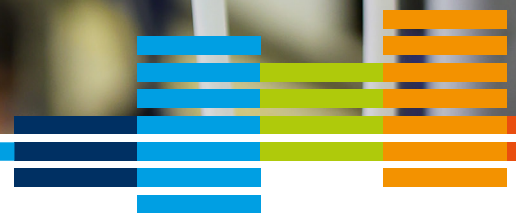


RINGVERSUCHE DER STAATLICHEN IMMISSIONSMESSSTELLEN (STIMES)

Stickoxide und Ozon 2024

LANUK-Fachbericht 176



Inhalt

1	Einleitung	6
1.1	Ziel des Ringversuches	6
1.2	Zeitplan.....	7
1.3	TN-Liste	9
1.4	Übersicht über die eingesetzten Messverfahren	10
1.5	Erläuterung Bewertungsteil und ergänzende Prüfgasangebote.....	13
2	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	14
3	Bewertungsteil.....	16
3.1	Bewertung nach dem z-score Verfahren.....	16
3.2	Ermittlung des zugewiesenen Wertes (Sollkonzentration) und der Unsicherheit der Eignungsbekanntgabe	16
3.2.1	Ermittlung des zugewiesenen Wertes	16
3.2.2	Ermittlung der Unsicherheit der Eignungsprüfung und der Unsicherheit des zugewiesenen Wertes	17
3.2.3	Plausibilitätsprüfung.....	17
3.3	Prüfgasangebote	18
3.4	Vergleich der zugewiesenen Werte mit den Werten der nationalen Referenzlabore	19
3.5	Kenngrößen der TN-Messwerte.....	19
3.6	z-score-Auswertung Stickstoffdioxid	22
3.7	z-score-Auswertung Stickstoffmonoxid	29
3.8	z-score-Auswertung Ozon	36
4	Ergänzende Prüfgasangebote und Auswertungen	43
4.1	Messunsicherheiten der TN – E _n -Zahlen.....	43
4.2	E _n -Zahlen Stickstoffdioxid	44
4.3	E _n -Zahlen Stickstoffmonoxid	46
4.4	E _n -Zahlen Ozon	48
4.5	Unsicherheiten und Linearität der Stickoxidmessung	50
4.6	Querempfindlichkeiten	56
4.6.1	Ozon.....	56
4.6.2	Stickoxide	70
4.7	Vergleichsmessungen ORSA-Röhrchen	83

5	Anhang	86
5.1	ORSA-Vergleichsmessungen	86
5.2	Ergänzende Prüfgasangebote – anorganische Gase	88
5.2.1	Stickstoffmonoxid.....	88
5.2.2	Stickstoffdioxid.....	91
5.2.3	Ozon.....	93
	Abkürzungen/Begriffe	5
	Abbildungsverzeichnis	95
	Tabellenverzeichnis	97

Abkürzungen/Begriffe

Kürzel:	Bezeichnung/Erklärung:
ppb	p arts p er b illion - wird üblicherweise in der Messtechnik verwendet und entspricht der Bezeichnung für die Einheit nmol/mol
CAPS	C avity A ttenuated P hase S hift
TN	Teilnehmende(n), Teilnehmerinnen, Teilnehmer

1 Einleitung

In der Zeit vom 24. bis 26. September 2024 fand im LANUV NRW (seit April 2025 Landesamt für Natur, Umwelt und Klima NRW, kurz LANUK) 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-Verfahren

Anzahl der Labore	Verfahren	Anzahl TN
23	Chemilumineszenz (NO und NO ₂)	28
	UV-Absorption CAPS (NO ₂)	5
	UV-Absorption (Ozon)	31

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

1.1 Ziel des Ringversuches

- Vergleich der Messergebnisse für verschiedene Prüfgaskonzentrationen im Bereich der Grenzwerte und typischer Außenluftbedingungen
- Vorgabe von Referenzwerten mit definierter Unsicherheit
- Feuchtigkeitseinfluss bei Stickstoffdioxid-Konzentrationen im Bereich der Grenzwerte und typischer Außenluftbedingungen
- Vergleich der Messunsicherheiten der TN
- Überprüfung der Querempfindlichkeiten gegenüber Wasserdampf für Stickoxide in Anlehnung an DIN EN 14211

1.2 Zeitplan

Montag, den 23.09.2024

Uhrzeit				
von	bis	Was?	Wo?	Prüfgas
ab 08:00	17:00	Anreise und Aufbau der Geräte im Technikum Kontrollkalibrierung TN	Technikum	

Dienstag, den 24.09.2024

Uhrzeit				
von	bis	Was?	Wo?	Prüfgas
08:00	08:45	Kalibrierzeit, Nullgas auf der Leitung	Technikum	
		Bewertungsangebote mit z-Score Auswertung		
09:00	09:45	500 ppb NO		PG 1
09:15	09:30	Eingangsbesprechung		
10:00	10:45	GPT 300 ppb NO / 200 ppb NO ₂		PG 2
11:00	11:45	200 ppb Ozon		PG 3
12:00	12:45	100 ppb NO / 100 ppb NO ₂		PG 4
13:00	13:45	100 ppb Ozon		PG 5
14:00	14:45	60 ppb NO ₂		PG 6
15:00	15:45	60 ppb Ozon		PG 7
16:00	16:45	50 ppb NO / 25 ppb NO ₂		PG 8
17:00	17:45	25 ppb Ozon		PG 9
18:00	18:45	250 ppb NO / 125 ppb NO ₂		PG 10
19:00	19:45	125 ppb Ozon		PG 11
20:00	20:45	Nullgas		PG 12
21:00	21:45	10 ppb NO ₂ / 80 ppb NO		PG 13
22:00	22:45	15 ppb NO ₂ / 80 ppb NO		PG 14
23:00	23:45	25 ppb NO ₂ / 80 ppb NO		PG 15
00:00	00:45	50 ppb NO ₂ / 80 ppb NO		PG 16

Mittwoch, den 25.09.2024

Uhrzeit				
von	bis	Was?	Wo?	Prüfgas
01:00	01:45	10 ppb NO ₂ / 80 ppb NO		PG 17
02:00	02:45	15 ppb NO ₂ / 80 ppb NO		PG 18
03:00	03:45	25 ppb NO ₂ / 80 ppb NO		PG 19
04:00	04:45	50 ppb NO ₂ / 80 ppb NO		PG 20
05:00	05:45	120 ppb Ozon		PG 21
06:00	06:45	30 ppb Ozon		PG 22
07:00	09:00	Nullgas 30 % rel. Feuchte		PG 23
09:15	11:15	30 ppb Ozon 30 % rel. Feuchte		PG 24
11:30	13:30	120 ppb Ozon 30 % rel. Feuchte		PG 25
13:45	15:45	30 ppb Ozon + organische Störkomponenten		PG 26
15:00	15:05	Abschlussbesprechung		
16:00	18:00	120 ppb Ozon + organische Störkomponenten		PG 27
18:15	20:15	120 ppb Ozon		PG 28
20:30	21:15	30 ppb Ozon		PG 29
21:30	22:15	50 ppb NO und 30 ppb NO ₂		PG 30
22:30	23:15	150 ppb NO und 100 ppb NO ₂		PG 31
23:30	01:30	50 ppb NO und 30 ppb NO ₂ 30 % rel. Feuchte		PG 32
01:45	03:45	150 ppb NO und 100 ppb NO ₂ 30 % rel. Feuchte		PG 33
04:00	06:00	50 ppb NO und 30 ppb NO ₂		PG 34
06:15	07:00	150 ppb NO und 100 ppb NO ₂		PG 35
07:15	08:00	Nullgas		PG 36

Donnerstag, den 26.09.2024

Uhrzeit				
von	bis	Was?	Wo?	Prüfgas
08:00	15:00	Kalibrierzeit - Nullgas auf der Leitung		
16:00		Ende der Arbeiten im Technikum		
		Endgültige Ergebnisabgabe bis 25.10.2024.		

