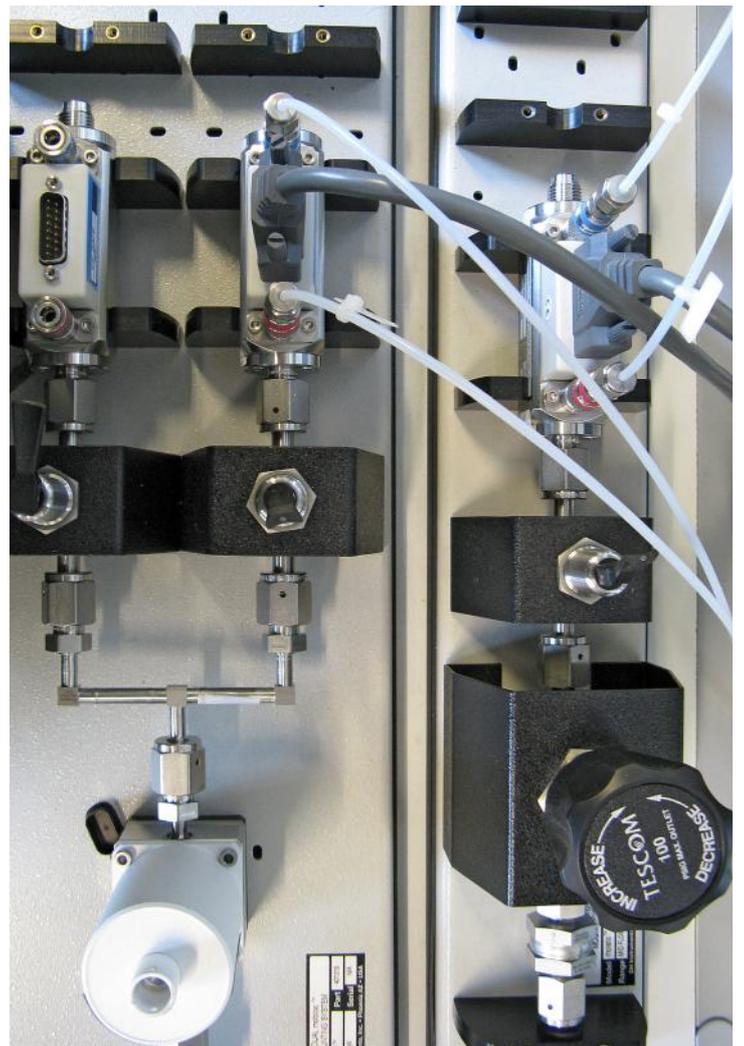




Nationales EU-Referenzlabor für Luftschadstoffe

Kalibrierworkshop 2007





umweltbundesamt^U

NATIONALES EU-REFERENZLABOR FÜR LUFTSCHADSTOFFE

Kalibrierworkshop 2007

Andreas Wolf
Lorenz Moosmann

REPORT-0179

Wien, 2008



Projektleitung

Marina Fröhlich

AutorInnen

Andreas Wolf

Lorenz Moosmann

Lektorat

Maria Deweis

Satz/Layout

Manuela Kaitna

Titelbild

Brooks MOLBLOC: Zertifizierte Durchflussmessenrichtung hoher Genauigkeit

(© Andreas Wolf/Umweltbundesamt)

Weitere Informationen zu Umweltbundesamt-Publikationen unter: <http://www.umweltbundesamt.at/>

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH
Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich

Eigenvervielfältigung

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2008

Alle Rechte vorbehalten

ISBN 3-85457-977-2



INHALT

ZUSAMMENFASSUNG	5
SUMMARY	6
1 EINLEITUNG	7
2 KALIBRIERWORKSHOP 2007	9
2.1 Ablauf des Kalibrierworkshops	10
2.2 Vergleich der beiden nationalen EU-Referenzlabors	12
2.2.1 Ozon	12
2.2.2 Schwefeldioxid	13
2.2.3 Stickstoffoxid	14
2.2.4 Kohlenmonoxid	14
2.3 Vergleich mit den übrigen Teilnehmerinnen und Teilnehmern	14
2.3.1 Ozon	15
2.3.2 Schwefeldioxid	22
2.3.3 Stickstoffoxide	26
2.3.4 Kohlenmonoxid	31
2.4 Vergleich der Durchflussmesseinrichtungen	34
2.5 Vergleich der Kalibriermittel für die kontinuierliche Feinstaubmessung	38
2.5.1 Foliensätze für radiometrische Feinstaubmessung	38
2.5.2 TEOM-Filter	44
3 SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK	45
4 LITERATURVERZEICHNIS	46

ZUSAMMENFASSUNG

Im Umweltbundesamt findet jährlich ein Kalibrierworkshop statt, um die Rückführbarkeit von Kalibrierstandards für Luftschadstoffe auf die Kalibrierstandards des Umweltbundesamt sicherzustellen. Damit wird die Forderung der Messkonzeptverordnung – die Anbindung der Messnetzstandards an das Umweltbundesamt – erfüllt. An diesen Workshops nehmen die Messnetzbetreiber der österreichischen Bundesländer sowie weitere Betreiber von Messnetzen teil.

Am Kalibrierworkshop im Jänner und Februar 2007 nahmen die Messnetzbetreiber der neun österreichischen Bundesländer, die Niederösterreichische Umweltschutzanstalt, das Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft, die Umweltagentur Bozen sowie die slowenische Umweltagentur teil.

Für die Komponente Ozon (O_3) blieben die Abweichungen zwischen dem Standard des Umweltbundesamt und jenen der TeilnehmerInnen in den meisten Fällen unter einem Prozent. Bei zwei Standards wurden Abweichungen bis maximal 4 % festgestellt.

Bei Schwefeldioxid (SO_2) wurden Abweichungen bis ca. 3 % festgestellt. Diese Abweichungen sind dadurch begründet, dass es sich bei den Standards um tragbare Permeationssysteme handelt, die im Außeneinsatz beansprucht werden und für Abweichungen anfälliger sind. Bei den SO_2 -Gasflaschen, die schon 2006 protokolliert worden waren, zeigten sich Abweichungen bis maximal 1 %.

Bei den Stickstoffoxiden (NO_x) lagen die Abweichungen bei allen Messsystemen innerhalb $\pm 1,3$ %. Auch bei den Kalibriergasflaschen betrug die Abweichungen mit einer Ausnahme maximal 1,3 %.

Auch bei Kohlenmonoxid (CO) wurden bei den Kalibratoren und den Kalibriergasflaschen Abweichungen in vergleichbarer Größe (< 2 %) festgestellt. Bei den Kalibratoren können die Abweichungen durch Unterschiede in der Linearität über den Zertifizierungsbereich erklärt werden.

Zusätzlich wurden im Rahmen des Kalibrierworkshops die Durchflussmeseinrichtungen der TeilnehmerInnen mit jenen des Umweltbundesamt verglichen. Die Abweichungen beim gemessenen Durchfluss lagen unter 1 % und können damit aufgrund der vom Hersteller angegebenen Messunsicherheiten kaum weiter reduziert werden.

Schließlich wurden Foliensätze für radiometrische Feinstaubmessgeräte mit einem Foliensatz des Umweltbundesamt verglichen. Die Abweichungen der Prüfwerte lagen bei vier Foliensätzen unter 1 %, bei einem Foliensatz bei bis zu 8 % und bei den restlichen Foliensätzen unter 5 %. Die größten Abweichungen traten im Vergleich zu den vom Hersteller angegebenen Werten auf; Abweichungen gegenüber den Messungen vom Vorjahr waren geringer.

Für zwei TeilnehmerInnen wurden auch Filter zur Überprüfung der Kalibrierkonstante bei TEOM-Messgeräten („Tapered Element Oscillating Microbalance“) gewogen. Da in regelmäßigen Abständen neue Filter eingesetzt werden, ist kein Vergleich mit Werten vom Vorjahr möglich.

Für den Nachweis der Stabilität der in den Messnetzen eingesetzten Kalibriersysteme und der Qualität der Messungen sollten in vermehrtem Ausmaß Ringversuche durchgeführt werden.



SUMMARY

The Austrian Environment Agency annually organizes a calibration workshop for assuring the traceability of calibration standards in air quality monitoring. The monitoring network operators of the Austrian provinces as well as other network operators participate in these workshops.

The calibration workshop in January and February 2007 was attended by the monitoring network operators of the nine Austrian provinces, the Environmental Protection Agency of Lower Austria, the Federal Research and Education Centre for Forests, Natural Hazards and Landscape, the Bozen Environmental Agency and the Environmental Agency of Slovenia.

For ozone (O_3), deviations between the Austrian Environment Agency's standard and the participants' standards were found to be below one percent in most cases. For two standards, deviations of up to 4 % were found.

For sulfur dioxide (SO_2), deviations of up to around 3 % were recorded. These discrepancies can be attributed to the fact that the mobile permeation systems which were used in the field are more prone to deviations. Those SO_2 gas cylinders which had already been recorded in 2006 showed deviations of up to 1 %.

For nitrogen oxides (NO_x), deviations were below 1.3 % for all monitoring systems. Also, deviations of up to 1.3 % were exhibited by all calibration gas cylinders except one.

Similarly, deviations for carbon monoxide (CO) were found to be of comparable magnitude (smaller than 2 %). The calibrators' deviations can be explained by linearity differences across the certification range.

In the course of the calibration workshop, the participants' flow meters were compared to those owned by the Austrian Environment Agency. The measured flow deviated by less than one percent, which is in line with the measurement uncertainty specified by the manufacturer.

Finally, foil sets for radiometric particulate matter monitors were compared to a foil set from the Austrian Environmental Agency. The deviations of the measured values were below 1 % for three foil sets, around 8 % for one foil set, and below 5 % for the others. The largest discrepancies were found when comparing the values measured to those specified by the manufacturer. Deviations from the values measured in the previous year were smaller. For two participants, filters for checking the calibration constants of TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) monitors were weighed. Such filters are replaced at regular intervals and therefore their weight cannot be compared to last year's results.

For demonstrating the stability of the monitoring networks' calibration systems and the quality of the measurements, interlaboratory comparison exercises should be undertaken more often.



1 EINLEITUNG

Der einmal jährlich jeweils im Frühjahr stattfindende Kalibrierworkshop im Umweltbundesamt stellt eine Möglichkeit für die Betreiber der Bundesländermessnetze dar, die Rückführbarkeit ihrer Kalibrierstandards auf jene des Umweltbundesamt sicherzustellen, und so vergleichbare Immissionsmesswerte von ganz Österreich zu gewährleisten.

Die rechtliche Grundlage für diesen Abgleich bzw. Vergleich ist in der Messkonzeptverordnung (§ 12 MKV) geregelt: Jeder Messnetzbetreiber hat die Vergleichbarkeit und Rückverfolgbarkeit der Messergebnisse durch die Anbindung an die Primär- und Referenzstandards des Umweltbundesamt und durch die Teilnahme an Ringversuchen sicherzustellen.

rechtliche Grundlagen

Gemäß § 13 MKV hat das Umweltbundesamt einmal jährlich seine Referenz- und Primärstandards den Landeshauptleuten zum Abgleich ihrer Transfer- und Referenzstandards zur Verfügung zu stellen.

Ebenfalls in § 13 MKV ist festgelegt, dass das Umweltbundesamt den Vergleich mit international anerkannten Primärstandards sicherzustellen hat.

Die Möglichkeiten zur Überprüfung der Stabilität der Kalibriereinrichtungen bei den zuständigen Messtechnikerinnen und -technikern der Bundesländer sind insofern beschränkt, als zumeist keine Möglichkeit zur Herstellung und zum Betrieb von primären Gasgemischen besteht, weil dies die personellen und nicht zuletzt die finanziellen Möglichkeiten der Bundesländermessnetze übersteigt.

Neben den österreichischen Messnetzbetreiberinnen und -betreibern haben 2007 auch die Niederösterreichische Umweltschutzanstalt, das Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft, die Umweltagentur Bozen sowie die Umweltagentur der Republik Slowenien teilgenommen.

TeilnehmerInnen

Somit bietet der Kalibrierworkshop des Umweltbundesamt eine Möglichkeit, in regelmäßigen Abständen die Kalibriersysteme zu zertifizieren und damit zu helfen, mögliche Abweichungen zu erkennen und zu beheben.

Der ebenfalls in der Messkonzeptverordnung mindestens einmal pro Jahr geforderte internationale Vergleich der Kalibrierstandards des Umweltbundesamt findet im Regelfall knapp vor Beginn des Kalibrierworkshops statt. In den letzten Jahren wurde dieser Vergleich an der „Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt“ (EMPA) in Dübendorf bei Zürich durchgeführt. Die EMPA betreibt ein international anerkanntes Labor für Luftschadstoffe und ist für die Komponenten O₃, CO und Methan (CH₄) akkreditiertes Labor (World Calibration Center) der World Meteorological Organization (WMO).

internationaler Vergleich der Kalibrierstandards

Der Internationale Vergleich der Kalibrierstandards für die Komponenten O₃, NO_x, CO und SO₂ fand in der Zeit vom 4. bis 6. Dezember 2006 in den Labors der EMPA in Dübendorf statt.

Bei den Komponenten Schwefeldioxid und Stickstoffdioxid lag der Unterschied bei unter 1 %.

Allgemein besitzt jedes Kalibriersystem eine Messunsicherheit, die statistische Abweichungen beinhaltet und die berechnet werden kann. Beim Vergleich zweier Systeme müssen diese Unsicherheiten berücksichtigt werden. Bei einer Gesamtunsicherheit von jeweils etwa 2 % für beide Systeme, wobei einzelne Teilunsicherheits-

Messunsicherheit



beiträge durchaus konträr Einfluss nehmen können, ist ein Unterschied von < 1 % als sehr gutes Ergebnis zu werten.

Die beiden Labors betreiben sehr ähnliche Systeme der Herstellung primärer Gasgemische, nämlich dynamische Verdünnung von primären ppm-Gasgemischen mit bekannter Konzentration.

O₃-Standard Bei der Komponente Ozon ist de facto keinen Unterschied festzustellen. Als Ozonstandard wird in beiden Labors ein gleichartiges NIST-Photometer verwendet. Die NIST-Photometer unterliegen seitens des Herstellers bzw. seitens des Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) strengen Anforderungen in Bezug auf Qualitätssicherung und müssen regelmäßig untereinander verglichen werden um sicherzustellen, dass weltweit alle NIST-Photometer innerhalb von 0,5 % zueinander genau messen.

Kalibrierworkshop Anschließend an diesen Vergleich werden im Kalibrierworkshop im Umweltbundesamt die Standards der österreichischen Bundesländer kalibriert. Im Umweltbundesamt stehen Standards für folgende gasförmige Luftschadstoffe zur Verfügung:

- Schwefeldioxid (SO₂)
- Stickstoffoxide (NO_x)
- Kohlenmonoxid (CO)
- Ozon (O₃).

Daneben werden im Rahmen des Kalibrierworkshops die Durchflussmesseinrichtungen, welche zur Kalibrierung der Durchflüsse der kontinuierlichen Staubmonitore verwendet werden, verglichen. Außerdem werden jene Foliensätze, die von den Bundesländer-Messnetzlabors für die Kalibrierung von radiometrischen Feinstaub-Messgeräten verwendet werden, mit einem Referenzfoliensatz des Umweltbundesamt verglichen.

weitere Aktivitäten Neben dem in diesem Bericht beschriebenen Vergleich der Kalibrierstandards werden vom Kalibrierlabor des Umweltbundesamt weitere Aktivitäten durchgeführt:

- Regelmäßiger Vergleich der Primärstandards des Umweltbundesamt zur internen Qualitätssicherung im Rahmen eines Qualitätssicherungskonzeptes.
- Vorbereitung der Kalibrierstandards für das Hintergrundmessnetz des Umweltbundesamt.
- Organisation und Durchführung von Ringversuchen für die Komponenten SO₂, NO_x, CO und O₃.
- Teilnahme an internationalen Ringversuchen zur Sicherstellung der Vergleichbarkeit.

Diese Aktivitäten sind im internen Aktivitätsbericht des Kalibrierlabors (UMWELTBUNDESAMT 2008a) beschrieben.

2 KALIBRIERWORKSHOP 2007

Der Kalibrierworkshop fand in der Zeit von 17. Jänner 2007 bis 28. Februar 2007 in den Labors des Umweltbundesamt statt.

Teilgenommen haben alle österreichischen Bundesländer und zusätzlich als Gäste das Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft (ehemals Österreichische Bundesforste, bzw. Bundesforstliche Versuchsanstalt), die Niederösterreichische Umweltschutzanstalt, die slowenische Umweltagentur sowie das Kalibrierlabor der Umweltagentur der autonomen Provinz Bozen, Italien.

Tabelle 1: TeilnehmerInnen am Kalibrierworkshop 2007.

Bez.	Institution	vertreten durch	Komponenten
TN1	Magistratsabteilung 22, Wien	Fr. Ing. Kellner	SO ₂ , NO _x , CO, O ₃ , Staubfolien, Flow
TN2	Amt der Niederösterreichischen Landesregierung	Hr. Ing. Haslinger	SO ₂ , NO _x , CO, O ₃
TN3	Amt der Burgenländischen Landesregierung	Hr. Fercsak	SO ₂ , NO _x , CO, O ₃ , Staubfolien, Flow
TN4	Niederösterreichische Umweltschutzanstalt	Hr. Weinzettl	SO ₂ , NO _x , CO, O ₃ , Staubfolien, Flow, CH ₄
TN5	Amt der Steiermärkischen Landesregierung	Hr. Hauska, Hr. Kutz	SO ₂ , NO _x , CO, O ₃ , Staubfolien, Flow
TN6	Amt der Kärntner Landesregierung	Hr. Ing. Hohenwarter	SO ₂ , NO _x , CO, O ₃
TN7	Amt der Tiroler Landesregierung	Hr. Ing. Pöllmann, Hr. Kahn	SO ₂ , NO _x , CO, O ₃ , Staubfolien, Flow
TN8	Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft	Hr. Ing. Plattner	O ₃ , NO _x
TN9	Umweltinstitut Vorarlberg	Hr. Muxel	NO _x , CO, O ₃ , Flow
TN10	Amt der Salzburger Landesregierung	Hr. Mattiscek	SO ₂ , NO _x , CO, O ₃
TN11	Amt der Oberösterreichischen Landesregierung	Hr. Ing. Gabrysch	SO ₂ , NO _x , CO, O ₃ , Staubfolien, Filter, Flow Hinweis: Nationales EU-Referenzlabor
TN12	Umweltagentur Bozen	Hr. Kerschbaumer, Hr. Zanella	NO _x , CO, O ₃ ,
TN13	Environmental Agency of the Republic of Slovenia	Hr. Brinc	SO ₂ , NO _x , CO, Flow Hinweis: Nationales EU-Referenzlabor

Prinzipiell gibt es im Rahmen des Kalibrierworkshops die Möglichkeit, bestehende Kalibriereinrichtungen auf Ihre Stabilität zu überprüfen oder neuen Kalibriereinrichtungen (Kalibriergasflaschen oder Kalibratoren) Werte zuzuweisen. Bei den meisten Kalibriersystemen der Bundesländer handelt es sich um dynamische Verdünnungs- oder Permeationssysteme, die aufgrund eingeschränkt vorhandener Betriebsmittel (Verdünnungsgas bzw. Permeationsröhrchen) über einen Zeitraum von

einem halben bis zwei Jahren betrieben werden können und nach einem Flaschen- oder Permeationsröhrchentausch rezertifiziert werden müssen. Die nachfolgende Auswertung umfasst daher nur diejenigen Systeme, die bereits beim Workshop 2006 zum Einsatz gekommen waren.

