

# Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES)

Stickoxide und Ozon vom 26. bis 30. September 2022

[LANUV-Fachbericht 151](#)



## Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>4</b>
1.1	Ziele des Ringversuches.....	4
1.2	Zeitplan.....	4
1.3	TN-Liste.....	7
1.4	Übersicht über die eingesetzten Messverfahren .....	8
1.5	Erläuterung Bewertungsteil und ergänzende Prüfgasangebote.....	11
<b>2</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse</b> .....	<b>11</b>
<b>3</b>	<b>Bewertungsteil</b> .....	<b>12</b>
3.1	Bewertung nach dem z'-score Verfahren .....	12
3.2	Ermittlung der Vorgabekonzentration (Sollkonzentration) und der Unsicherheit der Eignungsbekanntgabe .....	13
3.2.1	Ermittlung des zugewiesenen Wertes .....	13
3.2.2	Ermittlung der Unsicherheit für die Eignungsbeurteilung.....	13
3.3	Prüfgasangebote .....	15
3.4	Kenngrößen der TN-Messwerte.....	16
3.5	TN der Gruppe I.....	18
3.5.1	z'-score Auswertung Stickstoffdioxid.....	18
3.5.2	z'-score Auswertung Ozon.....	25
3.5.3	z'-score Auswertung Stickstoffmonoxid.....	32
3.6	TN der Gruppe II.....	39
3.6.1	z'-score Auswertung Stickstoffdioxid.....	39
3.6.2	z'-score Auswertung Ozon.....	46
3.6.3	z'-score Auswertung Stickstoffmonoxid.....	53
<b>4</b>	<b>Ergänzende Prüfgasangebote und Auswertungen</b> .....	<b>60</b>
4.1	Messunsicherheiten der TN – E <sub>n</sub> -Zahlen.....	60
4.2	Gruppe I .....	61
4.2.1	E <sub>n</sub> -Zahlen Stickstoffdioxid .....	61
4.2.2	E <sub>n</sub> -Zahlen Ozon .....	63
4.2.3	E <sub>n</sub> -Zahlen Stickstoffmonoxid .....	65
4.3	Gruppe II .....	67
4.3.1	E <sub>n</sub> -Zahlen Stickstoffdioxid .....	67
4.3.2	E <sub>n</sub> -Zahlen Ozon .....	69
4.3.3	E <sub>n</sub> -Zahlen Stickstoffmonoxid .....	71
4.4	Feuchte Prüfgase .....	73
4.4.1	Nullgas 6 % rel. Feuchte.....	74
4.4.2	500 ppb NO / 6 % rel. Feuchte.....	80
4.4.3	GPT 300 ppb NO / 200 ppb NO <sub>2</sub> / 6 % rel. Feuchte .....	84
4.5	Vergleichsmessungen ORSA-Röhrchen .....	92
4.5.1	Benzol .....	93
	<b>Anhang</b> .....	<b>96</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>99</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>101</b>

# 1 Einleitung

In der Zeit vom 26. bis 30. September 2022 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 TN

Anzahl der TN	Verfahren	Anzahl
19	Chemilumineszenz (NO und NO <sub>2</sub> )	32
	UV-Absorption CAPS (NO <sub>2</sub> )	5
	UV-Absorption (Ozon)	34

Bedingt durch die Covid-19-Pandemie fand der STIMES-Ringversuch 2022 in zwei TN-Gruppen statt. Für jede Gruppe 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 26.09.2022**

Uhrzeit				
Von	Bis	Was?	Wo?	Prüfgas
ab 09:00	17:30	Anreise und Aufbau Gruppe I	Technikum	

**Dienstag, den 27.09.2022**

Gruppe I

Uhrzeit				
Von	Bis	Was?	Wo?	Prüfgas
08:00	10:00	<b>Kalibrierzeit, Nullgas auf der Leitung</b>	Technikum	
		<b>Bewertungsangebote für die z'score Auswertung</b>		
10:00	10:45	Nullgas		PG 1 A
11:00	11:45	500 ppb NO		PG 2 A
12:15	13:00	GPT 300 ppb NO / 200 ppb NO <sub>2</sub>		PG 3 A
13:15	14:00	200 ppb Ozon		PG 4 A
14:15	15:00	100 ppb NO / 100 ppb NO <sub>2</sub>		PG 5 A
14:30	15:05	Besprechung	Technikum	
15:15	16:00	100 ppb Ozon		PG 6 A
16:15	17:00	60 ppb NO <sub>2</sub>		PG 7 A
17:15	18:00	60 ppb Ozon		PG 8 A
18:15	19:00	50 ppb NO / 25 ppb NO <sub>2</sub>		PG 9 A
19:15	20:00	25 ppb Ozon		PG 10 A
20:15	21:00	250 ppb NO / 125 ppb NO <sub>2</sub>		PG 11 A
21:15	22:00	125 ppb Ozon		PG 12 A
22:15	23:00	Nullgas 6 % rel. Feuchte		PG 13 A
23:15	00:00	500 ppb NO / 6 % rel. Feuchte		PG 14 A
00:15	01:00	GPT 300 ppb NO / 200 ppb NO <sub>2</sub> / 6 % rel. Feuchte		PG 15 A

**Mittwoch, den 28.09.2022**

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

**Donnerstag, den 29.09.2022**

## Gruppe II

Uhrzeit				
Von	Bis	Was?	Wo?	Prüfgas
08:00	10:00	<b>Kalibrierzeit, Nullgas auf der Leitung</b>	Technikum	
		<b>Bewertungsangebote für die z'score Auswertung</b>		
10:00	10:45	Nullgas		PG 1 B
11:00	11:45	500 ppb NO		PG 2 B
12:15	13:00	GPT 300 ppb NO / 200 ppb NO2		PG 3 B
13:15	14:00	200 ppb Ozon		PG 4 B
14:15	15:00	100 ppb NO / 100 ppb NO2		PG 5 B
14:30	14:55	Besprechung	Technikum	
15:15	16:00	100 ppb Ozon		PG 6 B
16:15	17:00	60 ppb NO2		PG 7 B
17:15	18:00	60 ppb Ozon		PG 8 B
18:15	19:00	50 ppb NO / 25 ppb NO2		PG 9 B
19:15	20:00	25 ppb Ozon		PG 10 B
20:15	21:00	250 ppb NO / 125 ppb NO2		PG 11 B
21:15	22:00	125 ppb Ozon		PG 12 B
22:15	23:00	Nullgas 6 % rel. Feuchte		PG 13 B
23:15	00:00	500 ppb NO / 6 % rel. Feuchte		PG 14 B
00:15	01:00	GPT 300 ppb NO / 200 ppb NO2 / 6 % rel. Feuchte		PG 15 B

**Freitag, den 30.09.2022**

Uhrzeit				
Von	Bis	Was?	Wo?	Prüfgas
ab 08:00	17:00	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
RIVM Niederlande	Postbus 1	NL-3720	BA Bilthoven Niederlande
Die Senatorin für Klimaschutz, Umwelt, Mobilität, Stadtentwicklung und Wohnungsbau (Bremen)	Contrescarpe 72	28195	Bremen
Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz Saarbrücken	Don-Bosco-Str. 1	66119	Saarbrücken
Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern	Goldberger Straße 12 b	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 Naturschutz, Umwelt u. 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-Alzette Luxemburg
Institut für Hygiene und Umwelt, Hamburg	Marckmannstraße 129 a	20539	Hamburg
Landesamt für Umwelt, Rheinland-Pfalz	Rheinallee 97 - 101	55118	Mainz
Senatsverwaltung für Umwelt, Mobilität, Verbraucher- 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-Str. 160	86179	Augsburg
LANUV FB 42	Wallneyer Str. 6	45133	Essen
Landesumweltamt Baden-Württemberg	Großoberfeld 3	76135	Karlsruhe

## 1.4 Übersicht über die eingesetzten Messverfahren

**Tabelle 3:** Eingesetzte Messverfahren

<b>TN</b>	<b>Analysemethoden</b>	<b>Komponente</b>
TN101	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN101	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN101	Horiba APOA 370	Ozon
TN102	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN102	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN102	Thermo TE 49i	Ozon
TN103	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN103	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN103	Horiba APOA 370	Ozon
TN104	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN104	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN104	Horiba APOA 370	Ozon
TN105	Horiba APOA 370	Ozon
TN106	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN106	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN106	Teledyne T400	Ozon
TN107	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN107	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN107	Horiba APOA 370	Ozon
TN108	Teledyne T500U CAPS	Stickstoffdioxid
TN109	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN109	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN109	Horiba APOA 370	Ozon
TN110	Thermo 42 iQ	Stickstoffmonoxid
TN110	Thermo 42 iQ	Stickstoffdioxid
TN110	Thermo 49 iQ	Ozon
TN111	Teledyne API 200 E	Stickstoffmonoxid
TN111	Teledyne API 200 E	Stickstoffdioxid
TN111	Teledyne T400	Ozon
TN112	Teledyne T400	Ozon
TN113	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN113	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN113	Thermo TE 49i	Ozon
TN114	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid

<b>TN</b>	<b>Analysemethoden</b>	<b>Komponente</b>
TN114	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN114	Thermo TE 49i	Ozon
TN115	Thermo TE 42i	Stickstoffmonoxid
TN115	Thermo TE 42i	Stickstoffdioxid
TN115	Thermo TE 49i	Ozon
TN116	Teledyne T500U CAPS	Stickstoffdioxid
TN117	Environnement AC 32 M	Stickstoffmonoxid
TN117	Environnement AC 32 M	Stickstoffdioxid
TN117	Horiba APOA 370	Ozon
TN119	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN119	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN119	Horiba APOA 370	Ozon
TN201	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN201	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN201	Horiba APOA 370	Ozon
TN202	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN202	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN202	Horiba APOA 370	Ozon
TN203	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN203	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN203	Horiba APOA 370	Ozon
TN204	Teledyne T500U CAPS	Stickstoffdioxid
TN205	Teledyne T500U CAPS	Stickstoffdioxid
TN206	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN206	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN206	Thermo TE 49i	Ozon
TN207	Environnement O3 42 e	Ozon
TN208	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN208	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN208	Horiba APOA 370	Ozon
TN209	Thermo TE 42i	Stickstoffmonoxid
TN209	Thermo TE 42i	Stickstoffdioxid
TN209	Thermo TE 49i	Ozon
TN210	Teledyne T500U CAPS	Stickstoffdioxid
TN211	Environnement AC 32 M	Stickstoffmonoxid
TN211	Environnement AC 32 M	Stickstoffdioxid
TN211	Environnement O3 42 e	Ozon
TN212	Horiba APOA 370	Ozon

<b>TN</b>	<b>Analysemethoden</b>	<b>Komponente</b>
TN213	Environnement O3 42 e	Ozon
TN213	Teledyne API 200 E	Stickstoffmonoxid
TN213	Teledyne API 200 E	Stickstoffdioxid
TN214	Environnement AC 32 M	Stickstoffmonoxid
TN214	Environnement AC 32 M	Stickstoffdioxid
TN214	Horiba APOA 370	Ozon
TN215	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN215	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN215	Horiba APOA 370	Ozon
TN216	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN216	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN216	Horiba APOA 370	Ozon
TN217	Thermo TE 42i	Stickstoffmonoxid
TN217	Thermo TE 42i	Stickstoffdioxid
TN217	Thermo TE 49i	Ozon
TN218	Teledyne API 200 E	Stickstoffmonoxid
TN218	Teledyne API 200 E	Stickstoffdioxid
TN219	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN219	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN219	Horiba APOA 370	Ozon
TN220	Teledyne API 200 E	Stickstoffmonoxid
TN220	Teledyne API 200 E	Stickstoffdioxid
TN221	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN221	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN221	Horiba APOA 370	Ozon
TN222	Environnement O3 42 M	Ozon
TN222	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN222	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN223	Teledyne API 200 E	Stickstoffmonoxid
TN223	Teledyne API 200 E	Stickstoffdioxid
TN223	Thermo TE 49i	Ozon

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

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

Bedingt durch die Covid-19-Pandemie fand der STIMES-Ringversuch 2022 in zwei TN--Gruppen statt. Daher konnten, mit Ausnahme eines Nullgases, keine ergänzenden Prüfgasangebote dosiert werden.

## 2 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Standardabweichung der TN-Messwerte für die Bewertungsangebote ist, mit Ausnahme eines Angebotes für Stickstoffdioxid mit 4,2 %, für alle Komponenten unter 2,5 %. Dies zeigt die hervorragende Präzision der TN-Verfahren.

Innerhalb der TN-Gruppe liegen die z'-score-Beträge durchweg fast alle unter 2. Alle TN 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 TN. Die Tatsache, dass die z'-scores für fast alle Angebote und TN unter 2 liegen, unterstreicht die hohe Ergebnisqualität der TN. Alle TN haben die Anforderungen des Bewertungsteils erfüllt und somit den Ringversuch bestanden.

Bei den Untersuchungen zur Querempfindlichkeit auf geringe Partialdrücke von Wasserdampf zeigte sich, aufgrund der bimolekularen Reaktion mit NO eine etwa 1 %ige Querempfindlichkeit. Bei Stickstoffdioxid konnte bei der geringen rel. Feuchte von ca. 6 % keine Querempfindlichkeit nachgewiesen werden.

In Abschnitt 4.5 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 Laboratorien 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 2022 in zwei TN-Gruppen statt. Für jede Gruppe erfolgte die Vorgabe des zugewiesenen Wertes durch die Mittelwerte der von den nationalen Referenzlaboratorien ermittelten Konzentrationen, somit 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 Unsicherheitsbeiträgen 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 TN-Ergebnisses ( $U_{Lab}$ );** sie leitet sich aus den Datenqualitätszielen der EU-Richtlinie 2008/50/EG ab. Die in der Richtlinie 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 Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid 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-Richtlinie abgeleitete zulässige Messunsicherheit gilt zunächst für den Bereich des Grenzwertes. Die prozentuale Angabe mit Bezug auf die Messgutkonzentration lässt sich nicht unverändert bei 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	$U_0$	$U_{Lab}$ [%]
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  $U_s$

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

$\sigma$       Standardabweichung des Vorgabewertes (der Eignungsbeurteilung)

### 3.3 Prüfgasangebote

Tabelle 5: Prüfgasangebote Bewertungsteil

Prüfgasangebot	Komponente	Gruppe	Einheit	zugewiesener Wert	$U_{ref}$	$U_{lab}$	$\sigma$
PG2A	NO	I	ppb	518,2	10,0	38,9	20,1
PG3A	NO	I	ppb	333,4	6,6	25,0	12,9
PG5A	NO	I	ppb	103,3	2,5	7,7	4,1
PG9A	NO	I	ppb	47,1	2,0	3,5	2,0
PG11A	NO	I	ppb	265,6	4,5	19,9	10,2
PG3A	NO <sub>2</sub>	I	ppb	190,4	4,4	14,3	7,5
PG5A	NO <sub>2</sub>	I	ppb	105,6	2,8	7,9	4,2
PG7A	NO <sub>2</sub>	I	ppb	61,8	1,9	4,6	2,5
PG9A	NO <sub>2</sub>	I	ppb	23,6	1,3	2,0	1,2
PG11A	NO <sub>2</sub>	I	ppb	124,4	3,1	9,3	4,9
PG4A	O <sub>3</sub>	I	ppb	184,6	3,2	13,8	7,1
PG6A	O <sub>3</sub>	I	ppb	92,9	1,8	7,0	3,6
PG8A	O <sub>3</sub>	I	ppb	61,9	1,3	4,6	2,4
PG10A	O <sub>3</sub>	I	ppb	23,4	0,8	1,8	1,0
PG12A	O <sub>3</sub>	I	ppb	120,4	2,2	9,0	4,6
PG2B	NO	II	ppb	518,8	10,0	38,9	20,1
PG3B	NO	II	ppb	330,7	6,6	24,8	12,8
PG5B	NO	II	ppb	104,0	2,5	7,8	4,1
PG9B	NO	II	ppb	49,0	1,6	3,7	2,0
PG11B	NO	II	ppb	264,7	5,4	19,9	10,3
PG3B	NO <sub>2</sub>	II	ppb	191,8	4,5	14,4	7,5
PG5B	NO <sub>2</sub>	II	ppb	104,6	2,8	7,8	4,2
PG7B	NO <sub>2</sub>	II	ppb	60,3	1,9	4,5	2,4
PG9B	NO <sub>2</sub>	II	ppb	21,5	1,3	2,0	1,2
PG11B	NO <sub>2</sub>	II	ppb	123,9	3,1	9,3	4,9
PG4B	O <sub>3</sub>	II	ppb	187,3	3,2	14,0	7,2
PG6B	O <sub>3</sub>	II	ppb	93,8	1,8	7,0	3,6
PG8B	O <sub>3</sub>	II	ppb	62,5	1,3	4,7	2,4
PG10B	O <sub>3</sub>	II	ppb	23,7	0,8	1,8	1,0
PG12B	O <sub>3</sub>	II	ppb	121,5	2,2	9,1	4,7

### 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

Prüfgasangebot	Komponente	Median [ppb]	$s$ [ppb]	$s$ rel.	$X^*$ [ppb]	$s^*$ [ppb]
PG1A	NO	0,0	0,3	-	0,0	0,2
PG2A	NO	514,0	6,5	1,26%	515,4	4,9
PG3A	NO	331,1	4,5	1,35%	331,6	4,3
PG5A	NO	103,2	1,6	1,56%	103,1	1,1
PG9A	NO	47,3	0,9	1,95%	47,2	0,6
PG11A	NO	263,4	3,6	1,36%	263,6	2,8
PG13A	NO	-0,3	0,8	-	-0,4	0,6
PG14A	NO	509,7	6,8	1,33%	511,8	3,8
PG15A	NO	325,9	4,7	1,44%	326,5	3,7
PG1B	NO	0,0	0,4	-	0,1	0,4
PG2B	NO	522,0	6,7	1,28%	521,7	5,4
PG3B	NO	332,8	4,1	1,22%	332,7	3,0
PG5B	NO	104,8	1,8	1,70%	105,2	1,7
PG9B	NO	49,4	1,0	2,12%	49,7	1,1
PG11B	NO	266,5	3,8	1,41%	266,5	3,3
PG13B	NO	0,0	0,8	-	0,0	0,4
PG14B	NO	517,9	7,8	1,51%	519,1	7,0
PG15B	NO	328,5	5,0	1,51%	329,1	4,8
PG1A	NO <sub>2</sub>	0,0	0,4	-	-0,1	0,3
PG2A	NO <sub>2</sub>	5,4	2,1	-	6,0	1,4
PG3A	NO <sub>2</sub>	189,7	2,5	1,30%	189,7	3,2
PG5A	NO <sub>2</sub>	104,4	1,5	1,47%	104,5	2,1
PG7A	NO <sub>2</sub>	61,3	0,9	1,46%	61,5	1,1
PG9A	NO <sub>2</sub>	23,4	0,5	2,24%	23,3	0,5
PG11A	NO <sub>2</sub>	124,1	1,4	1,13%	124,1	1,5
PG13A	NO <sub>2</sub>	0,1	0,3	-	0,2	0,3
PG14A	NO <sub>2</sub>	3,9	2,3	-	4,5	2,1
PG15A	NO <sub>2</sub>	190,5	2,5	1,30%	190,1	2,9

Prüfgas-angebot	Komponente	Median [ppb]	s [ppb]	s rel.	X* [ppb]	s* [ppb]
PG1B	NO <sub>2</sub>	0,0	0,4	-	-0,1	0,3
PG2B	NO <sub>2</sub>	3,2	1,3	-	3,6	1,0
PG3B	NO <sub>2</sub>	192,3	2,8	1,47%	192,2	2,5
PG5B	NO <sub>2</sub>	104,3	2,0	1,90%	104,8	1,6
PG7B	NO <sub>2</sub>	60,2	1,4	2,25%	60,5	1,0
PG9B	NO <sub>2</sub>	21,5	0,9	4,20%	21,5	0,7
PG11B	NO <sub>2</sub>	123,9	2,6	2,07%	124,3	2,1
PG13B	NO <sub>2</sub>	0,1	0,5	-	0,1	0,4
PG14B	NO <sub>2</sub>	2,4	2,2	-	2,3	1,7
PG15B	NO <sub>2</sub>	192,3	3,5	1,84%	192,6	3,9
PG1A	O <sub>3</sub>	0,1	0,4	-	0,1	0,2
PG4A	O <sub>3</sub>	183,6	1,7	0,93%	183,8	1,7
PG6A	O <sub>3</sub>	92,6	0,8	0,91%	92,6	0,8
PG8A	O <sub>3</sub>	61,6	0,6	1,01%	61,7	0,6
PG10A	O <sub>3</sub>	23,4	0,4	1,59%	23,4	0,4
PG12A	O <sub>3</sub>	120,1	1,0	0,85%	120,1	0,6
PG13A	O <sub>3</sub>	0,2	0,4	-	0,1	0,4
PG1B	O <sub>3</sub>	0,1	0,3	-	0,1	0,4
PG4B	O <sub>3</sub>	185,0	2,4	1,28%	185,7	2,4
PG6B	O <sub>3</sub>	93,1	1,1	1,14%	93,2	1,3
PG8B	O <sub>3</sub>	62,0	0,8	1,25%	62,1	0,9
PG10B	O <sub>3</sub>	23,4	0,4	1,80%	23,4	0,5
PG12B	O <sub>3</sub>	120,6	1,3	1,07%	121,0	1,4
PG13B	O <sub>3</sub>	0,2	1,0	-	0,1	0,7

### 3.5 TN der Gruppe I

#### 3.5.1 z'-score Auswertung Stickstoffdioxid

Tabelle 7: z'-score-Auswertung Stickstoffdioxid

TN	PG3A	z'-score	PG5A	z'-score	PG7A	z'-score	PG9A	z'-score	PG11A	z'-score
	ppb		ppb		ppb		ppb		ppb	
TN101	192,9	0,3	106,1	0,1	62,2	0,2	23,4	-0,2	125,6	0,2
TN102	188,8	-0,2	103,9	-0,4	61,2	-0,2	23,0	-0,5	123,5	-0,2
TN103	192,7	0,3	105,4	0,0	62,9	0,4	24,1	0,4	126,2	0,4
TN104	189,4	-0,1	104,6	-0,2	61,1	-0,3	23,3	-0,3	123,6	-0,2
TN106	188,8	-0,2	105,1	-0,1	61,9	0,0	23,6	0,0	124,5	0,0
TN107	193,2	0,4	105,1	-0,1	62,3	0,2	23,4	-0,1	125,4	0,2
TN108	190,6	0,0	105,7	0,0	61,8	0,0	23,3	-0,2	124,4	0,0
TN109	187,9	-0,3	102,6	-0,7	60,4	-0,6	23,0	-0,5	122,9	-0,3
TN110	190,6	0,0	101,8	-0,9	60,0	-0,7	22,0	-1,3	124,0	-0,1
TN111	184,9	-0,7	102,6	-0,7	59,9	-0,8	22,8	-0,7	120,8	-0,7
TN113	190,1	0,0	103,6	-0,5	61,1	-0,3	22,9	-0,5	124,4	0,0
TN114	187,0	-0,5	103,0	-0,6	61,3	-0,2	23,5	-0,1	123,0	-0,3
TN115	186,2	-0,6	104,0	-0,4	61,0	-0,3	23,3	-0,2	122,6	-0,4
TN116	192,5	0,3	107,2	0,4	62,7	0,4	23,8	0,2	126,2	0,4
TN117	191,0	0,1	106,5	0,2	62,2	0,1	24,2	0,5	124,3	0,0
TN119	188,6	-0,2	104,1	-0,3	61,4	-0,2	23,4	-0,1	123,7	-0,1
<b>X</b>	190,4		105,5		61,8		23,6		124,4	
<b><math>\sigma</math></b>	7,5		4,2		2,5		1,2		4,9	
<b>Anzahl</b>	16		16		16		16		16	

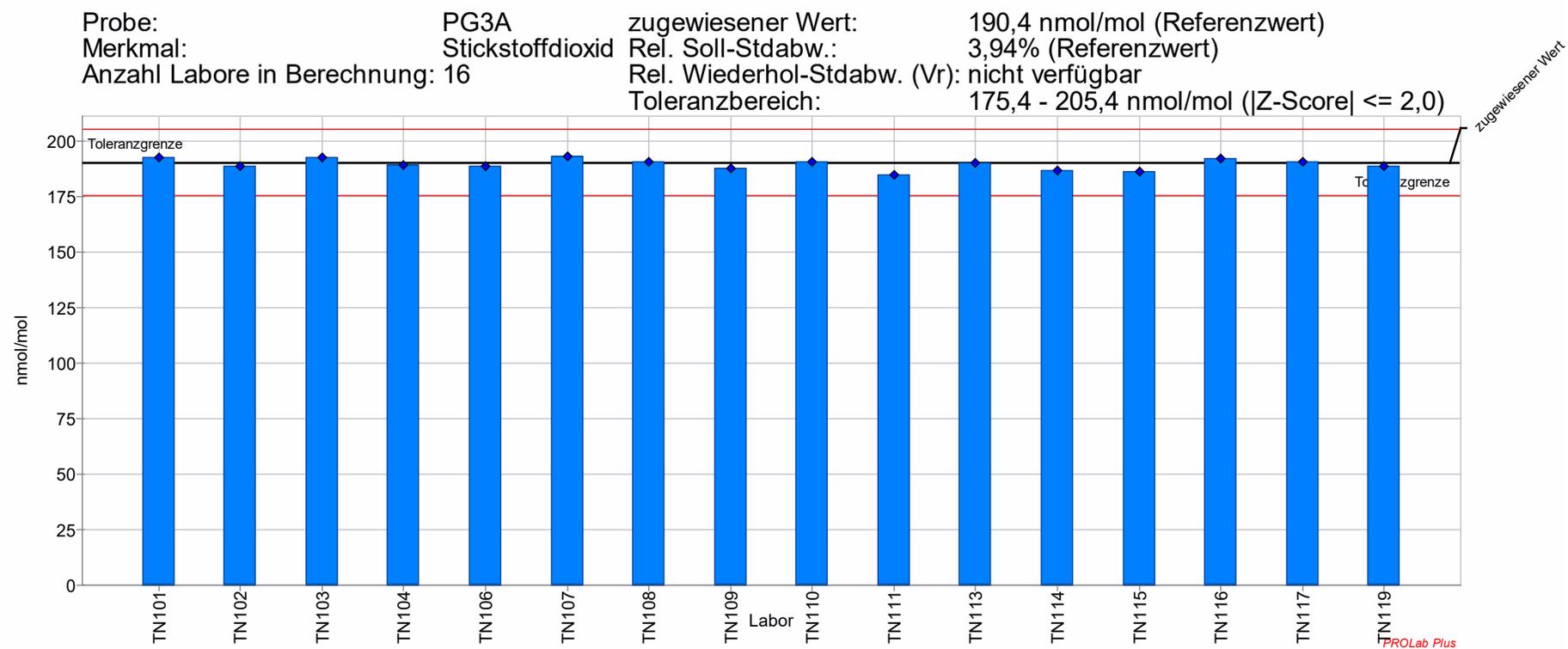


Abbildung 1: Prüfgasangebot 3 A Komponente Stickstoffdioxid

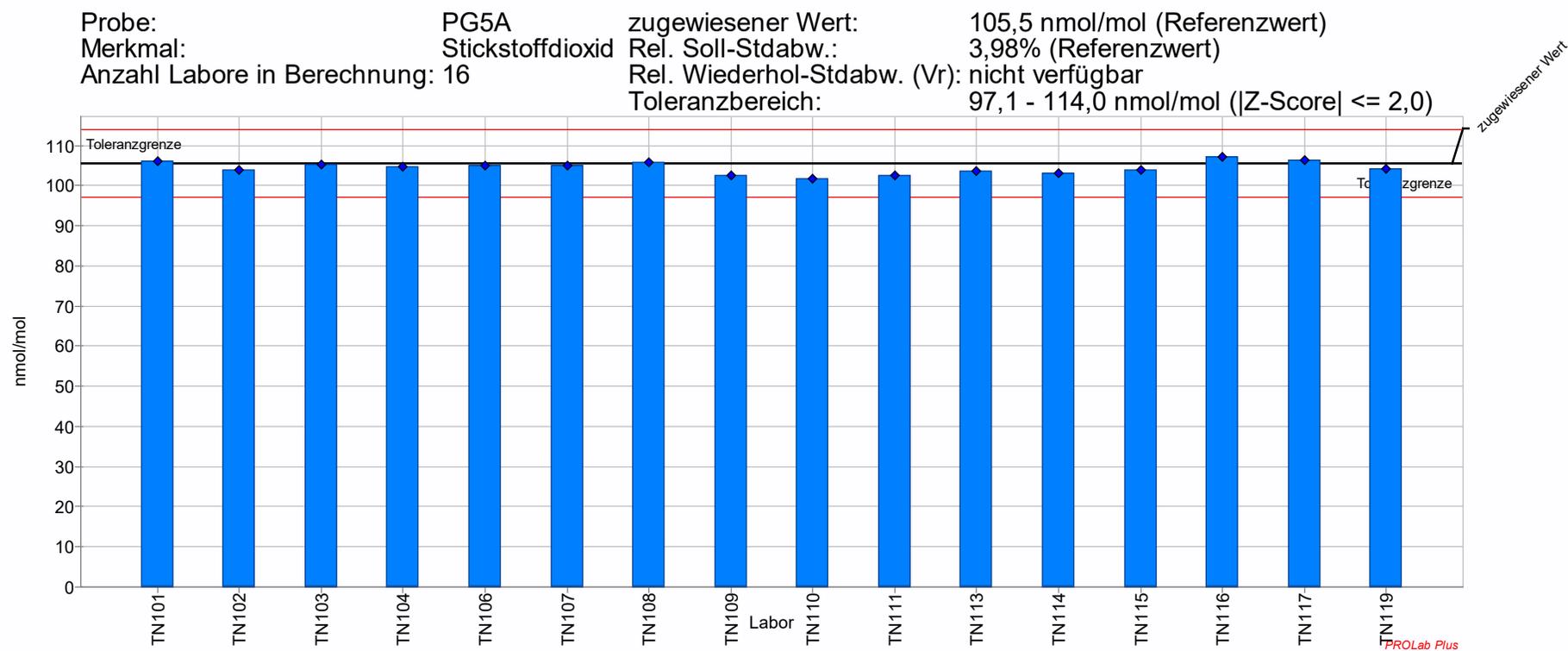


Abbildung 2: Prüfgasangebot 5 A Komponente Stickstoffdioxid

Probe: PG7A zugewiesener Wert: 61,8 nmol/mol (Referenzwert)  
 Merkmal: Stickstoffdioxid Rel. Soll-Stdabw.: 4,05% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 16 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 56,8 - 66,8 nmol/mol ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0$ )

