

Nr. 52

Qualitätssicherung
in automatischen
Immissionsmeßnetzen

Teil 3: Ringversuche der staatlichen
Immissions- Meß- und Erhebungsstellen
in der Bundesrepublik Deutschland
(STIMES)

Ergebnisse für die Komponenten SO₂,
NO_x, O₃ und CO

Herausgeber:
Landesanstalt für Immissionsschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen
Wallneyer Str. 6
D-4300 Essen 1

1984

ISSN 0720-8499

Qualitätssicherung in automatischen
Immissionsmeßnetzen

Teil 3: Ringversuche der staatlichen
Immissions- Meß- und Erhebungsstellen
in der Bundesrepublik Deutschland
(STIMES)

Ergebnisse für die Komponenten
SO₂, NO_x, O₃ und CO

Dr. H.-U. Pfeffer

QUALITÄTSSICHERUNG IN AUTOMATISCHEN IMMISSIONSMESSNETZEN

Teil 3: Ringversuche der staatlichen Immissions-Meß- und Erhebungsstellen
in der Bundesrepublik Deutschland (STIMES)

Ergebnisse für die Komponenten SO_2 , NO_x , O_3 und CO

Dr. H.-U. Pfeffer

Z u s a m m e n f a s s u n g

Unter Federführung der Landesanstalt für Immissionsschutz wurden für die Schadstoffe Schwefeldioxid, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid, Ozon und Kohlenmonoxid Ringversuche an der Ringleitung der LIS vorgenommen.

Teilnehmer waren die Institute aller Bundesländer der Bundesrepublik Deutschland, die kontinuierliche Immissionsmessungen durchführen sowie das Umweltbundesamt und das Bundesgesundheitsamt.

Die Ergebnisse der Versuche können durchweg als zufriedenstellend angesehen werden, so daß grundsätzlich die in den Bundesländern mit verschiedenen Erhebungssystemen erzielten Meßergebnisse als vergleichbar anzusehen sind.

Dennoch sind ständig Maßnahmen zur Erhaltung und Verbesserung des Qualitätsstandards erforderlich. Ringversuche können hierzu ein wertvolles, wenn nicht unverzichtbares Hilfsmittel darstellen.

S u m m a r y

The Landesanstalt für Immissionsschutz conducted round robin tests for measuring sulfur dioxide, nitrogen monoxide, nitrogen dioxide, ozone and carbon monoxide.

The participants included all those Institutes of the various states of the Federal Republic of Germany who carry out continuous air quality measurements and in addition West Germany's Federal Environmental Protection Agency called Umweltbundesamt and the Federal Bureau of Health (Bundesgesundheitsamt).

The results of the tests were on the whole quite satisfactory. Thus it can be stated that the results obtained by differing methods in the various states of the Federal Republic of Germany are comparable with each other.

Despite of this outcome of the tests measures for constantly maintaining and improving the quality of measurements are necessary. Round robin tests provide a valuable if not an indispensable tool for this purpose.

1. Einleitung

In den letzten Jahren wurden in der Bundesrepublik Deutschland in großem Umfang telemetrische Immissionsmeßnetze errichtet und in Betrieb genommen [1].

Angesichts der ungeheuren Datenmengen, die diese Systeme erzeugen - allein im nordrhein-westfälischen Meßnetz TEMES [2, 3] fallen täglich rund 30.000 Halb- bzw. Dreistundenmittel an - und in Anbetracht der nicht unerheblichen Investitions- und Betriebskosten solcher Einrichtungen, haben alle Fragen zur Qualitätssicherung eine besondere Bedeutung. Spezielle Aspekte dieses Themas wurden bereits an anderer Stelle erörtert [4, 5].

Von elementarer Bedeutung für die Qualität von Immissionsmessungen schlechthin sind jedoch die für die Erfassung eines jeden Schadstoffes durchzuführende Eichung und die auf ihr aufbauenden speziellen Kalibriertechniken.

Die Eichung hat in der Regel auf der Basis eines in einer VDI-Richtlinie beschriebenen, meist manuellen, naßchemischen Analysenverfahrens zu erfolgen. Auch spezielle Prüfgase kommen in Betracht. Die unmittelbare Kalibrierung eingesetzter, kontinuierlich arbeitender Meßgeräte geschieht dann häufig unter Einschaltung weiterer (sekundärer) Standards wie z.B. Prüfgasgeneratoren mit Permeationssystemen.

Auf dem meßtechnischen Kolloquium 1981 in Heidelberg - einer jährlich an wechselnden Orten stattfindenden Tagung von Immissionsschutzfachleuten im Rahmen des Länderausschusses für Immissionsschutz (LAI) - wurde von Vertretern verschiedener Bundesländer der dringende Wunsch nach einem gemeinsamen und koordinierten Vorgehen zur Verbesserung der Meßqualität und zur Vereinheitlichung von Kalibrierstandards geäußert, insbesondere im Bereich der Ländermeßnetze.

Im Juni 1981 fand daraufhin in Wiesbaden ein erstes Treffen statt, auf dem die Meßnetzbetreiber zunächst die jeweils bei ihnen praktizierten Verfahrensweisen im Hinblick auf Kalibrierverfahren und andere Methoden zur Qualitätssicherung vortrugen. Die Diskussion mündete in dem Beschluß, als gemeinsame Initiative der Bundesländer zunächst Ringversuche für verschiedene Komponenten an der Ringleitung bei der LIS in Essen durchzuführen, um eine grundlegende Übersicht über die Praktizierung der jeweils verwendeten Kalibriertechniken zu erhalten.

Die Ringanalyse ist ein wichtiges, wenn nicht unverzichtbares Instrument zur Qualitätskontrolle und Qualitätssicherung von Immissionsmeßergebnissen. Grundsätzliche Aspekte derartiger Versuche sowie ihrer Möglichkeiten und Grenzen wurden in der Literatur bereits vielfach diskutiert. Beispielhaft sei auf die Ausführungen von BUCK [6] verwiesen.

Für die durchgeführten Ringversuche wurde eine Reihe von Randbedingungen und Verfahrensweisen festgelegt:

1. Der Teilnehmerkreis sollte beschränkt sein auf die staatlichen Meßinstitute, die Landesmeßnetze betreiben, sowie das Umweltbundesamt und das Bundesgesundheitsamt.
2. Eingesetzt werden sollten einerseits Standard-Meßplätze, wie sie routinemäßig in den Meßnetzen Verwendung finden, andererseits die zur Kalibrierung der Geräte herangezogenen manuellen Verfahren.
3. Sämtliche für die Durchführung der Versuche benötigten Geräte, Materialien, Chemikalien usw. sollten von den einzelnen Versuchsteilnehmern mitgebracht werden, um der jeweiligen Arbeitsweise des "heimischen" Labors möglichst nahe zu kommen.
4. Für die Durchführung eines Ringversuches für eine Komponente wurde eine Woche (einschließlich An- und Abreise der Teilnehmer) vorgesehen.
5. Als wesentlicher Bestandteil der Versuche sollte der Erfahrungsaustausch der Meßtechniker anhand eingehender Diskussionen berücksichtigt werden.
6. Die Federführung und Durchführung der Versuche wurde von der LIS übernommen.

2. Durchführung und Ergebnisse der Ringversuche

Alle hier beschriebenen Versuche wurden an der Probenluftverteileranlage ("Ringleitung") bei der LIS durchgeführt. Das gesamte Instrumentarium einschließlich der Herstellung von Null- und Prüfgasen wurde bereits sehr ausführlich beschrieben [7], so daß an dieser Stelle darauf verzichtet wird. Darüber hinaus wurden bereits Ergebnisse anderer an dieser Leitung durchgeführter Ringversuche - mit anderen Teilnehmerkreisen und Zielsetzungen - veröffentlicht [8 - 10].

Als Probengut wurden jeweils schadstofffreie Grundgase (Nullgase) und Prüfgase unterschiedlicher Konzentrationen angeboten.

Die Zeitdauer jedes Prüfgasangebotes war so bemessen, daß jeweils vier bzw. fünf Halbstundenmittelwerte erfaßt werden konnten.

Ganz bewußt wird auf tiefgreifende statistische Analysen verzichtet, so zum Beispiel auf die Ermittlung von Vergleichbarkeit und Wiederholbarkeit [11].

Dies gilt auch für die Varianzanalyse und die hiermit direkt verknüpften und fest definierten Begriffe "Wiederholvarianz" und "Vergleichsvarianz". Die Voraussetzungen für die Anwendung derartiger Modelle sind nämlich häufig bei Ringversuchen der hier diskutierten Art nicht erfüllt. Beispielsweise kann in der Regel nicht davon ausgegangen werden, daß die einzelnen Stichprobenvarianzen (Varianz der Werte eines Teilnehmers) den gleichen Erwartungswert haben

[7, 12]. Zwar sind statistische Analysen auch in diesen Fällen möglich, jedoch muß dann eine erhebliche Einbuße an Anschaulichkeit hingenommen werden.

Aus den genannten Gründen wurden gezielt folgende Auswertungen gemacht:

1. Bildung von Teilnehmer- bzw. Verfahrensmittelwerten aus den je max. fünf Halbstundenmittelwerten eines Gasangebotes.
2. Berechnung der Standardabweichung der einzelnen Halbstundenmittelwerte eines Teilnehmers.
3. Berechnung eines Gesamtmittelwertes für ein Gasangebot aus allen Halbstundenmittelwerten aller Teilnehmer.
4. Berechnung der Standardabweichung aller Halbstundenmittelwerte aller Teilnehmer für ein Gasangebot.
5. Berechnung eines Gesamtmittelwertes aus den einzelnen Teilnehmermittelwerten nach 1 (ohne Gewichtung bei unterschiedlichen Stichprobenmchtigkeiten für einzelne Verfahren).
6. Ermittlung der Standardabweichung der Teilnehmermittelwerte (1). Diese Größe ist unbedingt zu unterscheiden von der Standardabweichung der Einzelwerte (4) bzw. aus Doppelbestimmungen!
7. Angaben von Spannweiten, d.h. des jeweils größten und kleinsten Teilnehmermittelwertes (1) für ein Gasangebot.

Die Ergebnisse werden zum Teil in tabellarischer Form als Zahlenwerte, zum Teil aber auch graphisch wiedergegeben.

2.1. Ringversuch Schwefeldioxid 09.-13.11.1981 (STIMES SO₂.1)

An diesem ersten Ringversuch haben folgende Institute teilgenommen:

1. Gewerbeaufsichtsamt Itzehoe (Schleswig-Holstein)
2. Behörde für Bezirksangelegenheiten, Naturschutz und Umweltgestaltung
- BBNU -, Anstalt für Hygiene, Hamburg
3. Hessische Landesanstalt für Umwelt - HLfU -, Wiesbaden
4. Landesgewerbeaufsichtsamt - LGAA -, Mainz (Rheinland-Pfalz)
5. Staatliches Institut für Hygiene und Infektionskrankheiten, Saarbrücken (Saarland)

6. Landesanstalt für Umweltschutz - LfU - Baden-Württemberg, Karlsruhe
7. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz - LfU -, München
8. Senator für Stadtentwicklung und Umweltschutz, Berlin
9. Umweltbundesamt - UBA -, Pilotstation Frankfurt
10. Landesanstalt für Immissionsschutz - LIS - des Landes NRW, Essen.

Eingesetzt wurden - entsprechend den in Wiesbaden erarbeiteten Vorgaben - insgesamt 16 Meßnetz-Meßplätze (fünf bzw. sechs Leitfähigkeitsanalysatoren der Firmen Hartmann & Braun bzw. Wösthoff, zwei UV-Fluoreszenz-Analysatoren der Fa. Thermo Electron, zwei Bendix Flammenphotometer und ein Gerät Philips PW 9755 nach dem Meßprinzip der coulometrischen Tritation).

Darüber hinaus wurden als manuelle Methoden sechsmal das TCM-Verfahren [13] und einmal das Silicagel-Verfahren [14] praktiziert.

An drei Meßtagen wurden neben einem schadstofffreien Nullgas trockene SO₂-Prüfgase verschiedener Konzentrationen angeboten, die jeweils in Form von fünf Halbstunden-Werten zu analysieren waren. Alle Meßwertangaben sollten dabei auf Normbedingungen, d.h. 0°C und 1013 hPa, bezogen werden.

Aus den je Gasangebot (max.) fünf Halbstunden-Werten wurden außerdem jeweils ein Mittelwert für das Prüfgas berechnet. Für jedes teilnehmende Meßgerät/Meßverfahren wurde eine Code-Nummer vergeben, die für alle Prüfgasangebote gültig ist. Die Codes 10-26 stehen für automatische Meßplätze, die Codes 30-36 für das TCM-Verfahren bzw. das Silicagelverfahren (einmal).

Mit allen Meßverfahren wurden je fünf Halbstundenwerte bei Konzentration von etwa 65, 140, 435 und 850 µg SO₂/m³ erfaßt. Ausschließlich für die Automaten wurden zwei weitere Konzentrationen zur Verfügung gestellt, nämlich ein pulsierendes Gasangebot mit einer mittleren Konzentration von etwa 430 µg/m³ und ein Wert von ca. 1600 µg/m³. In Tabelle 1 sind die Mittelwerte für die einzelnen Gasangebote und ihre Standardabweichungen zusammengefaßt. Alle Einzelwerte des Versuches finden sich in den Tabellen A1 bis A6 im Anhang.

Die Prüfgase 1 und 4 werden im folgenden nicht im einzelnen diskutiert, weil die Informationen, die anhand der anderen Gasangebote (Prüfgase 2, 3, 5 und 6) gewonnen werden können, nicht wesentlich erweitert werden. Auffällig ist lediglich beim Prüfgas 4 die sehr hohe Verfahrensstreuung bei den Teilnehmern 25 und 26.

Betrachtet man die Ergebnisse von der höchsten Konzentration ausgehend (Prüfgas 3), so wurde hier bei einem Gesamtmittel von 854 µg SO₂/m³ sowohl für die automatischen Geräte als auch für das TCM-Verfahren eine rel. Standardabweichung der Mittelwerte von nur 2,4 % gefunden. Die größte Abweichung eines Teil-

Tabelle 1: Ringversuch SO₂.1 - Gesamtmittelwerte für die einzelnen Prüfgase sowie deren Standardabweichung (vergl. Text)

	Prüfgas	1	2	3	4	5	6
Auto- maten	n_M	14	15	15	16	16	16
	\bar{X}_M ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1644	141	855	430	62,3	440
	$\sigma_{M,rel}$ (%)	6,3	4,3	2,4	4,2	8,0	2,8
TCM	n_M	-	6	6	-	6	6
	\bar{X}_M ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	-	144	850	-	65,0	432
	$\sigma_{M,rel}$ (%)	-	3,7	2,4	-	17,4	4,0
+) Σ	n_M	-	22	22	-	23	23
	\bar{X}_M ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	-	142	854	-	62,6	436
	$\sigma_{M,rel}$ (%)	-	4,6	2,3	-	11,5	3,9

+) einschl. 1 Teilnehmer Silicagel-Verfahren

n_M : Zahl der Verfahren/Teilnehmer

\bar{X}_M : arithmetischer Mittelwert der Teilnehmermittelwerte X_{Mi}

$\sigma_{M,rel}$: rel. Standardabweichung der X_{Mi}

nehmers vom Gesamtmittel beträgt 5,6 %, die Differenz zwischen TCM-Mittel und Automaten-Mittel ist kleiner als 1 %. Beim Übergang zum Prüfgas 6, einer Konzentration von rund 435 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in der Nähe des IW2-Wertes, verschlechtert sich das Bild nur geringfügig. Die Standardabweichung der Automaten- bzw. der TCM-Mittelwerte liegt bei 2,8 % bzw. 4,0 %, die Differenz dieser Mittelwerte beträgt 1,8 %. Alle Verfahrenmittel liegen innerhalb einer "Toleranzbreite" von ± 10 % bezogen auf den Gesamtmittelwert.

Auch bei einem Gasangebot in Höhe des IW1-Wertes für SO₂ (Prüfgas 2) ändert sich das Bild nur wenig, die Mittelwertstreuungen liegen bei 4 %, kein Verfahrensmittel weicht mehr als 10 % vom Gesamtmittel ab.

Mit dem Prüfgas 5 in Höhe von 65 μg SO₂/m³ wurde schließlich noch eine recht niedrige Konzentration angeboten, die jedoch nicht vernachlässigt werden sollte, da sie in ihrer Höhe etwa Jahresmittelwerten für SO₂ in belasteten Gebieten entspricht [15, 16]. Erwartungsgemäß steigt hier die Streuung stark an, so daß für die automatischen Analysatoren ein Wert von 8 %, für das TCM-Verfahren

sogar von 17 % erhalten wurde; bei 8 von 23 Teilnehmern betrug die Differenz zum Gesamtmittelwert mehr als 10 %, was jedoch nur einem Wert von $6 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ entspricht.

Das gesamte Ergebnis des Versuches ist in den Abbildungen 1 und 2 in anschaulicher Form zusammengestellt. Die Grafiken der Abbildung 1 zeigen in Säulenform den von jedem Teilnehmer/Verfahren (Code-Nummer) ermittelten Mittelwert sowie die Standardabweichung der einzelnen Halbstunden-Mittelwerte pro Teilnehmer in Form eines senkrechten Striches in Säulenmitte. Die drei waagerechten Linien geben den Gesamtmittelwert sowie den Bereich Mittelwert $\pm 10\%$ wieder. Die Bezeichnung "Automaten" steht für alle kontinuierlich registrierenden Geräte, die Angabe "VDI 2451" steht stellvertretend für die manuellen Verfahren (TCM, Silicagel).

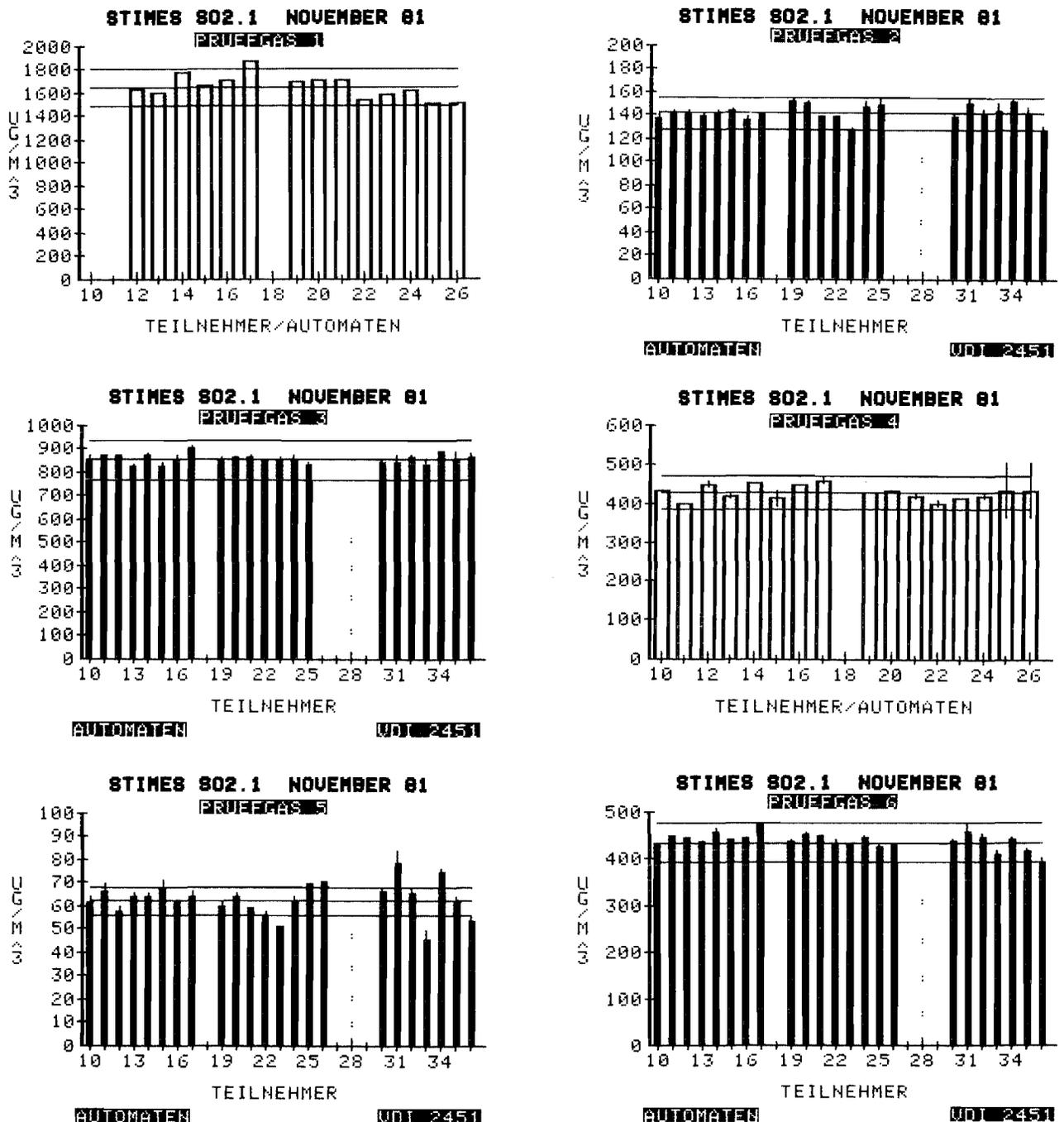


Abbildung 1: Meßergebnisse für die einzelnen SO₂-Prüfgase

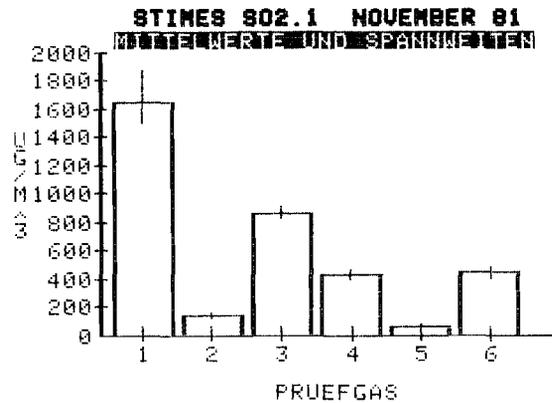


Abbildung 2: Gesamtmittelwerte und Spannweiten für die einzelnen SO₂-Prüfgase

Abbildung 2 gibt die Gesamtmittelwerte je Prüfgasangebot sowie die Spannweite der Teilnehmermittelwerte wieder. Diese Erläuterungen der grafischen Darstellungen gelten sinngemäß auch für die nachfolgend beschriebenen Ringversuche.

