



Messunsicherheiten der Stickoxid-, Ozon und PM10-Messungen

Bestimmung der Messunsicherheiten der Problemschadstoffe LRV mittels Parallelmessungen im Rahmen des UGZ-Qualitätssicherungsprogramms

Bericht Nr. 19980531

Verfasser/in:

Jürg Brunner

Fachbereich Labor

Zürich, Mai 1998

$$\begin{aligned}
 \sigma^2 &= \frac{\sum_{j=1}^m (x_{2j} - x_2)^2 + \dots + \sum_{j=1}^m (x_{1j} - x_1)^2}{(m-1) + (m-1) + \dots + (m-1)} \\
 &= \frac{\sum_{j=1}^m (x_{1j} - x_1)^2}{2 \cdot m} \\
 \sigma &= \sqrt{VB} = \sigma_D \cdot t_{n,p} \approx s_D \cdot t_{n,p}
 \end{aligned}$$



Impressum

Herausgeberin

Stadt Zürich

Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich UGZ

Abteilung Umwelt
Fachbereich Labor
Walchestrasse 31
8021 Zürich

Sachbearbeitung

Pierre Crettaz

Jürg Brunner

Susanne Schlatter

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Bestimmung von Messunsicherheiten	2
3	Messunsicherheit Stickoxidmessungen	5
4	Messunsicherheit Ozonmessungen	13
5	Messunsicherheit PM10-Messungen	16
6	Zusammenfassung	19
7	Literatur	20

1 Einleitung

Das Ziel einer Messung ist, den Wert einer Messgrösse zu bestimmen, wobei der Wert der Messgrösse als das Resultat einer perfekten Messung ohne Fehler angesehen wird (oft auch als „wahrer“ Wert bezeichnet) [1]. Eine Messung beginnt mit einer angemessenen Spezifikation von Messgrösse, Messmethode und Vorgehen.

Allgemein ist das Resultat einer Messung nur eine Näherung resp. Abschätzung des Werts der Messgrösse, führen doch vielfältige Einflüsse zu teils subtilen, teils auch grösseren Abweichungen in den Resultaten einer Messung. Eine Messung ist deshalb nur komplett, wenn sie von einer Aussage über die Unsicherheit dieser Abschätzung begleitet werden kann.

Die Vertrauenswürdigkeit eines Messverfahrens kann allgemein durch seine Messunsicherheit charakterisiert werden. Die Messunsicherheit beschreibt einen Bereich, in welchem sich der effektive (wahre) Wert mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit befindet. Im Gegensatz zur ISO [1] wird die Messunsicherheit als quadratische Addition eines systematischen und eines zufälligen Anteils betrachtet, auch wenn in der systematischen Messunsicherheit auch zufällige Anteile aus der Bestimmung der Messunsicherheit einzelner Komponenten enthalten sein können.

Der systematische Anteil der Messunsicherheit kann aus den Fehlerbereichen von eingesetzten Messgeräten, Gasgemischen, Verdünnungseinheiten usw. mittels einer Fehlerabschätzung ermittelt werden. Grössere systematische Abweichungen (z.B. eine falsche Konzentration eines Gasgemisches) sollten in der Regel erkannt werden können und die entsprechenden Korrekturen in die Messwerte einfliessen.

Die Bestimmung des zufälligen Anteils der Messunsicherheit bedarf eines grösseren Aufwands. Eine Möglichkeit diesen Anteil zu bestimmen, liegt in einer Mehrfachbestimmung von Proben unterschiedlichen Gehalts unter Wiederholbedingungen. Mit Hilfe von Parallelmessungen (gleiche Probenahme - i.e. gleiche Sondenleitung, gleicher Messgerätetyp, gleicher Standort, gleichzeitige Messungen und Kalibrationen) bei Immissionsmessungen können Wiederholbedingungen näherungsweise angenommen werden.

2 Bestimmung von Messunsicherheiten

2.1 Zufällige Messunsicherheit

Aus den durchgeführten Mehrfachbestimmungen - m_j -fach - von n Proben unterschiedlichen Gehalts wird durch Berechnung von Teilstandardabweichungen s_i resp. Varianzen s_i^2 und anschließender Summenbildung die Gesamtstandardabweichung s (s ist ein Schätzwert für σ die exakte Standardabweichung) bestimmt [2]. Für eine genügend grosse Anzahl an Mehrfachbestimmungen ($n > 30$), darf angenommen werden, dass $s \gg \sigma$. Die Varianz s^2 bestimmt sich zu:

$$s^2 = \frac{s_1^2 \cdot (m_1 - 1) + s_2^2 \cdot (m_2 - 1) + \dots + s_n^2 \cdot (m_n - 1)}{(m_1 - 1) + (m_2 - 1) + \dots + (m_n - 1)} \quad (1)$$

Werden nun die Ausdrücke der Teilstandardabweichungen durch

$$s_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{m_i} (x_{ij} - x_i)^2}{m_i - 1}} \quad (2)$$

ersetzt (x_i : Mittelwerte der i -ten Mehrfachbestimmung), so ergibt sich die Varianz als:

$$s^2 = \frac{\sum_{j=1}^{m_1} (x_{1j} - x_1)^2 + \sum_{j=1}^{m_2} (x_{2j} - x_2)^2 + \dots + \sum_{j=1}^{m_n} (x_{nj} - x_n)^2}{(m_1 - 1) + (m_2 - 1) + \dots + (m_n - 1)} \quad (3)$$

und die Gesamtstandardabweichung s als

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_i} (x_{ij} - x_i)^2}{\sum_{i=1}^n m_i - n}} \quad (4)$$

Im Falle einer Doppelbestimmung $m_1 = m_2 = \dots = m_i = \dots = m_n = m = 2$ und den Umformungen

$$\sum_{j=1}^2 (x_{ij} - x_i)^2 = 2 \cdot \left\{ \frac{1}{2} \cdot (x_{i1} - x_{i2}) \right\}^2 = \frac{1}{2} \cdot (x_{i1} - x_{i2})^2$$

und

$$\sum_{i=1}^n m_i = 2 \cdot n$$

wird die Standardabweichung für Doppelbestimmung s_D zu:

$$s_D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{i1} - x_{i2})^2}{2 \cdot n}} \quad (5)$$

Diese Beziehung ist jedoch nur dann anwendbar, wenn die Standardabweichungen s_i nicht (oder nur geringfügig) von der Messwertgrösse x_{1i} , x_{2i} resp. dem Mittelwert x_i abhängen. Dies kann grob mittels einer graphischen Darstellung der Teilstandardabweichungen s_i gegen den Mittelwert x_i überprüft werden.

Sind die Differenzen $(x_{1i} - x_{2i})$ normalverteilt, so ist die zufällige Messunsicherheit u_z gleich dem Vertrauensbereich VB.

$$u_z = VB = \sigma_D \cdot t_{n,p} \approx s_D \cdot t_{n,p} \quad (6)$$

Dabei ist $t_{n,p}$ der zweiseitige Student-t-Faktor für n Freiheitsgrade und eine Aussagesicherheit p .

Die Standardabweichung eines Mittelwerts $s_{\bar{x}}$ ist kleiner als diejenige eines Einzelwerts und definiert als:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (7)$$

wobei n die Anzahl Messungen und s die Standardabweichung der Einzelwerte ist. Resultiert der Mittelwert aus einer Reihe von n Doppelbestimmungen, also insgesamt $2n$ Messungen so wird Gleichung (7) zu

$$s_{\bar{x}} = \frac{s_D}{\sqrt{2 \cdot n}} \quad (8)$$

Die folgenden Aussagen bezüglich der Messunsicherheit der untersuchten Verfahren beziehen sich ausnahmslos auf eine Aussagesicherheit p von 95% ($t_{n,p}=95\%$).

