



**Staatliches Gewerbeaufsichtsamt  
Hildesheim**



## **Nachweis der Äquivalenz für automatische PM<sub>2.5</sub>-Messungen mit Nephelometern (SHARP 5030)**

Bericht Nr.: 43-10-BI-011

**Zentrale Unterstützungsstelle  
Luftreinhaltung und Gefahrstoffe ZUS LG**



**Niedersachsen**



Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim

Zentrale Unterstützungsstelle Luftreinhalteung und Gefahrstoffe (ZUS LG)

Dezernat 43

Postanschrift:  
Goslarsche Straße 3  
31134 Hildesheim

Dienstgebäude:  
An der Scharlake 39  
31135 Hildesheim





## Inhaltsverzeichnis

|     |                                                       |    |
|-----|-------------------------------------------------------|----|
| 1   | Einleitung .....                                      | 1  |
| 2   | Aufgabenstellung .....                                | 1  |
| 3   | Anlass der Messungen .....                            | 2  |
| 4   | Durchführung der Messungen .....                      | 2  |
| 4.1 | Messstelle .....                                      | 2  |
| 4.2 | Probenahmegeräte, Ausführung .....                    | 3  |
| 4.3 | Messzeitraum .....                                    | 3  |
| 4.4 | Beteiligte Dezernate .....                            | 4  |
| 5   | Beschreibung der Messverfahren .....                  | 4  |
| 5.1 | Referenzmessverfahren (DIGITEL DHA 80 – HVS) .....    | 4  |
| 5.2 | Testmessverfahren (SHARP 5030– Nephelometer ) .....   | 5  |
| 6   | Beschreibung der Auswertemethoden .....               | 5  |
| 6.1 | Gravimetrie .....                                     | 5  |
| 6.2 | Streulichtfotometrie - Betastrahler .....             | 7  |
| 7   | Ergebnisse, Auswertungen .....                        | 7  |
| 7.1 | Datensatz Testmessverfahren .....                     | 9  |
| 7.2 | Datensatz Referenzmessverfahren .....                 | 10 |
| 8   | Bewertung der Vergleichsmessungen .....               | 11 |
| 8.1 | Prüfung der Ergebnisse gemäß Equivalence Report ..... | 11 |
| 9   | Qualitätssicherung .....                              | 16 |
| 10  | Zusammenfassung .....                                 | 17 |
| 11  | Literatur .....                                       | 19 |
|     | Anhang A Ergebnisse der Vergleichsmessungen .....     | 21 |

Leerseite



## 1 Einleitung

In Niedersachsen werden entsprechend der „Richtlinie über Luftqualität und saubere Luft in Europa“ [1] Überwachungen der PM<sub>2,5</sub>-Konzentration in der Außenluft an ortsfesten Messstationen durchgeführt. Eingesetzt werden dazu kontinuierlich messende Nephelometer, sogenannte Streulichtfotometer, des Typs SHARP 5030 mit fraktionierender Probenahme [2].

Ziel der Messungen ist die Beurteilung der PM<sub>2,5</sub>-Konzentration sowohl an Belastungsschwerpunkten (sogenannte hot spots) als auch an Standorten mit ländlicher/kleinstädtischer, bzw. städtischer Hintergrundbelastung. Neben der Ermittlung von Tagesmittelwerten, können mit den Messwerten auch kurzzeitige Konzentrationsschwankungen innerhalb eines Tagesverlaufs auf der Basis von Stundenmittelwerten bewertet werden.

Im Anhang VI der o. g. Richtlinie wird in Absatz A, unter 5. die EN 14907 [3] aus dem Jahr 2005 zitiert, in der die Referenzmethode für die Bestimmung der PM<sub>2,5</sub>-Konzentration beschrieben wird. Gleichzeitig werden im Absatz B, unter Punkt 1. andere Messverfahren ausdrücklich zugelassen, wenn nachgewiesen werden kann, dass damit gleichwertige Ergebnisse im Vergleich mit der Referenzmethode erzielt werden können. Insbesondere wird verlangt, dass das eingesetzte Verfahren einen konstanten Bezug zur Referenzmethode aufweisen muss.

In Anlehnung an die EN 14907 wurden in Niedersachsen die Vergleichsmessungen zum Nachweis der Äquivalenz mit DIGITEL DHA 80 High-Volume-Samplern durchgeführt. High-Volumen-Sampler sind dort nicht unmittelbar als Referenzmethode genannt, gelten aber seit dem nationalen PM<sub>10</sub>-Ringversuch der Ländermessnetze in Wiesbaden im Jahr 2003 als gleichwertig zur Referenzmethode [4]. Mittlerweile werden neben Geräten, die eine tägliche Entnahme der Einzelfilterproben erfordern, auch Messgeräte mit automatischen Filterwechseln akzeptiert.

## 2 Aufgabenstellung

Zum Nachweis der Gleichwertigkeit der PM<sub>2,5</sub>-Online-Messungen in Bezug auf die Referenzmethode sollten in einem Feldtest an der LÜN-Station (OKVT) in Osnabrück Vergleichsmessungen mit jeweils zwei unabhängigen Einzelmessungen sowohl mit der Referenzmethode als auch mit den kontinuierlich aufzeichnenden Messgeräten durchgeführt werden. Die als Verkehrsmessstelle eingeordnete Station wurde ausgewählt, da hier verkehrsbedingt eine hohe Schwankungsbreite bei den PM<sub>2,5</sub>-Konzentrationen er-



wartet werden konnte. Den im Kapitel 9 des *Guide to the Demonstration of Equivalence of ambient air monitoring methods* [5] definierten Rahmenbedingungen bezüglich der Anzahl an Messgeräten als auch der zu berücksichtigenden Konzentrationsbereiche wurde somit entsprochen.

### 3 Anlass der Messungen

Die vielschichtigen Fragestellungen bei den PM<sub>2.5</sub>-Immissionen verbunden mit der hohen Anzahl an Messgeräten lassen sich in einem großen Flächenland wie Niedersachsen nur mit einem automatisierten Messnetzbetrieb lösen. Der Einsatz von Online-Messverfahren erfordert aber, dass der Nachweis der Gleichwertigkeit zur Referenzmethode erbracht werden muss. Im ersten Schritt waren dazu Vergleichsmessungen zwischen den Monitoren und dem Referenzmessverfahren notwendig.

Als Kriterium für die Gleichwertigkeit im Hinblick auf das Referenzmessverfahren gilt eine erweiterte Messunsicherheit von weniger als 25 % bezogen auf eine PM<sub>2.5</sub>-Konzentration von 30 µg/m<sup>3</sup> [1].

### 4 Durchführung der Messungen

#### 4.1 Messstelle

Die Messstelle in Osnabrück befand sich auf dem Parkstreifen der vierspurigen Straße ‚Am Schlosswall‘, in Höhe der Hausnummer 18, unmittelbar neben dem durch weiße Markierung von der Fahrbahnfläche abgegrenzten Fahrradweg (siehe Titelbilder). Der durch mehrstöckige Bebauung seitlich begrenzte Straßenverlauf wird als so genannter hot spot (Verkehrsmessstelle) im Rahmen des Immissionsschutzes überwacht. Zum Zeitpunkt der Messungen bestand eine innerörtliche Geschwindigkeitsbegrenzung von 50 km/h.

Im Folgenden werden der Längen- und Breitengrad zur Einordnung der Messstelle in das geografische Koordinatensystem (WGS 84) angegeben:

52,27030° Nord  
8,04147° Ost



## 4.2 Probenahmegeräte, Ausführung

Für die Durchführung des Äquivalenztests wurde zu dem im Messcontainer bereits vorhandenen Staubmessgerät SHARP 5030 (Nephelometer) -im Folgenden als Testmessverfahren bzw. „*Candidate*“ (CM) bezeichnet)- ein weiteres, baugleiches Messgerät installiert.

Die Referenzmessgeräte vom Typ DIGITEL DHA 80 -im Folgenden als Referenzmessverfahren bzw. „*Reference*“ (RM) bezeichnet, (High-Volumen-Sampler als Kompaktgeräte in jeweils eigenem Feldgehäuse)- wurden an den beiden Stirnseiten des Messcontainers aufgestellt.

Die Probenahmesonden wurden für alle Messgeräte über Dach geführt. Die Betreuung der Geräte, wie beispielsweise die Reinigung der Probenahmeköpfe und Probensonden sowie das Fetten der Prallplatten erfolgte, den üblichen Routinen entsprechend, in festgelegten Zeitintervallen. Das Wechseln der Filterproben und die Entnahme der Probenahmeprotokolle wurden im 14-tägigen Rhythmus durchgeführt.

Für die Ermittlung von Tagesmittelwerten der PM<sub>2.5</sub>-Konzentration sind die Referenzmessgeräte entsprechend für eine Probenahmedauer von 24 Stunden parametrisiert worden, jeweils beginnend um 0:00 Uhr (MEZ). Auf dem Kurzprotokoll der Messgeräte wurde jeweils der mittlere Luftdruck sowie die mittlere Temperatur des Probenahmezeitraums und das Probenahmevervolumen dokumentiert. Bei den Online-Messungen wurden die Halbstundenwerte der PM<sub>2.5</sub>-Konzentrationen jeweils zu Tagesmittelwerten zusammengefasst.