Zusammenfassend ist festzustellen:

Im Bereich relevanter Grenzwerte wie des IW1 (0,14 mg SO₂/m³) und des IW2 (0,40 mg SO₂/m³) [17] oder aber der ersten Smogalarm-Schwelle (0,8 mg SO₂/m³) [18] liegt die Standardabweichung der Verfahrensmittelwerte bei 3-4 %, die Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Automaten und des TCM-Verfahrens gehen nicht über 2 % hinaus. Dies ist deshalb besonders erwähnenswert, weil nicht alle Teilnehmer die Kalibrierung der registrierenden Geräte auf dieses Verfahren abgestimmt hatten. Mehrere Institute beziehen sich auf Permeations-Röhrchen und die gravimetrische Bestimmung ihrer Emissionsrate, ein Institut benutzt die statische Injektion von Reinstgas in ein definiertes Volumen zur Eichung. Das Ergebnis des Versuches deckt sich mit Untersuchungen aus dem Kreis der Teilnehmer, nach denen das TCM-Verfahren sowie die Methode Permeation/Wägung zu vergleichbaren Ergebnissen führen.

2.2. Erster Ringversuch Stickoxide 03.-07.05.1982 (STIMES NO_x.1)

Der Teilnehmerkreis für den ersten Stickoxid-Ringversuch war weitgehend identisch mit dem des vorangegangenen SO₂-Versuchs.

Zusätzlich waren vertreten:

- Niedersächsisches Landesverwaltungsamt - NLVA -, Hannover

- Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes
- WaBoLu -, Berlin.

Nicht vertreten war der Senator für Stadtentwicklung und Umweltschutz, Berlin.

Für die Messungen eingesetzt wurden insgesamt 16 Chemilumineszenz-Analysatoren der Firmen Bendix, Monitor Labs, Thermo Electron und Philips (Teilnehmercodes 2-18).

Für die Komponente Stickstoffdioxid wurde außerdem von acht Teilnehmern das SALTZMAN-Verfahren [19] praktiziert (Teilnehmercodes 19-26).

Neben schadstofffreiem Nullgas wurden sowohl reine NO-Prüfgase (Prüfgase 1, 4 und 6) als auch NO/NO₂-Gemische angeboten (Prüfgase 2, 3, 5, 7 und 8). Je Prüfgas waren in der Regel vier Halbstundenmittelwerte und die daraus resultierenden Teilnehmermittelwerte zu erfassen. Dabei wurden die Gemische durch Gasphasentitration (GPT) des NO-Gases mit Ozon erzeugt. Die angebotenen NO-Konzentrationen lagen zwischen etwa 100 und 800 µg/m³ (bezogen auf Normbedingungen). Bei allen acht NO-haltigen Prüfgasen ist das Ergebnis sehr ähnlich, wie die Tabelle 2 und Abbildung 3 belegen.

Tabelle 2: Ringversuch NO_x.1 - Gesamtmittelwerte für die einzelnen Prüfgase sowie deren Standardabweichung
- Stickstoffmonoxid - (nur Automaten)

Prüfgas	1	2	3	4	5	6	7	8
n _M	15	14	15	16	16	16	16	16
\bar{x}_M (µg/m ³)	762	537	306	795	593	113	622	105
σ _{M,rel} (%)	9,5	9,0	10,1	10,0	10,2	12,0	9,3	9,9

(Abkürzungen vergl. Tabelle 1).

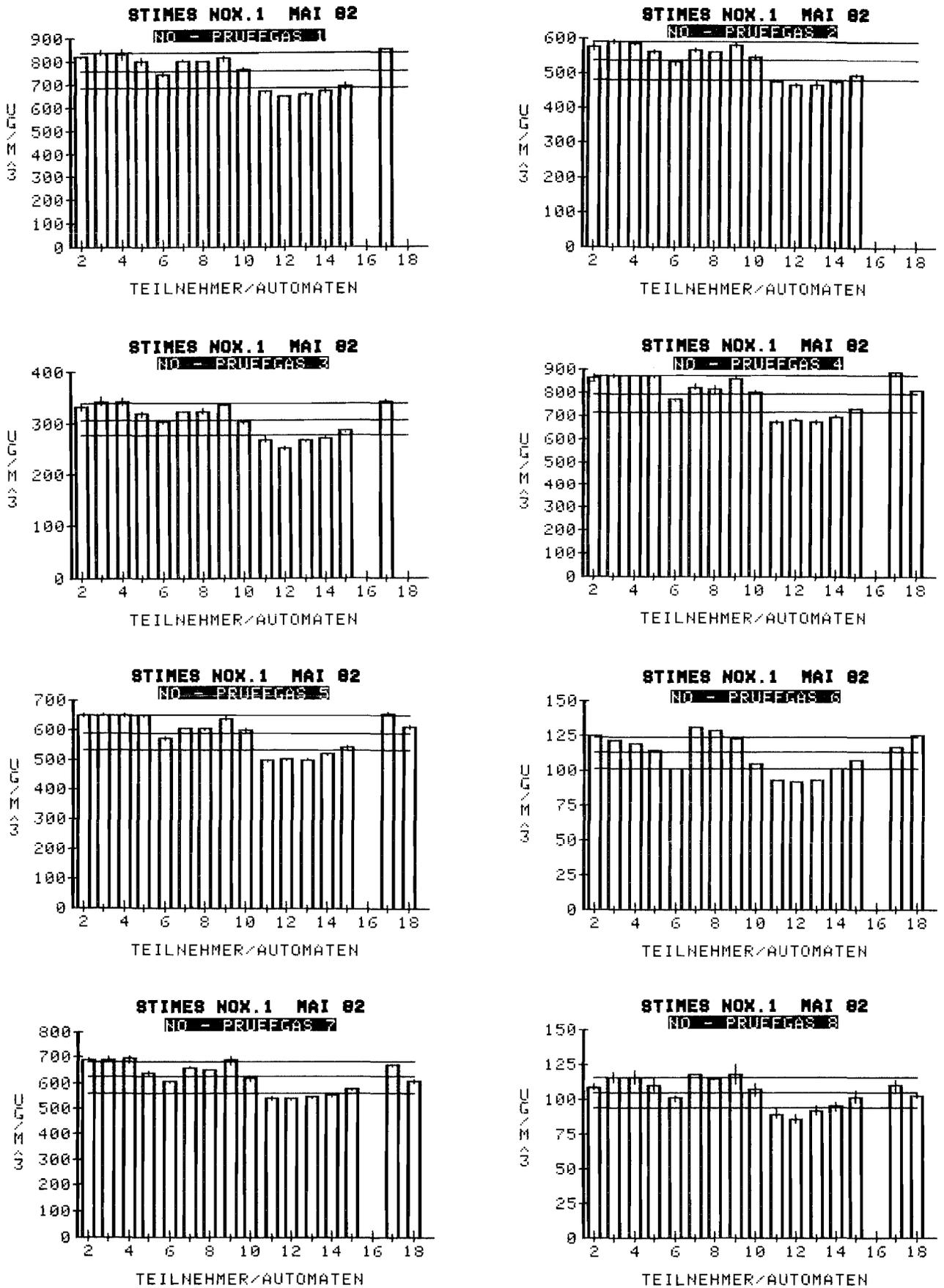


Abbildung 3: Meßergebnisse für die einzelnen NO-Prüfgase

- Ohne erkennbare systematische Abhängigkeiten von der Konzentrationshöhe liegen die Standardabweichungen der Teilnehmermittelwerte zwischen 9 und 12 %.
- Bei allen Prüfgasen wird die Bandbreite Gesamtmittel ± 10 % von mehreren Teilnehmern zum Teil deutlich überschritten.
- Bestimmte Teilnehmer weisen bei allen Konzentrationen besonders hohe Werte auf (Teilnehmer-Nummern 2-4, 7-9, 17), andere liefern durchgängig recht niedrige Werte (11-15).
- Der Tatsache, daß die Standardabweichung der Halbstunden-Mittelwerte bei den einzelnen Geräten in der Regel sehr gering ist, kommt keine besondere Bedeutung zu, da diese Größe leicht durch Geräteeinstellungen (elektrische Dämpfung des Meßsignals, Wahl einer Zeitkonstanten) beeinflußbar ist.

Viel differenzierter sind die Ergebnisse bei der Komponente NO_2 zu bewerten (siehe Tabelle 3 und Abbildung 4).

Tabelle 3: Ringversuch $\text{NO}_x.1$ - Gesamtmittelwerte für die einzelnen Prüfgase sowie deren Standardabweichung
- Stickstoffdioxid -

	Prüfgas	2	3	5	7	8
Auto- maten	n_M	13	14	14	15	15
	\bar{x}_M ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	317	101	298	306	60
	$\sigma_{M,rel}$ (%)	9,2	12,9	7,8	6,9	13,7
Saltz- man	n_M	8	8	8	7	8
	\bar{x}_M ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	291	99	289	288	63
	$\sigma_{M,rel}$ (%)	11,9	12,2	3,7	2,6	8,3
Σ	n_M	21	22	22	22	23
	\bar{x}_M ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	307	101	295	301	61
	$\sigma_{M,rel}$ (%)	10,8	12,4	6,7	6,5	12,0

(Abkürzungen vergl. Tabelle 1)

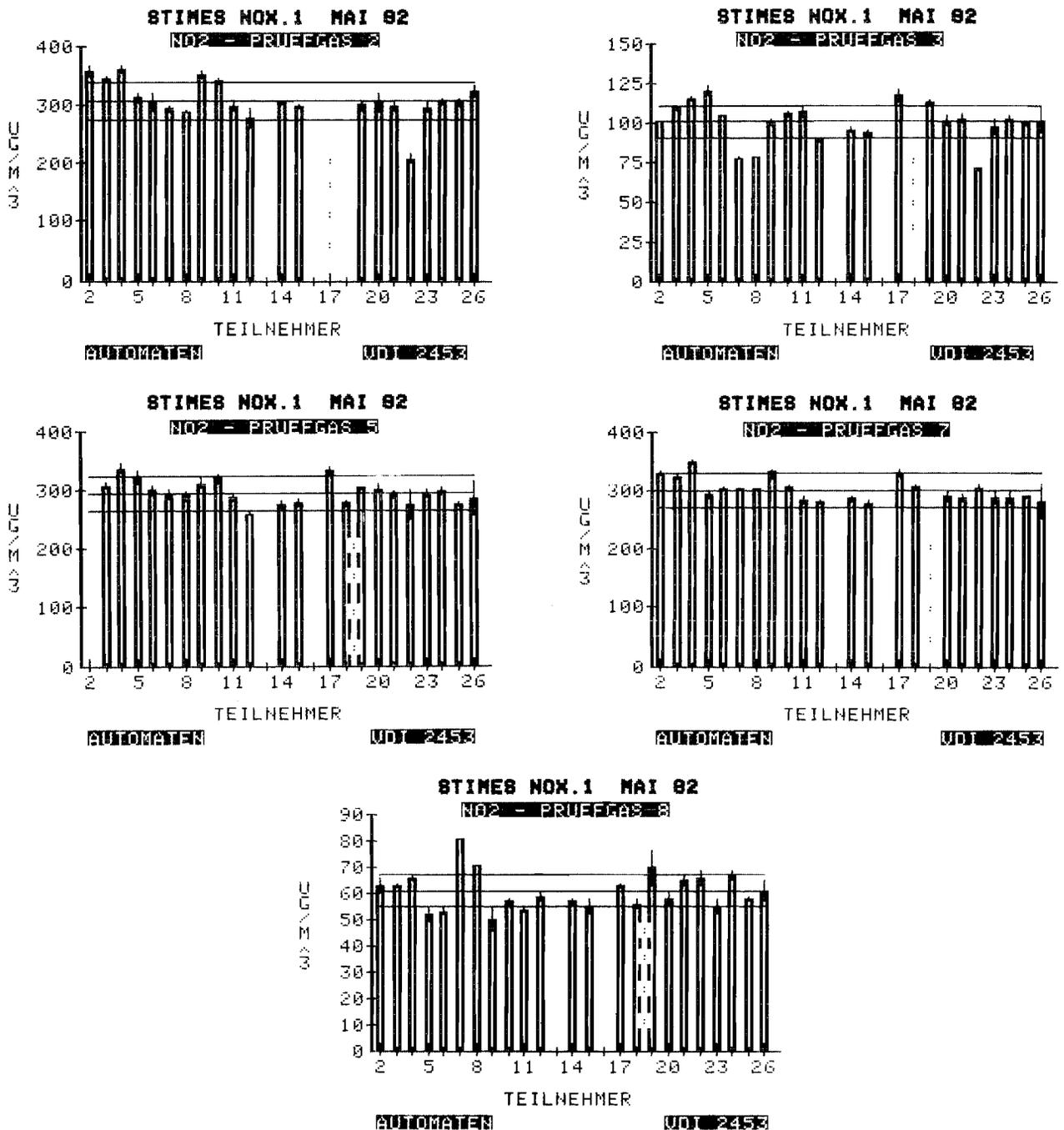


Abbildung 4: Meßergebnisse für die einzelnen NO₂-Prüfgase

Bei den Prüfgasen 2 und 3 mit ca. 300 bzw. 100 µg NO₂/m³ liegen die Streuungen der Teilnehmermittelwerte ebenfalls hoch und betragen etwa 9-13 %. Dies gilt für die Chemilumineszenzanalysatoren wie für das SALTZMAN-Verfahren. Dies geht in hohem Maße auf die sehr niedrigen Werte der Teilnehmer 7, 8 und 22 zurück. Im Fall des Verfahrens 22 erklärt sich die Abweichung durch eine fehlerhafte Handhabung des SALTZMAN-Verfahrens (Verwendung von Kautschukwürfeln), die erfahrungsgemäß zu falschen Ergebnissen führt. Besonders hohe NO₂-Konzentrationen wurden zum Teil von den gleichern Teilnehmern gemeldet, die auch beim NO hohe Werte verzeichneten.

Nach Beseitigung einiger "Anlaufschwierigkeiten", insbesondere bei einigen in der Praktizierung der Verfahren weniger erfahrenen Teilnehmern, zeigt sich bei den Prüfgasen 5 und 7 ein günstigeres Bild: Bei den automatischen Analytoren bleibt die Streuung der Mittelwerte mit 7-8 % zwar relativ hoch, beim SALTZMAN-Verfahren schrumpft sie jedoch auf 3,7 % (Mittel: 289 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) bzw. auf 2,6 % (Mittel: 288 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Auch bei der recht niedrigen Konzentration von rund 60 $\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$ im Prüfgas 8 steigt die Streuung bei den Automaten zwar auf 13,7 %, beim SALTZMAN-Verfahren dagegen nur auf 8,3 % an. Die Bandbreite Gesamtmittel ± 10 % wird hier wieder deutlich häufiger überschritten als bei den Prüfgasen 5 und 7, bei denen drei bzw. zwei Mittelwerte diese Marge übertrafen.

Es sieht ferner so aus, als habe es bei den SALTZMAN-Analysen während des Versuchsablaufes einen "Lerneffekt" gegeben. Dies wird deutlich, wenn man die NO_2 -Werte für die Prüfgase 2, 5 und 7 betrachtet, deren Gehalt einheitlich bei knapp 300 $\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$ lag, die aber an verschiedenen Meßtagen in der genannten Reihenfolge angeboten wurden. Die Standardabweichungen für die Mittelwerte sind:

Prüfgas 2:	11,9 %
Prüfgas 5:	3,7 %
Prüfgas 7:	2,6 %.

Bei Prüfgas 3 (100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) hatte die Streuung 12,2 % betragen, dagegen lag sie bei Prüfgas 8 (60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) mit 8,3 % niedriger als bei den zeitlich früher angesiedelten Prüfgasen 2 und 3 trotz der dort höheren Konzentrationen.

Weiterhin fiel während der Versuchsdurchführung auf, daß verschiedene Teilnehmer, die sowohl ein automatisches Gerät als auch die SALTZMAN-Methode einsetzten, mit beiden Verfahren zum Teil recht unterschiedliche Ergebnisse erhielten.

Vor diesem Hintergrund und angesichts der hohen Streuungen bei den NO-Werten wurde folgendes Experiment gemacht, wobei ausschließlich die NO-Kanäle der Chemilumineszenz-Analysatoren betrachtet wurden.

1. Messung von reinem NO (Prüfgas 1)
2. Durchführung einer Gasphasentitration (GPT) mit O_3 , wobei die vollständige Umsetzung des Ozons mit einem O_3 -Meßgerät kontrolliert wurde (Prüfgas 2).
3. Umrechnung der bei Schritt 2 erfolgten Abnahme der NO-Konzentration in NO_2 . Die so gefundenen NO_2 -Werte weichen zum Teil erheblich von den SALTZMAN-Werten ab.
4. Unter Verwendung des mittleren SALTZMAN-Wertes für den NO_2 -Gehalt nach der GPT wurden Korrekturfaktoren für die NO-Kanäle der einzelnen

Tabelle 4: Modellexperiment einer Eichung mit Hilfe der Gasphasentitration (GPT)

Kalibriergas trocken, $T_p = \text{ca. } -30^\circ\text{C}$

Konzentration in Normkubikmeter

TN	1	2	3	4	5	6	7	8
02	821	579	371		0,8086	664	468	300,5
03	841	592	382		0,7853	660	465	299
04	830	588	371		0,8086	671	475	300,5
05	800	565	360	300	0,8333	667	471	300,5
06	745	533	325	304	0,9231	688	492	300,5
07	806	568	365		0,8214	662	467	299
08	802	563	366		0,8197	657	461	300,5
09	817	585	356		0,8427	688	493	299
10	766	548	334	294	0,8982	688	492	300,5
11	671	479	294		1,0204	685	489	300,5
12	652	469	281		1,0676	696	501	299
14	675	477	304	302	0,9868	666	471	299
15	692	498	297	296	1,0101	699	503	300,5
18	-	-	-	304	-	-	-	-
n	13	13	13	6	13	13	13	13
\bar{c}	762,9	541,8	338,9	299,4	0,8943	676,2	480,6	299,9
s_w	68,0	45,7	34,9	4,3	0,0968	14,7	14,7	0,8

TN = Teilnehmer

1 = gemessene NO-Konzentration im NO-Prüfgas 1

2 = " NO-Konzentration im Prüfgas 2 nach der GPT

3 = " NO-Konzentrationsabnahme berechnet als NO_2 4 = " NO_2 -Konzentration bestimmt nach VDI 2453, Bl. 15 = " Gerätefaktor bezogen auf VDI 2453/1 ($300\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3_n$)

6 = " korrigierte NO-Konzentration im NO-Prüfgas 1

7 = " korrigierte NO-Konzentration im Prüfgas 2 nach der GPT

8 = " NO-Konzentrationsabnahme berechnet als NO_2

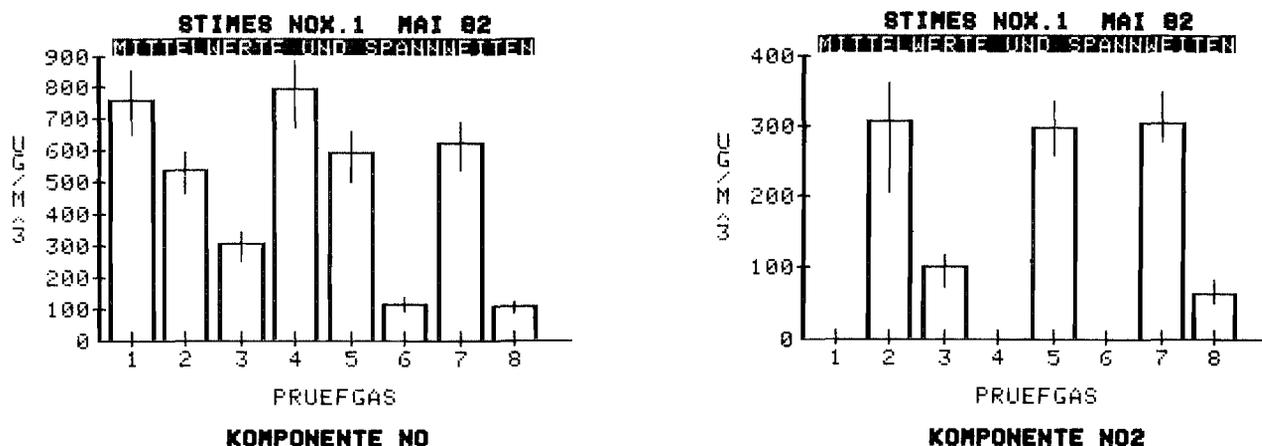


Abbildung 6: Gesamtmittelwerte und Spannweiten für die einzelnen NO- und NO₂-Prüfgase

Zwischendurch jedoch sollte auf einem separaten Treffen der Teilnehmer - während des Versuchs war die Zeit zu knapp - versucht werden, die Gründe für das weniger gute Versuchsergebnis zu ermitteln und darauf aufbauend für die Wiederholung des Versuches klarere Randbedingungen zu erarbeiten, um so erkannte Fehler auszumerzen.

