



# Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES)

Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid und Benzol

vom 20.09. bis 24.09.2021

[LANUV-Fachbericht 130](#)



# Inhalt

<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>4</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>6</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>8</b>
1.1 Ziele des Ringversuches.....	8
1.2 Zeitplan.....	8
1.3 TN-Liste.....	10
1.4 Übersicht über die eingesetzten Messverfahren .....	11
1.5 Erläuterung Bewertungsteil und ergänzende Prüfgasangebote.....	12
<b>2 Zusammenfassung der Ergebnisse</b> .....	<b>13</b>
<b>3 Bewertungsteil</b> .....	<b>14</b>
3.1 Bewertung nach dem z'-score Verfahren .....	14
3.2 Ermittlung der Vorgabekonzentration (Sollkonzentration) und der Unsicherheit der Eignungsbekanntgabe .....	14
3.2.1 Ermittlung des zugewiesenen Wertes .....	14
3.2.2 Ermittlung der Unsicherheit für die Eignungsbeurteilung.....	15
3.3 Prüfgasangebote .....	17
3.4 Kenngrößen der TN-Messwerte.....	18
3.5 TN Gruppe I.....	19
3.5.1 z'-score-Auswertung Schwefeldioxid .....	19
3.5.2 z'-score-Auswertung Kohlenmonoxid.....	26
3.5.3 z'-score-Auswertung Benzol .....	33
3.6 TN Gruppe II.....	39
3.6.1 z'-score-Auswertung Schwefeldioxid .....	39
3.6.2 z'-score-Auswertung Kohlenmonoxid.....	46
3.6.3 z'-score-Auswertung Benzol .....	53
<b>4 Ergänzende Prüfgasangebote und Auswertungen</b> .....	<b>59</b>
4.1 Messunsicherheiten der TN – E <sub>n</sub> -Zahlen.....	59
4.2 E <sub>n</sub> -Zahlen Schwefeldioxid .....	60
4.3 E <sub>n</sub> -Zahlen Kohlenmonoxid .....	63
4.4 E <sub>n</sub> -Zahlen Benzol.....	66
4.5 Nullgas .....	69
4.6 Benzol Vergleichsmessungen ORSA-Röhrchen .....	75
<b>5 Anhang</b> .....	<b>81</b>
5.1 ORSA-Vergleichsmessungen .....	81
5.2 Zusätzliche Organische Komponenten .....	83

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b>	Prüfgasangebot 4A - Komponente Schwefeldioxid.....	20
<b>Abbildung 2:</b>	Prüfgasangebot 5A - Komponente Schwefeldioxid.....	21
<b>Abbildung 3:</b>	Prüfgasangebot 8A - Komponente Schwefeldioxid.....	22
<b>Abbildung 4:</b>	Prüfgasangebot 9A - Komponente Schwefeldioxid.....	23
<b>Abbildung 5:</b>	Prüfgasangebot 10A - Komponente Schwefeldioxid.....	24
<b>Abbildung 6:</b>	z'-score Übersicht Schwefeldioxid – Gruppe I .....	25
<b>Abbildung 7:</b>	Prüfgasangebot 4A - Komponente Kohlenmonoxid.....	27
<b>Abbildung 8:</b>	Prüfgasangebot 5A - Komponente Kohlenmonoxid.....	28
<b>Abbildung 9:</b>	Prüfgasangebot 8A - Komponente Kohlenmonoxid.....	29
<b>Abbildung 10:</b>	Prüfgasangebot 9A - Komponente Kohlenmonoxid.....	30
<b>Abbildung 11:</b>	Prüfgasangebot 10A - Komponente Kohlenmonoxid.....	31
<b>Abbildung 12:</b>	z'-score Übersicht Kohlenmonoxid – Gruppe I .....	32
<b>Abbildung 13:</b>	Prüfgasangebot 1A - Komponente Benzol .....	34
<b>Abbildung 14:</b>	Prüfgasangebot 2A - Komponente Benzol .....	35
<b>Abbildung 15:</b>	Prüfgasangebot 6A - Komponente Benzol .....	36
<b>Abbildung 16:</b>	Prüfgasangebot 7A - Komponente Benzol .....	37
<b>Abbildung 17:</b>	z'-score-Übersicht Benzol - Gruppe I .....	38
<b>Abbildung 18:</b>	Prüfgasangebot 4B - Komponente Schwefeldioxid.....	40
<b>Abbildung 19:</b>	Prüfgasangebot 5B - Komponente Schwefeldioxid.....	41
<b>Abbildung 20:</b>	Prüfgasangebot 8B - Komponente Schwefeldioxid.....	42
<b>Abbildung 21:</b>	Prüfgasangebot 9B - Komponente Schwefeldioxid.....	43
<b>Abbildung 22:</b>	Prüfgasangebot 10B - Komponente Schwefeldioxid.....	44
<b>Abbildung 23:</b>	z'-score-Übersicht Schwefeldioxid - Gruppe II.....	45
<b>Abbildung 24:</b>	Prüfgasangebot 4B - Komponente Kohlenmonoxid.....	47
<b>Abbildung 25:</b>	Prüfgasangebot 5B - Komponente Kohlenmonoxid.....	48
<b>Abbildung 26:</b>	Prüfgasangebot 8B - Komponente Kohlenmonoxid.....	49
<b>Abbildung 27:</b>	Prüfgasangebot 9B - Komponente Kohlenmonoxid.....	50
<b>Abbildung 28:</b>	Prüfgasangebot 10B - Komponente Kohlenmonoxid.....	51
<b>Abbildung 29:</b>	z'-score-Übersicht Kohlenmonoxid - Gruppe II.....	52
<b>Abbildung 30:</b>	Prüfgasangebot 1B - Komponente Benzol .....	54

<b>Abbildung 31:</b>	Prüfgasangebot 2B - Komponente Benzol .....	55
<b>Abbildung 32:</b>	Prüfgasangebot 6B - Komponente Benzol .....	56
<b>Abbildung 33:</b>	Prüfgasangebot 7B - Komponente Benzol .....	57
<b>Abbildung 34:</b>	z'-score-Übersicht Benzol - Gruppe II.....	58
<b>Abbildung 35:</b>	E <sub>n</sub> -Zahlen Schwefeldioxid - Gruppe I.....	61
<b>Abbildung 36:</b>	E <sub>n</sub> -Zahlen Schwefeldioxid - Gruppe II.....	62
<b>Abbildung 37:</b>	E <sub>n</sub> -Zahlen Kohlenmonoxid - Gruppe I.....	64
<b>Abbildung 38:</b>	E <sub>n</sub> -Zahlen Kohlenmonoxid - Gruppe II.....	65
<b>Abbildung 39:</b>	E <sub>n</sub> -Zahlen Benzol – Gruppe I.....	67
<b>Abbildung 40:</b>	E <sub>n</sub> -Zahlen Benzol – Gruppe II.....	68
<b>Abbildung 41:</b>	Nullgas PG 3A Schwefeldioxid - Gruppe I.....	69
<b>Abbildung 42:</b>	Nullgas PG 3A Kohlenmonoxid - Gruppe I .....	70
<b>Abbildung 43:</b>	Nullgas PG 3A Benzol - Gruppe I.....	71
<b>Abbildung 44:</b>	Nullgas PG 3B Schwefeldioxid - Gruppe II .....	72
<b>Abbildung 45:</b>	Nullgas PG 3B Kohlenmonoxid - Gruppe II .....	73
<b>Abbildung 46:</b>	Nullgas PG 3B Benzol - Gruppe II.....	74
<b>Abbildung 47:</b>	Robuste Auswertung Benzol - Probe ORSA Prüfgas 1 .....	75
<b>Abbildung 48:</b>	Robuste Auswertung Benzol - Probe ORSA Prüfgas 2 .....	76
<b>Abbildung 49:</b>	Robuste Auswertung Benzol – Probe ORSA Prüfgas 1 - Teilprobe A .....	77
<b>Abbildung 50:</b>	Robuste Auswertung Benzol – Probe ORSA Prüfgas 1 - Teilprobe B .....	78
<b>Abbildung 51:</b>	Robuste Auswertung Benzol – Probe ORSA Prüfgas 2 - Teilprobe A .....	79
<b>Abbildung 52:</b>	Robuste Auswertung Benzol – Probe ORSA Prüfgas 2 - Teilprobe B .....	80

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b>	Anzahl der TN .....	8
<b>Tabelle 2:</b>	TN-Liste .....	10
<b>Tabelle 3:</b>	Eingesetzte Messverfahren.....	11
<b>Tabelle 4:</b>	Kriterien für die Leistungsfähigkeit .....	16
<b>Tabelle 5:</b>	Prüfgasangebote Bewertungsteil.....	17
<b>Tabelle 6:</b>	Kenngößen der TN-Messwerte für die Angebote des Bewertungsteiles.....	18
<b>Tabelle 7:</b>	z'-score-Auswertung Schwefeldioxid - Gruppe I .....	19
<b>Tabelle 8:</b>	z'-score-Auswertung Kohlenmonoxid - Gruppe I .....	26
<b>Tabelle 9:</b>	z'-score-Auswertung Benzol - Gruppe I.....	33
<b>Tabelle 10:</b>	z'-score-Auswertung Schwefeldioxid - Gruppe II .....	39
<b>Tabelle 11:</b>	z'-score-Auswertung Kohlenmonoxid - Gruppe II .....	46
<b>Tabelle 12:</b>	z'-score-Auswertung Benzol - Gruppe II.....	53
<b>Tabelle 13:</b>	Präzisionsanforderungen an Null- und Prüfgase aus den CEN- Richtlinien .....	59
<b>Tabelle 14:</b>	E <sub>n</sub> -Zahlen und Standardunsicherheiten für die SO <sub>2</sub> - Bewertungsangebote Gruppe I .....	60
<b>Tabelle 15:</b>	E <sub>n</sub> -Zahlen und Standardunsicherheiten für die SO <sub>2</sub> - Bewertungsangebote Gruppe II.....	60
<b>Tabelle 16:</b>	E <sub>n</sub> -Zahlen und Standardunsicherheiten für die CO- Bewertungsangebote – Gruppe I.....	63
<b>Tabelle 17:</b>	E <sub>n</sub> -Zahlen und Standardunsicherheiten für die CO- Bewertungsangebote – Gruppe II.....	63
<b>Tabelle 18:</b>	E <sub>n</sub> -Zahlen und Standardunsicherheiten für die Benzol- Bewertungsangebote – Gruppe I.....	66
<b>Tabelle 19:</b>	E <sub>n</sub> -Zahlen und Standardunsicherheiten für die Benzol- Bewertungsangebote – Gruppe II.....	66
<b>Tabelle 20:</b>	Messwerte und Kenngößen - Probe 1 Teilprobe A.....	81
<b>Tabelle 21:</b>	Messwerte und Kenngößen - Probe 1 Teilprobe B.....	81
<b>Tabelle 22:</b>	Messwerte und Kenngößen - Probe 1.....	82
<b>Tabelle 23:</b>	Messwerte und Kenngößen - Probe 2 Teilprobe A.....	82
<b>Tabelle 24:</b>	Messwerte und Kenngößen - Probe 2 Teilprobe B.....	82

<b>Tabelle 25:</b>	Messwerte und Kenngrößen - Probe 2.....	83
<b>Tabelle 26:</b>	Toluol.....	83
<b>Tabelle 27:</b>	o-Xylol.....	84
<b>Tabelle 28:</b>	m-/p-Xylol.....	84
<b>Tabelle 29:</b>	Ethylbenzol .....	85

# 1 Einleitung

In der Zeit vom 20. bis 24. September 2021 fand im LANUV NRW ein Ringversuch der staatlichen Immissionsmessstellen der Bundesländer (STIMES) statt. Der Ringversuch beinhaltete die Messkomponenten Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid und Benzol. Folgende Messverfahren waren beteiligt:

**Tabelle 1:** Anzahl der TN

Anzahl der TN	Verfahren	Anzahl
19	UV-Fluoreszenz Schwefeldioxid	19
	Nondispersive IR (CO)	20
	Benzol Prozess-GC	9
	Absorptionsröhren Benzol	2

Bedingt durch die Covid-19-Pandemie fand der STIMES-Ringversuch 2021 in zwei TN-Gruppen statt. Für beide 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 TN 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 20.09.2021**

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

**Dienstag, den 21.09.2021**  
**Gruppe I**

Uhrzeit				
Von	Bis	Was?	Wo?	Prüfgas
07:00	07:45	Kalibrierzeit, Nullgas auf der Leitung	Technikum	
		<b>Bewertungsangebote für die z'score Auswertung</b>		
08:00	10:00	Benzol 10 µg/m <sup>3</sup>		PG 1 a
10:30	12:30	Benzol 5 µg/m <sup>3</sup>		PG 2 a
12:45	13:30	Nullgas		PG 3 a
15:00	15:30	Besprechung Gruppe I	Technikum	
14:00	15:00	350 µg/m <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> + 10 mg/m <sup>3</sup> CO		PG 4 a
15:15	16:15	75 µg/m <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> + 3 mg/m <sup>3</sup> CO		PG 5 a
16:30	18:30	Benzol 1 µg/m <sup>3</sup>		PG 6 a
19:00	21:00	Benzol 3 µg/m <sup>3</sup>		PG 7 a
21:15	22:15	30 µg/m <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> + 2 mg/m <sup>3</sup> CO		PG 8 a
22:30	23:30	15 µg/m <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> + 1 mg/m <sup>3</sup> CO		PG 9 a
23:45	00:45	140 µg/m <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> + 5 mg/m <sup>3</sup> CO		PG 10 a

**Mittwoch, den 22.09.2021**

Uhrzeit				
Von	Bis	Was?	Wo?	Prüfgas
07:00	12:30	Abbau und Abreise Gruppe I	Technikum	
13:00	19:00	Anreise und Aufbau Gruppe II		
15:00	15:30	Besprechung Gruppe II		

**Donnerstag, den 23.09.2021**  
**Gruppe II**

Uhrzeit				
Von	Bis	Was?	Wo?	Prüfgas
07:00	07:45	Kalibrierzeit, Nullgas auf der Leitung	Technikum	
		<b>Bewertungsangebote für die z'score Auswertung</b>		
08:00	10:00	Benzol 10 µg/m <sup>3</sup>		PG 1b
10:30	12:30	Benzol 5 µg/m <sup>3</sup>		PG 2b
12:45	13:30	Nullgas		PG 3b
14:00	15:00	350 µg/m <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> + 10 mg/m <sup>3</sup> CO		PG 4b
15:15	16:15	75 µg/m <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> + 3 mg/m <sup>3</sup> CO		PG 5b
16:30	18:30	Benzol 1 µg/m <sup>3</sup>		PG 6b
19:00	21:00	Benzol 3 µg/m <sup>3</sup>		PG 7b
21:15	22:15	30 µg/m <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> + 2 mg/m <sup>3</sup> CO		PG 8b
22:30	23:30	15 µg/m <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> + 1 mg/m <sup>3</sup> CO		PG 9b
23:45	00:45	140 µg/m <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> + 5 mg/m <sup>3</sup> CO		PG 10b

Freitag, den 24.09.2021

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

### 1.3 TN-Liste

Tabelle 2: TN-Liste

Messstelle	Straße	PLZ	Ort
LANUV FB 43	Wallneyer Str. 6	45133	Essen
Umweltbundesamt Außenstelle Langen	Paul-Ehrlich-Straße 29	63225	Langen
Die Senatorin für Klimaschutz, Umwelt, Mobilität, Stadtentwicklung und Wohn- nungsbau (Bremen)	Contrescarpe 72	28195	Bremen
Landesamt für Umwelt- und Arbeits- schutz Saarbrücken	Don-Bosco-Str. 1	66119	Saarbrücken
Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpom- mern	Goldberger Straße 12	18273	Güstrow
Thüringer Landesamt für Umwelt, Berg- bau und Naturschutz	Göschwitzer Straße 41	07745	Jena
Staatliche Betriebsgesellschaft für Um- welt und Landwirtschaft	Altwahnsdorf 12	01445	Radebeul
Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie	Rheingastr. 186	65203	Wiesbaden
Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg	Großoberfeld 3	76135	Karlsruhe
Landesamt für Umweltschutz Sachsen- Anhalt			
Außenstelle Magdeburg	Wallonerberg 6-7	39104	Magdeburg
Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Hil- desheim	Goslarsche Straße 3	31134	Hildesheim
Landeslabor Berlin-Brandenburg	Müllroser Chaussee 50	15236	Frankfurt Oder
Institut für Hygiene und Umwelt	Marckmannstraße 129a	20539	Hamburg
Landesamt für Umwelt, Rheinland-Pfalz	Rheinallee 97-101	55118	Mainz
Senatsverwaltung für Umwelt, Verkehr und Klimaschutz	Brückenstraße 6	10179	Berlin
Landesamt für Umwelt Brandenburg	Seeburger Chaussee 2	14476	Potsdam
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	Messplatz	Analysemethoden		
		SO <sub>2</sub>	CO	Benzol
TN01	7	SO <sub>2</sub> -Analysator APSA 370 der Fa. Horiba	CO Analysator APMA 370 der Fa. Horiba	BTEX-Analysator Synspec GC 955
TN02	9 / 10	SO <sub>2</sub> -Analysator Thermo Modell 43i	CO Analysator APMA 370 der Fa. Horiba	BTEX-Analysator AMA GC 5000 Der Fa. AMA Instruments
TN03	21	SO <sub>2</sub> -Analysator AF22 e Environnement		
TN04	4	SO <sub>2</sub> -Analysator Teledyne	CO-Analysator Thermo Modell 48 i, CO Serinus 30 Eco-tech	BTEX Probenahme auf Aktivkohle und Lösungsmitteldesorption
TN05	18 / 19	SO <sub>2</sub> -Analysator Thermo Modell 43i	CO Analysator APMA 370 der Fa. Horiba	BTEX-Analysator AMA GC 5000 Der Fa. AMA Instruments
TN06	16	SO <sub>2</sub> -Analysator Thermo Modell 43i	CO Analysator APMA 370 der Fa. Horiba	
TN07	21	SO <sub>2</sub> -Analysator AF22 e Environnement		
TN08	4			BTEX Probenahme auf Aktivkohle und Lösungsmitteldesorption
TN09	15	SO <sub>2</sub> -Analysator Thermo Modell 43i		BTEX-Analysator AMA GC 5000 Der Fa. AMA Instruments
TN10	12 / 13	SO <sub>2</sub> -Analysator APSA 370 der Fa. Horiba	CO Analysator APMA 370 der Fa. Horiba	
TN11	1	SO <sub>2</sub> -Analysator AF22 M der Fa. Environnement	CO Analysator APMA 370 der Fa. Horiba	BTEX Probenahme auf Aktivkohle und Lösungsmitteldesorption
TN12	24	SO <sub>2</sub> -Analysator Teledyne	CO Analysator APMA 370 der Fa. Horiba	Chromatotec airmo VOC BTC GC 866
TN13	1	SO <sub>2</sub> -Analysator APSA 370 der Fa. Horiba	CO-Analysator Thermo Modell 48 i	
TN14	9 / 10	SO <sub>2</sub> -Analysator APSA 370 der Fa. Horiba		BTEX-Analysator AMA GC 5000 Der Fa. AMA Instruments
TN15	15	SO <sub>2</sub> -Analysator APSA 370 der Fa. Horiba	CO- Messgerät Model API 300T	
TN16	21	SO <sub>2</sub> -Analysator AF22 e Environnement		
TN17	21	SO <sub>2</sub> -Analysator APSA 370 der Fa. Horiba	CO Analysator APMA 370 der Fa. Horiba	
TN18	16		CO Analysator APMA 370 der Fa. Horiba	BTEX-Analysator AMA GC 5000 Der Fa. AMA Instruments
TN19	17	SO <sub>2</sub> -Analysator APSA 370 der Fa. Horiba	CO Analysator APMA 370 der Fa. Horiba	
TN20	12 / 13	SO <sub>2</sub> -Analysator APSA 360 der Fa. Horiba	CO-Analysator Horiba APMA 360	
TN21	9 / 10	SO <sub>2</sub> -Analysator APSA 370 der Fa. Horiba	CO Analysator APMA 370 der Fa. Horiba	BTEX CHROMATOSUD AirmoBTX HC-1000
TN22	24		CO-Analysator Horiba APMA 360	
TN23	24		CO-Analysator Horiba APMA 360	

TN	Messplatz	Analysemethoden		
		SO <sub>2</sub>	CO	Benzol
TN24	4	SO <sub>2</sub> -Analysator AF22 e Environnement	CO- Messgerät Model API 300T	
TN35	15			BTEX Probenahme auf Aktivkohle und Lösungs- mitteldesorption

## 1.5 Erläuterung Bewertungsteil und ergänzende Prüfgasangebote

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

- 1) Einen Bewertungsteil (Kapitel 3)
- 2) Ergänzende Angebote und Auswertungen (Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**)

Die Beurteilung der Eignung erfolgt anhand der TN-Messwerte durch eine z'-score Auswertung. Über die erfolgreiche Teilnahme an einem Ringversuch wird zusätzlich zu diesem Bericht ein TN-Zertifikat ausgestellt.

Neben der reinen Eignungsbekanntgabe finden im Rahmen des STIMES-Arbeitskreises umfangreiche weitere Untersuchungen statt. Bei diesem Ringversuch hatten interessierte TN die Möglichkeit an einer Vergleichsmessung für Benzol auf Aktivkohle teilzunehmen. Als Proben-träger dienten ORSA-Röhrchen der Fa. Dräger.

## 2 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Standardabweichung der TN-Messwerte für die Bewertungsangebote lag für die Komponenten Schwefeldioxid zwischen 2,1 und 6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  und für die Komponente Kohlenmonoxid bei 0,05 bis 0,12  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Für die Komponente Benzol lag die Standardabweichung zwischen 0,1 und 0,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Die Abschnitte 0 bis 3.6 zeigen die Ergebnisse der TN mit den z'-score Auswertungen. Die z'-scores liegen mit wenigen Ausnahmen für alle Angebote und TN unterhalb 2. Dies unterstreicht die hohe Ergebnisqualität der TN. Fast alle TN haben die Anforderungen des Bewertungsteils erfüllt und somit den Ringversuch bestanden. Für die Komponente Schwefeldioxid erfüllen zwei TN, wie in Abschnitt 0 und 3.6 beschrieben, die Anforderungen der z'-score Bewertung nicht. Bei beiden Verfahren handelt es sich um Analysatoren vom Typ AF22e der Fa. Envea.

Als ergänzende Auswertung wurde für alle Prüfgasangebote aus dem Bewertungsteil mittels der von den TN angegebenen Unsicherheiten die  $E_n$ -Zahlen nach DIN ISO 13528 berechnet (siehe Kapitel 4.1). Die überwiegende Anzahl der TN konnte Angaben zur Messunsicherheit machen. Bis auf wenige Ausnahmen überschreitet keine der berechneten  $E_n$ -Zahlen einen Betrag von 1.

In Abschnitt 4.6 befindet sich eine Übersicht über die Ergebnisse der BTEX-Vergleichsmessungen der ORSA-Röhrchen. Die Röhrchen wurden zur Vergleichsmessung für BTEX an interessierte TN des Ringversuches verteilt. Die Analyse erfolgte dann in den Laboren der TN bzw. wurde von den TN an externe Auftragnehmer\*innen 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 TN
$X$	zugewiesener Wert (Sollwert)
$\sigma$	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 TN, 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 2021 in zwei TN-Gruppen statt. Für beide Gruppen erfolgte jeweils 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 TN-Zahlen, 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 TN-Ergebnisses vom Sollwert (Präzisionsvorgabe) leitet sich ab von der Anforderung an die einzuhaltende Messunsicherheit des TN-Ergebnisses. Diese setzt sich aus den wesentlichen Unsicherheitsbeträgen zusammen

- **Unsicherheit der Prüfgaskonzentration/des Sollwertes ( $U_{ref}$ )**; sie wird vom Veranstalter zusammen mit dem Sollwert angegeben und nachvollziehbar begründet
- **maximal zulässige Messunsicherheit des TN-Ergebnisses ( $U_{Lab}$ )**; 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.
- **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 Messwertkonzentration 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 TN-Messwertes
$U_0$	Erweiterte (95 %) zugesicherte Mindestunsicherheit des TN-Messwertes

**Tabelle 4:** Kriterien für die Leistungsfähigkeit

Komponente	$U_0$	$U_{\text{Lab}} [\%]$
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  $U_{\text{ref}}$  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  $U_{\text{ref}}$  (Sollwert) setzt sich dann zusammen aus

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

$U_s$  Unsicherheit des Sollwertes

$U_I$  Unsicherheitsbeitrag durch Inhomogenität = 0,7 % von  $U_s$

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

$\sigma$  Standardabweichung des Vorgabewertes (der Eignungsbeurteilung)

### 3.3 Prüfgasangebote

Tabelle 5: Prüfgasangebote Bewertungsteil

Prüfgasangebot	Komponente	Gruppe	Einheit	zugewiesener Wert	$U_{ref}$	$U_{lab}$	$\sigma$
PG 1 a	Benzol	I	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	9,05	1,06	1,13	0,78
PG 2 a	Benzol	I	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	4,76	0,39	0,59	0,36
PG 6 a	Benzol	I	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1,07	0,16	0,50	0,26
PG 7 a	Benzol	I	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3,02	0,23	0,50	0,28
PG 4 a	CO	I	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	10,53	0,38	0,79	0,44
PG 5 a	CO	I	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2,60	0,15	0,19	0,12
PG 8 a	CO	I	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1,71	0,14	0,19	0,12
PG 9 a	CO	I	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1,06	0,12	0,19	0,11
PG 10 a	CO	I	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	6,15	0,25	0,46	0,26
PG 4 a	SO <sub>2</sub>	I	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	338,9	14,3	25,4	14,57
PG 5 a	SO <sub>2</sub>	I	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	71,2	3,5	5,3	3,19
PG 8 a	SO <sub>2</sub>	I	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	24,7	2,0	4,0	2,23
PG 9 a	SO <sub>2</sub>	I	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	11,8	1,7	4,0	2,17
PG 10 a	SO <sub>2</sub>	I	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	128,4	5,8	9,6	5,63
PG 1 b	Benzol	II	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	9,05	1,06	1,13	0,78
PG 2 b	Benzol	II	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	4,76	0,39	0,59	0,36
PG 6 b	Benzol	II	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1,02	0,16	0,50	0,26
PG 7 b	Benzol	II	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3,02	0,23	0,50	0,28
PG 4 b	CO	II	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	10,48	0,33	0,79	0,43
PG 5 b	CO	II	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2,61	0,11	0,20	0,11
PG 8 b	CO	II	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1,72	0,09	0,19	0,11
PG 9 b	CO	II	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1,07	0,08	0,19	0,10
PG 10 b	CO	II	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	6,17	0,20	0,46	0,25
PG 4 b	SO <sub>2</sub>	II	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	337,7	12,8	25,3	14,20
PG 5 b	SO <sub>2</sub>	II	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	71,8	3,1	5,4	3,10
PG 8 b	SO <sub>2</sub>	II	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	25,4	1,7	4,0	2,17
PG 9 b	SO <sub>2</sub>	II	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	12,4	1,3	4,0	2,11
PG 10 b	SO <sub>2</sub>	II	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	128,5	5,2	9,6	5,49

### 3.4 Kenngrößen der TN-Messwerte

Aus den Messwerten der TN 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 TN-Messwerte für die Angebote des Bewertungsteiles