2.2 Systematische Messunsicherheit

Oft sind Messgrössen mit meist kleinen systematischen Fehlern behaftet, deren Ausmass, aber nicht das Vorzeichen, bekannt ist (Unsicherheit der Konzentration eines Prüfgases u.ä.). Diese Fehler können nicht korrigiert werden, sondern führen zu einer Unsicherheit der gemessenen Werte, der Messwert erhält eine „Unschärfe“ bedingt durch das eingesetzte Verfahren. Die systematische Messunsicherheit kann durch eine Fehlerbetrachtung aller eingesetzten Komponenten und anschliessender Ermittlung der Fehlerfortpflanzung Rechnung getragen werden. Dabei gelten für die maximale systematische Messunsicherheit und die wahrscheinlichste systematische Messunsicherheit die folgenden Regeln der Fehlerfortpflanzung (m_i : absolute Fehler, r_i : relative Fehler):

Tab. 1 Rechenregeln Fehlerfortpflanzung

Rechenoperation		Maximaler Fehler	Wahrscheinl. Fehler
Addition/Subtraktion	$y = x_1 \pm x_2$	$m_y = m_{x_1} + m_{x_2}$	$m_y = \sqrt{m_{x_1}^2 + m_{x_2}^2}$
Multipl./Division	$y = x_1 \cdot x_2$	$r_y = r_{x_1} + r_{x_2}$	$r_y = \sqrt{r_{x_1}^2 + r_{x_2}^2}$
	$y = \frac{x_1}{x_2}$		
Potenzieren	$y = x^b$	$r_y = b \cdot r_x$	$r_y = \sqrt{b} \cdot r_x$

Haben eine grosse Zahl an Komponenten Einfluss auf den systematischen Fehler, führt die lineare Addition der einzelnen Fehlerbeiträge zu einem maximalen Fehler, dessen Auftreten höchst unwahrscheinlich ist. In diesem Fall ist es besser, das System mit dem wahrscheinlichen Fehler zu beschreiben, welcher in jedem Fall grösser ist als der grösste Fehler einer Einzelkomponente, jedoch kleiner als der mögliche maximale Fehler. Als systematische Messunsicherheit wurde der wahrscheinliche systematische Fehler bestimmt.

2.3 Totale Messunsicherheit

Die totale Messunsicherheit u setzt sich zusammen aus der systematischen und der zufälligen Messunsicherheit. Zur Bestimmung der maximalen totalen Messunsicherheit u_{\max} werden systematische und zufällige Messunsicherheit aufsummiert:

$$u_{\max} = \pm(u_{\text{sys}} + u_z) \quad (9)$$

Sind systematischer und zufälliger Anteil der Messunsicherheit nicht korreliert und setzt sich der systematische Anteil der Messunsicherheit aus mehreren (≥ 3) Beiträgen zusammen, können die Beiträge quadratisch addiert werden [3]. Dies führt zu der wahrscheinlichen totalen Messunsicherheit u_{tot} :

$$u_{\text{tot}} = \pm \sqrt{u_{\text{sys}}^2 + u_z^2} \quad (10)$$

Es wurde sowohl die maximale Messunsicherheit u_{\max} , als auch die wahrscheinliche Messunsicherheit u_{tot} bestimmt.

3 Messunsicherheit Stickoxidmessungen

Die systematische Messunsicherheit setzt sich zusammen aus den Fehlern des eingesetzten Kalibrationsgasgemischs (Flaschenzertifikat des Herstellers), den experimentell ermittelten Fehlern der Massenflussregler der Verdünnungseinheit (volumetrische Ausmessungen), den Angaben des Herstellers von Flusskalibrationseinheit und Massenflussreglern bezüglich Präzision und Reproduzierbarkeit der erwähnten Geräte, sowie Driftverhalten und Querempfindlichkeit der eingesetzten Messgeräte.

Die Messunsicherheiten wurden auf der Basis einer einjährigen Parallelmessung mit zwei HORIBA APNA 350E NO_x-Monitoren (Stampfenbachstrasse 144, 8006 Zürich), bei gemeinsamer Probenahme und identischem Kalibrationssystem (gleichzeitige Kalibration) ermittelt. Die folgende Liste zeigt die systematischen Fehler, wie sie für das erwähnte Kalibrationssystem ermittelt wurden (FS: Full Scale - Messbereich).

Kalibrationsgasgemisch

Carbagas Gasgemisch 50 ppm NO in N₂ ± 2 % ¹⁾

Messunsicherheit Flussbestimmung Tecan CAL 601 (Brooks 1064-2 & 1068-2, MFC Serie 5850)²⁾

MFC 0 - 10 l/min	0.003 · Messwert + 0.01 l/min
MFC 0 - 50 ml/min (NO, SO ₂)	0.003 · Messwert + 0.1 ml/min

HORIBA APNA 350E

- Kalibrationspunktdrift (14 Tage)	± 8 % FS ¹⁾
- Nullpunktdrift (14 Tage)	± 8 ‰ FS ¹⁾

Die Angaben des Herstellers bezüglich Driftverhalten von Null- und Kalibrationspunkt sind massiv grösser als die im Messeinsatz effektiv beobachteten Abweichungen zwischen den einzelnen Kalibrationen. Für die Bestimmung der systematischen Messunsicherheiten wurde deshalb das Verhalten im Messeinsatz berücksichtigt:

HORIBA APNA 350E

- Kalibrationspunktpunktdrift (8 - 10 Tage)	± 1.3 % ³⁾
- Nullpunktdrift (8 - 10 Tage)	± 0.8 ‰ FS ³⁾

Wird der Verdünnungsschritt der Kalibration betrachtet, so berechnet sich die Kalibrationskonzentration c_{kal} , für Kalibrationen bei welchen SO₂ und NO gleichzeitig mit dem identischen Gasgemisch kalibriert werden, zu:

¹⁾ Angaben Hersteller

²⁾ EAM Kalibrierzertifikat [4]

³⁾ Erfahrungswerte aus den Kalibrationen im Messbetrieb

$$c_{kal} = c \cdot \frac{F_{NO}}{(F_{NO} + F_{SO_2} + F_0)}$$

F_{NO} :	Fluss NO	F_{SO_2} :	Fluss SO_2
F_0 :	Fluss Nullluft	c :	Prüfgaskonzentration
C_{kal} :	Kalibrationskonzentration		

Für die Kalibrationskonzentration c_{kal} ergibt sich gemäss Fehlerfortpflanzung eine Unsicherheit von $\pm 2.1\%$. Die im Moment gemessene Aussenluftkonzentration c_x kann in Abhängigkeit der Kalibrationskonzentration wie folgt angesehen werden:

$$c_x = \alpha \cdot c_{kal} + \beta$$

α : Skalierungsfaktor β : Messwertoffset

Das Driftverhalten wird in den Faktor α einbezogen. Da aufeinanderfolgende Messwerte (Halbstundenmittelwerte) in Bezug auf ihr Driftverhalten voneinander abhängig sind, wird die Unsicherheit u_i eines Halbstundenmittelwerts gemäss

$$u_{\alpha}^{8d} = \pm \sqrt{\sum_{i=1}^n u_i^2}$$

ermittelt. Für einen Halbstundenmittelwert (Intervall 8 Tage à 48 Halbstunden) ergibt sich somit eine Driftunsicherheit von $\pm 0.66\%$, für einen Tagesmittelwert eine Unsicherheit von $\pm 4.6\%$. Die Nullpunktdrift von $\pm 0.8\%$ Vollausschlag ($0.8 \text{ ppb} \cong 1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ NO}$) wird später getrennt, in Abhängigkeit der Messwertgrösse, verrechnet. Die Querempfindlichkeit von Chemilumineszenzanalysatoren für Stickoxide auf eine Reihe von Substanzklassen wird anschliessend getrennt betrachtet. Für einen Messwert c_x (NO resp. NO_x , Halbstundenmittelwert) ergibt sich somit eine systematische Messunsicherheit von $\pm 2.1\%$ (ohne Nullpunktdrift).

3.1 Messunsicherheit Stickstoffmonoxid

Tab. 2 und Tab. 3 und 2 zeigen die ermittelten Messunsicherheiten von Stickstoffmonoxid für Halbtunden- und Tagesmittelwerte auf der Basis einer einjährigen Parallelmessung der Stickoxidmissionen.