Im Juni 1982 fand in Wiesbaden das angesprochene Treffen der Versuchsteilnehmer statt. Hier wurden die verschiedensten Aspekte und Probleme der manuellen und automatischen Meßverfahren für Stickoxide ausführlich diskutiert. Die wichtigsten Punkte sind im folgenden zusammengestellt.

Punkt 1:

Es wurden zumindest drei verschiedene "Basismethoden" (Bezugsverfahren) im Kreis der Teilnehmer praktiziert, nämlich:

- SALTZMAN-Methode
- Verwendung von NO₂-Permeationsröhrchen unter gravimetrischer Bestimmung der Emissionsrate
- Prinzip der statischen Injektion von Reinstgasen in ein definiertes Volumen (NO).

Untersuchungen aus dem Kreis der Teilnehmer haben dabei ergeben, daß sich ein systematischer Unterschied beim Vergleich der SALTZMAN-Analysen mit dem Verfahren Permeation/Wägung ergibt. Das Permeations-Verfahren liefert im Mittel bis ca. 12 % höhere Werte.

Hier dürfte ein Grund dafür liegen, daß bei dem Ringversuch bestimmte Teilnehmer durchgängig höhere Ergebnisse erhielten als andere.

Es soll jedoch nicht verschwiegen werden, daß nicht alle Institute derartige systematische Unterschiede finden [20].

Punkt 2:

Die derzeit (d.h. zum Zeitpunkt der Besprechung im Juni 1982) gültige VDI-Richtlinie 2453, Blatt 1 vom November 1972 (SALTZMAN) ist dringend überarbeitungsbedürftig.

Wichtige Fehlerquellen sind die Verwendung von Kautschukwürfeln zur Ausschaltung der Ozon-Querempfindlichkeit, was zu Minderbefunden bei NO_2 führt sowie die Tatsache, daß die Eichfunktion des Verfahrens einen nicht linearen Verlauf hat. Beiden Punkten wurde in dem mittlerweile erschienen Gründruck einer Neufassung der Richtlinie Rechnung getragen.

Weitere Unterschiede durch die Handhabung des Verfahrens können entstehen in Abhängigkeit davon, ob die Ermittlung der Eichfunktion durch eine Regressionsrechnung oder auf "manuell-optische" Weise erfolgt. Im zweiten Fall entsteht leicht - beabsichtigt oder nicht - der Trend, die Eichfunktion durch den Koordinatenursprung zu zwingen. Eine einheitliche Handhabung für den zweiten Ringversuch wurde vereinbart (Regressionsrechnung).

Punkt 3:

Das Prinzip Permeation/Wägung bringt ebenfalls eine Reihe von Problemen mit sich.

So hängt die Emissionsrate von Permeationsröhrchen bekanntermaßen stark von den Umgebungsbedingungen ab. Hinsichtlich der Temperatur ist beispielsweise mit Änderungen in der Größenordnung von 7-10 % pro K zu rechnen. Die Feuchte ist ebenfalls ein bedeutender Einflußfaktor (siehe hierzu z.B. [21]-[23]).

Der nächste kritische Punkt ist der Wägevorgang selbst. Die Genauigkeit der verwendeten Analysenwaage und die Streuung der Wägeergebnisse sind mehrere potentielle Fehlerquellen. Letztlich fließt in die Qualität eines vollständigen Permeationssystems die Güte der Volumenstromregelung und Volumenstrommessung des Trägergases ein.

Punkt 4:

Die mit der Volumenmessung verbundenen Probleme wurden grundsätzlich erörtert. Es wurde darauf hingewiesen, daß beispielsweise die Diskussion über eine mögliche Verringerung der Streubreite zwischen den Teilnehmern beim SALTZMAN-Verfahren müßig ist, solange die Fehler bzw. die Ungenauigkeiten verwendeter Gasuhren nicht quantifiziert werden. Es wurde vereinbart, im Rahmen des nächsten Versuches alle verwendeten Gasuhren an einen Standard (Volumeter) zu kalibrieren.

Punkt 5:

Im Hinblick auf die Messungen mit Hilfe automatischer Analysatoren wurde nach ausgiebiger Diskussion vereinbart:

- Bestimmung des Konverterwirkungsgrades vor dem Versuch zur Ermittlung eines entsprechenden Korrekturfaktors für die NO_2 -Meßwerte.
- Berücksichtigung des Umgebungsdruckes durch einen Faktor $F = \frac{p_0}{p}$
(p_0 = Normdruck 1013 hPa, p = aktueller Druck).
- Auf eine Temperaturkorrektur sollte verzichtet werden, da davon auszugehen ist, daß die Temperatur in der Meßzelle der Analysatoren von der Umgebungstemperatur und von der Temperatur des Probengases unter normalen Arbeitsbedingungen nicht merklich beeinflußt wird.

2.3. Zweiter Ringversuch Stickoxide 25.-29.10.1982 (STIMES $\text{NO}_x.2$)

Der Teilnehmerkreis bei diesem Versuch war identisch mit dem vom Mai 1982. Lediglich das Saarland war diesmal nicht vertreten.

Zum Einsatz gelangten diesmal zehn Chemilumineszenz-Analysatoren (Bendix, Monitor Labs, Thermo Electron) sowie achtmal das manuelle Verfahren nach SALTZMAN. Die automatischen Geräte sind die Teilnehmer 2-18, die Anwender des SALTZMAN-Verfahrens sind mit 19-27 codiert. Die Gasangebote entsprachen weitgehend denen des ersten Versuches.

Auch diesmal lassen sich die Ergebnisse bei den NO -haltigen Prüfgasen (siehe Tabelle 5 und Abbildung 7) gemeinsam bewerten:

- Die Standardabweichung der Teilnehmermittelwerte (berechnet aus in der Regel vier Halbstundenmitteln) liegt, ohne erkennbare Abhängigkeit von der Höhe der Konzentration, um ca. 5 %.
- Die Bandbreite Gesamtmittelwert ± 10 % wird durchgängig von allen Teilnehmern eingehalten.

Tabelle 5: Ringversuch $\text{NO}_x.2$ - Gesamtmittelwerte für die einzelnen Prüfgase sowie deren Standardabweichung - Stickstoffmonoxid - (nur Automaten)

Prüfgas	1	2	3	4	5	6	7	8
n_M	10	10	10	10	8	9	9	9
\bar{x}_M ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	531	302	305	199	752	528	230	87
$\sigma_{M,rel}$ (%)	4,5	5,1	4,3	3,5	5,6	5,6	5,5	6,1

(Abkürzungen vergl. Tabelle 1).

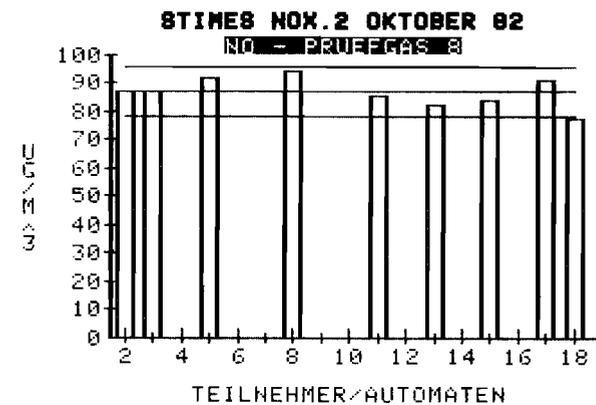
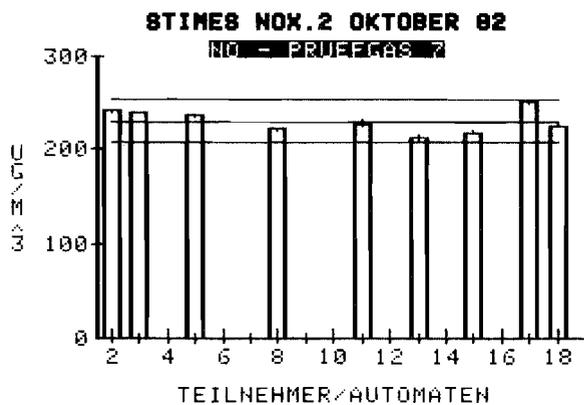
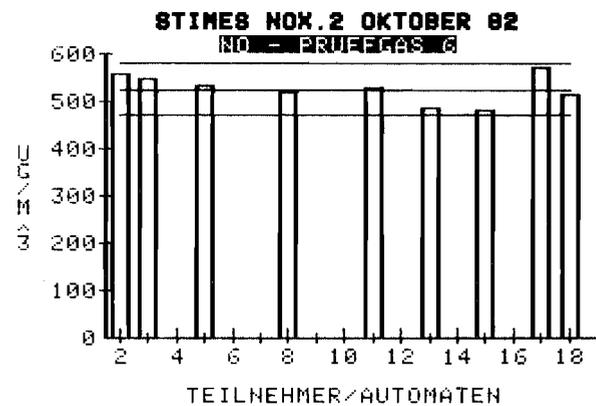
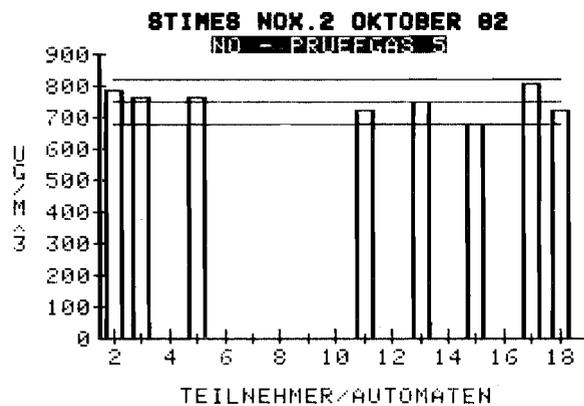
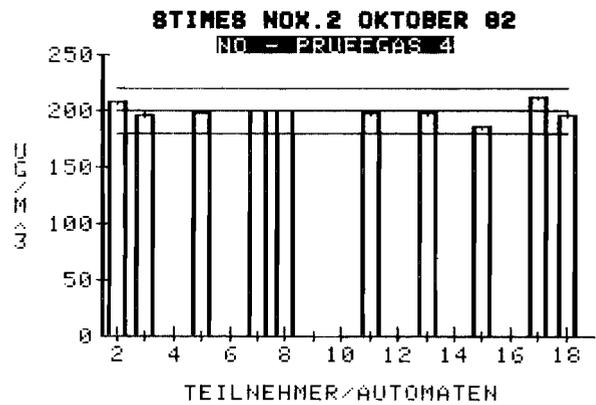
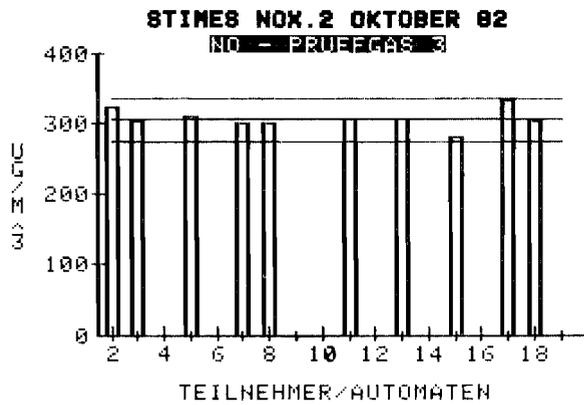
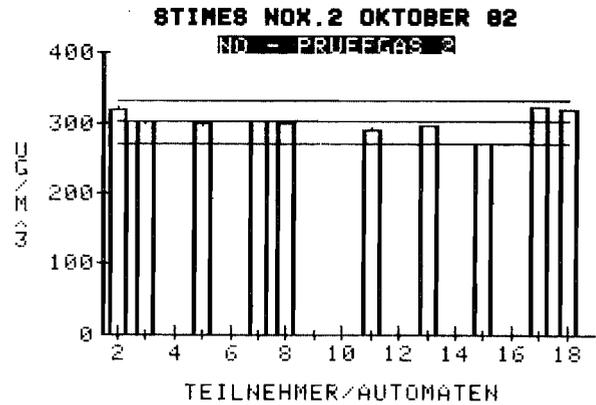
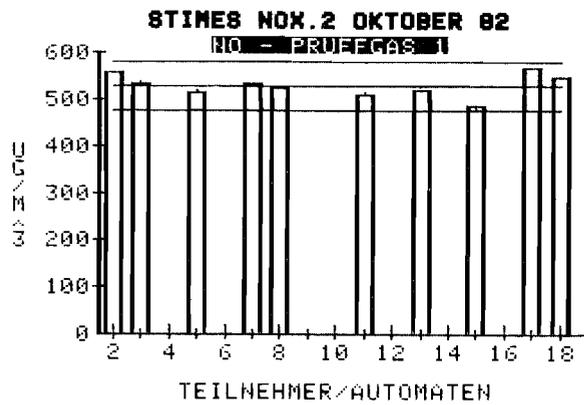


Abbildung 7: Meßergebnisse für die einzelnen NO-Prüfgase

Auch hinsichtlich der NO₂-Konzentration war ein verglichen mit dem ersten Versuch günstigeres Ergebnis zu verzeichnen (vergl. Tabelle 6 und Abbildung 8).

Tabelle 6: Ringversuch NO_{x.2} - Gesamtmittelwerte für die einzelnen Prüfgase sowie deren Standardabweichung - Stickstoffdioxid -

	Prüfgas	2	4	7	8
Auto- maten	n _M	10	10	9	9
	\bar{X}_M (µg/m³)	350	166	456	106
	σ _{M,rel} (%)	4,1	5,1	4,3	4,8
Saltz- man	n _M	7	7	9	-
	\bar{X}_M (µg/m³)	325	157	419	-
	σ _{M,rel} (%)	5,1	3,7	2,1	-
Σ	n _M	17	17	18	-
	\bar{X}_M (µg/m³)	339	163	438	-
	σ _{M,rel} (%)	5,7	5,3	5,5	-

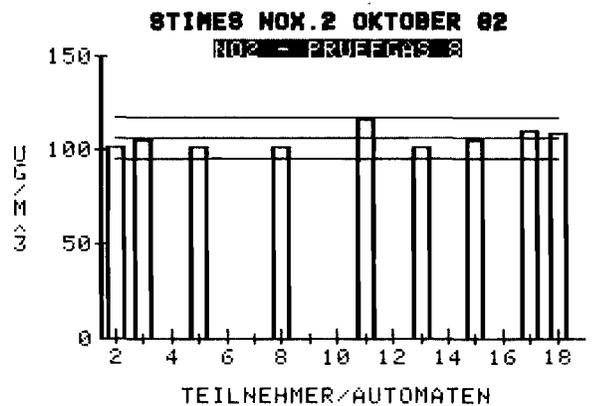
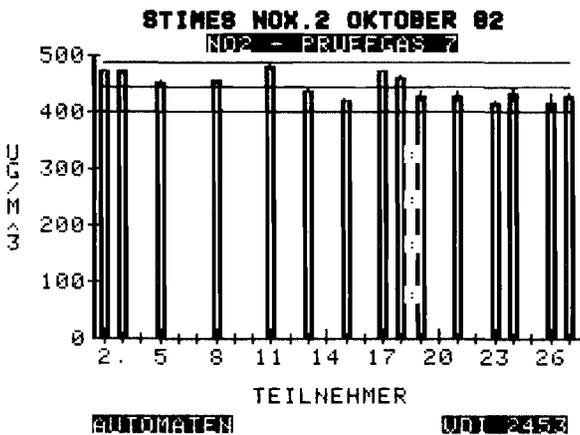
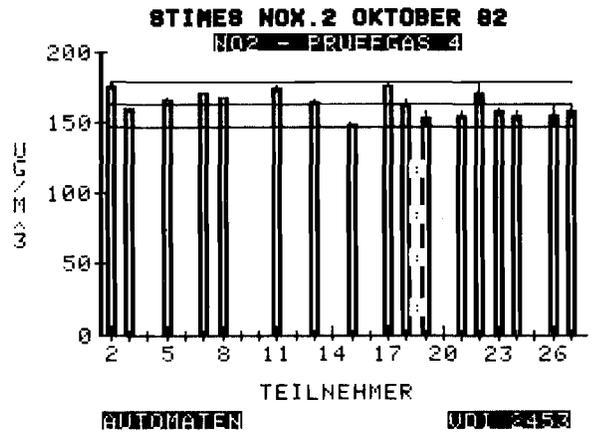
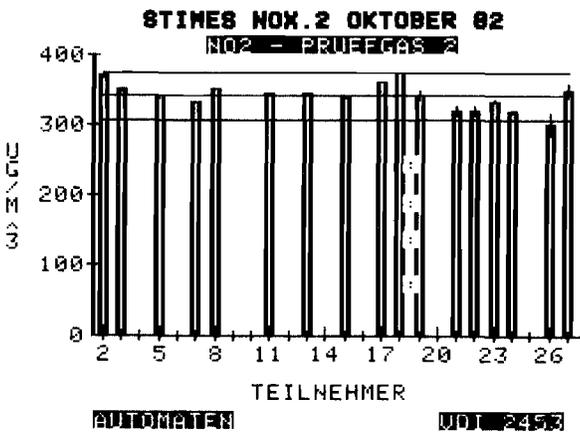


Abbildung 8: Meßergebnisse für die einzelnen NO₂-Prüfgase

- Für die Automaten liegen die Standardabweichungen der Mittelwerte bei 4-5 %, für das SALTZMAN-Verfahren betragen sie 2-5 %. Zum Teil ist diese Streuung durch Ungenauigkeiten bei verwendeten Gasuhren zu erklären. Bei Kalibrierungen der Gasuhren an einem Vergleichsstandard traten Differenzen bis ca. 5 % auf, die bei den nachfolgenden Versuchen berücksichtigt wurden.
- Auffällig bleibt eine offenbar systematische Differenz der Automatenmittel gegenüber den manuell ermittelten Daten: die Ergebnisse nach SALTZMAN liegen im Mittel 6-8 % tiefer. Hohe NO_2 -Werte für automatische Geräte wurden besonders von mehreren Teilnehmern gefunden, die nicht das SALTZMAN-Verfahren als "heimisches Basisverfahren" praktizierten. Mit dieser Feststellung ist keinerlei Aussage im Hinblick auf die Richtigkeit der Messungen verbunden.

Nachdem Diskussionen während des Versuches gezeigt hatten, daß die im Juni in Wiesbaden beschlossene einheitliche Vorgehensweise beim SALTZMAN-Verfahren nicht von allen Teilnehmern exakt berücksichtigt worden war, wurde folgendes Experiment durchgeführt:

1. An alle Teilnehmer wurden je sechs gefärbte Lösungen abgegeben, die bekannten NO_2 -Gehalten (bzw. Nitrit-Einwagen) entsprachen.
2. Jeder Teilnehmer ermittelte auf der Basis der sechs Wertepaare (Extinktion E und NO_2 -Gehalte m_{NO_2}) eine Analysenfunktion unter Zugrundelegung einer Regression zweiter Ordnung: $m_{\text{NO}_2} = a + b \cdot E + c \cdot E^2$.
(Dieser Ansatz wird in der Literatur auch bezeichnet als "lineare Regression zweiter Ordnung", "nichtlineare Regression" oder "quadratische Regression". In dieser Arbeit wird einheitlich von "Regression zweiter Ordnung" gesprochen).
3. Die Ergebnisse des Gasangebotes "Prüfgas 7" wurden unter Verwendung dieser Analysenfunktionen neu berechnet (vergl. auch Abbildung 9). Die Standardabweichung der fünf Teilnehmermittelwerte verringerte sich von 2,1 % auf 1,8 %.