Prüfgasan- gebot	Kompo- nente	Median [ppb]	$s$ [ppb]	$s$ rel.	$X^*$ [ppb]	$s^*$ [ppb]
PG1A	Benzol	9,0	0,1	1,45 %	9,0	0,2
PG2A	Benzol	4,7	0,2	3,14 %	4,7	0,2
PG6A	Benzol	1,1	0,1	7,87 %	1,1	0,1
PG7A	Benzol	3,0	0,1	4,01 %	3,0	0,2
PG4A	CO	10,53	0,12	1,14 %	10,55	0,14
PG5A	CO	2,60	0,07	2,71 %	2,61	0,06
PG8A	CO	1,72	0,06	3,30 %	1,72	0,05
PG9A	CO	1,06	0,05	4,60 %	1,07	0,05
PG10A	CO	6,18	0,11	1,74 %	6,18	0,08
PG4A	SO <sub>2</sub>	334,9	6,0	1,77 %	334,7	7,4
PG5A	SO <sub>2</sub>	70,7	2,1	2,91 %	70,4	1,8
PG8A	SO <sub>2</sub>	25,3	2,3	9,39 %	25,1	1,3
PG9A	SO <sub>2</sub>	12,4	2,5	21,49 %	12,4	1,2
PG10A	SO <sub>2</sub>	127,0	2,9	2,28 %	127,1	2,5
PG1B	Benzol	8,9	0,4	3,85 %	8,8	0,3
PG2B	Benzol	4,5	0,4	7,65 %	4,5	0,4
PG6B	Benzol	1,1	0,1	7,42 %	1,1	0,1
PG7B	Benzol	3,0	0,1	2,79 %	3,0	0,1
PG4B	CO	10,46	0,20	1,91 %	10,45	0,10
PG5B	CO	2,59	0,06	2,11 %	2,60	0,05
PG8B	CO	1,71	0,04	2,44 %	1,71	0,03
PG9B	CO	1,05	0,04	3,57 %	1,05	0,02
PG10B	CO	6,14	0,12	1,99 %	6,15	0,06
PG4B	SO <sub>2</sub>	334,4	12,4	3,67 %	334,2	14,3
PG5B	SO <sub>2</sub>	71,1	4,0	5,57 %	71,1	2,9
PG8B	SO <sub>2</sub>	25,9	3,2	12,57 %	25,6	1,3
PG9B	SO <sub>2</sub>	13,2	3,1	25,11 %	12,9	1,0
PG10B	SO <sub>2</sub>	128,3	5,7	4,40 %	127,8	4,5

### 3.5 TN Gruppe I

#### 3.5.1 z'-score-Auswertung Schwefeldioxid

Tabelle 7: z'-score-Auswertung Schwefeldioxid - Gruppe I

TN	PG4A $\mu\text{g}/\text{m}^3$	z'-Score	PG5A $\mu\text{g}/\text{m}^3$	z'-Score	PG8A $\mu\text{g}/\text{m}^3$	z'-Score	PG9A $\mu\text{g}/\text{m}^3$	z'-Score	PG10A $\mu\text{g}/\text{m}^3$	z'-Score
TN01	334,9	-0,3	71,1	0,0	26,0	0,6	13,3	0,7	128,9	0,1
TN02	332,1	-0,5	70,1	-0,3	25,3	0,3	12,7	0,4	127,4	-0,2
TN03	339,7	0,1	71,3	0,0	25,3	0,3	12,2	0,2	129,5	0,2
TN04	325,1	-1,0	67,3	-1,2	24,1	-0,3	11,6	-0,1	125,4	-0,5
TN05	327,4	-0,8	69,7	-0,5	25,3	0,3	13,1	0,6	125,6	-0,5
TN06	331,0	-0,5	69,5	-0,5	25,0	0,1	12,2	0,2	121,0	-1,3
TN07	334,9	-0,3	64,9	-2,0	17,3	-3,3	4,0	-3,5	121,8	-1,2
TN09	336,2	-0,2	71,9	0,2	26,3	0,7	13,6	0,8	129,1	0,1
TN10	336,7	-0,2	71,0	-0,1	25,4	0,3	12,5	0,3	129,8	0,3
TN11	343,0	0,3	71,8	0,2	22,3	-1,1	8,6	-1,5	126,6	-0,3
TN12	326,7	-0,8	69,3	-0,6	24,2	-0,2	11,6	-0,1	124,4	-0,7
TN13	342,6	0,3	70,9	-0,1	24,6	0,0	11,8	0,0	129,3	0,2
TN14	333,1	-0,4	70,4	-0,3	25,2	0,2	12,6	0,3	126,3	-0,4
TN15	343,1	0,3	73,2	0,6	26,5	0,8	13,6	0,8	130,1	0,3
<b>x</b>	<b>338,9</b>		<b>71,2</b>		<b>24,7</b>		<b>11,8</b>		<b>128,4</b>	
<b><math>\sigma_{\text{pt}}</math></b>	<b>14,6</b>		<b>3,2</b>		<b>2,2</b>		<b>2,2</b>		<b>5,6</b>	
<b>N</b>	14		14		14		14		14	

Probe: PG4 A zugewiesener Wert: 338,9 µg/m³ (Referenzwert)  
 Merkmal: Schwefeldioxid Rel. Soll-Stdabw.: 4,30% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 14 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 309,8 - 368,0 µg/m³ (|Z-Score| ≤ 2,0)

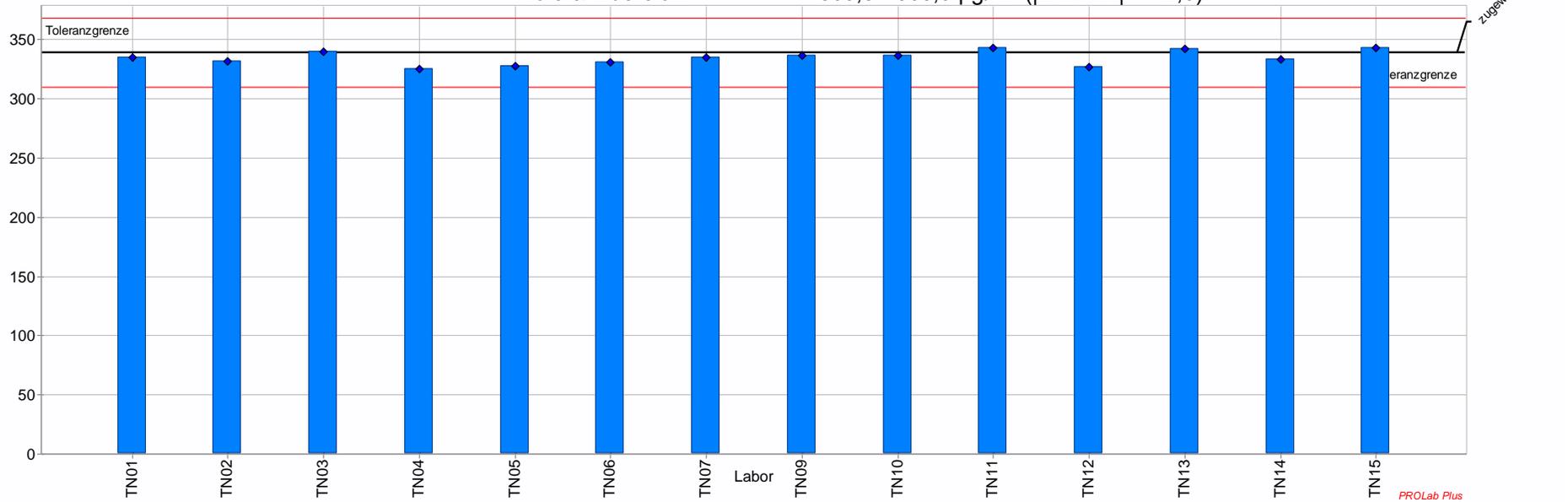


Abbildung 1: Prüfgasangebot 4A - Komponente Schwefeldioxid

Probe: PG5 A zugewiesener Wert: 71,2 µg/m³ (Referenzwert)  
 Merkmal: Schwefeldioxid Rel. Soll-Stdabw.: 4,48% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 14 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 64,8 - 77,6 µg/m³ (|Z-Score| ≤ 2,0)

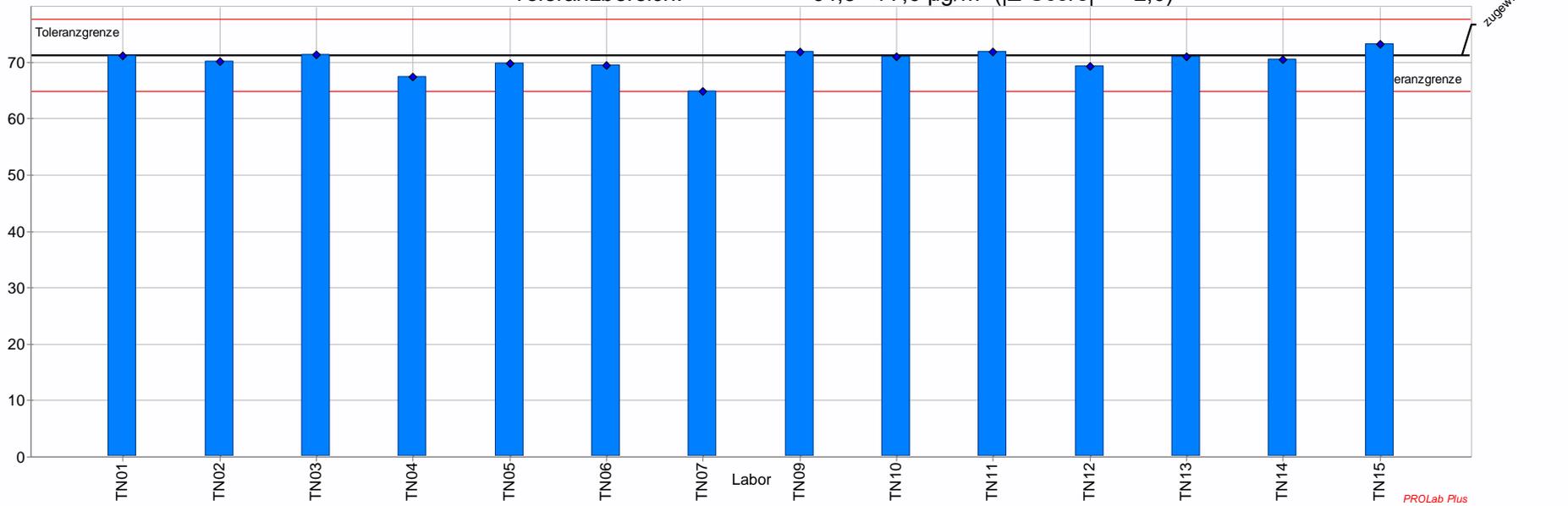


Abbildung 2: Prüfgasangebot 5A - Komponente Schwefeldioxid

Probe: PG8 A zugewiesener Wert: 24,7 µg/m³ (Referenzwert)  
 Merkmal: Schwefeldioxid Rel. Soll-Stdabw.: 9,03% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 14 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 20,2 - 29,2 µg/m³ (|Z-Score| <= 2,0)

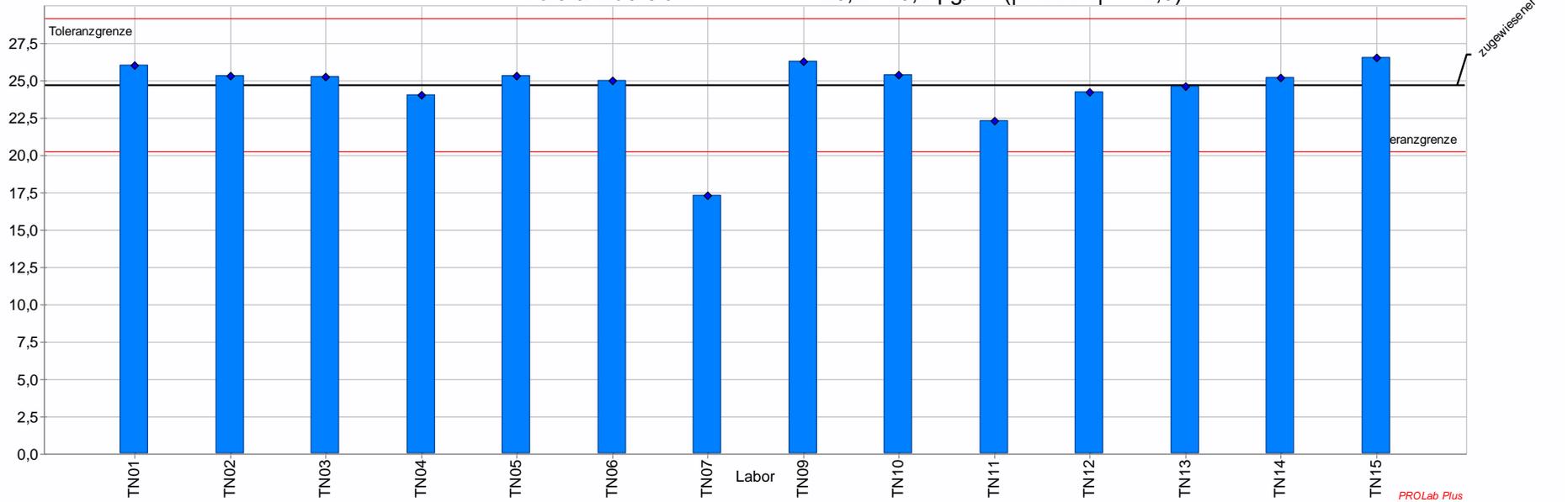


Abbildung 3: Prüfgasangebot 8A - Komponente Schwefeldioxid

Probe: PG9 A zugewiesener Wert: 11,8 µg/m<sup>3</sup> (Referenzwert)  
 Merkmal: Schwefeldioxid Rel. Soll-Stdabw.: 18,64% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 14 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 7,4 - 16,2 µg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| ≤ 2,0)

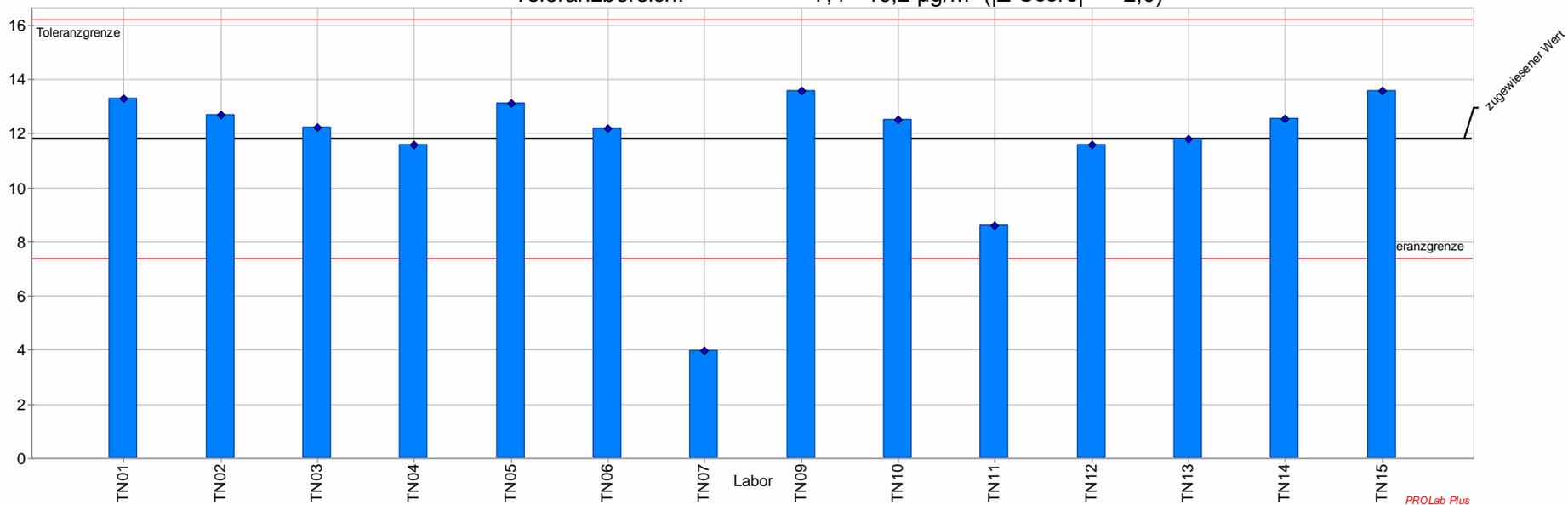


Abbildung 4: Prüfgasangebot 9A - Komponente Schwefeldioxid

Probe: PG10 A zugewiesener Wert: 128,4 µg/m³ (Referenzwert)  
 Merkmal: Schwefeldioxid Rel. Soll-Stdabw.: 4,36% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 14 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 117,2 - 139,6 µg/m³ (|Z-Score| ≤ 2,0)

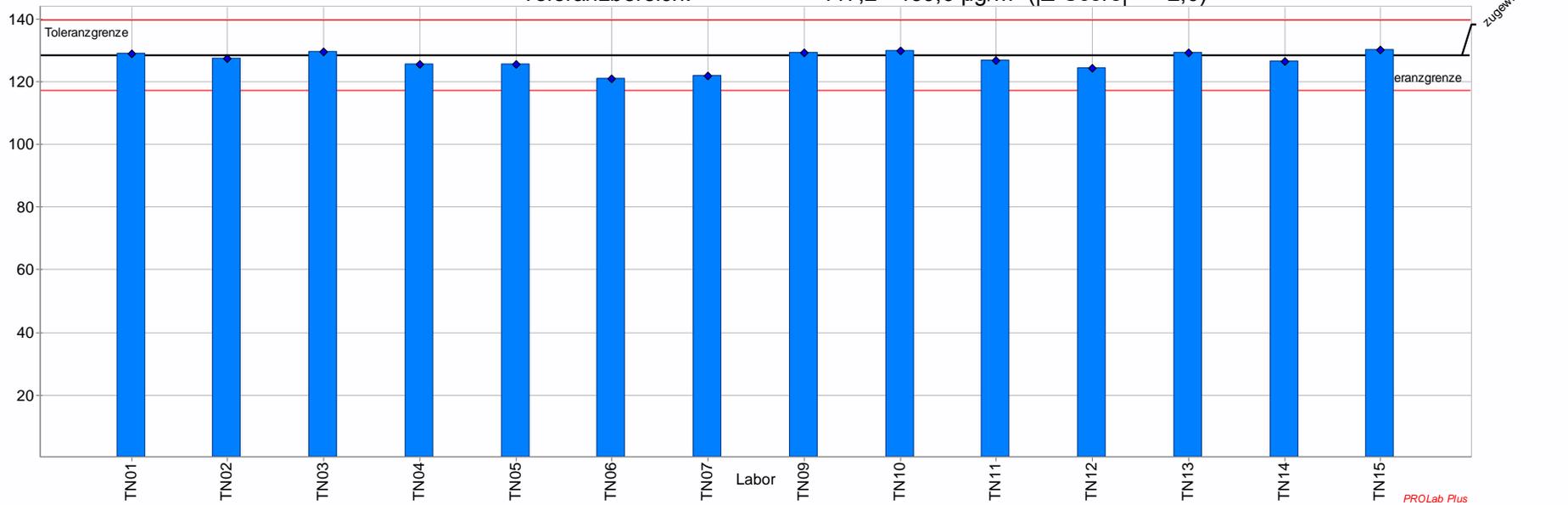
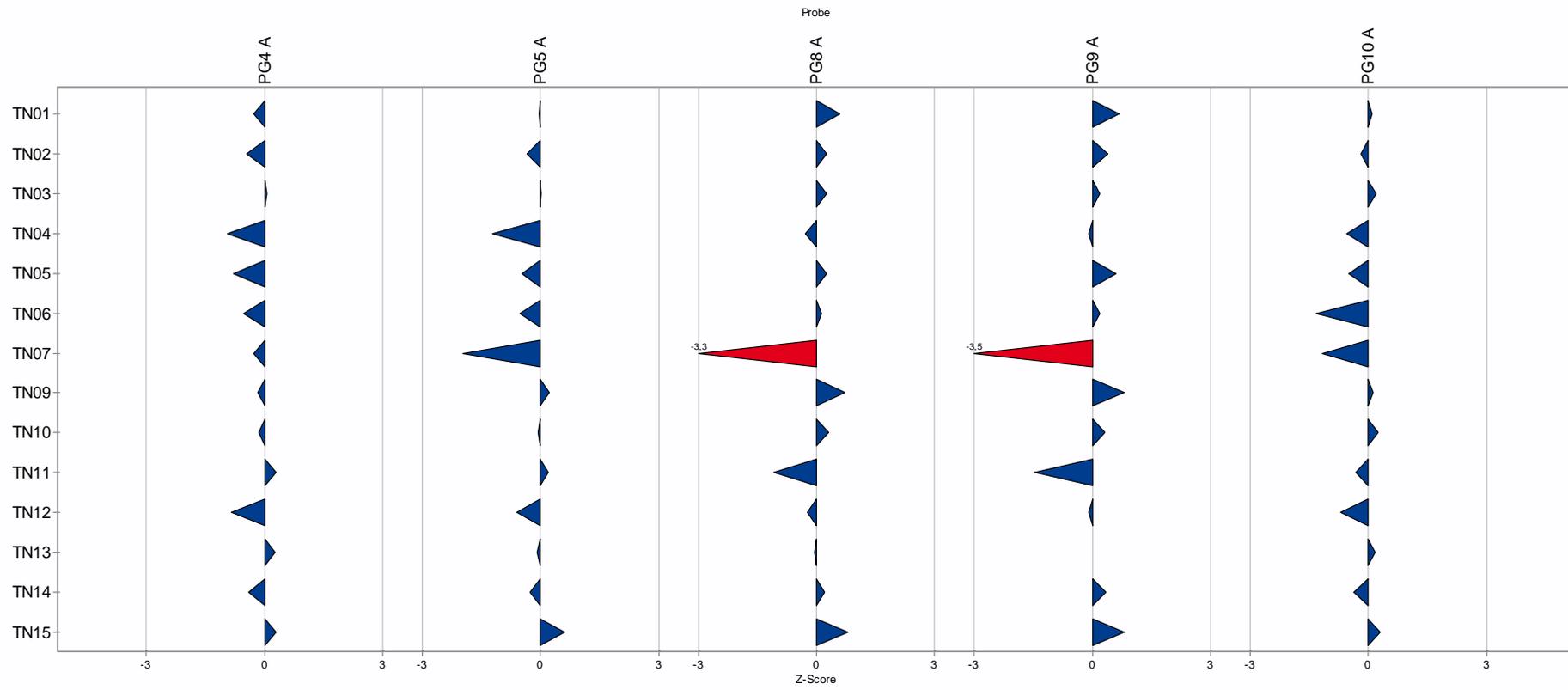


Abbildung 5: Prüfgasangebot 10A - Komponente Schwefeldioxid



PROLab Plus

Abbildung 6: z'-score Übersicht Schwefeldioxid – Gruppe I

### 3.5.2 z'-score-Auswertung Kohlenmonoxid

Tabelle 8: z'-score-Auswertung Kohlenmonoxid - Gruppe I

TN	PG4A mg/m <sub>3</sub>	z'- Score	PG5A mg/m <sub>3</sub>	z'- Score	PG8A mg/m <sub>3</sub>	z'- Score	PG9A mg/m <sub>3</sub>	z'- Score	PG10 A mg/m <sup>3</sup>	z'- Score
TN0 1	10,59	0,1	2,61	0,1	1,73	0,2	1,05	-0,1	6,18	0,1
TN0 2	10,52	0,0	2,59	-0,1	1,71	0,0	1,04	-0,2	6,16	0,0
TN0 4	10,65	0,3	2,73	1,1	1,84	1,1	1,15	0,8	6,34	0,7
TN0 5	10,52	0,0	2,60	0,0	1,73	0,2	1,07	0,1	6,17	0,1
TN0 6	10,50	-0,1	2,55	-0,4	1,68	-0,3	1,01	-0,5	6,10	-0,2
TN1 0	10,60	0,2	2,60	0,0	1,70	-0,1	1,10	0,4	6,20	0,2
TN1 1	10,53	0,0	2,53	-0,6	1,65	-0,5	1,03	-0,3	6,07	-0,3
TN1 2	10,42	-0,3	2,56	-0,3	1,69	-0,2	1,03	-0,3	6,10	-0,2
TN1 3	10,42	-0,3	2,63	0,3	1,72	0,1	1,12	0,5	6,18	0,1
TN1 5	10,83	0,7	2,74	1,2	1,80	0,8	1,13	0,6	6,41	1,0
<b>X</b>	<b>10,53</b>		<b>2,60</b>		<b>1,71</b>		<b>1,06</b>		<b>6,15</b>	
<b>σ<sub>pt</sub></b>	<b>0,44</b>		<b>0,12</b>		<b>0,12</b>		<b>0,11</b>		<b>0,26</b>	
<b>N</b>	<b>10</b>		<b>10</b>		<b>10</b>		<b>10</b>		<b>10</b>	

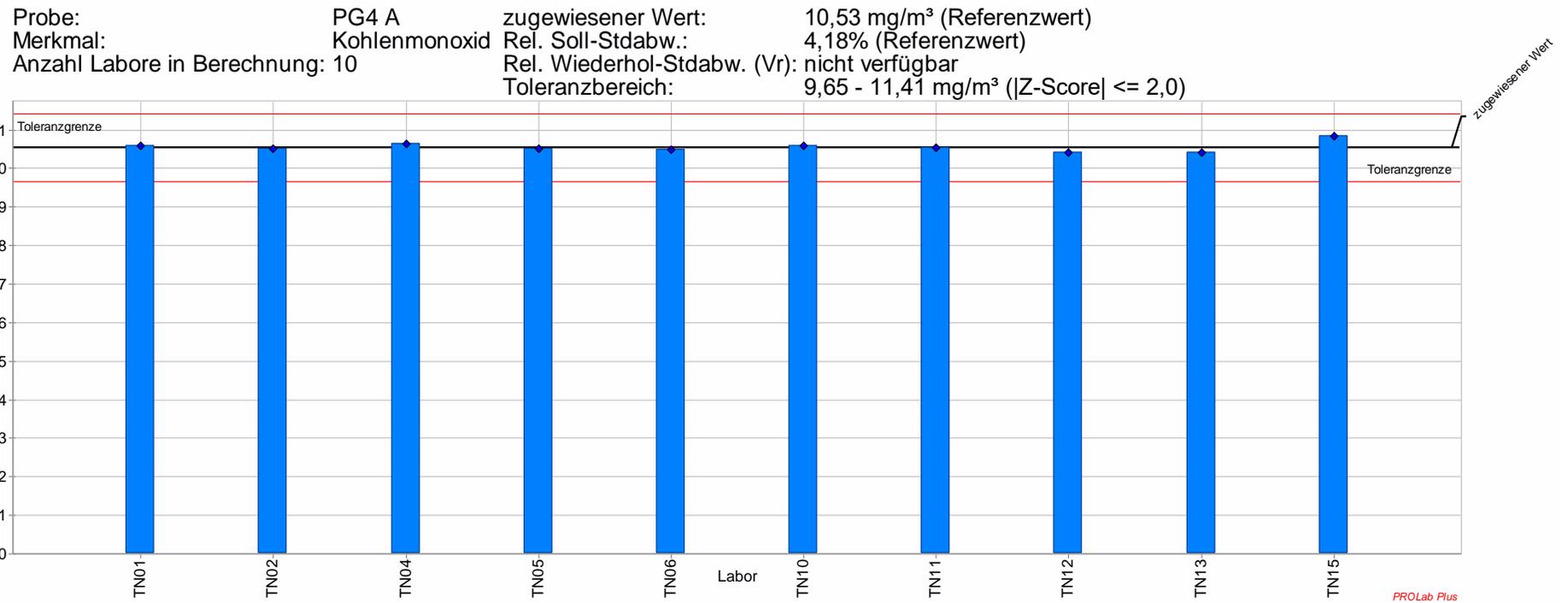


Abbildung 7: Prüfgasangebot 4A - Komponente Kohlenmonoxid

Probe: PG5 A  
 Merkmal: Kohlenmonoxid  
 Anzahl Labore in Berechnung: 10  
 zugewiesener Wert: 2,60 mg/m<sup>3</sup> (Referenzwert)  
 Rel. Soll-Stdabw.: 4,62% (Referenzwert)  
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 2,36 - 2,84 mg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| <= 2,0)