## 4.3 Messzeitraum

Die Zentrale Unterstützungsstelle Luftreinhaltung und Gefahrstoffe führte vom 22. Oktober 2009 bis zum 14. März 2010 PM<sub>2.5</sub>-Vergleichsmessungen zum Nachweis der Äquivalenz für die im Messnetz eingesetzten SHARP 5030 Online-Messgeräte durch.

Mit dem Ende des Feldversuches waren die Kriterien hinsichtlich der Konzentrationsverteilung und der Mindestanzahl an Daten für die geforderten Konzentrationsniveaus erfüllt. Der Zeitrahmen der Messungen erstreckte sich über Herbst- und Wintermonate, so dass innerhalb einer kompakten Messkampagne nahezu zwei Jahreszeiten messtechnisch untersucht werden konnten.



#### 4.4 Beteiligte Dezernate

Der Feldversuch im Rahmen des Äquivalenztests fand in enger Abstimmung zwischen dem Messnetzbetrieb der Lufthygienischen Überwachung (LÜN, Dezernat 42) und dem Laborbetrieb (Dezernat 43) statt.

Der technische Betrieb der Nephelometer wurde im Routinebetrieb der Messnetzaufgaben sichergestellt. Entsprechend der Wartungsintervalle wurden die notwendigen Wartungs- und Kalibrieraufgaben vom Servicebetrieb durchgeführt.

Für das Referenzmessverfahren und die gravimetrischen Filteranalysen sowie die Auswertungen des Äquivalenztests war das analytische Labor verantwortlich.

### 5 Beschreibung der Messverfahren

#### 5.1 Referenzmessverfahren (DIGITEL DHA 80 – HVS)

Als Referenzmessverfahren (RM) kamen zwei bau- und ausstattungsgleiche High-Volume-Sampler des Typs DIGITEL DHA 80 - VDI-Richtlinie 2463 Blatt 11 [6] - zum Einsatz. Die Messgeräte wurden auf der Grundlage der DIN EN 14907 und entsprechend der Standardarbeitsanweisung (SOP) „Gravimetrische PM<sub>2,5</sub>-Massenbestimmung – Probenahme mit dem High-Volume-Sampler DIGITEL DHA 80“ betrieben.

Vor dem Feldeinsatz wurden die Volumenströme der Messgeräte hinsichtlich der angestrebten Vorabscheidung ( $> PM_{2,5}$ ) mit einem DKD-kalibrierten Balgengaszähler im Labor kalibriert. Der dabei ermittelte und für die Berechnung des Probenahmevolumens parametrisierte Volumenstrom berücksichtigt die standortspezifische mittlere Jahrestemperatur und die Höhenlage des Messstandortes. Während der Messkampagne beschränkten sich die Arbeiten am Messgerät auf die Reinigung des Probenahmesystems und das Fetten der Prallplatten. Nach dem Abschluss der Feldmessungen wurden die Eingangskalibrierungen überprüft.

Eigene Untersuchungen belegen, dass die Kalibrierung vor einer Messkampagne nach dem Ende der Messungen (Zeitraum  $> 1$  Jahr) reproduziert werden kann. Die Gültigkeit der Kalibrierung ist im Wesentlichen abhängig von der Verwendung des bei der Kalibrierung eingesetzten Filtermaterials. Die Rekalibrierungen des Volumenstroms nach Ablauf der Vergleichsmessungen ergaben Abweichungen bei der Volumenstromüberprüfung von 0,3 % beim Messgerät Nr. 733 und 1,1 % beim Messgerät Nr. 772. Der gemäß Richtlinie [3] zulässige Wert von 2 % konnte in beiden Fällen eingehalten werden.



## **5.2 Testmessverfahren (SHARP 5030 - Nephelometer)**

Als Testmessverfahren (CM) wurden parallel zwei Nephelometer des Typs SHARP 5030 mit entsprechender datentechnischer Anbindung an das niedersächsische Luftmessnetz zur kontinuierlichen Überwachung der PM<sub>2.5</sub>-Konzentration eingesetzt. Die Messgeräte sind eignungsgeprüft und werden derzeit in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2463 Blatt 5 [7] und gemäß der Standardarbeitsanweisung (SOP) „Kalibrierung kontinuierlicher Immissionsmessgeräte - Schwebstaub SHARP 5030“ betrieben.

Die Kalibrierung des SHARP 5030 setzt sich aus einer Nullpunktprüfung des Nephelometers mit einem HEPA-Filter und einer Funktionsprüfung der Betastrahler-Aktivität mit Hilfe von Glimmerfolien zusammen. Das HEPA-Filter wird anstelle des Probenahmekopfes am Geräteeinlass montiert und ermöglicht durch das Abscheiden der Partikel vor dem Probenahmesystem die Bereitstellung von schwebstaubfreier Luft zur Nullpunktüberprüfung.

Zur Überprüfung und Kalibrierung der radiometrischen Messung werden mit Hilfe einer Führungs- und Positionierungseinrichtung Glimmerfolien als Massetransferstandards in die Messkammer geschoben. Der Foliensatz besteht aus einer Nullfolie und zwei Messbereichsfolien. Die Nullfolie entspricht dem Massegewicht eines unbestaubten Filterflecks. Die Messbereichsfolien repräsentieren eine definierte Massezunahme in Bezug auf die zugehörige Nullfolie. Die durch den Abfall der Betastrahler-Aktivität nachlassende Empfindlichkeit kann mittels Justierung entsprechend ausgeglichen werden.

Mit der Folienüberprüfung und Justierung wird ein einheitlicher Betrieb aller automatischen Messgeräte im Messnetz sichergestellt. Die Volumenstrommessung wird mit DKD-kalibrierten Volumenmessgeräten (DryCal) alle drei Monate überprüft und ggf. nachjustiert.

## **6 Beschreibung der Auswertemethoden**

### **6.1 Gravimetrie**

Die gravimetrischen Filteranalysen wurden mit einer Halbmikrowaage der Firma Sartorius (Auflösung 0,010 mg) entsprechend den Anforderungen der DIN EN 14907 [3], bzw. der EN 12341 [8] insbesondere unter Sicherstellung und Überwachung der klimatechnischen Rahmenbedingungen im Wägelabor durchgeführt.



Verwendet wurden ausschließlich Quarzfaserfilter des Typs PALLXP 56 des Herstellers PALL Corporation – USA (Vertrieb: PALL GmbH Life Sciences, D-63303 Dreieich). Im Rahmen des Einsatzes wurde aufgrund einer stetigen und bei allen Filtern in etwa gleicher Weise zu beobachtenden Massenzunahme ein umfangreiches Konditionierungs- und Qualitätssicherungskonzept umgesetzt. Dieses reichte von einer besonderen Vorbehandlung der einzelnen Filter bis hin zu rechnerischen Korrekturen anhand von Verfahrensblindwertmassen.

Abweichend zur Richtlinie wurden die eingesetzten Filter vor und nach der Probenahme jeweils nur einmal gewogen. Sowohl eigene Untersuchungen als auch die Ergebnisse der im Zuge des PM<sub>2,5</sub>-Ringversuchs in Wiesbaden [9] verpflichtend durchgeführten Doppelwägungen zeigen, dass der erhebliche Mehraufwand durch Wiederholwägungen nicht notwendig ist. Die nach der Richtlinie [3] zulässigen Differenzmassen bei aufeinanderfolgenden Wiederholwägungen wurden fast ausnahmslos unterschritten.

Zu jeder Filterwägung wurden neben der Filtermasse die im Wägelabor laufend aufgezeichneten Ergebnisse der relativen Luftfeuchtigkeit notiert. Zudem wurden innerhalb jeder Wägesitzung (ca. 15 Filter) die zu jeder Probencharge dazugehörigen Verfahrensblindwertfilter dreimal, jeweils am Beginn und am Ende sowie nach der Hälfte der Filterproben, mit gewogen. Eine Serie von drei ständig im Labor gelagerten Referenzfiltern wurde in gleicher Weise behandelt. Dieses zusätzliche Filtermaterial dient der längerfristigen Beobachtung der Leerfiltermassen und ggf. zu Korrekturzwecken. Da sich durchweg relevante Verfahrensblindwertmassen ergaben, wurden diese von den Probenmassen der zugehörigen Filtercharge eines Probenahmeintervalls abgezogen. Auf diese Weise ist sichergestellt worden, dass weder Feuchtigkeit, noch alterungsbedingte Einflüsse die PM<sub>2,5</sub>-Massen verfälschen konnten.

Die einzelnen PM<sub>2,5</sub>-Massen werden durch die Probenahmenvolumen dividiert und als PM<sub>2,5</sub>-Konzentrationen entsprechend der jeweilig herrschenden Umgebungsbedingungen der Luft als Tagesmittelwerte in µg/m<sup>3</sup> ausgewiesen.

