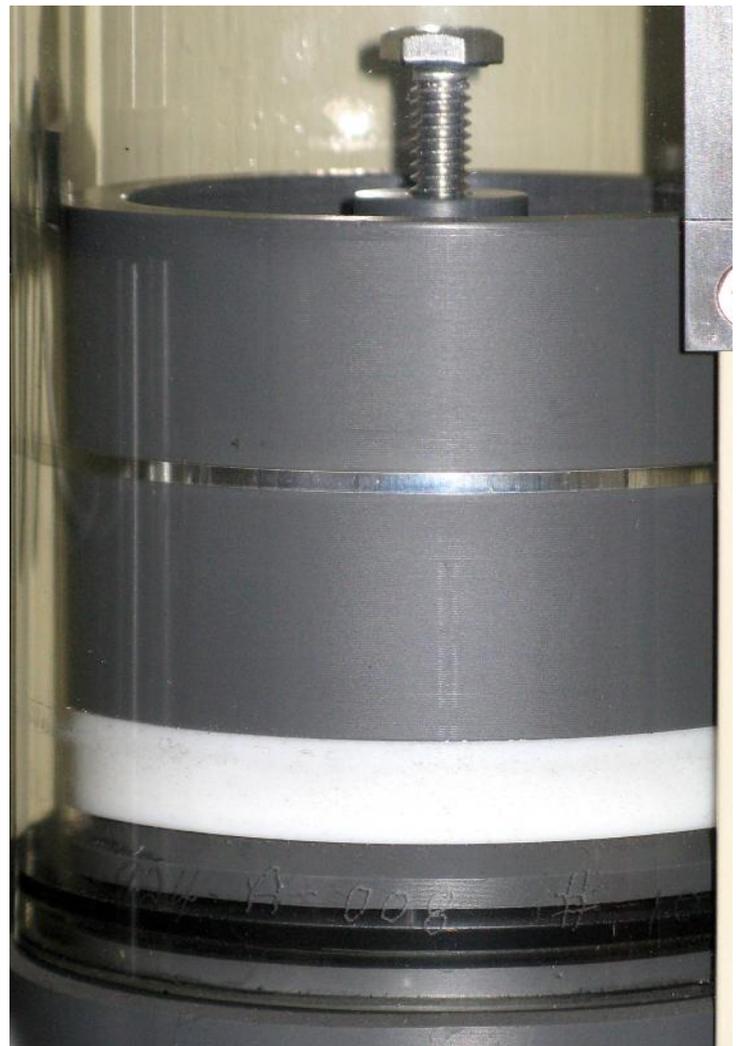


Nationales EU-Referenzlabor für Luftschadstoffe

Kalibrierworkshop 2008





umweltbundesamt^U

NATIONALES EU-REFERENZLABOR FÜR LUFTSCHADSTOFFE

Kalibrierworkshop 2008

Andreas Wolf
Lorenz Moosmann

REPORT-0180

Wien, 2008



Projektleitung

Marina Fröhlich

AutorInnen

Andreas Wolf

Lorenz Moosmann

Lektorat

Maria Deweis

Satz/Layout

Manuela Kaitna

Titelbild

Brooks VOL-U-METER: Schwimmer mit Quecksilber-Dichtung, primäre Durchflussmeseinrichtung

(© 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

Gedruckt auf Recyclingpapier

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2008

Alle Rechte vorbehalten

ISBN 3-85457-978-0



INHALT

	ZUSAMMENFASSUNG	5
	SUMMARY	7
1	EINLEITUNG	8
2	KALIBRIERWORKSHOP 2008	10
2.1	Ablauf des Kalibrierworkshops	11
2.2	Vergleich der beiden nationalen EU-Referenzlabors	13
2.2.1	Ozon	13
2.2.2	Schwefeldioxid	14
2.2.3	Stickstoffoxid	15
2.2.4	Kohlenmonoxid	15
2.3	Vergleich mit den übrigen Teilnehmerinnen und Teilnehmern	16
2.3.1	Ozon	16
2.3.2	Schwefeldioxid	23
2.3.3	Stickstoffoxide	28
2.3.4	Kohlenmonoxid	33
2.4	Vergleich der Durchflussmesseinrichtungen	37
2.5	Vergleich der Kalibriermittel für die kontinuierliche Feinstaubmessung	43
2.5.1	Foliensätze für radiometrische Feinstaubmessung	43
2.5.2	TEOM-Filter	49
3	SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK	50
4	LITERATURVERZEICHNIS	51

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 von Jänner bis März 2008 nahmen die Messnetzbetreiber der neun österreichischen Bundesländer, die Niederösterreichische Umweltschutzanstalt, das Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft sowie die Umweltagentur Bozen 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 zwei weiteren Abweichungen von ca. 1,5 %. Die betroffenen Geräte wurden rekaliert.

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 2007 protokolliert worden waren, zeigten sich Abweichungen bis maximal 3 %. Diese Abweichungen sind dadurch zu erklären, dass bei den entsprechenden Gasflaschen der vom Hersteller garantierte Stabilitätszeitraum von maximal 12 Monaten bereits überschritten ist.

Bei den Stickstoffoxiden (NO_x) lagen die Abweichungen bei allen Messsystemen mit einer Ausnahme unter 1,3 %. Bei den Kalibriergasflaschen zeigten sich Abweichungen von 0,2 % bis 22 %, wobei der Minderbefund von 22 % auf ein instabiles Gasgemisch zurückzuführen ist.

Auch bei Kohlenmonoxid (CO) wurden bei den Kalibratoren und den Kalibriergasflaschen Abweichungen in vergleichbarer Größe ($< 1,5$ %) festgestellt. Bei den Kalibratoren können die Abweichungen durch Unterschiede in der Linearität über den Zertifizierungsbereich erklärt werden. Eine Verbesserung bei CO ist durch die Verwendung eines einheitlichen Kalibrierpunkts bei niedrigerer Konzentration zu erreichen.

Ebenso 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 einem Foliensatz bei bis zu 8 %, bei den restlichen Foliensätzen unter 3,5 %. 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, gemäß einer Empfehlung des europäischen Referenzlabors für Luftgüte (ERLAP), mindestens alle drei Jahre 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 from January to March 2008 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 and the Bozen Environmental Agency.

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 another two standards, deviations amounted to around 1.5 %. The respective instruments were recalibrated.

For sulfur dioxide (SO_2), deviations of up to around 3 % were found. 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 2007 showed deviations of up to 3 %. These discrepancies can be explained by the fact that the stability period of up to twelve months guaranteed by the manufacturer had expired for these gas cylinders.

For nitrogen oxides (NO_x), deviations were below 1.3 % for all monitoring systems except one. The calibration gas cylinders exhibited deviations between 0.2 % and 22 %, with the negative deviation of 22 % being attributable to an instable gas mixture.

Similarly, deviations for carbon monoxide (CO) were found to be of comparable magnitude (smaller than 1.5 %). The calibrators' deviations can be explained by linearity differences across the certification range. CO results may be improved by using a standardized calibration point at lower concentrations.

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. Deviations of measured values amounted to up to 8 % for one foil set, for the other ones they were below 3.5 %. 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 measurement quality, interlaboratory comparison exercises should be undertaken at least every three years according to the recommendation of the European Reference Laboratory for Atmospheric Pollution (ERLAP).



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.

rechtliche Grundlagen

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.

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.

TeilnehmerInnen

Neben den österreichischen Messnetzbetreiberinnen und -betreibern haben 2008 auch die Niederösterreichische Umweltschutzanstalt, das Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft sowie die Umweltagentur Bozen teilgenommen.

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.

internationaler Vergleich der Kalibrierstandards

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).

Der Internationale Vergleich der Kalibrierstandards für die Komponenten O₃, NO_x, CO und SO₂ fand in der Zeit vom 17. bis 19. Dezember 2007 in den Labors der EMPA in Dübendorf statt.

Die Unterschiede für die Komponenten SO₂, NO und CO lagen im Bereich von kleiner als 1 % (SO₂: 0,4 %, NO_x: 0,5 %, CO: 0,4 %).



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 Teilunsicherheitsbeiträge 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.

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.

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.

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 jährlichen internen Aktivitätsbericht des Kalibrierlabors beschrieben. Der Bericht über die Arbeiten im Kalenderjahr 2007 wird derzeit fertiggestellt (UMWELTBUNDESAMT 2008a). Der Bericht über die Arbeiten im Kalenderjahr 2008 wird im Jahr 2009 erstellt.

Messunsicherheit

O₃-Standard

Kalibrierworkshop

weitere Aktivitäten



2 KALIBRIERWORKSHOP 2008

Der Kalibrierworkshop fand in der Zeit vom 28. Jänner 2008 bis 28. März 2008 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 sowie das Kalibrierlabor der Umweltagentur der autonomen Provinz Bozen, Italien.

Tabelle 1: TeilnehmerInnen am Kalibrierworkshop 2008.

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 , Flow
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, Filter, 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, CO, O ₃ , Staubfolien, Flow
TN10	Amt der Salzburger Landesregierung	Hr. Mattiscek	SO ₂ , NO _x , CO, O ₃ , Staubfolien
TN11	Amt der Oberösterreichischen Landesregierung	Hr. Ing. Gabrysch, Hr. Ing. Stummer	SO ₂ , NO _x , CO, O ₃ , Staubfolien, Filter, Flow Hinweis: Nationales EU-Referenzlabor
TN12	Umweltagentur Bozen	Hr. Kerschbaumer, Hr. Vigl	NO _x , CO, O ₃

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 2007 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 beiden folgenden Abbildungen dargestellt.

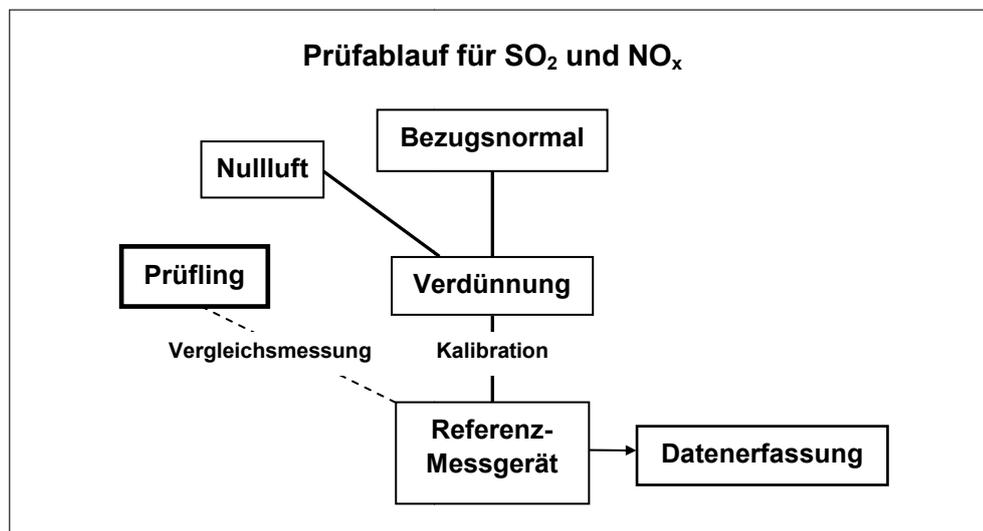


Abbildung 1: Schematischer Prüfablauf für SO₂, NO_x und CO (Quelle: Umweltbundesamt, modifiziert nach EMPA – Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt).

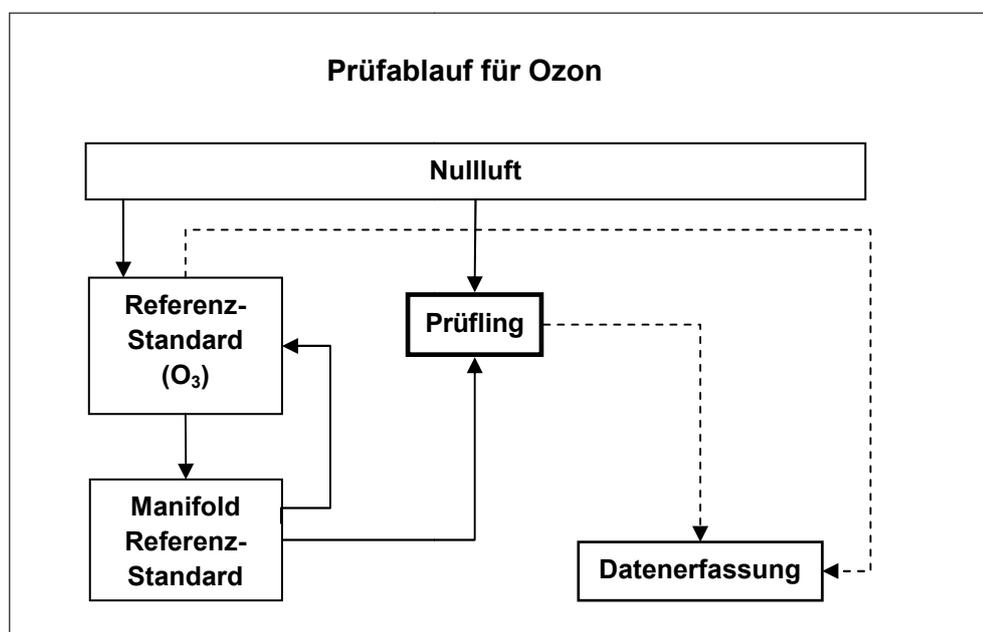


Abbildung 2: Schematischer Prüfablauf für Ozon. Sowohl der Referenzstandard als auch der Prüfling werden aus derselben Nullluftquelle versorgt. Beim Prüfling wird der Analysator mit dem vom Referenzstandard erzeugten und gemessenen Kalibriergas beaufschlagt (Quelle: Umweltbundesamt, modifiziert nach EMPA – Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt).



**Messunsicherheit
der vergleichenden
Kalibrierstandards**

Die Messunsicherheit der zur Zertifizierung verwendeten Primärgase für die Komponenten SO₂, 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).

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 der 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 3) und TEI 49 C-PS/TS (siehe Abbildung 4).

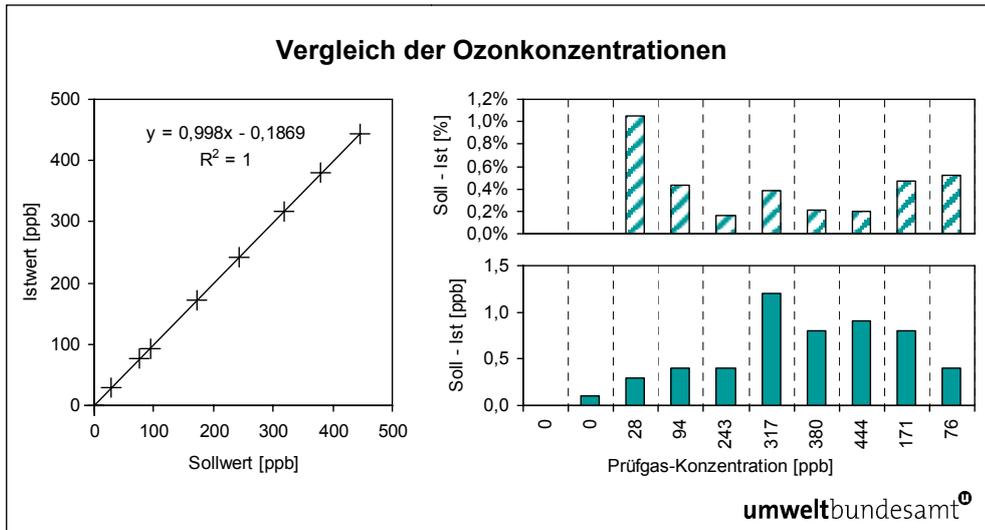


Abbildung 3: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Primärstandards NIST SRP #26 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 C-PS, S/N 62988-337 (Amt der Oberösterreichischen Landesregierung, „Ist“).

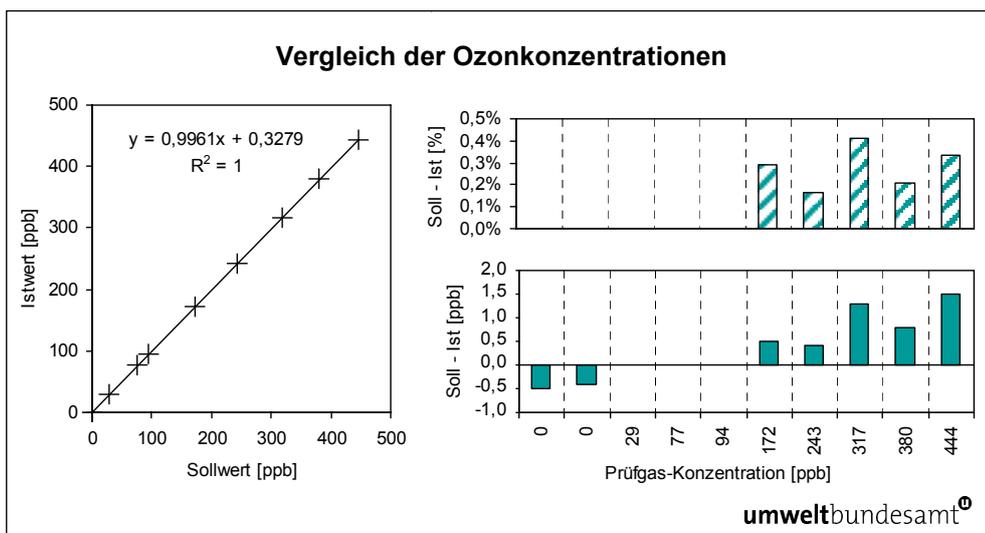


Abbildung 4: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Primärstandards NIST SRP #26 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 C-PS/TS, S/N 0503010330 (Amt der Oberösterreichischen Landesregierung, „Ist“).

