



Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES)

Stickoxide und Ozon vom 22. bis 24. September 2009

LANUV-Fachbericht 32



Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES)

STIMES-Ringversuch – Stickoxide und Ozon vom 22. bis 24. September 2009

LANUV-Fachbericht 32

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

Recklinghausen 2011



IMPRESSUM

Herausgeber Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz
Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW)
Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen
Telefon 02361 305-0
Telefax 02361 305-3215
E-Mail: poststelle@lanuv.nrw.de

Bearbeitung Thorsten Zang
Alfred Wagner
Dr. Ulrich Pfeffer

ISSN 1864-3930 LANUV-Fachberichte

Informations-
dienste: Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und
Verbraucherschutz unter
• www.lanuv.nrw.de
Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im
• WDR-Videotext Tafeln 177 bis 179

Bereitschafts-
dienst: Nachrichtenbereitschaftszentrale des LANUV NRW
(24-Std.-Dienst): Telefon 0201 714488

Nachdruck – auch auszugsweise – ist nur unter Quellenangaben und Überlassung von
Belegexemplaren nach vorheriger Zustimmung des Herausgebers gestattet.
Die Verwendung für Werbezwecke ist grundsätzlich untersagt.

Inhalt

1.	Einleitung.....	4
1.1.	Ziele des Ringversuches	4
1.2.	Zeitplan.....	4
1.3.	Teilnehmerliste	6
1.4.	Übersicht über die eingesetzten Messverfahren	8
2.	Zusammenfassung.....	10
2.1.	Ermittlung von Sollwerten mit bekannter Messunsicherheit	11
2.2.	Diskussion	12
2.2.1.	Ozon	13
2.2.2.	Stickstoffdioxid.....	14
2.2.3.	Stickstoffmonoxid.....	15
3.	Auswertung.....	16
3.1.	Bewertung nach dem z-Score Verfahren.....	16
3.1.1.	Z-Score Auswertung NO ₂	17
3.1.2.	Z-Score Auswertung Ozon	19
3.1.3.	Z-Score Auswertung Stickstoffmonoxid.....	21
3.2.	Gasphasentitrationen	23
3.3.	Vergleich der Transferstandards der Teilnehmer	25
3.3.1.	Stickstoffoxide.....	25
3.4.	Linearität der Messgeräte.....	28
3.4.1.	Ozon	29
3.4.2.	Stickstoffdioxid.....	30
3.4.3.	Stickstoffmonoxid.....	31
3.5.	Querempfindlichkeit nach DIN EN 14211	32
3.5.1.	Querempfindlichkeit von Stickstoffdioxid gegenüber Ozon	33
3.5.2.	Querempfindlichkeit von Stickstoffmonoxid gegenüber Wasserdampf.....	34
3.6.	Querempfindlichkeit Ozon nach DIN EN 14625	35
3.6.1.	Querempfindlichkeit von Ozon gegenüber Wasserdampf	36
3.6.2.	Querempfindlichkeit von Ozon gegenüber Xylol.....	37
3.7.	Ermittlung der Sollkonzentration und der Messunsicherheit.....	38
4.	Anhang.....	39
4.1.	Angebot N1-Ozon.....	39
4.2.	Angebot N2.....	49
4.2.1.	Stickstoffdioxid.....	49
4.2.2.	Stickstoffmonoxid.....	57

1. Einleitung

In der Zeit vom 22. bis 24. September 2009 fand im Landesumweltamt NRW ein Ringversuch der staatlichen Immissionsmessstellen der Bundesländer (STIMES) statt. Messobjekte waren Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Ozon. Insgesamt waren 39 verschiedene Messgeräte beteiligt:

Tabelle 1: Teilnehmerverfahren

Anzahl der Teilnehmer	Verfahren	Anzahl
19	Chemilumineszenz (NO und NO ₂)	23
	Saltzman (NO ₂)	1
	UV-Absorption (Ozon)	23

1.1. Ziele des Ringversuches

- Vergleich der Messergebnisse für verschiedene Prüfgaskonzentrationen im Bereich der Grenzwerte und typischer Außenluftbedingungen
- Überprüfung der Linearität der Messgeräte
- Vergleich der Qualität von Transferstandards
- Prüfung der Messgeräte auf Einhaltung der Anforderungen der neuen CEN-Normen hinsichtlich Querempfindlichkeiten
- Vorgabe von Referenzwerten mit definierter Unsicherheit

1.2. Zeitplan

Dienstag, den 22.09.2009

Uhrzeit		Was?	Wo?	Prüfgas
Von	Bis			
08:00		Anreise und Aufbau der Geräte im Technikum	Technikum	
		Kontrollkalibrierung Teilnehmer		
14:00	16:00	Nullgas		
15:45	16:30	Begrüßung und Eingangsbesprechung	A 24	
		Nachtangebot N1	Technikum	
16:30	17:15	Nullgas		PG 1
17:30	18:15	30ppb Ozon		PG 2
18:30	19:15	60ppb Ozon		PG 3
19:30	20:15	100ppb Ozon		PG 4
20:30	21:15	200ppb Ozon		PG 5
21:30	22:15	Nullgas		PG 6
22:30	23:15	30ppb Ozon		PG 7

Uhrzeit				
Von	Bis	Was?	Wo?	Prüfgas
23:30	00:15	60 ppb Ozon		PG 8
00:30	01:15	100 ppb Ozon		PG 9
01:30	02:15	200 ppb Ozon		PG 10
02:30	03:15	Nullgas		PG 11
03:30	04:15	30 ppb Ozon		PG 12
04:30	05:15	60 ppb Ozon		PG 13
05:30	06:15	100 ppb Ozon		PG 14
06:30	07:15	200 ppb Ozon		PG 15

Mittwoch, den 23.09.2009

Uhrzeit				
Von	Bis	Was?	Wo?	Prüfgas
08:00	09:00	Kalibrierzeit, Nullgas auf der Leitung		
09:00	09:45	NO ca. 250 ppb		PG 16
10:00	10:45	GPT 100 ppb NO ₂ / 150 ppb NO		PG 17
11:00	11:45	ca. 100 ppb Ozon		PG 18
12:00	12:45	GPT 60 ppb NO ₂		PG 19
13:00	13:45	ca. 60 ppb Ozon		PG 20
14:00	14:45	GPT 25 ppb NO ₂		PG 21
15:00	15:45	ca. 25 ppb Ozon		PG 22
		Nachtangebot N2		
16:00	16:45	505 ppb NO		PG 23
17:00	17:45	250 ppb NO		PG 24
18:00	18:45	100 ppb NO		PG 25
19:00	19:45	30 ppb NO		PG 26
20:00	20:45	250 ppb NO ₂		PG 27
21:00	21:45	200 ppb NO ₂		PG 28
22:00	22:45	150 ppb NO ₂		PG 29
23:00	23:45	15 ppb NO ₂		PG 30
00:00	00:45	500 ppb NO		PG 31
01:00	01:45	250 ppb NO		PG 32
02:00	02:45	100 ppb NO		PG 33
03:00	03:45	30 ppb NO		PG 34
04:00	04:45	150 ppb NO ₂		PG 35
05:00	05:45	15 ppb NO ₂		PG 36
06:00	06:45	250 ppb NO ₂		PG 37
07:00	07:45	120 ppb Ozon		PG 38

Donnerstag, den 24.09.2009

Uhrzeit		Was?	Wo?	Prüfgas
Von	Bis			
08:00	09:00	Kalibrierzeit, Nullgas auf der Leitung		
		Störkomponenten		
09:00	09:45	100 ppb NO ₂ + 100 ppb Ozon		PG 39
10:00	10:45	505 ppb NO		PG 40
11:00	11:45	120 ppb Ozon + 0,5 ppm Toluol/Xylol		PG 41
12:00	12:45	505 ppb NO + ca. 19mmol/mol Wasserdampf		PG 42
13:00	13:45	120 ppb Ozon + ca. 19mmol/mol Wasserdampf		PG 43
13:15	14:00	Abschlussbesprechung	A 24	
14:00		Nullgas		
17:00		Ende der Arbeiten im Technikum		

1.3. Teilnehmerliste

Tabelle 2: Ringversuchsteilnehmer

Messstelle	Straße	PLZ	Ort
Landesumweltamt Brandenburg (LUA)	Seeburger Chaussee 2	14476	Potsdam OT Großglienicke
Umweltbundesamt Außenstelle Langen	Paul-Ehrlich-Straße 29	63225	Langen
Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie, Mecklenburg-Vorpommern	Goldberger Straße 12	18273	Güstrow
Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie	Göschwitzer Straße 41	07745	Jena
Landesagentur für Umwelt Labor für Physikalische Chemie	Amba Alagi Straße 5	I-39100	Bozen
Landesamt für Umweltschutz Sachsen- Anhalt Außenstelle Magdeburg	Wallonerberg 6-7	39104	Magdeburg
Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG)	Rheingastr. 186	65203	Wiesbaden
Staatliches Umweltamt Luxemburg (ADENV)	16, Rue Eugene Ruppert	L-2453	Luxembourg
Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz (LUWG)	Rheinallee 97-101	55118	Mainz

Messstelle	Straße	PLZ	Ort
Bayerisches Landesamt für Umwelt	Bürgermeister-Ulrichstr. 160	86179	Augsburg
Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft (BfUL)	Altwahnsdorf 12	01445	Radebeul
Institut für Hygiene und Umwelt	Marckmannstraße 129b	20539	Hamburg
Staatliche Gewerbeaufsicht Hildesheim ZUS LG	Goslarsche Straße 3	31134	Hildesheim
Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räumung (LLUR), Dez. 74	Oelixdorfer Straße 2	25524	Itzehoe
Senatsverwaltung für Gesundheit, Umwelt und Verbraucherschutz	Brückenstraße 6	10179	Berlin
Landesamt für Umwelt und Arbeitsschutz	Don Bosco Straße 1	66119	Saarbrücken
Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW)	Großoberfeld 3	76231	Karlsruhe
LANUV NRW Fachbereich 43	Wallneyer Straße 6	45133	Essen
LANUV NRW Fachbereich 42	Wallneyer Straße 6	45133	Essen

1.4. Übersicht über die eingesetzten Messverfahren

Tabelle 3: Messverfahren – in alphabetischer Teilnehmerreihenfolge

Ringl.-Nr.	Teilnehmer	Land	Messverfahren	Messgerät
15	Bayerisches Landesamt für Umwelt	BY	UV-Photometrie	API 400
15	Bayerisches Landesamt für Umwelt	BY	Chemilumineszenz	APNA 370
15	Bayerisches Landesamt für Umwelt	BY	Saltzman	Saltzman
21	BfUL Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft Sachsen	SN	UV-Photometrie	ML 9811
21	BfUL Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft Sachsen	SN	UV-Photometrie	ML 9811
21	BfUL Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft Sachsen	SN	Chemilumineszenz	CLD 700AL
21	BfUL Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft Sachsen	SN	Chemilumineszenz	TE 42C
9	HLUG Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie	HE	UV-Absorption	API 400
9	HLUG Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie	HE	Chemilumineszenz	APNA 360
5	Institut für Hygiene und Umwelt Hamburg	HH	UV-Photometrie	TE 49C
5	Institut für Hygiene und Umwelt Hamburg	HH	Chemilumineszenz	APNA 370
10	Landesagentur für Umwelt, Labor für Physikalische Chemie	I	UV-Photometrie	TE 49C
10	Landesagentur für Umwelt, Labor für Physikalische Chemie	I	UV-Photometrie	TE 49I
10	Landesagentur für Umwelt, Labor für Physikalische Chemie	I	Chemilumineszenz	TE 42I
10	Landesagentur für Umwelt, Labor für Physikalische Chemie	I	Chemilumineszenz	APNA 360
11	Landesamt für Umwelt und Arbeitsschutz	SL	UV-Photometrie	TE 49I
11	Landesamt für Umwelt und Arbeitsschutz	SL	Chemilumineszenz	TE 42I
16	Landesumweltamt Brandenburg	BB	UV-Photometrie	APOA 370
16	Landesumweltamt Brandenburg	BB	UV-Photometrie	TE 49C
16	Landesumweltamt Brandenburg	BB	Chemilumineszenz	APNA 370
16	Landesumweltamt Brandenburg	BB	Chemilumineszenz	TE 42I
19	LAU Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt Außenstelle Magdeburg	ST	UV-Photometrie	TE 49I
19	LAU Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt Außenstelle Magdeburg	ST	Chemilumineszenz	APNA 370
22	LLUR Itzehoe	SH	UV-Photometrie	TE 49I
22	LLUR Itzehoe	SH	Chemilumineszenz	APNA 370

Ringl.-Nr.	Teilnehmer	Land	Messverfahren	Messgerät
22	LLUR Itzehoe	SH	Chemilumineszenz	TE 42C
4	LUA Landesumweltamt NRW FB 42	NW	UV-Photometrie	O3 42M
4	LUA Landesumweltamt NRW FB 42	NW	Chemilumineszenz	AC 32C
1	LUA Landesumweltamt NRW FB 43	NW	UV-Photometrie	APOA 370
1	LUA Landesumweltamt NRW FB 43	NW	UV-Photometrie	O3 41M
1	LUA Landesumweltamt NRW FB 43	NW	Chemilumineszenz	AC 32M
1	LUA Landesumweltamt NRW FB 43	NW	Chemilumineszenz	CLD 700AL
24	LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg	BW	UV-Photometrie	TE 49I
24	LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg	BW	Chemilumineszenz	API M200A
25	LUNG Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern	MV	UV-Photometrie	APOA 370
25	LUNG Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern	MV	Chemilumineszenz	APNA 360
12	LUWG Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz	RP	UV-Absorption	APOA 360
12	LUWG Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz	RP	Chemilumineszenz	APNA 360
7	Senatsverwaltung für Stadtentwicklung Berlin	BE	UV-Photometrie	APOA 370
7	Senatsverwaltung für Stadtentwicklung Berlin	BE	Chemilumineszenz	APNA 360
17	Staatliche Gewerbeaufsicht Hildesheim ZUS LG	NI	UV-Photometrie	TE 49I
17	Staatliche Gewerbeaufsicht Hildesheim ZUS LG	NI	Chemilumineszenz	API 200A
14	Staatliches Umweltamt Luxemburg	L	UV-Photometrie	APOA 370
14	Staatliches Umweltamt Luxemburg	L	Chemilumineszenz	APNA 370
20	Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie	TH	UV-Absorption	APOA 360
20	Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie	TH	Chemilumineszenz	APNA 370
3	Umweltbundesamt Außenstelle Langen		UV-Photometrie	TE 49I
3	Umweltbundesamt Außenstelle Langen		Chemilumineszenz	API 200E

2. Zusammenfassung

Die Standardabweichung der Teilnehmer für die Komponente Stickstoffdioxid ist im Vergleich zum letzten STIMES-Ringversuch 2006 geringfügig gestiegen. Für die Komponenten Ozon und Stickstoffdioxid ist die Standardabweichung im Vergleich zu 2006 in etwa konstant. Bei der Komponente Stickstoffmonoxid ist die Standardabweichung im Vergleich zu 2006 deutlich gesunken.

Tabelle 4: Überblick

Komponente	Konzentration	Standardabweichung
Stickstoffdioxid	94 ppb	2,30 ppb (2,44 %)
	59 ppb	1,57 ppb (2,69 %)
	27 ppb	1,20 ppb (4,69 %)
Ozon	94 ppb	1,66 ppb (1,75 %)
	58 ppb	1,05 ppb (1,79 %)
	26 ppb	0,63 ppb (2,46 %)
Stickstoffmonoxid	239 ppb	2,92 ppb (1,21 %)
	181 ppb	2,56 ppb (1,481 %)
	145 ppb	2,25 ppb (1,54 %)

Die Sollwerte und Teilnehmermediane weisen eine zufriedenstellende Übereinstimmung auf. Für die Komponenten Ozon und Stickstoffdioxid sind Sollwert und Median zwar im statistischen Sinne unterscheidbar, die Unterschiede liegen aber im Bereich der Nachweisgrenzen bzw. bei maximal 1 %.

Ein Teilnehmer verfehlt bei der Komponente Stickstoffdioxid die Kriterien der z-Score Auswertung. Die z-Scores der anderen Messverfahren sind überwiegend kleiner 1. Für die Komponenten Stickstoffmonoxid und Ozon erfolgte die Auswertung in Anlehnung an die Kriterien für Messstellen nach § 26 BImSchG. Die z-Scores liegen auch hier überwiegend unter eins. Die Kriterien werden von allen Messverfahren erfüllt.

Die Auswertung der Gasphasentitrations zeigen gute Ergebnisse für die Konverterwirkungsgrade der Teilnehmer. Der Vergleich der Ozonkonzentrationen mit der titrierten NO₂-Konzentration zeigt gute Übereinstimmung der NO₂- und Ozonmessung pro Teilnehmer.

Beim Vergleich der NO-/NO₂-Transfornormale ergaben sich gute Übereinstimmungen der Transfornormale der Teilnehmer in Bezug auf den Messwert des UBA. Die Abweichungen liegen in der Regel unter 2 %.

Die Linearität der Messgeräte wurde gemäß 3.4 getestet. Die Messverfahren sind überwiegend linear. Ein NO₂- und drei NO-Messverfahren zeigten nachweisbare Nichtlinearitäten. Bei den NO-Messverfahren könnte dies z. B. durch einen unzureichend funktionierenden Ozongenerator verursacht sein. Die besonders auffällige Nichtlinearität des NO-Kanals des Messgerätes 45 könnte auch eine mögliche Ursache für die nicht zufriedenstellenden NO₂ z-Scores dieses Messverfahrens sein.

Die Auswertung der Querempfindlichkeiten gegenüber ausgesuchten Störkomponenten zeigt, dass viele der hier eingesetzten Messverfahren die Kriterien der DIN EN 14211 und 14625 nicht erfüllen. Da zum Zeitpunkt des Ringversuches einige der eingesetzten Messgeräte noch nicht über eine entsprechende Eignungsprüfung nach diesen neuen EU-Normen verfügten, besteht fortschreitender Bedarf zur Prüfung bei künftigen Ringversuchen.

Der Teilnehmer 55 stellte nach dem Ringversuch einen Defekt am Messgerät fest. Das Temperature Control Board war defekt und musste vom Service der Fa. MLU ausgetauscht werden. Daher werden die Messwerte des Teilnehmers 55 in Nachhinein als Ausfall gewertet.

2.1. Ermittlung von Sollwerten mit bekannter Messunsicherheit

Die Sollwerte und die zugeordneten Messunsicherheiten wurden, wie unter 3.7 erläutert, berechnet. Für die einzelnen Komponenten ergibt sich zusammengefasst:

Tabelle 5: Sollwertübersicht

Prüfgasan- gebot	Komponente	Sollwert [ppb]	s [ppb]	Uref [ppb]	Ulab [ppb]	σ [ppb]
18	O ₃	94,2	1,7	1,8	7,1	3,7
20	O ₃	58,4	1,1	1,5	4,4	2,3
22	O ₃	25,6	0,6	1,1	2	1,1
16	NO	239	2,9	6	18	9,5
17	NO	145	2,3	4	11	5,9
19	NO	181	2,6	5	14	7,4
17	NO ₂	94	2,3	3	7	3,8
19	NO ₂	59	1,6	2	4	2,2
21	NO ₂	27	1,2	2	2	1,4

2.2. Diskussion

Zum Vergleich der Sollwerte mit dem Median wurden die Mediane gegen die Sollwerte aufgetragen und der lineare Zusammenhang mit Hilfe der linearen Regression ermittelt. Steigung und Achsenabschnitt wurden auf, im statistischen Sinne signifikante, Unterschiede von 1 bzw. 0 hin durch Berechnung der folgenden Prüfgrößen untersucht.

