



Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES)

Stickoxide und Ozon

vom 21. bis 25. September 2020

[LANUV-Fachbericht 112](#)

Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES)

Stickoxide und Ozon

vom 21. bis 25. September 2020

[LANUV-Fachbericht 112](#)

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
Recklinghausen 2021

IMPRESSUM

| | |
|---------------------|---|
| Herausgeber | Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen Telefon 02361 305-0 Telefax 02361 305-3215 E-Mail: poststelle@lanuv.nrw.de |
| Bearbeitung | Thorsten Zang (LANUV) |
| Titelbild | LANUV |
| Stand | März 2021 |
| ISSN | 1864-3930 (Print), 2197-7690 (Internet), LANUV-Fachbericht |
| Informationsdienste | Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und Verbraucherschutz unter • www.lanuv.nrw.de Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im • WDR-Videotext |
| Bereitschaftsdienst | Nachrichtenbereitschaftszentrale des LANUV (24-Std.-Dienst) Telefon 0201 714488 |

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

Inhalt

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | Einleitung | 4 |
| 1.1. | Ziele des Ringversuches | 4 |
| 1.2. | Zeitplan | 4 |
| 1.3. | Teilnehmerliste | 6 |
| 1.4. | Übersicht über die eingesetzten Messverfahren | 7 |
| 1.5. | Erläuterung Bewertungsteil und ergänzende Prüfgasangebote | 9 |
| 2. | Zusammenfassung der Ergebnisse | 10 |
| 3. | Bewertungsteil | 11 |
| 3.1. | Bewertung nach dem z'-score Verfahren | 11 |
| 3.2. | Ermittlung der Vorgabekonzentration (Sollkonzentration) und der Unsicherheit der Eignungsbekanntgabe | 11 |
| 3.2.1. | Ermittlung des zugewiesenen Wertes | 11 |
| 3.2.2. | Ermittlung der Unsicherheit für die Eignungsbeurteilung | 12 |
| 3.3. | Prüfgasangebote | 13 |
| 3.4. | Kenngößen der Teilnehmermesswerte | 14 |
| 3.5. | Teilnehmer der Gruppe I | 15 |
| 3.5.1. | z'-score Auswertung Stickstoffdioxid | 15 |
| 3.5.2. | z'-score Auswertung Ozon | 22 |
| 3.5.3. | z'-score Auswertung Stickstoffmonoxid | 29 |
| 3.6. | Teilnehmer der Gruppe II | 36 |
| 3.6.1. | z'-score Auswertung Stickstoffdioxid | 36 |
| 3.6.2. | z'-score Auswertung Ozon | 43 |
| 3.6.3. | z'-score Auswertung Stickstoffmonoxid | 50 |
| 4. | Ergänzende Prüfgasangebote und Auswertungen | 57 |
| 4.1. | Messunsicherheiten der Teilnehmer – E _n -Zahlen | 57 |
| 4.2. | Gruppe I | 58 |
| 4.2.1. | E _n -Zahlen Stickstoffdioxid | 58 |
| 4.2.2. | E _n -Zahlen Ozon | 60 |
| 4.2.3. | E _n -Zahlen Stickstoffmonoxid | 62 |
| 4.3. | Gruppe II | 64 |
| 4.3.1. | E _n -Zahlen Stickstoffdioxid | 64 |
| 4.3.2. | E _n -Zahlen Ozon | 66 |
| 4.3.3. | E _n -Zahlen Stickstoffmonoxid | 68 |
| 4.4. | Vergleichsmessungen ORSA-Röhrchen | 70 |
| 4.4.1. | Benzol | 71 |
| 5. | Anhang | 74 |
| 5.1. | ORSA-Vergleichsmessungen | 74 |

1. Einleitung

In der Zeit vom 21. bis 25. September 2020 fand im LANUV NRW ein Ringversuch der staatlichen Immissionsmessstellen der Bundesländer (STIMES) statt. Der Ringversuch beinhaltete die Messkomponenten Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Ozon.

Folgende Messverfahren waren beteiligt:

Tabelle 1: Anzahl der Teilnehmer

| Anzahl der Teilnehmer | Verfahren | Anzahl |
|-----------------------|--|--------|
| 19 | Chemilumineszenz (NO und NO ₂) | 25 |
| | UV-Absorption CAPS (NO ₂) | 3 |
| | UV-Absorption (Ozon) | 25 |

Bedingt durch die Covid-19-Pandemie fand der STIMES-Ringversuch 2020 in zwei Teilnehmergruppen statt. Für jede dieser Gruppen erfolgte die Vorgabe des zugewiesenen Wertes (des Sollwertes) durch die Mittelwerte der von den nationalen Referenzlaboratorien ermittelten Konzentrationen, also durch das UBA und das LANUV gemeinsam.

Ergänzend zum Ringversuchsangebot wurden beprobte ORSA-Röhrchen für BTEX-Vergleichsmessungen an interessierte Teilnehmer verteilt.

1.1. Ziele des Ringversuches

- Vergleich der Messergebnisse für verschiedene Prüfgaskonzentrationen im Bereich der Grenzwerte und typischer Außenluftbedingungen
- Vorgabe von Referenzwerten mit definierter Unsicherheit

1.2. Zeitplan

Montag, den 21.09.2020

| Uhrzeit | | | | |
|----------|-------|-----------------------------|-----------|---------|
| Von | Bis | Was? | Wo? | Prüfgas |
| ab 08:00 | 17:30 | Anreise und Aufbau Gruppe I | Technikum | |

Dienstag, den 22.09.2020

Gruppe I

| Uhrzeit | | | | |
|---------|-------|---|-----------|---------|
| Von | Bis | Was? | Wo? | Prüfgas |
| 08:00 | 10:00 | Kalibrierzeit, Nullgas auf der Leitung | Technikum | |
| | | Bewertungsangebote für die z'score Auswertung | | |
| 10:00 | 10:45 | Nullgas | | PG 1 a |
| 11:00 | 11:45 | 500 ppb NO | | PG 2 a |
| 12:00 | 12:45 | GPT 300 ppb NO / 200 ppb NO ₂ | | PG 3 a |
| 13:00 | 13:45 | 200 ppb Ozon | | PG 4 a |
| 14:00 | 14:30 | Besprechung | Technikum | |
| 14:00 | 14:45 | GPT 100 ppb NO / 100 ppb NO ₂ | | PG 5 a |
| 15:00 | 15:45 | 100 ppb Ozon | | PG 6 a |
| 16:00 | 16:45 | 14 ppb NO ₂ | | PG 7 a |
| 17:00 | 17:45 | 14 ppb Ozon | | PG 8 a |

| Uhrzeit | | | | |
|---------|-------|---|-----|---------|
| Von | Bis | Was? | Wo? | Prüfgas |
| 18:00 | 18:45 | GPT 140 ppb NO / 60 ppb NO ₂ | | PG 9 a |
| 19:00 | 19:45 | 60 ppb Ozon | | PG 10 a |
| 20:00 | 20:45 | GPT 50 ppb NO / 25 ppb NO ₂ | | PG 11 a |
| 21:00 | 21:45 | 25 ppb Ozon | | PG 12 a |

Mittwoch, den 23.09.2020

| Uhrzeit | | | | |
|---------|-------|------------------------------|-----------|---------|
| Von | Bis | Was? | Wo? | Prüfgas |
| 07:00 | 13:00 | Abbau und Abreise Gruppe I | Technikum | |
| 13:00 | 19:00 | Anreise und Aufbau Gruppe II | | |

Donnerstag, den 24.09.2020

Gruppe II

| Uhrzeit | | | | |
|---------|-------|--|-----------|---------|
| Von | Bis | Was? | Wo? | Prüfgas |
| 08:00 | 10:00 | Kalibrierzeit, Nullgas auf der Leitung | Technikum | |
| | | Bewertungsangebote für die z'score Auswertung | | |
| 10:00 | 10:45 | Nullgas | | PG 1 b |
| 11:00 | 11:45 | 500 ppb NO | | PG 2 b |
| 12:00 | 12:45 | GPT 300 ppb NO / 200 ppb NO ₂ | | PG 3 b |
| 13:00 | 13:45 | 200 ppb Ozon | | PG 4 b |
| 14:00 | 14:30 | Besprechung | Technikum | |
| 14:00 | 14:45 | GPT 100 ppb NO / 100 ppb NO ₂ | | PG 5 b |
| 15:00 | 15:45 | 100 ppb Ozon | | PG 6 b |
| 16:00 | 16:45 | 14 ppb NO ₂ | | PG 7 b |
| 17:00 | 17:45 | 14 ppb Ozon | | PG 8 b |
| 18:00 | 18:45 | GPT 140 ppb NO / 60 ppb NO ₂ | | PG 9 b |
| 19:00 | 19:45 | 60 ppb Ozon | | PG 10 b |
| 20:00 | 20:45 | GPT 50 ppb NO / 25 ppb NO ₂ | | PG 11 b |
| 21:00 | 21:45 | 25 ppb Ozon | | PG 12 b |

Freitag, den 25.09.2020

| Uhrzeit | | | | |
|----------|-------|-----------------------------|-----------|---------|
| Von | Bis | Was? | Wo? | Prüfgas |
| ab 08:00 | 17:30 | Abbau und Abreise Gruppe II | Technikum | |

1.3. Teilnehmerliste

Tabelle 2: Teilnehmerliste

| Messstelle | Straße | PLZ | Ort |
|---|------------------------------------|------------|---------------------------------|
| LANUV FB 43 | Wallneyer Str. 6 | 45133 | Essen |
| Umweltbundesamt Außenstelle Langen | Paul-Ehrlich-Straße 29 | 63225 | Langen |
| RIVM Niederlande | Postbus 1 | NL-3720 | BA Bilthoven, Niederlande |
| Senatorin für Klimaschutz, Um- welt, Mobilität, Stadtentwicklung und Wohnungsbau (Bremen) | Contrescarpe 72 | 28195 | Bremen |
| Landesamt für Umwelt- und Ar- beitsschutz Saarbrücken | Don-Bosco-Str. 1 | 66119 | Saarbrücken |
| Landesamt für Umwelt, Natur- schutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern | Goldberger Straße 12 | 18273 | Güstrow |
| Thüringer Landesamt für Umwelt, Bergbau und Naturschutz | Göschwitzer Straße 41 | 07745 | Jena |
| Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft Sachsen | Altwahnsdorf 12 | 01445 | Radebeul |
| Hessisches Landesamt für Natur- schutz, Umwelt und Geologie | Rheingastr. 186 | 65203 | Wiesbaden |
| Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt Außenstelle Magdeburg | Wallonerberg 6 - 7 | 39104 | Magdeburg |
| Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim Niedersachsen | Goslarsche Straße 3 | 31134 | Hildesheim |
| Staatliches Umweltamt Luxemburg (ADENV) | 1, Avenue Rock´n´Roll | L-4361 | Esch-Sur-Al- zette |
| Institut für Hygiene und Umwelt, Hamburg | Marckmannstraße 129a | 20539 | Hamburg |
| Landesamt für Umwelt, Rheinland-Pfalz | Rheinallee 97-101 | 55118 | Mainz |
| Senatsverwaltung für Umwelt, Verkehr und Klimaschutz Berlin | Brückenstraße 6 | 10179 | Berlin |
| Landesamt für Umwelt Brandenburg | Seeburger Chaussee 2 | 14476 | Potsdam |
| Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein | Oelixdorfer Straße 2 | 25509 | Itzehoe |
| Bayerisches Landesamt für Umwelt | Bürgermeister-Ulrich-Straße 160 | 86179 | Augsburg |
| LANUV FB 42 | Wallneyer Str. 6 | 45133 | Essen |

1.4. Übersicht über die eingesetzten Messverfahren

Tabelle 3: Eingesetzte Messverfahren

| TN | Analysemethoden | Komponente |
|------|-----------------------|-----------------|
| TN01 | Horiba APNA 370 | NO |
| TN01 | Horiba APNA 370 | NO ₂ |
| TN01 | Horiba APOA 370 | O ₃ |
| TN02 | Thermo TE 42i | NO |
| TN02 | Thermo TE 42i | NO ₂ |
| TN02 | Thermo TE 49i | O ₃ |
| TN03 | Horiba APNA 370 | NO |
| TN03 | Horiba APNA 370 | NO ₂ |
| TN03 | Horiba APOA 370 | O ₃ |
| TN04 | Horiba APNA 370 | NO |
| TN04 | Horiba APNA 370 | NO ₂ |
| TN04 | Horiba APOA 370 | O ₃ |
| TN05 | Teledyne API 200 E | NO |
| TN05 | Teledyne API 200 E | NO ₂ |
| TN05 | Thermo TE 49i | O ₃ |
| TN06 | Horiba APNA 370 | NO |
| TN06 | Horiba APNA 370 | NO ₂ |
| TN06 | Environnement O3 42 M | O ₃ |
| TN08 | Teledyne API T200P | NO |
| TN08 | Teledyne API T200P | NO ₂ |
| TN08 | Thermo TE 49i | O ₃ |
| TN09 | Horiba APNA 370 | NO |
| TN09 | Horiba APNA 370 | NO ₂ |
| TN09 | Thermo TE 49i | O ₃ |
| TN10 | Environnement AS 32 M | NO ₂ |
| TN15 | Horiba APNA 370 | NO |
| TN15 | Horiba APNA 370 | NO ₂ |
| TN15 | Horiba APOA 370 | O ₃ |
| TN16 | Environnement AS 32 M | NO ₂ |
| TN17 | Horiba APNA 370 | NO |
| TN17 | Horiba APNA 370 | NO ₂ |
| TN17 | Horiba APOA 370 | O ₃ |
| TN18 | Horiba APNA 370 | NO |
| TN18 | Horiba APNA 370 | NO ₂ |
| TN18 | Horiba APOA 370 | O ₃ |
| TN19 | Thermo TE 42i | NO |
| TN19 | Thermo TE 42i | NO ₂ |
| TN19 | Thermo TE 49i | O ₃ |

| TN | Analysemethoden | Komponente |
|-----------|------------------------|-------------------|
| TN20 | Horiba APNA 370 | NO |
| TN20 | Horiba APNA 370 | NO ₂ |
| TN20 | Thermo TE 49i | O ₃ |
| TN24 | Horiba APNA 370 | NO |
| TN24 | Horiba APNA 370 | NO ₂ |
| TN24 | Horiba APOA 370 | O ₃ |
| TN25 | Horiba APNA 370 | NO |
| TN25 | Horiba APNA 370 | NO ₂ |
| TN25 | Horiba APOA 370 | O ₃ |
| TN26 | Horiba APNA 370 | NO |
| TN26 | Horiba APNA 370 | NO ₂ |
| TN26 | Horiba APOA 370 | O ₃ |
| TN27 | Horiba APNA 370 | NO |
| TN27 | Horiba APNA 370 | NO ₂ |
| TN27 | Horiba APOA 370 | O ₃ |
| TN28 | Thermo TE 42i | NO |
| TN28 | Thermo TE 42i | NO ₂ |
| TN28 | Teledyne T400 | O ₃ |
| TN29 | Horiba APNA 370 | NO |
| TN29 | Horiba APNA 370 | NO ₂ |
| TN29 | Thermo TE 49i | O ₃ |
| TN30 | Horiba APNA 370 | NO |
| TN30 | Horiba APNA 370 | NO ₂ |
| TN30 | Horiba APOA 370 | O ₃ |
| TN31 | Thermo TE 42i | NO |
| TN31 | Thermo TE 42i | NO ₂ |
| TN31 | Horiba APOA 370 | O ₃ |
| TN32 | Teledyne T500U CAPS | NO ₂ |
| TN34 | Horiba APNA 370 | NO |
| TN34 | Horiba APNA 370 | NO ₂ |
| TN34 | Horiba APOA 370 | O ₃ |
| TN35 | Horiba APNA 370 | NO |
| TN35 | Horiba APNA 370 | NO ₂ |
| TN35 | Horiba APOA 370 | O ₃ |
| TN37 | - | NO ₂ |
| TN38 | - | NO ₂ |
| TN38 | - | O ₃ |
| TN42 | - | NO ₂ |
| TN42 | - | O ₃ |
| TN07 | ORSA | Benzol |

| TN | Analysemethoden | Komponente |
|------|-----------------|------------|
| TN12 | ORSA | Benzol |
| TN13 | ORSA | Benzol |
| TN22 | ORSA | Benzol |
| TN23 | ORSA | Benzol |
| TN33 | ORSA | Benzol |
| TN36 | ORSA | Benzol |
| TN39 | ORSA | Benzol |
| TN40 | ORSA | Benzol |
| TN41 | ORSA | Benzol |

1.5. Erläuterung Bewertungsteil und ergänzende Prüfgasangebote

Der vorliegende Bericht dient zur Dokumentation der Ergebnisse des STIMES-Ringversuches. Der Bericht ist in zwei Teile unterteilt.

- 1) Einen Bewertungsteil (Kapitel 3)
- 2) Ergänzende Angebote und Auswertungen (Kapitel 4)

Die Angebote des Bewertungsteiles dienen der Feststellung der Eignung eines Teilnehmerverfahrens zur Quantifizierung der interessierenden Komponenten. In Anlehnung an die Anforderungen der 39. BImSchV erfolgt die Beurteilung der Eignung anhand der Teilnehmermesswerte durch eine z'-score Auswertung. Über die erfolgreiche Teilnahme an einem Ringversuch wird zusätzlich zu diesem Bericht ein Teilnahmezertifikat ausgestellt.

Bedingt durch die Covid-19-Pandemie fand der STIMES-Ringversuch 2020 in zwei Teilnehmergruppen statt. Daher konnten, mit Ausnahme eines Nullgases, keine ergänzenden Prüfgasangebote dosiert werden.

2. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Standardabweichung der Teilnehmersmesswerte für die Bewertungsangebote ist, mit Ausnahme eines Angebotes für Stickstoffmonoxid mit 4,8 %, für alle Komponenten unter 2,5 %. Dies zeigt die hervorragende Präzision der Teilnehmerverfahren.

Innerhalb der Teilnehmergruppe liegen die z'-score Beträge durchweg unter 2. Alle Teilnehmer erfüllen die Anforderungen der z'-score Bewertung, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben. Die Abschnitte 3.5 und 3.6 zeigen die Ergebnisse und Bewertungen der Teilnehmer. Die Tatsache, dass die z'-scores für alle Angebote und Teilnehmer unterhalb 2 liegen, unterstreicht die hohe Ergebnisqualität der Teilnehmer. Alle Teilnehmer haben die Anforderungen des Bewertungsteils erfüllt und somit den Ringversuch bestanden.

In Abschnitt 4.4 befindet sich eine Übersicht über die Ergebnisse der BTEX-Vergleichsmessungen der ORSA-Röhrchen. Die Röhrchen wurden zur Vergleichsmessung für BTEX an interessierte Teilnehmer des Ringversuches verteilt. Die Analyse erfolgte dann in den Laboratorien der Teilnehmer bzw. wurde von den Teilnehmern an externe Auftragnehmer vergeben.

3. Bewertungsteil

3.1. Bewertung nach dem z'-score Verfahren

Der z'-score (z'-Wert) ist ein standardisiertes Maß für die systematische Abweichungskomponente eines Laboratoriums, berechnet unter Verwendung des zugewiesenen Wertes (Sollwert) und der Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung.

Ein z'-score, der den Betrag von 3 überschreitet, bedeutet eine Überschreitung der Kontrollgrenzen und somit einen fehlerhaften Wert. Ein z'-score oberhalb des Betrages 2 stellt ein Warnsignal dar.

Der z'-score wird nach folgender Formel berechnet:

$$z' = \frac{x - X}{\sigma}$$

| | |
|----------|--|
| z' | z'-score |
| x | Konzentration einzelner Teilnehmer |
| X | zugewiesener Wert (Sollwert) |
| σ | Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung |

Durch die Normierung auf die Präzisionsvorgabe gibt es für die z'-scores ein allgemeines Bewertungsschema:

| | |
|----------------|----------------------------|
| $ z' \leq 2$ | Ergebnis zufriedenstellend |
| $2 < z' < 3$ | Ergebnis fraglich |
| $ z' \geq 3$ | Ergebnis unzureichend |

Grundsätzlich wird allen Teilnehmern, die z'-score-Beträge größer als 2 erzielt haben, empfohlen, ihr Analyseverfahren zu überprüfen. Um für eine Ringversuchskomponente die Bewertung "erfolgreiche Teilnahme" zu erhalten, muss für mindestens zwei von drei Konzentrationsstufen ein z'-score-Betrag kleiner gleich 2 erzielt werden, für höchstens eine Stufe darf der z'-score-Betrag auch den Wert 2 überschreiten, muss aber kleiner als 3 bleiben.

3.2. Ermittlung der Vorgabekonzentration (Sollkonzentration) und der Unsicherheit der Eignungsbekanntgabe

3.2.1. Ermittlung des zugewiesenen Wertes

Bedingt durch die Covid-19-Pandemie fand der STIMES-Ringversuch 2020 in zwei Teilnehmergruppen statt. Für jede dieser Gruppen erfolgte die Vorgabe des zugewiesenen Wertes des Sollwertes durch die Mittelwerte der von den nationalen Referenzlaboratorien ermittelten Konzentrationen, also durch das UBA und das LANUV gemeinsam.

Eine robuste statistische Auswertung im Sinne der DIN ISO 13528 kommt, aufgrund der geringen Teilnehmerzahlen, nicht in Frage. Aus technischen Gründen, wie Wandungseffekten in Druckminderungsventilen oder der in situ Dosierung von Ozon, kann der Vorgabewert, mit wenigen Ausnahmen, nicht mit der gewünschten Unsicherheit über die Mischungsgleichung vorgegeben werden.

3.2.2. Ermittlung der Unsicherheit für die Eignungsbeurteilung

Die Vorgabe für die maximale Abweichung des Teilnehmerergebnisses vom Sollwert (Präzisionsvorgabe) leitet sich ab von der Anforderung an die einzuhaltende Messunsicherheit des Teilnehmerergebnisses. Diese setzt sich aus den wesentlichen Unsicherheitsbeträgen zusammen

- **der Unsicherheit der Prüfgaskonzentration/des Sollwertes (U_{ref})**; sie wird vom Veranstalter zusammen mit dem Sollwert angegeben und nachvollziehbar begründet
- **der maximal zulässigen Messunsicherheit des Teilnehmerergebnisses (U_{Lab})**; sie leitet sich aus den Datenqualitätszielen der entsprechenden EU-Tochtrichtlinien ab. Die in den EU-Richtlinien angegebenen Werte gelten für Feldmessungen. Da unter Ringversuchsbedingungen eine Reihe von Messunsicherheitskomponenten wie Probenahmeeffekte, Langzeitdriften oder Querempfindlichkeiten nicht zum Tragen kommen, wurden die zulässigen Toleranzen der Datenqualitätsanforderungen halbiert (siehe Tabelle 4). Entsprechende Unsicherheitsberechnungen nach dem Muster der VDI 4202 bzw. den CEN-Normen EN 14211 und 14212 für NO_2 und SO_2 haben gezeigt, dass die o. g. Anforderungen eine plausible Größenordnung darstellen.
- **der Messunsicherheit in der Nähe des Nullpunktes (U_0)**; die aus den Datenqualitätszielen der EU-Richtlinien abgeleitete zulässige Messunsicherheit gilt zunächst für den Bereich des Grenzwertes. Die prozentuale Angabe mit Bezug auf die Messgutkonzentration lässt sich nicht unverändert bis zu niedrigen Konzentrationen als alleinige Anforderung beibehalten, da die zulässige Messunsicherheit sonst unrealistisch klein wird. Bei niedrigen Konzentrationen muss vielmehr die Messunsicherheit in der Nähe des Nullpunktes berücksichtigt werden, die für einen unteren Konzentrationsbereich als konstant angesehen werden kann. Sie wird gemäß der Werte in der Tabelle 4 berücksichtigt.

Die Unsicherheit des Vorgabewertes wird als $U_{Vorgabe}$ bezeichnet. Sie wird nach DIN ISO 13528 auch als Unsicherheit der Eignungsbeurteilung U_x benannt und wie folgt berechnet:

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

bzw. für $U_{lab} < U_0$

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

| | |
|---------------|---|
| U_{ref} | Erweiterte (95 %) Unsicherheit des Referenzwertes (Sollwert) |
| $U_{Vorgabe}$ | Erweiterte (95 %) Unsicherheit des Vorgabewertes (der Eignungsbeurteilung) |
| U_{Lab} | Erweiterte (95 %) zugesicherte Unsicherheit des Teilnehmermesswertes |
| U_0 | Erweiterte (95 %) zugesicherte Mindestunsicherheit des Teilnehmermesswertes |

Tabelle 4: Kriterien für die Leistungsfähigkeit

| Komponente | U_0 | U_{Lab} [%] |
|-------------------|------------------------------|---------------|
| Benzol | 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 12,5 |
| Schwefeldioxid | 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 7,5 |
| Stickstoffdioxid | 2 ppb | |
| Stickstoffmonoxid | 3 ppb | |

| | | |
|------|---------|--|
| Ozon | 1,6 ppb | |
|------|---------|--|

Die Messunsicherheit des Referenzwertes U_{ref} setzt sich aus der Unsicherheit der Ermittlung des Referenzwertes selbst und einem zusätzlichen Beitrag durch Inhomogenität in der Entnahmestrecke zusammen. Der erweiterte Unsicherheitsbeitrag der Inhomogenität beträgt weniger als 0,7 %. Hierbei konnten systematische Konzentrationsunterschiede sicher ausgeschlossen werden. Daher soll als erweiterter Unsicherheitsbeitrag für die Inhomogenität 0,7 % zu Grunde gelegt werden. Die erweiterte (95 %) Unsicherheit des Referenzwertes U_{ref} (Sollwert) setzt sich dann zusammen aus

$$U_{ref} = \sqrt{U_s^2 + U_i^2}$$

U_s Unsicherheit des Sollwertes

U_i Unsicherheitsbeitrag durch Inhomogenität = 0,7 % von U_s

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

σ Standardabweichung des Vorgabewertes (der Eignungsbeurteilung)

3.3. Prüfgasangebote

Tabelle 5: Prüfgasangebote Bewertungsteil

| Prüfgasangebot | Komponente | Gruppe | Einheit | zugewiesener Wert | U_{ref} | U_{lab} | \square |
|----------------|-----------------|--------|---------|-------------------|-----------|-----------|-----------|
| PG 2 a | NO | I | ppb | 498,8 | 15,4 | 37,4 | 20,2 |
| PG 3 a | NO | I | ppb | 262,0 | 9,3 | 19,6 | 10,9 |
| PG 5 a | NO | I | ppb | 106,4 | 4,4 | 8,0 | 4,6 |
| PG 9 a | NO | I | ppb | 150,8 | 5,4 | 11,3 | 6,3 |
| PG 11 a | NO | I | ppb | 29,9 | 2,3 | 3,0 | 1,9 |
| PG 2 b | NO | II | ppb | 498,0 | 15,4 | 37,4 | 20,2 |
| PG 3 b | NO | II | ppb | 264,7 | 9,6 | 19,9 | 11,0 |
| PG 5 b | NO | II | ppb | 107,6 | 4,5 | 8,1 | 4,6 |
| PG 9 b | NO | II | ppb | 151,9 | 5,4 | 11,4 | 6,3 |
| PG 11 b | NO | II | ppb | 30,2 | 2,3 | 3,0 | 1,9 |
| PG 3 a | NO ₂ | I | ppb | 236,9 | 9,3 | 17,8 | 10,0 |
| PG 5 a | NO ₂ | I | ppb | 113,1 | 5,1 | 8,5 | 4,9 |
| PG 7 a | NO ₂ | I | ppb | 14,2 | 1,9 | 2,0 | 1,4 |
| PG 9 a | NO ₂ | I | ppb | 60,9 | 3,3 | 4,6 | 2,8 |
| PG 11 a | NO ₂ | I | ppb | 25,0 | 2,1 | 2,0 | 1,5 |
| PG 3 b | NO ₂ | II | ppb | 233,8 | 8,8 | 17,5 | 9,8 |
| PG 5 b | NO ₂ | II | ppb | 111,7 | 5,2 | 8,4 | 4,9 |
| PG 7 b | NO ₂ | II | ppb | 14,1 | 1,8 | 2,0 | 1,3 |
| PG 9 b | NO ₂ | II | ppb | 59,8 | 3,4 | 4,5 | 2,8 |
| PG 11 b | NO ₂ | II | ppb | 24,8 | 2,2 | 2,0 | 1,5 |
| PG 4 a | O ₃ | I | ppb | 237,1 | 6,9 | 17,8 | 9,5 |
| PG 6 a | O ₃ | I | ppb | 90,9 | 3,3 | 6,8 | 3,8 |
| PG 8 a | O ₃ | I | ppb | 16,9 | 1,2 | 1,6 | 1,0 |
| PG 10 a | O ₃ | I | ppb | 60,0 | 2,2 | 4,5 | 2,5 |

| Prüfgasan- gebot | Kompo- nente | Gruppe | Einheit | zugewiesener Wert | U _{ref} | U _{lab} | □ |
|---------------------|-----------------|--------|---------|----------------------|------------------|------------------|-----|
| PG 12 a | O ₃ | I | ppb | 29,5 | 1,4 | 2,2 | 1,3 |
| PG 4 b | O ₃ | II | ppb | 235,5 | 6,6 | 17,7 | 9,4 |
| PG 6 b | O ₃ | II | ppb | 89,6 | 3,1 | 6,7 | 3,7 |
| PG 8 b | O ₃ | II | ppb | 16,6 | 1,6 | 1,6 | 1,1 |
| PG 10 b | O ₃ | II | ppb | 58,9 | 2,0 | 4,4 | 2,4 |
| PG 12 b | O ₃ | II | ppb | 29,1 | 1,2 | 2,2 | 1,2 |

3.4. Kenngrößen der Teilnehmermesswerte

Aus den Messwerten der Teilnehmer wurden neben Median und Standardabweichung s auch der robuste Vorgabewert X^* und die robuste Standardabweichung s^* nach DIN ISO 13528 Anhang C berechnet.