Wird die zufällige Messunsicherheit des Jahresmittelwerts auf Basis Halbstundenmittel oder Basis Tagesmittel berechnet, so wird diese nach Gleichung (8) in Folge der grossen Anzahl Doppelbestimmungen verschwindend klein $u_{\text{sys}} \gg u_z$. Als Messunsicherheit des Jahresmittelwerts kann in diesem Fall direkt die systematische Messunsicherheit angegeben werden (Tab. 4).

Tab. 2 Messunsicherheit Halbstundenmittelwerte Stickstoffmonoxid (Totale Nullpunktdrift einberechnet).

Halbstundenmittelwerte ¹⁾	NO ≤ 40	40 < NO ≤ 80	80 < NO ≤ 120	NO > 120
Anzahl Messwerte	9641	2259	2578	1441
Rel. syst. Fehler	2.1 %	2.1 %	2.1 %	2.1 %
Nullpunktdrift	0.1 %	0.1 %	0.0 %	0.0 %
Syst. Messunsicherheit	2.1%	2.1 %	2.1 %	2.1 %
[µg/m ³]	0.8	1.7	2.5	3.4
Zufällige Messunsicherheit	4.9 %	4.2 %	3.2 %	3.8 %
[µg/m ³]	2.0	3.3	3.8	6.0
Wahrsch. Messunsicherheit	5.4 %	4.7 %	3.8 %	4.0 %
[µg/m ³]	2.2	3.7	4.6	6.5
Max. Messunsicherheit	7.1 %	6.3 %	5.3 %	5.9 %
[µg/m ³]	2.8	5.0	6.3	9.4

Tab. 3 Messunsicherheit Tagesmittelwerte Stickstoffmonoxid (Syst. Messunsicherheit: Gewichtetes Mittel der systematischen Messunsicherheiten der Halbstundenmittelwerte)

Tagesmittelwerte ²⁾	NO ≤ 20	20 < NO ≤ 40	40 < NO ≤ 60	NO > 60
Anzahl Messwerte	96	86	48	69
Syst. Messunsicherheit	2.2 %	2.2 %	2.2 %	2.2 %
[µg/m ³]	0.4	0.9	1.3	1.7
Zufällige Messunsicherheit	7.0 %	3.4 %	1.7 %	2.7 %
[µg/m ³]	1.4	1.4	1.0	2.2
Wahrsch. Messunsicherheit	7.3 %	4.0 %	2.7 %	3.5 %
[µg/m ³]	1.5	1.6	1.6	2.8
Max. Messunsicherheit	9.2 %	5.5 %	3.8 %	4.9 %
[µg/m ³]	1.8	2.2	2.3	3.9

Tab. 4 Messunsicherheit Jahresmittelwert Stickstoffmonoxid.

Jahresmittelwert	NO
Messunsicherheit	2.2 %

3.2 Messunsicherheit Stickstoffdioxid

Die NO₂-Konzentration wird als Differenz von zwei NO-Messungen, erstens über den Konverter (NO = ∑NO_y als NO_x), zum anderen ohne Konvertierung (NO direkt), bestimmt. Dies hat zur Folge, dass die systematische Messunsicherheit der NO₂-Messung grösser ist als diejenige der NO-Messung, da sich die Messunsicherheiten der beiden NO-Bestimmungen bei der Differenzbildung quadratisch addieren.

Die Tabellen 4 bis 6 zeigen die Messunsicherheiten für die NO₂-Messungen in Abhängigkeit der unterschiedlichen Messintervalle. Die systematische Messunsicherheit der NO₂-Messungen wurde aus der gewichteten mittleren systematischen Messunsicherheit der NO-Messungen

¹⁾ Angaben bezüglich der oberen Grenze des angegebenen Bereichs. Für Werte > 120 µg/m³: 160 µg/m³.

²⁾ Angaben bezüglich der oberen Grenze des angegebenen Bereichs. Für Werte > 60 µg/m³: 80 µg/m³.

bestimmt. Querempfindlichkeiten werden in der Folge noch separat behandelt und fließen nicht in die Bestimmung der Messunsicherheit ein.

Tab. 5 Messunsicherheit Halbstundenmittelwerte Stickstoffdioxid.

Halbstundenmittelwerte ¹⁾	NO ₂ ≤ 20	20 < NO ₂ ≤ 40	40 < NO ₂ ≤ 60	NO ₂ > 60
Anzahl Messwerte	2165	5090	4761	2462
Syst. Messunsicherheit	3.0 %	3.0 %	3.0 %	3.0 %
[µg/m ³]	0.6	1.2	1.8	2.4
Zufällige Messunsicherheit	15.4 %	8.0 %	5.7 %	5.0 %
[µg/m ³]	3.1	3.2	3.4	4.0
Wahrsch. Messunsicherheit	15.7 %	8.6 %	6.4 %	5.8 %
[µg/m ³]	3.1	3.4	3.8	4.7
Max. Messunsicherheit	18.4 %	11.0 %	8.7 %	8.0 %
[µg/m ³]	3.7	4.4	5.2	6.4

Tab. 6 Messunsicherheit Tagesmittelwerte Stickstoffdioxid.

Tagesmittelwerte ¹⁾	NO ₂ ≤ 20	20 < NO ₂ ≤ 40	40 < NO ₂ ≤ 60	NO ₂ > 60
Anzahl Messwerte	21	125	117	36
Syst. Messunsicherheit	3.0 %	3.0 %	3.0 %	3.0 %
[µg/m ³]	0.6	1.2	1.8	2.4
Zufällige Messunsicherheit	16.3 %	7.9 %	5.2 %	4.2 %
[µg/m ³]	3.3	3.1	3.1	3.4
Wahrsch. Messunsicherheit	16.5 %	8.4 %	6.0 %	5.2 %
[µg/m ³]	3.3	3.4	3.6	4.1
Max. Messunsicherheit	19.2 %	10.8 %	8.1 %	7.2 %
[µg/m ³]	3.8	4.3	4.9	5.8

Tab. 7 Messunsicherheit Jahresmittelwert Stickstoffdioxid.

Jahresmittelwert	NO ₂
Messunsicherheit	3.0 %

3.3 Querempfindlichkeiten

Die Funktionsweise der Chemilumineszenzanalysatoren für Stickoxid hat zur Folge, dass in den verschiedenen Stufen, Reduktion im Molybdän-Konverter, Umsetzung mit Ozon bis zur Detektion, diverse Prozesse einen Einfluss auf die Messungen haben können [5-9].

Bei der Reduktion im Konverter können neben NO₂ auch andere stickstoffhaltige Verbindungen wie NH₃, HNO₃, HNO₂ (HONO) und PAN (Peroxyacetylnitrat) zu NO konvertiert werden und dementsprechend zu einer Erhöhung der NO₂-Messwerte führen. Die HORIBA APNA 350E NO_x-Monitore verwenden im Gegensatz zu vielen anderen NO_x-Monitoren keinen klassischen Molybdän-Konverter, sondern einen carbonisierten Molybdän-Konverter, in welchem eine

¹⁾ Angaben bezüglich der oberen Grenze des angegebenen Bereichs. Für NO₂-Messwerte > 60 µg/m³: 80 µg/m³.

sphärische Form von Aktivkohle mit Molybdän imprägniert ist [10]. Messungen der EMPA haben für diesen Gerätetyp keine Querempfindlichkeit auf NH_3 und HNO_3 , eine positive Querempfindlichkeit von 80% auf HNO_2 und eine positive Querempfindlichkeit von 100% auf PAN ergeben [8]. Leider liegen nur sehr wenige Messungen von PAN oder HONO für die Stadt Zürich und ihre Umgebung vor [11, 12]. Es wurde deshalb versucht, die PAN- und HONO-Immissionen auf Grund der Resultate dieser Studien für die Stampfenbachstrasse abzuschätzen. PAN-Messungen der EMPA in Dübendorf zeigen für 1987 eine PAN-Konzentration von ~ 0.29 ppb. Dies entspricht ca. 1.3% der NO_2 -Immissionen. Die Bestimmung von HONO in der Nähe der UGZ-Messstation Schimmelstrasse ergab eine Belastung von ca. 3% der NO_2 -Immissionen. Für HONO ist bekannt, dass es recht gut mit NO und NO_2 korreliert, für PAN wird dies angenommen. Wendet man diese Zahlen auf die Messwerte an der Stampfenbachstrasse an, erhält man einen Anteil von 1.3% PAN und 2.4% HONO an den NO_2 -Immissionen.

