

DIN EN 16339



Diese Norm ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5.

ICS 13.040.20

Einsprüche bis 2024-01-10
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 16339:2013-11

Entwurf

**Außenluft –
Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid mittels
Passivsammler;
Deutsche und Englische Fassung prEN 16339:2023**

Ambient air –

Method for the determination of the concentration of nitrogen dioxide by diffusive sampling;
German and English version prEN 16339:2023

Air ambiant –

Méthode pour la détermination de la concentration du dioxyde d'azote au moyen
d'échantillonneurs par diffusion;
Version allemande et anglaise prEN 16339:2023

Anwendungswarnvermerk

Dieser Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-11-10 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil das beabsichtigte Dokument von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an krdl@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss, 40002 Düsseldorf, Postfach 10 11 39 oder VDI-Platz 1, 40468 Düsseldorf.

Es wird gebeten, mit den Kommentaren zu diesem Entwurf jegliche relevanten Patentrechte, die bekannt sind, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 115 Seiten

VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16339:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Unterausschuss NA 134-04-02-15 UA „Passivsammler“ der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss.

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden

Änderungen

Gegenüber DIN EN 16339:2013-11 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Beispiele für den Nachweis der Gleichwertigkeit bezüglich des Referenzverfahrens werden gegeben;
- b) Schutzvorrichtungen und Vorteile gegenüber der herkömmlichen Gestaltung der Sammler wurden beschrieben;
- c) aktuelle Daten zur Messunsicherheit des Äquivalenzverfahrens wurden ergänzt;
- d) Aufnahmeraten wurden aktualisiert.

<i>Titel de:</i>	Außenluft — Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid mittels Passivsammler
<i>Titel en:</i>	Ambient air — Method for the determination of the concentration of nitrogen dioxide by diffusive sampling
<i>Titel fr:</i>	Air ambiant — Méthode pour la détermination de la concentration du dioxyde d'azote au moyen d'échantillonneurs par diffusion

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Beschreibung der Sammler	8
4.1 Kurzbeschreibung	8
4.2 Passivsammler	9
4.2.1 Beschreibung	9
4.2.2 Herstellung	9
4.2.3 Lagerung und Haltbarkeit der Sammler	10
4.2.4 Lagerung nach der Probenahme	10
4.2.5 Störkomponenten	10
4.3 Schutzvorrichtungen	11
4.3.1 Allgemeines	11
4.3.2 Schutzgehäuse	11
4.3.3 Schutzfilter	11
4.4 Bedienungsanleitung	12
5 Analyse	12
5.1 Allgemeines	12
5.2 Kolorimetrisches Verfahren	12
5.2.1 Allgemeines	12
5.2.2 Kalibrierung	13
5.2.3 Extraktion	13
5.2.4 Analyse	13
5.3 Ionenchromatographie	14
5.3.1 Allgemeines	14
5.3.2 Kalibrierung	14
5.3.3 Extraktion	14
5.3.4 Analyse	15
6 Berechnung der Konzentration von Stickstoffdioxid	15
6.1 Aufnahme rate	15
6.2 Massenkonzentration	16
6.3 Umrechnung auf Normbedingungen für Temperatur und Druck	17
7 Qualitätslenkung/Qualitätssicherung	17
8 Messstrategie	18
8.1 Kalibrierung der Aufnahme rate	18
8.2 Kriterien der Standortwahl	18
8.3 Doppelproben	18
8.4 Exposition	19
8.5 Parallele Standorte	19
8.6 Zusatzinformationen	19
9 Leistungsanforderungen und Messunsicherheit	20

10	Messbericht	20
Anhang A (normativ)	Beschreibung der Sammler des Röhrchentyps	21
Anhang B (informativ)	Beschreibung anderer Sammler	27
Anhang C (informativ)	Bestimmung der Aufnahme rate der Sammler	32
Anhang D (informativ)	Messunsicherheit	37
Anhang E (informativ)	Reagenzien und Geräte	47
Anhang F (informativ)	Validierungsdaten für die Verwendung von Schutzvorrichtungen	50
Anhang G (informativ)	Signifikante technische Änderungen	52
Literaturhinweise		53

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16339:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 16339:2013 ersetzen.

Einleitung

Richtlinie 2008/50/EG [1] schreibt vor, dass in den Mitgliedsstaaten der Europäischen Union Messverfahren (ortsfeste Messung, Modellierung, orientierende Messung, objektive Schätzung) und zugehörige Datenqualitätsziele (en: Data Quality Objectives, DQO) je nach den in verschiedenen Situationen festgestellten Niveaus zum Einsatz kommen müssen. Passivsammlung wird meistens zur „orientierenden Messung“ verwendet. Die in diesem Dokument beschriebene Methodik wurde entwickelt, um den teilweisen Ersatz und die Ergänzung der ortsfesten Messung (mit dem in EN 14211 [2] beschriebenen Referenzverfahren) durch Passivsammlung zur Beurteilung von Stickstoffdioxid (NO₂) mit entsprechendem DQO zu ermöglichen. Anwender können jedes Verfahren anwenden, dessen Äquivalenz entsprechend dem *Guide for the Demonstration of Equivalence (GDE) of ambient air monitoring methods* [3], der spezifische Abschnitte zu auf Passivsammlung beruhenden Verfahren enthält, nachgewiesen wurde.

Passivsammlung ist eine attraktive Alternative zur ortsfesten Messung von NO₂ mit dem Referenzverfahren nach EN 14211. Dies hat folgende Gründe:

- geringe Größe von Passivsammlern;
- keine Stromversorgung erforderlich;
- Überwachung von Gebieten mit hoher räumlicher Dichte möglich;
- Wirtschaftlichkeit.

Damit können Passivsammler die ortsfeste Messung zur Beurteilung der Luftqualität teilweise ersetzen und ergänzen, vorausgesetzt, dass die in [1] genannten spezifischen DQO erfüllt werden.

Um Passivsammler als Ersatz für ortsfeste Messungen zu nutzen, muss Äquivalenz nachgewiesen werden. Andernfalls können Passivsammler für orientierende Messungen eingesetzt werden, um Luftqualitätsnetzwerke zu ergänzen, Modellierungstechniken und andere Luftqualitätsbewertungen zu verbessern, z. B. NO₂-Konzentrationen zum Vergleich mit den kritischen Belastungswerten nach UNECE (Jahresmittelwert von 30 µg NO_x/m³, angegeben als NO₂-Äquivalent) zum Schutz von Vegetation und natürlichen Ökosystemen [4][5][6].

Ein vollständiger Äquivalenznachweis nach [3] wurde vom Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) erbracht [7]. In mehreren Studien wurden die mit dem Chemilumineszenzverfahren und mit Passivsammlern gemessenen NO₂-Jahresmittelwerte verglichen [8][9][10][11] und das Potenzial der Passivsammler aufgezeigt, das Datenqualitätsziel einer erweiterten Unsicherheit von 15 % für ortsfeste Messungen [1] zu erfüllen.

Mit der in diesem Dokument beschriebenen Methodik können Informationen zur Luftqualität mit relativ hoher räumlicher Dichte gewonnen werden, die zur Ergänzung der Standorte von Messstationen oder zur Validierung von Ausbreitungsmodellen verwendet werden können.

Dieses Dokument wurde auf der Grundlage der Ergebnisse von in der Europäischen Union durchgeführten Untersuchungen mit etablierten Passivsammlern erarbeitet [12].

Die in diesem Dokument beschriebene Methodik kann auch zur Bestimmung von NO₂ in Innenraumluft angewendet werden. Geeignete Strategien für die NO₂-Messung in Innenraumluft sind in EN ISO 16000-15 [13] beschrieben.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Probenahme von NO₂ in Außenluft mit Passivsammlern sowie der anschließenden Extraktion und Analyse mittels Kolorimetrie oder Ionenchromatographie (IC) fest. Es kann im Konzentrationsbereich von etwa 3 µg/m³ bis 130 µg/m³ an NO₂ angewendet werden [12]. Eine Probe wird üblicherweise über einen Expositionszeitraum von 1 Woche bis 4 Wochen genommen [14], wobei dieser von der Ausführung des Sammlers und dem NO₂-Konzentrationsniveau abhängt.

Zur Bindung des in der Luft enthaltenen NO₂ mit einem Passivsammler können verschiedene Sorptionsmittel verwendet werden [15]. In diesem Dokument ist Triethanolamin als Sorptionsmittel festgelegt.

Dieses Dokument beschreibt die Anwendung von Sammlern des Röhrchentyps (mit zylindrischem oder konischem Röhrchen), des Plakettentyps und des radialen Typs.

Die relative erweiterte Unsicherheit von mit Passivsammlern des Röhrchentyps durchgeführten NO₂-Messungen kann bei Einzelmessungen unter 25 % liegen. Werden die Ergebnisse zu Jahresmittelwerten zusammengefasst, kann die relative erweiterte Unsicherheit aufgrund der Verringerung der zufälligen Einflüsse auf unter 15 % sinken [9].

ANMERKUNG Durch Zusatz eines Oxidationsmittels (Umwandlung von NO in NO₂) können NO₂-Passivsammler werden auch zur Messung von NO_x verwendet werden. Durch gleichzeitigen Einsatz eines zweiten NO₂-Sammler ohne das Oxidationsmittel kann die NO-Konzentration anhand der Differenz der beiden Sammler ermittelt werden [16].

