Sensoren sollten individuell vor einem Einsatz in einem Sensormessnetz mit Referenzinstrumenten verglichen werden. Dies ermöglicht einerseits die grundsätzliche Funktionsprüfung der einzelnen Sensoren, und andererseits können dadurch individuelle Umrechnungsfunktio-

nen bestimmte werden, mit denen das Signal jedes Sensors korrigiert werden kann (individuelle Kalibration jedes Sensors).

Wie sich die Datenqualität von Sensoren bei einem längeren Einsatz in einem Sensornetz entwickelt ist allerdings noch wenig bekannt. Wie bereits erwähnt können die Sensoren in typischen Messeinheiten nicht wie die Instrumente in traditionellen Messstationen durch Aufgabe von Kalibriergasen ausreichend häufig geprüft und kalibriert werden. Es ist noch weitgehend unklar, welche Methoden zur Kontrolle und Sicherung der Qualität der Sensordaten geeignet sind, um zu gewährleisten, dass die Daten der Sensoren in einem Messnetz von gleichbleibender und ausreichender Qualität sind. Im Rahmen eines Forschungsprojektes baut die Empa derzeit ein kleines Messnetz mit insgesamt sieben Sensorsystemen für O_3 und NO_2 an unterschiedlich belasteten Standorten in der Stadt Zürich auf. Durch den Betrieb dieses Messnetzes sollen Erfahrungen über das Verhalten von Sensoren über längere Zeiträume unter realen Bedingungen gewonnen und Methoden zur Kontrolle und Korrektur der individuellen Sensoren erarbeitet werden. Es scheint zurzeit klar zu sein, dass für die Kontrolle und Korrektur der individuellen Sensoren die traditionellen lufthygienischen Messstationen benötigt werden (in Zürich sind zurzeit sechs Messstationen in Betrieb, fünf von Umwelt und Gesundheit Zürich sowie eine NABEL-Station). Die vorgesehenen Verfahren zur Kalibration und Funktionsprüfung der Sensoren gehen davon aus, dass die Differenz der Messwerte einer Sensoreinheit und einer traditionellen Messstation, welche an ähnlichen Standortsituationen betrieben werden, im zeitlichen Mittel konstant sind. Weiter kann erwartet werden, dass sich die Messwerte der Messstationen in den Nachtstunden angleichen. Darauf basierend könnten allfällige Veränderungen erkannt werden und zur Überprüfung und gegebenenfalls dem Austausch der Sensoren führen. Die geplanten Konzepte zur Sicherstellung der Datenqualität von Sensornetzwerken beruhen also auf einem Vergleich der Sensordaten mit jenen von traditionellen Messstationen. Wir erwarten deshalb nicht, dass Sensoren in absehbarer Zukunft traditionelle Messstationen ersetzen können. Hingegen scheint der ergänzende Einsatz von Sensoren vielversprechend, wobei geeignete Verfahren zur Kalibration und Qualitätssicherung noch zu erarbeiten sind.

5 Literatur

Castell, N., M. Viana, M. C. Minguillón, C. Guerreiro and X. Querol (2013). Real-world application of new sensor technologies for air quality monitoring. ETC/ACM Technical Paper 2013/16. , European Topic Center on Air Pollution and Climate Change Mitigation.

http://acm.eionet.europa.eu/reports/ETCACM_TP_2013_16_new_AQ_SensorTechn.

Mead, M. I., O. A. M. Popoola, G. B. Stewart, P. Landshoff, M. Calleja, M. Hayes, J. J. Baldovi, M. W. McLeod, T. F. Hodgson, J. Dicks, A. Lewis, J. Cohen, R. Baron, J. R. Saffell and R. L. Jones (2013). "The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high-density networks." Atmospheric Environment **70**: 186-203.

Mueller, M. D., M. Wagner, I. Barmpadimos and C. Hueglin (2015). "Two-week NO₂ maps for the City of Zurich, Switzerland, derived by statistical modelling utilizing data from a routine passive diffusion sampler network." Atmospheric Environment **106**(0): 1-10.

Snyder, E. G., T. H. Watkins, P. A. Solomon, E. D. Thoma, R. W. Williams, G. S. W. Hagler, D. Shelow, D. A. Hindin, V. J. Kilaru and P. W. Preuss (2013). "The Changing Paradigm of Air Pollution Monitoring." Environmental Science & Technology **47**(20): 11369-11377.

Williams, D. E., G. S. Henshaw, M. Bart, G. Laing, J. Wagner, S. Naisbitt and J. A. Salmond (2013). "Validation of low-cost ozone measurement instruments suitable for use in an air-quality monitoring network." Measurement Science & Technology **24**(6).