**nationales
EU-Referenzlabor**

Für das Amt der Oberösterreichischen Landesregierung gilt dies jedoch nicht, da dieses Kalibrierlabor als weiteres nationales EU-Referenzlabor der Republik Österreich eigene primäre Gasgemische herstellt und verwendet. Der Vergleich mit den Kalibrierstandards des Amtes der Oberösterreichischen Landesregierung wird daher gesondert gezogen (siehe Kapitel 2.2).

2.1 Ablauf des Kalibrierworkshops

Der Ablauf der Kalibrierung für die einzelnen Komponenten ist in den folgenden Abbildungen dargestellt.

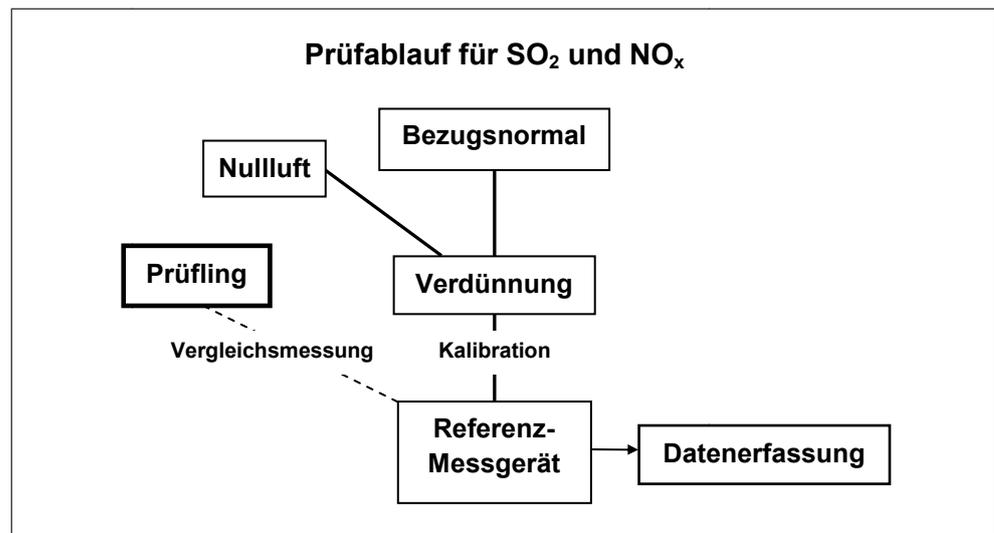


Abbildung 1: Schematischer Prüfablauf für SO₂ und NO_x (Quelle: Umweltbundesamt, modifiziert nach EMPA – Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt).

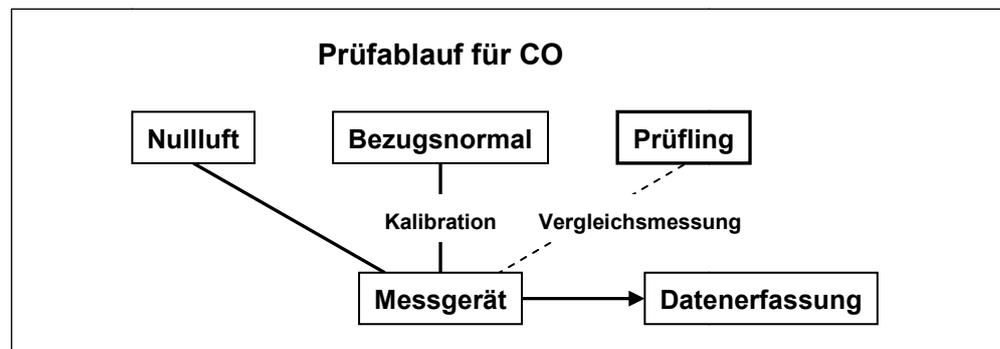


Abbildung 2: Schematischer Prüfablauf für CO (Quelle: Umweltbundesamt, modifiziert nach EMPA – Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt).

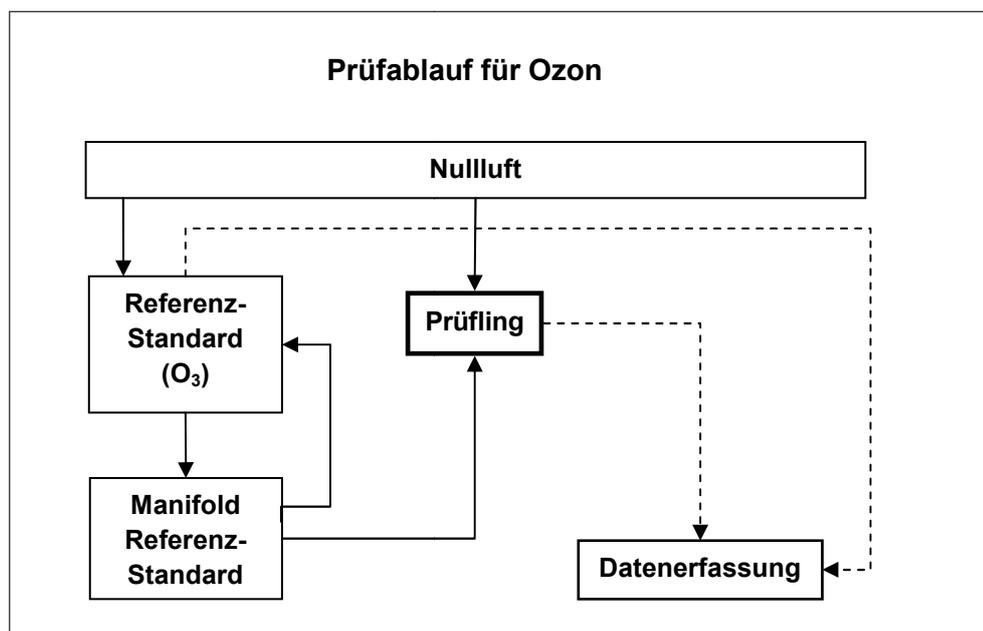


Abbildung 3: Schematischer Prüfablauf für Ozon. Sowohl der Referenzstandard als auch der Prüfling werden aus derselben Nullluftquelle versorgt. Beim Prüfling wird der Analysatorteil mit dem vom Referenzstandard erzeugten und gemessenen Kalibriergas beaufschlagt (Quelle: Umweltbundesamt, modifiziert nach EMPA – Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt).

Die Messunsicherheit der zur Zertifizierung verwendeten Primärgase für die Komponenten SO_2 , NO_x und CO liegt bei einem Vertrauensbereich von 95 % (d. h. $k = 2$) bei unter 1 %. Hinzu kommt der Beitrag der Wiederholbarkeit des Prüflings, der je nach Prüfling unterschiedlich hoch sein kann. Im Allgemeinen – „normale“ Funktionalität des Prüflings vorausgesetzt – kann von einer Gesamtunsicherheit von 1,8 % (bei $k = 2$) ausgegangen werden.

Für den Bereich von 30 bis 450 ppb Ozon ergibt sich eine erweiterte Messunsicherheit des Referenzstandards von:

Messbereich	erweiterte Messunsicherheit, $k = 2$
30–70 ppb	2 ppb absolut
70–450 ppb	3,2 %–2,5 % relativ

Die Berechnung erfolgte gemäß Arbeitsanweisung Nr. 0018 „Berechnung der Messunsicherheit in der Bestimmung von Ozonkonzentrationen“ (QS-System Kalibrierlabor des Umweltbundesamt).

Messunsicherheit der vergleichenden Kalibrierstandards

2.2 Vergleich der beiden nationalen EU-Referenzlabors

2.2.1 Ozon

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, wurden bei verschiedenen Prüfgaskonzentrationen die Ozonkonzentrationen mit Hilfe des Primärstandards NIST SRP #26 des Umweltbundesamt sowie des Standards des Amtes der oberösterreichischen Landesregierung gemessen. Der Vergleich wurde mit zwei Kalibratoren des Amtes der Oberösterreichischen Landesregierung durchgeführt: TEI 49 C-PS (siehe Abbildung 4) und TEI 49 C-PS/TS (siehe Abbildung 5).

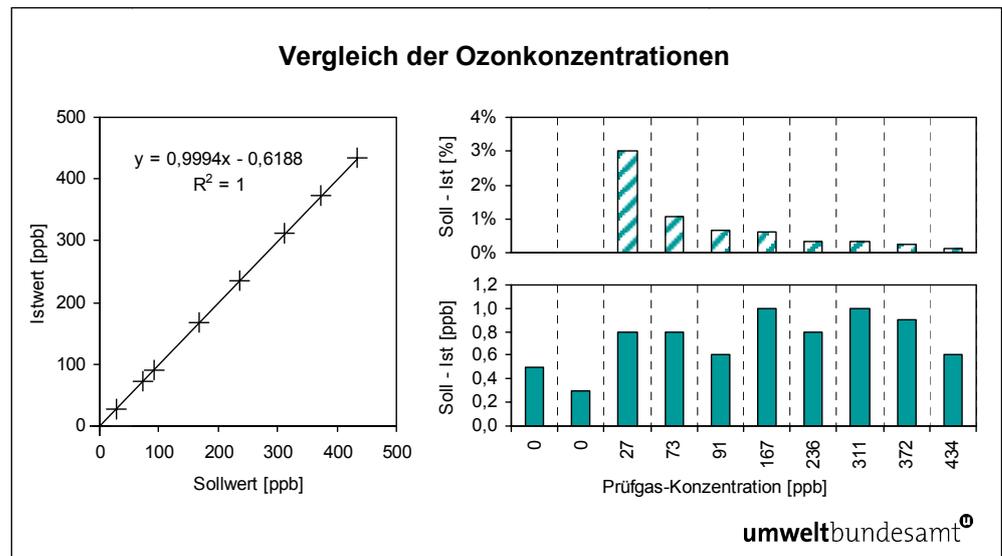


Abbildung 4: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Primärstandards NIST SRP #26 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 C-PS, S/N 62988-337 (Amt der Oberösterreichischen Landesregierung, „Ist“).

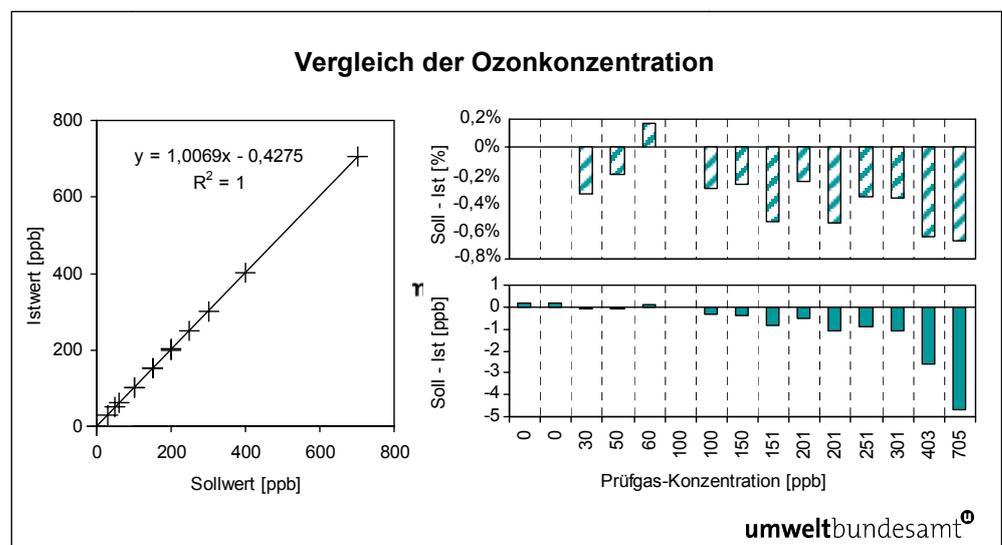


Abbildung 5: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Primärstandards NIST SRP #26 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 C-PS/TS, S/N 0503010330 (Amt der Oberösterreichischen Landesregierung, „Ist“).

Die Überprüfung der beiden Ozonstandards der Oberösterreichischen Landesregierung ergab keine nennenswerte Abweichung gegenüber dem SRP. Es war daher keine Kalibrierung notwendig.

2.2.2 Schwefeldioxid

Abbildung 6 zeigt den Vergleich der gemessenen SO₂-Konzentrationen. Das Referenzmessgerät ist mit dem Primärstandard des Umweltbundesamt kalibriert (dynamische Verdünnung aus NMI MJ3581). Im Folgenden werden – im Gegensatz zu Ozon – die vom Umweltbundesamt gemessenen Konzentrationen als „Ist“ bezeichnet, jene des Amtes der Oberösterreichischen Landesregierung als „Soll“.

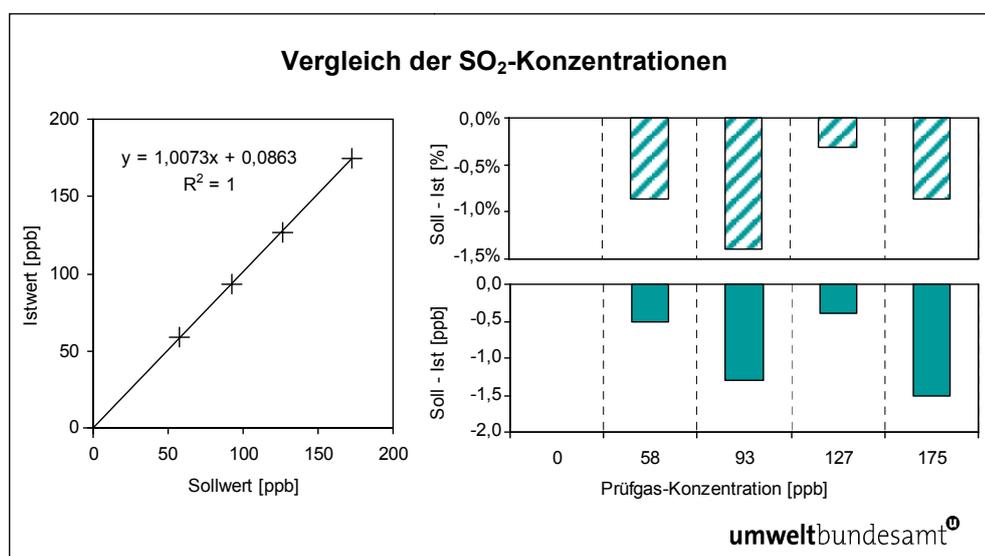


Abbildung 6: Vergleich der gemessenen SO₂-Konzentrationen des Referenzmessgerätes TEI 43C, S/N 55186-303 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 361 TS, S/N 98025 (HA 0116) (Amt der Oberösterreichischen Landesregierung, „Soll“).

Die Übereinstimmung über den gesamten betrachteten Messbereich ist als sehr gut einzustufen. Die Abweichung liegt unter 1,0 %.

2.2.3 Stickstoffoxid

Der Vergleich der gemessenen NO_x-Konzentrationen ist in Abbildung 7 dargestellt. Auch bei NO_x ist das Referenzmessgerät mit dem Primärstandard des Umweltbundesamt kalibriert (dynamische Verdünnung aus NMI 289207).

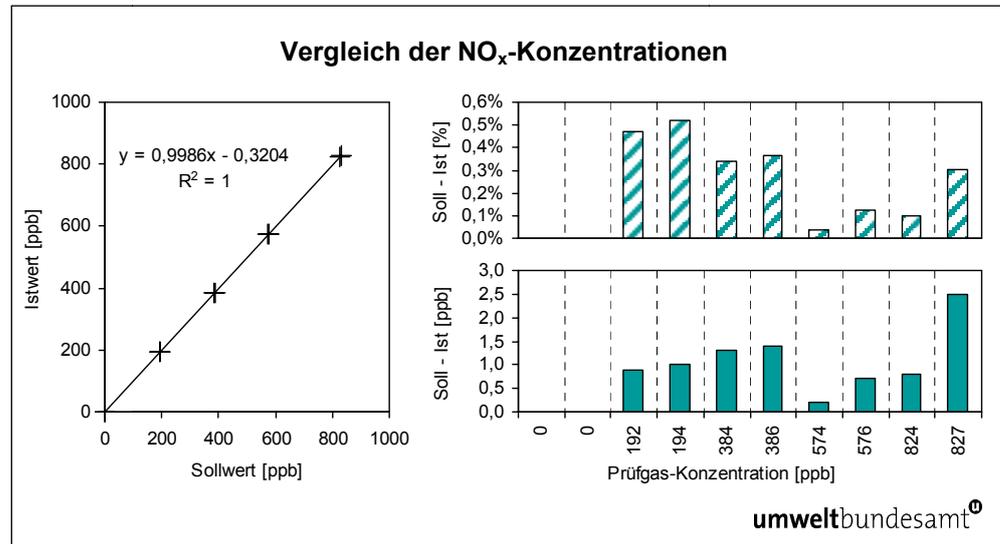


Abbildung 7: Vergleich der gemessenen NO_x-Konzentrationen des Referenzmessgerätes APNA 360CE, S/N 909014 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 360, S/N 98020 (Amt der Oberösterreichischen Landesregierung, „Soll“).

Die Übereinstimmung über den gesamten betrachteten Messbereich ist als sehr gut einzustufen. Die Abweichung liegt unter 1,0 %.

2.2.4 Kohlenmonoxid

Für CO wurde die Konzentration einer Kalibriergasflasche (SIAD, S/N A 13489) des Amtes der Oberösterreichischen Landesregierung gemessen. Der Sollwert (angegebene Konzentration) betrug 17,65 ppm, der Istwert (gemessen mit APMA 360CE, S/N 8907040114, Umweltbundesamt) 17,48 ppm. Die Abweichung des Sollwerts vom Istwert betrug damit 1,0 %.

Die Übereinstimmung ist als sehr gut einzustufen. Die Abweichung liegt bei 1,0 %.

2.3 Vergleich mit den übrigen Teilnehmerinnen und Teilnehmern

Im Folgenden sind die Resultate der Vergleichsmessungen für alle TeilnehmerInnen am Kalibrierworkshop außer TN 11 dargestellt. Die Resultate für TN11 (Amt der Oberösterreichischen Landesregierung) befinden sich in Kapitel 2.2.



2.3.1 Ozon

Ozonstandards waren von allen Teilnehmerinnen und Teilnehmern außer TN13 (Slowenien) verfügbar. Von TN2 (Amt der Niederösterreichischen Landesregierung) und TN7 (Amt der Tiroler Landesregierung) wurden je zwei Standards zur Kalibrierung bereitgestellt.