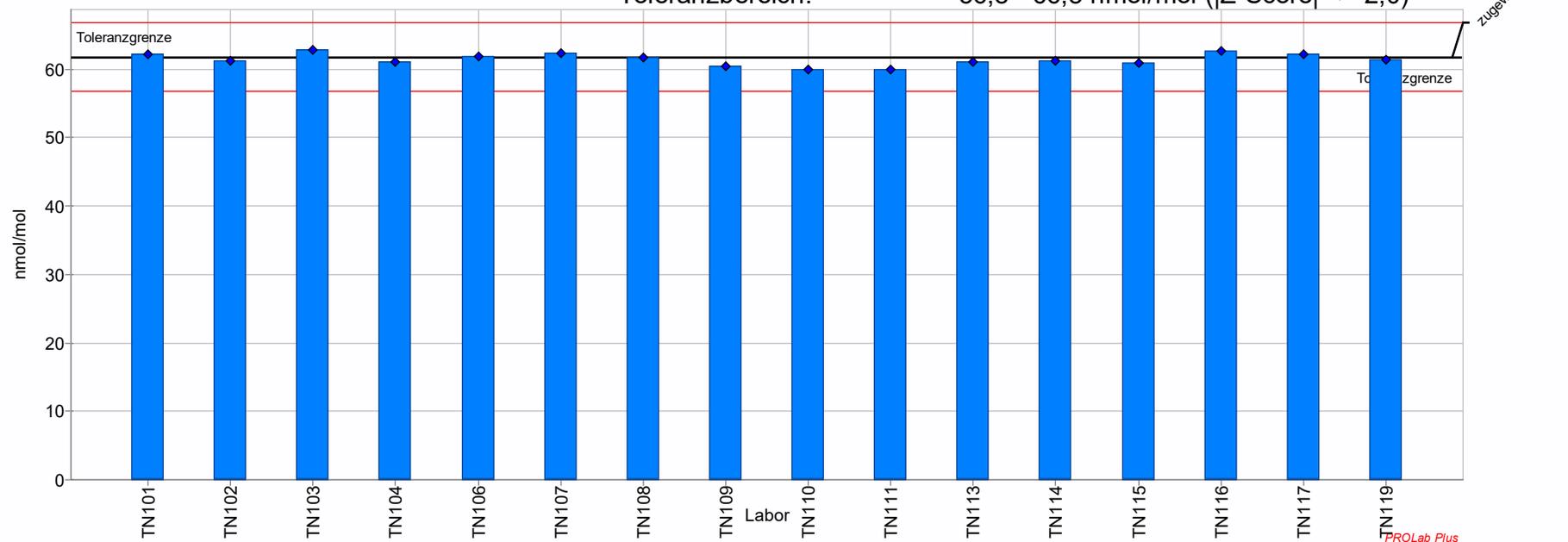


Abbildung 3: Prüfgasangebot 7 A Komponente Stickstoffdioxid

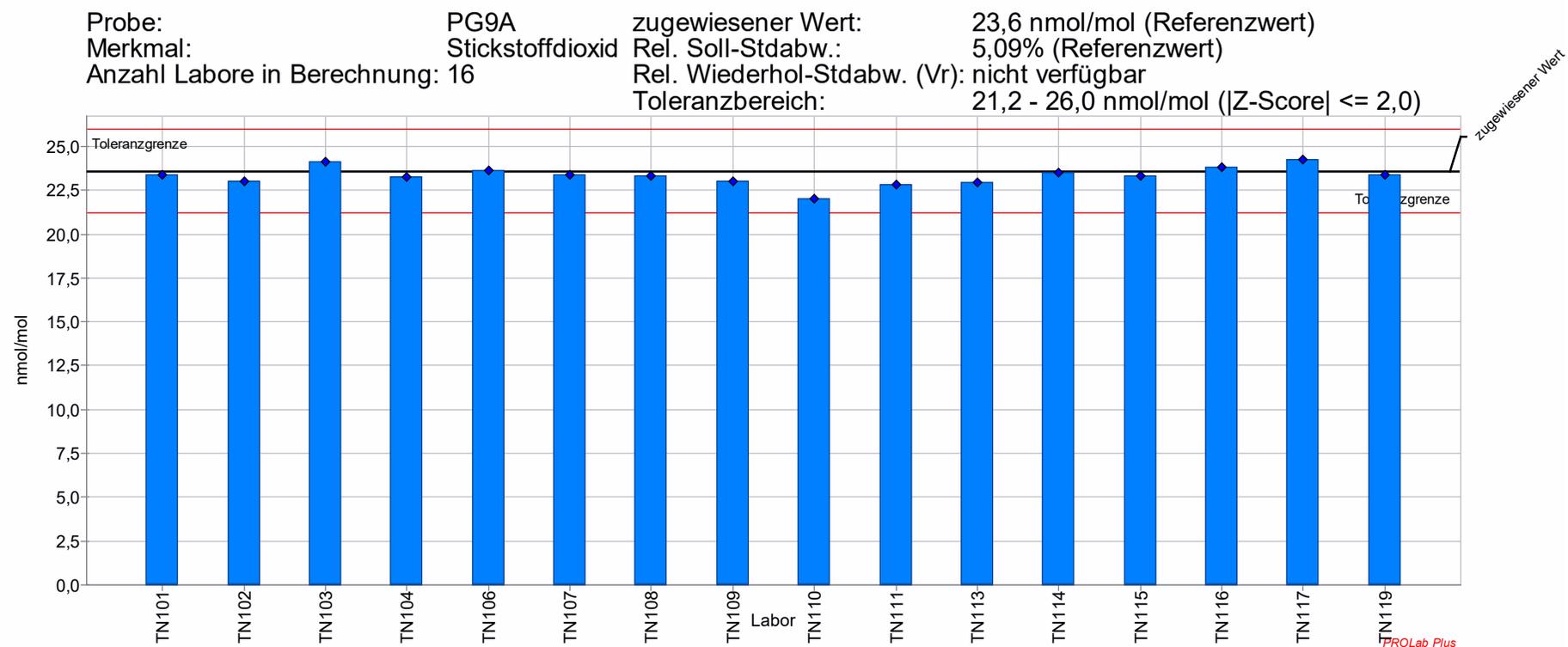


Abbildung 4: Prüfgasangebot 9 A Komponente Stickstoffdioxid

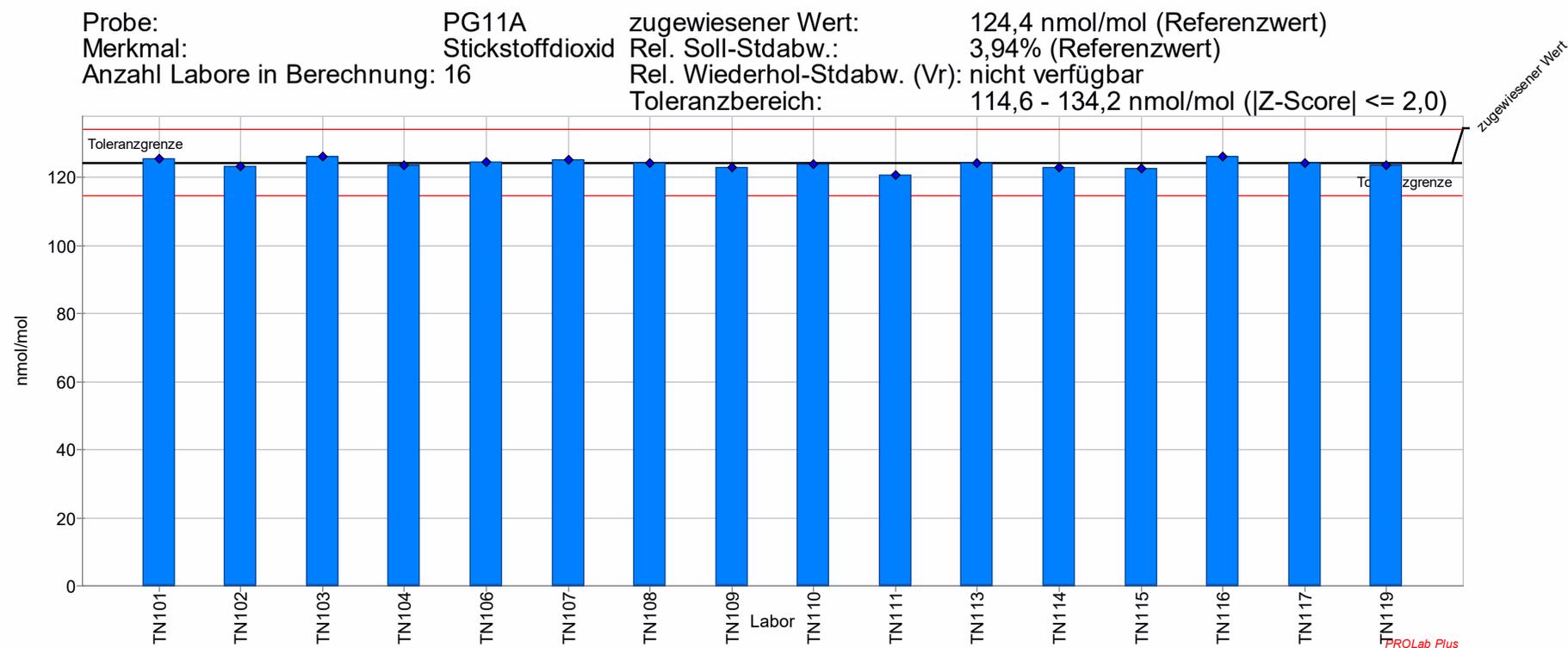


Abbildung 5: Prüfgasangebot 11 A Komponente Stickstoffdioxid

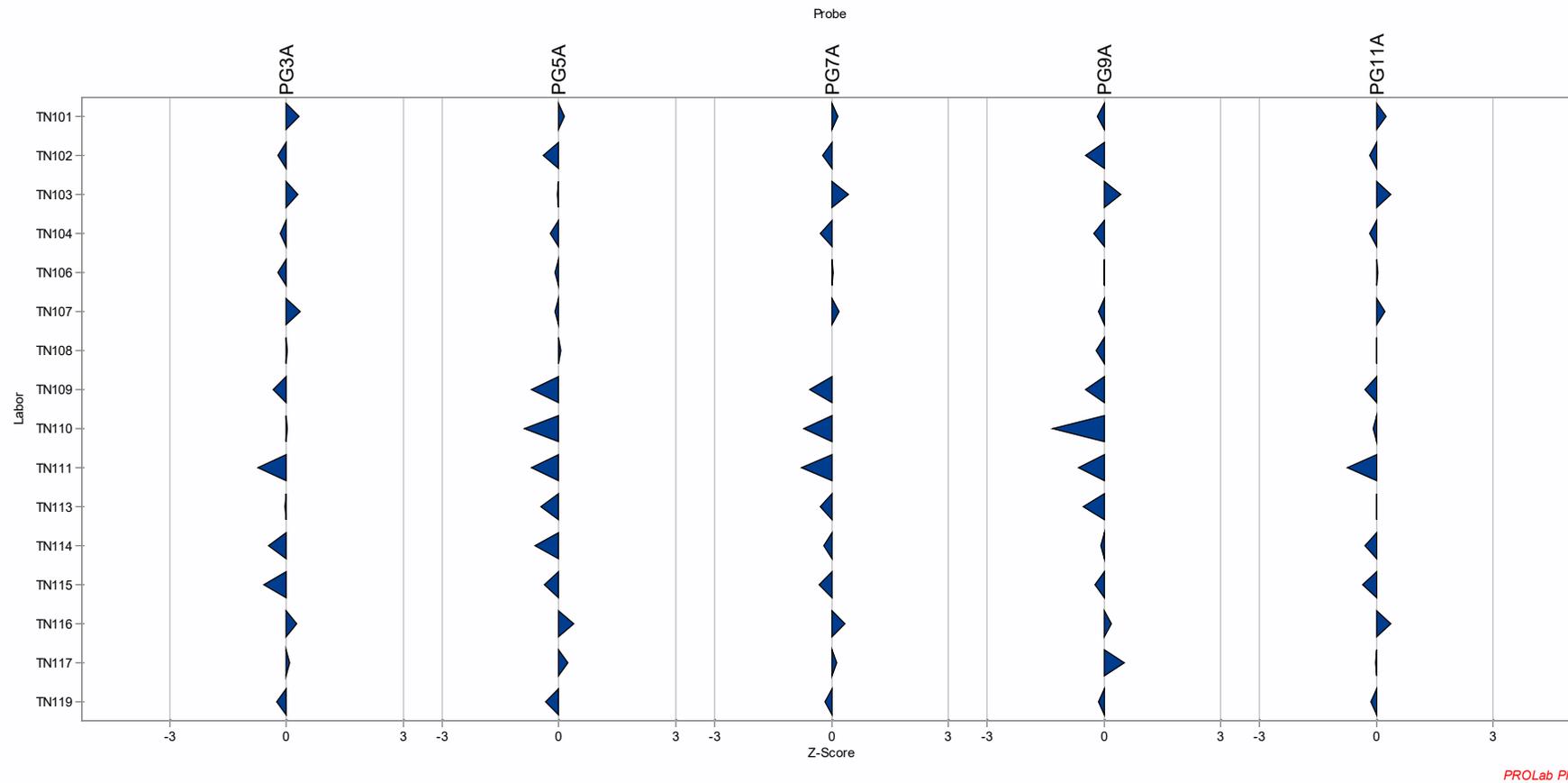


Abbildung 6: z'score Übersicht Gruppe I Stickstoffdioxid

### 3.5.2 z'-score Auswertung Ozon

Tabelle 8: z'-score Auswertung Ozon

TN	PG4A	z'-score	PG6A	z'-score	PG8A	z'-score	PG10A	z'-score	PG12A	z'-score
	ppb		ppb		ppb		ppb		ppb	
TN101	188,2	0,5	95,0	0,6	63,2	0,5	24,1	0,7	123,3	0,6
TN102	185,0	0,1	93,0	0,0	62,0	0,0	23,4	0,0	120,6	0,0
TN103	183,3	-0,2	92,7	-0,1	62,0	0,0	23,7	0,3	120,4	0,0
TN104	183,6	-0,1	92,5	-0,1	61,7	-0,1	23,4	0,0	119,9	-0,1
TN105	184,4	0,0	92,6	-0,1	61,5	-0,2	23,0	-0,4	120,1	-0,1
TN106	181,5	-0,4	91,9	-0,3	61,5	-0,2	23,4	0,0	119,6	-0,2
TN107	184,4	0,0	92,6	-0,1	61,5	-0,2	23,0	-0,4	120,1	-0,1
TN109	182,0	-0,4	91,6	-0,4	61,3	-0,3	23,2	-0,2	119,0	-0,3
TN110	182,9	-0,2	91,8	-0,3	60,7	-0,5	23,0	-0,4	119,8	-0,1
TN111	182,6	-0,3	92,1	-0,2	61,1	-0,3	23,1	-0,3	119,3	-0,2
TN112	183,1	-0,2	92,7	-0,1	61,7	-0,1	23,9	0,5	120,1	-0,1
TN113	186,6	0,3	93,8	0,3	62,9	0,4	24,2	0,8	121,8	0,3
TN114	185,0	0,1	93,4	0,1	62,1	0,1	23,4	0,0	120,9	0,1
TN115	182,7	-0,3	92,1	-0,2	61,4	-0,2	23,5	0,1	119,8	-0,1
TN117	184,6	0,0	92,9	0,0	61,9	0,0	23,4	0,0	120,3	0,0
TN119	183,6	-0,1	92,4	-0,1	61,6	-0,1	23,3	-0,1	120,0	-0,1
<b>X</b>	184,6		92,9		61,9		23,4		120,4	
<b><math>\sigma</math></b>	7,1		3,6		2,4		1,0		4,6	
<b>Anzahl</b>	16		16		16		16		16	

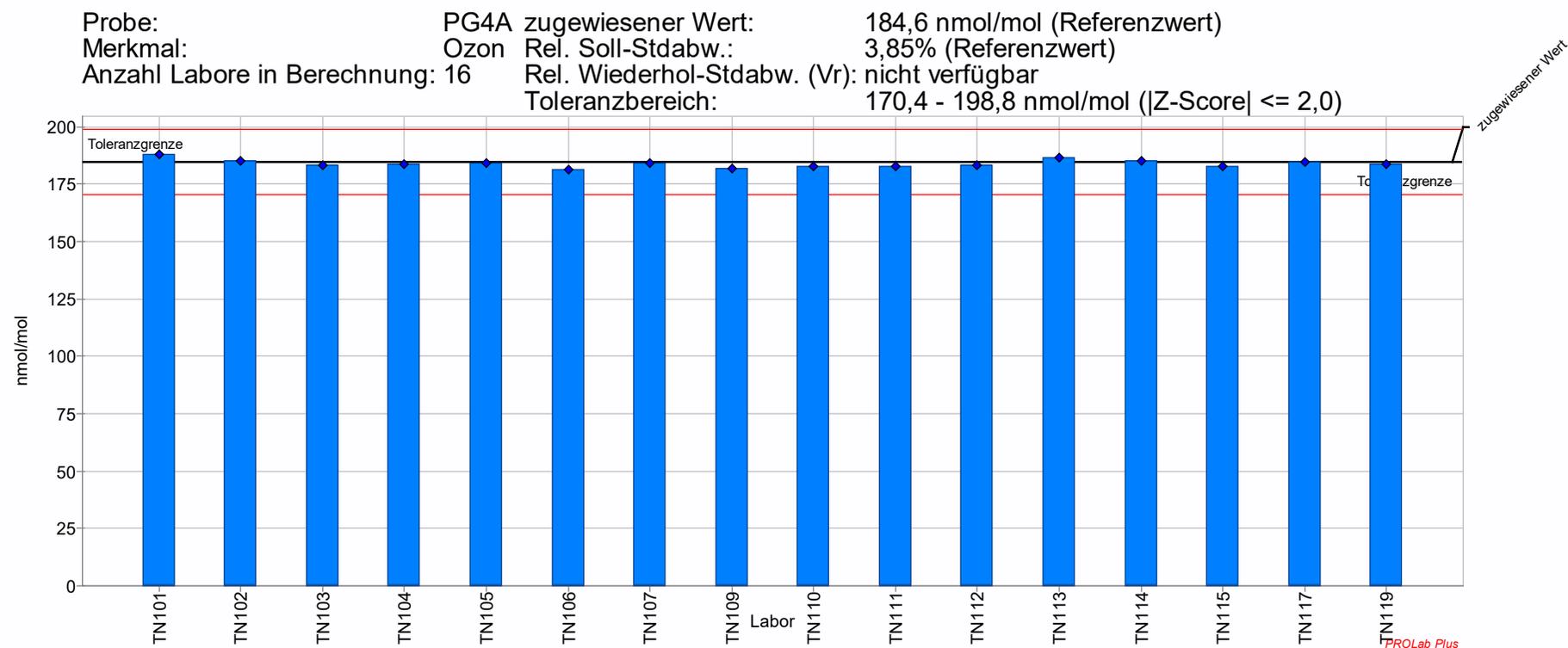


Abbildung 7: Prüfgasangebot 4 A Komponente Ozon

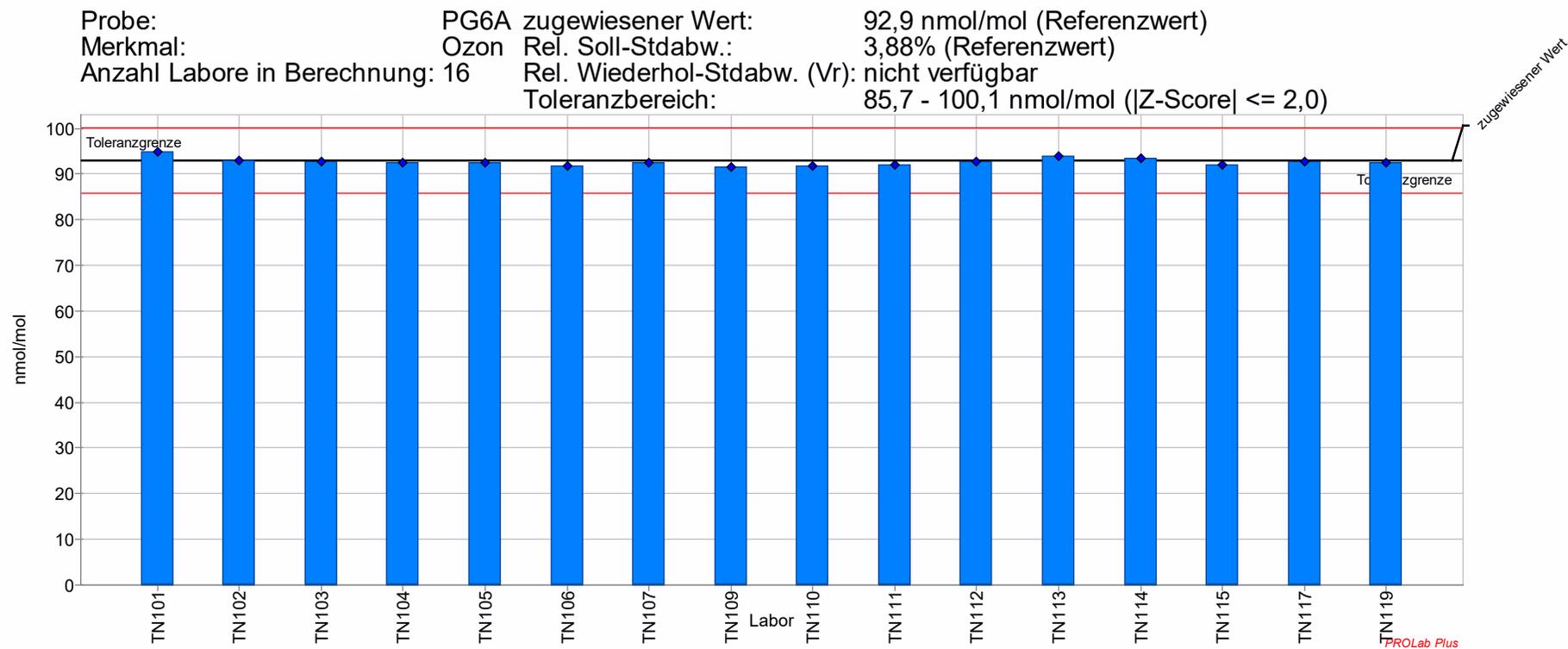


Abbildung 8: Prüfgasangebot 6 A Komponente Ozon

Probe: PG8A zugewiesener Wert: 61,9 nmol/mol (Referenzwert)  
 Merkmal: Ozon Rel. Soll-Stdabw.: 3,88% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 16 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 57,1 - 66,7 nmol/mol ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0$ )

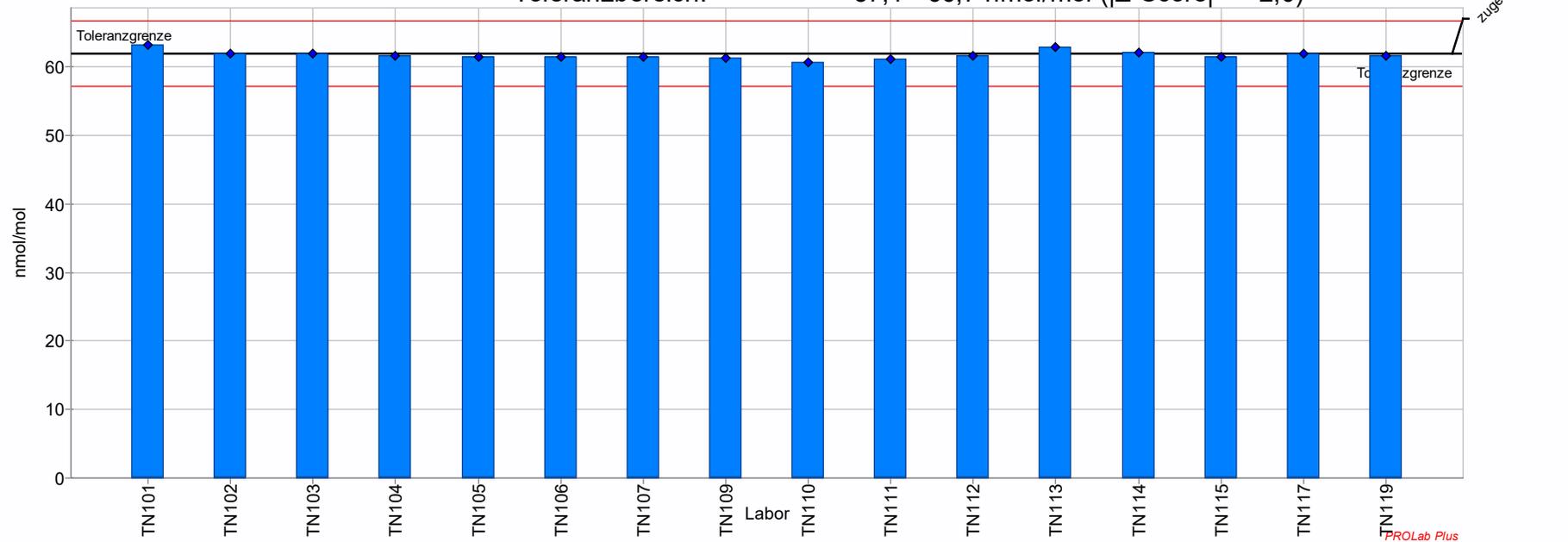


Abbildung 9: Prüfgasangebot 8 A Komponente Ozon

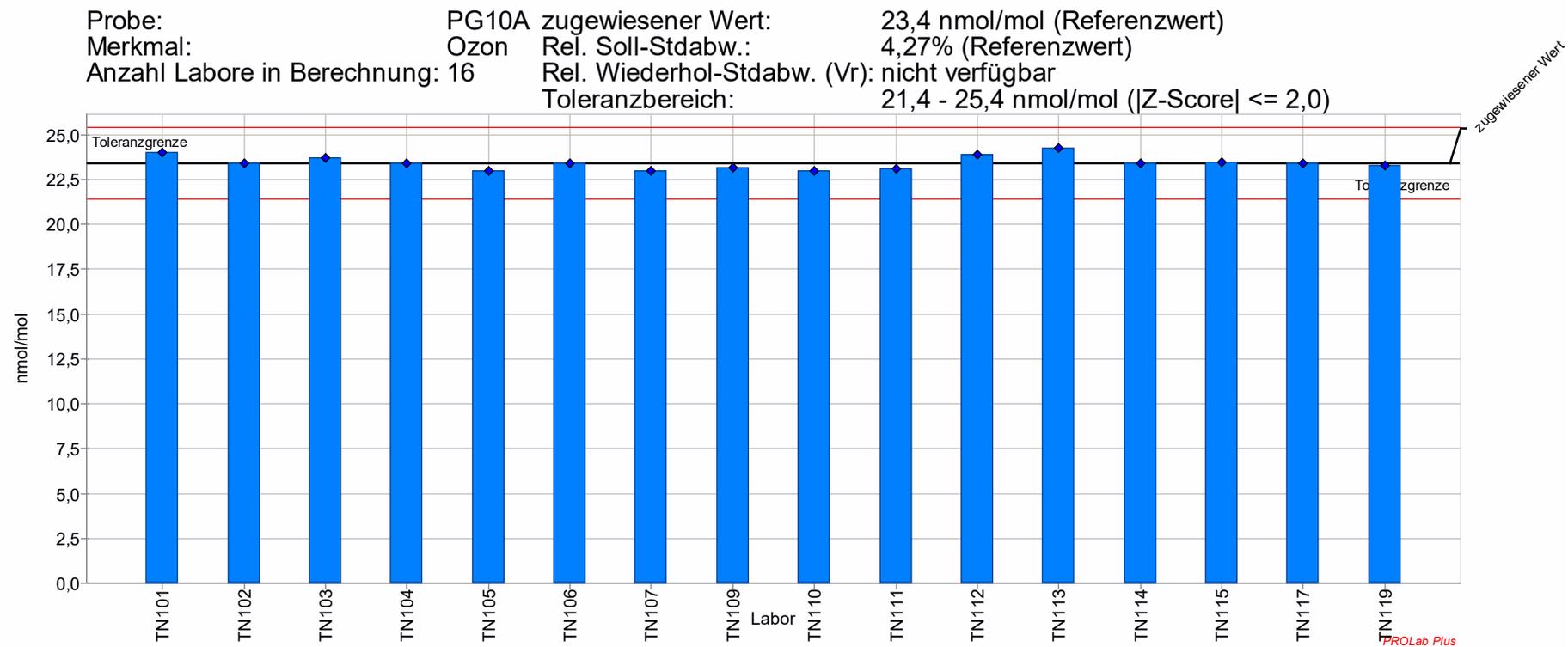


Abbildung 10: Prüfgasangebot 10 A Komponente Ozon

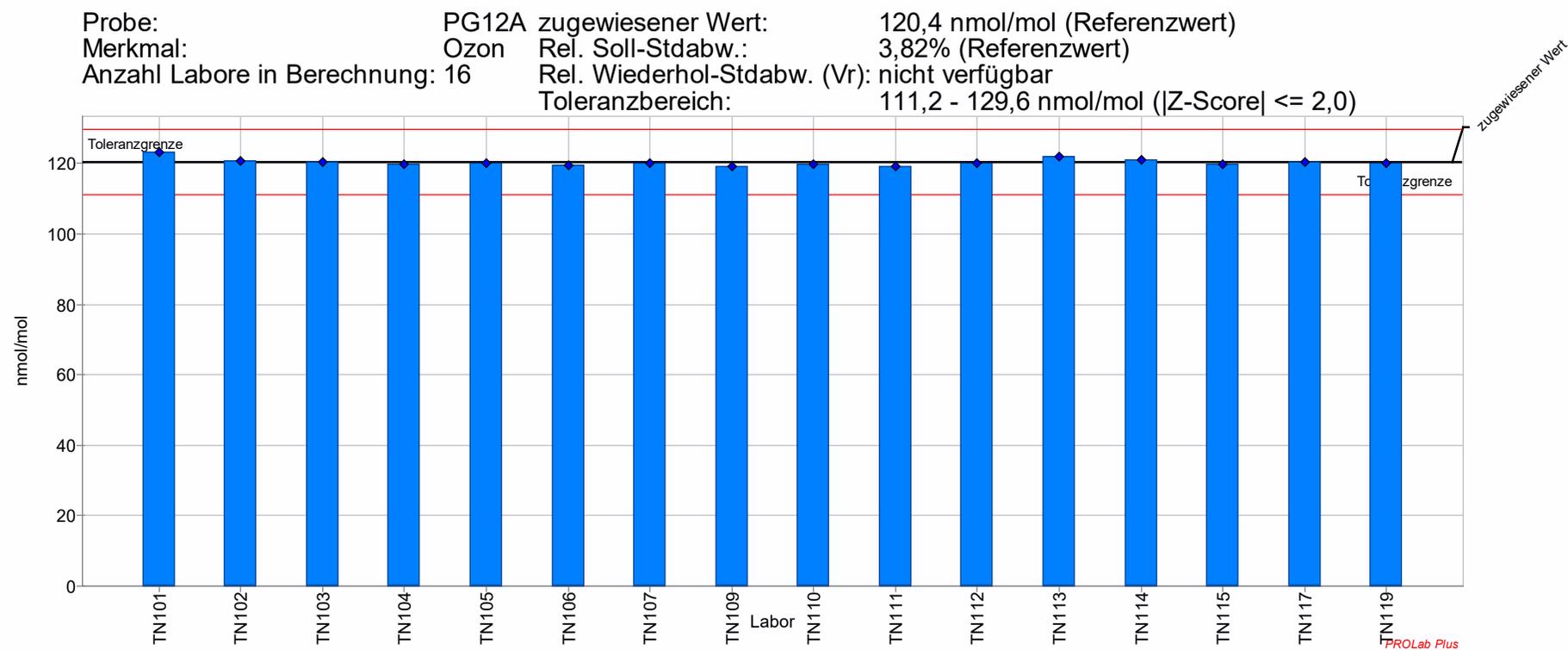
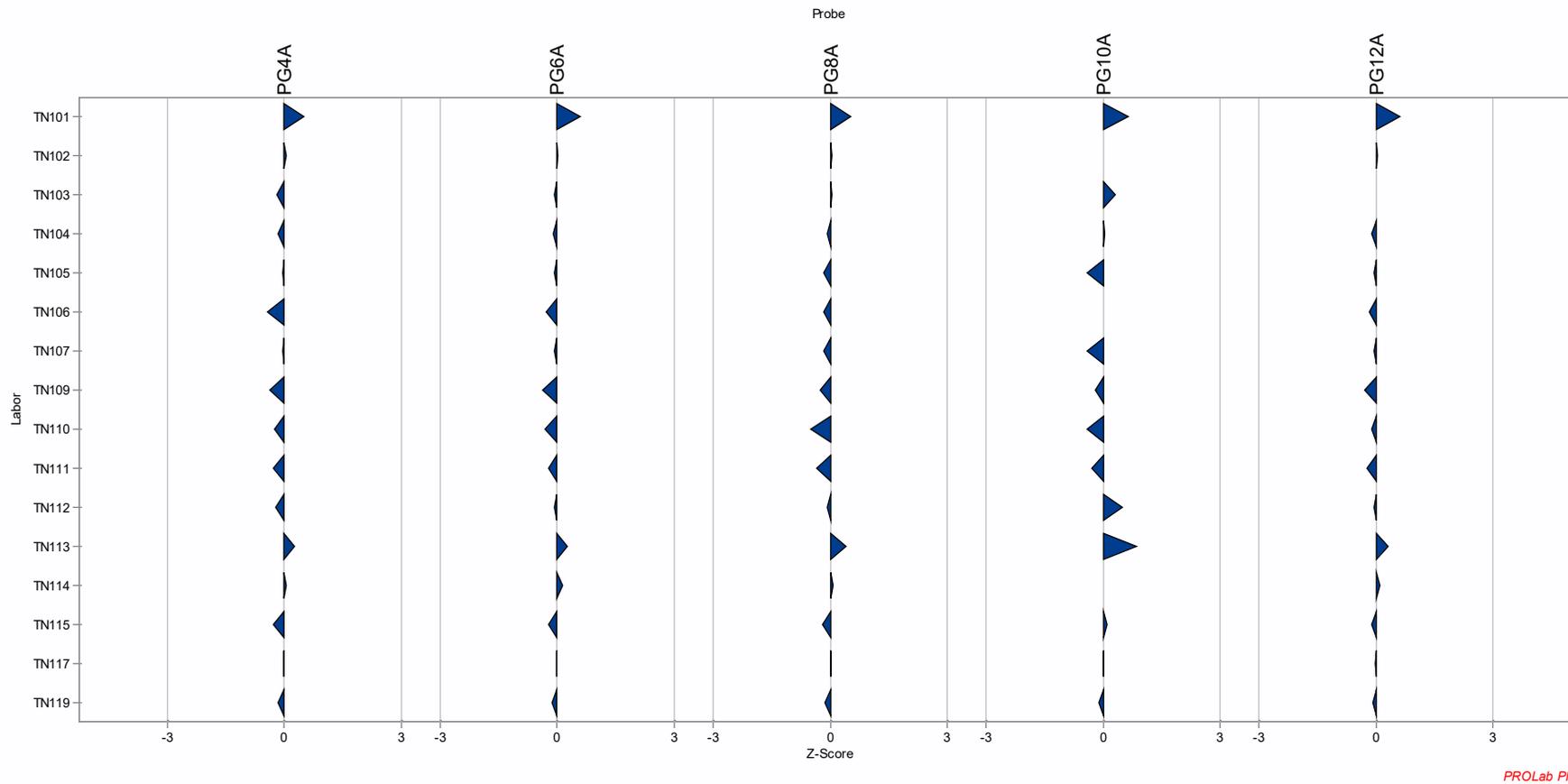


Abbildung 11: Prüfgasangebot 12 A Komponente Ozon



PROLab Plus

Abbildung 12: z<sup>1</sup>-score Übersicht Ozon Gruppe I

### 3.5.3 z'-score Auswertung Stickstoffmonoxid

Tabelle 9: z'-score Auswertung Stickstoffmonoxid Gruppe I

TN	PG2A	z'-score	PG3A	z'-score	PG5A	z'-score	PG9A	z'-score	PG11A	z'-score
	ppb		ppb		ppb		ppb		ppb	
TN101	523,9	0,3	337,7	0,3	104,9	0,4	48,3	0,6	268,4	0,3
TN102	513,5	-0,2	330,9	-0,2	102,9	-0,1	47,3	0,1	263,2	-0,2
TN103	512,7	-0,3	330,8	-0,2	102,8	-0,1	47,3	0,1	263,4	-0,2
TN104	521,6	0,2	336,1	0,2	104,4	0,3	47,6	0,3	267,1	0,1
TN106	515,3	-0,1	332,9	0,0	103,2	0,0	47,4	0,1	264,3	-0,1
TN107	515,0	-0,2	332,0	-0,1	103,3	0,0	47,7	0,3	263,7	-0,2
TN109	514,4	-0,2	330,3	-0,2	103,8	0,1	47,5	0,2	262,6	-0,3
TN110	510,4	-0,4	324,2	-0,7	100,4	-0,7	45,6	-0,8	257,4	-0,8
TN111	509,6	-0,4	327,3	-0,5	101,2	-0,5	45,8	-0,7	260,1	-0,5
TN113	522,0	0,2	335,7	0,2	105,4	0,5	48,5	0,7	267,4	0,2
TN114	500,0	-0,9	322,0	-0,9	99,6	-0,9	45,7	-0,7	256,0	-0,9
TN115	513,1	-0,3	330,9	-0,2	103,3	0,0	47,3	0,1	262,3	-0,3
TN117	524,2	0,3	335,6	0,2	102,8	-0,1	46,2	-0,4	266,4	0,1
TN119	513,7	-0,2	331,3	-0,2	103,1	0,0	47,2	0,1	263,5	-0,2
<b>X</b>	518,2		333,4		103,3		47,1		265,6	
<b>σ</b>	20,1		12,9		4,1		2		10,2	
<b>Anzahl</b>	14		14		14		14		14	