Für die Steigung

$$PG_s = \frac{m-1}{s_m}$$

m = Steigung der Kalibriergeraden

s_m = Standardfehler der Steigung

und für den Achsenabschnitt

$$PG_b = \frac{b-0}{s_b}$$

b = Achsenabschnitt

s_b = Standardfehler des Achsenabschnittes

Diese Prüfgrößen wurden mit dem Tabellenwerte der t-Verteilung für eine Wahrscheinlichkeit von 95 % verglichen. Auf diese Weise lassen sich systematische (Achsenabschnitt) oder relative Unterschiede zwischen Sollwert und Median einfach feststellen.

Zusammengefasst ergibt sich

Tabelle 6: Zusammenfassung - Regressionen Sollwerte zu Medianen

Komponente	m	b	s _m	s _b	PG _s	PG _b	t _{0,95}
Ozon	1,0116	-0,38	0,0012	0,12	9,95	3,22	2,57
NO ₂	1,0088	1,05	0,0018	0,25	4,88	4,25	2,57
NO	0,9942	1,62	0,0029	0,70	2,01	2,30	2,57

Zwar sind die Steigungen für die Komponenten Ozon und Stickstoffdioxid statistisch von 1 unterscheidbar, die Unterschiede sind mit etwa 1 % jedoch gering. Analoge Aussagen ergeben sich für die Achsenabschnitte. Für Ozon und Stickstoffdioxid sind diese zwar statistisch von Null unterscheidbar, die Unterschiede betragen aber nur 0,4 bzw. 1 ppb und liegen somit in der Größenordnung der Nachweisgrenzen.

2.2.1. Ozon

Der Vergleich Referenzwerte (Sollwerte) mit den Medianen der Teilnehmer zeigt eine befriedigende Übereinstimmung. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt 1,012 und der Achsenabschnitt - 0,38 ppb.

Tabelle 7: Gegenüberstellung von Sollwert und Median für die Komponente Ozon

Sollwert [ppb]	Median [ppb]	s [ppb]	s [%]
29,4	29,5	0,72	2,45 %
58,1	58,4	1,15	1,98 %
93,7	94,2	1,83	1,95 %
219,0	221,3	4,23	1,93 %
94,2	94,6	1,66	1,77 %
58,4	58,8	1,05	1,79 %
25,6	25,6	0,63	2,45 %

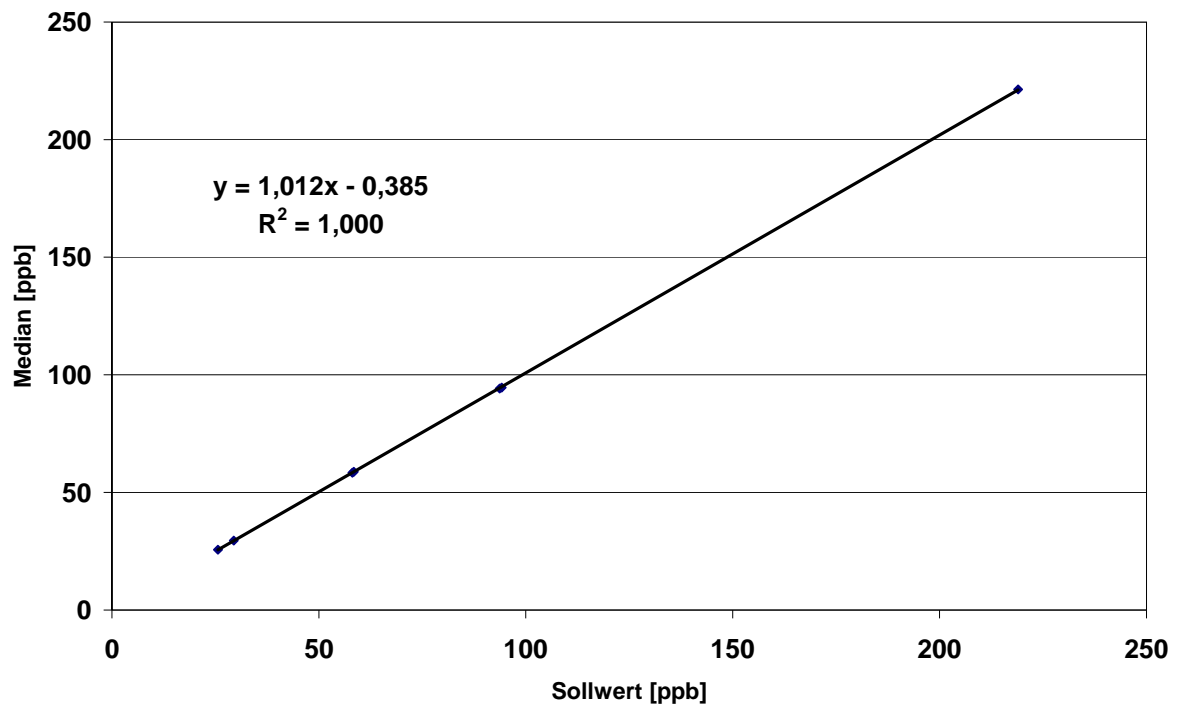


Abbildung 1: Vergleich von Ozonsollwerten mit dem Teilnehmermedianen

2.2.2. Stickstoffdioxid

Der Vergleich Referenzwerte (Sollwerte) mit den Medianen der Teilnehmer zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt 1,009 und der Achsenabschnitt - 1,05 ppb.

Tabelle 8: Gegenüberstellung von Sollwert und Median für die Komponente Stickstoffdioxid

Sollwert [ppb]	Median [ppb]	s [ppb]	s [%]
17,9	18,9	1,50	8,40 %
144,2	146,3	3,27	2,27 %
223,1	226,1	6,18	2,77 %
219,1	222,0	4,71	2,15 %
94,4	96,8	2,32	2,46 %
58,8	60,8	1,54	2,62 %
26,5	27,4	1,20	4,53 %

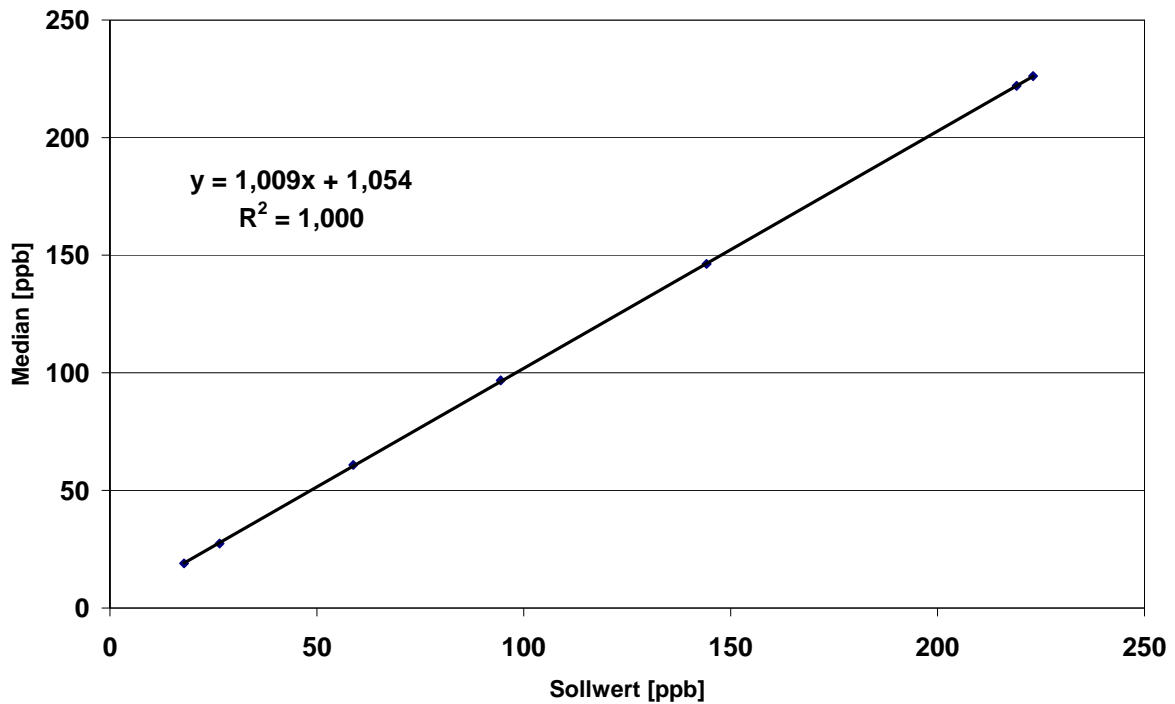


Abbildung 2: Vergleich des Stickstoffdioxid-Sollwerten mit dem Teilnehmermedianen

2.2.3. Stickstoffmonoxid

Der Vergleich Referenzwerte (Sollwerte) mit den Medianen der Teilnehmer zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt 0,994 und der Achsenabschnitt - 1,62 ppb.

Tabelle 9: Gegenüberstellung von Sollwert und Median für die Komponente Stickstoffmonoxid

Sollwert [ppb]	Median [ppb]	s [ppb]	s [%]
28,5	28,8	0,51	1,78 %
96,8	97,7	1,50	1,55 %
241,0	241,3	3,89	1,61 %
483,7	481,6	22,98	4,75 %
239,3	241,0	2,85	1,19 %
145,4	146,0	2,27	1,56 %
180,5	182,0	2,70	1,50 %

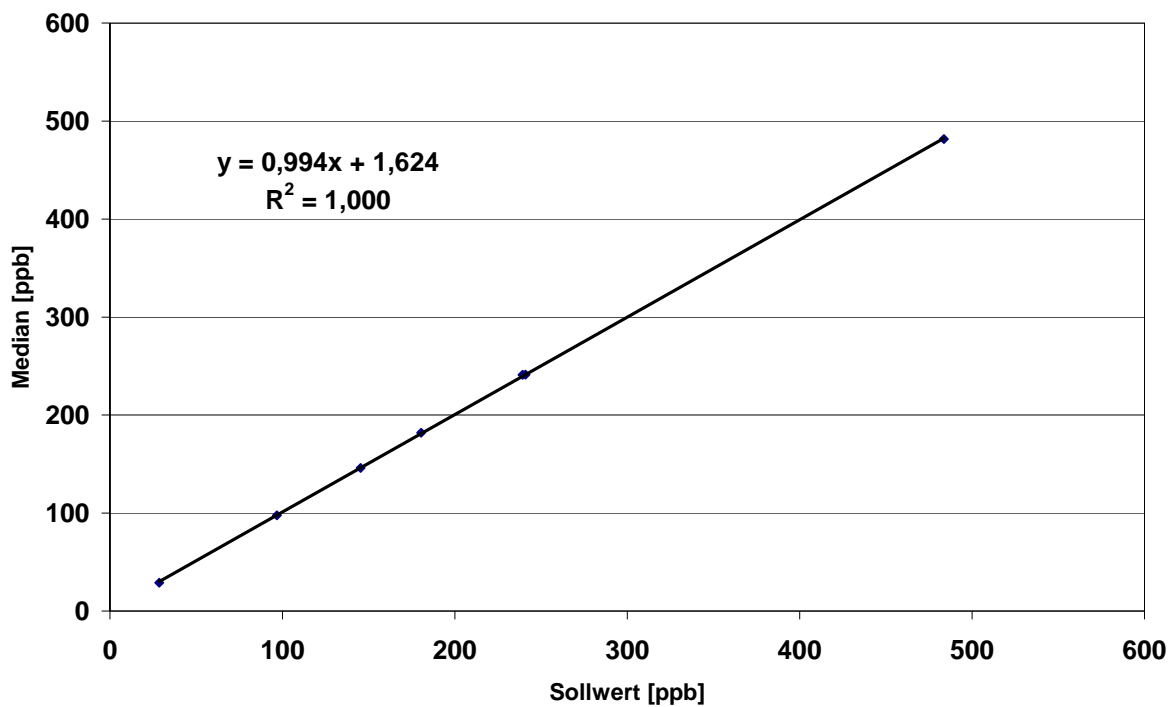


Abbildung 3: Vergleich des Stickstoffmonoxid-Sollwerten mit dem Teilnehmermedianen

3. Auswertung

3.1. Bewertung nach dem z-Score Verfahren

Die Prüfgasangebote für Stickstoffdioxid (PG 17, 19 und 21), Ozon (18,20 und 22) sowie für Stickstoffmonoxid (16,17 und 19) wurden nach dem z-Score Verfahren bewertet. Die Sollkonzentration wurde aus den Messwerten der nationalen Referenzlaboratorien ermittelt. Die zulässige Messunsicherheit wurde hierbei in Anlehnung an die Durchführungsbestimmungen für Ringversuche nach § 26 BImSchG für Messstellen berechnet. Fast alle teilnehmenden Messverfahren erfüllen die Anforderungskriterien, wobei in der überwiegenden Zahl der Fälle z-Scores kleiner 1 erzielt wurden. Ein Messverfahren erfüllt die Anforderungen für die Komponente Stickstoffdioxid nicht (TN 45).

3.1.1. Z-Score Auswertung NO₂

Tabelle 10: Z-Scores Stickstoffdioxid

TN	PG 17		PG 19		PG 21		Bewertung
	Messwert [ppb]	Z _i	Messwert [ppb]	Z _i	Messwert [ppb]	Z _i	
	X	94 ppb	X	59 ppb	X	27 ppb	
	u _{Lab}	7 ppb	u _{Lab}	4 ppb	u ₀	2 ppb	
	u _{ref}	3 ppb	u _{ref}	2 ppb	u _{ref}	2 ppb	
	σ	3,8 ppb	σ	2,2 ppb	σ	1,4 ppb	
31	98	1,1 +	62	1,4 +	28	0,7 +	ja
32	96	0,5 +	60	0,5 +	26	-0,7 +	ja
33	95	0,3 +	60	0,5 +	27	0,0 +	ja
34	94	0,0 +	59	0,0 +	27	0,0 +	ja
35	99	1,3 +	62	1,4 +	28	0,7 +	ja
36	100	1,6 +	63	1,8 +	28	0,7 +	ja
37	97	0,8 +	61	0,9 +	28	0,7 +	ja
38	96	0,5 +	60	0,5 +	27	0,0 +	ja
39	96	0,5 +	61	0,9 +	28	0,7 +	ja
40	98	1,1 +	62	1,4 +	28	0,7 +	ja
41	96	0,5 +	60	0,5 +	27	0,0 +	ja
42	97	0,8 +	62	1,4 +	29	1,4 +	ja
43	96	0,5 +	60	0,5 +	27	0,0 +	ja
44	97	0,8 +	61	0,9 +	27	0,0 +	ja
45	102	2,1 ~	65	2,7 ~	31	2,9 ~	nein
46	97	0,8 +	61	0,9 +	28	0,7 +	ja
47	97	0,8 +	61	0,9 +	28	0,7 +	ja
48	93	-0,3 +	58	-0,5 +	25	-1,4 +	ja
49	97	0,8 +	61	0,9 +	27	0,0 +	ja
50	99	1,3 +	62	1,4 +	28	0,7 +	ja
51	96	0,5 +	60	0,5 +	27	0,0 +	ja
52	A		61	0,9 +	27	0,0 +	ja
53	91	-0,8 +	57	-0,9 +	25	-1,4 +	ja
54	94	0,0 +	61	0,9 +	28	0,7 +	ja

u_{Lab} : 7,5 %u₀ : 2 ppb

- A = Anerkannter Ausfall
+ = Ergebnis zufriedenstellend
~ = Ergebnis fraglich
- = Ergebnis unzureichend

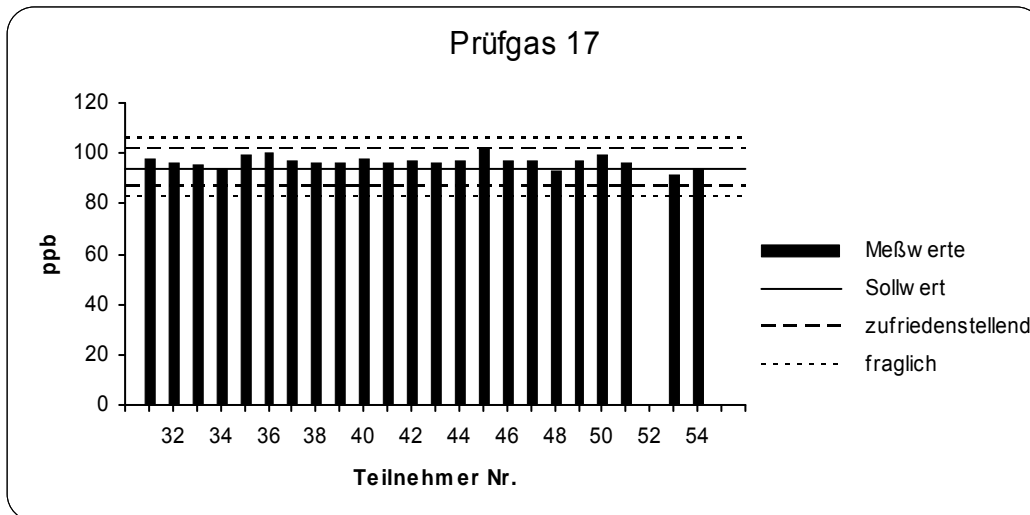


Abbildung 4: Vergleichende Übersicht der Stickstoffdioxid-Messwerte für das Prüfgas 17

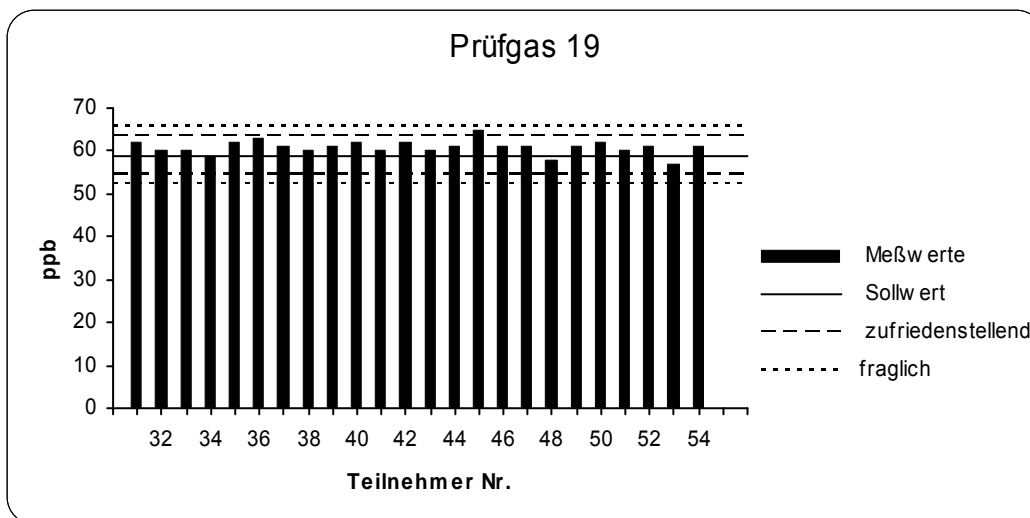


Abbildung 5: Vergleichende Übersicht der Stickstoffdioxid-Messwerte für das Prüfgas 19