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 5 zeigt den Vergleich der gemessenen SO₂-Konzentrationen. Das Referenzmessgerät ist mit dem Primärstandard des Umweltbundesamt kalibriert (dynamische Verdünnung aus NMI 17331 SG). Im Folgenden werden – im Gegensatz zu Ozon – die vom Umweltbundesamt gemessenen Konzentrationen als „Ist“ bezeichnet, jene des Amtes der Oberösterreichischen Landesregierung als „Soll“.

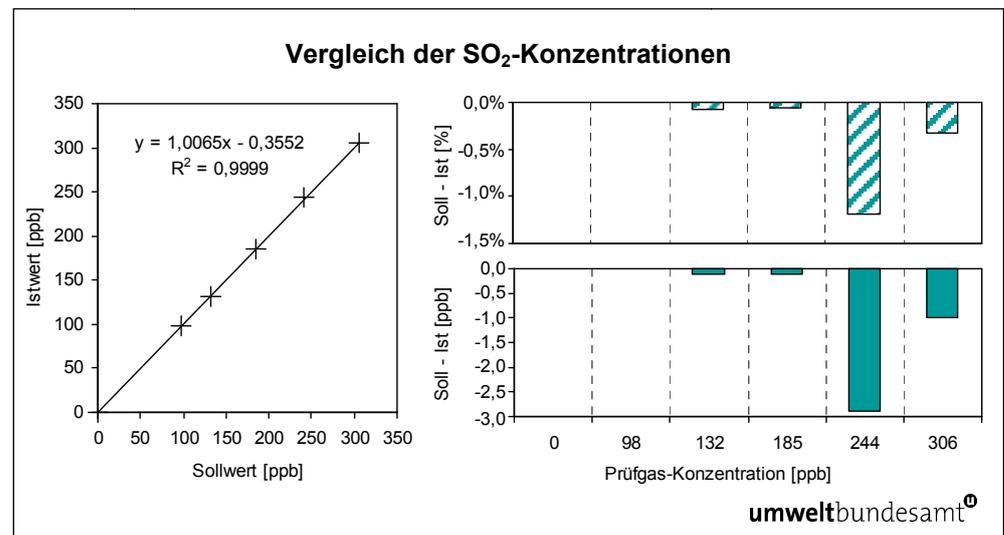


Abbildung 5: Vergleich der gemessenen SO₂-Konzentrationen des Referenzmessgerätes TEI 43C, S/N 55186-303 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 361 TS, S/N 98025 (HA 0116) (Amt der Oberösterreichischen Landesregierung, „Soll“).

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 6 dargestellt. Auch bei NO_x ist das Referenzmessgerät mit dem Primärstandard des Umweltbundesamt kalibriert (dynamische Verdünnung aus NMI 289242).

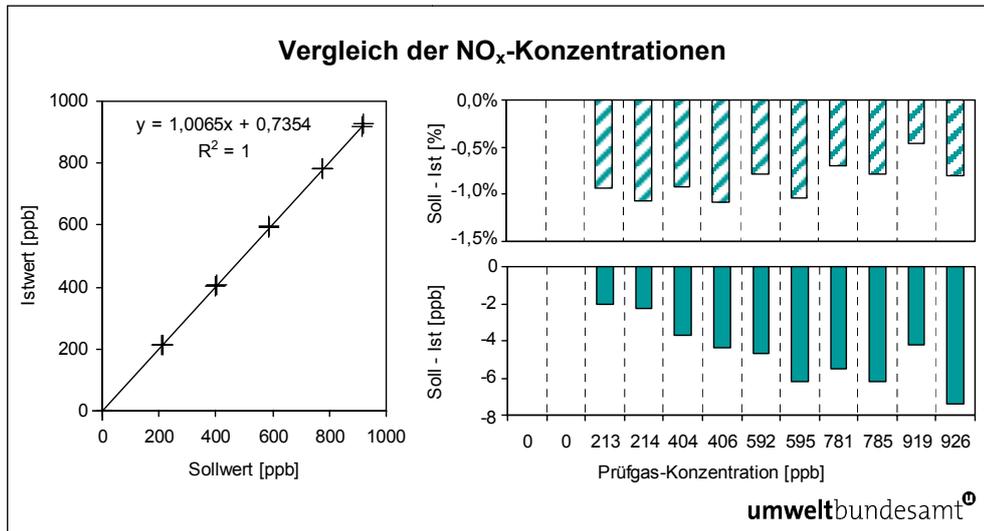


Abbildung 6: Vergleich der gemessenen NO_x -Konzentrationen des Referenzmessgerätes APNA 360CE, S/N 909014 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 370 TS, S/N HA 0711 (Amt der Oberösterreichischen Landesregierung, „Soll“).

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

Außerdem wurden die Konzentrationen einer Kalibriergasflasche (Linde, NO in N_2 , S/N 2002969) des Amtes der Oberösterreichischen Landesregierung gemessen. Der Sollwert (angegebene Konzentration) für NO betrug 845,0 ppb, der Istwert (gemessen mit APNA 360CE, S/N 909014, Umweltbundesamt) betrug 837,2 ppb. Die Abweichung des Sollwerts vom Istwert betrug damit 0,9 %. Der Sollwert für NO_x betrug 846,5 ppb, der Istwert für NO_x 839,0 ppb. Die Abweichung des Sollwerts vom Istwert für NO_x betrug damit 0,89 %.

Die Übereinstimmung der Kalibriergasflasche ist als sehr gut einzustufen. Die Abweichung liegt unter 1,0 %.

2.2.4 Kohlenmonoxid

Für CO wurde die Konzentration einer Kalibriergasflasche (Linde, S/N 2736718) des Amtes der Oberösterreichischen Landesregierung gemessen. Der Sollwert (angegebene Konzentration) betrug 18,04 ppm, der Istwert (gemessen mit APMA 360CE, S/N 8907040114, Umweltbundesamt) 17,96 ppm. Die Abweichung des Sollwerts vom Istwert betrug damit 0,44 %.

Die Übereinstimmung ist als sehr gut einzustufen. Die Abweichung liegt unter 0,5 %.

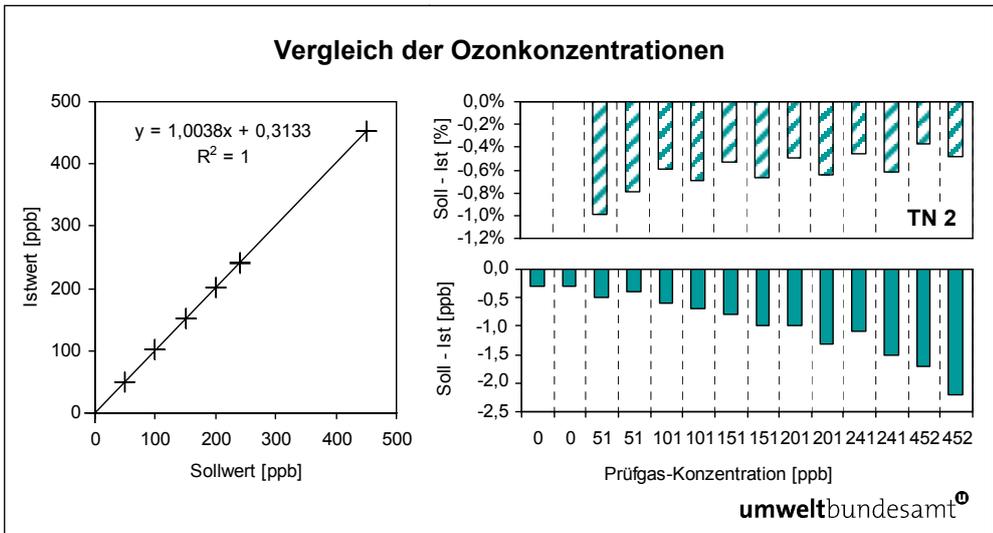


Abbildung 8: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 C-PS, S/N 66645-353 (TN2: Amt der Niederösterreichischen Landesregierung, „Ist“).

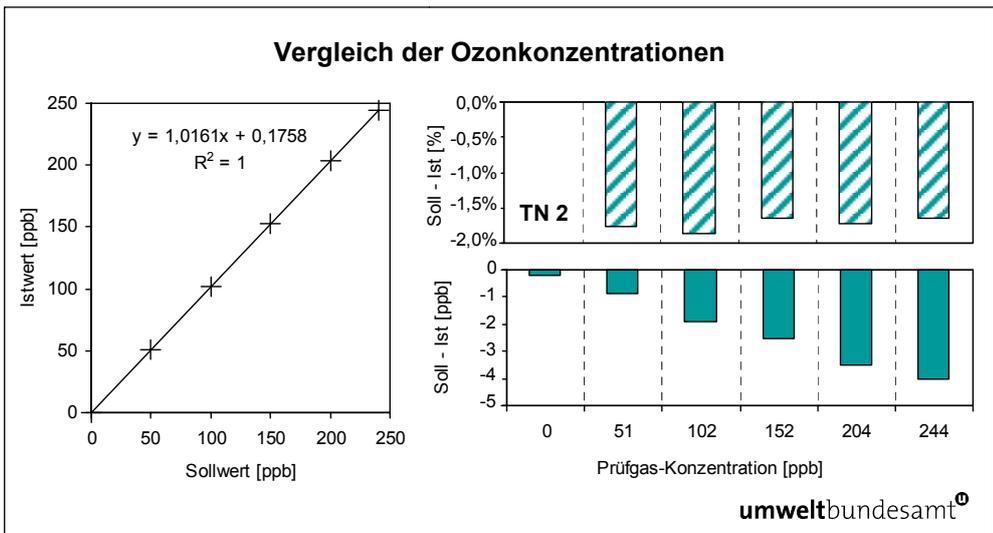


Abbildung 9: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 C-PS/TS, S/N 0503010331 (TN2: Amt der Niederösterreichischen Landesregierung, „Ist“).

Aufgrund des Ergebnisses – durchgehende Abweichung von > 1,0 % – wurde das Gerät rekali­briert.

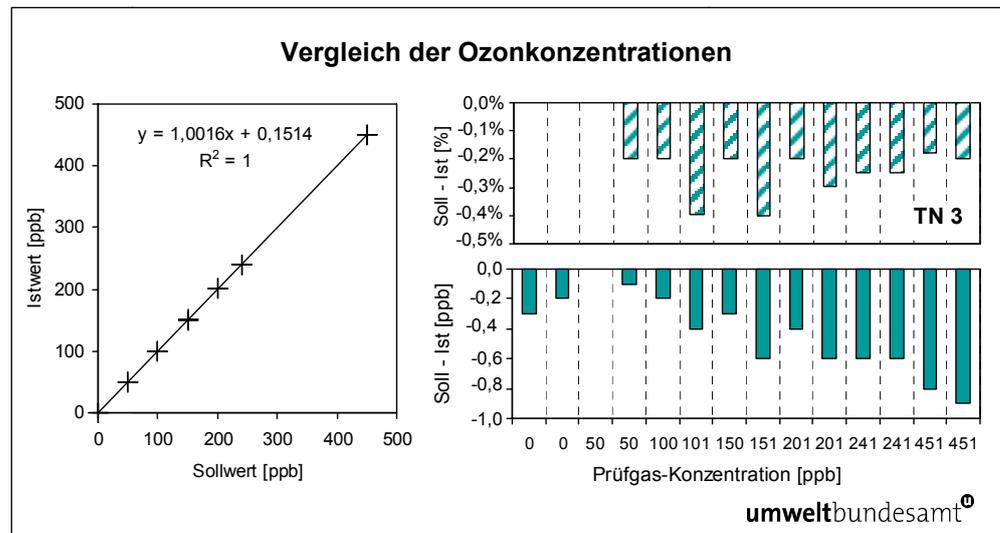


Abbildung 10: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 C-PS, S/N 60398-327 (TN3: Amt der Burgenländischen Landesregierung, „Ist“).

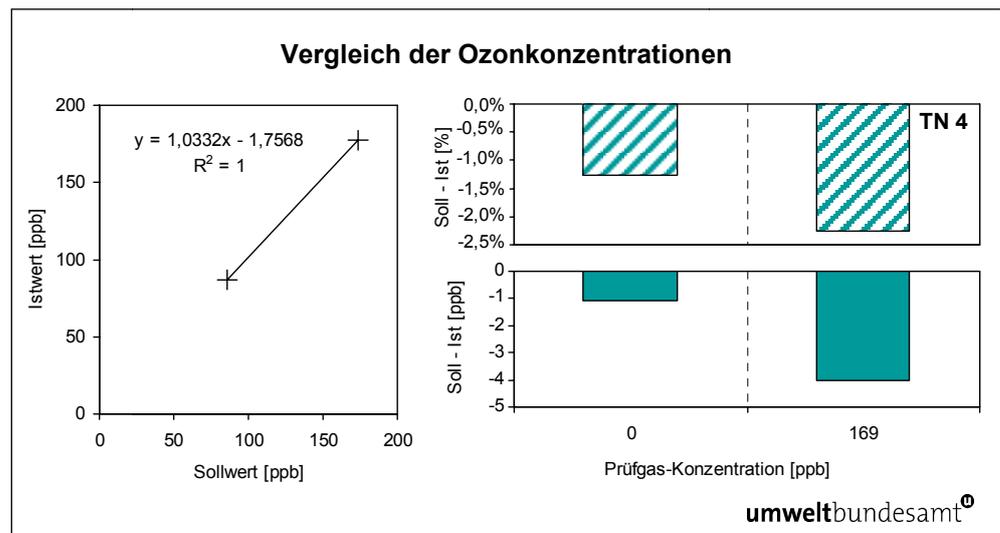


Abbildung 11: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard Horiba APOA 350E, S/N 111004 (TN4: Niederösterreichische Umweltschutzanstalt, „Ist“).

Aufgrund der ermittelten Abweichung von 3,0 % (siehe Steigung der Regressionsgeraden in Abbildung 11) bei einem Achsenabschnitt von 1,8 ppb und einer Steigung der Regressionsgeraden von 1,03 wurde das Gerät recalibriert.

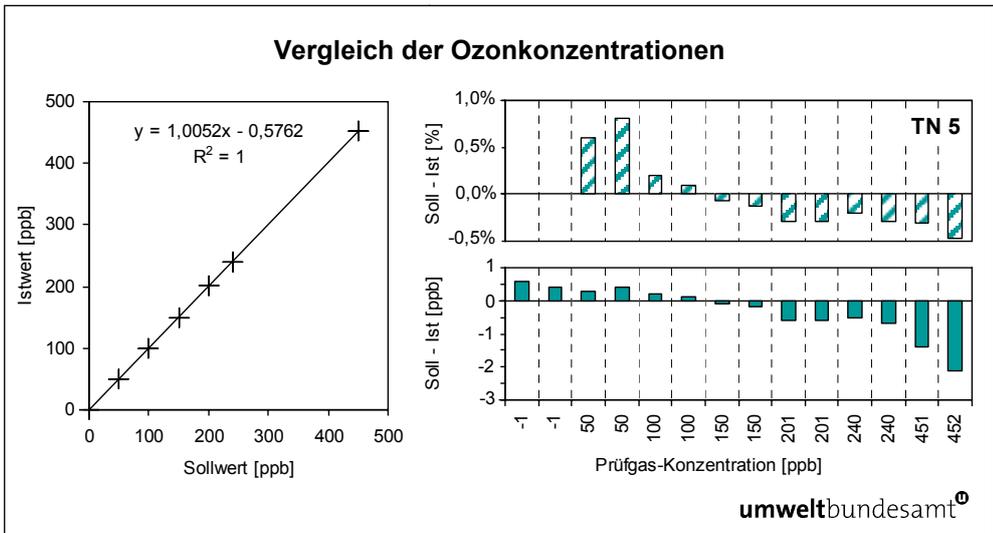


Abbildung 12: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 C-PS, S/N 66646-353 (TN5: Amt der Steiermärkischen Landesregierung, „Ist“).

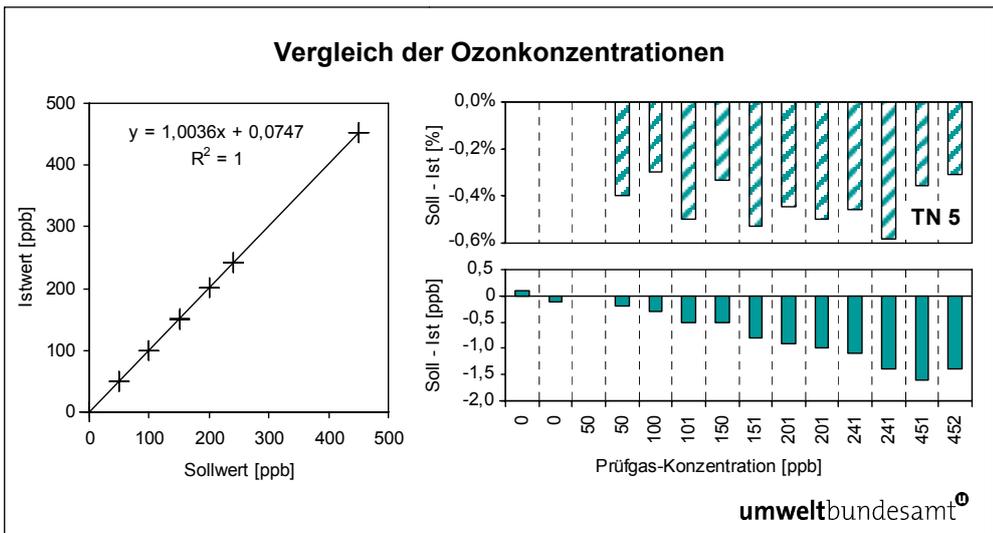


Abbildung 13: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 C-PS, S/N 76921-384 (TN5: Amt der Steiermärkischen Landesregierung, „Ist“).