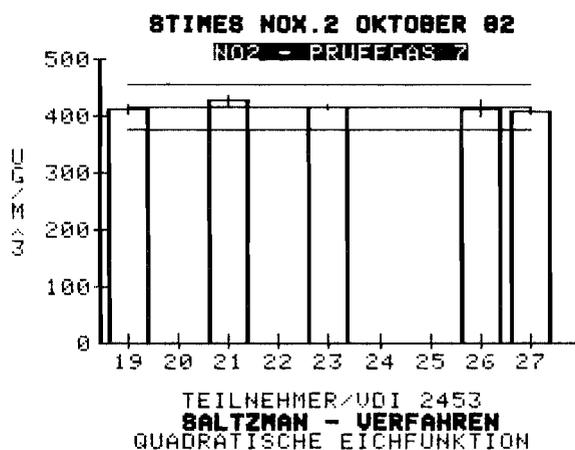


Abbildung 9: Meßergebnisse für Prüfgas 7 (NO_2) unter Verwendung gekrümmter Analysenfunktionen (vergl. Text)

Die Standardabweichung der insgesamt 36 Einzelwerte betrug noch 2,6 %. Bei einer NO_2 -Konzentration von ca. $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ist dies ein sehr gutes Ergebnis.

Bei der Bewertung dieser Zahlen ist vor allem zu berücksichtigen, daß die Analysenfunktionen nur eine sehr geringe statistische Basis hatten: je ein Meßwert für insgesamt sechs NO_2 -Gehalte. Bei einer "echten" Aufstellung der Analysenfunktion im Labor würde man jeden Punkt durch eine entsprechende Wiederholung der Messung (z. B. 20- bis 30mal) absichern und so die statistische Sicherheit der Funktionen verbessern.

Im Hinblick auf die Diskussionen zum Verlauf der Analysenfunktion des SALTZMAN-Verfahrens wurden die anhand der Testlösungen erhaltenen Wertepaare außerdem einer Regression erster Ordnung unterzogen mit dem Ansatz

$$m_{\text{NO}_2} = a + b \cdot E$$

(In der Literatur auch bezeichnet als "lineare Regression" oder "lineare Regression erster Ordnung").

Tabelle 7 ermöglicht einen Vergleich der beiden Ansätze erster und zweiter Ordnung.

Als Maß für die Güte der Anpassung einer Ausgleichsfunktion an die Datenpunkte kann allgemein die Summe der Abweichungsquadrate der Datenpunkte von der Ausgleichsfunktion in y-Richtung (hier: m_{NO_2}) betrachtet werden ($Q_{y,x}$ (1. Ordnung), $Q_{y,x}$ (2. Ordnung)).

Weiterhin werden Bestimmtheitsmaße B angegeben. Bei beiden Ansätzen (Regression erster und zweiter Ordnung) läßt sich das Bestimmtheitsmaß B definieren als das Verhältnis des Anteils der Streuung der Punkte auf der Ausgleichsfunktion zur Gesamtstreuung (Wert der y-Achse, hier m_{NO_2}). Ein B von z.B. 0,9 bedeutet also, daß sich 90 % der Varianz der Zielgröße (hier m_{NO_2}) durch die Regression erster bzw. zweiter Ordnung zwischen m_{NO_2} und der Einflußgröße (E) erklären lassen (Im Falle der Regression 1. Ordnung ist B identisch mit dem Quadrat des Korrelationskoeffizienten r).

Letztlich bietet sich die Möglichkeit, im Fall der Regression zweiter Ordnung den Koeffizienten des quadratischen Gliedes (c) mit Hilfe der Varianzanalyse (F-Test) auf signifikante Abweichungen von Null zu prüfen (zum Problemkreis Regressionsrechnung, Bestimmtheitsmaß etc. vergl. z.B. [24], [25]).

Tabelle 7: Vergleich der Regression erster und zweiter Ordnung für das SALTZMAN-Verfahren

Teilnehmer	$Q_{y,x}$ (1.Ordn.)	$Q_{y,x}$ (2.Ordn.)	$Q_{y,x}$ (1.0)	B (1.Ordn.)	B (2.Ordn.)	Prüfgröße F
			$Q_{y,x}$ (2.0)			
A	$6,62 \cdot 10^{-2}$	$2,17 \cdot 10^{-2}$	3,1	0,99982	0,99997	6,2
B	$7,83 \cdot 10^{-1}$	$3,22 \cdot 10^{-2}$	24,3	0,99946	0,99998	69,9
C	$7,40 \cdot 10^{-1}$	$2,28 \cdot 10^{-2}$	32,5	0,99974	0,99999	94,5
D	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	10,7	0,99991	0,99999	29,1

Der Tabellenwert der F-Verteilung für 1 bzw. 3 Freiheitsgrade (Zähler, Nenner) bei einer statistischen Sicherheit von 95 % ist 10,13.

Aus der Tabelle ergibt sich:

- Die Anpassung für die Regression zweiter Ordnung ist in allen vier Fällen besser.
Die Summe der y-Abweichungsquadrate ist im Falle erster Ordnung um einen Faktor bis zu 33 größer.
- Die Bestimmtheitsmaße für die Fälle der Regression zweiter Ordnung sind höher als bei der ersten Ordnung.
- In drei von vier Fällen ist der Koeffizient des quadratischen Gliedes bei einer statistischen Sicherheit von 95 % signifikant von Null verschieden.

Mit diesem Ergebnis, das inhaltlich vergleichbar ist mit denen anderer Autoren [23 , 26], wird erneut unterschieden, daß die Analysenfunktion des SALTZMAN-Verfahrens deutliche Abweichungen vom linearen Verlauf zeigen kann. Dies ist bei der Auswertung von Analyseergebnissen unbedingt zu beachten.

Eine ganz andere Frage ist, ob die offensichtlich vorhandenen Unterschiede zwischen den Auswertelgorithmen im Einzelfall relevant sind. In der konkreten Meßpraxis können derartige Differenzen durch andere Einflußparameter - etwa die Auswahl eines repräsentativen Meßortes - weit überdeckt werden.

Die Gesamtergebnisse des zweiten NO_x -Ringversuches sind nochmals in Abbildung 10 anhand der Spannweiten verdeutlicht (Einzelwerte siehe Tabelle A20 bis A34 im Anhang).

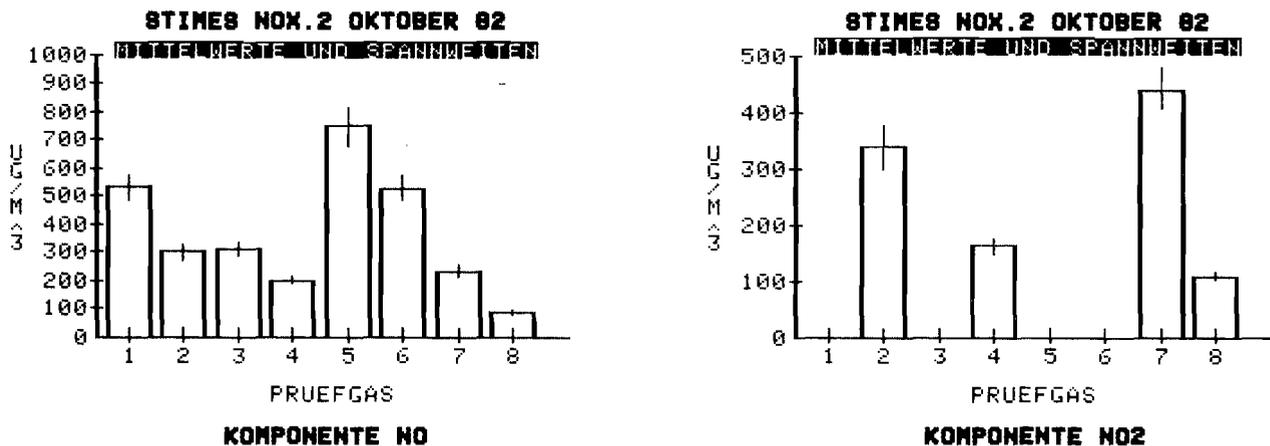


Abbildung 10: Gesamtmittelwerte und Spannweiten für die einzelnen NO- und NO_2 -Prüfgase

In Tabelle 8 sind die Standardabweichungen der Teilnehmermittelwerte denen des ersten Versuchs gegenübergestellt.

Tabelle 8: Relative Standardabweichungen (Spannweiten) der Teilnehmer-Mittelwerte aus den NO/NO₂-Ringversuchen im Mai 1982 bzw. Oktober 1982 (in Prozent)

	Mai 1982	Oktober 1982
NO (Automaten)	9,0 - 12,0	3,5 - 6,1
NO ₂ (Automaten)	6,9 - 13,7	4,1 - 5,1
NO ₂ (Saltzman)	2,6 - 12,2	2,1 (1,8) - 5,1

Die vorstehenden Zahlen unterstreichen in knapper, aber prägnanter Form die Verbesserungen, die der Teilnehmerkreis innerhalb eines halben Jahres durch eine gründliche Diskussion der Probleme und entsprechende Schlußfolgerungen erreichen konnte.

2.4. Ringversuch Ozon 25.-29.04.1983 (STIMES O₃.1)

An dem Ozon-Ringversuch, der im April 1983 in Essen durchgeführt wurde, waren insgesamt neun Institute aller Bundesländer mit Ausnahme Niedersachsens und des Saarlandes sowie das Umweltbundesamt beteiligt. Neben dem von acht Teilnehmern (ein Institut benutzte eine UV-Meßstelle zur Eichung) praktizierten Basisverfahren nach VDI 2468, Blatt 1 (KJ-Methode) [27], (Teilnehmer 21-28) wurden automatische Meßgeräte mit verschiedenen Meßprinzipien eingesetzt: neun Chemilumineszenz-Analysatoren der Firmen Bendix, Monitor Labs und Philips (Teilnehmer 1-9) sowie sieben UV-Photometer der Firmen Monitor Labs und Dasibi (Teilnehmer 11-17).

Zu den UV-Geräten ist anzumerken, daß es sich zum Teil um Leihgaben der Hersteller- bzw. Vertriebsfirmen handelte, die den Teilnehmern erst kurz vor Versuchsbeginn übergeben wurden. Die angebotenen Prüfgaskonzentrationen lagen etwa zwischen 35 und 350 µg Ozon/m³. Anhand der Teilnehmermittelwerte aus in der Regel vier Halbstundenwerten und der Standardabweichungen sind die Ergebnisse des Versuches in Tabelle 9 sowie in Abbildung 11 dargestellt.

Zum Prüfgas 1 mit einem Konzentrationsmittelwert von 234 µg/m³ über alle 24 eingesetzten Verfahren wurde eine rel. Standardabweichung von 13,5 % erhalten. Innerhalb der KJ-Verfahren wurde sogar 15,3 % ermittelt. Dieses weniger befriedigende Anfangsergebnis geht im wesentlichen auf einige Teilnehmer zurück, die mit ihren Werten besonders stark aus dem Rahmen fielen (8, 14, 21, 23). Zum Teil wurden die Ursachen hierfür im Verlauf der Versuchswoche erkannt. Die sehr niedrigen Werte bei den Teilnehmern 21 und 23 beispielsweise sind eindeutig auf fehlerhafte Handhabung der KJ-Methode zurückzuführen.

Tabelle 9: Ringversuch O₃.1 - Gesamtmittelwerte für die einzelnen Prüfgase sowie deren Standardabweichung

	Prüfgas	1	2	3	4	5	Nacht 1	Nacht 2
Chemilumi- neszens- Geräte	n_M	9	9	9	9	9	7	9
	\bar{x}_M ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	240	342	36	106	102	36	158
	$\sigma_{M,rel}$ (%)	12,9	6,4	9,0	6,6	11,6	9,8	7,5
UV- Geräte	n_M	7	7	7	6	6	5	4
	\bar{x}_M ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	242	359	33	107	88	33	158
	$\sigma_{M,rel}$ (%)	12,1	10,6	18,2	9,1	19,0	13,7	11,4
KJ- Methode	n_M	8	8	8	8	8	-	-
	\bar{x}_M ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	220	349	34	108	105	-	-
	$\sigma_{M,rel}$ (%)	15,3	4,9	9,8	6,0	5,2	-	-
Σ	n_M	24	24	24	23	23	12	13
	\bar{x}_M ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	234	349	35	107	100	35	158
	$\sigma_{M,rel}$ (%)	13,5	7,4	12,4	6,8	13,2	11,6	8,4

(Abkürzungen vergl. Tabelle 1)

Bei der mit 349 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ im Gesamtmittel höheren O₃-Konzentration des Prüfgases 2 bot sich ein etwas günstigeres Bild. Die Gesamtstandardabweichung der Mittelwerte schrumpfte auf 7,4 % relativ, beim manuellen Verfahren auf 4,9 %.

Sehr hoch lag wiederum Teilnehmer 14. Dies gilt für die gesamte Versuchsdauer. Auffällig dagegen ist, daß sich Teilnehmer 8 hier und bei den folgenden Gasangeboten mehr im Mittelbereich der angegebenen Werte hält. Dies ist allerdings grundsätzlich kein Kriterium für die Richtigkeit. Besonders niedrig lagen beim Prüfgas 2 und anderen Gasen die Teilnehmer 2 und 11.

Für die KJ-Methode ist die Verbesserung des Ergebnisses im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß die eindeutigen Handhabungsfehler der Teilnehmer 21 und 23 (Prüfgas 1) erkannt und beseitigt wurden.

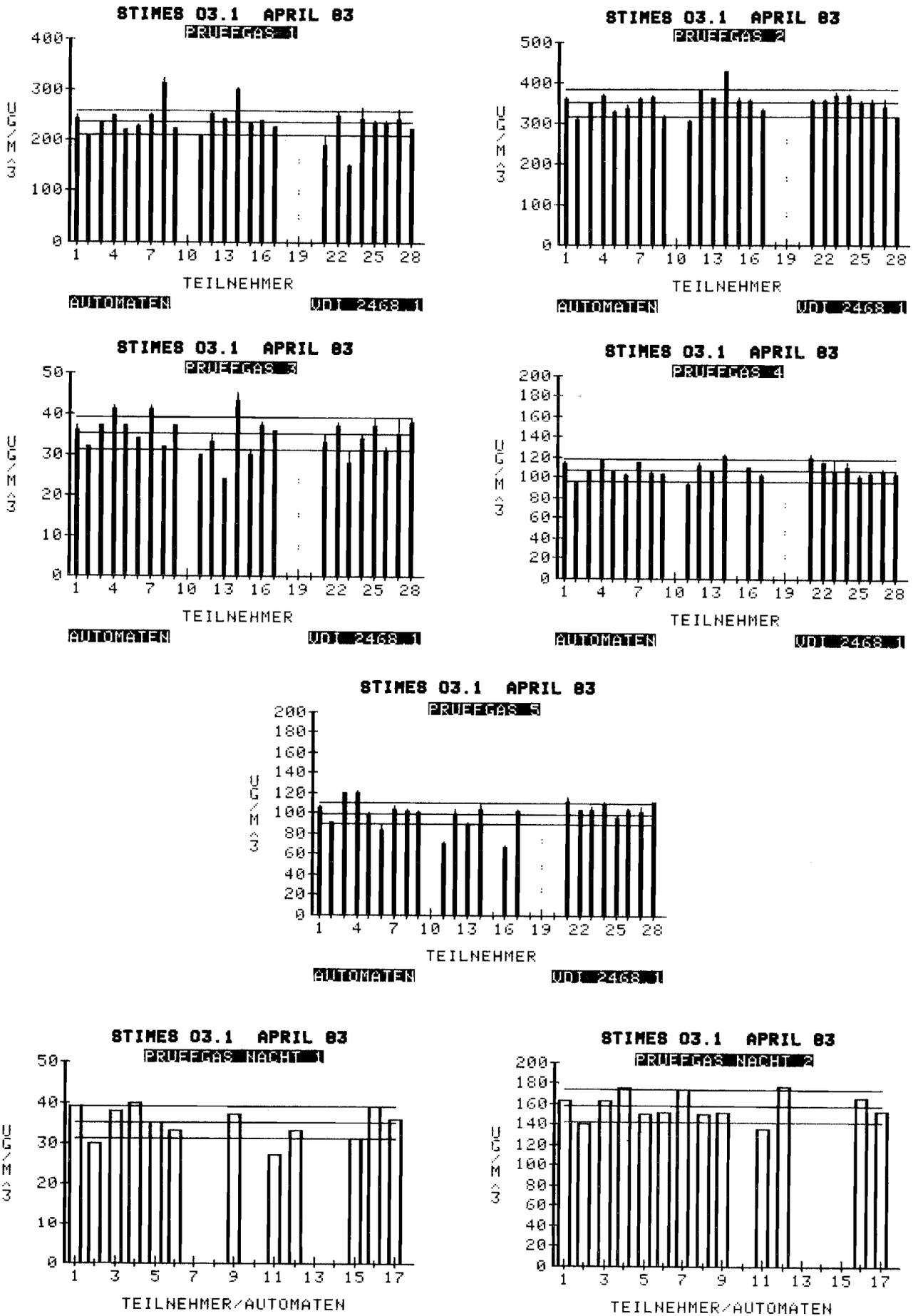


Abbildung 11: Meßergebnisse für die einzelnen O₃-Prüfgase

Das dritte Gasangebot (Prüfgas 3) stellte wegen der verglichen mit Prüfgas 2 um einen Faktor 10 niedrigeren Konzentration ($35 \mu\text{g}/\text{m}^3$) eine analytisch schwierigere Aufgabe dar. Von daher sind die relative Standardabweichungen von 9,8 % (KJ) bzw. 12,4 % (alle Verfahren) noch akzeptabel, besonders bei Berücksichtigung der Tatsache, daß einige Verfahren stark aus dem Rahmen fielen (13, 14).

Sehr interessant ist nun die vergleichende Betrachtung der Prüfgasangebote 4 und 5, die bei nahezu gleichem Ozongehalt einmal trocken (Prüfgas 4) und einmal feucht (Prüfgas 5) angeboten werden (ca. 70 % rel. Feuchte bei Prüfgas 5). Wegen der "Verdünnung" mit Wasserdampf hatte das Prüfgas 5 einen etwa geringeren O_3 -Gehalt (≈ 2 %). Beim Prüfgas 4 (Mittelwert: $107 \mu\text{g}/\text{m}^3$) betrug die Standardabweichungen der Mittelwerte 6,6 % (Chemilumineszenz-Analysatoren), 9,1 % (UV-Absorption) und 6,0 % (KJ-Verfahren), beim Prüfgas 5 (Mittelwert $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) lagen die entsprechenden Größen bei 11,6 %, 19,0 % und 5,2 %. Dies bedeutet, daß das manuelle Verfahren von der Feuchtigkeit des Prüfgases gar nicht oder nur sehr wenig beeinflusst wurde, während bei den automatischen Geräten deutliche, und zwar von Gerät zu Gerät unterschiedliche Effekte zu verzeichnen waren. Dies wurde auch anhand der erhaltenen Mittelwerte deutlich. Betrachtet man für die einzelnen Verfahrensgruppen die auf Prüfgas 4 bezogene relative Konzentrationsabnahme bei Prüfgas 5, so ergibt sich:

Chemilumineszenz-Geräte:	-	3,8 %
UV-Geräte	:	17,8 %
KJ-Methode	:	2,8 %.

Beim manuellen KJ-Verfahren entspricht die beobachtete Konzentrationsabnahme etwa dem "Verdünnungseffekt" durch Wasserdampf, so daß eine bemerkenswerte Beeinflussung nicht zu registrieren war.

Besondere Aufmerksamkeit erfordert die Gruppe der UV-Photometer. Bei einem der sechs Geräte, die bei den Prüfgasen 4 und 5 im Einsatz waren (Gerät 15 war bereits ganz ausgefallen), wurde als Ursache vom Teilnehmer Nr. 16 ein defekter O_3 -Scrubber angegeben. Bei vier Geräten lagen die Konzentrationsabnahmen zwischen 11,6 % und 25,2 %, während ein Gerät (17) keinerlei Beeinflussung durch die Feuchtigkeit erfuhr.

Lediglich für die automatischen Geräte wurden noch zwei weitere Prüfgase über Nacht angeboten (Prüfgas Nacht 1 und Prüfgas Nacht 2).

Das Gesamtergebnis des Ozon-Ringversuches, das anhand der bei den einzelnen Gasangeboten gefundenen Spannweiten nochmals in Abbildung 12 dargestellt ist, befriedigt nach den diskutierten Ergebnissen nicht ganz (Einzelwerte siehe Tabelle A35 - A41 im Anhang).