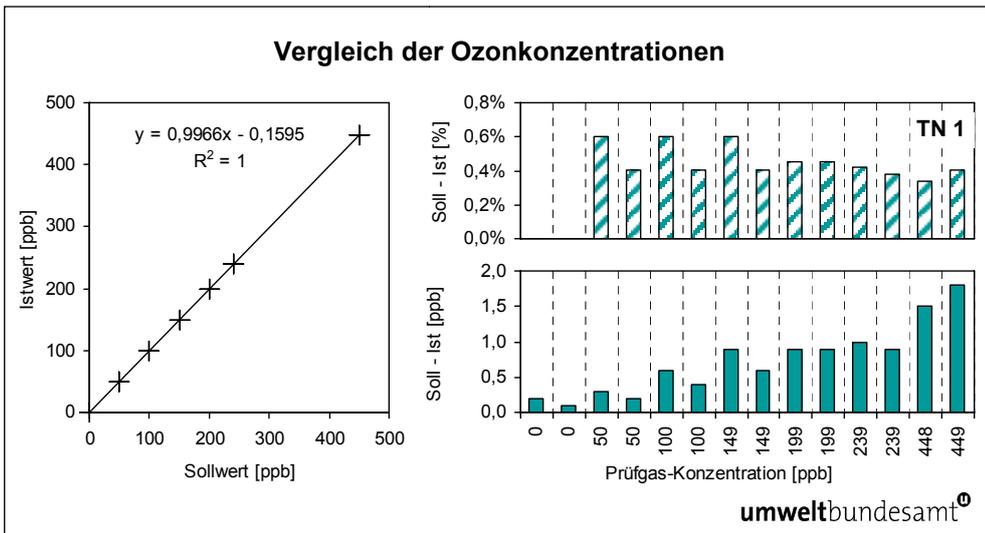


Abbildung 8: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 C-PS, S/N 76819-384 (TN1: Magistratsabteilung 22, Wien, „Ist“).

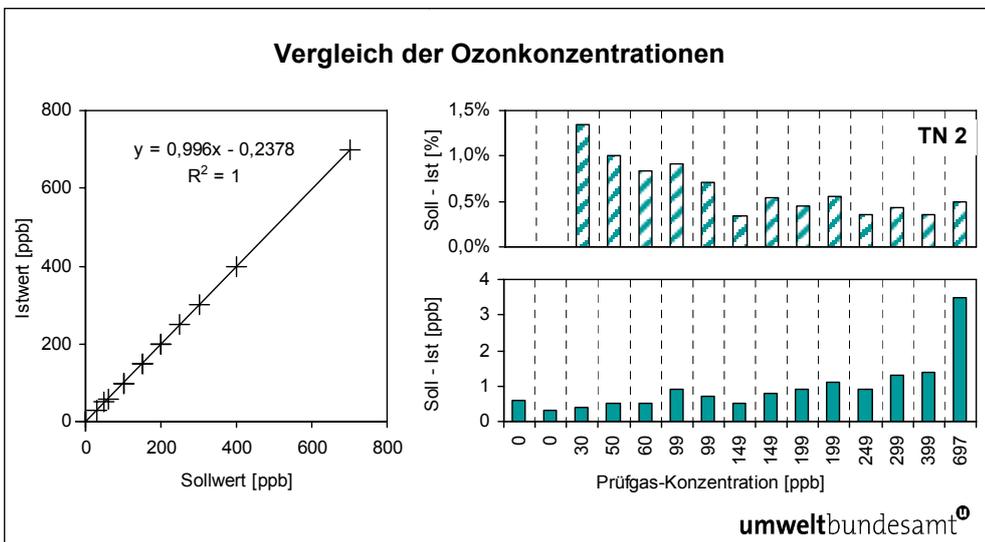


Abbildung 9: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 C-PS, S/N 66645-353 (TN2: Amt der Niederösterreichischen Landesregierung, „Ist“).

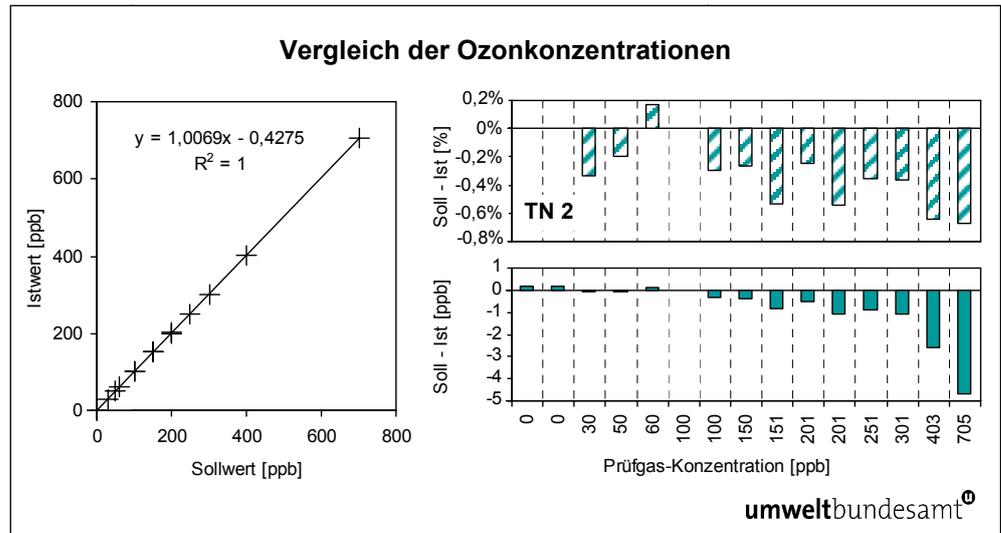


Abbildung 10: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 C-PS/TS, S/N 0503010331 (TN2: Amt der Niederösterreichischen Landesregierung, „Ist“).

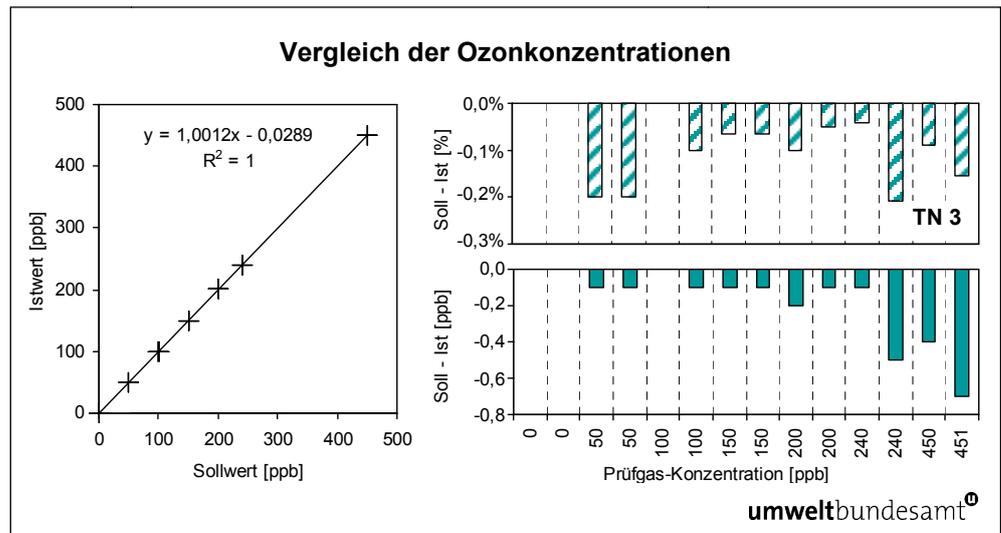


Abbildung 11: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 C-PS, S/N 60398-327 (TN3: Amt der Burgenländischen Landesregierung, „Ist“).

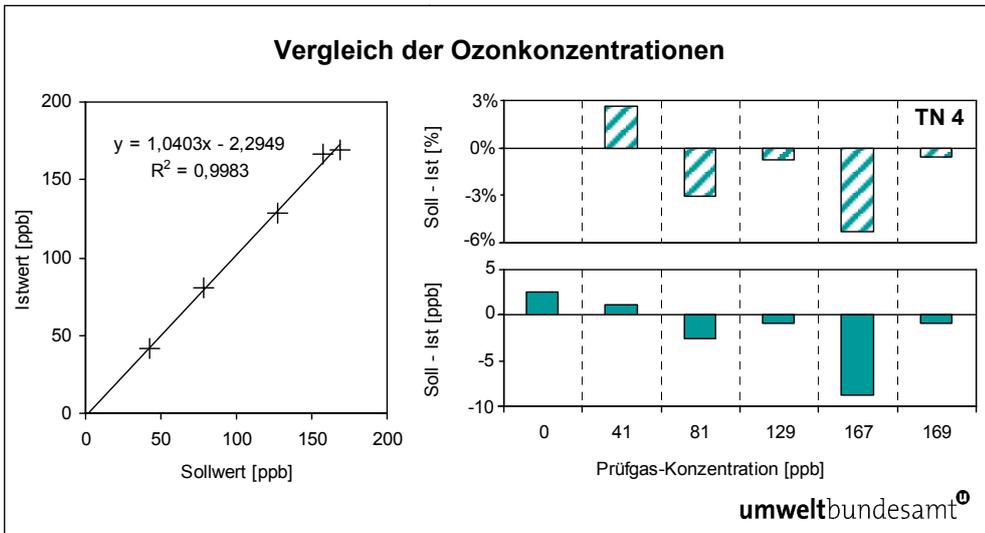


Abbildung 12: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard Horiba APOA 350E, S/N 111004 (TN4: Niederösterreichische Umweltschutzanstalt, „Ist“).

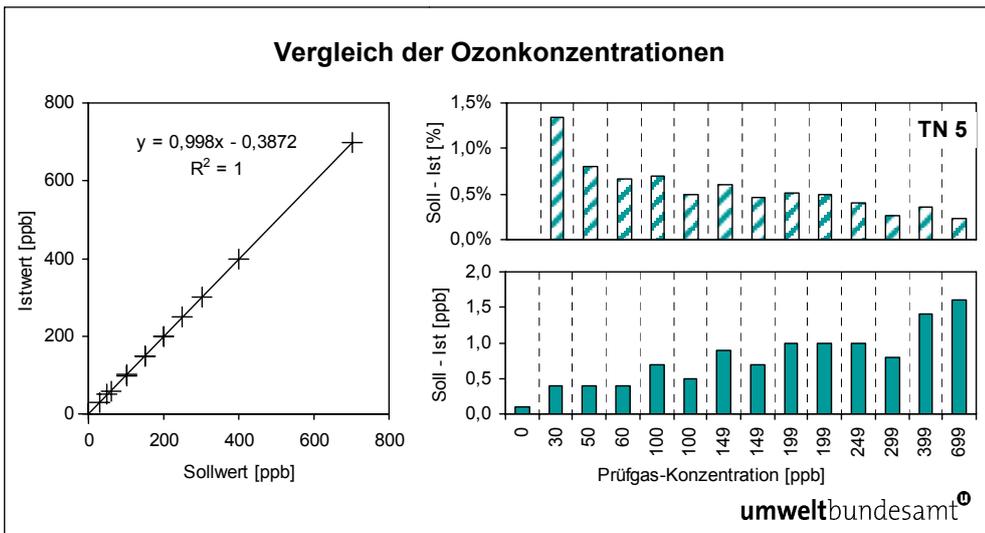


Abbildung 13: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 C-PS, S/N 76921-384 (TN5: Amt der Steiermärkischen Landesregierung, „Ist“).

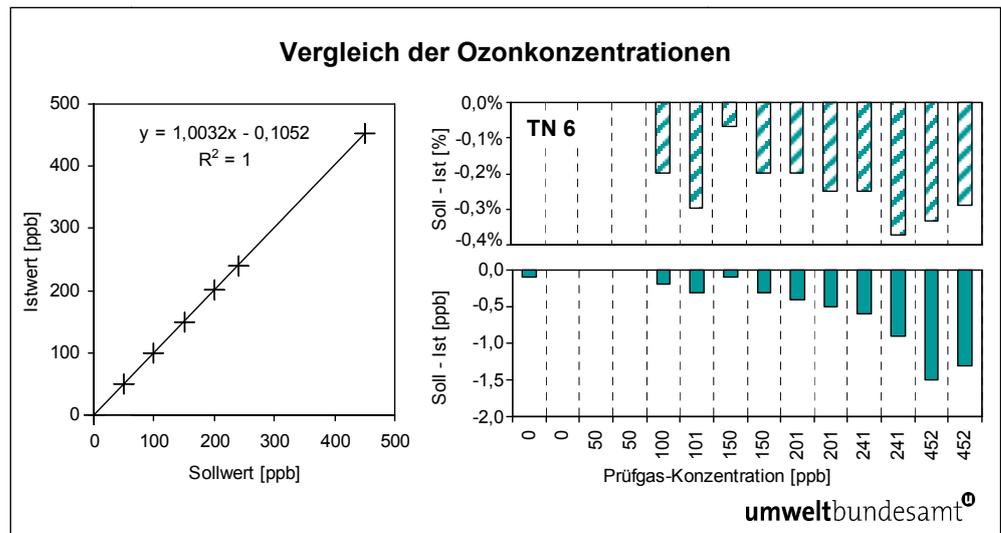


Abbildung 14: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 C-PS, S/N 73993-375 (TN6: Amt der Kärntner Landesregierung, „Ist“).

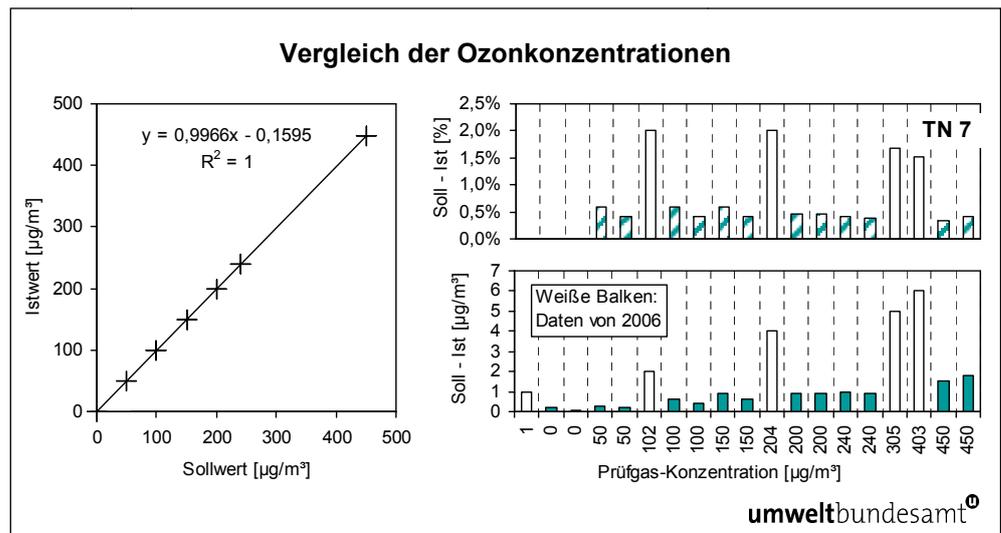


Abbildung 15: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 PS, S/N 26196-224 (TN7: Amt der Tiroler Landesregierung, „Ist“).

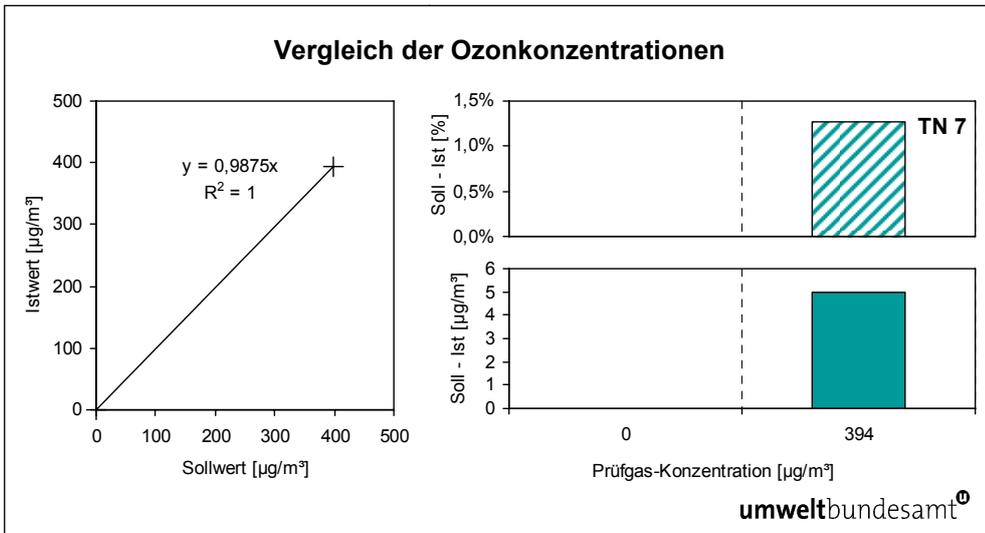


Abbildung 16: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 i-PS, S/N 0613216668 (TN7: Amt der Tiroler Landesregierung, „Ist“).
Erstkalibrierung nach Referenzstandard des Umweltbundesamt.

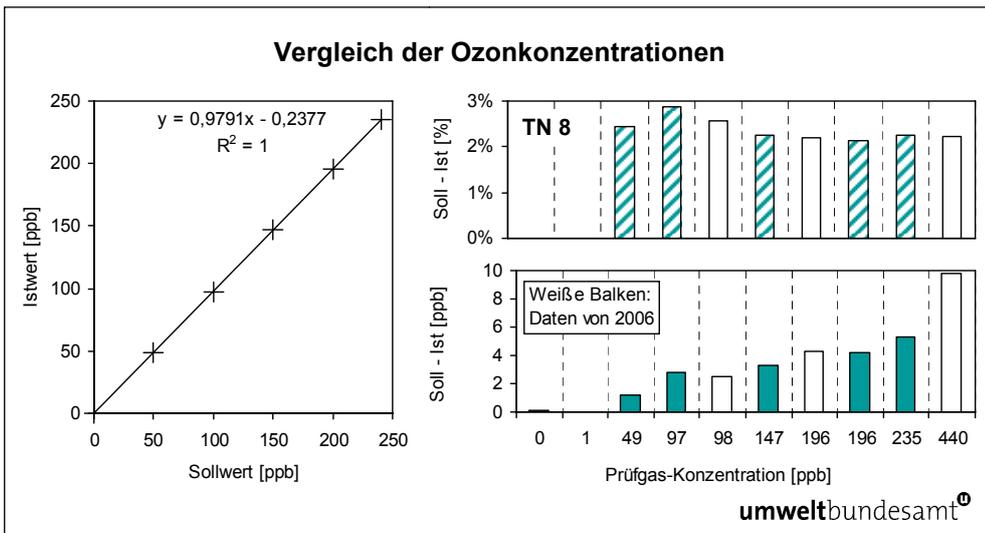


Abbildung 17: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 PS, S/N 53447-296 (TN8: Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft, „Ist“).