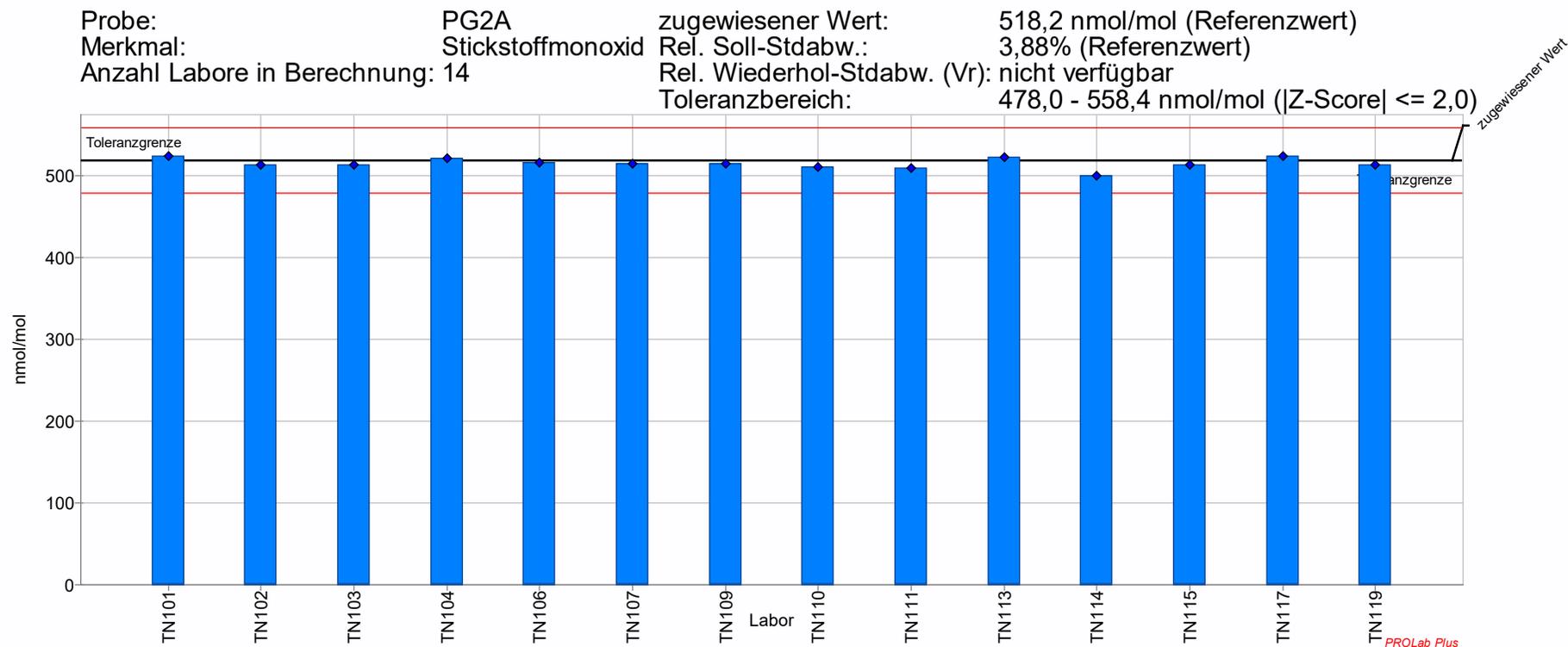


Abbildung 13: Prüfgasangebot 2 A Komponente Stickstoffmonoxid

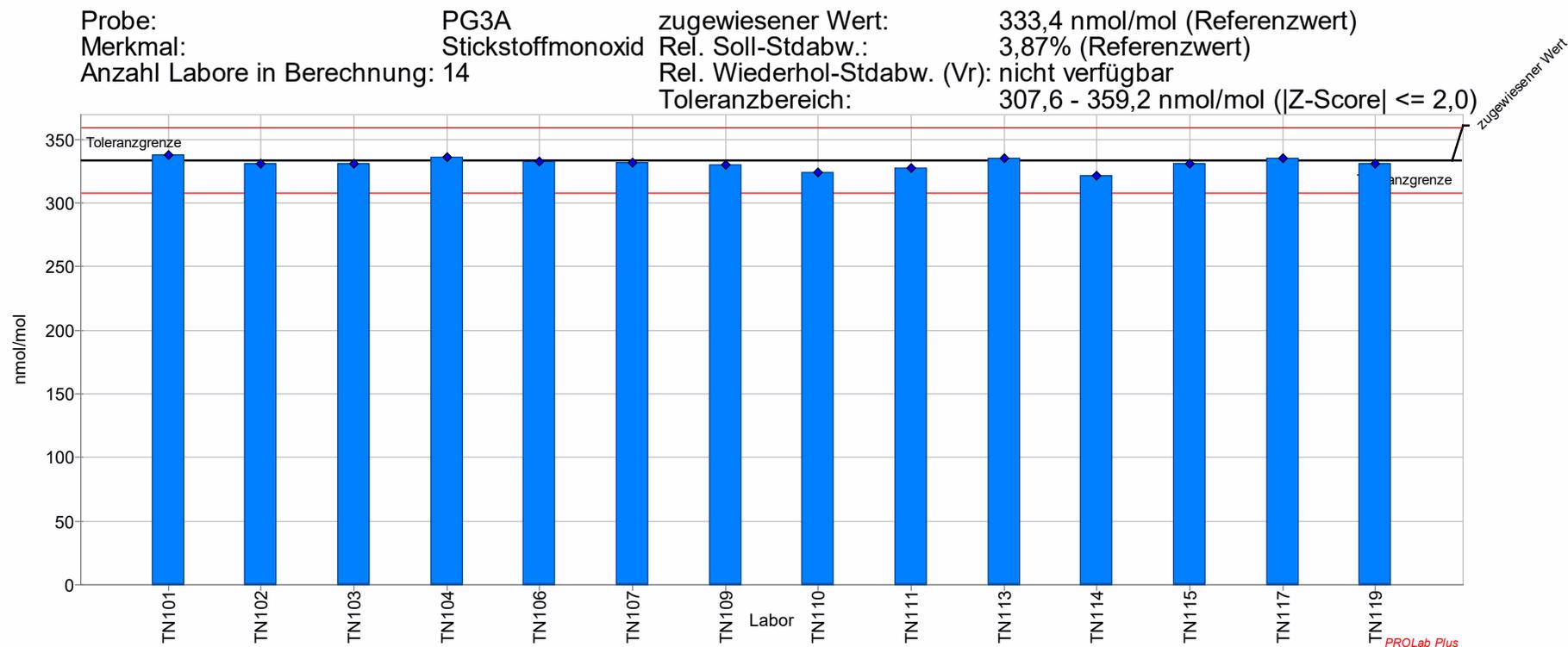


Abbildung 14: Prüfgasangebot 3 A Komponente Stickstoffmonoxid

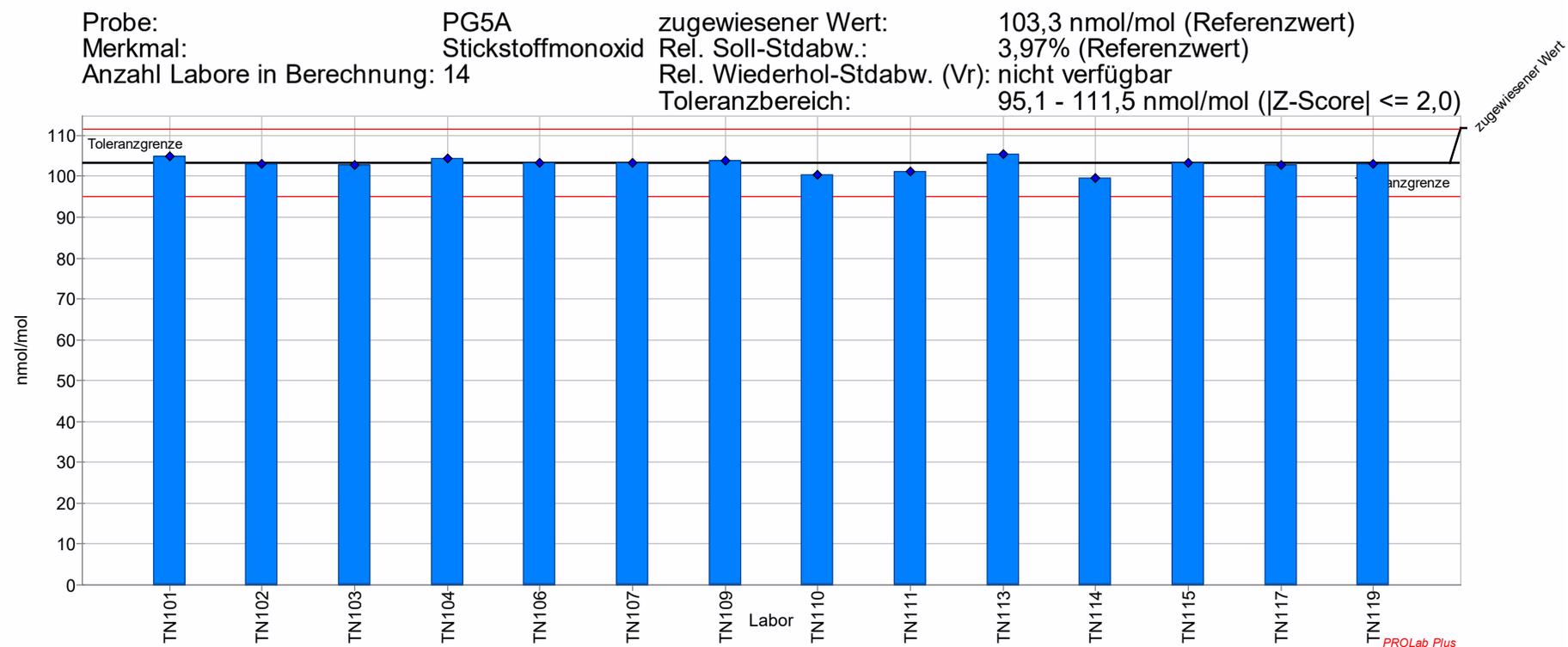


Abbildung 15: Prüfgasangebot 5 A Komponente Stickstoffmonoxid

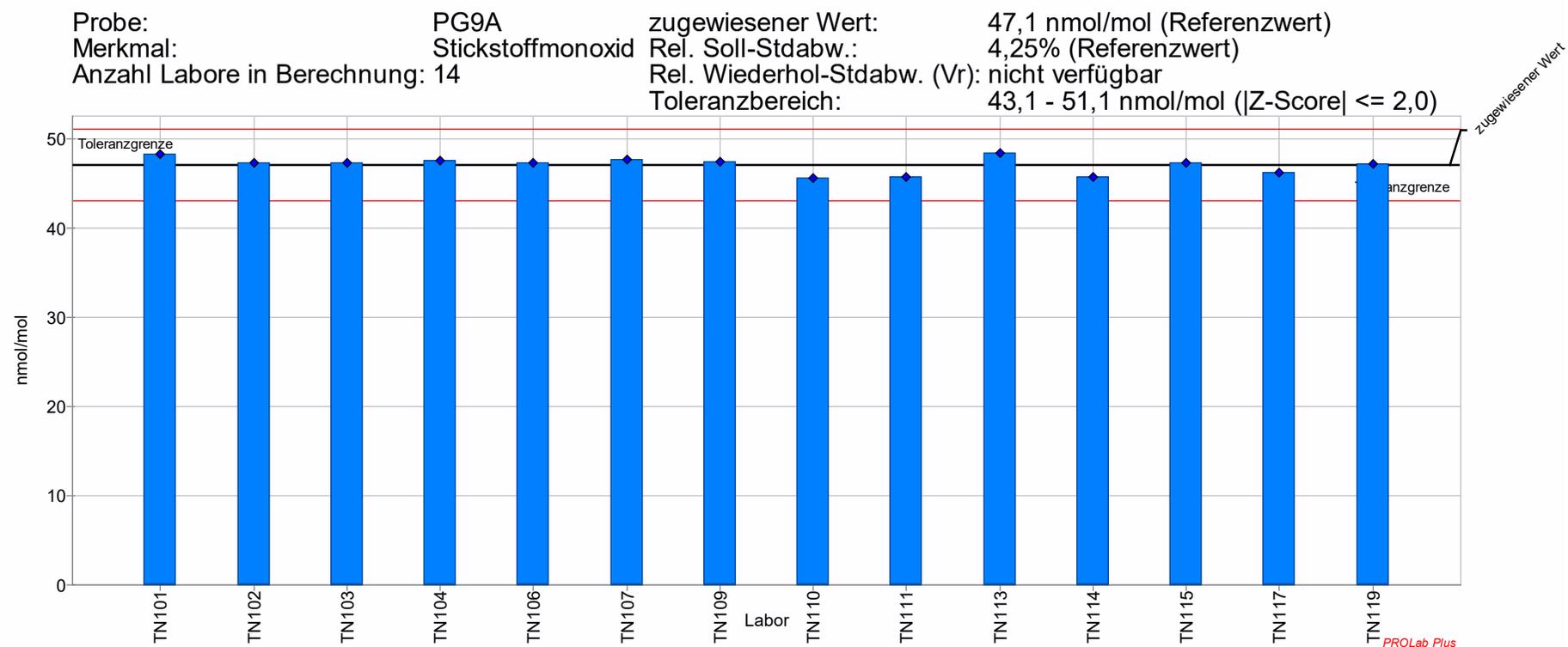


Abbildung 16 Prüfgasangebot 9 A Komponente Stickstoffmonoxid:

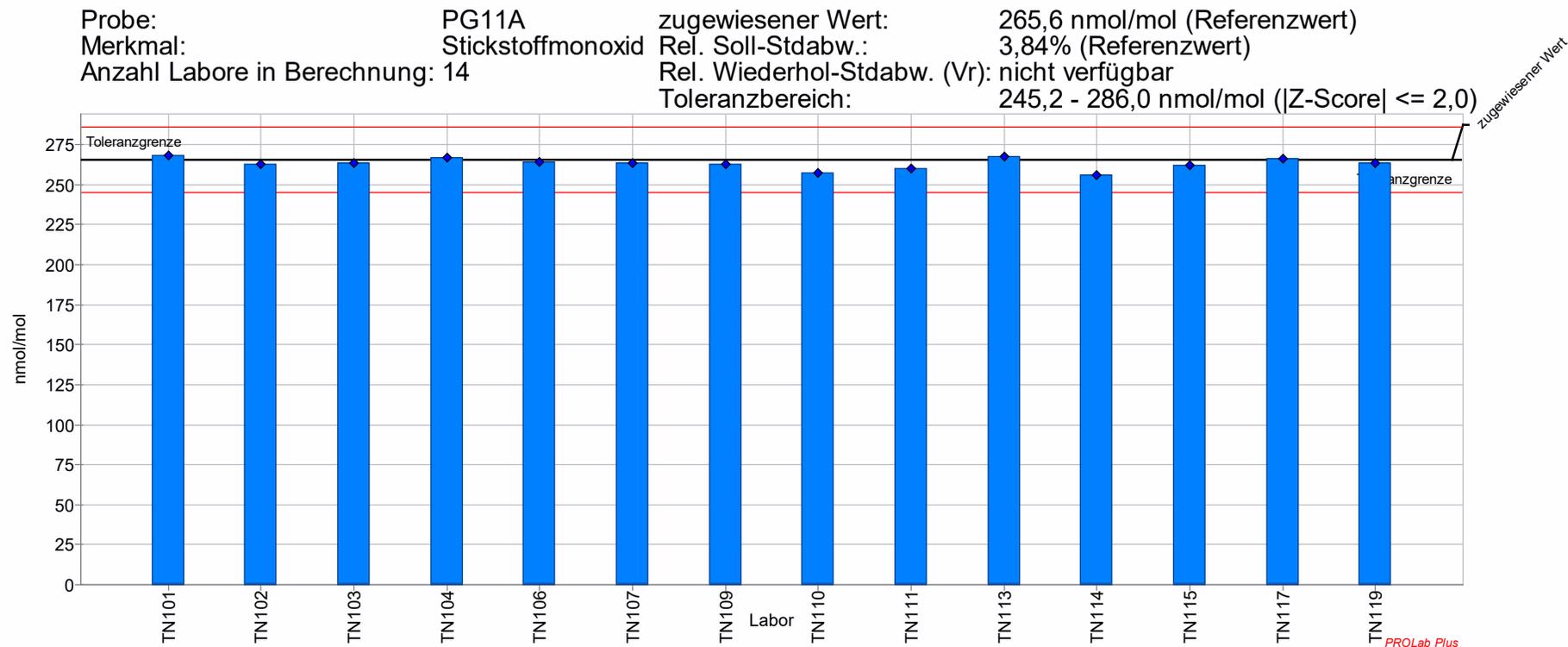
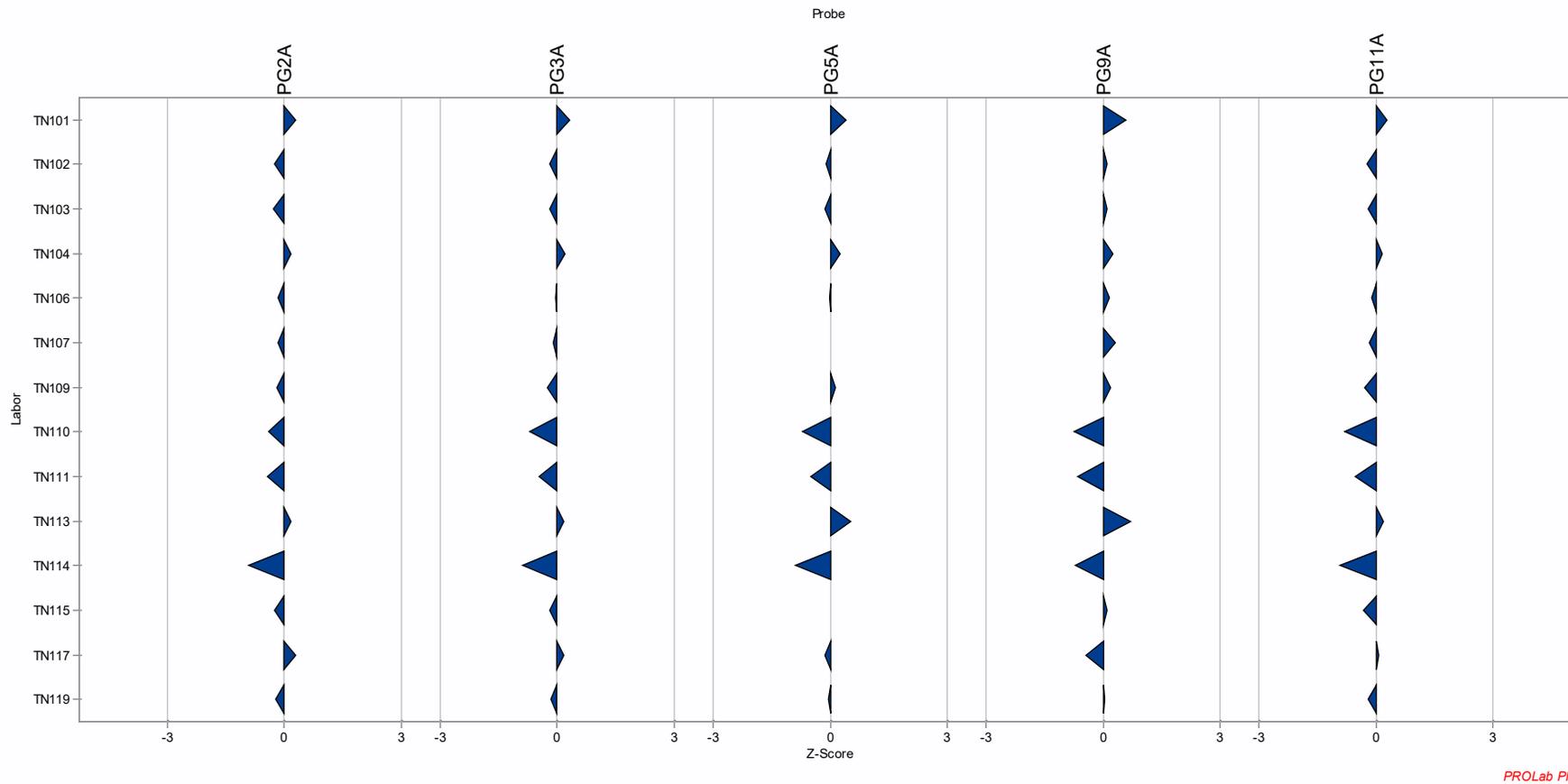


Abbildung 17: Prüfgasangebot 11 A Komponente Stickstoffmonoxid



PROLab Plus

Abbildung 18: z<sup>1</sup>-score Übersicht Stickstoffmonoxid Gruppe I

## 3.6 TN der Gruppe II

### 3.6.1 z'-score Auswertung Stickstoffdioxid

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

TN	PG3B		PG5B		PG7B		PG9B		PG11B	
	ppb	z'-score	ppb	z'-score	ppb	z'-score	ppb	z'-score	ppb	z'-score
TN201	190,6	-0,2	103,5	-0,3	59,9	-0,2	21,3	-0,2	122,9	-0,3
TN202	191,3	-0,1	103,5	-0,3	60,3	0,0	21,8	0,3	124,3	0,0
TN203	191,2	-0,1	104,1	-0,1	60,2	0,0	21,7	0,1	123,4	-0,2
TN204	194,8	0,4	106,4	0,4	61,3	0,4	22,1	0,5	125,9	0,3
TN205	193,8	0,3	105,4	0,2	61,6	0,6	22,9	1,2	125,7	0,3
TN206	190,4	-0,2	103,2	-0,3	59,8	-0,2	21,0	-0,4	123,1	-0,2
TN208	192,4	0,1	103,7	-0,2	60,4	0,1	21,3	-0,2	124,5	0,0
TN209	190,1	-0,2	103,3	-0,3	59,4	-0,4	21,1	-0,3	122,4	-0,4
TN210	194,1	0,3	106,2	0,4	61,2	0,4	21,8	0,3	125,7	0,3
TN211	192,3	0,1	104,3	-0,1	60,2	0,0	21,2	-0,3	123,9	-0,1
TN213	189,9	-0,3	103,2	-0,3	59,2	-0,5	20,9	-0,5	120,2	-0,8
TN214	191,6	0,0	104,8	0,0	59,9	-0,2	21,5	0,0	123,2	-0,2
TN215	191,2	-0,1	104,1	-0,1	60,2	0,0	21,6	0,1	123,8	-0,1
TN216	196,5	0,6	107,5	0,7	61,2	0,4	20,9	-0,5	126,6	0,5
TN217	200,0	1,1	107,6	0,7	62,1	0,8	21,9	0,3	129,6	1,1
TN218	186,3	-0,7	98,5	-1,4	55,8	-1,9	18,4	-2,6	116,9	-1,5
TN219	194,3	0,3	106,1	0,4	61,5	0,5	22,2	0,6	125,7	0,3
TN220	193,0	0,2	106,1	0,4	60,3	0,0	21,7	0,2	124,7	0,1
TN221	189,2	-0,4	106,2	0,4	62,1	0,8	22,2	0,6	126,7	0,5
TN222	192,3	0,1	104,3	-0,1	60,2	0,0	21,2	-0,3	123,9	-0,1
TN223	193,3	0,2	103,5	-0,2	59,0	-0,6	20,1	-1,1	122,4	-0,4
<b>X</b>	191,8		104,6		60,3		21,5		124,3	
<b>σ</b>	7,5		4,2		2,4		1,2		4,9	
<b>Anzahl</b>	21		21		21		21		21	