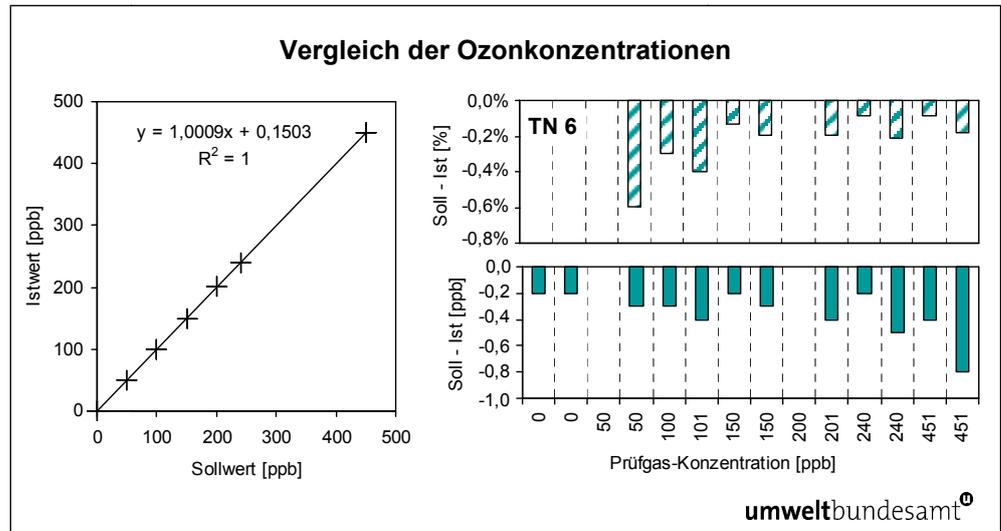


Abbildung 14: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 C-PS, S/N 73993-375 (TN6: Amt der Kärntner Landesregierung, „Ist“).

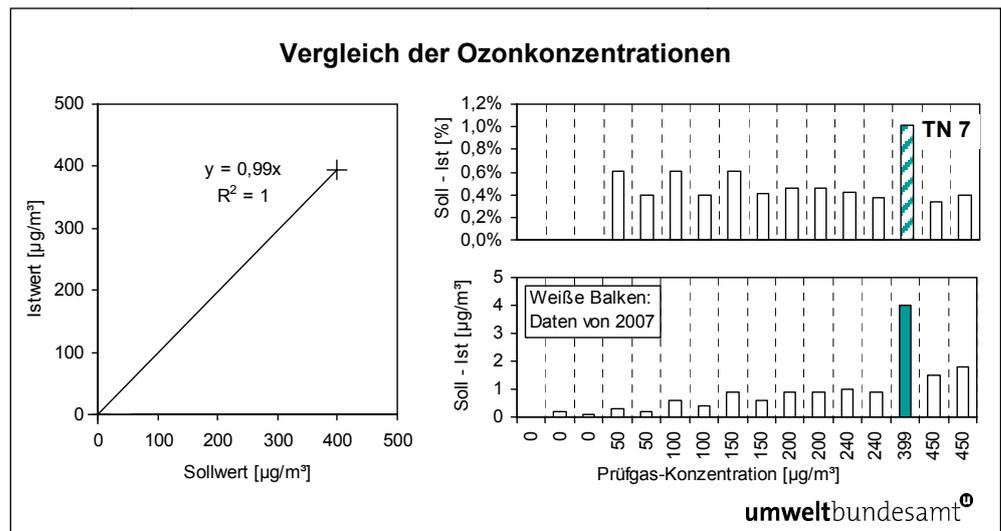


Abbildung 15: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 PS, S/N 26196-224 (TN7: Amt der Tiroler Landesregierung, „Ist“). Zum Vergleich sind die Werte der Kalibrierung 2007 angegeben. 2008 wurden nur in zwei Punkten (0 und 399 µg/m³) überprüft.

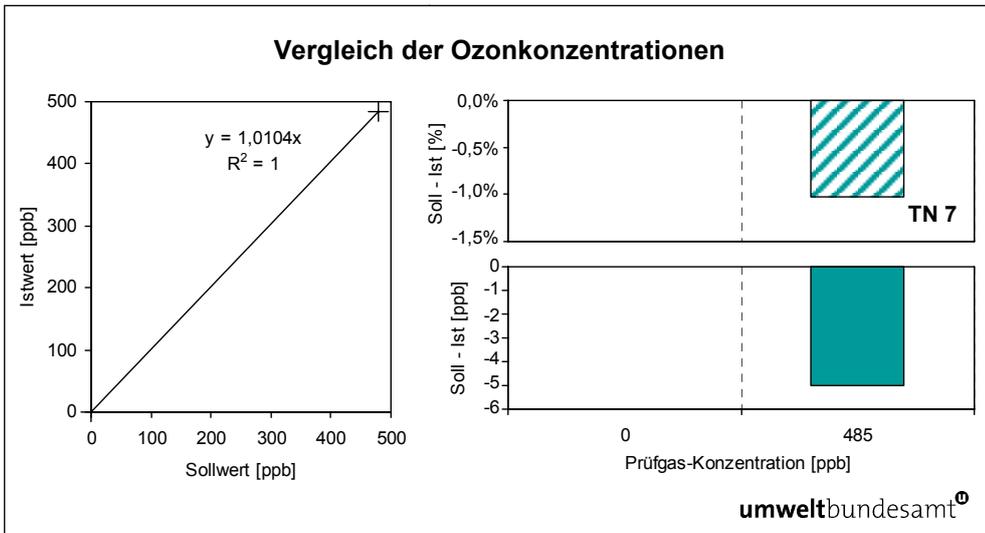


Abbildung 16: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 i-PS, S/N 0613216668 (TN7: Amt der Tiroler Landesregierung, „Ist“).

Aufgrund der Abweichung von > 1,0 % wurde das Gerät recalibriert.

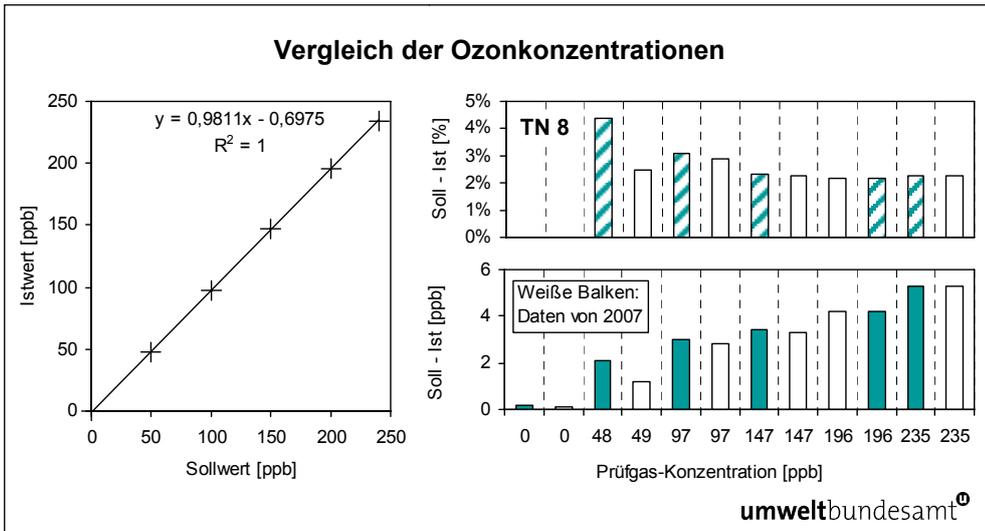


Abbildung 17: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 PS, S/N 53447-296 (TN8: Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft, „Ist“).

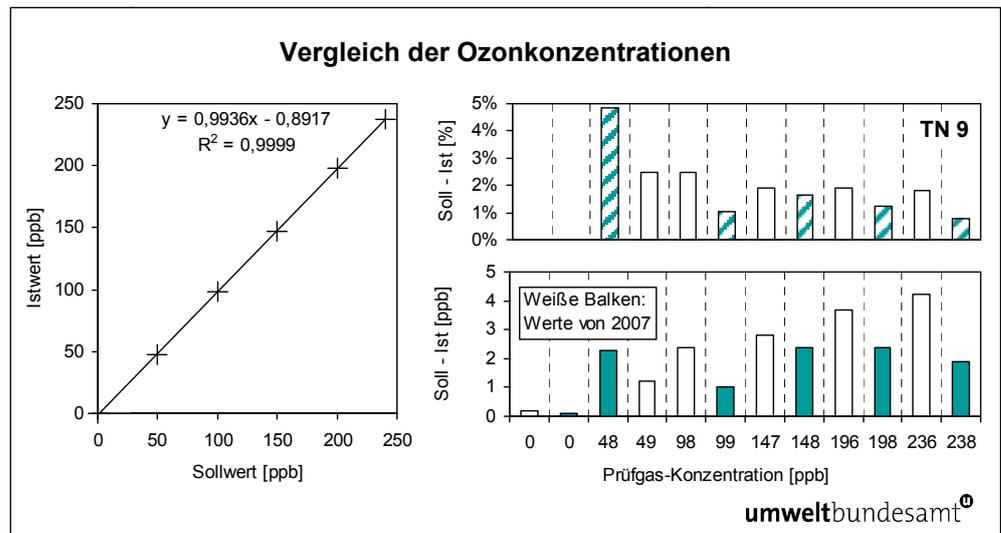


Abbildung 18: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 PS, S/N 31123-240 (TN9: Umweltinstitut Vorarlberg, „Ist“).

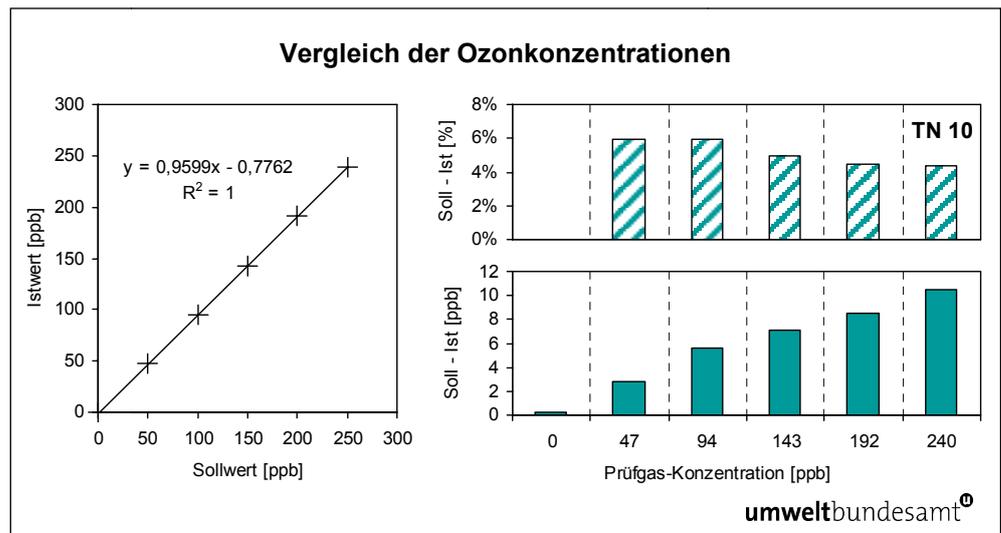


Abbildung 19: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard API 400 TS, S/N 077 (TN10: Amt der Salzburger Landesregierung, „Ist“).

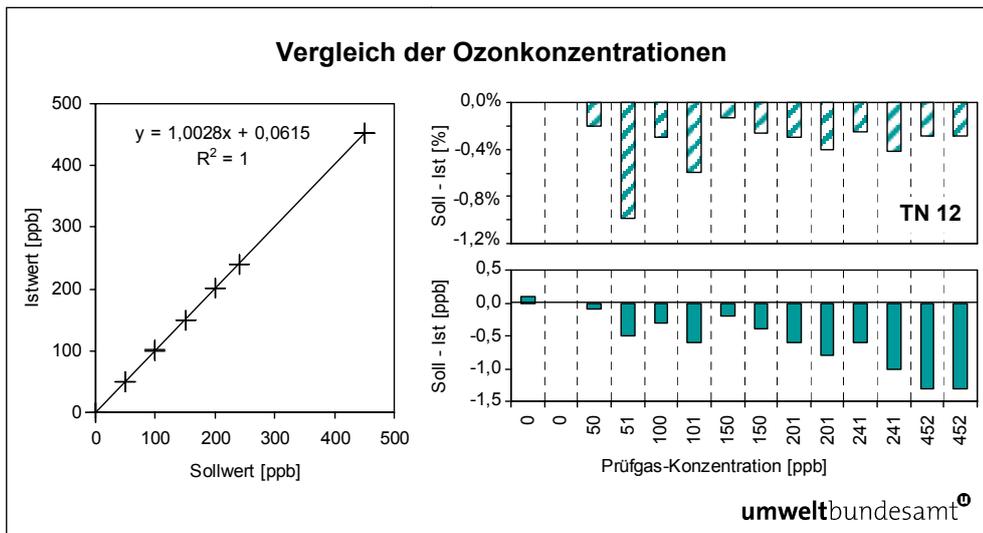


Abbildung 20: Vergleich der gemessenen Ozonkonzentrationen des Referenzstandards TEI 49C-PS, S/N 60345-327 (Umweltbundesamt, „Soll“) mit dem Standard TEI 49 C-PS, S/N 78983-390 (TN12: Umweltagentur Bozen, „Ist“).

Zusammenfassend bietet sich folgendes Bild: Für die TeilnehmerInnen mit Thermo-Ozonkalibratoren zeigt sich allgemein 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.

Kleinere Abweichungen von etwas mehr als 1 % traten bei TN2 und TN7 auf. Die betreffenden Geräte wurden rekaliert.

Die deutliche Abweichung von etwa 3 % bei TN4 (Niederösterreichische Umweltschutzanstalt, siehe Steigung der Geraden in Abbildung 11) 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 (Amt der Salzburger Landesregierung) zeigte sich eine Abweichung von etwa 4 %. Bei der Vergleichsmessung im Umweltbundesamt konnten jedoch keine technischen Ursachen für den Unterschied festgestellt werden.

2.3.2 Schwefeldioxid

Kalibratoren für SO₂ mit Sollwerten wurden von TN1, TN2, TN3, TN5, TN10 und TN12 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.

**allgemein sehr gute
Übereinstimmung**

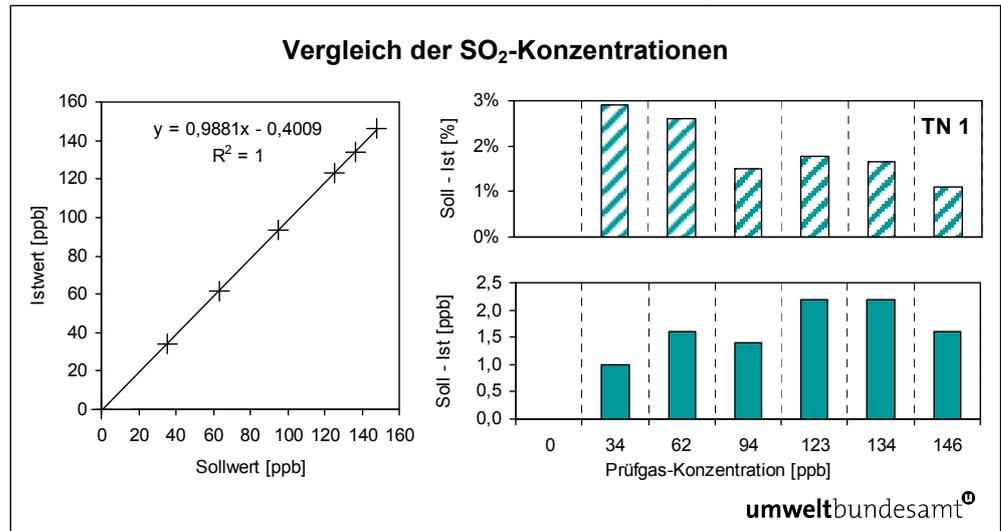


Abbildung 21: Vergleich der gemessenen SO₂-Konzentration des Referenzmessgerätes TEI 43C, S/N 55186-303 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 360, S/N HA 0339 (TN1: Magistratsabteilung 22, Wien, „Soll“).

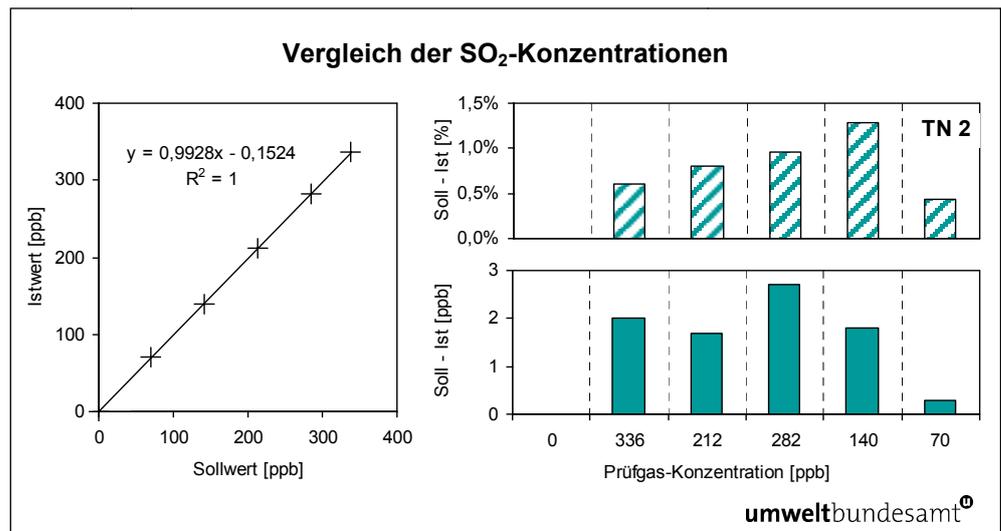


Abbildung 22: Vergleich der gemessenen SO₂-Konzentration des Referenzmessgerätes TEI 43C, S/N 55186-303 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 370 TX, S/N HA 0602 (TN2: Amt der Niederösterreichischen Landesregierung, „Soll“).