Tabelle 6: Kenngrößen der Teilnehmermesswerte

| Prüfgasan- gebot | Komponente | Median [ppb] | s [ppb] | s rel. | X^* [ppb] | s^* [ppb] |
|---------------------|-----------------|-----------------|--------------|----------|----------------|----------------|
| PG1 a | NO | 0,1 | 0,9 | - | 0,1 | 0,3 |
| PG2 a | NO | 498,7 | 5,4 | 1,08 % | 497,0 | 3,9 |
| PG3 a | NO | 261,2 | 4,3 | 1,67 % | 260,2 | 2,8 |
| PG5 a | NO | 106,5 | 2,3 | 2,20 % | 106,3 | 1,2 |
| PG9 a | NO | 150,7 | 2,5 | 1,67 % | 149,9 | 2,6 |
| PG11 a | NO | 29,7 | 1,4 | 4,82 % | 29,5 | 0,8 |
| PG1 b | NO | 0,1 | 0,4 | - | 0,1 | 0,2 |
| PG2 b | NO | 498,6 | 3,9 | 0,79 % | 499,0 | 4,8 |
| PG3 b | NO | 265,1 | 3,7 | 1,38 % | 265,1 | 3,1 |
| PG5 b | NO | 107,8 | 1,4 | 1,31 % | 108,1 | 1,2 |
| PG9 b | NO | 152,2 | 1,5 | 1,01 % | 152,2 | 1,7 |
| PG11 b | NO | 30,2 | 0,5 | 1,74 % | 30,3 | 0,3 |
| PG1 a | NO ₂ | 0,1 | 0,2 | - | 0,0 | 0,2 |
| PG2 a | NO ₂ | 2,5 | 1,4 | - | 3,1 | 1,5 |
| PG3 a | NO ₂ | 238,1 | 2,1 | 0,87 % | 238,6 | 2,4 |
| PG5 a | NO ₂ | 112,8 | 1,3 | 1,18 % | 112,8 | 1,2 |
| PG7 a | NO ₂ | 14,4 | 0,4 | 2,49 % | 14,2 | 0,4 |
| PG9 a | NO ₂ | 61,1 | 0,6 | 1,00 % | 61,2 | 0,4 |
| PG11 a | NO ₂ | 25,2 | 0,5 | 1,94 % | 25,1 | 0,5 |
| PG1 b | NO ₂ | -0,1 | 0,6 | - | 0,0 | 0,4 |
| PG2 b | NO ₂ | 1,9 | 1,3 | - | 2,4 | 1,6 |
| PG3 b | NO ₂ | 235,7 | 3,0 | 1,25 % | 236,2 | 3,5 |
| PG5 b | NO ₂ | 112,4 | 2,0 | 1,81 % | 112,5 | 2,4 |
| PG7 b | NO ₂ | 14,1 | 0,7 | 4,67 % | 14,1 | 0,4 |
| PG9 b | NO ₂ | 59,9 | 1,4 | 2,34 % | 60,2 | 1,2 |
| PG11 b | NO ₂ | 24,9 | 0,9 | 3,47 % | 25,0 | 0,8 |
| PG1 a | O ₃ | 0,2 | 0,2 | - | 0,2 | 0,3 |
| PG4 a | O ₃ | 236,7 | 1,9 | 0,80 % | 236,6 | 2,3 |

| Prüfgasan- gebot | Komponente | Median [ppb] | s [ppb] | s rel. | X* [ppb] | s* [ppb] |
|---------------------|----------------|-----------------|------------|--------|-------------|-------------|
| PG6 a | O ₃ | 90,5 | 0,8 | 0,91 % | 90,5 | 1,1 |
| PG8 a | O ₃ | 16,7 | 0,3 | 1,55 % | 16,7 | 0,2 |
| PG10 a | O ₃ | 59,7 | 0,5 | 0,85 % | 59,8 | 0,7 |
| PG12 a | O ₃ | 29,3 | 0,3 | 1,01 % | 29,4 | 0,3 |
| PG1 b | O ₃ | 0,3 | 0,5 | - | 0,3 | 0,4 |
| PG4 b | O ₃ | 234,6 | 4,3 | 1,82 % | 234,5 | 3,6 |
| PG6 b | O ₃ | 89,2 | 1,7 | 1,95 % | 89,5 | 1,2 |
| PG8 b | O ₃ | 16,7 | 0,3 | 1,98 % | 16,6 | 0,4 |
| PG10 b | O ₃ | 58,7 | 1,1 | 1,91 % | 58,9 | 0,6 |
| PG12 b | O ₃ | 29,1 | 0,5 | 1,84 % | 29,1 | 0,5 |

3.5. Teilnehmer der Gruppe I

3.5.1. z'-score Auswertung Stickstoffdioxid

Tabelle 7: z'-score Auswertung Stickstoffdioxid

| Teilnehmer | z'- score | | z'- score | | z'- score | | z'- score | | z'- score | |
|---------------|--------------|------|--------------|------|--------------|------|--------------|------|---------------|------|
| | PG3 a ppb | | PG5 a ppb | | PG7 a ppb | | PG9 a ppb | | PG11 a ppb | |
| TN01 | 240,5 | 0,4 | 113,1 | 0,0 | 14,8 | 0,4 | 61,5 | 0,2 | 25,5 | 0,3 |
| TN02 | 239,2 | 0,2 | 110,8 | -0,5 | 14,1 | -0,1 | 61,2 | 0,1 | 25,1 | 0,1 |
| TN03 | 238,0 | 0,1 | 114,2 | 0,2 | 14,5 | 0,2 | 61,5 | 0,2 | 25,5 | 0,3 |
| TN05 | 239,1 | 0,2 | 112,7 | -0,1 | 13,7 | -0,3 | 61,1 | 0,1 | 24,2 | -0,5 |
| TN08 | 239,6 | 0,3 | 110,6 | -0,5 | 13,7 | -0,4 | 60,8 | 0,0 | 24,4 | -0,4 |
| TN10 | 236,6 | 0,0 | 113,7 | 0,1 | 14,6 | 0,3 | 61,3 | 0,1 | 25,5 | 0,3 |
| TN16 | 236,2 | -0,1 | 110,8 | -0,5 | 13,9 | -0,2 | 60,4 | -0,2 | 24,7 | -0,2 |
| TN18 | 237,9 | 0,1 | 111,2 | -0,4 | 14,6 | 0,3 | 61,9 | 0,4 | 25,1 | 0,1 |
| TN20 | 236,3 | -0,1 | 112,4 | -0,1 | 14,0 | -0,1 | 60,6 | -0,1 | 24,7 | -0,2 |
| TN24 | 237,7 | 0,1 | 113,7 | 0,1 | 14,5 | 0,2 | 61,3 | 0,1 | 25,3 | 0,2 |
| TN25 | 236,4 | -0,1 | 113,3 | 0,0 | 14,6 | 0,3 | 60,9 | 0,0 | 25,4 | 0,3 |
| TN27 | 239,5 | 0,3 | 112,3 | -0,2 | 14,0 | -0,1 | 61,1 | 0,1 | 24,9 | -0,1 |
| TN28 | 237,3 | 0,0 | 113,7 | 0,1 | 14,4 | 0,1 | 61,1 | 0,1 | 25,4 | 0,3 |
| TN31 | 238,2 | 0,1 | 113,9 | 0,2 | 14,3 | 0,1 | 61,2 | 0,1 | 25,2 | 0,1 |
| TN35 | 243,1 | 0,6 | 112,9 | 0,0 | 14,4 | 0,1 | 62,5 | 0,6 | 25,2 | 0,1 |
| TN37 | 241,8 | 0,5 | 115,5 | 0,5 | 14,4 | 0,1 | 62,4 | 0,5 | 25,7 | 0,5 |
| TN42 | 239,1 | 0,2 | 112,7 | -0,1 | 13,7 | -0,3 | 61,1 | 0,1 | 24,2 | -0,5 |
| X | 236,9 | | 113,1 | | 14,2 | | 60,9 | | 25,0 | |
| σ | 10,0 | | 4,9 | | 1,4 | | 2,8 | | 1,5 | |
| Anzahl | 17 | | 17 | | 17 | | 17 | | 17 | |

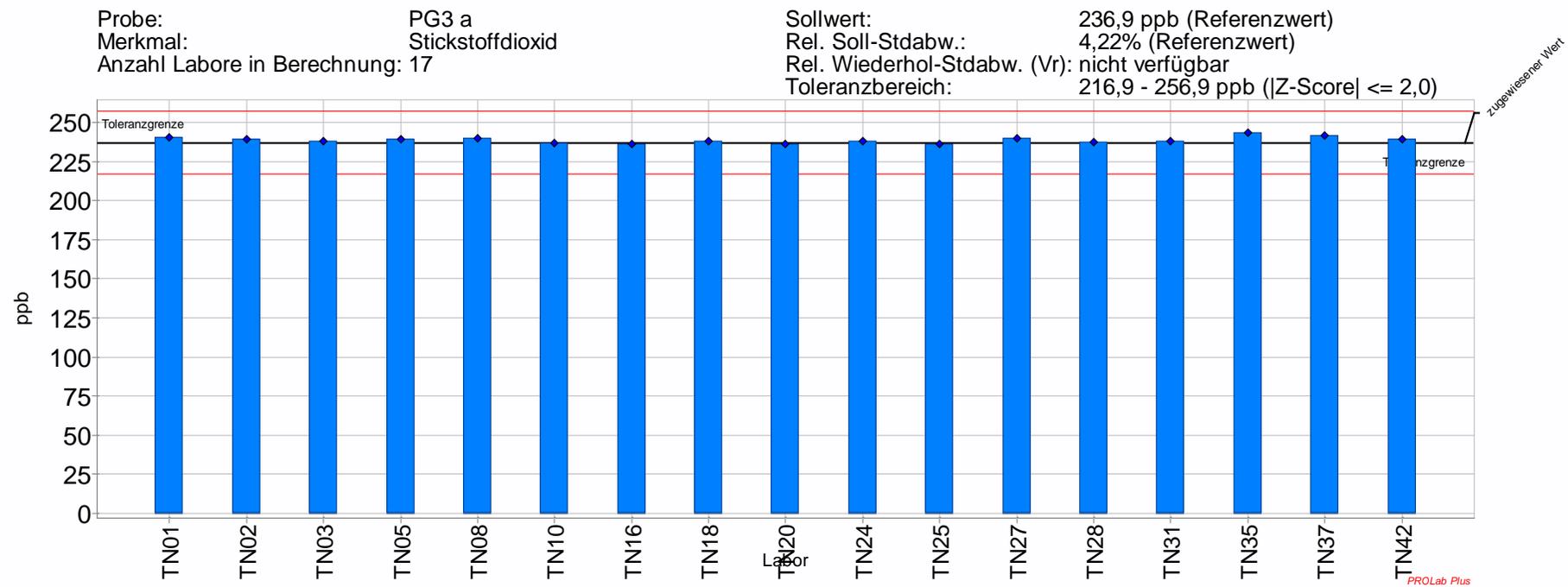


Abbildung 1: Prüfgasangebot 3 a Komponente Stickstoffdioxid

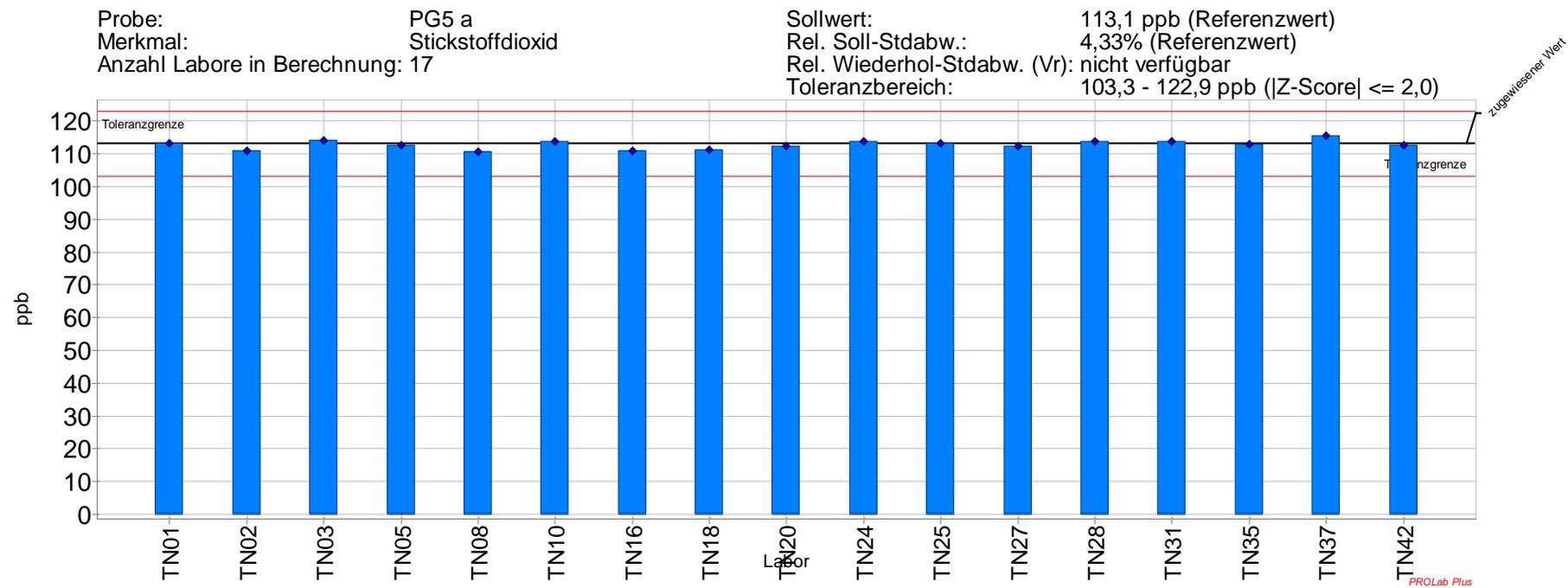


Abbildung 2: Prüfgasangebot 5 a Komponente Stickstoffdioxid

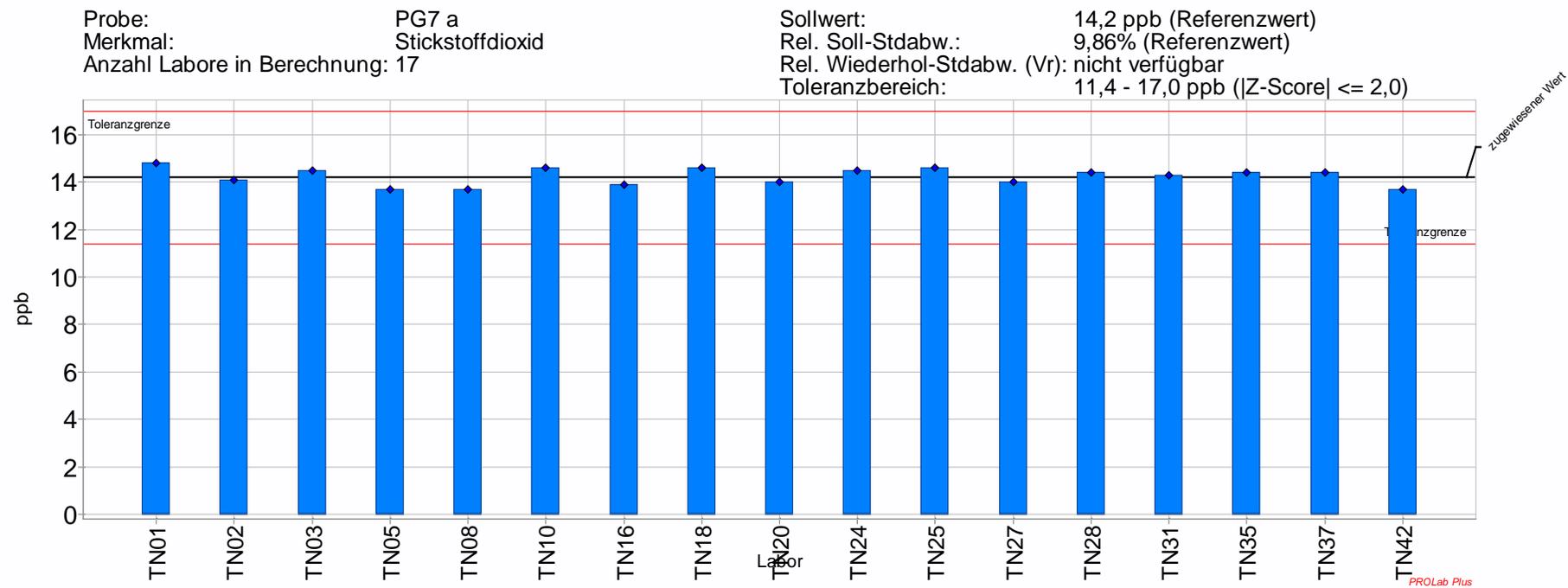


Abbildung 3: Prüfgasangebot 7 a Komponente Stickstoffdioxid

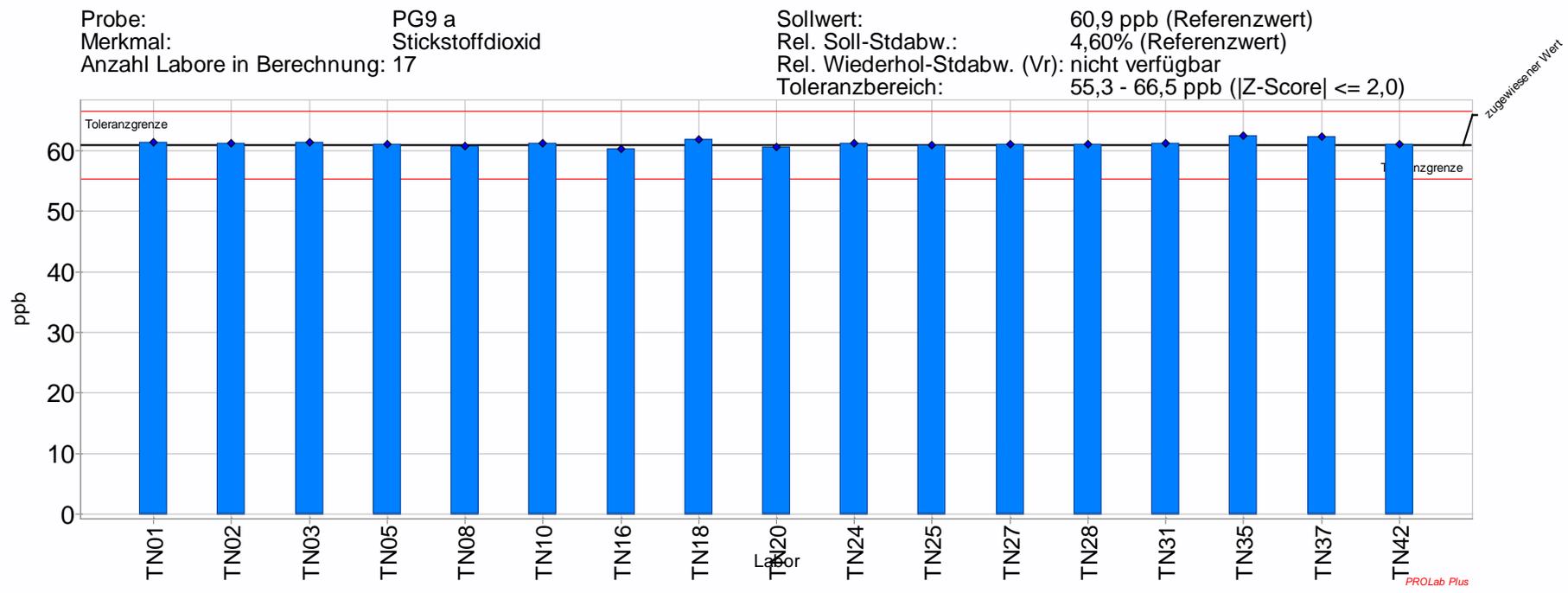


Abbildung 4: Prüfgasangebot 9 a Komponente Stickstoffdioxid

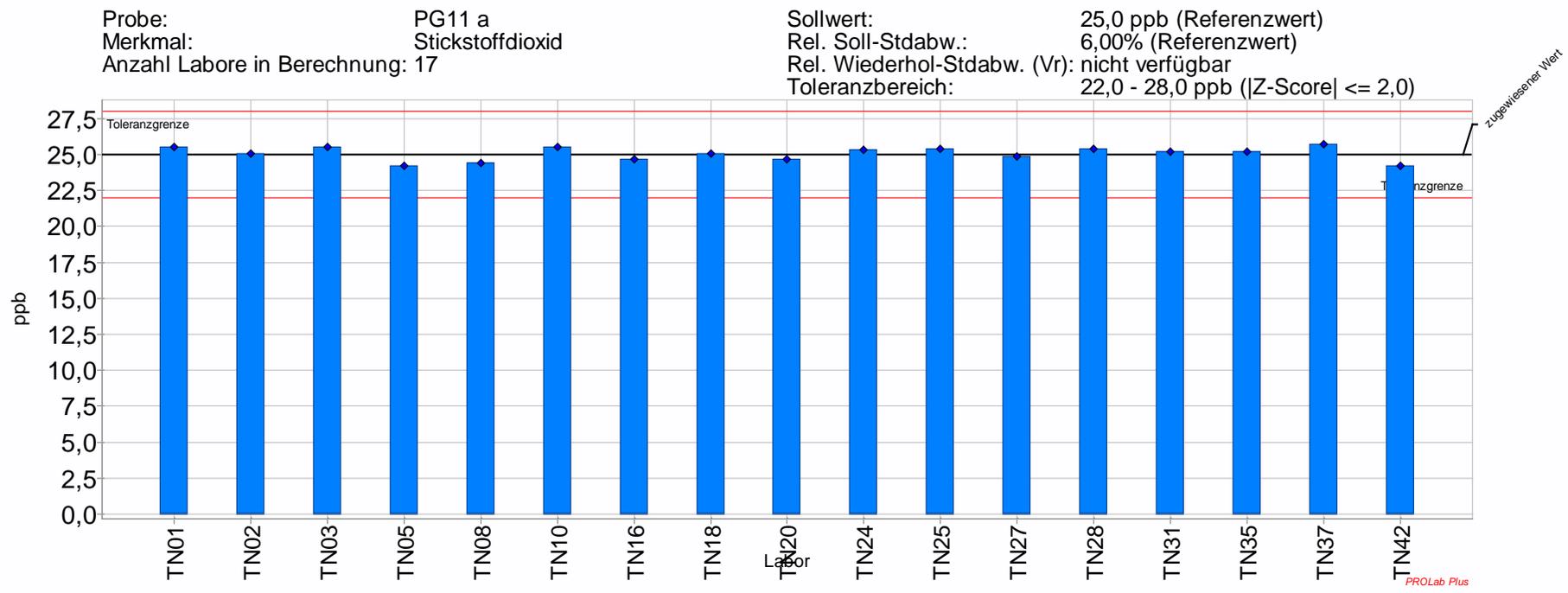
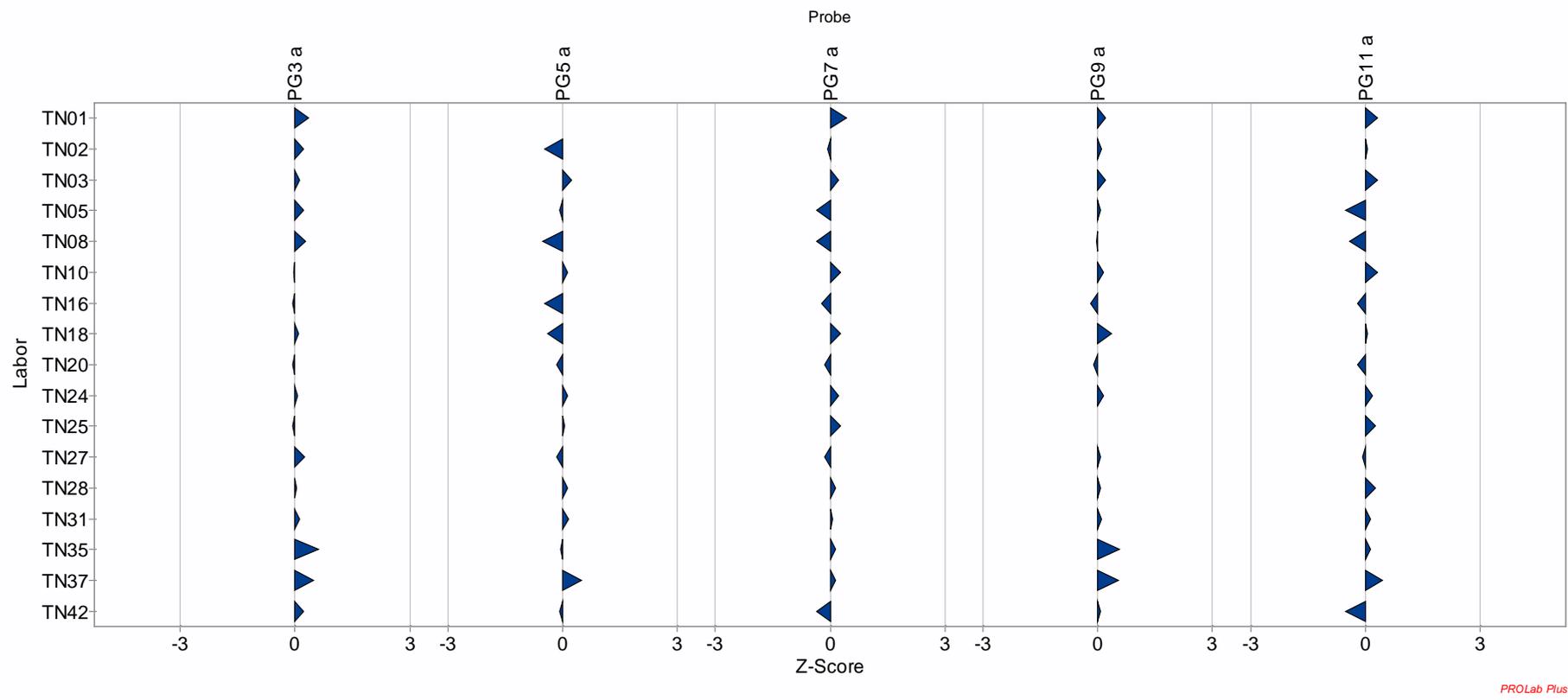