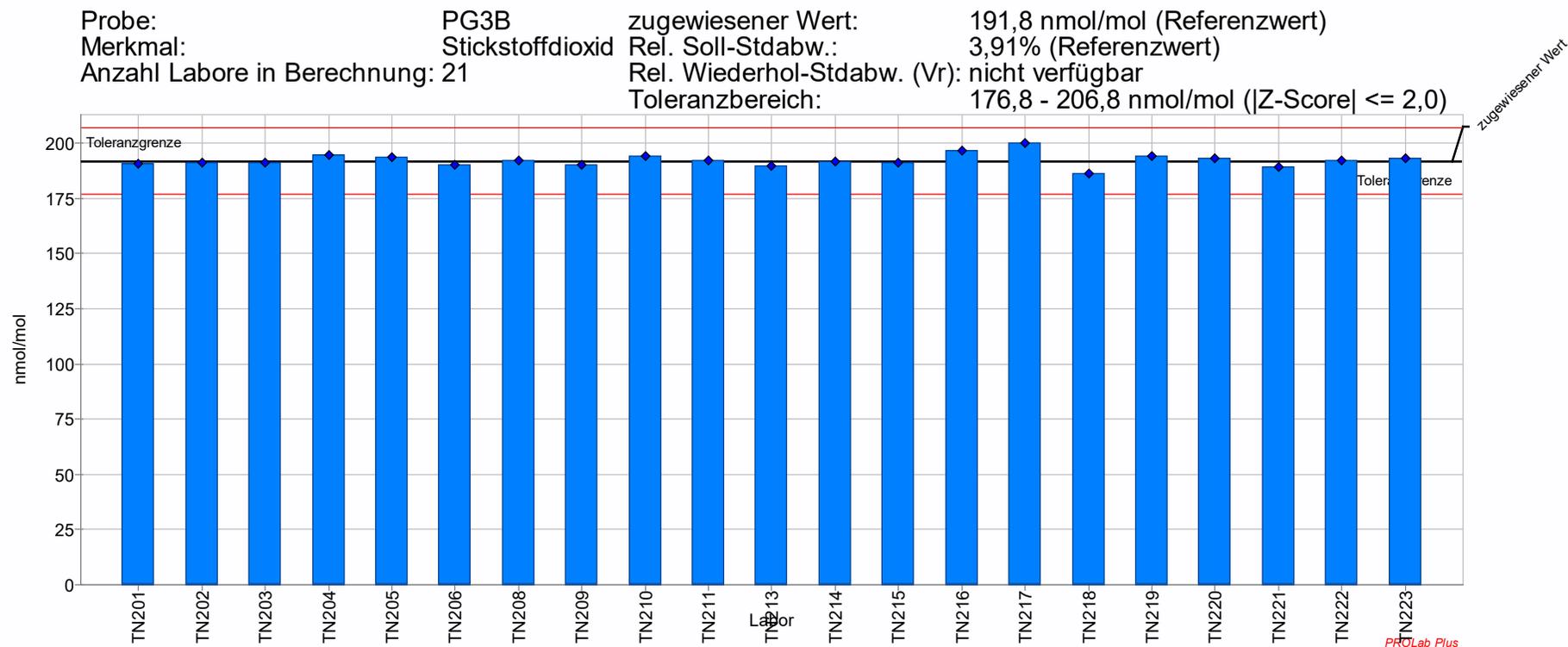


Abbildung 19: Prüfgasangebot 3 B Komponente Stickstoffdioxid

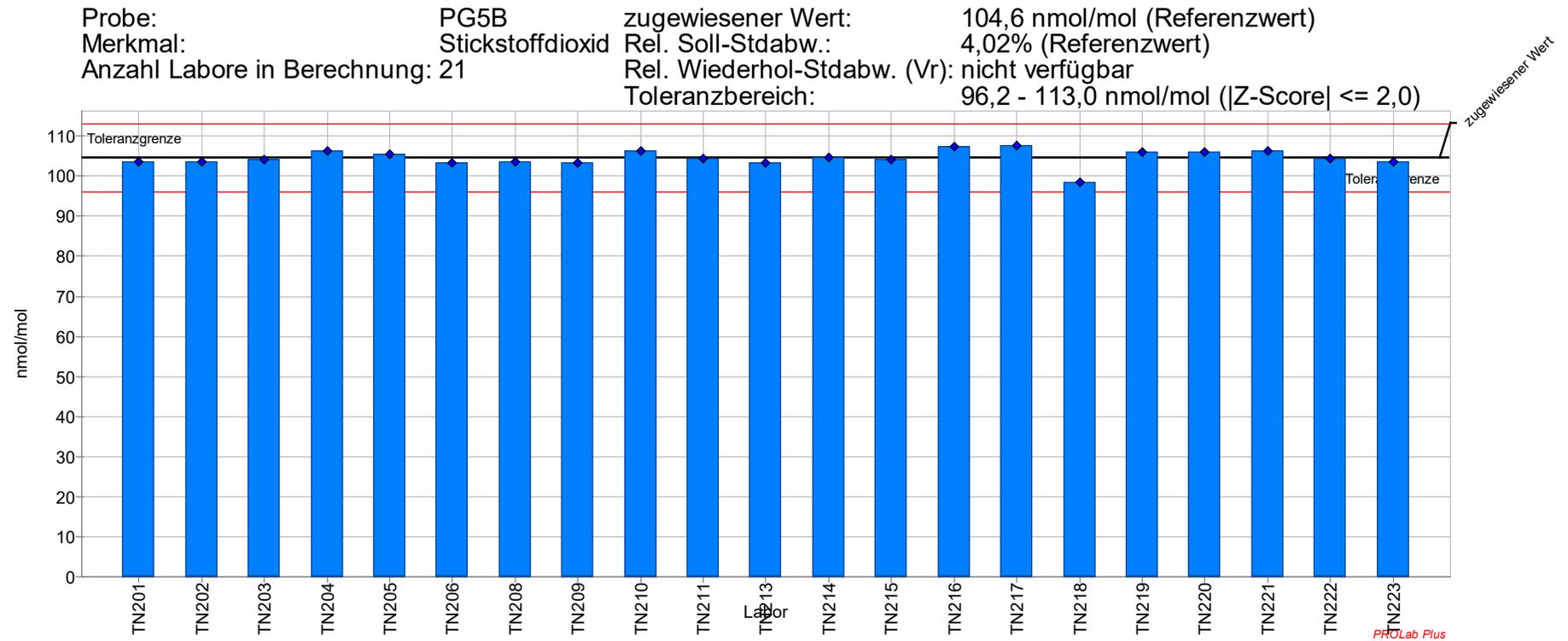


Abbildung 20: Prüfgasangebot 5 B Komponente Stickstoffdioxid

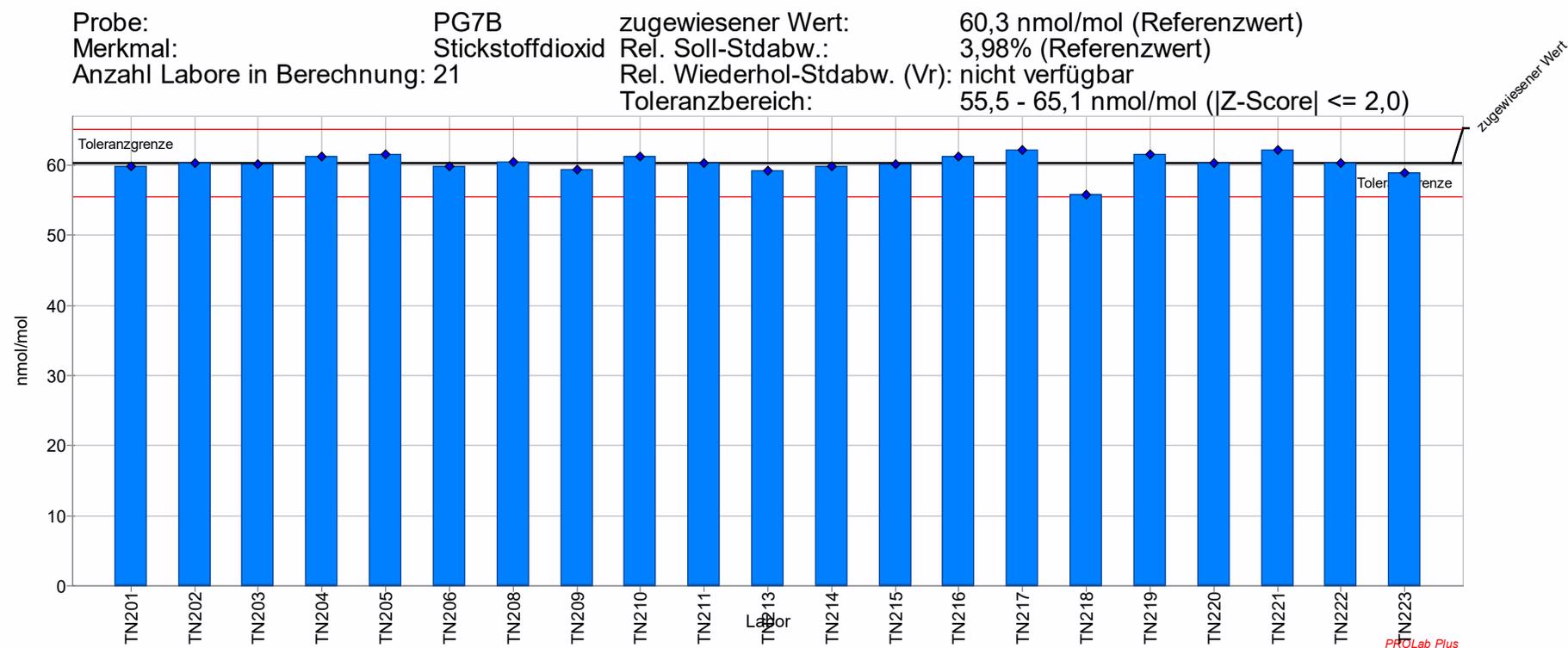


Abbildung 21: Prüfgasangebot 7 B Komponente Stickstoffdioxid

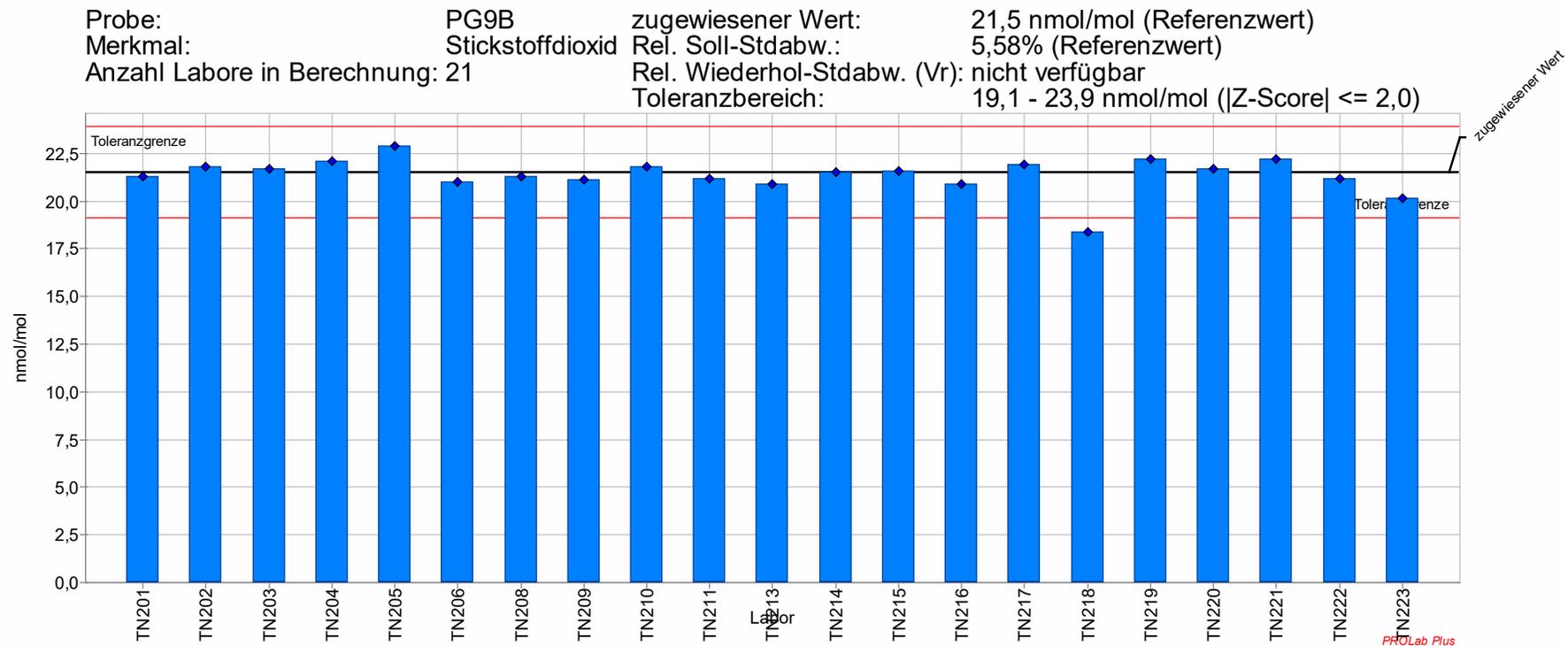


Abbildung 22: Prüfgasangebot 9 B Komponente Stickstoffdioxid

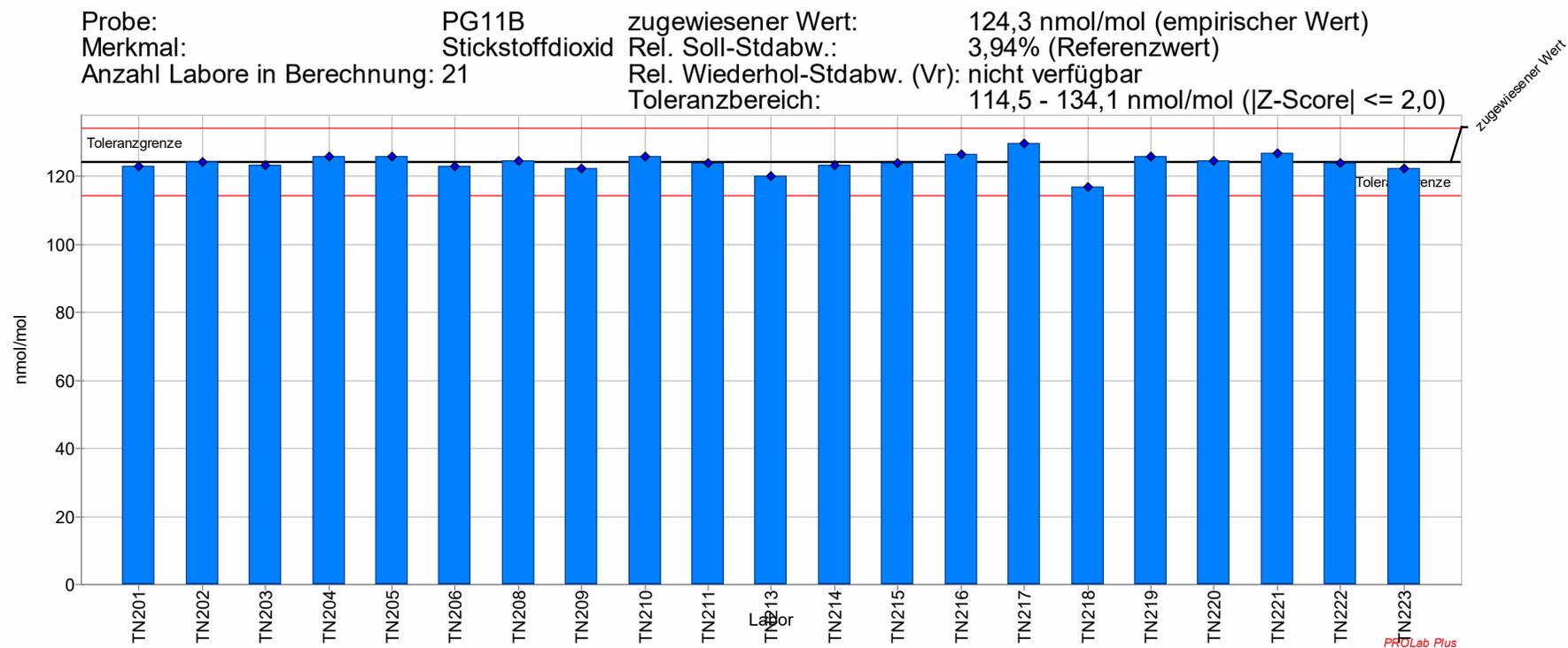


Abbildung 23: Prüfgasangebot 11 B Komponente Stickstoffdioxid

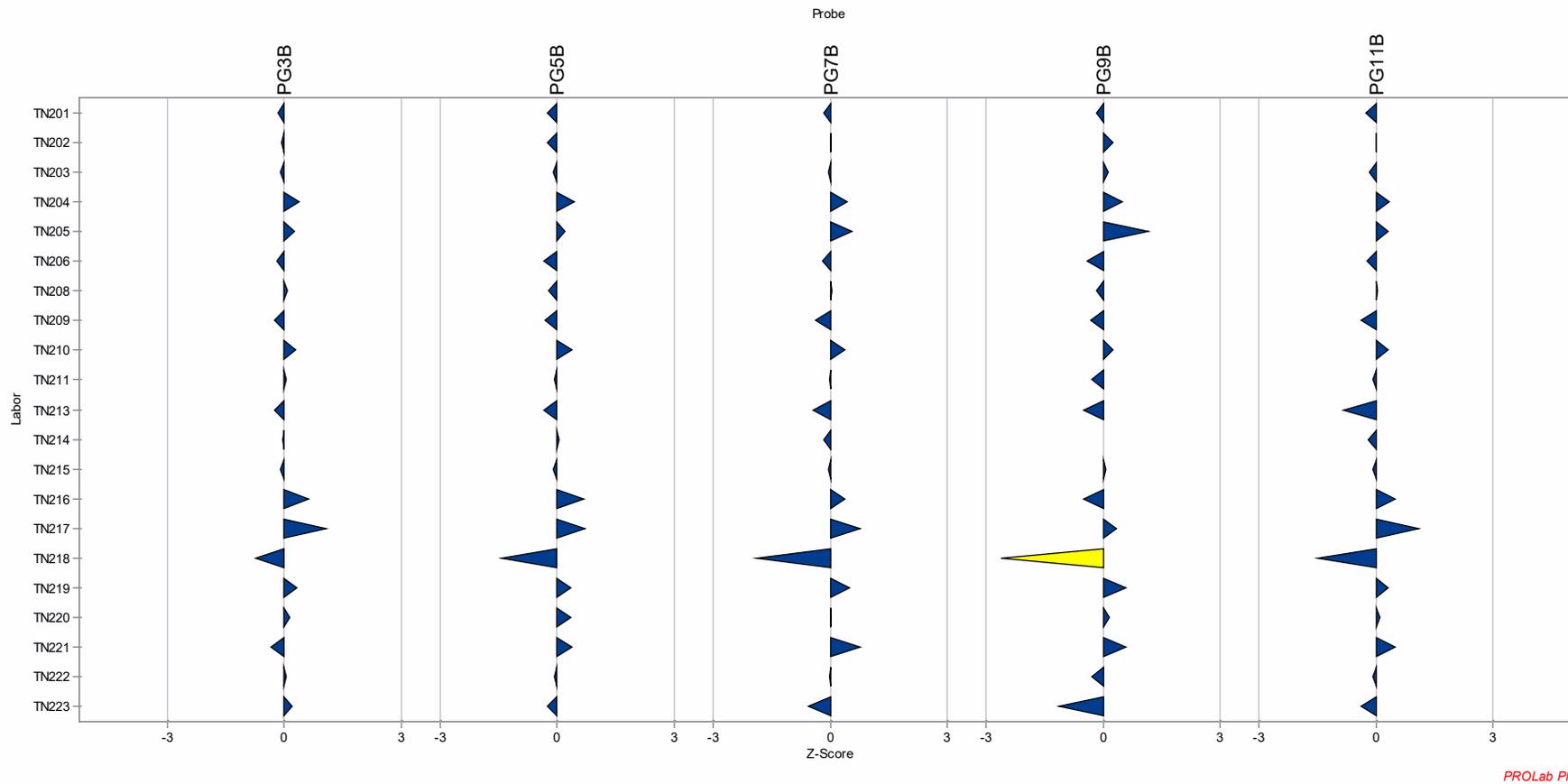


Abbildung 24: z<sup>1</sup>-score Übersicht Gruppe II Stickstoffdioxid

## 3.6.2 z'-score Auswertung Ozon

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

TN	PG4B	z'-score	PG6B	z'-score	PG8B	z'-score	PG10B	z'-score	PG12B	z'-score
	ppb		ppb		ppb		ppb		ppb	
TN201	189,5	0,3	95,0	0,3	63,4	0,4	23,7	0,0	123,2	0,5
TN202	184,4	-0,4	92,1	-0,5	61,5	-0,4	23,2	-0,5	119,4	-0,3
TN203	186,6	-0,1	93,6	-0,1	62,5	0,0	23,8	0,1	121,2	0,1
TN206	187,6	0,0	93,9	0,0	62,5	0,0	23,7	0,0	121,7	0,2
TN207	181,8	-0,8	92,1	-0,5	61,3	-0,5	23,2	-0,5	119,6	-0,3
TN208	183,7	-0,5	92,1	-0,5	61,4	-0,5	23,2	-0,5	119,8	-0,3
TN209	185,2	-0,3	93,1	-0,2	62,0	-0,2	23,5	-0,2	120,6	-0,1
TN211	184,6	-0,4	93,0	-0,2	61,3	-0,5	22,6	-1,1	120,6	-0,1
TN212	183,7	-0,5	92,1	-0,5	61,4	-0,5	23,2	-0,5	119,8	-0,3
TN213	183,7	-0,5	92,9	-0,3	61,9	-0,3	23,5	-0,2	120,5	-0,1
TN214	187,5	0,0	93,9	0,0	62,6	0,1	23,7	0,0	121,4	0,1
TN215	187,8	0,1	94,8	0,3	63,4	0,4	24,1	0,4	123,0	0,4
TN216	184,8	-0,3	92,3	-0,4	61,5	-0,4	23,2	-0,5	119,6	-0,3
TN217	187,5	0,0	94,2	0,1	63,2	0,3	24,3	0,6	123,0	0,4
TN219	184,7	-0,4	92,8	-0,3	61,8	-0,3	23,3	-0,4	120,2	-0,2
TN221	181,4	-0,8	91,6	-0,6	61,1	-0,6	22,9	-0,8	119,7	-0,3
TN222	187,5	0,0	94,2	0,1	62,5	0,0	23,2	-0,5	121,7	0,2
TN223	189,2	0,3	94,5	0,2	63,0	0,2	23,8	0,1	122,5	0,3
<b>X</b>	187,3		93,8		62,5		23,7		121,0	
<b>σ</b>	7,2		3,6		2,4		1,0		4,7	
<b>Anzahl</b>	18		18		18		18		18	

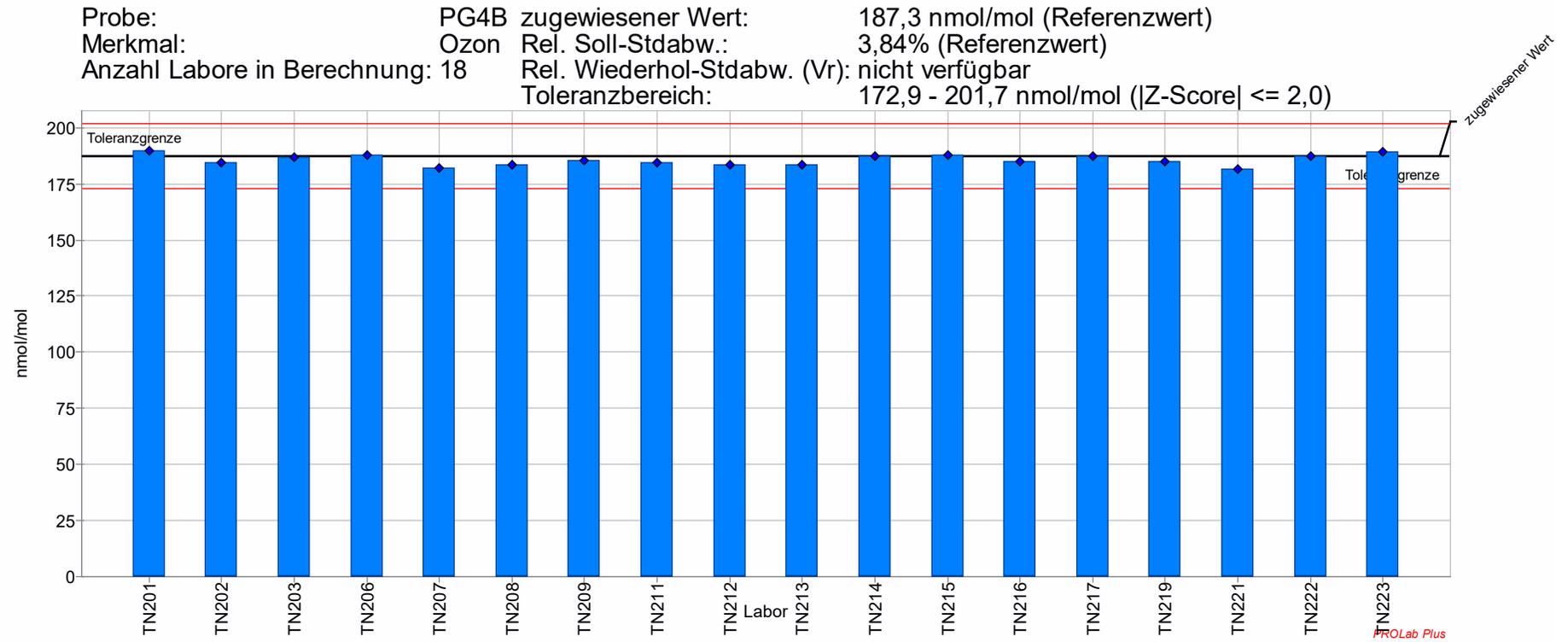


Abbildung 25: Prüfgasangebot 4 B Komponente Ozon

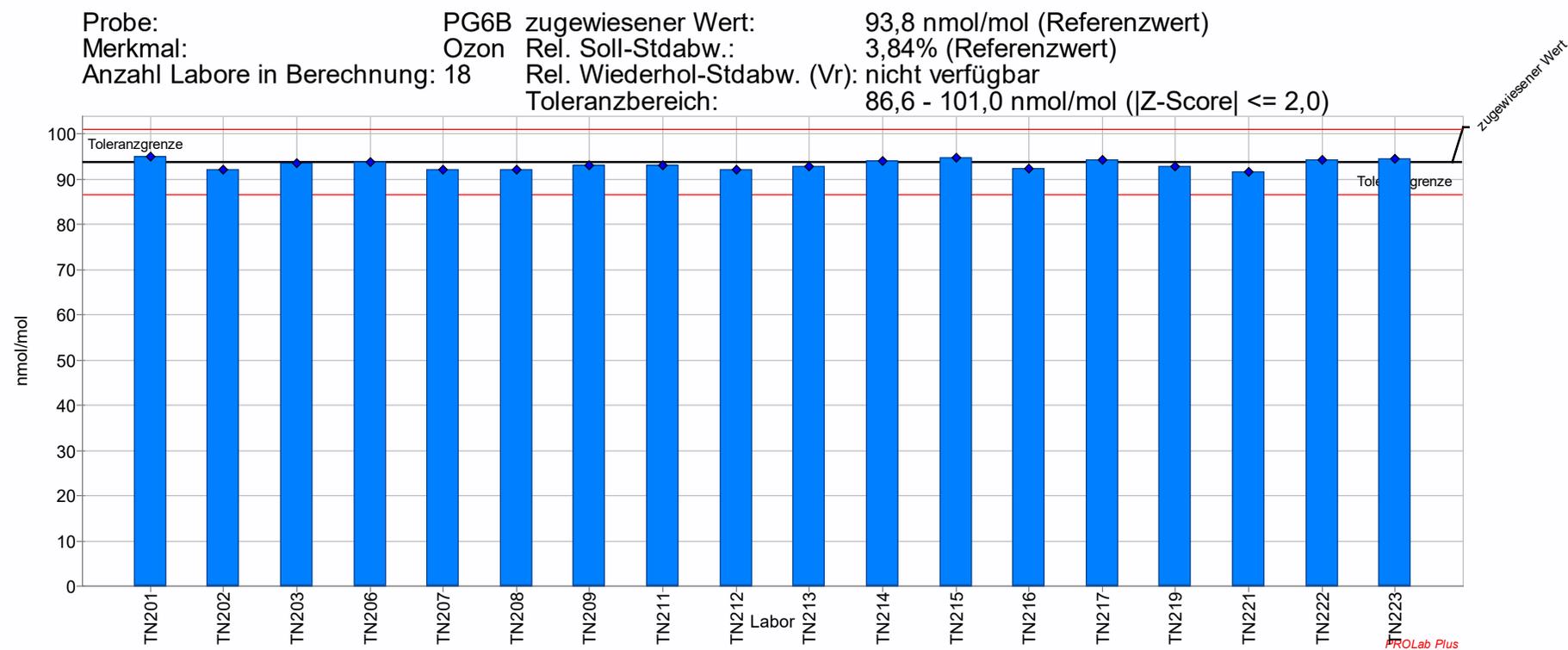


Abbildung 26: Prüfgasangebot 6 B Komponente Ozon



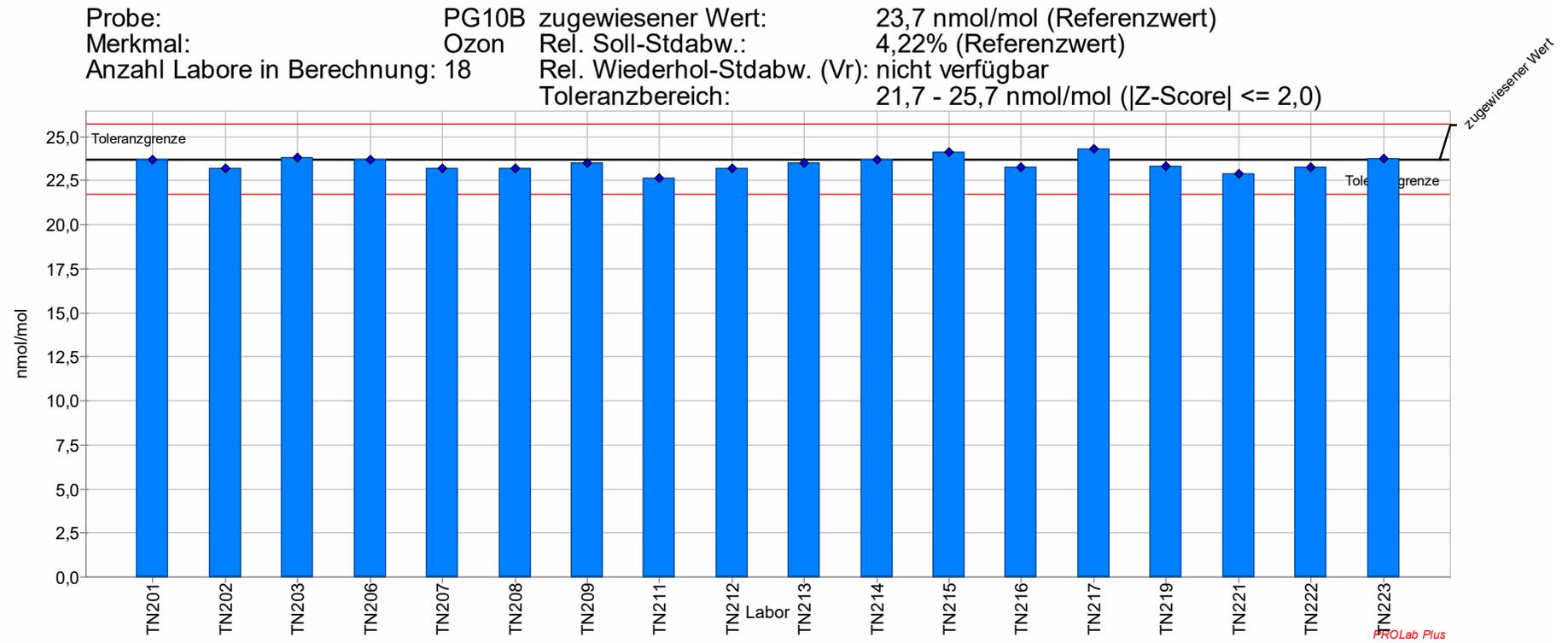
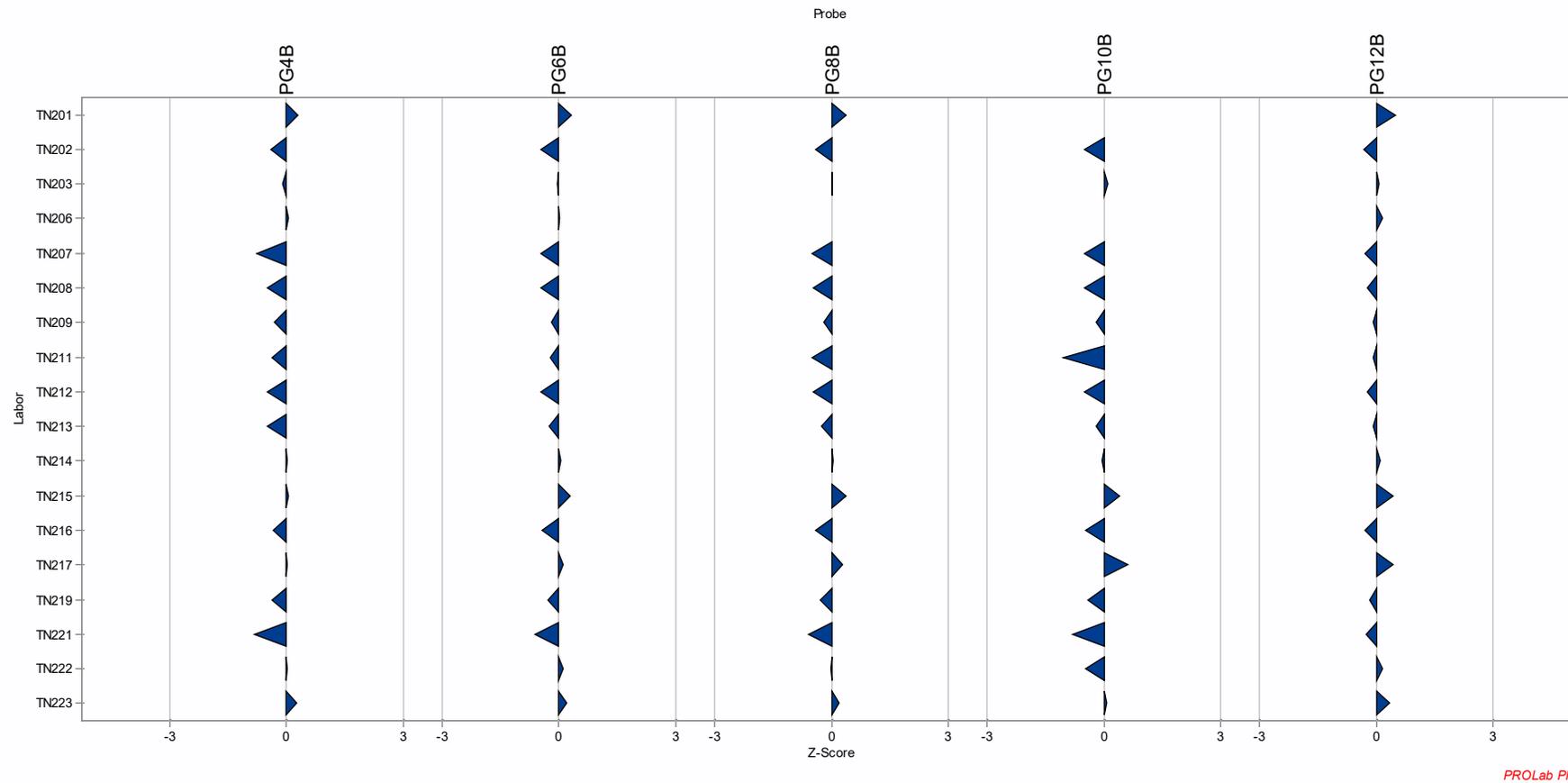


Abbildung 28: Prüfgasangebot 10 B Komponente Ozon





PROLab Plus

Abbildung 30: z<sup>1</sup>-score Übersicht Ozon Gruppe II

### 3.6.3 z'-score Auswertung Stickstoffmonoxid

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

TN	PG2B	z'-score	PG3B	z'-score	PG5B	z'-score	PG9B	z'-score	PG11B	z'-score
	ppb		ppb		ppb		ppb		ppb	
TN201	522,3	0,2	334,0	0,3	106,2	0,5	50,5	0,8	267,8	0,1
TN202	519,3	0,0	331,3	0,0	106,0	0,5	50,0	0,5	265,8	-0,1
TN203	522,1	0,2	333,0	0,2	104,9	0,2	49,2	0,1	266,6	0,0
TN206	515,2	-0,2	329,0	-0,1	104,2	0,0	49,3	0,1	263,6	-0,3
TN208	520,0	0,1	331,5	0,1	105,1	0,3	49,4	0,2	265,5	-0,1
TN209	516,4	-0,1	328,0	-0,2	103,7	-0,1	49,0	0,0	262,0	-0,4
TN211	520,9	0,1	332,5	0,1	104,5	0,1	49,4	0,2	266,4	0,0
TN213	516,6	-0,1	328,1	-0,2	103,3	-0,2	48,7	-0,1	261,3	-0,5
TN214	522,5	0,2	331,8	0,1	102,8	-0,3	48,2	-0,4	265,0	-0,1
TN215	521,9	0,2	334,0	0,3	105,9	0,5	50,2	0,6	267,8	0,1
TN216	526,6	0,4	336,0	0,4	104,8	0,2	50,3	0,7	269,2	0,3
TN217	544,0	1,3	345,1	1,1	109,9	1,4	51,5	1,3	276,1	0,9
TN218	527,2	0,4	339,1	0,7	107,5	0,8	49,4	0,2	268,1	0,2
TN219	528,9	0,5	337,3	0,5	106,7	0,7	50,8	0,9	270,2	0,4
TN220	523,6	0,2	332,2	0,1	104,2	0,0	49,8	0,4	267,0	0,0
TN221	515,5	-0,2	333,2	0,2	107,7	0,9	52,1	1,6	272,8	0,6
TN222	520,9	0,1	332,6	0,1	104,5	0,1	49,3	0,2	266,4	0,0
TN223	526,6	0,4	333,5	0,2	104,1	0,0	48,1	-0,5	261,7	-0,5
X	518,8		330,7		104		49		266,5	
$\sigma$	20,1		12,8		4,1		2		10,3	
Anzahl	18		18		18		18		18	

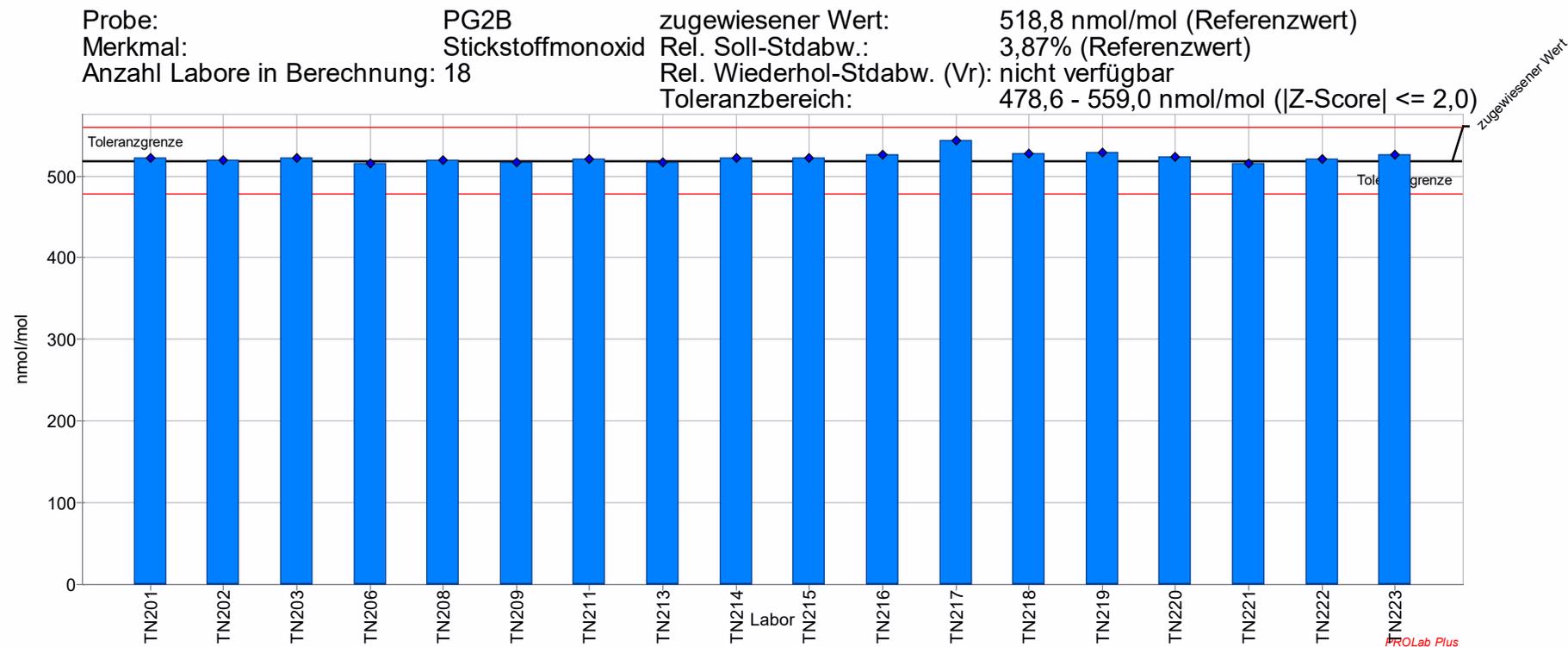


Abbildung 31: Prüfgasangebot 2 B Komponente Stickstoffmonoxid

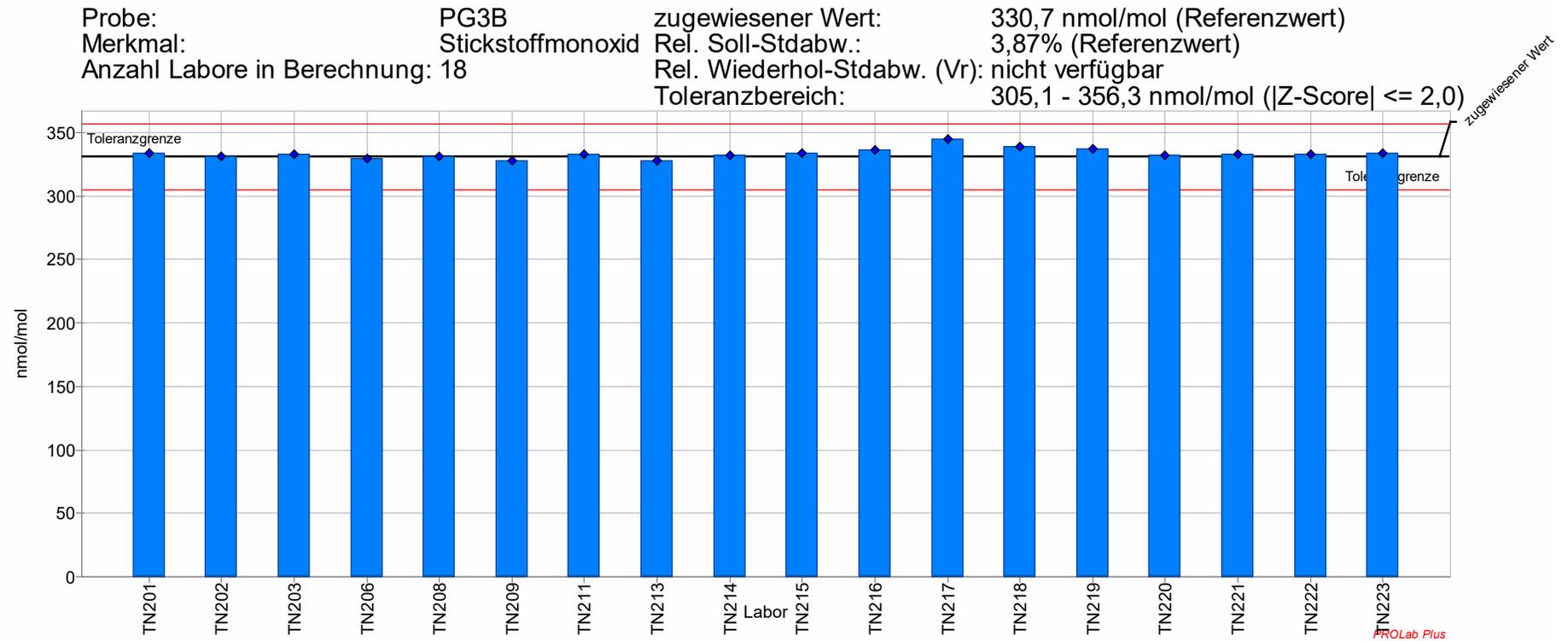


Abbildung 32: Prüfgasangebot 3 B Komponente Stickstoffmonoxid

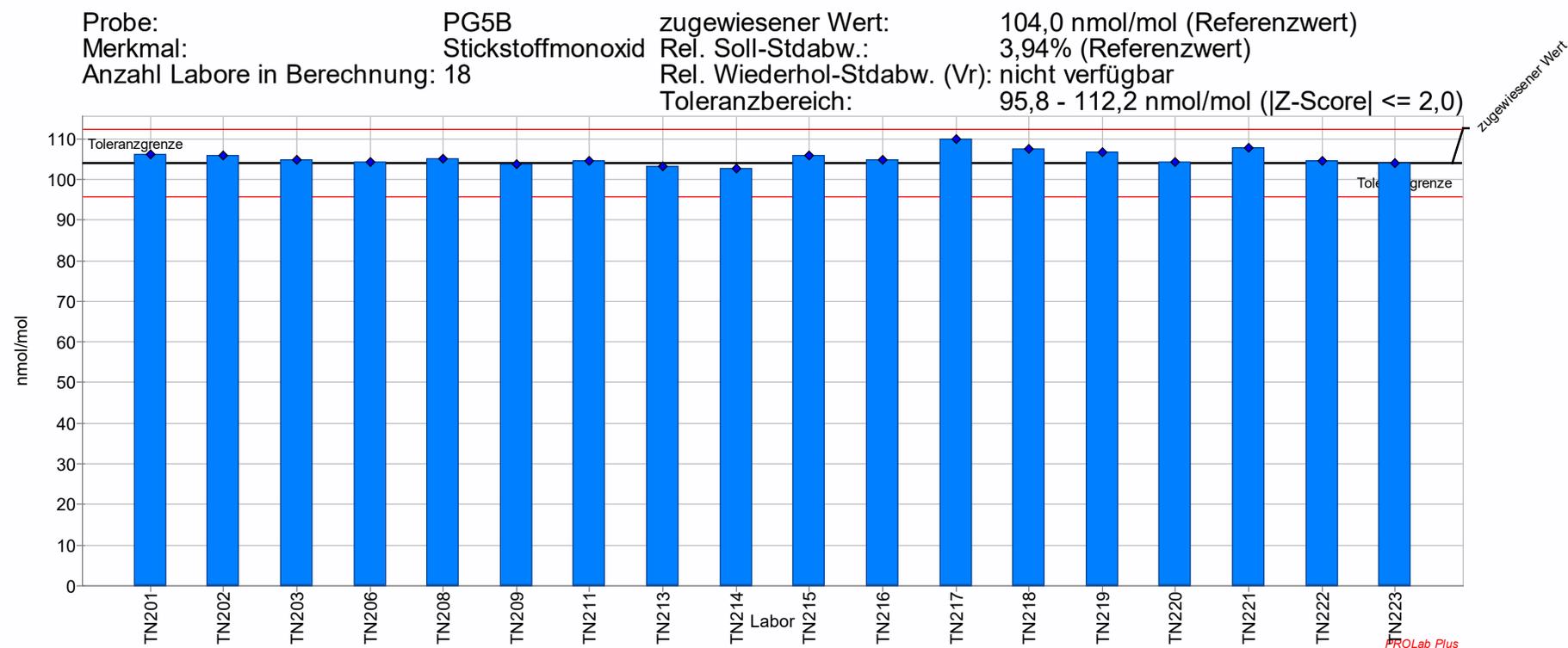


Abbildung 33: Prüfgasangebot 5 B Komponente Stickstoffmonoxid

Probe: PG9B zugewiesener Wert: 49,0 nmol/mol (Referenzwert)  
 Merkmal: Stickstoffmonoxid Rel. Soll-Stdabw.: 4,08% (Referenzwert)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 18 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: 45,0 - 53,0 nmol/mol ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0$ )