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 Umwelt, Klima und Wissenschaft (Bremen)	An der Reeperbahn 2	28217	Bremen
Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz Saarbrücken	Don-Bosco-Str. 1	66119	Saarbrücken
Thüringer Landesamt für Umwelt, Bergbau und Naturschutz	Göschwitzer Straße 41	07745	Jena
Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt 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 Hildesheim	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	Kaiser-Friedrich-Straße 7	55116	Mainz
Senatsverwaltung für Mobilität, Verkehr, Klimaschutz und Umwelt	Brückenstraße 6	10179	Berlin
Landesamt für Umwelt Brandenburg	Seeburger Chaussee 2	14476	Potsdam
Bayerisches Landesamt für Umwelt	Bürgermeister-Ulrich-Straße 160	86179	Augsburg
Administration de l'environnement	1, Avenue du Rock'n'Roll	4361	Esche-sur-Alzette (L)
GGD Amsterdam	Nieuwe Achtergracht 100	1018	WT Amsterdam (NL)
Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie	Goldberger Str. 12b	12373	Güstrow
RIVM	Antonie van Leeuwenhoeklaan 9	3721	MA Bilthoven (NL)
Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume	Oelixdorfer Str. 2	25524	Itzehoe
LANUV FB 42	Wallneyer Str. 6	45133	Essen

1.4 Übersicht über die eingesetzten Messverfahren

Tabelle 3: Eingesetzte Messverfahren

TN	Analysemethoden	Komponente
TN01	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN01	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN01	Thermo 49 iQ / Thermo TE 49 i	Ozon
TN02	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN02	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN02	Horiba APOA 370	Ozon
TN03	Teledyne API T 200	Stickstoffmonoxid
TN03	Teledyne API T 200	Stickstoffdioxid
TN03	Teledyne T 400	Ozon
TN04	Teledyne T500U CAPS	Stickstoffdioxid
TN05	Teledyne T 400	Ozon
TN08	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN08	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN08	Horiba APOA 370	Ozon
TN09	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN09	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN09	Horiba APOA 370	Ozon
TN11	Thermo TE 42 i	Stickstoffmonoxid
TN11	Thermo TE 42 i	Stickstoffdioxid
TN12	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN12	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN12	Horiba APOA 370	Ozon
TN13	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN13	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN13	Thermo TE 49 i	Ozon
TN16	Environnement AC 32 M	Stickstoffmonoxid
TN16	Environnement AC 32 M	Stickstoffdioxid
TN16	Horiba APOA 370	Ozon
TN17	Teledyne API T 200	Stickstoffmonoxid
TN17	Teledyne API T 200	Stickstoffdioxid
TN17	Thermo TE 49i	Ozon
TN18	Environnement AS 32 M	Stickstoffdioxid
TN18	Environnement O3 42 e	Ozon
TN19	Thermo TE 42 i	Stickstoffmonoxid
TN19	Thermo TE 42 i	Stickstoffdioxid

TN	Analysemethoden	Komponente
TN19	Teledyne API 400 T / Teledyne T 400	Ozon
TN20	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN20	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN20	Horiba APOA 370	Ozon
TN22	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN22	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN22	Horiba APOA 370	Ozon
TN24	Thermo TE 49 i	Ozon
TN25	Teledyne API T 200	Stickstoffmonoxid
TN25	Teledyne API T 200	Stickstoffdioxid
TN25	Thermo TE 49 i	Ozon
TN27	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN27	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN27	Horiba APOA 370	Ozon
TN29	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN29	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN29	Horiba APOA 370	Ozon
TN30	Teledyne T500U CAPS	Stickstoffdioxid
TN31	Teledyne API T 200 P	Stickstoffmonoxid
TN31	Teledyne API T 200 P	Stickstoffdioxid
TN32	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN32	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN32	Horiba APOA 370	Ozon
TN33	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN33	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN33	Horiba APOA 370	Ozon
TN34	Teledyne API T 200 P	Stickstoffmonoxid
TN34	Horiba APOA 370	Ozon
TN35	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN35	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN35	Horiba APOA 370	Ozon
TN36	Thermo 42 iQ	Stickstoffmonoxid
TN36	Thermo 42 iQ	Stickstoffdioxid
TN36	Thermo 49 iQ	Ozon
TN37	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN37	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN37	Horiba APOA 370	Ozon

TN	Analysemethoden	Komponente
TN38	Environnement AS 32 M	Stickstoffdioxid
TN38	Horiba APOA 370	Ozon
TN39	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN39	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN39	Horiba APOA 370	Ozon
TN40	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN40	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN40	Horiba APOA 370	Ozon
TN41	Environnement AC 32 M / Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN41	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN41	Environnement O3 42 M / Horiba APOA 370	Ozon
TN42	Envea AC 32 e	Stickstoffmonoxid
TN42	Envea AC 32 e	Stickstoffdioxid
TN42	Environnement O3 42 e	Ozon
TN43	Environnement O3 42 e	Ozon
TN44	Horiba APNA 370	Stickstoffmonoxid
TN44	Horiba APNA 370	Stickstoffdioxid
TN44	Horiba APOA 370	Ozon
TN45	Teledyne T500U CAPS	Stickstoffdioxid

1.5 Erläuterung Bewertungsteil und ergänzende Prüfgasangebote

Das Landesamt für Natur, Umwelt und Klima Nordrhein-Westfalen ist ein durch die DAkkS nach DIN EN ISO/IEC 17043:2023 akkreditierter Eignungsprüfungsanbieter. Die Akkreditierung gilt nur für den in der Urkundenanlage (D-EP-14200-01-00) aufgeführten Akkreditierungsumfang. Alle Auswertungen und die Erstellung dieses Berichtes erfolgten ausschließlich durch die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des LANUV (LANUK). Für Teile der Auswertung wurde die Software PROLab Plus® der QuoData GmbH verwendet.

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 4)

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 wurden ergänzende Angebote zur Ermittlung der Querempfindlichkeit der Messverfahren auf ausgesuchte Störkomponenten dosiert und die Querempfindlichkeiten ermittelt.

Zusätzlich gab es die Möglichkeit, an einer Vergleichsmessung für Benzol auf Aktivkohle teilzunehmen. Als Probenträger dienten ORSA-Röhrchen der Firma Dräger. Interessierte TN erhielten jeweils vier ORSA-Röhrchen zur Analyse von BTEX. Diese wurden kodiert an die TN verteilt.

2 Zusammenfassung der Ergebnisse

Alle TN erfüllen die Anforderungen der z-score Bewertung, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben. Die Abschnitte 3.6 bis 3.8 zeigen die Ergebnisse der TN mit den z'-score Auswertungen. Die z'-scores liegen für alle Angebote und TN unterhalb 2. Dies unterstreicht die hohe Ergebnisqualität der TN. Alle TN haben die Anforderungen des Bewertungsteils erfüllt und somit den Ringversuch bestanden.

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 Abschnitt 4.1). Die überwiegende Anzahl der TN konnte Angaben zur Messunsicherheit machen. Dabei überschreiten nur wenige der berechneten E_n -Zahlen den Betrag von 1.

Darüber hinaus enthält dieser Bericht in Abschnitt 4.5 als weitere ergänzende Auswertung die Untersuchung der Messunsicherheit und der Linearität von NO und NO₂ im Bereich üblicher Außenkonzentrationen in den deutschen Messnetzen. Abbildung 22 zeigt den linearen Zusammenhang der robusten Standardabweichung gegen die Konzentration für Stickstoffdioxid. Bei einer Konzentration von 10,4 nmol/mol (20 µg/m³) beträgt die Standardabweichung 0,5 nmol/mol bzw. 0,97 µg/m³. Dies entspricht einer relativen Unsicherheit von 4,8 % (siehe auch Abbildung 23).