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

3.1 Mittelungszeit

Zeitspanne, für die das Messverfahren einen einzelnen Wert liefert

[QUELLE: EN 482:1994] [17]

3.2 zertifiziertes Referenzmaterial

Referenzmaterial, das durch ein metrologisch gültiges Verfahren in Bezug auf eine oder mehrere festgelegte Eigenschaften charakterisiert und durch ein Zertifikat begleitet wird, in dem der Wert der festgelegten Eigenschaft, deren zugehörige Unsicherheit und eine Erklärung der metrologischen Rückverfolgbarkeit angegeben werden

[QUELLE: ISO Guide 35:2017, 3.2] [18]

3.3

kombinierte Standardmessunsicherheit

kombinierte Standardunsicherheit

Standardmessunsicherheit [3.10], die man erhält, indem man die einzelnen Standardmessunsicherheiten verwendet, die den Eingangsgrößen des Modells der Messung beigeordnet werden

[QUELLE: JGCM 200:2012, 2.31] [19]

3.4

Desorptionsausbeute

Verhältnis der von der Sammeleinrichtung desorbierten Masse der Analysensubstanz zu der auf die Sammeleinrichtung aufgebrauchten Masse

[QUELLE: EN 13528-2:2002] [20]

3.5

Passivsammler

Vorrichtung, die in der Lage ist, Proben von Gasen aus der Atmosphäre zu nehmen, wobei die Aufnahme rate durch physikalische Prozesse wie Gasphasendiffusion durch eine ruhende Luftschicht oder ein poröses Material und/oder Permeation durch eine Membran geregelt wird, jedoch nicht durch aktive Bewegung der Luft durch den Sammler

[QUELLE: EN 13528-1:2002, 3.6] [21]

Anmerkung 1 zum Begriff: Aktiv bezieht sich üblicherweise auf die durch eine Pumpe hervorgerufene Luftbewegung.

3.6

Aufnahmerate durch Diffusionsvorgänge

Rate, mit der der Passivsammler ein bestimmtes Gas aus der Atmosphäre sammelt

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Aufnahmerate durch Diffusionsvorgänge wird üblicherweise in den Einheiten (m^3/h), (ml/min) oder (cm^3/min) angegeben.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Einheit cm^3/min kann mit dem Faktor $1,67 \times 10^{-8}$ in die SI-Einheit m^3/s umgerechnet werden.

Anmerkung 3 zum Begriff: Im Englischen wird anstelle des Begriffs „diffusive sampling“ manchmal die Bezeichnung „diffusive uptake“ verwendet.

3.7

erweiterte Messunsicherheit

erweiterte Unsicherheit

Produkt aus einer kombinierten Standardmessunsicherheit und einem Faktor, der größer als eins ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Faktor hängt von der Art der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Ausgangsgröße des Modells der Messung ab sowie von der gewählten Überdeckungswahrscheinlichkeit.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Benennung „Faktor“ in dieser Definition bezieht sich auf Erweiterungsfaktor.

[QUELLE: JCGM 200:2012, 2.35] [19]

3.8

Feldblindprobe

verschlossener Sammler aus derselben Charge wie die für die NO_2 -Messung verwendeten Sammler, der ungeöffnet zum Messort genommen und nach beendeter Probenahme mit den exponierten Sammlern zurück transportiert wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Diese Blindprobe wird nur für Zwecke der Qualitätslenkung verwendet.

Anmerkung 2 zum Begriff: Eine Transportblindprobe ist eine spezielle Feldblindprobe. Eine Transportblindprobe wird an den Messort gebracht, bleibt ungeöffnet und wird unmittelbar nach Platzierung oder Abholung der Passivsammler ins Laboratorium zurück gebracht. Mit Transportblindproben kann die mögliche Verunreinigung der Sammler während des Transports überprüft werden, wenn die Feldblindproben ein unangemessen hohes Niveau an Nitrit aufweisen.

3.9 Laborblindprobe

verschlossener Sammler aus derselben Sammlercharge wie die für die NO₂-Messung verwendeten Sammler, der während der Probenahme im Labor aufbewahrt wird und gleichzeitig mit den exponierten zurück transportierten Sammlern analysiert wird

3.10 Massenkonzentration

mittlere Konzentration während des Probenahmezeitraums (Mittelungszeit), die in µg/m³ angegeben wird

3.11 Messunsicherheit

Unsicherheit (einer Messung)

nicht-negativer Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die der Messgröße auf der Grundlage der benutzten Information beigeordnet ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Bezüglich der Anmerkungen zu dieser Definition wird auf das bezogene Dokument JGCM 200:2012 verwiesen.

[QUELLE: JGCM 200:2012, 2.26] [19]

3.12 Standardmessunsicherheit

Standardunsicherheit

Messunsicherheit, ausgedrückt als eine Standardabweichung

[QUELLE: JGCM 200:2012, 2.30] [19]

4 Beschreibung der Sammler

4.1 Kurzbeschreibung

Der Passivsammler wird über einen gemessenen Zeitraum, d. h. die Expositionsdauer, an der Luft exponiert. Kontrolliert durch die spezifische Aufnahmerate durch Diffusionsvorgänge^{N1} des Sammlers diffundiert NO₂ durch die Diffusionsstrecke des Sammlers und wird durch Reaktion mit Triethanolamin (TEA) als Nitrit gesammelt. Das im Sammler gebildete Nitrit wird anschließend extrahiert und im Labor analysiert. Anhand der ermittelten Nitritmenge, der Aufnahmerate und der Expositionsdauer kann die zeitintegrierte mittlere NO₂-Konzentration berechnet werden.

Für die Reaktion von Stickstoffdioxid mit Triethanolamin wurden verschiedene Reaktionswege vorgeschlagen, Einzelheiten finden sich in [22].

^{N1} Nationale Fußnote: Im weiteren Text wird die „Aufnahmerate durch Diffusionsvorgänge“ vereinfachend nur noch als „Aufnahmerate“ bezeichnet.

Die Aufnahme­rate wird entweder anhand des ersten Fickschen Diffusionsgesetzes berechnet oder über eine Kalibrierung durch Exposition in Standardatmosphären und/oder durch Feldvergleich von Passivsammler­messungen mit Messungen nach dem EU-Referenzverfahren (EN 14211) ermittelt. Der letztgenannte Ansatz wurde in [8; 9; 10; 23] beschrieben. Aufnahme­raten und deren Berechnung sind für verschiedene Passivsammler in Anhang C aufgeführt.

ANMERKUNG 1 Grundlagen zur Passivsammlung sowie Hinweise zur möglichen Sättigung des Sorptionsmittels, zum Einfluss von Übergangszuständen und der Luftanströmgeschwindigkeit finden sich in EN 13528-3 [24, in Bearbeitung]. Dieses Dokument erläutert die Abhängigkeit der Aufnahme­rate von der Konzentration der Komponenten und der Probenahmedauer.

4.2 Passivsammler

4.2.1 Beschreibung

Drei Typen von Passivsammlern in unterschiedlichen Ausführungen sind verfügbar: Röhrchentyp, radialer Typ und Plaket­typ:

- Beschreibungen des Röhrchentyps mit zylindrischen oder konischen Röhrchen finden sich in Anhang A. Die Beschreibungen gelten für Sammlerausführungen mit erwiesener Praxistauglichkeit.
- Es gibt einen radialen Sammler, der in der EU weite Verbreitung findet. Validierungsdaten für diesen Sammler liegen vor [12][25]. Der Sammler wird im Anhang B.1 beschrieben.
- Validierungsdaten für einen NO₂-Passivsammler des Plaket­typs mit Triethanolamin als Adsorbens liegen vor [12][26][27]. Der Sammler wird im Anhang B.2 beschrieben.

Der Sammler darf über eine Schutzvorrichtung (4.3) verfügen, um Umgebungseinflüsse während der Probennahme zu verringern.

Ist eine Schutzvorrichtung Bestandteil des Passivsammlers, dann ist die Leistungsfähigkeit des Sammlers einschließlich der Schutzvorrichtung zu validieren.

4.2.2 Herstellung

Die Herstellung des Sammlers besteht aus der Beschichtung des Trägers mit einer Lösung von Triethanolamin in Wasser, Methanol oder Aceton.

TEA wird auf einem geeigneten Träger aufgebracht. Praxistaugliche Träger (siehe Anhang A) sind:

- eine Folge (2 oder 3) kreisförmiger Netze aus nichtrostendem Stahl mit kleiner Maschenweite;
- ein zylindrisches Netz aus nichtrostendem Stahl mit kleiner Maschenweite;
- ein Zellulosefaserfilter.

Der TEA-Lösung kann zur Vereinfachung der Beschichtung ein Benetzungsmittel zugefügt werden. Zur Beschichtung ist eines der in Anhang A festgelegten Verfahren anzuwenden.

Die Herstellungsverfahren beziehen sich auf Sammler des Röhrchentyps mit zylindrischem Röhrchen. Im Anhang A sind drei Herstellungsverfahren angegeben, die sich als praxistauglich erwiesen haben. Bei Anwendung eines anderen Verfahrens muss dessen Eignung ausreichend belegt sein.

4.2.2.1 Triethanolamin (TEA).

Reinheit $\geq 99\%$. TEA hat je nach Reinheit einen Schmelzpunkt von etwa $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei volumetrischer Abmessung von TEA sollte dessen Temperatur ausreichend oberhalb des Schmelzpunktes liegen. Alternativ kann gravimetrisch gearbeitet werden.

4.2.2.2 Aceton.

Reinheit $\geq 99,9\%$. Zur Herstellung der TEA-Beschichtungslösungen.

4.2.2.3 Reinstwasser.

Zur Herstellung der TEA-Beschichtungslösungen; Leitfähigkeit $\leq 0,1\text{ }\mu\text{S/cm}$.

4.2.2.4 Benetzungsmittel.

Zur Herstellung der TEA-Lösungen darf ein Benetzungsmittel, z. B. Polyoxyethylenglycoldodecylether (CAS-Nr. 92 9002-92-0) [28; 29], verwendet werden. Es darf keine signifikanten Nitritverunreinigungen enthalten.

ANMERKUNG Diese Verbindung wird üblicherweise als „BRIJ 35®“ bezeichnet.

4.2.3 Lagerung und Haltbarkeit der Sammler

Nach der Herstellung sind die Sammler verschlossen und gekühlt, z. B. zwischen $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, im Dunkeln zu lagern, um unerwünschte Reaktionen zu minimieren. Die Sammler bleiben bis zu einem Jahr [29] stabil, wenn sie nach dem in A.1.3 beschriebenen Verfahren hergestellt und unter den genannten Bedingungen gelagert werden. Die Sammler des Röhrchentyps sind so zu lagern, dass keine Sorptionslösung auf die Röhrchenwandung gelangt, z. B. senkrecht, mit dem TEA-Träger unten.