Abbildung 5: Prüfungsangebot 11 a Komponente Stickstoffdioxid



PROLab Plus

Abbildung 6: z'score Übersicht Gruppe I Stickstoffdioxid

3.5.2. z'-score Auswertung Ozon

Tabelle 8: z'-score Auswertung Ozon

| Teilnehmer | z'- | | z'- | | z'- | | z'- | | z'- | |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|
| | PG4 a | score | PG6 a | score | PG8 a | score | PG10 a | score | PG12 a | score |
| | ppb | | ppb | | ppb | | ppb | | ppb | |
| TN01 | 232,7 | -0,5 | 89,2 | -0,4 | 16,5 | -0,4 | 59,0 | -0,4 | 28,9 | -0,5 |
| TN02 | 235,8 | -0,1 | 89,5 | -0,4 | 16,5 | -0,4 | 59,3 | -0,3 | 29,1 | -0,3 |
| TN03 | 235,4 | -0,2 | 90,4 | -0,1 | 16,5 | -0,4 | 59,5 | -0,2 | 29,0 | -0,4 |
| TN05 | 237,1 | 0,0 | 90,5 | -0,1 | 16,7 | -0,2 | 59,7 | -0,1 | 29,3 | -0,2 |
| TN08 | 239,4 | 0,2 | 91,0 | 0,0 | 16,8 | -0,1 | 60,2 | 0,1 | 29,5 | 0,0 |
| TN18 | 235,1 | -0,2 | 89,2 | -0,4 | 16,4 | -0,5 | 59,1 | -0,4 | 29,1 | -0,3 |
| TN20 | 236,5 | -0,1 | 90,5 | -0,1 | 16,6 | -0,3 | 59,7 | -0,1 | 29,2 | -0,2 |
| TN24 | 238,4 | 0,1 | 91,5 | 0,2 | 17,1 | 0,2 | 60,5 | 0,2 | 29,7 | 0,2 |
| TN25 | 238,5 | 0,1 | 91,8 | 0,2 | 17,2 | 0,3 | 60,6 | 0,2 | 29,8 | 0,2 |
| TN27 | 236,3 | -0,1 | 91,2 | 0,1 | 16,8 | -0,1 | 60,1 | 0,0 | 29,3 | -0,2 |
| TN28 | 234,1 | -0,3 | 89,9 | -0,3 | 16,7 | -0,2 | 59,4 | -0,2 | 29,3 | -0,2 |
| TN31 | 236,9 | 0,0 | 91,1 | 0,1 | 17,2 | 0,3 | 60,2 | 0,1 | 29,7 | 0,2 |
| TN35 | 238,9 | 0,2 | 91,1 | 0,1 | 16,8 | -0,1 | 60,2 | 0,1 | 29,8 | 0,2 |
| TN42 | 237,1 | 0,0 | 90,5 | -0,1 | 16,7 | -0,2 | 59,7 | -0,1 | 29,3 | -0,2 |
| X | 237,1 | | 90,9 | | 16,9 | | 60,0 | | 29,5 | |
| σ | 9,5 | | 3,8 | | 1,0 | | 2,5 | | 1,3 | |
| Anzahl | 14 | | 14 | | 14 | | 14 | | 14 | |

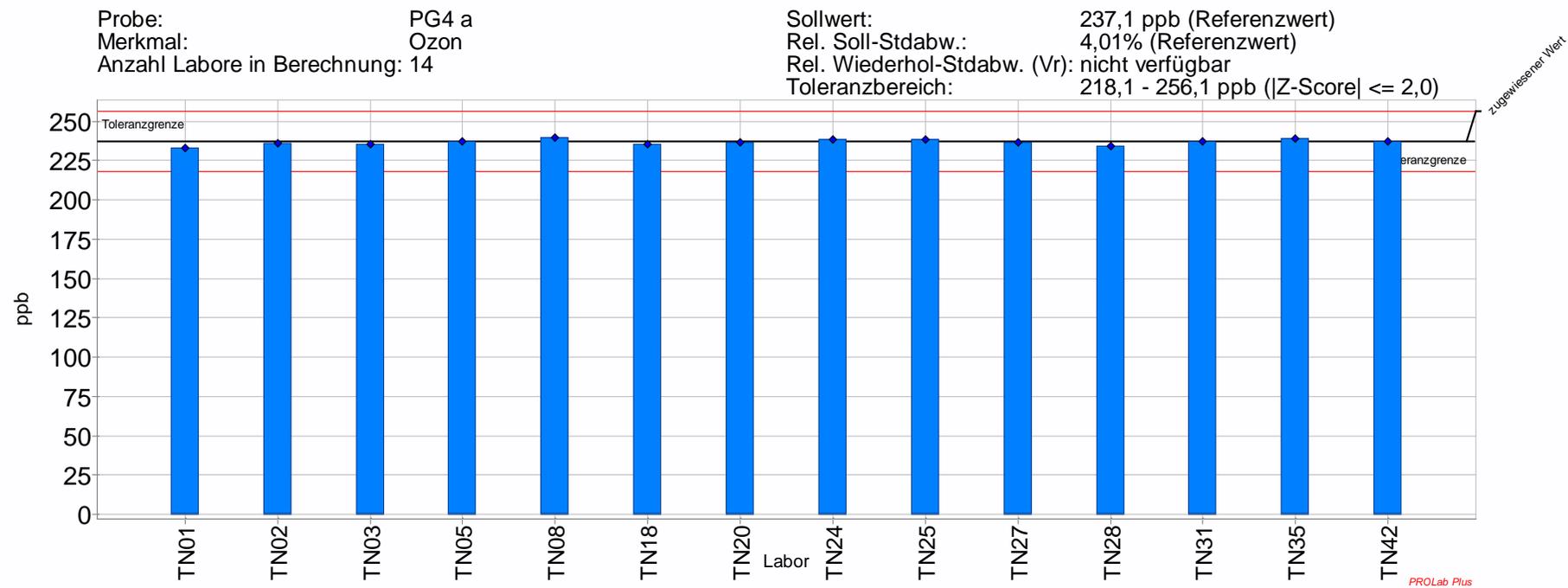


Abbildung 7: Prüfgasangebot 4 a Komponente Ozon

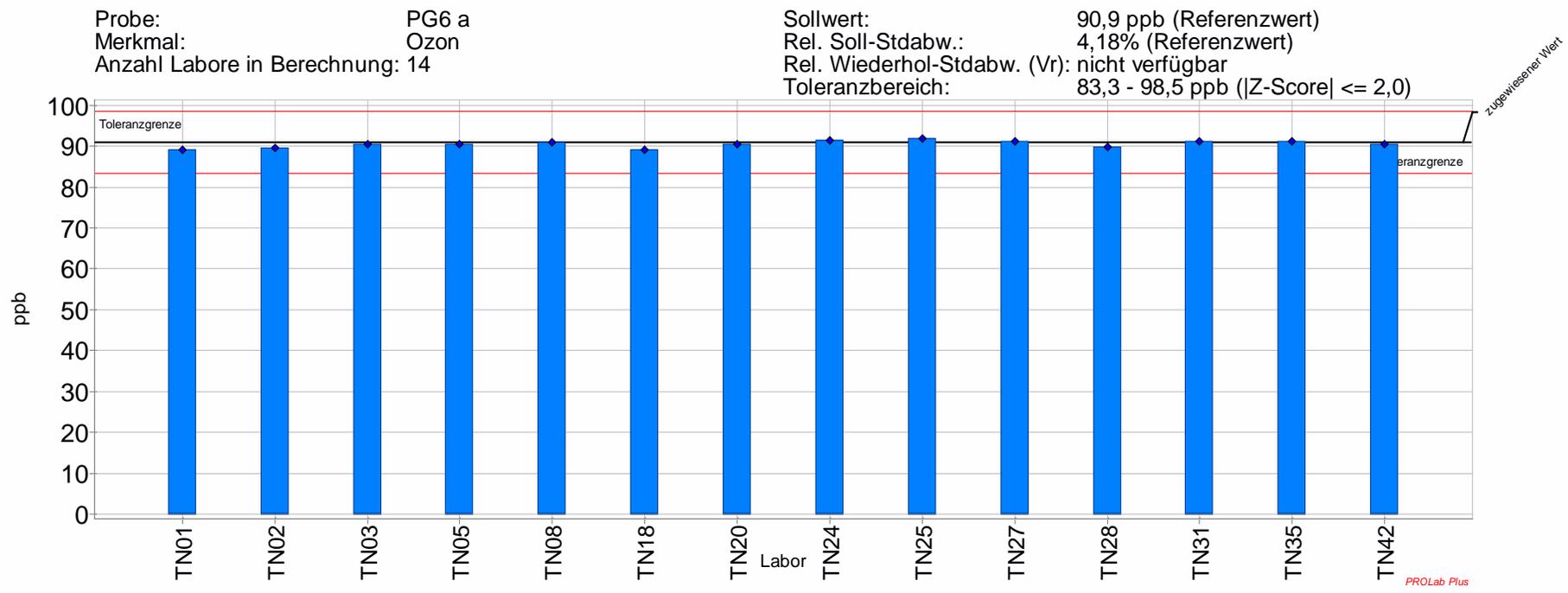


Abbildung 8: Prüfgasangebot 6 a Komponente Ozon

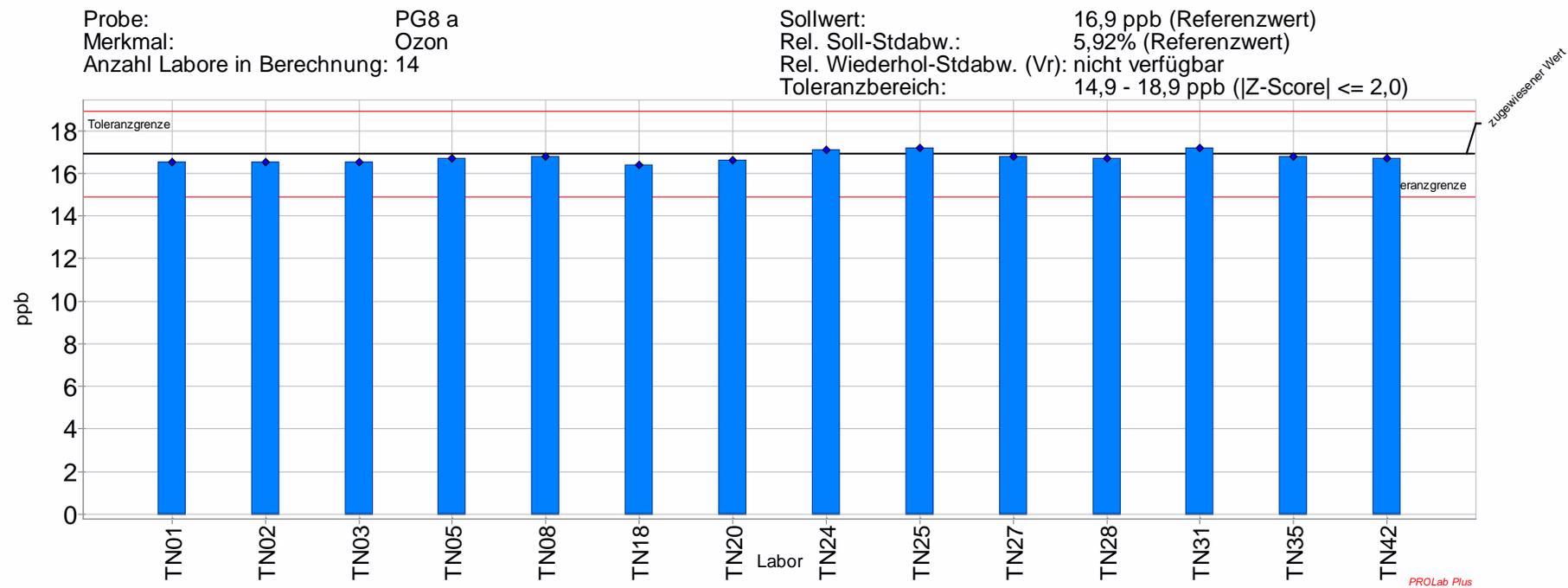


Abbildung 9: Prüfgasangebot 8 a Komponente Ozon

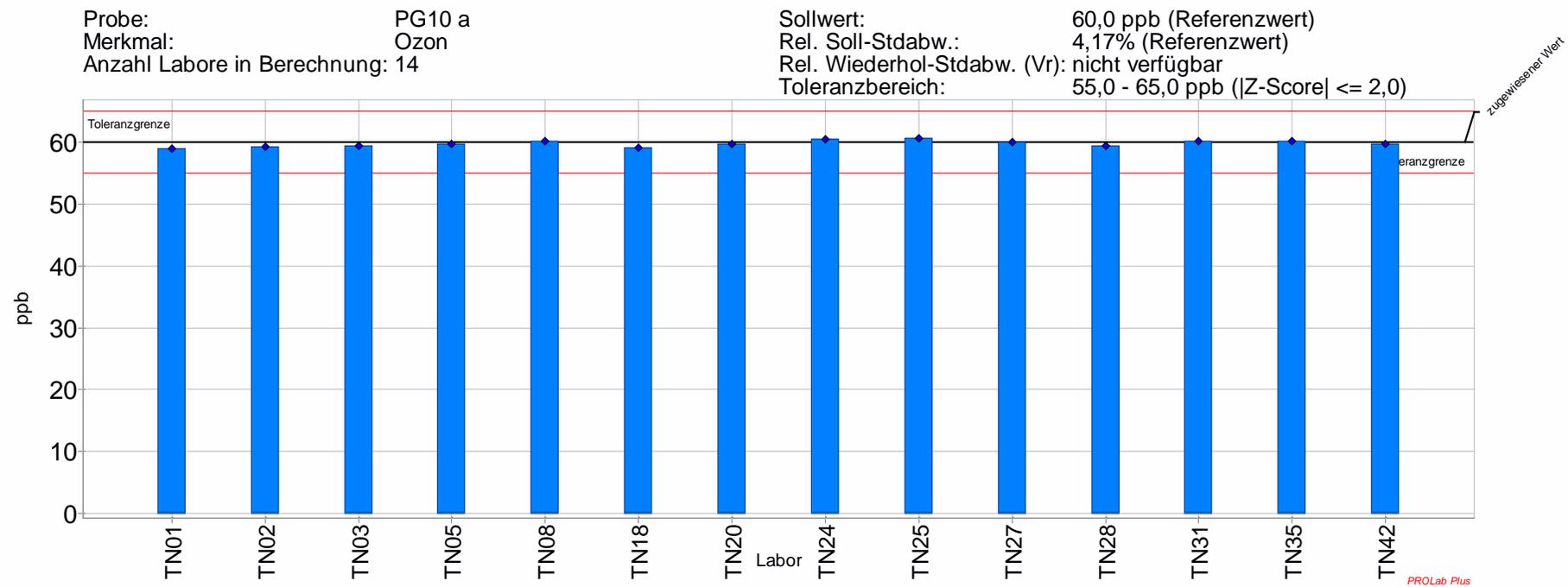


Abbildung 10: Prüfgasangebot 10 a Komponente Ozon

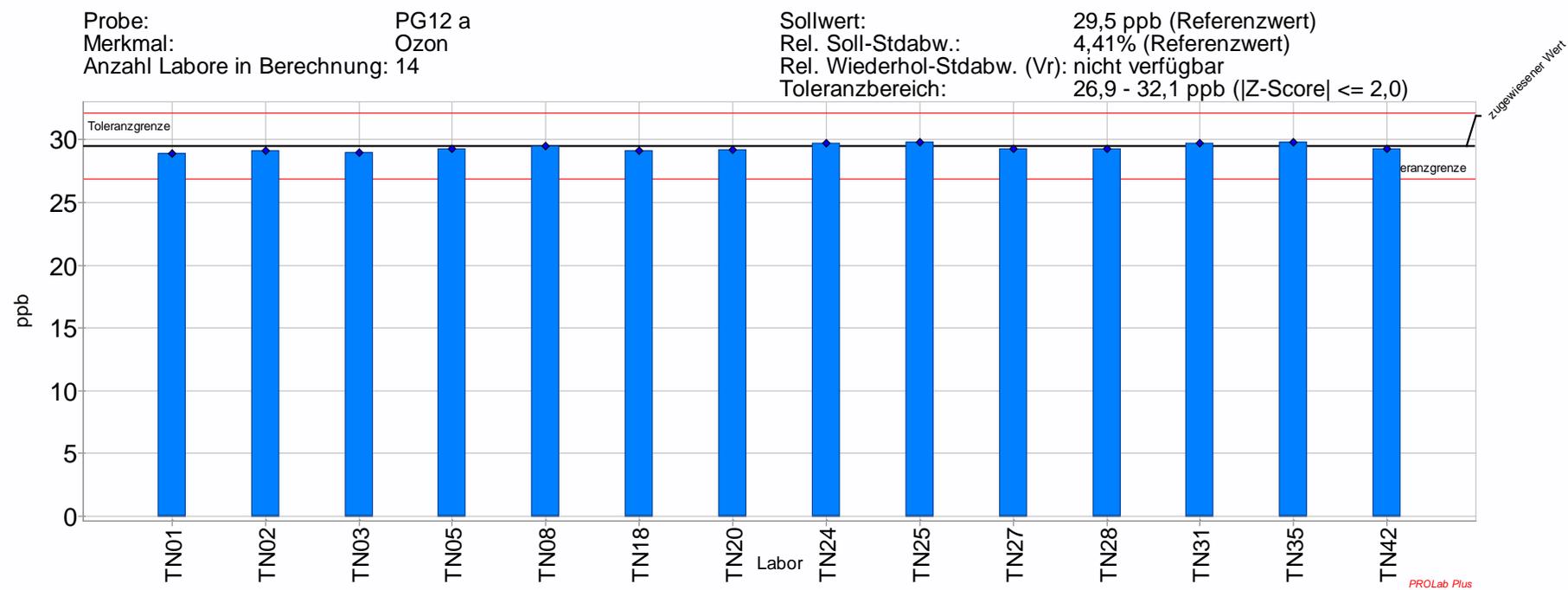
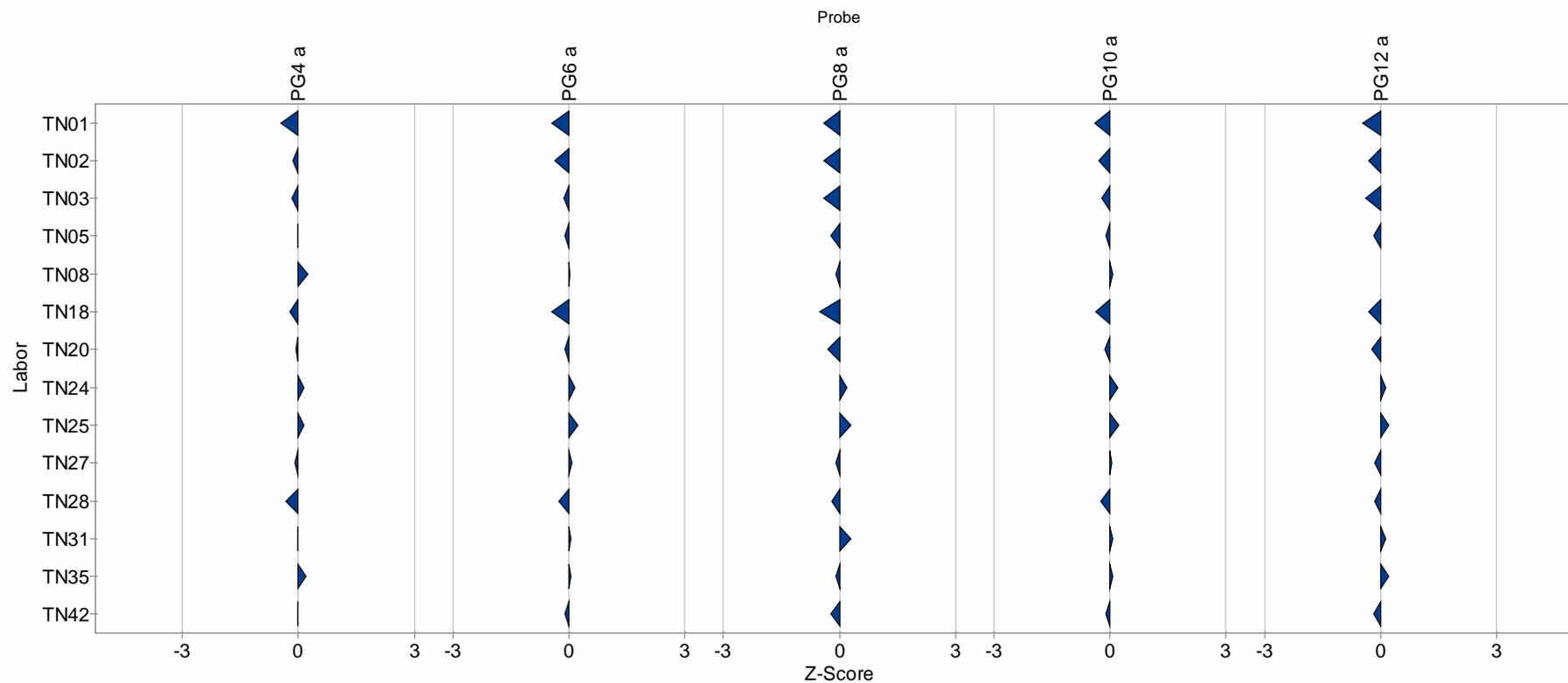


Abbildung 11: Prüfgasangebot 12 a Komponente Ozon



PROLab Plus

Abbildung 12: z'-score Übersicht Ozon Gruppe I

3.5.3. z'-score Auswertung Stickstoffmonoxid

Tabelle 9: z'-score Auswertung Stickstoffmonoxid Gruppe I

| Teilnehmer | PG2 a | | PG3 a | | PG5 a | | PG9 a | | PG11 a | |
|---------------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|--------|----------|
| | ppb | z'-score | ppb | z'-score | ppb | z'-score | ppb | z'-score | ppb | z'-score |
| TN01 | 498,9 | 0,0 | 259,9 | -0,2 | 106,8 | 0,1 | 150,5 | 0,0 | 29,7 | -0,1 |
| TN02 | 490,3 | -0,4 | 253,8 | -0,8 | 105,7 | -0,2 | 148 | -0,4 | 29,5 | -0,2 |
| TN03 | 499,9 | 0,1 | 263,3 | 0,1 | 106,1 | -0,1 | 151,4 | 0,1 | 29,6 | -0,2 |
| TN05 | 489,3 | -0,5 | 254,3 | -0,7 | 101,7 | -1,0 | 145,7 | -0,8 | 27,4 | -1,3 |
| TN08 | 490,1 | -0,4 | 253,9 | -0,7 | 104,8 | -0,3 | 147,2 | -0,6 | 28,9 | -0,5 |
| TN18 | 490,4 | -0,4 | 254,7 | -0,7 | 106,4 | 0,0 | 148,1 | -0,4 | 29,2 | -0,4 |
| TN20 | 496,7 | -0,1 | 261 | -0,1 | 106,2 | 0,0 | 150,1 | -0,1 | 29,8 | -0,1 |
| TN24 | 499,2 | 0,0 | 262,7 | 0,1 | 106,5 | 0,0 | 151 | 0,0 | 30,1 | 0,1 |
| TN25 | 502,3 | 0,2 | 264,5 | 0,2 | 107,2 | 0,2 | 151,9 | 0,2 | 30,2 | 0,2 |
| TN27 | 498,5 | 0,0 | 261,3 | -0,1 | 106,5 | 0,0 | 150,9 | 0,0 | 29,7 | -0,1 |
| TN28 | 502,6 | 0,2 | 264,2 | 0,2 | 107,5 | 0,2 | 152,2 | 0,2 | 30,5 | 0,3 |
| TN31 | 502,4 | 0,2 | 263,2 | 0,1 | 106,7 | 0,1 | 151,8 | 0,2 | 29,9 | 0,0 |
| TN35 | 501,3 | 0,1 | 263,1 | 0,1 | 111,2 | 1,0 | 153,7 | 0,5 | 33,4 | 1,8 |
| TN42 | 489,3 | -0,5 | 254,3 | -0,7 | 101,7 | -1,0 | 145,7 | -0,8 | 27,4 | -1,3 |
| X | 498,8 | | 262 | | 106,4 | | 150,8 | | 29,9 | |
| σ | 20,2 | | 10,9 | | 4,6 | | 6,3 | | 1,9 | |
| Anzahl | 14 | | 14 | | 14 | | 14 | | 14 | |