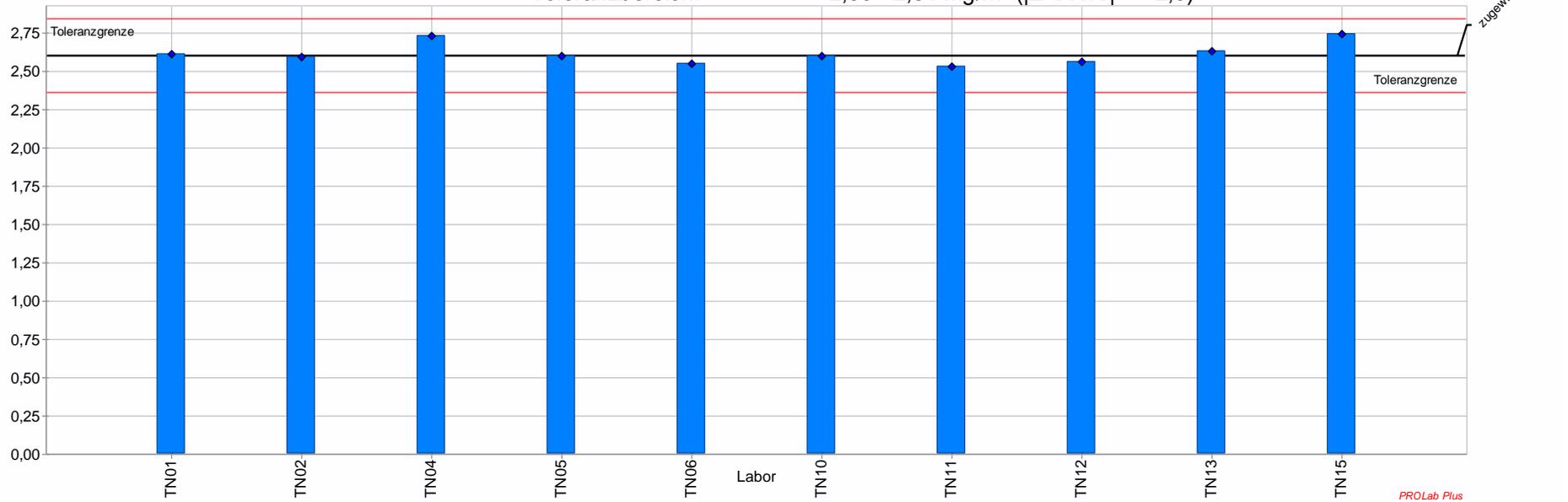


Abbildung 8: Prüfgasangebot 5A - Komponente Kohlenmonoxid

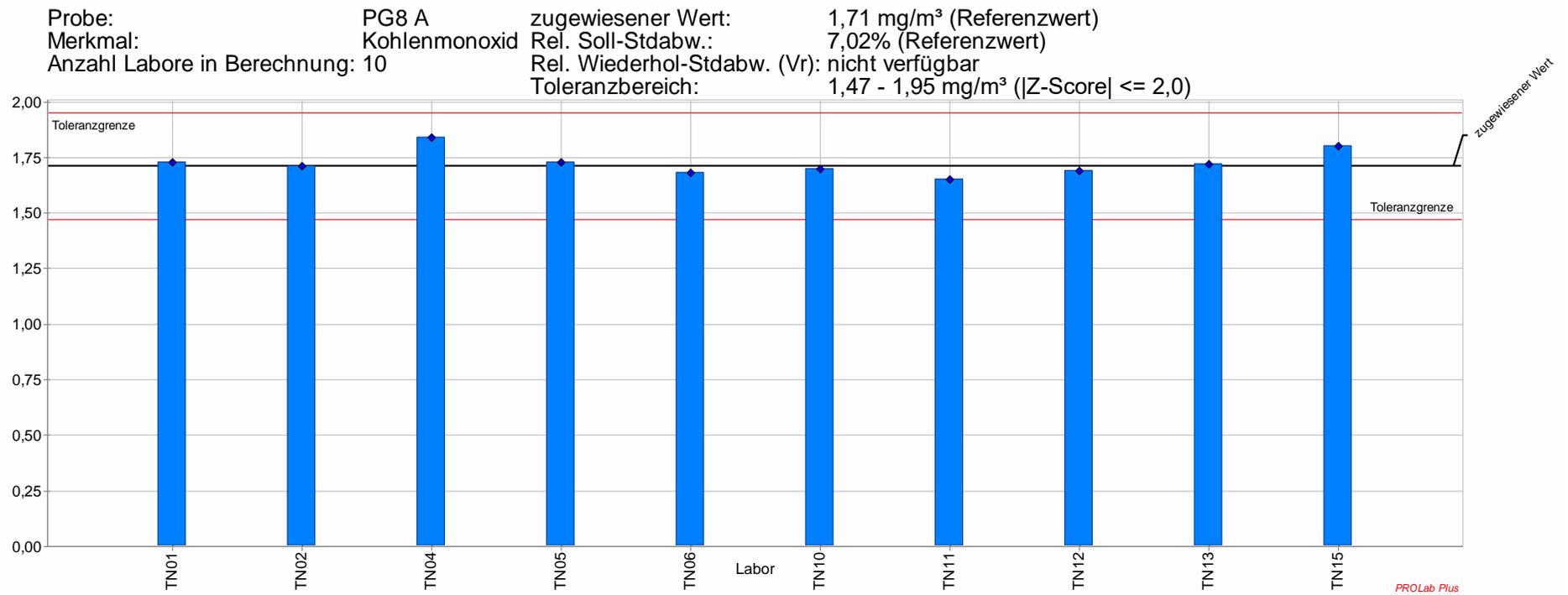


Abbildung 9: Prüfgasangebot 8A - Komponente Kohlenmonoxid

Probe: PG9 A zugewiesener Wert: 1,06 mg/m<sup>3</sup> (Referenzwert)  
 Merkmal: Kohlenmonoxid Rel. Soll-Stdabw.: 10,38% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 10 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 0,84 - 1,28 mg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| <= 2,0)

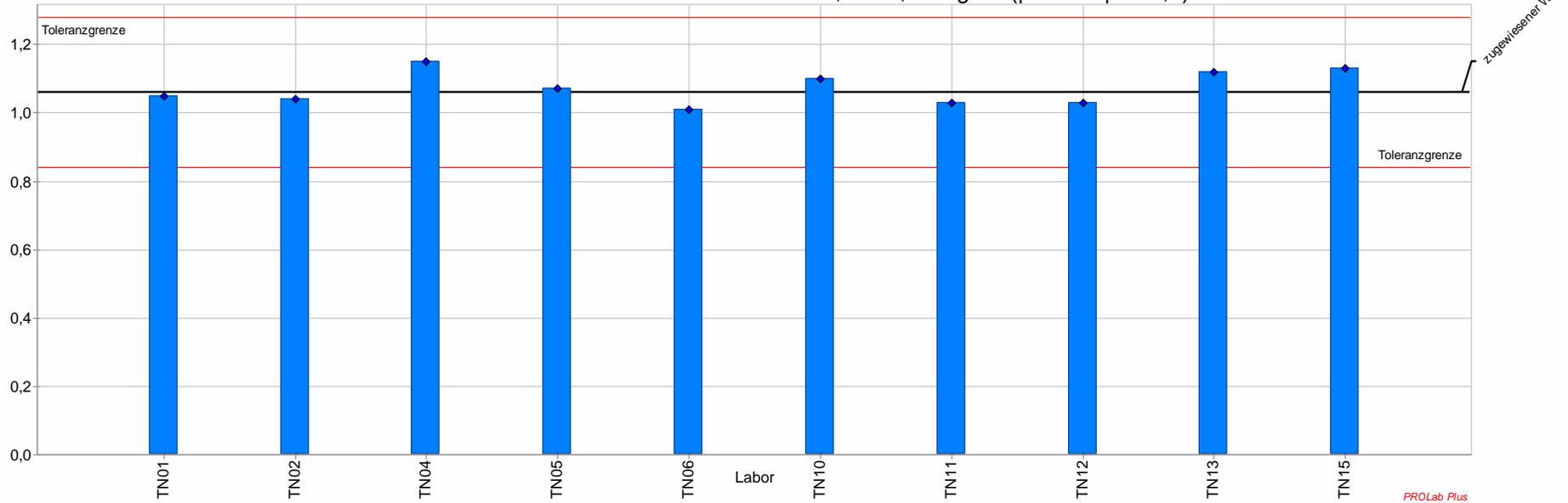


Abbildung 10: Prüfgasangebot 9A - Komponente Kohlenmonoxid

Probe: PG10 A zugewiesener Wert: 6,15 mg/m<sup>3</sup> (Referenzwert)  
 Merkmal: Kohlenmonoxid Rel. Soll-Stdabw.: 4,23% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 10 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 5,63 - 6,67 mg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| <= 2,0)

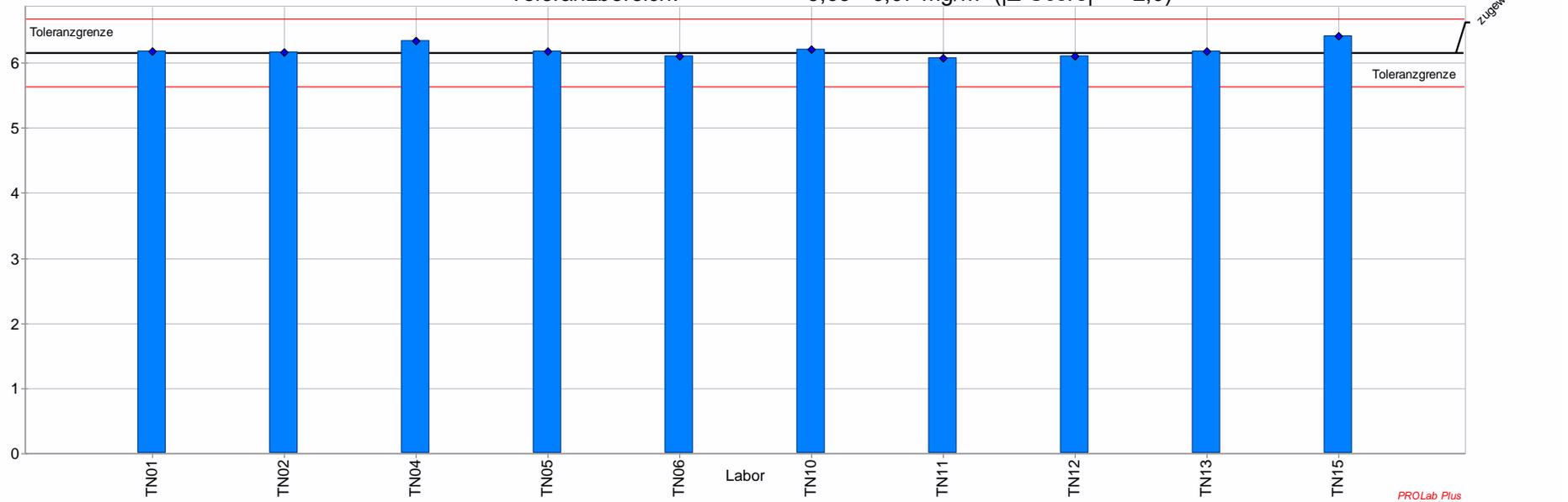


Abbildung 11: Prüfgasangebot 10A - Komponente Kohlenmonoxid

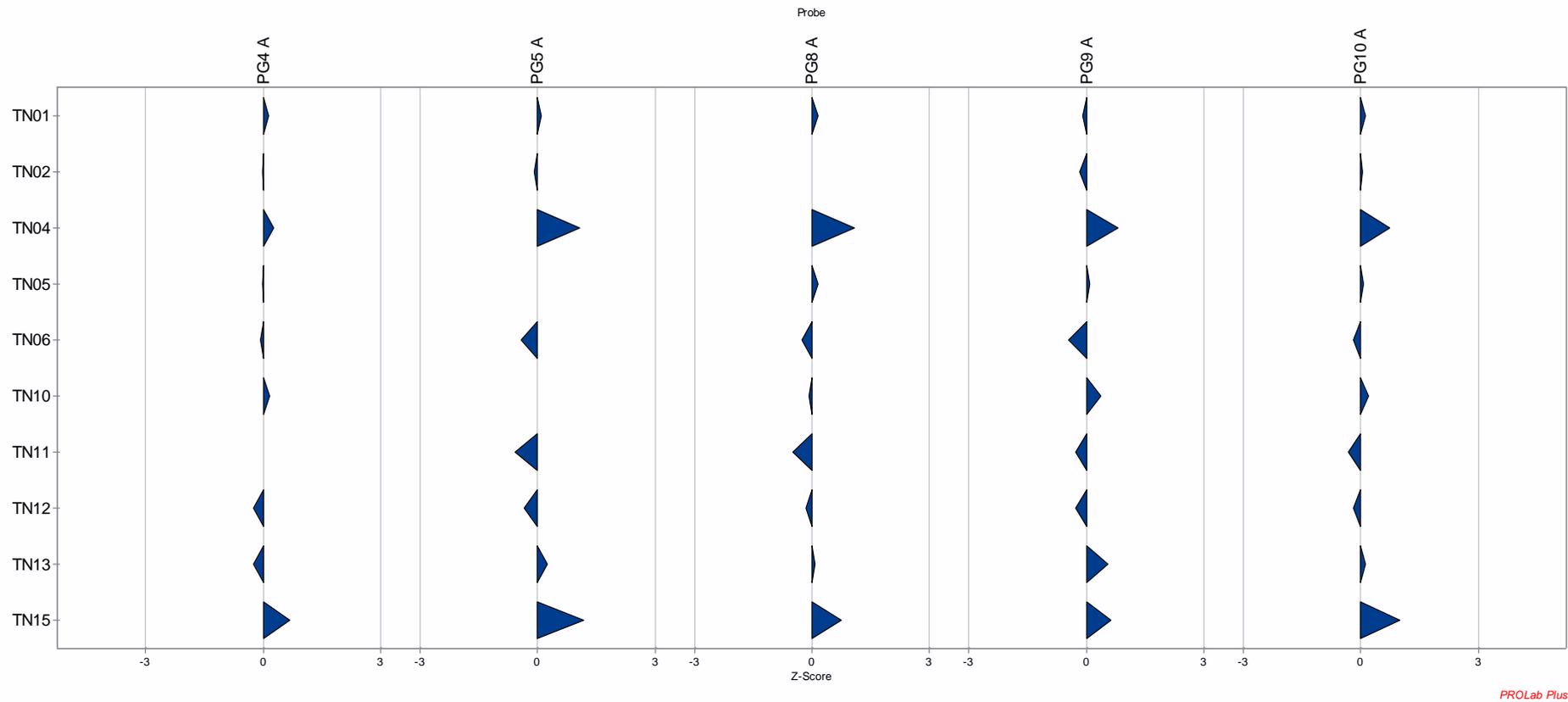


Abbildung 12: z'-score Übersicht Kohlenmonoxid – Gruppe I

### 3.5.3 z'-score-Auswertung Benzol

Tabelle 9: z'-score-Auswertung Benzol - Gruppe I

TN	PG1A $\mu\text{g}/\text{m}^3$	z'-Score	PG2A $\mu\text{g}/\text{m}^3$	z'-Score	PG6A $\mu\text{g}/\text{m}^3$	z'-Score	PG7A $\mu\text{g}/\text{m}^3$	z'-Score
TN01	8,9	-0,2	4,8	0,1	1,1	0,1	3,0	-0,1
TN02	9,2	0,1	4,7	-0,1	1,1	0,1	3,1	0,3
TN04	9,0	0,0	4,6	-0,4	1,0	-0,2	2,9	-0,3
TN05	9,1	0,1	4,8	0,2	1,1	0,0	3,1	0,3
TN08	8,9	-0,2	4,5	-0,7	1,0	-0,3	3,0	-0,2
TN09	9,1	0,1	4,8	0,0	1,2	0,5	3,2	0,8
TN11	8,9	-0,1	4,5	-0,6	1,1	0,1	3,0	-0,2
TN12	8,8	-0,3	4,4	-1,0	0,9	-0,5	2,8	-0,6
TN14	9,1	0,0	4,7	-0,1	1,1	0,0	3,1	0,3
<b>X</b>	9,1		4,8		1,1		3,0	
$\sigma_{\text{pt}}$	0,8		0,4		0,3		0,3	
N	9		9		9		9	

Probe: PG1 A zugewiesener Wert: 9,1 µg/m<sup>3</sup> (Referenzwert)  
 Merkmal: Benzol Rel. Soll-Stdabw.: 8,62% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 9 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 7,5 - 10,6 µg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| ≤ 2,0)

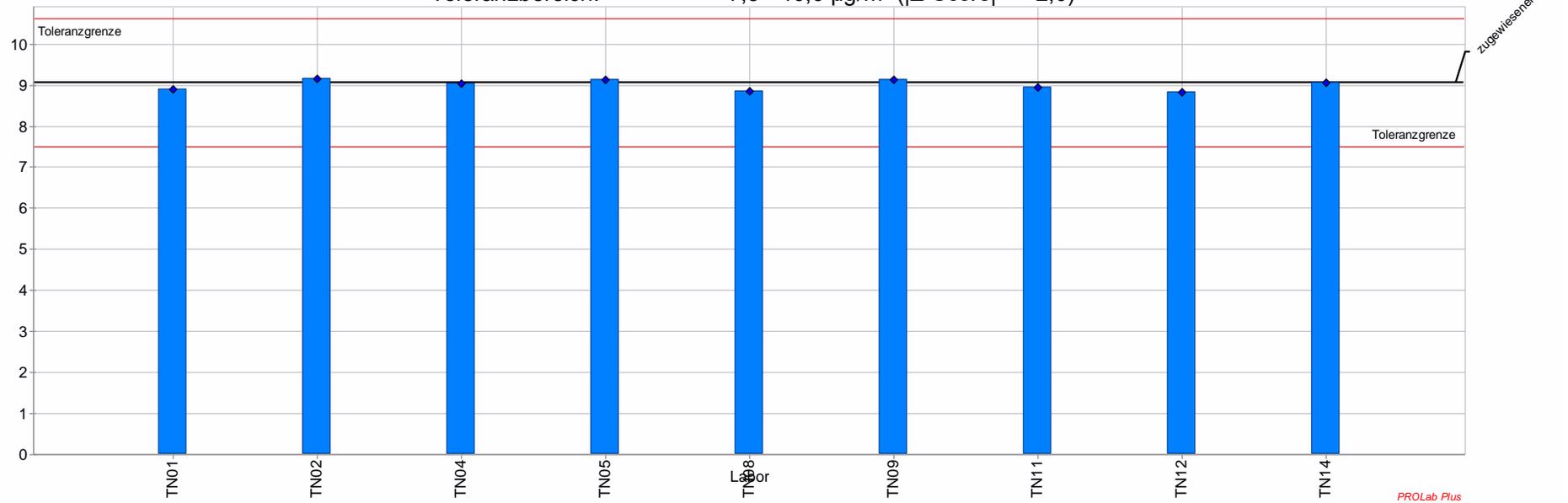


Abbildung 13: Prüfgasangebot 1A - Komponente Benzol

Probe: PG2 A zugewiesener Wert: 4,8 µg/m<sup>3</sup> (Referenzwert)  
 Merkmal: Benzol Rel. Soll-Stdabw.: 7,56% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 9 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 4,0 - 5,5 µg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| <= 2,0)

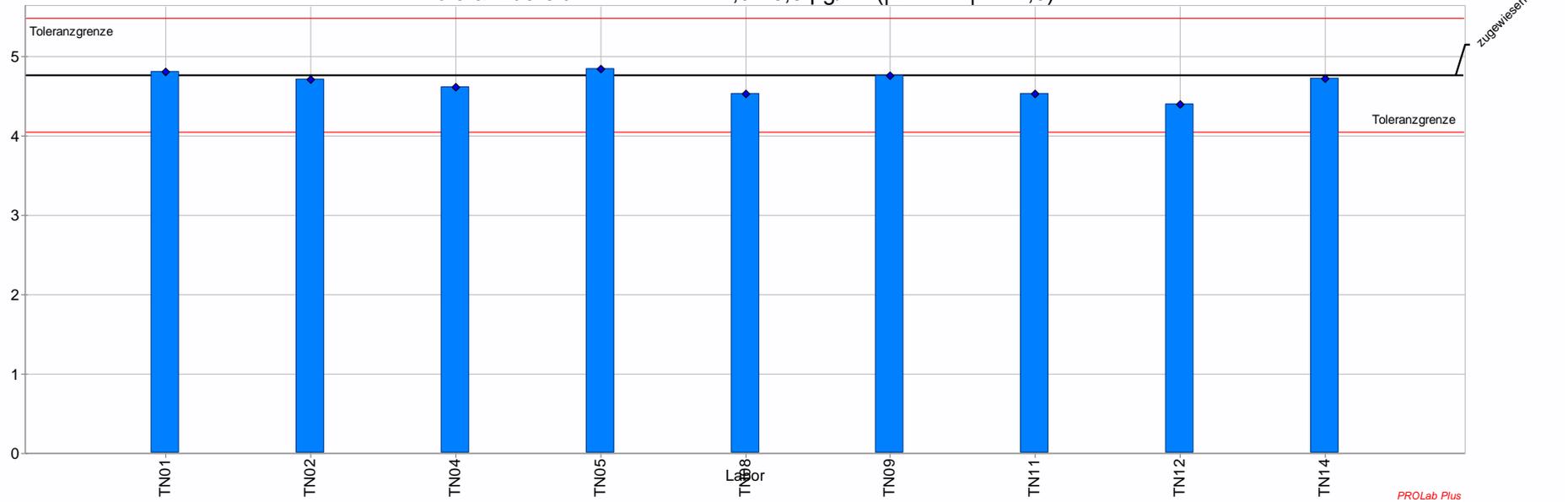


Abbildung 14: Prüfgasangebot 2A - Komponente Benzol

Probe: PG6 A zugewiesener Wert: 1,1 µg/m<sup>3</sup> (Referenzwert)  
 Merkmal: Benzol Rel. Soll-Stdabw.: 24,30% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 9 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 0,6 - 1,6 µg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| <= 2,0)

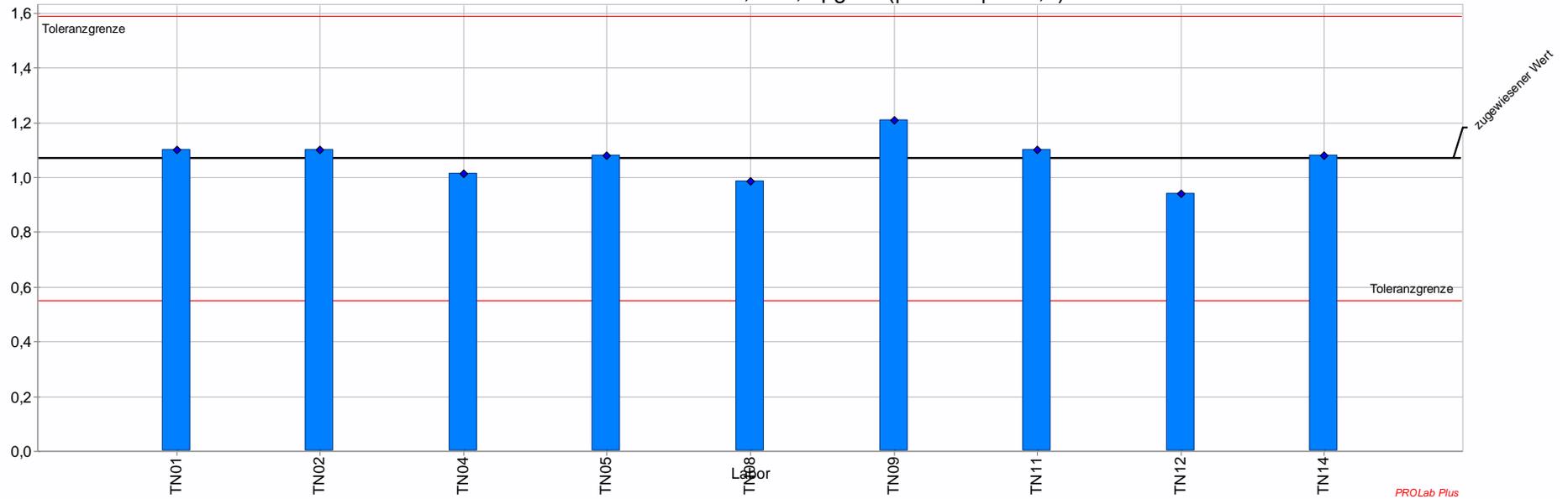


Abbildung 15: Prüfgasangebot 6A - Komponente Benzol

Probe: PG7A zugewiesener Wert: 3,0 µg/m<sup>3</sup> (Referenzwert)  
 Merkmal: Benzol Rel. Soll-Stdabw.: 9,27% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 9 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 2,5 - 3,6 µg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| <= 2,0)