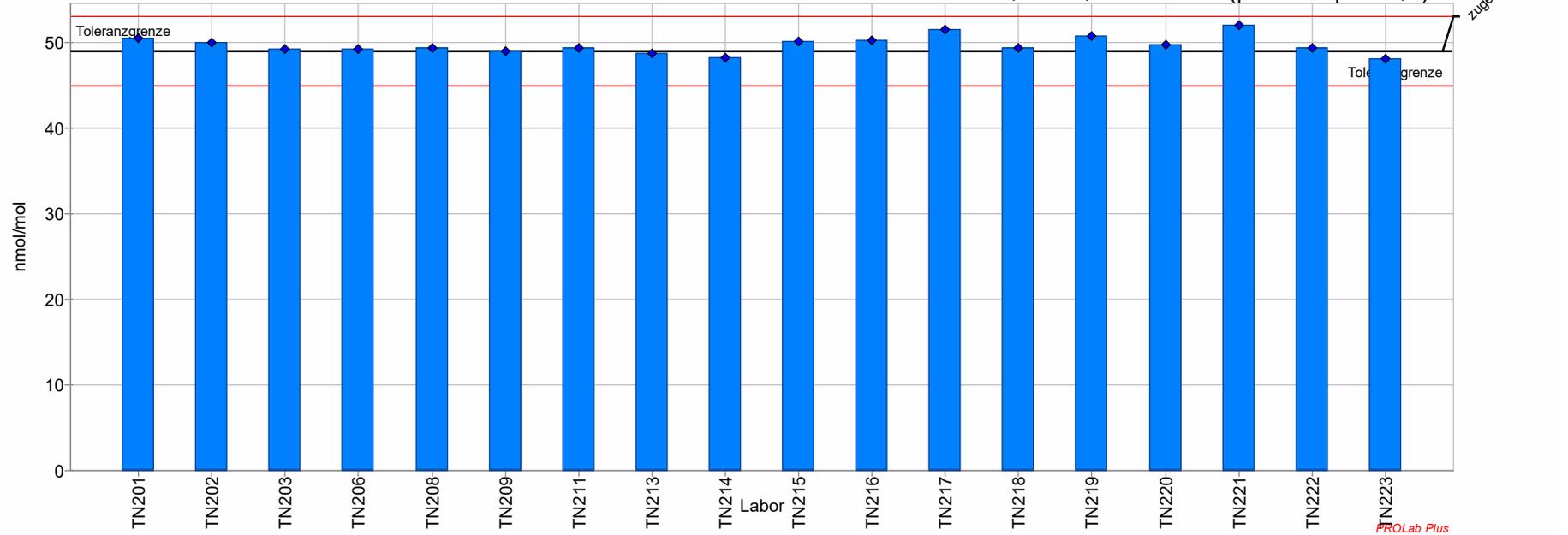


Abbildung 34: Prüfgasangebot 9 B Komponente Stickstoffmonoxid

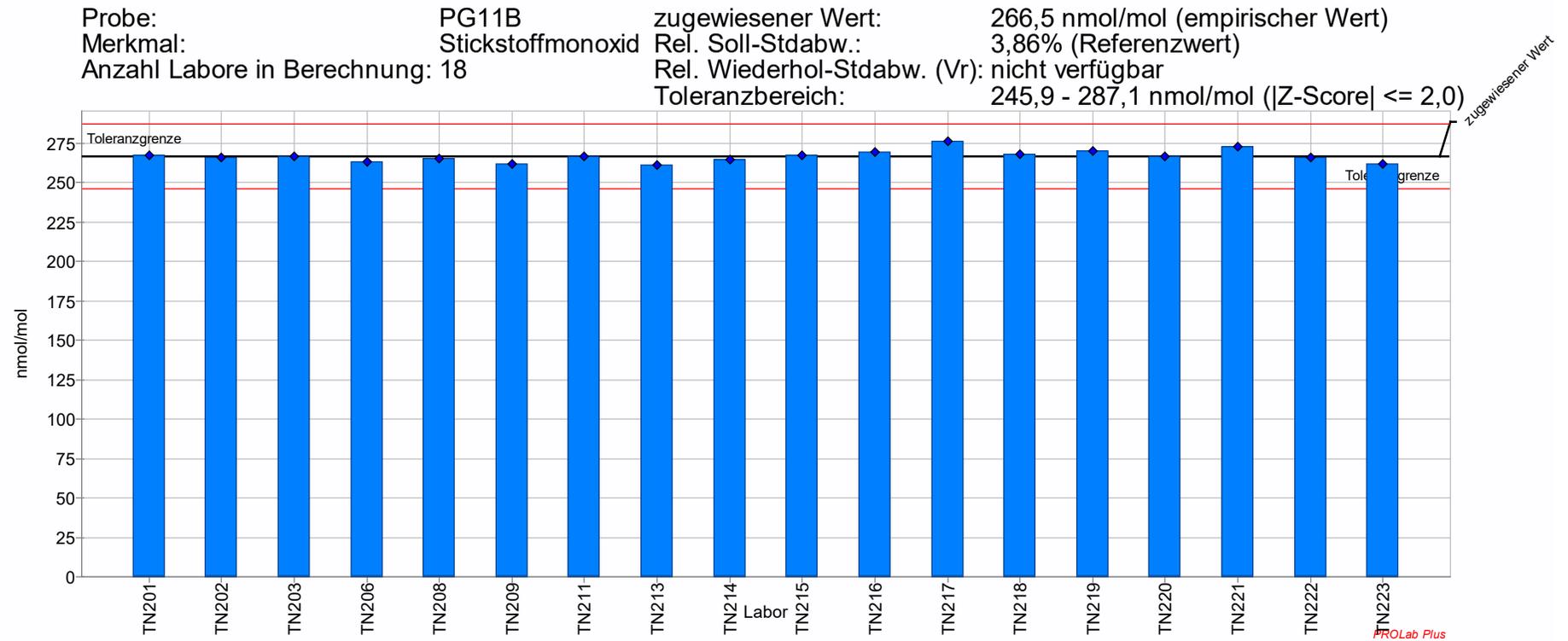
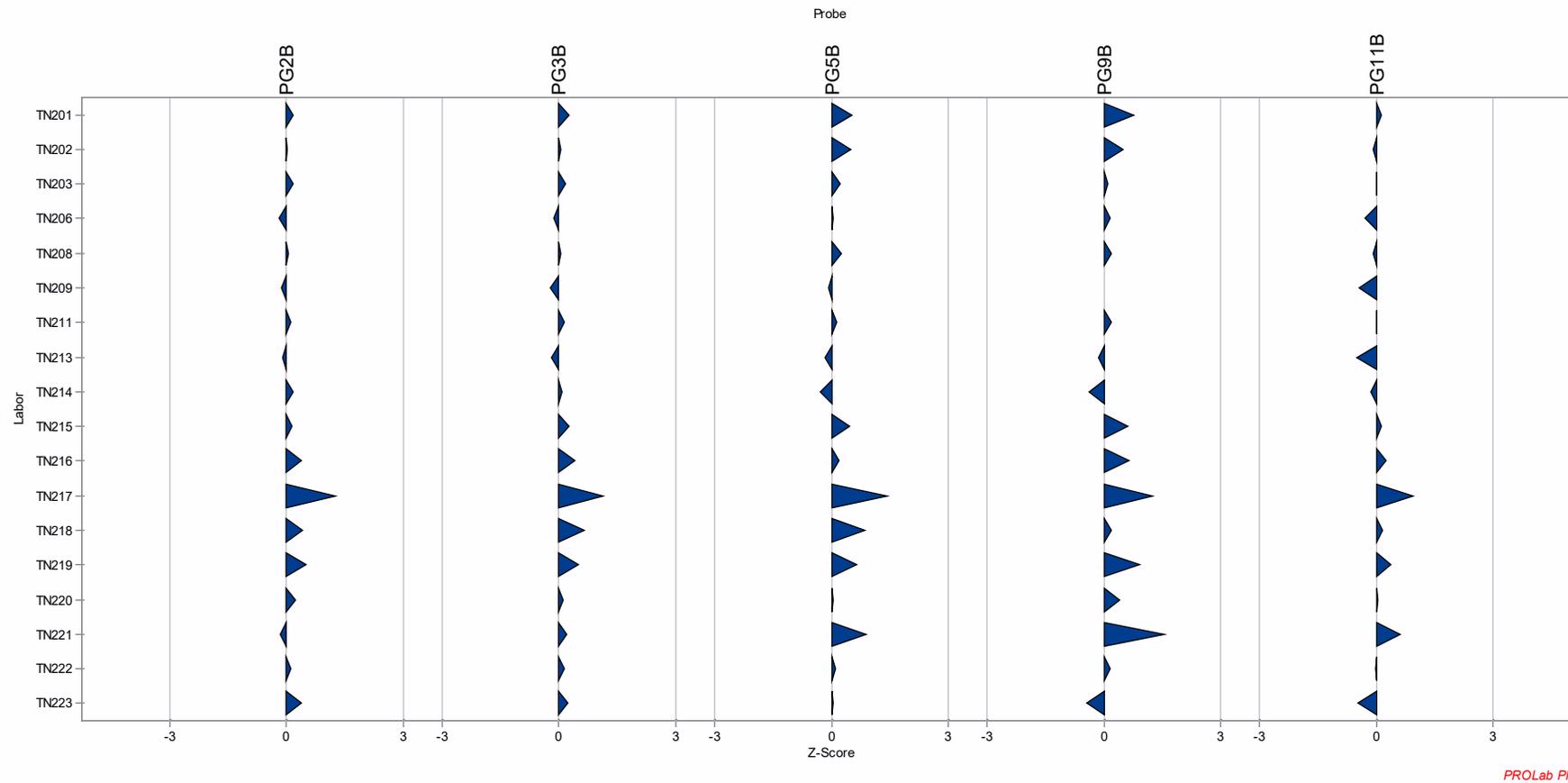


Abbildung 35: Prüfgasangebot 11 B Komponente Stickstoffmonoxid



PROLab Plus

Abbildung 36: z<sup>1</sup>-score Übersicht Stickstoffmonoxid 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, 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<sub>n</sub>-Zahl berechnet:

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

x      Konzentration des TN

X      zugewiesener Wert (Sollwert)

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

U<sub>ref</sub>    erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes (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  $\sigma_p$  sind:

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

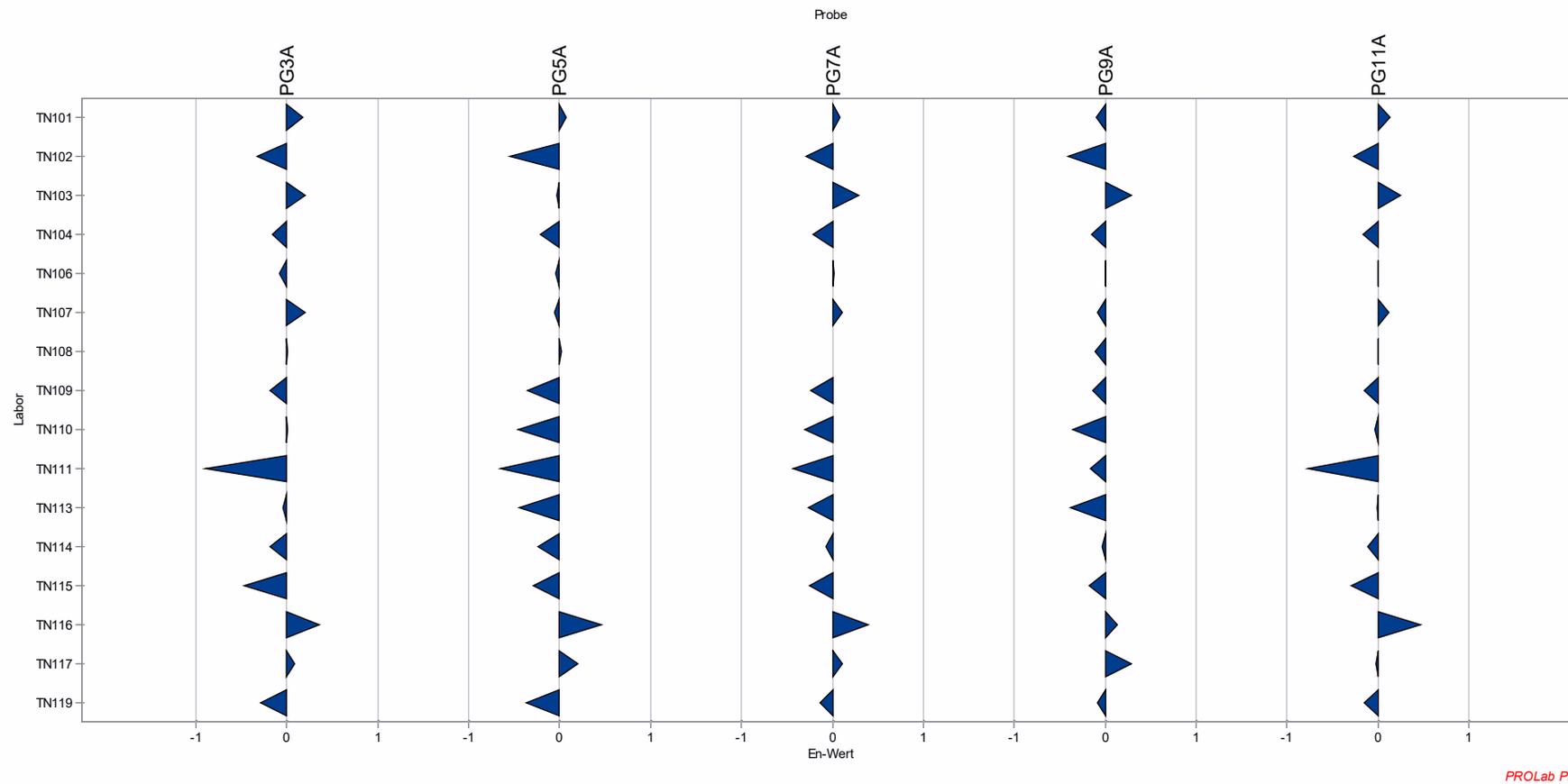
Gas	$\sigma_p = a \cdot c + b$	
	a	b nmol/mol
SO <sub>2</sub>	0,022	1
CO	0,024	100
O <sub>3</sub>	0,020	1
NO	0,024	1
NO <sub>2</sub>	0,020	1

## 4.2 Gruppe I

### 4.2.1 E<sub>n</sub>-Zahlen Stickstoffdioxid

**Tabelle 14:** E<sub>n</sub>-Zahlen und Standardunsicherheiten für die Stickstoffdioxid-Bewertungsangebote der Gruppe I

TN	PG3A		PG5A		PG7A		PG9A		PG11A	
	E <sub>n</sub>	u(x) [ppb]								
TN101	0,2	6,7	0,1	3,7	0,1	2,2	-0,1	1,0	0,1	4,4
TN102	-0,3	2,4	-0,6	1,4	-0,3	1,0	-0,4	0,7	-0,3	1,6
TN103	0,2	5,5	0,0	3,1	0,3	1,9	0,3	0,9	0,2	3,7
TN104	-0,2	3,3	-0,2	2,2	-0,2	1,6	-0,1	1,1	-0,2	2,4
TN106	-0,1	10,4	0,0	5,8	0,0	3,5	0,0	1,4	0,0	6,9
TN107	0,2	6,7	-0,1	3,7	0,1	2,2	-0,1	1,0	0,1	4,3
TN108	0,0	6,6	0,0	3,7	0,0	2,2	-0,1	1,0	0,0	4,3
TN109	-0,2	6,9	-0,4	4,1	-0,2	2,9	-0,1	2,2	-0,2	4,7
TN110	0,0	6,9	-0,5	4,1	-0,3	2,9	-0,4	2,2	0,0	4,7
TN111	-0,9	3,0	-0,7	2,2	-0,4	2,2	-0,2	2,3	-0,8	2,3
TN113	0,0	4,3	-0,4	2,1	-0,3	1,3	-0,4	0,8	0,0	2,6
TN114	-0,2	9,7	-0,2	5,4	-0,1	3,2	0,0	1,4	-0,1	6,4
TN115	-0,5	4,5	-0,3	2,6	-0,2	1,6	-0,2	0,8	-0,3	3,0
TN116	0,4	2,8	0,5	1,7	0,4	1,1	0,1	0,8	0,5	1,9
TN117	0,1	3,4	0,2	2,2	0,1	1,6	0,3	1,1	0,0	2,5
TN119	-0,3	3,1	-0,4	1,9	-0,1	1,4	-0,1	1,1	-0,2	2,2



PROLab Plus

Abbildung 37:  $E_n$ -Zahlen Stickstoffdioxid Gruppe I

## 4.2.2 E<sub>n</sub>-Zahlen Ozon

**Tabelle 15:** E<sub>n</sub>-Zahlen und Standardunsicherheiten für die Ozon-Bewertungsangebote der Gruppe I

TN	PG4A		PG6A		PG8A		PG10A		PG12A	
	E <sub>n</sub>	u(x) [ppb]								
TN101	0,3	5,5	0,4	2,9	0,3	2,0	0,3	1,2	0,4	3,7
TN102	0,1	2,3	0,0	1,2	0,1	0,9	0,0	0,6	0,1	1,5
TN103	-0,2	2,8	-0,1	1,6	0,0	1,3	0,1	1,0	0,0	1,9
TN104	-0,3	1,8	-0,2	1,1	-0,1	0,8	0,0	0,5	-0,2	1,3
TN105	0,0	2,8	-0,1	1,5	-0,2	1,2	-0,2	0,9	-0,1	1,9
TN106	-0,2	7,1	-0,2	3,3	-0,1	2,3	0,0	1,1	-0,1	4,3
TN107	0,0	2,8	-0,1	1,5	-0,2	1,2	-0,2	0,9	-0,1	1,9
TN109	-0,2	6,0	-0,2	3,1	-0,1	2,2	-0,1	1,1	-0,2	4,0
TN110	-0,1	6,0	-0,2	3,1	-0,3	2,2	-0,2	1,1	-0,1	4,0
TN111	-0,1	6,9	-0,1	3,6	-0,2	2,5	-0,1	1,3	-0,1	4,6
TN112	-0,4	2,0	-0,1	1,1	-0,1	0,8	0,4	0,6	-0,1	1,4
TN113	0,4	2,2	0,4	1,2	0,5	0,9	0,6	0,7	0,5	1,5
TN114	0,0	5,5	0,1	2,9	0,0	2,0	0,0	1,1	0,1	3,6
TN115	-0,2	5,4	-0,1	2,8	-0,1	1,9	0,1	0,9	-0,1	3,6
TN117	0,0	1,8	0,0	1,1	0,0	0,8	0,0	0,5	0,0	1,3
TN119	-0,2	2,0	-0,2	1,1	-0,2	0,8	-0,1	0,6	-0,1	1,4

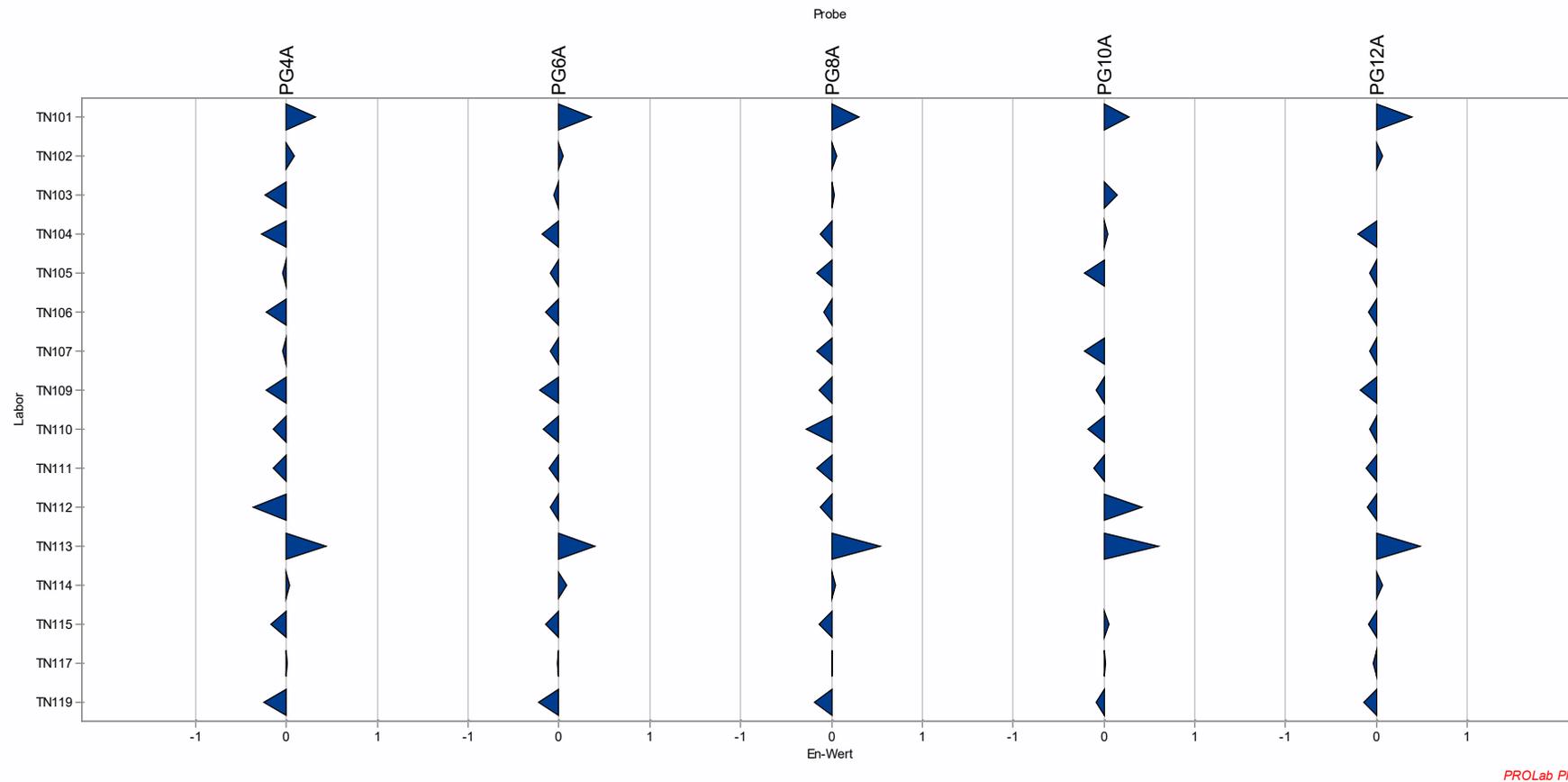


Abbildung 38: En-Zahlen Ozon Gruppe I

### 4.2.3 E<sub>n</sub>-Zahlen Stickstoffmonoxid

**Tabelle 16:** E<sub>n</sub>-Zahlen und Standardunsicherheiten für die NO-Bewertungsangebote der Gruppe I

TN	PG2A		PG3A		PG5A		PG9A		PG11A	
	E <sub>n</sub>	u(x) [ppb]								
TN101	0,2	18,0	0,2	11,6	0,2	3,7	0,3	1,8	0,1	9,3
TN102	-0,4	5,3	-0,3	3,4	-0,2	1,2	0,1	0,8	-0,4	2,8
TN103	-0,3	10,4	-0,2	6,7	-0,1	2,2	0,1	1,2	-0,2	5,4
TN104	0,2	7,8	0,3	5,3	0,3	2,2	0,2	1,4	0,2	4,4
TN106	-0,1	28,4	0,0	18,4	0,0	5,7	0,1	2,7	0,0	14,6
TN107	-0,1	17,9	-0,1	11,6	0,0	3,6	0,2	1,8	-0,1	9,2
TN109	-0,1	13,2	-0,2	8,5	0,1	2,8	0,1	1,5	-0,2	6,8
TN110	-0,3	13,2	-0,5	8,5	-0,5	2,8	-0,5	1,5	-0,6	6,8
TN111	-0,7	6,4	-0,7	3,9	-0,5	2,0	-0,3	2,1	-0,9	3,1
TN113	0,2	12,2	0,2	7,3	0,4	3,0	0,5	1,4	0,1	6,1
TN114	-0,4	25,9	-0,3	16,7	-0,4	5,2	-0,3	2,5	-0,4	13,3
TN115	-0,2	12,4	-0,2	8,0	0,0	2,6	0,1	1,3	-0,3	6,4
TN117	0,4	7,9	0,2	5,3	-0,1	2,2	-0,3	1,4	0,1	4,4
TN119	-0,3	7,8	-0,2	5,1	-0,1	1,9	0,0	1,2	-0,3	4,1

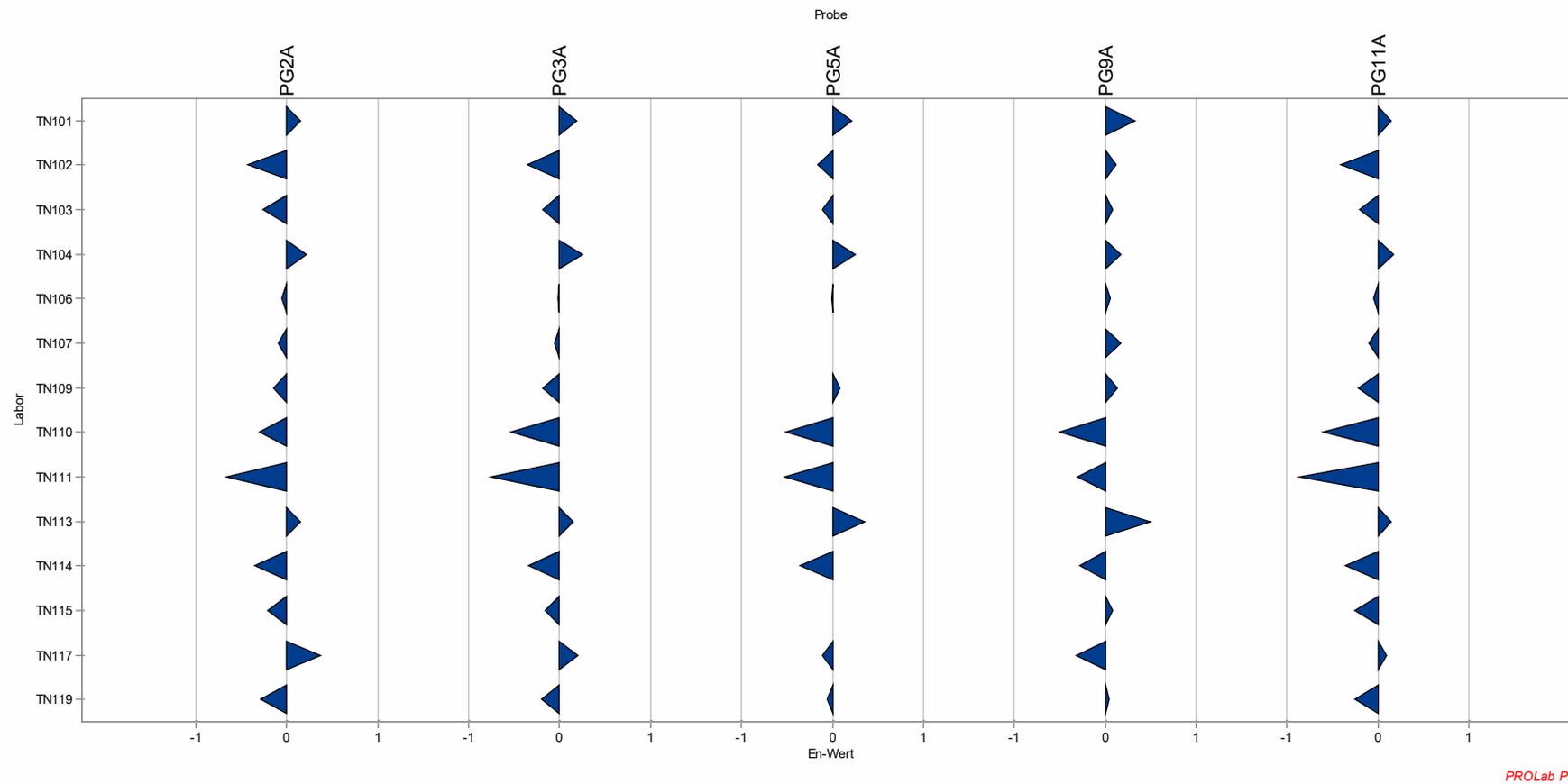


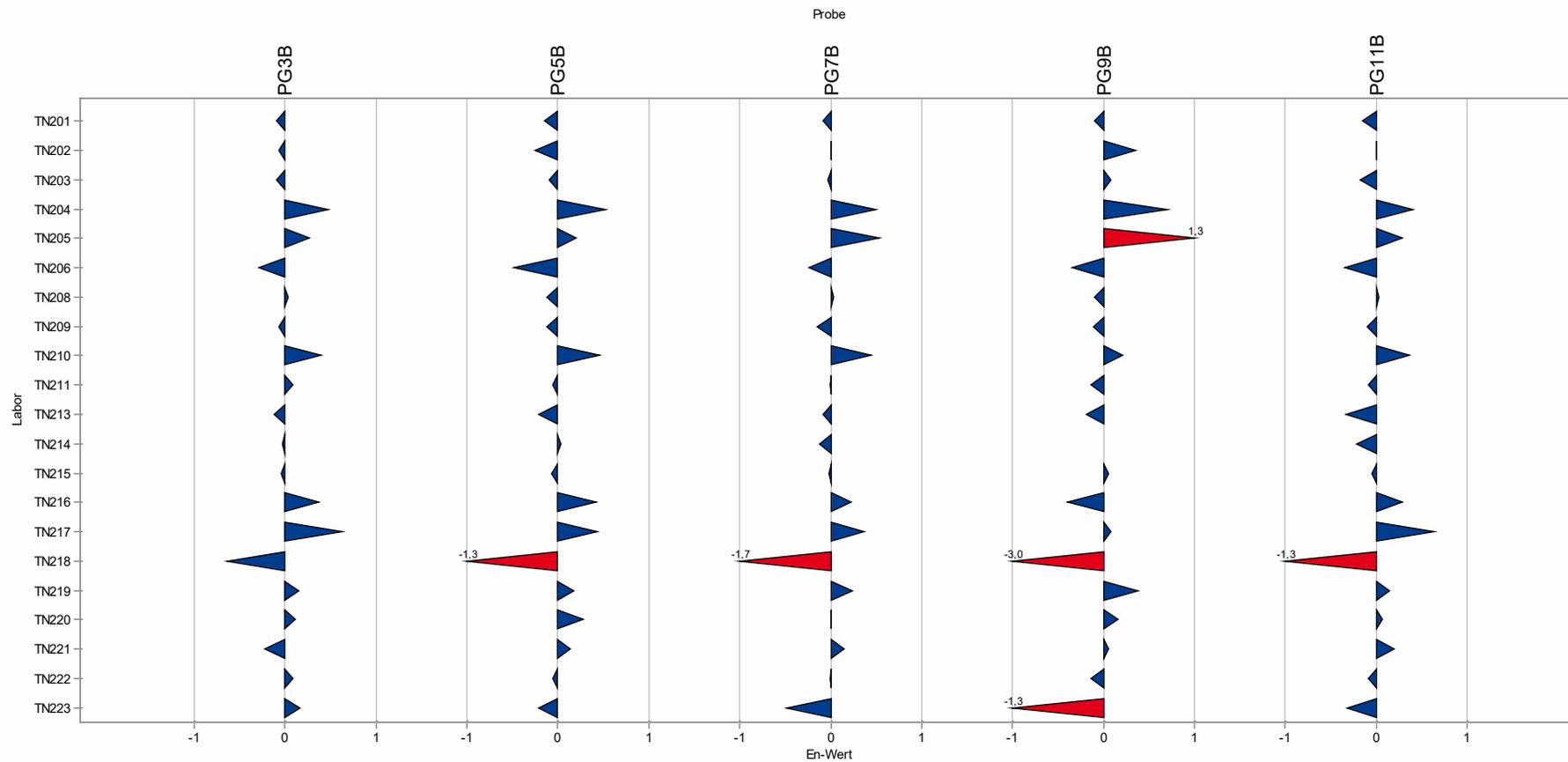
Abbildung 39:  $E_n$ -Zahlen Stickstoffmonoxid Gruppe I