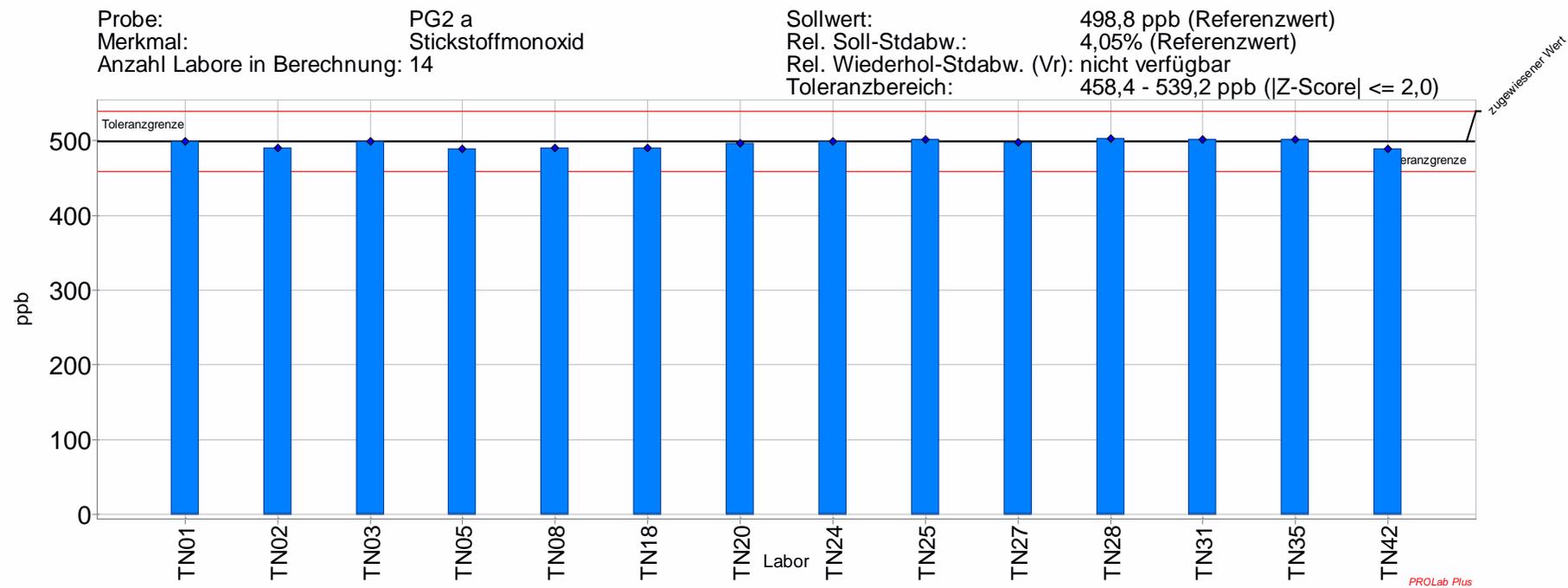


Abbildung 13: Prüfgasangebot 2 a Komponente Stickstoffmonoxid

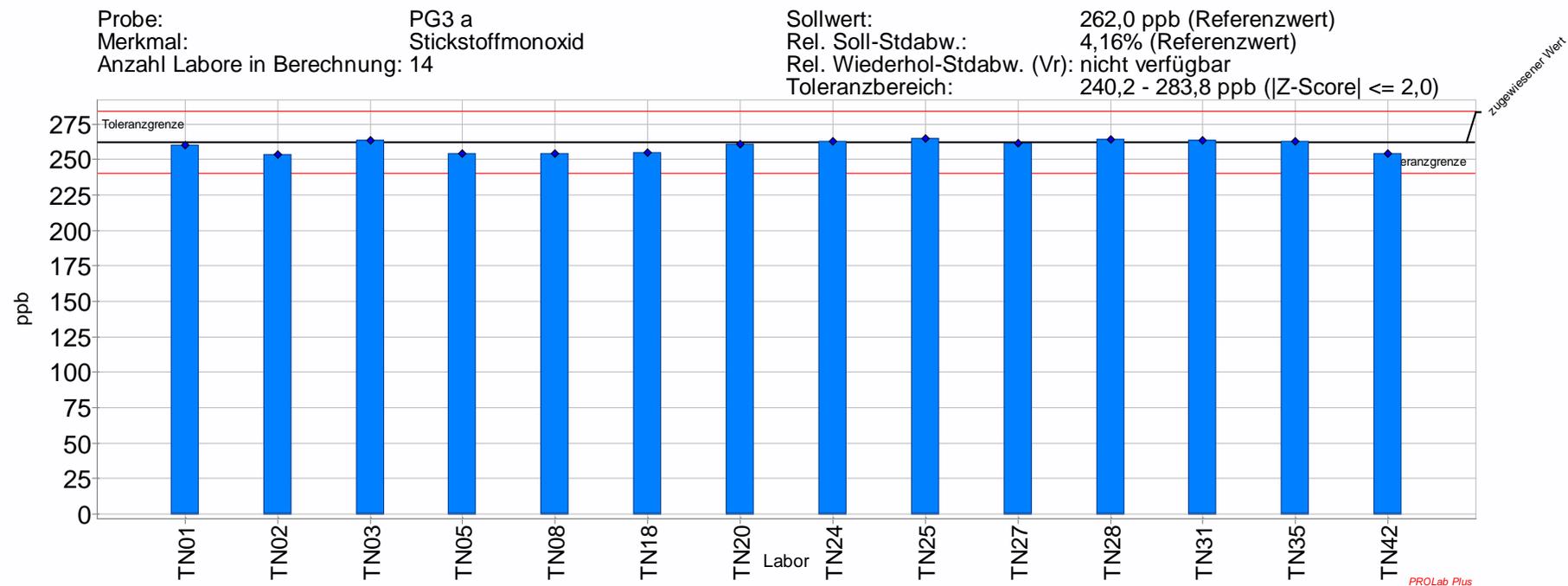


Abbildung 14: Prüfgasangebot 3 a Komponente Stickstoffmonoxid

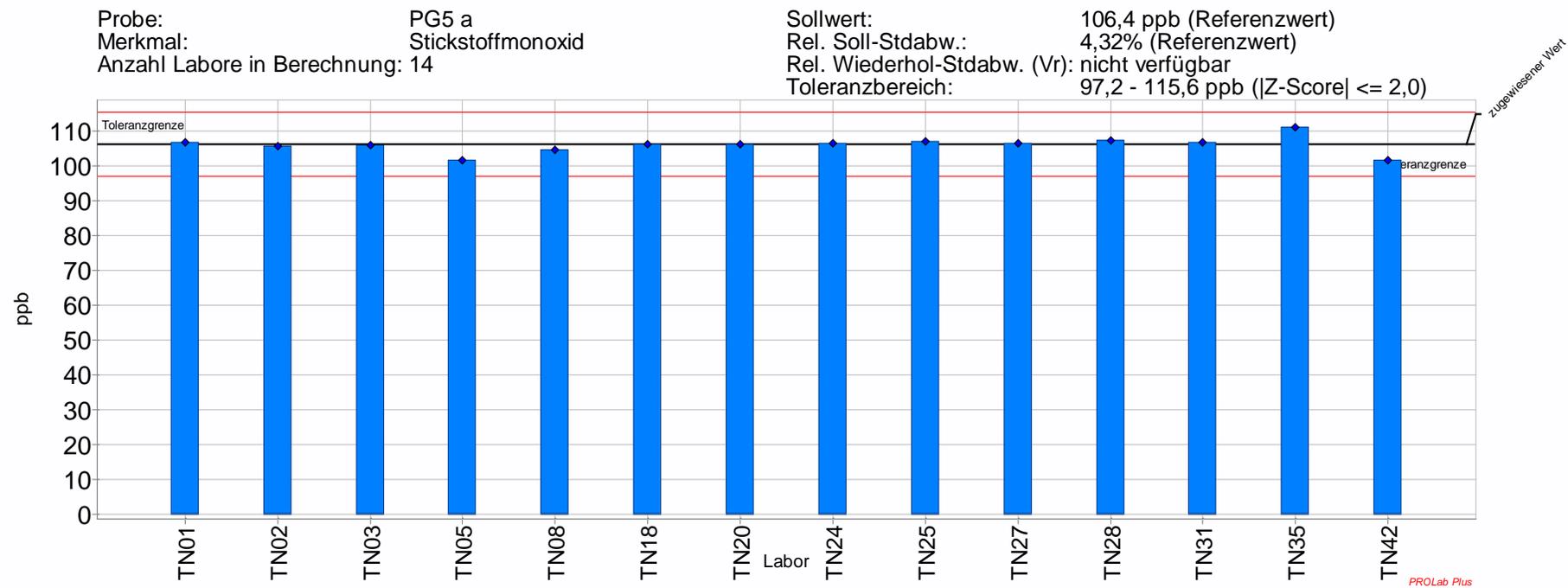


Abbildung 15: Prüfgasangebot 5 a Komponente Stickstoffmonoxid

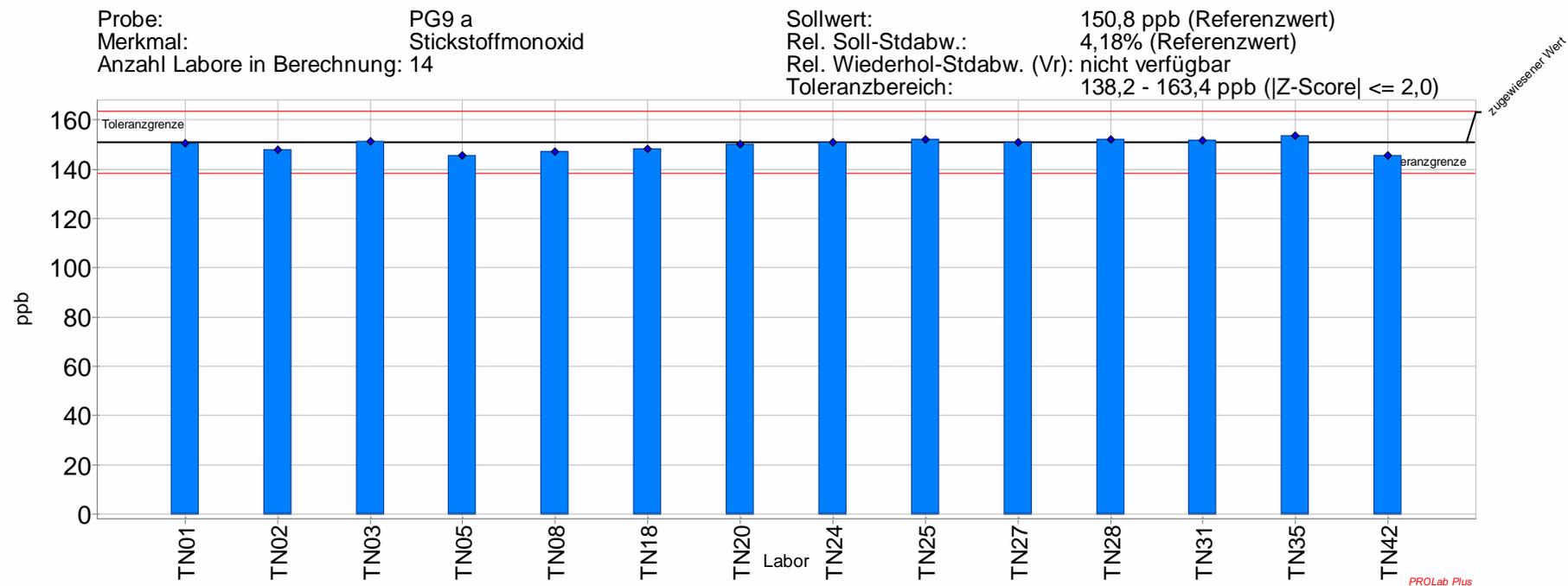


Abbildung 16: Prüfgasangebot 9 a Komponente Stickstoffmonoxid

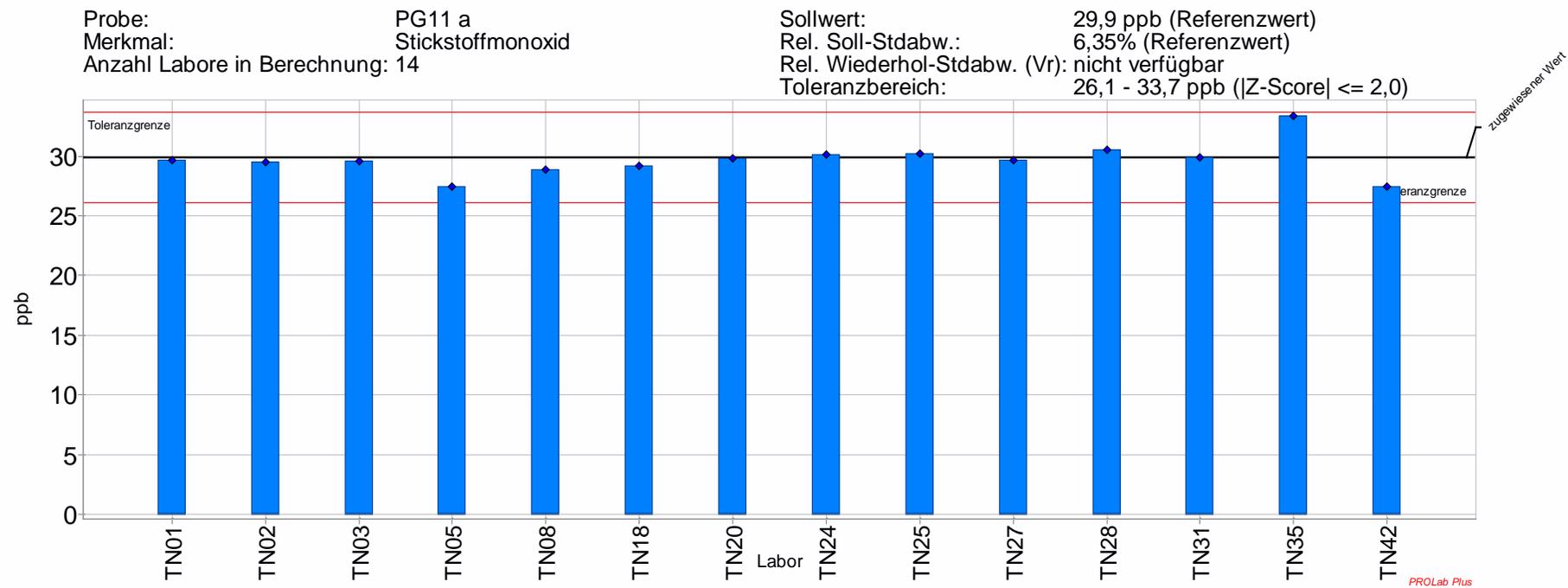
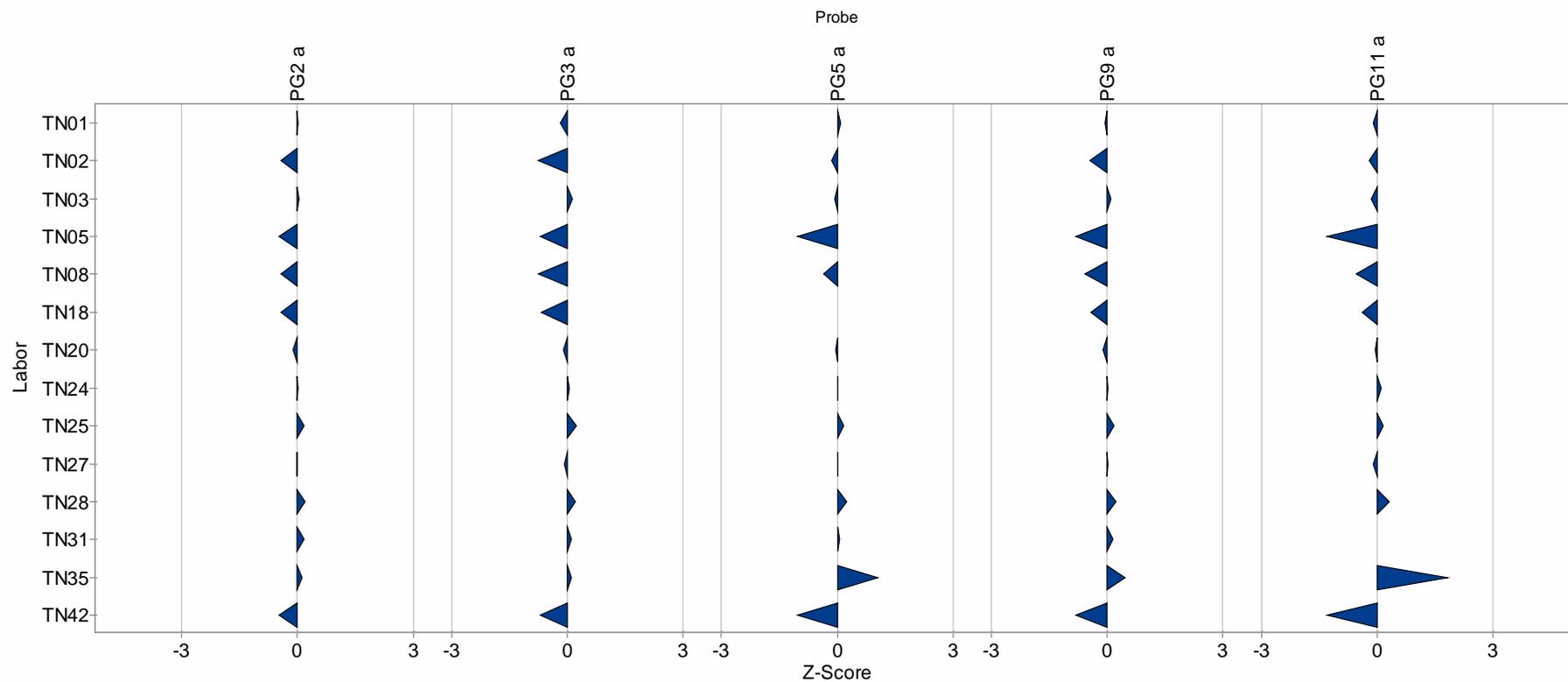


Abbildung 17: Prüfgasangebot 11 a Komponente Stickstoffmonoxid



PROLab Plus

Abbildung 18: z'-score Übersicht Stickstoffmonoxid Gruppe I

3.6. Teilnehmer der Gruppe II

3.6.1. z'-score Auswertung Stickstoffdioxid

Tabelle 10 : z'-score Auswertung Stickstoffdioxid Gruppe II

| Teilnehmer | PG3 b | z'- | PG5 b | z'- | PG7 b | z'- | PG9 b | z'- | PG11 b | z'- |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| | ppb | score | ppb | score | ppb | score | ppb | score | ppb | score |
| TN04 | 242,4 | 0,9 | 115,6 | 0,8 | 14,7 | 0,5 | 63,0 | 1,1 | 25,7 | 0,6 |
| TN06 | 235,2 | 0,1 | 112,3 | 0,1 | 13,9 | -0,2 | 59,8 | 0,0 | 24,7 | -0,1 |
| TN09 | 237,4 | 0,4 | 109,9 | -0,4 | 14,1 | 0,0 | 59,8 | 0,0 | 24,5 | -0,2 |
| TN10 | 233,5 | 0,0 | 112,1 | 0,1 | 14,1 | 0,0 | 59,8 | 0,0 | 24,9 | 0,1 |
| TN15 | 240,9 | 0,7 | 115,5 | 0,8 | 15,2 | 0,8 | 62,4 | 0,9 | 26,3 | 1,0 |
| TN17 | 237,0 | 0,3 | 113,3 | 0,3 | 14,3 | 0,2 | 60,9 | 0,4 | 25,2 | 0,3 |
| TN19 | 231,9 | -0,2 | 110,8 | -0,2 | 13,9 | -0,2 | 59,0 | -0,3 | 24,6 | -0,1 |
| TN20 | 232,8 | -0,1 | 110,8 | -0,2 | 13,8 | -0,2 | 59,4 | -0,1 | 24,4 | -0,3 |
| TN24 | 235,4 | 0,2 | 112,9 | 0,2 | 14,7 | 0,5 | 60,4 | 0,2 | 25,4 | 0,4 |
| TN26 | 232,4 | -0,1 | 110,9 | -0,2 | 14,0 | -0,1 | 59,5 | -0,1 | 24,7 | -0,1 |
| TN29 | 241,8 | 0,8 | 117,0 | 1,1 | 16,1 | 1,5 | 64,3 | 1,6 | 27,2 | 1,6 |
| TN30 | 235,6 | 0,2 | 112,8 | 0,2 | 14,3 | 0,2 | 60,6 | 0,3 | 25,3 | 0,3 |
| TN31 | 235,7 | 0,2 | 112,9 | 0,2 | 14,1 | 0,0 | 60,1 | 0,1 | 25,0 | 0,1 |
| TN32 | 236,0 | 0,2 | 112,4 | 0,1 | 14,0 | -0,1 | 59,9 | 0,0 | 24,9 | 0,1 |
| TN34 | 237,0 | 0,3 | 109,1 | -0,5 | 13,3 | -0,7 | 59,4 | -0,1 | 23,9 | -0,6 |
| TN37 | 239,3 | 0,6 | 114,4 | 0,6 | 14,2 | 0,1 | 61,3 | 0,5 | 25,6 | 0,5 |
| TN38 | 232,7 | -0,1 | 111,3 | -0,1 | 13,6 | -0,4 | 58,6 | -0,4 | 23,6 | -0,8 |
| X | 233,8 | | 111,7 | | 14,1 | | 59,8 | | 24,8 | |
| σ | 9,8 | | 4,9 | | 1,3 | | 2,8 | | 1,5 | |
| Anzahl | 17 | | 17 | | 17 | | 17 | | 17 | |