Der lineare Zusammenhang der NO₂-Konzentration mit dem zugewiesenen Wert im Bereich von 0 bis 50 nmol/mol, aufgesplittet nach TN, lässt sich der Abbildung 24 entnehmen. Alle TN-Verfahren zeigen hier einen sehr guten linearen Zusammenhang mit Achsenabschnitten unter den Bestimmungsgrenzen und Steigungen sowie Bestimmtheitsmaßen nahe 1. Dies wird durch den Verlauf der Residuen in Abbildung 25 unterstrichen. Weiterhin wurde die Linearität auch für NO untersucht. Die Ergebnisse sind mit denen für NO₂ vergleichbar. Nur bei einem TN weist die Ausgleichsgerade einen Achsenabschnitt von 14 nmol/mol auf (siehe Abbildung 26 und Abbildung 27).

Zusätzlich zu den Bewertungsangeboten wurden die Prüfgase 21 bis 29 dosiert (siehe Zeitplan unter Abschnitt 1.2). Die Querempfindlichkeiten gegenüber Wasserdampf (30 % rel. Feuchte) und ca. 0,5 µmol/mol BTEX wurden bei Nullgas (nur bei Feuchte) und für eine Konzentration von 30 nmol/mol und 120 nmol/mol Ozon untersucht. Für das angefeuchtete Nullgas konnten nur sehr geringe Querempfindlichkeiten festgestellt werden. Bei 30 nmol/mol Ozon führt die Dosierung von 30 % rel. Feuchte zu Minderbefunden von 2 bis 3 ppb (siehe Abbildung 34). Bei 120 nmol/mol steigt der Minderbefund auf rund 7 nmol/mol.

Bei der Dosierung von BTEX zeigen sich bei 30 nmol/mol Ozon meist geringe Effekte (siehe Abbildung 38). Bei 120 nmol/mol Ozon (Abbildung 40) ergibt sich ein ähnlicher Befund. Lediglich ein TN hat einen Minderbefund von ca. 13 nmol/mol.

Zusätzlich zu den Bewertungsangeboten wurden zur Bestimmung der Querempfindlichkeit von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid die Prüfgase 30 bis 35 dosiert (siehe Zeitplan unter Abschnitt 1.2). Das Prüfgas wurde zusätzlich mit Wasserdampf angefeuchtet. Die rel. Feuchte betrug bei den Prüfgasangeboten 32 und 33 ca. 30 %.

Abbildung 47 gibt einen Überblick über die Querempfindlichkeit von 50 nmol/mol NO gegenüber 30 % rel. Feuchte. Sie beträgt im Durchschnitt -0,6 nmol/mol und ist nur moderat. Bei den 30 nmol/mol NO₂ (siehe Abbildung 48) beträgt die Querempfindlichkeit -2,3 nmol/mol.

Für das Angebot im P012 von 150 nmol/mol NO + 100nmol/mol NO₂ beträgt die Querempfindlichkeit für NO (siehe Abbildung 51) -2,0 nmol/mol und für NO₂ (siehe Abbildung 52) rund -6,9 nmol/mol. Somit ist die Auswirkung der Luftfeuchte eher für NO₂ zu untersuchen.

In Abschnitt 4.7 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:

$$z = \frac{x - X}{\sigma_{pt}}$$

z	z-score
x	Konzentration einzelner TN
X	zugewiesener Wert (Sollwert)
σ_{pt}	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

Die Bewertung der Gesamtleistung erfolgt komponentenweise, wobei 80 % der Angebote einer Komponente (eines Merkmals) mit einen zufriedenstellenden z-/z'-score von $|z| \leq 2$ bewertet sein müssen. Dies entspricht einer Quote von 4 von 5 der pro Komponente angebotenen Prüfungskonzentrationen. Grundsätzlich wird allen TN, die z-score-Beträge größer als 2 erzielt haben, empfohlen, ihr Analyseverfahren zu überprüfen.

3.2 Ermittlung des zugewiesenen Wertes (Sollkonzentration) und der Unsicherheit der Eignungsbekanntgabe

3.2.1 Ermittlung des zugewiesenen Wertes

Die Bestimmung des zugewiesenen Wertes und der zugehörigen Standardunsicherheit für die Beurteilung der Ringversuchsteilnehmerinnen/-teilnehmer erfolgt mit dem robusten Verfahren der DIN ISO 13528 Q Methode/Hampel-Schätzer (Anhang C.5).

Bei den Angeboten mit Störkomponenten (z. B. feuchte Prüfgase) wurde der Vorgabewert aus den Messungen an trockenem Prüfgas, unter Kontrolle der Dosierstabilität aus den Rückmeldesignalen der Dosieranlage, berechnet.

3.2.2 Ermittlung der Unsicherheit der Eignungsprüfung und der Unsicherheit des zugewiesenen Wertes

Die Standardabweichung zur Beurteilung der Eignungsprüfung bzw. des Ringversuches wird mit dem robusten Verfahren der DIN ISO 13528 Q-Methode/Hampel-Schätzer (Anhang C.5) ermittelt.

Die Berechnung der Unsicherheit des zugewiesenen Wertes aus der robusten Standardauswertung der TN-Messwerte erfolgt dann mit

$$u(x_{pt}) = 1,25 \cdot \frac{s^*}{\sqrt{p}}$$

$u(x_{pt})$	Unsicherheit des zugewiesenen Wertes [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
s^*	robuste Standardabweichung der TN-Werte [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
p	Anzahl der TN-Werte für den Schätzwert

Die Homogenität der Prüfgase wurde während des Ringversuches für jedes Prüfgasangebot erfasst und kontrolliert. Die maximal auftretende Inhomogenität in der Dosieranlage wurde durch umfangreiche Validierungsuntersuchungen ermittelt. Sie ist mit Sicherheit (95 %) kleiner als maximal 0,7 % des zugewiesenen Wertes. Der Beitrag zur Unsicherheit durch Inhomogenität ist in der Unsicherheit der Eignungsprüfung enthalten, da diese aus den TN-Werten robust geschätzt wird.

3.2.3 Plausibilitätsprüfung

Standardabweichungen werden auf Plausibilität geprüft. Der robuste Mittelwert wird durch Vergleich mit dem gewichteten Mittelwert der nationalen Referenzlabore verifiziert. Die Abweichung des robusten Mittelwertes vom Mittelwert der Referenzlaboratorien muss innerhalb der kombinierten erweiterten Unsicherheiten liegen. Ist dies der Fall, so wird der robuste Mittelwert als zugewiesener Wert X_{pt} verwendet.

Die robuste Standardabweichung s^* wird, wie oben bereits erwähnt, aus den TN-Werten mittels der Q-Methode berechnet. Sie ist somit abhängig von der Streuung der TN-Werte und passt sich dieser für jede Prüfung individuell an. Bei sehr geringen Streuungen der TN-Messwerte kann die robuste Standardabweichung daher unter die Anforderungen der CEN-Richtlinien an die Unsicherheiten der zu verwendenden Prüfgasgemische fallen.

Da die TN nach den jeweils gültigen CEN-Richtlinien messen, sollte die Standardabweichung der Eignungsbeurteilung nicht unterhalb dieser Anforderungen liegen.