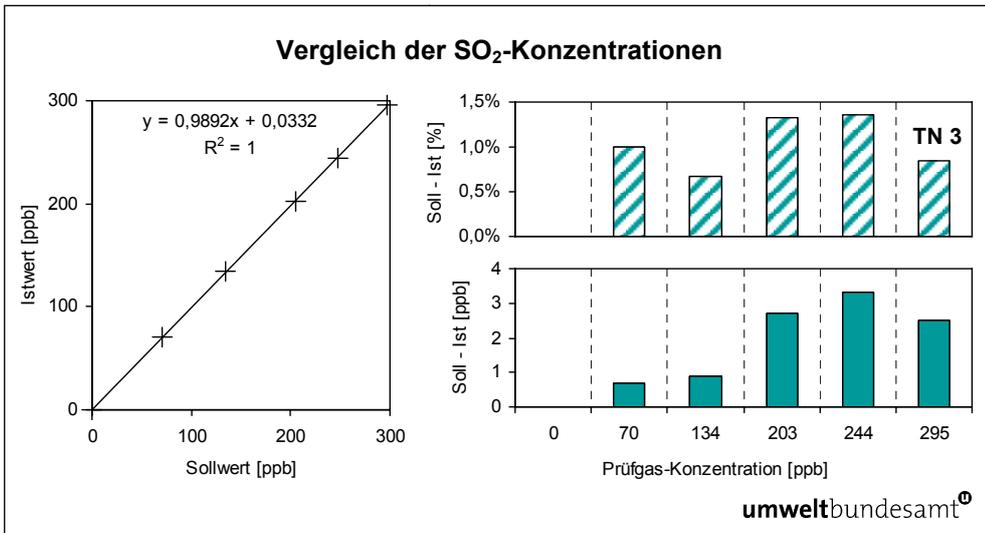


Abbildung 23: Vergleich der gemessenen SO₂-Konzentration des Referenzmessgerätes TEI 43C, S/N 55186-303 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 361 TX, S/N HA 9931 (TN3: Amt der Burgenländischen Landesregierung, „Soll“).

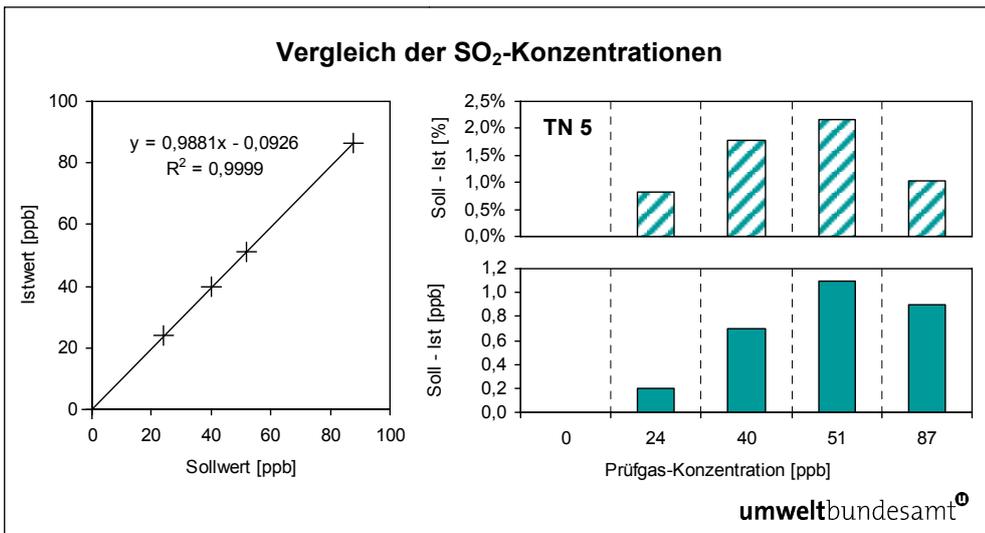


Abbildung 24: Vergleich der gemessenen SO₂-Konzentration des Referenzmessgerätes TEI 43C, S/N 55186-303 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 362 TS, S/N HA 0033 (TN5: Amt der Steiermärkischen Landesregierung, „Soll“).

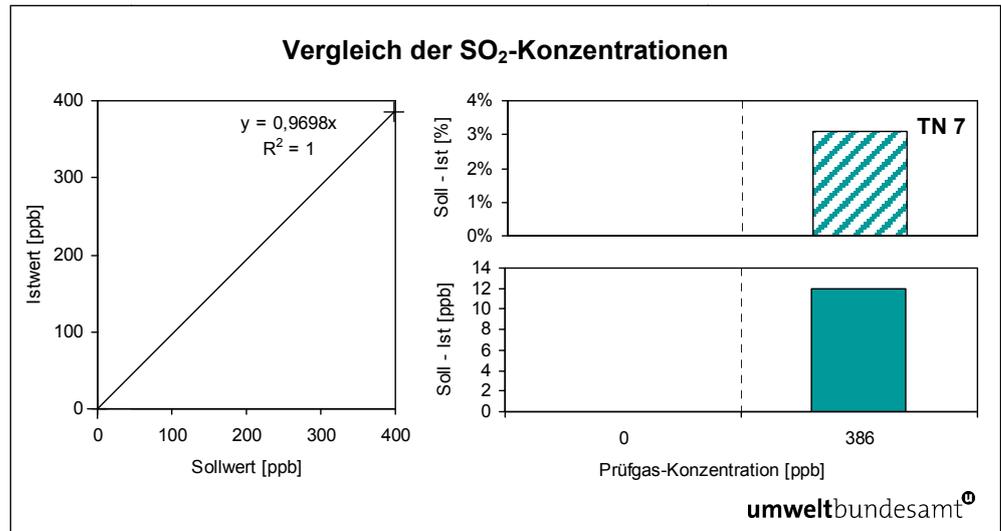


Abbildung 25: Vergleich der gemessenen SO₂-Konzentration des Referenzmessgerätes TEI 43C, S/N 55186-303 (Umweltbundesamt, „Ist“) und der Standards Horiba PGG, S/N HA 9312 (TN7, Amt der Tiroler Landesregierung, „Soll“).

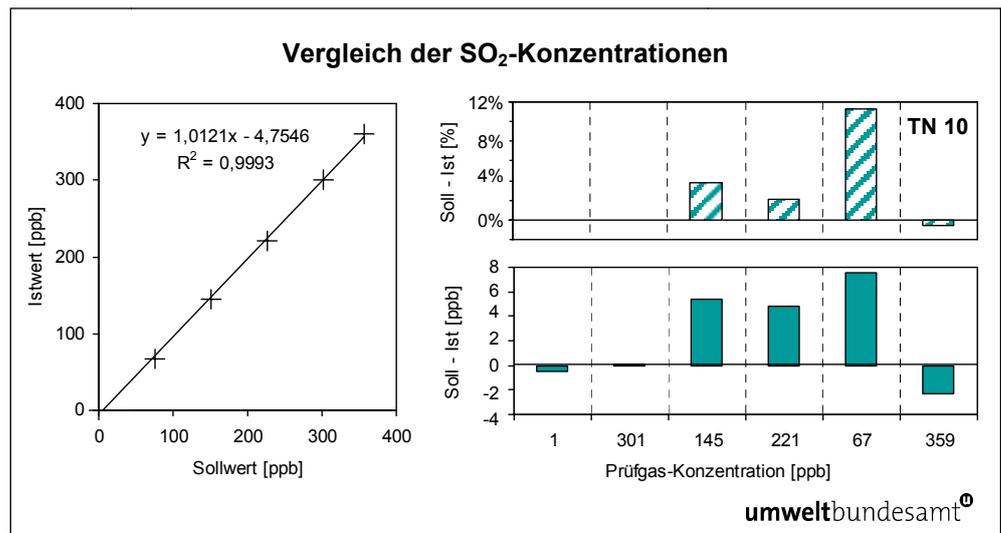


Abbildung 26: Vergleich der gemessenen SO₂-Konzentration des Referenzmessgerätes TEI 43C, S/N 55186-303 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard MCZ CMK, #SO₂, S/N 0612-131 (TN10: Amt der Salzburger Landesregierung, „Soll“).

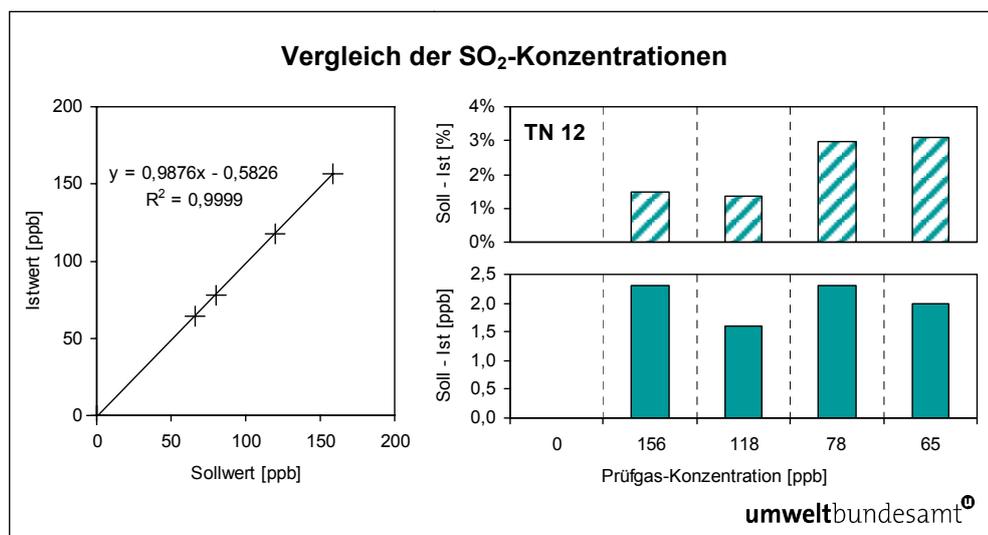


Abbildung 27: Vergleich der gemessenen SO₂-Konzentration des Referenzmessgerätes TEI 43C, S/N 55186-303 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba APMC 360, S/N (164795) (TN12: Umweltagentur Bozen, „Soll“).

TN4 (Niederösterreichischen Umweltschutzanstalt) stellte einen Kalibrator für die Kalibrierung bereit, gab 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 PGG, S/N HA 9428 (TN4, Niederösterreichische Umweltschutzanstalt) (Quelle: Umweltbundesamt).

TN4: Horiba PGG, S/N HA 9428	
Verdünnung [l/min]	Istwert [ppb]
NG [1,5]:	0,0
PG1 [1,2]:	224,7
PG2 [3,0]:	86,4
PG3 [1,8]:	145,8
PG4 [2,4]:	109,1

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	339,2 ¹	329,2
TN6	Air Liquide [SO ₂ 3.8 in S.L.] S/N 6017 B	151,9 ¹	148,7
TN10	Messer [SO ₂ in S.L.] S/N A2846	172,7 ¹	168,8
TN12	Messer [SO ₂ in S.L.] S/N 84670	206,0 ²	204,5

¹ Sollwert laut letzter Kalibrierung am Umweltbundesamt

² Sollwert laut TeilnehmerIn

**Abweichungen
bis ca. 3 %**

Es wurden bei den eingesetzten Kalibratoren – betrachtet über den jeweiligen Gesamtbereich – Abweichungen von < 1,0 % bis ca. 3,0 % 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 2007 protokolliert worden waren, zeigten sich Abweichungen von 2 % bis 3 % – meist eine Abnahme der Konzentration. 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.

2.3.3 Stickstoffoxide

Je ein Kalibrator für NO_x mit Sollwerten wurde von TN1, TN2, TN4, TN5, TN10 und TN12 bereitgestellt. Für diese Standards sind die Resultate der Kalibrierung grafisch dargestellt. TN7 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).

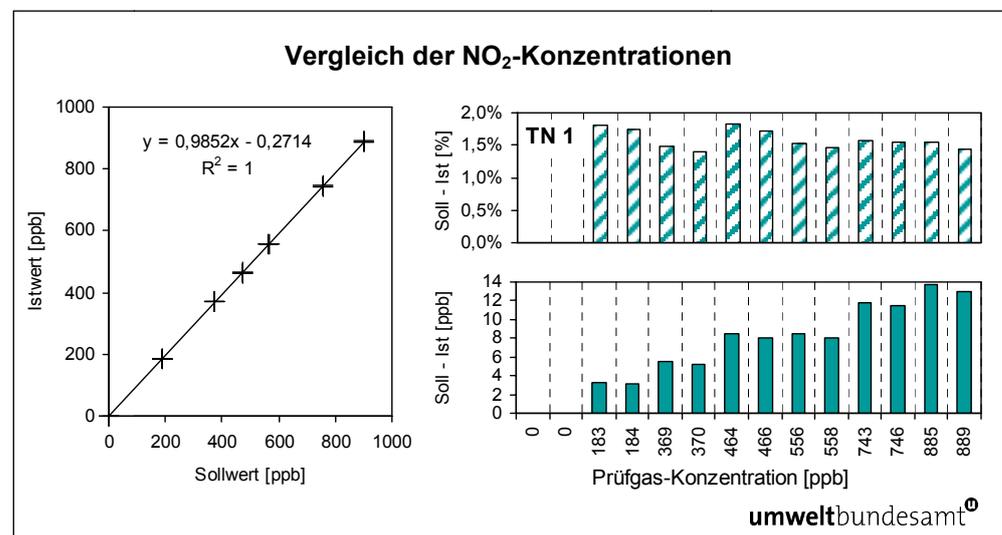


Abbildung 28: Vergleich der gemessenen NO_x-Konzentrationen des Referenzmessgerätes APNA 360CE, S/N 909014 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 360, S/N HA 0421 (TN1: Magistratsabteilung 22, Wien, „Soll“).

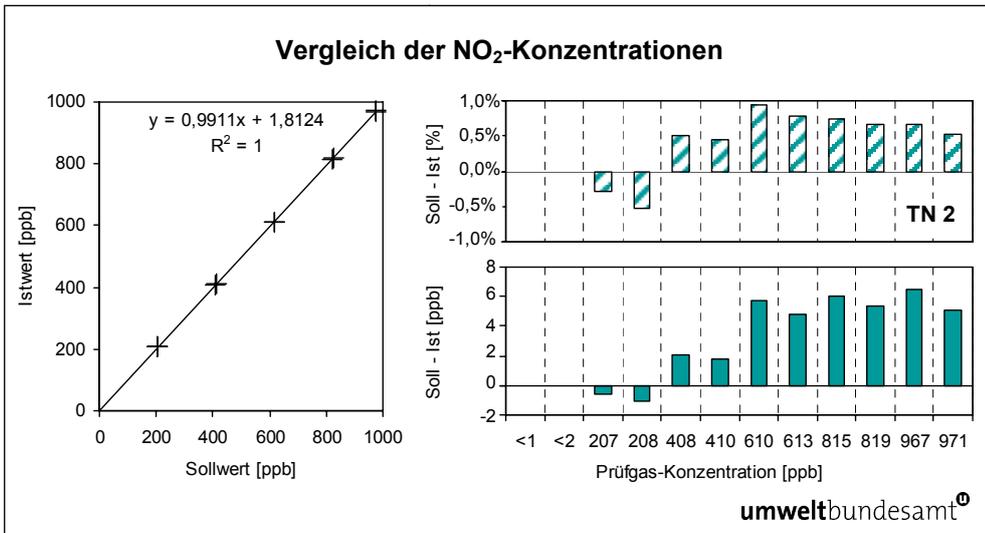


Abbildung 29: Vergleich der gemessenen NO_x-Konzentrationen des Referenzmessgerätes APNA 360CE, S/N 909014 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 370TS, S/N HA 0603 (TN2: Amt der Niederösterreichischen Landesregierung, „Soll“).

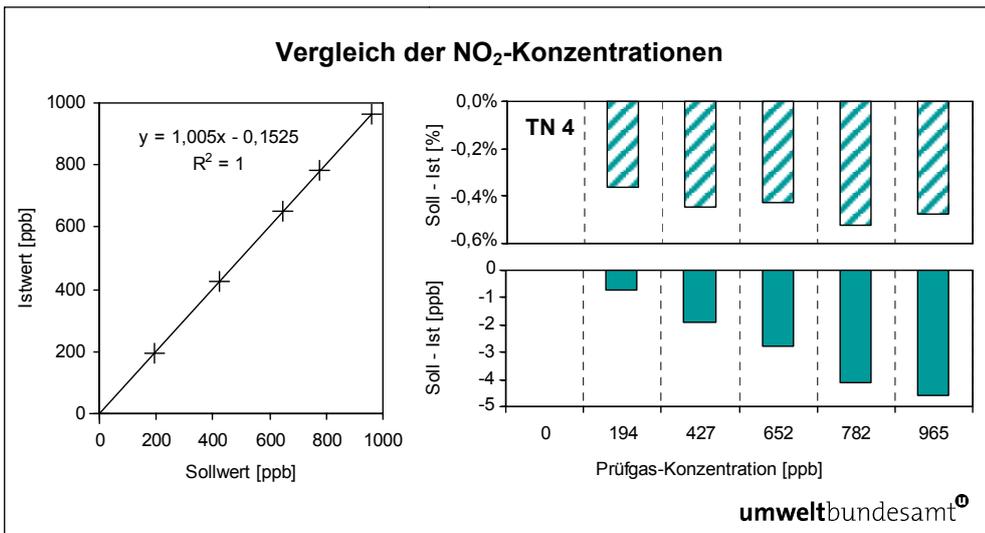


Abbildung 30: Vergleich der gemessenen NO_x-Konzentrationen des Referenzmessgerätes APNA 360CE, S/N 909014 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 360, S/N HA 0511 (TN4: Niederösterreichische Umweltschutzanstalt, „Soll“).