Werden die Sammler ≥ 3 Monate gelagert, sind regelmäßig Teilmengen davon zu analysieren, um auf Änderungen der Blindwerte zu prüfen.

4.2.4 Lagerung nach der Probenahme

Es wird dringend empfohlen, die Proben nach der Probenahme verschlossen und gekühlt, z. B. zwischen $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, im Dunkeln zu lagern, um unerwünschte Reaktionen zu minimieren.

Obwohl die Proben bei Lagerung unter den genannten Bedingungen bis zu vier Monate stabil bleiben können [30], wird dringend empfohlen, die Analysen schnellstmöglich nach der Exposition durchzuführen.

Wenn die Proben nicht entsprechend den Empfehlungen gelagert werden, muss der Nutzer regelmäßig die Auswirkungen auf die Qualität der Messungen überprüfen.

4.2.5 Störkomponenten

Salpetrige Säure und Peroxyacetylnitrat sind die wesentlichen Störkomponenten bei der Sorption durch Triethanolamin. Über längere Zeiträume gesehen liegen diese beiden Substanzen im Vergleich zu NO_2 im Allgemeinen jedoch in niedrigen Konzentrationen vor. Diese Komponenten können auch die Messung von NO_2 mit dem auf Chemilumineszenz basierenden EU-Referenzverfahren stören (siehe [2]).

4.3 Schutzvorrichtungen

4.3.1 Allgemeines

Schutzvorrichtungen werden zur Verringerung der Messunsicherheit von NO₂-Passivsammlern verwendet. Schutzgehäuse oder Schutzfilter können allein oder kombiniert verwendet werden.

Die Äquivalenz der kombinierten Verwendung von Gehäusen und Filtern Referenzverfahren entsprechend der Richtlinie wurde nachgewiesen [7].

Beispiele für Validierungsdaten sind in Anhang F angegeben.

Schutzvorrichtungen müssen zeitlich durchgängig verwendet werden, wenn an einem bestimmten Ort über einen längeren Zeitraum gemessen wird, oder räumlich bei einer Messkampagne, um eine einheitliche Sammelcharakteristik sicherzustellen.

4.3.2 Schutzgehäuse

Es wird dringend empfohlen, ein Schutzgehäuse zu verwenden, um Folgendes zu verhindern:

- Eindringen von groben Partikeln oder Wassertropfen (Regen) in den Sammler bei der Probenahme;
- Exposition gegen direkte Sonneneinstrahlung;
- Exposition gegen hohe Windgeschwindigkeiten.

ANMERKUNG 1 EN 13528-3 [24, in Bearbeitung] gibt Empfehlungen zum Aufbau von Schutzvorrichtungen.

ANMERKUNG 2 Schutzvorrichtungen sind in Anhang A für Sammler des Röhrchentyps und in Anhang B für die übrigen Sammler beschrieben.

4.3.3 Schutzfilter

Es wird dringend empfohlen, einen Schutzfilter am Lufteinlass des Passivsammlers zu verwenden, um Folgendes zu verhindern bzw. zu verringern:

- Einfluss von Wind auf die Aufnahmerate, z. B. „Wind-Verkürzung“;
- biologische Verunreinigung;
- Verunreinigung mit PM.

In der Literatur wird für einen Filter allgemein und synonym der Begriff „Membran“ verwendet. Der Anwender sollte sicherstellen, dass der entsprechende Begriff korrekt auf die verwendeten Vorrichtungen angewendet wurde.

ANMERKUNG Im Anhang A werden Schutzfilter für die verschiedenen Sammler beschrieben. Beispiele für Schutzfilter sind ein gasdurchlässiger, hydrophober Filter und ein Netz aus nichtrostendem Stahl über dem Lufteinlass.

Sofern verfügbar, muss der vom Hersteller empfohlene Filter verwendet werden. Andernfalls muss der Nutzer die verwendete Alternative gegen das Referenzverfahren prüfen, um sicherzustellen, dass keine NO₂-Verluste auftreten.

Die Aufnahmerate wird bei einem Filter am offenen Ende des Sammlers üblicherweise verringert.

Metallnetze werden auch verwendet, um durch Wind hervorgerufene Einflüsse zu verringern [31].

4.4 Bedienungsanleitung

Der Hersteller muss eine Bedienungsanleitung für die Sammler zur Verfügung stellen. Diese ist zu befolgen, um die korrekte Handhabung der Sammler sicherzustellen. Sammler müssen vertikal mit dem (offenen oder mit einem Schutzfilter abgedeckten) Ende des Lufteinlasses zum Boden weisend angebracht werden.

5 Analyse

5.1 Allgemeines

Zur Analyse des Nitrits (NO_2^-) im wässrigen Extrakt kommen im Allgemeinen zwei Verfahren zum Einsatz:

- Kolorimetrie nach Derivatisierung des Nitrits nach dem Griess-Saltzman-Verfahren [28; 32];
- Ionenchromatographie [29].

Die Nitritmasse in den exponierten Sammlern steht im direkten Zusammenhang mit NO_2 .

Weitere Einzelheiten zu Reagenzien und Geräten werden in Anhang E beschrieben.

Für jedes Verfahren muss eine Kalibrierkurve durch lineare Regression der gemessenen Analysenwerte gegen die Konzentration von Nitrit in den Standardlösungen ermittelt werden. Für jede Konzentration außer null wird die Abweichung von der Linearität der Kalibrierkurve aus den relativen Residuen der Regressionsgleichung wie folgt berechnet:

$$\delta_i = \left| 1 - \frac{a + b \cdot c_i}{y_i} \right| \quad (1)$$

Dabei ist

- δ_i das relative Residuum der Regression für Kalibrierstandard i ;
- y_i der Analysenwert bei der Analyse des Kalibrierstandards i ;
- a der Ordinatenabschnitt der linearen Regressionsgerade;
- b die Steigung der linearen Regressionsgerade;
- c_i die Konzentration von Nitrit in Kalibrierstandard i .

Die relativen Residuen müssen die in Tabelle D.3 angegebenen Anforderungen erfüllen.

Werden Matrixeffekte beobachtet, müssen Kalibrierstandards in Passivsammlern mit TEA hergestellt werden.

5.2 Kolorimetrisches Verfahren

5.2.1 Allgemeines

Das Derivatisierungsverfahren nach Griess-Saltzman beruht auf der Reaktion von Nitrit mit einem Gemisch aus Sulfanilamid und N-[Naphthyl-(1)]-ethylendiamin-Dihydrochlorid in verdünnter Phosphorsäure (siehe Anhang E). Die Extinktion des gebildeten Azofarbstoffs wird bei etwa 540 nm gemessen.

ANMERKUNG Bei kolorimetrischer Analyse wird die Derivatisierungslösung direkt für die Extraktion verwendet.

5.2.2 Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgt durch Analyse einer Reihe von Lösungen von Nitrit in der Reagensmischung.

Eine vollständige Kalibrierung muss mit mindestens sechs Kalibrierstandards durchgeführt werden. Es wird empfohlen, Nitritkonzentrationen von Null (dies bezieht sich auf das kolorimetrische Reagens), 0,1 µg/ml, 0,2 µg/ml, 0,4 µg/ml, 0,6 µg/ml, 0,8 µg/ml und 1,0 µg/ml in den Kalibrierstandards zu verwenden. Höhere Konzentrationen werden aufgrund möglicher Probleme mit der Linearität nicht empfohlen [33].

5.2.3 Extraktion

Das Derivatisierungsverfahren nach Griess-Saltzman beruht auf der Reaktion von Nitrit mit einem Gemisch aus Sulfanilamid und N-[Naphthyl-(1)]-ethylendiamin-Dihydrochlorid in verdünnter Phosphorsäure (siehe Anhang E). Die Extinktion des gebildeten Azofarbstoffs wird bei etwa 540 nm gemessen.

Die TEA-Träger werden unter Verwendung des kolorimetrischen Reagens extrahiert.

Die Proben müssen gegen Verunreinigung durch NO₂ aus der Laborluft bei der Extraktion geschützt werden (z. B. durch Kappen für die Extraktionsgefäße oder Sammler).

Die Extraktion wird mit einem Vortex-Mischer oder einer Rüttelschale durchgeführt, gefolgt von mindestens einstündigem Stehenlassen bei Umgebungstemperatur zur Farbentwicklung, unter Vermeidung direkter Sonneneinstrahlung.

ANMERKUNG Die Extraktion kann auf andere Weise durchgeführt werden, wobei das Labor nachweisen muss, dass dies zur ausreichenden Extraktion führt.

Eine vertikale Bewegung ist erforderlich, um eine gute Durchmischung zu erreichen.

Extraktionsbedingungen und Extraktstabilität sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1 — Extraktionsbedingungen und Extraktstabilität bei kolorimetrischer Analyse

Sammlertyp	Art und Volumen des Extrakts	Extraktionsbedingungen	Stabilität des Extrakts
Röhrchentyp mit zylindrischem Röhrchen	3 ml Reagensmischung im Sammler (siehe Anhang E)	Unmittelbar nach Zugabe der Reagenzien 15 s mit dem Vortex-Mischer verrühren.	2 Tage bei 0 °C bis 4 °C unter Vermeidung direkter Sonneneinstrahlung
Röhrchentyp mit konischem Röhrchen	2 ml Reagensmischung im Sammler (siehe Anhang E)	Alternativ für 10 min bis 30 min eine Rüttelschale einsetzen. Es ist sicherzustellen, dass sich in der Analysenlösung keine Luftbläschen befinden.	

5.2.4 Analyse

Das Kolorimeter ist entsprechend den Herstellerangaben einzustellen. Die Messwellenlänge muss zwischen 537 nm und 542 nm liegen.

ANMERKUNG Üblicherweise wird mit der Wellenlänge 540 nm gearbeitet. Auch die Anwendung anderer Wellenlängen innerhalb des oben genannten Bereiches wurde publiziert (siehe [12]).

Zur Analyse der derivatisierten Proben und Blindproben ist ein kalibriertes Kolorimeter zu verwenden. Die Signale für die Proben und Blindproben sind zu ermitteln, und die Masse an Nitrit in den desorbierten Proben und Blindproben ist anhand der Kalibrierfunktion zu berechnen.