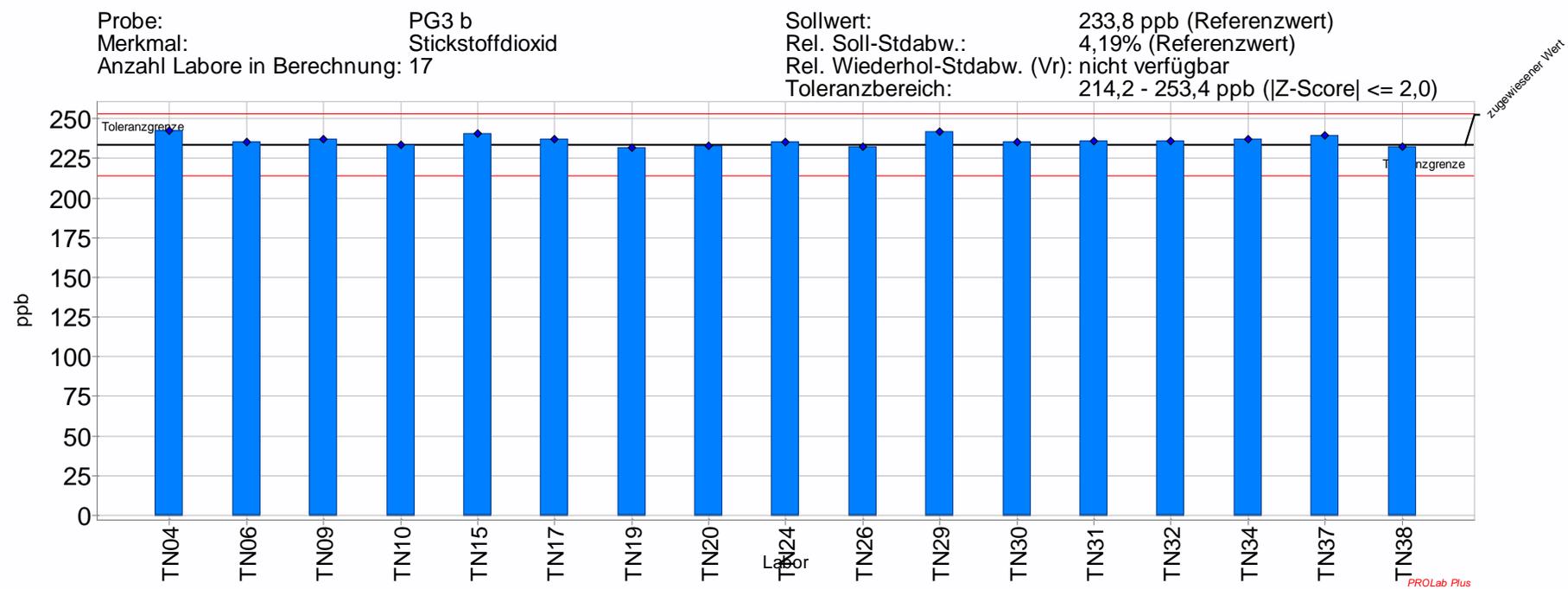


Abbildung 19: Prüfgasangebot 3 b Komponente Stickstoffdioxid

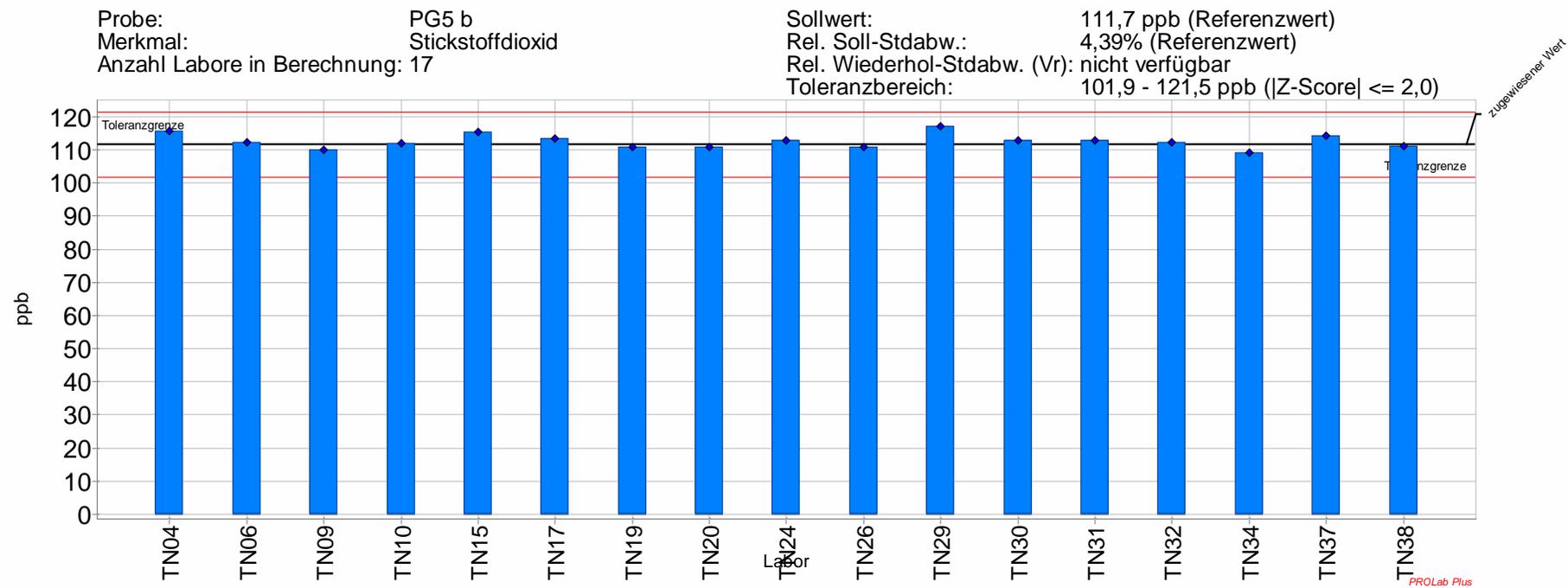


Abbildung 20: Prüfgasangebot 5 b Komponente Stickstoffdioxid

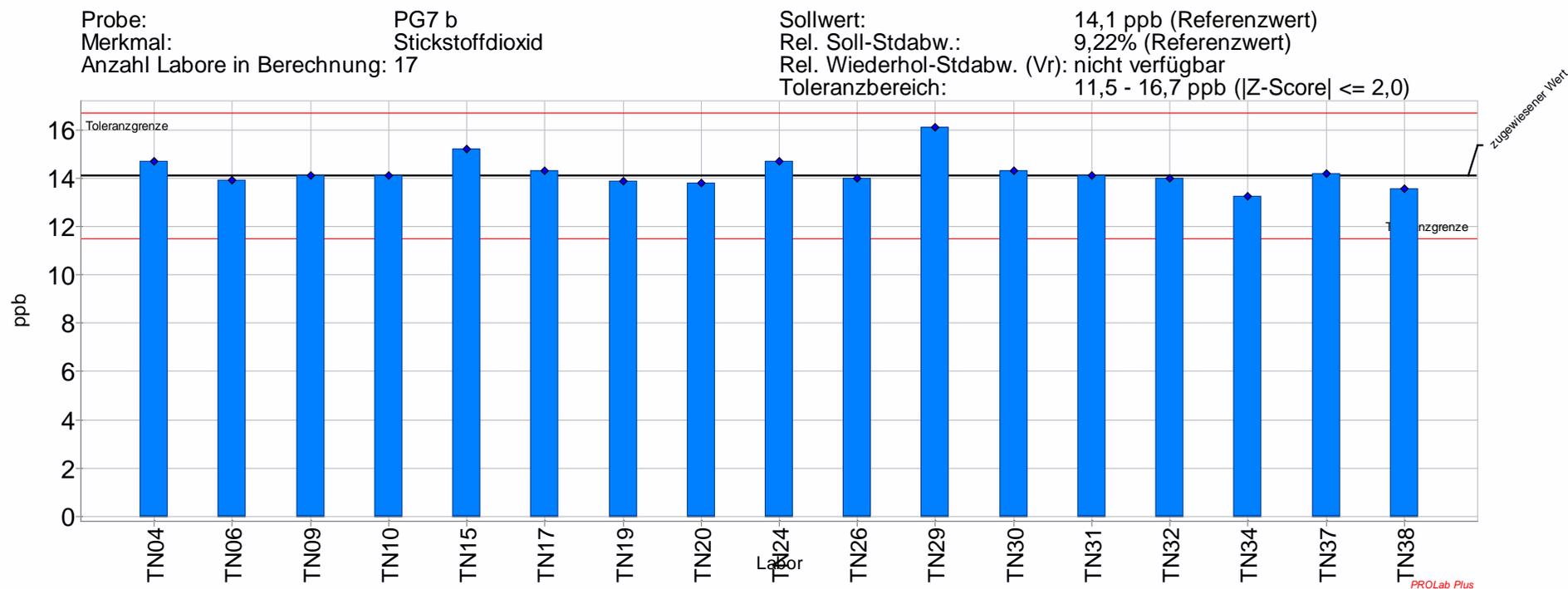


Abbildung 21: Prüfgasangebot 7 b Komponente Stickstoffdioxid

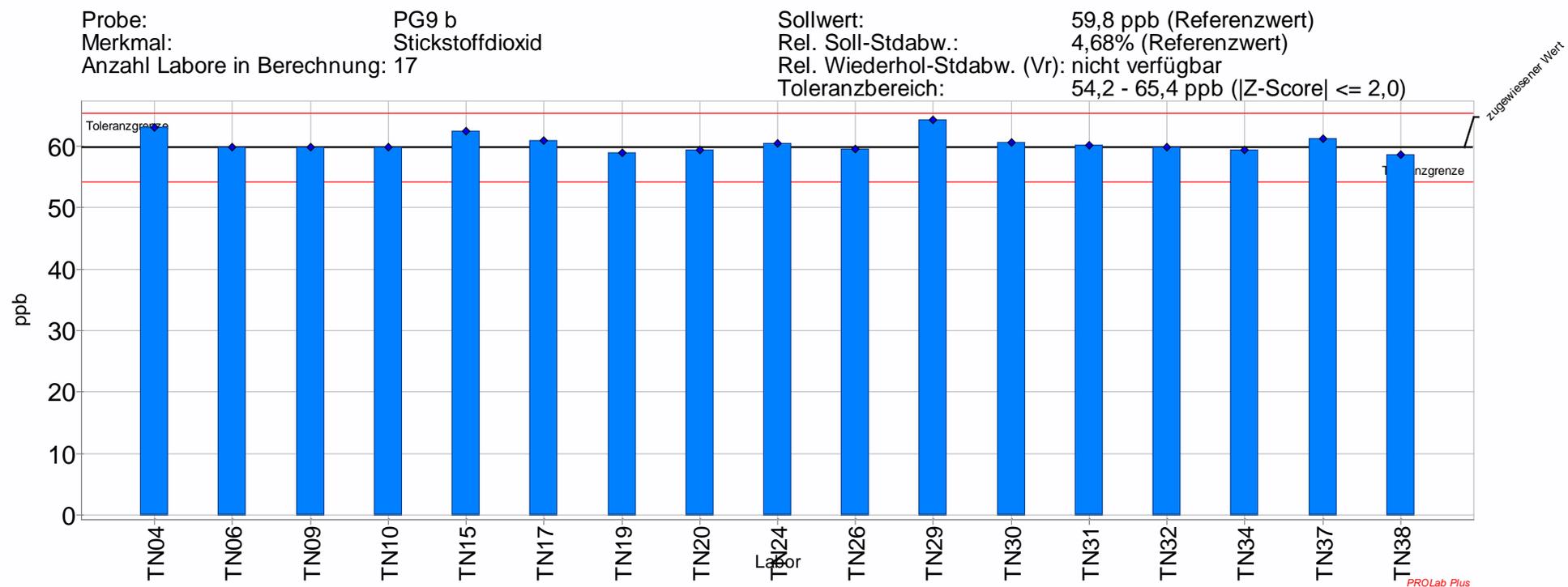


Abbildung 22: Prüfgasangebot 9 b Komponente Stickstoffdioxid

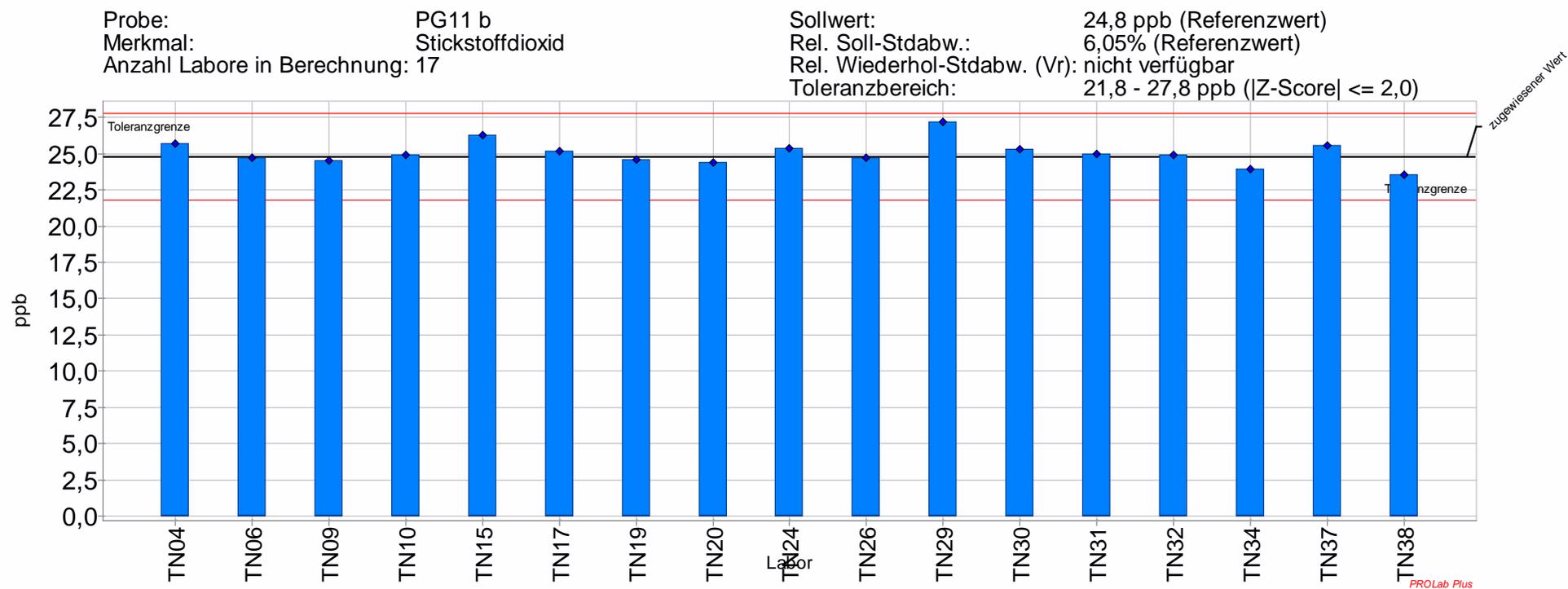
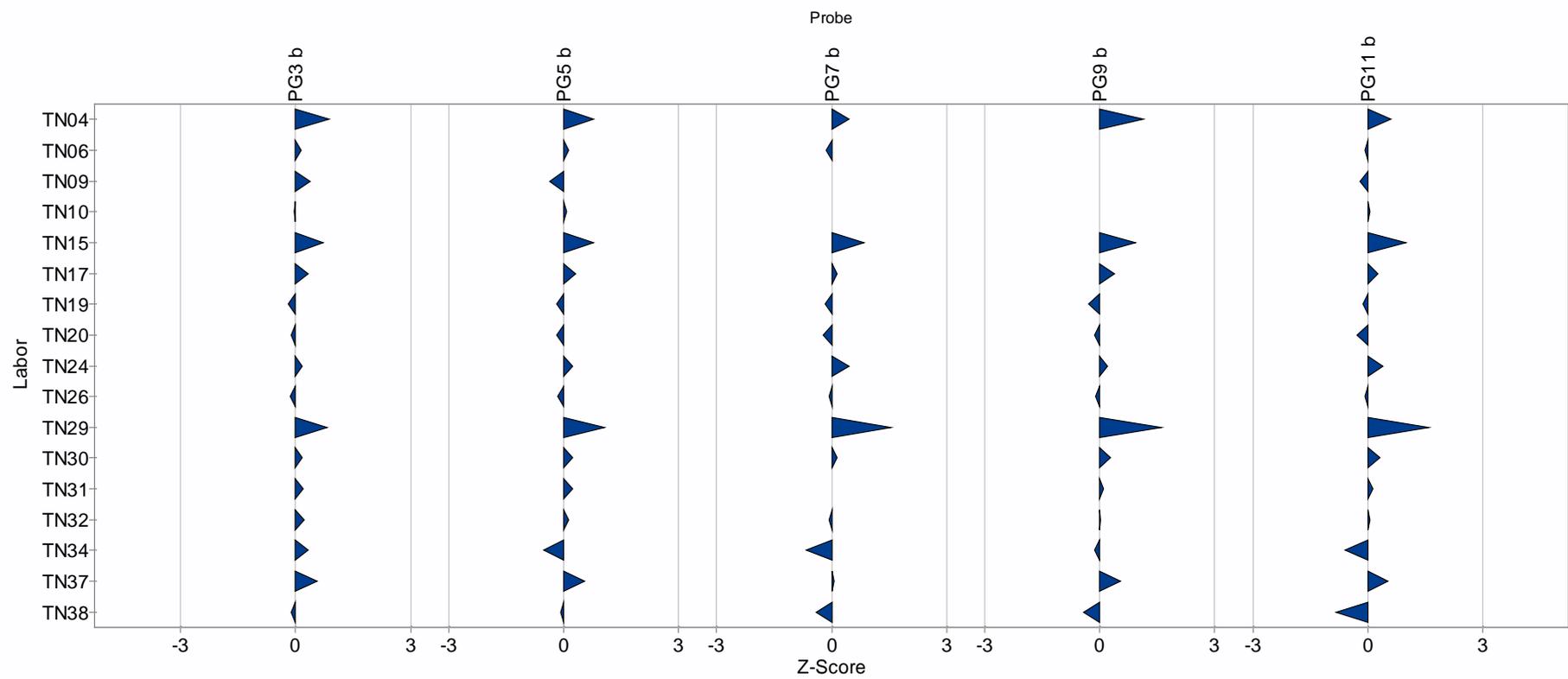


Abbildung 23: Prüfgasangebot 11 b Komponente Stickstoffdioxid



PROLab Plus

Abbildung 24: z'-score Übersicht Gruppe II Stickstoffdioxid

3.6.2. z'-score Auswertung Ozon

Tabelle 11: z'-score Auswertung Ozon Gruppe II

| Teilnehmer | PG4 b | | PG6 b | | PG8 b | | PG10 b | | PG12 b | |
|---------------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|--------|----------|--------|----------|
| | ppb | z'-score | ppb | z'-score | ppb | z'-score | ppb | z'-score | ppb | z'-score |
| TN04 | 240,9 | 0,6 | 92,0 | 0,6 | 17,0 | 0,4 | 60,6 | 0,7 | 29,9 | 0,7 |
| TN06 | 234,2 | -0,1 | 89,8 | 0,1 | 16,7 | 0,1 | 58,9 | 0,0 | 29,4 | 0,3 |
| TN09 | 235,0 | -0,1 | 88,9 | -0,2 | 16,6 | 0,0 | 58,7 | -0,1 | 29,1 | 0,0 |
| TN15 | 232,9 | -0,3 | 88,7 | -0,2 | 16,2 | -0,4 | 58,4 | -0,2 | 28,7 | -0,3 |
| TN17 | 233,1 | -0,3 | 88,9 | -0,2 | 16,5 | -0,1 | 58,5 | -0,2 | 29,0 | -0,1 |
| TN19 | 232,8 | -0,3 | 88,6 | -0,3 | 16,4 | -0,2 | 58,3 | -0,3 | 28,7 | -0,4 |
| TN20 | 235,0 | -0,1 | 89,2 | -0,1 | 16,4 | -0,2 | 58,7 | -0,1 | 28,9 | -0,2 |
| TN24 | 236,8 | 0,1 | 90,3 | 0,2 | 16,9 | 0,3 | 59,4 | 0,2 | 29,4 | 0,3 |
| TN26 | 235,4 | 0,0 | 89,9 | 0,1 | 17,0 | 0,4 | 59,3 | 0,2 | 29,5 | 0,3 |
| TN29 | 241,4 | 0,6 | 91,8 | 0,6 | 16,8 | 0,2 | 60,3 | 0,6 | 29,7 | 0,5 |
| TN30 | 233,2 | -0,2 | 89,1 | -0,1 | 16,5 | -0,1 | 58,6 | -0,1 | 28,9 | -0,2 |
| TN31 | 235,0 | -0,1 | 89,6 | 0,0 | 16,8 | 0,2 | 58,9 | 0,0 | 29,1 | 0,0 |
| TN34 | 223,7 | -1,3 | 84,6 | -1,3 | 15,8 | -0,7 | 55,7 | -1,3 | 27,7 | -1,2 |
| TN38 | 230,6 | -0,5 | 88,3 | -0,3 | 16,7 | 0,1 | 58,4 | -0,2 | 29,2 | 0,1 |
| X | 235,5 | | 89,6 | | 16,6 | | 58,9 | | 29,1 | |
| σ | 9,4 | | 3,7 | | 1,1 | | 2,4 | | 1,2 | |
| Anzahl | 14 | | 14 | | 14 | | 14 | | 14 | |

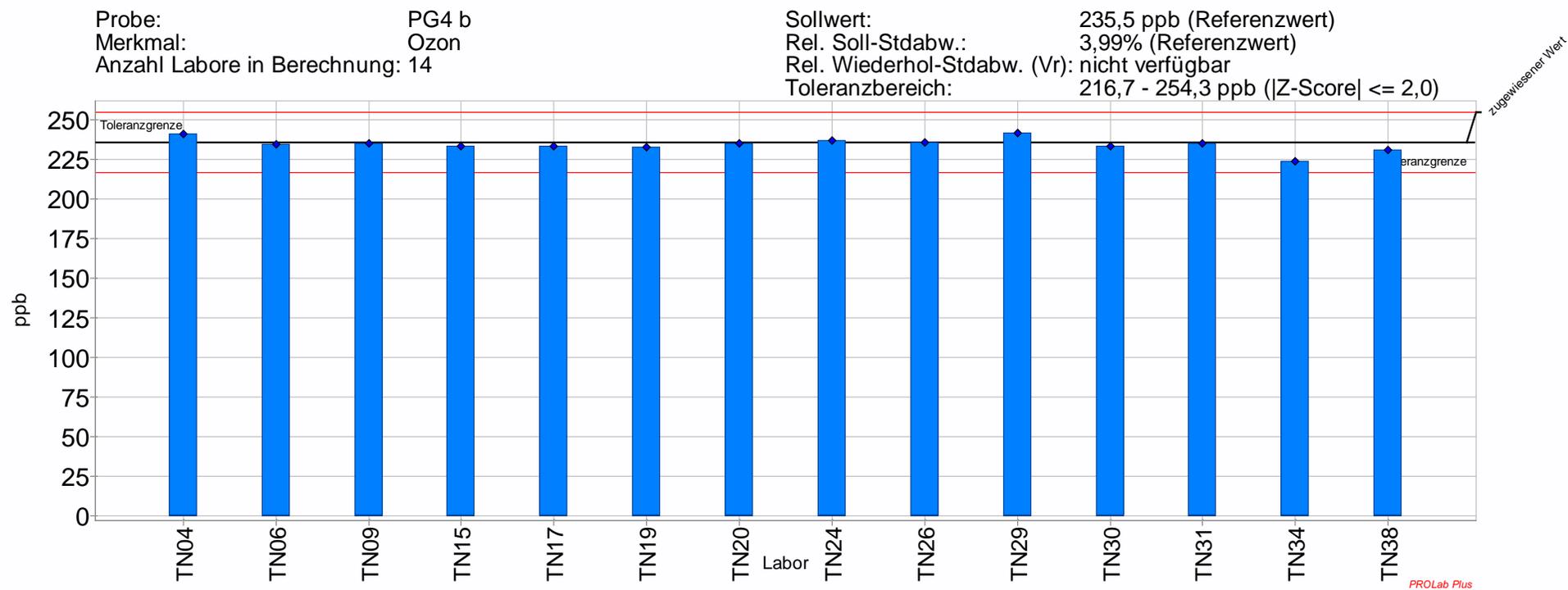


Abbildung 25: Prüfgasangebot 4 b Komponente Ozon

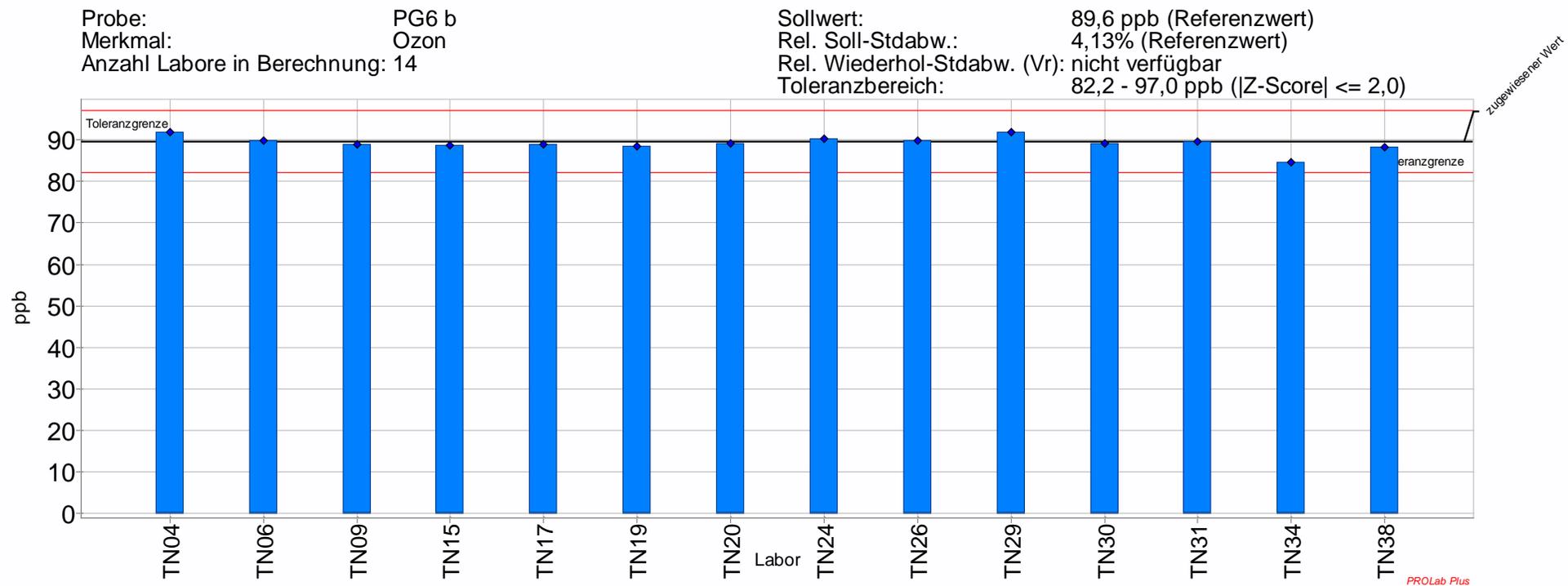


Abbildung 26: Prüfgasangebot 6 b Komponente Ozon

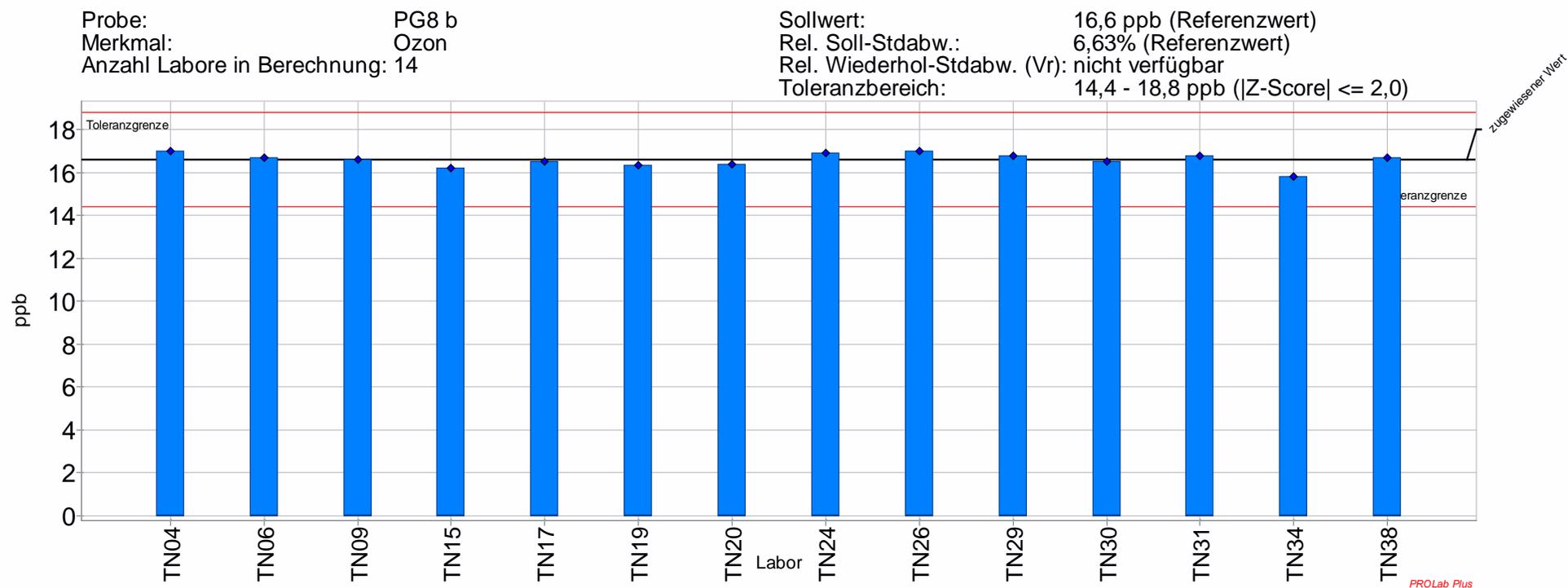


Abbildung 27: Prüfgasangebot 8 b Komponente Ozon

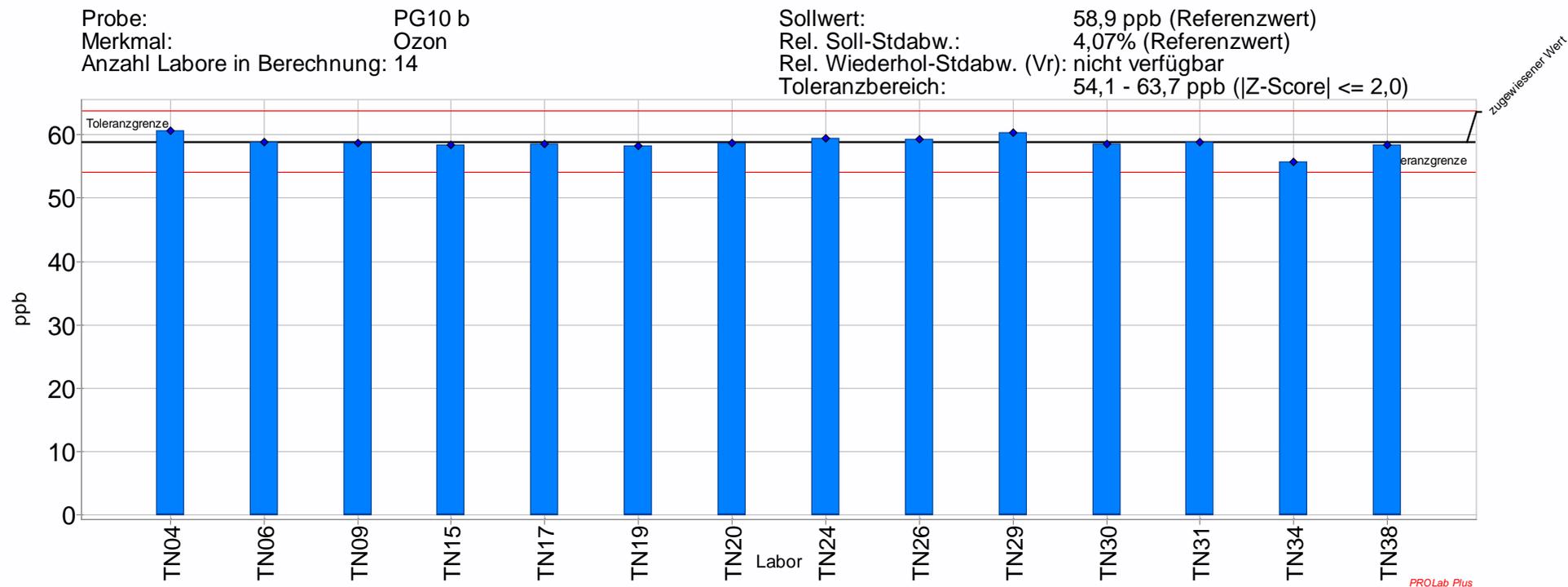


Abbildung 28: Prüfgasangebot 10 b Komponente Ozon

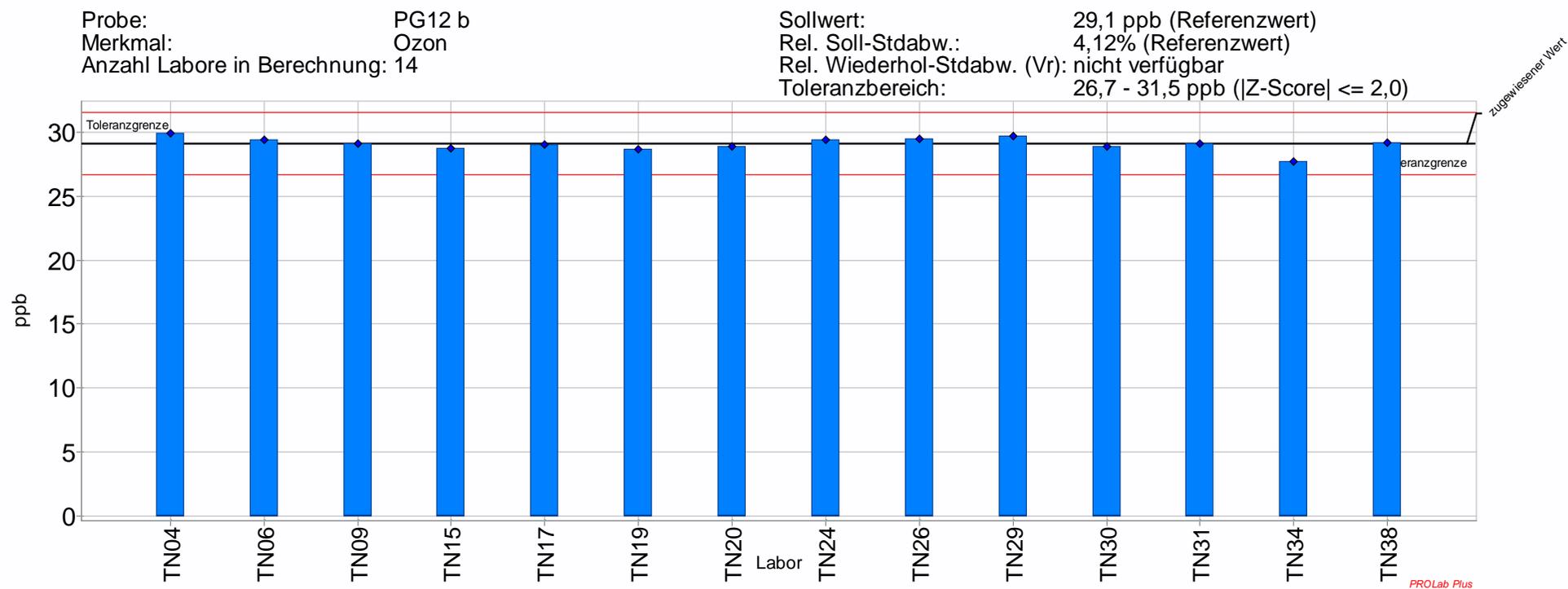
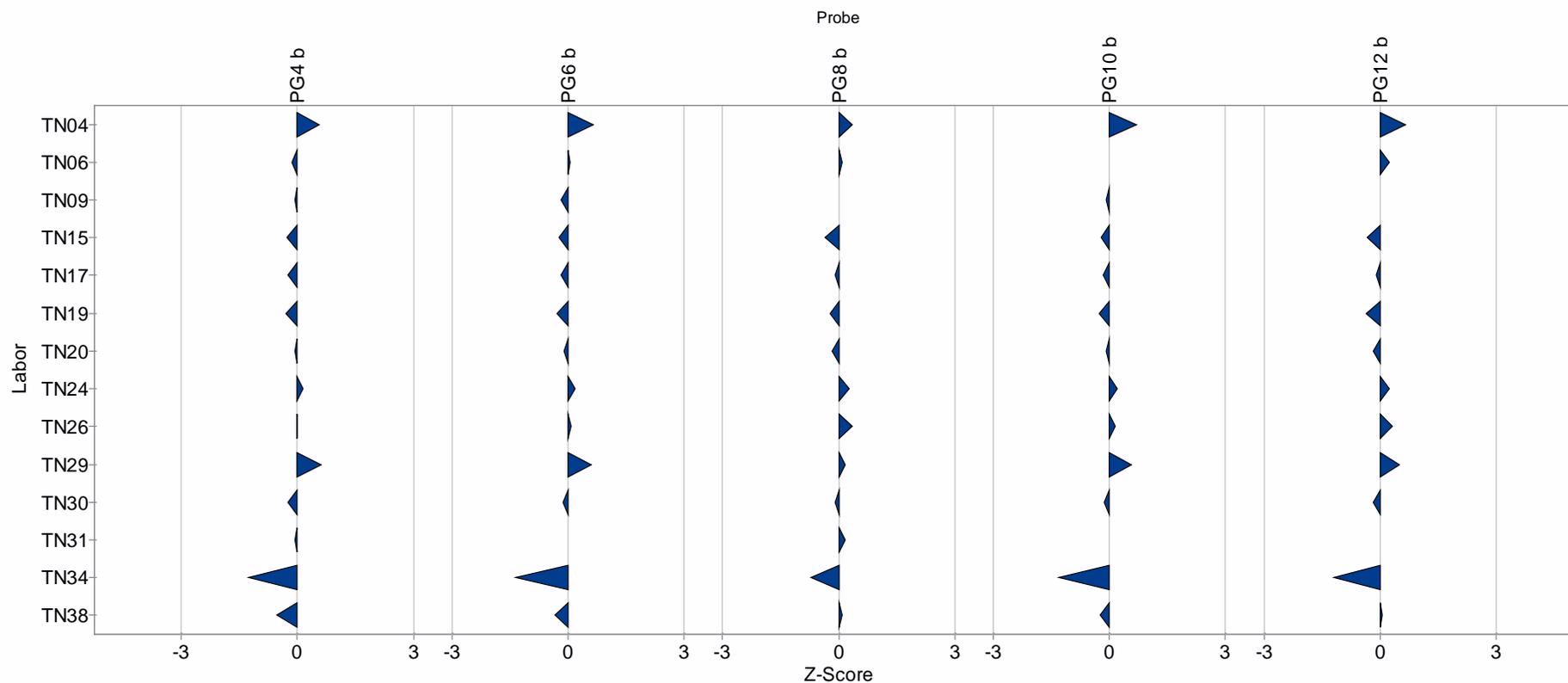