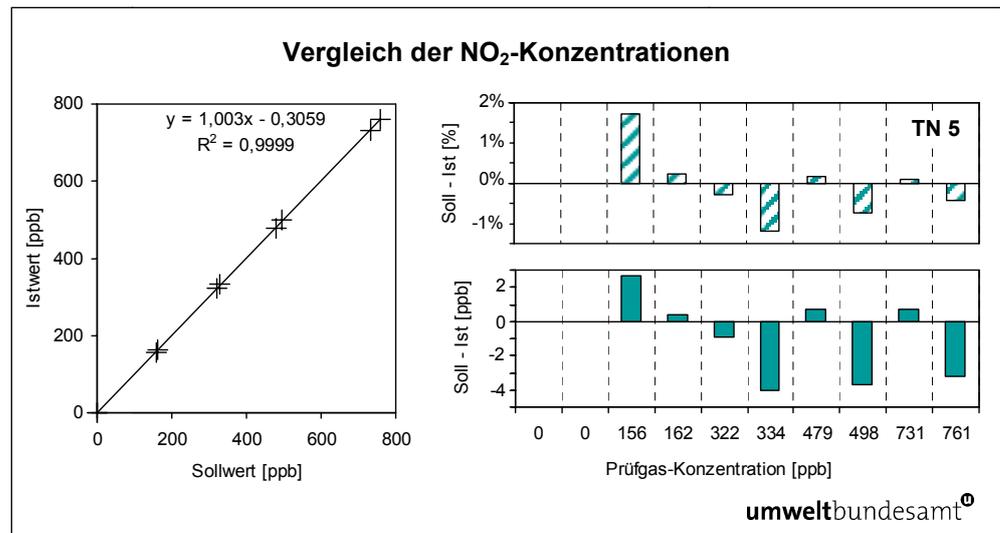


Abbildung 31: Vergleich der gemessenen NO_x-Konzentrationen des Referenzmessgerätes APNA 360CE, S/N 909014 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 362, S/N HA 9816 (TN5: Amt der Steiermärkischen Landesregierung, „Soll“).

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/m ³]: ASGU 360 S/N HA 0320	„Ist“ [µg/m ³] APNA 360CE S/N 909014	„Soll“ [µg/m ³] ASGU 360 S/N HA 9313	„Ist“ [µg/m ³] APNA 360CE S/N 909014
0	0	0	0
0	0	0	0
800	779	804	771
801	784	809	778

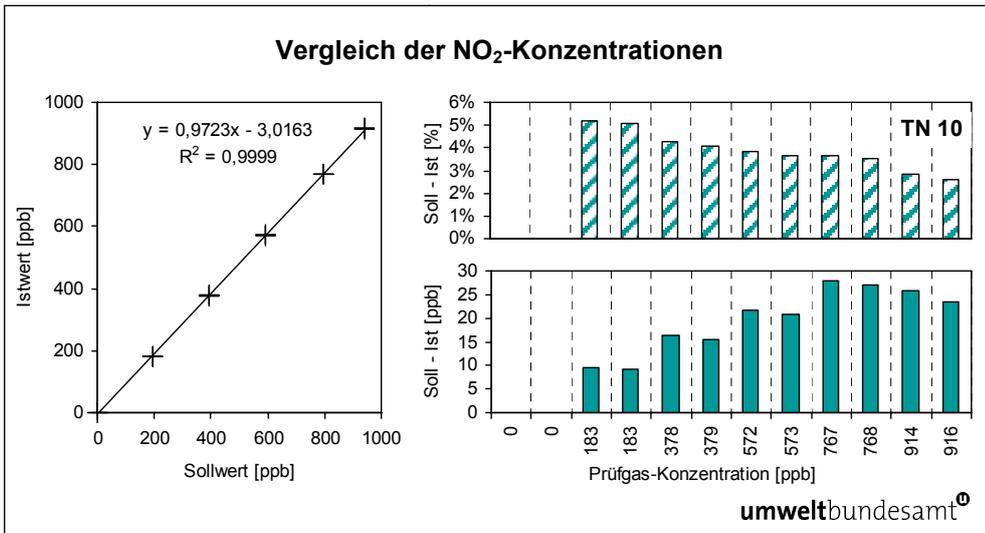


Abbildung 32: Vergleich der gemessenen NO_x-Konzentrationen des Referenzmessgerätes APNA 360CE, S/N 909014 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard MCZ CMK #NO, S/N 0612-131 (TN10: Amt der Salzburger Landesregierung, „Soll“).

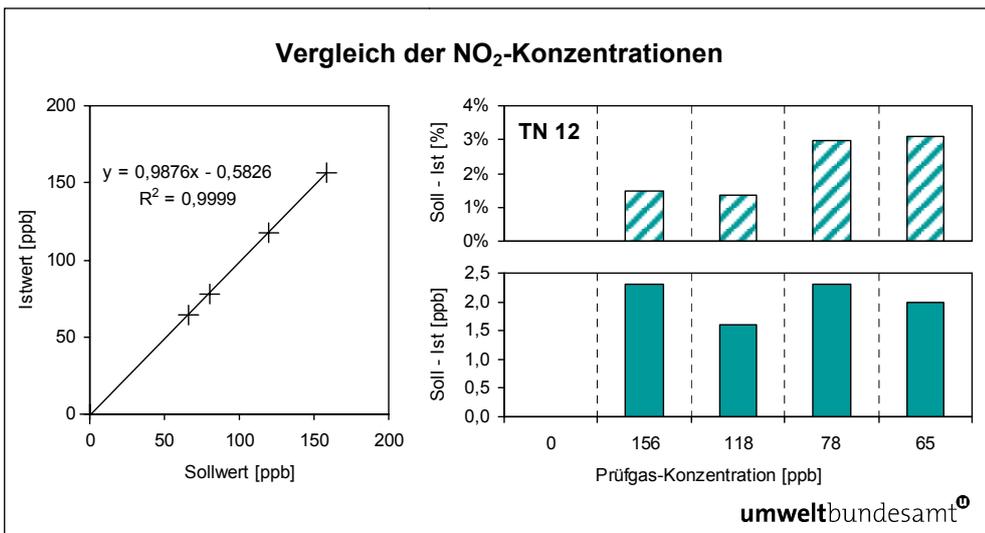


Abbildung 33: Vergleich der gemessenen NO_x-Konzentrationen des Referenzmessgerätes APNA 360CE, S/N 909014 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba APMC 360, S/N 164795 (TN12: Umweltagentur Bozen, „Soll“).

TN3 (Amt der Burgenländischen Landesregierung) und TN8 (Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft) stellten einen NO_x-Kalibrator für die Kalibrierung bereit, gaben 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 (TN3, Amt der Burgenländischen Landesregierung) und Horiba ASGU 362, S/N HA 0401 (TN8, Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft) (Quelle: Umweltbundesamt).

TN3: Horiba ASGU 360 TS, S/N HA 0503		TN8: Horiba ASGU 362, S/N HA0401	
Verdünnung	Istwert [ppb]	Verdünnung	Istwert [ppb]
NO NG: 0	0	NO NG: (1,5 l/5,0 ml)	0
NO _x NG: 0	0	NO _x NG: (1,5 l/5,0 ml)	0
NO PG1: [2,7 l/10 ml]	932,4	NO PG1: (2,82 l/6,5 ml)	578,4
NO _x PG1: [2,7 l/10 ml]	933,9	NO _x PG1: (2,82 l/6,5 ml)	586,1
NO PG2: [3,5 l/8 ml]	571,8	NO PG2: (2,86 l/5,5 ml)	480,6
NO _x PG2: [3,5 l/8 ml]	573,7	NO _x PG2: (2,86 l/5,5 ml)	485,8
NO PG3: [4 l/3 ml]	187,5	NO PG3: (2,93 l/4,5 ml)	380,8
NO _x PG3: [4 l/3 ml]	187,6	NO _x PG3: (2,93 l/4,5 ml)	385,3
NO PG4: [4 l/1,6 ml]	100,1	NO PG4: (3,04 l/4,5 ml)	279,1
NO _x PG4: [4 l/1,6 ml]	100,3	NO _x PG4: (3,04 l/4,5 ml)	282,5
		NO PG5: (3,24 l/2,5 ml)	187,1
		NO _x PG5: (3,24 l/2,5 ml)	189,6
		NO PG6: (3,80 l/1,5 ml)	92,8
		NO _x PG6: (3,80 l/1,5 ml)	94,3

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	319 ¹	320 ¹	305,7	305,8
TN5	Air Liquide [NO in N ₂], S/N A7603	727 ¹	727 ¹	722	722
TN6	Air Liquide [NO in N ₂], S/N D 160011	843 ¹	845 ¹	818	818
TN9	LINDE [NO in N ₂], S/N 1879420	400 ⁴	400 ⁴	400,7	400,7
TN9	Air Liquide [NO in N ₂], S/N B2151	201 ⁴	201 ⁴	190,3	198,1
TN9	Air Liquide [NO in N ₂], S/N D179507	725 ⁴	726 ⁴	594,7	614,1
TN12	Messer [NO 2.8 in N ₂ 5.0], S/N 81069	836 ³	836 ³	821	821

¹ Sollwert laut letzter Kalibrierung im Umweltbundesamt

² Sollwert laut Hersteller

³ Sollwert laut TeilnehmerIn

⁴ Sollwert laut Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg

Die maximalen Abweichungen bei den Kalibratoren, betrachtet über den Gesamtbereich, lagen zwischen $-2,8\%$ und $+0,5\%$. Bei den NO_x -Kalibratoren handelt es sich um tragbare Verdünnungssysteme mit eingebauter Versorgungsgasflasche. Durch das fortlaufende Spülen des Verdünnungsgasweges ist im Allgemeinen eine gute Reproduzierbarkeit gewährleistet.

**maximale
Abweichung
 $-2,8\%$**

Die höchste Abweichung von $-2,8\%$ ist insofern mit Vorsicht zu betrachten, als es sich de facto um eine Sollwertzuweisung für eine neue Verdünnungsgasflasche im Kalibrator handelte. Der Konzentrationswert der Gasflasche wurde vom Hersteller mit einer Unsicherheit von $\pm 3\%$ angegeben.

Bei den Gasflaschen, welche schon 2007 protokolliert worden waren, zeigten sich Abweichungen von $-0,7\%$ bis $-4,6\%$. 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.

TN9 stellte drei Gasflaschen bereit, welche vom Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg (LUBW) zertifiziert worden waren. In einem Fall wurde eine Abweichung von $0,17\%$ festgestellt. Die beiden anderen Flaschen zeigten Abweichungen bei NO von $-21,9\%$ bzw. $-5,6\%$. Im Anschluss an den Kalibrierworkshop wurden die beiden Flaschen ein weiteres Mal vom LUBW überprüft und die Ergebnisse vom Kalibrierworkshop bestätigt. Die beiden Flaschen wurden als instabile Gasgemische ausgeschieden.

2.3.4 Kohlenmonoxid

Standards für CO mit Sollwerten wurden von TN1, TN3, TN5, TN6, TN7 und TN10 bereitgestellt. Für diese Standards sind die Resultate der Kalibrierung in den folgenden Abbildungen dargestellt.

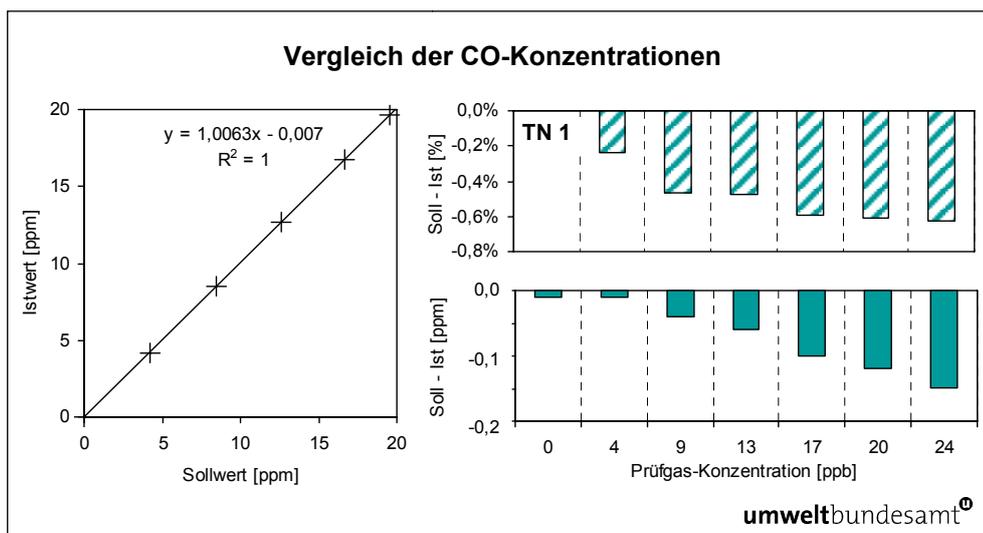


Abbildung 34: Vergleich der gemessenen CO-Konzentration des Referenzmessgerätes APMA 360CE, S/N 8907040114 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 361 TS, S/N HA 0406 (TN1: Magistratsabteilung 22, Wien, „Soll“).

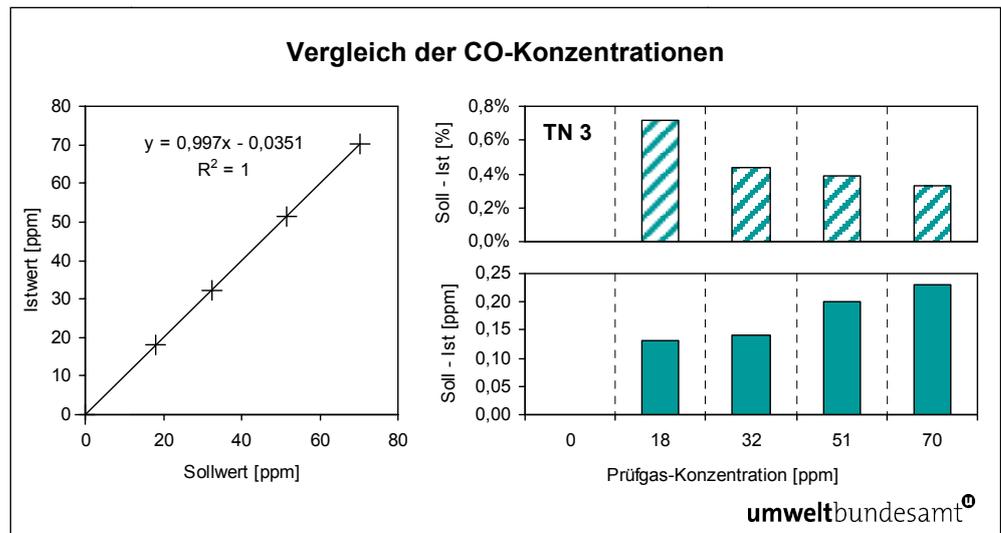


Abbildung 35: Vergleich der gemessenen CO-Konzentrationen des Referenzmessgerätes APMA 360CE, S/N 8907040114, S/N 909014 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 363, S/N HA 9946-CO (TN3: Amt der Burgenländischen Landesregierung, „Soll“).

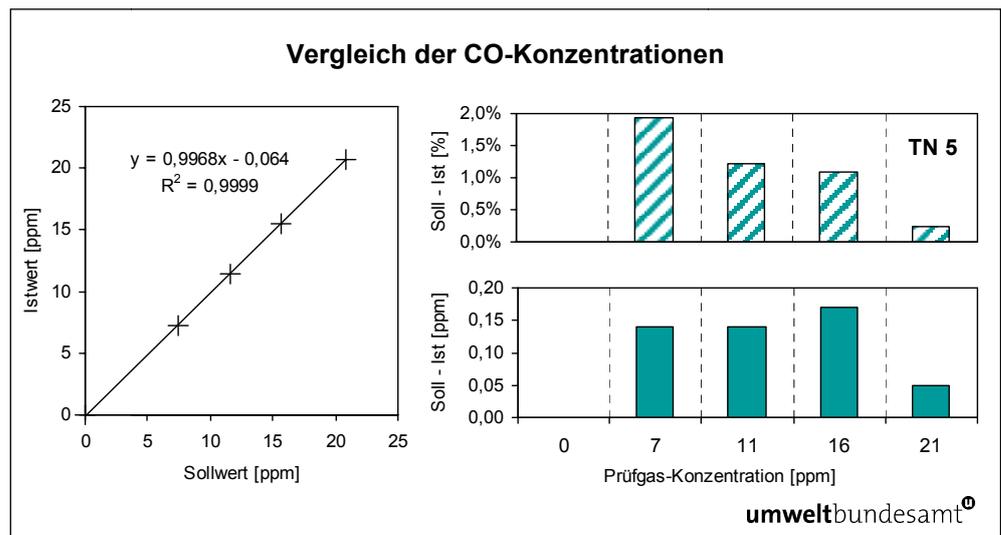


Abbildung 36: Vergleich der gemessenen CO-Konzentration des Referenzmessgerätes APMA 360CE, S/N 8907040114 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba ASGU 361 TS, S/N HA 9702 (TN5: Amt der Steiermärkischen Landesregierung, „Soll“).