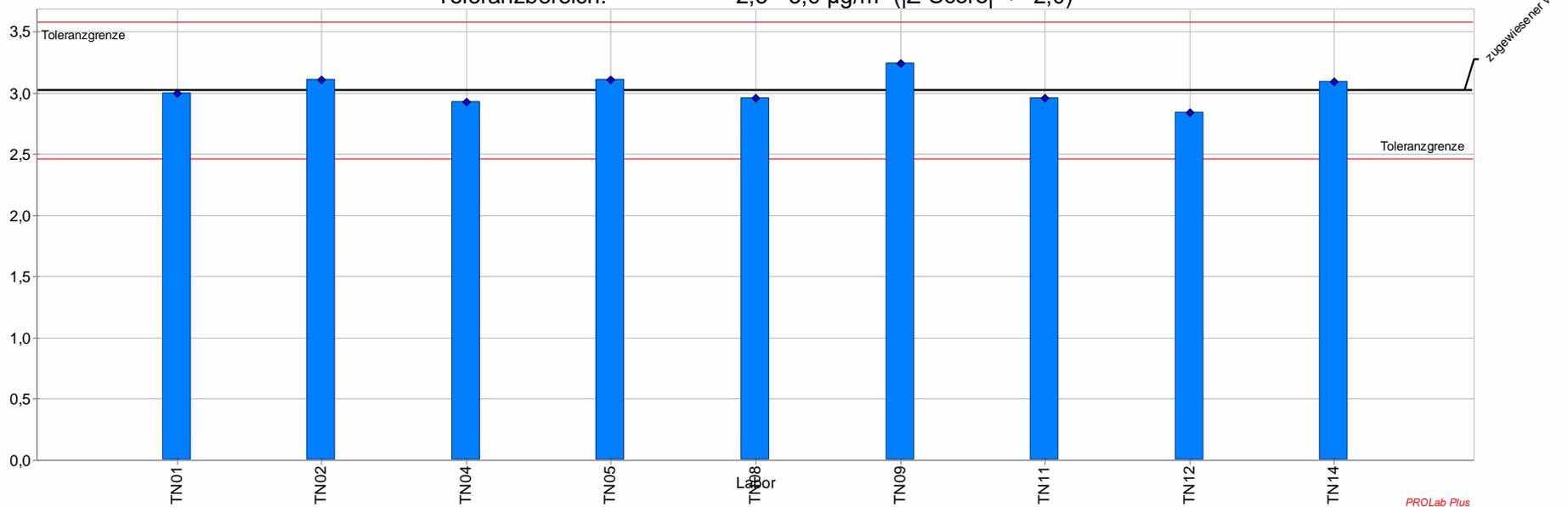
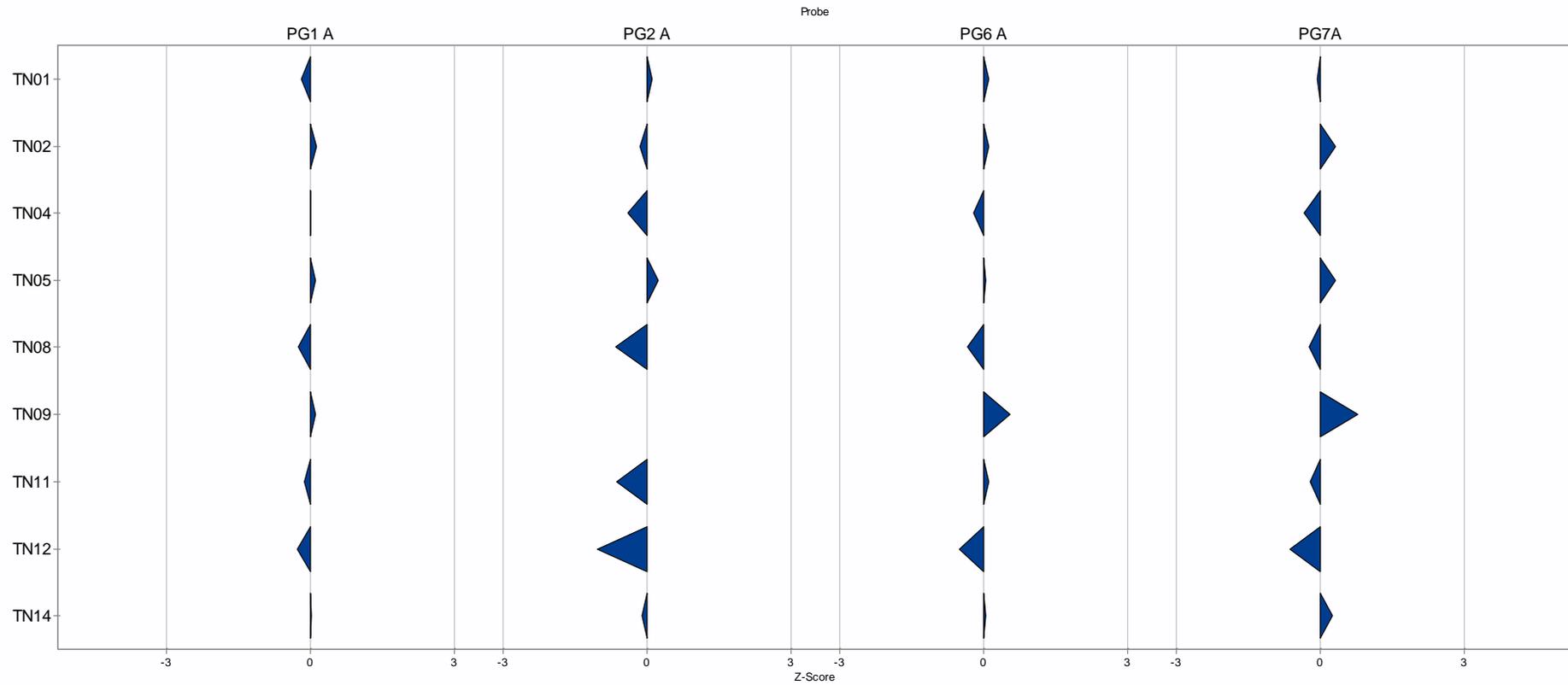


Abbildung 16: Prüfgasangebot 7A - Komponente Benzol



PROLab Plus

Abbildung 17: z'-score-Übersicht Benzol - Gruppe I

### 3.6 TN Gruppe II

#### 3.6.1 z'-score-Auswertung Schwefeldioxid

Tabelle 10: z'-score-Auswertung Schwefeldioxid - Gruppe II

TN	PG9 B	z'- Score	PG8 B	z'- Score	PG5 B	z'- Score	PG10 B	z'- Score	PG4 B	z'- Score
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$		$\mu\text{g}/\text{m}^3$		$\mu\text{g}/\text{m}^3$		$\mu\text{g}/\text{m}^3$		$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
TN0 1	13,4	0,5	26,1	0,3	71,1	-0,2	127,6	-0,2	333,1	-0,3
TN1 1	9,6	-1,3	23,2	-1,0	72,3	0,2	128,3	0,0	343,5	0,4
TN1 3	13,2	0,4	26,3	0,4	72,5	0,2	130,6	0,4	340,9	0,2
TN1 6	4,0	-4,0	16,5	-4,1	60,6	-3,6	114,3	-2,6	312,4	-1,8
TN1 7	13,3	0,4	25,9	0,2	69,8	-0,6	125,4	-0,6	328,2	-0,7
TN1 9	13,3	0,4	26,7	0,6	74,9	1,0	134,9	1,2	355,3	1,2
TN2 0	12,2	-0,1	24,7	-0,3	68,8	-1,0	124,4	-0,7	322,7	-1,1
TN2 1	12,6	0,1	25,3	0,0	71,1	-0,2	128,7	0,0	337,1	0
TN2 4	13,3	0,4	26,1	0,3	70,8	-0,3	129,3	0,1	334,4	-0,2
<b>X</b>	<b>12,4</b>		<b>25,4</b>		<b>71,8</b>		<b>128,5</b>		<b>337,7</b>	
<b>s<sub>pt</sub></b>	<b>2,1</b>		<b>2,2</b>		<b>3,1</b>		<b>5,5</b>		<b>14,2</b>	
<b>N</b>	<b>9</b>									

Probe: PG4 B zugewiesener Wert: 337,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Referenzwert)  
 Merkmal: Schwefeldioxid Rel. Soll-Stdabw.: 4,20% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 9 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 309,3 - 366,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $|\text{Z-Score}| \leq 2,0$ )

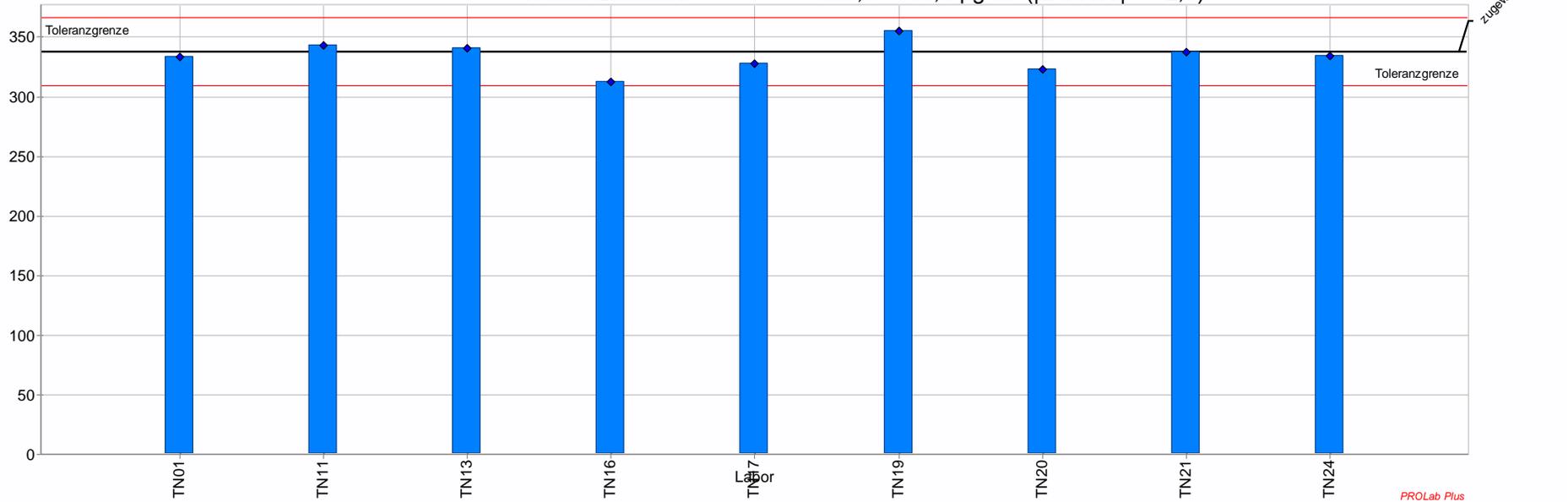


Abbildung 18: Prüfgasangebot 4B - Komponente Schwefeldioxid

Probe: PG5 B zugewiesener Wert: 71,8 µg/m³ (Referenzwert)  
 Merkmal: Schwefeldioxid Rel. Soll-Stdabw.: 4,32% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 9 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 65,6 - 78,0 µg/m³ (|Z-Score| ≤ 2,0)

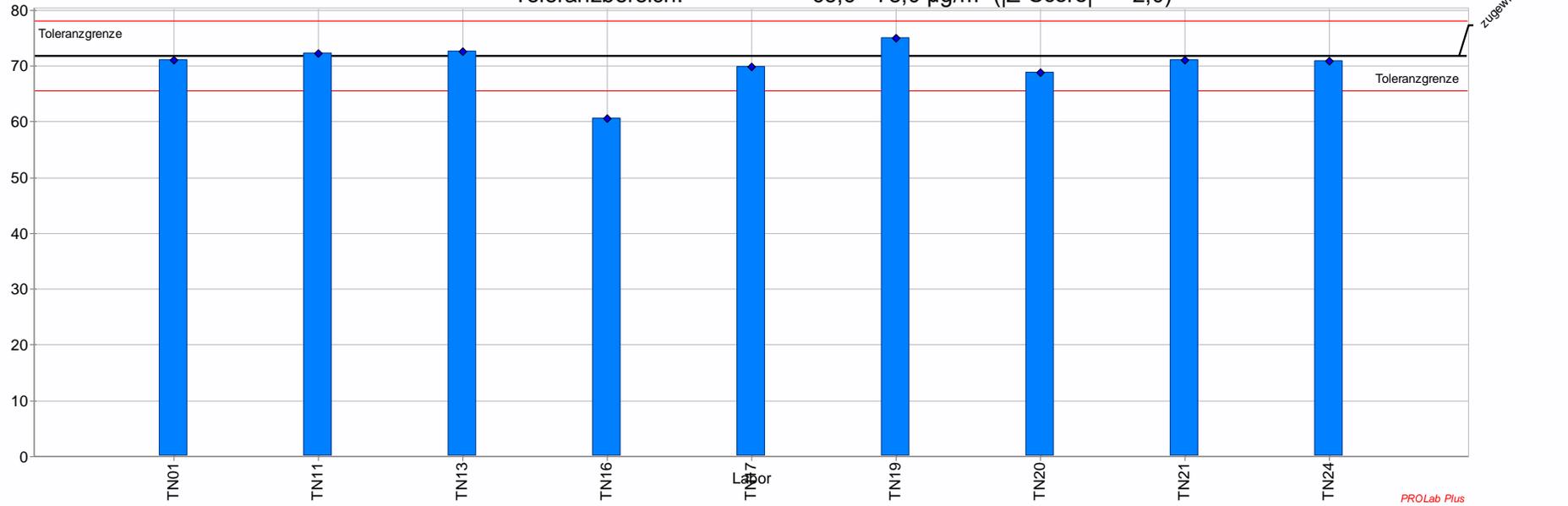


Abbildung 19: Prüfgasangebot 5B - Komponente Schwefeldioxid

Probe: PG8 B zugewiesener Wert: 25,4 µg/m³ (Referenzwert)  
 Merkmal: Schwefeldioxid Rel. Soll-Stdabw.: 8,54% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 9 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 21,1 - 29,7 µg/m³ (|Z-Score| ≤ 2,0)

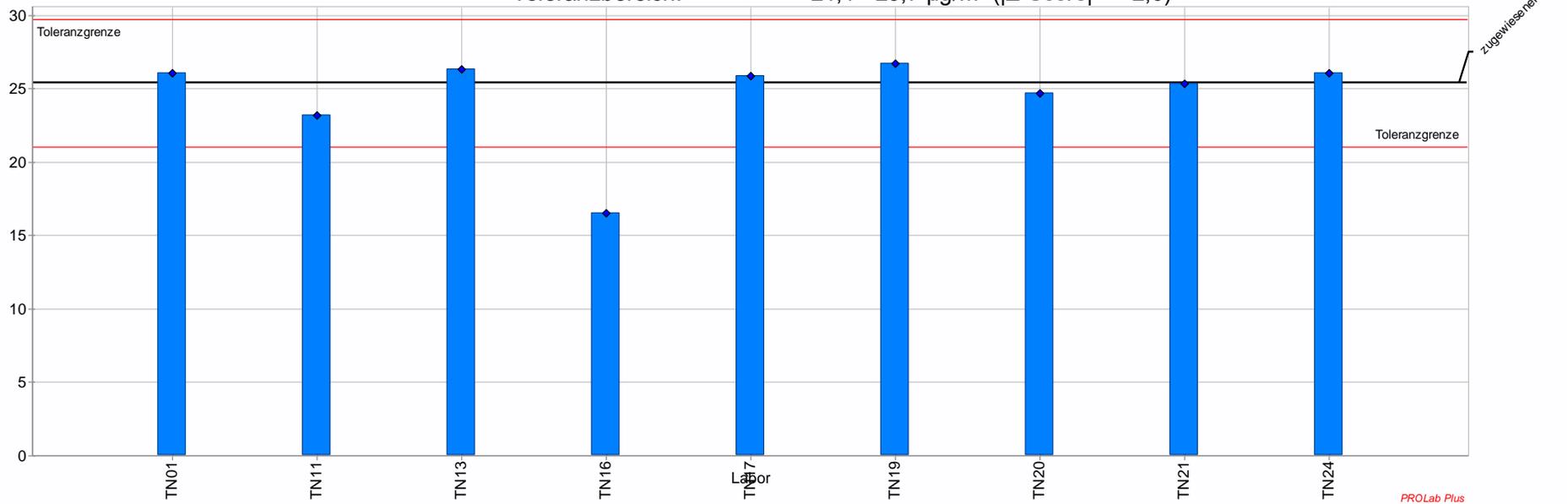


Abbildung 20: Prüfgasangebot 8B - Komponente Schwefeldioxid

Probe: PG9 B zugewiesener Wert: 12,4 µg/m<sup>3</sup> (Referenzwert)  
 Merkmal: Schwefeldioxid Rel. Soll-Stdabw.: 16,94% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 9 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 8,2 - 16,6 µg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| <= 2,0)

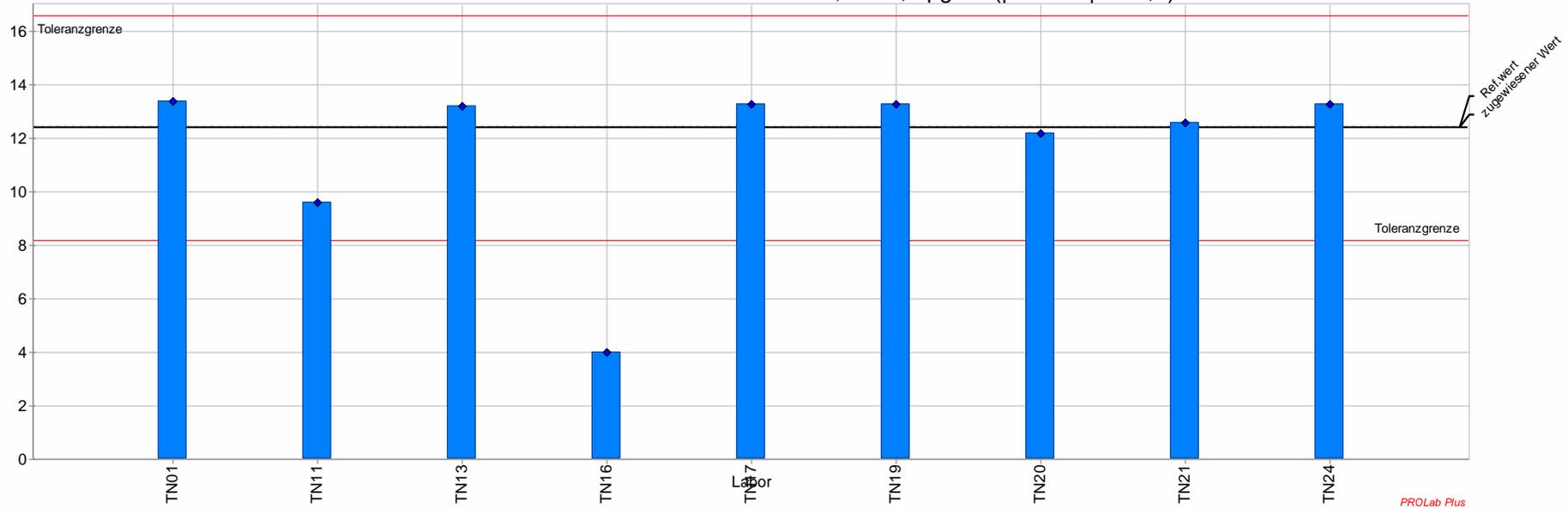
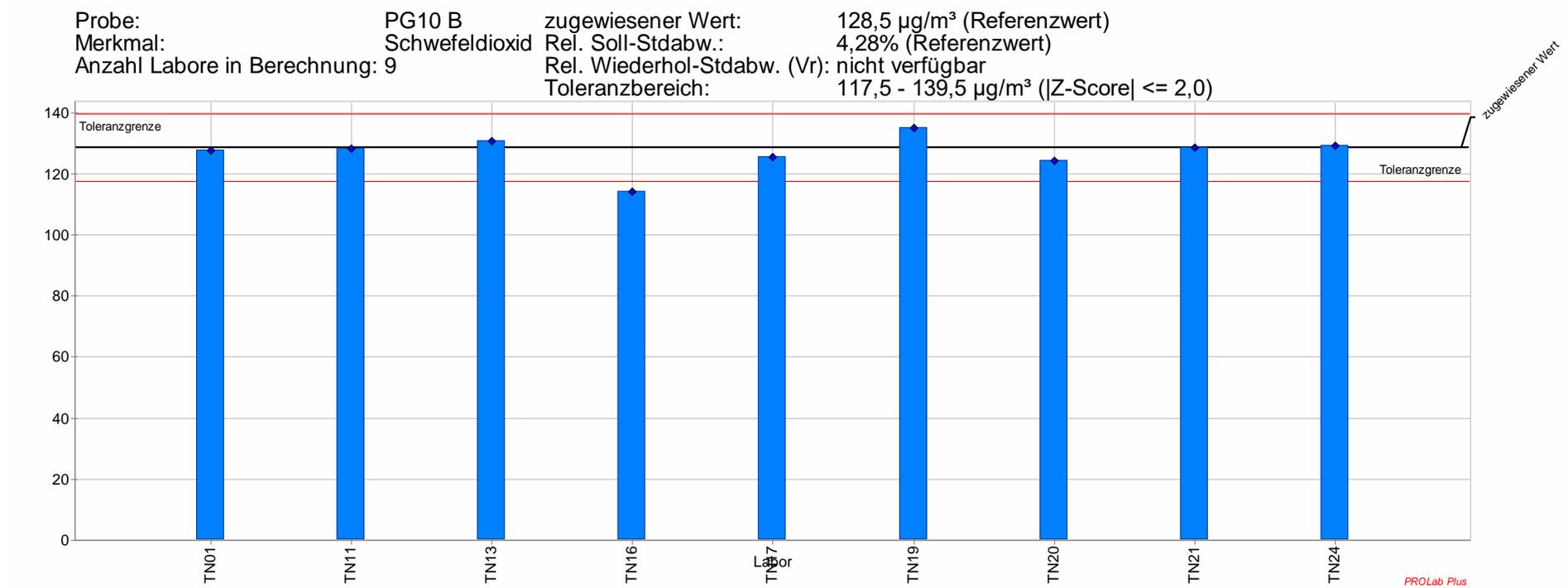
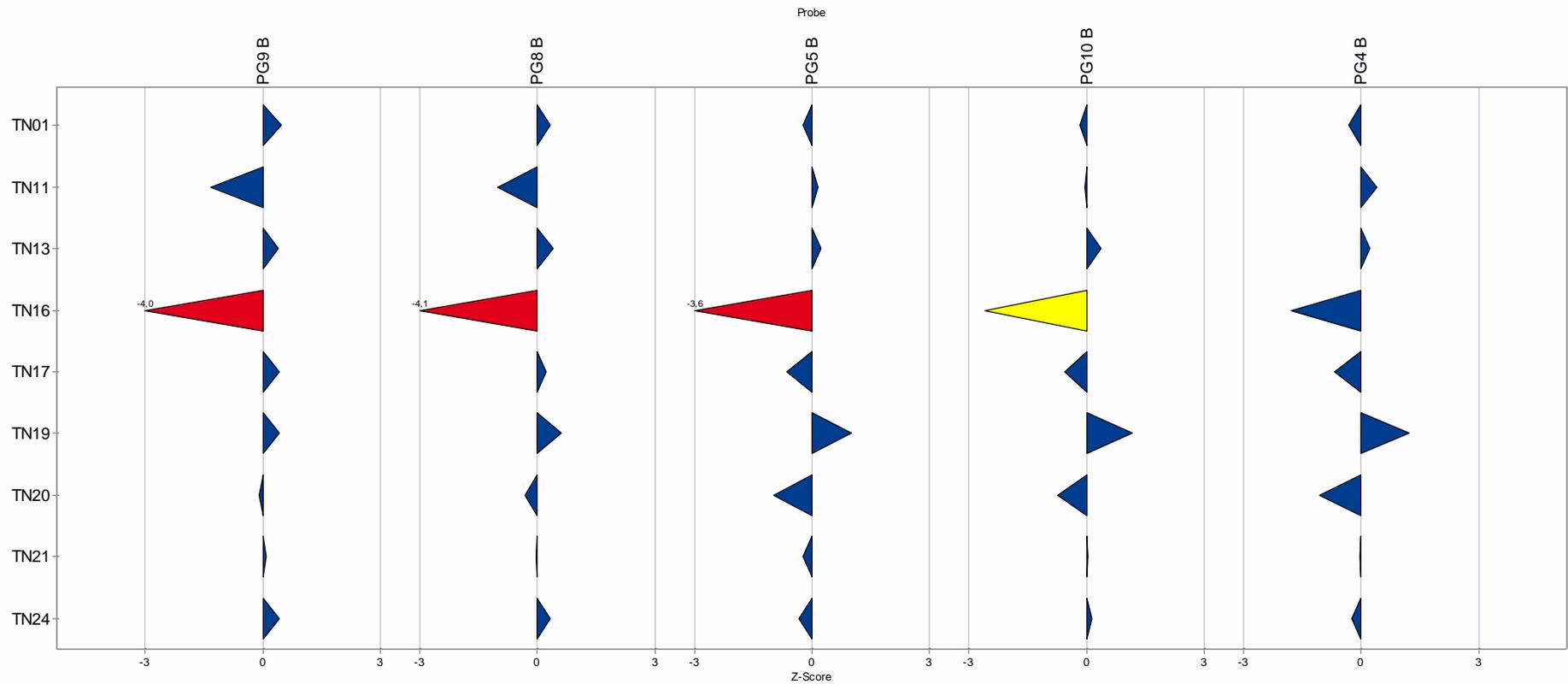


Abbildung 21: Prüfgasangebot 9B - Komponente Schwefeldioxid



**Abbildung 22:** Prüfgasangebot 10B - Komponente Schwefeldioxid



PROLab Plus

Abbildung 23: z'-score-Übersicht Schwefeldioxid - Gruppe II

### 3.6.2 z'-score-Auswertung Kohlenmonoxid

Tabelle 11: z'-score-Auswertung Kohlenmonoxid - Gruppe II

TN	PG9B mg/m <sub>3</sub>	z'- Score	PG8B mg/m <sub>3</sub>	z'- Score	PG5B mg/m <sub>3</sub>	z'- Score	PG10 B mg/m <sup>3</sup>	z'- Score	PG4B mg/m <sub>3</sub>	z'- Score
TN0 1	1,05	-0,2	1,71	-0,1	2,59	-0,2	6,15	-0,1	10,52	0,1
TN1 1	1,13	0,6	1,72	0,0	2,63	0,2	6,18	0,0	10,46	0,0
TN1 3	1,04	-0,3	1,72	0,0	2,63	0,2	6,18	0,0	10,42	-0,1
TN1 7	1,12	0,5	1,82	0,9	2,74	1,2	6,51	1,4	11,06	1,3
TN1 8	1,03	-0,4	1,70	-0,2	2,57	-0,4	6,14	-0,1	10,47	0,0
TN1 9	1,06	-0,1	1,73	0,1	2,60	-0,1	6,14	-0,1	10,47	0,0
TN2 0	1,05	-0,2	1,71	-0,1	2,57	-0,4	6,09	-0,3	10,36	-0,3
TN2 1	1,11	0,4	1,78	0,5	2,66	0,5	6,30	0,5	10,68	0,5
TN2 2	1,04	-0,3	1,71	-0,1	2,57	-0,4	6,11	-0,2	10,41	-0,2
TN2 3	1,03	-0,4	1,69	-0,3	2,56	-0,4	6,10	-0,3	10,41	-0,2
TN2 4	1,03	-0,4	1,67	-0,5	2,56	-0,5	6,12	-0,2	10,40	-0,2
<b>X</b>	<b>1,07</b>		<b>1,72</b>		<b>2,61</b>		<b>6,17</b>		<b>10,48</b>	
<b>σ<sub>pt</sub></b>	<b>0,10</b>		<b>0,11</b>		<b>0,11</b>		<b>0,25</b>		<b>0,43</b>	
<b>N</b>	<b>11</b>		<b>11</b>		<b>11</b>		<b>11</b>		<b>11</b>	

Probe: PG4 B zugewiesener Wert: 10,48 mg/m<sup>3</sup> (Referenzwert)  
 Merkmal: Kohlenmonoxid Rel. Soll-Stdabw.: 4,10% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 11 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 9,62 - 11,34 mg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| <= 2,0)