Eine weitere Störmöglichkeit liegt in der Umsetzung mit O_3 . Viele Kohlenwasserstoffe, speziell ungesättigte Kohlenwasserstoffe, können nach Reaktionen mit O_3 zu Chemilumineszenz und somit zu erhöhten NO-Messwerten führen. Die Empfindlichkeit von NO_x -Analytoren auf NO und auf NO_2 ist um ein vielfaches höher (Faktor 35 - 300) als auf aromatische Verbindungen und Olefine [5]. Die Konzentrationen dieser Verbindungen an der Stampfenbachstrasse liegen im Bereich von einigen ppb [13, 14] (für Olefine: Abschätzung aus den Ergebnissen der Messkampagne Kaserne Zürich des AWEL), also um ein Mehrfaches tiefer als die Stickoxidkonzentrationen. Zusätzlich wird der Einfluss von störender Chemilumineszenz durch die Wahl eines geeigneten Infrarotfilters vor dem Detektor [10] reduziert. Der störende Effekt der Ozonisierung von Olefinen und Aromaten wird als unbedeutend und somit vernachlässigbar eingestuft.

Ein weiterer Einfluss auf die Stickoxidmessungen liegt in der Desaktivierung des angeregten NO_2 durch Kollision mit Drittpartnern. Die Chemilumineszenzanalysatoren werden üblicherweise mit einem Gemisch von NO in N_2 (Emission) oder durch Verdünnung dieses Gemischs mit aufbereiteter, teilweise vorgetrockneter und fremdstofffreier Nullluft (Immission) kalibriert. Durch die Probenahme an realen Systemen (Abgasrohre, Aussenluft) gelangen weitere Spezies wie H_2O , CO_2 , CO, O_2 in die Detektion und können die Chemilumineszenz des angeregten NO_2 quenchen. Dieser Effekt kann vor allem bei Emissionsmessungen infolge der hohen Konzentrationen der erwähnten Substanzen zu bedeutenden Fehlern führen. Für Emissionsmessungen wurde deshalb eine Möglichkeit entwickelt auf Grund der Konzentrationen der Stosspartner die angezeigte NO-Konzentration auf die effektive NO-Konzentration umzurechnen [7]. Dabei ist das Verhältnis von effektiver NO-Konzentration $[\text{NO}]_{\text{eff}}$ zu angezeigter, resp. gemessener NO-Konzentration $[\text{NO}]_{\text{mess}}$:

$$\frac{[\text{NO}]_{\text{eff}}}{[\text{NO}]_{\text{mess}}} = 1 + \sum_{m=1}^j (R_m - 1)$$

wobei R_m die relative Quencheffizienz des Stosspartners M als

$$R_m = 1.0 + m \cdot d \cdot [M]$$

definiert ist. Dabei ist m eine tabellierte stoffspezifische Konstante ($m_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0343$), d die Verdünnung des Probenahmegases durch die Ozonbeigabe (Geräteparameter, $d = 1:2 = 0.5$) und M die Konzentration des Stosspartners M in mol% resp. Vol%. Mit Hilfe dieser Beziehungen wurde versucht, den Quencheffekt für die NO_x -Immissionsmessungen zu bestimmen. Auf Grund der gewählten Kalibrationsbedingungen (Verdünnung eines Gemischs von 50 ppm NO in N_2 mit

aufbereiteter schadstofffreier Nullluft) spielen CO_2 , O_2 und N_2 für den Quencheffekt keine Rolle, da ihre Konzentrationen bei Kalibration und Aussenluftmessung identisch sind. CO-Konzentrationen im Bereich weniger ppm fallen ebenfalls nicht ins Gewicht und können vernachlässigt werden. Es verbleibt Wasser als einzig zu berücksichtigende Störquelle. Bei Luftfechtigkeiten in der Aussenluft von typisch 0.2 - 2.2 Vol% (Gleitender Jahresmittelwert 97/98 1.0 Vol%) ergibt sich für H_2O ein mittlerer Quencheffekt von maximal 1.6% bei trockener Kalibration. Da am Messort Stampfenbachstrasse nicht trocken kalibriert wird, somit der Quencheffekt kleiner wird, und die Ozonzugabe vor der Detektorkammer (geringere Feuchte als in der Aussenluft) zu einer Erniedrigung der Feuchte in der Probenluft führt, wird der Quencheffekt als $\leq 1\%$ angenommen. Wird die Verdünnungsluft bei der Kalibration vorgetrocknet, dürfte der Quencheffekt $>1\%$ sein, jedoch unter 1.6% liegen. Da genaue Daten über die Luftfeuchtigkeit in der Detektionskammer nicht vorliegen und auch keine Bestimmungen der Luftfeuchtigkeit in der Detektionskammer durchgeführt wurden, konnte der Quencheffekt durch die Feuchte nur überschlagsmässig abgeschätzt werden.

3.4 Zusammenfassung Messunsicherheit Stickoxide

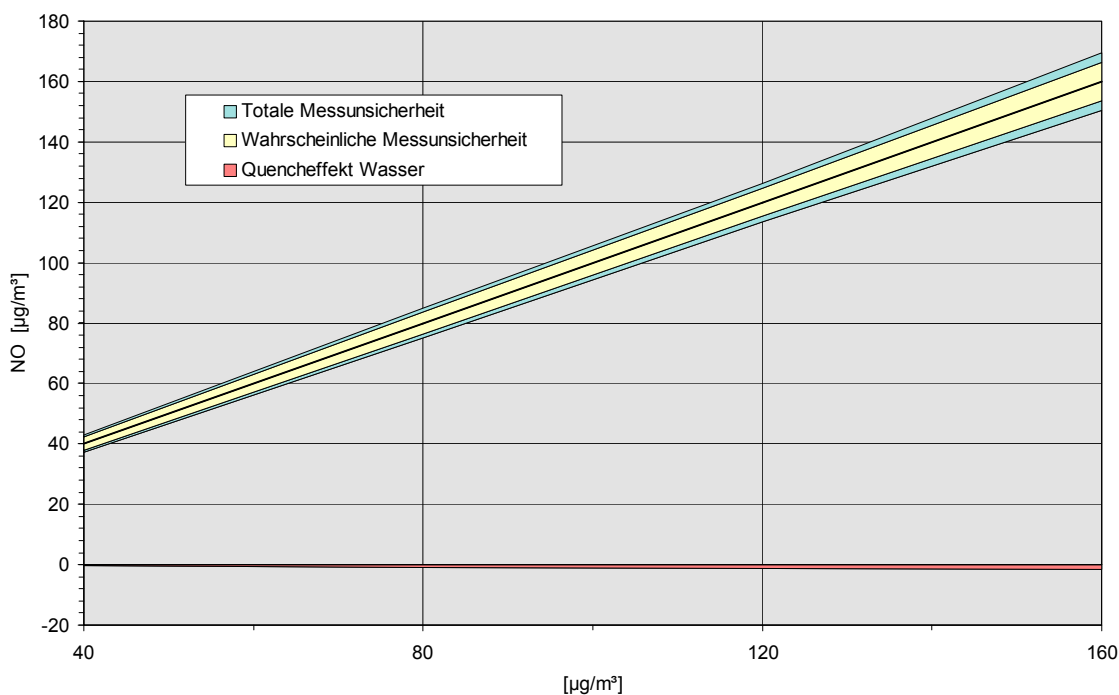


Abb. 1 Messunsicherheiten und Wasser-Querempfindlichkeit für NO (Halbstundenmittelwerte).