Die Gravimetrie als wesentlicher Teil des Referenzmessverfahrens einschließlich der PM<sub>2,5</sub>-Probenahme mittels des automatischen Filterwechslers DIGITEL DHA 80 sind in der ZUS LG Teile der akkreditierten Immissionsmessverfahren zur Luftüberwachung.



## 6.2 Streulichtfotometrie - Betastrahler

Mit dem SHARP 5030 wird die Masse der in der Außenluft dispergierten Partikel in einer Kombination aus einer Streulichtmessung im Luftstrom (Nephelometer) mit anschließender radiometrischer Bestimmung ( $\beta$ -Strahler) des auf einem Glasfaser-Filterband abgeschiedenen Staubes in Bezug auf ein definiertes Probenvolumen gemessen. Mit der genaueren aber langsameren radiometrischen Messmethode werden die Ergebnisse der zeitlich höher aufgelösten Streulichtmessung zeitnah kalibriert.

Die Lichtstreuung der Partikel wird in ein elektrisches Signal umgewandelt, welches proportional zu der aktuellen PM<sub>2.5</sub>-Konzentration ist. In dem Ergebnis ist das auf 1 m<sup>3</sup>/h ge-regelte Probeluftvolumen berücksichtigt. Die Messwerte der PM<sub>2.5</sub>-Konzentration werden in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  auf die während der Messung herrschenden Umgebungsbedingungen angegeben und als Rohdaten im Messnetzarchiv gesichert.

Aus den Datenreihen der Online-Messungen und des Referenzmessverfahrens wird jeweils nach Ablauf eines Jahres eine Kalibrierfunktion ermittelt. Mit der „nachträglichen Korrektur“ der Rohdaten des vorausgegangenen Jahres wird die Rückführung auf die Referenzmethode sicher gestellt. Im laufenden Jahr werden die Rohdaten der Online-Messungen zunächst mit der Kalibrierfunktion des zuvor abgeschlossenen Jahres berechnet und als vorläufige PM<sub>2.5</sub>-Konzentrationen veröffentlicht.

## 7 Ergebnisse, Auswertungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Vergleichsmessungen beschrieben und diskutiert. Zunächst wurden die Datenreihen einzeln gesichtet. Soweit Messwerte aufgrund von Störungen bzw. wegen Wartungs- oder Reinigungsarbeiten unplausibel waren, wurden diese entfernt. Anschließend wurden die Ergebnisse einem Ausreißer-Test nach Grubbs unterzogen. Im Referenz-Datensatz (Abbildung 1) wurden zwei Ausreißer, im Test-Datensatz (Abbildung 2) vier Ausreißer festgestellt und vor der weiteren Bearbeitung der Daten eliminiert. Die bereinigten Datensätze (siehe Anhang A) wurden danach entsprechend der zeitlichen Zuordnung zusammengeführt.



Abbildung 1

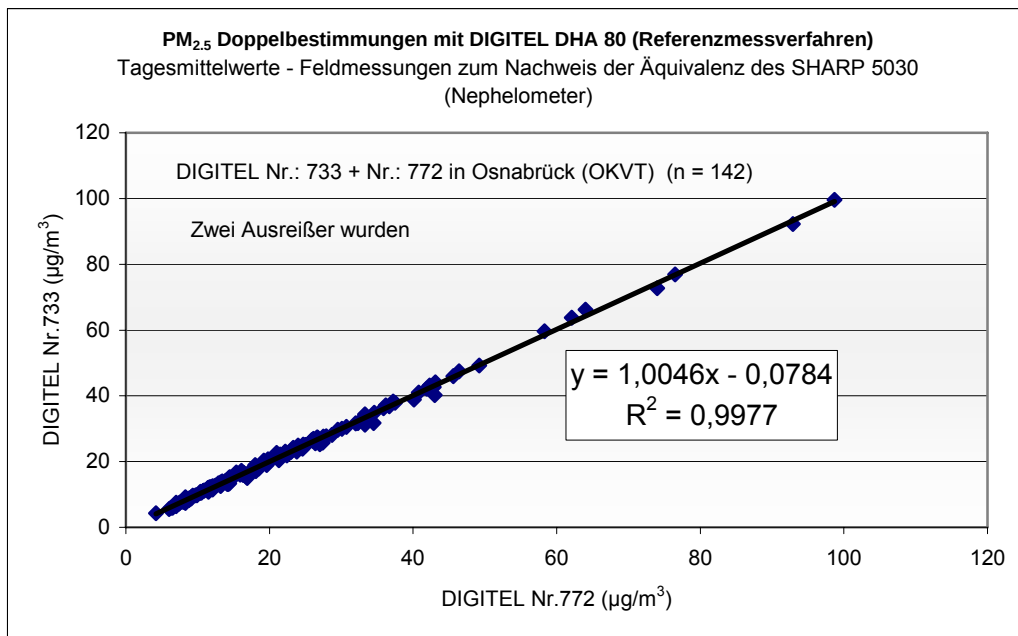
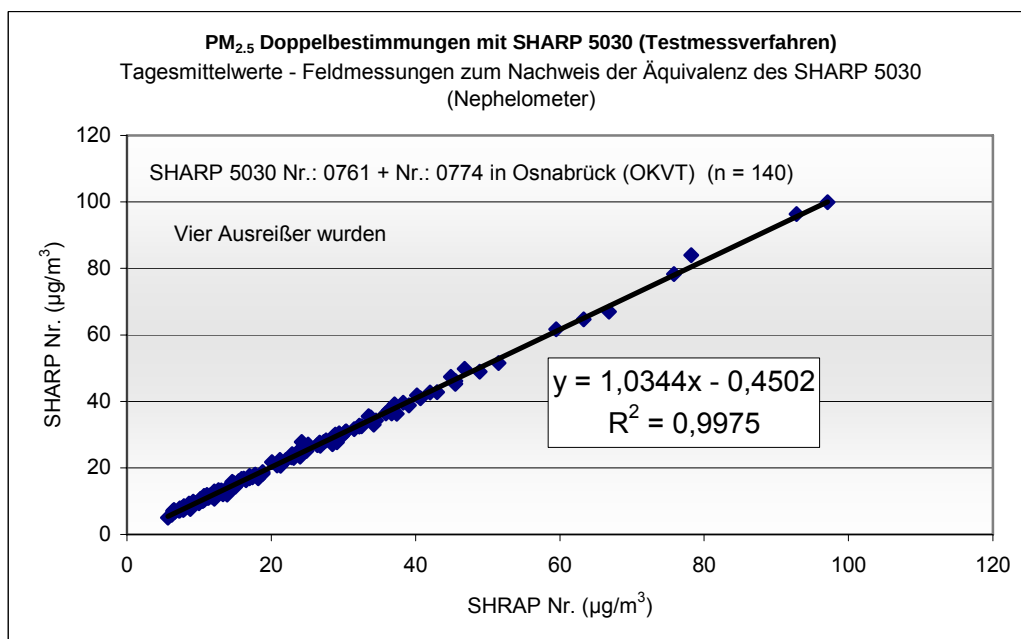


Abbildung 2



Zur Prüfung im Rahmen des Äquivalenztests standen insgesamt 139 Tagesmittelwertpaare mit jeweils zwei Ergebnissen für das Referenz- und das Testmessverfahren zur



Verfügung. Die Vergleichsdatenreihe wurde entsprechend des *Equivalence-Reports* [5] bezüglich des Stichprobenumfangs (Punkt 9.4.2) und des Kriteriums bezogen auf die obere Beurteilungsschwelle (Punkt 9.5.2) überprüft. Beide Anforderungen, dass jeweils mindestens 40 Vergleichsmesspaare (Tagesmittelwerte) in zwei Konzentrationsbereichen vorliegen müssen und 20% der Messergebnisse zudem oberhalb der oberen Beurteilungsschwelle liegen sollen, wurden erfüllt.

| Anforderung                      | Ergebnis                      | Befund   |
|----------------------------------|-------------------------------|----------|
| Anzahl (n) > 40                  | 139 Messwertepaare (TMW)      | erfüllt! |
| 20% von n ≥ 18 µg/m <sup>3</sup> | 73 Messwertepaare (TMW) (52%) | erfüllt! |

## 7.1 Datensatz Testmessverfahren

Im ersten Schritt wurde die ‚*between-sampler uncertainty*‘ der Tagesmittelwerte der beiden SHARP 5030 (Testmessverfahren (CM)) im Hinblick auf den gesamten Datensatz bewertet:

Die Messunsicherheit der gesamten Doppelbestimmungen [10] (n = 140), die wie folgt berechnet wird, beträgt:

$$u_{\text{CM}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{\text{CM1}} - y_{\text{CM2}})^2}{2n}} = 0,77 \text{ µg/m}^3$$

Es folgt die Prüfung des Datensatzes für alle PM<sub>2.5</sub>-Konzentrationen die größer oder gleich 18 µg/m<sup>3</sup> sind.