Allerdings muß nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die aufgeführten Ergebnisse - wie bei den anderen Ringversuchen auch - in keiner Weise "geschönt" wurden, d.h., es sind alle Daten so wiedergegeben, wie sie von den Teilnehmern mit den ihnen zum Teil unbekanntem Meßgeräten ermittelt wurden. Auf dabei erkannte Störungen und Fehler wurde bereits hingewiesen.

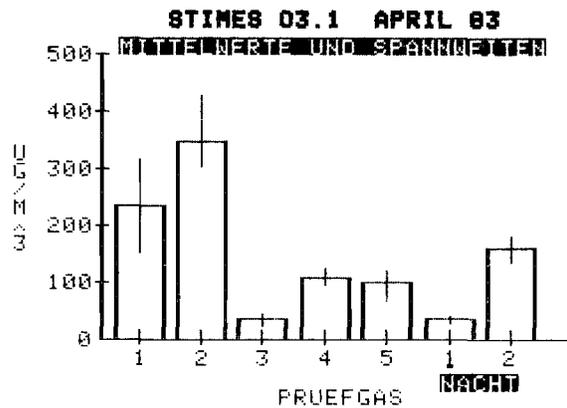


Abbildung 12: Gesamtmittelwerte und Spannweiten für die einzelnen O_3 -Prüfgase

Würde man all diese im Nachgang als fehlerhaft erkannten Daten eliminieren, böte sich naturgemäß ein viel besseres Bild.

Für eine ggf. durchzuführende Wiederholung des Versuches könnten von daher guten Gewissens bessere Ergebnisse erwartet werden.

2.5. Ringversuch Kohlenmonoxid 24.-27.10.1983 (STIMES CO.1)

Der Teilnehmerkreis des CO-Ringversuches war weitgehend identisch mit dem des Ozon-Versuches. Zusätzlich erschienen waren Vertreter aus Niedersachsen sowie vom Bundesgesundheitsamt, nicht teilgenommen hat die Landesanstalt Baden-Württemberg.

Die Eichung von CO-Analysatoren erfolgt in der Praxis mit Hilfe von ggf. zertifizierten, kommerziellen Prüfgasen. Von mehreren Teilnehmern werden die Prüfgaskonzentrationen im Labor selbst ermittelt, wobei von CO-Reinstgasen ausgegangen wird (Verdünnung mit Gasmischpumpen, statische Injektion).

Bei diesem Versuch wurden ausschließlich automatische Geräte eingesetzt. Es handelt sich um 16 konventionelle IR-Absorptions-Analysatoren der Firmen Maihak, Siemens und Hartmann & Braun (Teilnehmer 1-16) und um zwei Gasfilterkorrelationspektrometer der Fa. Thermo Electron (Teilnehmer 17 und 18). Beim Teilnehmer 19 handelt es sich um kein Immissionsmeßgerät im eigentlichen Sinne, sondern um ein auf einem elektrochemischen Meßprinzip basierendes Gerät, das vor allem für die Arbeitsplatzüberwachung gedacht ist (Ecolyzer). Die Ergebnisse dieses Gerätes sind mit aufgenommen worden in die Auswertung auf der

Basis aller Einzelwerte (siehe Tabellen A42 bis A54 im Anhang) sowie in die graphischen Darstellungen. Nicht berücksichtigt wurden sie bei den Auswertungen anhand der Teilnehmermittelwerte (Tabelle 10, Textdiskussion).

Zunächst wurden verschiedene Nullgasexperimente durchgeführt, wobei das in der Ringleitung angebotene Nullgas durch katalytische CO-Verbrennung dargestellt wurde. Dieses Nullgas ist von hoher Qualität und enthält kein Kohlenmonoxid mehr in nachweisbaren Mengen.

Alle Geräte wurden zunächst von den Teilnehmern mit dem eigenen Nullgas-Standard kalibriert (synthetische Luft bzw. Stickstoff).

Dann wurde über die Ringleitung das Nullgas angeboten, und zwar einmal trocken und dann feucht (rel. Feuchte ca. 70 %).

Das Ergebnis ist in Abbildung 13 (sowie in den Tabellen A42 und A43 des Anhangs) dargestellt. Daraus ist folgendes zu entnehmen:

- Die Geräteanzeigen waren in der Mehrzahl der Fälle bei trockenem und feuchtem Gas negativ. Dies ist zu erklären durch CO-Restgehalte der zur Kalibrierung herangezogenen jeweiligen Nullgase der Teilnehmer. Derartige Nullgase in Druckgasflaschen enthalten erfahrungsgemäß Restgehalte an CO in der Größe von rund $0,2 \text{ mg/m}^3$.

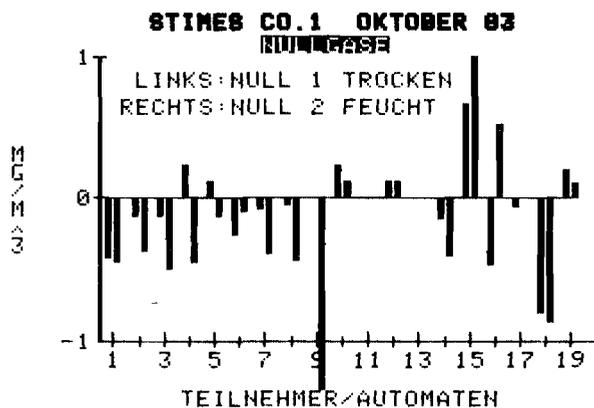


Abbildung 13: Meßergebnisse für die Nullgasangebote

- Bei Aufgabe des feuchten Nullgases wurde überwiegend eine negative Wasserdampfquerempfindlichkeit beobachtet. Die Geräteanzeigen gingen vielfach um ca. 0,4 mg/m³ zurück (Teilnehmer 2-10, 14). Es handelt sich um Geräte eines Herstellers, die alle ohne Trockenpatrone oder andere Konditionierungseinrichtungen betrieben wurden.
- Bei den Teilnehmern 1 und 13 handelt es sich um gleiche Gerätetypen, die jedoch mit einer Silicagelpatrone als Feuchtepuffer (Einstellung eines bestimmten Feuchtwertes) [28] versehen waren. Die Geräteanzeigen blieben hier konstant. Die Wirkung der Patrone wird hiermit unterstrichen.
- Teilnehmer 12 führte eine Probenkonditionierung (Einstellung auf 60 - 70 % rel. Feuchte) mit einer anderen Methode durch. Die Wirkung war gut.
- Die Geräte 15 und 16 zeigten eine positive H₂O-Querempfindlichkeit von etwa 0,4 bzw. 1 mg/m³. Dieser Effekt ist für Geräte diesen Typs bekannt.
- Die Gasfilterkorrelations-Analysatoren zeigten keine Wasserdampfquerempfindlichkeit. Vom Meßprinzip her ist dies auch nicht zu erwarten.

Die Versuchsergebnisse bei Prüfgasbeaufschlagung gehen aus Tabelle 10 und Abbildung 14 hervor (Einzelwerte siehe Tabelle A44 - A54 im Anhang).

Tabelle 10: Ringversuch CO.1 - Gesamtmittelwerte für die einzelnen Prüfgase sowie deren Standardabweichung (ohne Teilnehmer 19, vergl. Text)

Prüfgas	n _M	\bar{X}_M (mg/m ³)	$\sigma_{M, rel}$ (%)
1	17	16,2	4,1
1 korr	17	16,4	3,4
2	18	16,6	3,1
2 korr	17	16,7	3,0
3	18	1,0	55,2
3 korr	18	1,2	13,7
4	18	11,0	4,0
5	18	21,3	2,9
6	18	32,0	2,6
7	18	42,0	2,6
8	18	52,5	2,7

(Abkürzungen vergl. Tabelle 1)

Bei den Prüfgasen 1 und 2 lagen praktisch gleiche CO-Gehalte vor, Gas 1 wurde jedoch feucht, Gas 2 trocken angeboten. Die Streuung der Mittelwerte beträgt 3 - 4 % bei einer Konzentration von rund 16 mg CO/m³. Die Ergebnisse Prüfgas 1 korr. und Prüfgas 2 korr. wurden dadurch erhalten, daß die Geräteanzeigen nicht auf den jeweiligen Teilnehmer-Nullgasstandard, sondern auf das korrespondierende Nullgasangebot der Ringleitung bezogen wurden (Prüfgas 1 (feucht) bezogen auf Nullgas 2 (feucht); Prüfgas 2 (trocken) bezogen auf Nullgas 1 (trocken)). Die durch Nullpunktverschiebungen hervorgerufenen Differenzen werden so eliminiert. Die Standardabweichung der Teilnehmermittelwerte verringert sich insbesondere beim feuchten Prüfgas 1 (korr.). Beim Vergleich der Daten von Prüfgas 1 korr. und Prüfgas 2 korr. kann der Wasserdampfeinfluß auf die Geräteempfindlichkeit studiert werden. Die Geräte der Hersteller Maihak und Siemens verzeichneten eine leichte Empfindlichkeitseinbuße, die sich durch die Verwendung der Silicagel-Pufferpatrone (Teilnehmer 1 und 13) bzw. konstante Befeuchtung (Teilnehmer 12) eliminieren läßt.

Bei den Geräten der Firmen Hartmann & Braun sowie Thermo Electron wurde eine Beeinflussung der Empfindlichkeit durch Wasserdampf hier nicht beobachtet.

Besonders deutlich wurden die soeben diskutierten Effekte beim Prüfgas 3, das mit einem Gehalt von rund 1 mg CO/m³ im Bereich der Nachweisgrenze der eingesetzten Verfahren lag und außerdem feucht angeboten wurde. Die Mittelwertstandardabweichung betrug 55,2 %, reduzierte sich bei Bezugnahme auf das entsprechende feuchte Nullgasangebot der Ringleitung aber auf 13,7 %. Dieser Wert ist angesichts des geringen Schadstoffgehaltes als gut anzusehen.

Die Prüfgase 4-8 wurden trocken, aber nur je 30 Minuten angeboten (Prüfgase 1 und 2: je zwei Halbstundenwerte, Prüfgas 3: vier Halbstundenwerte). Vor diesem Hintergrund sind die Ergebnisse bei Konzentrationen von rund 11,21,32, 43 und 52 mg CO/m³ und Standardabweichungen von 4,0 %, 2,9 %, 2,6 % und 2,7 % als sehr gut anzusehen. Dies gilt um so mehr, als diese unter Zugrundelegung der Teilnehmer-Nullgasstandards erhalten wurden. Eine Gesamtübersicht über den Versuch ergibt sich aus Abbildung 15 (Mittelwerte und Spannweiten).

Insgesamt ist zum CO-Ringversuch festzuhalten:

- Kohlenmonoxid ist erheblich unproblematischer in seiner meßtechnischen Erfassbarkeit als etwa SO₂, NO/NO₂ oder O₃.
- Kommerzielle Nullgase in Druckgasflaschen enthalten in der Regel Restgehalte an CO in der Größenordnung von 0,2 mg/m³. Dies ist bei der Kalibrierung zu berücksichtigen.
- Den kommerziellen Prüfgasstandards kann heute eine durchweg gute Qualität bescheinigt werden. Dies hängt sicherlich wesentlich mit der Einführung der Aluminiumflaschen zusammen. Weiterhin ist bei der Beurteilung von Prüfgasen aus Druckgasflaschen zu bedenken, daß Kohlenmonoxid zum einen erheblich inerte ist als beispielsweise SO₂ oder Stickoxide und daß außerdem die verwen-

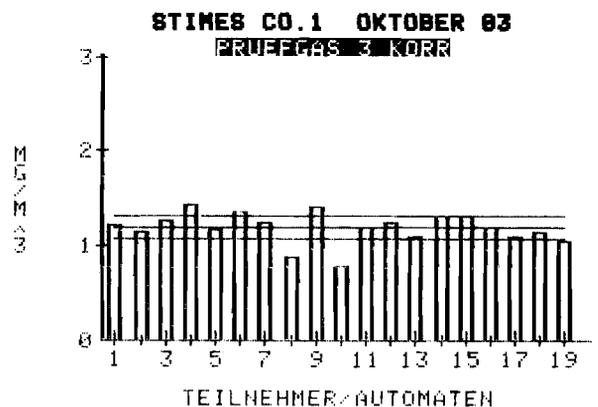
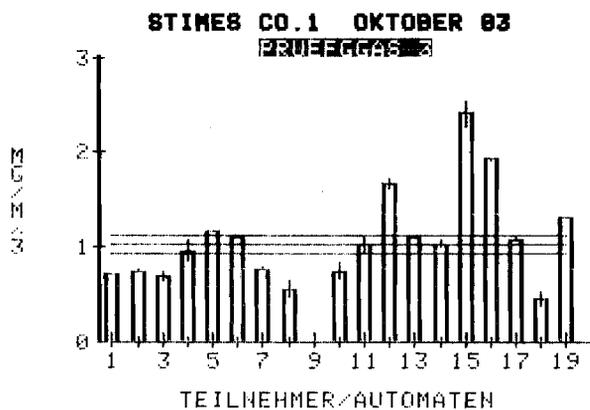
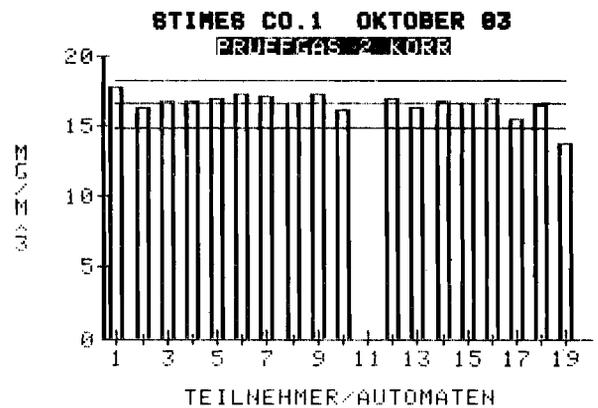
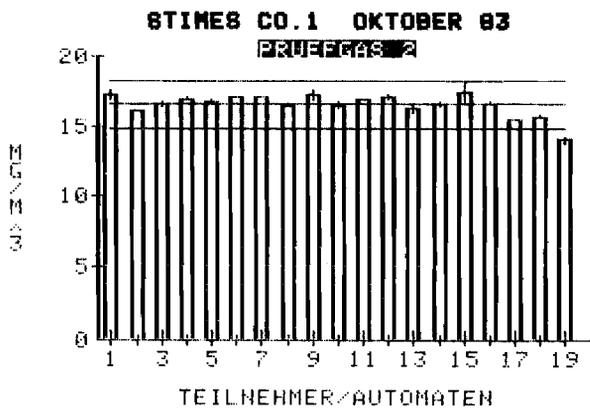
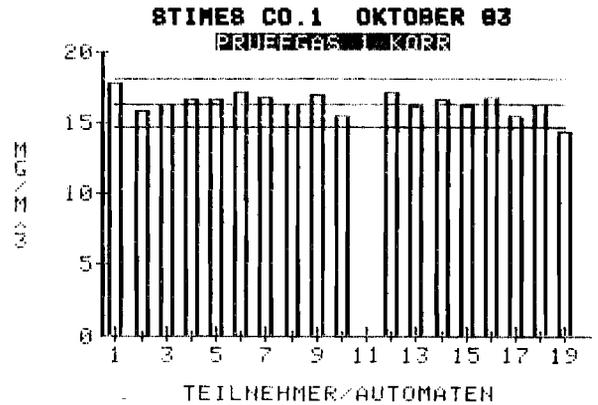
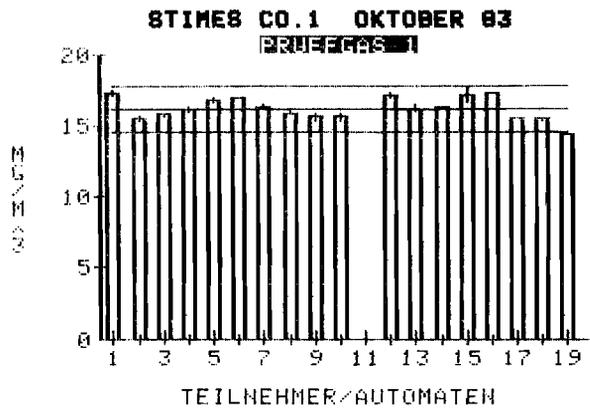


Abbildung 14: Meßergebnisse für die einzelnen CO-Prüfgase

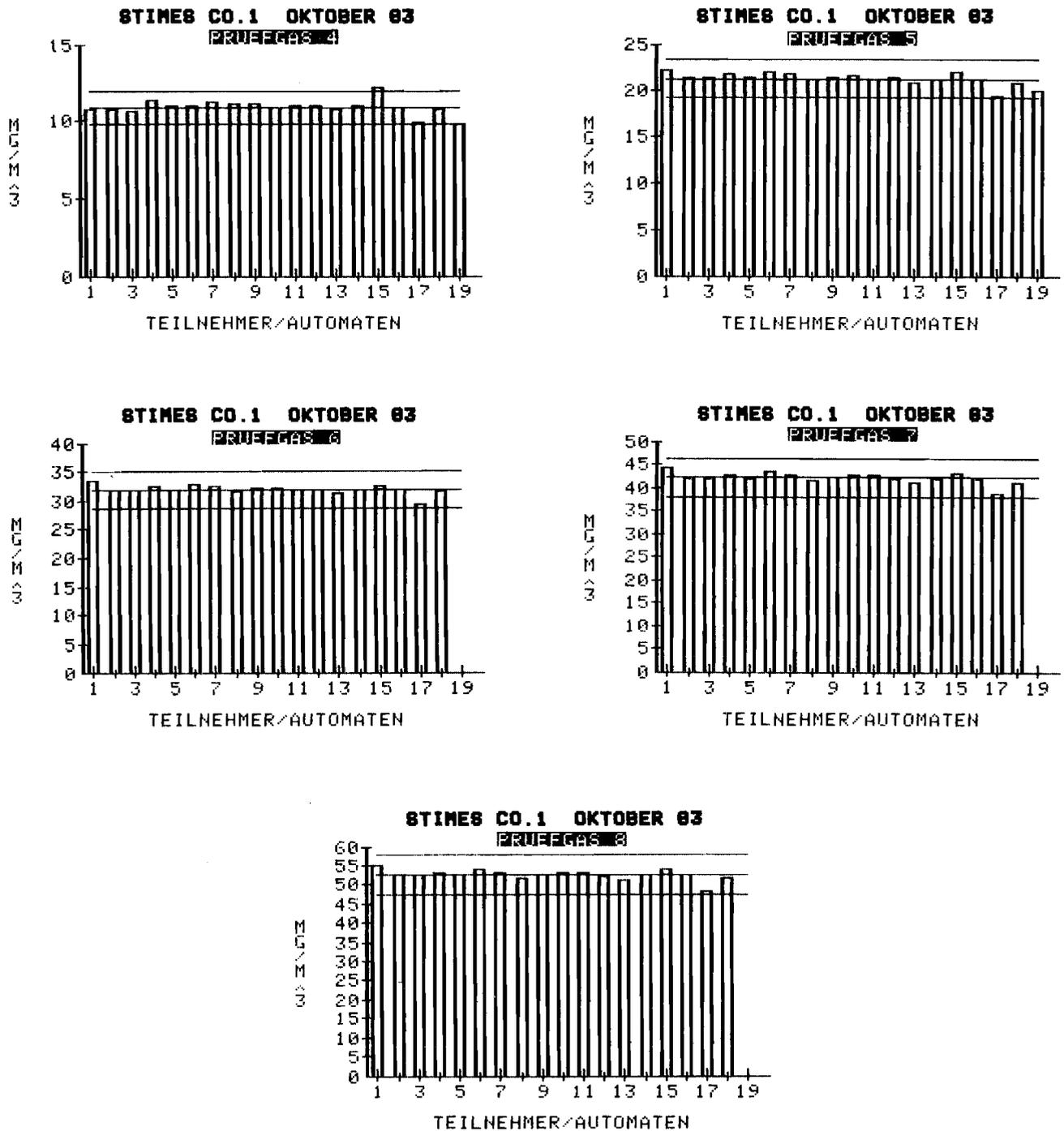


Abbildung 14: Meßergebnisse für die einzelnen CO-Prüfgase

deten CO-Konzentrationen vergleichsweise hoch sind.

- Die IR-Analysatoren konventioneller Bauart, die in der Regel eine mit Stickstoff gefüllte Vergleichsküvette enthalten, zeigen überwiegend eine negative Wasserdampfquerempfindlichkeit des Nullpunktsmeßsignals und der Empfindlichkeit. Beides läßt sich durch Verwendung einer Silicagel-Pufferpatrone ausschalten. Sonst können vor allem durch die Nullpunktsverschiebungen bei kleinen Immissionskonzentrationen deutliche Meßfehler auftreten.
- Mit dem modifizierten Meßprinzip der Gasfilterkorrelation scheint die Wasserdampfquerempfindlichkeit ausgeschaltet zu sein. Da es sich im vorliegenden Fall jedoch nur um wenige Versuche handelte und nur zwei Geräte dieser Bauart (jedoch nur eines Herstellers) beteiligt waren, muß diese Aussage selbstverständlich mit Vorbehalt gemacht werden. Sie kann sich streng nur auf den beschriebenen Ringversuch mit seinen spezifischen Randbedingungen beziehen.