Die Standardabweichung σ_{PG} aus den Anforderungen der CEN-Richtlinien (siehe AQUILA N37 in der Version vom 06.09.2024) an Null- und Prüfgas wird wie folgt berechnet:

$$\sigma_{PG} = a \cdot X_{pt} + b$$

σ_{PG}	Standardabweichung aus Anforderungen an Null- und Prüfgas der CEN-Richtlinien
a	Anforderungen an das Prüfgas bei der Kalibrierung
X_{pt}	zugewiesener Wert
b	Anforderungen an das Nullgas

Tabelle 4: Anforderungen an Null- und Prüfgas

Komponente	a	b [nmol/mol]
SO ₂	0,022	1
CO	0,024	100
O ₃	0,020	1
NO	0,024	1
NO ₂	0,028	1,4
Benzol	0,057	0,128

Unterschreitet die robuste Standardabweichung s^* die Standardabweichung aus den Prüfgasanforderungen σ_{PG} , so wird als Standardabweichung der Eignungsbeurteilung σ_{pt} wie folgt berechnet:

$$\sigma_{pt} = \sqrt{u(x_{pt})^2 + \sigma_{PG}^2}$$

σ_{pt} Standardabweichung der Eignungsbeurteilung

σ_{PG} Standardabweichung aus Anforderungen an Null- und Prüfgas der CEN-Richtlinien

$u(x_{pt})$ Unsicherheit des zugewiesenen Wertes

Ist $s^* > \sigma_{PG}$, so ist die robuste Standardabweichung s^* als Standardabweichung der Eignungsbeurteilung σ_{pt} zu verwenden.

3.3 Prüfgasangebote

Tabelle 5: Prüfgasangebote Bewertungsteil

Prüfgasangebot	Komponente	Einheit	X_{pt}	σ_{pt}	$u(X_{pt})$
PG 2	NO ₂	nmol/mol	199,8	7,0	0,7
PG 4	NO ₂	nmol/mol	103,9	4,3	0,3
PG 6	NO ₂	nmol/mol	64,1	3,2	0,2
PG 8	NO ₂	nmol/mol	26,5	2,1	0,1
PG 10	NO ₂	nmol/mol	128,5	5,0	0,4
PG 1	NO	nmol/mol	509,2	13,2	1,1
PG 2	NO	nmol/mol	313,1	8,5	0,8
PG 4	NO	nmol/mol	100,5	3,4	0,3
PG 8	NO	nmol/mol	50,2	2,2	0,2
PG 10	NO	nmol/mol	255,1	7,1	0,7
PG 3	O ₃	nmol/mol	192,3	4,8	0,4
PG 5	O ₃	nmol/mol	101,1	3,0	0,2
PG 7	O ₃	nmol/mol	61,6	2,2	0,1
PG 9	O ₃	nmol/mol	25,3	1,5	0,1
PG 11	O ₃	nmol/mol	124,6	3,5	0,2

3.4 Vergleich der zugewiesenen Werte mit den Werten der nationalen Referenzlabore

Zur Kontrolle des zugewiesenen Wertes wird die Differenz zwischen robustem Mittelwert und unabhängigem Referenzwert sowie die Unsicherheit der Differenz berechnet.

$$x_{diff} = (x_{ref} - x_{pt})$$

mit der Standardabweichung

$$u_{diff} = \sqrt{u^2(x_{ref}) + u^2(x_{pt})}$$

mit

x_{ref} = Referenzwert, hier der Mittelwert der Referenzlabore (UBA und LANUV)

x_{pt} = zugewiesener Wert der Eignungsprüfung aus robustem Mittel der TN

Beträgt die Differenz mehr als das Doppelte ihrer Standardunsicherheit, so muss die Ursache hierfür ermittelt werden. Mögliche Gründe können sein:

- BIAS im Referenzverfahren
- gemeinsamer BIAS aller TN
- BIAS in den Ergebnissen der Expertenlabore
- Vergleichswert und Referenzwert sind metrologisch nicht auf die gleiche Referenz rückführbar

Die Differenzen X_{diff} in diesem Ringversuch liegen weit unter dem Bereich der 2-fachen kombinierten Unsicherheit u_{diff} . Somit sind die robusten Mittelwerte als valide zugewiesene Werte anzusehen.

3.5 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

Prügas- angebot	Komponente	Median [nmol/mol]	s [nmol/mol]	s rel.	X* [nmol/mol]	s* [nmol/mol]
PG 1	NO	509,4	6,3	1,24 %	509,2	5,9
PG 2	NO	313,0	4,4	1,40 %	313,1	4,5
PG 4	NO	100,9	1,8	1,78 %	100,5	1,5
PG 8	NO	50,4	1,1	2,21 %	50,2	1,0
PG 10	NO	255,5	3,7	1,47 %	255,1	3,8
PG 12	NO	0,1	0,6	-	0,1	0,4
PG 13	NO	72,4	2,5	3,43 %	72,0	1,4
PG 14	NO	67,3	3,3	4,86 %	67,0	1,5
PG 15	NO	55,7	5,3	9,57 %	55,4	1,2
PG 16	NO	29,1	10,2	35,23 %	28,9	0,8
PG 17	NO	72,7	2,4	3,37 %	72,2	1,5
PG 18	NO	67,5	3,2	4,84 %	67,0	1,5
PG 19	NO	55,7	5,3	9,58 %	55,4	1,3
PG 20	NO	79,9	1,5	1,95 %	79,5	1,3
PG 23	NO	-0,5	1,7	-	-0,4	1,0
PG 30	NO	49,1	1,0	2,14 %	49,0	1,1
PG 31	NO	152,0	2,5	1,67 %	151,3	2,3
PG 32	NO	48,5	1,6	3,31 %	48,1	1,6
PG 33	NO	149,0	2,8	1,86 %	148,4	2,9
PG 34	NO	49,3	1,0	1,99 %	49,2	1,1
PG 35	NO	150,8	2,4	1,59 %	150,3	2,2
PG 36	NO	0,2	0,5	-	0,2	0,3
PG 1	NO ₂	4,0	2,3	-	3,9	2,4
PG 2	NO ₂	199,9	3,4	1,69 %	199,8	3,8
PG 4	NO ₂	103,8	1,8	1,75 %	103,9	1,7
PG 6	NO ₂	64,0	1,3	1,98 %	64,1	1,1
PG 8	NO ₂	26,5	0,7	2,65 %	26,5	0,7
PG 10	NO ₂	128,4	2,2	1,72 %	128,5	2,4
PG 12	NO ₂	0,0	0,4	-	0,0	0,2
PG 13	NO ₂	9,7	0,6	6,20 %	9,7	0,6
PG 14	NO ₂	14,8	0,6	3,76 %	14,8	0,6
PG 15	NO ₂	26,4	0,7	2,59 %	26,4	0,7
PG 16	NO ₂	52,8	1,1	2,11 %	52,8	1,1
PG 17	NO ₂	9,5	0,6	6,01 %	9,6	0,6
PG 18	NO ₂	14,7	0,6	3,94 %	14,7	0,6
PG 19	NO ₂	26,4	0,7	2,68 %	26,3	0,7