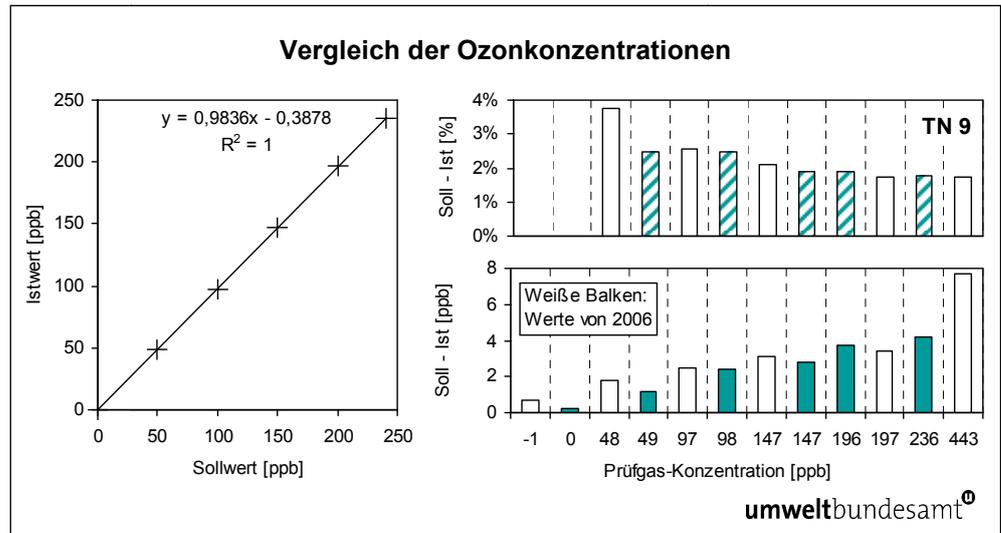


Abbildung 18: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 PS, S/N 31123-240 (TN9: Umweltinstitut Vorarlberg, „Ist“).

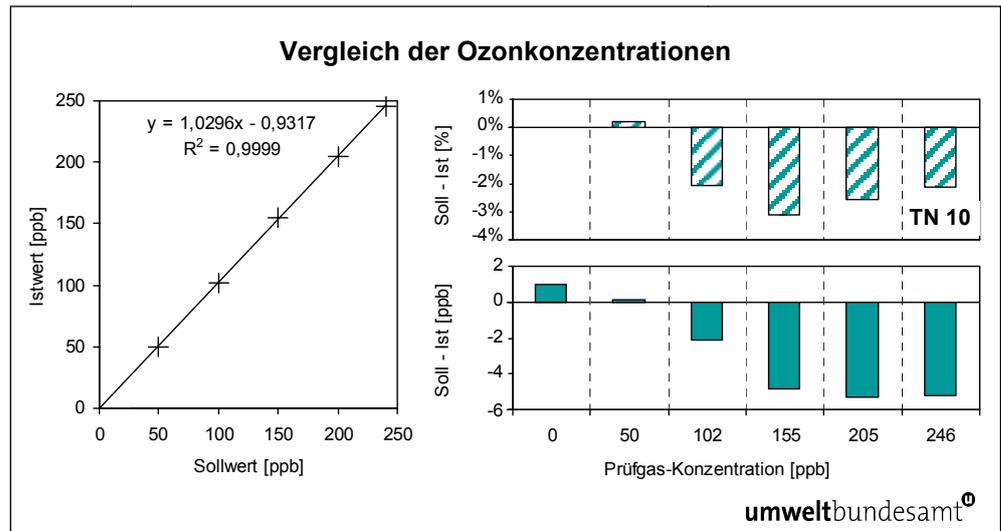


Abbildung 19: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard API 400 TS, S/N 077 (TN10: Amt der Salzburger Landesregierung, „Ist“).

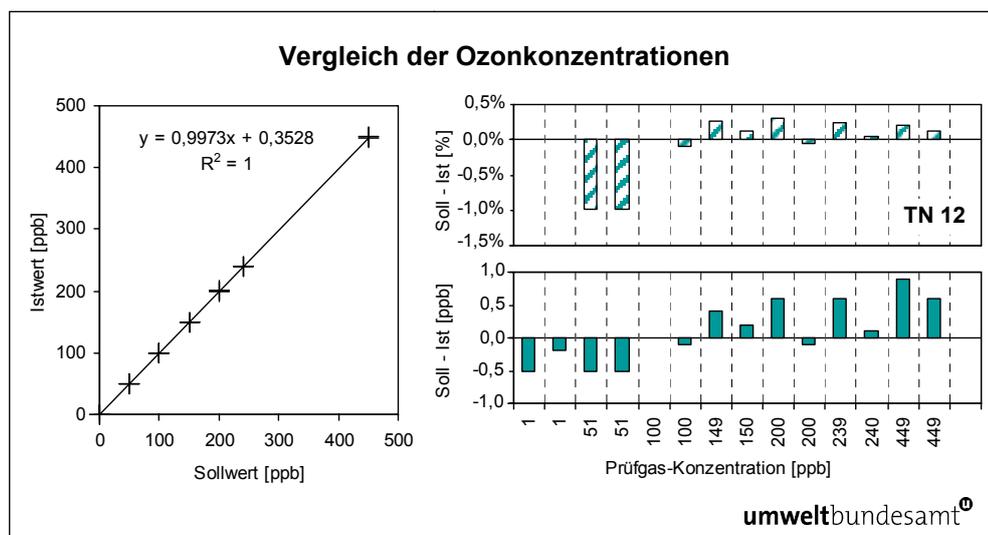


Abbildung 20: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 C-PS, S/N 78983-390 (TN12: Umweltagentur Bozen, „Ist“).

Zusammenfassend bietet sich folgendes Bild: Für die TeilnehmerInnen mit Thermo-Ozonkalibratoren zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Referenzstandard des Umweltbundesamt. Dies betrifft sowohl die jüngeren C-PS-Modelle als auch die älteren PS. Die älteren PS sind per se nicht justierbar, d. h. die Sollwerte können bei der Kalibrierung nicht am Gerät eingestellt werden. Zur Stabilitätsprüfung muss die Gleichung der Regressionsgeraden jeweils mit den Ergebnissen der Vorjahre verglichen werden.

Die deutliche Abweichung von etwa 4 % bei TN4 (Steigung der Regressionsgeraden in Abbildung 12) lässt sich dadurch erklären, dass ein älterer Kalibrator verwendet wird, der in Bezug auf Stabilität und Wiederholbarkeit nicht die gleichen Ergebnisse wie modernere Geräte liefern kann.

Bei TN10 zeigte sich eine Abweichung von etwa 3 %. Bei der Vergleichsmessung am Umweltbundesamt konnten jedoch keine technischen Ursachen für den Unterschied festgestellt werden.

**allgemein sehr gute
Übereinstimmung**

2.3.2 Schwefeldioxid

Kalibratoren für SO₂ mit Sollwerten wurden von TN1, TN2, TN5 und TN10 bereitgestellt. Für diese Standards sind die Resultate der Kalibrierung grafisch dargestellt. Für den Standard von TN7 erfolgte der Vergleich auf Wunsch des Teilnehmers nur bei zwei Konzentrationen.

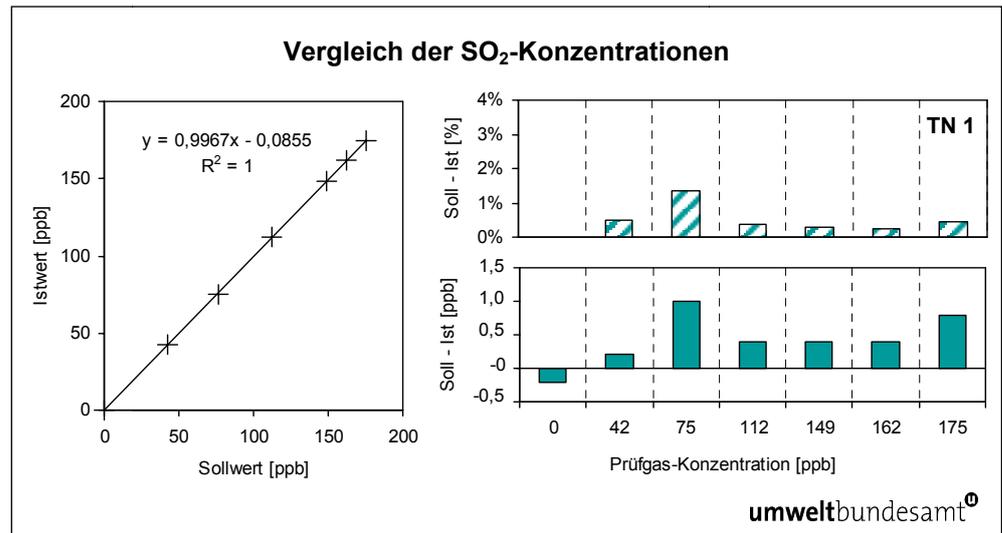


Abbildung 21: Vergleich der gemessenen SO₂-Konzentration des Referenzmessgerätes TEI 43C, S/N 55186-303 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 360, S/N HA 0338 (TN1: Magistratsabteilung 22, Wien, „Soll“).

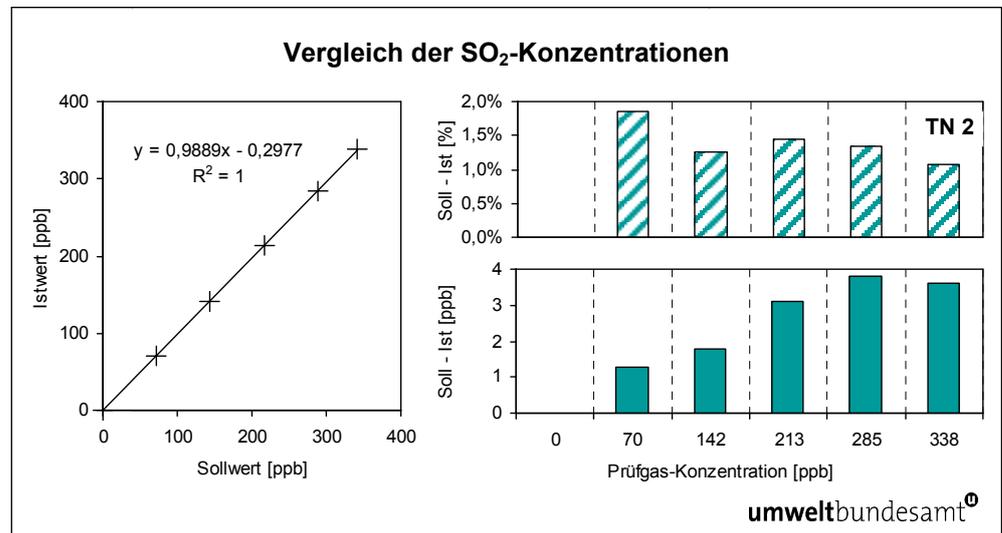


Abbildung 22: Vergleich der gemessenen SO₂-Konzentration des Referenzmessgerätes TEI 43C, S/N 55186-303 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 370 TX, S/N HA 0602 (TN2: Amt der Niederösterreichischen Landesregierung, „Soll“).

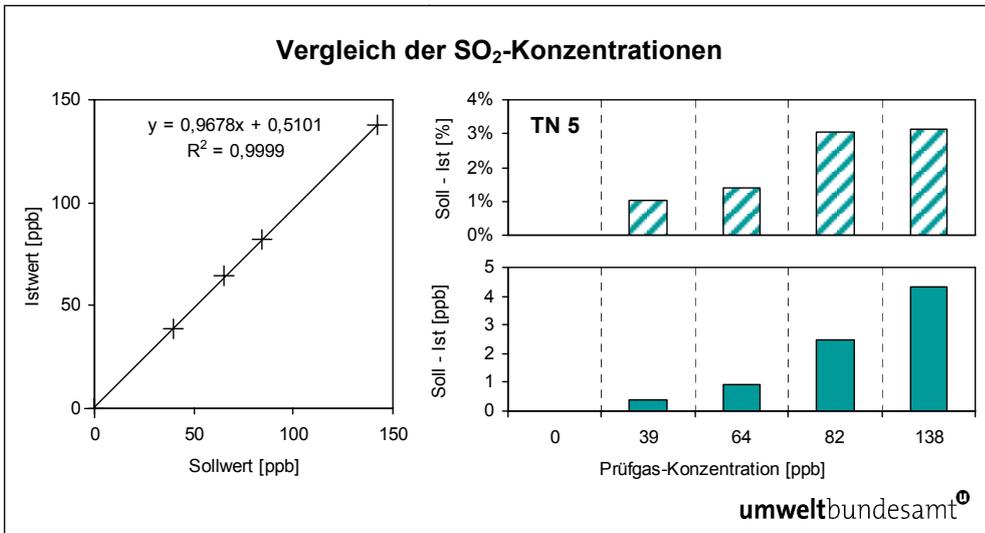


Abbildung 23: Vergleich der gemessenen SO₂-Konzentration des Referenzmessgerätes TEI 43C, S/N 55186-303 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 362 TS, S/N HA 0033 (TN5: Amt der Steiermärkischen Landesregierung, „Soll“).

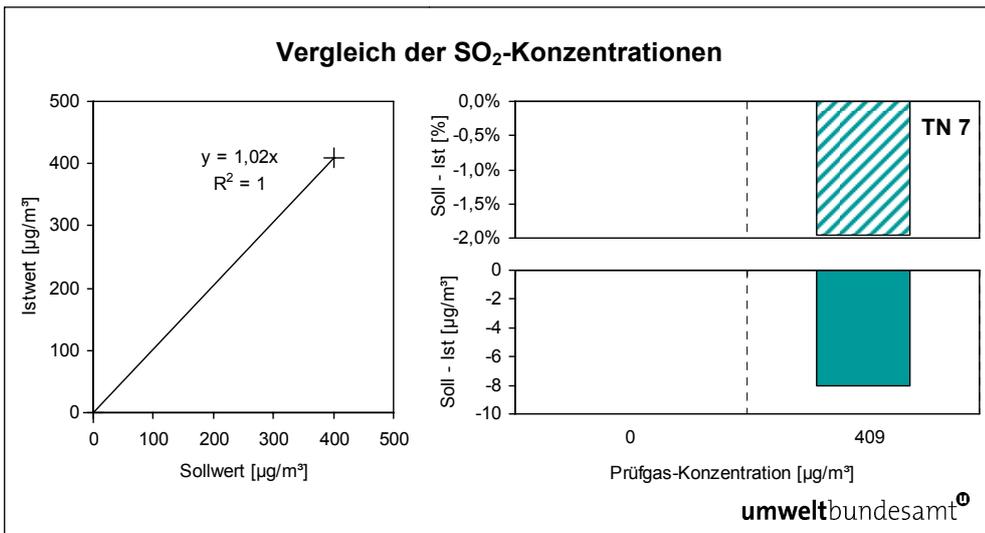


Abbildung 24: Vergleich der gemessenen SO₂-Konzentration des Referenzmessgerätes NMI, S/N MJ3581 (Umweltbundesamt, „Ist“) und der Standards Horiba PGG, S/N HA 9312 (TN7, Amt der Tiroler Landesregierung, „Soll“).

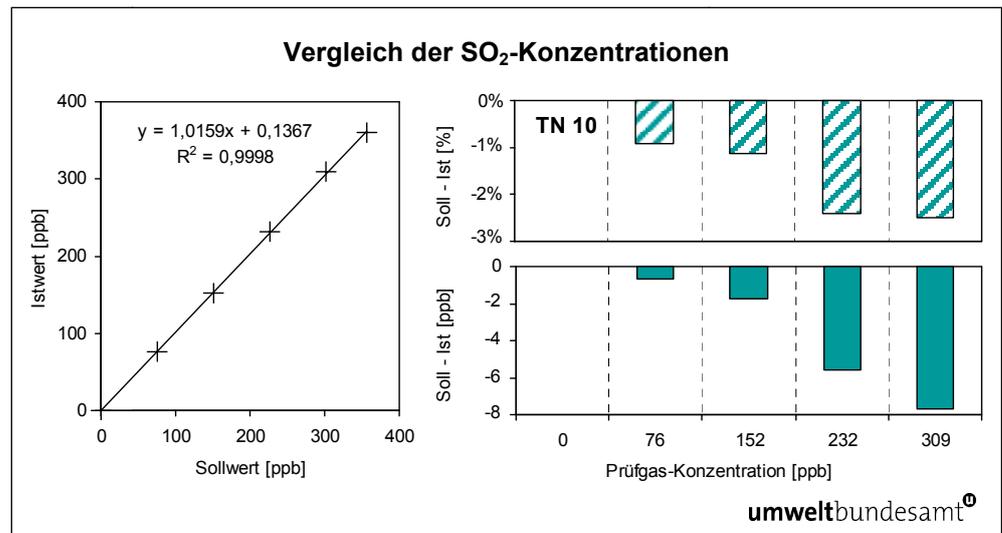


Abbildung 25: Vergleich der gemessenen SO₂-Konzentration des Referenzmessgerätes TEI 43C, S/N 55186-303 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard API 700, #SO₂, S/N 823 (TN10: Amt der Salzburger Landesregierung, „Soll“).

TN3 (Amt der Burgenländischen Landesregierung) und TN4 (Niederösterreichische Umweltschutzanstalt) stellten Kalibratoren für die Kalibrierung bereit, gaben aber keine Sollwerte an, da seit der letzten Kalibrierung das Permeationsröhrchen im Kalibrator gewechselt worden war. Deshalb wird kein Soll-Ist-Vergleich, sondern nur die Liste der zugewiesenen Istwerte angegeben (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Zugewiesene Istwerte für Horiba ASGU 361 TS, S/N HA 9931 (TN3, Amt der Burgenländischen Landesregierung) und Horiba PGG, S/N HA 9428 (TN4, Niederösterreichische Umweltschutzanstalt) (Quelle: Umweltbundesamt).

TN3: Horiba ASGU 361 TS, S/N HA 9931		TN4: Horiba PGG, S/N HA 9428	
Verdünnung [l/min]	Istwert [ppb]	Verdünnung [l/min]	Istwert [ppb]
PG1 [1,2]	247,2	NG [1,5]	0,1
PG2 [2,2]	134,8	PG1 [1,2]	158,4
PG3 [= NG]	0,1	PG2 [3,0]	61,3
PG4 [1,45]	205,4	PG3 [1,8]	103,7
PG5 [4,2]	71,0	PG4 [2,4]	77,4
PG6 [1,0]	297,8		

Von einigen Teilnehmerinnen und Teilnehmern wurden auch Gasflaschen zur Kalibrierung bereitgestellt. Die Sollwerte und die aufgrund der Kalibrierung zugewiesenen Istwerte sind in Tabelle 3 dargestellt.



Tabelle 3: Sollwerte und zugewiesene Istwerte für SO₂-Gasflaschen
(Quelle: Umweltbundesamt).