Liegt der vom Gerät für eine Probe angezeigte Wert außerhalb des Kalibrierbereichs, ist die Probe mit der Reagensmischung zu verdünnen, um ihre Konzentration in den Kalibrierbereich zu bringen.

5.3 Ionenchromatographie

5.3.1 Allgemeines

Bei der Ionenchromatographie erfolgt die Extraktion des Nitrits im Sammler durch Zugabe eines geeigneten Eluenten.

5.3.2 Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgt durch Analyse einer Reihe von Lösungen von Nitrit in Wasser oder Eluent.

Eine vollständige Kalibrierung muss mit mindestens sechs Kalibrierstandards durchgeführt werden.

Für die Ionenchromatographie wird empfohlen, Nitritkonzentrationen von 0,0 µg/ml, 0,1 µg/ml, 0,2 µg/ml, 0,4 µg/ml, 0,8 µg/ml, 1,5 µg/ml und 2,0 µg/ml in den Kalibrierstandards zu verwenden. Die Nitritkonzentrationen müssen auf Primärnormale rückführbar sein.

5.3.3 Extraktion

Die TEA-Träger sind unter Verwendung von Reinstwasser oder des Eluenten zu extrahieren. Das Volumen der Extraktionslösung ist in Tabelle 2 angegeben.

Die Proben müssen gegen Verunreinigung durch NO₂ aus der Laborluft bei der Extraktion geschützt werden (z. B. durch Kappen für die Extraktionsgefäße oder Sammler).

Die Extraktion wird mithilfe eines Vortex-Schüttlers oder einer Rüttelschale durchgeführt.

ANMERKUNG Die Extraktion kann auf andere Weise durchgeführt werden, wobei das Labor nachweisen muss, dass dies zur ausreichenden Extraktion führt.

Die publizierten Stabilitäten der Extrakte sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2 — Extraktionsbedingungen und Extraktstabilität bei ionenchromatographischer Analyse

Sammlertyp	Art und Volumen des Extrakts	Extraktionsbedingungen	Stabilität des Extrakts
Röhrchentyp mit zylindrischem oder konischem Röhrchen	5 ml Wasser oder Eluent	1 min bis 2 min schütteln mit dem Vortex-Schüttler. Alternativ für 10 min bis 30 min eine Rüttelschale einsetzen.	Eine Woche im Dunkeln bei 0 °C bis 4 °C

5.3.4 Analyse

Der Ionenchromatograph ist entsprechend den Herstellerangaben einzustellen. Zur Analyse von Proben und Blindproben ist ein kalibrierter Ionenchromatograph zu verwenden. Die Signale für die Proben und Blindproben sind zu ermitteln, und die Masse an Nitrit in den desorbierten Proben und Blindproben ist anhand der Kalibrierfunktion zu berechnen.

Liegt der vom Gerät für eine Probe angezeigte Wert außerhalb des Kalibrierbereichs, ist die Probe mit Wasser oder Eluent zu verdünnen, um ihre Konzentration in den Kalibrierbereich zu bringen.

Die Unsicherheit der Nitritkonzentration muss so niedrig sein, dass die resultierende erweiterte Unsicherheit aller verdünnter Nitritstandards $\leq 2\%$ ist. Alle potentiellen Unsicherheitsquellen sind in die Berechnung einzubeziehen (z.B. Verunreinigungen, Volumina der Glasgeräte, Unsicherheit der Nitritkonzentration in einer zertifizierten Natriumnitritlösung).

Standardstammlösungen von 1 000 µg/ml können als zertifizierte Lösungen von verschiedenen Herstellern bezogen werden oder vom Labor hergestellt werden.

6 Berechnung der Konzentration von Stickstoffdioxid

6.1 Aufnahmerate

Die Aufnahmerate für den gewählten Passivsammlertyp wird benötigt, um die Massenkonzentration von NO₂ in Außenluft zu berechnen. Die Aufnahmerate wird mittels der Geometrie (siehe Anhang C.1.1) des Passivsammlers bestimmt und ist proportional zum Diffusionskoeffizienten von NO₂ in Außenluft:

$$v = f(D) \quad (2)$$

Dabei ist

- v die Aufnahmerate in m³/h;
- D der Diffusionskoeffizient in m²/h.

Der Diffusionskoeffizient ist eine Funktion von Temperatur und Druck:

$$D = f(T^{n+1}, P^{-1}) \quad (3)$$

Dabei ist

- D der Diffusionskoeffizient in m²/h;
- T die Temperatur in K;
- P der Druck in kPa;
- n ein empirisch bestimmter Parameter, mit $0,5 < n < 1,0$

Somit ist die Aufnahmerate eine Funktion von Temperatur und Druck [24, in Bearbeitung]:

$$v = f(T^{n+1}, P^{-1}) \quad (4)$$

Die Referenzbedingungen, d. h. Temperatur und Druck, auf die sich die Aufnahme­rate bezieht, müssen bekannt sein, da sich diese Bedingungen in der Massenkonzentration widerspiegeln. Wenn die tatsächlichen Temperatur- und Druckbedingungen während der Probenahmedauer von den Referenzbedingungen abweichen und Daten zu Durchschnittstemperatur und/oder -druck verfügbar sind, muss die Aufnahme­rate unter Verwendung von Gleichung (5) korrigiert werden:

$$v = v_{\text{ref}} \cdot \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right)^{1,81} \cdot \left(\frac{P_{\text{ref}}}{P} \right) \quad (5)$$

Dabei ist

- v die Aufnahme­rate bei tatsächlichen Bedingungen in m³/h;
- v_{ref} die Aufnahme­rate bei Referenzbedingungen in m³/h;
- T die mittlere Temperatur bei der Exposition in K;
- T_{ref} die Referenztemperatur, bei der die Aufnahme­rate angegeben wird, in K;
- P der mittlere Druck bei der Exposition in kPa;
- P_{ref} der Referenzdruck, bei dem die Aufnahme­rate angegeben wird, in kPa.

ANMERKUNG 1 Referenzbedingungen einer Aufnahme­rate beziehen sich üblicherweise auf die mittleren jährlichen Bedingungen einer Region oder eines Landes, sofern sie durch Kalibrierung im Feld bestimmt wurden. Aufnahme­raten, die im Labor bestimmt wurden oder die von kommerziellen Anbietern von Passivsammlern erhältlich sind, beziehen sich häufig auf Normbedingungen, d. h. 293 K und 101,3 kPa.

ANMERKUNG 2 Die Druckdifferenz ist üblicherweise gering und kann häufig vernachlässigt werden. In größeren Höhen, z. B. in den Bergen, kann die Druckdifferenz erheblich sein.

6.2 Massenkonzentration

Die Konzentration von NO₂ in Außenluft unter den Bedingungen der Probenahme wird nach Gleichung (6) berechnet:

$$C = \frac{m_s - m_b}{e \cdot v \cdot t} \cdot 10^6 \quad (6)$$

Dabei ist

- C die NO₂-Massenkonzentration bei Umgebungsbedingungen in µg/m³;
- m_s die in der Probe ermittelte Masse an Nitrit in µg;
- m_b die aus dem mittleren Labor-Blindwert ermittelte Masse an Nitrit in µg;
- v die Aufnahme­rate des Sammlers unter Probenahmebedingungen in m³/h;
- e die Extraktionsausbeute für Nitrit;
- t die Probenahmedauer in h.

Die Aufnahme­rate kann in µg/(nmol/mol)/min angegeben werden; dann wird C in nmol/mol angegeben.

ANMERKUNG Es ist nicht erforderlich, die Extraktionsausbeute für Nitrit zu berücksichtigen, wenn sie nur unwesentlich von 100 % abweicht oder wenn sie bei der Bestimmung der Aufnahme­rate bereits berücksichtigt wurde.

6.3 Umrechnung auf Normbedingungen für Temperatur und Druck

Die Massenkonzentration von NO₂ in Luft wird für Umgebungstemperatur und -druck bei der Exposition nach Gleichung (6) berechnet. Diese Massenkonzentration ist nach [1] auf Normbedingungen für Temperatur und Druck zu beziehen. Die Umrechnung erfolgt nach Gleichung (7):

$$c_{\text{STP}} = c \cdot \frac{T}{293} \cdot \frac{101,3}{P} \quad (7)$$

Dabei ist

- c_{STP} die NO₂-Konzentration bei Normtemperatur und -druck in µg/m³;
- c die NO₂-Konzentration bei Umgebungsbedingungen in µg/m³;
- T die mittlere Temperatur bei der Exposition in K;
- P der mittlere Druck bei der Exposition in kPa.

7 Qualitätslenkung/Qualitätssicherung

Für jede Analysenreihe sind die folgenden Prüfungen durchzuführen und zu dokumentieren. Bei Überschreitung der vom Anwender festgelegten Grenzen sind Korrekturmaßnahmen durchzuführen, um die Qualität der NO₂-Messungen sicherzustellen.

- a) Analyse von Transport- und/oder Feldblindproben, um eine Verunreinigung von Sammlern während des Transports, im Feld und während der nachfolgenden Lagerung vor der Analyse festzustellen;
- b) Analyse der nach 7.2 hergestellten Kalibrierprüflösungen, um die Gerätedrift und geeignete Intervalle für Neu-Kalibrierungen zu ermitteln. Die Überprüfung der Kalibrierung muss an mindestens drei Punkten (Null, 50 % des Kalibrierbereichs und Messbereichsendwert) zu Beginn jedes Tages, an dem Sammler analysiert werden, und in regelmäßigen Abständen vorgenommen werden, sodass eine Drift des Analysensystems während einer Analysenreihe erkannt werden kann.

In regelmäßigen Abständen sind die folgenden Prüfungen durchzuführen und zu dokumentieren. Bei Überschreitung der vom Anwender festgelegten Grenzen sind Korrekturmaßnahmen durchzuführen, um die Qualität der NO₂-Messungen sicherzustellen.