## 4.3 Gruppe II

### 4.3.1 E<sub>n</sub>-Zahlen Stickstoffdioxid

**Tabelle 17:** E<sub>n</sub>-Zahlen und Standardunsicherheiten für die Stickstoffdioxid-Bewertungsangebote der Gruppe II

TN	PG3A		PG5A		PG7A		PG9A		PG11A	
	E <sub>n</sub>	u(x) [ppb]								
TN201	-0,1	6,8	-0,1	3,7	-0,1	2,2	-0,1	1,0	-0,2	4,4
TN202	-0,1	3,8	-0,3	2,1	0,0	1,2	0,4	0,4	0,0	2,5
TN203	-0,1	3,4	-0,1	2,2	0,0	1,6	0,1	1,1	-0,2	2,4
TN204	0,5	3,1	0,5	1,7	0,5	1,0	0,7	0,4	0,4	2,0
TN205	0,3	3,7	0,2	2,0	0,5	1,2	1,3	0,5	0,3	2,4
TN206	-0,3	2,4	-0,5	1,4	-0,2	1,0	-0,3	0,7	-0,4	1,6
TN208	0,0	6,9	-0,1	3,8	0,0	2,2	-0,1	1,0	0,0	4,5
TN209	-0,1	12,9	-0,1	5,2	-0,2	2,9	-0,1	1,8	-0,1	9,6
TN210	0,4	2,8	0,5	1,7	0,4	1,0	0,2	0,7	0,4	1,9
TN211	0,1	2,9	-0,1	2,0	0,0	1,6	-0,1	1,2	-0,1	2,2
TN213	-0,1	8,3	-0,2	3,3	-0,1	6,6	-0,2	1,6	-0,3	6,1
TN214	0,0	3,4	0,0	2,2	-0,1	1,6	0,0	1,1	-0,2	2,4
TN215	0,0	6,8	-0,1	3,7	0,0	2,2	0,0	1,0	-0,1	4,4
TN216	0,4	6,3	0,4	3,5	0,2	2,0	-0,4	0,7	0,3	4,1
TN217	0,6	6,5	0,4	3,5	0,4	2,5	0,1	2,5	0,6	4,2
TN218	-0,6	4,3	-1,3	2,3	-1,7	1,3	-3,0	0,5	-1,3	2,7
TN219	0,2	7,9	0,2	4,3	0,2	2,5	0,4	0,9	0,1	5,1
TN220	0,1	4,8	0,3	2,7	0,0	1,5	0,2	0,6	0,1	3,1
TN221	-0,2	6,0	0,1	6,0	0,2	6,0	0,1	6,0	0,2	6,0
TN222	0,1	2,9	-0,1	2,0	0,0	1,6	-0,1	1,2	-0,1	2,2
TN223	0,2	4,5	-0,2	2,4	-0,5	1,4	-1,3	0,5	-0,3	2,8

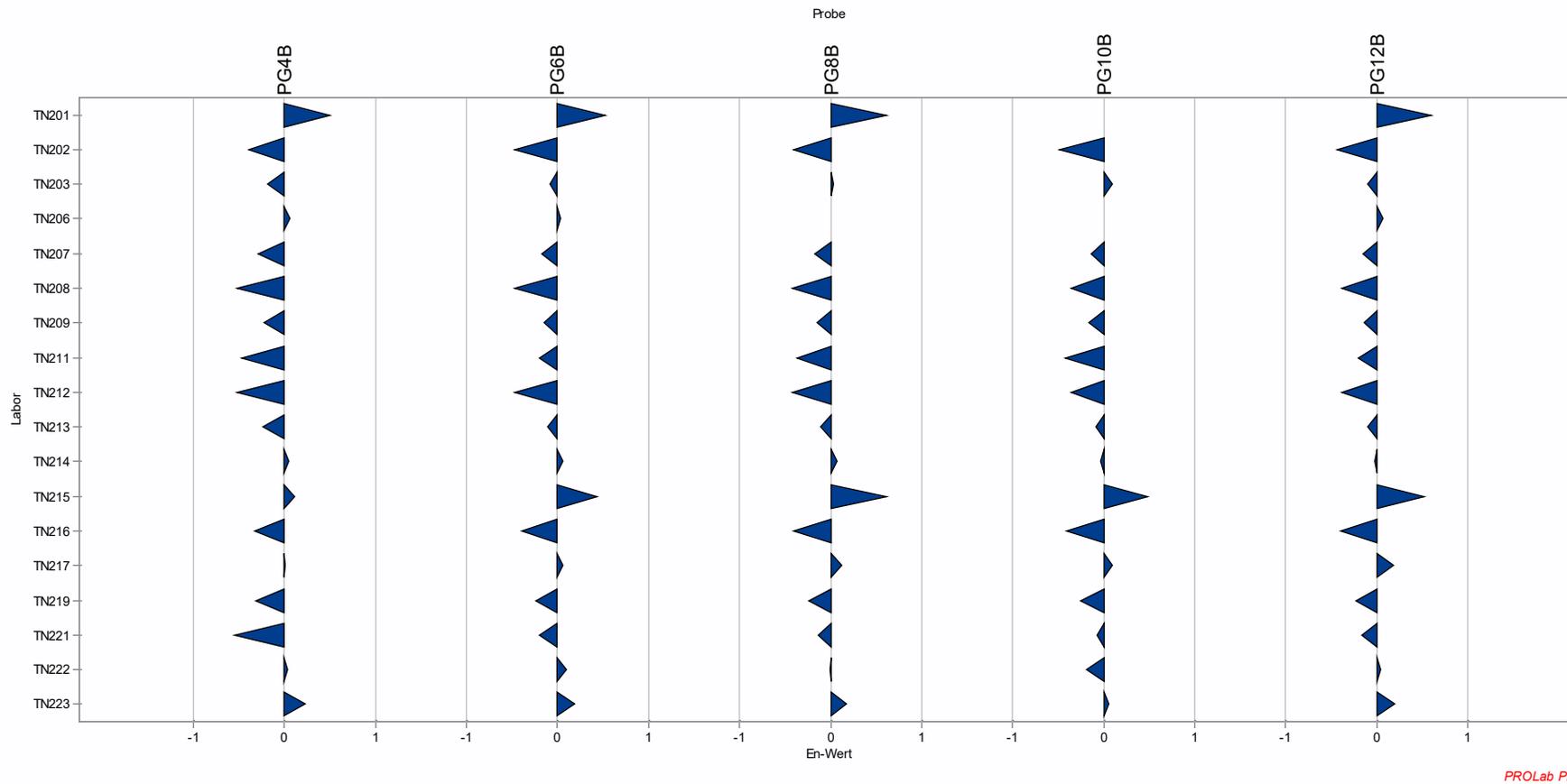


PROLab Plus

Abbildung 40: En-Zahlen Stickstoffdioxid Gruppe II

4.3.2 E<sub>n</sub>-Zahlen OzonTabelle 18: E<sub>n</sub>-Zahlen und Standardunsicherheiten für die O<sub>3</sub>-Bewertungsangebote der Gruppe II

TN	PG4A		PG6A		PG8A		PG10A		PG12A	
	E <sub>n</sub>	u(x) [ppb]								
TN201	0,5	2,1	0,5	1,1	0,6	0,7	0,0	0,4	0,6	1,4
TN202	-0,4	3,7	-0,5	1,8	-0,4	1,2	-0,5	0,5	-0,4	2,4
TN203	-0,2	1,8	-0,1	1,1	0,0	0,8	0,1	0,5	-0,1	1,3
TN206	0,1	2,4	0,0	1,3	0,0	1,0	0,0	0,6	0,1	1,6
TN207	-0,3	9,5	-0,2	4,8	-0,2	3,3	-0,1	1,8	-0,2	6,2
TN208	-0,5	3,4	-0,5	1,8	-0,4	1,3	-0,4	0,7	-0,4	2,2
TN209	-0,2	4,7	-0,1	2,4	-0,2	1,6	-0,2	0,6	-0,1	3,1
TN211	-0,5	2,8	-0,2	1,9	-0,4	1,6	-0,4	1,2	-0,2	2,2
TN212	-0,5	3,4	-0,5	1,8	-0,4	1,3	-0,4	0,7	-0,4	2,2
TN213	-0,2	7,8	-0,1	4,0	-0,1	2,7	-0,1	1,1	-0,1	5,1
TN214	0,1	1,8	0,1	1,1	0,1	0,8	0,0	0,5	0,0	1,3
TN215	0,1	2,0	0,4	1,1	0,6	0,7	0,5	0,4	0,5	1,4
TN216	-0,3	3,7	-0,4	1,9	-0,4	1,1	-0,4	0,6	-0,4	2,3
TN217	0,0	6,2	0,1	3,1	0,1	3,0	0,1	3,0	0,2	4,0
TN219	-0,3	4,1	-0,2	2,1	-0,2	1,5	-0,3	0,8	-0,2	2,7
TN221	-0,5	5,4	-0,2	5,4	-0,1	5,4	-0,1	5,4	-0,2	5,3
TN222	0,0	2,9	0,1	1,9	0,0	1,6	-0,2	1,2	0,0	2,2
TN223	0,2	4,0	0,2	2,0	0,2	1,3	0,1	0,5	0,2	2,6



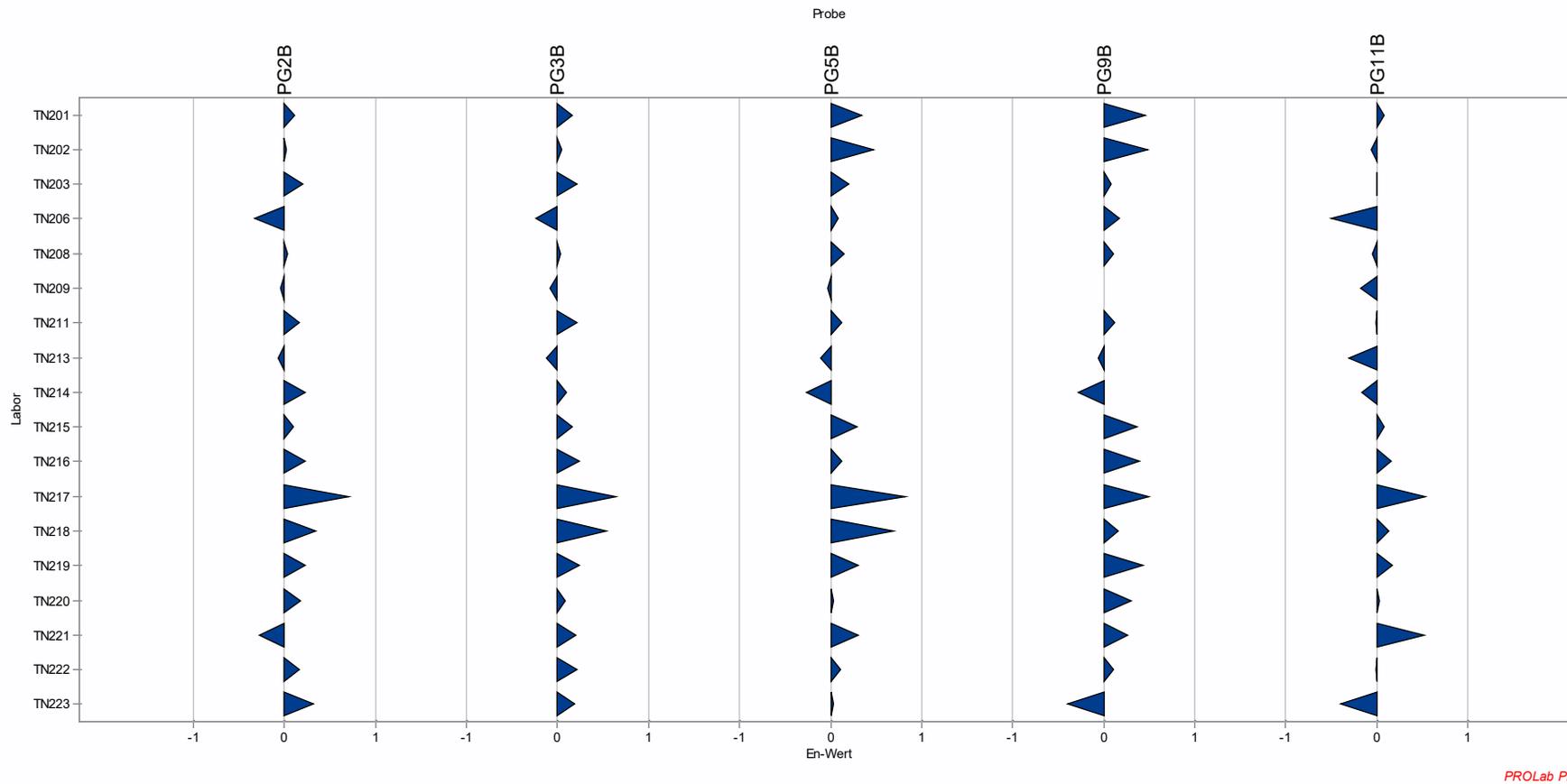
PROLab Plus

Abbildung 41: En-Zahlen Ozon Gruppe II

### 4.3.3 E<sub>n</sub>-Zahlen Stickstoffmonoxid

**Tabelle 19:** E<sub>n</sub>-Zahlen und Standardunsicherheiten für die NO-Bewertungsangebote der Gruppe II

TN	PG2A		PG3A		PG5A		PG9A		PG11A	
	E <sub>n</sub>	u(x) [ppb]								
TN201	0,1	15,3	0,2	9,8	0,3	3,2	0,5	1,6	0,1	7,8
TN202	0,0	10,4	0,0	6,6	0,5	2,1	0,5	1,0	-0,1	5,3
TN203	0,2	7,8	0,2	5,3	0,2	2,2	0,1	1,4	0,0	4,4
TN206	-0,3	5,4	-0,2	3,5	0,1	1,2	0,2	0,8	-0,5	2,8
TN208	0,0	18,6	0,0	11,9	0,1	3,8	0,1	1,9	-0,1	9,5
TN209	0,0	25,7	-0,1	16,3	0,0	5,2	0,0	2,5	-0,2	13,0
TN211	0,2	6,2	0,2	4,3	0,1	2,0	0,1	1,5	0,0	3,7
TN213	-0,1	16,5	-0,1	10,5	-0,1	3,3	-0,1	2,7	-0,3	8,3
TN214	0,2	7,8	0,1	5,3	-0,3	2,2	-0,3	1,4	-0,2	4,4
TN215	0,1	15,2	0,2	9,8	0,3	3,2	0,4	1,6	0,1	7,8
TN216	0,2	16,9	0,2	10,8	0,1	3,4	0,4	1,6	0,2	8,6
TN217	0,7	17,7	0,6	11,3	0,8	3,6	0,5	2,5	0,5	9,0
TN218	0,3	12,1	0,5	7,8	0,7	2,5	0,2	1,1	0,1	6,2
TN219	0,2	21,6	0,2	13,8	0,3	4,3	0,4	2,1	0,2	11,0
TN220	0,2	13,1	0,1	8,3	0,0	2,6	0,3	1,3	0,0	6,7
TN221	-0,3	6,0	0,2	6,0	0,3	6,0	0,3	6,0	0,5	6,0
TN222	0,2	6,2	0,2	4,3	0,1	2,0	0,1	1,5	0,0	3,7
TN223	0,3	12,1	0,2	7,7	0,0	2,4	-0,4	1,1	-0,4	6,0



PROLab Plus

Abbildung 42: En-Zahlen Stickstoffmonoxid Gruppe II

## 4.4 Feuchte Prüfgase

Zusätzlich zu den Bewertungsangeboten wurden die Prüfgase 13 bis 15 dosiert (siehe Zeitplan unter Abschnitt 1.2). Das Prüfgas wurde zusätzlich mit Wasserdampf angefeuchtet. Die rel. Feuchte betrug bei den Prüfgasangeboten 13 bis 15 bei beiden TN-Gruppen ca. 6 %.

Der Einfluss der Befeuchtung des Nullgases lässt sich unter 4.4.1 entnehmen. Die geringe Befeuchtung führt zu keiner wesentlichen Verschiebung des Messergebnisses. Der Mittelwert der TN-Messwerte (siehe Abbildungen 43 und 45) beträgt 0,4 nmol/mol bzw. - 0,2 nmol/mol und ist somit unterhalb der Bestimmungsgrenze des Verfahrens. Gleiches gilt für Stickstoffdioxid (siehe Abbildungen 44 und 47). Hier beträgt der TN-Mittelwert 0,2 nmol/mol.

Das Prüfgasangebot PG 14 enthält die gleiche Konzentration von ca. 500 ppb Stickstoffmonoxid wie das Prüfgasangebot PG 2. Zusätzlich wurde das Prüfgas PG 14 mit Wasserdampf auf 6 % rel. Feuchte angefeuchtet. Die Differenz zwischen den TN-Messwerten für PG 2 und PG 14 ist also im Wesentlichen durch die Querempfindlichkeit der Messgeräte auf Wasserdampf zurückzuführen. Die zeitliche Drift der zur Dosierung verwendeten MFC ist hier vernachlässigbar. Abbildung 49 und Abbildung 51 geben einen Überblick über die TN-Messwerte für das angefeuchtete NO-Prüfgas 14. Die Differenz durch Querempfindlichkeit liegt hier knapp unter 1 % (ca. 4 nmol/mol) wie Abbildung 50 und Abbildung 52 zeigen.

Abschließend wurde das Prüfgasangebot 15 dosiert. Es handelt sich um eine analog zum PG 3 durchgeführte GPT, die auch mit Wasserdampf auf 6 % rel. Feuchte gebracht wurde. Abbildung 53 und Abbildung 57 zeigen die TN-Messwerte für Stickstoffmonoxid, Abbildung 54 und Abbildung 58 die TN-Messwerte für Stickstoffdioxid. Die Differenzen für PG 3 - PG 15 geben dann Auskunft über die Höhe der Querempfindlichkeiten gegenüber Wasserdampf für NO und NO<sub>2</sub>. Für Stickstoffmonoxid beträgt die Querempfindlichkeit um die 4 bis 5 nmol/mol (siehe Abbildungen 55 und 59), für Stickstoffdioxid mit - 0,1 bzw. - 0,3 nmol/mol unterhalb der Bestimmungsgrenze, wie Abbildung 56 und Abbildung 60 zeigen.

### 4.4.1 Nullgas 6 % rel. Feuchte

Probe: PG13A  
 Merkmal: Stickstoffmonoxid  
 Anzahl Labore in Berechnung: 14  
 zugewiesener Wert: -0,4 nmol/mol (empirischer Wert)  
 Rel. Soll-Stdabw.: nicht verfügbar  
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: -1,6 - 0,9 nmol/mol ( $|Z\text{-Score}| \leq 2,0$ )

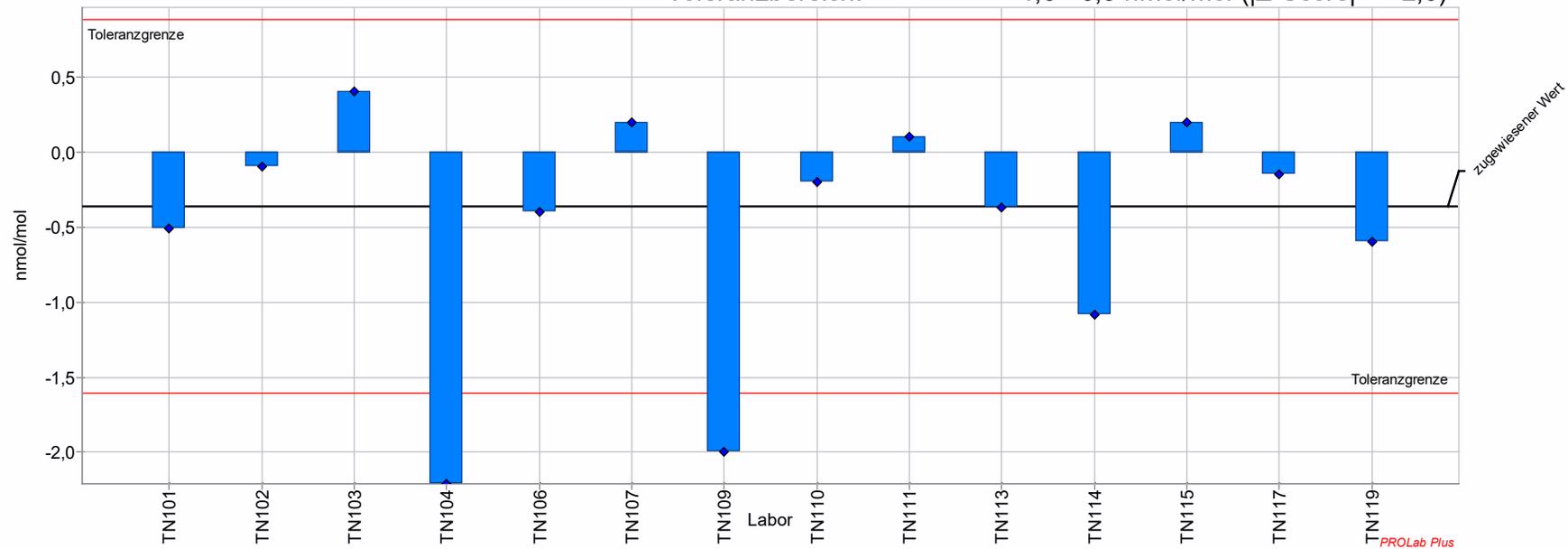


Abbildung 43: Prüfgas 13 A Nullgas mit 6 % rel. Feuchte - Messwerte Stickstoffmonoxid

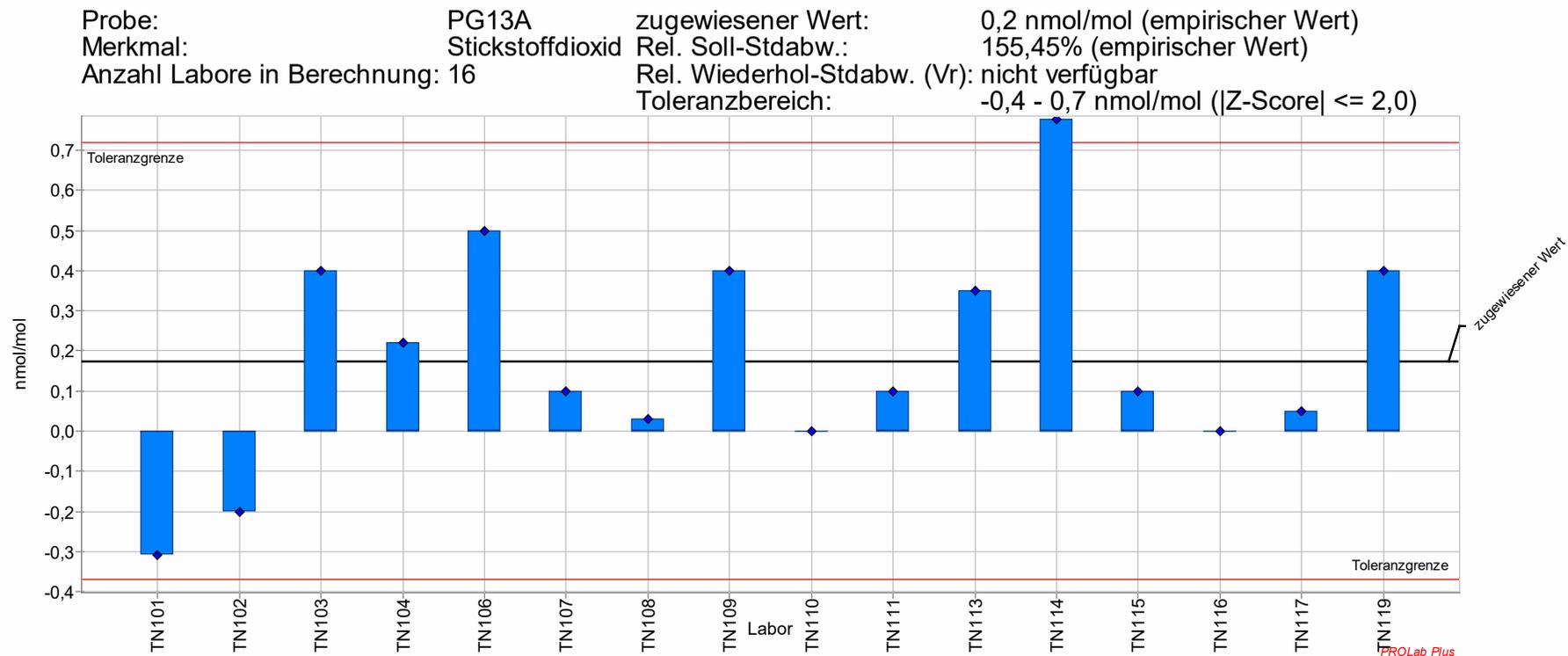


Abbildung 44: Prüfgas 13 A Nullgas mit 6 % rel. Feuchte - Messwerte Stickstoffdioxid

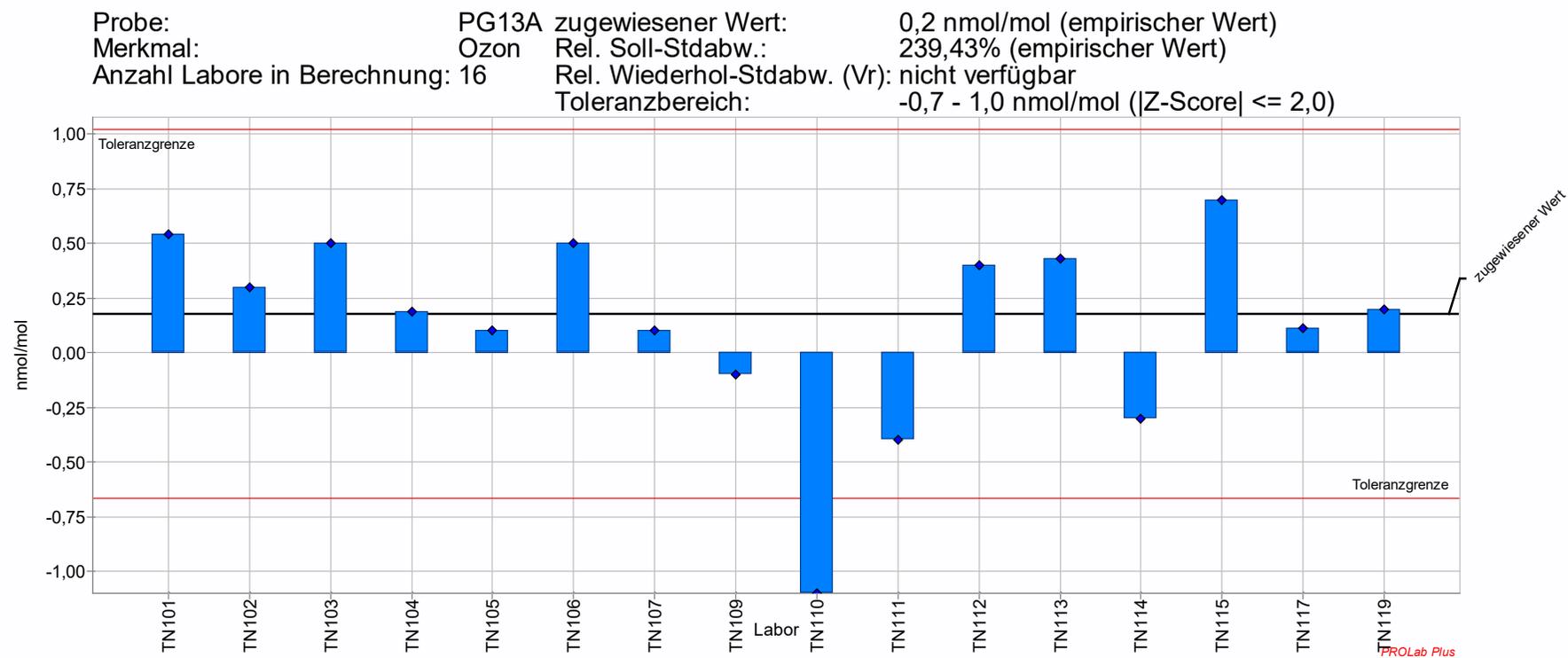
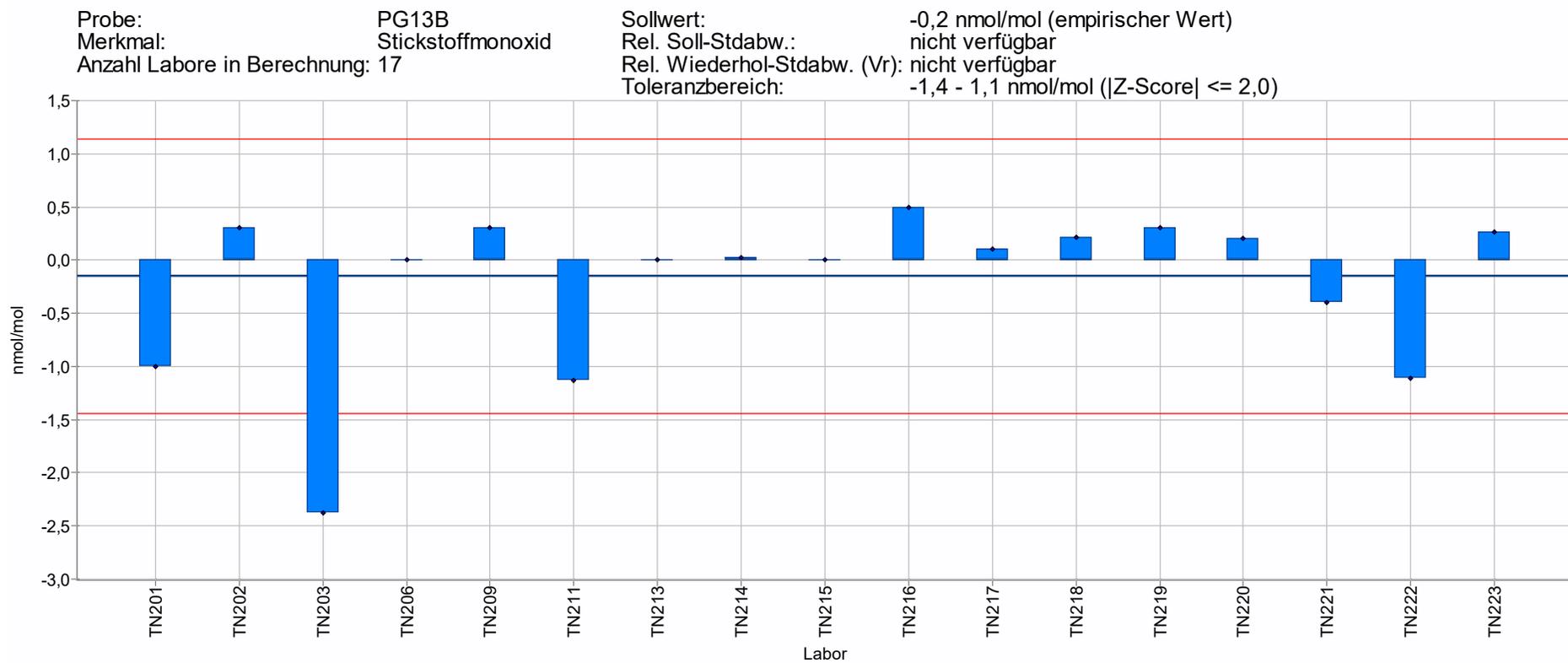
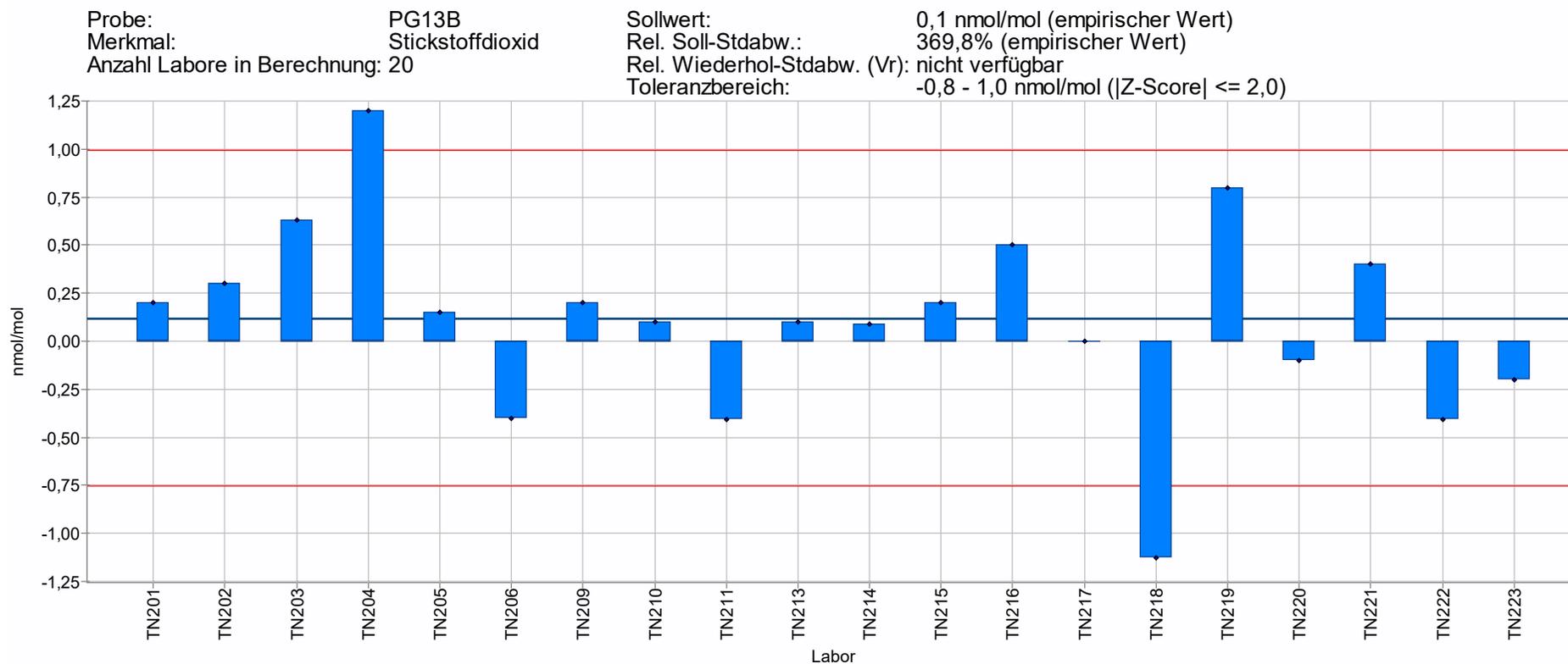