TeilnehmerIn	Gasflasche	Sollwert [ppb]	Istwert [ppb]
TN3	Linde [SO ₂ in SL] S/N 3791721	338 ¹	339,2
TN6	Air Liquide [SO ₂ 3.8 in S.L.] S/N 1532 F	175 ± 5 % rel. ²	196,7
TN10	Messer [SO ₂ in S.L.] S/N A2846	174,1 ¹	172,7
TN13	Air Liquide [SO ₂ 3.8 in S.L.] S/N 469E	192 ± 5 % ²	190
TN13	Messer [SO ₂ 3.8 in S.L.] S/N A 2162	418 ± 5 % ²	368

¹ Sollwert laut letzter Kalibrierung am Umweltbundesamt

² Sollwert laut Hersteller

Es wurden bei den eingesetzten Kalibratoren – betrachtet über den jeweiligen Gesamtbereich – Abweichungen von < 0,5 % bis ca. 3 % festgestellt. Es handelt sich bei den eingesetzten Kalibratoren um tragbare Permeationssysteme, deren Stabilität stark von den drei Komponenten Ofentemperatur, Permeationsrate sowie Durchfluss abhängig ist. Tragbare Permeationssysteme werden im Außeneinsatz stark beansprucht und sind deswegen eher anfällig für Abweichungen. Deshalb ist eine regelmäßige Rückführung an ein Referenznormal unbedingt empfehlenswert.

Bei den Gasflaschen, welche schon 2006 protokolliert worden waren, zeigten sich Abweichungen von < 0,5 % bis 1 %. Diese Größenordnung der Abweichung ist als durchaus normal anzusehen, weil vom Hersteller im Allgemeinen die Stabilität einer ppb-Gasmischung nicht länger als 12 Monate garantiert wird.

Durch eine Rezertifizierung mit anschließender Überwachung der Stabilität können diese Flaschen, bei ausreichendem Restdruck, weiterhin verwendet werden.

Bei Gasflaschen, welche von den Herstellern zertifiziert worden waren, wurden Abweichungen von ± 10 % und mehr festgestellt. Diese hohen Abweichungen sind leider durchaus üblich, wenn auch nicht gewünscht.

**Abweichungen
bis ca. 3 %**

2.3.3 Stickstoffoxide

Je ein Kalibrator für NO_x mit Sollwerten wurde von TN1, TN2, TN4, TN5, TN8 und TN10 bereitgestellt. Für diese Standards sind die Resultate der Kalibrierung grafisch dargestellt. TN 7 stellte zwei Standards für NO_x bereit – es handelt sich dabei sowohl um den Referenzstandard als auch den Transferstandard. Da der Vergleich dieser Standards nur bei zwei Konzentrationen erfolgte, werden die Resultate tabellarisch dargestellt (siehe Tabelle 4)

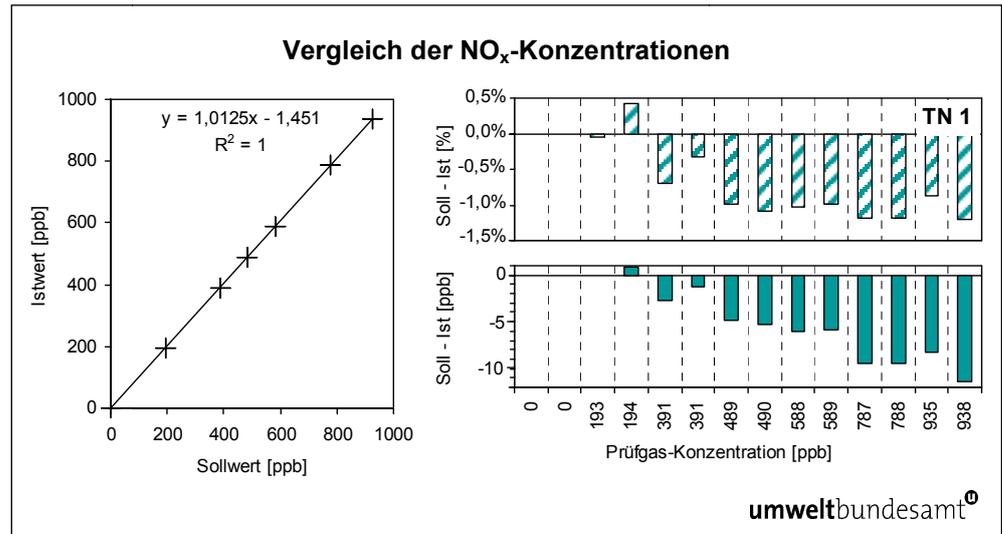


Abbildung 26: Vergleich der gemessenen NO_x-Konzentrationen des Referenzmessgerätes APNA 360CE, S/N. 909014 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 360, S/N HA 0421 (TN1: Magistratsabteilung 22, Wien, „Soll“).

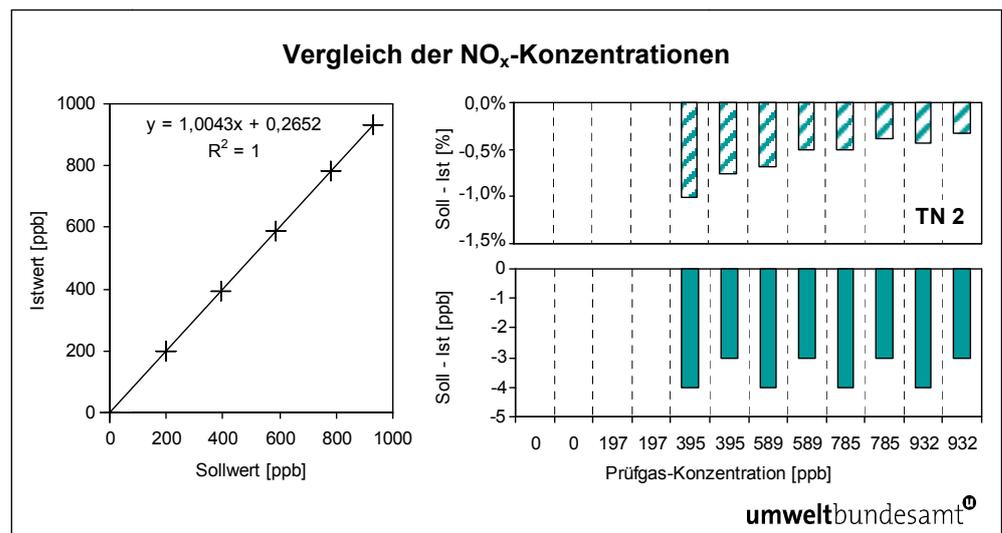


Abbildung 27: Vergleich der gemessenen NO_x-Konzentrationen des Referenzmessgerätes APNA 360CE, S/N. 909014 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 370TS, S/N HA 0603 (TN2: Amt der Niederösterreichischen Landesregierung, „Soll“).

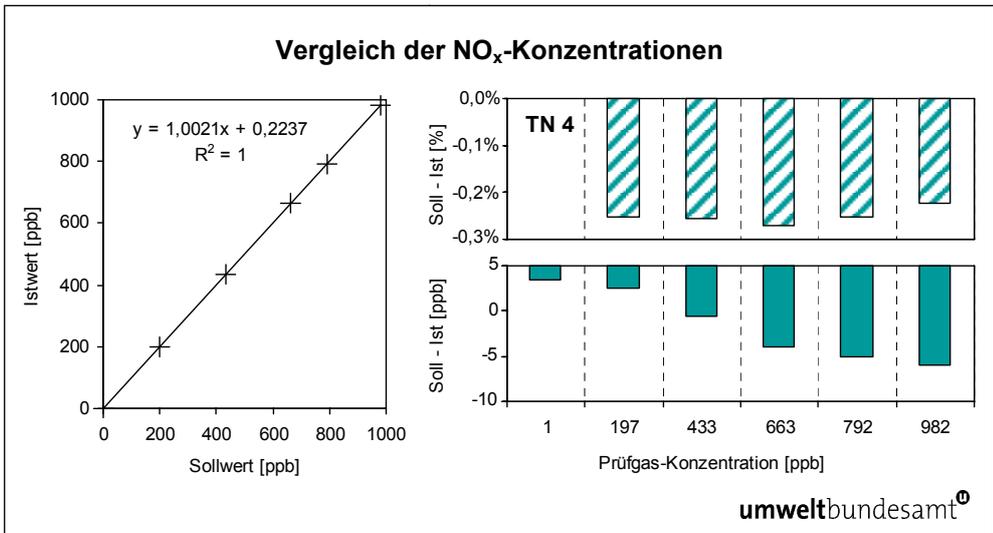


Abbildung 28: Vergleich der gemessenen NO_x-Konzentrationen des Referenzmessgerätes APNA 360CE, S/N. 909014 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 360, S/N HA 0511 (TN4: Niederösterreichische Umweltschutzanstalt, „Soll“).

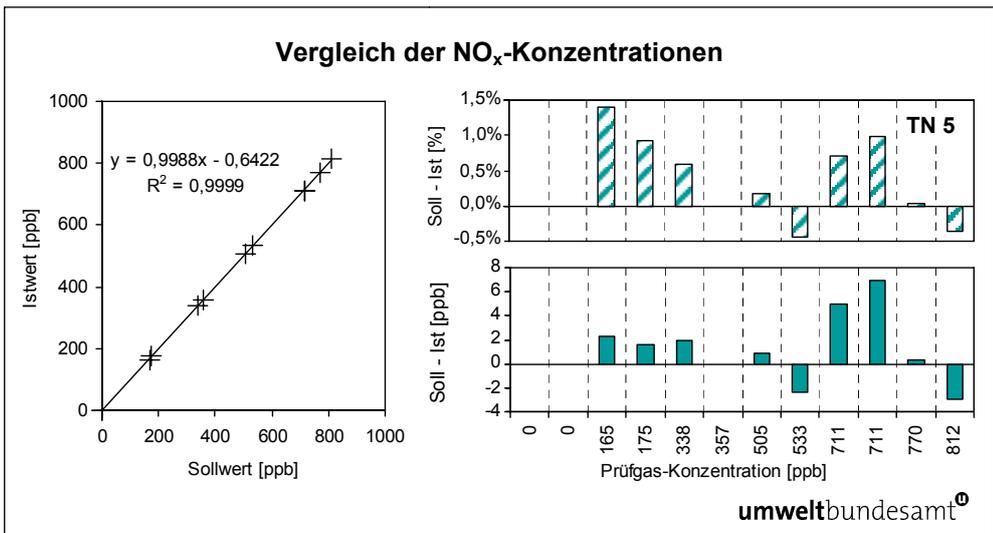


Abbildung 29: Vergleich der gemessenen NO_x-Konzentrationen des Referenzmessgerätes APNA 360CE, S/N. 909014 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 362, S/N HA 9816 (TN5: Amt der Steiermärkischen Landesregierung, „Soll“).

Tabelle 4: Vergleich der gemessenen NO_x-Konzentrationen des Referenzmessgerätes APNA 360CE, S/N 909014 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 360, S/N HA 0320 und Horiba ASGU 360, S/N HA 9313 (TN7, Amt der Tiroler Landesregierung) (Quelle: Umweltbundesamt).

„Soll“ [µg/m³]: ASGU 360 S/N HA 0320	„Ist“ [µg/m³] APNA 360CE S/N 909014	„Soll“ [µg/m³] ASGU 360 S/N HA 9313	„Ist“ [µg/m³] APNA 360CE S/N 909014
0	0	0	0
0	0	0	0
801	805	804	800
802	806	809	806

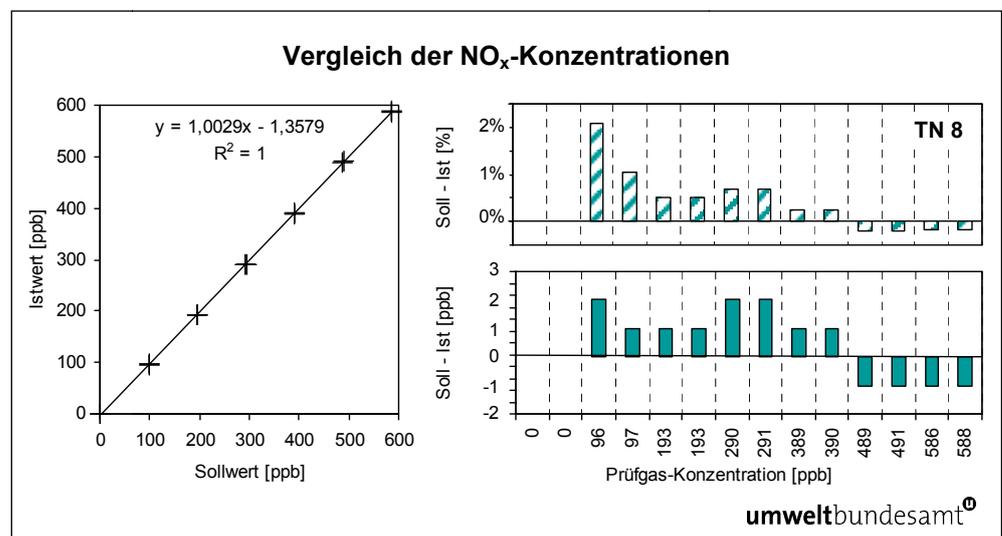


Abbildung 30: Vergleich der gemessenen NO_x-Konzentrationen des Referenzmessgerätes APNA 360CE, S/N. 909014 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 362, S/N HA 0401 (TN8: Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft, „Soll“).

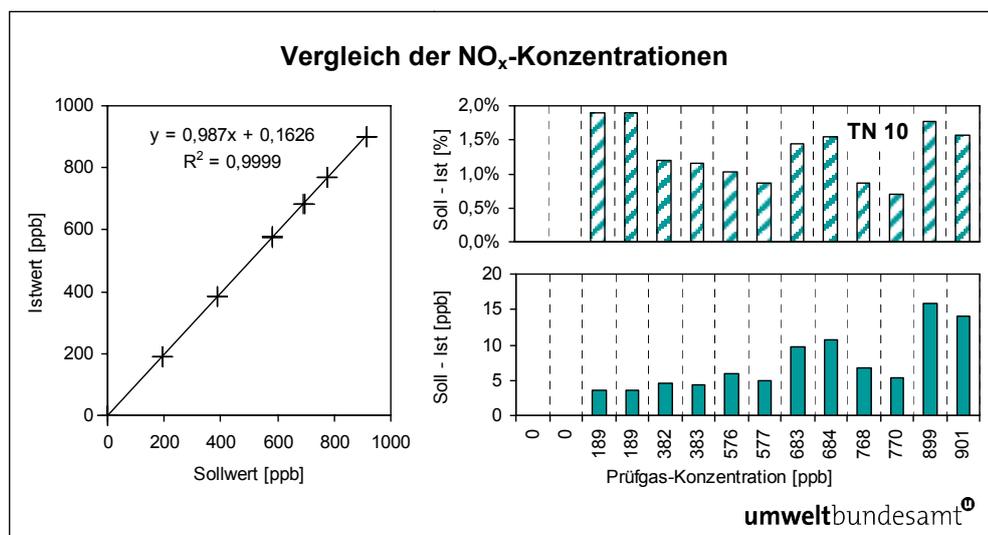


Abbildung 31: Vergleich der gemessenen NO_x-Konzentrationen des Referenzmessgerätes APNA 360CE, S/N. 909014 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba API 700, S/N 823 #NO (TN10: Amt der Salzburger Landesregierung, „Soll“).

TN6 (Amt der Kärntner Landesregierung) stellte einen NO_x-Kalibrator für die Kalibrierung bereit, gab aber keine Sollwerte an, da eine neue Verdünnungsflasche verwendet wurde. Deshalb wird kein Soll-Ist-Vergleich, sondern nur die Liste der zugewiesenen Istwerte angegeben (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Zugewiesene Istwerte für Horiba ASGU 360 TS, S/N HA 0503 (TN6, Amt der Kärntner Landesregierung) (Quelle: Umweltbundesamt).

TN6: Horiba ASGU 360 TS, S/N HA 0503			
Verdünnung	Istwert [ppb]	Verdünnung	Istwert [ppb]
NO NG: 0	0	NO PG4: [1,65 l/2,0 ml]	309,1
NO _x NG: 0	0	NO _x PG4: [1,65 l/2,0 ml]	311,5
NO PG1: [1,5 l/5,4 ml]	926,3	NO PG5: [4,0 l/2,0 ml]	128,7
NO _x PG1: [1,5 l/5,4 ml]	934,2	NO _x PG5: [4,0 l/2,0 ml]	129,4
NO PG2: [1,9 l/5,4 ml]	737,6	NO PG6: [2,0 l/3,9 ml]	503,5
NO _x PG2: [1,9 l/5,4 ml]	742,5	NO _x PG6: [2,0 l/3,9 ml]	506,4
NO PG3: [2,7 l/5,4 ml]	524,6		
NO _x PG3: [2,7 l/5,4 ml]	527,6		

Von einigen Teilnehmerinnen und Teilnehmern wurden auch Gasflaschen zur Kalibrierung bereitgestellt. Die Sollwerte und aufgrund der Kalibrierung zugewiesenen Istwerte sind in Tabelle 6 dargestellt.



Tabelle 6: Sollwerte und zugewiesene Istwerte für NO_x-Gasflaschen
(Quelle: Umweltbundesamt).

TeilnehmerIn	Gasflasche	Sollwert [ppb]		Istwert [ppb]	
		NO	NO _x	NO	NO _x
TN3	LINDE [NO in N ₂], S/N 2008577	315 ²	316 ²	319	320
TN5	Air Liquide [NO in N ₂], S/N 6235B	716 ¹	718 ¹	711	711
TN6	Air Liquide [NO in N ₂], S/N D 160011	850 ³	850 ³	843	845
TN6	Air Liquide [NO in N ₂], S/N 8622 A	792 ³	792 ³	782	784
TN9	LINDE [NO in N ₂], S/N 2521232	414 ⁴	415 ⁴	409	409
TN9	Air Liquide [NO in N ₂], S/N 6605 G	689 ⁴	689 ⁴	703	703
TN9	Air Liquide [NO in N ₂], S/N A 2854	208 ⁴	209 ⁴	207	207
TN13	Air Liquide [NO in N ₂], S/N 4890 C	391 ²	391 ²	341	341
TN13	Air Liquide [NO in N ₂], S/N 9380 C	198 ²	198 ²	202	202

¹ Sollwert laut letzter Kalibrierung im Umweltbundesamt

² Sollwert laut Hersteller

³ Sollwert laut TeilnehmerIn

⁴ Sollwert laut Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg

**maximale
Abweichungen
± 1,3 %**

Die maximalen Abweichungen lagen innerhalb von ± 1,3 %. Bei den NO_x-Kalibratoren handelt es sich um tragbare Verdünnungssysteme mit eingebauter Versorgungsgasflasche. Durch das fortlaufende Spülen des Verdünnungsgasweges ist eine gute Reproduzierbarkeit gewährleistet.

Generell zeigte sich bei den Gasflaschen, dass die Abweichungen gegenüber der Protokollierung von 2006 am Umweltbundesamt oder Herstellerangaben eine Größenordnung von 1,3 % nicht überschreiten. Eine Ausnahme bildet allerdings eine Kalibriergasflasche von TN13, an der ein Minderbefund von 14 % festgestellt wurde. Da dies der einzige Ausreißer der Kalibriergasflaschen des betreffenden Teilnehmers war, ist davon auszugehen, dass es sich dabei um ein instabiles Gemisch handelt, welches nicht mehr brauchbar ist.



2.3.4 Kohlenmonoxid

Standards für CO mit Sollwerten wurden von TN1, TN5, TN7 und TN10 bereitgestellt. Für diese Standards sind die Resultate der Kalibrierung in den folgenden Abbildungen dargestellt.