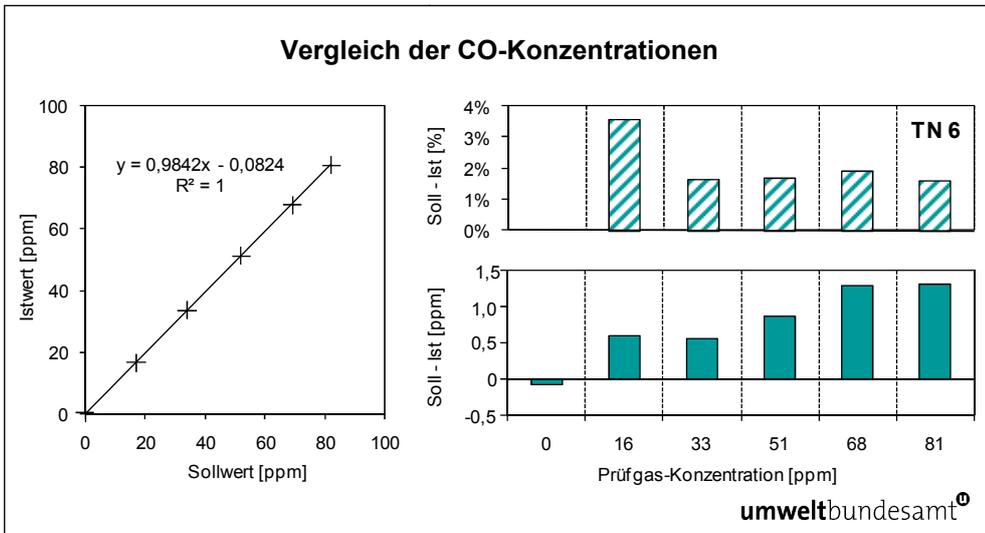


Abbildung 37: Vergleich der gemessenen CO-Konzentration des Referenzmessgerätes APMA 360CE, S/N 8907040114 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard MCZ/CMKT, S/N CMK5 0709082 (TN6, Amt der Kärntner Landesregierung, „Soll“).

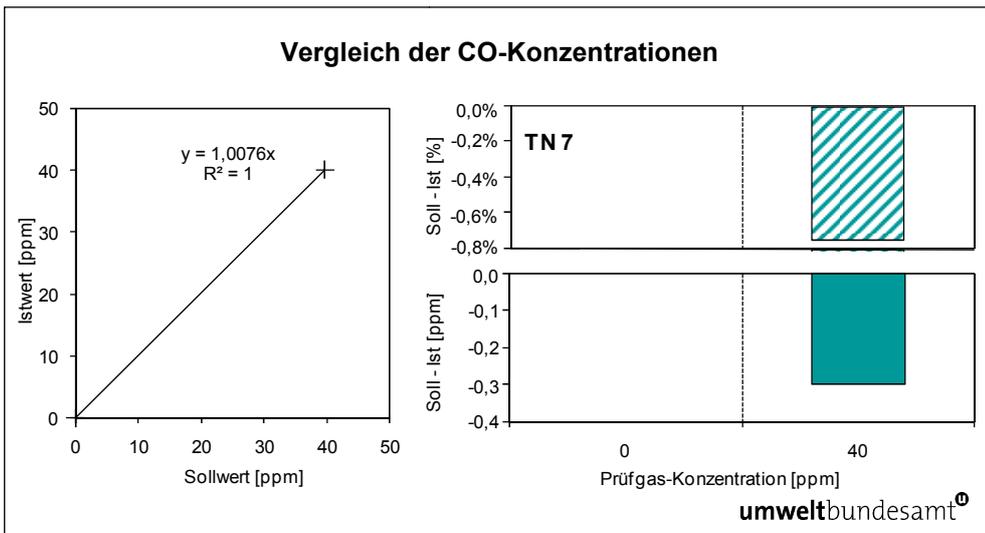


Abbildung 38: Vergleich der gemessenen CO-Konzentration des Referenzmessgerätes APMA 360CE, S/N 8907040114 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard Horiba PGG, S/N HA 9609 (TN7, Amt der Tiroler Landesregierung, „Soll“).

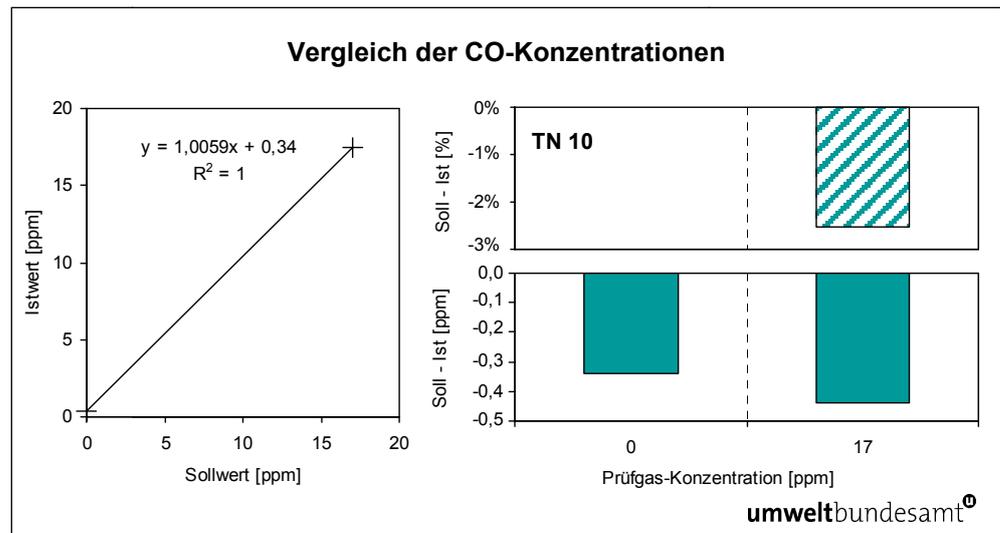


Abbildung 39: Vergleich der gemessenen CO-Konzentration des Referenzmessgerätes APMA 360CE, S/N 8907040114 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard MCZ CMK #CO, S/N 0612-131 (TN10: Amt der Salzburger Landesregierung, „Soll“).

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 7: 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	10,01
TN3	Linde [CO in S.L.], S/N 4901	39,90 ²	39,72
TN4	SIAD VTG [CO in S.L.], S/N 26369	6,22 ¹	6,19
TN6	Linde [CO in S.L.], S/N 2006875	35,3 ± 2 % ²	34,60
TN7	Linde [CO in S.L.], S/N 2802F	34,7 mg/m ³	35,0 mg/m ³
TN9	Air Liquide [CO in SL], S/N A 1861	8,43 ³	8,49 ³
TN10	Messer [CO in N ₂], S/N A 3167	14,88 ¹	14,72

¹ Sollwert laut letzter Kalibrierung im Umweltbundesamt

² Sollwert laut Hersteller

³ Sollwert laut Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg

Abweichungen < 1,5 %

Bei CO waren die Abweichungen < 1,5 %, 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, sie 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.

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 auf-



grund 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 Durchflussmeseinrichtungen

Für die TeilnehmerInnen TN2, TN3, TN4, TN5, TN6, TN7, TN9, TN10 und TN11 wurde auch ein Vergleich der Durchflussmeseinrichtungen durchgeführt. Dazu wurden die Durchflussmeseinrichtungen an einem regelbaren MFC („mass flow controller“, Horiba Flowcal, S.Nr. HA0206) mit dem Referenz-Flowmeter des Umweltbundesamt (BIOS Drycal) verglichen.

Die Vergleichsmessungen wurden i. A. speziell für eine Durchflussrate nahe $1 \text{ m}^3/\text{h}$ ($16,6 \text{ l/min}$), bezogen auf Umgebungsbedingungen, durchgeführt, weil mit den Durchflussmeseinrichtungen in diesem Bereich die kontinuierlichen Staubmeseinrichtungen 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 TN3 und TN4 (KROHNE Rotameter) werden die Resultate tabellarisch dargestellt, da nur ein Referenzpunkt ($1 \text{ m}^3/\text{h}$) gemessen wurde. Für die restlichen Teilnehmerinnen und Teilnehmer sind die Resultate grafisch dargestellt.

**Durchflussrate
nahe $1 \text{ m}^3/\text{h}$**

Tabelle 8: 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 N19.09, S/N 2/257994.002 (TN3: Amt der Burgenländischen Landesregierung, „Soll“) (Quelle: Umweltbundesamt).

Referenzmessgerät	Standard TN3 (Schwimmerposition in der Durchflussröhre)
991,8 l/h	KROHNE N19.09, S/N 2/257994.002: 100 mm

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 (Schwimmerposition in der Durchflussröhre)
982 l/h	KROHNE VA 20R, S/N 554544/015: 123 mm
985 l/h	KROHNE VA 20R, S/N 554544/015: 123 mm

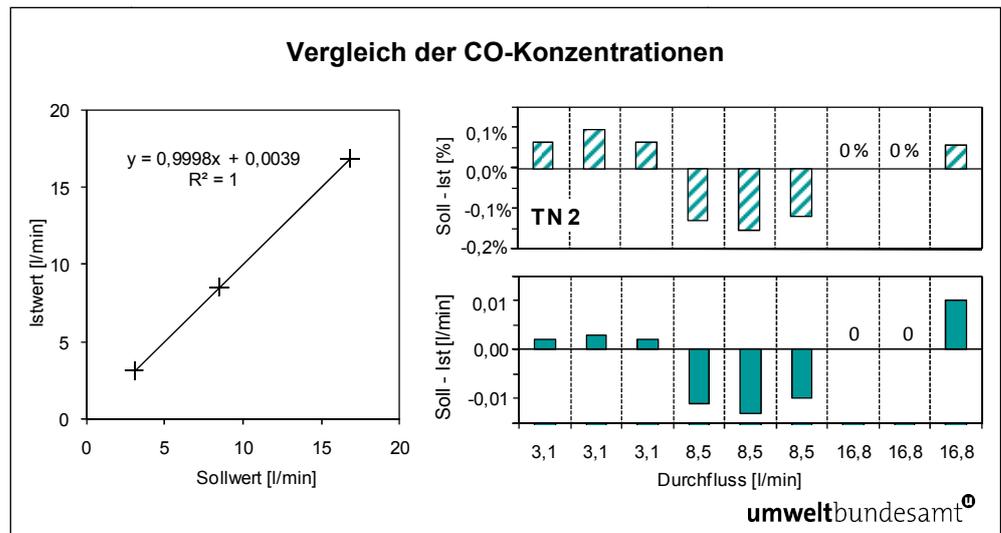


Abbildung 40: Vergleich des gemessenen Durchflusses des Referenzmessgerätes BIOS Drycal DC-2, S/N 1173 mit High Cell S/N H1372 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard BIOS Drycal DC-2M Rev 1.14, S/N B1233 (TN2: Amt der Niederösterreichischen Landesregierung, „Soll“).

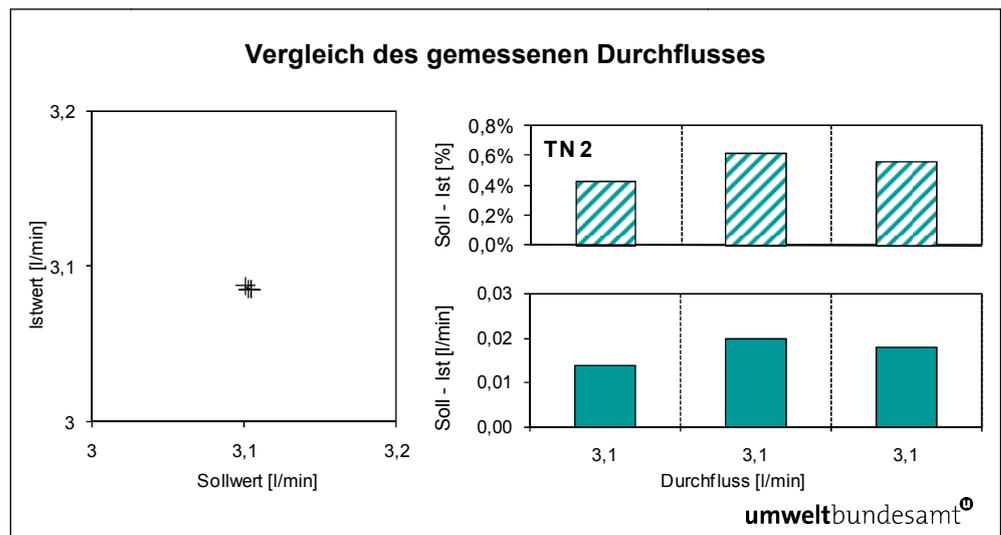


Abbildung 41: Vergleich des gemessenen Durchflusses des Referenzmessgerätes BIOS Drycal DC-2, S/N 1173 mit Med Cell S/N 3502 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard BIOS Drycal DC-2M Rev 1.14, S/N B1233 mit Med Cell S/N S3635 (TN2: Amt der Niederösterreichischen Landesregierung, „Soll“).

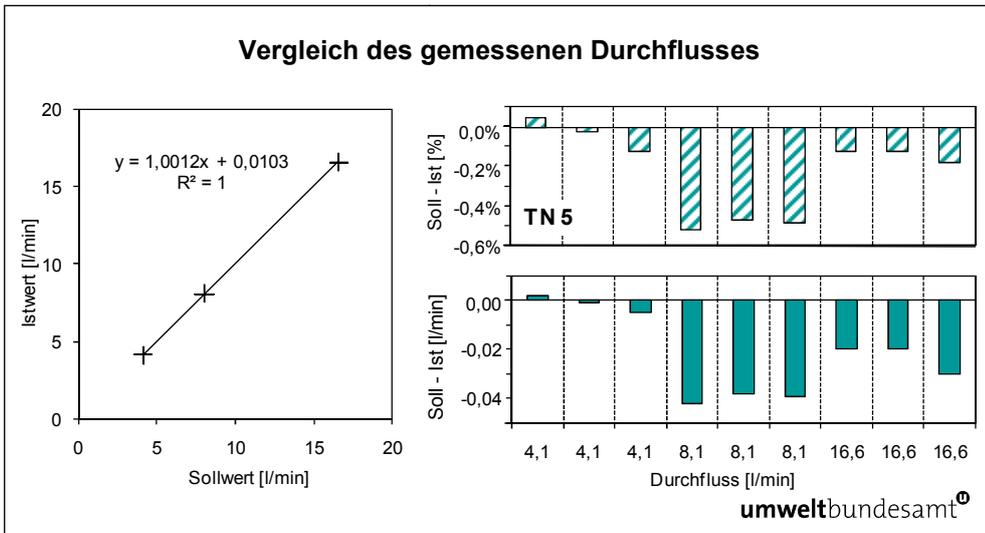


Abbildung 42: Vergleich des gemessenen Durchflusses des Referenzmessgerätes BIOS Drycal DC-2, S/N 1173 mit High Cell S/N H1372 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard BIOS Drycal DC-2M Rev 1.14, S/N B1007 (TN5: Amt der Steiermärkischen Landesregierung, „Soll“).

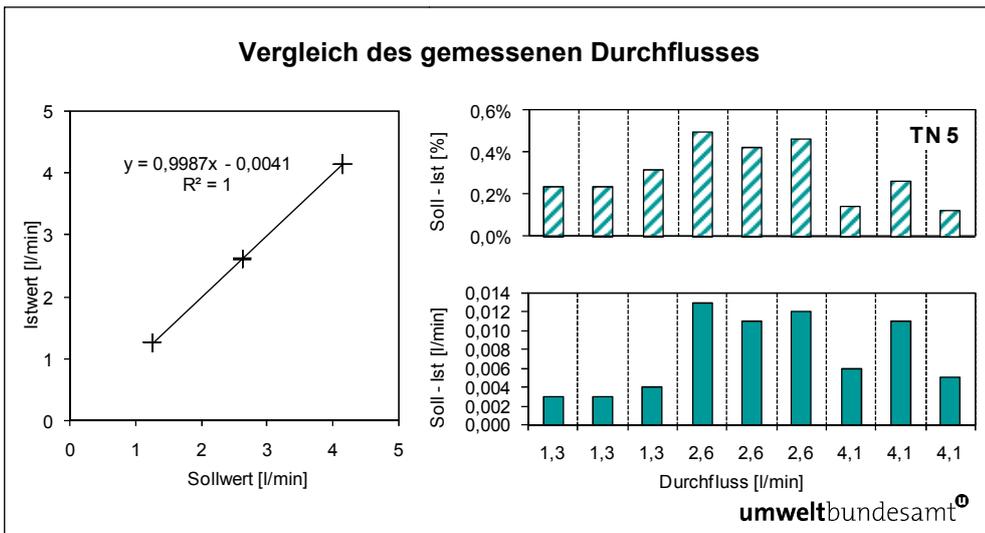


Abbildung 43: Vergleich des gemessenen Durchflusses des Referenzmessgerätes BIOS Drycal DC-2, S/N 1173 mit Med Cell S/N 3502 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard BIOS Drycal DC-2M Rev 1.14, S/N B1007 mit Med Cell S3336 (TN5: Amt der Steiermärkischen Landesregierung, „Soll“).