Prügas- angebot	Komponente	Median [nmol/mol]	s [nmol/mol]	s rel.	X* [nmol/mol]	s* [nmol/mol]
PG 20	NO ₂	53,3	1,1	2,04 %	53,2	1,0
PG 23	NO ₂	0,2	0,5	-	0,2	0,4
PG 30	NO ₂	32,7	0,7	2,28 %	32,6	0,7
PG 31	NO ₂	103,7	1,7	1,62 %	103,8	1,7
PG 32	NO ₂	30,2	1,0	3,43 %	30,2	1,0
PG 33	NO ₂	97,3	1,9	1,95 %	97,2	1,8
PG 34	NO ₂	32,3	0,9	2,87 %	32,4	0,8
PG 35	NO ₂	104,5	1,8	1,70 %	104,6	1,7
PG 36	NO ₂	0,1	0,4	-	0,1	0,3
PG 1	O ₃	509,4	6,3	1,24 %	509,2	5,9
PG 2	O ₃	313,0	4,4	1,40 %	313,1	4,5
PG 4	O ₃	100,9	1,8	1,78 %	100,5	1,5
PG 8	O ₃	50,4	1,1	2,21 %	50,2	1,0
PG 10	O ₃	255,5	3,7	1,47 %	255,1	3,8
PG 12	O ₃	0,1	0,6	-	0,1	0,4
PG 13	O ₃	72,4	2,5	3,43 %	72,0	1,4
PG 14	O ₃	67,3	3,3	4,86 %	67,0	1,5
PG 15	O ₃	55,7	5,3	9,57 %	55,4	1,2
PG 16	O ₃	29,1	10,2	35,23 %	28,9	0,8
PG 17	O ₃	72,7	2,4	3,37 %	72,2	1,5
PG 18	O ₃	67,5	3,2	4,84 %	67,0	1,5
PG 19	O ₃	55,7	5,3	9,58 %	55,4	1,3
PG 20	O ₃	79,9	1,5	1,95 %	79,5	1,3
PG 23	O ₃	-0,5	1,7	-	-0,4	1,0
PG 30	O ₃	49,1	1,0	2,14 %	49,0	1,1
PG 31	O ₃	152,0	2,5	1,67 %	151,3	2,3
PG 32	O ₃	48,5	1,6	3,31 %	48,1	1,6
PG 33	O ₃	149,0	2,8	1,86 %	148,4	2,9
PG 34	O ₃	49,3	1,0	1,99 %	49,2	1,1
PG 35	O ₃	150,8	2,4	1,59 %	150,3	2,2
PG 36	O ₃	0,2	0,5	-	0,2	0,3

3.6 z-score-Auswertung Stickstoffdioxid

Tabelle 7: z-score-Auswertung Stickstoffdioxid

TN	PG 2 ppb	z-score	PG 4 ppb	z-score	PG 6 ppb	z-score	PG 8 ppb	z-score	PG 10 ppb	z-score
TN01	202,4	0,4	105,1	0,3	65,1	0,3	27,1	0,3	130,4	0,4
TN02	200,6	0,1	104,3	0,1	64,6	0,2	26,8	0,1	129,9	0,3
TN03	197,3	-0,4	102,9	-0,2	63,7	-0,1	26,2	-0,1	126,9	-0,3
TN04	196,1	-0,5	100,9	-0,7	61,3	-0,9	24,7	-0,8	126,0	-0,5
TN08	198,3	-0,2	103,3	-0,1	63,8	-0,1	26,5	0	127,3	-0,2
TN09	202,5	0,4	104,6	0,2	64,4	0,1	26,2	-0,2	129,9	0,3
TN11	199,9	0	101,2	-0,6	62,8	-0,4	25,4	-0,5	128,9	0,1
TN12	199,1	-0,1	103,8	0	64,2	0	26,8	0,1	128,4	0
TN13	200,9	0,2	104,7	0,2	64,0	0	26,6	0	128,1	-0,1
TN16	195,8	-0,6	101,3	-0,6	62,2	-0,6	25,4	-0,5	125,4	-0,6
TN17	201,4	0,2	102,3	-0,4	63,9	-0,1	25,9	-0,3	128,4	0
TN18	194,0	-0,8	102,4	-0,3	63,3	-0,2	27,1	0,3	126,2	-0,5
TN19	199,7	0	103,8	0	64,2	0	26,7	0,1	128,3	0
TN20	196,1	-0,5	103,7	0	63,7	-0,1	26,2	-0,1	126,5	-0,4
TN22	200,1	0	103,8	0	64,0	0	26,3	-0,1	128,5	0
TN25	197,6	-0,3	103,4	-0,1	63,4	-0,2	26,1	-0,2	127,1	-0,3
TN27	198,1	-0,2	103,2	-0,2	63,3	-0,2	26,4	0	127,5	-0,2
TN29	200,3	0,1	104,0	0	64,3	0,1	26,4	0	128,6	0
TN30	198,0	-0,3	103,6	-0,1	63,8	-0,1	26,9	0,2	127,6	-0,2
TN31	194,0	-0,8	102,8	-0,2	63,2	-0,3	25,8	-0,3	125,6	-0,6
TN32	206,5	1,0	107,8	0,9	66,4	0,7	27,6	0,5	132,8	0,9
TN33	199,7	0	103,9	0	64,2	0	26,5	0	128,4	0
TN35	202,3	0,4	105,4	0,4	65,8	0,5	27,3	0,4	130,8	0,5
TN36	201,6	0,3	102,8	-0,2	63,1	-0,3	25,6	-0,4	128,9	0,1
TN37	202,0	0,3	105,0	0,3	65,2	0,3	27,2	0,3	130,0	0,3
TN38	204,3	0,6	106,8	0,7	65,7	0,5	27,3	0,4	131,7	0,6
TN39	197,4	-0,3	103,5	-0,1	63,8	-0,1	26,8	0,1	126,8	-0,3
TN40	199,9	0	104,3	0,1	64,1	0	26,5	0	128,8	0,1
TN41	204,7	0,7	106,9	0,7	65,9	0,6	27,1	0,3	131,8	0,7
TN42	208,0	1,2	108,7	1,1	67,7	1,1	28,0	0,7	134,8	1,3
TN44	202,5	0,4	105,7	0,4	64,8	0,2	26,9	0,2	130,4	0,4
TN45	195,1	-0,7	101,8	-0,5	62,5	-0,5	25,8	-0,3	125,4	-0,6
X	199,8		103,9		64,0		26,5		128,5	
σ_{pt}	7,0		4,3		3,2		2,1		5,0	
N	32		32		32		32		32	