- c) Analyse der Reagenslösungen, um Schwankungen der Reagenzienblindwerte zu ermitteln;
- d) Analyse von Laborblindproben, um eine Verunreinigung bei der Herstellung oder Lagerung von Sammlern festzustellen; bei jeder neu hergestellten Sammler-Charge muss mindestens ein Sammler analysiert werden;
- e) Bestimmung der Extraktionsausbeute für Nitrit, indem beschichtete Sammler mit bekannten Massen an Nitrit dotiert werden und anschließend deren Wiederfindung ermittelt wird (siehe z. B. [11]); das Nitrit ist direkt auf den TEA-Träger aufzubringen;
- f) Zweifache Analyse von Probenextrakten zur Überprüfung der analytischen Wiederholpräzision;
- g) Analyse von im Feld parallel entnommenen Proben zur Überprüfung der Verfahrenspräzision;
- h) Überprüfung der Empfindlichkeit des angewendeten Analysenverfahrens (z. B. Steigung der Kalibrierkurve). Bei der Routinemessung mit Passivsammlern sind ergänzende qualitätslenkende Maßnahmen durchzuführen, die die ordnungsgemäße Analyse im Zeitablauf sicherstellen.

- i) Regelmäßige Überprüfung der relevanten Abmessungen der Sammler, um signifikante Abweichungen festzustellen; die Abmessungen des Sammlers beeinflussen direkt die Aufnahme rate.
- j) Werden Komponenten von Passivsammlern wiederverwendet, muss nach deren Reinigung festgestellt werden, dass kein Nitrit mehr vorhanden ist, indem ein repräsentativer Satz gereinigter Komponenten einer Extraktion unterzogen wird und die Extrakte anschließend analysiert werden.
- k) Die zeitliche Konsistenz der unter Anwendung dieser Norm erhaltenen Messergebnisse ist nachzuweisen, indem parallel kontinuierliche Messungen mit Chemilumineszenz-Messgeräten z. B. nach der in [3] beschriebenen Methodik durchgeführt werden.
- l) Um eine Verunreinigung während des Transports zu verhindern, sind die Sammler in geeigneten Kunststoffbehältern und/oder verschließbaren Kunststoffbeuteln zum Probenahmeort und zurück zu transportieren.

Es wird empfohlen, dass Organisationen, die die laufenden Qualitätslenkungsmaßnahmen durchführen, nach einer international anerkannten Norm akkreditiert sind.

ANMERKUNG 1 EN ISO/IEC 17025 [34] ist die geltende, international harmonisierte Norm.

ANMERKUNG 2 Eine formale Akkreditierung durch ein Mitglied der Europäischen Akkreditierungsorganisation nach EN ISO/IEC 17025 [34] ist ein Nachweis der Konformität.

8 Messstrategie

8.1 Kalibrierung der Aufnahme rate

Hinweise zu den Aufnahme rates und (möglichen) Einflüssen von Konzentration und Umgebungsfaktoren sind in Anhang C gegeben. Diese Hinweise decken die üblichen Praxisbedingungen ab, unter denen die Sammler eingesetzt werden. Falls ein Sammler außerhalb des vom Hersteller festgelegten Anwendungsbereichs eingesetzt wird, sind die Aufnahme rate und deren Unsicherheit experimentell zu bestimmen, und zwar, soweit praktikabel, durch eine Kombination von Labor- und Feldversuchen. Hinweise zu experimentellen Ansätzen und zur Auswertung der Ergebnisse finden sich in [31].

8.2 Kriterien der Standortwahl

Die Verwendung von Passivsammlern und Referenzgeräten ist in Richtlinie 2008/50/EG hinsichtlich der in Umgebungsluft vorhandenen NO₂-Niveaus definiert.

Bei Messungen entsprechend den Anforderungen der Richtlinie 2008/50/EG können die Kriterien dieser Richtlinie bezüglich der Standortwahl für ortsfeste Messungen verwendet werden.

Hinweise zur Standortwahl finden sich auch in [23]. Weitere Hinweise zur Festlegung geeigneter Standorte für Passivsammler finden sich in [35] und [36].

ANMERKUNG Die Art des Messortes kann die Leistung von Passivsammlern beeinflussen. Einige der Einflüsse können durch die Verwendung von Schutzvorrichtungen (siehe 5.1.2) ausgeschaltet werden.

8.3 Doppelproben

Die Verwendung von Doppelproben wird empfohlen, um die Datenqualität in für die Berichterstattung genutzten Netzwerken zu verbessern. In kürzeren Untersuchungszeiträumen (kürzer als DQO) können Doppel- und Dreifach-Proben an parallelen Standorten sinnvoll sein.

8.4 Exposition

Sammler müssen so gehandhabt werden, dass eine Verunreinigung des Sammlers oder des wieder verwendbaren Zubehörs, z. B. Kappen, vermieden wird. Herstellerangaben, z. B. zum Öffnen und Schließen der Sammler, sind zu befolgen.

Der Sammler ist am Standort unter Verwendung der Haltevorrichtung (5.1.3) zu installieren, und das Schutzgehäuse (5.1.2) ist, sofern erforderlich, anzubringen.

Der zulässige Probenahmezeitraum kann je nach Ausführung des Sammlers variieren. Unterschiedliche Ausführungen haben unterschiedliche Aufnahmezeiten. Die Expositionsdauer ist deshalb so zu wählen, dass die Nitritmasse innerhalb der vom Hersteller angegebenen minimalen und maximalen Kapazität liegt.

ANMERKUNG 1 Die Nitritmasse in einem Sammler kann einfach durch Multiplikation der Probenahmedauer mit der erwarteten maximalen NO₂-Konzentration und der Nennaufnahmerate abgeschätzt werden.

ANMERKUNG 2 Bei hohen Konzentrationen oder großen Konzentrationsschwankungen hat sich gezeigt, dass eine längere Expositionsdauer die NO₂-Konzentration unterschätzt [37].

Sammler für Feldblindproben sind mit den für die Probenahme verwendeten Sammlern identisch und werden den gleichen Verfahrensschritten unterzogen, nur dass sie dabei verschlossen bleiben. Die Anzahl an Blindproben muss $\geq 10\%$ von der Anzahl der exponierten Sammler sein. Werden gleichzeitig mehr als 30 Sammler exponiert, sind drei Feldblindproben ausreichend.

Nach der Exposition sind die Sammler zu verschließen und wie in 4.2.4 beschrieben zu lagern.

Die Expositionsdauer muss unter Berücksichtigung des Zwecks der Probenahme, der lokalen Luftverunreinigung und der maximalen Kapazität des Sammlers beurteilt werden.

Die Expositionsdauer muss so sein, dass bei Verlust von 1 Probensatz immer noch mindestens 90 % Datenerfassung sichergestellt ist, um die DQO für den Jahresgrenzwert zu erreichen. Diese Anforderung gilt sowohl für ortsfeste als auch für orientierende Messungen.

8.5 Parallele Standorte

Die für Kalibrierzwecke und die Qualitätslenkung mit Referenzgeräten gewählten parallelen Standorte müssen repräsentativ für die Hauptstandorte des Netzwerks sein.

So müssen alle Standortarten, z. B. verkehrsnah, Industrie oder Hintergrund, bei den parallelen Standorten repräsentiert sein, falls diese Teil des Netzwerks sind.

Sammler mit Schutzvorrichtung müssen möglichst nahe dem Einlass des Referenzgeräts angebracht werden.

8.6 Zusatzinformationen

Für die Umrechnung der Messergebnisse auf Normbedingungen können die mittleren Lufttemperaturen und Luftdrücke während der Probenahme erforderlich sein. Diese Daten können durch Messungen oder von örtlichen Wetterstationen erhalten werden.

Angaben zur mittleren Temperatur, relativen Feuchte und Windgeschwindigkeit können auch erforderlich sein, um zu prüfen, ob der Sammler unter den Bedingungen verwendet wurde, für die er validiert wurde, oder als Parameter für die Berechnung der tatsächlichen Aufnahmezeit im Probenahmezeitraum.

9 Leistungsanforderungen und Messunsicherheit

Richtlinie 2008/50/EG [1] legt Grenzwerte für NO₂ in Außenluft sowie Anforderungen bezüglich Datenerfassung und Messunsicherheit fest.

In diesem Dokument beruht die Unsicherheitsbewertung auf zwei Ansätzen: dem direkten (siehe D.1) und indirekten Ansatz (siehe D.2).

Der direkten Ansatz nutzt Untersuchungen mit parallelen Standorten zum Referenzverfahren unter Verwendung des *Equivalence Tool* [38].

Beim indirekten Ansatz wird die Messunsicherheit nach GUM berechnet.

Die erforderliche erweiterte Messunsicherheit für orientierende Messungen beträgt $\pm 25\%$.

Die in Tabelle D.3 genannten Parameter tragen zur Unsicherheit der mit Passivsammlern und anschließender kolorimetrischer oder ionenchromatographischer Analyse gemessenen NO₂-Konzentrationen bei.

Wenn Daten, z. B. Vier-Wochen-Mittelwerte, zu einem Jahresmittelwert zusammengefasst werden, verringert sich der zufällige Beitrag zur Unsicherheit dieses Jahresmittelwertes deutlich.

10 Messbericht

Der Messbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- Typ des verwendeten Sammlers;
- vollständige Kennzeichnung der Probe(n);
- Probenahmeort(e), Probenahmezeitraum (-zeiträume);
- ggf. mittlerer Luftdruck und mittlere Temperatur bei der Probenahme;

ANMERKUNG 1 Mittlerer Luftdruck und mittlere Temperatur können von nahegelegenen Wetterstationen stammen.

- Auffälligkeiten bei den Messungen;
- Wert(e) der verwendeten NO₂-Aufnahmerate(n) mit Angabe der Unsicherheit (sofern verfügbar) und Herkunft;
- angewendetes Analysenverfahren;
- Analysenergebnisse;
- ermittelte NO₂-Konzentrationen mit Angabe der Unsicherheit;
- Abweichungen von den in dieser Norm beschriebenen Verfahren;
- Person, die für die Überprüfung der Analyse, die Berechnung der Ergebnisse und deren Unsicherheiten verantwortlich ist.

ANMERKUNG 2 Weitere Metadaten, wie die an Aufstellung und Analyse beteiligten Personen, können enthalten sein.