Abbildung 29: Prüfgasangebot 12 b Komponente Ozon



PROLab Plus

Abbildung 30: z'-score Übersicht Ozon Gruppe II

3.6.3. z'-score Auswertung Stickstoffmonoxid

Tabelle 12: z'-score Auswertung Stickstoffmonoxid Gruppe II

| Teilnehmer | PG2 b | z'- | PG3 b | z'- | PG5 b | z'- | PG9 b | z'- | PG11b | z'- |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | ppb | score |
| TN04 | 501,4 | 0,2 | 266,4 | 0,2 | 108,1 | 0,1 | 152,9 | 0,2 | 30,2 | 0,0 |
| TN06 | 500,6 | 0,1 | 266,4 | 0,2 | 107,9 | 0,1 | 152,5 | 0,1 | 30,2 | 0,0 |
| TN09 | 499,6 | 0,1 | 263,1 | -0,1 | 109,9 | 0,5 | 152,8 | 0,1 | 30,2 | 0,0 |
| TN15 | 507,3 | 0,5 | 269,5 | 0,4 | 109,4 | 0,4 | 154,8 | 0,5 | 30,9 | 0,4 |
| TN17 | 498,3 | 0,0 | 265,2 | 0,0 | 107,6 | 0,0 | 152,3 | 0,1 | 30,4 | 0,1 |
| TN19 | 493,8 | -0,2 | 262,0 | -0,2 | 106,5 | -0,2 | 150,7 | -0,2 | 30,0 | -0,1 |
| TN20 | 495,3 | -0,1 | 263,5 | -0,1 | 107,2 | -0,1 | 151,2 | -0,1 | 30,1 | -0,1 |
| TN24 | 498,0 | 0,0 | 265,0 | 0,0 | 107,5 | 0,0 | 151,9 | 0,0 | 30,3 | 0,1 |
| TN26 | 494,8 | -0,2 | 263,4 | -0,1 | 107,7 | 0,0 | 151,7 | 0,0 | 31,0 | 0,4 |
| TN29 | 503,6 | 0,3 | 274,9 | 0,9 | 111,7 | 0,9 | 155,1 | 0,5 | 30,2 | 0,0 |
| TN30 | 497,5 | 0,0 | 265,4 | 0,1 | 107,6 | 0,0 | 152,0 | 0,0 | 30,1 | -0,1 |
| TN31 | 503,4 | 0,3 | 266,8 | 0,2 | 108,3 | 0,2 | 153,3 | 0,2 | 30,4 | 0,1 |
| TN34 | 494,4 | -0,2 | 259,2 | -0,5 | 108,8 | 0,3 | 150,8 | -0,2 | 29,9 | -0,2 |
| TN38 | 498,9 | 0,0 | 264,5 | 0,0 | 106,3 | -0,3 | 149,4 | -0,4 | 28,7 | -0,8 |
| X | 498,0 | | 264,7 | | 107,6 | | 151,9 | | 30,2 | |
| σ | 20,2 | | 11,0 | | 4,6 | | 6,3 | | 1,9 | |
| Anzahl | 14 | | 14 | | 14 | | 14 | | 14 | |

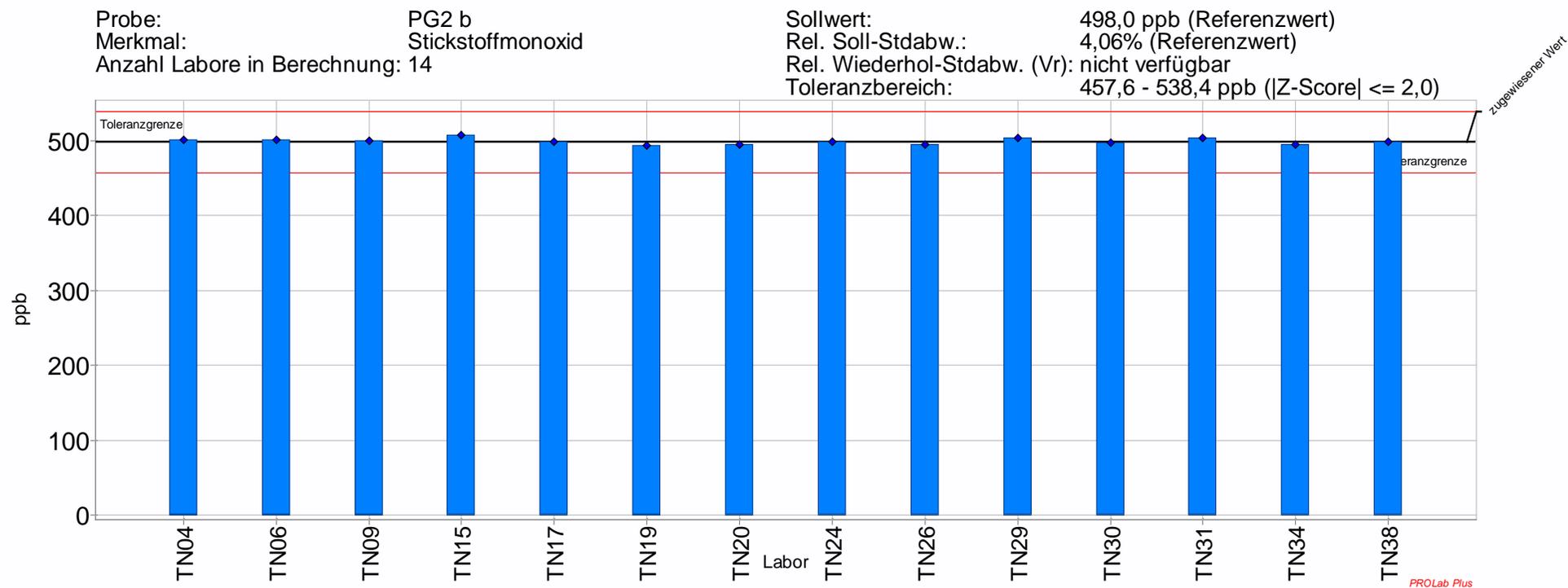


Abbildung 31: Prüfgasangebot 2 b Komponente Stickstoffmonoxid

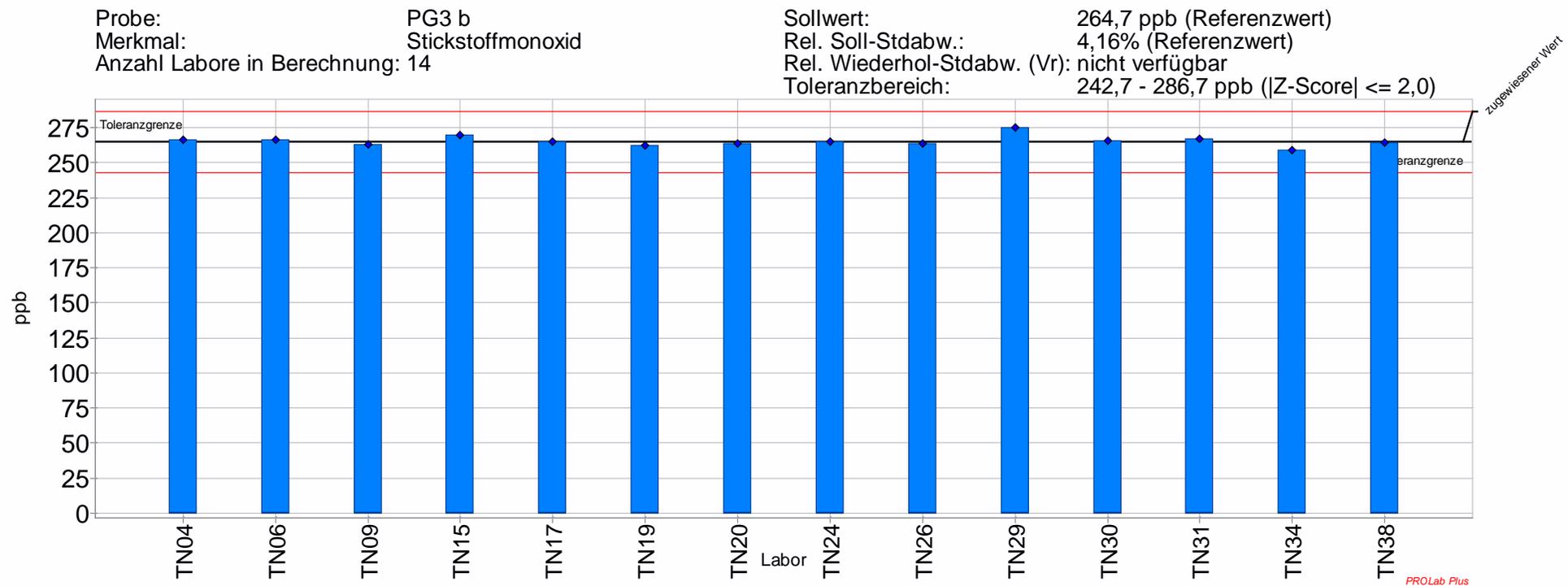


Abbildung 32: Prüfgasangebot 3 b Komponente Stickstoffmonoxid

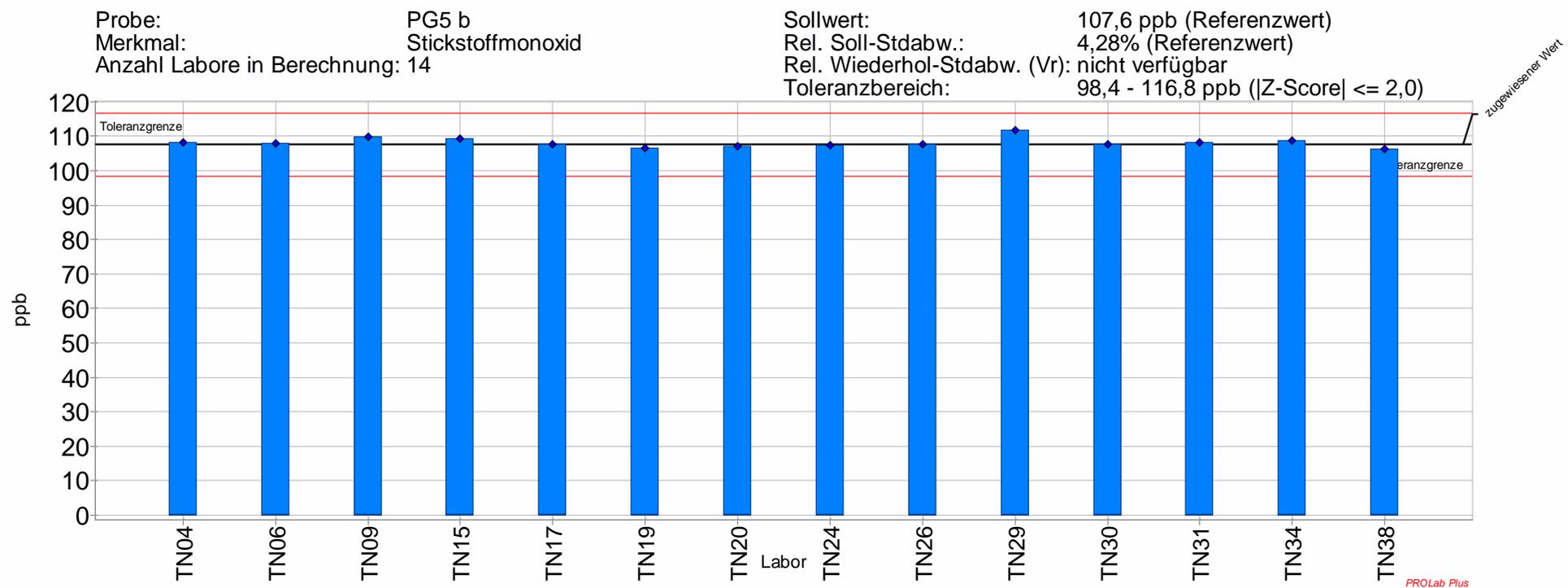


Abbildung 33: Prüfgasangebot 5 b Komponente Stickstoffmonoxid

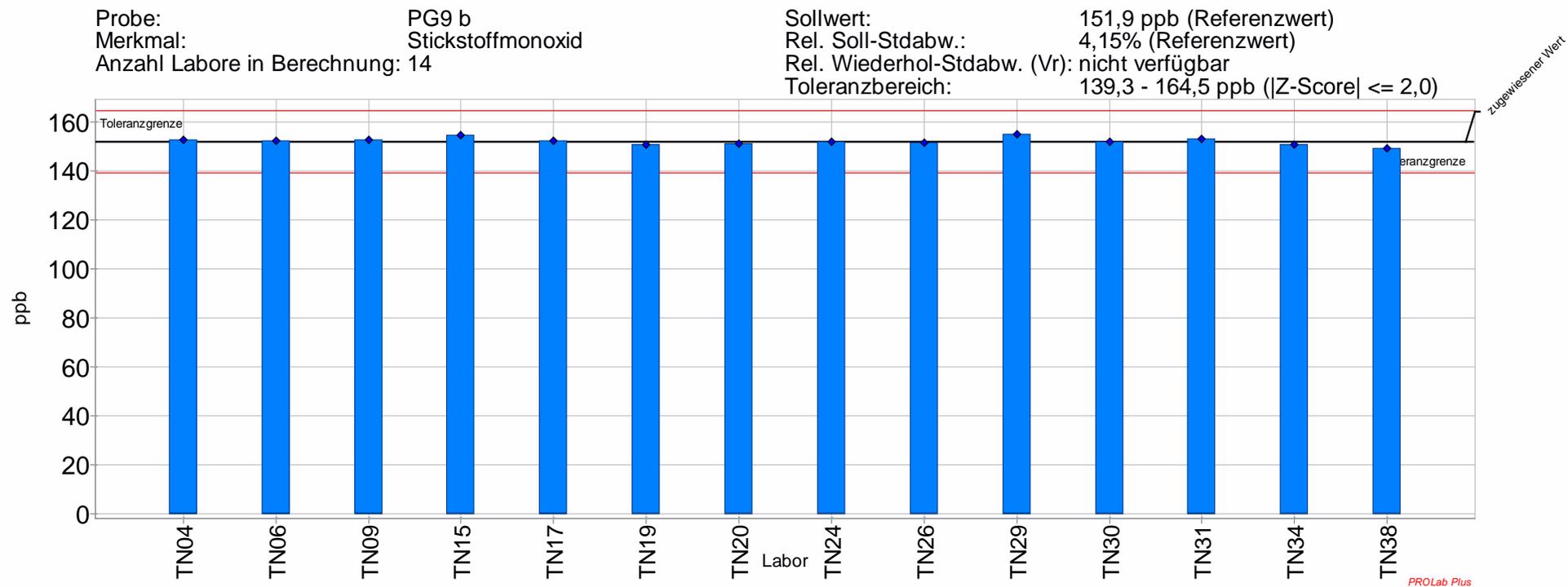


Abbildung 34: Prüfgasangebot 9 b Komponente Stickstoffmonoxid

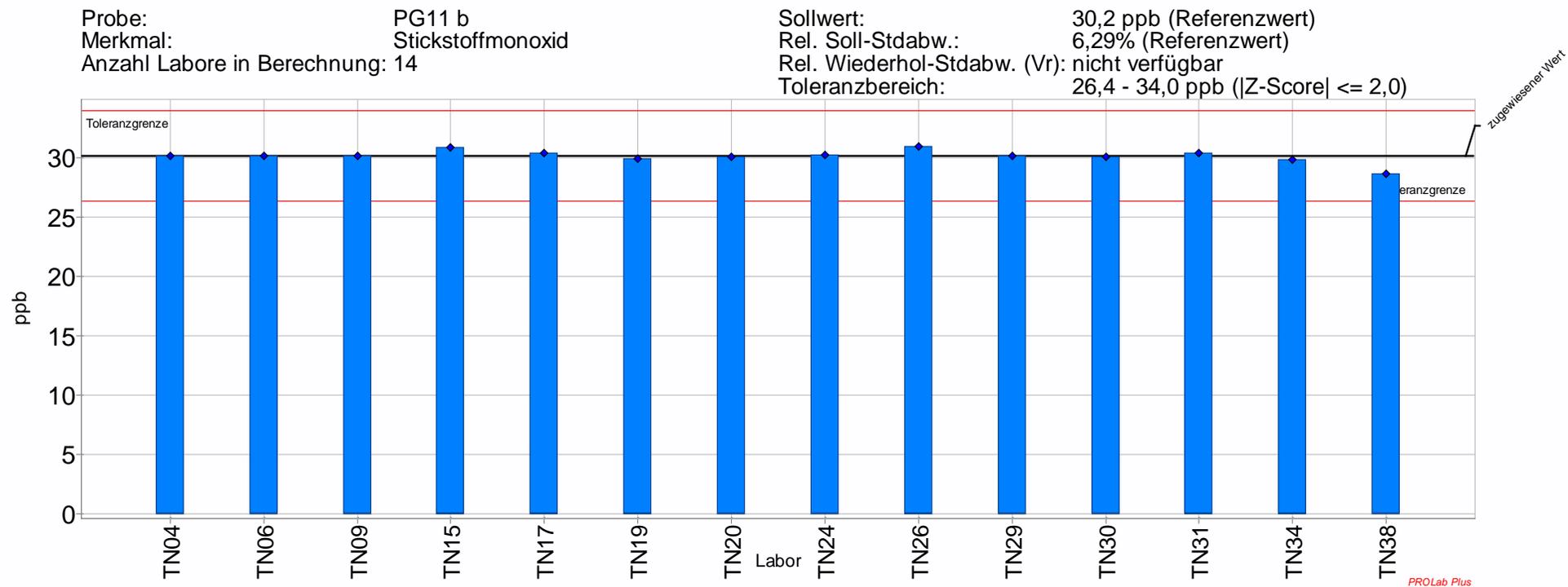
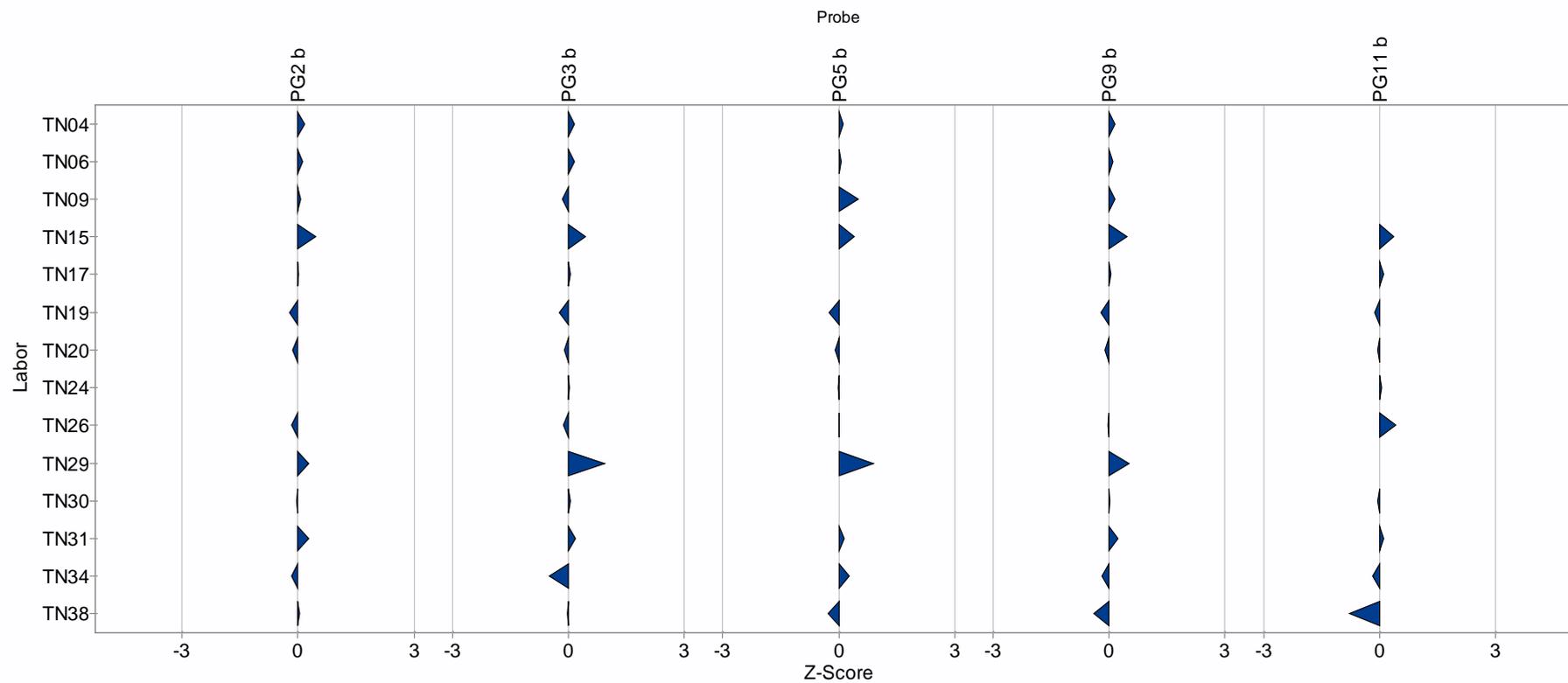


Abbildung 35: Prüfgasangebot 11 b Komponente Stickstoffmonoxid



PROLab Plus

Abbildung 36: z'-score Übersicht Stickstoffmonoxid Gruppe II

4. Ergänzende Prüfgasangebote und Auswertungen

4.1. Messunsicherheiten der Teilnehmer – E_n-Zahlen

Zusätzlich zu den Messergebnissen der Angebote des Bewertungsteils wurden die Messunsicherheiten der Teilnehmer erfasst und, wo sie vorlagen, ausgewertet. Die Ermittlung der Messunsicherheit und die Angabe der erweiterten Messunsicherheit zu jedem Messergebnis ist Bestandteil der europäischen Richtlinien zur Bestimmung der anorganischen Gase. Daher wird zusätzlich zum z'-score für die Beurteilung des Messwertes dessen Unsicherheit herangezogen und hierzu die sog. E_n-Zahl berechnet:

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_x^2 + U_{ref}^2}}$$

- x Konzentration des Teilnehmers
 X zugewiesener Wert (Sollwert)
 U_x erweiterte Unsicherheit des Teilnehmerwertes
 U_{ref} erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes (Sollwert)

Da zur Berechnung der E_n-Zahl erweiterte Unsicherheiten verwendet werden, ist hier die Grenze von 1 für kritische Werte üblich.