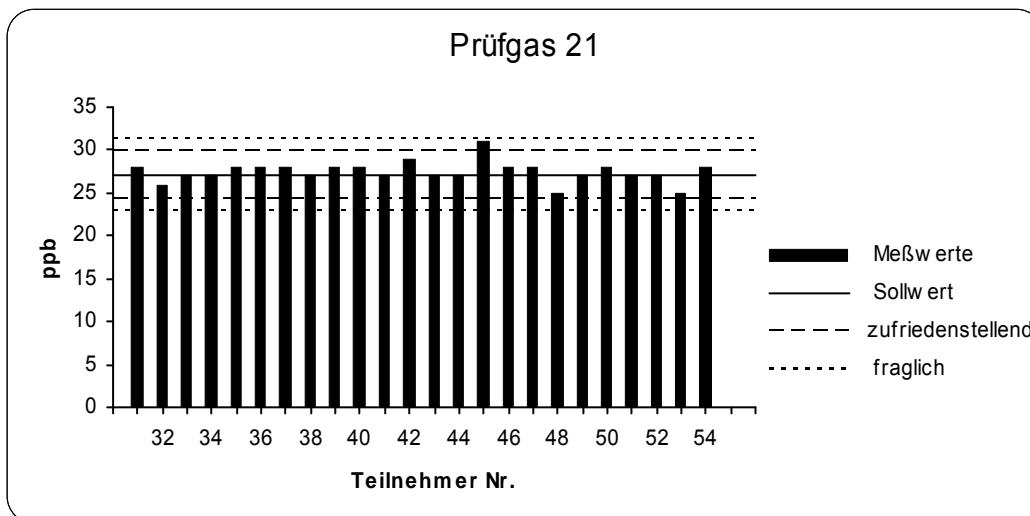


Abbildung 6: Vergleichende Übersicht der Stickstoffdioxid-Messwerte für das Prüfgas 21

3.1.2. Z-Score Auswertung Ozon

Tabelle 11: Z-Scores Ozon

TN	PG 18		PG 20		PG 22		Bewertung
	X	94,2 ppb	X	58,4 ppb	X	25,6 ppb	
	u _{Lab}	7,1 ppb	u _{Lab}	4,4 ppb	u _{Lab}	2,0 ppb	
	u _{ref}	1,8 ppb	u _{ref}	1,5 ppb	u _{ref}	1,1 ppb	
	σ	3,7 ppb	σ	2,3 ppb	σ	1,1 ppb	
Messwert [ppb]	Z _i	Messwert [ppb]	Z _i	Messwert [ppb]	Z _i	Teilnahme erfolgreich	
1	94,4	0,05 +	58,3	-0,04 +	25,3	-0,27 +	ja
2	96,1	0,51 +	59,6	0,52 +	25,6	0,00 +	ja
3	94,0	-0,05 +	58,2	-0,09 +	25,6	0,00 +	ja
4	95,3	0,30 +	58,8	0,17 +	26,5	0,82 +	ja
5	94,1	-0,03 +	58,3	-0,04 +	25,5	-0,09 +	ja
6	93,6	-0,16 +	58,0	-0,17 +	25,2	-0,36 +	ja
7	91,4	-0,76 +	56,7	-0,74 +	24,9	-0,64 +	ja
8	98,1	1,05 +	60,6	0,96 +	26,2	0,55 +	ja
9	94,6	0,11 +	58,6	0,09 +	25,6	0,00 +	ja
10	95,6	0,38 +	58,5	0,04 +	25,4	-0,18 +	ja
11	95,4	0,32 +	58,8	0,17 +	25,6	0,00 +	ja
12	93,4	-0,22 +	57,8	-0,26 +	25,3	-0,27 +	ja
13	94,7	0,14 +	59,0	0,26 +	26,0	0,36 +	ja
14	96,7	0,68 +	60,1	0,74 +	26,6	0,91 +	ja
15	93,4	-0,22 +	59,4	0,43 +	26,4	0,73 +	ja
16	95,7	0,41 +	59,5	0,48 +	26,5	0,82 +	ja
17	92,9	-0,35 +	58,8	0,17 +	25,8	0,18 +	ja
18	99,2	1,35 +	61,9	1,52 +	27,8	2,00 +	ja
19	95,9	0,46 +	59,6	0,52 +	25,6	0,00 +	ja
20	93,9	-0,08 +	58,1	-0,13 +	25,4	-0,18 +	ja
20	93,9	-0,08 +	58,1	-0,13 +	25,4	-0,18 +	ja
21	95,0	0,22 +	59,0	0,26 +	26,0	0,36 +	ja
22	93,7	-0,14 +	58,1	-0,13 +	25,2	-0,36 +	ja
23	94,6	0,11 +	58,8	0,17 +	25,8	0,18 +	ja

u_{Lab} : 7,5 %u₀ : 2 ppb

- A = Anerkannter Ausfall
 + = Ergebnis zufriedenstellend
 ~ = Ergebnis fraglich
 - = Ergebnis unzureichend

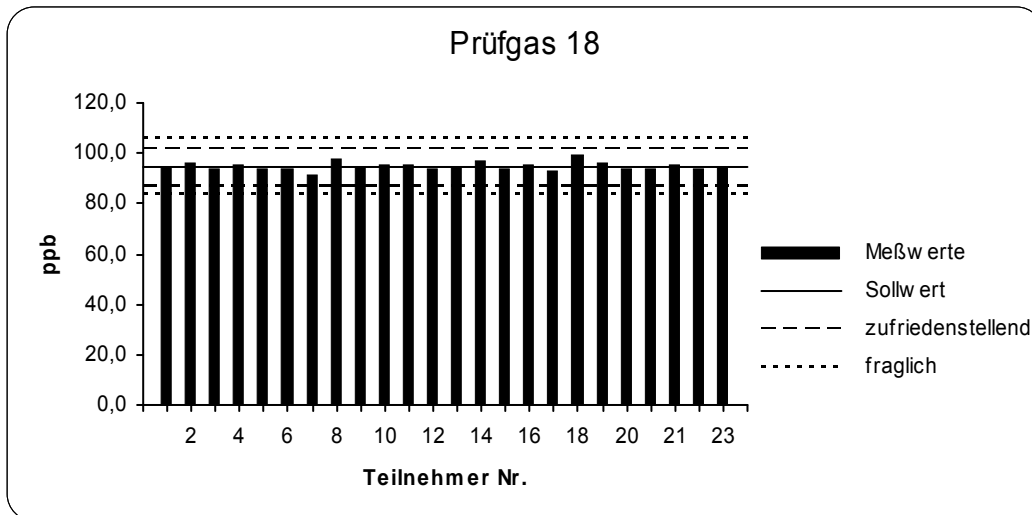


Abbildung 7: Vergleichende Übersicht der Ozon-Messwerte für das Prüfgas 18

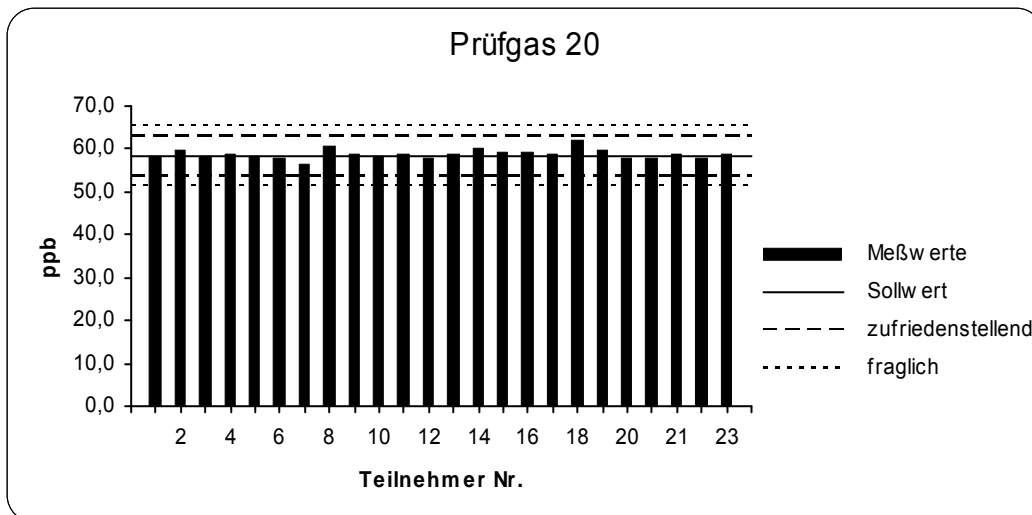


Abbildung 8: Vergleichende Übersicht der Ozon-Messwerte für das Prüfgas 20

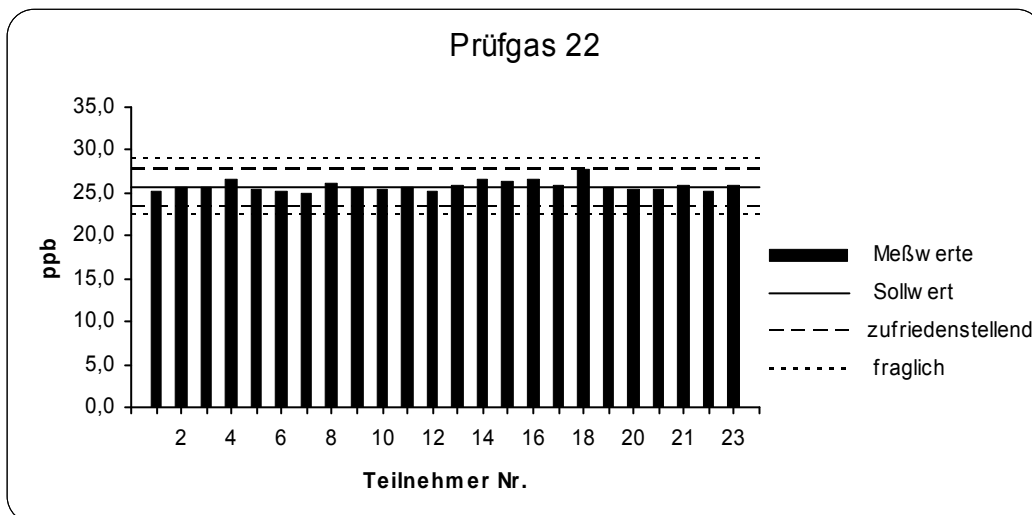


Abbildung 9: Vergleichende Übersicht der Ozon-Messwerte für das Prüfgas 22

3.1.3. Z-Score Auswertung Stickstoffmonoxid

Tabelle 12: Z-Scores Stickstoffmonoxid

TN	PG 16		PG 17		PG 19		Bewertung
	X	239 ppb	X	145 ppb	X	181 ppb	
	u_{Lab}	18 ppb	u_{Lab}	11 ppb	u_0	14 ppb	
	u_{ref}	6 ppb	u_{ref}	4 ppb	u_{ref}	5 ppb	
	σ	9,5 ppb	σ	5,9 ppb	σ	7,4 ppb	
	Messwert [ppb]	Z_i	Messwert [ppb]	Z_i	Messwert [ppb]	Z_i	Teilnahme erfolgreich
31	240	0,1 +	145	0,0 +	180	-0,1 +	ja
32	240	0,1 +	144	-0,2 +	178	-0,4 +	ja
33	242	0,3 +	149	0,7 +	184	0,4 +	ja
34	239	0,0 +	147	0,3 +	182	0,1 +	ja
35	243	0,4 +	146	0,2 +	183	0,3 +	ja
36	241	0,2 +	143	-0,3 +	180	-0,1 +	ja
37			146	0,2 +	182	0,1 +	ja
38	243	0,4 +	149	0,7 +	184	0,4 +	ja
39	241	0,2 +	149	0,7 +	184	0,4 +	ja
40	247	0,8 +	150	0,8 +	187	0,8 +	ja
41	241	0,2 +	144	-0,2 +	181	0,0 +	ja
42	239	0,0 +	145	0,0 +	181	0,0 +	ja
43	242	0,3 +	147	0,3 +	182	0,1 +	ja
44	242	0,3 +	147	0,3 +	184	0,4 +	ja
45	245	0,6 +	149	0,7 +	186	0,7 +	ja
46	242	0,3 +	147	0,3 +	183	0,3 +	ja
47	240	0,1 +	145	0,0 +	181	0,0 +	ja
48	239	0,0 +	145	0,0 +	181	0,0 +	ja
49	240	0,1 +	145	0,0 +	181	0,0 +	ja
50	244	0,5 +	148	0,5 +	184	0,4 +	ja
51	242	0,3 +	146	0,2 +	182	0,1 +	ja
52	A		A		184	0,4 +	-
53	232	-0,7 +	141	-0,7 +	175	-0,8 +	ja

u_{Lab} : 7,5 %

u_0 : 2 ppb

- A = Anerkannter Ausfall
- + = Ergebnis zufriedenstellend
- ~ = Ergebnis fraglich
- = Ergebnis unzureichend

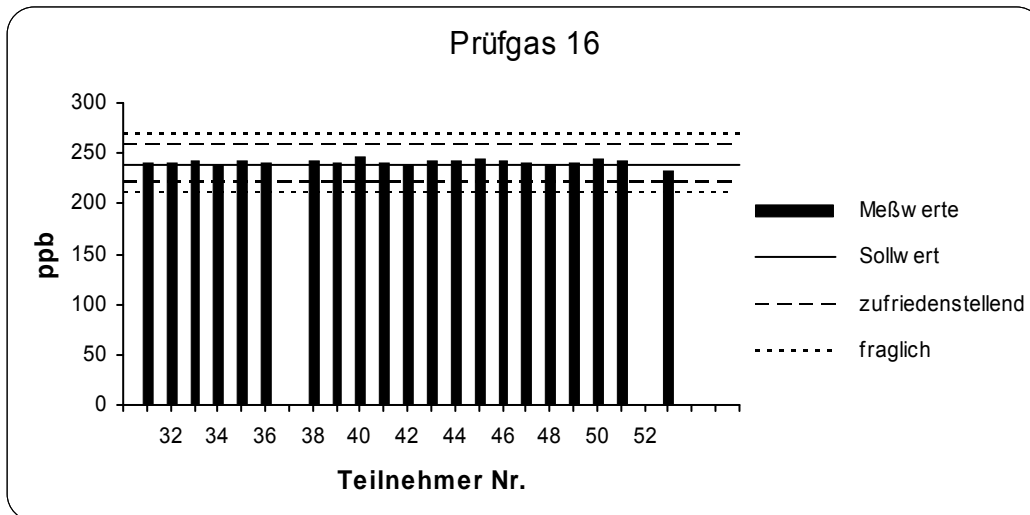


Abbildung 10: Vergleichende Übersicht der Stickstoffmonoxid-Messwerte für das Prüfgas 16

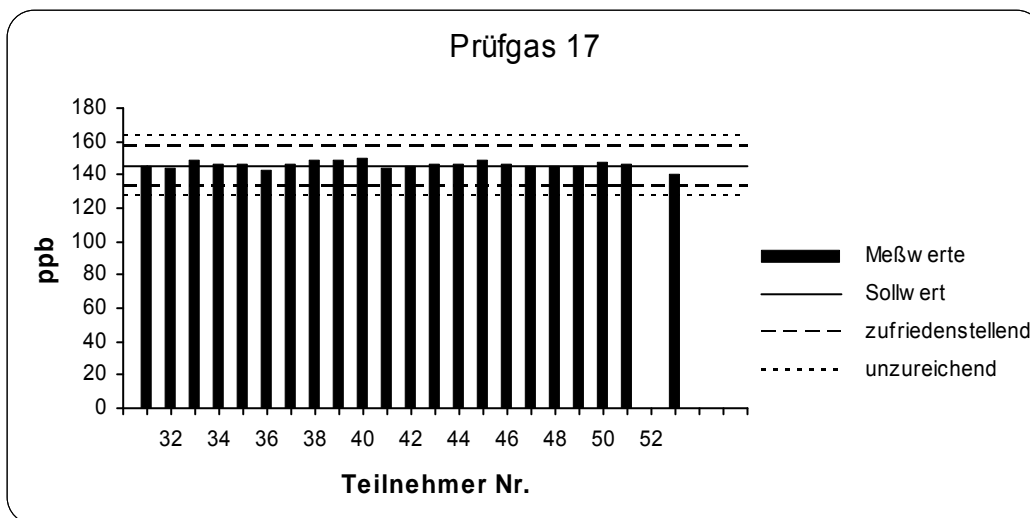


Abbildung 11: Vergleichende Übersicht der Stickstoffmonoxid-Messwerte für das Prüfgas 17

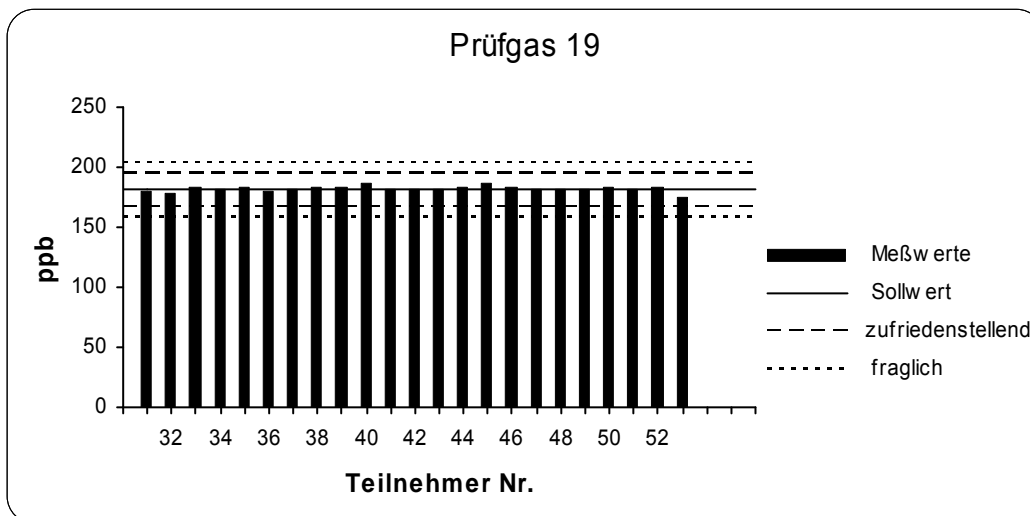


Abbildung 12: Vergleichende Übersicht der Stickstoffmonoxid-Messwerte für das Prüfgas 19

3.2. Gasphasentitrationen

Aus den Prüfgasangeboten 16 – 22 wurden in Anlehnung an die DIN EN 14211 die Konverterwirkungsgrade (KWG) der Teilnehmermessgeräte bestimmt. Bei dem Teilnehmer mit der Kennung 54 handelt es sich um das Saltzman-Verfahren. Hier kann naturgemäß kein Konverterwirkungsgrad berechnet werden. Die Konverterwirkungsgrade der Teilnehmer liegen, von wenigen Ausnahmen abgesehen, im Bereich von 100 % \pm 2 % und liegen somit sehr gut im für den Routineeinsatz geforderten Bereich.