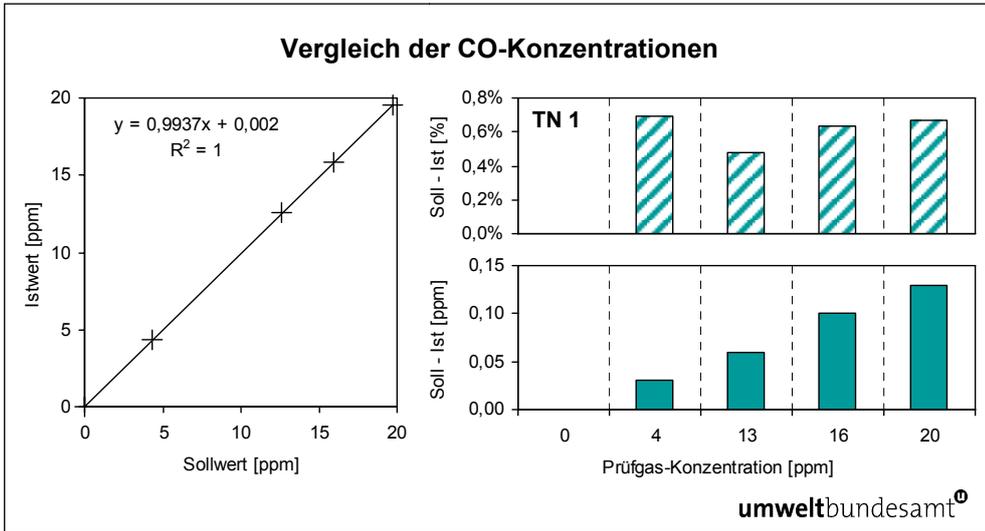


Abbildung 32: Vergleich der gemessenen CO-Konzentration des Referenzmessgerätes NMI, S/N MY9692 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 361 TS, S/N HA 9920 (TN1: Magistratsabteilung 22, Wien, „Soll“).

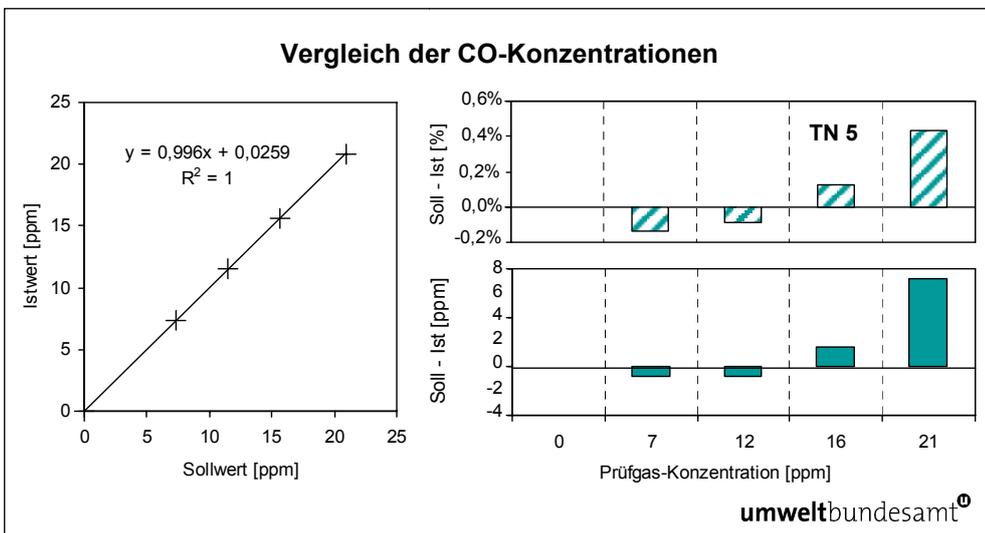


Abbildung 33: Vergleich der gemessenen CO-Konzentration des Referenzmessgerätes NMI, S/N MY9692 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 361 TS, S/N HA 9702 (TN5: Amt der Steiermärkischen Landesregierung, „Soll“).

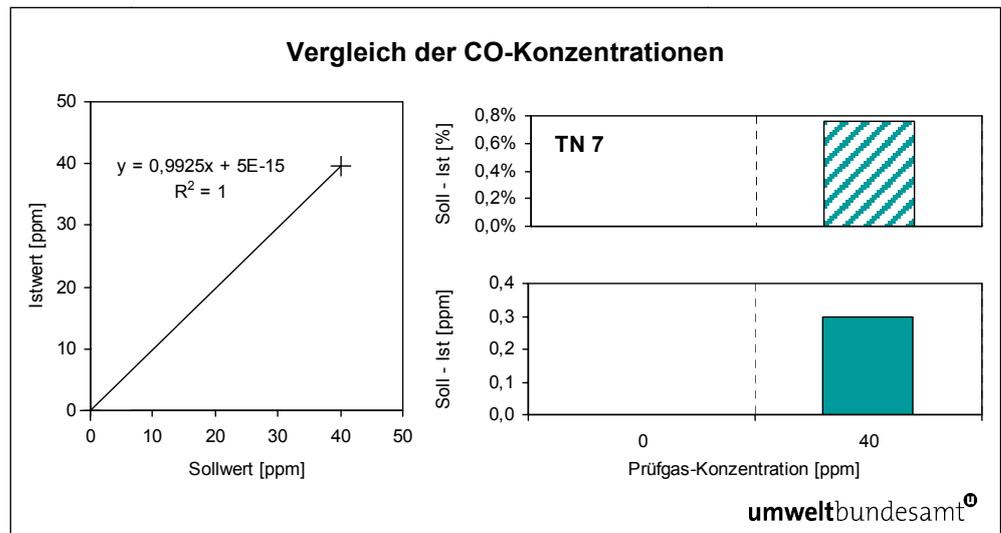


Abbildung 34: Vergleich der gemessenen CO-Konzentration des Referenzmessgerätes NMI, S/N MY9692 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba PGG, S/N HA 9609 (TN7, Amt der Tiroler Landesregierung, „Soll“).

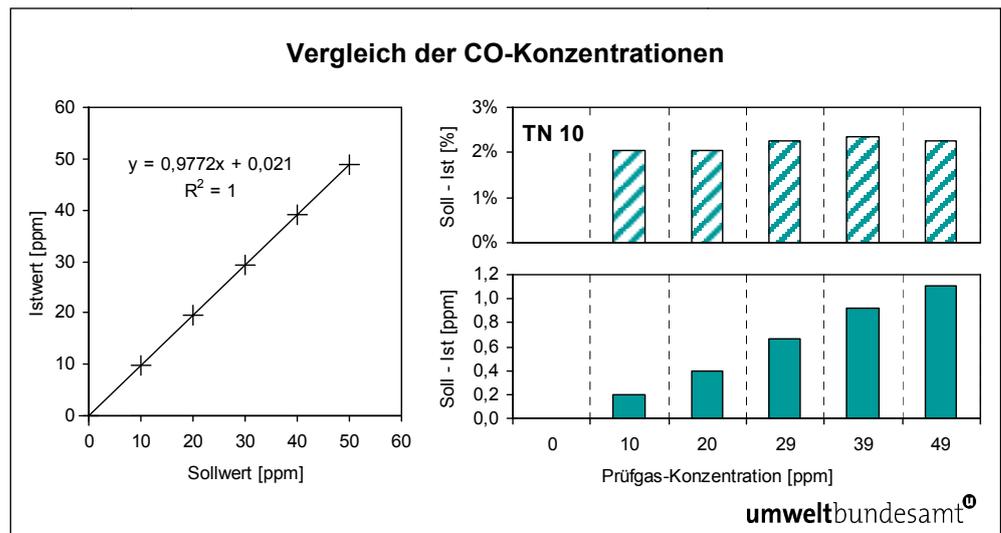


Abbildung 35: Vergleich der gemessenen CO-Konzentration des Referenzmessgerätes NMI, S/N MY9692 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba API 700, S/N 823 #CO (TN10: Amt der Salzburger Landesregierung, „Soll“).

TN3 (Amt der Burgenländischen Landesregierung) stellte einen CO-Standard für die Kalibrierung bereit, gab aber keine Sollwerte an, da eine neue Verdünnungsflasche verwendet wurde. Deshalb wird kein Soll-Ist-Vergleich, sondern nur die Liste der zugewiesenen Istwerte angegeben (siehe Tabelle 7).



Tabelle 7: *Zugewiesene Istwerte für Horiba ASGU 363, S/N HA 9946-CO (TN3, Amt der Burgenländischen Landesregierung) (Quelle: Umweltbundesamt).*

Verdünnung	Istwert [ppb]
NG: [3 l/0 ml]	0,00
PG1: [4 l/250 ml]	70,45
PG2: [4 l/180 ml]	51,66
PG3: [4 l/110 ml]	32,41
PG4: [4 l/60 ml]	39,7

Von einigen Teilnehmerinnen und Teilnehmern wurden auch Gasflaschen zur Kalibrierung bereitgestellt. Die Sollwerte und aufgrund der Kalibrierung zugewiesenen Istwerte sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: *Sollwerte und zugewiesene Istwerte für CO-Gasflaschen (Quelle: Umweltbundesamt).*

TeilnehmerIn	Gasflasche	Sollwert [ppm]	Istwert [ppm]
TN2	MG [CO in S.L.], S/N A 33147	10,03 ¹	10,03
TN3	Linde [CO in N ₂], S/N 1321	40,00 ¹	39,73
TN4	SIAD VTG [CO in S.L.], S/N 26369	6,2 ²	6,22
TN7	Linde [CO in S.L.], S/N 2802F	35,0 mg/m ³	34,7 mg/m ³
TN9	Air Liquide [CO in SL], S/N A 1861	8,43 ³	8,52 ³
TN10	Messer [CO in N ₂], S/N A 3167	14,64 ¹	14,88
TN13	Messer [CO in N ₂], S/N A4062	15,1 ± 2 % ²	15,32
TN13	SL [CO in N ₂], S/N 81298	7,00 ± 2 % ²	6,95

¹ Sollwert laut letzter Kalibrierung im Umweltbundesamt

² Sollwert laut Hersteller

³ Sollwert laut Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg

Bei CO waren die Abweichungen < 2 %, in den meisten Fällen kleiner oder gleich 1 %. Die wenigen eingesetzten dynamischen Verdünnungssysteme lagen zwischen 1 % und 2 % Abweichung. Zwar erscheint die Größenordnung der Abweichung relativ gering, ist aber insofern hoch, als CO allgemein als messtechnisch einfach zu erfassende Komponente angesehen wird. Der Unsicherheitsbeitrag der CO-Messung ist im Vergleich zu anderen Komponenten als deutlich kleiner anzusehen.

**Abweichungen
kleiner als 2 %**

Es ist jedoch zu beachten, dass der Zertifizierungsbereich gemäß EN 14625 0–86 ppm beträgt und messtechnisch bestmöglich abgedeckt werden muss. Die Kalibrierkonzentrationen der einzelnen TeilnehmerInnen liegen derzeit zwischen 10 ppm und 40 ppm. Unterschiede der Linearität verschiedener Messgerätetypen gehen aufgrund des großen zu betrachtenden Bereichs stark in die Messwertbildung im niedrigeren Konzentrationsbereich ein.

Messgeräte verschiedener Hersteller sind nicht immer über einen derartig breiten Konzentrationsbereich vergleichbar linear. Dies führt unter Umständen zu größeren Unterschieden in den Konzentrationen, die unterschiedliche Messgeräte für ein und dasselbe Kalibriergas ausweisen.

Bei den Kalibriergasflaschen zeigte sich eine ähnliche Bandbreite der Abweichungen wie bei den Kalibratoren.

2.4 Vergleich der Durchflussmesseinrichtungen

Für die TeilnehmerInnen TN4, TN5, TN6, TN7, TN9, TN11 und TN13 wurde auch ein Vergleich der Durchflussmesseinrichtungen durchgeführt. Dazu wurden die Durchflussmesseinrichtungen an einem regelbaren MFC („mass flow controller“, Horiba Flowcal, S.Nr. HA0206) mit dem Referenz-Flowmeter des Umweltbundesamt (BIOS Drycal) verglichen.

Durchflussrate nahe 1 m³/h

Die Vergleichsmessungen wurden i. A. speziell für eine Durchflussrate nahe 1 m³/h (16,6 l/min), bezogen auf Umgebungsbedingungen, durchgeführt, weil mit den Durchflussmesseinrichtungen in diesem Bereich die kontinuierlichen Staubmesseinrichtungen der Bundesländer kalibriert werden, und diese Durchflussraten direkt in die Konzentrationsberechnungen eingehen.

Die im Folgenden dargestellten Resultate (je drei Werte pro Durchfluss) sind Mittelwerte aus je zehn Einzelmessungen, bezogen auf die jeweiligen Umgebungsbedingungen. Für TN4 (KROHNE Rotameter) werden die Resultate tabellarisch dargestellt, da nur ein Referenzpunkt (1 m³/h) gemessen wurde. Für die restlichen TeilnehmerInnen sind die Resultate grafisch dargestellt.

Tabelle 9: Vergleich des gemessenen Durchflusses des Referenzmessgerätes BIOS Drycal DC-2, S/N 1173 mit High Cell S/N H1372 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard KROHNE VA 20R, S/N 554544/015 (TN4: Niederösterreichische Umweltschutzanstalt, „Soll“) (Quelle: Umweltbundesamt).

Referenzmessgerät	Standard TN4
990,6 l/h	KROHNE VA 20R, S/N 554544/015: 123 mm
993,4 l/h	KROHNE VA 20R, S/N 554544/015: 123,5 mm

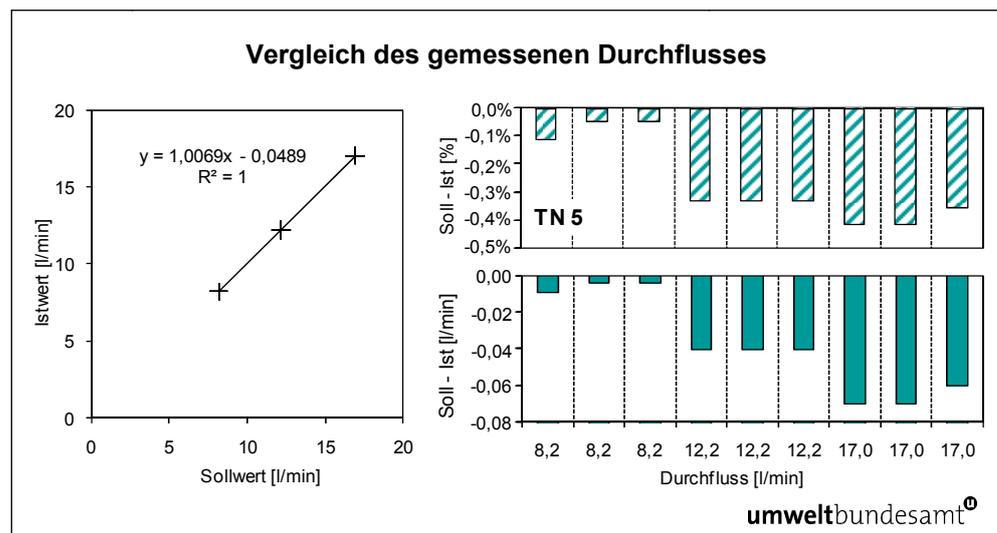


Abbildung 36: Vergleich des gemessenen Durchflusses des Referenzmessgerätes BIOS Drycal DC-2, S/N 1173 mit High Cell S/N H1372 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard BIOS Drycal DC-2M Rev 1.14, S/N B1007 (TN5: Amt der Steiermärkischen Landesregierung, „Soll“).

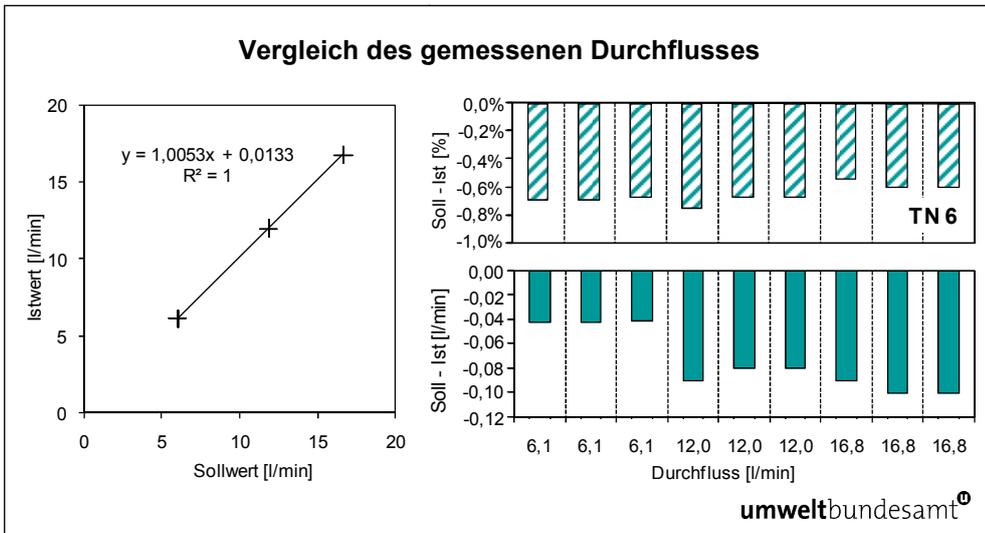


Abbildung 37: Vergleich des gemessenen Durchflusses des Referenzmessgerätes BIOS Drycal DC-2, S/N 1173 mit High Cell S/N H1372 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard BIOS Drycal DC-2M Rev 1.14, S/N B1206 mit High Cell DC-HC-1 Rev.E, S/N H2195 (TN6: Amt der Kärntner Landesregierung, „Soll“).

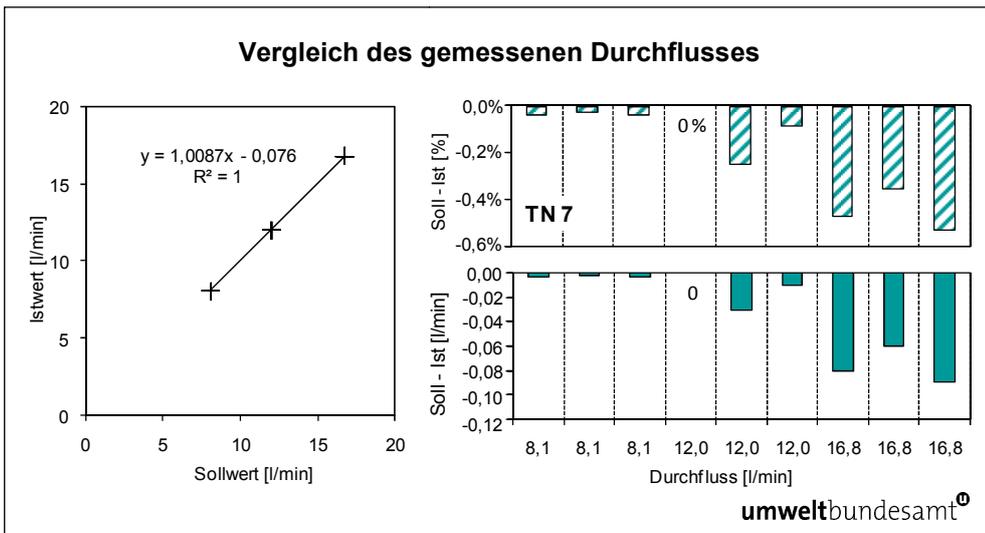


Abbildung 38: Vergleich des gemessenen Durchflusses des Referenzmessgerätes BIOS Drycal DC-2, S/N 1173 mit High Cell S/N H1372 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard BIOS Drycal DC-2M Rev 1.14, S/N B1188 mit High Cell DC-HC-1 Rev.E, S/N H2262 (TN7: Amt der Tiroler Landesregierung, „Soll“).