Die Messunsicherheit der PM<sub>2.5</sub>-Doppelbestimmungen ≥ 18 µg/m<sup>3</sup> (n = 73) beträgt:

$$u_{\text{CM} \geq 18} = 0,99 \text{ µg/m}^3$$



Die Anforderung gemäß des *Equivalence-Reports* (Punkt 9.5.3.1), wonach die Messunsicherheit des Testmessverfahrens (CM) für beide Datensätze  $\leq 2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sein soll, wurde erfüllt.

| Anforderung                                               | Ergebnis                      | Befund   |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------|----------|
| $u_{\text{CM (alle)}} \leq 2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$    | $0,77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ | erfüllt! |
| $u_{\text{CM} (\geq 18)} \leq 2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ | $0,99 \mu\text{g}/\text{m}^3$ | erfüllt! |

## 7.2 Datensatz Referenzmessverfahren

Im nächsten Schritt wurde die *between-sampler uncertainty* der Tagesmittelwerte der beiden DIGITEL DHA 80 (Referenzmessverfahren (RM)) im Hinblick auf den gesamten Datensatz bewertet:

Die Messunsicherheit der gesamten Doppelbestimmungen des Referenz-Datensatzes ( $n = 142$ ) beträgt:

$$u_{\text{RM}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{\text{RM1}} - y_{\text{RM2}})^2}{2n}} = 0,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Es folgt die Prüfung des Datensatzes für alle PM<sub>2.5</sub>-Konzentrationen welche  $\geq 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sind.

Die Messunsicherheit der PM<sub>2.5</sub>-Doppelbestimmungen  $\geq 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $n = 76$ ) beträgt:

$$U_{\text{RM} \geq 18} = 0,66 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Die Anforderung gemäß des *Equivalence-Reports* (Punkt 9.5.3.2), wonach die Messunsicherheit des Referenzmessverfahrens (RM) für beide Datensätze  $\leq 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sein soll, wurde erfüllt.



| Anforderung                         | Ergebnis         | Befund   |
|-------------------------------------|------------------|----------|
| $U_{RM (alle)} \leq 2 \mu g/m^3$    | 0,55 $\mu g/m^3$ | erfüllt! |
| $U_{RM (\geq 18)} \leq 2 \mu g/m^3$ | 0,66 $\mu g/m^3$ | erfüllt! |

## 8 Bewertung der Vergleichsmessungen

### 8.1 Prüfung der Ergebnisse gemäß Equivalence Report

Für die Abschätzung der Messunsicherheit ist es unerlässlich, dass sich die Güte der Vergleichbarkeit als Zusammenhang zwischen dem Referenzmessverfahren DIGITEL (RM) und dem Testmessverfahren SHARP (CM) in der Form einer linearen Regression

$$y_i = a + bx_i$$

beschreiben lässt. Die Parameter Geradensteigung (b) und der Achsenabschnitt (a) wurden auf der Basis der Tagesmittelwerte des Referenzmessverfahrens (RM) und des Testmessverfahrens (CM) mit Hilfe der orthogonalen Regression, entsprechend des Anhangs B des *Equivalence Reports*, berechnet.

Im Eingabeteil des Excel-Arbeitsblattes wurden für das Referenzmessverfahren (RM) und das Testmessverfahren (CM) jeweils die Ergebnisse der Doppelbestimmungen eingetragen. Die Ergebnisse des Testmessverfahrens stellen zunächst Rohdaten dar, die unkalibriert verwendet werden und lediglich ausreißerbereinigt sind. Bei den Ergebnissen des Referenzmessverfahrens wurde zusätzlich die Standardmessunsicherheit  $u_{RM}$  (*between-sampler uncertainty*, s.o.) berücksichtigt. Die Ergebnisse des Äquivalenztests werden tabellarisch in vier Berechnungsschritten farbig unterlegt dargestellt:

- uncorrected data (blau)
- slope correction (gelb)
- intercept correction (gelb)
- intercept und slope correction (blau)

Um die Gleichwertigkeit zum Referenzmessverfahren dokumentieren zu können, muss eine relative erweiterte Messunsicherheit auf den Bezugswert von 30  $\mu g/m^3$  (Punkt 9.5.4) von weniger als 25 % erreicht werden.



In der folgenden Übersicht (Tabelle 1) wird der Messunsicherheitsbeitrag des gesamten Rohdatensatzes der SHARP 5030-Messgeräte dargestellt.

### Messunsicherheit bei PM<sub>2,5</sub>-Messungen mit SHARP 5030-Messgeräten (Gesamter Rohdatensatz vor der Kalibrierung)

Tabelle 1

| PM2.5 (alle Daten)             |             |                 | Equivalence field test         |      |                 | Number of data points: 139 |  |  |
|--------------------------------|-------------|-----------------|--------------------------------|------|-----------------|----------------------------|--|--|
| UNCORRECTED DATA               |             |                 | INTERCEPT CORRECTION           |      |                 |                            |  |  |
| REGRESSION OUTPUT              |             |                 | REGRESSION OUTPUT              |      |                 |                            |  |  |
| slope b                        | 1,041       | significant     | slope b                        | 1,04 | significant     |                            |  |  |
| uncertainty of b               | 0,01        |                 | uncertainty of b               | 0,01 |                 |                            |  |  |
| intercept a                    | -0,680      | significant     | intercept a                    | 0,00 | not significant |                            |  |  |
| uncertainty of a               | 0,32        |                 | uncertainty of a               | 0,32 |                 |                            |  |  |
| EQUIVALENCE TEST RESULTS       |             |                 | EQUIVALENCE TEST RESULTS       |      |                 |                            |  |  |
| random term                    | 2,06        | ug/m3           | random term                    | 2,08 | ug/m3           |                            |  |  |
| bias at LV                     | 0,56        | ug/m3           | bias at LV                     | 1,24 | ug/m3           |                            |  |  |
| combined uncertainty           | 2,13        | ug/m3           | combined uncertainty           | 2,42 | ug/m3           |                            |  |  |
| relative uncertainty at the LV | <b>7,11</b> | <b>pass</b>     | relative uncertainty at the LV | 8,07 | <b>pass</b>     |                            |  |  |
| RM between-sampler uncertainty | 0,55        | ug/m3           | RM between-sampler uncertainty | 0,55 | ug/m3           |                            |  |  |
| SLOPE CORRECTION               |             |                 | INTERCEPT AND SLOPE CORRECTION |      |                 |                            |  |  |
| REGRESSION OUTPUT              |             |                 | REGRESSION OUTPUT              |      |                 |                            |  |  |
| slope b                        | 1,00        | not significant | slope b                        | 1,00 | not significant |                            |  |  |
| uncertainty of b               | 0,01        |                 | uncertainty of b               | 0,01 |                 |                            |  |  |
| intercept a                    | -0,65       | significant     | intercept a                    | 0,01 | not significant |                            |  |  |
| uncertainty of a               | 0,30        |                 | uncertainty of a               | 0,30 |                 |                            |  |  |
| EQUIVALENCE TEST RESULTS       |             |                 | EQUIVALENCE TEST RESULTS       |      |                 |                            |  |  |
| random term                    | 2,00        | ug/m3           | random term                    | 2,02 | ug/m3           |                            |  |  |
| bias at LV                     | -0,65       | ug/m3           | bias at LV                     | 0,00 | ug/m3           |                            |  |  |
| combined uncertainty           | 2,10        | ug/m3           | combined uncertainty           | 2,02 | ug/m3           |                            |  |  |
| relative uncertainty at the LV | 7,01        | <b>pass</b>     | relative uncertainty at the LV | 6,74 | <b>pass</b>     |                            |  |  |
| RM between-sampler uncertainty | 0,55        | ug/m3           | RM between-sampler uncertainty | 0,55 | ug/m3           |                            |  |  |

Die Standardmessunsicherheit des gesamten Rohdatensatzes beträgt 7,11 %, entsprechend einer erweiterten Messunsicherheit von 14,2 %. Die geforderte erweiterte Messunsicherheit von weniger als 25 % im Vergleich zum Referenzmessverfahren wird -ohne nachträgliche Kalibrierung- bereits mit den Rohdaten erreicht.

Für den Messnetzbetrieb bedeutet der Befund, dass die Gleichwertigkeit zum Referenzmessverfahren im Sinne der Datenqualitätsziele unmittelbar auf der Basis des Nullpunktfilters und der Folienkalibrierung sichergestellt wird. Wie die übrigen Parameter in der Tabelle 1 zudem erkennen lassen, sind durch Anpassungen des Steigungsmaßes und des Achsenabschnitts nur marginale Verbesserungen der Messunsicherheit möglich.



Entsprechend den Vorgaben des Equivalence Reports waren in gleicher Weise wie der gesamte Rohdatensatz auch der Teildatensatz PM<sub>2,5</sub>  $\geq 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$  zu bewerten. In der folgenden Übersicht (Tabelle 2) wird der Messunsicherheitsbeitrag bei PM<sub>2,5</sub>-Konzentrationen oberhalb von  $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$  wiedergegeben.