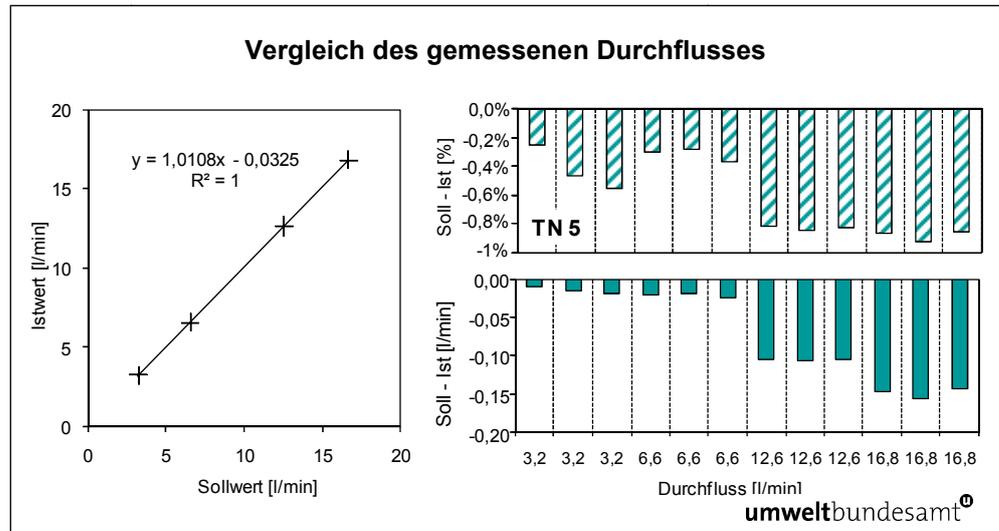


Abbildung 44: Vergleich des gemessenen Durchflusses des Referenzmessgerätes BIOS Drycal DC-2, S/N 1173 mit High Cell S/N H1372 und Med Cell S/N 3502 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard BIOS Definer 220H Rev. C, S/N 113694 (TN5: Amt der Steiermärkischen Landesregierung, „Soll“).

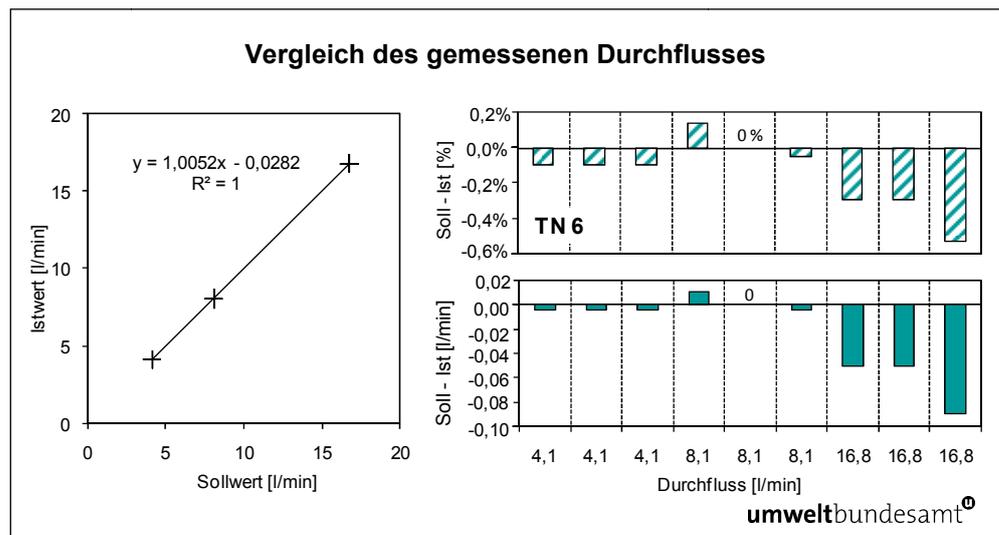


Abbildung 45: Vergleich des gemessenen Durchflusses des Referenzmessgerätes BIOS Drycal DC-2, S/N 1173 mit High Cell S/N H1372 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard BIOS Drycal DC-2M Rev. 1.14, S/N B1206 mit High Cell DC-HC-1 Rev.E, S/N H2195 (TN6: Amt der Kärntner Landesregierung, „Soll“).

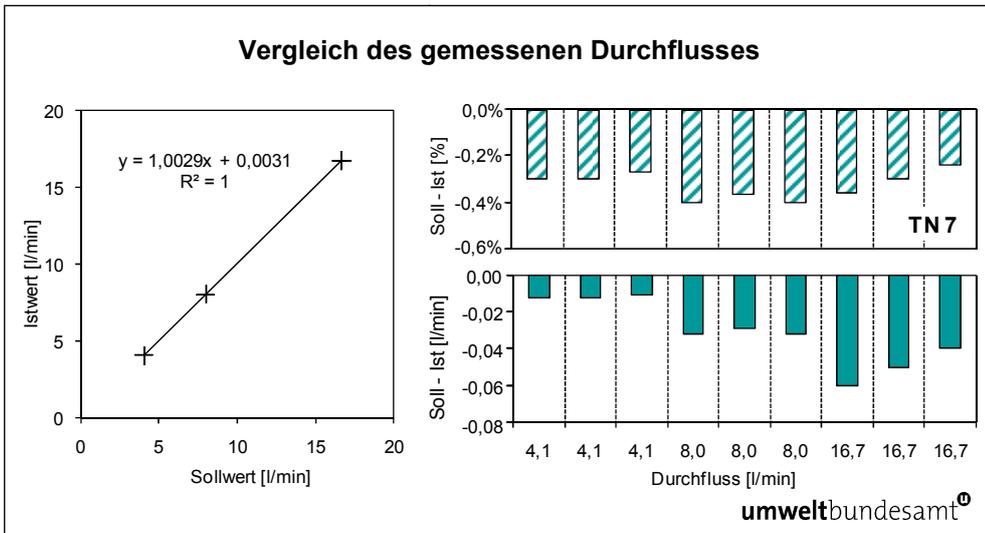


Abbildung 46: Vergleich des gemessenen Durchflusses des Referenzmessgerätes BIOS Drycal DC-2, S/N 1173 mit High Cell S/N H1372 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard BIOS Drycal DC-2M Rev 1.14, S/N B1188 mit High Cell DC-HC-1 Rev.E, S/N H2262 (TN7: Amt der Tiroler Landesregierung, „Soll“).

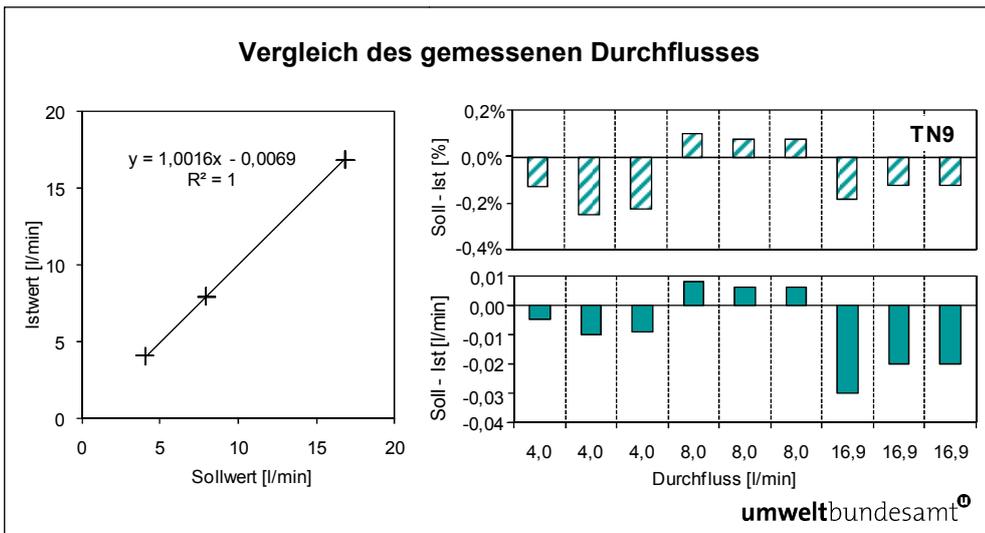


Abbildung 47: Vergleich des gemessenen Durchflusses des Referenzmessgerätes BIOS Drycal DC-2, S/N 1173 mit High Cell S/N H1372 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard BIOS Drycal DC-2M Rev 1.14, S/N B1240 mit High Cell DC-HC-1 Rev.E, S/N H2321 (TN9: Umweltinstitut Vorarlberg, „Soll“).

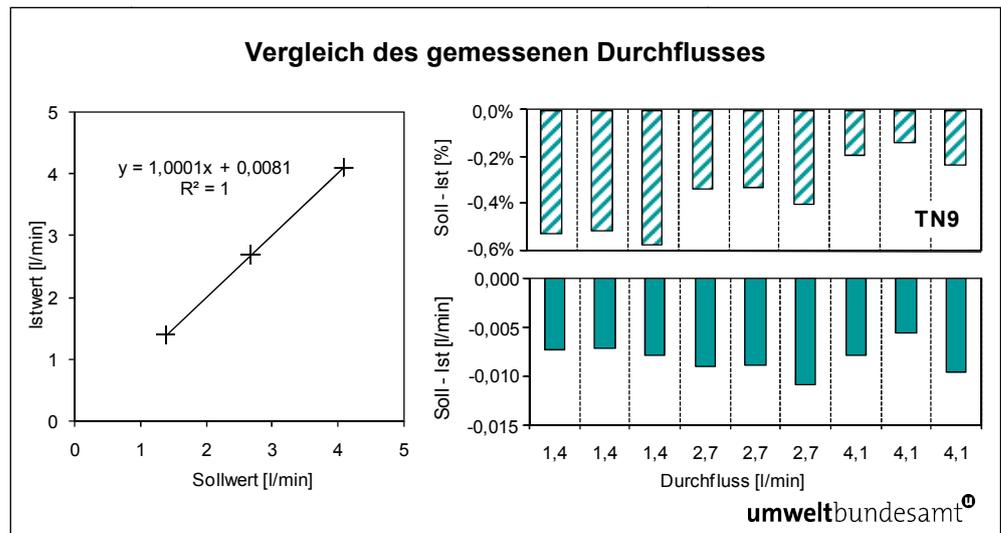


Abbildung 48: Vergleich des gemessenen Durchflusses des Referenzmessgerätes BIOS Drycal DC-2, S/N 1173 mit High Cell S/N H1372 und Med Cell S/N S3502 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard BIOS Definer 220-M, S/N 113121 (TN9: Umweltinstitut Vorarlberg, „Soll“).

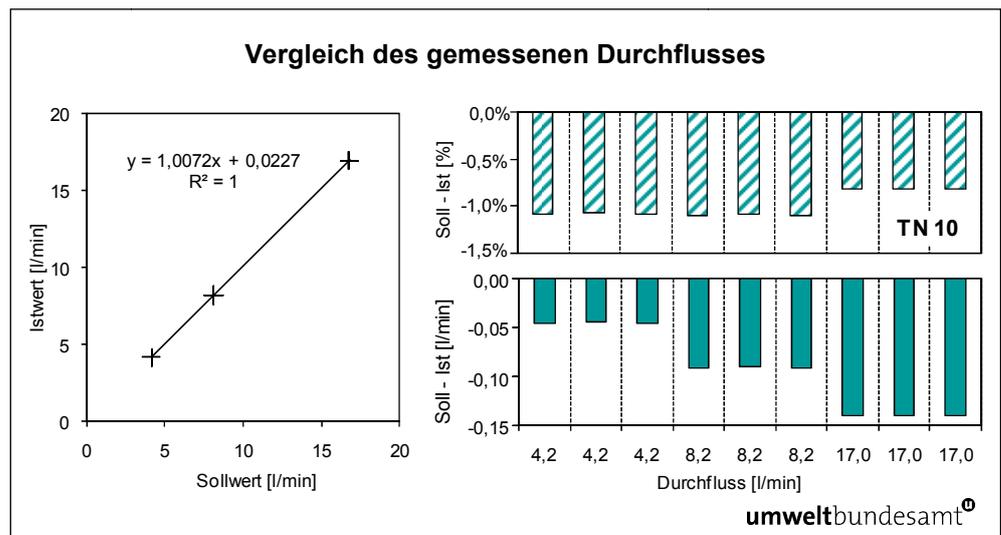


Abbildung 49: Vergleich des gemessenen Durchflusses des Referenzmessgerätes BIOS Drycal DC-2, S/N 1173 mit High Cell S/N H1372 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard BIOS Drycal DC-Lite, DCLT 20K Rev. 1.08, S/N DCL 1829 (TN10: Amt der Salzburger Landesregierung, „Soll“).

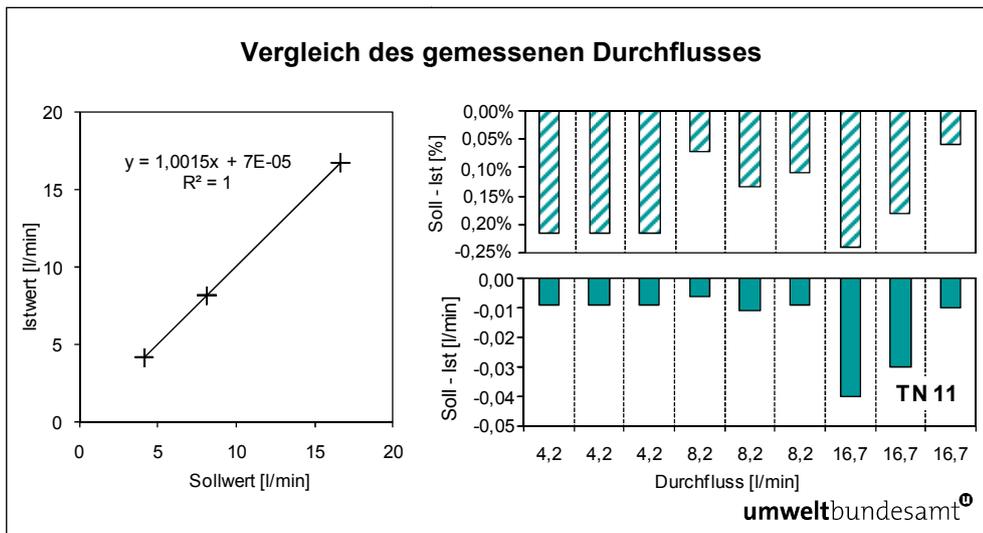


Abbildung 50: Vergleich des gemessenen Durchflusses des Referenzmessgerätes BIOS Drycal DC-2, S/N 1173 mit High Cell S/N H1372 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Standard BIOS Drycal lite, S/N 3231 (TN11: Amt der Oberösterreichischen Landesregierung, „Soll“).

Die festgestellten Unterschiede liegen im Allgemeinen 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 weniger als 1 % trägt im Grenzwert zu einem möglichen Konzentrationsunterschied von $< 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ PM10 bei.

Unterschiede im Allgemeinen $< 1 \%$

2.5 Vergleich der Kalibriermittel für die kontinuierliche Feinstaubmessung

2.5.1 Foliensätze für radiometrische Feinstaubmessung

Für die kontinuierliche radiometrische Feinstaubmessung dienen Foliensätze mit SiO_2 als Kalibriermittel. Die von den Messlabors der Bundesländer verwendeten Foliensätze wurden mit einem Foliensatz des Umweltbundesamt (Seriennummer 9018) verglichen, da keine direkte Massebestimmung der Folien möglich ist.

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, 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.

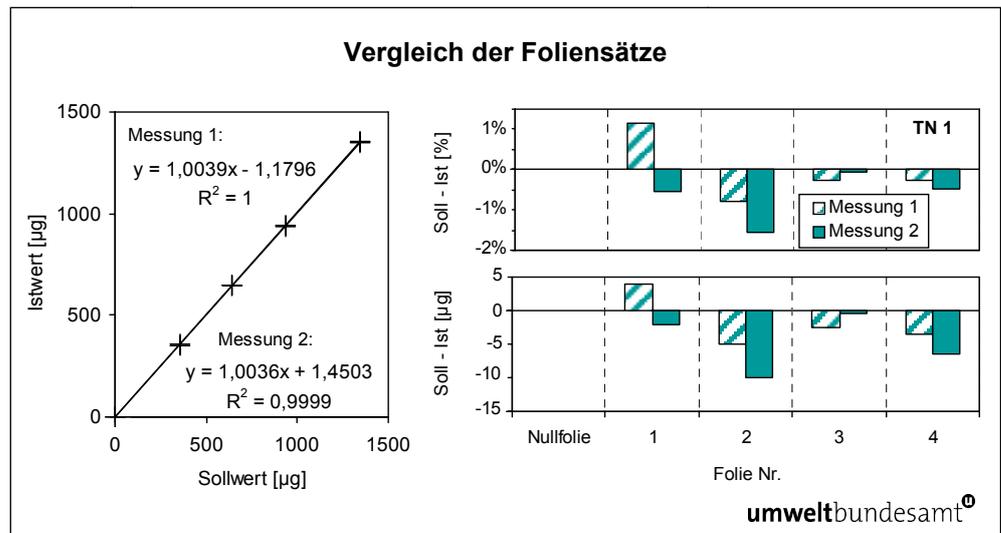


Abbildung 51: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9018 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 9007 (TN1: Magistratsabteilung 22 der Stadt Wien, „Soll“). Die Sollwerte sind vom Hersteller angegeben (Werte für das SiO₂-Verfahren).

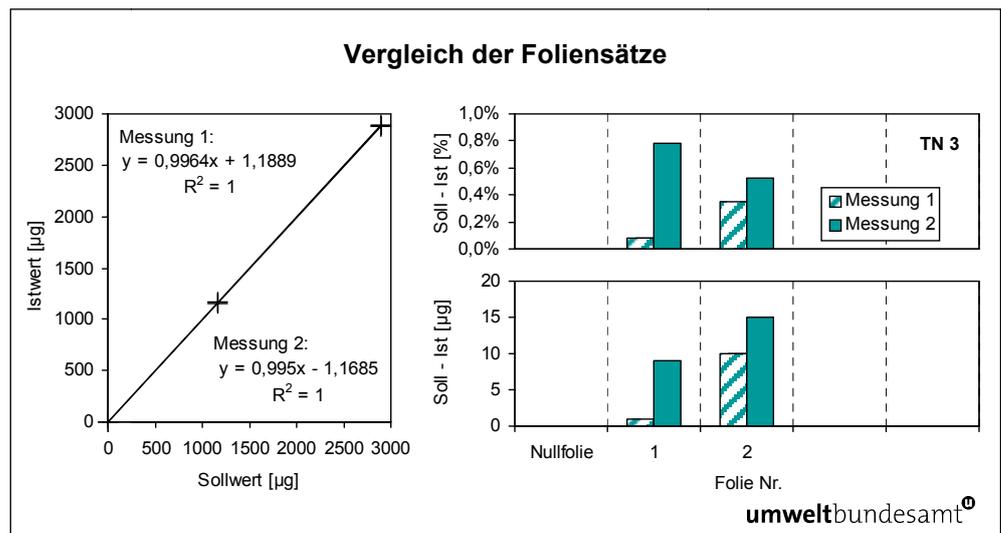


Abbildung 52: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9018 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 241 (TN3: Amt der Burgenländischen Landesregierung, „Soll“). Die Sollwerte wurden vom Teilnehmer angegeben. Dieser Foliensatz besteht aus drei Folien.