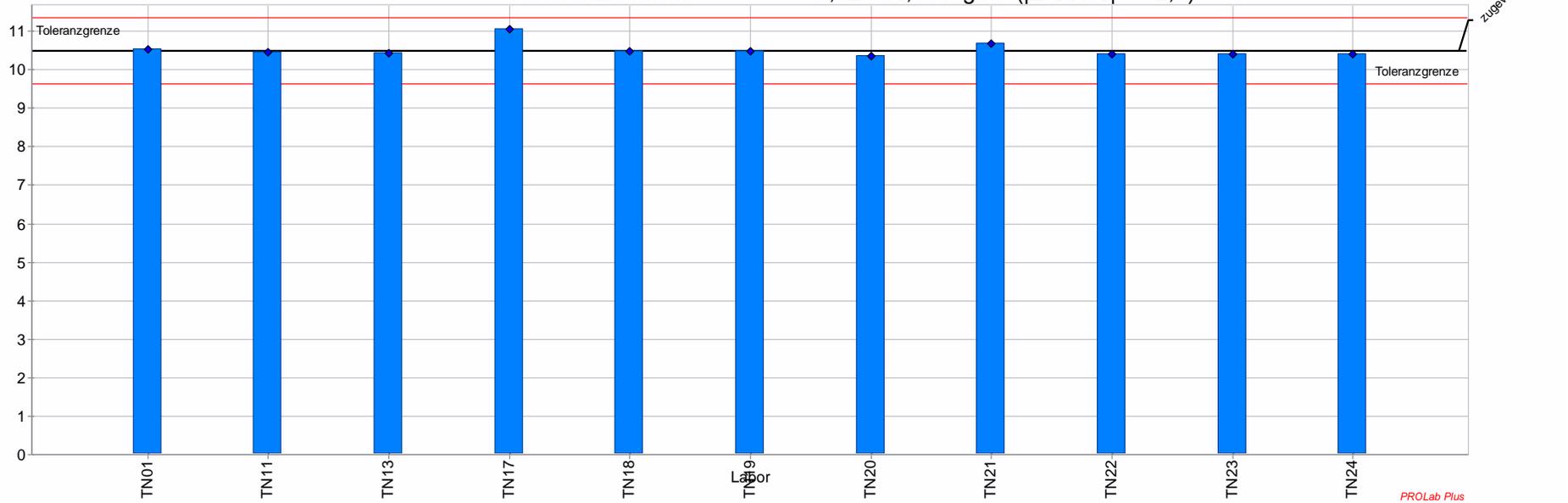


Abbildung 24: Prüfgasangebot 4B - Komponente Kohlenmonoxid

Probe: PG5 B  
 Merkmal: Kohlenmonoxid  
 Anzahl Labore in Berechnung: 11  
 zugewiesener Wert: 2,61 mg/m<sup>3</sup> (Referenzwert)  
 Rel. Soll-Stdabw.: 4,21% (Referenzwert)  
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 2,39 - 2,83 mg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| ≤ 2,0)

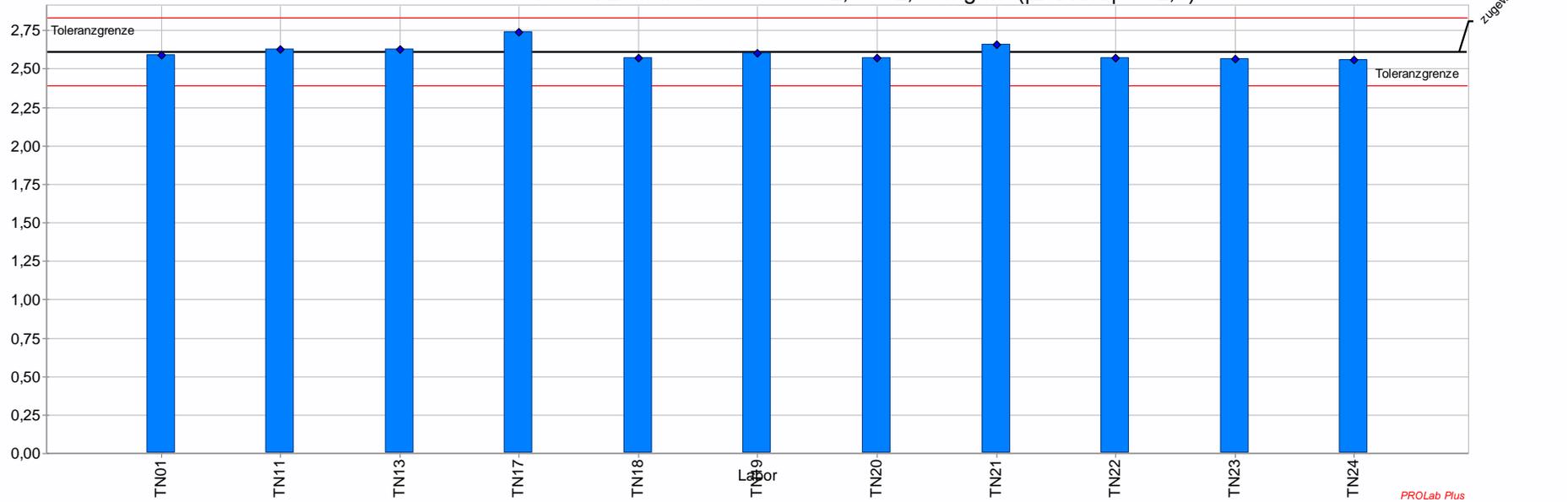


Abbildung 25: Prüfgasangebot 5B - Komponente Kohlenmonoxid

Probe: PG8 B zugewiesener Wert: 1,72 mg/m<sup>3</sup> (Referenzwert)  
 Merkmal: Kohlenmonoxid Rel. Soll-Stdabw.: 6,40% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 11 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 1,50 - 1,94 mg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| <= 2,0)

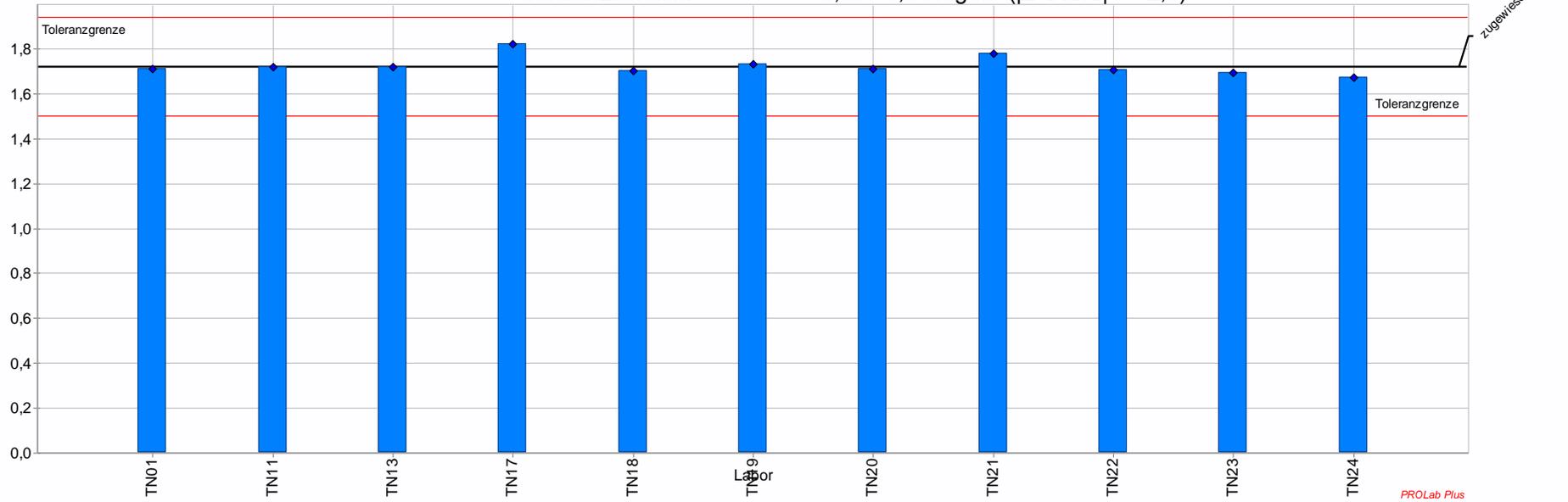


Abbildung 26: Prüfgasangebot 8B - Komponente Kohlenmonoxid

Probe: PG9 B  
 Merkmal: Kohlenmonoxid  
 Anzahl Labore in Berechnung: 11  
 zugewiesener Wert: 1,07 mg/m<sup>3</sup> (Referenzwert)  
 Rel. Soll-Stdabw.: 9,35% (Referenzwert)  
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 0,87 - 1,27 mg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| <= 2,0)

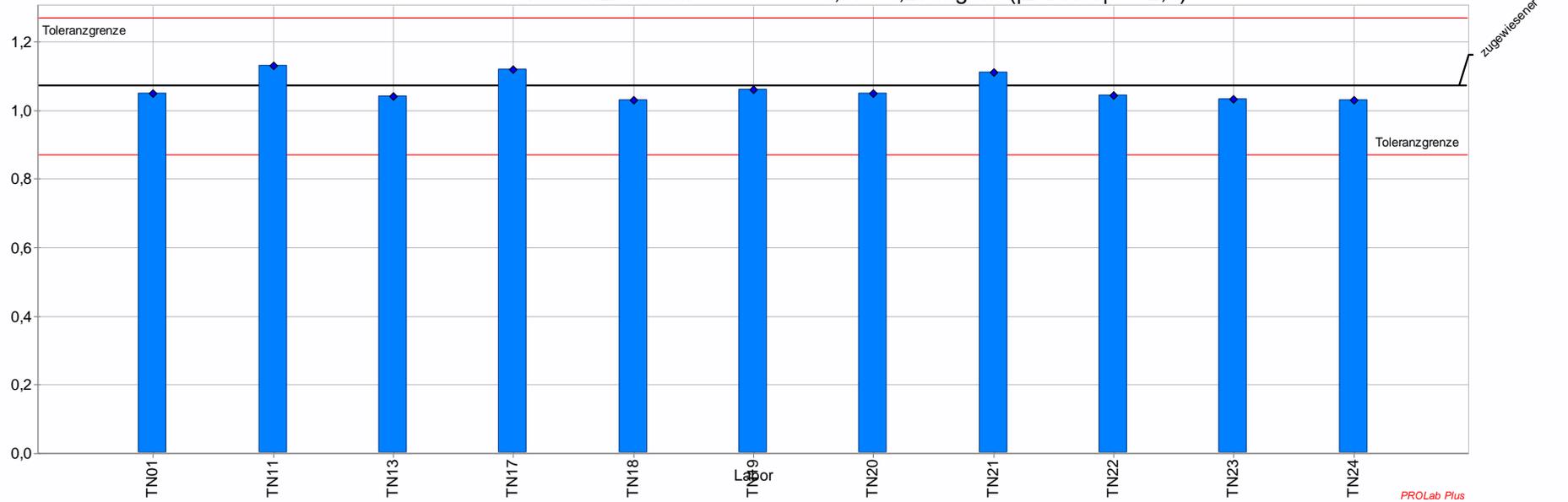


Abbildung 27: Prüfgasangebot 9B - Komponente Kohlenmonoxid

Probe: PG10 B zugewiesener Wert: 6,17 mg/m<sup>3</sup> (Referenzwert)  
 Merkmal: Kohlenmonoxid Rel. Soll-Stdabw.: 4,05% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 11 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 5,67 - 6,67 mg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| <= 2,0)

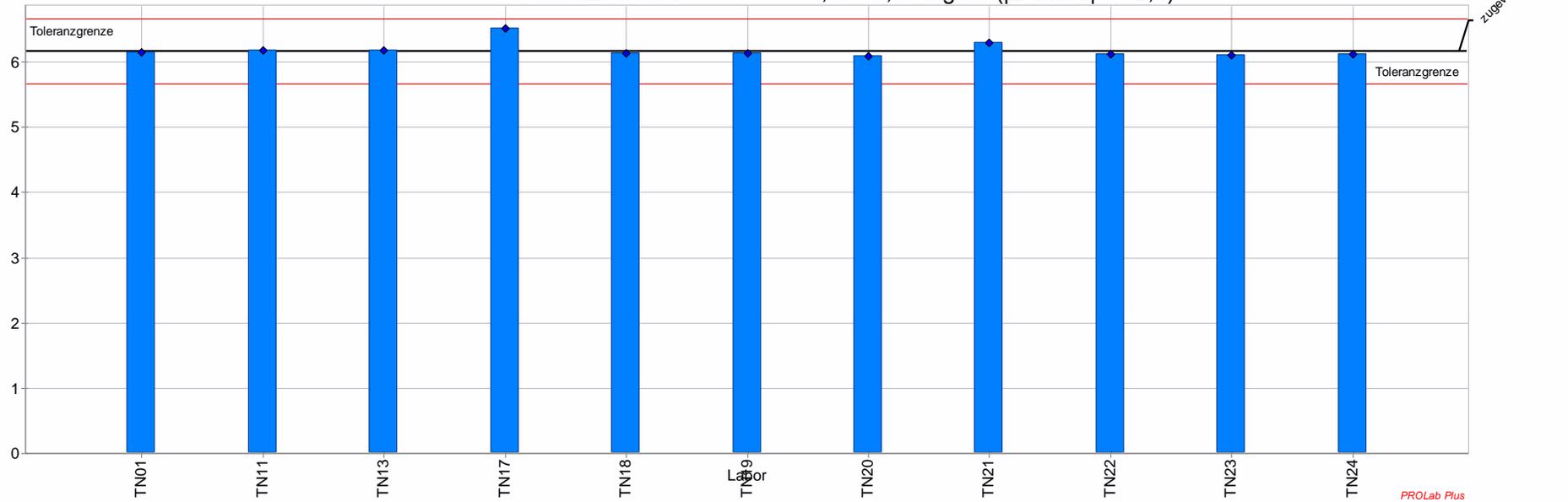
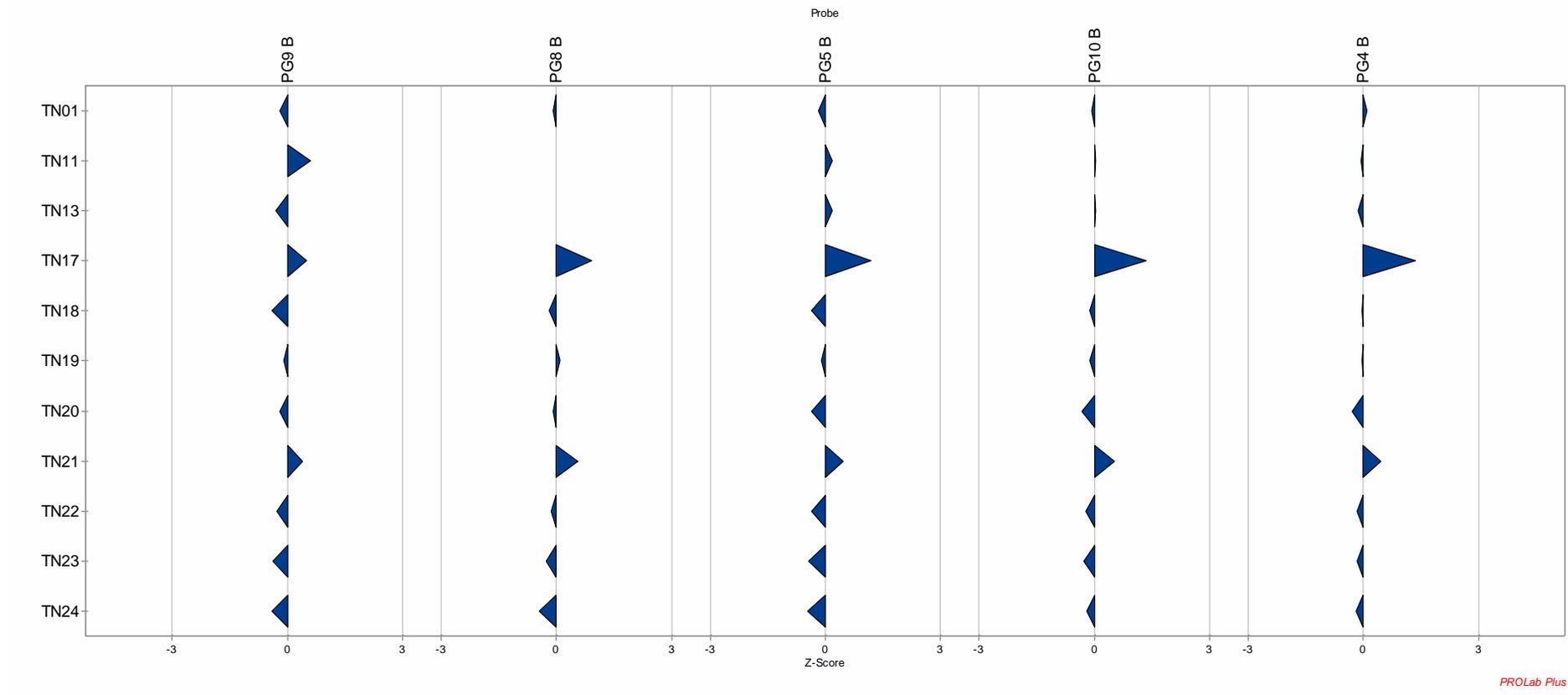


Abbildung 28: Prüfgasangebot 10B - Komponente Kohlenmonoxid



PROLab Plus

Abbildung 29: z'-score-Übersicht Kohlenmonoxid - Gruppe II

### 3.6.3 z'-score-Auswertung Benzol

Tabelle 12: z'-score-Auswertung Benzol - Gruppe II

TN	PG6B $\mu\text{g}/\text{m}^3$	z'-score	PG7B $\mu\text{g}/\text{m}^3$	z'-score	PG2B $\mu\text{g}/\text{m}^3$	z'-score	PG1B $\mu\text{g}/\text{m}^3$	z'-score
TN01	1,0	-0,3	3,0	-0,1	4,8	0,1	8,9	-0,2
TN11	1,1	0,1	3,0	-0,2	4,5	-0,6	8,9	-0,1
TN18	1,0	-0,3	2,9	-0,4	4,4	-1,0	8,6	-0,6
TN20	1,0	-0,1	2,9	-0,4	4,5	-0,6	8,8	-0,3
TN21	1,2	0,3	3,1	0,4	4,8	0,0	9,1	0,0
TN35	1,1	0,0			3,8	-2,6	8,1	-1,2
<b>X</b>	<b>1,1</b>		<b>3,0</b>		<b>4,8</b>		<b>9,1</b>	
$\sigma_{\text{pt}}$	<b>0,3</b>		<b>0,3</b>		<b>0,4</b>		<b>0,8</b>	
N	6		5		6		6	

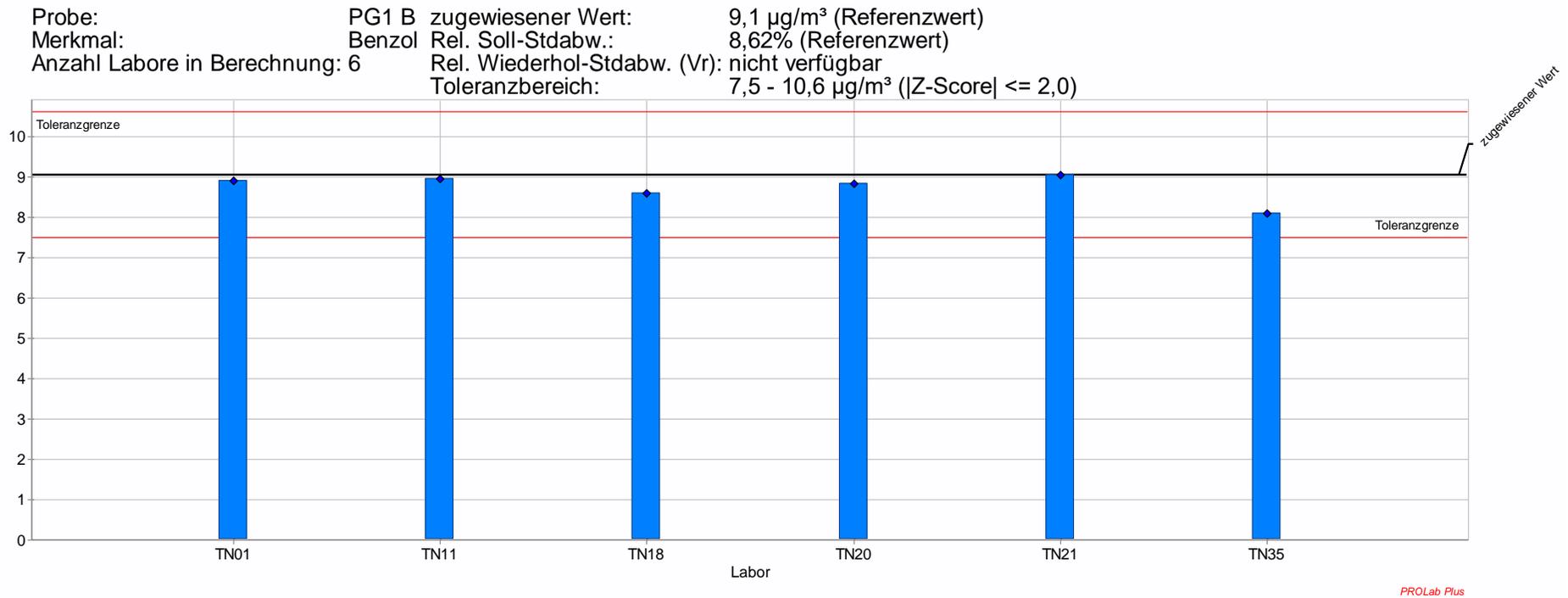


Abbildung 30: Prüfgasangebot 1B - Komponente Benzol

Probe: PG2 B zugewiesener Wert: 4,8 µg/m<sup>3</sup> (Referenzwert)  
 Merkmal: Benzol Rel. Soll-Stdabw.: 7,56% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 6 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 4,0 - 5,5 µg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| ≤ 2,0)

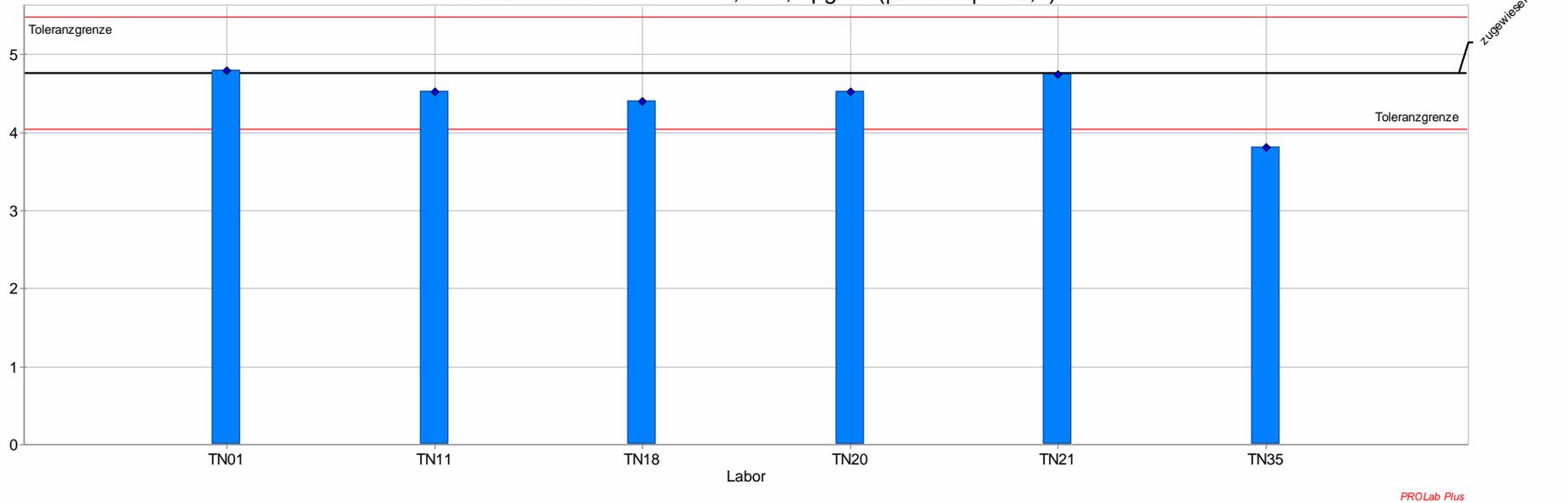


Abbildung 31: Prüfgasangebot 2B - Komponente Benzol

Probe: PG6 B zugewiesener Wert: 1,1 µg/m<sup>3</sup> (Referenzwert)  
 Merkmal: Benzol Rel. Soll-Stdabw.: 24,30% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 6 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 0,6 - 1,6 µg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| <= 2,0)

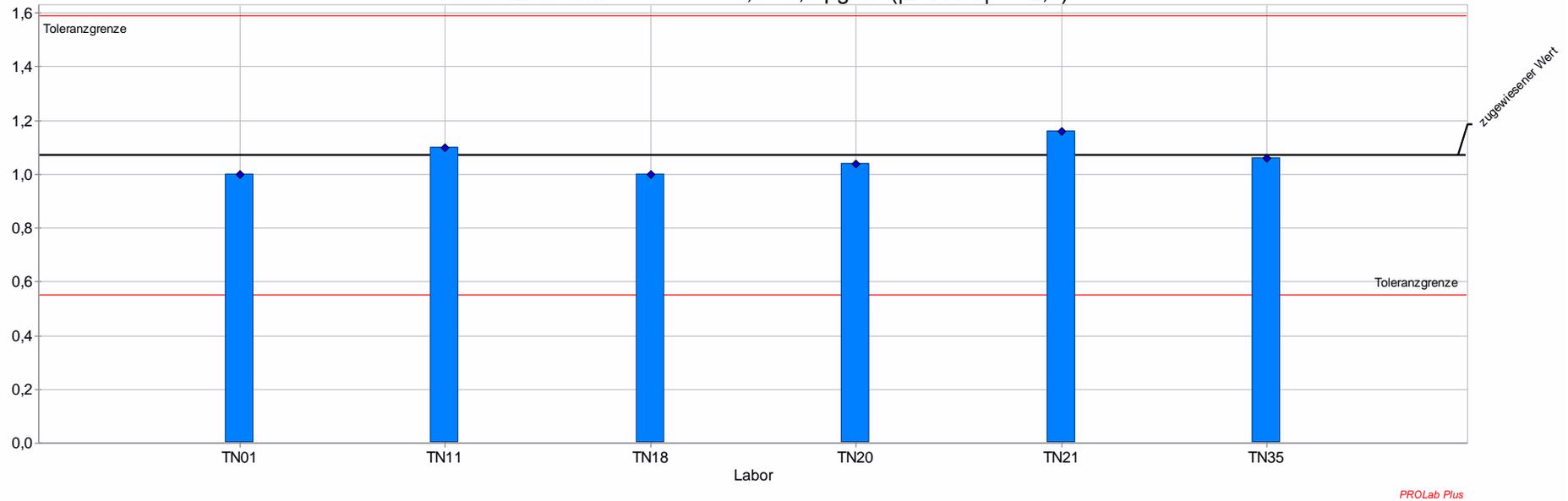


Abbildung 32: Prüfgasangebot 6B - Komponente Benzol

Probe: PG7 B zugewiesener Wert: 3,0 µg/m<sup>3</sup> (Referenzwert)  
 Merkmal: Benzol Rel. Soll-Stdabw.: 9,27% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 5 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 2,5 - 3,6 µg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| ≤ 2,0)