Die vom Teilnehmer angegebene Unsicherheit kann zusätzlich auf Plausibilität geprüft werden, indem diese kleiner oder gleich der Unsicherheitsanforderungen für Prüfgase der europäischen Richtlinien σ_p sind:

Tabelle 13: Präzisionsanforderungen an Null- und Prüfgase aus den CEN-Richtlinien

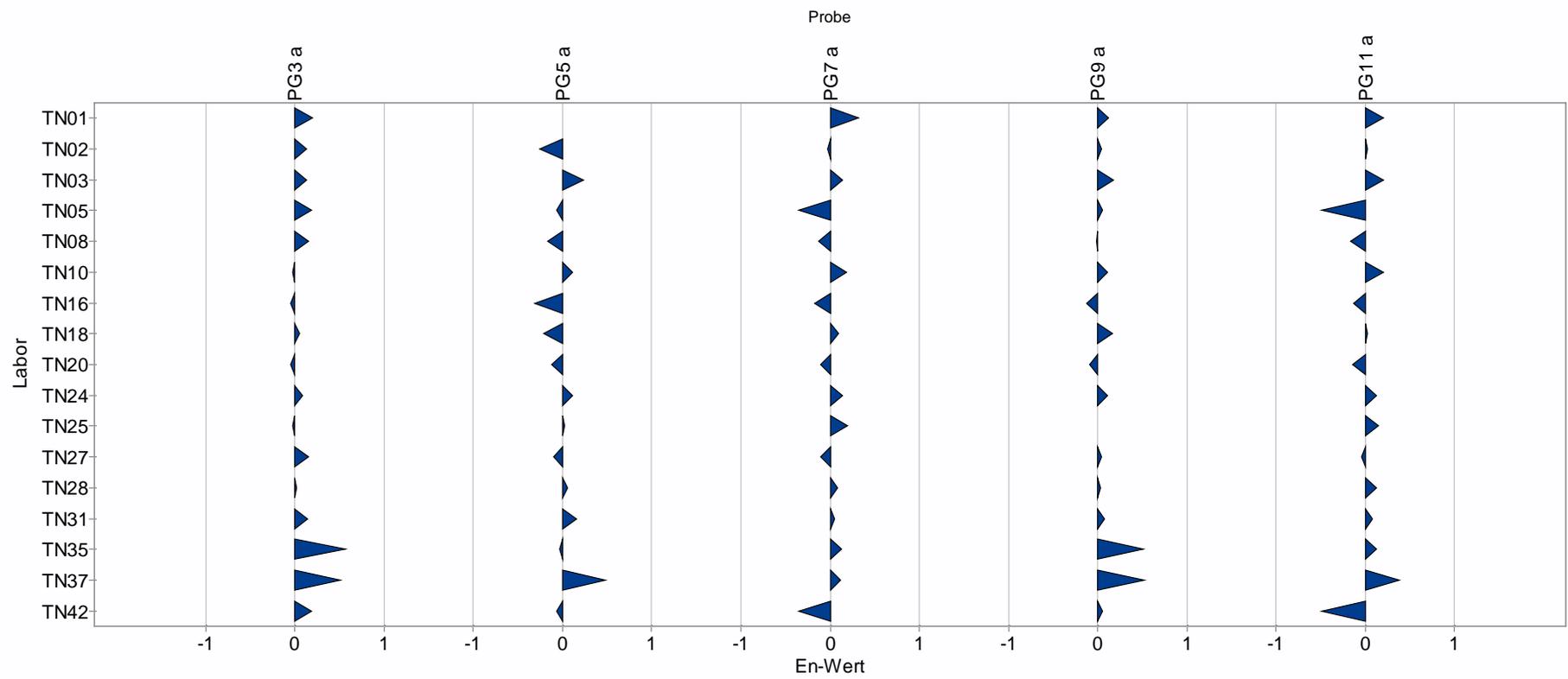
| Gas | $\sigma_p = a \cdot c + b$ | |
|-----------------|----------------------------|-----|
| | a | b |
| | nmol/mol | |
| SO ₂ | 0,022 | 1 |
| CO | 0,024 | 100 |
| O ₃ | 0,020 | 1 |
| NO | 0,024 | 1 |
| NO ₂ | 0,020 | 1 |

4.2. Gruppe I

4.2.1. E_n-Zahlen Stickstoffdioxid

Tabelle 14: E_n-Zahlen und Standardunsicherheiten für die NO₂-Bewertungsangebote der Gruppe I

| Prüfgas Teilnehmer | PG3 a | | PG5 a | | PG7 a | | PG9 a | | PG11 a | |
|-----------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| | E _n | u(x) [ppb] |
| TN01 | 0,2 | 9,0 | 0,0 | 4,3 | 0,3 | 0,8 | 0,1 | 2,4 | 0,2 | 1,1 |
| TN02 | 0,1 | 8,5 | -0,3 | 4,3 | 0,0 | 2,1 | 0,0 | 2,9 | 0,0 | 2,2 |
| TN03 | 0,1 | 3,7 | 0,2 | 2,0 | 0,1 | 1,0 | 0,2 | 1,4 | 0,2 | 1,1 |
| TN05 | 0,2 | 5,5 | -0,1 | 2,6 | -0,3 | 0,5 | 0,1 | 1,4 | -0,5 | 0,6 |
| TN08 | 0,1 | 8,7 | -0,2 | 7,3 | -0,1 | 1,9 | 0,0 | 7,7 | -0,2 | 1,8 |
| TN10 | 0,0 | 4,0 | 0,1 | 2,3 | 0,2 | 1,0 | 0,1 | 1,6 | 0,2 | 1,1 |
| TN16 | 0,0 | 6,8 | -0,3 | 3,4 | -0,2 | 0,7 | -0,1 | 1,9 | -0,1 | 1,0 |
| TN18 | 0,1 | 8,5 | -0,2 | 4,3 | 0,1 | 2,1 | 0,2 | 2,9 | 0,0 | 2,2 |
| TN20 | -0,1 | 5,3 | -0,1 | 2,7 | -0,1 | 0,8 | -0,1 | 1,6 | -0,1 | 0,9 |
| TN24 | 0,1 | 4,0 | 0,1 | 2,3 | 0,1 | 1,0 | 0,1 | 1,6 | 0,1 | 1,1 |
| TN25 | 0,0 | 9,1 | 0,0 | 4,4 | 0,2 | 0,9 | 0,0 | 2,4 | 0,2 | 1,2 |
| TN27 | 0,2 | 8,3 | -0,1 | 3,9 | -0,1 | 0,8 | 0,0 | 2,2 | 0,0 | 1,1 |
| TN28 | 0,0 | 9,8 | 0,1 | 4,7 | 0,1 | 1,1 | 0,0 | 2,7 | 0,1 | 1,4 |
| TN31 | 0,1 | 4,0 | 0,2 | 2,3 | 0,0 | 1,0 | 0,1 | 1,6 | 0,1 | 1,1 |
| TN35 | 0,6 | 4,9 | 0,0 | 2,3 | 0,1 | 0,6 | 0,5 | 1,3 | 0,1 | 0,6 |
| TN37 | 0,5 | 4,2 | 0,5 | 2,2 | 0,1 | 0,7 | 0,5 | 1,1 | 0,4 | 0,7 |
| TN42 | 0,2 | 5,5 | -0,1 | 2,6 | -0,3 | 0,5 | 0,1 | 1,4 | -0,5 | 0,6 |



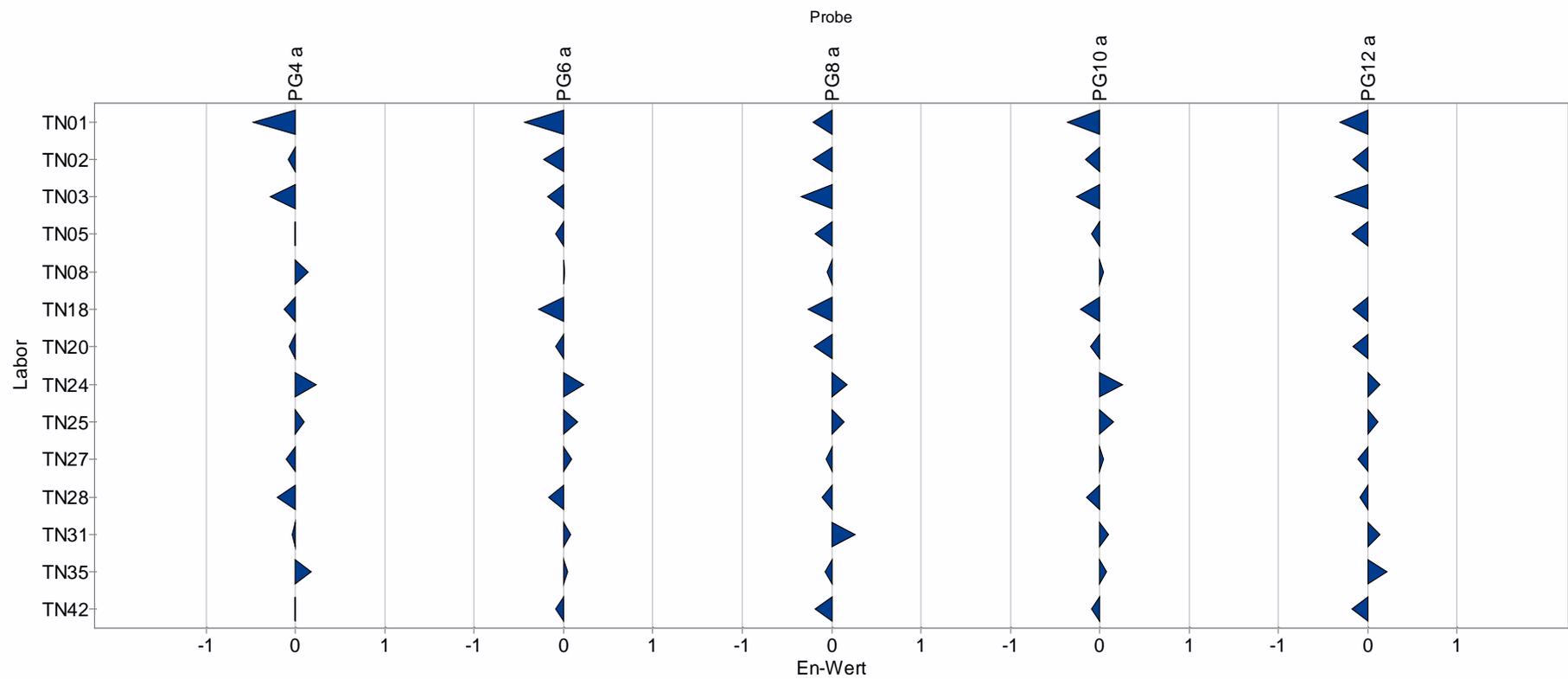
PROLab Plus

Abbildung 37: E_n-Zahlen Stickstoffdioxid Gruppe I

4.2.2. E_n-Zahlen Ozon

Tabelle 15: E_n-Zahlen und Standardunsicherheiten für die Ozon-Bewertungsangebote der Gruppe I

| Prüfgas Teilnehmer | PG4 a | | PG6 a | | PG8 a | | PG10 a | | PG12 a | |
|-----------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| | E _n | u(x) [ppb] |
| TN01 | -0,5 | 4,3 | -0,4 | 1,8 | -0,2 | 0,9 | -0,4 | 1,3 | -0,3 | 0,9 |
| TN02 | -0,1 | 7,7 | -0,2 | 3,0 | -0,2 | 0,9 | -0,2 | 2,1 | -0,2 | 1,2 |
| TN03 | -0,3 | 2,4 | -0,2 | 1,1 | -0,3 | 0,5 | -0,3 | 0,8 | -0,4 | 0,6 |
| TN05 | 0,0 | 5,0 | -0,1 | 1,9 | -0,2 | 0,5 | -0,1 | 1,3 | -0,2 | 0,6 |
| TN08 | 0,1 | 7,7 | 0,0 | 3,4 | 0,0 | 1,0 | 0,0 | 2,3 | 0,0 | 1,4 |
| TN18 | -0,1 | 7,7 | -0,3 | 3,0 | -0,3 | 0,9 | -0,2 | 2,1 | -0,2 | 1,2 |
| TN20 | -0,1 | 4,1 | -0,1 | 2,1 | -0,2 | 0,7 | -0,1 | 1,4 | -0,2 | 0,8 |
| TN24 | 0,2 | 2,3 | 0,2 | 1,1 | 0,2 | 0,5 | 0,3 | 0,8 | 0,1 | 0,6 |
| TN25 | 0,1 | 6,7 | 0,2 | 2,7 | 0,1 | 1,0 | 0,2 | 1,9 | 0,1 | 1,2 |
| TN27 | -0,1 | 3,6 | 0,1 | 1,5 | -0,1 | 0,8 | 0,0 | 1,1 | -0,1 | 0,9 |
| TN28 | -0,2 | 7,3 | -0,2 | 2,9 | -0,1 | 0,9 | -0,1 | 2,0 | -0,1 | 1,2 |
| TN31 | 0,0 | 2,2 | 0,1 | 1,1 | 0,3 | 0,5 | 0,1 | 0,8 | 0,1 | 0,6 |
| TN35 | 0,2 | 4,8 | 0,1 | 1,8 | -0,1 | 0,6 | 0,1 | 1,2 | 0,2 | 0,6 |
| TN42 | 0,0 | 5,0 | -0,1 | 1,9 | -0,2 | 0,5 | -0,1 | 1,3 | -0,2 | 0,6 |



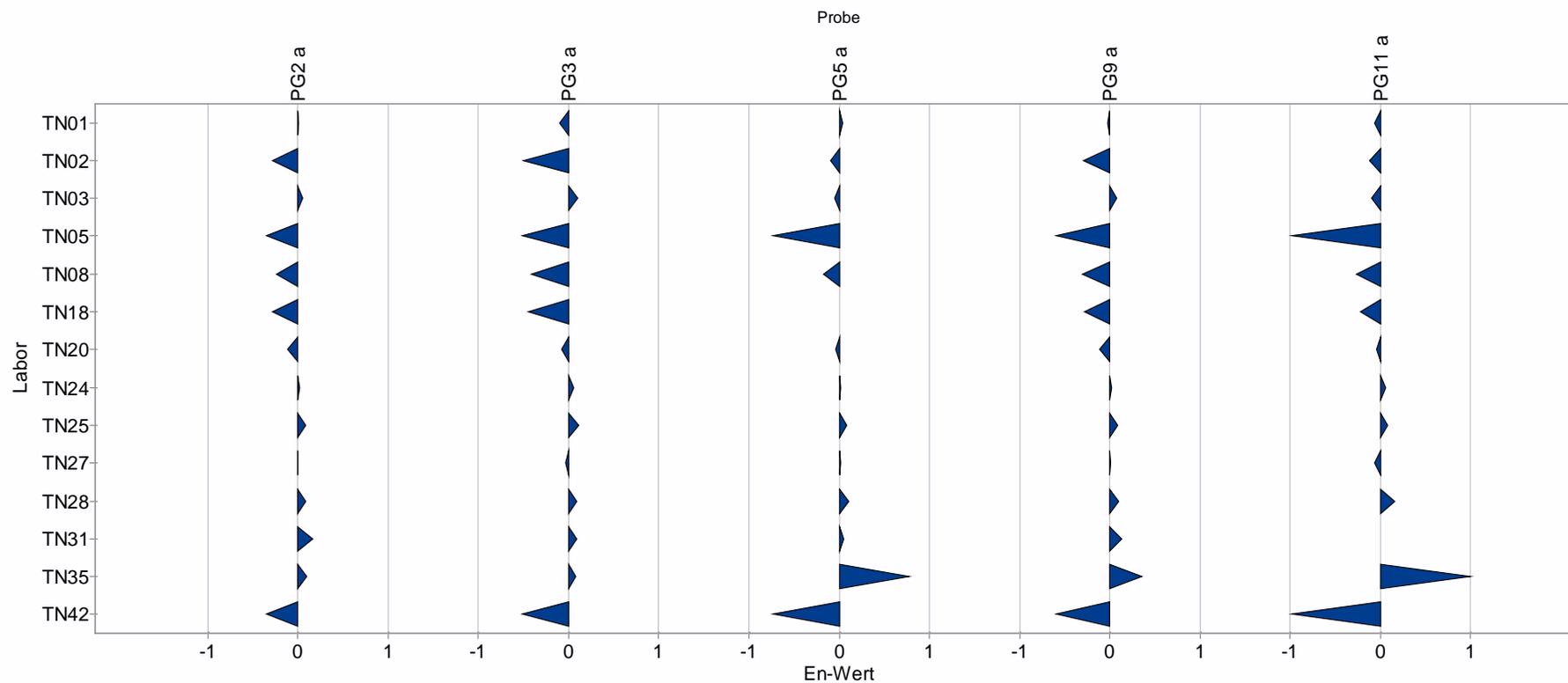
PROLab Plus

Abbildung 38: E_n -Zahlen Ozon Gruppe I

4.2.3. E_n-Zahlen Stickstoffmonoxid

Tabelle 16: E_n-Zahlen und Standardunsicherheiten für die NO-Bewertungsangebote der Gruppe I

| Prüfgas Teilnehmer | PG2 a | | PG3 a | | PG5 a | | PG9 a | | PG11 a | |
|-----------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| | E _n | u(x) [ppb] |
| TN01 | 0,0 | 18,6 | -0,1 | 9,7 | 0,0 | 4,0 | 0,0 | 5,6 | -0,1 | 1,3 |
| TN02 | -0,3 | 12,6 | -0,5 | 6,6 | -0,1 | 2,9 | -0,3 | 3,9 | -0,1 | 1,2 |
| TN03 | 0,1 | 7,6 | 0,1 | 4,1 | -0,1 | 1,9 | 0,1 | 2,5 | -0,1 | 1,1 |
| TN05 | -0,3 | 11,3 | -0,5 | 5,9 | -0,7 | 2,3 | -0,6 | 3,4 | -1,0 | 0,6 |
| TN08 | -0,2 | 16,2 | -0,4 | 8,6 | -0,2 | 4,0 | -0,3 | 5,3 | -0,3 | 1,5 |
| TN18 | -0,3 | 12,6 | -0,5 | 6,6 | 0,0 | 2,9 | -0,3 | 3,9 | -0,2 | 1,2 |
| TN20 | -0,1 | 5,2 | -0,1 | 4,3 | 0,0 | 1,8 | -0,1 | 1,7 | 0,0 | 0,9 |
| TN24 | 0,0 | 7,5 | 0,1 | 4,3 | 0,0 | 2,2 | 0,0 | 2,8 | 0,1 | 1,2 |
| TN25 | 0,1 | 19,4 | 0,1 | 10,2 | 0,1 | 4,2 | 0,1 | 5,9 | 0,1 | 1,3 |
| TN27 | 0,0 | 17,4 | 0,0 | 9,1 | 0,0 | 3,8 | 0,0 | 5,3 | -0,1 | 1,2 |
| TN28 | 0,1 | 20,6 | 0,1 | 10,9 | 0,1 | 4,5 | 0,1 | 6,3 | 0,2 | 1,5 |
| TN31 | 0,2 | 7,6 | 0,1 | 4,3 | 0,0 | 2,2 | 0,1 | 2,8 | 0,0 | 1,2 |
| TN35 | 0,1 | 10,0 | 0,1 | 5,3 | 0,8 | 2,2 | 0,4 | 3,1 | 1,3 | 0,7 |
| TN42 | -0,3 | 11,3 | -0,5 | 5,9 | -0,7 | 2,3 | -0,6 | 3,4 | -1,0 | 0,6 |



PROLab Plus

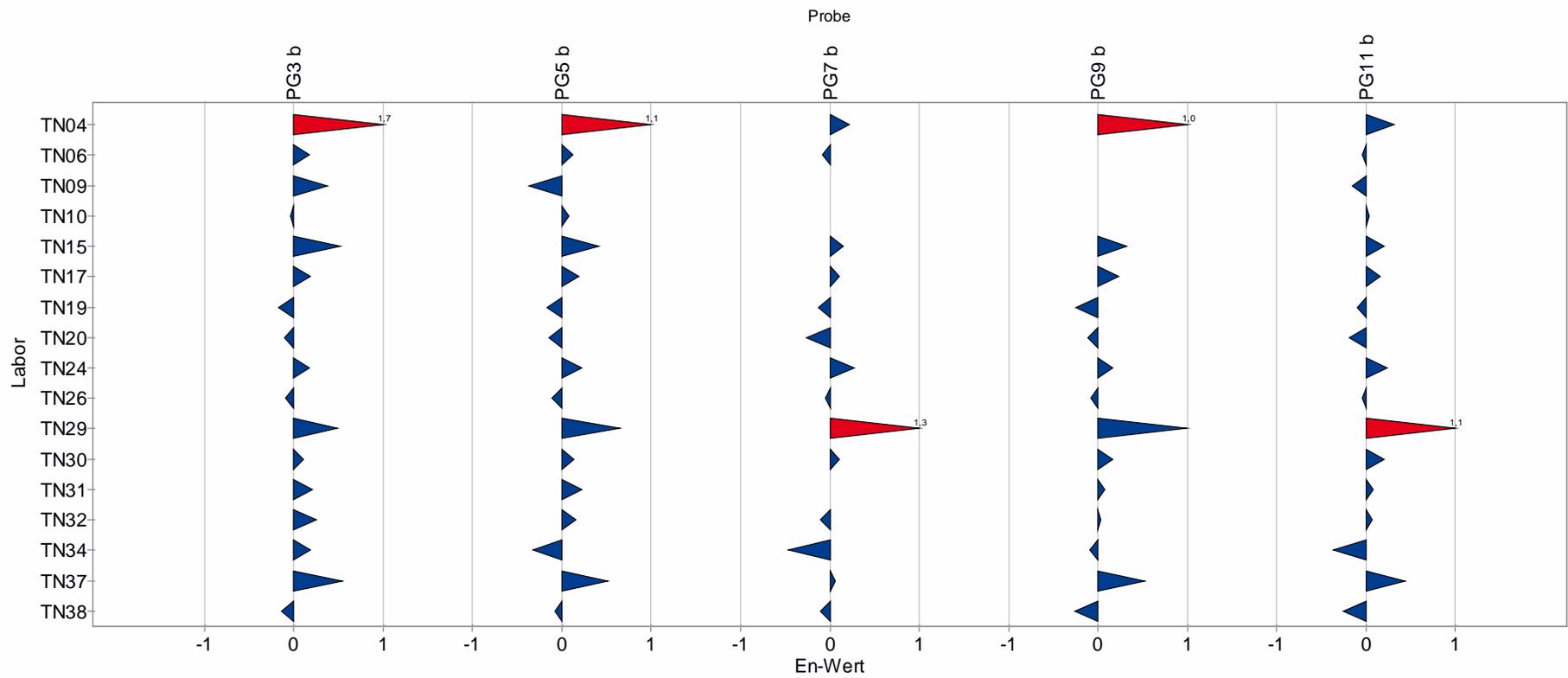
Abbildung 39: E_n -Zahlen Stickstoffmonoxid Gruppe I

4.3. Gruppe II

4.3.1. E_n-Zahlen Stickstoffdioxid

Tabelle 17: E_n-Zahlen und Standardunsicherheiten für die NO₂-Bewertungsangebote der Gruppe II

| Prüfgas Teilnehmer | PG3 b | | PG5 b | | PG7 b | | PG9 b | | PG11 b | |
|-----------------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|--------|---------------|
| | En | u(x) [ppb] | En | u(x) [ppb] | En | u(x) [ppb] | En | u(x) [ppb] | En | u(x) [ppb] |
| TN04 | 1,7 | 1,3 | 1,1 | 1,3 | 0,2 | 1,3 | 1,0 | 1,3 | 0,3 | 1,3 |
| TN06 | 0,2 | 3,4 | 0,1 | 2,1 | -0,1 | 1,1 | 0,0 | 1,6 | 0,0 | 1,2 |
| TN09 | 0,4 | 4,3 | -0,4 | 2,1 | 0,0 | 0,7 | 0,0 | 1,3 | -0,2 | 0,8 |
| TN10 | 0,0 | 3,9 | 0,1 | 2,3 | 0,0 | 1,0 | 0,0 | 1,6 | 0,0 | 1,1 |
| TN15 | 0,5 | 6,5 | 0,4 | 4,4 | 0,2 | 3,6 | 0,3 | 3,9 | 0,2 | 3,7 |
| TN17 | 0,2 | 8,4 | 0,2 | 4,1 | 0,1 | 0,8 | 0,2 | 2,2 | 0,2 | 1,1 |
| TN19 | - | | | | | | | | | |
| TN19 | 0,2 | 5,0 | -0,2 | 2,5 | -0,1 | 0,7 | -0,2 | 1,4 | -0,1 | 0,8 |
| TN20 | - | | | | | | | | | |
| TN20 | 0,1 | 4,4 | -0,1 | 2,9 | -0,3 | 0,4 | -0,1 | 1,7 | -0,2 | 1,0 |
| TN24 | 0,2 | 4,0 | 0,2 | 2,3 | 0,3 | 1,0 | 0,2 | 1,6 | 0,2 | 1,1 |
| TN26 | - | | | | | | | | | |
| TN26 | 0,1 | 6,7 | -0,1 | 3,3 | -0,1 | 0,8 | -0,1 | 1,8 | 0,0 | 1,0 |
| TN29 | 0,5 | 8,0 | 0,6 | 3,9 | 1,3 | 0,6 | 1,0 | 2,1 | 1,1 | 0,9 |
| TN30 | 0,1 | 8,4 | 0,1 | 4,0 | 0,1 | 0,8 | 0,2 | 2,2 | 0,2 | 1,1 |
| TN31 | 0,2 | 4,0 | 0,2 | 2,3 | 0,0 | 1,0 | 0,1 | 1,6 | 0,1 | 1,1 |
| TN32 | 0,3 | 3,8 | 0,2 | 1,8 | -0,1 | 0,2 | 0,0 | 1,0 | 0,1 | 0,4 |
| TN34 | 0,2 | 8,2 | -0,3 | 3,8 | -0,5 | 0,8 | -0,1 | 2,1 | -0,4 | 1,1 |
| TN37 | 0,5 | 4,5 | 0,5 | 2,3 | 0,1 | 0,7 | 0,5 | 1,1 | 0,4 | 0,7 |
| TN38 | - | | | | | | | | | |
| TN38 | 0,1 | 3,7 | -0,1 | 2,3 | -0,1 | 2,4 | -0,3 | 2,2 | -0,3 | 2,3 |



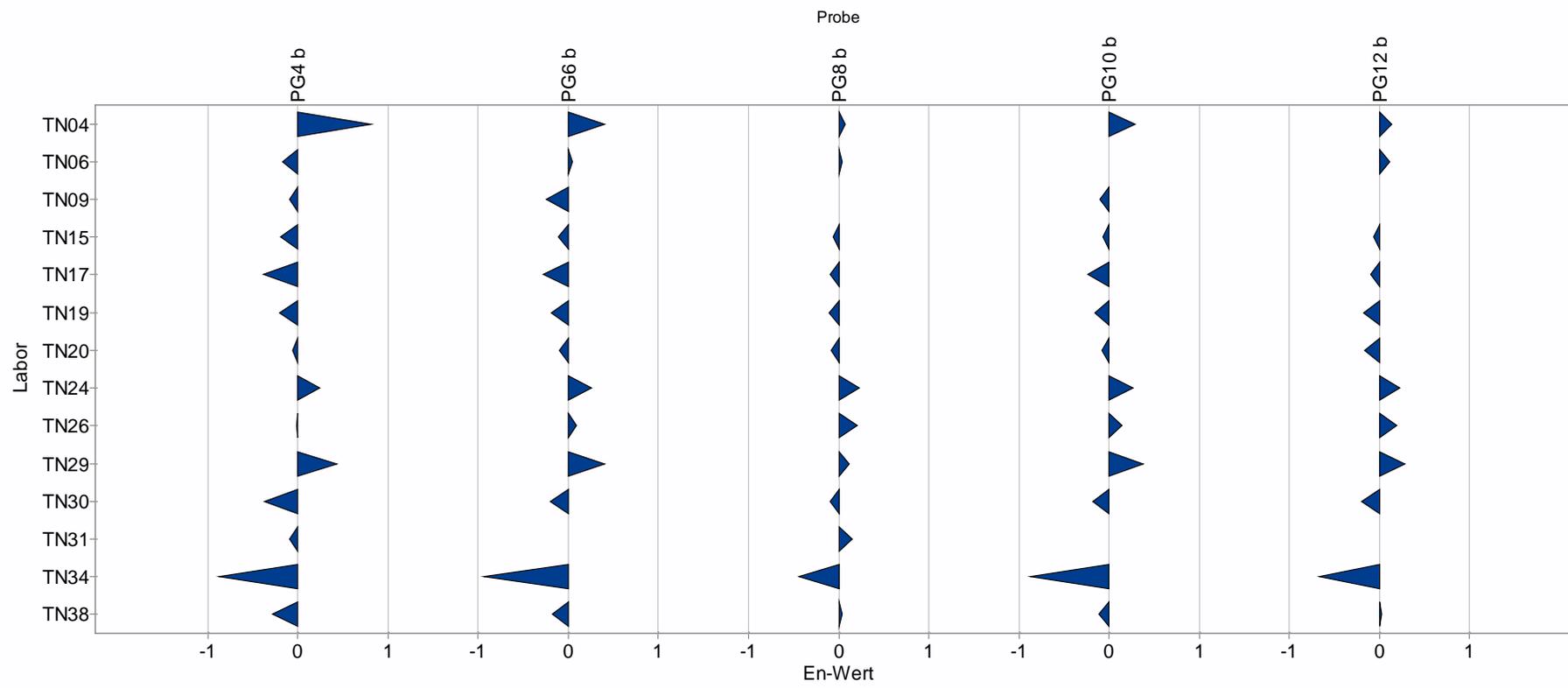
PROLab Plus

Abbildung 40: E_n-Zahlen Stickstoffdioxid Gruppe II

4.3.2. E_n-Zahlen Ozon

Tabelle 18: E_n-Zahlen und Standardunsicherheiten für die O₃-Bewertungsangebote der Gruppe II

| Prüfgas Teilnehmer | PG4 b | | PG6 b | | PG8 b | | PG10 b | | PG12 b | |
|-----------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| | E _n | u(x) [ppb] |
| TN04 | 0,8 | 2,9 | 0,4 | 2,9 | 0,1 | 2,9 | 0,3 | 2,9 | 0,1 | 2,9 |
| TN06 | -0,2 | 3,3 | 0,0 | 1,9 | 0,0 | 1,2 | 0,0 | 1,6 | 0,1 | 1,3 |
| TN09 | -0,1 | 2,2 | -0,2 | 1,2 | 0,0 | 0,6 | -0,1 | 0,9 | 0,0 | 0,7 |
| TN15 | -0,2 | 6,3 | -0,1 | 4,0 | -0,1 | 3,4 | -0,1 | 3,7 | -0,1 | 3,5 |
| TN17 | -0,4 | 2,6 | -0,3 | 1,0 | -0,1 | 0,3 | -0,2 | 0,7 | -0,1 | 0,4 |
| TN19 | -0,2 | 6,5 | -0,2 | 2,7 | -0,1 | 1,1 | -0,2 | 1,9 | -0,2 | 1,3 |
| TN20 | -0,1 | 3,8 | -0,1 | 1,9 | -0,1 | 1,2 | -0,1 | 1,1 | -0,2 | 0,5 |
| TN24 | 0,2 | 2,2 | 0,3 | 1,1 | 0,2 | 0,5 | 0,3 | 0,8 | 0,2 | 0,6 |
| TN26 | 0,0 | 3,7 | 0,1 | 1,6 | 0,2 | 0,9 | 0,1 | 1,3 | 0,2 | 1,0 |
| TN29 | 0,4 | 6,6 | 0,4 | 2,6 | 0,1 | 0,8 | 0,4 | 1,8 | 0,3 | 1,0 |
| TN30 | -0,4 | 2,6 | -0,2 | 1,0 | -0,1 | 0,3 | -0,2 | 0,7 | -0,2 | 0,4 |
| TN31 | -0,1 | 2,2 | 0,0 | 1,0 | 0,2 | 0,5 | 0,0 | 0,8 | 0,0 | 0,6 |
| TN34 | -0,9 | 6,6 | -0,9 | 2,5 | -0,4 | 0,8 | -0,9 | 1,8 | -0,7 | 1,0 |
| TN38 | -0,3 | 8,6 | -0,2 | 3,5 | 0,0 | 1,1 | -0,1 | 2,4 | 0,0 | 1,5 |