Zusätzlich wurde der Quotient zwischen erzeugten NO₂- und der zugeordneten Ozonkonzentration berechnet. Mit einigen wenigen Ausnahmen liegen die Werte auch hier im Bereich 100 % \pm 3 %. Damit zeigt sich die gute Übereinstimmung der von den Teilnehmern bestimmten NO₂- und Ozonkonzentrationen.

Tabelle 13: GPT 1

Teilnehmer- Nr	NO ₂ [ppb]	NO ₂ -Rest [ppb]	Δ NO ₂ [ppb]	O ₃ [ppb]	Δ NO ₂ / O ₃	KWG
31	97,9	3,3	94,6	94,7	99,89 %	98,95 %
32	96,0	2,1	93,9	93,4	100,54 %	102,22 %
33	94,8	2,4	92,4	93,7	98,61 %	98,82 %
34	94,4	2,6	91,8	94,6	97,04 %	99,03 %
35	99,0	3,0	96,0	95,0	101,05 %	98,97 %
36	100,0	2,6	97,4	96,1	101,35 %	99,49 %
37	97,0		97,0	93,6	103,63 %	
38	96,3	2,7	93,6	94,6	98,94 %	99,36 %
39	96,4	4,2	92,2	91,4	100,88 %	99,89 %
40	98,4	2,3	96,1	94,4	101,80 %	99,59 %
41	96,4	1,8	94,6	96,7	97,83 %	98,23 %
42	97,3	4,1	93,2	95,3	97,80 %	99,36 %
43	96,4	2,5	93,9	95,9	97,91 %	98,63 %
44	96,6	2,3	94,3	98,1	96,13 %	99,26 %
45	101,9	5,7	96,2	93,9	102,45 %	100,00 %
46	97,1	3,3	93,8	94,0	99,79 %	98,74 %
47	97,0	1,9	95,1	95,4	99,69 %	100,11 %
48	92,6	0,9	91,7	94,1	97,44 %	99,09 %
49	96,9	2,0	94,9	95,6	99,27 %	99,58 %
50	99,3	3,3	96,0	93,9	102,24 %	99,69 %
51	96,2	1,9	94,3	93,4	100,96 %	99,16 %
52				92,9		
53	91,3	2,3	89,0	99,2	89,72 %	98,67 %
54	94,3					

Tabelle 14: GPT 2

Teilnehmer- Nr	NO ₂ [ppb]	NO ₂ -Rest [ppb]	Δ NO ₂ [ppb]	O ₃ [ppb]	Δ NO ₂ / O ₃	KWG
31	61,8	3,3	58,5	59,0	99,15 %	97,66 %
32	59,7	2,1	57,6	57,8	99,64 %	99,55 %
33	59,6	2,4	57,2	58,1	98,45 %	98,79 %
34	58,6	2,6	56,0	58,8	95,24 %	97,90 %
35	62,0	3,0	59,0	59,0	100,00 %	98,33 %
36	62,6	2,6	60,0	59,6	100,67 %	98,85 %
37	61,0		61,0	58,0	105,17 %	
38	60,1	2,7	57,4	58,6	97,95 %	98,12 %
39	60,8	4,2	56,6	56,7	99,82 %	98,95 %
40	61,5	2,3	59,2	58,3	101,54 %	99,33 %
41	59,9	1,8	58,1	60,1	96,67 %	98,31 %
42	61,7	4,1	57,6	58,8	97,96 %	98,97 %
43	60,3	2,5	57,8	59,6	96,98 %	97,30 %
44	60,7	2,3	58,4	60,6	96,37 %	99,49 %
45	64,8	5,7	59,1	58,1	101,72 %	98,82 %
46	61,4	3,3	58,1	58,2	99,83 %	97,81 %
47	60,8	1,9	58,9	58,8	100,17 %	98,83 %
48	58,1	0,9	57,2	58,3	98,03 %	100,63 %
49	60,6	2,0	58,6	58,5	100,17 %	98,81 %
50	62,4	3,3	59,1	58,1	101,72 %	98,16 %
51	59,9	1,9	58,0	59,4	97,64 %	96,83 %
52	60,9		60,9	58,8	103,57 %	
53	57,1	2,3	54,8	61,9	88,53 %	97,16 %
54	60,8		60,8			

Tabelle 15: GPT 3

Teilnehmer- Nr	NO ₂ [ppb]	NO ₂ -Rest [ppb]	Δ NO ₂ [ppb]	O ₃ [ppb]	Δ NO ₂ / O ₃	KWG
31	27,9	3,3	24,6	26,0	94,62 %	101,17 %
32	26,4	2,1	24,3	25,3	95,89 %	100,39 %
33	27,2	2,4	24,8	25,2	98,41 %	100,18 %
34	27,4	2,6	24,8	25,8	96,12 %	100,42 %
35	28,0	3,0	25,0	26,0	96,15 %	100,46 %
36	28,1	2,6	25,5	25,6	99,61 %	100,56 %
37	27,8		27,8	25,2	110,32 %	-
38	27,3	2,7	24,6	25,6	96,09 %	100,60 %
39	28,3	4,2	24,1	24,9	96,79 %	100,37 %
40	28,0	2,3	25,7	25,3	101,58 %	100,00 %
41	27,0	1,8	25,2	26,6	94,74 %	100,33 %
42	28,8	4,1	24,7	26,5	93,21 %	100,23 %
43	27,1	2,5	24,6	25,6	96,09 %	101,02 %
44	27,3	2,3	25,0	26,2	95,42 %	99,95 %
45	30,9	5,7	25,2	25,4	99,21 %	100,37 %
46	28,4	3,3	25,1	25,6	98,05 %	100,65 %
47	27,5	1,9	25,6	25,6	100,00 %	100,89 %
48	24,7	0,9	23,8	25,5	93,18 %	100,23 %
49	27,1	2,0	25,1	25,4	98,82 %	100,80 %
50	28,1	3,3	24,8	25,4	97,64 %	100,73 %
51	26,5	1,9	24,6	26,4	93,18 %	101,12 %
52	26,5		26,5	25,8	102,71 %	-
53	25,3	2,3	23,0	27,8	82,73 %	101,02 %
54	28,1		28,1			-

3.3. Vergleich der Transferstandards der Teilnehmer

Die Messung der Transferstandards erfolgte an Monitoren, die durch die Kollegen der ARGE NORDLÄNDER (Schleswig Holstein, Mecklenburg Vorpommern, Hamburg, Niedersachsen und Sachsen-Anhalt) zur Verfügung gestellt und betrieben wurden. Hierfür sei den Kollegen an dieser Stelle gedankt. Die Messung erfolgte stets in gleicher Weise durch einen Kollegen, der sich in dieser Zeit ausschließlich um diese Messung kümmern konnte. Nachstehende Tabellen geben einen Überblick über die Messwerte im Vergleich zu den Sollwerten der Teilnehmerstandards. Die Messwerte wurden in Bezug zu den Sollwerten des UBA kalibriert.

3.3.1. Stickstoffoxide

Die Messwerte wurden durch die Bildung des Quotienten von Mess- und Sollwert auf den Sollwert des UBA bezogen. Hiermit wurden die Messwerte der Teilnehmer korrigiert und die Wiederfindung des Teilnehmersollwertes in Bezug auf den auf UBA korrigierten Messwert berechnet. Nachfolgende Tabelle 16 zeigt die Rohwerte der Messungen.

Tabelle 16: Messwerte der Stickoxid-Transferstandards der Teilnehmer

Teilnehmer	SOLL-WERT			IST-WERT			Art des Standards	Komponente
	NO [ppb]	NO ₂ [ppb]	NO _x [ppb]	NO [ppb]	NO ₂ [ppb]	NO _x [ppb]		
Kal				232,1	3,9	236,1	Verd.	
Null				0,8	-0,2	0,7		
Bayern	821	5	826	787,2	4,8	792	I-FI, Linde	NO
Niedersachsen	300	0	300	305,3	2,6	307,9	Verd.	NO
Hamburg	200,1	0,6	200,7	193,7	0,4	194,1	I-FI, AirL.	NO
Berlin	103,5	0,3	103,8	100,9	-0,1	100,8	I-FI, AirL.	NO
Sachsen Anhalt	348	0	348	335,8	3,1	338,2	Verd.	NO
Sachsen	398	0	398	390,4	1	391,2	I-FI, Linde	NO
Schleswig Holstein	417	0	417	401,2	0,2	401,3	I-FI, Linde	NO
Baden Württemberg	397	1	398	385,5	0,1	385,6	I-FI, Linde	NO
NRW 43	719,3	0	719,3	702,9	0,3	703,2	I-FI, AirL.	NO
Mecklenburg Vorpommern	0	118	118	0,5	113,2	113,7	Perm VE3M	NO ₂
Mecklenburg Vorpommern	258	0	258	250,3	1	251,3	I-FI, Linde	NO
Thüringen	385	0	385	373,8	1,5	375,2	I-FI, AirL.	NO
Kal				233,3	6,7	239,9		
Null				0,3	-0,3	0		
Luxemburg	194,5	1	195,5	186,6	1,6	188,4	I-FI, Air Prod.	NO
UBA Langen	696,7	0	696,7	682	1,4	683,4	I-FI, AirL.	NO
Rheinland Pfalz	300	1	301	291,5	0,7	292,2	I-FI, Air Prod	NO
Hessen	253	1	254	248,8	1,1	249,9	I-FI, Linde	NO
NRW 42	709	0	709	689,2	5,1	694,4	I-FI, AirL.	NO
Italien	802	1	803	786,1	4,4	790,5	I-FI, MesserG	NO
Italien	798	1,5	799,5	780,8	4,2	785	I-FI, VSL	NO
Schleswig Holstein	417	0	417	401,7	0	401,7	I-FI, Linde	NO
Berlin	2	119	121	1,5	112,7	114,2	I-FI, AirL.	NO ₂
Bayern		132	490	345	126	471	GPT	NO ₂
Zero				-0,1	0,3	0,2		
Kal				233,3	7,1	240,3		

Im Verdünnungssystem, das für die Kontrollüberprüfung benutzt wurde, hat sich im Laufe des Tages NO₂ gebildet. Deshalb wurde noch einmal die Flasche von Schleswig Holstein vermessen. Nachfolgend die auf den Messwert des UBA bezogenen Werte im Vergleich.

Tabelle 17: Vergleich der Teilnehmerstandards auf den Bezugswert des UBA

Teilnehmer	Fcal			1,022			1,019			Komponente
	SOLL-WERT			IST-WERT			Abw. %			
	NO	NO ₂	NO _x	NO	NO ₂	NO _x				
[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]				
Bayern	821	5	826	804,2	3,2	807,4	-2,1 %	NO		
Niedersachsen	300	0	300	311,9	2,0	313,9	3,8 %	NO		
Hamburg	200,1	0,6	200,7	197,9	0,0	197,9	-1,1 %	NO		
Berlin	103,5	0,3	103,8	103,1	-0,3	102,8	-0,4 %	NO		
Sachsen Anhalt	348	0	348	343,0	1,7	344,8	-1,4 %	NO		
Sachsen	398	0	398	398,8	0,0	398,8	0,2 %	NO		
Schleswig Holstein	417	0	417	409,8	-0,7	409,1	-1,7 %	NO		
Baden Württemberg	397	1	398	393,8	-0,7	393,1	-0,8 %	NO		
NRW 43	719,3	0	719,3	718,1	-1,2	716,9	-0,2 %	NO		
Mecklenburg Vorpommern	0	118	118	0,5	115,4	115,9	-2,3 %	NO ₂		
Mecklenburg Vorpommern	258	0	258	255,7	0,5	256,2	-0,9 %	NO		
Thüringen	385	0	385	381,9	0,6	382,5	-0,8 %	NO		
Luxemburg	194,5	1	195,5	190,6	1,4	192,1	-2,0 %	NO		
UBA Langen	696,7	0	696,7	696,7	0,0	696,7	0,0 %	NO		
Rheinland Pfalz	300	1	301	297,8	0,1	297,9	-0,7 %	NO		
Hessen	253	1	254	254,2	0,6	254,8	0,5 %	NO		
NRW 42	709	0	709	704,1	3,9	707,9	-0,7 %	NO		
Italien	802	1	803	803,0	2,8	805,9	0,1 %	NO		
Italien	798	1,5	799,5	797,6	2,6	800,3	0,0 %	NO		
Schleswig Holstein	417	0	417	410,4	-0,8	409,5	-1,6 %	NO		
Berlin	2	119	121	1,5	114,9	116,4	3,6 %	NO ₂		
Bayern		132	490	352,4	127,7	480,2	3,3 %	NO ₂		
							Mittelwert	-0,5 %		
							Median	-0,7 %		

3.4. Linearität der Messgeräte

Die Linearität der Messgeräte soll untersucht werden. Hierzu wurden vier verschiedene Prüfgaskonzentrationen und Nullgas dosiert.

Die Linearität der Messwerte wurde durch Auftragen der Abweichung der Teilnehmermesswerte zum Vorgabewert in Abhängigkeit von der dosierten Konzentration beurteilt (Residuenplot). Sind die Messwerte eines Teilnehmers zufällig um die Sollwerte herum verteilt und ist diese Verteilung nicht abhängig von der dosierten Konzentration, so sind die Residuen zufällig um den Nullpunkt verteilt. Zeigt sich eine Abhängigkeit dieser Abweichung von der Konzentration, so ist dies ein Indikator für einen nichtlinearen Zusammenhang.

Weiterhin wurde ein Linearitätstest durchgeführt. Hierzu wurde die Prüfgröße \hat{F} bestimmt.

$$\hat{F} = \frac{\frac{1}{k-2} \sum_{i=1}^k n_i (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2}{\frac{1}{n-k} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}$$

k = Anzahl der Gruppen = Prüfgaskonzentrationen = 5 (4 Konzentrationen + Null)

\bar{y}_i = Mittelwert der Gruppe (Messwerte einer Konzentration des Teilnehmers)

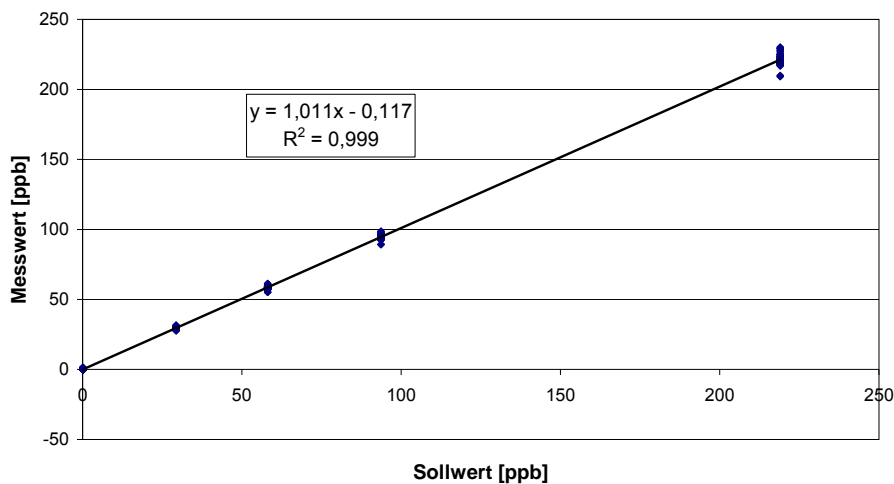
\hat{y}_i = Vorhersagewert der Regression (für eine Konzentrationsstufe des Teilnehmers)

n_i = Anzahl der Einzelwerte = 15

\hat{F} ist der Quotient aus der mittleren Abweichung der Mittelwerte von der Regressionsgeraden und der Abweichung der y-Werte von ihrem Gruppenmittelwert. Erreicht oder übersteigt die Prüfgröße den Tabellenwert der F-Verteilung für (k-2, n-k)-Freiheitsgrade, so muss die Linearitätshypothese verworfen werden.