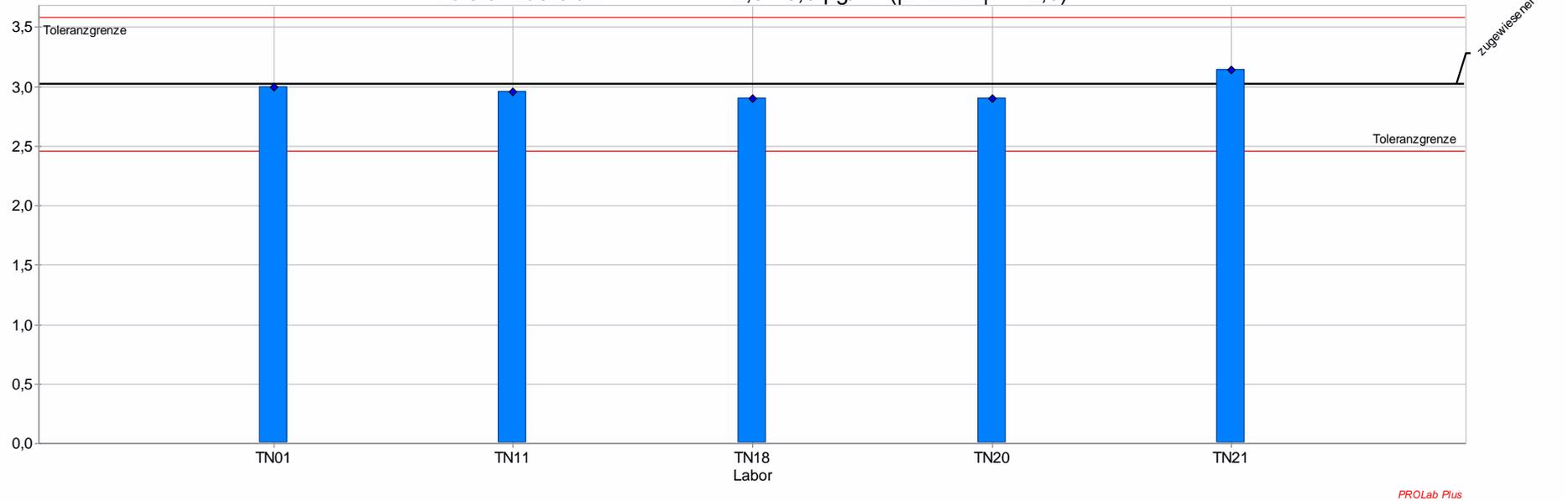


Abbildung 33: Prüfgasangebot 7B - Komponente Benzol

PROLab Plus

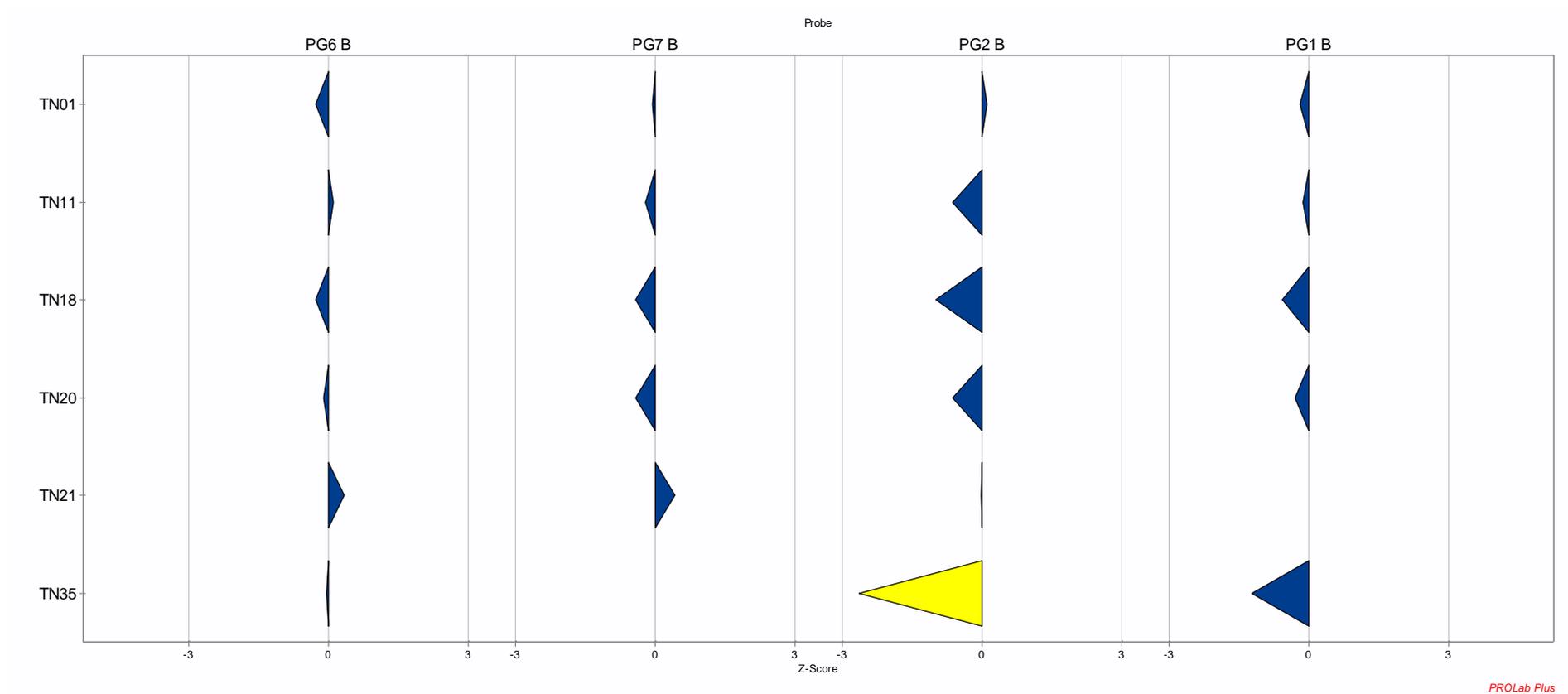


Abbildung 34: z'-score-Übersicht Benzol - Gruppe II

## 4 Ergänzende Prüfgasangebote und Auswertungen

### 4.1 Messunsicherheiten der TN – E<sub>n</sub>-Zahlen

Zusätzlich zu den Messergebnissen der Angebote des Bewertungsteils wurden die Messunsicherheiten der TN erfasst und, wo sie vorlagen, bewertet. Die Ermittlung der Messunsicherheit und die Angabe der erweiterten Messunsicherheit zu jedem Messergebnis sind Bestandteil der europäischen Richtlinien zur Bestimmung der anorganischen Gase. Daher wird zusätzlich zum z-score / z'-score für die Beurteilung des Messwertes dessen Unsicherheit herangezogen und hierzu die sog. E<sub>n</sub>-Zahl berechnet:

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_x^2 + U(x_{pt})^2}}$$

x Konzentration des TN

X zugewiesener Wert (Sollwert)

U<sub>x</sub> erweiterte Unsicherheit des TN-Wertes

U(x<sub>pt</sub>) erweiterte Unsicherheit des zugewiesenen Wertes (Sollwert)

Da zur Berechnung der E<sub>n</sub>-Zahl erweiterte Unsicherheiten verwendet werden, ist hier die Grenze von 1 für kritische Werte üblich.

Die vom TN angegebene Unsicherheit kann zusätzlich auf Plausibilität geprüft werden, indem diese kleiner oder gleich der Unsicherheitsanforderungen für Prüfgase der europäischen Richtlinien σ<sub>p</sub> sind:

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

Gas	σ <sub>p</sub> =a·c+b	
	a	b
	nmol/mol	
SO <sub>2</sub>	0,022	1
CO	0,024	100
O <sub>3</sub>	0,020	1
NO	0,024	1
NO <sub>2</sub>	0,020	1

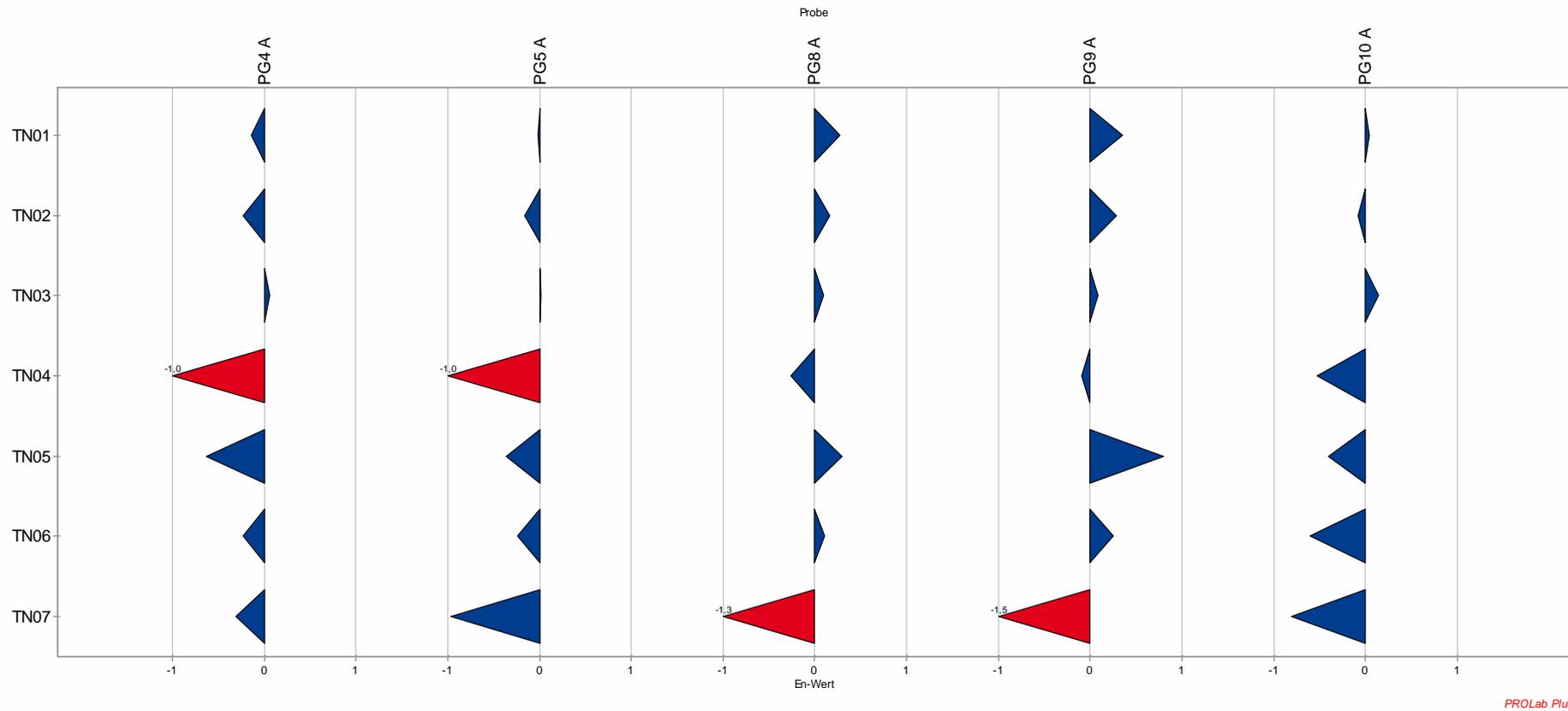
## 4.2 E<sub>n</sub>-Zahlen Schwefeldioxid

Tabelle 14: E<sub>n</sub>-Zahlen und Standardunsicherheiten für die SO<sub>2</sub>-Bewertungsangebote Gruppe I

TN	PG4A		PG5A		PG8A		PG9A		PG10A	
	E <sub>n</sub>	u [µg/m <sup>3</sup> ]								
TN01	-0,1	14,0	0,0	3,6	0,3	2,3	0,4	2,1	0,0	5,9
TN02	-0,2	14,5	-0,2	3,4	0,2	1,8	0,3	1,5	-0,1	5,7
TN03	0,1	6,1	0,0	3,5	0,1	2,9	0,1	2,7	0,1	4,0
TN04	-1,0	6,2	-1,0	1,8	-0,3	1,1	-0,1	1,0	-0,5	2,7
TN05	-0,6	8,8	-0,4	2,0	0,3	0,9	0,8	0,7	-0,4	3,4
TN06	-0,2	16,8	-0,2	3,5	0,1	1,3	0,2	0,7	-0,6	6,1
TN07	-0,3	6,1	-1,0	3,2	-1,3	2,9	-1,5	2,7	-0,8	4,0
TN09	-0,2	8,0	0,1	2,3	0,5	1,7	0,6	1,6	0,1	3,4
TN10	-0,1	12,1	0,0	2,5	0,4	0,9	0,5	0,5	0,1	4,7
TN11	0,3	5,9	0,2	1,3	-1,8	0,5	-3,5	0,2	-0,4	2,2
TN12	-1,5	3,4	-0,8	1,1	-0,3	0,8	-0,1	0,8	-1,2	1,5
TN13	0,3	5,9	-0,1	1,3	-0,1	0,5	0,0	0,3	0,2	2,3
TN14	-0,2	14,5	-0,1	3,4	0,1	1,8	0,2	1,5	-0,2	5,7
TN15	0,2	9,3	0,4	2,5	0,5	1,7	0,5	1,6	0,2	3,8

Tabelle 15: E<sub>n</sub>-Zahlen und Standardunsicherheiten für die SO<sub>2</sub>-Bewertungsangebote Gruppe II

TN	PG9B		PG8B		PG5B		PG10B		PG4B	
	E <sub>n</sub>	u [µg/m <sup>3</sup> ]								
TN01	0,3	1,6	0,2	1,9	-0,1	3,0	-0,1	5,0	-0,2	12,0
TN11	-2,8	0,3	-1,5	0,5	0,1	1,3	0,0	2,3	0,3	5,9
TN13	0,8	0,3	0,6	0,5	0,2	1,3	0,4	2,3	0,2	5,8
TN16	-6,0	0,6	-4,0	1,0	-1,7	3,1	-1,2	5,8	-0,7	15,8
TN17	0,1	3,3	0,1	3,4	-0,2	4,4	-0,2	6,2	-0,3	13,8
TN19	0,1	4,0	0,2	3,8	0,3	5,1	0,4	7,4	0,5	17,2
TN20	-0,1	0,7	-0,3	0,9	-0,6	2,1	-0,5	3,7	-0,7	9,5
TN21	0,2	0,1	-0,1	0,3	-0,2	0,7	0,0	1,3	0,0	3,4
TN24	0,5	0,8	0,2	1,5	-0,1	4,0	0,1	7,2	-0,1	18,7



PROLab Plus

Abbildung 35: E<sub>n</sub>-Zahlen Schwefeldioxid - Gruppe I

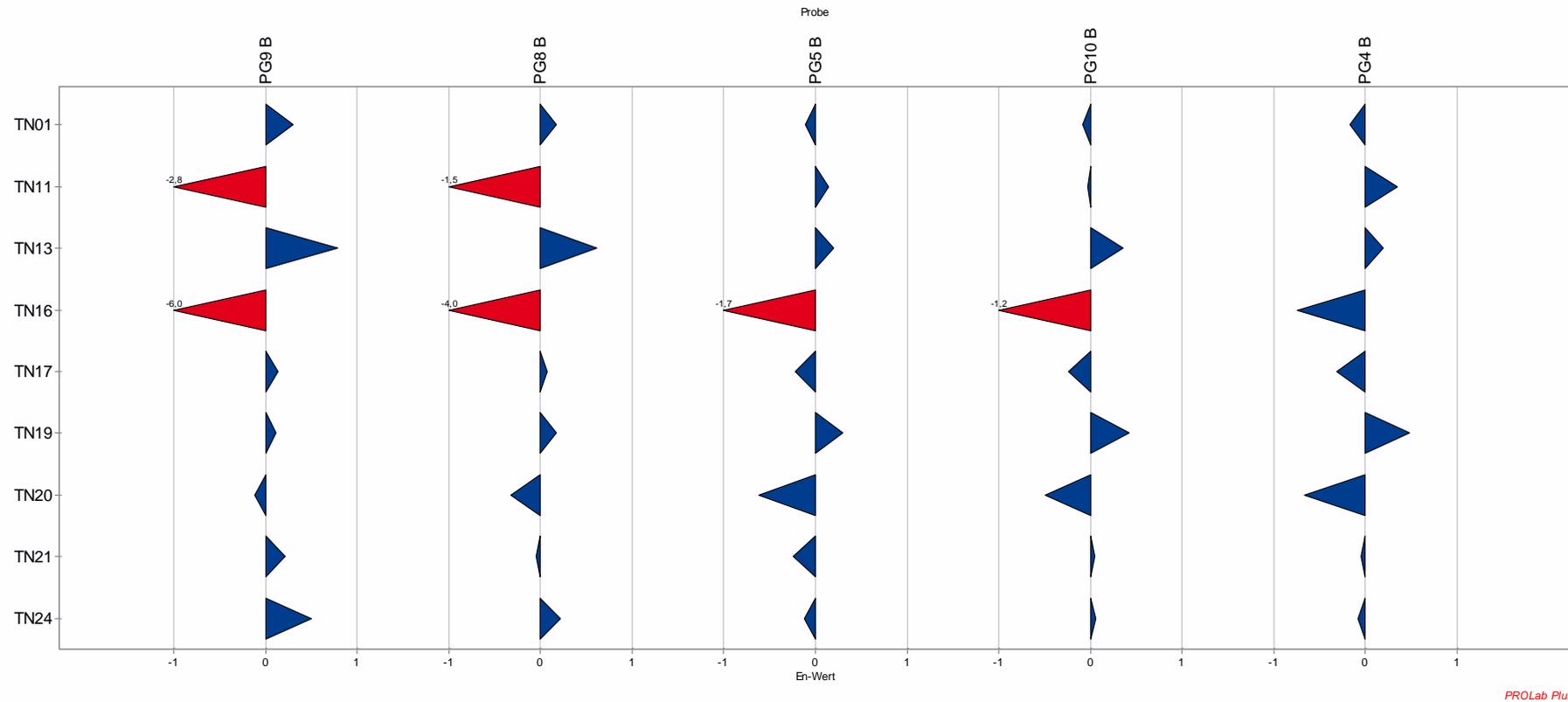


Abbildung 36: E<sub>n</sub>-Zahlen Schwefeldioxid - Gruppe II

PROLab Plus

### 4.3 E<sub>n</sub>-Zahlen Kohlenmonoxid

Tabelle 16: E<sub>n</sub>-Zahlen und Standardunsicherheiten für die CO-Bewertungsangebote – Gruppe I

TN	PG4A		PG5A		PG8A		PG9A		PG10A	
	E <sub>n</sub>	u [mg/m <sup>3</sup> ]								
TN01	0,1	0,21	0,0	0,14	0,1	0,14	0,0	0,13	0,1	0,16
TN02	0,0	0,62	0,0	0,34	0,0	0,32	0,0	0,31	0,0	0,44
TN04	0,3	0,21	0,3	0,19	0,3	0,20	0,2	0,22	0,6	0,15
TN05	0,0	0,23	0,0	0,01	0,2	0,04	0,2	0,02	0,1	0,13
TN06	0,0	0,45	-0,2	0,11	-0,2	0,08	-0,4	0,05	-0,1	0,26
TN10	0,2	0,16	0,0	0,07	-0,1	0,06	0,3	0,06	0,2	0,10
TN11	0,0	0,31	-0,5	0,06	-0,5	0,06	-0,3	0,04	-0,2	0,18
TN12	-0,4	0,11	-0,5	0,04	-0,3	0,03	-0,4	0,03	-0,3	0,07
TN13	-0,2	0,31	0,2	0,08	0,1	0,06	0,7	0,04	0,1	0,19
TN15	1,1	0,13	1,7	0,03	1,5	0,02	1,4	0,01	1,6	0,08

Tabelle 17: E<sub>n</sub>-Zahlen und Standardunsicherheiten für die CO-Bewertungsangebote – Gruppe II

TN	PG9B		PG8B		PG5B		PG10B		PG4B	
	E <sub>n</sub>	u [mg/m <sup>3</sup> ]								
TN01	-0,1	0,07	-0,1	0,07	-0,1	0,08	-0,1	0,09	0,1	0,14
TN11	0,7	0,04	0,0	0,06	0,1	0,08	0,0	0,19	0,0	0,31
TN13	-0,4	0,04	0,0	0,06	0,1	0,08	0,0	0,19	-0,1	0,31
TN17	0,5	0,05	0,7	0,07	0,6	0,10	0,8	0,22	0,8	0,36
TN18	-0,3	0,07	-0,1	0,08	-0,2	0,08	-0,1	0,13	0,0	0,19
TN19	0,0	0,35	0,0	0,35	0,0	0,36	0,0	0,41	0,0	0,52
TN20	-0,5	0,02	-0,2	0,03	-0,4	0,04	-0,4	0,10	-0,3	0,18
TN21	0,6	0,03	0,9	0,03	0,7	0,03	1,0	0,06	0,9	0,11
TN22	-0,4	0,04	-0,2	0,04	-0,4	0,05	-0,3	0,09	-0,2	0,15
TN23	-0,5	0,04	-0,3	0,04	-0,4	0,05	-0,4	0,09	-0,2	0,15
TN24	-0,5	0,04	-0,4	0,06	-0,3	0,09	-0,1	0,21	-0,1	0,37

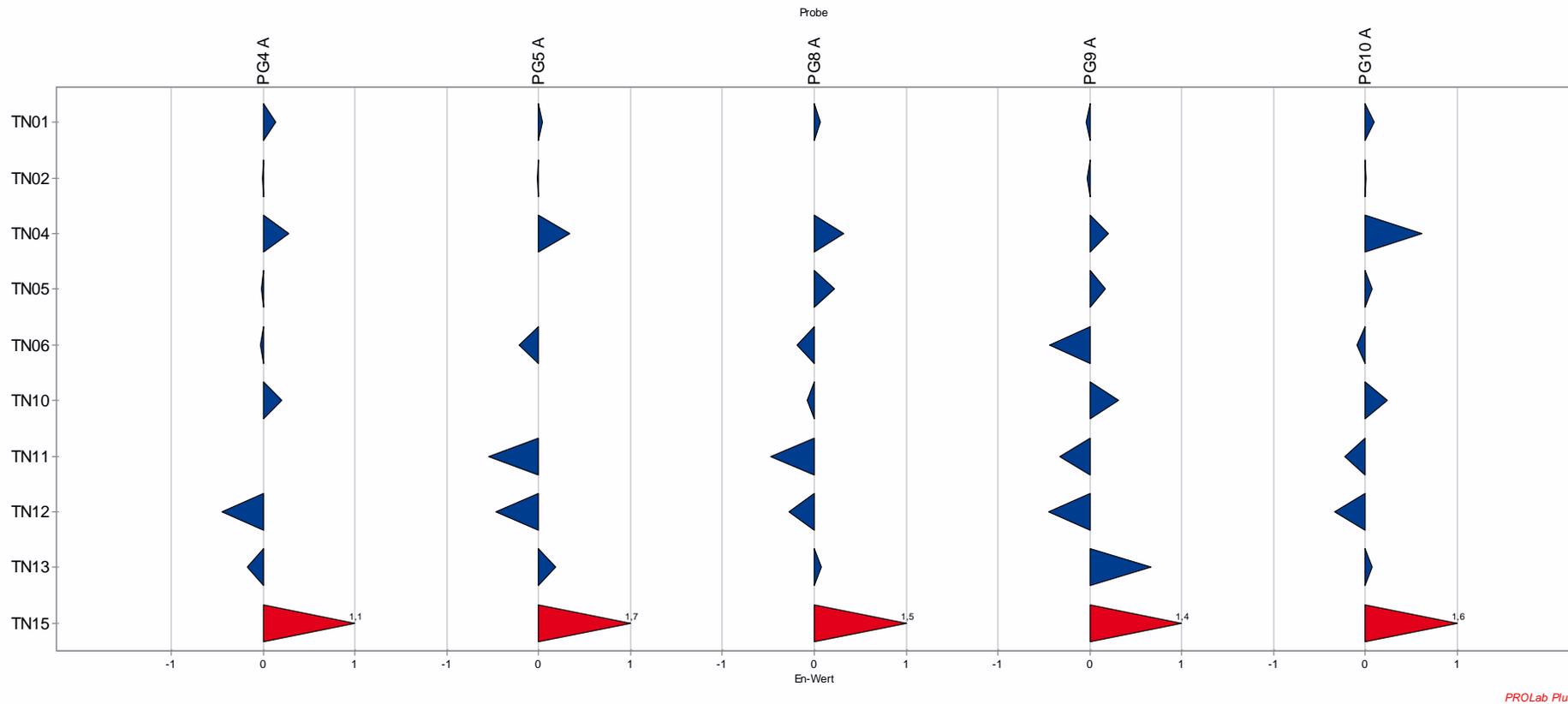
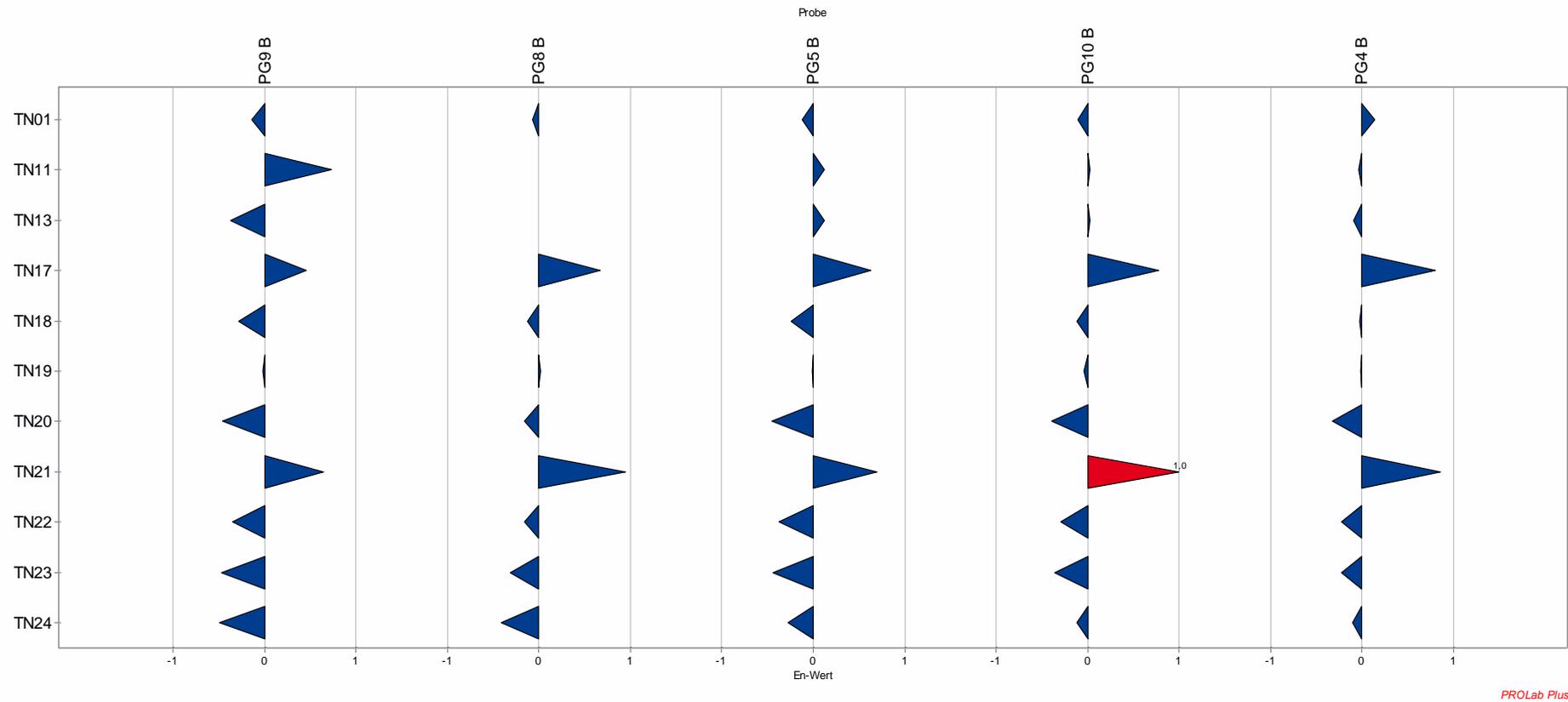