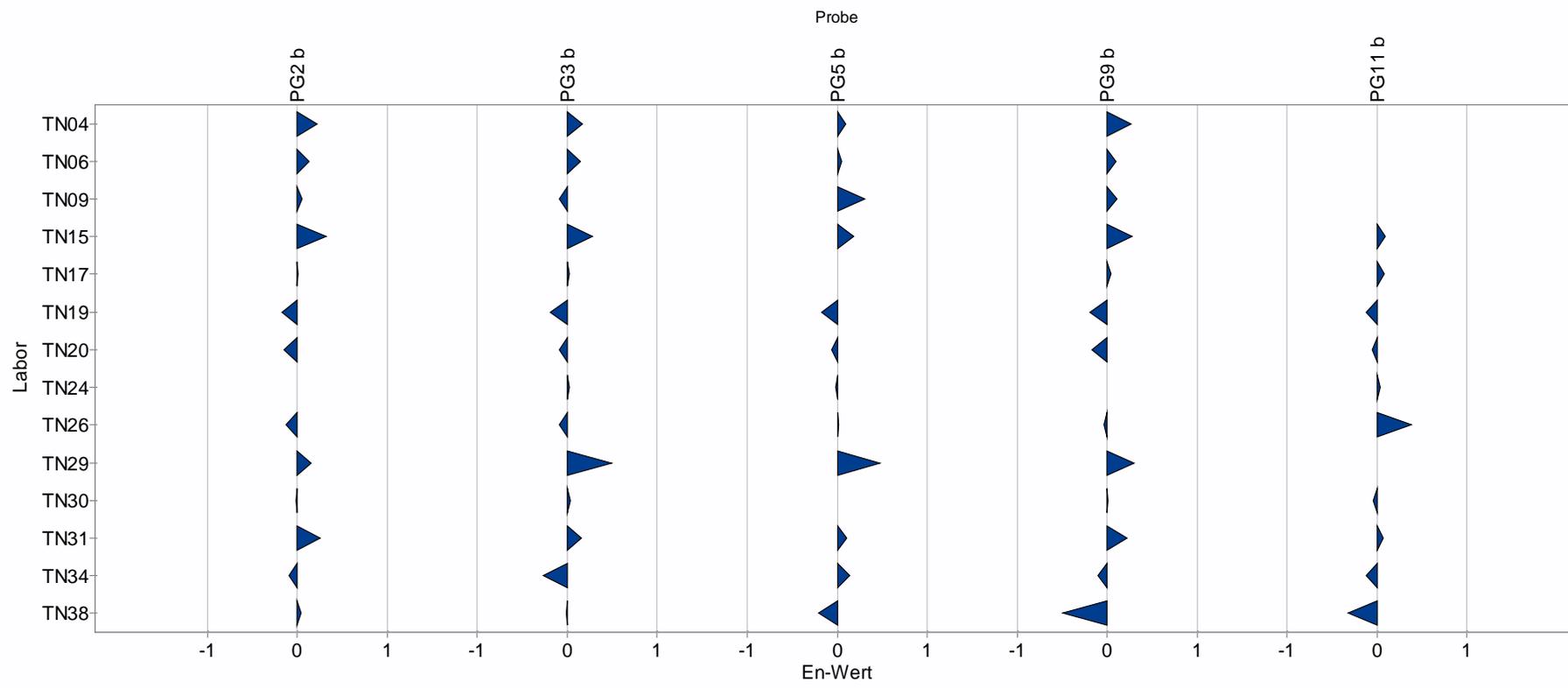
PROLab Plus

Abbildung 41: E_n -Zahlen Ozon Gruppe II

4.3.3. E_n-Zahlen Stickstoffmonoxid

Tabelle 19: E_n-Zahlen und Standardunsicherheiten für die NO-Bewertungsangebote der Gruppe II

| Prüfgas Teilnehmer | PG2 b | | PG3 b | | PG5 b | | PG9 b | | PG11 b | |
|-----------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| | E _n | u(x) [ppb] |
| TN04 | 0,2 | 1,3 | 0,2 | 1,3 | 0,1 | 1,3 | 0,3 | 1,3 | 0,0 | 1,3 |
| TN06 | 0,1 | 6,0 | 0,1 | 3,7 | 0,0 | 2,1 | 0,1 | 2,5 | 0,0 | 1,3 |
| TN09 | 0,1 | 12,2 | -0,1 | 7,9 | 0,3 | 3,0 | 0,1 | 3,8 | 0,0 | 4,5 |
| TN15 | 0,3 | 12,1 | 0,3 | 7,1 | 0,2 | 4,4 | 0,3 | 5,0 | 0,1 | 3,7 |
| TN17 | 0,0 | 14,6 | 0,0 | 7,8 | 0,0 | 3,2 | 0,0 | 4,5 | 0,1 | 1,1 |
| TN19 | -0,2 | 9,5 | -0,2 | 5,1 | -0,2 | 2,1 | -0,2 | 2,9 | -0,1 | 0,8 |
| TN20 | -0,1 | 5,2 | -0,1 | 4,5 | -0,1 | 2,0 | -0,2 | 1,6 | 0,0 | 0,9 |
| TN24 | 0,0 | 7,5 | 0,0 | 4,4 | 0,0 | 2,2 | 0,0 | 2,8 | 0,0 | 1,2 |
| TN26 | -0,1 | 10,1 | -0,1 | 5,4 | 0,0 | 2,3 | 0,0 | 3,2 | 0,4 | 0,9 |
| TN29 | 0,2 | 16,7 | 0,5 | 9,1 | 0,5 | 3,7 | 0,3 | 5,1 | 0,0 | 1,0 |
| TN30 | 0,0 | 14,5 | 0,0 | 7,8 | 0,0 | 3,2 | 0,0 | 4,5 | 0,0 | 1,1 |
| TN31 | 0,2 | 7,6 | 0,2 | 4,4 | 0,1 | 2,2 | 0,2 | 2,8 | 0,1 | 1,2 |
| TN34 | -0,1 | 17,1 | -0,3 | 9,0 | 0,1 | 3,8 | -0,1 | 5,5 | -0,1 | 1,2 |
| TN38 | 0,0 | 6,4 | 0,0 | 3,1 | -0,2 | 2,0 | -0,5 | 2,1 | -0,3 | 2,3 |



PROLab Plus

Abbildung 42: E_n-Zahlen Stickstoffmonoxid Gruppe II

4.4. Vergleichsmessungen ORSA-Röhrchen

Begleitend zum Ringversuch wurden an interessierte Teilnehmer zusätzlich mit Prüfgas beaufschlagte Aktivkohleröhrchen verteilt. Hierbei handelt es sich um sog. ORSA-Sammler. Diese werden als Passivsammler für BTEX in der Außenluft verwendet. Die Proben wurden durch das LANUV NRW im organischen Labor des Fachbereich 43 mit Prüfgas homogen belegt.

Hergestellt wurden Proben in zwei unterschiedlichen Konzentrationen. Die Proben wurden abschließend kodiert, um eine Zuordnung auszuschließen. Jeder Teilnehmer erhielt 4 Proben mit jeweils 2 Proben pro Prüfgas-Konzentration. Die Analysenwerte wurden nach der Abgabe durch die Teilnehmer als Doppelbestimmung zugeordnet.

Die Wiederholstandardabweichungen sind in der Regel um den Faktor 10 kleiner als die Vergleichsstandardabweichungen der Teilnehmermittelwert (siehe Tabelle 20 und Tabelle 21). Der zugewiesenen Wert wurden mit dem robuste Vorgabewert X^* und die robuste Standardabweichung s^* nach DIN ISO 13528 Anhang C berechnet. Der Referenzwert ist die Belegung, die sich aus der Dosierung rechnerisch ergibt. Er ist zur zusätzlichen Information mit angegeben.

4.4.1. Benzol

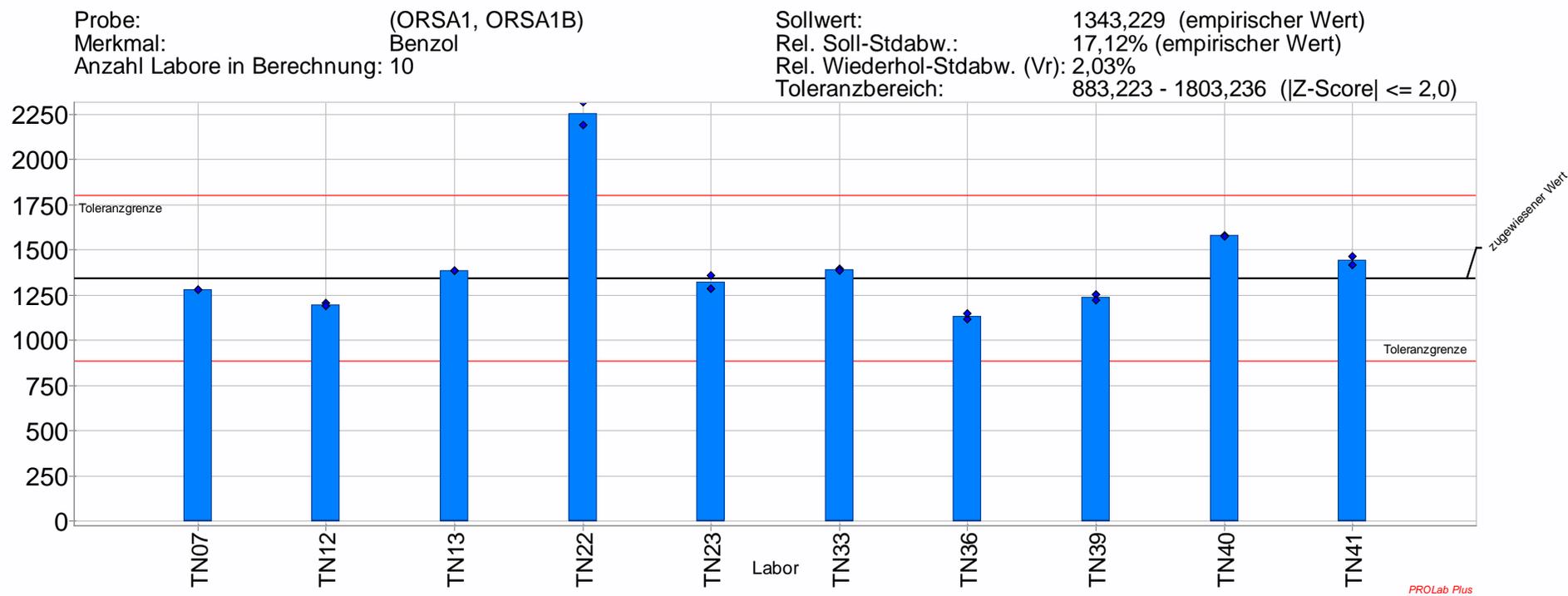


Abbildung 43: Robuste Auswertung Benzol - Doppelbestimmung Probe ORSA 1

Probe: (ORSA2, ORSA2B)
 Merkmal: Benzol
 Anzahl Labore in Berechnung: 10

Sollwert: 498,563 (empirischer Wert)
 Rel. Soll-Stdabw.: 15,48% (empirischer Wert)
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): 2,53%
 Toleranzbereich: 344,177 - 652,949 ($|Z\text{-Score}| \leq 2,0$)

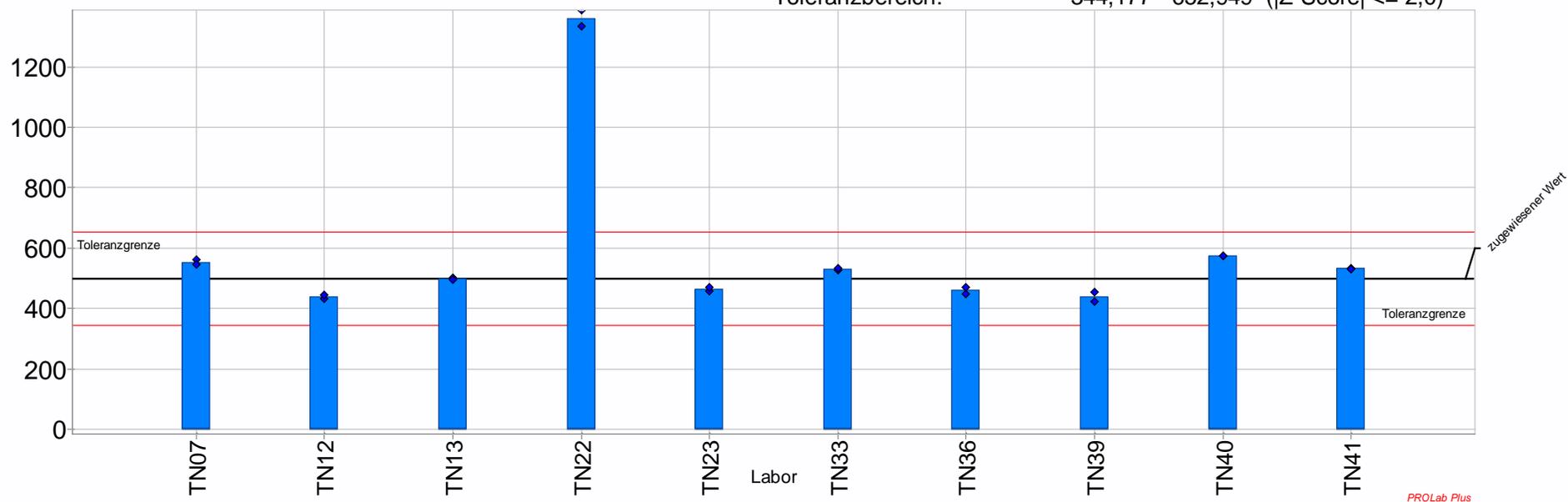


Abbildung 44: Robuste Auswertung Benzol – Doppelbestimmung Probe ORSA 2

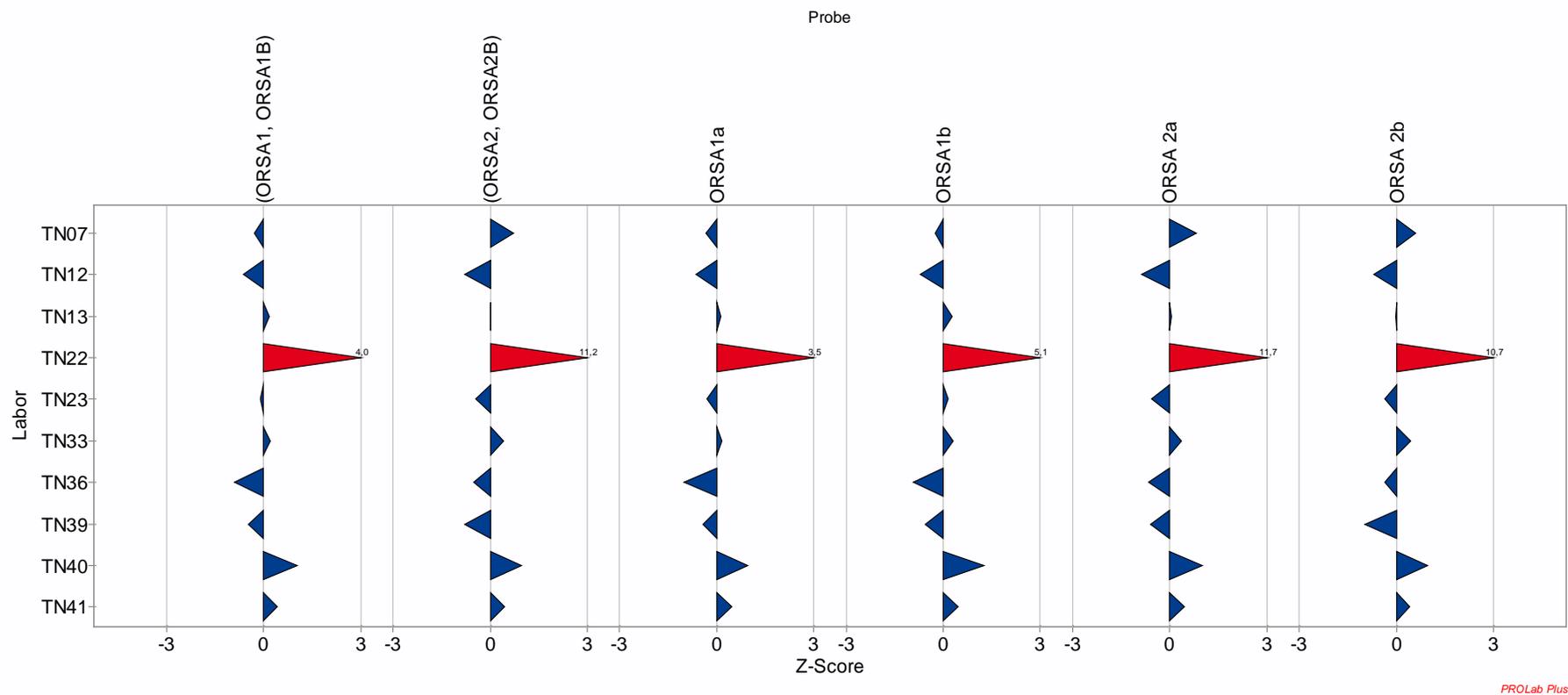


Abbildung 45: z-score Auswertung Benzol ORSA-Sammler

5. Anhang

5.1. ORSA-Vergleichsmessungen

Tabelle 20: Doppelbestimmung Probe ORSA 1

| TN | Benzol ng/Probe | Toluol ng/Probe | Ethylbenzol ng/Probe | mp-Xylol ng/Probe | o-Xylol ng/Probe |
|--------------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|----------------------|---------------------|
| TN07 | 1280 | | | | |
| TN12 | 1197 | 1423 | 1098 | 1154 | 1118 |
| TN13 | 1386 | 1665 | 1221 | 1371 | 1342 |
| TN22 | 2254 | 2311 | 1704 | 1885 | 3086 |
| TN23 | 1322 | 1591 | 1185 | 1310 | 1202 |
| TN33 | 1392 | 1612 | 1208 | 1309 | 1181 |
| TN36 | 1131 | 1342 | 1123 | 1080 | 1149 |
| TN39 | 1237 | 1442 | 1051 | 1212 | 1231 |
| TN40 | 1578 | 1350 | 918 | 1019 | 972 |
| TN41 | 1441 | 1741 | | 1477 | 1436 |
| X* | 1343,2 | 1560,2 | 1154,4 | 1292,6 | 1203,8 |
| σ | 230,0 | 237,0 | 184,6 | 272,4 | 207,1 |
| Wiederhol-Stdabw. | 27,3 | 43,3 | 7,1 | 39,8 | 21,0 |
| Referenzwert | 1368,0 | 1658,1 | 1261,3 | 1387,3 | 1410,9 |
| N | 10 | 9 | 8 | 9 | 9 |

Tabelle 21: Doppelbestimmung Probe ORSA 2

| TN | Benzol ng/Probe | Toluol ng/Probe | Ethylbenzol ng/Probe | mp-Xylol ng/Probe | o-Xylol ng/Probe |
|--------------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|----------------------|---------------------|
| TN07 | 554 | | | | |
| TN12 | 439 | 523 | 405 | 399 | 402 |
| TN13 | 499 | 597 | 438 | 501 | 485 |
| TN22 | 1361 | 1099 | 628 | 856 | 2155 |
| TN23 | 464 | 546 | 411 | 435 | 404 |
| TN33 | 530 | 582 | 416 | 460 | 423 |
| TN36 | 459 | 626 | 483 | 444 | 481 |
| TN39 | 438 | 475 | 344 | 408 | 407 |
| TN40 | 574 | 495 | 325 | 361 | 350 |
| TN41 | 532 | 652 | | 558 | 537 |
| X* | 498,6 | 561,8 | 419,9 | 447,4 | 436,1 |
| σ | 77,2 | 110,0 | 79,0 | 94,0 | 112,4 |
| Wiederhol-Stdabw. | 12,6 | 3,7 | 11,5 | 8,4 | 8,3 |
| Referenzwert | 491,7 | 596,0 | 453,4 | 498,7 | 507,2 |
| N | 10 | 9 | 8 | 9 | 9 |

Tabelle 22: Messwerte und Kenngrößen - Probe ORSA 1 A

| TN | Benzol ng/Probe | Toluol ng/Probe | Ethylbenzol ng/Probe | mp-Xylol ng/Probe | o-Xylol ng/Probe |
|---------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| TN07 | 1280 | | | | |
| TN12 | 1205 | 1423 | 1100 | 1149 | 1109 |
| TN13 | 1388 | 1665 | 1218 | 1367 | 1336 |
| TN22 | 2190 | 2250 | 1705 | 1839 | 3116 |
| TN23 | 1285 | 1549 | 1149 | 1273 | 1172 |
| TN33 | 1396 | 1613 | 1212 | 1312 | 1191 |
| TN36 | 1117 | 1269 | 1119 | 1061 | 1150 |
| TN39 | 1254 | 1464 | 1083 | 1238 | 1246 |
| TN40 | 1583 | 1356 | 921 | 1025 | 974 |
| TN41 | 1465 | 1765 | | 1496 | 1458 |
| X* | 1356,3 | 1563,3 | 1123,4 | 1291,8 | 1204,4 |
| σ | 237,2 | 268,3 | 143,0 | 275,4 | 207,1 |
| Referenzwert | 1368,0 | 1658,1 | 1261,3 | 1387,3 | 1410,9 |
| N | 10 | 9 | 8 | 9 | 9 |

Tabelle 23: Messwerte und Kenngrößen - Probe ORSA 1 B

| TN | Benzol ng/Probe | Toluol ng/Probe | Ethylbenzol ng/Probe | mp-Xylol ng/Probe | o-Xylol ng/Probe |
|---------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| TN07 | 1280 | | | | |
| TN12 | 1189 | 1422 | 1096 | 1159 | 1127 |
| TN13 | 1384 | 1665 | 1224 | 1375 | 1347 |
| TN22 | 2318 | 2371 | 1703 | 1930 | 3056 |
| TN23 | 1359 | 1634 | 1222 | 1348 | 1232 |
| TN33 | 1388 | 1611 | 1204 | 1306 | 1171 |
| TN36 | 1146 | 1415 | 1126 | 1099 | 1148 |
| TN39 | 1221 | 1419 | 1019 | 1187 | 1217 |
| TN40 | 1573 | 1344 | 915 | 1012 | 969 |
| TN41 | 1417 | 1717 | | 1458 | 1415 |
| X* | 1328,5 | 1528,4 | 1161,0 | 1290,7 | 1203,2 |
| σ | 195,4 | 169,8 | 214,0 | 254,9 | 192,8 |
| Referenzwert | 1368,0 | 1658,1 | 1261,3 | 1387,3 | 1410,9 |
| N | 10 | 9 | 8 | 9 | 9 |

Tabelle 24: Messwerte und Kenngrößen - Probe ORSA 2 A

| TN | Benzol ng/Probe | Toluol ng/Probe | Ethylbenzol ng/Probe | mp-Xylol ng/Probe | o-Xylol ng/Probe |
|-----------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| TN07 | 562 | | | | |
| TN12 | 432 | 526 | 412 | 401 | 404 |
| TN13 | 502 | 597 | 436 | 503 | 487 |
| TN22 | 1388 | 1105 | 636 | 878 | 2176 |
| TN23 | 457 | 544 | 407 | 431 | 400 |

| TN | Benzol ng/Probe | Toluol ng/Probe | Ethylbenzol ng/Probe | mp-Xylol ng/Probe | o-Xylol ng/Probe |
|---------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| TN33 | 527 | 580 | 412 | 455 | 415 |
| TN36 | 448 | 621 | 513 | 451 | 485 |
| TN39 | 453 | 495 | 362 | 424 | 425 |
| TN40 | 574 | 495 | 322 | 357 | 355 |
| TN41 | 534 | 651 | | 558 | 537 |
| X* | 498,7 | 563,6 | 429,0 | 452,1 | 438,5 |
| σ | 75,9 | 99,6 | 92,5 | 102,5 | 110,7 |
| Referenz- wert | 491,7 | 596,0 | 453,4 | 498,7 | 507,2 |
| N | 10 | 9 | 8 | 9 | 9 |

Tabelle 25: Messwerte und Kenngrößen - Probe ORSA 2 B

| TN | Benzol ng/Probe | Toluol ng/Probe | Ethylbenzol ng/Probe | mp-Xylol ng/Probe | o-Xylol ng/Probe |
|---------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| TN07 | 545 | | | | |
| TN12 | 445 | 519 | 398 | 397 | 400 |
| TN13 | 497 | 597 | 440 | 498 | 484 |
| TN22 | 1333 | 1093 | 620 | 834 | 2134 |
| TN23 | 470 | 548 | 415 | 439 | 408 |
| TN33 | 532 | 583 | 420 | 465 | 430 |
| TN36 | 470 | 631 | 452 | 437 | 478 |
| TN39 | 422 | 456 | 326 | 391 | 389 |
| TN40 | 574 | 494 | 327 | 364 | 345 |
| TN41 | 531 | 652 | | 559 | 536 |
| X* | 498,4 | 560,0 | 407,8 | 450,0 | 433,6 |
| σ | 77,9 | 114,6 | 64,2 | 96,7 | 110,2 |
| Referenz- wert | 491,7 | 596,0 | 453,4 | 498,7 | 507,2 |
| N | 10 | 9 | 8 | 9 | 9 |

Landesamt für Natur, Umwelt und
Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

Leibnizstraße 10
45659 Recklinghausen
Telefon 02361 305-0
poststelle@lanuv.nrw.de

www.lanuv.nrw.de