Abb. 1 zeigt eine graphische Darstellung von Messunsicherheit und Wasser-Quencheffekt im Falle der NO-Immissionsmessungen und Abb. 2 die Messunsicherheit und Querempfindlichkeiten auf PAN und HONO für NO_2 -Messungen. Aus dem Messprinzip von Chemilumineszenzanalysatoren für Stickoxide ergeben sich die jeweiligen NO_2 -Immissionsmesswerte aus der Differenz von zwei NO-Messungen (NO direkt und NO + NO_y konvertiert). Der Einfluss des Quencheffekts durch Wasser ist somit für die NO_2 -Bestimmung in jedem Fall kleiner als für die NO-Bestimmung und hebt einen Teil der Querempfindlichkeit auf PAN und HONO wieder auf. Diese Tatsache wurde nicht in die Betrachtung einbezogen und ist in der Darstellung nicht enthalten.

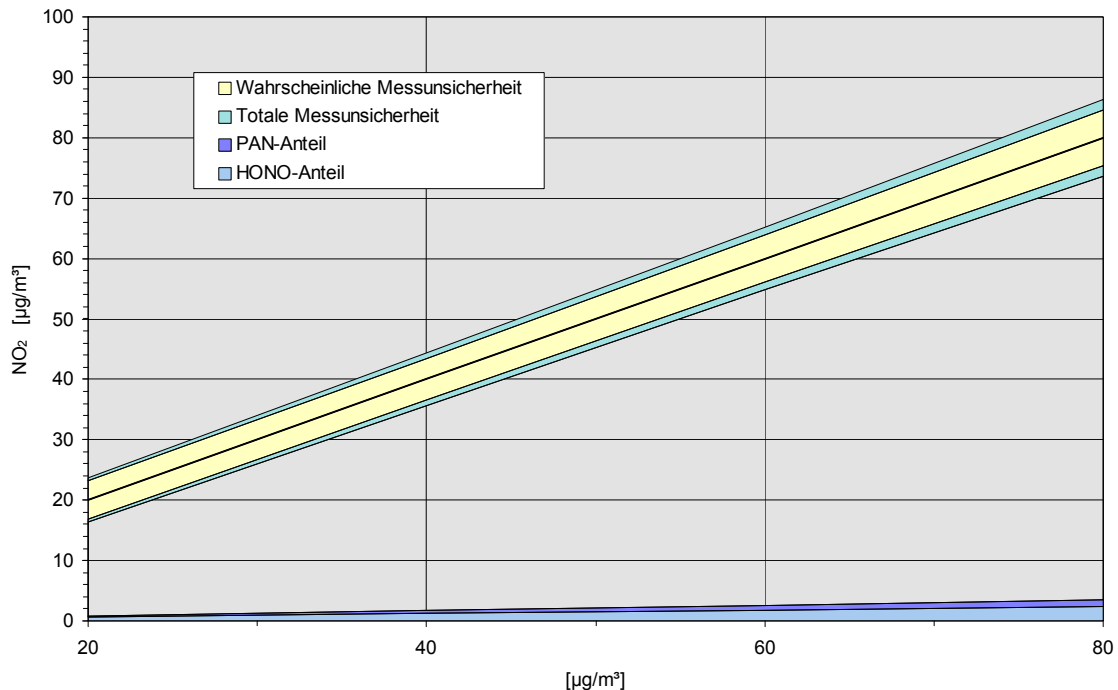


Abb. 2 Messunsicherheiten und Querempfindlichkeit auf PAN und HONO für NO₂ (Halbstundenmittelwerte).

3.5 Besondere Betrachtungen

Werden die Differenzen der Halbstundenmittelwerte für NO betrachtet, so fällt auf, dass sich in bestimmten Zeiträumen Sprünge im Verlauf zeigen (Abb. 3). Ursache für diese Sprünge sind die periodischen Kalibrationen der Messgeräte, resp. die Person, welche die Kalibration ausführt. Die Geräte werden nach subjektivem Empfinden auf Grund der angezeigten Messwerte der Datenerfassung kalibriert und nicht mittels einer Mittelung der Daten über einen bestimmten Zeitraum (z.B. 15 Minuten), welche den Geräteschwankungen Rechnung trägt und diese auszugleichen vermag. Durch diese subjektiven Kalibrationen erhält die Differenz der Messwerte beider Messgeräte eine systematische Komponente über die Messperiode zwischen zwei Kalibrationen, welche in die Berechnung der zufälligen Messunsicherheit eingeht und diese vergrössert. Die Elimination dieses systematischen Anteils an der zufälligen Messunsicherheit (z.B. durch eine automatisierte Kalibration) würde eine bedeutende Reduktion der zufälligen Messunsicherheit nach sich ziehen. Dies würde sich insbesondere für NO₂ bemerkbar machen.

Des Weiteren hat sich gezeigt, dass bis zur Jahresmitte, die Parallelmessung mit einem Messgerät durchgeführt wurde, dessen Präzision nicht optimal war. Die Differenzen der Messwerte wiesen eine relativ grosse Streuung auf (Abb. 4). Wird nur die zweite Jahreshälfte ab dem Geräte austausch ausgewertet, erhält man für den zufälligen Anteil der Messunsicherheiten eine markante Verbesserung.

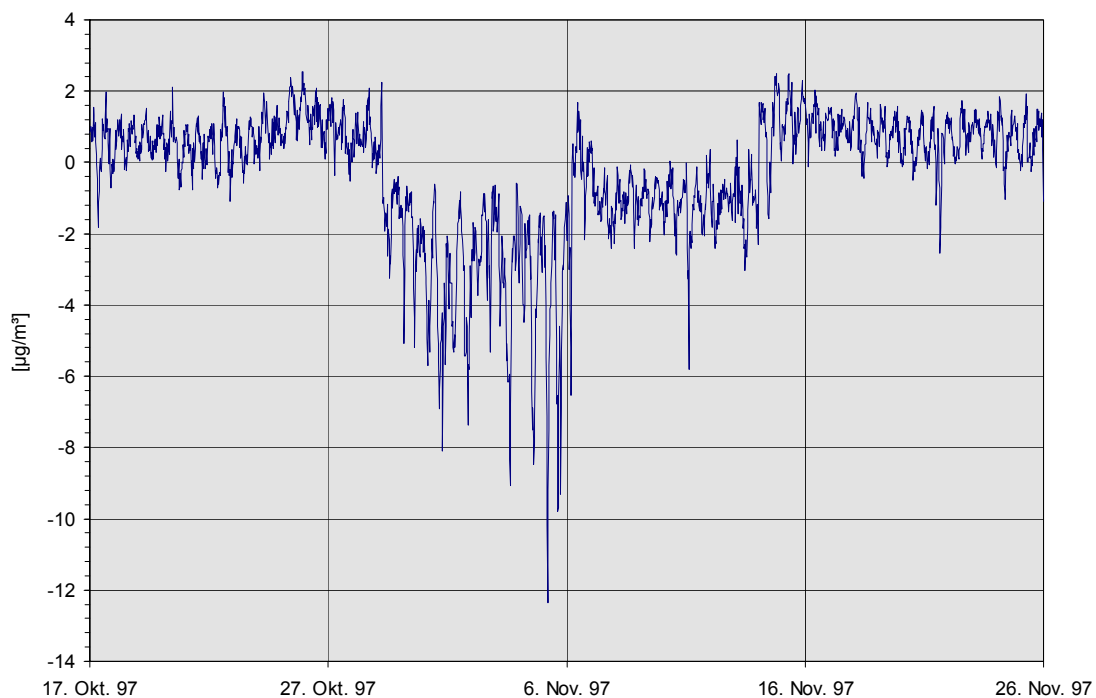


Abb. 3 Kalibrationsbedingte Sprünge in der Differenz der NO-Messwerte (\uparrow Kalibrationen).