Abbildung 37:  $E_n$ -Zahlen Kohlenmonoxid - Gruppe I

PROLab Plus



PROLab Plus

Abbildung 38:  $E_n$ -Zahlen Kohlenmonoxid - Gruppe II

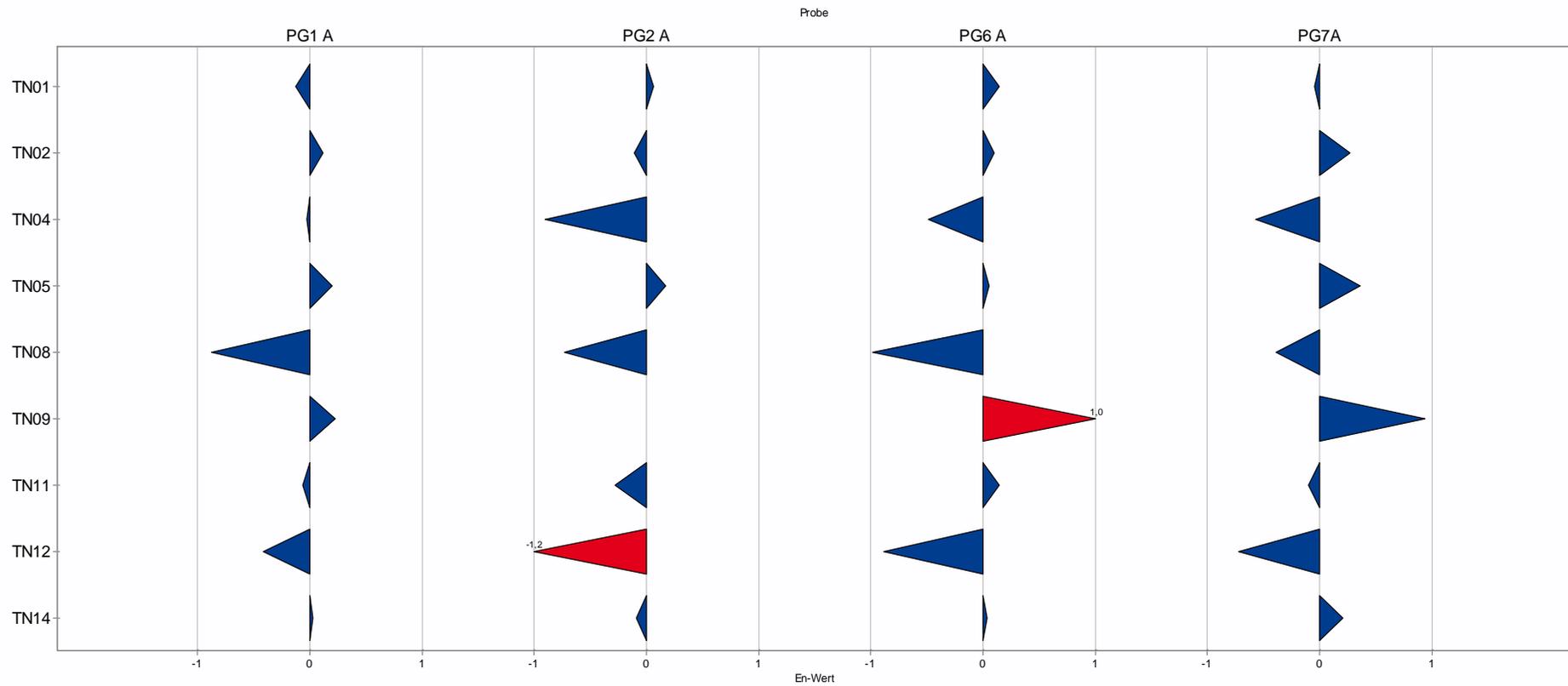
## 4.4 E<sub>n</sub>-Zahlen Benzol

**Tabelle 18:** E<sub>n</sub>-Zahlen und Standardunsicherheiten für die Benzol-Bewertungsangebote – Gruppe I

TN	PG1A		PG2A		PG6A		PG7A	
	E <sub>n</sub>	u [µg/m <sup>3</sup> ]						
TN01	-0,1	0,6	0,1	0,3	0,1	0,1	0,0	0,2
TN02	0,1	0,4	-0,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,1
TN04	0,0	0,0	-0,9	0,0	-0,5	0,0	-0,6	0,0
TN05	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,4	0,1
TN08	-0,9	0,1	-0,7	0,1	-1,0	0,0	-0,4	0,0
TN09	0,2	0,2	0,0	0,1	1,0	0,1	0,9	0,1
TN11	-0,1	0,8	-0,3	0,4	0,1	0,1	-0,1	0,3
TN12	-0,4	0,3	-1,2	0,1	-0,9	0,1	-0,7	0,1
TN14	0,0	0,4	-0,1	0,2	0,0	0,1	0,2	0,1

**Tabelle 19:** E<sub>n</sub>-Zahlen und Standardunsicherheiten für die Benzol-Bewertungsangebote – Gruppe II

TN	PG6B		PG7B		PG2B		PG1B	
	E <sub>n</sub>	u [µg/m <sup>3</sup> ]						
TN01	-0,3	0,1	0,0	0,2	0,1	0,3	-0,1	0,6
TN11	0,1	0,1	-0,1	0,3	-0,3	0,4	-0,1	0,8
TN18	-	-	-	-	-	-	-	-
TN20	-0,1	0,2	-0,6	0,1	-0,5	0,1	-0,5	0,2
TN21	0,6	0,1	0,6	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2
TN35	0,0	0,3	-	-	-0,4	1,1	-0,2	2,3



PROLab Plus

Abbildung 39: E<sub>n</sub>-Zahlen Benzol – Gruppe I

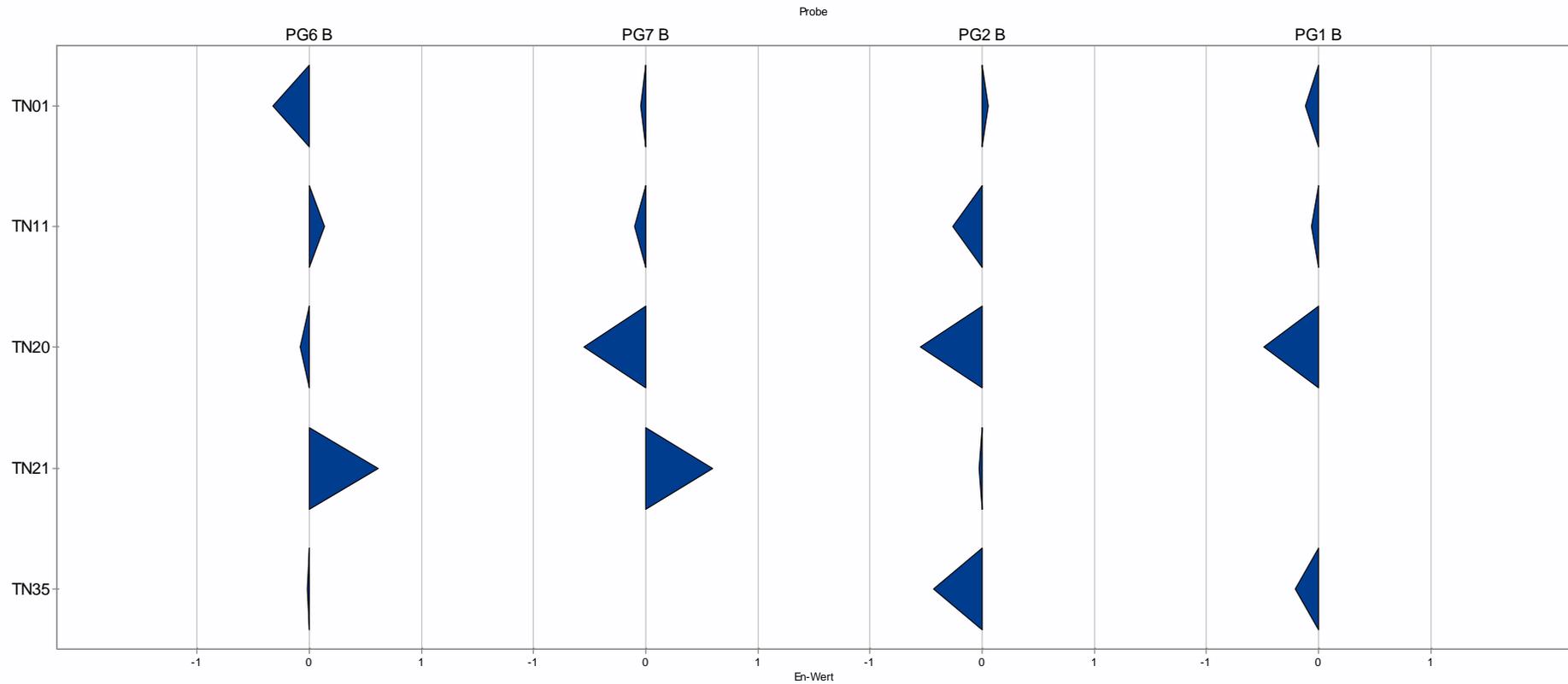


Abbildung 40:  $E_n$ -Zahlen Benzol – Gruppe II

## 4.5 Nullgas

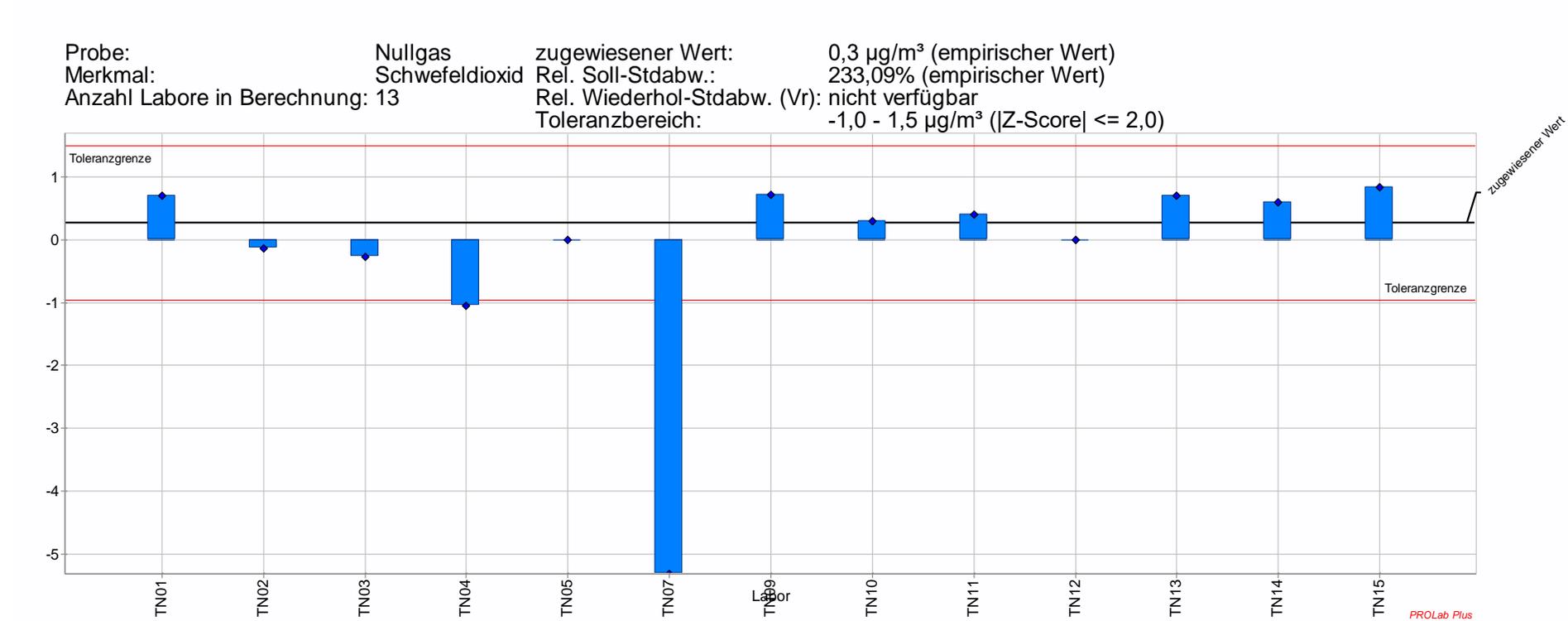


Abbildung 41: Nullgas PG 3A Schwefeldioxid - Gruppe I

Probe: Nullgas zugewiesener Wert: 0,01 mg/m<sup>3</sup> (empirischer Wert)  
 Merkmal: Kohlenmonoxid Rel. Soll-Stdabw.: 205,45% (empirischer Wert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 9 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: -0,03 - 0,04 mg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| <= 2,0)

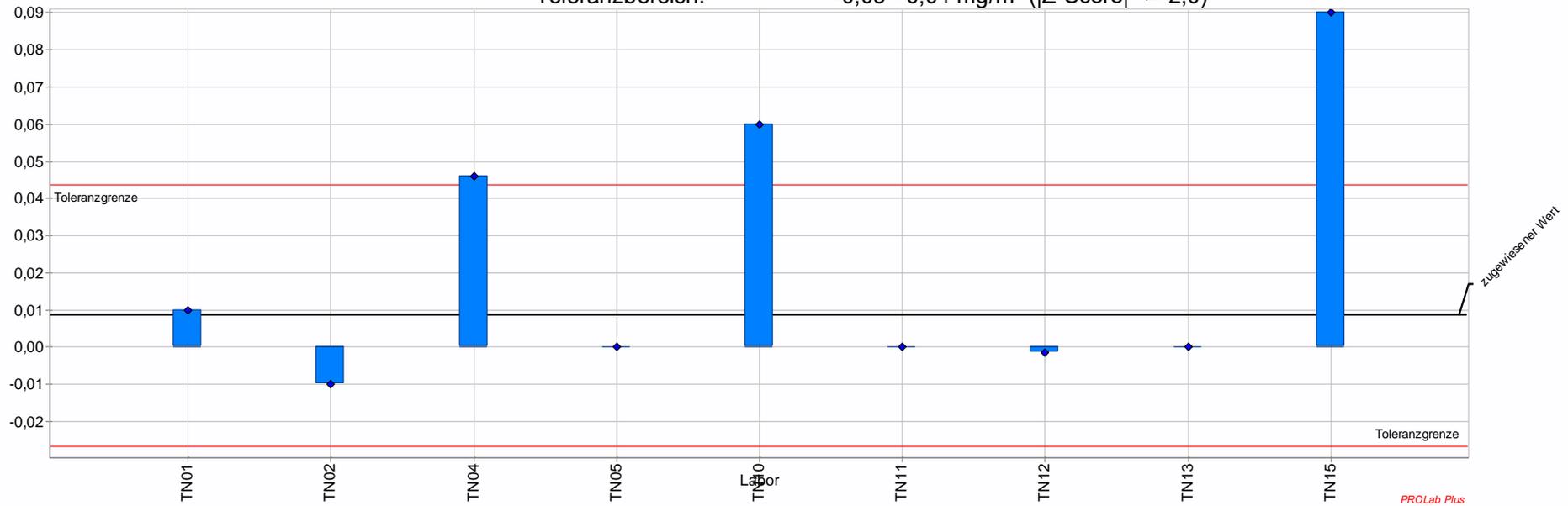


Abbildung 42: Nullgas PG 3A Kohlenmonoxid - Gruppe I

Probe: Nullgas zugewiesener Wert: 0,0 µg/m<sup>3</sup> (empirischer Wert)  
 Merkmal: Benzol Rel. Soll-Stdabw.: 173,17% (empirischer Wert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 7 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: -0,1 - 0,2 µg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| ≤ 2,0)

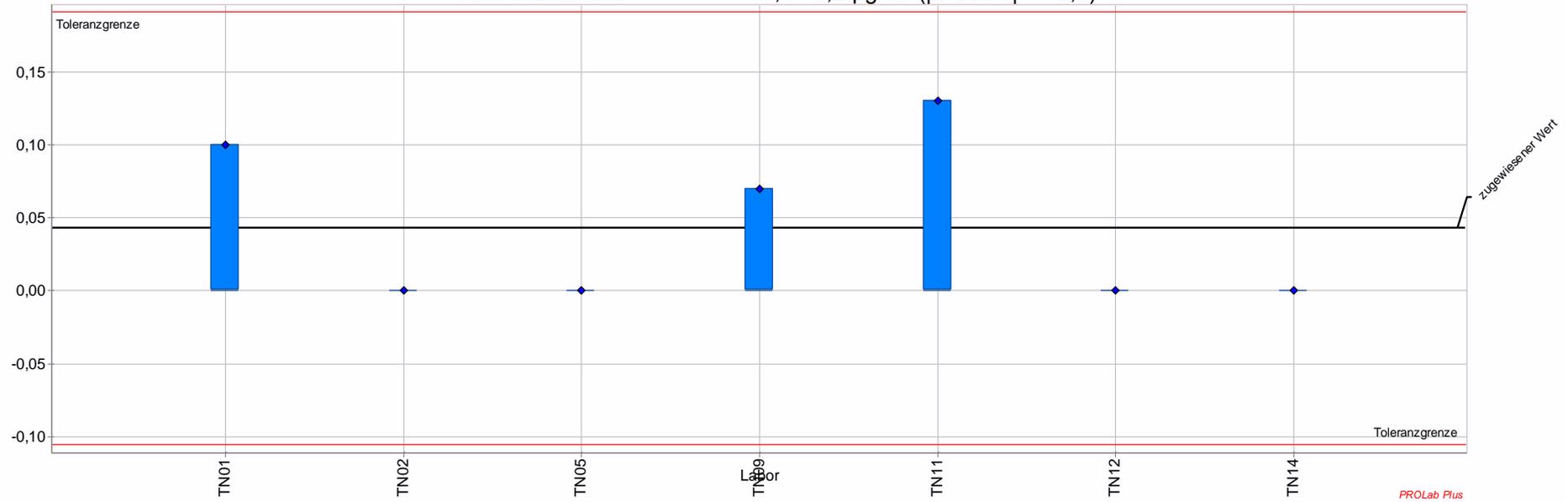


Abbildung 43: Nullgas PG 3A Benzol - Gruppe I

Probe: Nullgas  
 Merkmal: Schwefeldioxid  
 Anzahl Labore in Berechnung: 9  
 zugewiesener Wert: 0,2 µg/m³ (empirischer Wert)  
 Rel. Soll-Stdabw.: 368,67% (empirischer Wert)  
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: -1,5 - 2,0 µg/m³ (|Z-Score| ≤ 2,0)

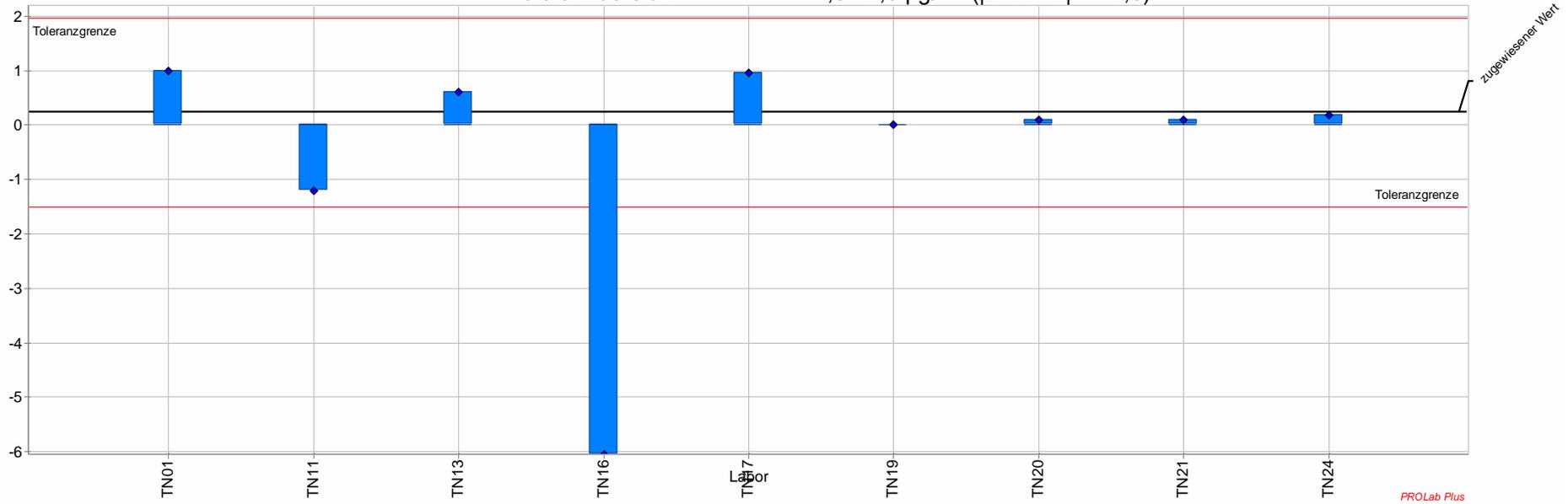


Abbildung 44: Nullgas PG 3B Schwefeldioxid - Gruppe II

Probe: Nullgas zugewiesener Wert: 0,01 mg/m<sup>3</sup> (empirischer Wert)  
 Merkmal: Kohlenmonoxid Rel. Soll-Stdabw.: 111,65% (empirischer Wert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 11 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: -0,02 - 0,04 mg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| <= 2,0)

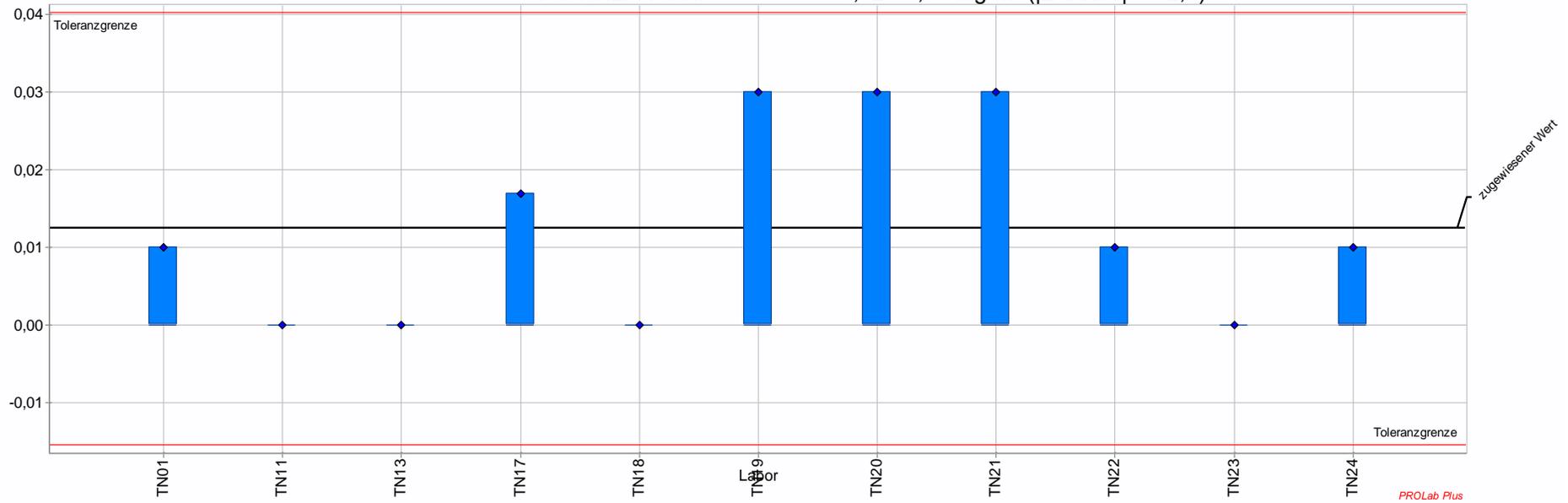


Abbildung 45: Nullgas PG 3B Kohlenmonoxid - Gruppe II

Probe: Nullgas zugewiesener Wert: 0,1 µg/m<sup>3</sup> (empirischer Wert)  
 Merkmal: Benzol Rel. Soll-Stdabw.: 31,55% (empirischer Wert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 5 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 0,0 - 0,2 µg/m<sup>3</sup> (|Z-Score| <= 2,0)

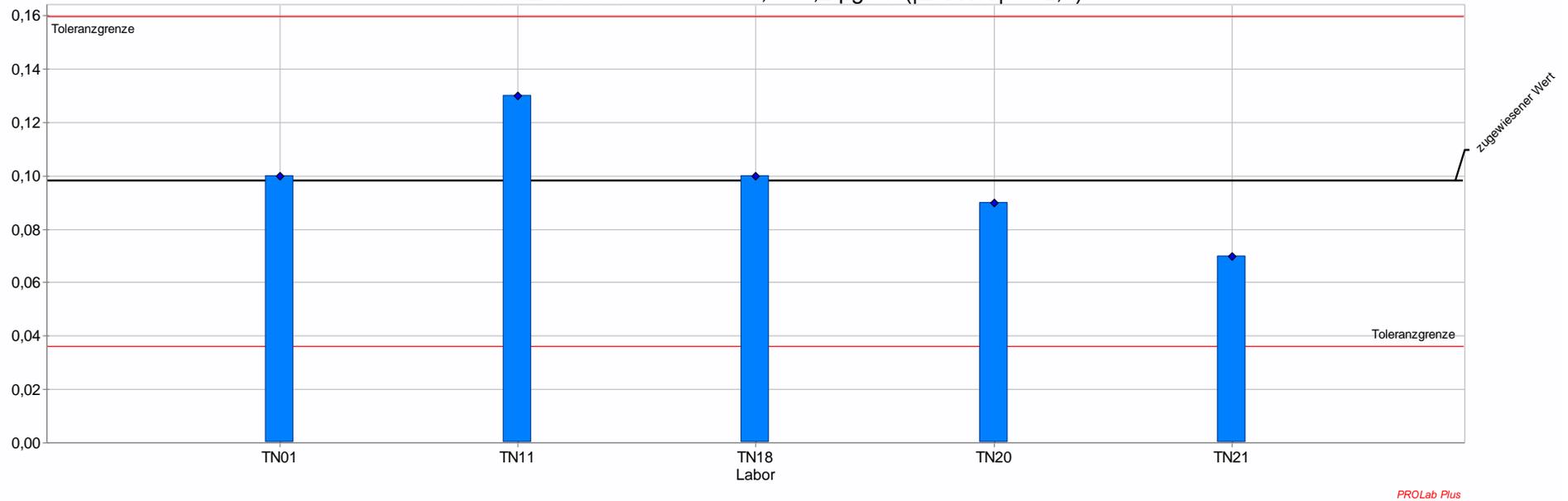


Abbildung 46: Nullgas PG 3B Benzol - Gruppe II

## 4.6 Benzol Vergleichsmessungen ORSA-Röhrchen

Probe: (ORSA1A, ORSA1B) zugewiesener Wert: 1324,1 ng/Probe (empirischer Wert)  
 Merkmal: Benzol Rel. Soll-Stdabw.: 16,75% (empirischer Wert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 8 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): 3,61%  
 Toleranzbereich: 880,4 - 1767,7 ng/Probe ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0$ )