3.4.1. Ozon**F****3,708****Tabelle 18: Linearitätstest für die Ozonmessverfahren**

Teilnehmer-Nr.	m	b	\hat{F}
1	0,996	0,5	0,30
2	0,959	-0,1	0,16
3	1,003	0,0	0,53
4	0,982	0,7	1,07
5	1,000	0,2	0,90
6	1,002	0,3	0,60
7	1,044	0,4	1,62
8	0,958	0,9	0,95
9	0,989	0,3	0,42
10	0,975	0,6	1,75
11	0,976	0,3	0,91
12	1,007	0,1	0,08
13	0,994	-0,9	0,12
14	0,978	-0,2	0,22
15	0,994	-0,1	0,30
16	0,991	-0,3	0,10
17	0,992	0,2	0,40
18	0,959	-0,7	0,72
19	0,975	0,4	0,48
20	1,002	0,1	0,37
21	0,989	0,0	0,43
22	1,000	0,3	0,44
23	0,996	-0,1	0,09

Vergleich der Teilnehmermesswerte mit dem Sollwert**Abbildung 13: Vergleich der Teilnehmermesswerte mit dem Sollwert für die Komponente Ozon**

3.4.2. Stickstoffdioxid

F 10,13

Tabelle 19: Linearitätstest für die Komponente Stickstoffdioxid

Teilnehmer-Nr.	m	b	\hat{F}
31	0,971	-0,2	0,06
32	0,989	0,9	0,45
33	0,987	0,3	0,08
34	1,005	0,2	0,07
35	0,964	-0,4	0,05
36	0,953	-0,3	0,06
37	1,001	-0,4	20,62
38	0,997	-0,7	1,08
39	1,010	-2,9	0,04
40	0,967	-0,3	0,19
41	0,999	-1,7	0,10
42	1,004	-3,8	0,01
43	0,994	-0,3	0,69
44	0,986	-0,7	0,99
45	0,962	-4,4	0,05
46	0,991	-1,9	0,24
47	0,992	-0,9	0,04
48	1,000	-0,9	1,39
49	0,986	-0,764	5,20
50	0,972	-0,7	0,91
51	0,990	1,3	8,35
52	0,992	0,8	1,25
53	1,039	0,5	1,92

Vergleich der Teilnehmermesswerte mit dem Sollwert

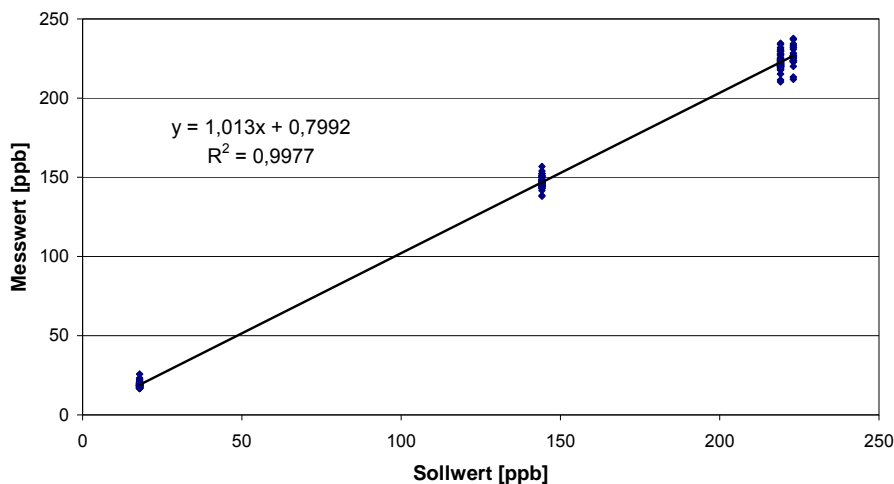


Abbildung 14: Vergleich der Teilnehmermesswerte mit dem Sollwert für die Komponente Stickstoffdioxid

3.4.3. Stickstoffmonoxid

F 6,94

Tabelle 20: Linearitätstest für die Komponente Stickstoffmonoxid

Teilnehmer-Nr.	m	b	\hat{F}
31	1,003	0,2	0,10
32	1,009	0,5	0,06
33	0,987	1,3	1,28
34	1,010	-0,2	0,70
35	0,985	1,4	6,57
36	1,008	-1,3	3,49
37	1,007	-0,9	0,93
38	0,999	-0,6	5,48
39	1,006	-1,4	4,66
40	0,982	-1,3	4,06
41	1,009	-1,6	2,34
42	1,013	-1,2	7,73
43	1,006	-0,8	5,53
44	0,997	-1,3	1,86
45	0,985	-1,3	20,26
46	1,007	-1,3	3,91
47	1,018	-1,2	1,96
48	0,972	-0,2	0,86
49	1,020	-1,601	14,87
50	1,020	-1,6	0,30
51	1,014	-1,9	3,67
52	1,003	-1,0	2,90
53	1,058	-2,6	2,48

Vergleich der Teilnehmermesswerte mit dem Sollwert

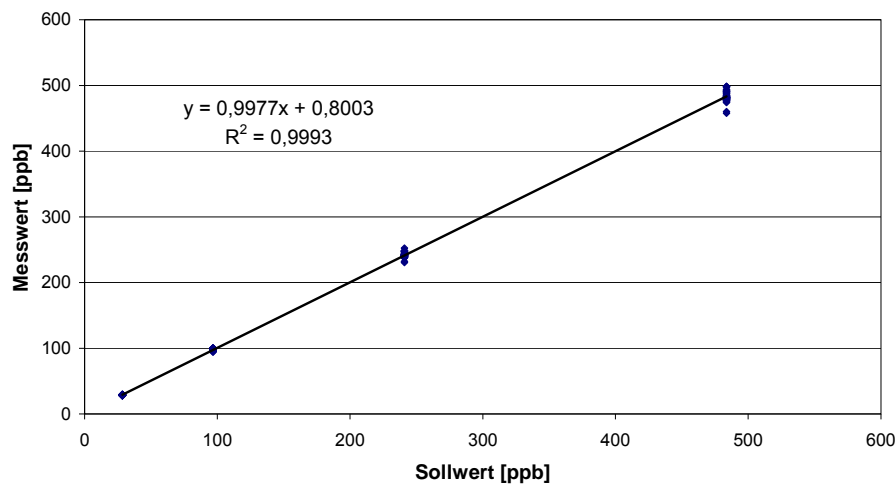


Abbildung 15: Vergleich der Teilnehmermesswerte mit dem Sollwert für die Komponente Stickstoffmonoxid

3.5. Querempfindlichkeit nach DIN EN 14211

Die Querempfindlichkeit wurde durch die Dosierung der Störkomponenten zu einem Prüfgas von 505 ppb NO für Wasserdampf und 100 ppb NO₂ für Ozon ermittelt und die jeweils ermittelte Querempfindlichkeit mit der Anforderung der Norm verglichen.

Tabelle 21: Kriterien der DIN EN 14211

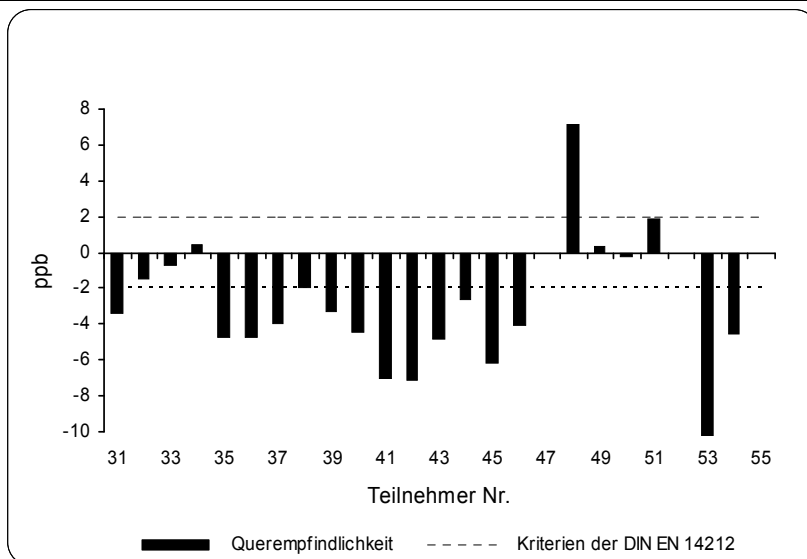
Störkomponente	Konzentration	Kriterium
Wasserdampf	19 mmol/mol (80 % rel. Feuchte)	≤ 5 ppb
Ozon	200 nmol/mol (ppb)	≤ 2 ppb

Die Auswertung der Querempfindlichkeiten zeigt, dass viele der hier eingesetzten Messverfahren die Kriterien der DIN EN 14211 nicht erfüllen. Ein großer Anteil der eingesetzten Messgeräte verfügt noch nicht über eine Eignungsbekanntgabe im Sinne der DIN EN 14211. Daher soll beim nächsten Ringversuch für Stickoxide die Prüfung wiederholt werden. Hierbei sollte dann auch erfasst werden, ob der konkret eingesetzte Gerätetyp schon über eine solche Eignungsbekanntgabe verfügt.

3.5.1. Querempfindlichkeit von Stickstoffdioxid gegenüber Ozon

Tabelle 22: Querempfindlichkeit Stickstoffdioxid gegenüber Ozon

TN	PG 17 [ppb]	PG 39 [ppb]	Querempfindlichkeiten [ppb]	Kriterien erfüllt
31	97,9	94,5	-3,4	nein
32	96,0	94,5	-1,5	ja
33	94,8	94,1	-0,7	ja
34	94,4	94,8	0,4	ja
35	99,0	94,3	-4,7	nein
36	100,0	95,3	-4,7	nein
37	97,0	93,0	-4,0	nein
38	96,3	94,3	-2,0	nein
39	96,4	93,1	-3,3	nein
40	98,4	94,0	-4,4	nein
41	97,1	90,1	-7,0	nein
42	97,3	90,2	-7,1	nein
43	96,4	91,6	-4,8	nein
44	96,6	94,0	-2,6	nein
45	101,9	95,7	-6,2	nein
46	97,1	93,0	-4,1	nein
47	97,0	97,0	0,0	ja
48	92,6	99,7	7,1	nein
49	96,9	97,2	0,3	ja
50	99,3	99,1	-0,2	ja
51	96,2	98,1	1,9	ja
52	A	93,3		
53	91,3	59,3	-32,0	nein
54	94,3	89,8	-4,5	nein

Abbildung 16: Vergleich der Querempfindlichkeiten der NO₂-Messung gegenüber Ozon

3.5.2. Querempfindlichkeit von Stickstoffmonoxid gegenüber Wasserdampf

Tabelle 23: Querempfindlichkeit Stickstoffmonoxid gegenüber Wasserdampf

TN	PG 40 [ppb]	PG 42 [ppb]	Querempfindlichkeiten [ppb]	Kriterien erfüllt
31	500,0	497,0	-3,0	ja
32	496,7	497,2	0,5	ja
33	513,4	472,1	-41,3	nein
34	498,4	499,2	0,8	ja
35	508,7	464,7	-44,0	nein
36	497,2	479,6	-17,6	nein
37	499,0			
38	502,4	480,8	-21,6	nein
39	499,0	481,6	-17,4	nein
40	510,0	513,0	3,0	ja
41	497,1	478,4	-18,7	nein
42	495,1	481,6	-13,5	nein
43	498,8	490,8	-8,0	nein
44	503,2	495,9	-7,3	nein
45	508,6	493,4	-15,2	nein
46	501,6	490,2	-11,4	nein
47	494,0	460,0	-34,0	nein
48	513,6	488,7	-24,8	nein
49	493,0	454,0	-39,0	nein
50	506,4	459,4	-47,0	nein
51	496,2	451,5	-44,7	nein
52	499,6	480,1	-19,5	nein
53	475,9	465,4	-10,5	nein
54				

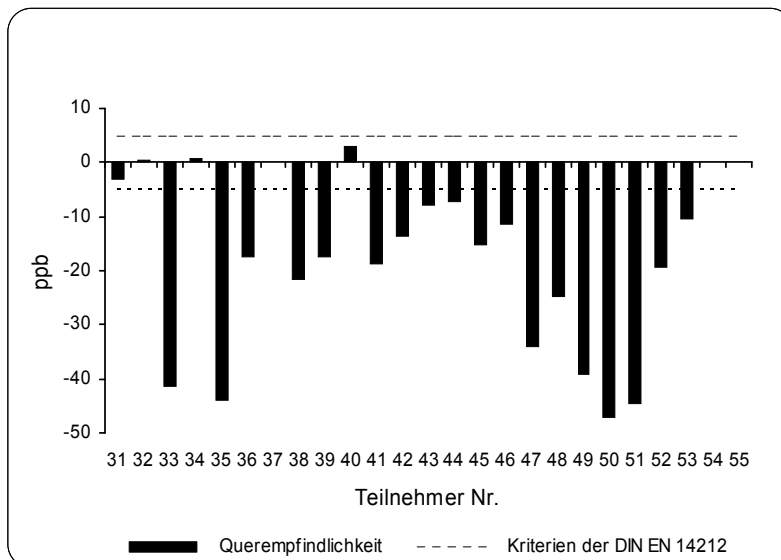


Abbildung 17: Vergleich der Querempfindlichkeiten der NO-Messung gegenüber Wasserdampf

3.6. Querempfindlichkeit Ozon nach DIN EN 14625

Die Querempfindlichkeit wurde durch die Dosierung der Störkomponenten zu einem Prüfgas von ca. 120 ppb ermittelt und die jeweils ermittelte Querempfindlichkeit mit der Anforderung der Norm verglichen.

Tabelle 24: Kriterien der DIN EN 14625

Störkomponente	Konzentration	Kriterium
Wasserdampf	19 mmol/mol (80 % rel. Feuchte)	≤ 10 ppb
Xylol	0,5 ppm	≤ 5 ppb

Zwei Messverfahren erfüllen die Anforderungen gegenüber Wasserdampf nicht. Dies scheint aber nicht durch den Gerätetyp, sondern am individuellen Gerät zu liegen.

Auffällig ist, obwohl die Grenzen eingehalten wurden, dass alle Messverfahren eine negative Querempfindlichkeit gegenüber Wasserdampf von einigen ppb aufweisen. Sie beträgt im Mittel 6 ppb. Hier liegt also eine der Schwächen dieses Referenzverfahrens.

Die Querempfindlichkeit gegenüber Xylol hingegen scheint stark abhängig vom verwendeten Messgerätetyp zu sein. Alle Geräte vom Typ API 400 und APOA 370 erfüllen die Anforderungen. Andere Geräte leider nicht.

Ein großer Anteil der eingesetzten Messgeräte verfügt noch nicht über eine Eignungsbekanntgabe im Sinne der DIN EN 14625. Daher soll beim nächsten Ringversuch für Ozon die Prüfung wiederholt werden. Hierbei sollte dann auch erfasst werden, ob der konkret eingesetzte Gerätetyp schon über eine solche Eignungsbekanntgabe verfügt.

3.6.1. Querempfindlichkeit von Ozon gegenüber Wasserdampf

Tabelle 25: Querempfindlichkeit Ozon gegenüber Wasserdampf

TN	PG 38 [ppb]	PG 43 [ppb]	Querempfindlichkeiten [ppb]	Kriterien erfüllt
1	115,0	105,0	-10,0	nein
2	116,5	111,0	-5,5	ja
3	114,9	109,7	-5,2	ja
4	116,7	106,9	-9,8	ja
5	114,9	109,4	-5,5	ja
6	115,0	-		
7	111,7	106,9	-4,8	ja
8	120,0	112,6	-7,4	ja
9	116,1	-		
10	117,2	115,0	-2,2	ja
11	117,3	116,0	-1,3	ja
12	114,3	107,3	-7,0	ja
13	116,5	111,2	-5,3	ja
14	118,0	111,5	-6,5	ja
15	116,7	110,0	-6,7	ja
16	117,0	108,8	-8,2	ja
17	116,2	110,5	-5,7	ja
18	119,0	107,8	-11,2	nein
19	118,2			
20	114,9	110,2	-4,7	ja
21	116,7	111,4	-5,3	ja
22	114,9	108,1	-6,8	ja
23	115,8	111,4	-4,4	ja

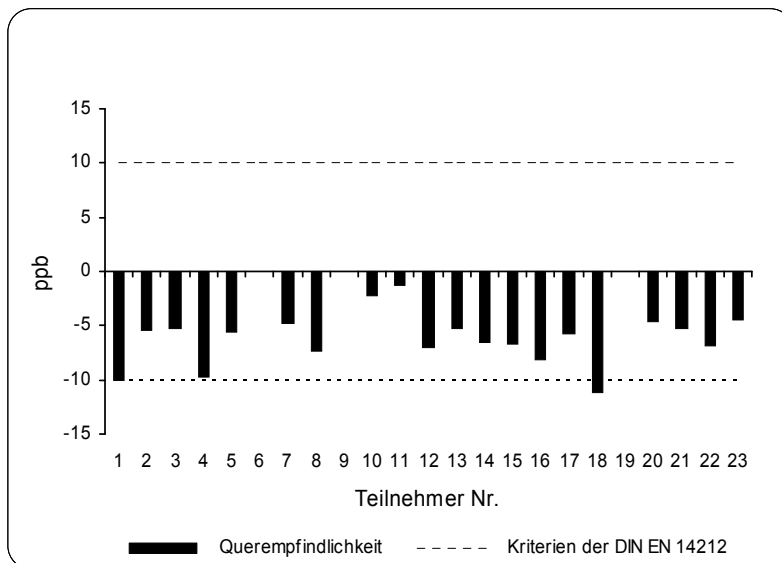


Abbildung 18: Vergleich der Querempfindlichkeiten der Ozon-Messung gegenüber Wasserdampf

3.6.2. Querempfindlichkeit von Ozon gegenüber Xylol

Tabelle 26: Querempfindlichkeit Ozon gegenüber Xylol

TN	PG 38 [ppb]	PG 41 [ppb]	Querempfindlichkeiten [ppb]	Kriterien erfüllt
1	115,0	115,5	0,5	ja
2	116,5	116,7	0,2	ja
3	114,9	115,4	0,5	ja
4	116,7	117,8	1,1	ja
5	114,9	115,0	0,1	ja
6	115,0			
7	111,7	111,9	0,2	ja
8	120,0	120,1	0,1	ja
9	116,1	116,2	0,1	ja
10	117,2	133,0	15,8	nein
11	117,3	135,0	17,7	nein
12	114,3	129,5	15,2	nein
13	116,5	144,0	27,5	nein
14	118,0	138,8	20,8	nein
15	116,7	126,5	9,8	nein
16	117,0	138,3	21,3	nein
17	116,2	123,7	7,5	nein
18	119,0	135,0	16,0	nein
19	118,2	138,3	20,1	nein
20	114,9			
21	116,7	124,4	7,7	nein
22	114,9	135,5	20,6	nein
23	115,8	134,2	18,4	nein

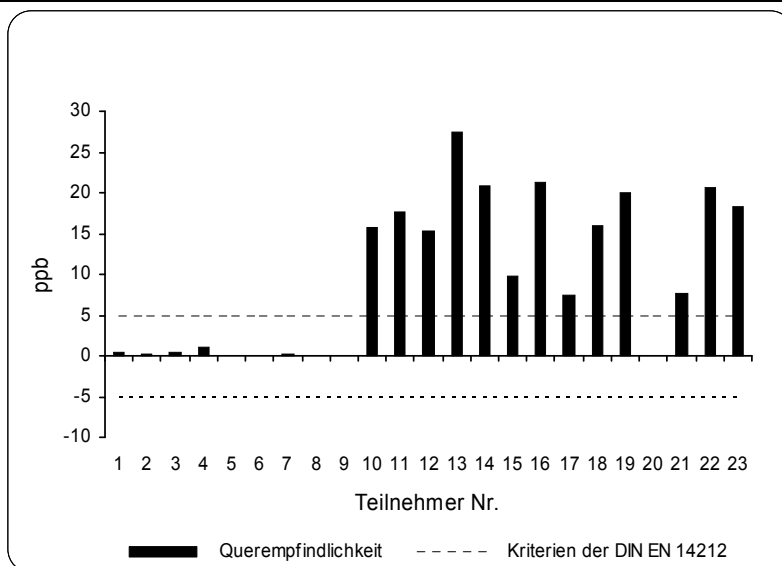


Abbildung 19: Vergleich der Querempfindlichkeiten der Ozon-Messung gegenüber Xylol

3.7. Ermittlung der Sollkonzentration und der Messunsicherheit

Die zulässige Unsicherheit eines Teilnehmermesswertes erfolgt in Anlehnung an die Durchführungsbestimmung für Messstellen im Sinne des § 26 BImSchG. Die Unsicherheit U_{Vorgabe} setzt sich zusammen aus der Unsicherheit des Referenzwertes und der zulässigen Unsicherheit des Teilnehmermesswertes U_{Lab} , bzw. in der Nähe des Nullpunktes der Unsicherheit des Nullpunktes U_0 .

Die zulässige Unsicherheit U_{lab} des Teilnehmermesswertes leitet sich von den Qualitätszielen der EU-Tocherrichtlinien ab. Sie beträgt für die Komponente Benzol 12,5 % des Sollwertes. Dies entspricht der Hälfte der Präzisionsvorgabe der EU-Tochterrichtlinie.