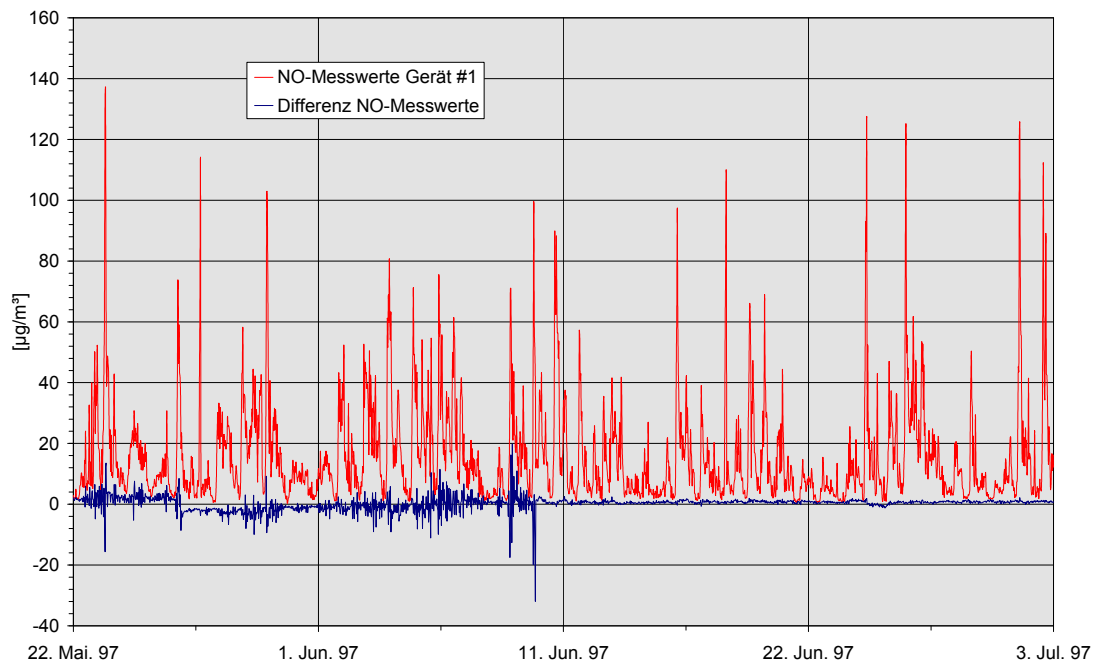


Abb. 4 Differenz der NO-Messwerte nach Austausch des unpräzisen Parallelmessgeräts am 10. Juni 1997.

4 Messunsicherheit Ozonmessungen

Als Basis zur Bestimmung der Messunsicherheit der Ozonimmissionsmessungen diene eine nahezu zweimonatige Parallelmessung vom 24.6.98 bis 24.8.98 an der Messstation Heubeeribüel mit zwei Dasibi 1008-PC Ozonmonitoren unter identischen Bedingungen wie der Stickoxidparallelmessung. Die systematischen Fehler aller eingesetzten Komponenten ist der folgenden Liste zu entnehmen:

Messunsicherheit Labornormal ¹⁾	<195 µg/m ³	± 3.9 µg/m ³
Dasibi 1008 PC, SNr. 5632	>195 µg/m ³	± 2 %
Dasibi 1008 PC/AH		
- Spandrift (1 Monat - Empfindlichkeit)		± 9.4 ‰ ²⁾
- Nullpunktdrift (1 Monat)		± 3.1 µg/m ³ ³⁾
- Messunsicherheit Temperatursensor		± 1 °C ⁴⁾
- Messunsicherheit Drucksensor		± 2 mbar ⁴⁾
- Präzision		± 2 µg/m ³ ⁴⁾

Die Bestimmung der Ozonkonzentration mittels UV-Absorption beim Absorptionsmaximum Ozon von 254 nm erfolgt nach dem Gesetz von Lambert-Beer. Diese Art der Messung ist eine Konzentrationsmessung und somit temperatur- und druckabhängig:

$$c_{O_3} = \frac{T \cdot p_0}{\varepsilon_{O_3} \cdot L \cdot T_0 \cdot p} \cdot \ln \frac{I_0}{I}$$

Für eine mittlere Jahrestemperatur von 9 °C, den entsprechenden Luftdruck von 950 mbar und unter Einbezug des Driftverhalten der Empfindlichkeit, analog zu den Stickoxidmessungen, ergibt sich eine Messunsicherheit von ± 0.4% (ohne Berücksichtigung der Fehler des Absorptionskoeffizienten ε , der Messzellenlänge L und des Detektors). Nullpunktdrift und Fehler des eingesetzten Labornormals werden separat in Abhängigkeit der Messwertgröße verrechnet. Querempfindlichkeiten auf eine Reihe von Substanzen zeigen ein üblicherweise ein definiertes Vorzeichen und werden nachfolgend betrachtet.

4.1 Messunsicherheit

Tab. 8 und Tab. 9 zeigen die Zusammenstellung der ermittelten Messunsicherheiten für Ozon auf der Basis von Halbstundenmittelwerten und Stundenmittelwerten.

¹⁾ EAM-Kalibrierzertifikat [15]

²⁾ Erfahrungswerte aus monatlichen Spanüberprüfungen

³⁾ Geräteerprobung LIS-NRW (BRD) [16]

⁴⁾ Angaben Gerätehersteller

Tab. 8 Messunsicherheit Halbstundenmittelwerte Ozon.

Halbstundenmittelwerte ¹⁾	O ₃ ≤ 60	60 < O ₃ ≤ 100	100 < O ₃ ≤ 140	O ₃ > 140
Anzahl Messwerte	593	1166	511	247
Rel. syst. Fehler	0.4 %	0.4 %	0.4 %	0.4 %
Nullpunktdrift	0.1 %	0.1 %	0.1 %	0.0 %
[µg/m ³]	0.1	0.1	0.1	0.1
Fehler Labornormal	6.5 %	3.9 %	2.8 %	2.2 %
[µg/m ³]	3.9	3.9	3.9	3.9
Syst. Messunsicherheit	6.5 %	3.9 %	2.8 %	2.2 %
[µg/m ³]	3.9	3.9	3.9	4.0
Zufällige Messunsicherheit	5.8 %	3.3 %	2.6 %	1.6 %
[µg/m ³]	3.5	3.3	3.7	3.0
Wahrsch. Messunsicherheit	8.7 %	5.1 %	2.8 %	2.8 %
[µg/m ³]	5.2	5.1	3.9	4.9
Max. Messunsicherheit	12.3 %	7.2 %	5.5 %	3.9 %
[µg/m ³]	7.4	7.2	7.6	6.9

Tab. 9 Messunsicherheit Stundenmittelwerte Ozon.

Stundenmittelwerte ¹⁾	O ₃ ≤ 60	60 < O ₃ ≤ 100	100 < O ₃ ≤ 140	O ₃ > 140
Anzahl Messwerte	292	596	258	121
Rel. syst. Fehler	0.4 %	0.4 7%	0.4 %	0.4 %
Nullpunktdrift	0.2 %	0.1 %	0.1 %	0.1 %
[µg/m ³]	0.1	0.1	0.1	0.1
Fehler Labornormal	4.6 %	2.8 %	2.0 %	1.5 %
[µg/m ³]	2.8	2.8	2.8	2.8
Syst. Messunsicherheit	4.6 %	2.8 %	2.0 %	1.6 %
[µg/m ³]	2.8	2.8	2.8	2.9
Zufällige Messunsicherheit	5.8 %	3.2 %	2.6 %	1.6 %
[µg/m ³]	3.5	3.2	3.7	3.0
Wahrsch. Messunsicherheit	7.4 %	4.3 %	3.3 %	2.3 %
[µg/m ³]	4.5	4.3	4.6	4.1
Max. Messunsicherheit	10.4 %	6.0 %	4.6 %	3.2 %
[µg/m ³]	6.3	6.0	6.5	5.8

4.2 Querempfindlichkeiten

Die Erprobung diese Messgerätetyps durch den Länderausschuss für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-Westfalen [16] ergab folgende Querempfindlichkeiten:

¹⁾ Angaben bezüglich der oberen Grenze des angegebenen Bereichs. Für Werte > 140 µg/m³: 180 µg/m³.