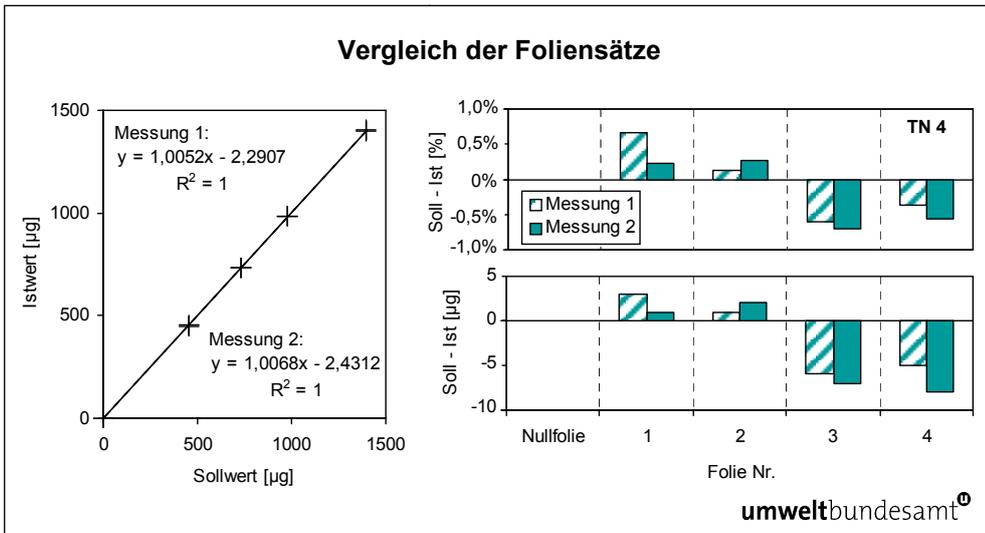


Abbildung 53: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9018 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 9000 (TN4: Niederösterreichische Umweltschutzanstalt, „Soll“). Die Sollwerte wurden vom Teilnehmer angegeben.

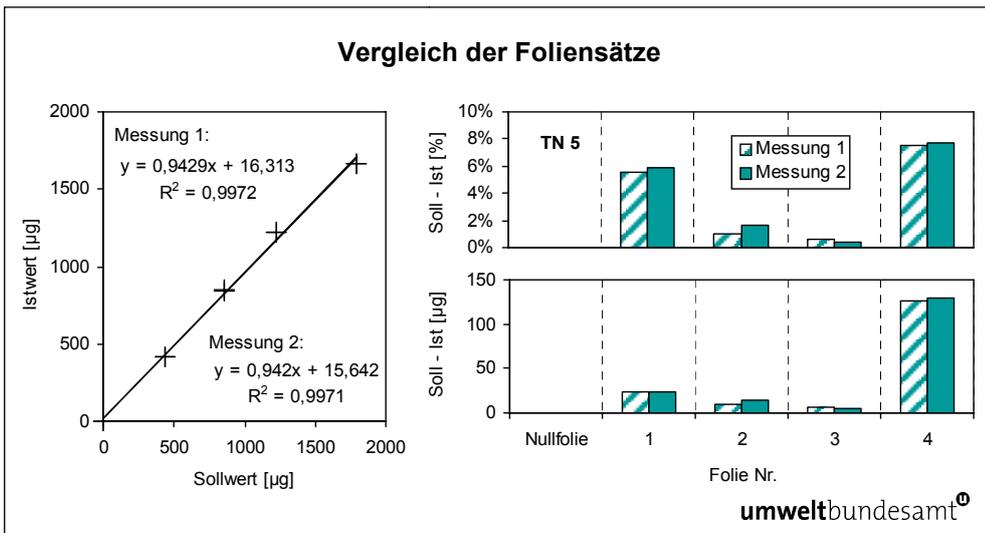


Abbildung 54: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9018 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 9002 (TN5: Amt der Steiermärkischen Landesregierung, „Soll“). Die Sollwerte sind vom Hersteller angegeben (Werte für das SiO₂-Verfahren).

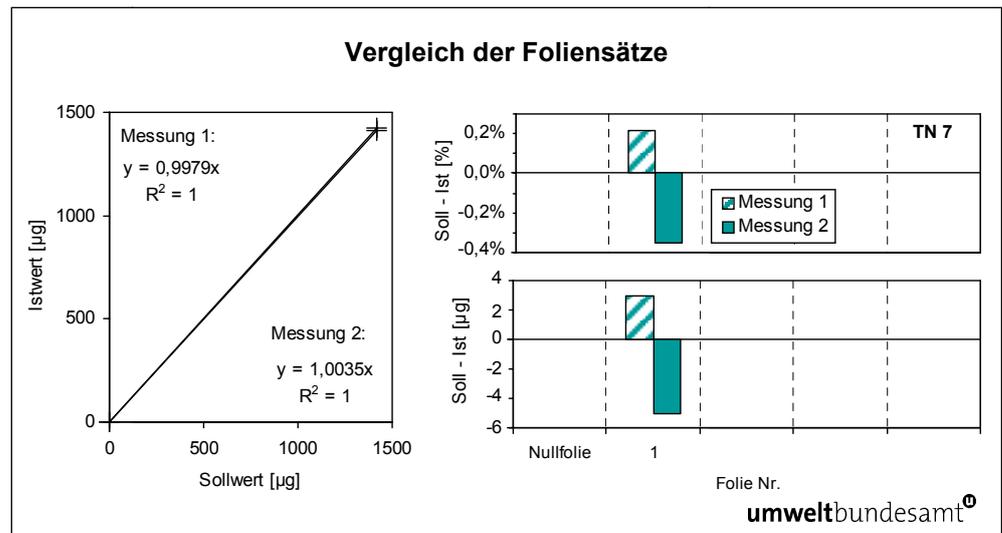


Abbildung 55: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9018 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 204 (TN7: Amt der Tiroler Landesregierung, „Soll“). Die Sollwerte sind vom Hersteller angegeben (Werte für das SiO₂-Verfahren). Dieser Foliensatz besteht aus zwei Folien.

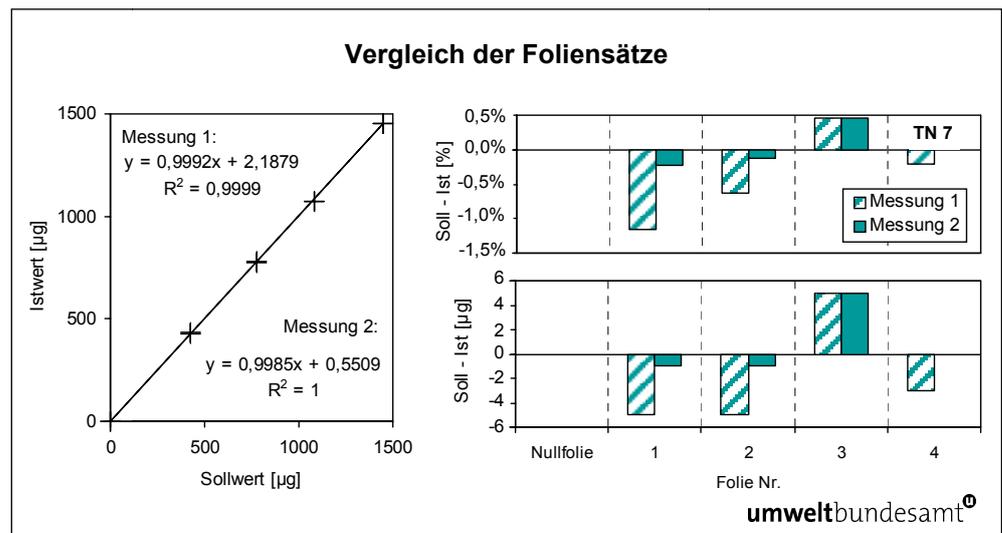


Abbildung 56: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9018 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 9001 (TN7: Amt der Tiroler Landesregierung, „Soll“). Die Sollwerte sind vom Hersteller angegeben (Werte für das SiO₂-Verfahren). Die Abweichung bei Messung 2 für Folie 4 beträgt 0.

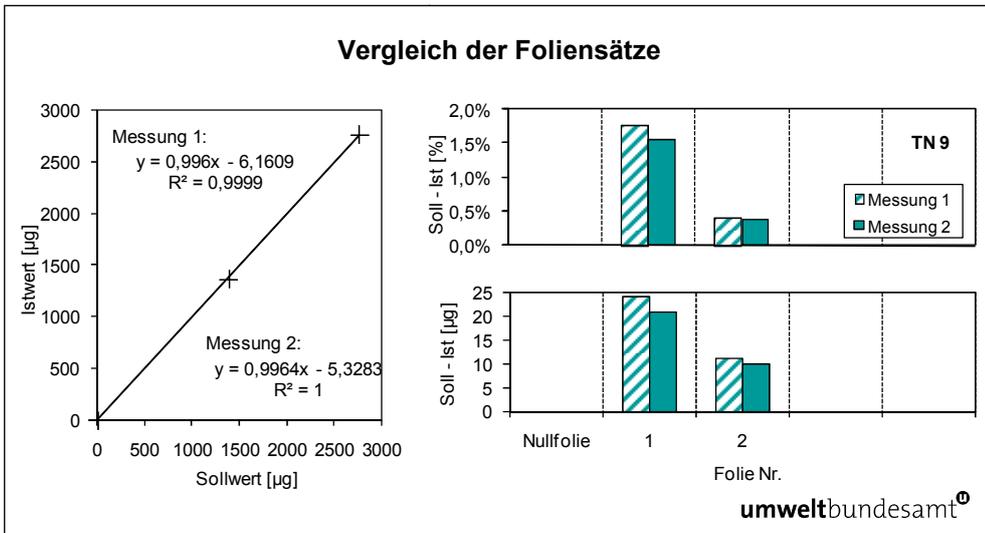


Abbildung 57: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9018 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 307 (TN9: Umweltinstitut Vorarlberg, „Soll“). Die Sollwerte sind vom Hersteller angegeben (Werte für das SiO₂-Verfahren). Dieser Foliensatz besteht aus drei Folien.

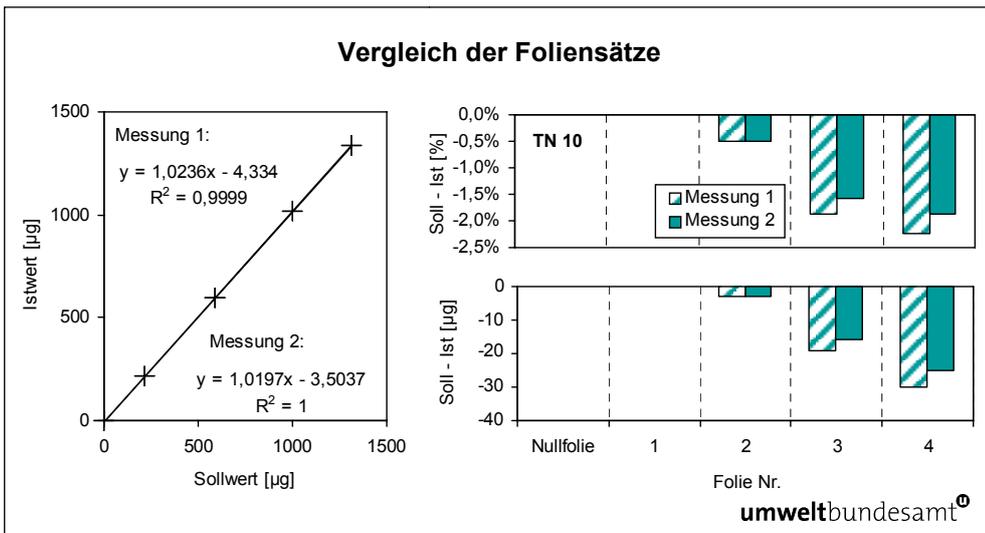


Abbildung 58: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9018 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 9017 (TN10: Amt der Salzburger Landesregierung, „Soll“). Die Sollwerte sind vom Hersteller angegeben (Werte für das SiO₂-Verfahren).

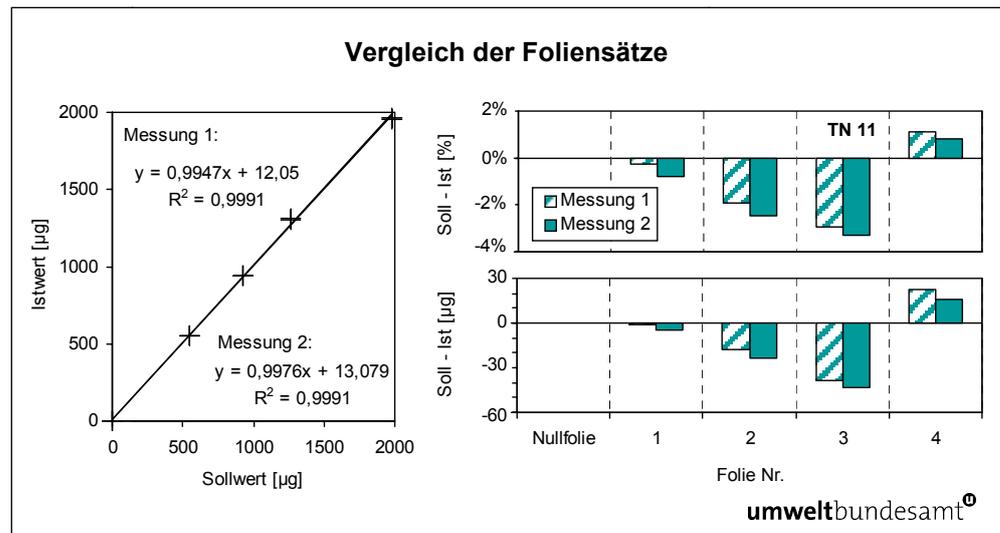


Abbildung 59: Vergleich der gemessenen Prüfwerte des Foliensatzes 9018 (Umweltbundesamt, „Ist“) mit dem Foliensatz 9003 (TN11: Amt der Oberösterreichischen Landesregierung, „Soll“). Die Sollwerte wurden vom Teilnehmer angegeben.

**Abweichungen
meist unter 3,5 %**

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Abweichungen zwischen Soll- und Istwert bei maximal 3,5 % lagen, nur in einem Fall wurden Abweichungen bis 8 % (siehe Abbildung 54) festgestellt. 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.



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	0,11672 g	0,116713 g
TN5, Filter 2	0,11288 g	0,112877 g
TN5, Filter 3	0,11628 g	0,116277 g
TN11, Filter 1	0,11306 g	0,113070 g
TN11, Filter 2	0,11388 g	0,113873 g
TN11, Filter 3	0,11190 g	0,111903 g
TN11, Filter 4	0,11004 g	0,110033 g
TN11, Filter 5	0,11048 g	0,110483 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.

Ringversuche

Da in den meisten Bundesländermessnetzen die Stabilität der eingesetzten Kalibriermittel nur eingeschränkt überwacht werden kann, sollte verstärkt auf den Einsatz von Ringversuchen (wie auch in der MKV § 13ff festgeschrieben) zurückgegriffen werden, um die Stabilität der in den Messnetzen eingesetzten Kalibriersysteme und die Qualität der Messungen zu dokumentieren.

einheitlicher Kalibrierpunkt für CO

Die Tatsache, dass bei CO ähnliche Abweichungen wie bei SO₂ und NO_x festgestellt wurden, verwundert insofern, als CO als die messtechnisch am einfachsten abzuhandelnde Komponente gilt. Eine mögliche Erklärung ist im großen abzudeckenden Messbereich zu finden. Es wird daher vorgeschlagen, für die Kalibrierung von CO-Messgeräten in Österreich einen einheitlichen Kalibrierpunkt von 10 ppm anzusetzen und diesen Punkt für Kalibrierzwecke im Rahmen der folgenden Kalibrierworkshops zu verwenden. Die Sicherstellung der Linearität der eingesetzten Messgeräte über den gesamten Zertifizierungsbereich soll weiterhin den Teilnehmerinnen und Teilnehmern obliegen.

Für nächstes Jahr ist geplant, dass auch Foliensätze für Geräte des Typs „THERMO SHARP“ überprüft werden.

weitere Aktivitäten des Kalibrierlabors

Daneben wurden vom Kalibrierlabor des Umweltbundesamt weitere Aufgaben wahrgenommen. Dazu gehörten im Vorfeld des Kalibrierworkshops 2008 die Teilnahme an einem internationalen Ringversuch des Joint Research Centre (JRC) an der Ringanlage in Essen, das Upgrade des SRP 26-Ozonprimärnormals und die Dokumentation der Stabilität desselben sowie der bilaterale internationale 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 wird Anfang 2009 im Umweltbundesamt durchgeführt.



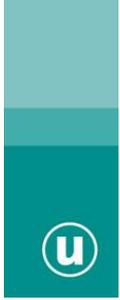
4 LITERATURVERZEICHNIS

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 2007. Reports, Bd. REP-0179. 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 von Jänner bis März 2008 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 bis rund 1,5 %.

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