### Messunsicherheit bei PM<sub>2,5</sub>-Messungen mit SHARP 5030-Messgeräten

(Teil-Rohdatensatz; PM<sub>2,5</sub>-Konzentrationen  $\geq 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$  vor der Kalibrierung)

Tabelle 2

| PM2.5 (Daten >18)              |       |                 | Equivalence field test         |      |                 | Number of data points: 73 |  |  |
|--------------------------------|-------|-----------------|--------------------------------|------|-----------------|---------------------------|--|--|
| UNCORRECTED DATA               |       |                 | INTERCEPT CORRECTION           |      |                 |                           |  |  |
| REGRESSION OUTPUT              |       |                 | REGRESSION OUTPUT              |      |                 |                           |  |  |
| slope b                        | 1,023 | not significant | slope b                        | 1,02 | not significant |                           |  |  |
| uncertainty of b               | 0,02  |                 | uncertainty of b               | 0,02 |                 |                           |  |  |
| intercept a                    | 0,220 | not significant | intercept a                    | 0,00 | not significant |                           |  |  |
| uncertainty of a               | 0,72  |                 | uncertainty of a               | 0,72 |                 |                           |  |  |
| EQUIVALENCE TEST RESULTS       |       |                 | EQUIVALENCE TEST RESULTS       |      |                 |                           |  |  |
| random term                    | 2,57  | ug/m3           | random term                    | 2,66 | ug/m3           |                           |  |  |
| bias at LV                     | 0,90  | ug/m3           | bias at LV                     | 0,68 | ug/m3           |                           |  |  |
| combined uncertainty           | 2,72  | ug/m3           | combined uncertainty           | 2,75 | ug/m3           |                           |  |  |
| relative uncertainty at the LV | 9,07  | pass            | relative uncertainty at the LV | 9,17 | pass            |                           |  |  |
| RM between-sampler uncertainty | 0,66  | ug/m3           | RM between-sampler uncertainty | 0,66 | ug/m3           |                           |  |  |
| SLOPE CORRECTION               |       |                 | INTERCEPT AND SLOPE CORRECTION |      |                 |                           |  |  |
| REGRESSION OUTPUT              |       |                 | REGRESSION OUTPUT              |      |                 |                           |  |  |
| slope b                        | 1,00  | not significant | slope b                        | 1,00 | not significant |                           |  |  |
| uncertainty of b               | 0,02  |                 | uncertainty of b               | 0,02 |                 |                           |  |  |
| intercept a                    | 0,22  | not significant | intercept a                    | 0,01 | not significant |                           |  |  |
| uncertainty of a               | 0,70  |                 | uncertainty of a               | 0,70 |                 |                           |  |  |
| EQUIVALENCE TEST RESULTS       |       |                 | EQUIVALENCE TEST RESULTS       |      |                 |                           |  |  |
| random term                    | 2,57  | ug/m3           | random term                    | 2,67 | ug/m3           |                           |  |  |
| bias at LV                     | 0,22  | ug/m3           | bias at LV                     | 0,00 | ug/m3           |                           |  |  |
| combined uncertainty           | 2,58  | ug/m3           | combined uncertainty           | 2,67 | ug/m3           |                           |  |  |
| relative uncertainty at the LV | 8,60  | pass            | relative uncertainty at the LV | 8,89 | pass            |                           |  |  |
| RM between-sampler uncertainty | 0,66  | ug/m3           | RM between-sampler uncertainty | 0,66 | ug/m3           |                           |  |  |

Die Standardmessunsicherheit des Teil-Rohdatensatzes beträgt 9,07 %, entsprechend einer erweiterten Messunsicherheit von 18,1 %. Die geforderte erweiterte Messunsicherheit von weniger als 25 % im Vergleich zum Referenzmessverfahren wird auch bei den geforderten PM<sub>2,5</sub>-Konzentrationen  $\geq 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bereits mit den Rohdaten erreicht.



Zur Verwendung als Kalibrierfunktion für die SHARP 5030 Messgeräte muss die Regressionsfunktion aus Tabelle 1 reziprok umgeformt werden:

$$\text{aus } y = 1,041x - 0,680 \text{ erhält man } x = 0,960y + 0,653$$

x = Referenzmessverfahren (DIGITEL DHA 80)

y = Testmessverfahren (SHARP 5030)

In der folgenden Übersicht (Tabelle 3) wird der Messunsicherheitsbeitrag des gesamten Datensatzes nach Anwendung der Kalibrierfunktion dargestellt.

### Messunsicherheit bei PM<sub>2.5</sub>-Messungen mit SHARP 5030-Messgeräten

(Gesamtdatensatz nach der Kalibrierung)

Tabelle 3

| PM2.5 (kalibriert)             |  |       | Equivalence field test |                                |  | Number of data points: 139 |                 |  |
|--------------------------------|--|-------|------------------------|--------------------------------|--|----------------------------|-----------------|--|
| UNCORRECTED DATA               |  |       |                        | INTERCEPT CORRECTION           |  |                            |                 |  |
| REGRESSION OUTPUT              |  |       |                        | REGRESSION OUTPUT              |  |                            |                 |  |
| slope <i>b</i>                 |  | 0,999 | not significant        | slope <i>b</i>                 |  | 1,00                       | not significant |  |
| uncertainty of <i>b</i>        |  | 0,01  |                        | uncertainty of <i>b</i>        |  | 0,01                       |                 |  |
| intercept <i>a</i>             |  | 0,008 | not significant        | intercept <i>a</i>             |  | 0,00                       | not significant |  |
| uncertainty of <i>a</i>        |  | 0,30  |                        | uncertainty of <i>a</i>        |  | 0,30                       |                 |  |
| EQUIVALENCE TEST RESULTS       |  |       |                        | EQUIVALENCE TEST RESULTS       |  |                            |                 |  |
| random term                    |  | 1,97  | ug/m3                  | random term                    |  | 1,99                       | ug/m3           |  |
| bias at LV                     |  | -0,01 | ug/m3                  | bias at LV                     |  | -0,02                      | ug/m3           |  |
| combined uncertainty           |  | 1,97  | ug/m3                  | combined uncertainty           |  | 1,99                       | ug/m3           |  |
| relative uncertainty at the LV |  | 6,56  | pass                   | relative uncertainty at the LV |  | 6,64                       | pass            |  |
| RM between-sampler uncertainty |  | 0,55  | ug/m3                  | RM between-sampler uncertainty |  | 0,55                       | ug/m3           |  |
| SLOPE CORRECTION               |  |       |                        | INTERCEPT AND SLOPE CORRECTION |  |                            |                 |  |
| REGRESSION OUTPUT              |  |       |                        | REGRESSION OUTPUT              |  |                            |                 |  |
| slope <i>b</i>                 |  | 1,00  | not significant        | slope <i>b</i>                 |  | 1,00                       | not significant |  |
| uncertainty of <i>b</i>        |  | 0,01  |                        | uncertainty of <i>b</i>        |  | 0,01                       |                 |  |
| intercept <i>a</i>             |  | 0,01  | not significant        | intercept <i>a</i>             |  | 0,00                       | not significant |  |
| uncertainty of <i>a</i>        |  | 0,30  |                        | uncertainty of <i>a</i>        |  | 0,30                       |                 |  |
| EQUIVALENCE TEST RESULTS       |  |       |                        | EQUIVALENCE TEST RESULTS       |  |                            |                 |  |
| random term                    |  | 2,00  | ug/m3                  | random term                    |  | 2,02                       | ug/m3           |  |
| bias at LV                     |  | 0,01  | ug/m3                  | bias at LV                     |  | 0,00                       | ug/m3           |  |
| combined uncertainty           |  | 2,00  | ug/m3                  | combined uncertainty           |  | 2,02                       | ug/m3           |  |
| relative uncertainty at the LV |  | 6,65  | pass                   | relative uncertainty at the LV |  | 6,73                       | pass            |  |
| RM between-sampler uncertainty |  | 0,55  | ug/m3                  | RM between-sampler uncertainty |  | 0,55                       | ug/m3           |  |



Die Standardmessunsicherheit nach Anwendung der Kalibrierfunktion beträgt 6,56 % entsprechend einer erweiterten Messunsicherheit von 12,2 %. Mit der hier beschriebenen Vorgehensweise, der nachträglichen Korrektur der gemessenen PM<sub>2,5</sub>-Konzentrationen auf der Basis einer aus dem gesamten Datensatz ermittelten Kalibrierfunktion, kann die erweiterte Messunsicherheit noch um etwa 2% gegenüber der Verwendung der Rohdaten verbessert werden.

Gemäß den Anforderungen des *Equivalence Reports* sollen die Datenreihen sowohl insgesamt als auch differenziert nach PM<sub>2,5</sub>-Konzentrationen  $\geq 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ausgewertet werden. In der folgenden Übersicht (Tabelle 4) werden die Ergebnisse des kalibrierten Teildatensatzes wiedergegeben.