Abbildung 45: Prüfgas 13 A Nullgas mit 6 % rel. Feuchte - Messwerte Ozon



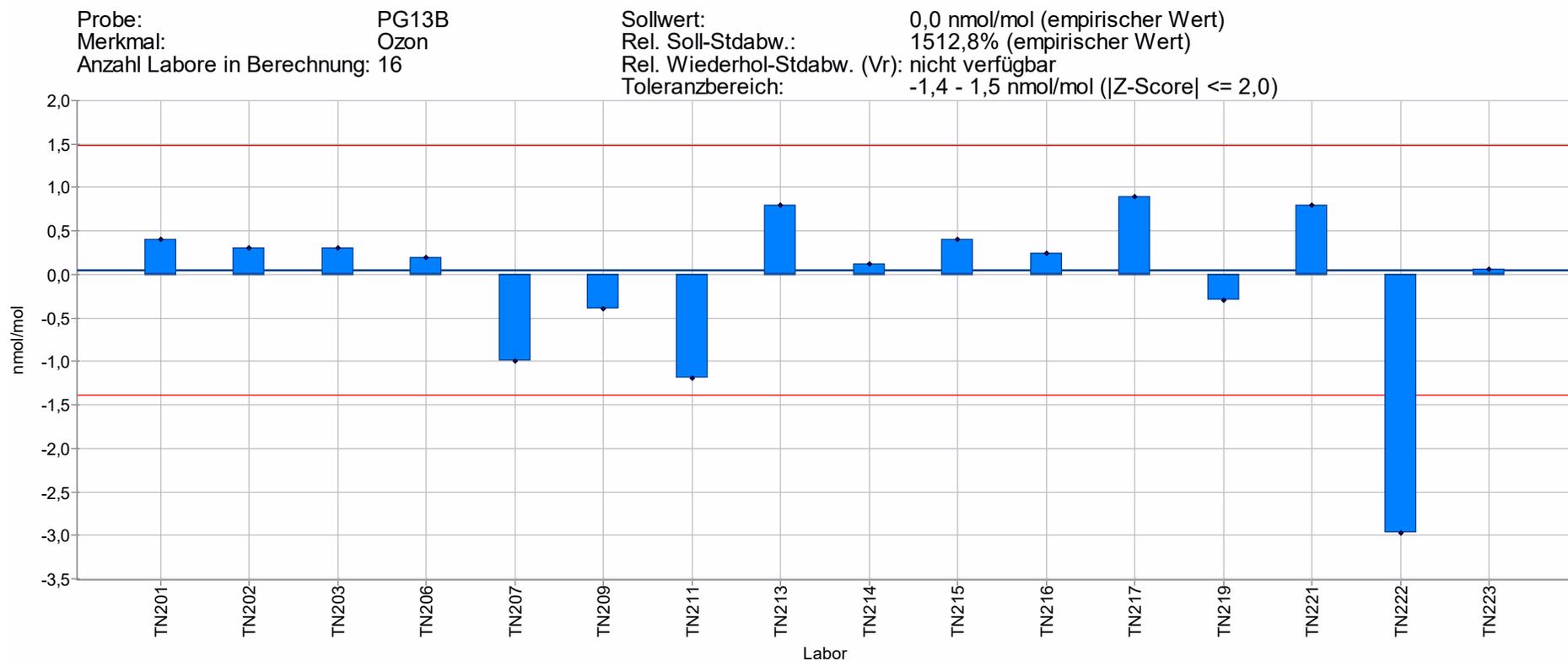
PROLab Plus

Abbildung 46: Prüfgas 13 B Nullgas mit 6 % rel. Feuchte - Messwerte Stickstoffmonoxid



PROLab Plus

**Abbildung 47:** Prüfgas 13 B Nullgas mit 6 % rel. Feuchte - Messwerte Stickstoffdioxid



PROLab Plus

Abbildung 48: Prüfgas 13 B Nullgas mit 6 % rel. Feuchte - Messwerte Ozon

4.4.2 500 ppb NO / 6 % rel. Feuchte

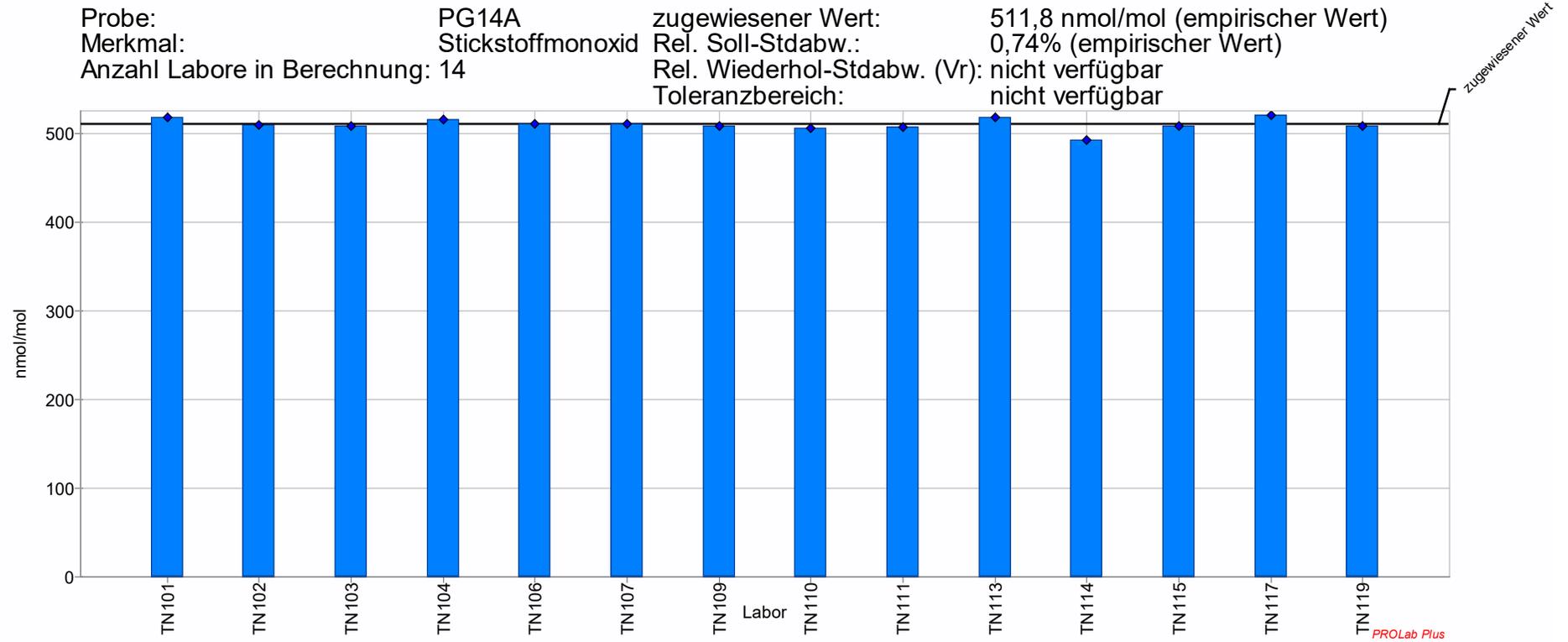
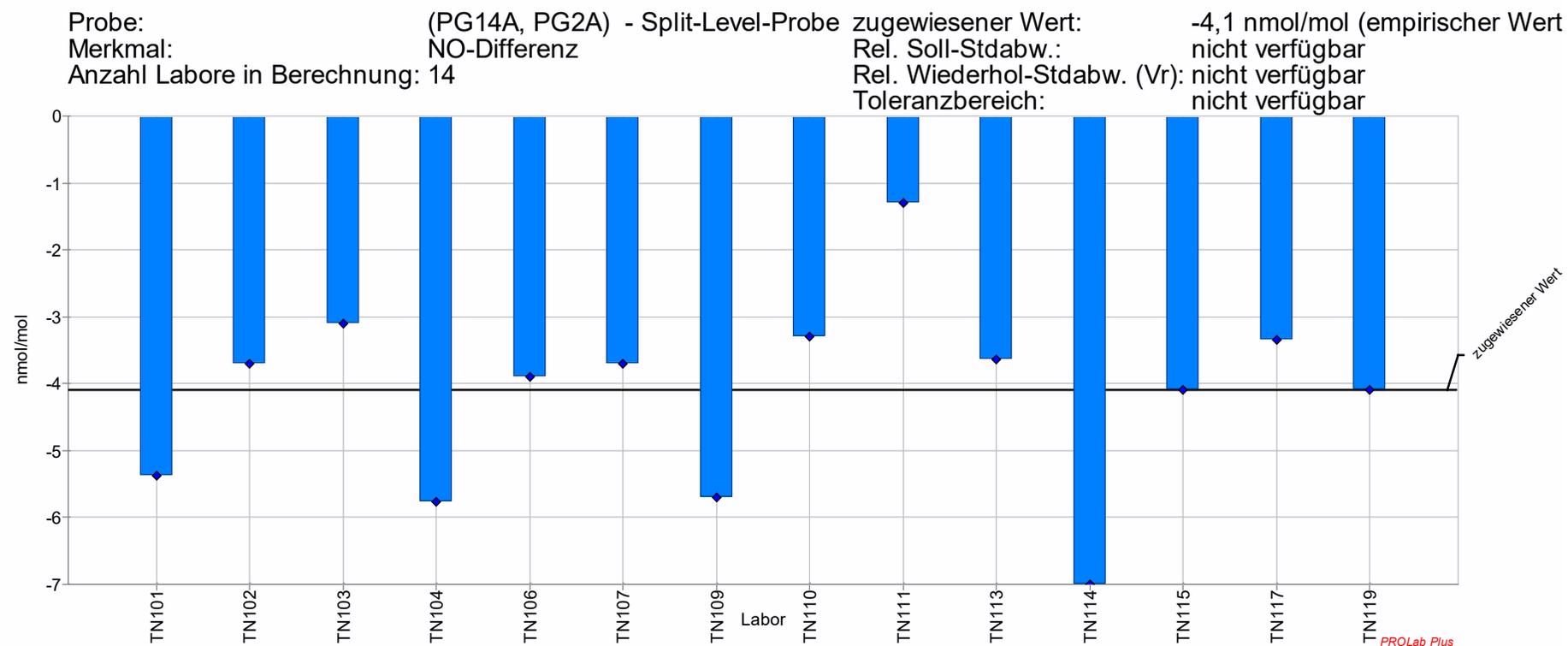


Abbildung 49: Prüfgas 14 A - ca. 500 ppb NO / 6 % rel. Feuchte



**Abbildung 50:** Differenz der TN-Messwerte für die Prüfgase 14 A – 2 A durch Befeuchtung für die Komponente Stickstoffmonoxid

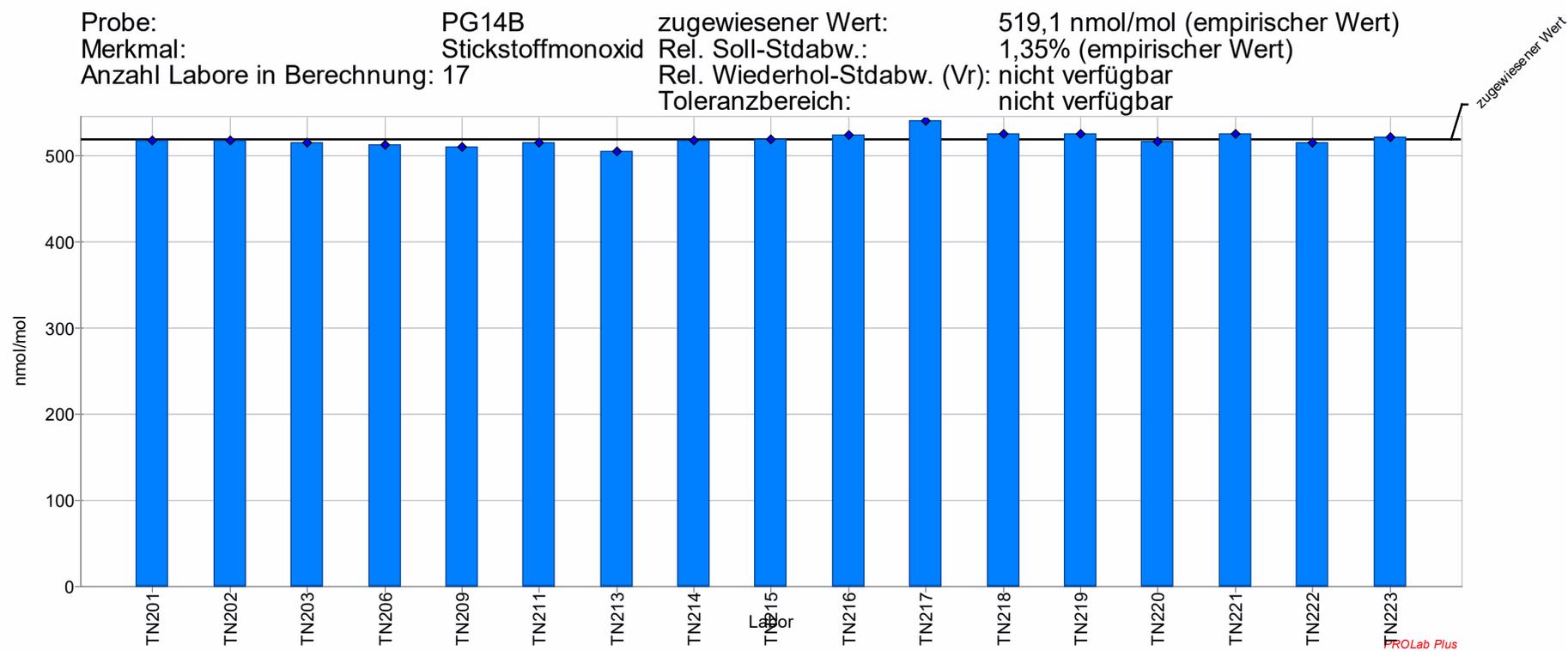


Abbildung 51: Prüfgas 14 B - ca. 500 ppb NO / 6 % rel. Feuchte

Probe: (PG14B, PG2B) - Split-Level-Probe zugewiesener Wert: -4,1 nmol/mol (empirischer Wert)  
 Merkmal: NO-Differenz Rel. Soll-Stdabw.: nicht verfügbar  
 Anzahl Labore in Berechnung: 17 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: nicht verfügbar

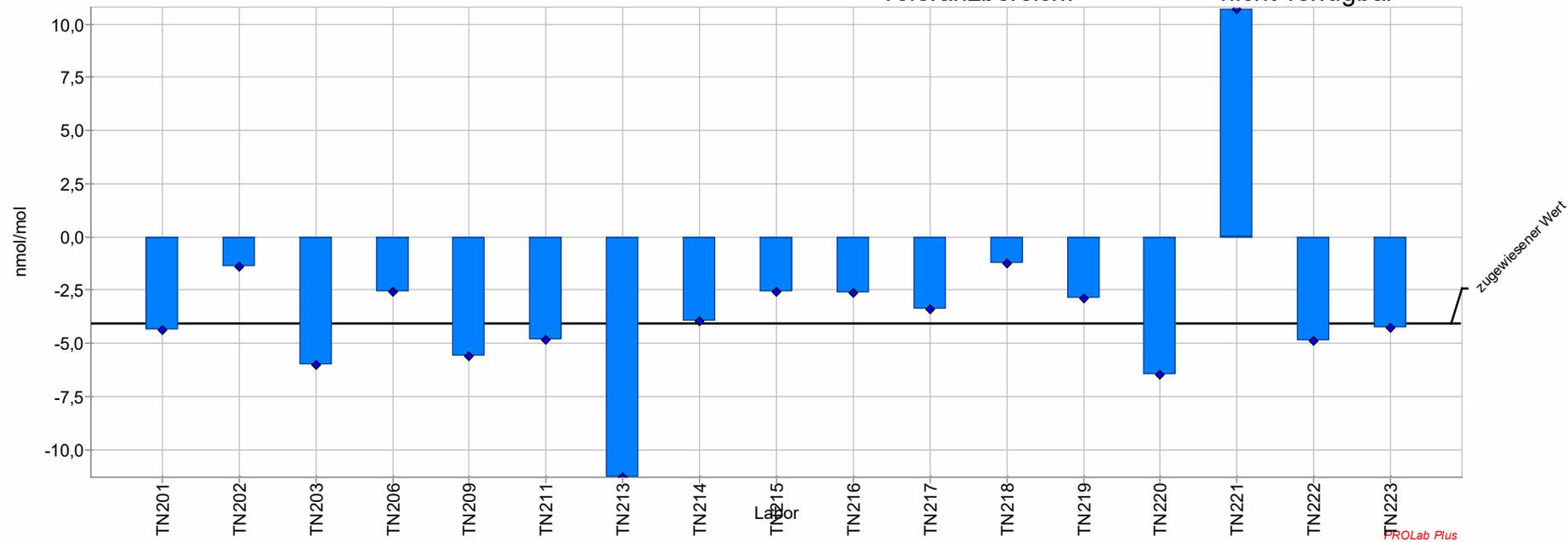


Abbildung 52: Differenz der TN-Messwerte für die Prüfgase 14 B – 2 B durch Befeuchtung für die Komponente Stickstoffmonoxid

#### 4.4.3 GPT 300 ppb NO / 200 ppb NO<sub>2</sub> / 6 % rel. Feuchte

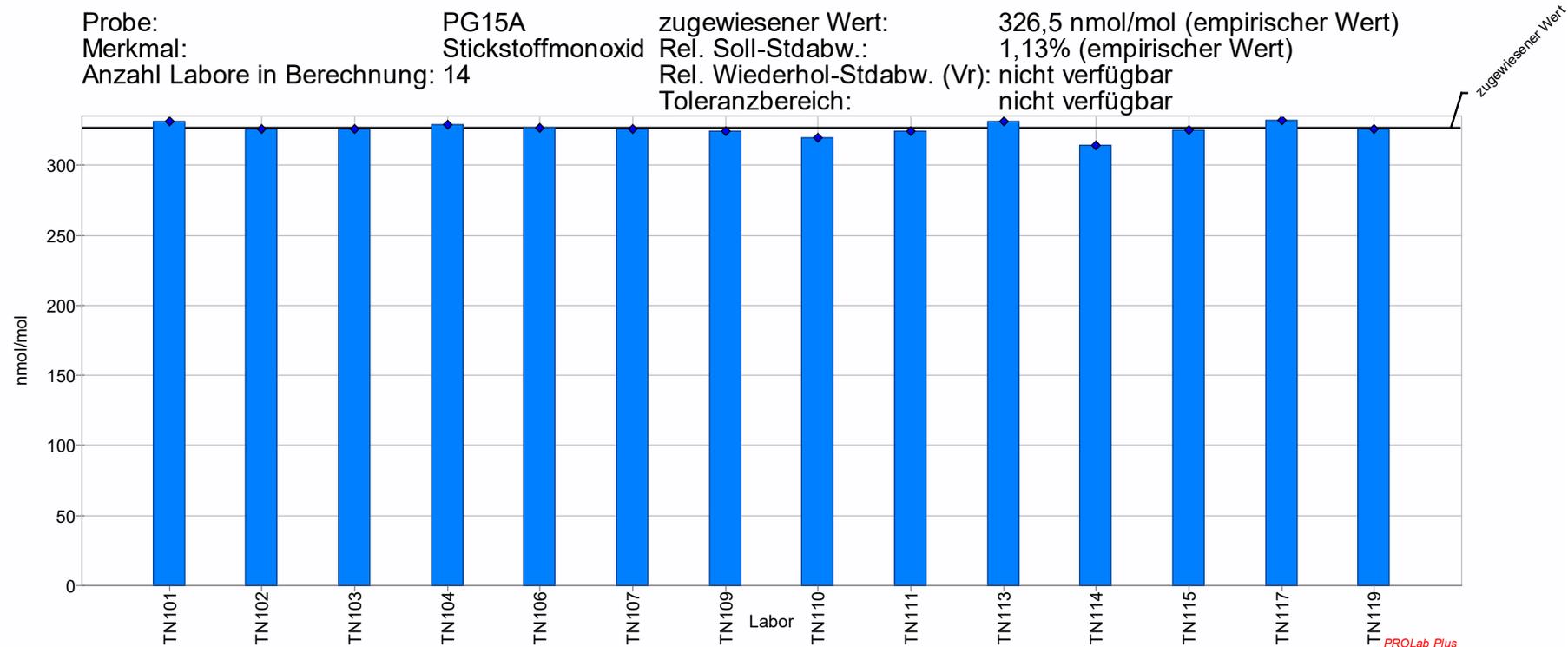


Abbildung 53: Prüfgas 15 A – GPT ca. 300 ppb NO und 6 % rel. Feuchte

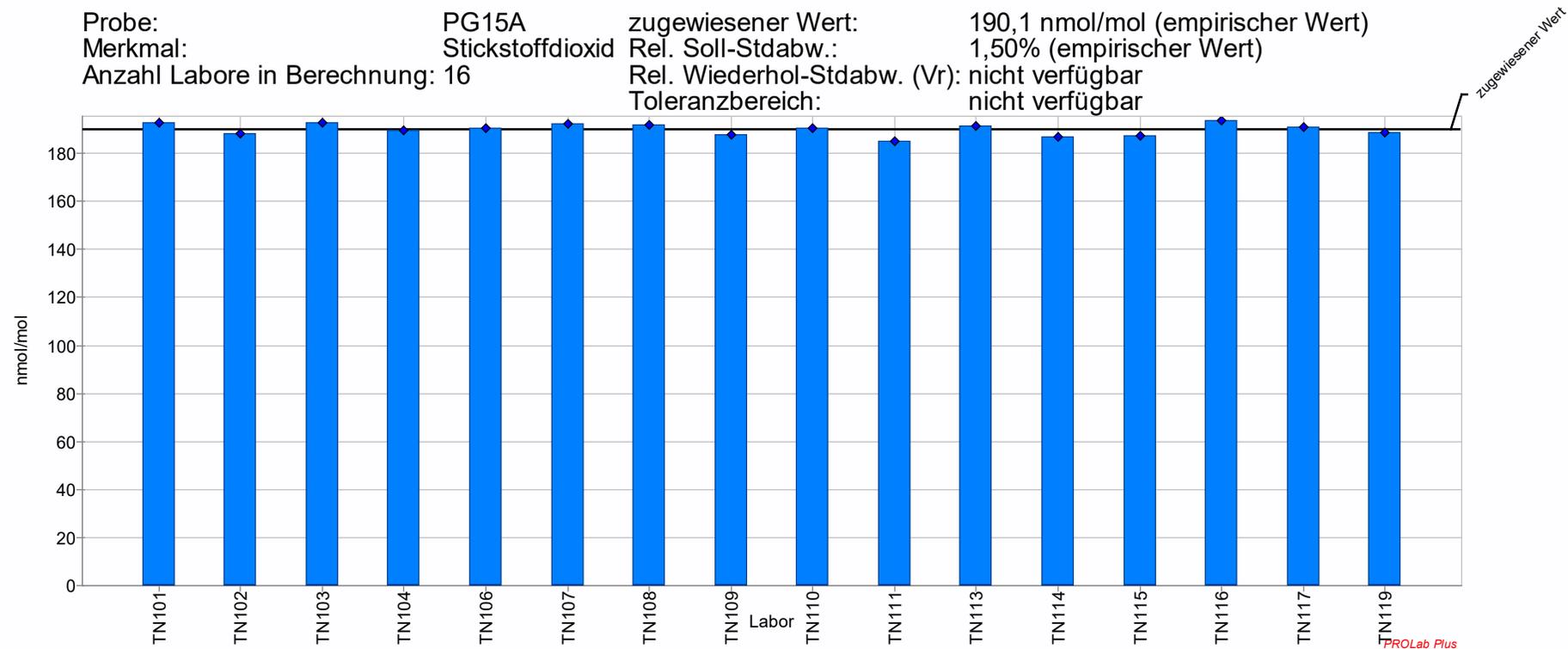


Abbildung 54: Prüfgas 15 A – GPT ca. 200 ppb NO<sub>2</sub> und 6 % rel. Feuchte

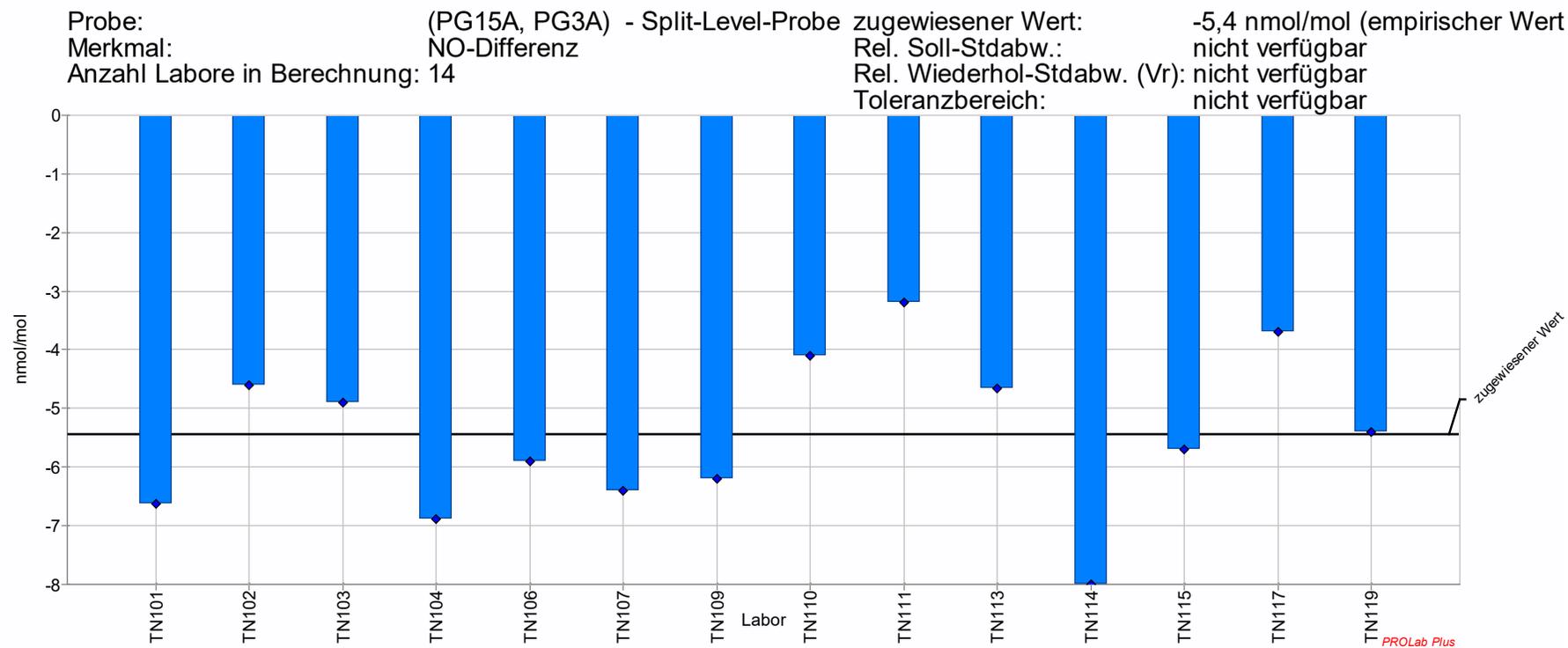
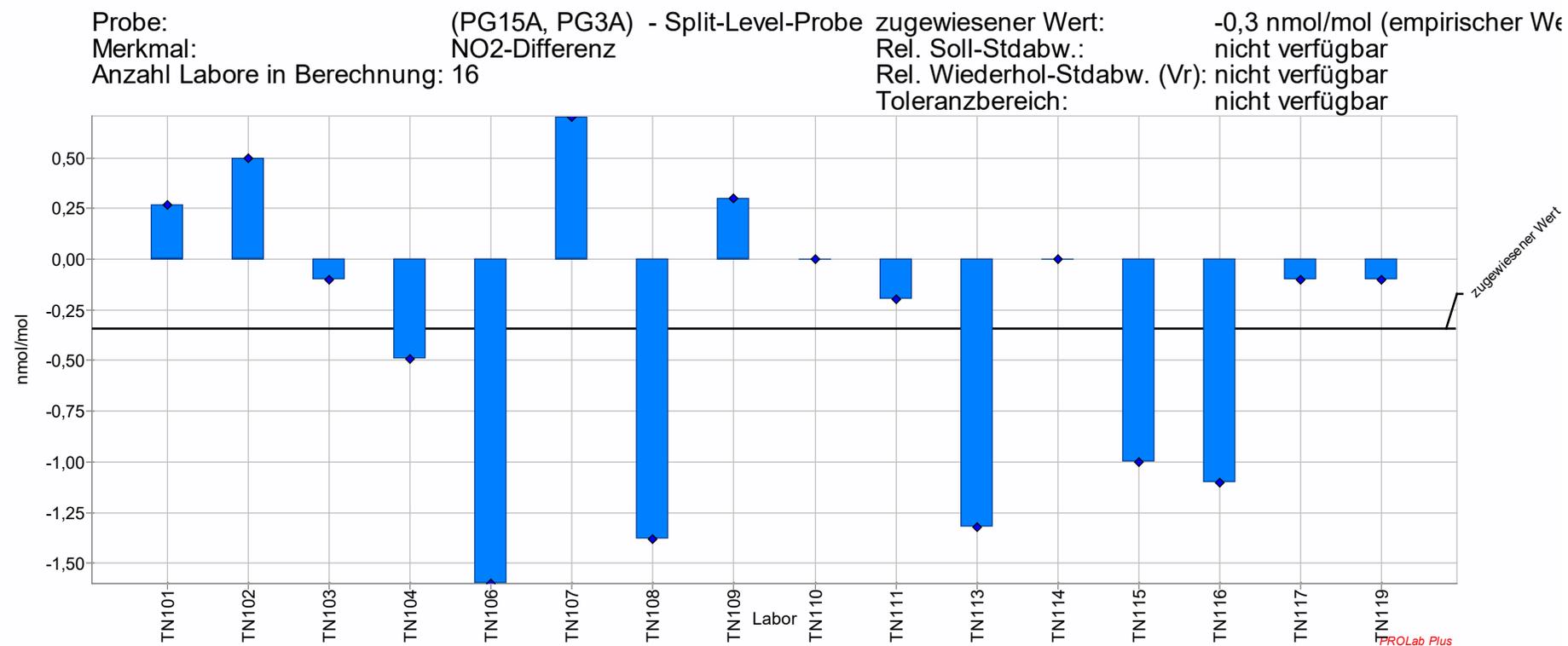


Abbildung 55: Differenz der TN-Messwerte für die Prüfgase 15 A – 3 A durch Befeuchtung für die Komponente Stickstoffmonoxid



**Abbildung 56:** Differenz der TN-Messwerte für die Prüfgase 15 A – 3 A durch Befeuchtung für die Komponente Stickstoffdioxid