Für Messungen in der Nähe des Nullpunktes wird die Unsicherheit als beste Schätzung angenommen mit:

Komponente	U_0
Stickstoffdioxid	2 ppb
Stickstoffmonoxid	2 ppb
Ozon	2 ppb

Die erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes wird berechnet nach für $U_{\text{lab}} > U_0$

$$U_{\text{Vorgabe}} = \sqrt{U_{\text{ref}}^2 + U_{\text{lab}}^2}$$

und für $U_{\text{lab}} \leq U_0$

$$U_{\text{Vorgabe}} = \sqrt{U_{\text{ref}}^2 + U_0^2}$$

Die zulässige Standardunsicherheit des Teilnehmermesswertes beträgt dann:

$$\sigma = U_{\text{Vorgabe}} / 2$$

4. Anhang

4.1. Angebot N1-Ozon

Tabelle 27: Nachtangebot N1 – Nullgas Ozon

Bezugswert 0,1 ppb Teilnehmer-Nr. (23+(5+12))
 Toleranzgrenzen \pm 7,5 %

Prüfgas Teilnehmer	Messwerte			xMi [ppb]	n	S [ppb]	S [%]
	1 [ppb]	6 [ppb]	11 [ppb]				
1	-0,3	-0,2	-0,1	-0,2	3	0,1	-50,0
2	0,2	0,5	0,3	0,3	3	0,2	45,8
3	0,4	0,4	0,3	0,4	3	0,1	15,7
4	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	3	0,0	-40,5
5	0,0	0,0	0,0	0,0	3	0,0	0,0
6		0,5	0,3	0,4	2	0,1	32,1
7	-0,1	0,1	-0,1	0,0	3	0,1	-346,4
8	-0,2	-0,3	-0,4	-0,3	3	0,1	-33,3
9	0,0	0,0	0,0	0,0	3	0,0	0,0
10	0,0	0,0	0,0	0,0	3	0,0	0,0
11	0,0	0,0	0,0	0,0	3	0,0	0,0
12	0,0	0,1	0,1	0,1	3	0,1	86,6
13	0,9	1,5	1,1	1,2	3	0,3	26,2
14	0,2	0,5	0,5	0,4	3	0,2	43,3
15	0,6	0,6	0,7	0,6	3	0,1	9,1
16	0,3	0,7	0,8	0,6	3	0,3	44,5
17	0,3	0,0	0,1	0,1	3	0,2	114,6
18	1,2	1,4	1,4	1,3	3	0,1	8,7
19	0,0	0,0	0,0	0,0	3	0,0	0,0
20	0,3	0,0	0,0	0,1	3	0,2	173,2
21	0,3	0,5	0,5	0,4	3	0,1	26,6
22	0,1	0,1	-0,1	0,0	3	0,1	346,4
23	0,0	0,3	0,3	0,2	3	0,2	86,6

Gesamtmittelwert : 0,2 ppb
 rel. Standardabweichung : 165,3 %
 Gesamtmedian : 0,1 ppb

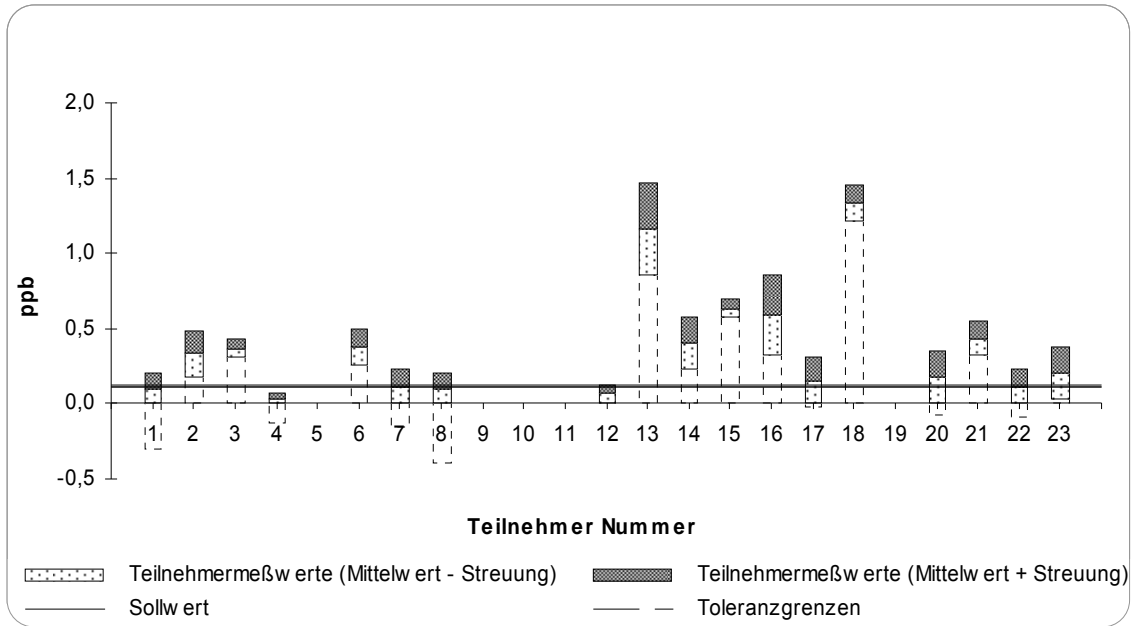


Abbildung 20: Nachtangebot N1 - Vergleich der Teilnehmerwerte für das Ozon Nullgas

Tabelle 28: Nachtangebot N1 – 30 ppb Ozon

Bezugswert 29,4 ppb Teilnehmer-Nr. (23+(5+12))
 Toleranzgrenzen \pm 7,5 %

Prüfgas Teilnehmer	Messwerte			xMi [ppb]	n	S [ppb]	S [%]
	2 [ppb]	7 [ppb]	12 [ppb]				
1	28,5	28,8	29,1	28,8	3	0,3	1,0
2	30,3	31,0	30,9	30,7	3	0,4	1,2
3	28,7	29,5	29,4	29,2	3	0,4	1,5
4	27,9	29,4	29,4	28,9	3	0,9	3,0
5	29,1	29,1	29,1	29,1	3	0,0	0,0
6	28,4	29,3	29,2	29,0	3	0,5	1,7
7	27,6	27,8	27,8	27,7	3	0,1	0,4
8	29,2	29,9	30,0	29,7	3	0,4	1,5
9	29,0	29,5	29,7	29,4	3	0,4	1,2
10	29,0	29,8	29,7	29,5	3	0,4	1,5
11	29,6	30,3	30,2	30,0	3	0,4	1,3
12	29,0	29,2	29,2	29,1	3	0,1	0,4
13	30,5	30,3	30,6	30,5	3	0,2	0,5
14	30,1	30,5	30,4	30,3	3	0,2	0,7
15	28,7	30,0	30,1	29,6	3	0,8	2,6
16	29,3	30,2	30,4	30,0	3	0,6	2,0
17	28,9	29,5	29,6	29,3	3	0,4	1,3
18	30,3	31,5	31,7	31,2	3	0,8	2,4
19	29,3	29,8	30,0	29,7	3	0,4	1,2
20	29,1	29,3	29,3	29,2	3	0,1	0,4
21	29,3	29,9	30,0	29,7	3	0,4	1,3
22	28,9	29,1	29,3	29,1	3	0,2	0,7
23	29,4	29,7	29,8	29,6	3	0,2	0,7

Gesamtmittelwert : 29,5 ppb
 rel. Standardabweichung : 2,4 %
 Gesamtmedian : 29,5 ppb

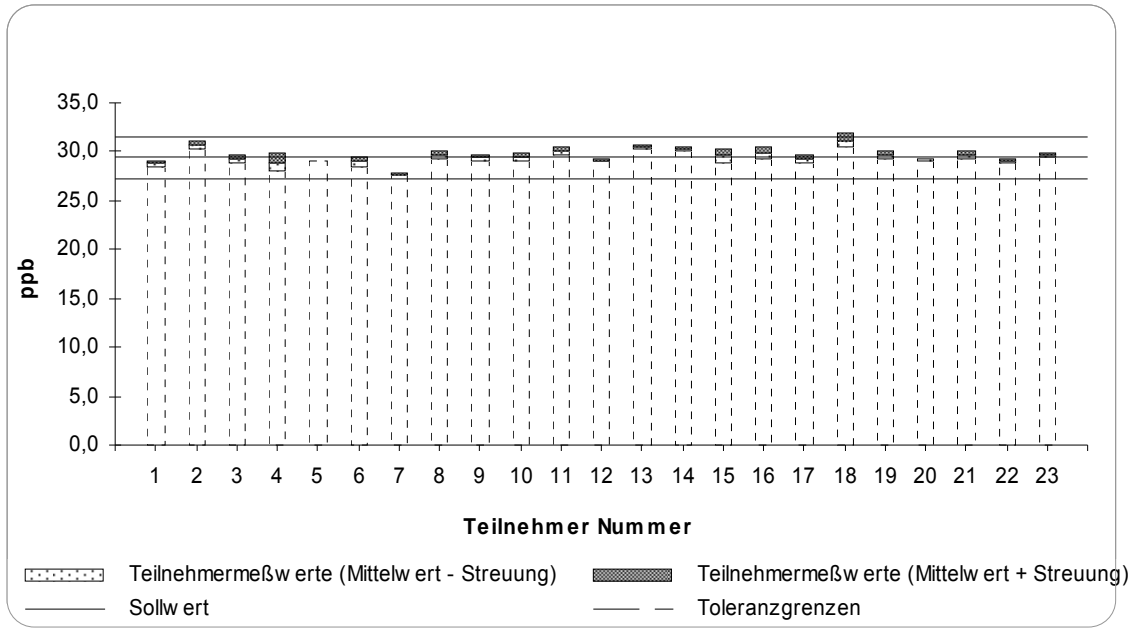


Abbildung 21: Nachtangebot N1 - Vergleich der Teilnehmerwerte für das Ozon Prüfgas 30 ppb

Tabelle 29: Nachtangebot N1 – 60 ppb Ozon

Bezugswert 58,1 ppb Teilnehmer-Nr. (23+(5+12))
 Toleranzgrenzen \pm 7,5 %

Prüfgas Teilnehmer	Messwerte			xMi [ppb]	n	S [ppb]	S [%]
	3 [ppb]	8 [ppb]	13 [ppb]				
1	57,5	57,8	57,9	57,7	3	0,2	0,4
2	60,2	60,7	60,7	60,5	3	0,3	0,5
3	57,2	57,9	57,9	57,7	3	0,4	0,7
4	57,6	58,4	58,6	58,2	3	0,5	0,9
5	57,9	57,8	57,7	57,8	3	0,1	0,2
6	56,8	57,7	57,8	57,4	3	0,6	1,0
7	55,3	55,2	55,2	55,2	3	0,1	0,1
8	59,1	59,6	59,7	59,5	3	0,3	0,5
9	58,2	58,6	58,5	58,4	3	0,2	0,4
10	58,4	58,4	58,6	58,5	3	0,1	0,2
11	58,9	58,7	58,7	58,8	3	0,1	0,2
12	57,6	57,6	57,5	57,6	3	0,1	0,1
13	59,1	59,5	59,4	59,3	3	0,2	0,4
14	59,5	59,4	59,6	59,5	3	0,1	0,2
15	57,4	58,6	58,9	58,3	3	0,8	1,4
16	58,2	59,1	59,3	58,8	3	0,6	1,0
17	57,8	58,3	58,5	58,2	3	0,4	0,6
18	60,2	61,2	61,5	61,0	3	0,7	1,1
19	58,7	59,2	59,3	59,1	3	0,3	0,5
20	57,7	57,8	57,8	57,8	3	0,1	0,1
21	58,1	58,7	58,8	58,5	3	0,4	0,6
22	57,4	57,8	57,8	57,7	3	0,2	0,4
23	58,5	58,6	58,5	58,5	3	0,1	0,1

Gesamtmittelwert : 58,4 ppb
 rel. Standardabweichung : 2,0 %
 Gesamtmedian : 58,4 ppb

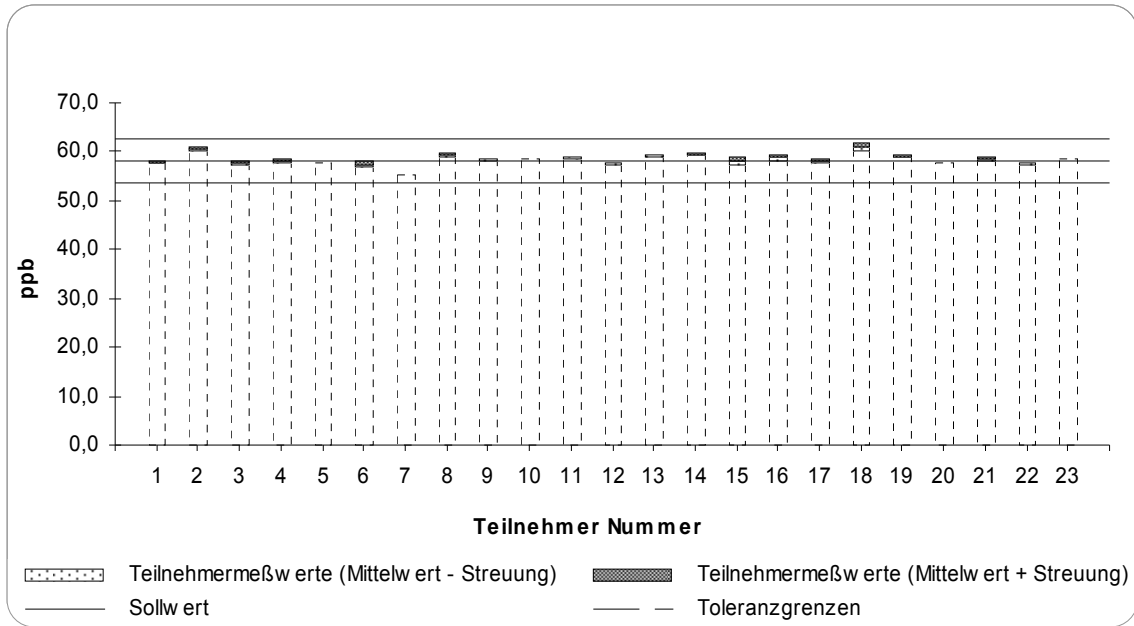


Abbildung 22: Nachtangebot N1 - Vergleich der Teilnehmerwerte für das Ozon Prüfgas 60 ppb

Tabelle 30: Nachtangebot N1 – 100 ppb Ozon

Bezugswert 93,7 ppb Teilnehmer-Nr. (23+(5+12))
 Toleranzgrenzen \pm 7,5 %

Prüfgas Teilnehmer	Messwerte			xMi [ppb]	n	S [ppb]	S [%]
	4 [ppb]	9 [ppb]	14 [ppb]				
1	93,0	93,6	93,7	93,4	3	0,4	0,4
2	97,3	97,8	98,1	97,7	3	0,4	0,4
3	92,6	93,4	93,6	93,2	3	0,5	0,6
4	93,9	94,8	94,9	94,6	3	0,5	0,6
5	93,3	93,4	93,4	93,4	3	0,1	0,1
6	92,3	93,4	93,5	93,1	3	0,7	0,7
7	89,1	89,3	89,4	89,3	3	0,2	0,2
8	96,0	96,8	97,1	96,6	3	0,6	0,6
9	94,1	94,0	94,5	94,2	3	0,3	0,3
10	94,6	95,6	95,7	95,3	3	0,6	0,6
11	94,8	96,0	96,0	95,6	3	0,7	0,7
12	92,8	93,0	93,0	92,9	3	0,1	0,1
13	95,1	95,2	95,5	95,3	3	0,2	0,2
14	95,8	96,1	96,2	96,0	3	0,2	0,2
15	93,1	94,6	94,9	94,2	3	1,0	1,0
16	94,1	95,0	95,4	94,8	3	0,7	0,7
17	93,5	94,3	94,5	94,1	3	0,5	0,6
18	97,2	98,4	98,8	98,1	3	0,8	0,8
19	95,1	95,7	95,9	95,6	3	0,4	0,4
20	93,0	93,4	93,5	93,3	3	0,3	0,3
21	93,9	94,6	94,9	94,5	3	0,5	0,5
22	92,9	93,5	93,7	93,4	3	0,4	0,4
23	94,0	94,3	94,4	94,2	3	0,2	0,2

Gesamtmittelwert : 94,5 ppb
 rel. Standardabweichung : 1,9 %
 Gesamtmedian : 94,2 ppb

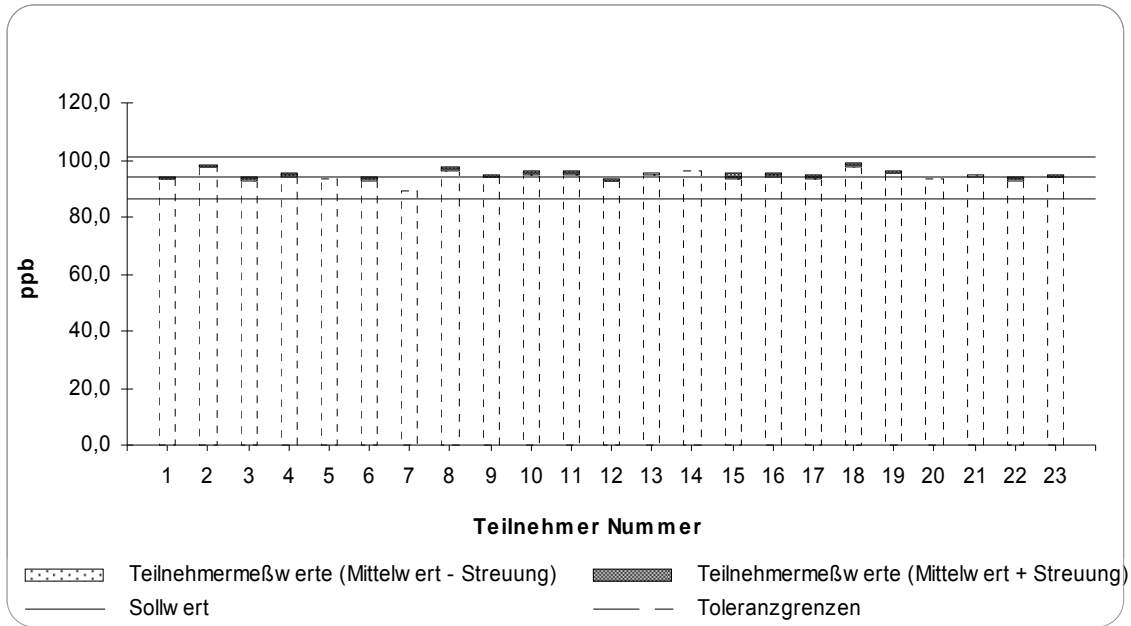


Abbildung 23: Nachtangebot N1 - Vergleich der Teilnehmerwerte für das Ozon Prüfgas 100 ppb