### Messunsicherheit bei PM<sub>2,5</sub>-Messungen mit SHARP 5030-Messgeräten

(Teildatensatz „PM<sub>2,5</sub>-Konzentrationen  $\geq 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ “ nach der Kalibrierung)

Tabelle 4

| PM2.5 >18 µg/m3; kalibriert    |      |                 | Equivalence field test         |       |                 | Number of data points: 73 |  |  |
|--------------------------------|------|-----------------|--------------------------------|-------|-----------------|---------------------------|--|--|
| UNCORRECTED DATA               |      |                 | INTERCEPT CORRECTION           |       |                 |                           |  |  |
| REGRESSION OUTPUT              |      |                 | REGRESSION OUTPUT              |       |                 |                           |  |  |
| slope <i>b</i>                 | 0,98 | not significant | slope <i>b</i>                 | 0,98  | not significant |                           |  |  |
| uncertainty of <i>b</i>        | 0,02 |                 | uncertainty of <i>b</i>        | 0,02  |                 |                           |  |  |
| intercept <i>a</i>             | 0,91 | not significant | intercept <i>a</i>             | 0,00  | not significant |                           |  |  |
| uncertainty of <i>a</i>        | 0,69 |                 | uncertainty of <i>a</i>        | 0,69  |                 |                           |  |  |
| EQUIVALENCE TEST RESULTS       |      |                 | EQUIVALENCE TEST RESULTS       |       |                 |                           |  |  |
| random term                    | 2,45 | ug/m3           | random term                    | 2,55  | ug/m3           |                           |  |  |
| bias at LV                     | 0,33 | ug/m3           | bias at LV                     | -0,58 | ug/m3           |                           |  |  |
| combined uncertainty           | 2,47 | ug/m3           | combined uncertainty           | 2,61  | ug/m3           |                           |  |  |
| relative uncertainty at the LV | 8,24 | pass            | relative uncertainty at the LV | 8,70  | pass            |                           |  |  |
| RM between-sampler uncertainty | 0,66 | ug/m3           | RM between-sampler uncertainty | 0,66  | ug/m3           |                           |  |  |
| SLOPE CORRECTION               |      |                 | INTERCEPT AND SLOPE CORRECTION |       |                 |                           |  |  |
| REGRESSION OUTPUT              |      |                 | REGRESSION OUTPUT              |       |                 |                           |  |  |
| slope <i>b</i>                 | 1,00 | not significant | slope <i>b</i>                 | 1,00  | not significant |                           |  |  |
| uncertainty of <i>b</i>        | 0,02 |                 | uncertainty of <i>b</i>        | 0,02  |                 |                           |  |  |
| intercept <i>a</i>             | 0,92 | not significant | intercept <i>a</i>             | -0,01 | not significant |                           |  |  |
| uncertainty of <i>a</i>        | 0,70 |                 | uncertainty of <i>a</i>        | 0,70  |                 |                           |  |  |
| EQUIVALENCE TEST RESULTS       |      |                 | EQUIVALENCE TEST RESULTS       |       |                 |                           |  |  |
| random term                    | 2,56 | ug/m3           | random term                    | 2,65  | ug/m3           |                           |  |  |
| bias at LV                     | 0,93 | ug/m3           | bias at LV                     | 0,00  | ug/m3           |                           |  |  |
| combined uncertainty           | 2,72 | ug/m3           | combined uncertainty           | 2,65  | ug/m3           |                           |  |  |
| relative uncertainty at the LV | 9,08 | pass            | relative uncertainty at the LV | 8,84  | pass            |                           |  |  |
| RM between-sampler uncertainty | 0,66 | ug/m3           | RM between-sampler uncertainty | 0,66  | ug/m3           |                           |  |  |

Die Standardmessunsicherheit im PM<sub>2,5</sub>-Konzentrationsbereich von  $\geq 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Teildatensatz) beträgt 8,24 %, entsprechend einer erweiterten Messunsicherheit von 16,5 %. Es wird nur ein geringer Unterschied zur Messunsicherheit des Teil-Rohdatensatzes



festgestellt. Durch die Anwendung der Kalibrierfunktion auf die gemessenen Online-Ergebnisse des SHARP 5030 (Rohdaten) lässt sich die erweiterte Messunsicherheit der Messdaten dennoch verbessern, wenn auch nur um 1,6 %.

Die zulässige erweiterte Messunsicherheit von 25%, die zum Nachweis der Gleichwertigkeit zwischen Referenz- und Testmessverfahren eingehalten werden muss, wird sowohl für den gesamten kalibrierten Datensatz als auch für den kalibrierten Teildatensatz (Konzentrationen  $\geq 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) erfüllt. Gegenüber den Rohdaten, die das Datenqualitätsziel der erweiterten Messunsicherheit bereits sicher erfüllen, lässt sich die erweiterte Messunsicherheit durch die nachträgliche Kalibrierung der Messergebnisse dennoch verbessern.

## 9 Qualitätssicherung

Die im Folgenden beschriebenen Maßnahmen dienen der Qualitätssicherung der mit dem Referenzmessverfahren ermittelten PM<sub>2.5</sub>-Konzentrationen im Rahmen der Vergleichsmessungen zur Kalibrierung automatischer Staubmessverfahren.

Die Kalibrierung des Probenvolumenstroms erfolgt mit einem Balgengaszähler, der gemäß DKD-Kalibrierung mit einer erweiterten Messunsicherheit von 0,3 %, bezogen auf einen Volumenstrom von 500 l/min, geprüft wurde.

Die Wägeergebnisse werden anhand von mitgeführten Verfahrens-Blindwertfiltern korrigiert, so dass mögliche Feuchtigkeitseinflüsse und alterungsbedingte Masseveränderungen eliminiert werden. Dazu werden die Blindwertfilter streng dem Messort sowie der Filteranzahl eines Wechselintervalls zugeordnet und jeweils mehrfach in den Wägesitzungen mitgewogen. Da die Blindwertfilter durchgängig größere Massenunterschiede zwischen der Ein- und Rückwage aufweisen als nach der Vorschrift zulässig ist, werden die Blindwertmassen entsprechend der gängigen Laborpraxis bei analytischen Untersuchungen von den Probenmassen abgezogen.

In Excel-Auswertetabellen, die separat für jeden Probenahmeort angelegt sind, werden die Berechnungen der Tagesmittelwerte der PM<sub>2.5</sub>-Konzentrationen mit allen dazugehörigen Parametern zeitnah durchgeführt. Die Probenahmeholumina aller eingesetzten Geräte werden zusätzlich gegenüber gestellt und auf mögliche Abweichungen hinsichtlich der verwendeten Temperatur- und Luftdruckdaten geprüft.



## 10 Zusammenfassung

Durch Vergleichsmessungen am Standort Osnabrück (OKVT) konnte der Nachweis erbracht werden, dass die kontinuierlichen PM<sub>2,5</sub>-Messungen mit dem SHARP 5030 gleichwertig in Bezug auf das gravimetrische Referenzmessverfahren sind. Es hat sich zudem gezeigt, dass schon die Rohdaten, welche allein auf der internen Gerätekalibrierung sowie deren regelmäßiger Überprüfung und Justierung einer gleichbleibenden Empfindlichkeit basieren, das geforderte Datenqualitätsziel von weniger als 25 % erweiterte Messunsicherheit erfüllen.

Mit der routinemäßig nach Ablauf des Kalenderjahres nachträglich durchgeführten Kalibrierung der Messdaten (Rohdaten), lässt sich die erweiterte Messunsicherheit erwartungsgemäß noch leicht um ca. 2 % verbessern. Soweit nur die Frage nach der Einhaltung des Ziel-/Grenzwertes zu bewerten ist, kann dieses daher bereits anhand der laufenden Messungen innerhalb eines Kalenderjahres ausreichend genau abgeschätzt werden.

Die Anforderungen des *Equivalence Reports* an die zu bewertenden Datensätze wurden erfüllt. Sowohl für PM<sub>2,5</sub>-Konzentrationen  $\leq 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $n = 66$ ), als auch für PM<sub>2,5</sub>-Konzentrationen  $\geq 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $n = 73$ ) waren mehr als die geforderten 40 Datenpaare vorhanden. Insgesamt wurden für die Monate ab Oktober 2009 bis zum März 2010 139 Doppelbestimmungen der Vergleichsmessungen zwischen dem DIGITEL DH80 (*Reference*) und dem SHARP 5030 (*Candidate*) ausgewertet. Nach Erreichen der geforderten Messergebnisse in den genannten Konzentrationsbereichen erschien eine Fortführung der Messungen zur Abdeckung weiterer Jahreszeiten nicht angemessen.

Die Standardmessunsicherheit zwischen den beiden Geräten des hier eingesetzten Testmessverfahrens (SHARP 5030), ermittelt aus PM<sub>2,5</sub>-Doppelbestimmungen von Tagesmittelwerten, betrug  $0,77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Die Anforderung von  $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  gemäß des *Equivalence-Reports* wurde sicher erfüllt.