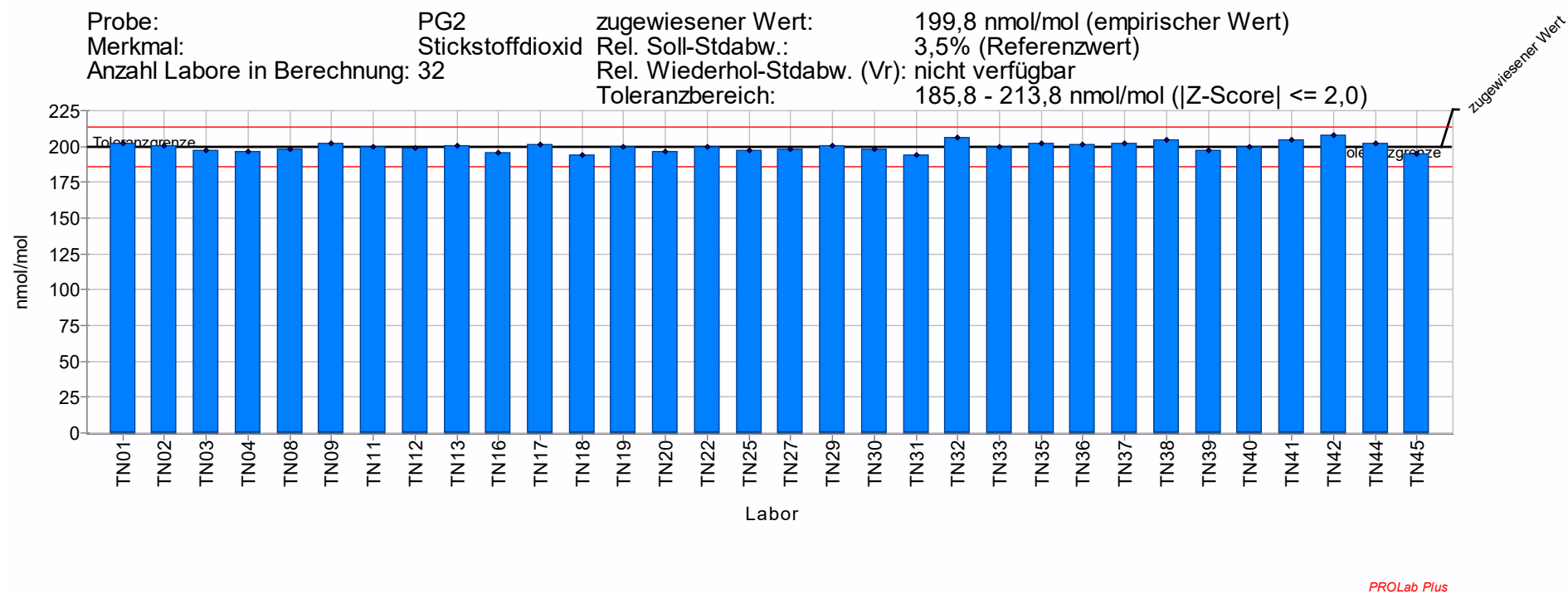


Abbildung 1: Prüfgasangebot PG 2 – Komponente Stickstoffdioxid

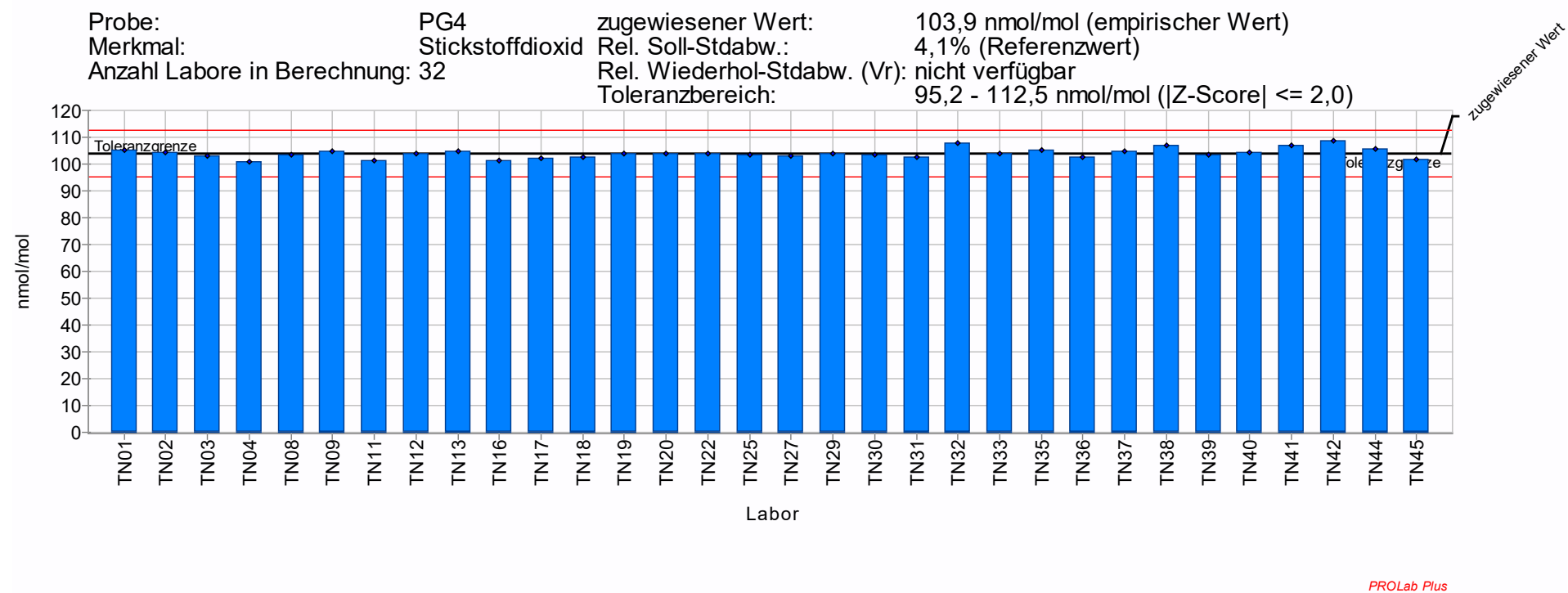


Abbildung 2: Prüfgasangebot PG 4 – Komponente Stickstoffdioxid

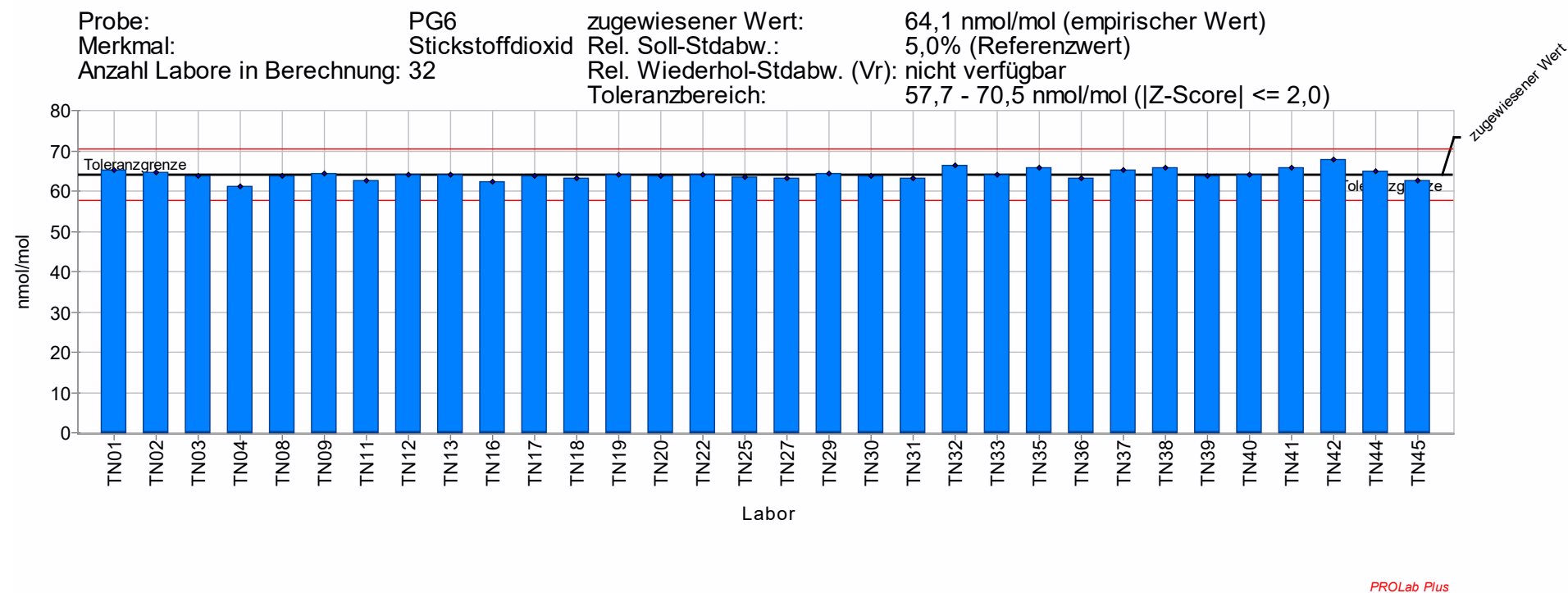


Abbildung 3: Prüfgasangebot PG 6 – Komponente Stickstoffdioxid

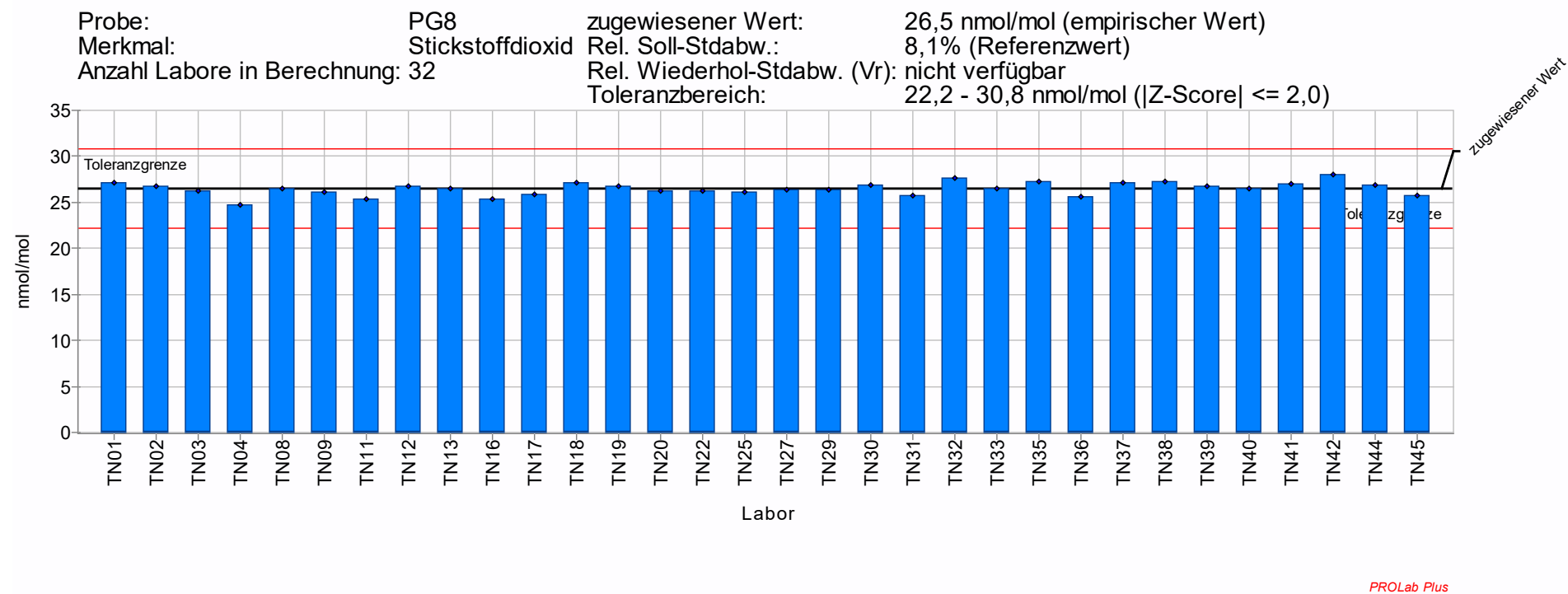


Abbildung 4: Prüfgasangebot PG 8 – Komponente Stickstoffdioxid

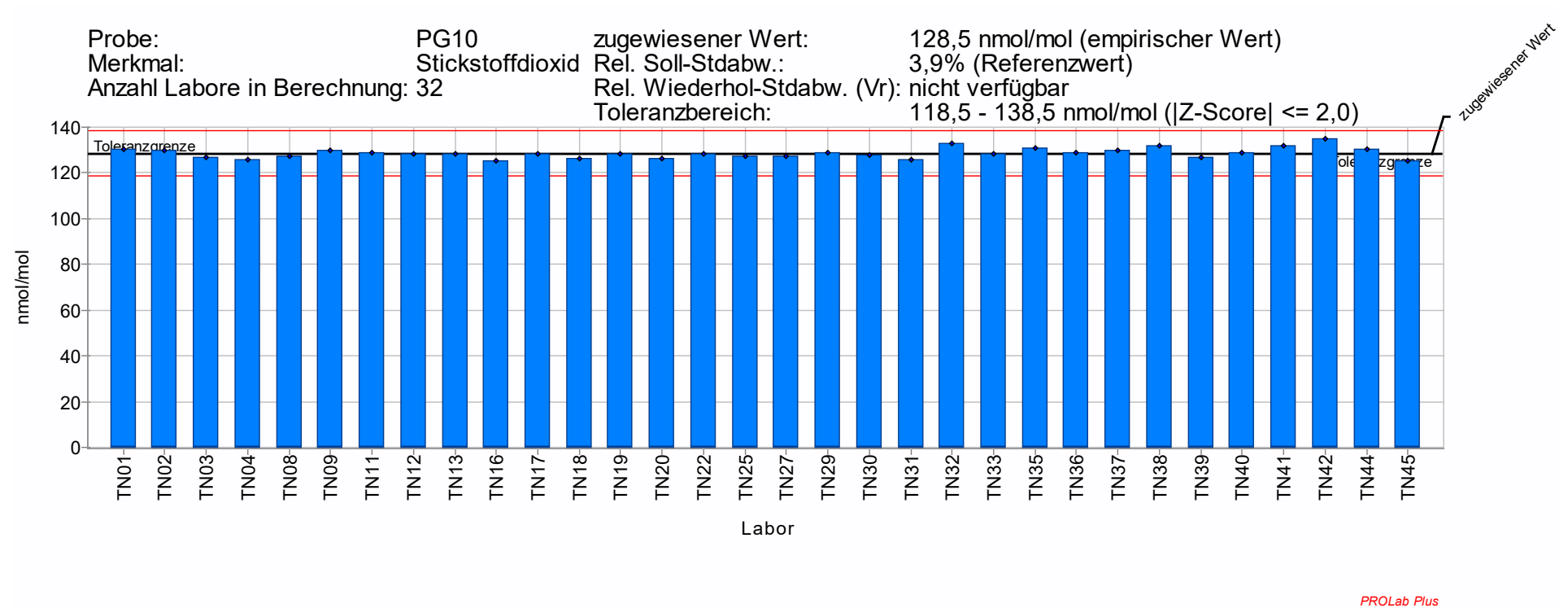


Abbildung 5: Prüfgasangebot PG 10 – Komponente Stickstoffdioxid

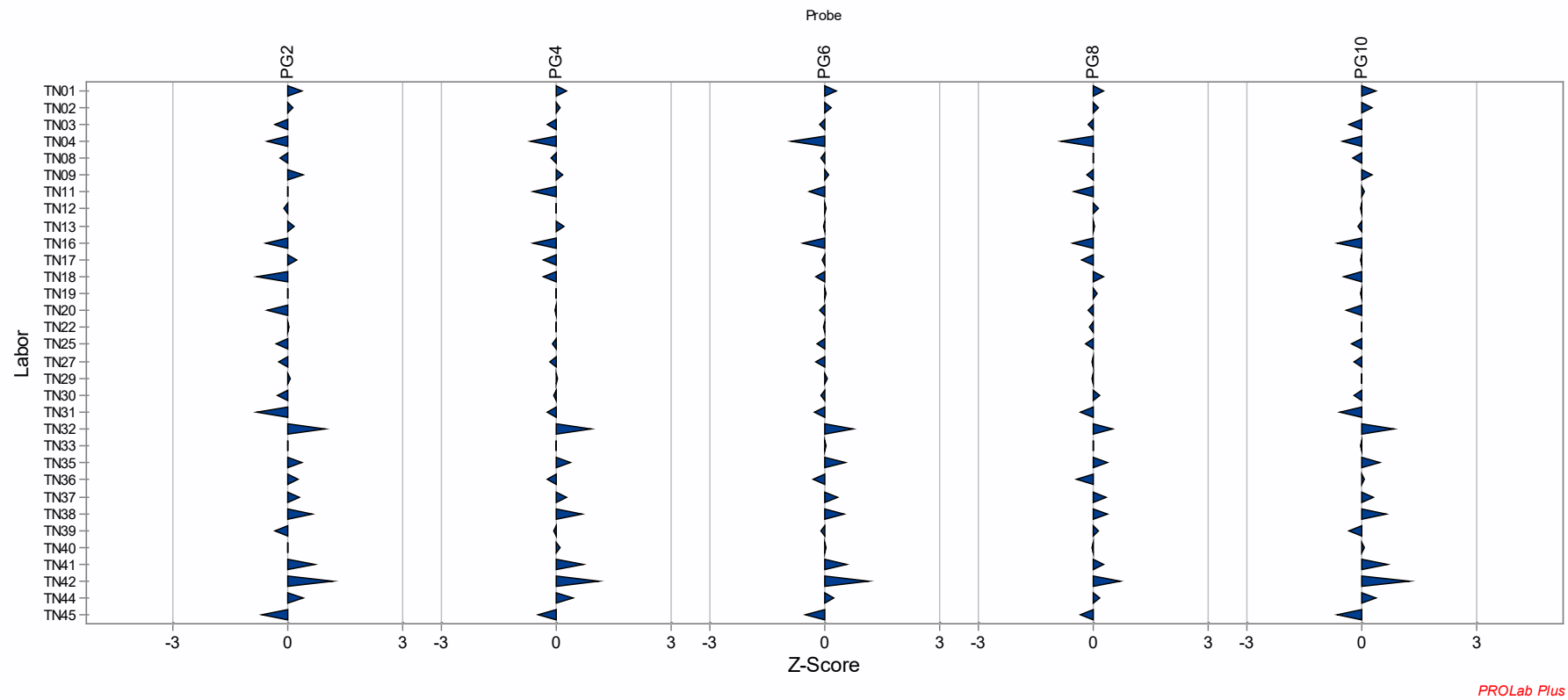


Abbildung 6: z-score Übersicht Stickstoffdioxid

3.7 z-score-Auswertung Stickstoffmonoxid

Tabelle 8: z-score-Auswertung Stickstoffmonoxid

TN	PG 1 ppb	z- score	PG 2 ppb	z- score	PG 4 ppb	z- score	PG 8 ppb	z- score	PG 10 ppb	z- score
TN01	506,9	-0,2	312,4	-0,1	100,2	-0,1	49,9	-0,1	254,5	-0,1