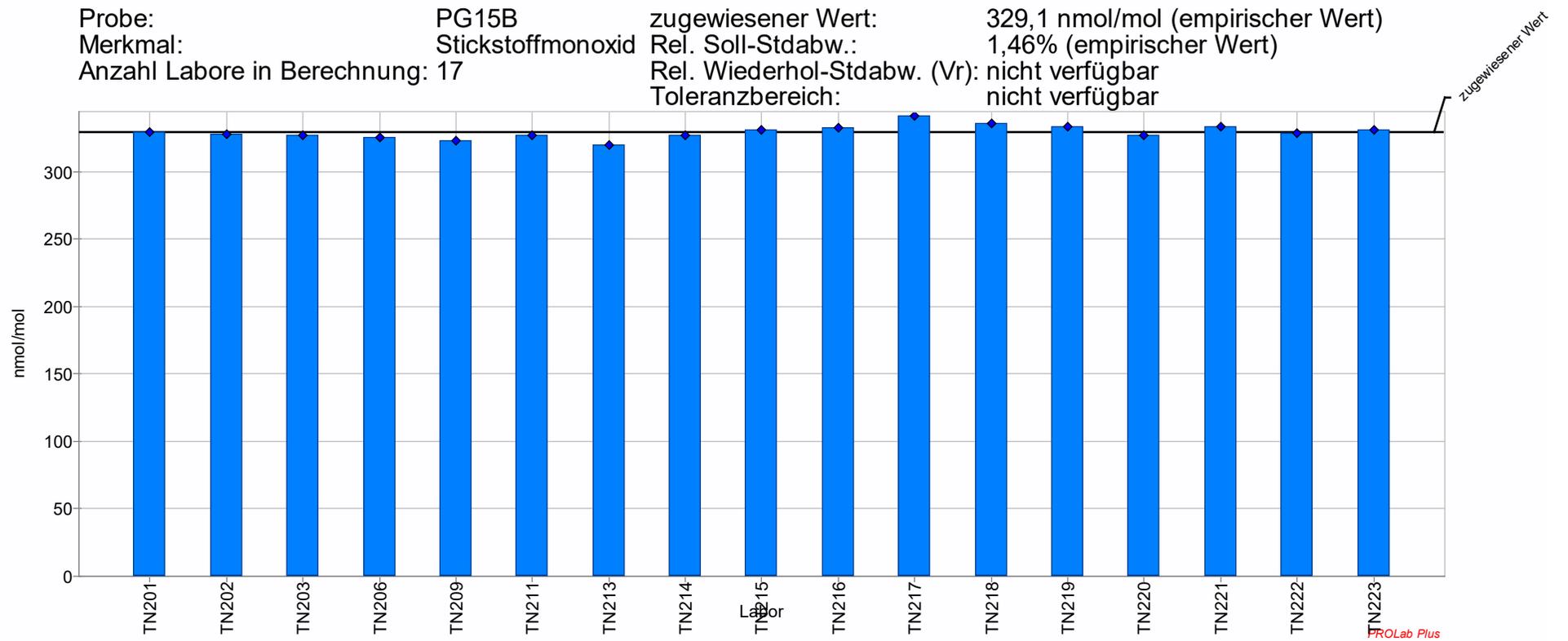
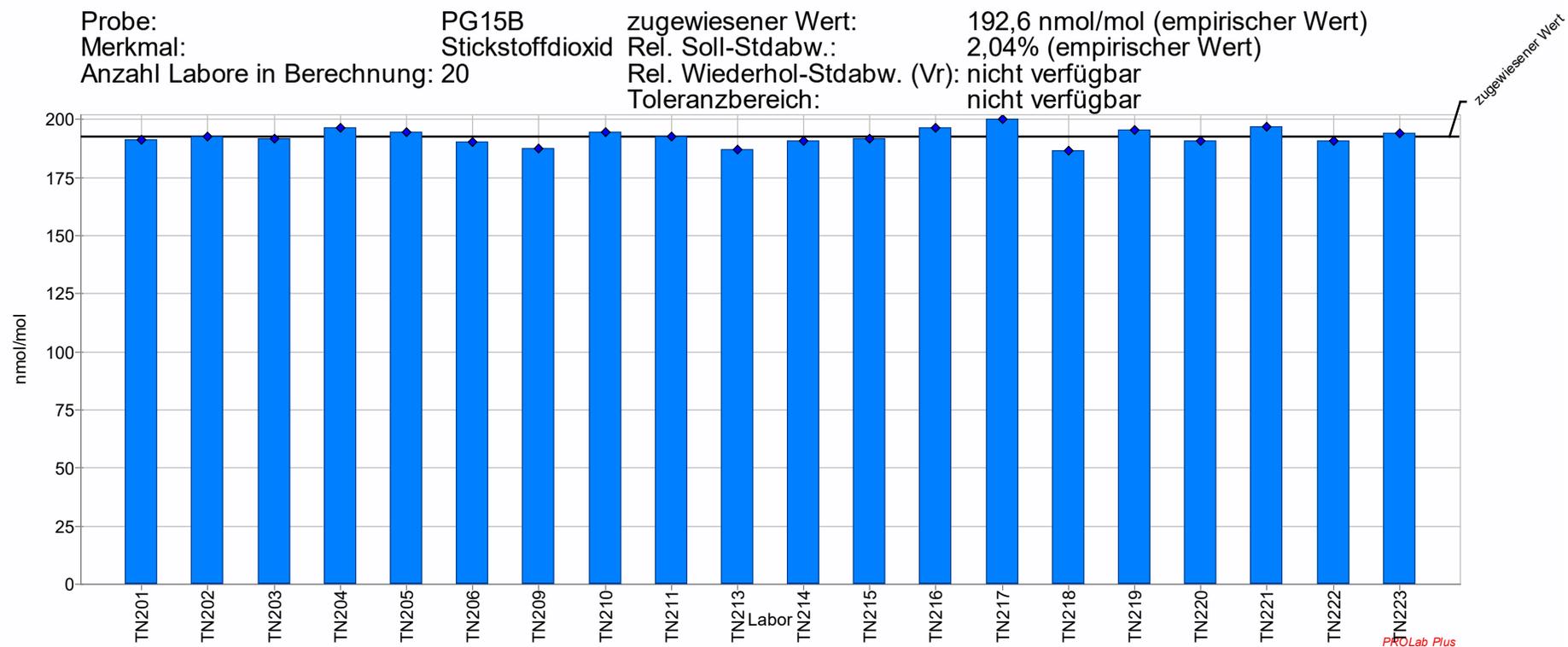
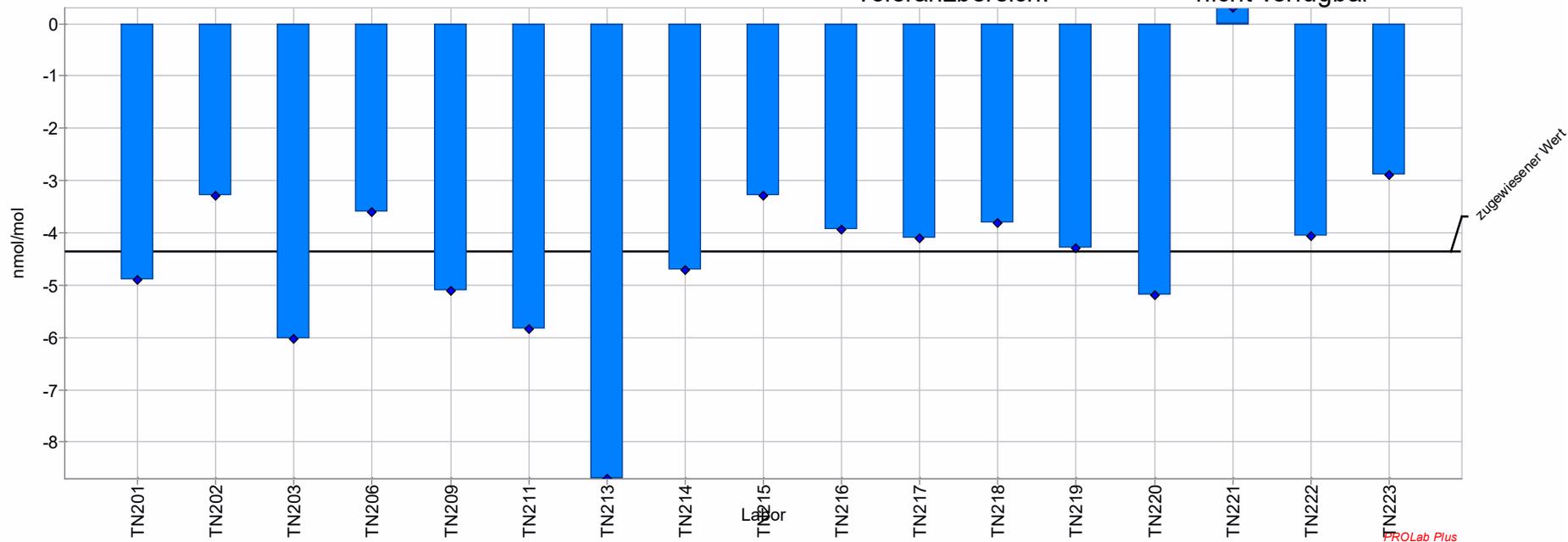


Abbildung 57: Prüfgas 15 B – GPT ca. 300 ppb NO und 6 % rel. Feuchte



**Abbildung 58:** Prüfgas 15 B – GPT ca. 200 ppb NO<sub>2</sub> und 6 % rel. Feuchte

Probe: (PG15B, PG3B) - Split-Level-Probe zugewiesener Wert: -4,4 nmol/mol (empirischer Wert  
 Merkmal: NO-Differenz Rel. Soll-Stdabw.: nicht verfügbar  
 Anzahl Labore in Berechnung: 17 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar  
 Toleranzbereich: nicht verfügbar



**Abbildung 59:** Differenz der TN-Messwerte für die Prüfgase 15 B – 3 B durch Befeuchtung für die Komponente Stickstoffmonoxid

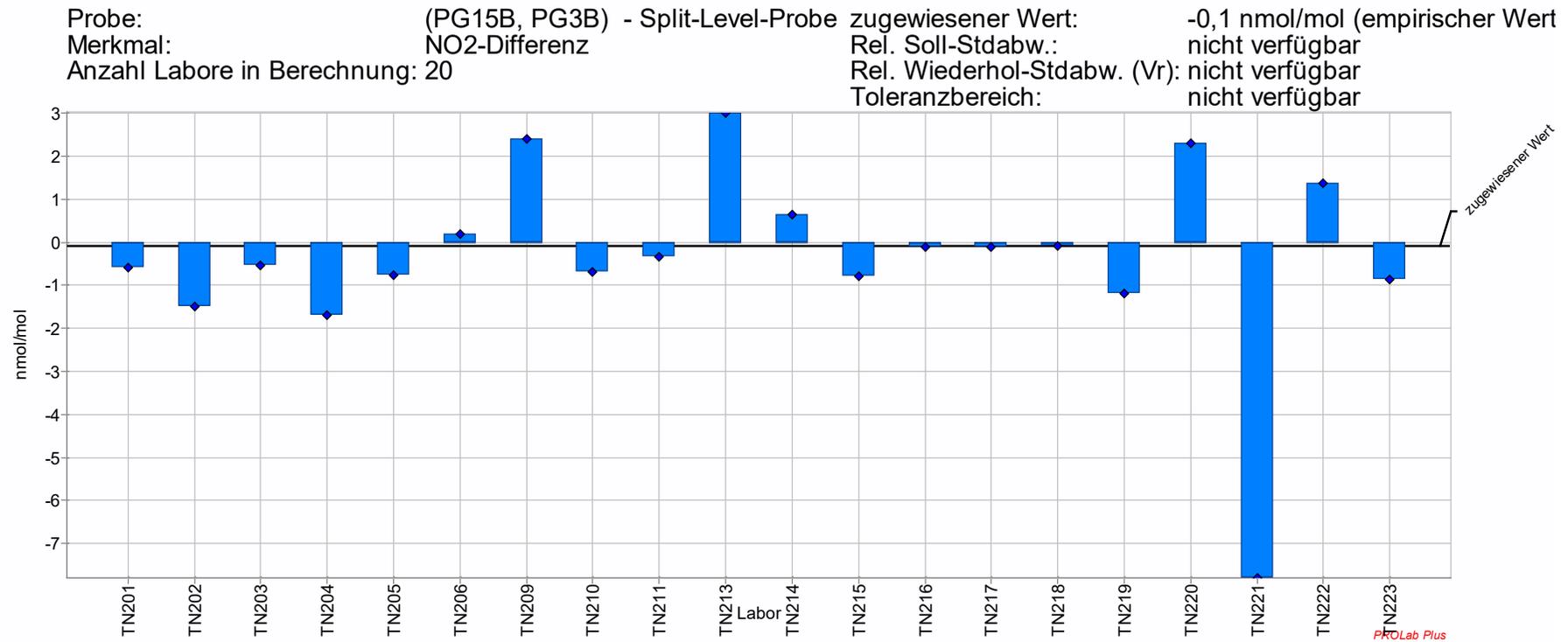


Abbildung 60: Differenz der TN-Messwerte für die Prüfgase 15 B – 3 B durch Befeuchtung für die Komponente Stickstoffdioxid

## 4.5 Vergleichsmessungen ORSA-Röhrchen

Begleitend zum Ringversuch wurden an interessierte TN 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. Jede(r) TN erhielt 4 Proben mit jeweils 2 Proben pro Prüfgas-Konzentration. Die Analysenwerte wurden nach der Abgabe durch die TN als Doppelbestimmung zugeordnet.

Die Wiederholstandardabweichungen sind in der Regel um den Faktor 10 kleiner als die Vergleichsstandardabweichungen der TN-Mittelwerte (siehe Tabellen 20 und 21). Der zugewiesene Wert wurde mit dem robusten 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.

## 4.5.1 Benzol

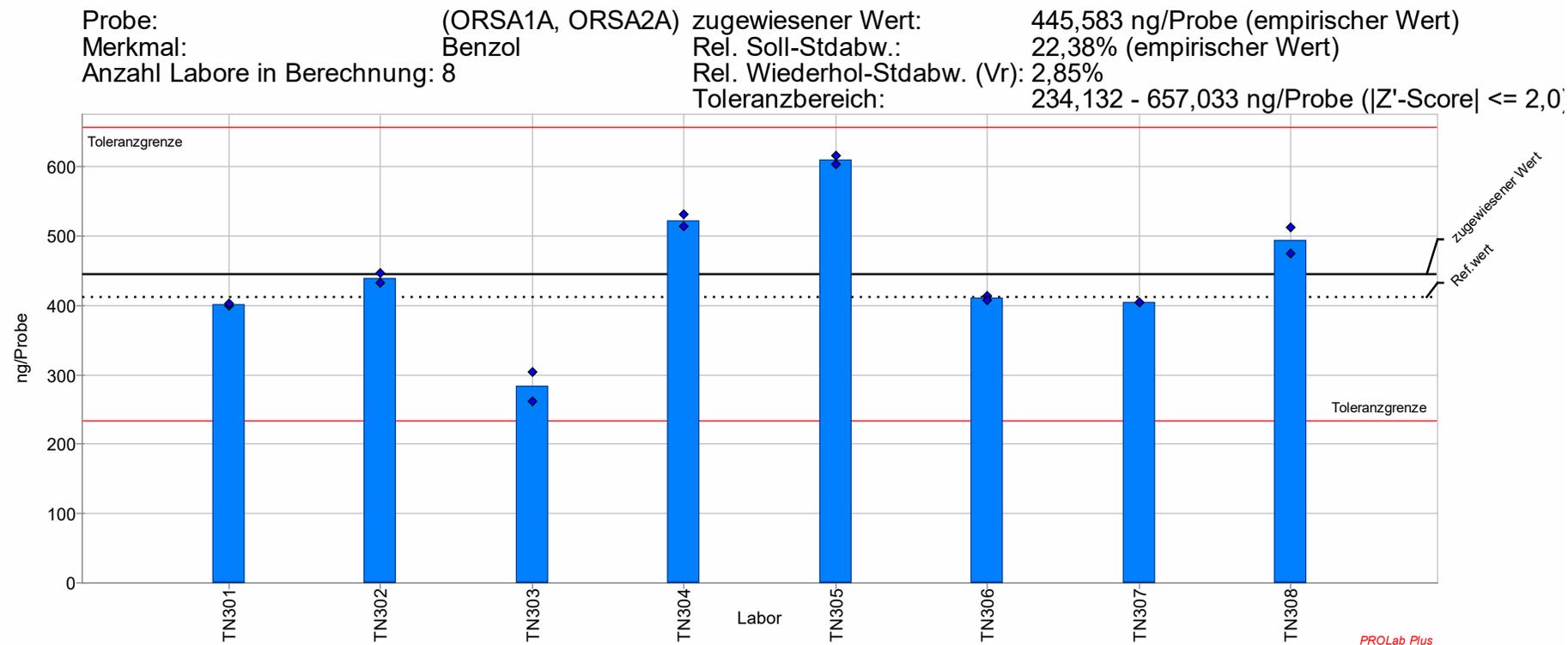


Abbildung 61: Robuste Auswertung Benzol - Doppelbestimmung Probe ORSA 1

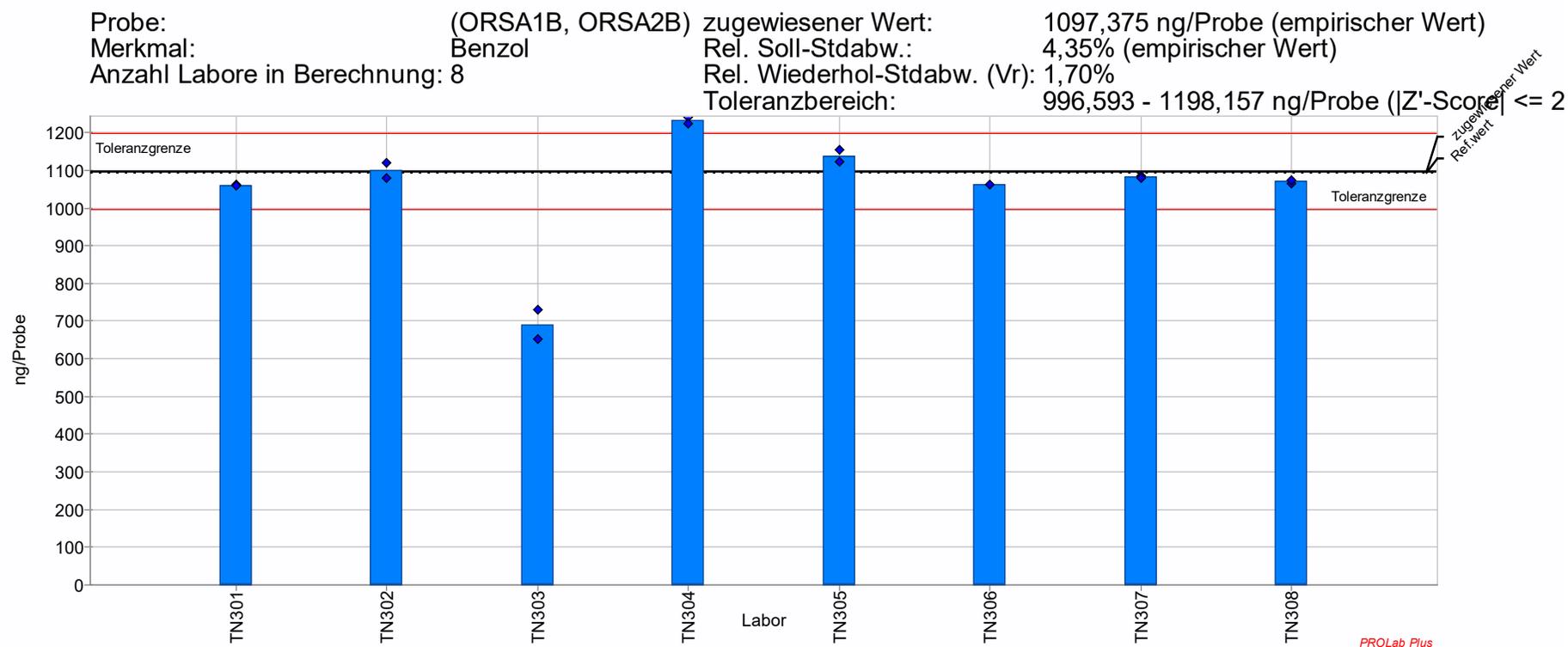


Abbildung 62: Robuste Auswertung Benzol – Doppelbestimmung Probe ORSA 2

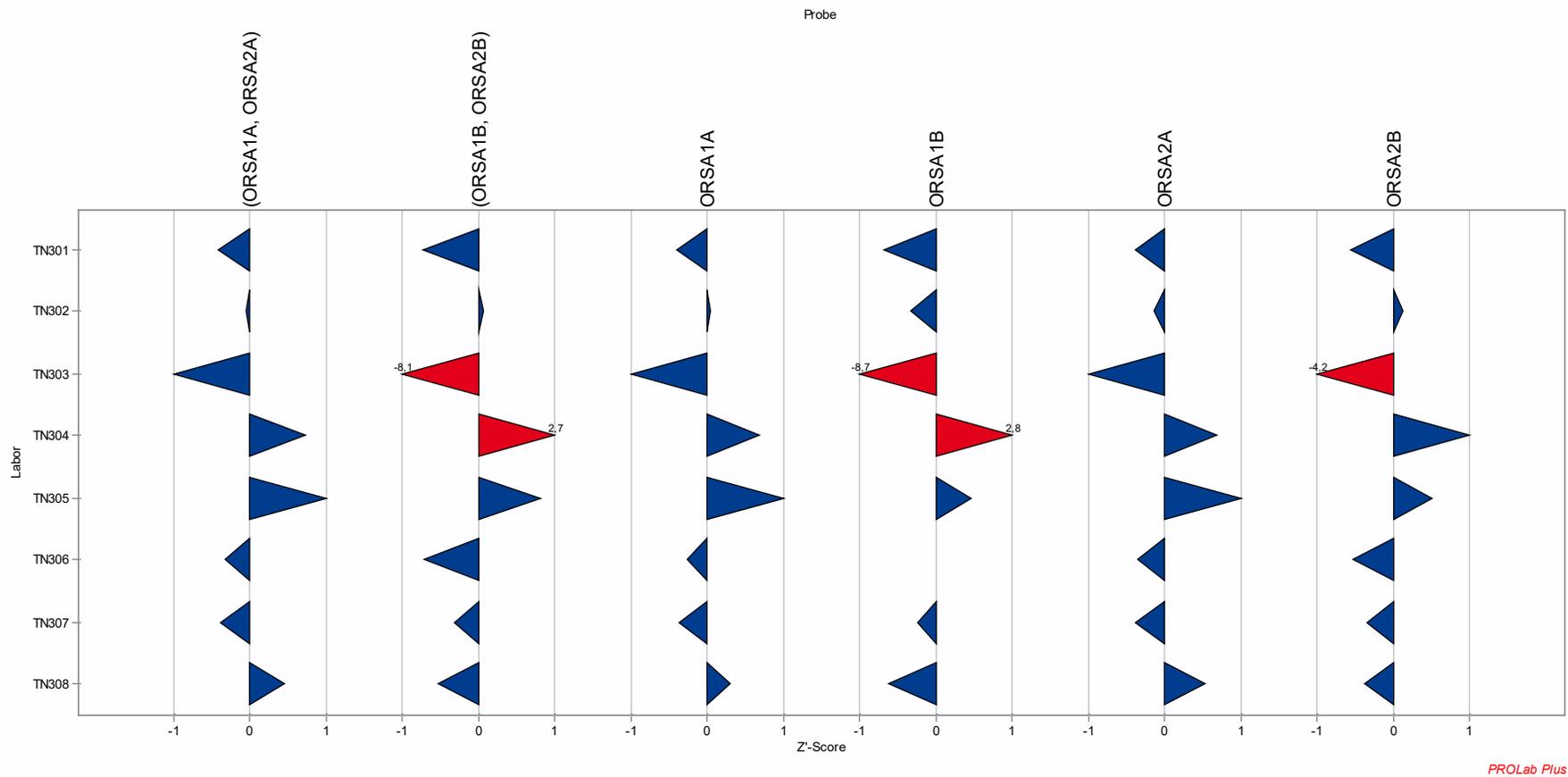


Abbildung 63: z-score Auswertung Benzol ORSA-Sammler

## Anhang

### ORSA-Vergleichsmessungen

Tabelle 20: Doppelbestimmung Probe ORSA A

TN	Benzol ng/Probe	Toluol ng/Probe	Ethylbenzol ng/Probe	mp-Xylol ng/Probe	o-Xylol ng/Probe
TN301	402	562	360	410	394
TN302	440	545	476	442	500
TN303	284	330	213	232	210
TN304	523	687	482	552	518
TN305	610	532	417	372	356
TN306	411	574	373	429	380
TN307	404	567	371	413	383
TN308	494	481	317	368	330
<b>X*</b>	445,6	548,8	379,5	405,6	389,4
$\sigma$	99,7	62,7	92,5	70,3	89,2
<b>Wiederhol-Stdabw.</b>	12,7	10,8	7,9	16,1	7,9
<b>Referenzwert</b>	412	500	380	418	425
<b>N</b>	8	8	8	8	8

Tabelle 21: Doppelbestimmung Probe ORSA B

TN	Benzol ng/Probe	Toluol ng/Probe	Ethylbenzol ng/Probe	mp-Xylol ng/Probe	o-Xylol ng/Probe
TN301	1061	1294	954	1051	1031
TN302	1101	1233	1153	1090	1207
TN303	691	808	614	686	635
TN304	1232	1412	990	981	1280
TN305	1138	1207	995	989	960
TN306	1061	1321	978	1067	996
TN307	1082	1367	995	1087	1021
TN308	1071	1110	811	890	0
<b>X*</b>	1097,4	1238,4	936,2	992,6	1042,9
$\sigma$	47,7	183,7	259,3	137,4	139,7
<b>Wiederhol-Stdabw.</b>	18,7	13,1	26,2	18,1	16,1
<b>Referenzwert</b>	1094	1326	1008	1109	1128
<b>N</b>	8	8	8	8	7

**Tabelle 22:** Messwerte und Kenngrößen - Probe ORSA 1 A

<b>TN</b>	<b>Benzol ng/Probe</b>	<b>Toluol ng/Probe</b>	<b>Ethylbenzol ng/Probe</b>	<b>mp-Xylol ng/Probe</b>	<b>o-Xylol ng/Probe</b>
TN301	400	563	356	406	383
TN302	447	533	478	439	496
TN303	262	333	209	232	208
TN304	514	694	628	564	514
TN305	617	536	428	388	370
TN306	414	573	375	439	378
TN307	404	578	372	413	382
TN308	475	460	306	0	330
<b>X*</b>	442,3	540,5	389,6	420,0	387,7
<b>σ</b>	99,3	85,3	135,6	57,5	63,9
<b>N</b>	8	8	8	7	8

**Tabelle 23:** Messwerte und Kenngrößen - Probe ORSA 1 B

<b>TN</b>	<b>Benzol ng/Probe</b>	<b>Toluol ng/Probe</b>	<b>Ethylbenzol ng/Probe</b>	<b>mp-Xylol ng/Probe</b>	<b>o-Xylol ng/Probe</b>
TN301	1063	1310	954	1047	1024
TN302	1081	1227	1128	1082	1183
TN303	653	845	612	691	635
TN304	1241	1408	1315	1293	1289
TN305	1121	1213	1001	984	953
TN307	1085	1364	1007	1102	1035
TN308	1066	1076	784	859	
<b>X*</b>	1097,5	1212,3	971,5	1008,1	1019,8
<b>σ</b>	47,8	217,0	353,9	251,4	258,0
<b>N</b>	7	7	7	7	6

**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
TN301	404	561	364	414	405
TN302	433	557	473	445	504
TN303	305	326	216	232	211
TN304	531	681	335	541	521
TN305	603	529	407	356	341
TN306	408	575	370	418	382
TN307	404	556	370	413	384
TN308	513	502	329	368	
<b>X*</b>	450,2	555,1	362,4	402,4	399,2
<b>σ</b>	112,6	59,5	71,2	85,3	94,3
<b>N</b>	8	8	8	8	7

**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
TN301	1059	1278	954	1055	1037
TN302	1121	1239	1178	1099	1231
TN303	729	770	616	680	634
TN304	1223	1416	666	669	1271
TN305	1155	1200	989	994	967
TN306	1061	1321	978	1067	996
TN307	1078	1370	982	1072	1007
TN308	1075	1145	838	921	
<b>X*</b>	1109,3	1243,3	901,0	976,4	1069,9
<b>σ</b>	85,8	177,5	183,7	116,3	90,9
<b>N</b>	8	8	8	8	7

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Prüfgasangebot 3 A Komponente Stickstoffdioxid .....	19
Abbildung 2:	Prüfgasangebot 5 A Komponente Stickstoffdioxid .....	20
Abbildung 3:	Prüfgasangebot 7 A Komponente Stickstoffdioxid .....	21
Abbildung 4:	Prüfgasangebot 9 A Komponente Stickstoffdioxid .....	22
Abbildung 5:	Prüfgasangebot 11 A Komponente Stickstoffdioxid .....	23
Abbildung 6:	z'-score Übersicht Gruppe I Stickstoffdioxid.....	24
Abbildung 7:	Prüfgasangebot 4 A Komponente Ozon .....	26
Abbildung 8:	Prüfgasangebot 6 A Komponente Ozon .....	27
Abbildung 9:	Prüfgasangebot 8 A Komponente Ozon .....	28
Abbildung 10:	Prüfgasangebot 10 A Komponente Ozon .....	29
Abbildung 11:	Prüfgasangebot 12 A Komponente Ozon .....	30
Abbildung 12:	z'-score Übersicht Ozon Gruppe I .....	31
Abbildung 13:	Prüfgasangebot 2 A Komponente Stickstoffmonoxid .....	33
Abbildung 14:	Prüfgasangebot 3 A Komponente Stickstoffmonoxid .....	34
Abbildung 15:	Prüfgasangebot 5 A Komponente Stickstoffmonoxid .....	35
Abbildung 16:	Prüfgasangebot 9 A Komponente Stickstoffmonoxid: .....	36
Abbildung 17:	Prüfgasangebot 11 A Komponente Stickstoffmonoxid .....	37
Abbildung 18:	z'-score Übersicht Stickstoffmonoxid Gruppe I .....	38
Abbildung 19:	Prüfgasangebot 3 B Komponente Stickstoffdioxid .....	40
Abbildung 20:	Prüfgasangebot 5 B Komponente Stickstoffdioxid .....	41
Abbildung 21:	Prüfgasangebot 7 B Komponente Stickstoffdioxid .....	42
Abbildung 22:	Prüfgasangebot 9 B Komponente Stickstoffdioxid .....	43
Abbildung 23:	Prüfgasangebot 11 B Komponente Stickstoffdioxid .....	44
Abbildung 24:	z'-score Übersicht Gruppe II Stickstoffdioxid .....	45
Abbildung 25:	Prüfgasangebot 4 B Komponente Ozon .....	47
Abbildung 26:	Prüfgasangebot 6 B Komponente Ozon .....	48
Abbildung 27:	Prüfgasangebot 8 B Komponente Ozon .....	49
Abbildung 28:	Prüfgasangebot 10 B Komponente Ozon .....	50
Abbildung 29:	Prüfgasangebot 12 B Komponente Ozon .....	51
Abbildung 30:	z'-score Übersicht Ozon Gruppe II .....	52
Abbildung 31:	Prüfgasangebot 2 B Komponente Stickstoffmonoxid .....	54
Abbildung 32:	Prüfgasangebot 3 B Komponente Stickstoffmonoxid .....	55
Abbildung 33:	Prüfgasangebot 5 B Komponente Stickstoffmonoxid .....	56
Abbildung 34:	Prüfgasangebot 9 B Komponente Stickstoffmonoxid .....	57

Abbildung 35:	Prüfgasangebot 11 B Komponente Stickstoffmonoxid .....	58
Abbildung 36:	z'-score Übersicht Stickstoffmonoxid Gruppe II .....	59
Abbildung 37:	E <sub>n</sub> -Zahlen Stickstoffdioxid Gruppe I .....	62
Abbildung 38:	E <sub>n</sub> -Zahlen Ozon Gruppe I .....	64
Abbildung 39:	E <sub>n</sub> -Zahlen Stickstoffmonoxid Gruppe I .....	66
Abbildung 40:	E <sub>n</sub> -Zahlen Stickstoffdioxid Gruppe II .....	68
Abbildung 41:	E <sub>n</sub> -Zahlen Ozon Gruppe II .....	70
Abbildung 42:	E <sub>n</sub> -Zahlen Stickstoffmonoxid Gruppe II .....	72
Abbildung 43:	Prüfgas 13 A Nullgas mit 6 % rel. Feuchte - Messwerte Stickstoffmonoxid .....	74
Abbildung 44:	Prüfgas 13 A Nullgas mit 6 % rel. Feuchte - Messwerte Stickstoffdioxid.....	75
Abbildung 45:	Prüfgas 13 A Nullgas mit 6 % rel. Feuchte - Messwerte Ozon.....	76
Abbildung 46:	Prüfgas 13 B Nullgas mit 6 % rel. Feuchte - Messwerte Stickstoffmonoxid .....	77
Abbildung 47:	Prüfgas 13 B Nullgas mit 6 % rel. Feuchte - Messwerte Stickstoffdioxid.....	78
Abbildung 48:	Prüfgas 13 B Nullgas mit 6 % rel. Feuchte - Messwerte Ozon.....	79
Abbildung 49:	Prüfgas 14 A - ca. 500 ppb NO / 6 % rel. Feuchte .....	80
Abbildung 50:	Differenz der TN-Messwerte für die Prüfgase 14 A – 2 A durch Befeuchtung für die Komponente Stickstoffmonoxid.....	81
Abbildung 51:	Prüfgas 14 B - ca. 500 ppb NO / 6 % rel. Feuchte .....	82
Abbildung 52:	Differenz der TN-Messwerte für die Prüfgase 14 B – 2 B durch Befeuchtung für die Komponente Stickstoffmonoxid.....	83
Abbildung 53:	Prüfgas 15 A – GPT ca. 300 ppb NO und 6 % rel. Feuchte .....	84
Abbildung 54:	Prüfgas 15 A – GPT ca. 200 ppb NO <sub>2</sub> und 6 % rel. Feuchte.....	85
Abbildung 55:	Differenz der TN-Messwerte für die Prüfgase 15 A – 3 A durch Befeuchtung für die Komponente Stickstoffmonoxid.....	86
Abbildung 56:	Differenz der TN-Messwerte für die Prüfgase 15 A – 3 A durch Befeuchtung für die Komponente Stickstoffdioxid.....	87
Abbildung 57:	Prüfgas 15 B – GPT ca. 300 ppb NO und 6 % rel. Feuchte .....	88
Abbildung 58:	Prüfgas 15 B – GPT ca. 200 ppb NO <sub>2</sub> und 6 % rel. Feuchte .....	89
Abbildung 59:	Differenz der TN-Messwerte für die Prüfgase 15 B – 3 B durch Befeuchtung für die Komponente Stickstoffmonoxid.....	90
Abbildung 60:	Differenz der TN-Messwerte für die Prüfgase 15 B – 3 B durch Befeuchtung für die Komponente Stickstoffdioxid.....	91
Abbildung 61:	Robuste Auswertung Benzol - Doppelbestimmung Probe ORSA 1 .....	93
Abbildung 62:	Robuste Auswertung Benzol – Doppelbestimmung Probe ORSA 2.....	94
Abbildung 63:	z-score Auswertung Benzol ORSA-Sammler.....	95

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Anzahl der TN .....	4
Tabelle 2:	TN-Liste .....	7
Tabelle 3:	Eingesetzte Messverfahren .....	8
Tabelle 4:	Kriterien für die Leistungsfähigkeit.....	14
Tabelle 5:	Prüfgasangebote Bewertungsteil.....	15
Tabelle 6:	Kenngrößen der TN-Messwerte .....	16
Tabelle 7:	z'-score-Auswertung Stickstoffdioxid .....	18
Tabelle 8:	z'-score Auswertung Ozon .....	25
Tabelle 9:	z'-score Auswertung Stickstoffmonoxid Gruppe I.....	32
Tabelle 10:	z'-score-Auswertung Stickstoffdioxid Gruppe II .....	39
Tabelle 11:	z'-score-Auswertung Ozon Gruppe II.....	46
Tabelle 12:	z'-score-Auswertung Stickstoffmonoxid Gruppe II .....	53
Tabelle 13:	Präzisionsanforderungen an Null- und Prüfgase aus den CEN-Richtlinien.....	60
Tabelle 14:	$E_n$ -Zahlen und Standardunsicherheiten für die Stickstoffdioxid-Bewertungsangebote der Gruppe I.....	61
Tabelle 15:	$E_n$ -Zahlen und Standardunsicherheiten für die Ozon-Bewertungsangebote der Gruppe I.....	63
Tabelle 16:	$E_n$ -Zahlen und Standardunsicherheiten für die NO-Bewertungsangebote der Gruppe I.....	65
Tabelle 17:	$E_n$ -Zahlen und Standardunsicherheiten für die Stickstoffdioxid-Bewertungsangebote der Gruppe II.....	67
Tabelle 18:	$E_n$ -Zahlen und Standardunsicherheiten für die O <sub>3</sub> -Bewertungsangebote der Gruppe II.....	69
Tabelle 19:	$E_n$ -Zahlen und Standardunsicherheiten für die NO-Bewertungsangebote der Gruppe II.....	71
Tabelle 20:	Doppelbestimmung Probe ORSA A.....	96
Tabelle 21:	Doppelbestimmung Probe ORSA B.....	96
Tabelle 22:	Messwerte und Kenngrößen - Probe ORSA 1 A.....	97
Tabelle 23:	Messwerte und Kenngrößen - Probe ORSA 1 B.....	97
Tabelle 24:	Messwerte und Kenngrößen - Probe ORSA 2 A.....	98
Tabelle 25:	Messwerte und Kenngrößen - Probe ORSA 2 B.....	98

# IMPRESSUM

Herausgeber	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen Telefon 02361 305-0 E-Mail: <a href="mailto:poststelle@lanuv.nrw.de">poststelle@lanuv.nrw.de</a>
Bearbeitung	Thorsten Zang
Veröffentlichung	Februar 2024
Stand	November 2023
Titelbild	LANUV / Thorsten Zang
ISSN	1864-3930 (Print), 2197-7690 (Internet), LANUV-Fachberichte
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)