Die folgenden Angaben müssen nicht in den Prüfbericht aufgenommen, jedoch auf Anfrage zur Verfügung gestellt werden:

- Datum der Herstellung und das Verfahren zur Präparation des Sammlers, oder, wenn handelsübliche Sammler verwendet werden, der Kennzeichnungscode der Sammlerserie;
- Ergebnisse für die Feld-/Transportblindproben.

Anhang A (normativ)

Beschreibung der Sammler des Röhrchentyps

A.1 Röhrchentyp mit zylindrischem Röhrchen

A.1.1 Spezifikationen des Sammlers

Entsprechend den Ergebnissen von Feld-Validierungen an verschiedenen Standorten in Europa können Sammler mit zylindrischem Röhrchen zwischen einer und vier Wochen exponiert werden [12].

Die Spezifikation der Sammler ist in Tabelle A.1 zusammengefasst. Es gibt verschiedene Typen mit zylindrischem Röhrchen. Typ 2 ist eine Modifikation von Typ 1, wobei die Querschnittsfläche größer ist und über nur ein Netz zur Aufnahme des Sorptionsmittels verfügt.

Tabelle A.1 — Spezifikationen des Röhrchentyps mit zylindrischem Röhrchen

Expositions- dauer Wochen	NO ₂ -Nachweis- grenze µg/m ³	NO ₂ -Nachweis- grenze µg NO ₂ / Sammler	Herstellung Sorptionsmittel	Bereich µg/m ³	Typ
4	< 1,5	0,028	20 % TEA/Wasser	1 – 100	Typ 1
4	< 2,0	0,043	50 % TEA/Aceton	1 – 100	Typ 1
4	0,4	0,017	50 % TEA/Aceton	1 – 100	Typ 2
2	0,9	0,017	50 % TEA/Aceton	1 – 200	Typ 2

ANMERKUNG Unter bestimmten Umständen kann bei diesem Sammlertyp ein Minderbefund auftreten [37].

A.1.2 Beschreibung

Der Sammler besteht aus einem Acryl-, Polypropylen- oder Glasröhrchen mit einer Länge von etwa 7,1 cm und einem Innendurchmesser von 1,1 cm. Er kann als offenes Röhrchen (Bild A.1) oder an einem Ende mit einer Membran verschlossen exponiert werden (Bild A.2). Die Membran begrenzt den Einfluss der Windgeschwindigkeit auf die Aufnahmerate und verbessert die Präzision des Verfahrens. In einer Kappe am gegenüberliegenden Ende befinden sich zwei oder drei Netze aus nichtrostendem Stahl. Die Kappe am Ende des Röhrchens kann durch eine Membran ersetzt werden. Es muss sichergestellt werden, dass die Membran am Ende des Röhrchens dicht sitzt, sodass NO₂ ausschließlich durch die Membran diffundiert.

Die Kapazität von Triethanolamin zur Absorption von NO₂ nimmt bei direkter Sonneneinstrahlung ab. Daher sollten die Röhrchen entweder mit einer lichtundurchlässige Kappe oder einem Schutzbehälter geschützt werden (siehe Bild A.3).

A.1.3 Herstellung

Aufwendiges Reinigungsverfahren für lange Haltbarkeit

Bei dem Herstellungsverfahren, das die niedrigsten und am besten wiederholbaren Blindwerte ergibt, werden die Röhrchen, Membranen und Kappen (lichtundurchlässige Kappen und transparente Kappe) mit Reinstwasser in einem Vortex-Schüttler 3 h gereinigt, wobei das Wasser jede halbe Stunde ausgewechselt wird. Anschließend werden alle Bestandteile des Sammlers in einen elektrisch beheizten Trockenschrank gegeben und bei 45 °C vollständig getrocknet.

Die Netzscheiben aus nichtrostendem Stahl werden mit Reinstwasser in einem Ultraschallbad 5 h bei 60 °C gereinigt, wobei das Wasser jede halbe Stunde ausgewechselt wird. Anschließend werden sie in einen Trockenschrank gegeben und bei 125 °C mit Stickstoff gespült, bis sie vollständig trocken sind.

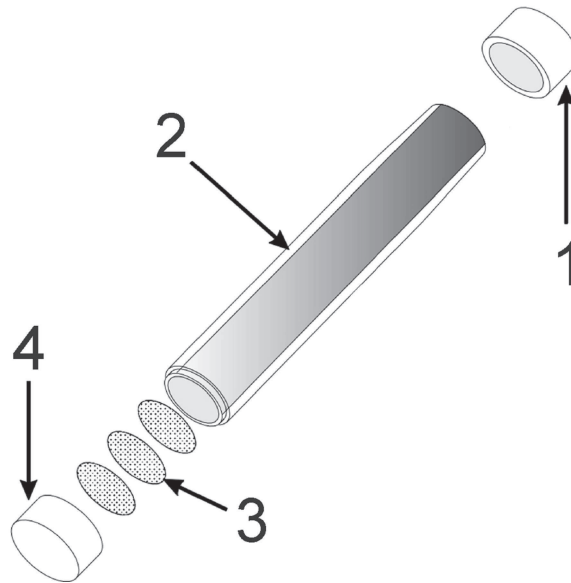
Weniger aufwendiges Reinigungsverfahren

Die Bestandteile des Sammlers sollten mit einem geeigneten Reinigungsmittel gründlich gereinigt werden. Dies kann in einem Ultraschallbad erfolgen. Die Bestandteile sollten anschließend gründlich in Wasser gespült werden. Für die letzte Spülung sollte demineralisiertes Wasser verwendet werden. Vor Gebrauch sollten die Bestandteile gründlich getrocknet werden.

Verfahren zur Herstellung der Sammler

Verschiedene Verfahren sind möglich [9]:

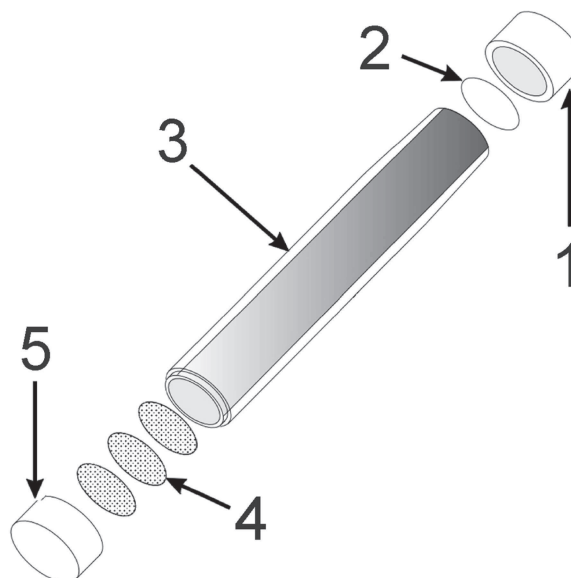
1. 40 µl einer 10 %igen TEA-Lösung in Reinstwasser, die 0,3 % Benetzungsmittel enthält, werden mit einer Mikropipette über die Maschen der drei Netze aus nichtrostendem Stahl, die bereits in eine lichtundurchlässige Kappe (4, siehe Bilder A.1 bzw. A.2) eingesetzt sind, verteilt. Das Röhrchen wird mit einem Ende in diese Kappe eingesetzt, das andere Ende mit einer anderen Kappe (1) verschlossen.
2. 50 µl einer 20 %igen TEA-Lösung in demineralisiertem Wasser werden auf zwei Netze aus nichtrostendem Stahl, die bereits in eine lichtundurchlässige Kappe eingesetzt sind, pipettiert. Das Röhrchen wird mit einem Ende in die lichtundurchlässige Kappe (4) eingesetzt, das andere Ende wird mit einer anderen farblosen Kappe (1) verschlossen.
3. Die Netze werden in eine 50 %ige TEA-Lösung in Aceton eingetaucht und getrocknet. Zwei Netze aus nichtrostendem Stahl werden in eine lichtundurchlässige Kappe (4) eingesetzt. Das Röhrchen wird mit einem Ende in die farbige Kappe eingesetzt, das andere Ende mit einer anderen Kappe (4) verschlossen.



Legende

- 1 Kappe, bei der Probenahme zu entfernen
- 2 Kunststoffröhrchen aus Acryl
- 3 Netze aus nichtrostendem Stahl, mit TEA beschichtet
- 4 Kappe zur Aufnahme der Netze

Bild A.1 — Sammler des Röhrchentyps mit zylindrischem Röhrchen



Legende

- 1 Kappe, bei der Probenahme zu entfernen und durch einen Filterhalter zu ersetzen
- 2 PTFE-Membran
- 3 Kunststoffröhrchen aus Acryl
- 4 Netze aus nichtrostendem Stahl, mit TEA beschichtet
- 5 Kappe zur Aufnahme der Netze

Bild A.2 — Mit Membran verschlossenes Röhrchen



Bild A.3 — Sammler des Röhrchentyps mit zylindrischem Röhrchen im Schutzgehäuse

Der Sammler ist in einem verschlossenen Kunststoffbehälter gekühlt, z. B. bei 0 °C bis 4 °C, im Dunkeln zu lagern. Vor der Exposition ist zu prüfen, dass an der Röhrchenwandung keine Tropfen der Sorptionslösung vorhanden sind.

ANMERKUNG Der in A.1 beschriebene Sammler bezieht sich auf Typ 1. Sammler vom Typ 1 und Typ 2 sind beide kommerziell erhältlich.

A.2 Röhrchentyp mit konischem Röhrchen

A.2.1 Spezifikationen des Sammlers

Entsprechend den Ergebnissen von Feld-Validierungen, die bei NO₂-Konzentrationen zwischen 1 µg/m³ und 200 µg/m³ an mehreren Standorten in Europa ermittelt wurden, können Sammler des Röhrchentyps mit konischem Röhrchen für eine Probenahme von einer bis vier Wochen exponiert werden [12]. Feldstudien haben gezeigt, dass auch bis zu sechs Wochen möglich sind, ohne dass Abweichungen auftreten [12].

Die Nachweisgrenze des Sammlers für unterschiedliche Probenahmezeiträume sowie andere Spezifikationen sind in Tabelle A.2 zusammengefasst.