TN02	509,8	0	313,3	0	101,7	0,4	51,6	0,6	255,8	0,1
TN03	504,3	-0,4	310,2	-0,3	99,5	-0,3	49,5	-0,3	252,5	-0,4
TN08	509,8	0	315,1	0,2	101,5	0,3	50,6	0,2	256,4	0,2
TN09	511,5	0,2	315,0	0,2	101,5	0,3	51,0	0,4	256,6	0,2
TN11	507,1	-0,2	308,8	-0,5	98,1	-0,7	49,8	-0,2	249,8	-0,8
TN12	502,2	-0,5	308,7	-0,5	99,1	-0,4	49,1	-0,5	252,0	-0,4
TN13	519,3	0,8	319,4	0,7	102,8	0,7	51,0	0,4	258,3	0,4
TN16	497,0	-0,9	305,1	-0,9	96,2	-1,2	47,7	-1,1	248,1	-1
TN17	500,8	-0,6	305,6	-0,9	96,3	-1,2	47,3	-1,3	247,5	-1,1
TN19	508,7	0	312,6	-0,1	100,9	0,1	50,4	0,1	255,2	0
TN20	509,8	0	314,5	0,2	101,4	0,3	50,7	0,2	256,2	0,2
TN22	508,2	-0,1	312,5	-0,1	100,4	0	50,2	0	254,7	-0,1
TN25	509,0	0	312,6	-0,1	100,2	-0,1	49,9	-0,1	255,2	0
TN27	510,1	0,1	314,1	0,1	100,9	0,1	50,7	0,2	256,0	0,1
TN29	507,8	-0,1	312,6	-0,1	100,3	0	49,9	-0,1	254,6	-0,1