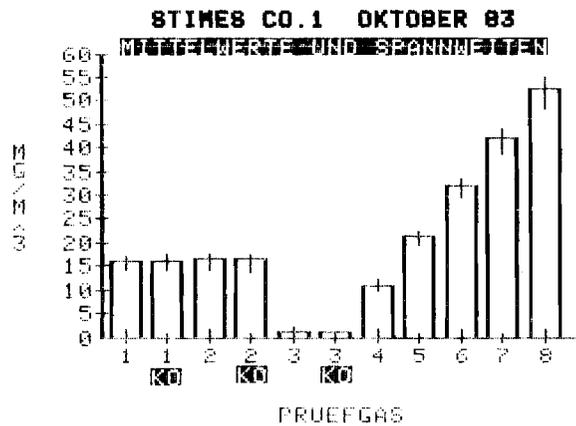


Abbildung 15: Gesamtmittelwerte und Spannweiten für die einzelnen CO-Prüfgase

3. S c h l u ß b e t r a c h t u n g

Mit den Ringversuchen der Meßnetzbetreiber, die bisher für Komponenten SO₂, NO, NO₂, O₃ und CO in der LIS in Essen stattgefunden haben, wurde eine Form bundesweiter Zusammenarbeit auf Länderebene zur Qualitätssicherung von Immissionsmessungen gefunden, die bei allen Teilnehmern auf größtes Interesse gestoßen ist.

Entscheidend für den Erfolg solcher Versuche ist, daß der Teilnehmerkreis aus Meßtechnikern besteht, die in der Lage sind, Geräte und Verfahren aus der Praxis heraus zu beurteilen.

Bei diesen Ringversuchen kommen diejenigen Spezialisten und Praktiker zusammen, die in der Bundesrepublik die größte meßtechnische Erfahrung haben.

Hiervon können insbesondere diejenigen Teilnehmer profitieren, die noch weniger

Erfahrungen im Bereich der Immissionsmeßtechnik mitbringen. Überhaupt zeigt sich, daß die Erfahrung auf diesem Gebiet ein sehr hoch einzuschätzendes Kapital darstellt, das mit noch so moderner Technik allein nicht aufzuwiegen ist, wenn sie nicht sachkundig und sachgerecht angewandt wird.

Wichtig für die erfolgreiche Durchführung dieser Ringversuche war die ausreichend bemessene Zeit. Der Zeitraum von einer Woche pro Versuch (einschließlich An- und Abreise der Teilnehmer) hat sich sehr bewährt.

Dabei kommt es keineswegs darauf an, "Meßorgien" zu veranstalten. Viel entscheidender ist es, die einzelnen Experimente gezielt zu planen und ausführlich zu diskutieren. Flexibilität hinsichtlich des Versuchsablaufes ist dabei natürlich Voraussetzung.

Die Versuche einer Veranstaltung vollständig vor auszuplanen und festzulegen, hat sich im Rahmen der beschriebenen Ringanalysen als nicht zweckmäßig erwiesen. Die Art der flexiblen Versuchsdurchführung, d.h., Vorausplanung eines "Startexperimentes" und nachfolgende Programmgestaltung auf der Basis von Diskussionen und bereits gewonnenen Ergebnissen war möglich, da die Teilnehmer mit großer Offenheit diskutierten und bereit waren, auch die eigenen Vorgehensweisen und Techniken kritisch zu überprüfen.

Dies alles ist selbstverständlich nicht in der Weise mißzuverstehen, daß seitens der Teilnehmer und der Versuchsleitung keine Vorbereitungen zu treffen seien.

Ist die bereits erwähnte Offenheit bei den Teilnehmern vorhanden, so lassen sich in der Tat noch vorhandene Fehlerquellen bei der Handhabung von Verfahren und Geräten beseitigen. Dies führt zu dem erwünschten Lerneffekt für alle Teilnehmer.

Es hat sich bei den Ringversuchen gezeigt, daß beispielsweise die in den VDI-Richtlinien beschriebenen Verfahren durchgängig gut praktikabel sind. Naturgemäß müssen sie unter Umständen von Zeit zu Zeit dem aktuellen Kenntnisstand angepaßt und dementsprechend überarbeitet werden (z. B. SALTZMAN-Verfahren).

Häufig zeigt sich, daß Fehlerquellen an vermeintlich trivialen Stellen liegen. Beispielsweise die exakte Messung von Volumina oder die exakte Regelung von Volumenströmen erwies sich in der Praxis immer wieder als nicht so unproblematisch, wie manchmal geglaubt wird.

Ein weiterer Punkt ist die quantitative Charakterisierung des Einflusses von Druck und Temperatur bei automatischen Meßverfahren.

Eine verfahrensunabhängige Aussage ist hier nicht möglich.

Im Hinblick auf die Berücksichtigung von Druck und Temperatur unterscheiden sich die meisten automatischen Geräte, die überwiegend in (klimatisierten)

Meßstationen zum Einsatz kommen, ohnehin grundsätzlich von manueller Verfahren. Dort läßt sich ein Meßergebnis leicht bezogen auf die jeweiligen Verhältnisse (Arbeitskubikmeter) angeben. Bei automatischen Geräten ist dies in der Praxis nicht durchführbar, weil zum einen nicht parallel zu jeder Schadstoffmessung diese Zustandsgrößen am Meßort ermittelt werden, und zum anderen die Bedingungen am Ort der eigentlichen Messung weitgehend unabhängig sind von den Außenbedingungen. Eine Probenkonditionierung in der Meßstation und eine thermostatisierte Meßzelle im Analysator eliminieren beispielsweise den Einfluß der Meßgastemperatur beim Eintritt in das Probennahmesystem.

Aus den genannten Gründen ist es erforderlich, die Kalibrierung der in automatischen Meßstationen eingesetzten Geräte auf einen definierten Zustand zu beziehen.

Am weitesten verbreitet ist die Zugrundelegung von Normbedingungen, d.h. 0°C und 1013 hPa, so daß dies auch für die Messungen mit Hilfe automatischer Meßstationen in Meßnetzen angestrebt werden sollte, um die Vergleichbarkeit von Meßergebnissen herzustellen (der Bezug auf z.B. 20°C bedeutet eine systematische Veränderung der Meßwerte um -7 %!). Als Mindestanforderung jedoch sollten bei allen Immissionsmeßergebnissen die bei der Kalibrierung zugrunde gelegten Bedingungen angegeben werden.

Aufgrund der insgesamt positiven Resultate der geschilderten Ringversuche kann davon ausgegangen werden, daß die Vergleichbarkeit der mit verschiedenen Meßgerätetypen in den unterschiedlich strukturierten Meßsystemen der Bundesländer erzielten Meßergebnisse grundsätzlich gewährleistet ist.

Vor dem Hintergrund einer immer größeren Zunahme von Immissionsmeßaktivitäten und der Bedeutung und den Konsequenzen, die u.U. aus Meßergebnissen abgeleitet werden, ist und bleibt die Qualitätssicherung der Erhebungen vorrangigste Aufgabe. Angesichts der bisherigen guten Erfahrungen sollte daher die Durchführung von Ringversuchen ständige Praxis bleiben und nach Möglichkeit auf weitere Bereiche ausgedehnt werden.

Danksagung

Der Autor dankt allen Ringversuchs-Teilnehmern aus den genannten Instituten für vielfältige Anregungen zur Gestaltung der Versuche sowie für zahlreiche Hinweise und Vorschläge zur Abfassung des vorliegenden Manuskriptes.

Darüber hinaus gilt besonderer Dank Herrn Dr. H. MANNS für Initiativen zu diesen Ringversuchen sowie ihm und Herrn GIES für die Bereitstellung und den Betrieb der Ringleitung.

Ohne ihre vorbereitenden Aktivitäten bei den Teilnehmern des meßtechnischen Kolloquiums des LAI als auch in Arbeitsgruppen des VDI sowie ohne ihre grundlegenden Vorarbeiten und ihr technisches Geschick wären die beschriebenen Ringversuche in der dargestellten Form nicht zustande gekommen.

S c h r i f t t u m

- [1] Immissionsmeßnetze zur Feststellung von Luftverunreinigungen in der Bundesrepublik Deutschland.
Umwelt (Bonn), (1982), Nr. 90, S. 22.
- [2] PFEFFER, H.-U.:
Das Telemetrische Echtzeit-Mehrkomponenten-Erfassungs-System TEMES zur Immissionsüberwachung in Nordrhein-Westfalen.
LIS-Berichte der Landesanstalt für Immissionsschutz, H. 19 (1982), 45 S.
- [3] PFEFFER, H.-U.:
Das Telemetrische Echtzeit-Mehrkomponenten-Erfassungs-System TEMES zur Immissionsüberwachung in Nordrhein-Westfalen.
Staub- Reinhaltung der Luft, 42 (1982), Nr. 6, S. 233-236.
- [4] PFEFFER, H.-U.:
Qualitätssicherung in automatischen Immissionsmeßnetzen.
Teil 1: Untersuchungen zum Probenahmesystem für gasförmige Schadstoffe in automatischen Meßstationen.
Schriftenreihe der Landesanstalt für Immissionsschutz, Heft 57, S. 64-71, Verlag W. Girardet, Essen 1983.
- [5] PFEFFER, H.-U. und H.W. LOHSE:
Qualitätssicherung in automatischen Immissionsmeßnetzen.
Teil 2: Eine Methode zur Echtzeitauswertung von Schwebstoffmessungen.
Staub - Reinhaltung der Luft, 44 (1984), Nr. 2, S. 67-71.
- [6] BUCK, M.:
Überlegungen zur Qualitätssicherung von Immissionsmeßverfahren und Immissionsmessungen.
Staub - Reinhaltung der Luft, 41 (1981), Nr. 10, S. 365-369.
- [7] MANN, H., H. GIES und G. NITZ:
Anlage zur Qualitätssicherung von Immissionsmessungen (Aquim).
LIS-Berichte der Landesanstalt für Immissionsschutz, H. 27 (1982), 139 S.
- [8] RUDOLF, W.:
Vergleichsmessungen der Luftqualität mit Meßwagen im Rahmen der 4-Länder-Zusammenarbeit.
Staub - Reinhaltung der Luft, 42 (1982), Nr. 1, S. 27-30.
- [9] FROHNE, J.-C., J. REIS und W. WERNER:
VDI-Ringversuch "Immissionsmessungen Aromaten".
Staub - Reinhaltung der Luft, 41 (1981), S. 8-13.

- [10] FROHNE, J.-C., J. REIS und W. WERNER:
Zweite VDI-Vergleichsmessung Aromaten.
Staub - Reinhaltung der Luft, 43 (1983), S. 159-162.
- [11] DIN 51848: Prüfung von Mineralölen, Blatt 1-3 (1972).
- [12] SACHS, L.:
Angewandte Statistik.
5. Auflage, Berlin/Heidelberg/New York,
Springer-Verlag (1978), S. 381 ff.
- [13] VDI-Richtlinie 2451, Blatt 3:
Messung gasförmiger Immissionen; Messung der Schwefeldioxid-Konzentration, Photometrisches Verfahren (TCM-Verfahren) (August 1968).
- [14] VDI-Richtlinie 2451, Blatt 1:
Messung gasförmiger Immissionen; Messung der Schwefeldioxid-Konzentration, Adsorptionsverfahren (Silicagel) (August 1968).
- [15] PFEFFER, H.-U., S. KÜLSKE und R. BEIER:
Jahresbericht 1981 über die Luftqualität an Rhein und Ruhr - Ergebnisse aus dem telemetrischen Immissionsmeßnetz TEMES in Nordrhein-Westfalen.
LIS-Berichte der Landesanstalt für Immissionsschutz,
H. 43 (1984), 141 S.
- [16] IXFELD, H., K. ELLERMANN und M. BUCK:
Bericht über die Ergebnisse der diskontinuierlichen Schwefeldioxid- und Mehrkomponentenmessungen im Rhein-Ruhrgebiet für die Zeit vom 01. Januar 1982 bis zum 31. Dezember 1982.
Schriftenreihe der Landesanstalt für Immissionsschutz,
H. 58, S. 71-119, Verlag W. Girardet, Essen 1983.
- [17] Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Änderung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (TA-Luft) vom 23.02.1983.
GMBL. der Bundesministerien, Nr. 6 vom 28.02.1983, S. 94-112.
- [18] Zweite Verordnung zur Änderung der Smogverordnung vom 23.09.1981.
Gesetz- und Verordnungsblatt NW (1981), Nr. 39, S. 542.

- [19] VDI-Richtlinie 2453, Blatt 1:
Messung gasförmiger Immissionen; Messen der Stickstoffdioxid-Konzentration; Übersicht und manuelles photometrisches Verfahren (SALTZMAN) (November 1972).
- VDI-Richtlinie 2453, Blatt 1 (Entwurf):
Messung gasförmiger Immissionen; Messen der Stickstoffdioxid-Konzentration; Manuelles photometrisches Basis-Verfahren (SALTZMAN) (November 1983).
- [20] SEIFERT, B. und E. EICKELER
Spezifizierung von Referenzmeßverfahren zur Feststellung gasförmiger Immissionen.
Umweltforschungsplan des Bundesministers des Innern.
Luftreinhaltung, Forschungsbericht 10402250 (1984).
- [21] SALTZMAN, B.E., C.R. FELDMANN und A.E.O'KEEFFE:
Volumetric Calibration of Permeation Tubes. Environmental Science und Technology, Volume 3 (1969) Nr. 12, S. 1275-1279.
- [22] SALTZMAN, B.E., W.R. BURG und G. RAMASWAMY:
Performance of Permeation Tubes as Standard Gas Sources. Environmental Science and Technology, Volume 5 (1971), Nr. 11, S. 1121-1128.
- [23] HARTKAMP, H., N. BUCHHOLZ, F. KWILAS und J. MÜNCH:
Ermittlung und Erprobung von Kalibrierverfahren für Immissionsmeßnetze - Ermittlung der Leistungsbilder kommerzieller Eich-einrichtungen.
Umweltforschungsplan des Bundesministers des Innern.
Luftreinhaltung, Forschungsbericht 10402216 (1983).
- [24] SACHS, L.:
Angewandte Statistik.
5. Auflage, Berlin/Heidelberg/New York,
Springer-Verlag (1978), S. 298 ff.
- [25] BLUME, J.:
Statistische Methoden für Ingenieure und Naturwissenschaftler,
Band II, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1974, S. 27 ff.
- [26] HANSS, A. und E. SCHMIDT:
Bericht über den Einsatz verschiedener Kalibriermethoden beim Messen von NO und NO₂.
Bericht Nr. 90/82 der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe 1982.

- [27] VDI-Richtlinie 2468, Blatt 1:
Messen gasförmiger Immissionen; Messen der Ozon- und Peroxid-
Konzentration; Manuelles photometrisches Verfahren; Kalium-
jodid-Methode (Basisverfahren) (Mai 1978).
- [28] MANNS, H. und H. GIES:
Verbesserung der Nullpunktbestimmung und -stabilität bei
Kohlenmonoxid-Meßgeräten vom Typ UNOR.
Schriftreihe der Landesanstalt für Immissionsschutz,
H. 52, S. 49-54, Verlag W. Girardet, Essen 1980.

TABELLENANHANG

Tabellen A1 bis A54

mit den Einzelergebnissen der Ringversuche

Tabelle A1

RINGVERSUCH S T I M E S NOV.81

KOMPONENTE SCHWEFELDIOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 1 BIS 10 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 1 (12.11. IN DER MITTAGPAUSE)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE	MITTEL=WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
12	1619	1619	0	1
13	1599	1599	0	1
14	1767	1767	0	1
15	1650	1650	0	1
16	1712	1712	0	1
17	1860	1860	0	1
19	1686	1686	0	1
20	1707	1707	0	1
21	1703	1703	0	1
22	1531	1531	0	1
23	1584	1584	0	1
24	1601	1601	0	1
25	1500	1500	0	1
26	1500	1500	0	1

Gesamtmittel 1644 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Anzahl der Einzelwerte 14

Tabelle A2

RINGVERSUCH S T I M E S NOV.81

KOMPONENTE SCHWEFELDIOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 11 BIS 20 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 2 (10.11. NACHM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE	MITTEL=WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE									
10	140.3	138.8	138.8	129.8	135.8	136.7	4.189	5					
11	144.3	141.7	142.7	141.1	141.7	142.3	1.257	5					
12	141	139	143	139	143	141	2	5					
13	140	140	137	136	138	138.2	1.789	5					
14	143	143	143	143	137	141.8	2.683	5					
15	142	142	142	147	142	143	2.236	5					
16	137	134	134	132	141	135.6	3.507	5					
17	140	140	141		143	141	1.414	4					
19	147	150	153	155	155	152	3.464	5					
20	150	150	150	150	151	150.2	0.447	5					
21	138	139	138	138		138.25	0.5	4					
22	139	138	139	138		138.5	0.577	4					
23	128	129	129	127		128.25	.956999999	4					
24	152	150	146	141	143	146.4	4.615	5					
25	147	150.3	155.6	139.5		148.1	6.739	4					
30	137	140	141	143	138	138	138	138	138	138	138.9	1.853	10
31	135	150	148	150	145	149.6	3.647	5					
32	139	139	148	140	135	140.2	4.764	5					
33	150.3	151.3	133.5	144.9	140.6	141.7	140.6	135.2	150.8	147	143.59	6.355	10
34	148.8	152.1	157.4	152.3	150.1	152.14	3.279	5					
35	149	146	143	134	143	135	144	142	141	139	141.6	4.624	10
36	126	125	127	131	132	128	127	126	127.75	2.493	8		

GESAMTMITTEL 141.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 123

Tabelle A3

RINGVERSUCH S T I M E S NOV.81

KOMPONENTE SCHWEFELDIOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 21 BIS 30 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 3 (10.11. VORN.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE								MITTELWERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
10	864.6		855.8		858.8		840.8		855	10.15	4
11	871.7		863.9		869.3		858.1		865.75	6.054	4
12					868		861	865	864.67	3.512	3
13	816		814		829		824	823	821.2	6.14	5
14	865		858		870		872	879	868.8	7.855	5
15	790		825		815		835	835	820	18.71	5
16	844		840		866		866	861	855.4	12.48	5
17	900		897		900		905	909	902.2	4.764	5
19	847		850		850		862	856	853	6	5
20	852				859		863	863	859.25	5.188	4
21	862		857		868		861	866	862.8	4.324	5
22	847		842		847		852	849	847.4	3.647	5
23	860		853		860		853	853	855.8	3.834	5
24	866		853		855		873	832	855.8	15.61	5
25	837.1		831.8		831.8		826.4	826.4	830.7	4.482	5
30	845	860	834	846	839	824	829	831	837.5	10.49	10
31	805				858		822	870	838.75	30.37	4
32	860		864				866	854	861	5.292	4
33	849	827	803	839	822	835	824	839	826	14.17	10
34			885.2		886.1		885.8	881.7	884.7	2.035	4
35	836	832	892	892	866	859	843	777	871	34.2	10
36	874	887	874	874	857	873	844	843	836	17.9	9

GESAMTMITTEL 851.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 121

Tabelle A4

RINGVERSUCH S T I M E S NOV.81

KOMPONENTE SCHWEFELDIOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 31 BIS 40 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 4 (11.11. NACHM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE								MITTELWERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
10	433								433	0	1
11	400								400	0	1
12	462	455	455	453	448	437	449		451.29	7.804	7
13	413		430		421				421.33	8.505	3
14	456								456	0	1
15	396		411		416		410	444	415.4	17.63	5
16	451								451	0	1
17	452		459		466				459	7	3
19	431								431	0	1
20	433								433	0	1
21			414		426		425	417	420.5	5.916	4
22			395		402		410	403	402.5	6.137	4
23			413		413		413	413	413	0	4
24	434		414		419		421		422	8.524	4
25	400	400	400	400	400	587	458		435	70.42	7
26	400	400	400	400	400	587	458		435	70.42	7