Tabelle 31: Nachtangebot N1 – 200 ppb Ozon

Bezugswert 219,0 ppb Teilnehmer-Nr. (23+(5+12))
 Toleranzgrenzen \pm 7,5 %

Prüfgas Teilnehmer	Messwerte			xMi [ppb]	n	S [ppb]	S [%]
	5 [ppb]	10 [ppb]	15 [ppb]				
1	218,0	220,0	220,0	219,3	3	1,2	0,5
2	227,3	229,0	229,3	228,5	3	1,1	0,5
3	217,2	218,8	219,1	218,4	3	1,0	0,5
4	221,3	222,8	223,0	222,4	3	0,9	0,4
5	218,3	219,1	219,1	218,8	3	0,5	0,2
6	217,0	219,0	219,0	218,3	3	1,2	0,5
7	209,0	209,7	209,9	209,5	3	0,5	0,2
8	226,5	228,2	229,2	228,0	3	1,4	0,6
9	220,2	221,3	222,5	221,3	3	1,2	0,5
10	223,0	224,8	225,0	224,3	3	1,1	0,5
11	223,0	225,0	224,7	224,2	3	1,1	0,5
12	216,8	217,7	217,6	217,4	3	0,5	0,2
13	220,3	221,6	222,1	221,3	3	0,9	0,4
14	223,4	224,4	224,5	224,1	3	0,6	0,3
15	218,7	221,1	221,7	220,5	3	1,6	0,7
16	220,1	221,8	222,3	221,4	3	1,1	0,5
17	219,5	221,1	221,6	220,7	3	1,1	0,5
18	227,7	229,7	230,2	229,2	3	1,3	0,6
19	223,2	224,7	225,2	224,4	3	1,0	0,5
20	217,8	218,8	218,9	218,5	3	0,6	0,3
21	220,0	221,7	223,4	221,7	3	1,7	0,8
22	217,9	219,2	219,5	218,9	3	0,9	0,4
23	219,3	220,2	220,4	220,0	3	0,6	0,3

Gesamtmittelwert : 221,4 ppb
 rel. Standardabweichung : 1,9 %
 Gesamtmedian : 221,3 ppb

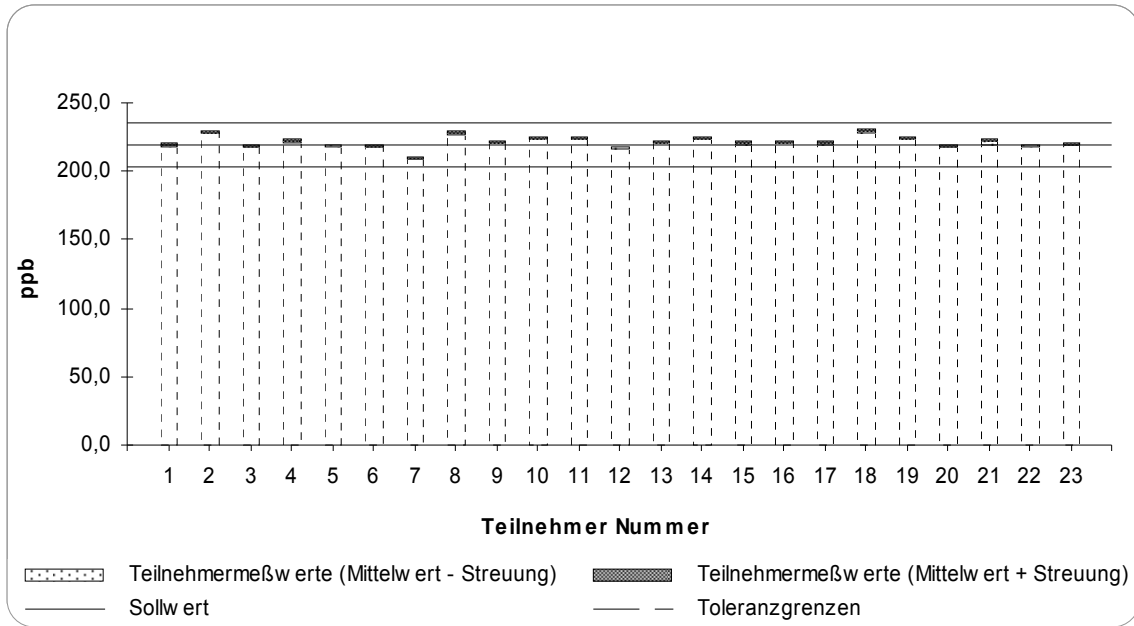


Abbildung 24: Nachtangebot N1 - Vergleich der Teilnehmerwerte für das Ozon Prüfgas 200 ppb

4.2. Angebot N2

4.2.1. Stickstoffdioxid

Tabelle 32 : Nachtangebot N2 – 15 ppb Stickstoffdioxid

Bezugswert 17,9 ppb Teilnehmer-Nr.
 Toleranzgrenzen 7,5 % (34+(32+48))

Prüfgas Teilnehmer	Messwerte		xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	30 [ppb]	36 [ppb]				
31	19,5	18,0	18,8	2	1,1	5,7
32	17,2	17,2	17,2	2	0,0	0,1
33	18,7	17,4	18,1	2	0,9	5,1
34	18,9	16,6	17,8	2	1,6	9,2
35	20,1	18,3	19,2	2	1,3	6,6
36	19,7	18,5	19,1	2	0,8	4,4
37	16,9	18,9	17,9	2	1,4	7,9
38	19,4	18,2	18,8	2	0,8	4,5
39	22,4	19,1	20,8	2	2,3	11,2
40	20,0	18,0	19,0	2	1,4	7,4
41	20,7	18,8	19,8	2	1,3	6,8
42	23,2	20,2	21,7	2	2,1	9,8
43	18,8	17,8	18,3	2	0,7	3,9
44	19,3	18,4	18,9	2	0,6	3,4
45	25,7	21,2	23,5	2	3,2	13,6
46	21,4	18,9	20,2	2	1,8	8,8
47	19,7	18,5	19,1	2	0,8	4,4
48	18,9	18,7	18,8	2	0,2	0,9
49	20,2	18,2	19,2	2	1,4	7,4
50	19,6	18,4	19,0	2	0,8	4,5
51	16,9	16,8	16,9	2	0,1	0,4
52	17,6	17,0	17,3	2	0,4	2,5
53	17,0	16,6	16,8	2	0,3	1,7

Gesamtmittelwert : 18,9 ppb
 rel. Standardabweichung : 8,1 %
 Gesamtmedian : 18,9 ppb

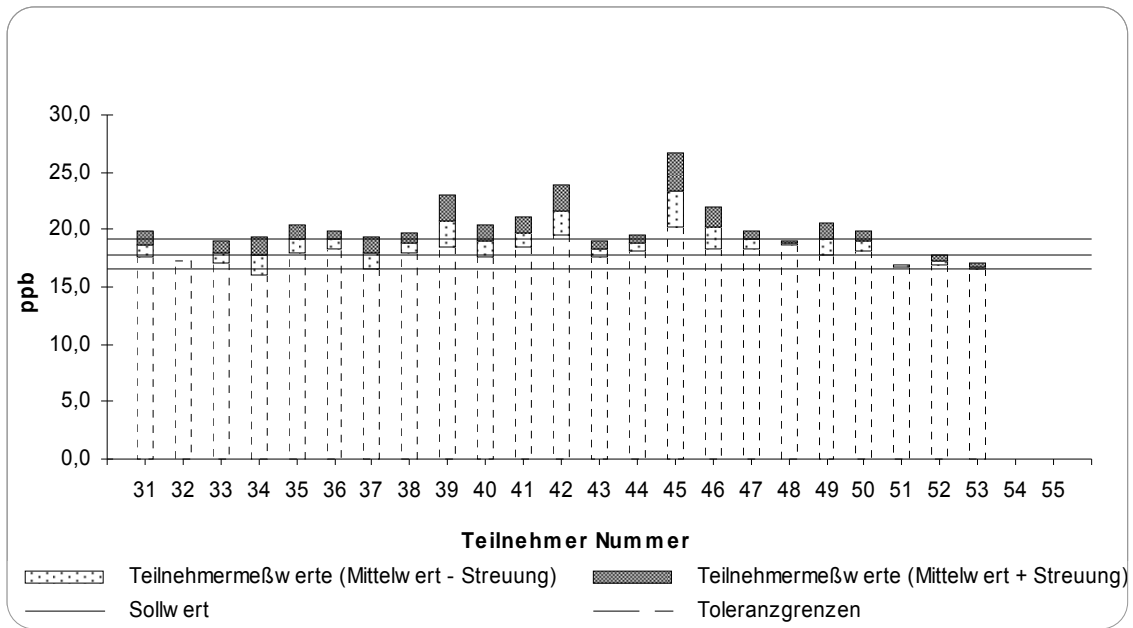


Abbildung 25: Nachtangebot N2 - Vergleich der Teilnehmerwerte für das Stickstoffdioxid-Prüfgas 15 ppb

Tabelle 33: Nachtangebot N2 – 150 ppb Stickstoffdioxid

Bezugswert 144,2 ppb Teilnehmer-Nr.
 Toleranzgrenzen 7,5 % (34+(32+48))

Prüfgas Teilnehmer	Messwerte		xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	29 [ppb]	35 [ppb]				
31	150,3	146,5	148,4	2	2,7	1,8
32	147,6	142,8	145,2	2	3,4	2,3
33	147,8	143,0	145,4	2	3,4	2,3
34	144,5	141,7	143,1	2	2,0	1,4
35	152,3	147,5	149,9	2	3,4	2,3
36	152,3	150,7	151,5	2	1,1	0,7
37	147,0	146,0	146,5	2	0,7	0,5
38	145,5	144,5	145,0	2	0,7	0,5
39	146,9	143,9	145,4	2	2,1	1,5
40	150,0	148,0	149,0	2	1,4	0,9
41	147,0	144,6	145,8	2	1,7	1,2
42	148,7	145,9	147,3	2	2,0	1,3
43	145,7	144,8	145,3	2	0,6	0,4
44	147,4	146,7	147,1	2	0,5	0,3
45	156,8	151,4	154,1	2	3,8	2,5
46	148,2	146,0	147,1	2	1,6	1,1
47	148,0	144,0	146,0	2	2,8	1,9
48	144,2	146,6	145,4	2	1,7	1,2
49	149,0	144,3	146,7	2	3,3	2,3
50	150,0	148,5	149,3	2	1,1	0,7
51	144,2	144,4	144,3	2	0,1	0,1
52	144,8	143,9	144,4	2	0,6	0,4
53	138,4	138,1	138,3	2	0,2	0,2

Gesamtmittelwert : 146,5 ppb
 rel. Standardabweichung : 2,1 %
 Gesamtmedian : 146,0 ppb

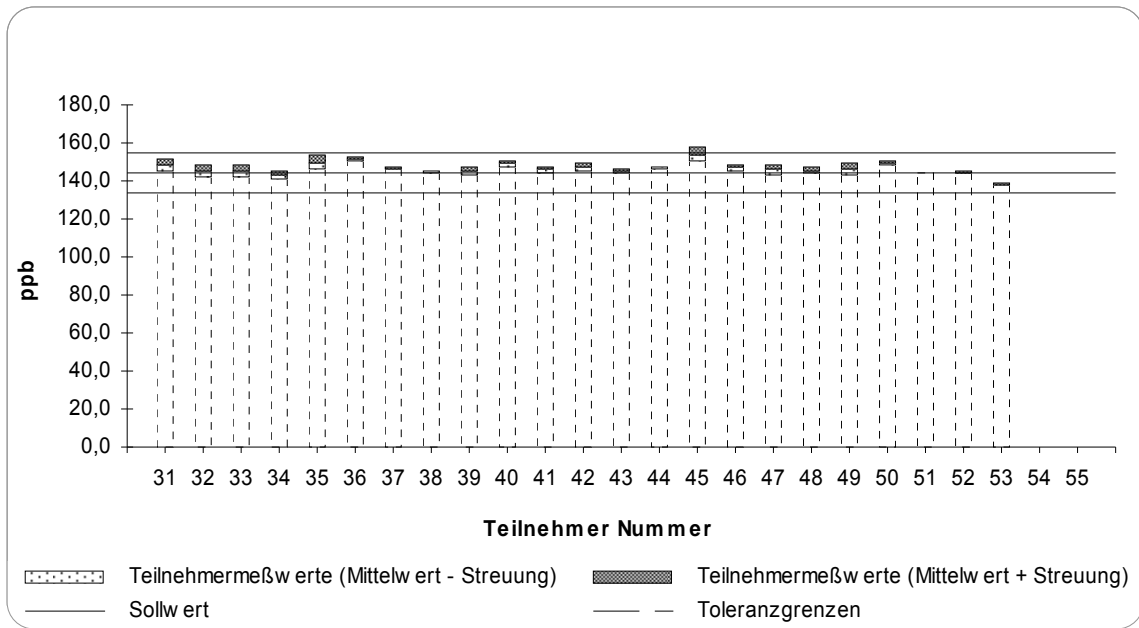


Abbildung 26: Nachtangebot N2 - Vergleich der Teilnehmerwerte für das Stickstoffdioxid-Prüfgas 150 ppb

Tabelle 34: Nachtangebot N2 – 250 ppb Stickstoffdioxid

Bezugswert 223,1 ppb Teilnehmer-Nr.
 Toleranzgrenzen 7,5 % (34+(32+48))

Prüfgas Teilnehmer	Messwerte		xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	28 [ppb]	[ppb]				
31	230,9		230,9	1	0,0	0,0
32	226,6		226,6	1	0,0	0,0
33	227,0		227,0	1	0,0	0,0
34	222,8		222,8	1	0,0	0,0
35	233,1		233,1	1	0,0	0,0
36	234,2		234,2	1	0,0	0,0
37	212,0		212,0	1	0,0	0,0
38	223,5		223,5	1	0,0	0,0
39	223,7		223,7	1	0,0	0,0
40	232,0		232,0	1	0,0	0,0
41	224,9		224,9	1	0,0	0,0
42	226,0		226,0	1	0,0	0,0
43	223,8		223,8	1	0,0	0,0
44	226,2		226,2	1	0,0	0,0
45	237,7		237,7	1	0,0	0,0
46	226,6		226,6	1	0,0	0,0
47	226,0		226,0	1	0,0	0,0
48	220,1		220,1	1	0,0	0,0
49	227,0		227,0	1	0,0	0,0
50	228,4		228,4	1	0,0	0,0
51	223,0		223,0	1	0,0	0,0
52	223,6		223,6	1	0,0	0,0
53	213,3		213,3	1	0,0	0,0

Gesamtmittelwert : 225,8 ppb
 rel. Standardabweichung : 2,6 %
 Gesamtmedian : 226,0 ppb

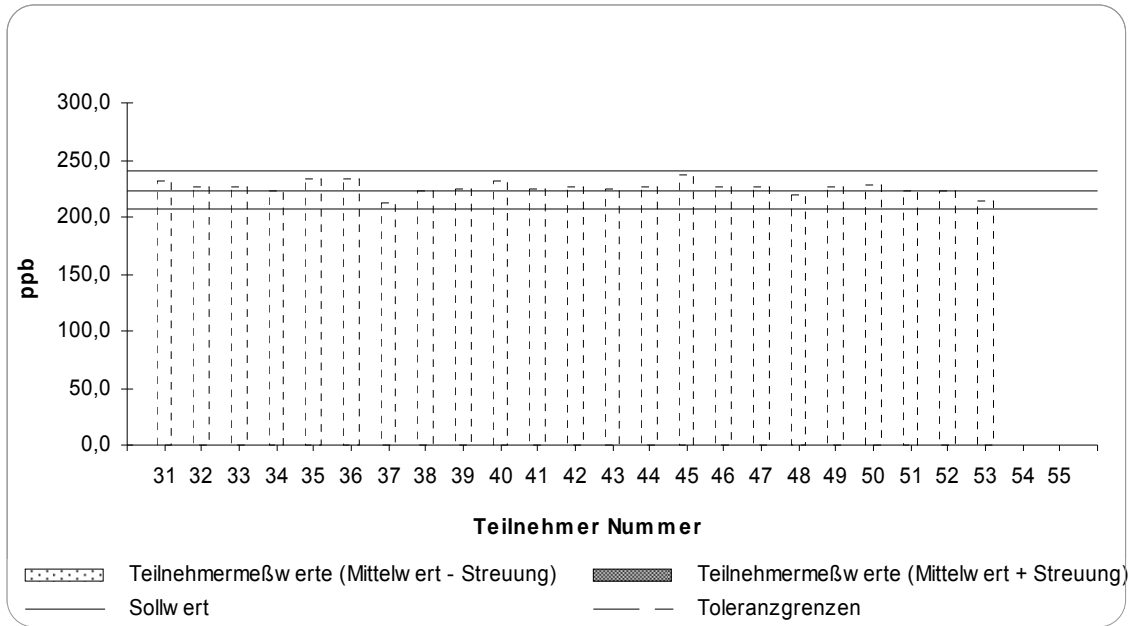


Abbildung 27: Nachtangebot N2 - Vergleich der Teilnehmerwerte für das Stickstoffdioxid-Prüfgas 250 ppb

Tabelle 35: Nachtangebot N2 – 200 ppb Stickstoffdioxid

Bezugswert 219,1 ppb Teilnehmer-Nr.
 Toleranzgrenzen 7,5 % (34+(32+48))

Prüfgas Teilnehmer	Messwerte		xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	27 [ppb]	37 [ppb]				
31	227,9	222,6	225,3	2	3,7	1,7
32	221,3	217,8	219,6	2	2,5	1,1
33	224,0	218,3	221,2	2	4,0	1,8
34	219,6	215,3	217,5	2	3,0	1,4
35	230,2	224,5	227,4	2	4,0	1,8
36	230,9	229,7	230,3	2	0,8	0,4
37	225,0	222,0	223,5	2	2,1	0,9
38	222,1	220,1	221,1	2	1,4	0,6
39	221,4	218,4	219,9	2	2,1	1,0
40	228,0	225,0	226,5	2	2,1	0,9
41	221,8	220,5	221,2	2	0,9	0,4
42	223,4	220,7	222,1	2	1,9	0,9
43	221,7	220,4	221,1	2	0,9	0,4
44	223,6	223,0	223,3	2	0,4	0,2
45	234,6	229,5	232,1	2	3,6	1,6
46	224,4	222,4	223,4	2	1,4	0,6
47	223,7	220,0	221,9	2	2,6	1,2
48	224,3	219,4	221,9	2	3,5	1,6
49	227,0	219,7	223,4	2	5,2	2,3
50	227,7	225,7	226,7	2	1,4	0,6
51	220,4	221,2	220,8	2	0,6	0,3
52	221,1	220,0	220,6	2	0,8	0,4
53	210,3	211,5	210,9	2	0,8	0,4

Gesamtmittelwert : 222,7 ppb
 rel. Standardabweichung : 1,9 %
 Gesamtmedian : 221,9 ppb