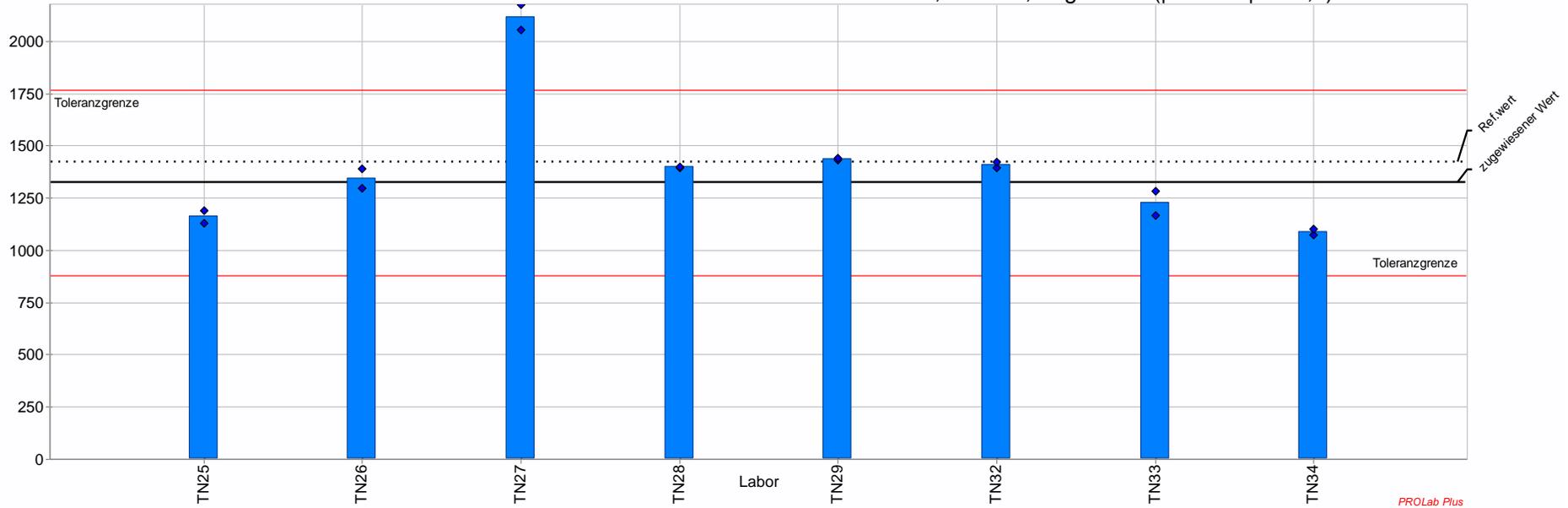
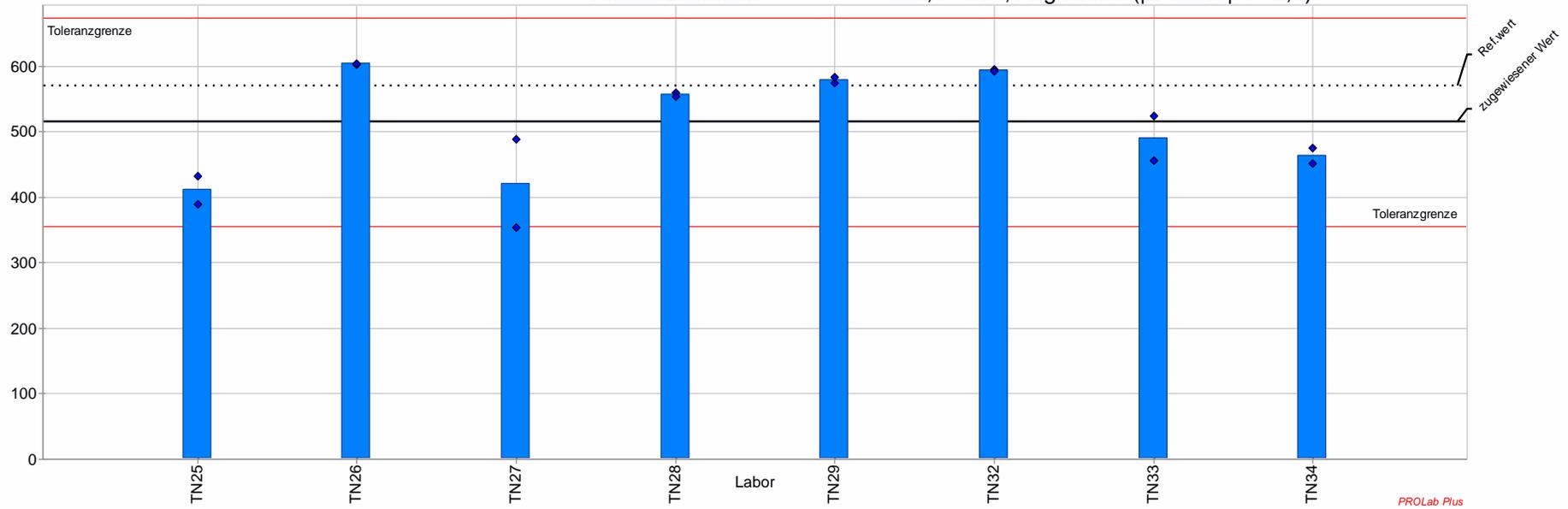


Abbildung 47: Robuste Auswertung Benzol - Probe ORSA Prüfgas 1

Probe: (ORSA2A, ORSA2B) zugewiesener Wert: 514,7 ng/Probe (empirischer Wert)  
 Merkmal: Benzol Rel. Soll-Stdabw.: 15,48% (empirischer Wert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 8 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): 3,28%  
 Toleranzbereich: 355,4 - 674,1 ng/Probe ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0$ )



**Abbildung 48:** Robuste Auswertung Benzol - Probe ORSA Prüfgas 2

Probe: Prüfgas 1 Teilprobe A zugewiesener Wert: 1308,2 ng/Probe (empirischer Wert)  
 Merkmal: Benzol Rel. Soll-Stdabw.: 13,61% (empirischer Wert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 8 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 952,1 - 1664,4 ng/Probe ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0$ )

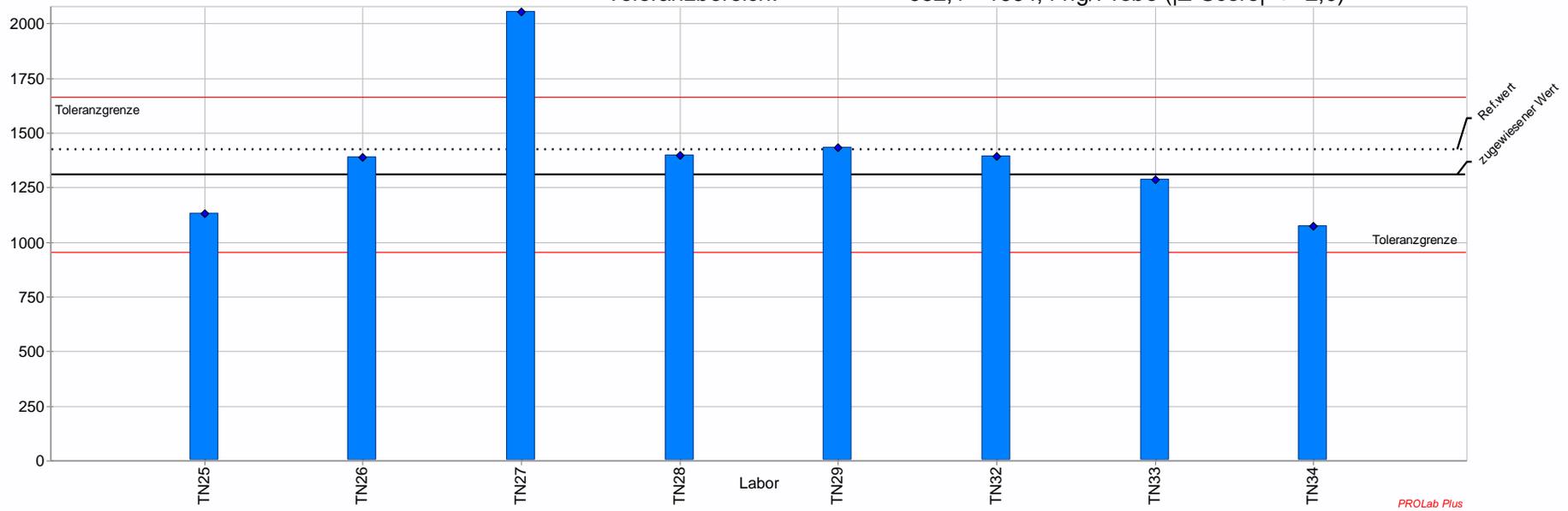


Abbildung 49: Robuste Auswertung Benzol – Probe ORSA Prüfgas 1 - Teilprobe A

Probe: Prüfgas 1 Teilprobe B zugewiesener Wert: 1313,8 ng/Probe (empirischer Wert)  
 Merkmal: Benzol Rel. Soll-Stdabw.: 17,57% (empirischer Wert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 8 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 852,2 - 1775,4 ng/Probe ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0$ )

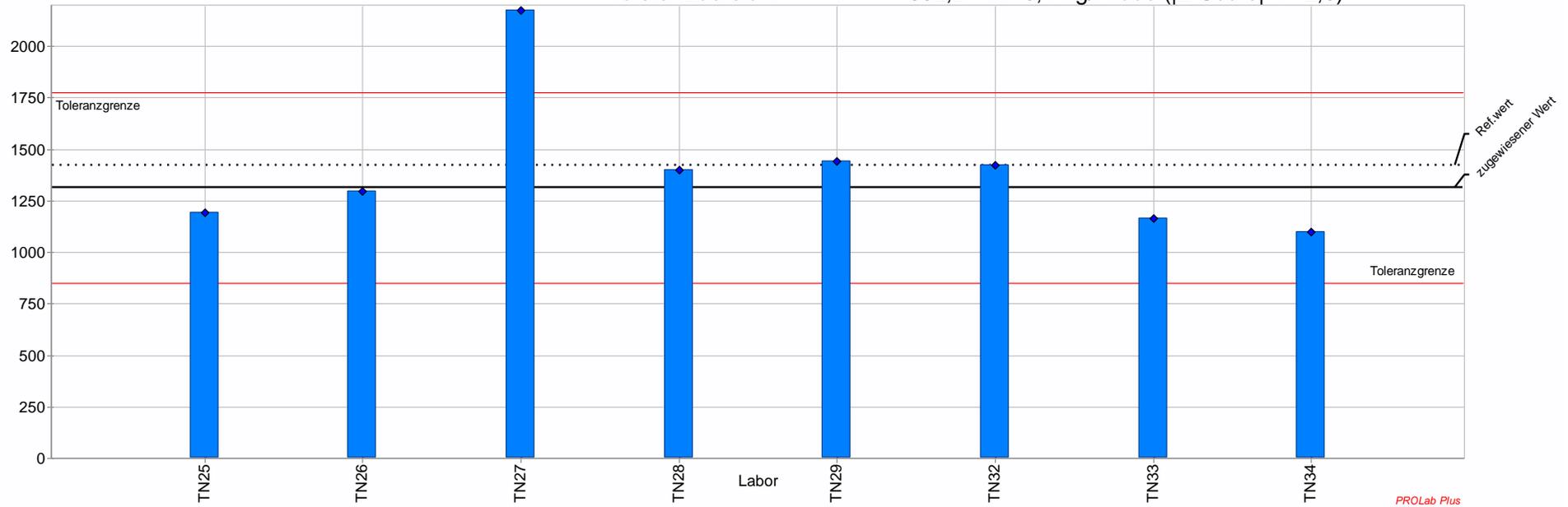


Abbildung 50: Robuste Auswertung Benzol – Probe ORSA Prüfgas 1 - Teilprobe B

Probe: Prüfgas 2 Teilprobe A zugewiesener Wert: 509,4 ng/Probe (empirischer Wert)  
 Merkmal: Benzol Rel. Soll-Stdabw.: 16,83% (empirischer Wert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 8 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 338,0 - 680,8 ng/Probe ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0$ )

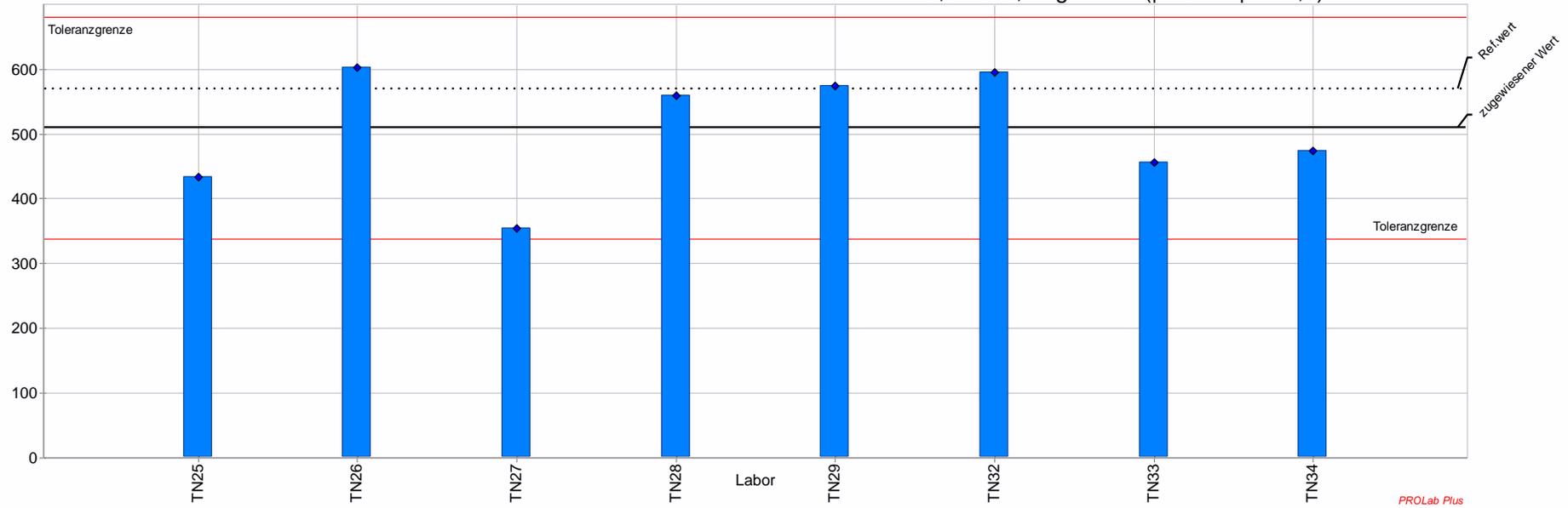


Abbildung 51: Robuste Auswertung Benzol – Probe ORSA Prüfgas 2 - Teilprobe A

Probe: Prüfgas 2 Teilprobe B zugewiesener Wert: 524,9 ng/Probe (empirischer Wert)  
 Merkmal: Benzol Rel. Soll-Stdabw.: 15,77% (empirischer Wert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 8 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 359,4 - 690,5 ng/Probe ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0$ )

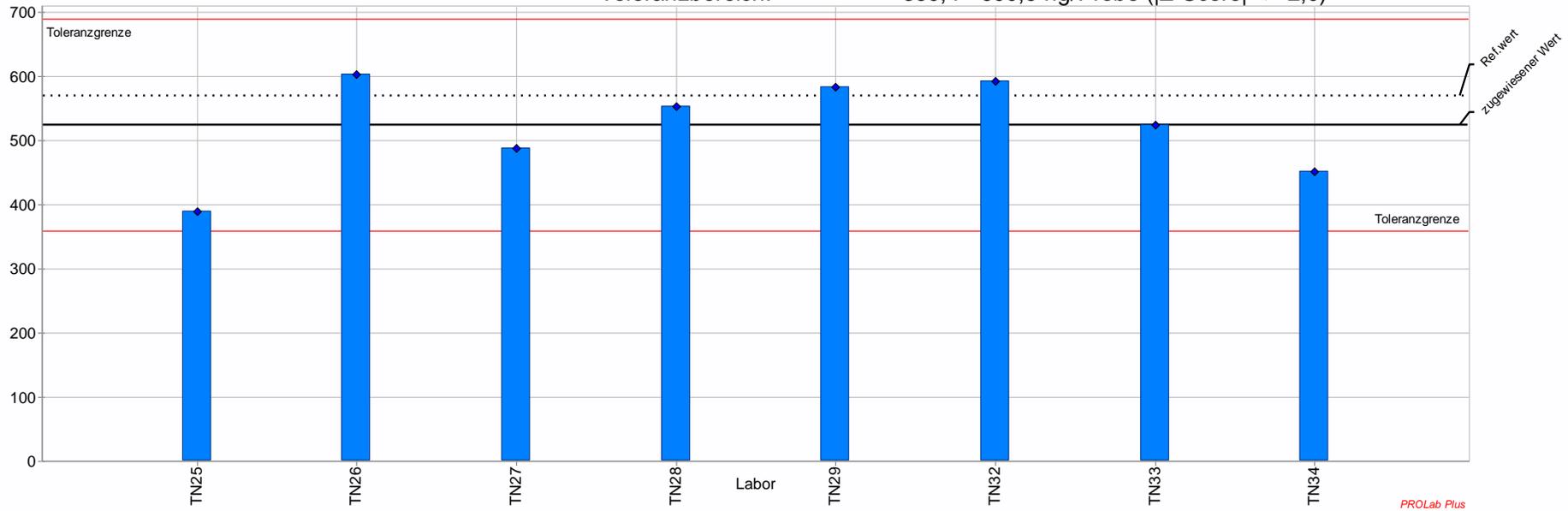


Abbildung 52: Robuste Auswertung Benzol – Probe ORSA Prüfgas 2 - Teilprobe B

## 5 Anhang

### 5.1 ORSA-Vergleichsmessungen

Tabelle 20: Messwerte und Kenngrößen - Probe 1 Teilprobe A

TN	Benzol ng/Probe	Toluol ng/Probe	o-Xylol ng/Probe	m-/p-Xylol ng/Probe	Ethylbenzol ng/Probe
TN25	1131,0	1529,0	1191,0	934,0	1508,0
TN26	1390,0	1746,0	1255,0	999,0	1574,0
TN27	2056,0	1434,0	1081,0	888,0	1346,0
TN28	1396,0	1806,0	1343,0	1075,0	1660,0
TN29	1432,7	1835,9	1322,8	1044,6	1595,0
TN32	1393,9	1792,8	1421,0	1090,3	1658,3
TN33	1285,0	1247,0	614,0	914,0	794,0
TN34	1075,5	1242,6	1125,6	854,8	1393,1
<b>X</b>	1308,2	1588,0	1204,2	975,0	1515,0
$\sigma_{pt}$	178,1	205,2	206,6	101,7	189,0
<b>N</b>	8	8	8	8	8

Tabelle 21: Messwerte und Kenngrößen - Probe 1 Teilprobe B

TN	Benzol ng/Probe	Toluol ng/Probe	o-Xylol ng/Probe	m-/p-Xylol ng/Probe	Ethylbenzol ng/Probe
TN25	1192,0	1666,0	1307,0	1028,0	1652,0
TN26	1295,0	1730,0	1259,0	975,0	1558,0
TN27	2176,0	1463,0	1081,0	895,0	1338,0
TN28	1400,0	1818,0	1328,0	1063,0	1656,0
TN29	1442,2	1845,8	1329,8	1047,7	1608,6
TN32	1424,2	1820,2	1454,1	1105,5	1674,3
TN33	1166,0	1331,0	646,0	963,0	837,0
TN34	1100,9	1268,1	1158,6	873,8	1398,6
<b>X</b>	1313,8	1618,7	1231,6	993,9	1556,2
$\sigma_{pt}$	230,8	228,6	197,5	122,9	140,1
<b>N</b>	8	8	8	8	8

Tabelle 22: Messwerte und Kenngrößen - Probe 1

TN	Benzol ng/Probe	Toluol ng/Probe	o-Xylol ng/Probe	m-/p-Xylol ng/Probe	Ethylbenzol ng/Probe
TN25	1161,5	1597,5	1249,0	981,0	1580,0
TN26	1342,5	1738,0	1257,0	987,0	1566,0
TN27	2116,0	1448,5	1081,0	891,5	1342,0
TN28	1398,0	1812,0	1335,5	1069,0	1658,0
TN29	1437,5	1840,8	1326,3	1046,2	1601,8
TN32	1409,1	1806,5	1437,5	1097,9	1666,3
TN33	1225,5	1289,0	630,0	938,5	815,5
TN34	1088,2	1255,4	1142,1	864,3	1395,8
<b>X</b>	1324,1	1604,5	1217,4	984,4	1534,8
$\sigma_{pt}$	221,8	205,5	204,4	101,7	174,5
<b>S<sub>r</sub></b>	47,9	27,7	29,1	17,9	15,1
<b>N</b>	8	8	8	8	8

Tabelle 23: Messwerte und Kenngrößen - Probe 2 Teilprobe A

TN	Benzol ng/Probe	Toluol ng/Probe	o-Xylol ng/Probe	m-/p-Xylol ng/Probe	Ethylbenzol ng/Probe
TN25	433,0	719,0	527,0	433,0	682,0
TN26	603,0	685,0	498,0	419,0	607,0
TN27	354,0	530,0	387,0	314,0	479,0
TN28	559,0	726,0	524,0	427,0	655,0
TN29	574,0	732,5	533,9	425,5	643,8
TN32	594,6	773,5	606,9	465,8	701,3
TN33	456,0	516,0	246,0	375,0	317,0
TN34	474,6	547,8	486,9	371,5	612,3
<b>X</b>	509,4	657,0	492,2	405,6	609,9
$\sigma_{pt}$	85,7	80,6	81,0	51,9	89,7
<b>N</b>	8	8	8	8	8

Tabelle 24: Messwerte und Kenngrößen - Probe 2 Teilprobe B

TN	Benzol ng/Probe	Toluol ng/Probe	o-Xylol ng/Probe	m-/p-Xylol ng/Probe	Ethylbenzol ng/Probe
TN25	389,0	683,0	492,0	415,0	654,0
TN26	604,0	706,0	493,0	421,0	627,0
TN27	488,0	540,0	384,0	318,0	482,0
TN28	554,0	726,0	548,0	436,0	664,0
TN29	583,8	752,0	537,3	427,6	644,9
TN32	592,6	768,6	604,6	470,3	700,9
TN33	524,0	499,0	242,0	363,0	312,0
TN34	452,2	536,9	474,5	363,6	585,1
<b>X</b>	524,9	653,3	478,4	401,8	608,7
$\sigma_{pt}$	82,8	92,8	123,2	61,4	87,5

<b>N</b>	8	8	8	8	8
----------	---	---	---	---	---

Tabelle 25: Messwerte und Kenngrößen - Probe 2

TN	Benzol ng/Probe	Toluol ng/Probe	o-Xylol ng/Probe	m-/p-Xylol ng/Probe	Ethylbenzol ng/Probe
TN25	411	701	509,5	424	668
TN26	603,5	695,5	495,5	420	617
TN27	421	535	385,5	316	480,5
TN28	556,5	726	536	431,5	659,5
TN29	578,9	742,3	535,6	426,6	644,3
TN32	593,6	771	605,8	468,1	701,1
TN33	490	507,5	244	369	314,5
TN34	463,4	542,4	480,7	367,6	598,7
<b>X</b>	514,7	655	485,6	403,2	609,3
$\sigma_{pt}$	79,7	85,5	99,4	56,4	88,6
<b>S<sub>r</sub></b>	16,9	15,5	4,7	6,5	7,3
<b>N</b>	8	8	8	8	8

## 5.2 Zusätzliche Organische Komponenten

Tabelle 26: Toluol

TN	Gruppe	Nullgas $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PG1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PG2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PG6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PG7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
TN01	I	0,2	14,9	9,4	2,1	6,3
TN02	I	0,0	18,8	9,8	2,2	6,4
TN04	I	< 0,1	18,1	9,3	2,0	5,8
TN05	I	0,0	18,4	9,4	2,2	6,2
TN08	I	< 0,1	17,7	9,0	2,0	5,9
TN09	I	0,1	17,4	9,1	2,2	6,1
TN11	I	0,1	17,9	9,1	2,1	5,9
TN12	I	0,0	17,1	8,6	1,9	5,5
TN14	I	0,0	19,2	9,8	2,2	6,4
TN01	II	0,1	15,5	10,2	2,3	6,8
TN11	II	0,1	17,9	9,1	2,1	5,9
TN18	II	0,2	17,1	8,9	2,3	5,8
TN20	II	0,0	17,0	8,7	1,9	5,6
TN21	II	0,2	17,5	9,1	2,1	5,9
TN35	II		16,5	7,9	3,0	

Tabelle 27: o-Xylol

TN	Gruppe	Nullgas µg/m <sup>3</sup>	PG1 µg/m <sup>3</sup>	PG2 µg/m <sup>3</sup>	PG6 µg/m <sup>3</sup>	PG7 µg/m <sup>3</sup>
TN01	I	0,0	8,5	4,1	0,6	2,3
TN02	I	0,0	8,0	4,2	1,0	2,7
TN04	I	< 0,1	7,9	4,0	0,8	2,5
TN05	I	0,0	8,4	4,3	1,0	2,8
TN08	I	< 0,1	7,5	3,9	0,8	2,5
TN09	I	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
TN11	I	0,0	8,1	4,1	1,0	2,6
TN12	I	0,1	6,9	3,4	0,7	2,3
TN14	I	0,0	8,0	4,2	1,0	2,7
TN01	II	0,0	9,0	4,6	0,6	2,5
TN11	II	0,0	8,1	4,1	1,0	2,6
TN18	II	0,1	7,6	4,0	1,0	2,6
TN20	II	0,1	7,6	3,9	0,8	2,5
TN21	II	0,1	8,2	4,3	1,0	2,7
TN35	II		7,1	3,4	1,0	

Tabelle 28: m-/p-Xylol

TN	Gruppe	Nullgas µg/m <sup>3</sup>	PG1 µg/m <sup>3</sup>	PG2 µg/m <sup>3</sup>	PG6 µg/m <sup>3</sup>	PG7 µg/m <sup>3</sup>
TN01	I	0,1	8,9	4,4	0,6	2,6
TN02	I	0,1	8,8	4,5	1,1	3,0
TN04	I	< 0,1	8,3	4,2	0,9	2,6
TN05	I	0,0	8,9	4,6	1,1	3,0
TN08	I	< 0,1	7,9	4,1	0,9	2,7
TN09	I	0,1	8,4	4,4	1,1	2,9
TN11	I	0,0	8,2	4,2	1,0	2,7
TN12	I	0,0	7,5	3,7	0,8	2,3
TN14	I	0,0	8,8	4,5	1,1	2,9
TN01	II	0,0	9,6	5,1	0,7	2,8
TN11	II	0,0	8,2	4,2	1,0	2,2
TN18	II	0,2	8,1	4,2	1,2	2,8
TN20	II	0,0	8,1	4,1	0,9	2,6
TN21	II	0,2	9,0	4,8	0,9	3,0
TN35	II		7,8	3,8	1,2	

Tabelle 29: Ethylbenzol

TN	Gruppe	Nullgas $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PG1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PG2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PG6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PG7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
TN01	I	0,1	7,4	3,6	0,5	2,1
TN04	I	< 0,1	7,0	3,5	0,8	2,2
TN05	I	0,0	7,4	3,8	0,9	2,5
TN08	I	< 0,1	6,6	3,4	0,8	2,1
TN09	I	0,1	9,4	5,0	1,2	3,3
TN11	I	0,0	6,8	3,4	0,8	2,3
TN12	I	0,0	6,0	3,1	0,7	1,9
TN01	II	0,0	7,8	3,9	0,6	2,2
TN11	II	0,0	6,8	3,4	0,8	2,3
TN18	II	0,1	6,7	3,5	0,9	2,3
TN20	II	0,0	6,5	3,3	0,8	2,1
TN21	II	0,1	7,2	3,8	0,8	2,5
TN35	II		6,7	3,3	1,0	

# 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: <a href="mailto:poststelle@lanuv.nrw.de">poststelle@lanuv.nrw.de</a>
Bearbeitung	Thorsten Zang (LANUV)
Bildnachweis	Iwona Pahl (Institut für Hygiene und Umwelt, Hamburg)
Stand	Oktober 2022
ISSN	1864-3930 (Print), 2197-7690 (Internet), LANUV-Fachbericht
Informationsdienste	Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und Verbraucherschutz unter • <a href="http://www.lanuv.nrw.de">www.lanuv.nrw.de</a> Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im • WDR-Videotext
Bereitschaftsdienst	Nachrichtenbereitschaftszentrale des LANUV (24-Std.-Dienst) Telefon 0201 714488

---

Landesamt für Natur, Umwelt und  
Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

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

[www.lanuv.nrw.de](http://www.lanuv.nrw.de)