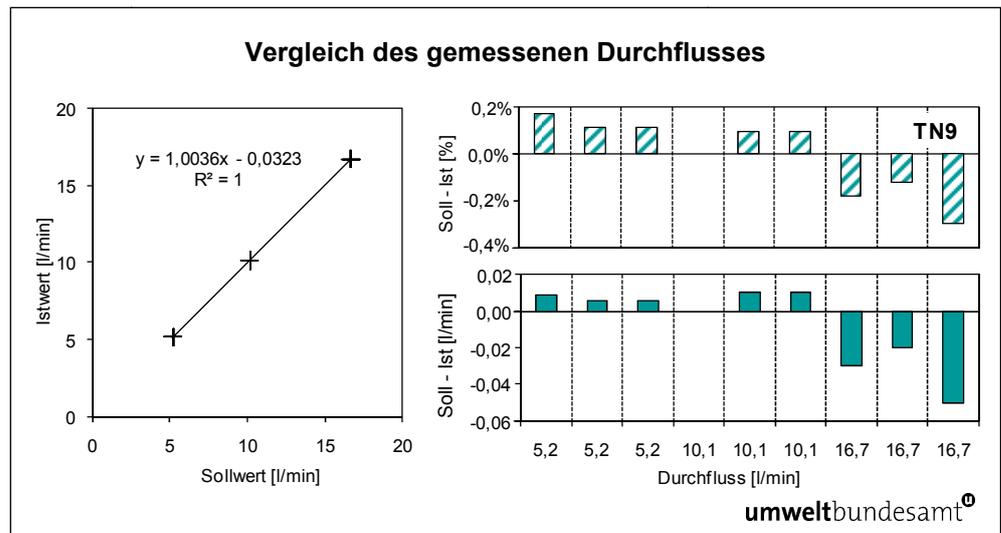


Abbildung 39: Vergleich des gemessenen Durchflusses des Referenzmessgerätes BIOS Drycal DC-2, S/N 1173 mit High Cell S/N H1372 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard BIOS Drycal DC-2M Rev. 1.14, S/N B1240 mit High Cell DC-HC-1 Rev.E, S/N H2321 (TN9: Umweltinstitut Vorarlberg, „Soll“).

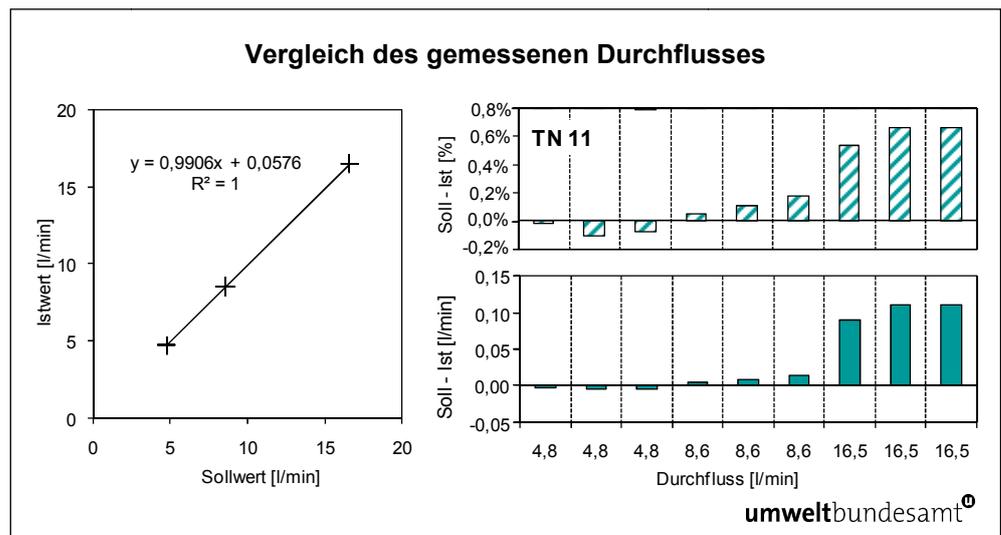


Abbildung 40: Vergleich des gemessenen Durchflusses des Referenzmessgerätes BIOS Drycal DC-2, S/N 1173 mit High Cell S/N H1372 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard BIOS Drycal lite, S/N 3231 (TN11: Amt der Oberösterreichischen Landesregierung, „Soll“).

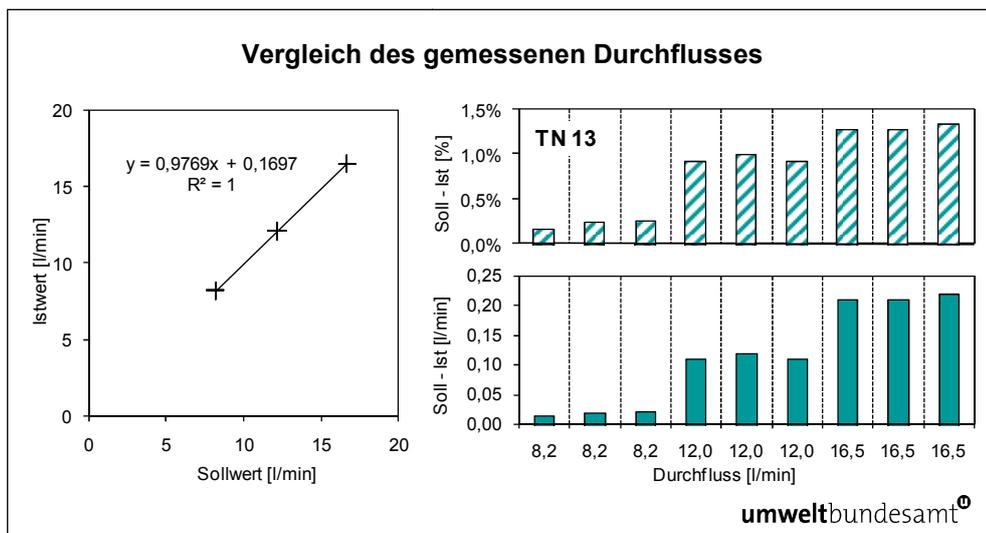


Abbildung 41: Vergleich des gemessenen Durchflusses des Referenzmessgerätes BIOS Drycal DC-2, S/N 1173 mit High Cell S/N H1372 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard BIOS Drycal DC-2M Rev 1.08B, S/N B620 mit High Cell DC-HC-1 Rev.E, S/N H1413 (TN13: Slowenische Umweltagentur, „Soll“).

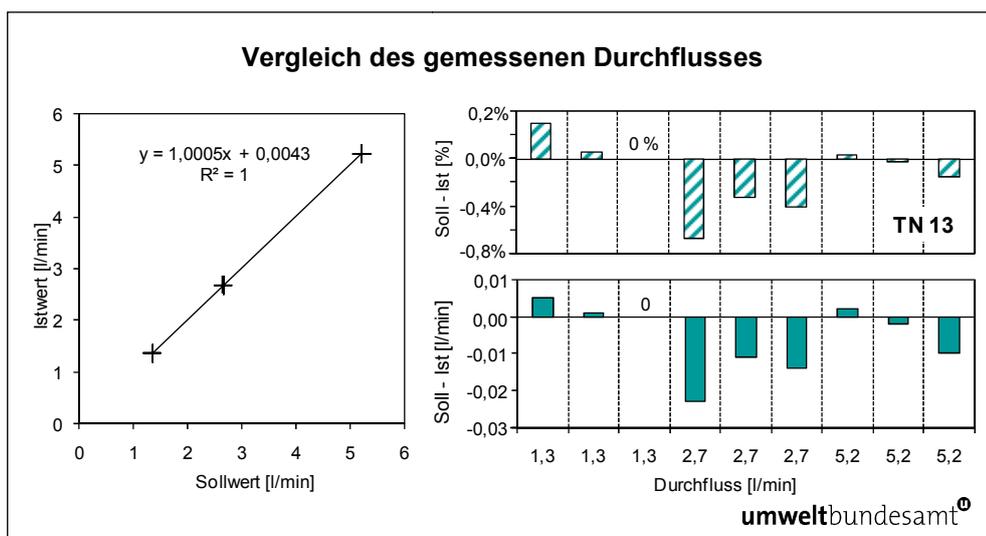


Abbildung 42: Vergleich des gemessenen Durchflusses des Referenzmessgerätes BIOS Drycal DC-2, S/N 1173 mit High Cell S/N H1372 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard BIOS Drycal DC-2M Rev 1.08B, S/N B620 mit Med Cell DC-1SC Rev.E, S/N S2612 (TN13: Slowenische Umweltagentur, „Soll“).

Die festgestellten Unterschiede liegen unter einem Prozent. Aufgrund der Messunsicherheit von ca. 0,5 % laut Herstellerangaben ist daher eine weitere Verbesserung des Ergebnisses kaum realisierbar. Ein Unterschied in der Durchflussmessung von 1 % trägt im Grenzwert zu einer Messunsicherheit von 0,5 µg/m³ PM₁₀ bei.

**Unterschiede
< 1 %**

2.5 Vergleich der Kalibriermittel für die kontinuierliche Feinstaubmessung

2.5.1 Foliensätze für radiometrische Feinstaubmessung

Für die kontinuierliche, radiometrische Feinstaubmessung dienen Foliensätze mit SiO₂ als Kalibriermittel. Die von den Messlabors der Bundesländer verwendeten Foliensätze wurden mit einem Foliensatz des Umweltbundesamt (Seriennummer 9005) verglichen.

Für den Vergleich wurden die folgenden Geräte verwendet: FH 62 I-N S/N 0102 für den Foliensatz von TN 11 (Amt der Oberösterreichischen Landesregierung), weil dieser Teilnehmer ein Gerät dieses Typs verwendet; FH62 I-R S/N 0217 für die Foliensätze von TN1, TN3, TN4, TN5, TN6, TN7, TN9 und TN10. Foliensätze für Geräte des Typs „THERMO SHARP“ wurden nicht überprüft, da derzeit kein entsprechendes Gerät und kein Foliensatz am Umweltbundesamt vorhanden sind.

Da die Messgeräte über den Messbereich erfahrungsgemäß schwanken, wird für die Bewertung das Ergebnis der Regressionsgeraden herangezogen.

Im Folgenden sind die Resultate der Vergleiche angegeben. Die Sollwerte sind entweder die vom Hersteller angegebenen Werte oder jene Werte, die von den TeilnehmerInnen aufgrund des letzten Vergleichs zugewiesen wurden. Die Istwerte wurden aus der Messung des Foliensatzes des Umweltbundesamt bestimmt, wobei der Wert der Nullfolie gleich 0 gesetzt wurde. Jede Folie wurde zweimal gemessen.

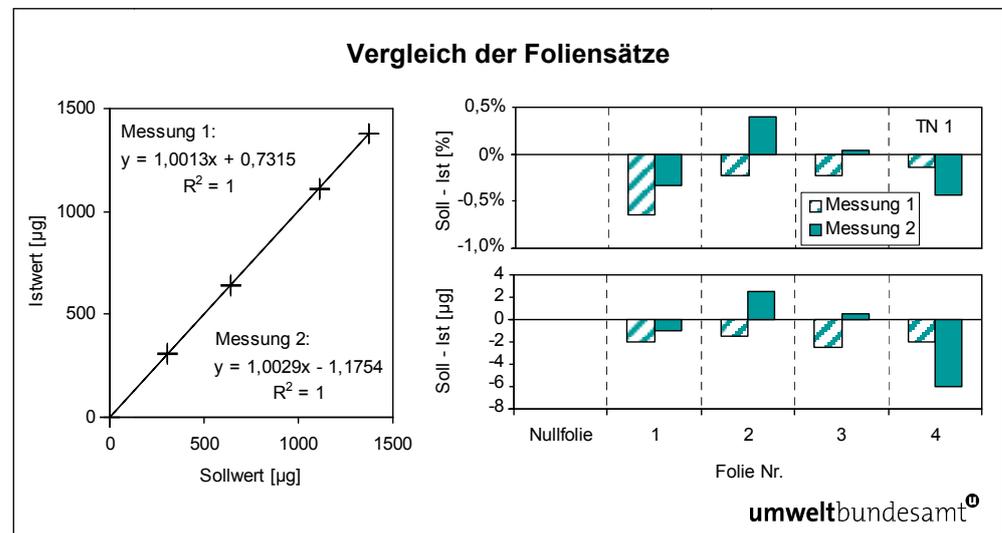


Abbildung 43: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9005 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 9006 (TN1: Magistratsabteilung 22 der Stadt Wien, „Soll“). Die Sollwerte sind vom Hersteller angegeben (Werte für das SiO₂-Verfahren).

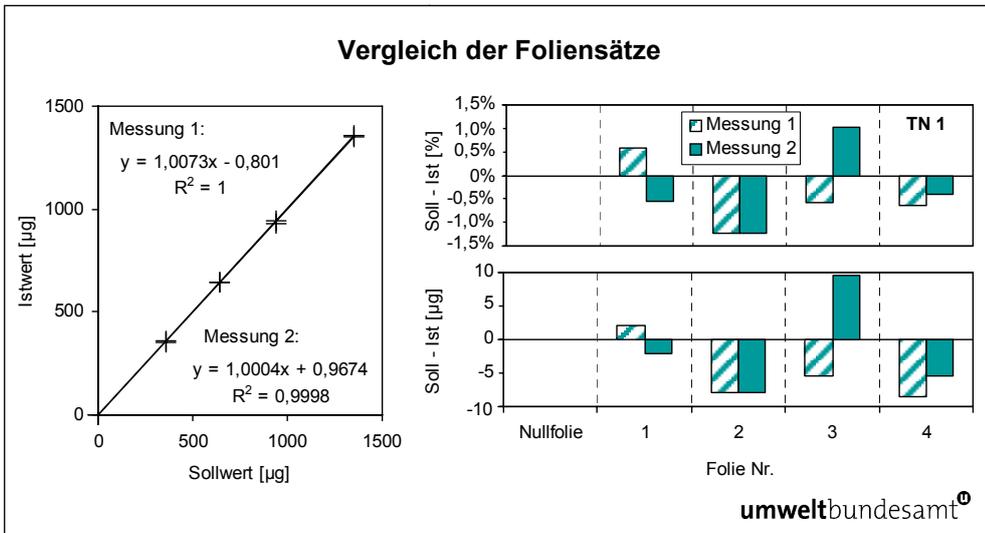


Abbildung 44: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9005 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 9007 (TN1: Magistratsabteilung 22 der Stadt Wien, „Soll“). Die Sollwerte sind vom Hersteller angegeben (Werte für das SiO₂-Verfahren).

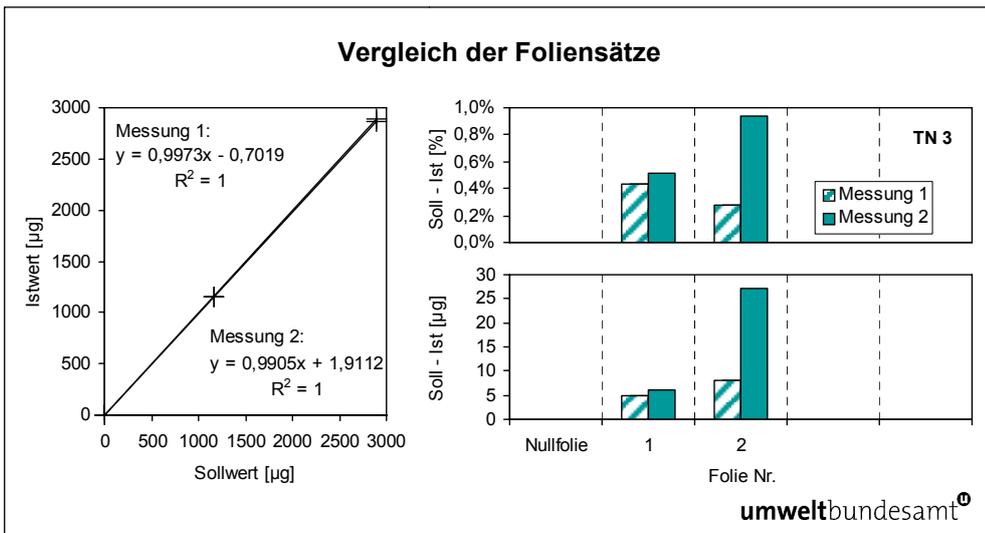


Abbildung 45: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9005 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 241 (TN3: Amt der Burgenländischen Landesregierung, „Soll“). Die Sollwerte wurden vom Teilnehmer angegeben. Dieser Foliensatz besteht aus drei Folien.

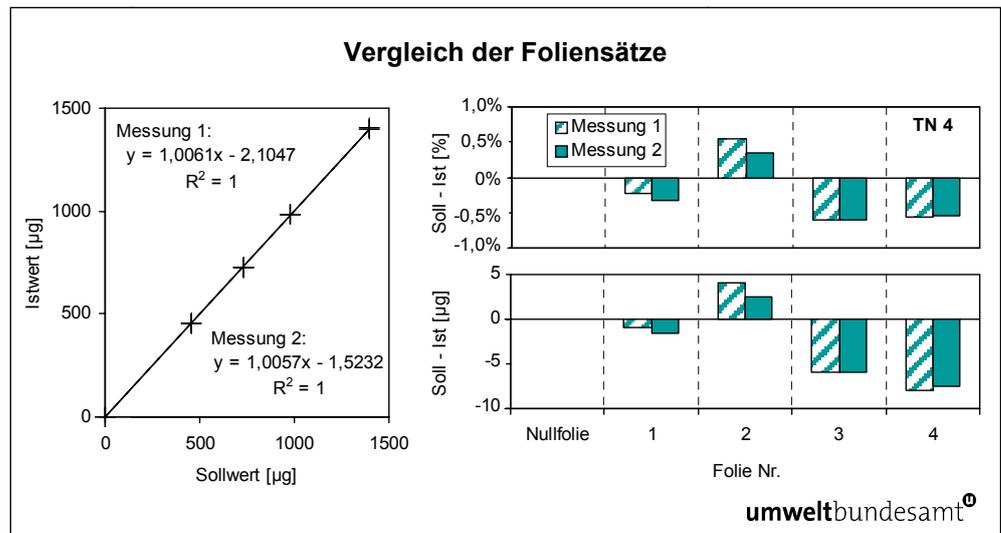


Abbildung 46: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9005 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 9000 (TN4: Niederösterreichische Umweltschutzanstalt, „Soll“). Die Sollwerte wurden vom Teilnehmer angegeben.