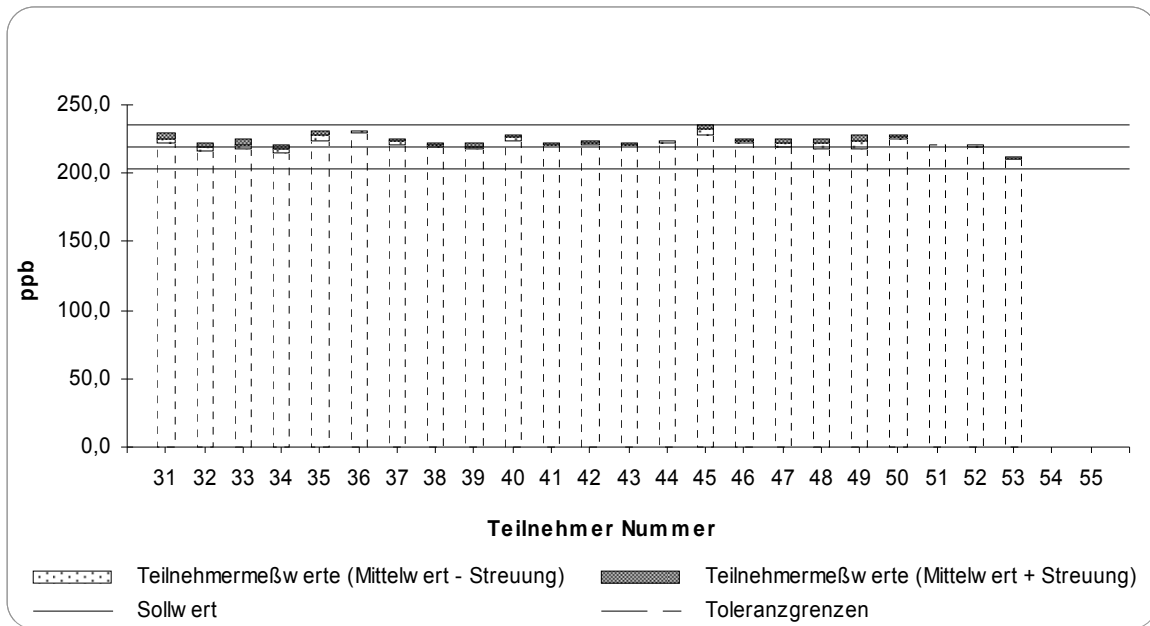


Abbildung 28: Nachtangebot N2 - Vergleich der Teilnehmerwerte für das Stickstoffdioxid-Prüfgas 200 ppb

4.2.2. Stickstoffmonoxid

Tabelle 36: Nachtangebot N2 – 30 ppb Stickstoffmonoxid

Bezugswert	28,5 ppb	Teilnehmer-Nr. (34+(32+48))
Toleranzgrenzen	7,5 %	

Prüfgas Teilnehmer	Messwerte		xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	26 [ppb]	34 [ppb]				
31	28,1	28,3	28,2	2	0,1	0,5
32	27,9	27,9	27,9	2	0,0	0,0
33	28,0	27,9	28,0	2	0,1	0,3
34	28,2	28,5	28,4	2	0,2	0,7
35	28,1	28,1	28,1	2	0,0	0,0
36	28,8	29,0	28,9	2	0,1	0,5
37	28,6	28,8	28,7	2	0,1	0,5
38	28,4	28,5	28,5	2	0,1	0,2
39	28,9	29,2	29,1	2	0,2	0,7
40	29,7	29,9	29,8	2	0,1	0,5
41	29,0	29,3	29,2	2	0,2	0,7
42	28,7	28,8	28,8	2	0,1	0,2
43	28,4	28,6	28,5	2	0,1	0,5
44	29,1	29,3	29,2	2	0,1	0,5
45	29,5	29,6	29,6	2	0,1	0,2
46	29,0	29,0	29,0	2	0,0	0,0
47	28,2	28,3	28,3	2	0,1	0,3
48	29,3	29,3	29,3	2	0,0	0,1
49	28,6	28,7	28,7	2	0,1	0,2
50	28,7	29,0	28,9	2	0,2	0,7
51	28,8	29,1	29,0	2	0,2	0,7
52	28,8	29,0	28,9	2	0,1	0,5
53	28,1	28,5	28,3	2	0,3	1,0

Gesamtmittelwert :	28,7	ppb
rel. Standardabweichung :	1,7	%
Gesamtmedian :	28,8	ppb

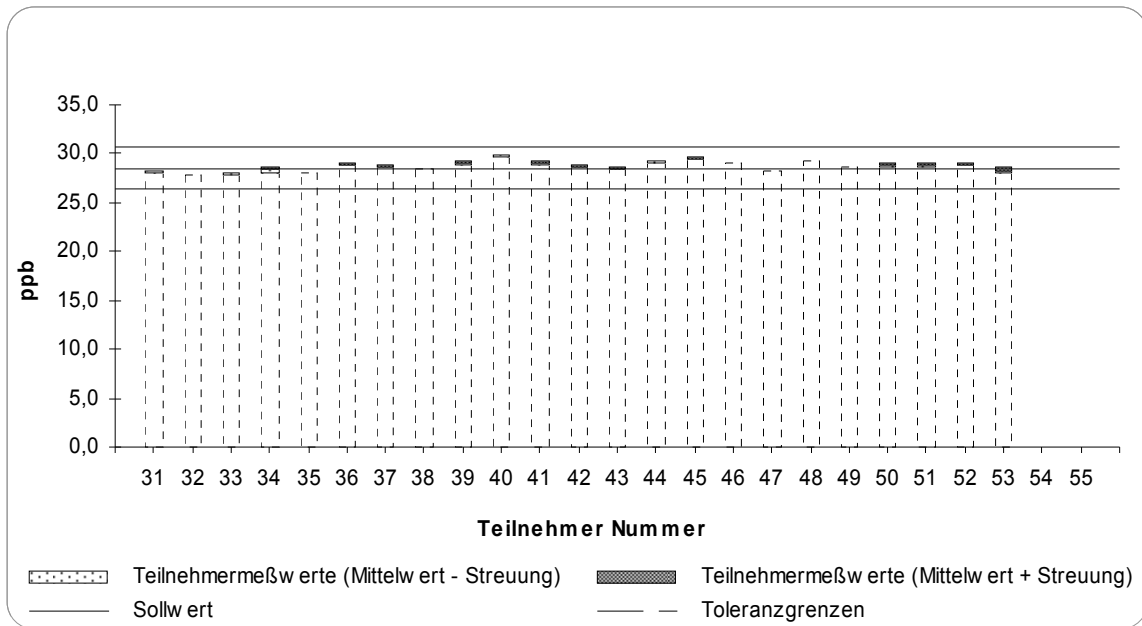


Abbildung 29: Nachtangebot N2 - Vergleich der Teilnehmerwerte für das Stickstoffmonoxid-Prüfgas 30 ppb

Tabelle 37: Nachtangebot N2 – 100 ppb Stickstoffmonoxid

Bezugswert 96,8 ppb Teilnehmer-Nr. (34+(32+48))
 Toleranzgrenzen 7,5 %

Prüfgas Teilnehmer	Messwerte		xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	25 [ppb]	33 [ppb]				
31	96,3	96,5	96,4	2	0,1	0,1
32	95,2	95,4	95,3	2	0,2	0,2
33	96,8	96,4	96,6	2	0,3	0,3
34	95,8	96,0	95,9	2	0,1	0,1
35	96,8	96,8	96,8	2	0,0	0,0
36	97,4	97,9	97,7	2	0,4	0,4
37	97,3	97,7	97,5	2	0,3	0,3
38	97,5	98,0	97,8	2	0,4	0,4
39	97,7	98,0	97,9	2	0,2	0,2
40	100,0	100,0	100,0	2	0,0	0,0
41	97,6	97,9	97,8	2	0,2	0,2
42	97,0	97,1	97,1	2	0,1	0,1
43	97,2	97,6	97,4	2	0,3	0,3
44	98,6	98,9	98,8	2	0,2	0,2
45	99,7	100,0	99,9	2	0,2	0,2
46	97,7	97,7	97,7	2	0,0	0,0
47	96,5	96,4	96,5	2	0,1	0,1
48	100,2	100,2	100,2	2	0,0	0,0
49	97,0	96,7	96,9	2	0,2	0,2
50	98,4	99,1	98,8	2	0,5	0,5
51	97,3	98,1	97,7	2	0,6	0,6
52	97,7	98,0	97,9	2	0,2	0,2
53	94,0	94,8	94,4	2	0,6	0,6

Gesamtmittelwert : 97,5 ppb
 rel. Standardabweichung : 1,5 %
 Gesamtmedian : 97,7 ppb

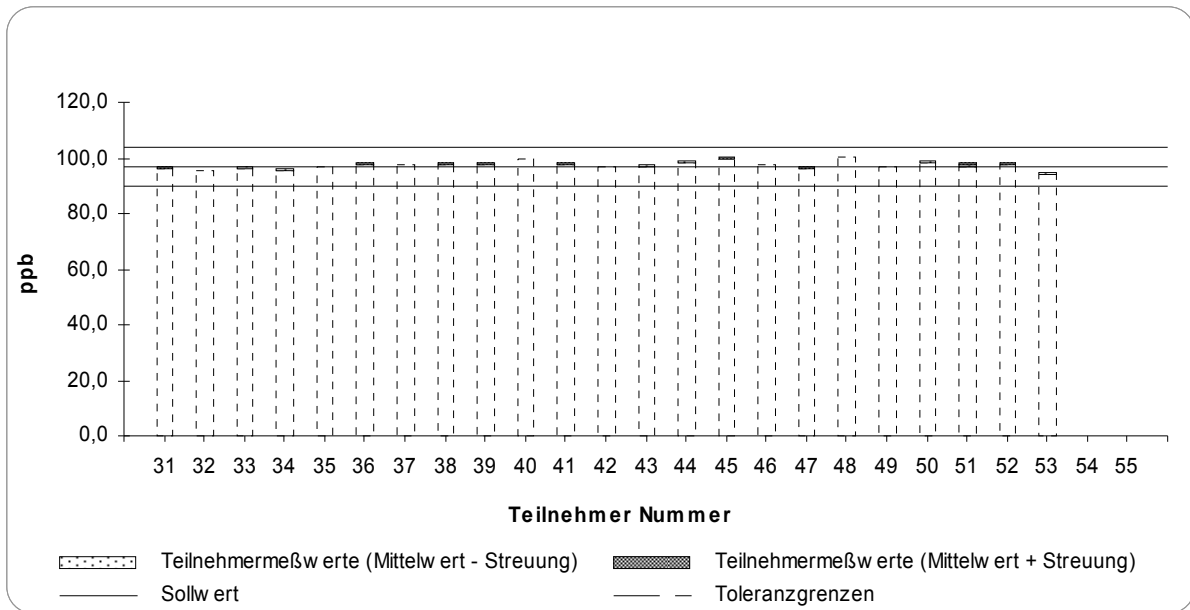


Abbildung 30: Nachtangebot N2 - Vergleich der Teilnehmerwerte für das Stickstoffmonoxid-Prüfgas 100 ppb

Tabelle 38: Nachtangebot N2 – 250 ppb Stickstoffmonoxid

Bezugswert 241,0 ppb Teilnehmer-Nr.
 Toleranzgrenzen 7,5 % (34+(32+48))

Prüfgas Teilnehmer	Messwerte		xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	24 [ppb]	32 [ppb]				
31	239,6	240,2	239,9	2	0,4	0,2
32	237,3	238,6	238,0	2	0,9	0,4
33	242,6	242,0	242,3	2	0,4	0,2
34	238,7	239,2	239,0	2	0,4	0,1
35	241,3	242,8	242,1	2	1,1	0,4
36	240,8	241,6	241,2	2	0,6	0,2
37	240,0	241,0	240,5	2	0,7	0,3
38	242,1	243,0	242,6	2	0,6	0,3
39	241,3	241,9	241,6	2	0,4	0,2
40	247,0	248,0	247,5	2	0,7	0,3
41	240,5	241,5	241,0	2	0,7	0,3
42	239,3	240,0	239,7	2	0,5	0,2
43	240,8	241,5	241,2	2	0,5	0,2
44	243,2	244,4	243,8	2	0,8	0,3
45	246,4	246,9	246,7	2	0,4	0,1
46	241,2	241,5	241,4	2	0,2	0,1
47	238,6	239,5	239,1	2	0,6	0,3
48	248,4	248,2	248,3	2	0,2	0,1
49	238,4	239,0	238,7	2	0,4	0,2
50	243,8	245,1	244,5	2	0,9	0,4
51	239,9	241,5	240,7	2	1,1	0,5
52	241,3	242,3	241,8	2	0,7	0,3
53	230,5	232,0	231,3	2	1,1	0,5

Gesamtmittelwert : 241,4 ppb
 rel. Standardabweichung : 1,5 %
 Gesamtmedian : 241,2 ppb

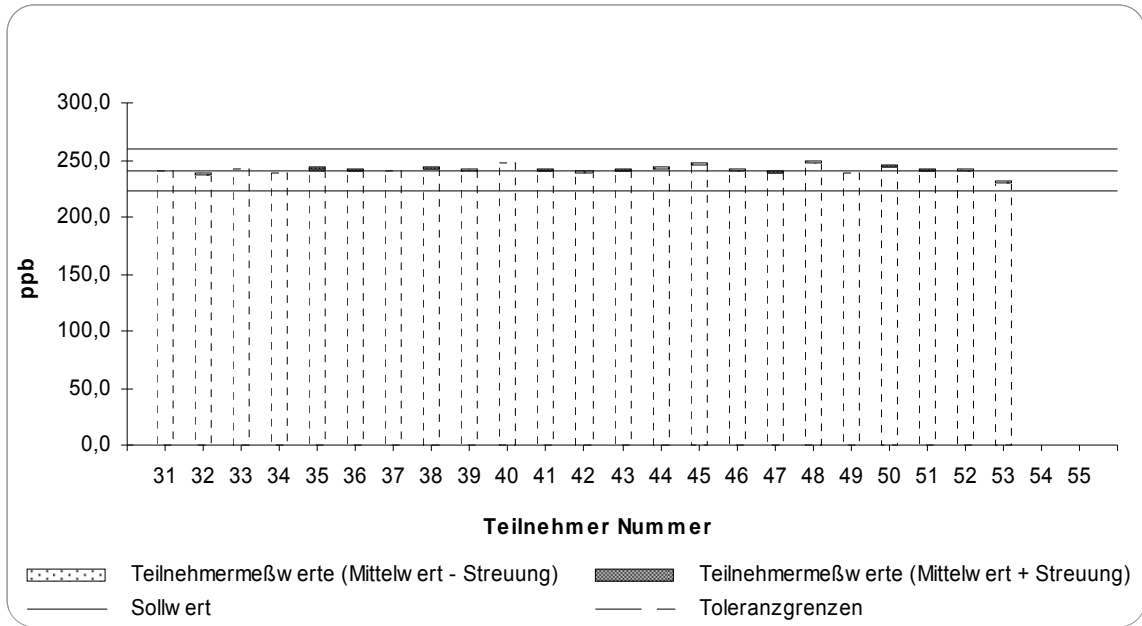


Abbildung 31: Nachtangebot N2 - Vergleich der Teilnehmerwerte für das Stickstoffmonoxid-Prüfgas 250 ppb

Tabelle 39: Nachtangebot N2 – 505 ppb Stickstoffmonoxid

Bezugswert 483,7 ppb Teilnehmer-Nr.
 Toleranzgrenzen 7,5 % (34+(32+48))

Prüfgas Teilnehmer	Messwerte		xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	23 [ppb]	31 [ppb]				
31	481,2	483,2	482,2	2	1,4	0,3
32	476,9	480,7	478,8	2	2,7	0,6
33	489,7	488,1	488,9	2	1,1	0,2
34	478,8	479,2	479,0	2	0,3	0,1
35	490,3	489,9	490,1	2	0,3	0,1
36	480,2	481,6	480,9	2	1,0	0,2
37	480,0	482,0	481,0	2	1,4	0,3
38	484,0	484,8	484,4	2	0,6	0,1
39	481,1	482,3	481,7	2	0,8	0,2
40	493,0	494,0	493,5	2	0,7	0,1
41	479,6	481,2	480,4	2	1,1	0,2
42	477,8	478,5	478,2	2	0,5	0,1
43	480,9	481,9	481,4	2	0,7	0,1
44	484,8	487,0	485,9	2	1,6	0,3
45	491,6	492,0	491,8	2	0,3	0,1
46	480,7	482,1	481,4	2	1,0	0,2
47	474,0	477,2	475,6	2	2,3	0,5
48	498,7	497,4	498,1	2	0,9	0,2
49	474,7	475,5	475,1	2	0,6	0,1
50	486,9	490,9	488,9	2	2,8	0,6
51	477,3	479,1	478,2	2	1,3	0,3
52	482,4	483,4	482,9	2	0,7	0,1
53	457,5	460,1	458,8	2	1,8	0,4

Gesamtmittelwert : 482,5 ppb
 rel. Standardabweichung : 1,6 %
 Gesamtmedian : 481,4 ppb

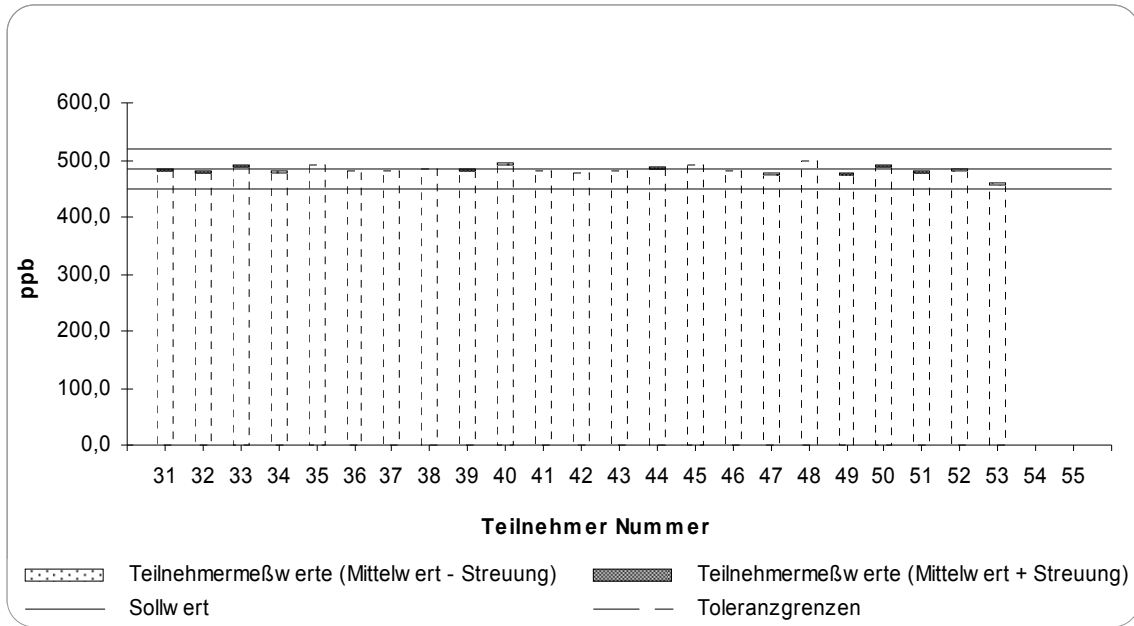


Abbildung 32: Nachtangebot N2 - Vergleich der Teilnehmerwerte für das Stickstoffmonoxid-Prüfgas 505 ppb

Landesamt für Natur, Umwelt
und Verbraucherschutz
Nordrhein-Westfalen
Leibnizstraße 10
45659 Recklinghausen
Telefon 02361 305-0
poststelle@lanuv.nrw.de

www.lanuv.nrw.de