Tabelle A.2 — Spezifikationen des Sammlers des Röhrchentyps mit konischem Röhrchen

Expositions- dauer Wochen	NO ₂ -Nachweis- grenze µg/m ³	NO ₂ -Nachweisgrenze µg NO ₂ /Sammler	Herstellung Sorptionsmittel % TEA/Aceton	Bereich µg/m ³
4	0,4	0,01	12,5	1 bis 100
2	0,8	0,01	12,5	1 bis 200

A.2.2 Beschreibung

Der Sammler ist in Bild A.4 dargestellt. Er besteht aus einem lichtundurchlässigen, leicht konisch geformten Polypropylenröhrchen mit den in Bild A.4 angegebenen Maßen.

ANMERKUNG Die konische Form ist durch die Herstellung bedingt und hat keinen Einfluss auf den Diffusionsvorgang.

Am oberen, engeren Ende sind zwischen dem Röhrchen und der weißen Kappe drei Drahtnetze aus nichtrostendem, TEA-beschichtetem Stahl angebracht. Die kleine rote Kappe wird verwendet, um den Sammler zu verschließen. Sie wird bei der Probenahme entfernt und durch einen Schutzfilter (grüne Kappe) ersetzt (siehe Bild A.5).

Dieser Schutzfilter (auch als Glasfritte, Turbulenzbarriere oder Membran bezeichnet) begrenzt den Einfluss des Windes auf die Aufnahmezeit [10; 11] sowie die Verunreinigung des Sammlers (durch Staub, Spinnen, Insekten). Die Filterdimensionen sind: Porengröße 160 µm bis 250 µm (Porosität 0, P250 nach ISO 4793 [39]), Durchmesser 10 mm und Dicke 3 mm (Borosilicatglas nach ISO 3585 [40]).

Die Sammler werden in Schutzvorrichtungen exponiert (siehe Bild A.6), die für den Schutz der Sammler vor Umgebungseinflüssen, z. B. Regen, Sonnenlicht und Wind, ausgelegt sind. Die Schutzvorrichtungen sind fester Bestandteil des Messverfahrens und ermöglichen die einfache Anbringung von bis zu sechs Röhrchen.

ANMERKUNG Der in A.2 beschriebene Sammler ist kommerziell erhältlich.

Maße in Millimeter

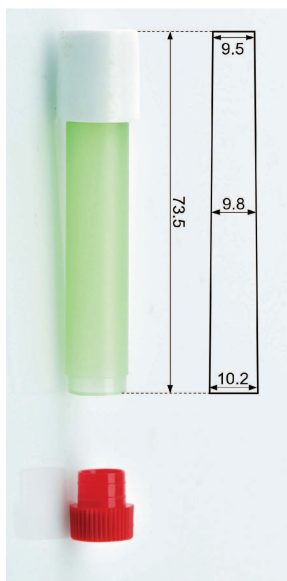


Bild A.4 — Röhrchentyp mit konischem Röhrchen



Bild A.5 — Schutzfilter (Glasfritte)



Bild A.6 — Schutzgehäuse für NO₂-Sammler

A.2.3 Herstellung

Röhrchen, Netze und Kappen werden mit Reinigungslösung in einem Ultraschallbad gereinigt, mehrmals mit demineralisiertem Wasser gespült und mit Luft getrocknet.

Die sauberen und trockenen Netze werden in die Absorptionslösung getaucht, die aus TEA/Aceton-Lösung (Volumenverhältnis 1 : 7, 12,5 % TEA) besteht. Die benetzten Netze werden dann mit einer Pinzette zum Aufsaugen der überschüssigen Lösung auf absorbierendes Papier gegeben. Während dieses Schritts verdunstet das Aceton, und die Netze aus nichtrostendem Stahl werden mit TEA beschichtet.

Drei beschichtete Netze werden in die weiße Kappe des Sammler gegeben. Danach wird das Röhrchen mit einem Ende in die weiße Kappe eingesetzt, um die Netze zu fixieren. Im letzten Schritt wird die rote Kappe am anderen Ende des Röhrchens angebracht.

A.2.4 Extraktion und Analyse

Das Analysenverfahren zur Bestimmung der Masse an Nitrit auf dem Sammelmedium entspricht grundsätzlich dem in Abschnitt 5 angegebenen.

Anhang B (informativ)

Beschreibung anderer Sammler

B.1 Radialer Sammler

B.1.1 Spezifikationen des Sammlers

Für NO₂ sind Expositionen bis zu zwei Wochen möglich. Wenn die relative Luftfeuchte über die gesamte Probenahmedauer höher als 70 % ist, empfiehlt der Hersteller eine Probenahmedauer von höchstens sieben Tagen. Da TEA sehr hygroskopisch ist, kann die Menge des auf dem Sammlereinsatz absorbierten Wassers, selbst wenn das Wasser die Probenahme oder Analyse nicht stört, einen Verlust des Absorptionsmittels durch Perkolation verursachen.

Die Nachweisgrenze des Sammlers für unterschiedliche Probenahmezeiträume sowie andere Spezifikationen sind in Tabelle B.1 zusammengefasst.

Tabelle B.1 — Spezifikationen des radialen Sammlers

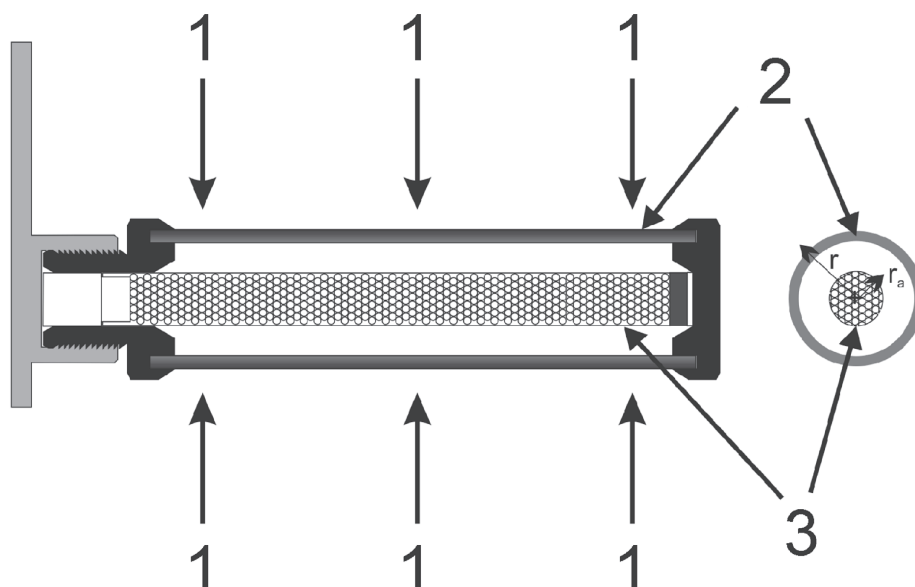
Expositions- dauer Tage	NO ₂ -Nachweis- grenze µg/m ³	NO ₂ -Nachweisgrenze µg NO ₂ /Sammler	Herstellung Sorptionsmittel [12]	Bereich [41] µg/m ³
7	0,26	0,2	TEA/Wasser 2,5 : 1 mit Spuren von Ethanol	1,91 – 949
14 Tage ^a	0,13	0,2	TEA/Wasser 2,5 : 1 mit Spuren von Ethanol	0,9 – 474
^a Ist RH > 70 % über die gesamte Probenahmedauer, muss die Expositionsdauer < 8 Tage sein				

B.1.2 Beschreibung

Der Passivsammler des radialen Typs (siehe Bilder B.1 bis B.3) besitzt eine zylindrische Außenfläche, die als Diffusionsmembran fungiert: Die gasförmigen Moleküle bewegen sich radial auf ein Adsorbensbett zu, das ebenfalls zylindrisch und coaxial zur Sammeloberfläche ist. Der Sammelkörper kann an der Stützplatte in vertikaler oder horizontaler Lage angebracht werden.

Wie in B.1.1 erwähnt, kann die Sorption großer Mengen an Wasser das Leistungsvermögen des Sammlers beeinträchtigen. Mit einer Schutzvorrichtung können radiale Sammler bei ungünstigen Wetterbedingungen geschützt werden. Für eine Exposition im Freien ist eine montierbare Schutzvorrichtung aus Polypropylen verfügbar. Sie ist an drei Seiten geöffnet und kann bis zu vier Sammler aufnehmen.

ANMERKUNG Der in B.1 beschriebene Sammler ist kommerziell erhältlich.



Legende

- 1 Richtung des Molekülstroms
- 2 zylindrische Sammleroberfläche
- 3 zylindrische Absorptionsoberfläche

Bild B.1 — Ausführung des radialen Sammlers



Bild B.2 — Stützplatte des radialen Sammlers



Bild B.3 — Schutzgehäuse des radialen Sammlers

B.1.3 Herstellung

Zur Zeit der Erarbeitung dieses Dokuments war kein valides Verfahren zur Beschichtung des Sammlereinsatzes des radialen Sammlers mit Absorptionsmittel veröffentlicht.

Die Sammler müssen verschlossen und gekühlt, z. B. zwischen 0 °C und 4 °C, im Dunkeln gelagert werden, um unerwünschte Reaktionen zu minimieren. Obwohl die Sammler bis zu einem Jahr stabil bleiben können, wird dringend empfohlen, diese möglichst schnell nach Erwerb einzusetzen.

B.1.4 Extraktion und Analyse

Das Analysenverfahren zur Bestimmung der Masse an Nitrit auf dem Sammelmedium entspricht grundsätzlich dem in Abschnitt 5 angegebenen.