Die Standardmessunsicherheit zwischen den beiden Geräten des hier eingesetzten Referenzmessverfahrens (DIGITEL DHA 80), ermittelt aus PM<sub>2,5</sub>-Doppelbestimmungen von Tagesmittelwerten, betrug  $0,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Die Anforderung von  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  gemäß des *Equivalence-Reports* wurde ebenfalls sicher erfüllt.

Die erweiterte Messunsicherheit des gesamten Datensatzes ( $n = 139$ ) beträgt für die PM<sub>2,5</sub>-Konzentrationen nach der Kalibrierung der Online-Messdaten 12,2 %.



Für den Teildatensatz der PM<sub>2.5</sub>-Konzentrationen  $\geq 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$  müssen für die kalibrierten Messergebnisse 16,5 % erweiterte Messunsicherheit veranschlagt werden.

Ergebnisse des Teildatensatzes mit PM<sub>2.5</sub>-Konzentrationen  $\leq 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$  werden im Bericht nicht explizit gefordert. Die entsprechenden Berechnungen sind für diesen Konzentrationsbereich dennoch von Interesse. Wegen der allgemein höheren Anforderungen an die Messtechnik, sowie einem größeren Wartungs- und Kalibrieraufwand im Bereich sehr niedriger Konzentrationsmessungen, soll nicht unerwähnt bleiben, dass das SHARP 5030 hier sowohl in der *between-sampler uncertainty* ( $0,42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) als auch bei der erweiterten Messunsicherheit (11,7 %), in Bezug auf das Datenqualitätsziel, das beste Ergebnis erreicht.

Hildesheim, den 03.08.2010

Bericht erstellt:

geprüft:

Dipl. Ing. E. Klasmeier

Dr. A. Hainsch  
(Dezernatsleiter 42)

Dr. W. Günther  
(Dezernatsleiter 43)



## 11 Literatur

- [1] Richtlinie 2008/50/EG des europäischen Parlaments und der Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa
- [2] TÜV Rheinland – Bericht über die Eignungsprüfung der Immissionsmesseinrichtung SHARP 5030, Monitor mit PM<sub>2.5</sub> Vorabscheider der Firma Thermo Fisher Scientific TÜV-Bericht Nr. 936/21203481/B vom 06.12.2006
- [3] DIN EN 14907: 2005 Luftbeschaffenheit – Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM<sub>2.5</sub>-Massenfraktion des Schwebstaubs; Deutsche Fassung
- [4] Materialien Band 66 – PM<sub>10</sub>-Vergleichsmessungen der deutschen Bundesländer Essen 2005, ISSN 0947-5206 (Materialien)
- [5] Guide to the Demonstration of Equivalence of ambient Air monitoring Methods January 2010
- [6] VDI-Richtlinie 2463 Blatt 11 – Messen von Partikeln – Messen der Massenkonzentration (Immission); Filterverfahren; Filterwechsler DIGITEL DHA 80
- [7] VDI-Richtlinie 2463 Blatt 5 - Messen von Partikeln - Messen der Massenkonzentration (Immission); Filterverfahren; Automatisiertes Filtergerät FH 62 I
- [8] EN 12341:1999 Ermittlung der PM<sub>10</sub>-Fraktion von Schwebstaub (Referenzmethode und Feldprüfverfahren zum Nachweis der Gleichwertigkeit von Messverfahren und Referenzmessmethode)
- [9] PM<sub>2.5</sub>-Vergleichsmessungen der deutschen Bundesländer in Wiesbaden 2008/2009 (Bericht ist in Bearbeitung)
- [10] DIN EN ISO 20988:2007 Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit





## Anhang A

### Ergebnisse der Vergleichsmessungen (Doppelbestimmungen)

| PM <sub>2.5</sub> -Vergleichsmessungen zum Nachweis der Äquivalenz |                   |      |  |                             |      |
|--------------------------------------------------------------------|-------------------|------|--|-----------------------------|------|
| Referenzmessverfahren: DIGITEL DHA 80<br>(Reference RM)            |                   |      |  |                             |      |
| Testmessverfahren: Nephelometer SHARP 5030<br>(Candidate CM)       |                   |      |  |                             |      |
| Messstelle: Osnabrück, Am Schlosswall 18 (OKVT) (hot spot)         |                   |      |  |                             |      |
| Messzeitraum: 22.10.2009 - 14.03.2010 (Tagesmittelwerte)           |                   |      |  |                             |      |
|                                                                    | DIGITEL DHA 80    |      |  | SHARP 5030                  |      |
|                                                                    | PM <sub>2.5</sub> |      |  | PM <sub>2.5</sub> -Rohdaten |      |
|                                                                    | µg/m <sup>3</sup> |      |  | µg/m <sup>3</sup>           |      |
| Anzahl Messwerte:                                                  | 142               | 142  |  | 140                         | 140  |
| Mittelwert:                                                        | 23,2              | 23,2 |  | 23,4                        | 23,8 |
| Datum                                                              |                   |      |  |                             |      |
| 22.10.09                                                           | 42,2              | 42,7 |  | 42,0                        | 42,7 |
| 23.10.09                                                           | 46,4              | 47,5 |  | 45,5                        | 46,1 |
| 24.10.09                                                           | 26,6              | 27,3 |  | 26,7                        | 27,6 |
| 25.10.09                                                           | 11,4              | 11,9 |  | 10,7                        | 11,6 |
| 26.10.09                                                           | 11,4              | 11,6 |  | 11,6                        | 11,8 |
| 27.10.09                                                           | 13,2              | 13,7 |  | Ausreißer                   |      |
| 28.10.09                                                           | 26,7              | 27,3 |  | 29,1                        | 27,7 |
| 29.10.09                                                           | 27,5              | 27,6 |  | 34,2                        | 33,0 |
| 30.10.09                                                           | 23,3              | 24,2 |  | 28,5                        | 27,1 |
| 31.10.09                                                           | 24,7              | 24,8 |  | 23,8                        | 25,0 |
| 01.11.09                                                           | 25,0              | 25,1 |  | 27,6                        | 28,3 |
| 02.11.09                                                           | 14,4              | 15,1 |  | 11,6                        | 11,5 |
| 03.11.09                                                           | 18,6              | 18,4 |  | 18,2                        | 16,9 |



|          |      |      |  |           |      |
|----------|------|------|--|-----------|------|
| 04.11.09 | 13,9 | 14,2 |  | 11,1      | 11,9 |
| 05.11.09 | 10,3 | 10,4 |  | 10,0      | 9,4  |
| 06.11.09 | 16,1 | 17,2 |  | 15,9      | 16,7 |
| 07.11.09 | 9,3  | 9,7  |  | 8,7       | 8,3  |
| 08.11.09 | 19,2 | 20,3 |  | 22,7      | 23,5 |
| 09.11.09 | 19,8 | 20,7 |  | 21,4      | 21,3 |
| 10.11.09 | 11,7 | 12,2 |  | 10,5      | 10,0 |
| 11.11.09 | 25,9 | 26,6 |  | 26,8      | 27,1 |
| 12.11.09 | 22,1 | 22,6 |  | 21,3      | 20,7 |
| 13.11.09 | 11,9 | 11,6 |  | 10,3      | 10,1 |
| 14.11.09 | 8,0  | 8,2  |  | 8,0       | 7,7  |
| 15.11.09 | 7,0  | 7,5  |  | 8,8       | 7,6  |
| 16.11.09 | 12,3 | 12,4 |  | 12,1      | 12,9 |
| 17.11.09 | 12,1 | 11,5 |  | 11,3      | 11,0 |
| 18.11.09 | 8,8  | 8,8  |  | 8,9       | 8,1  |
| 19.11.09 | 10,5 | 10,5 |  | Ausreißer |      |
| 20.11.09 | 13,2 | 12,8 |  | 14,3      | 13,9 |
| 21.11.09 | 19,6 | 18,9 |  | 21,5      | 21,3 |
| 22.11.09 | 9,1  | 8,8  |  | 8,4       | 8,4  |
| 23.11.09 | 6,3  | 6,0  |  | 6,2       | 5,9  |
| 24.11.09 | 8,8  | 8,3  |  | 9,2       | 9,8  |
| 25.11.09 | 7,5  | 7,5  |  | 7,3       | 7,8  |
| 26.11.09 | 7,4  | 7,2  |  | 7,3       | 7,1  |
| 27.11.09 | 7,0  | 6,4  |  | 6,4       | 7,0  |
| 28.11.09 | 6,0  | 5,6  |  | 6,5       | 6,8  |
| 29.11.09 | 6,5  | 6,0  |  | 6,6       | 6,8  |
| 30.11.09 | 17,9 | 17,9 |  | 18,8      | 18,2 |
| 01.12.09 | 23,2 | 23,7 |  | 24,2      | 24,4 |
| 02.12.09 | 22,2 | 23,0 |  | 24,0      | 23,4 |
| 03.12.09 | 10,9 | 11,2 |  | 10,7      | 10,9 |
| 04.12.09 | 14,3 | 14,2 |  | 13,8      | 13,6 |
| 05.12.09 | 9,9  | 9,8  |  | 9,4       | 9,5  |
| 06.12.09 | 8,1  | 7,7  |  | 7,8       | 7,3  |
| 07.12.09 | 13,2 | 12,8 |  | 12,9      | 12,8 |