GESAMTMITTEL 429.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 54

Tabelle A5

RINGVERSUCH S T I M E S NOV.81

KOMPONENTE SCHWEFELDIOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 41 BIS 50 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 5 (12.11. VORM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE										MITTEL=WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
10	65.5		61.4		61.4		59.7		59		61.4	2.523	5
11	69.7		67.4		66.5		59.3		64.6		65.5	3.921	5
12	61		59		55		55		57		57.4	2.608	5
13	65		64		64		63		64		64	0.707	5
14	63		63		66		63		63		63.6	1.342	5
15	71		68		65		66		71		68.2	2.775	5
16	62		61		61		61		63		61.6	0.894	5
17	66				64		63		64		64.25	1.258	4
19	63		61		60		58		59		60.2	1.924	5
20	65		64		64		62		64		63.8	1.095	5
21	59		58		58		59		59		58.6	0.548	5
22	58		56		56		56		56		56.4	0.894	5
23	51		50		51		51		50		50.6	0.548	5
24	62		60		60		63		64		61.8	1.789	5
25	69		69		69		69		69		69	0	5
26	70		70		70		70		70		70	0	5
30	64	67	66	65	66	66	64	69	66	67	66	1.491	10
31	70		80		72		83		83		77.6	6.189	5
32	66		62		66		68		65		65.4	2.191	5
33	52.2	49.2	43.8	44.9	44.9	42.9	37.8	44.9			45.075	4.262	8
34	73		69		75		76		75		73.6	2.793	5
35	65		60		64		61		61		62.2	2.168	5
36	52	53	51	53	58	55	51	56	55	50	53.4	2.547	10

GESAMTHITTEL 61.94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 127

Tabelle A6

RINGVERSUCH S T I M E S NOV.81

KOMPONENTE SCHWEFELDIOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 51 BIS 60 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 6 (12.11. NACHM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE										MITTEL=WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
10	433		431		430		431		431		431.2	1.095	5
11	446		444		444		442		447		444.6	1.949	5
12	440				444		442		442		442	1.633	4
13	434		432		436		432		434		433.6	1.673	5
14	460		450		460		450		460		456	5.477	5
15	436		437		439		436		437		437	1.225	5
16	440		438		442		441		442		440.6	1.673	5
17	476		468		472						472	4	3
19	439		433								436	4.243	2
20	452		448								450	2.828	2
21	448		441		446		443		446		444.8	2.775	5
22	436		428		435		430		416		429	8	5
23	427		424		426		421		427		425	2.55	5
24	445		437		444		440		445		442.2	3.564	5
25	420		420		420		424		430		422.8	4.382	5
26	430		430		430		430		430		430	0	5
30	431	440	434	437	434	433	428	433	428	433	433.1	3.665	10
31	446		433		470		455		470		454.8	15.93	5
32	450				433		440		443		441.5	7.047	4
33	407.8	394	411	409	406	408	409.6	415.9	421	402	408.43	7.289	10
34	444		435		430		437		440		437.2	5.263	5
35	417		419		413		413		413		415	2.828	5
36	390	391	385	386	390	378	396	403			389.88	7.473	8

GESAMTHITTEL 432 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 118

Tabelle A7

STIMES 1.NOX 3-7.5.1982 BEI DER LIS ESSEN

KOMPONENTE STICKSTOFFMONOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 3 BIS 6 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 1 (8.50-9.20/12.10-12.40 UHR)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE		MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	821	820	820.5	0.707	2
3	833	848	840.5	10.61	2
4	816	844	830	19.8	2
5	790	810	800	14.14	2
6	740	750	743.33	5.773	3
7	805	807	806	1.414	2
8	802	802	802	0	2
9	809	824	816.5	10.61	2
10	760	773	766.5	9.192	2
11	670	674	672	2.828	2
12		652	652	0	1
13	657	665	661	5.657	2
14	670	679	674.5	6.364	2
15	682	703	692.5	14.85	2
17		854	854	0	1
22	833	790	811.5	30.41	2

GESAMTMITTEL 765.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 31

Tabelle A8

STIMES 1.NOX 3-7.5.1982 BEI DER LIS ESSEN

KOMPONENTE STICKSTOFFMONOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 7 BIS 14 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 2 (DI.VORM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE		MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE		
2	589	576	582	569	579	8.524	4
3	600	589	591	589	592.25	5.252	4
4	598	581	586	587	588	7.165	4
5	570	560	570	562	565.5	5.26	4
6	540	525	525	540	532.5	8.66	4
7	578	566	570	566	570	5.657	4
8	565	563	563	562	563.25	1.258	4
9	589	578	589	584	585	5.228	4
10	548	539	551	554	548	6.481	4
11	484	480	482	474	480	4.32	4
12	469	462		474	468.33	6.028	3
13	468	464	482	463	469.25	8.77	4
14	480	475	480	473	477	3.559	4
15	497	493	505	500	498.75	5.058	4
22	656	650	661	673	660	9.764	4

GESAMTMITTEL 546.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 59

Tabelle A9

STIMES 1.NOX 3-7.5.1982 BEI DER LIS ESSEN

KOMPONENTE STICKSTOFFMONOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 16 BIS 23 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 3 (DI.NACHM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE				MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	335	328	328	328	329.75	3.5	4
3	342	351	338	335	341.5	6.952	4
4	340	350	337	336	340.75	6.397	4
5	320	320	313	315	317	3.559	4
6	302	300	300	302	301	1.155	4
7	321	321	321	321	321	0	4
8	321	321	328	321	322.75	3.5	4
9	335	335	335	335	335	0	4
10	299	301	302	300	300.5	1.291	4
11	270	268	271	261	267.5	4.509	4
12	254	251	253	247	251.25	3.096	4
13	267	264	266		265.67	1.528	3
14	275	271	272	271	272.25	1.893	4
15	286	286	281	287	285	2.708	4
17	345	340	340	338	340.75	2.986	4
22	336	329	324	334	330.75	5.377	4
WIEDERHOLVARIANZ							
GESAMTMITTEL 308.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$							
ANZAHL DER EINZELWERTE 63							

Tabelle A10

STIMES 1.NOX 3-7.5.1982 BEI DER LIS ESSEN

KOMPONENTE STICKSTOFFMONOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 27 BIS 30 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 4 (8.50-9.20/12.10-12.40 UHR)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE				MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	877	857			867	14.14	2
3	882	872			877	7.071	2
4	875	873			874	1.414	2
5	875	868			871.5	4.95	2
6	775	770			772.5	3.536	2
7	833	818			825.5	10.61	2
8	827	805			816	15.56	2
9	864	860			862	2.828	2
10	802	809			805.5	4.95	2
11	677	665			671	8.485	2
12	684	680			682	2.828	2
13	679	669			674	7.071	2
14	701	695			698	4.243	2
15	733	731			732	1.414	2
17	888	883			885.5	3.536	2
18	812	810			811	1.414	2
22	738	679			708.5	41.72	2
23	661	688	680	700	682.25	16.38	4
GESAMTMITTEL 778.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$							
ANZAHL DER EINZELWERTE 38							

Tabelle A11

STIMES 1.NOX 3-7.5.1982 BEI DER LIS

KOMPONENTE STICKSTOFFMONOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 31 BIS 39 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 5 (MIT.VORM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE				MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	649	663	649	649	652.5	7	4
3	655	661	650	655	655.25	4.5	4
4	650	659	650	657	654	4.69	4
5	650	650	647	651	649.5	1.732	4
6	580	575	570	570	573.75	4.787	4
7	609	609	609	609	609	0	4
8	603	603	603	609	604.5	3	4
9	640	637	639	652	642	6.782	4
10	600	607	598	603	602	3.916	4
11	496	505	496	500	499.25	4.272	4
12	501	510	504	505	505	3.742	4
13	501	506	498	501	501.5	3.317	4
14	519	526	517	520	520.5	3.873	4
15	542	547	547	548	546	2.708	4
17	657	665	653	657	658	5.033	4
18	615	623	611	611	615	5.657	4

GESAMTMITTEL 593 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 64

Tabelle A12

STIMES 1.NOX 3-7.5.1982 BEI DER LIS ESSEN

KOMPONENTE STICKSTOFFMONOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 3 BIS 6 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 6 (8.40-910 UHR)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE				MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	125				125	0	1
3	122				122	0	1
4	120				120	0	1
5	115				115	0	1
6	102				102	0	1
7	660				660	0	1
8	647				647	0	1
9	123				123	0	1
10	105				105	0	1
11	93				93	0	1
12	92				92	0	1
13	93				93	0	1
14	101				101	0	1
15	107				107	0	1
17	117				117	0	1
18	125				125	0	1
23	93	101			97	5.657	2

GESAMTMITTEL 168.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 18

Tabelle A13

STIMES 1.NOX 3-7.5.1982 BEI DER LIS ESSEN

KOMPONENTE STICKSTOFFMONOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 7 BIS 14 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 7 (DO.VORM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE				MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	682	692	684	695	688.25	6.238	4
3	683	697	685	700	691.25	8.5	4
4	688	700	691	705	696	7.874	4
5	630	640	637	645	638	6.272	4
6	596	605	598	608	601.75	5.679	4
7	653	660	660	660	658.25	3.5	4
8	647	647	647	647	647	0	4
9	683	697	667	695	685.5	13.8	4
10	606	620	613	625	616	8.287	4
11	540	547	533	542	540.5	5.802	4
12	535	542	539	545	540.25	4.272	4
13	544	544	547	543	544.5	1.732	4
14	548	556	549	558	552.75	4.992	4
15	572	578	576	583	577.25	4.573	4
17	659	671	663	670	665.75	5.737	4
18	606	610	603	601	605	3.916	4

GESAMTHITTEL 621.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 64

Tabelle A14

STIMES 1.NOX 3-7.5.1982 BEI DER LIS ESSEN

KOMPONENTE STICKSTOFFMONOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 16 BIS 23 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 8 (DO.NACHM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE				MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	106	111	110	107	108.5	2.38	4
3	111	116	114	121	115.5	4.203	4
4	112	117	113	122	116	4.546	4
5	103	114	110	114	110.25	5.188	4
6	98	102	101	103	101	2.16	4
7	118	118	118	118	118	0	4
8	115	115	115	115	115	0	4
9	116	123	109	123	117.75	6.702	4
10	101	108	106	111	106.5	4.203	4
11	86	91	89	93	89.75	2.986	4
12	83	85	85	90	85.75	2.986	4
13	89	93	92	95	92.25	2.5	4
14	91	96	95	98	95	2.944	4
15	97	101	103	106	101.75	3.775	4
17	105	111	110	115	110.25	4.113	4
18	102	105	102	103	103	1.414	4

GESAMTHITTEL 105.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 64

Tabelle A15

STIMES 1.NOX 3-7.5.1982 BEI DER LIS ESSEN

KOMPONENTE STICKSTOFFDIOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 7 BIS 14 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 2

(DI.VORM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE								MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	358		358		369		342		356.75	11.12	4
3	339		344		347		346		344	3.559	4
4	353		360		366		364		360.75	5.737	4
5	310		300		320		312		310.5	8.226	4
6	320		290		300		307		304.25	12.61	4
7	289		289		299		291		292	4.761	4
8	287		285		292		287		287.75	2.986	4
9	351		354		353		340		349.5	6.455	4
10	340		343		342		335		340	3.559	4
11	290		290		302		301		295.75	6.652	4
12	268		270				296		278	15.62	3
14	298		301		307		304		302.5	3.873	4
15	293		297		294		300		296	3.162	4
19	306		302		291		293		298	7.165	4
20	300	286	289	310	330	320	289	302	303.25	15.85	8
21	296	290	295	294	305	293	300	294	295.88	4.643	8
22	212		198		214		207		207.75	7.136	4
23	296	285	284	292	301	296	308	289	293.88	8.132	8
24	309	312	301	305	296	307	301	305	304.5	5.071	8
25	301	305	310	310	292	296	298	302	301.75	6.431	8
26	309		324		321		330		321	8.832	4
GESAMTMITTEL					305.8		$\mu\text{g}/\text{m}^3$				
ANZAHL DER EINZELWERTE					103						

Tabelle A16

STIMES 1.NOX 3-7.5.1982 BEI DER LIS ESSEN

KOMPONENTE STICKSTOFFDIOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 16 BIS 23 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 3 (DI.NACHM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE								MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	102		102		102		102		102	0	4
3	111		110		109		110		110	0.816	4
4	116		115		115		117		115.75	.956999999	4
5	120		120		124		118		120.5	2.517	4
6	105		105		105		105		105	0	4
7	78		78		78		79		78.25	0.5	4
8	79		79		79		79		79	0	4
9	102		100		102		98		100.5	1.915	4
10	104		104		106		108		105.5	1.915	4
11	107		104		110		106		106.75	2.5	4
12	89		89		90		89		89.25	0.5	4
14	95		95		98		97		96.25	1.5	4
15	94		94		96		92		94	1.633	4
17	112		119		119		121		117.75	3.948	4
19	111		114		112		116		113.25	2.217	4
20	96	100	102	105	105	102	102	103	101.88	2.9	8
21	99	98	103	101	107	104	106	104	102.75	3.196	8
22	70		72		71		72		71.25	.956999999	4
23	93	101	96	98	95	106	92	106	98.38	5.476	8
24	104	103	103	101	104	103	103	99	102.5	1.69	8
25	98	99	98	100	100	101	100	102	99.75	1.389	8
26	100		109		108		91		102	8.367	4
GESAMTMITTEL					100.6		$\mu\text{g}/\text{m}^3$				
ANZAHL DER EINZELWERTE					108						

Tabelle A17

STIMES I.NOX 3-7.5.1982 BEI DER LIS ESSEN

KOMPONENTE STICKSTOFFDIOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 31 BIS 39 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 5 (MIT.VORM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE								MITTELWERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
3	302		305		310		311		307	4.243	4
4	327		333		342		342		336	7.348	4
5	313		310		330		327		320	9.967	4
6	298		288		302		307		298.75	8.057	4
7	284		290		290		300		291	6.633	4
8	283		284		290		300		289.25	7.805	4
9	305		311		321		303		310	8.083	4
10	311		311		321		324		316.75	6.752	4
11	281		279		289		293		285.5	6.608	4
12	256		260		259		261		259	2.16	4
14	267		270		276		281		273.5	6.245	4
15	270		277		274		286		276.75	6.801	4
17	324		328		332		340		331	6.831	4
18	280		271		271		280		275.5	5.196	4
19	298		304		302				301.33	3.055	3
20	284	284	300	312	306	307	302	298	299.13	10.3	8
21	288	278	287	287	294	293	303	293	290.38	7.249	8
22	247		258		294		297		274	25.26	4
23	282	288	289	306	295	294	292	299	293.13	7.298	8
24	288	286	295	294	304	303	303	293	295.75	6.964	8
25	267	270	273	275	275	278	276		273.43	3.78	7
26	262		325		274		273		283.5	28.2	4
GESAMTMITTEL					293.9	$\mu\text{g}/\text{m}^3$					
ANZAHL DER EINZELWERTE					106						

Tabelle A18

STIMES I.NOX 3-7.5.1982 BEI DER LIS ESSEN

KOMPONENTE STICKSTOFFDIOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 7 BIS 14 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 7 (DO.VORM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE								MITTELWERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	330		329		325		327		327.75	2.217	4
3	322		323		320		324		322.25	1.708	4
4	344		350		346		350		347.5	3	4
5	292		296		285		295		292	4.967	4
6	307		304		298		300		302.25	4.031	4
7	303		303		303		303		303	0	4
8	303		303		303		303		303	0	4
9	334		334		328		332		332	2.828	4
10	303		307		303		310		305.75	3.403	4
11	278		281		282		291		283	5.598	4
12	277		279		282		284		280.5	3.109	4
14	282		289		282		288		285.25	3.775	4
15	274		281		274		282		277.75	4.349	4
17	324		328		322		336		327.5	6.191	4
18	303		308		310		305		306.5	3.109	4
20	302	299	284	272	284	287	290	290	288.5	9.35	8
21	289	281	293	279	283	294	292	284	286.88	5.842	8
22	308		301		297		310		304	6.055	4
23	307	292	278	287	283	286	274	281	286	10.14	8
24	290	290	294	297	284	272	288	274	286.13	8.983	8
25	287		290		287		291		288.75	2.062	4
26	315		278		244		279		279	28.99	4
GESAMTMITTEL					298.6	$\mu\text{g}/\text{m}^3$					
ANZAHL DER EINZELWERTE					104						

Tabelle A19

STIMES 1.NOX 3-7.5.1982 BEI DER LIS ESSEN

KOMPONENTE STICKSTOFFDIOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 16 BIS 23 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 8 (DO.NACHM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE								MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	62		64		60		66		63	2.582	4
3	62		64		61		63		62.5	1.291	4
4	66		66		66		65		65.75	0.5	4
5	52		52		48		55		51.75	2.872	4
6	53		54		52		53		53	0.816	4
7	81		81		81		81		81	0	4
8	71		71		71		71		71	0	4
9	52		52		44		52		50	4	4
10	55		57		56		58		56.5	1.291	4
11	53		54		53		54		53.5	0.577	4
12	57		60		59		61		59.25	1.708	4
14	57		57		56		58		57	0.816	4
15	52		58		54		57		55.25	2.754	4
17	62		64		62		64		63	1.155	4
18	54		57		58		55		56	1.826	4
19	71		79		63		65		69.5	7.188	4
20	55	57	59	58	54	57	61	61	57.75	2.55	8
21	64	63	67	67	66	64	67	65	65.375	1.598	8
22	65		63		67		69		66	2.582	4
23	49	58	56	56	53	55	56	58	55.125	2.949	8
24	66	65	68	68	66	71	65	69	67.25	2.121	8
25	57		58		58		60		58.25	1.258	4
26	55		64		61		63		60.75	4.031	4

GESAMTMITTEL 60.89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 108

Tabelle A20

STIMES 2.NOX 26.-29.10.1982 (LINEARE EICH.)

KOMPONENTE STICKSTOFFMONOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 5 BIS 8 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 1 (DI.VORM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE		MITTELWERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	560	557	558.5	2.121	2
3	535	538	536.5	2.121	2
5	517	519	518	1.414	2
7	534	534	534	0	2
8	527	527	527	0	2
11	514	512	513	1.414	2
13	521	522	521.5	0.707	2
15	484	487	485.5	2.121	2
17	568	569	568.5	0.707	2
18	550	550	550	0	2

GESAMTMITTEL 531.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 20

Tabelle A21

STIMES 2.NOX 26.-29.10.1982 (LINEARE EICH.)

KOMPONENTE STICKSTOFFMONOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 9 BIS 12 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 2 (DI.MIT.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE		MITTELWERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	319	320	319.5	0.707	2
3	300	302	301	1.414	2
5	297	303	300	4.243	2
7	304	304	304	0	2
8	298	298	298	0	2
11	291	290	290.5	0.707	2
13	295	295	295	0	2
15	271	269	270	1.414	2
17	321	323	322	1.414	2
18	317	317	317	0	2

GESAMTMITTEL 301.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 20

Tabelle A22

STIMES 2.NOX 26-29.10.1982 (LINEARE EICH.)

KOMPONENTE STICKSTOFFMONOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 15 BIS 16 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 3 (NI.VORM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE	MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	322	322	0	1
3	302	302	0	1
5	308	308	0	1
7	300	300	0	1
8	300	300	0	1
11	305	305	0	1
13	305	305	0	1
15	281	281	0	1
17	330	330	0	1
18	301	301	0	1

GESAMTMITTEL 305,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 10

Tabelle A23

STIMES 2.NOX 26.-29.10.1982 (LINEARE EICH.)

KOMPONENTE STICKSTOFFMONOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 17 BIS 24 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 4 (NI.MIT)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE	MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE			
2	208	208	206	206	207	1.155	4
3	193	195	197	199	196	2.582	4
5	197	199	199	198	198.25	.956999999	4
7	200	200	200	200	200	0	4
8	200	200	200	200	200	0	4
11	196	197	197	196	196.5	0.577	4
13	196	198	197	197	197	0.816	4
15	185	187	184	185	185.25	1.258	4
17	210	213	211	210	211	1.414	4
18	197	197	195	193	195.5	1.915	4

GESAMTMITTEL 198.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 40

Tabelle A24

STIMES 2.NOX 26.-29.10.1982 (LINEARE EICH.)

KOMPONENTE STICKSTOFFMONOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 25 BIS 26 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 5 (MI.NACHM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE	MITTEL=WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	791	791	0	1
3	768	768	0	1
5	770	770	0	1
11	725	725	0	1
13	749	749	0	1
15	680	680	0	1
17	812	812	0	1
18	724	724	0	1

GESAMTMITTEL 752,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
 ANZAHL DER EINZELWERTE 8

Tabelle A25

STIMES 2.NOX 26.-29.10.1982 (LINEARE EICH.)

KOMPONENTE STICKSTOFFMONOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 27 BIS 28 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 6 (DO.MIT.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE	MITTEL=WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	558	558	0	1
3	548	548	0	1
5	533	533	0	1
7	NICHT TEILGENOMMEN			
8	522	522	0	1
11	529	529	0	1
13	488	488	0	1
15	484	484	0	1
17	573	573	0	1
18	515	515	0	1

GESAMTMITTEL 527,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
 ANZAHL DER EINZELWERTE 9

Tabelle A26

STIMES 2.NOX 26.-9.10.1982 (LINEARE EICH.)