B.2 Sammler des Plaketentyps

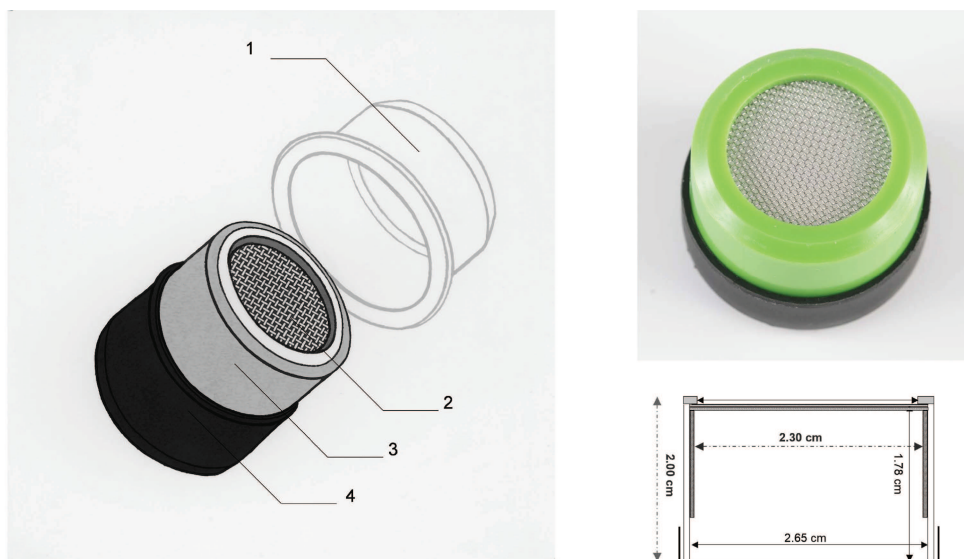
B.2.1 Spezifikationen des Sammlers

Der Sammler des Plaketentyps (siehe Bild B.4 und Bild B.5) weist aufgrund der unterschiedlichen Maße im Vergleich zu Sammlern des Röhrchentyps üblicherweise eine höhere Aufnahme­rate auf. Dies führt zu niedrigeren Nachweisgrenzen und/oder kürzeren Expositionszeiträumen.

Die Nachweisgrenze des Sammlers für unterschiedliche Probenahmezeiträume sowie andere Spezifikationen sind in Tabelle B.2 zusammengefasst.

Tabelle B.2 — Spezifikationen des Sammler des Plaketentyps

Expositions- dauer Tage	NO ₂ - Nachweisgrenze µg/m ³	NO ₂ -Nachweisgrenze µg NO ₂ /Sammler	Herstellung Sorptionsmittel % TEA/Aceton	Bereich µg/m ³
1	2,0	0,04	12,5	2 bis 250
7	0,3	0,04	12,5	1 bis 200
14	0,15	0,04	12,5	1 bis 100
28	0,08	0,04	12,5	1 bis 50



Legende

- 1 Kappe zum Öffnen und Verschließen des Sammlers
- 2 eingebauter Schutzfilter
- 3 Sammlergehäuse
- 4 schwarze Kappe mit TEA-beschichtetem Filter

Bild B.4 — Sammler des Plakettentyps: schematische Darstellung



Bild B.5 — Sammler des Plakettentyps mit Schutzgehäuse

B.2.2 Beschreibung

Der Körper des Sammlers (Bild B.4) ist ein zylindrisches Kunststoffgehäuse (Innendurchmesser 2,30 cm, Innenlänge 1,78 cm) mit eingebautem Schutzfilter (2 in Bild B.4). Der Sammler wird durch Abnehmen der transparenten Kappe (1 in Bild B.4) geöffnet, um die NO₂-Probenahme auf einem mit TEA imprägnierten Cellulosefilter zu starten. Dieser Filter wird unten am Sammler, d. h. in der schwarzen Kappe (4 in Bild B.4) angebracht und beim Zusammenbau des Sammlers in Position gehalten.

Die Sammler werden in Schutzvorrichtungen exponiert (siehe Bild B.5), die für den Schutz der Sammler vor Umgebungseinflüssen, z. B. Regen, Sonnenlicht und Wind, ausgelegt sind. Die Schutzvorrichtungen sind fester Bestandteil des Messverfahrens und ermöglichen die einfache Anbringung von bis zu drei Sammlern.

ANMERKUNG Der in B.2 beschriebene Sammler ist kommerziell erhältlich.

B.2.3 Herstellung

Alle Teile des Sammlers müssen mit Reinigungslösung gereinigt, mehrmals mit demineralisiertem Wasser gespült und mit Luft getrocknet werden.

Die sauberen und trockenen Cellulosefilter werden in die Absorptionslösung getaucht, die aus TEA/Aceton-Lösung (Volumenverhältnis 1 : 7, 12,5 % TEA) besteht. Die benetzten Filter werden dann mit einer Pinzette zum Aufsaugen der überschüssigen Lösung auf absorbierendes Papier gegeben. Danach werden die Filter 5 min im Vakuum getrocknet, um das Aceton zu verdunsten.

Der beschichtete Filter wird im Boden der schwarzen Kappe untergebracht und der Sammler wird zusammengebaut. Mit der transparenten Kappe wird der Sammler verschlossen.

B.2.4 Analysenverfahren

Das Analysenverfahren für die Bestimmung der Masse an Nitrit auf dem Sammelmedium entspricht grundsätzlich dem in Abschnitt 5 angegebenen.

Anhang C (informativ)

Bestimmung der Aufnahme­rate der Sammler

C.1 Allgemeines

Die Aufnahme­rate eines speziellen Sammlers kann auf verschiedene Weise ermittelt werden:

- nach dem ersten Fickschen Diffusionsgesetz (siehe Tabelle C.1);
- aus dem Vergleich von Messergebnissen, die mit Passivsammlern und Chemilumineszenz-Messgeräten ermittelt wurden (siehe Tabelle C.2).

ANMERKUNG In der Praxis wurden beide Verfahren nur auf eine begrenzte Anzahl von Sammlern angewendet.

C.2 Theoretische Berechnung

Beim ersten Verfahren wird Gleichung (C.1) angewendet, die vom ersten Fickschen Diffusionsgesetz durch Integration der Massenaufnahme über den Diffusionsweg abgeleitet wurde:

$$v_{ref} = \frac{D_{ref} \cdot S}{L} \quad (C.1)$$

Dabei ist

- v_{ref} die Aufnahme­rate bei Referenzbedingungen in cm³/min;
- L die Diffusionsstrecke in cm;
- S die Querschnittsfläche in cm²;
- D_{ref} der Diffusionskoeffizient von NO₂ in Luft bei Referenzbedingungen in cm²/min.

Tabelle C.1 — Aufnahme­raten, berechnet mit dem ersten Fickschen Diffusionsgesetz

Sammlertyp	Maße	Referenzbedingungen der Exposition	Aufnahme­rate
Röhrchentyp mit zylindrischem Röhrchen [23; 42]	L = 7,1 cm und S = 0,935 cm ²	101,3 kPa und 21,1 °C	0,0202 cm ³ /s, 1,21 cm ³ /min, 72,8 cm ³ /h
Röhrchentyp mit zylindrischem Röhrchen [43]	L = 7,1 cm und S = 0,935 cm ²	101,3 kPa und 11 °C	0,0191 cm ³ /s, 1,17 cm ³ /min, 68,8 cm ³ /h
Röhrchentyp mit konischem Röhrchen [12]	L = 7,35 cm S1 = 0,703 cm ² S2 = 0,814 cm ²	95,0 kPa und 9 °C	0,0142 cm ³ /s, 0,85 cm ³ /min, 51,0 cm ³ /h.

Sammlertyp	Maße	Referenzbedingungen der Exposition	Aufnahmerate
Röhrchentyp mit konischem Röhrchen [23]	L = 7,35 cm S1 = 0,703 cm ² S2 = 0,814 cm ²	101,3 kPa und 21 °C	0,0158 cm ³ /s, 0,947 cm ³ /min, 56,8 cm ³ /h
Plakettentyp	L = 1,78 cm, S = 4,155 cm ² . Luftbarriere aus Netz aus nichtrostendem Stahl und Cellulosefilter.	20 °C	0,289 cm ³ /s, 17,33 cm ³ /min 1040 cm ³ /h

C.3 Experimenteller Ansatz

C.3.1 Feldexperiment

Die Aufnahmerate kann auch durch Vergleich von NO₂-Konzentrationen in der Luft, die mit Passivsammlern und mit dem Referenzverfahren (EN 14211 [2]) gemessen wurden, berechnet werden. Diese Messungen müssen an einer repräsentativen Anzahl von Standorten über einen Zeitraum durchgeführt werden, der die typischen meteorologischen Bedingungen umfasst: eine Probenahme über mindestens sechs Monate, verteilt über ein ganzes Kalenderjahr. Weitere Informationen zur Durchführung derartiger Messungen sind dem *Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods* [3] zu entnehmen.

Die Aufnahmerate kann direkt als Steigung der Regressionsgeraden der vom Passivsammler gesammelten NO₂-Masse (y-Achse) gegen die Dosis (Konzentration, die mit dem Referenzverfahren gemessen wird, multipliziert mit der Expositionsdauer, x-Achse) berechnet werden (siehe Bild C.1). Zwei nach diesem Verfahren ermittelte Aufnahmeraten sind in Tabelle C.2 angegeben.

Tabelle C.2 — Experimentell durch Bestimmung mit dem Chemilumineszenz-Verfahren ermittelte Aufnahmerate

Sammlertyp	Maße	Aufnahmerate	Diffusionskoeffizient — Referenzbedingungen der Exposition
Röhrchentyp mit konischem Röhrchen [11]	L = 7,35 cm, S = 0,814 cm ² mit einer Glasfritte	0,0122 cm ³ /s, 0,734 cm ³ /min, 44,0 cm ³ /h mit einer Glasfritte ^a	Röhrchen wurden für Zeiträume von etwa vier Wochen an neun verschiedenen Orten in Nordrhein-Westfalen über drei Jahre (2007 – 2009) exponiert
Plakettentyp	L = 1,78 cm, S = 4,155 cm ² . Luftbarriere aus Netz aus nichtrostendem Stahl und Cellulosefilter.	0,258 cm ³ /s, 15,5 cm ³ /min, 930 cm ³ /h	Linearität der Werte wurde ausgewertet durch Exposition gegenüber Gemischen aus gereinigter Luft und bekannten NO ₂ -Konzentrationen bei 50 % relativer Luftfeuchte und 20 °C