Schwefeldioxid		140 ppb	+ 6.7 %
Kohlendioxid		1000 ppm	-
Kohlenmonoxid		12 ppm	-
Stickstoffmonoxid	380 ppb	+ 0.1 %	
Stickstoffdioxid		300 ppb	+ 0.3 %
Benzol		97 ppb	- 0.9 %
Wasserdampf		45 %rF	-
Wasserdampf		65 %rF	- 0.6 %
		75 %rF	- 1.3 %
		85 %rF	- 2.5 %

Betrachtet man eine mittlere städtische Belastung (Messort Stampfenbachstrasse) [13, 17], so ergibt eine durchschnittliche Querempfindlichkeit auf die obigen Substanzen von $\sim -1\%$.

4.3 Zusammenfassung Messunsicherheit Ozon

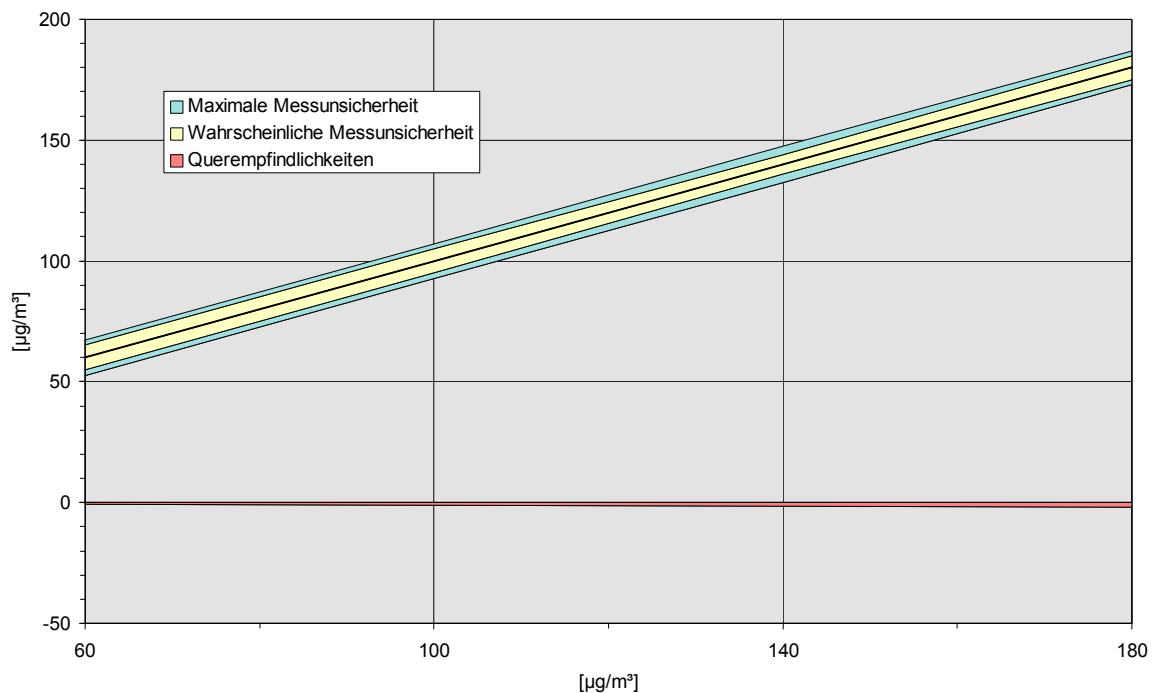


Abb. 5 Messunsicherheit und Querempfindlichkeit für Ozon (Stundenmittelwerte).

Abb. 5 zeigt eine Auftragung von maximaler, wahrscheinlicher Messunsicherheit und der Querempfindlichkeiten in Abhängigkeit der gemessenen Ozonkonzentration. Im Gegensatz zu der Messunsicherheit der Stickoxidmessungen ist die Messunsicherheit für Ozonmessungen über den gesamten untersuchten Messbereich konstant. Die dargestellte Querempfindlichkeit ist in erster Linie auf den Einfluss der Luftfeuchtigkeit ($\sim -1.2\%$) und den Einfluss von Schwefeldioxid ($\sim 0.2\%$) zurückzuführen, wobei diese sich, infolge entgegengesetzter Vorzeichen, teilweise kompensieren.

5 Messunsicherheit PM₁₀-Messungen

Als Basis zur Bestimmung der Messunsicherheit der PM₁₀-Immissionsmessungen diente eine zweimonatige Parallelmessung von April bis Juni 1998 an der Messstation Schimmelstrasse mit zwei Digital High Volume Sammlern unter denselben Bedingungen der vorangegangenen Experimente. Die systematischen Fehler der eingesetzten Komponenten ist der folgenden Auflistung zu entnehmen:

Messunsicherheit Digital HiVol DHA 80	$\leq \pm 2.0 \%$ ¹⁾
Messunsicherheit Kalibrationsrotameter	$\pm 0.21 \%$ ²⁾
Digital HiVol DHA 80 mit Steuermodul HVS-HD12	
Temperatursensor	$\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ³⁾
Drucksensor	$\pm 2.5 \text{ mbar}$ ³⁾
Analysenwaage Mettler-Toledo AE240-S	
Typischer Wägefehler der Massendifferenz	$\pm 0.49 \%$ ⁴⁾

Die Massenkonzentration ermittelt sich aus gravimetrischen Bestimmungen vor und nach der Beladung im High Volume Sampler und der Bestimmung des normierten Sammelvolumens (9°C, 950 mbar) über die Messperiode. Vor den gravimetrischen Bestimmungen erfolgt eine Lagerung von unbeladenem und beladenem Filter über einen definierten Zeitraum in einer konditionierten Atmosphäre (Raumtemperatur ca. 22°C, 50% rel. Feuchte über einer gesättigten Calciumchloridlösung). Die Fehler der gravimetrischen Bestimmungen wurde mit Hilfe von einigen Mehrfachbestimmungen ermittelt. Der systematische Fehler der eingesetzten Waage (Mettler/Toledo AE240-S: < 0.001% ⁵⁾) wird in Folge seiner geringen Grösse vernachlässigt.

$$c_{PM_{10}} = \frac{\Delta m}{V_N}$$

Das Betriebsvolumen am Messsystem berechnet sich wie folgt [21]:

$$V_M = V_{Ref} \cdot \sqrt{\frac{T_M \cdot p_{Ref}}{p_M \cdot T_{Ref}}}$$

Das Normvolumen (9°C, 950 mbar) wird wie folgt bestimmt.

$$V_N = V_{Ref} \cdot \frac{T_N}{p_N} \cdot \sqrt{\frac{p_{Ref} \cdot p_M}{T_{Ref} \cdot T_M}}$$

¹⁾ Angaben Hersteller

²⁾ Kalibrierzertifikat KDG Instruments [18]

³⁾ Angaben Hersteller [19]

⁴⁾ Experimentelle Bestimmung

⁵⁾ Kalibrierzertifikat Mettler/Toledo [20]

Die mittels Fehlerfortpflanzung bestimmte systematische Messunsicherheit beträgt für den Fall der PM10 Messung unter den Normbedingungen (9 °C, 950 mbar) $\pm 2.1\%$.

5.1 Messunsicherheit

Tab. 10 und Tab. 11 zeigen die Zusammenstellung der ermittelten Messunsicherheiten für PM10 auf der Basis von Tagesmittelwerten. In Abb. 6 ist der Zusammenhang der Messunsicherheit in Abhängigkeit des Messwerts grafisch aufgetragen.

Tab. 10 Messunsicherheit Tagesmittelwerte PM10.

Tagesmittelwerte ¹⁾	PM ₁₀ ≤ 20	20 < PM ₁₀ ≤ 40	PM ₁₀ > 40
Anzahl Messwerte	4	25	15
Syst. Messunsicherheit	2.1 %	2.1 %	2.1 %
[µg/m ³]	0.4	0.8	1.3
Zufällige Messunsicherheit	4.0 %	3.0 %	3.3 %
[µg/m ³]	0.8	1.2	2.0
Wahrsch. Messunsicherheit	4.5 %	3.7 %	3.9 %
[µg/m ³]	0.9	1.5	2.3
Max. Messunsicherheit	6.1 %	5.1 %	5.4 %
[µg/m ³]	1.2	2.0	3.2

Tab. 11 Messunsicherheit Jahresmittelwert PM10.