KOMPONENTE STICKSTOFFMONOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 29 BIS 36 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 7 (DO.NACHM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE				MITTELWERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	241	240	241	241	240.75	0.5	4
3	240	240	238	238	239	1.155	4
5	238	235	235	236	236	1.414	4
8	222	222	220	220	221	1.155	4
11	231	227	227	225	227.5	2.517	4
13	214	210	212	210	211.5	1.915	4
15	219	218	219	216	218	1.414	4
17	254	250	250	249	250.75	2.217	4
18	225	224	225	225	224.75	0.5	4

GESAMTMITTEL 229.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 36

Tabelle A27

STIMES 2.NOX 26.-29.10.1982 (LINEARE EICH.)

KOMPONENTE STICKSTOFFMONOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 37 BIS 38 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 8 (DO.-FR.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE				MITTELWERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	87				87	0	1
3	87				87	0	1
5	92				92	0	1
8	94				94	0	1
11	85				85	0	1
13	82				82	0	1
15	84				84	0	1
17	91				91	0	1
18	77				77	0	1

GESAMTMITTEL 86,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 9

Tabelle A28

STIMES 2.NOX 26.-29.10.1982 (LINEARE EICH.)

KOMPONENTE STICKSTOFFDIOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 9 BIS 12 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 2 (DI.MIT.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE				MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	373		369		371	2.828	2
3	348		350		349	1.414	2
5	339		341		340	1.414	2
7	330		330		330	0	2
8	352		352		352	0	2
11	341		344		342.5	2.121	2
13	343		343		343	0	2
15	336		338		337	1.414	2
17	361		359		360	1.414	2
18	373		372		372.5	0.707	2
19	341	346	334	348	342.25	6.238	4
22	322	323	310		318.33	7.234	3
24	313	319	317	320	317.25	3.096	4
26	309	296	314	278	299.25	16.07	4
27	343	341	360	343	346.75	8.884	4
GESAMTMITTEL				337.7	$\mu\text{g}/\text{m}^3$		
ANZAHL DER EINZELWERTE				39			

Tabelle A29

STIMES 2.NOX 26.-29.10.1982 (QUADRAT. EICH.)

KOMPONENTE STICKSTOFFDIOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 9 BIS 12 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 2 (DI.MIT.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE				MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
21	311		325	320	318.67	7.095	3
23	331	330	335	331	331.75	2.217	4
GESAMTMITTEL				326.1	$\mu\text{g}/\text{m}^3$		
ANZAHL DER EINZELWERTE				7			

Tabelle A30

STIMES 2.NOX 26.-29.10.1982 (LINEARE EICH.)

KOMPONENTE STICKSTOFFDIOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 17 BIS 24 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 4 (MI.MIT.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE								MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	174		174		176		178		175.5	1.915	4
3	159		158		159		160		159	0.816	4
5	168		166		166		165		166.25	1.258	4
7	170		170		170		170		170	0	4
8	168		168		168		168		168	0	4
11	172		173		173		176		173.5	1.732	4
13	164		164		162		165		163.75	1.258	4
15	150		149		145		148		148	2.16	4
17	175		176		175		177		175.75	.9569999999	4
18	162		162		162		165		162.75	1.5	4
19	160	152	148	145	155	157	151	158	153.25	5.175	8
22	167	166	176		166	182	162	173	170.29	6.993	7
24	154	157	150	158	151	153	154	156	154.13	2.8	8
26	162	152	162	144	157	148	164	152	155.13	7.279	8

GESAMTMITTEL 162.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 71

Tabelle A31

STIMES 2.NOX 26.-29.10.1982 (QUADRAT. EICH.)

KOMPONENTE STICKSTOFFDIOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 17 BIS 24 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 4 (MI.MIT.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE								MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
21	153	153	155	155	154		156	157	154.71	1.496	7
23	157	159	156	157	154	156	162	155	157	2.507	8
27	158	154	160	157	164	153	159	154	157.38	3.701	8

GESAMTMITTEL 156.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ANZAHL DER EINZELWERTE 23

Tabelle A32

STIMES 2.NOX 26.-29.10.1982 (LINEARE EICH.)

KOMPONENTE STICKSTOFFDIOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 29 BIS 36 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 7 (DO.NACHM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE								MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	471		471		471		471		471	0	4
3	466		470		470		470		469	2	4
5	445		451		454		454		451	4.243	4
8	451		451		455		455		453	2.309	4
11	473		478		478		481		477.5	3.317	4
13	432		435		435		437		434.75	2.062	4
15	413		415		421		419		417	3.651	4
17	468		470		471		471		470	1.414	4
18	460		458		461		461		460	1.414	4
19	430	428	419	438	442	426	418	424	428.13	8.459	8
24	429	420	436	439	431	435	411	434	429.38	9.395	8
26	426	393	430	431	397	409	426	410	415.25	15.08	8
27	426		430		423		431		427.5	3.697	4
GESAMTMITTEL						442.3		$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
ANZAHL DER EINZELWERTE						64					

Tabelle A33

STIMES 2.NOX 26.-29.10.1982 (QUADRAT. EICH.)

KOMPONENTE STICKSTOFFDIOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 29 BIS 36 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 7 (DO.NACHM.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE								MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
19	418	408	402	420	419	406	400	404	409.63	8.141	8
21	419	423	429	415	431	432	432	432	426.63	6.739	8
23	408	415	417	423	412	415	414	419	415.38	4.502	8
26	420	390	427	431	396	403	424	407	412.25	15.3	8
27	408		412		402		411		408.25	4.5	4
GESAMTMITTEL						415.1		$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
ANZAHL DER EINZELWERTE						36					

Tabelle A34

STIMES 2.NOX 26.-29.10.1982 (LINEARE EICH.)

KOMPONENTE STICKSTOFFDIOXID

MESSWERTE VON LFD.NR. 37 BIS 38 (KONZENTRATIONSANGABEN IN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PRUEFGAS 8 (DO.-FR.)

TEILNEHMER NR.	MESSWERTE								MITTEL= WERT	STREUUNG	ANZAHL DER EINZELWERTE
2	102								102	0	1
3	105								105	0	1
5	102								102	0	1
8	102								102	0	1
11	116								116	0	1
13	101								101	0	1
15	104								104	0	1
17	110								110	0	1
18	109								109	0	1
GESAMTMITTEL						105,7		$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
ANZAHL DER EINZELWERTE						9					

Tabelle A39

RINGVERSUCH IN DER L I S

VOM 25. - 29. APRIL 1983

KOMPONENTE: OZON

DATUM: 28.04.83

PRUEFGAS: PG 5

Tabelle A40

RINGVERSUCH IN DER L I S

VOM 25. - 29. APRIL 1983

KOMPONENTE: OZON

DATUM: 26./27.04.83

PRUEFGAS: PG NACHT 1

TN-CODE	I	LAUFENDE NUMMER DES MESSWERTES...										I	ZAHL DER WERTE	I	MITTEL- WERT	I	STREU- UNG	I	LAUFENDE NUMMER DES MESSWERTES...										I	ZAHL DER WERTE	I	MITTEL- WERT	I	STREU- UNG	I
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10								1	2	3	4	5	6	7	8	9	10							
1	I		105	104	106							I	3	I	105	I	1	I	39	I	1	I	39	I	0	I	0	I							
2	I	88	91	90	90							I	4	I	89.8	I	1.26	I	30	I	1	I	30	I	0	I	0	I							
3	I	119	120	119	119							I	4	I	119.	I	.500	I	37.8	I	1	I	37.8	I	0	I	0	I							
4	I	122	118	117	117							I	4	I	119.	I	2.38	I	40	I	1	I	40	I	0	I	0	I							
5	I	98	100	98	99							I	4	I	98.8	I	.957	I	35	I	1	I	35	I	0	I	0	I							
6	I	77	84	85	85							I	4	I	82.8	I	3.86	I	33	I	1	I	33	I	0	I	0	I							
7	I	100	106	105	105							I	4	I	104	I	2.71	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
8	I	101	104.	102	101							I	4	I	102.	I	1.23	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
9	I		101	100	100							I	3	I	100.	I	.577	I	37	I	1	I	37	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
11	I	66	70	70	70							I	4	I	69	I	2.00	I	27	I	1	I	27	I	0	I	0	I							
12	I	94	100	99	103							I	4	I	99	I	3.74	I	33	I	1	I	33	I	0	I	0	I							
13	I	88	88	89	90							I	4	I	88.8	I	.957	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
14	I	94	105	107	108							I	4	I	104.	I	6.45	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
15	I											I	0	I	0	I	0	I	31.3	I	1	I	31.3	I	0	I	0	I							
16	I	67	69	65	64							I	4	I	66.3	I	2.22	I	39	I	1	I	39	I	0	I	0	I							
17	I	100	102	102	102							I	4	I	102.	I	1	I	36	I	1	I	36	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
21	I	112	111	116	107							I	4	I	112.	I	3.70	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
22	I	102	102	104	103							I	4	I	103.	I	.957	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
23	I	104	101	99	106							I	4	I	103.	I	3.11	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
24	I	108	109	110	111							I	4	I	110.	I	1.29	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
25	I	99	95	95	97	96	98	94	97			I	8	I	96.4	I	1.69	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
26	I	105	101	101	107	102	100	105	102			I	8	I	103.	I	2.47	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
27	I	97	100	104	107							I	4	I	102	I	4.40	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
28	I	112	112	110	111	112	110	111	110			I	8	I	111	I	.926	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0	I		I	0	I	0	I	0	I	0	I							
	I											I	0	I	0	I	0																		

Berichte der

LANDESANSTALT FÜR IMMISSIONSSCHUTZ DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN, ESSEN

- LIS-Berichte -

Die LIS-Berichte haben spezielle Themen aus den wissenschaftlichen Untersuchungen der LIS zum Gegenstand. Die in der Regel umfangreichen Texte sind nur in begrenzter Auflage vorrätig. Einzel Exemplare werden Interessenten auf Anforderung kostenlos zur Verfügung gestellt.

Anforderungen sind zu richten an die

Landesanstalt für Immissionsschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen
Wallneyer Str. 6
4300 E s s e n 1

- Berichte-Nr. 1: KRAUTSCHEID, S. und P. NEUTZ:
(vergriffen) LIDAR zur Fernüberwachung von Staubemissionen.
- Nachweis der Kalibrierfähigkeit eines LIDAR-Systems - (1978).
- Berichte-Nr. 2: BUCK, M.:
(vergriffen) Die Bedeutung unterschiedlicher Randbedingungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität (1978).
- Berichte-Nr. 3: SCHEICH, G.:
(vergriffen) Entwicklung und Anwendung von Ausbreitungsmodellen und Luftüberwachungsprogramme in den USA (1979).
- Berichte-Nr. 4: SPLITTGERBER, H. und K.H. WIETLAKE:
(vergriffen) Ermittlung der Luftschalldämmung von Bauelementen für Industriebauten am Bau (1979).
- Berichte-Nr. 5: SPLITTGERBER, H.:
(vergriffen) Zur Problematik der Meßgrößen und Meßwerte bei Erschütterungsmissionen (1979).
- Berichte-Nr. 6: STRAUCH, H. und K.H. GOLDBERG:
(vergriffen) Ermittlung der Dämmwirkung von Dachentlüftern für Werkshallen im Einbauzustand unter Berücksichtigung der baulichen Nebenwege (1979).
- Berichte-Nr. 7: KRAUSE, G.M.H., B. PRINZ UND K. ADAMEK:
(vergriffen) Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Falschfarbenfotografie für die Aufdeckung und Dokumentation von Immissionswirkungen auf Pflanzen (1980).
- Berichte-Nr. 8: WIETLAKE, K.H.:
(vergriffen) Erschütterungsminderung durch "Direktabfederung" von Schabotte-Schmiedehämmern (1980).
- Berichte-Nr. 9: STRAUCH, H.:
(vergriffen) Methoden zur Aufstellung von Lärminderungsplänen (1980).
- Berichte-Nr. 10: HILLEN, R.:
(vergriffen) Untersuchung zur flächenbezogenen Geräuschbelastungs-Kennzeichnung -Ziele, Methodik, Ergebnisse- (1980).
- Berichte-Nr. 11: MANNS, H., H. GIES und W. STRAMPLAT:
(vergriffen) Erprobung des Staub-Immissionsmeßgerätes FH62I für die kontinuierliche Bestimmung der Schwebstoffkonzentration in Luft (1980).
- Berichte-Nr. 12: GIEBEL, J.:
(vergriffen) Verhalten und Eigenschaften atmosphärischer Sperrschichten (1981).
- Berichte-Nr. 13: BRÖKER, G., H. GLIWA und E. MEURISCH:
Abscheidegrade von biologisch- und chemisch-aktiven Aggregaten zur Desodorierung osmogener Abluft von Tierkörperbeseitigungsanlagen (1981).

- Berichte-Nr. 14: BRANDT, C.J.:
(vergriffen) Untersuchungen über Wirkungen von Fluorwasserstoff auf Lolium Multiflorum und andere Nutzpflanzen (1981).
- Berichte-Nr. 15: WELZEL, K. und H.D. WINKLER:
(vergriffen) Emission und interner Kreislauf von Thallium bei einem Drehrohrofen mit Schwebegewärmeaustauscher zur Herstellung von Portlandzementklinker unter Einsatz von Purpurerz als Eisenträger. - 1. Bericht - (1981).
- Berichte-Nr. 16: PRINZ, B. und E. KOCH:
Umweltpolitik und technologische Entwicklung in der VR China (1984).
- Berichte-Nr. 17: BRÖKER, G. und H. GLIWA:
Untersuchungen zu den Dioxin-Emissionen aus den kommunalen Hausmüllverbrennungsanlagen in Nordrhein-Westfalen (1982).
- Berichte-Nr. 18: BUCK, M., H. IXFELD und K. ELLERMANN:
Die Entwicklung der Immissionsbelastung in den letzten 15 Jahren in der Rhein-Ruhr-Region (1982).
- Berichte-Nr. 19: PFEFFER, H.U.:
Das Telemetrische Echtzeit-Mehrkomponenten-Erfassungssystem TEMES zur Immissionsüberwachung in Nordrhein-Westfalen (1982).
- Berichte-Nr. 20: BACH, R.W.:
Über Schätzfunktionen zur Bestimmung hoher Quantile der Grundgesamtheit luftverunreinigender Schadstoffkonzentrationen aus Stichproben (1982).
- Berichte-Nr. 21: STRAUCH, H.:
(vergriffen) Hinweise zur Anwendung flächenbezogener Schalleistungspegel (1982).
- Berichte-Nr. 22: SPLITZGERBER, H.:
Verfahren zur Auswertung von Erschütterungsmessungen und zur Beurteilung von Erschütterungsimmissionen (1982).
- Berichte-Nr. 23: KRAUSE, G.M.H.:
(vergriffen) Immissionswirkungen auf Pflanzen - Forschungsschwerpunkte in den Vereinigten Staaten von Amerika. Bericht über eine Reise in die USA und die Teilnahme am 13. Air Pollution Workshop in Ithaca, N. Y., in der Zeit vom 02.05.-24.05.1981 (1982).
- Berichte-Nr. 24: KÜLSKE, S.:
(vergriffen) Analyse der Periode sehr hoher lokaler Schadstoffbelastungen im Ruhrgebiet vom 15.01.1982 bis 20.01.1982 (1982).
- Berichte-Nr. 25: VAN HAUT, H. und G.H.M. KRAUSE:
(vergriffen) Wirkungen von Fluorwasserstoff-Immissionen auf die Vegetation (1982).
- Berichte-Nr. 26: KOCH, E., V. THIELE, J. GIEBEL, H. STRAUCH und P. ALTENBECK:
Empfehlungen für die problemgerechte Erstellung von Immissionsschutzgutachten in Bauleitplanverfahren (1982).
- Berichte-Nr. 27: MANNS, H., H. GIES und G. NITZ:
(vergriffen) Verbesserung der Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit von Messungen zur Ermittlung aromatischer Kohlenwasserstoffe in der Außenluft (1982).
- Berichte-Nr. 28: PRINZ, B., G.M.H. KRAUSE und H. STRATMANN:
(vergriffen) Vorläufiger Bericht der Landesanstalt für Immissionsschutz über Untersuchungen zur Aufklärung der Waldschäden in der Bundesrepublik Deutschland (1982).
- Berichte-Nr. 29: GIEBEL, J.:
Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen Sperrschichthöhen und Immissionsbelastung (1983).
- Berichte-Nr. 30: MANNS, H. und H. GIES:
Ergebnisse der Laborprüfung und Optimierung des meßtechnischen Teiles der Ozon-Meßplätze im Meßnetz LIMES-TEMES (1983).

- Berichte-Nr. 31: BEINE, H., R. SCHMIDT UND M. BUCK:
Ein Meßverfahren zur Bestimmung des Schwefelsäure- und Sulfatgehaltes in Luft (1983).
- Berichte-Nr. 32: BEIER, R. und P. BRUCKMANN:
Messung und Analyse von Kohlenwasserstoff-Profilen im Rhein-Ruhrgebiet (1983).
- Berichte-Nr. 33: FRONZ, W.:
(vergriffen) Ermittlung von Verkehrsgeräusch-Immissionen
- zum tageszeitlichen Verlauf des Geräuschpegels und des Verkehrsaufkommens an Bundes- und Sammelstraßen (1983).
- Berichte-Nr. 34: BRÖKER, G.:
Zusammenfassende Darstellung der Emissionssituation in Nordrhein-Westfalen und der Bundesrepublik Deutschland für Stickstoffoxide (1983).
- Berichte-Nr. 35: PIORR, D. und R. HILLEN:
Veränderung akustischer Kenngrößen infolge der nächtlichen Abschaltung von Lichtsignalanlagen (1983).
- Berichte-Nr. 36: BUCK, M., H. IXFELD und K. ELLERMANN:
Benzol-Immissionsmessungen im Lande Nordrhein-Westfalen (1983).
- Berichte-Nr. 37: BACH, R.-W. und H. STRATMANN:
Untersuchungen zur Bestimmung der Aufnahme rate des IRMA-Gerätes bei verschiedenen Anströmverhältnissen (1983).
- Berichte-Nr. 38: WIETLAKE, K.H.:
(vergriffen) Beurteilung und Minderung tieffrequenter Geräusche (1983).
- Berichte-Nr. 39: STRAUCH, H. und K. SCHWENGER:
Geräusche und Erschütterungen, verursacht durch elektrisch angetriebene Wärmepumpen (1983).
- Berichte-Nr. 40: BRÖKER, G. und B. SCHILLING:
Schwermetallemissionen bei der Verbrennung kommunaler Klärschlämme (1983).
- Berichte-Nr. 41: HILLEN, R.:
Über Möglichkeiten zur Verbesserung der Qualität von Schießgeräuschmessungen im Immissionsbereich (1983).
- Berichte-Nr. 42: KLEIN, M.:
Untersuchung zur Schallausbreitung im Freien - Ziele, Physik der Schallausbreitung, Vorgehensweise, Ergebnisse - (1983).
- Berichte-Nr. 43: PFEFFER, H.-U., S. KÜLSKE und R. BEIER:
Jahresbericht 1981 über die Luftqualität an Rhein und Ruhr.
Ergebnisse aus dem telemetrischen Immissionsmeßnetz TEMES in Nordrhein-Westfalen. (1984)
- Berichte-Nr. 44: BUCK, M., H. IXFELD und R. BEIER:
Immissionsbelastung durch Fluor-Verbindungen in der Nachbarschaft der Aluminiumhütte LMG in Essen. (1984).
- Berichte-Nr. 45: STRAUCH, H. und R. HILLEN:
Geräuschimmissionen in Großstädten; Flächenbezogene Kennzeichnung dieser Geräuschimmissionen (1984).
- Berichte-Nr. 46: BUCK, M. und P. BRUCKMANN:
Air quality surveillance in the Federal Republic of Germany (1984).

- Berichte-Nr. 47: BEIER, R.:
Kohlenwasserstoffbelastung in Ahlen - eine statistische Analyse -. (1984)
- Berichte-Nr. 48: SCHADE, H.:
Prognose der Schadstoffemissionen aus Verbrennungsanlagen im Belastungsgebiet
Rheinschiene-Süd für die Jahre 1985 und 1990. (1984)
- Berichte-Nr. 49: STRATMANN, H.:
Wirkungen von Luftverunreinigungen auf die Vegetation.
Bewertung der Luftanalyse auf der Grundlage weiterentwickelter Dosis-
Wirkungsbeziehungen für Schwefeldioxid und Ozon zur Ursachenaufklärung der
neuartigen Waldschäden. (1984)
- Berichte-Nr. 50: GOLDBERG, K.H.:
Untersuchungen zu Schießlärminderungen, dargestellt an Fallbeispielen. (1984)
- Berichte-Nr. 51: Messen und Beurteilen von Lichtimmissionen (1984).

Anmerkung:

Die LIS-Berichte - auch die vergriffenen - stehen Interessenten in zahlreichen Universitäts- und Hochschulbibliotheken zur Ausleihe bzw. Einsichtnahme zur Verfügung.