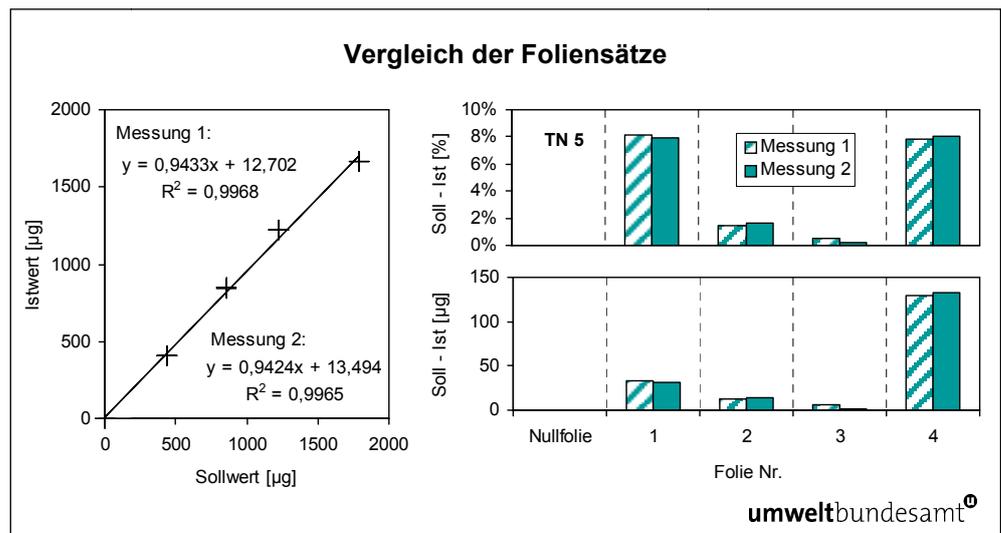


Abbildung 47: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9005 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 9002 (TN5: Amt der Steiermärkischen Landesregierung, „Soll“). Die Sollwerte sind vom Hersteller angegeben (Werte für das SiO₂-Verfahren).

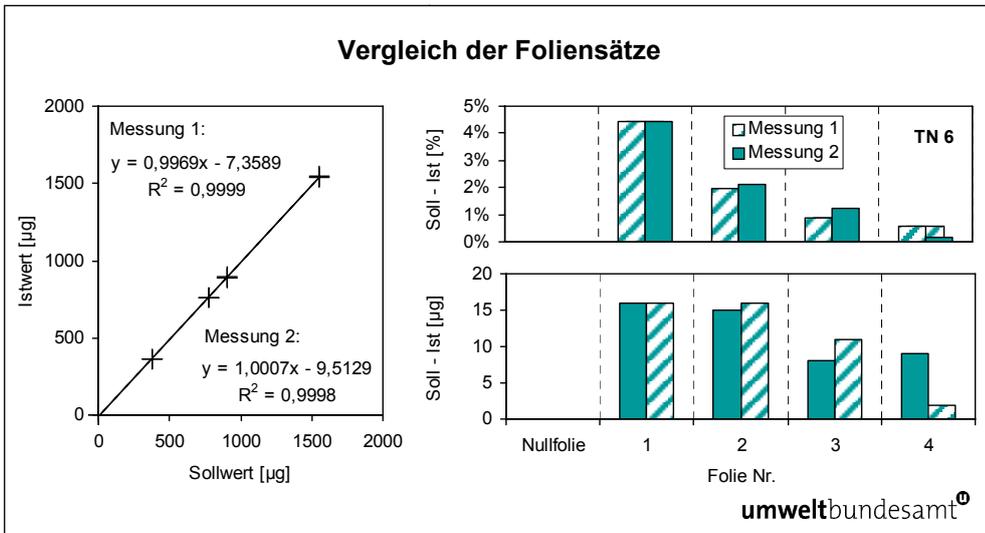
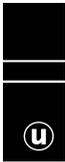


Abbildung 48: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9005 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 9022 (TN6: Amt der Kärntner Landesregierung, „Soll“). Die Sollwerte sind vom Hersteller angegeben (Werte für das SiO₂-Verfahren).

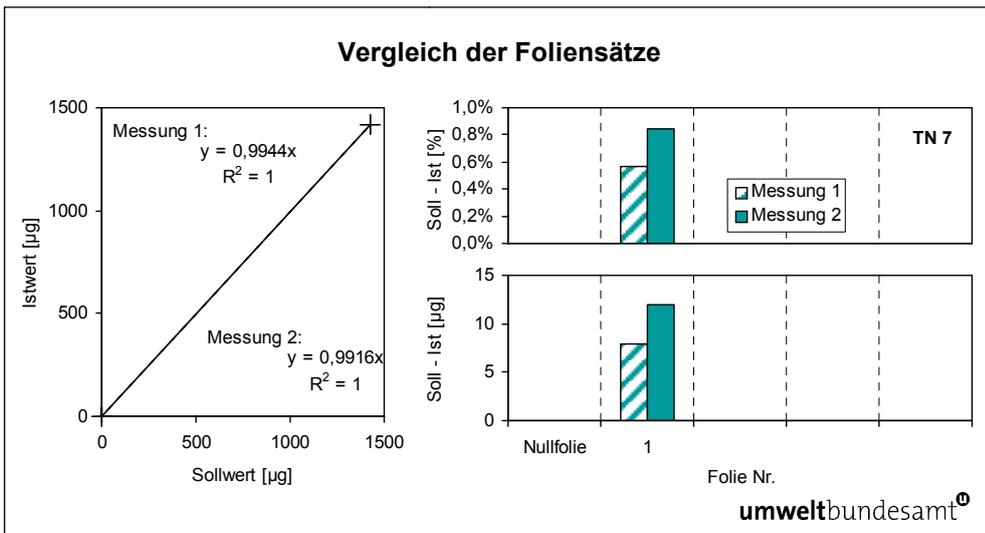


Abbildung 49: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9005 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 204 (TN7: Amt der Tiroler Landesregierung, „Soll“). Die Sollwerte sind vom Hersteller angegeben (Werte für das SiO₂-Verfahren). Dieser Foliensatz besteht aus zwei Folien.

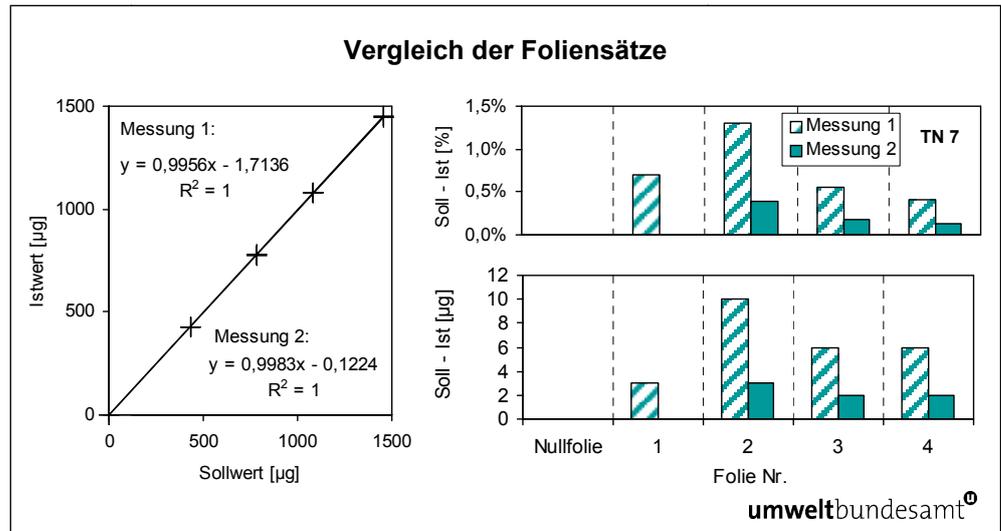


Abbildung 50: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9005 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 9001 (TN7: Amt der Tiroler Landesregierung, „Soll“). Die Sollwerte sind vom Hersteller angegeben (Werte für das SiO₂-Verfahren). Die Abweichung bei Messung 2 für Folie 1 beträgt 0.

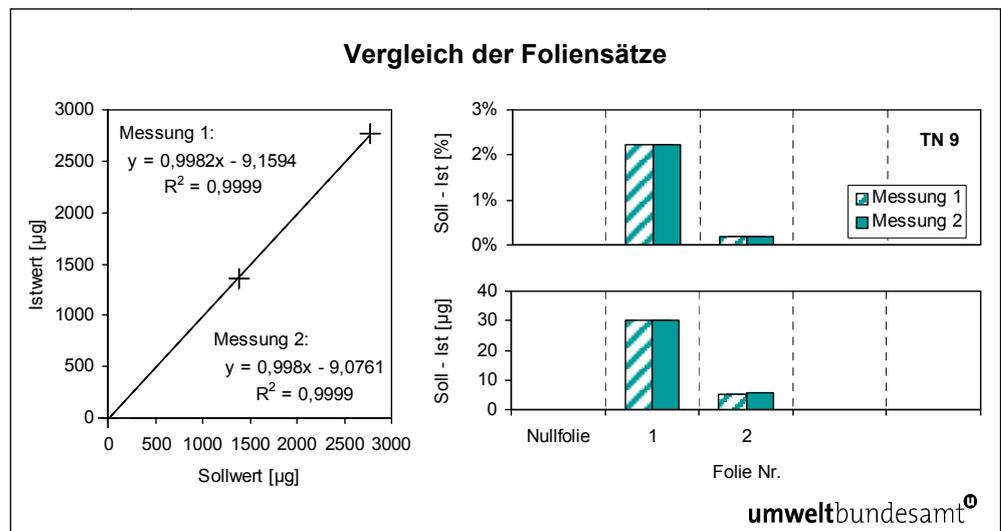


Abbildung 51: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9005 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 307 (TN9: Umweltinstitut Vorarlberg, „Soll“). Die Sollwerte sind vom Hersteller angegeben (Werte für das SiO₂-Verfahren). Dieser Foliensatz besteht aus drei Folien.

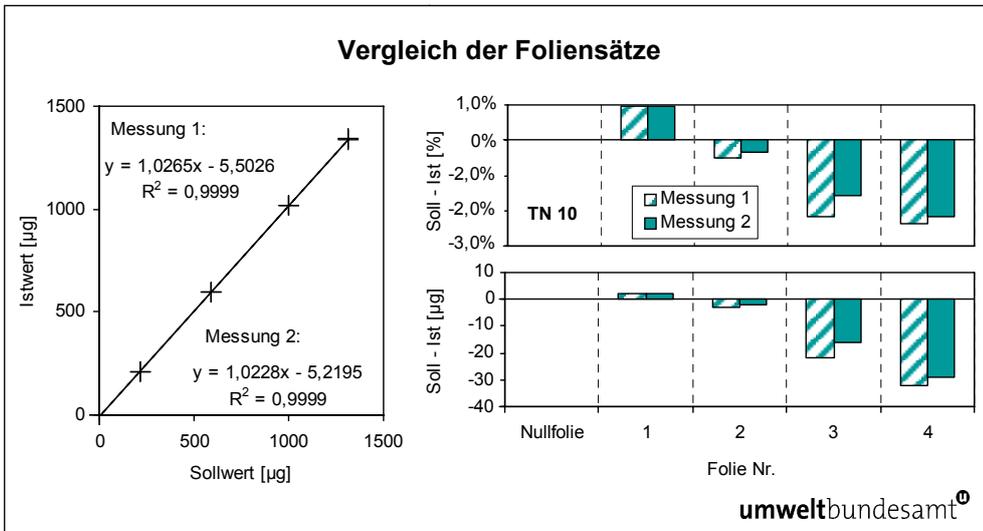


Abbildung 52: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9005 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 9017 (TN10: Amt der Salzburger Landesregierung, „Soll“). Die Sollwerte sind vom Hersteller angegeben (Werte für das SiO₂-Verfahren).

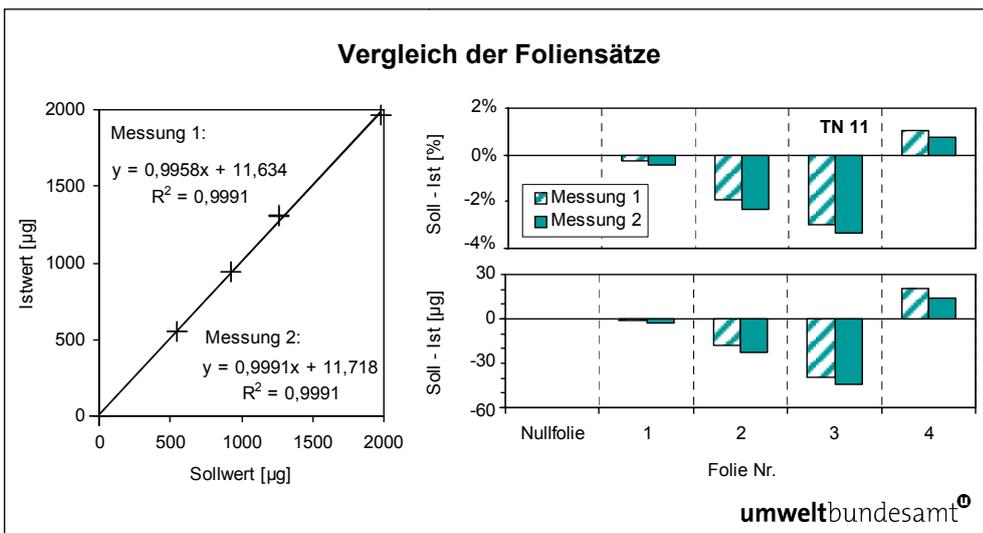


Abbildung 53: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9005 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 9003 (TN11: Amt der Oberösterreichischen Landesregierung, „Soll“). Die Sollwerte wurden vom Teilnehmer angegeben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Abweichungen zwischen Soll- und Istwert bei maximal 5 % lagen, nur in einem Fall wurden Abweichungen bis 8 % festgestellt (siehe Abbildung 47). Die größten Abweichungen traten in jenen Fällen auf, in denen die Herstellerangaben als Sollwerte beibehalten wurden. In jenen Fällen, in denen die Messdaten vom Vorjahr als Sollwerte verwendet wurden, war die Abweichung geringer.

Die Abweichungen lassen sich durch Nichtlinearitäten der einzelnen Messgeräte (auch bei den Angaben der Hersteller) sowie durch das Rauschen aufgrund des Messprinzips (Beta-Zerfall) erklären.

**Abweichungen
meist unter 5 %**



2.5.2 TEOM-Filter

Zur Überprüfung der Kalibrierkonstante bei Messungen nach der TEOM-Methode („Tapered Element Oscillating Microbalance“) werden Filter ausgewogen. Im Rahmen des Kalibrierworkshops wurden von TN5 und TN11 derartige Filter dem Umweltbundesamt zur Überprüfung bereitgestellt. Die Masse dieser Filter wurde mit zwei Waagen (Sartorius MC210P und Mettler Toledo) im Waagraum bei 20 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit bestimmt und die Werte den Teilnehmern mitgeteilt (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10: Masse der TEOM-Filter (jeweils Mittelwert aus drei Wägungen)

(Quelle: Umweltbundesamt).

Teilnehmer und Filternummer	Sartorius MC210P (Nachweisgrenze 10 µg)	Mettler Toledo (Nachweisgrenze 1 µg)
TN5, Filter 1	0,11669 g	0,116696 g
TN5, Filter 2	0,11286 g	0,112859 g
TN5, Filter 3	0,11627 g	0,116277 g
TN11, Filter 1	0,11306 g	0,113063 g
TN11, Filter 2	0,11386 g	0,113866 g
TN11, Filter 3	0,11189 g	0,111898 g
TN11, Filter 4	0,11003 g	0,110030 g

Die bei der Wägung festgestellten Werte werden von den Teilnehmern verwendet, um die Konstanten in den TEOM-Messgeräten zu überprüfen. Da die Filter maximal sechsmal verwendet und anschließend durch neue Filter ersetzt werden, ist ein Vergleich mit den Werten von Vorjahr in der Regel nicht möglich.



3 SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

Aus den in Kapitel 2 dargestellten Resultaten lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen: Bei allen Komponenten und auch bei der Durchflussmessung wurden insgesamt nur geringe Abweichungen festgestellt. Einzelne Ausreißer wurden identifiziert und korrigiert.

Daneben wurden vom Kalibrierlabor des Umweltbundesamt im Lauf des Jahres 2007 weitere Aufgaben wahrgenommen. Es handelte sich dabei um die Teilnahme an einem internationalen Ringversuch des JRC an der Ringanlage in Essen, das Upgrade des SRP 26-Ozonprimärnormals und die Dokumentation der Stabilität desselben sowie den bilateralen internationalen Abgleich der Kalibrierstandards an der „Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt“ (EMPA) in Dübendorf (Schweiz). Diese Aktivitäten sind im internen Bericht des Kalibrierlabors (UMWELTBUNDESAMT 2008a) dokumentiert.

Der nächste Kalibrierworkshop ist im Bericht „Kalibrierworkshop 2008“ (UMWELTBUNDESAMT 2008b) beschrieben.

***weitere Aktivitäten
des Kalibrierlabors***



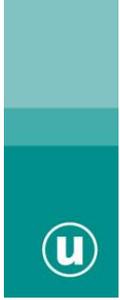
4 LITERATURVERZEICHNIS

UMWELTBUNDESAMT (2008a): Wolf, A.: Interner Aktivitätsbericht des Kalibrierlabors des Umweltbundesamt 2007. Interner Bericht. Umweltbundesamt, Wien.

UMWELTBUNDESAMT (2008b): Wolf, A. & Moosmann, L.: Nationales EU-Referenzlabor für Luftschadstoffe – Kalibrierworkshop 2008. Reports, Bd. REP-0180. Umweltbundesamt, Wien.

Rechtsnormen und Leitlinien

Messkonzept-VO zum IG-L (MKV; BGBl. II 358/98 i.d.F. BGBl II 500/2006): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, mit der die Verordnung über das Messkonzept zum Immissionsschutzgesetz Luft geändert wird.



Umweltbundesamt GmbH

Spittelauer Lände 5
1090 Wien/Österreich

Tel.: +43-(0)1-313 04

Fax: +43-(0)1-313 04/5400

office@umweltbundesamt.at

www.umweltbundesamt.at

Im Umweltbundesamt findet jährlich ein Kalibrierworkshop für Messnetzbetreiber der österreichischen Bundesländer sowie weitere Betreiber von Messnetzen statt, um die Rückführbarkeit von Kalibrierstandards für Luftschadstoffe auf die Kalibrierstandards des Umweltbundesamt sicherzustellen.

Am Kalibrierworkshop im Jänner und Februar 2007 blieben für die Komponente Ozon die Abweichungen zwischen dem Standard des Umweltbundesamt und jenen der teilnehmenden Messnetzbetreiber in den meisten Fällen unter einem Prozent. Bei Schwefeldioxid wurden Abweichungen bis ca. 3 % festgestellt, bei Stickstoffoxiden und Kohlenmonoxid unter 2 %.

Im Rahmen des Kalibrierworkshops wurden auch die Durchflussmess-einrichtungen sowie die Foliensätze für radiometrische Feinstaubmess-geräte mit einem Foliensatz des Umweltbundesamt verglichen.