Jahresmittelwert	PM ₁₀
Syst. Messunsicherheit	2.1 %
Zufällige Messunsicherheit	0.4 %
Messunsicherheit	2.1 %

¹⁾ Angaben bezüglich der oberen Grenze des angegebenen Bereichs. Für PM10-Messwerte > 40 µg/m³: 60 µg/m³.

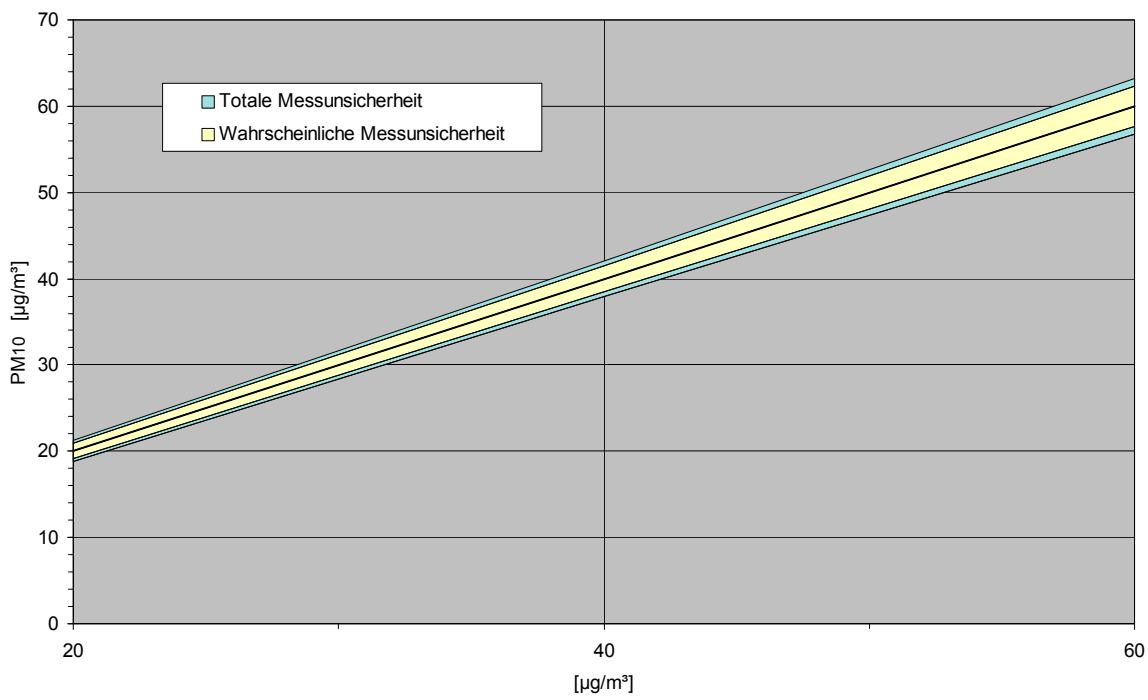


Abb. 6 Messunsicherheit für PM10 (Tagesmittelwerte).

6 Zusammenfassung

Für die kontinuierlichen Monitormessungen des UGZ (Stickoxide, Ozon) wurden die folgenden Messunsicherheiten ermittelt:

Tab. 12 Zusammengefasste Messunsicherheitsdaten

Messgrösse	Intervall	Bereich	Messunsicherheit
NO	Tagesmittelwert	< 40 µg/m ³	± 1.5 µg/m ³
		≥ 40 µg/m ³	± 3.1 %
	Jahresmittelwert		± 2.2 %
NO ₂	Tagesmittelwert	< 40 µg/m ³	± 3.4 µg/m ³
		≥ 40 µg/m ³	± 5.6 %
	Jahresmittelwert		± 3.0 %
O ₃	Stundenmittelwert		± 4.4 µg/m ³
PM10	Tagesmittelwert	< 20 µg/m ³	± 0.9 µg/m ³
		≥ 20 µg/m ³	± 3.8 %
	Jahresmittelwert		± 2.1 %

Die ermittelten Messunsicherheiten liegen durchwegs unter den durch die EMPA für das NABEL-Messnetz bestimmten Messunsicherheiten [22]. Dies dürfte in erster Linie auf die Weiterentwicklung in Sachen Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle im Verlauf der letzten Jahre zurückzuführen sein. Auffällig ist im Falle der Messunsicherheit eines O₃-Stundenmittelwerts die Unabhängigkeit der Messunsicherheit vom Messwert. Für die Messunsicherheit der PM10-Messungen wurden Messunsicherheiten in derselben Grössenordnung gefunden, wie sie auch durch einen weiteren Anwender ermittelt wurden [23].

7 Literatur

- [1] ISO, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, 1. korrigierte Ausgabe, 1995
- [2] K. Doerffel, Statistik in der analytischen Chemie, 4. Auflage; VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-Weinheim, 1987
- [3] P. Hofer, B. Buchmann & R. Gehrig, Grundlagen der Immissionsmesstechnik; EMPA, 1993
- [4] Eidg. Amt für Messwesen (EAM), Kalibrierzertifikat Nr. 233-0077, 1999
- [5] M. J. Bollinger, Chemiluminescent Measurements of the Oxides of Nitrogen in the Clean Troposphere and Atmospheric Implications, Dissertation, University of Colorado, Boulder, 1982
- [6] D. Grosjean & J. Harrison, Response of Chemiluminescence NO_x Analyzers and Ultraviolet Ozone Analyzers to Organic Air Pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 862 - 865, 1985
- [7] R. D. Matthews, R. F. Sawyer & R. W. Schefer, Interferences in Chemiluminescent Measurement of NO and NO₂ Emissions from Combustion Systems, *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 1092 - 1096, 1977
- [8] BUWAL, POLLUMET Luftverschmutzung und Meteorologie in der Schweiz, *Umwelt-Materialien*, **63**, EDMZ, Bern, 1996
- [9] A. M. Winer, J. W. Peters, J. P. Smith & J. N. Pitts, Response of Commercial NO-NO₂-Analyzers to Other Nitrogen-Containing Compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 1118 - 1121, 1974
- [10] Deltatech AG, Persönliche Mitteilung, 1998
- [11] P. Alean-Kirkpatrick, Temporal Fluctuations of Atmospheric Acidity: Selected Gaseous Components and Wet Deposition, Dissertation, Universität Zürich, Zürich, 1993
- [12] W. Jutzi, Luftschadstoffe und ihre Erfassung, *Lufthaushalt, Luftverschmutzung und Waldschäden in der Schweiz*, **1**, Verlag der Fachvereine, Zürich, 1991
- [13] J. Brunner, Luftbelastung durch flüchtige organische Verbindungen in der Stadt Zürich, **310597**, Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich (UGZ), Zürich, 1997
- [14] BUWAL, Immissionsmesswerte 1994, *Umwelt-Materialien*, **41**, Dokumentationsdienst BUWAL, Bern, 1995
- [15] Eidg. Amt für Messwesen (EAM), Kalibrierzertifikat Nr. 22.1-0268, 1998
- [16] H. Manns & H. Gies, Ergebnis der Erprobung des automatischen Ozon-Messgeräts Dasibi, Typ 1008 AH, *LIS-Berichte*, **60**, Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, 1986
- [17] UGZ/AWEL/GAW, Luftqualität im Kanton Zürich - Jahresbericht der städtischen und kantonalen Fachstellen 1998, UGZ/AWEL/GAW, Zürich, 1999
- [18] KDG Instruments, Certificate of Test: Rotameter, Series 2000 - Nr. V904496/5, 1999
- [19] Digital Elektronik GmbH, Persönliche Mitteilung, 1999

- [20] Mettler-Toledo, Kalibrierzertifikat nach ISO 9002 (BVQi Zertifikat Nr. 13769), 1998
- [21] Digitel Elektronik GmbH, Benutzerhandbuch für DIGITEL HVS-HD12 Steuermodul; Digitel Elektronik GmbH, A-Ludesch, 1998
- [22] EMPA, Technischer Bericht zum Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL) 1994, , EMPA, Dübendorf, 1994
- [23] C. Hüglin, EMPA, Persönliche Mitteilung, 2000