|          |      |      |  |           |      |
|----------|------|------|--|-----------|------|
| 08.12.09 | 16,4 | 16,6 |  | 17,8      | 18,0 |
| 09.12.09 | 21,0 | 22,7 |  | 20,8      | 20,8 |
| 10.12.09 | 11,6 | 11,7 |  | 11,2      | 11,0 |
| 11.12.09 | 12,1 | 12,5 |  | 13,3      | 12,1 |
| 12.12.09 | 11,9 | 12,2 |  | 11,7      | 11,4 |
| 13.12.09 | 10,4 | 10,8 |  | 10,2      | 10,7 |
| 14.12.09 | 20,0 | 20,1 |  | 20,1      | 21,7 |
| 15.12.09 | 23,0 | 22,9 |  | 22,0      | 22,3 |
| 16.12.09 | 36,7 | 36,8 |  | 32,2      | 32,4 |
| 17.12.09 | 33,3 | 34,4 |  | 34,5      | 34,3 |
| 18.12.09 | 15,1 | 15,5 |  | 13,9      | 12,0 |
| 19.12.09 | 26,1 | 26,9 |  | 27,3      | 27,8 |
| 20.12.09 | 25,0 | 24,9 |  | 26,4      | 26,8 |
| 21.12.09 | 18,1 | 17,1 |  | 14,8      | 15,4 |
| 22.12.09 | 24,6 | 23,9 |  | 25,1      | 27,0 |
| 23.12.09 | 32,0 | 31,6 |  | 28,9      | 30,0 |
| 24.12.09 | 23,8 | 23,0 |  | 22,9      | 24,1 |
| 25.12.09 | 14,1 | 13,3 |  | 13,1      | 13,2 |
| 26.12.09 | 11,5 | 10,8 |  | 8,6       | 9,3  |
| 27.12.09 | 9,1  | 9,2  |  | 8,8       | 9,0  |
| 28.12.09 | 22,4 | 21,9 |  | 22,8      | 23,2 |
| 29.12.09 | 16,9 | 15,0 |  | 16,5      | 16,3 |
| 30.12.09 | 17,4 | 16,9 |  | 17,0      | 17,6 |
| 31.12.09 | 18,5 | 17,9 |  | 15,9      | 16,4 |
| 01.01.10 | 26,4 | 25,6 |  | 24,2      | 27,8 |
| 02.01.10 | 22,6 | 22,5 |  | 24,6      | 25,7 |
| 03.01.10 | 28,7 | 28,1 |  | 28,6      | 29,4 |
| 04.01.10 | 27,9 | 27,7 |  | 26,8      | 27,2 |
| 05.01.10 | 33,3 | 32,7 |  | 32,2      | 32,7 |
| 06.01.10 | 43,1 | 44,1 |  | 36,3      | 37,3 |
| 07.01.10 | 58,3 | 59,7 |  | 59,5      | 61,7 |
| 08.01.10 | 42,3 | 43,2 |  | 45,5      | 45,3 |
| 09.01.10 | 10,8 | 11,1 |  | Ausreißer |      |
| 10.01.10 | 12,5 | 12,7 |  | 14,4      | 15,1 |



|          |      |      |  |      |      |
|----------|------|------|--|------|------|
| 11.01.10 | 11,5 | 12,0 |  | 12,1 | 12,2 |
| 12.01.10 | 34,6 | 34,9 |  | 37,4 | 36,3 |
| 13.01.10 | 40,8 | 41,0 |  | 40,7 | 40,9 |
| 14.01.10 | 45,6 | 46,0 |  | 46,8 | 49,8 |
| 15.01.10 | 36,2 | 37,1 |  | 35,9 | 36,4 |
| 16.01.10 | 26,0 | 26,4 |  | 26,8 | 26,6 |
| 17.01.10 | 19,5 | 19,5 |  | 17,4 | 17,2 |
| 18.01.10 | 23,8 | 23,9 |  | 23,1 | 23,0 |
| 19.01.10 | 17,8 | 18,2 |  | 17,0 | 16,9 |
| 20.01.10 | 16,3 | 15,9 |  | 16,2 | 16,8 |
| 21.01.10 | 40,1 | 38,9 |  | 44,9 | 47,4 |
| 22.01.10 | 32,3 | 31,7 |  | 33,5 | 35,5 |
| 23.01.10 | 33,6 | 33,0 |  | 37,1 | 39,1 |
| 24.01.10 | 74,0 | 72,7 |  | 78,2 | 84,0 |
| 25.01.10 | 92,9 | 92,3 |  | 92,8 | 96,3 |
| 26.01.10 | 98,7 | 99,6 |  | 97,1 | 99,9 |
| 27.01.10 | 76,5 | 76,9 |  | 75,8 | 78,3 |
| 28.01.10 | 7,9  | 7,8  |  | 6,5  | 7,3  |
| 29.01.10 | 10,8 | 11,1 |  | 12,0 | 11,8 |
| 30.01.10 | 12,9 | 13,4 |  | 15,0 | 14,3 |
| 31.01.10 | 18,0 | 18,9 |  | 17,7 | 17,9 |
| 01.02.10 | 21,5 | 22,2 |  | 23,2 | 23,6 |
| 02.02.10 | 14,4 | 13,4 |  | 12,1 | 10,7 |
| 03.02.10 | 15,4 | 16,7 |  | 14,6 | 15,8 |
| 04.02.10 | 24,0 | 24,9 |  | 24,9 | 25,1 |
| 05.02.10 | 24,7 | 25,2 |  | 23,8 | 24,6 |
| 06.02.10 | 62,1 | 63,8 |  | 66,8 | 67,0 |
| 07.02.10 | 64,0 | 66,2 |  | 63,3 | 64,7 |
| 08.02.10 | 37,2 | 38,3 |  | 36,7 | 36,4 |
| 09.02.10 | 29,5 | 29,7 |  | 29,4 | 30,4 |
| 10.02.10 | 37,5 | 37,9 |  | 38,3 | 39,6 |
| 11.02.10 | 23,9 | 24,3 |  | 22,9 | 23,8 |
| 12.02.10 | 21,4 | 21,6 |  | 21,2 | 22,4 |
| 13.02.10 | 11,8 | 12,1 |  | 11,3 | 11,4 |



|          |           |      |  |           |      |
|----------|-----------|------|--|-----------|------|
| 14.02.10 | 26,6      | 26,8 |  | 30,4      | 31,0 |
| 15.02.10 | 41,9      | 42,2 |  | 40,2      | 41,8 |
| 16.02.10 | 35,9      | 36,2 |  | 33,8      | 35,1 |
| 17.02.10 | 49,2      | 49,2 |  | 48,9      | 48,9 |
| 18.02.10 | 42,9      | 42,7 |  | 43,0      | 42,8 |
| 19.02.10 | 21,3      | 20,4 |  | 18,8      | 18,7 |
| 20.02.10 | 30,7      | 30,6 |  | 29,8      | 29,6 |
| 21.02.10 | 30,1      | 30,0 |  | 32,5      | 32,5 |
| 22.02.10 | 13,4      | 14,0 |  | 12,4      | 11,9 |
| 23.02.10 | 19,6      | 19,2 |  | 23,8      | 24,7 |
| 24.02.10 | 14,5      | 15,2 |  | 12,7      | 13,3 |
| 25.02.10 | 8,1       | 8,5  |  | 7,9       | 8,5  |
| 26.02.10 | 9,7       | 9,8  |  | 10,7      | 10,3 |
| 27.02.10 | 8,6       | 8,6  |  | 8,6       | 8,6  |
| 28.02.10 | 4,2       | 4,3  |  | 5,7       | 5,0  |
| 01.03.10 | 8,3       | 9,2  |  | 7,2       | 7,1  |
| 02.03.10 | 15,9      | 16,0 |  | 13,7      | 13,0 |
| 03.03.10 | 13,2      | 12,6 |  | 10,2      | 10,1 |
| 04.03.10 | 14,2      | 13,5 |  | 14,5      | 13,8 |
| 05.03.10 | 14,2      | 13,2 |  | 13,0      | 13,1 |
| 06.03.10 | Ausreißer |      |  | Ausreißer |      |
| 07.03.10 | 16,7      | 15,5 |  | 15,5      | 16,0 |
| 08.03.10 | 27,4      | 25,8 |  | 30,3      | 30,9 |
| 09.03.10 | 33,3      | 31,2 |  | 31,5      | 31,7 |
| 10.03.10 | 43,0      | 40,2 |  | 51,5      | 51,6 |
| 11.03.10 | 34,5      | 31,7 |  | 39,1      | 38,8 |
| 12.03.10 | 27,0      | 25,3 |  | 24,3      | 24,5 |
| 13.03.10 | 8,3       | 7,4  |  | 7,6       | 7,8  |
| 14.03.10 | Ausreißer |      |  | 7,9       | 8,1  |