TN31	499,4	-0,7	305,7	-0,9	98,2	-0,7	49,1	-0,5	250,6	-0,6
TN32	519,6	0,8	319,2	0,7	102,5	0,6	51,3	0,5	260,5	0,8
TN33	511,5	0,2	315,2	0,2	101,2	0,2	50,4	0,1	257,0	0,3
TN34	526,3	1,3	324,5	1,3	103,8	1,0	51,9	0,8	264,0	1,2
TN35	503,8	-0,4	311,2	-0,2	100,3	0	50,2	0	254,0	-0,2
TN36	508,9	0	309,7	-0,4	98,2	-0,7	48,4	-0,8	251,2	-0,6
TN37	513,0	0,3	316,0	0,3	101,0	0,2	50,6	0,2	257,0	0,3
TN39	504,5	-0,4	310,2	-0,3	98,9	-0,4	48,7	-0,7	252,5	-0,4
TN40	510,8	0,1	314,2	0,1	100,9	0,1	50,5	0,1	256,4	0,2
TN41	513,4	0,3	315,5	0,3	100,9	0,1	50,5	0,1	259,3	0,6
TN42	516,5	0,6	318,1	0,6	101,2	0,2	50,7	0,2	260,2	0,7
TN44	514,0	0,4	316,1	0,4	102,1	0,5	51,3	0,5	257,5	0,3
X	509,2		313,1		100,5		50,2		255,1	
σ_{pt}	13,2		8,5		3,4		2,2		7,1	
N	28		28		28		28		28	

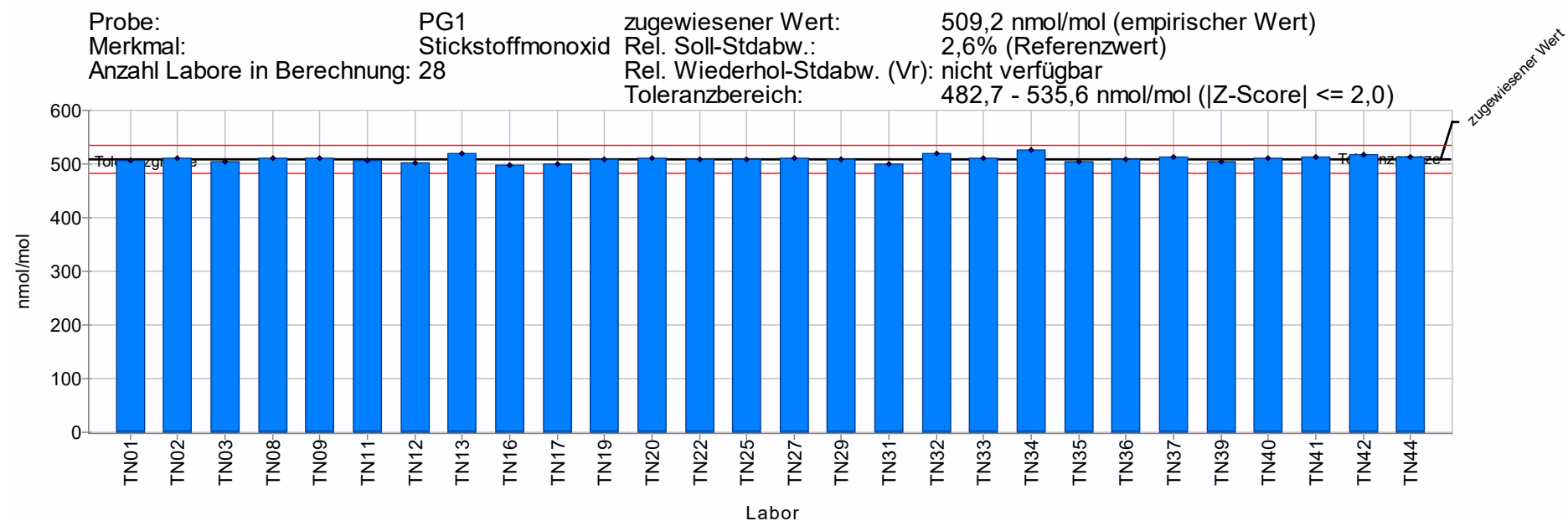


Abbildung 7: Prüfgasangebot PG 1 – Komponente Stickstoffmonoxid

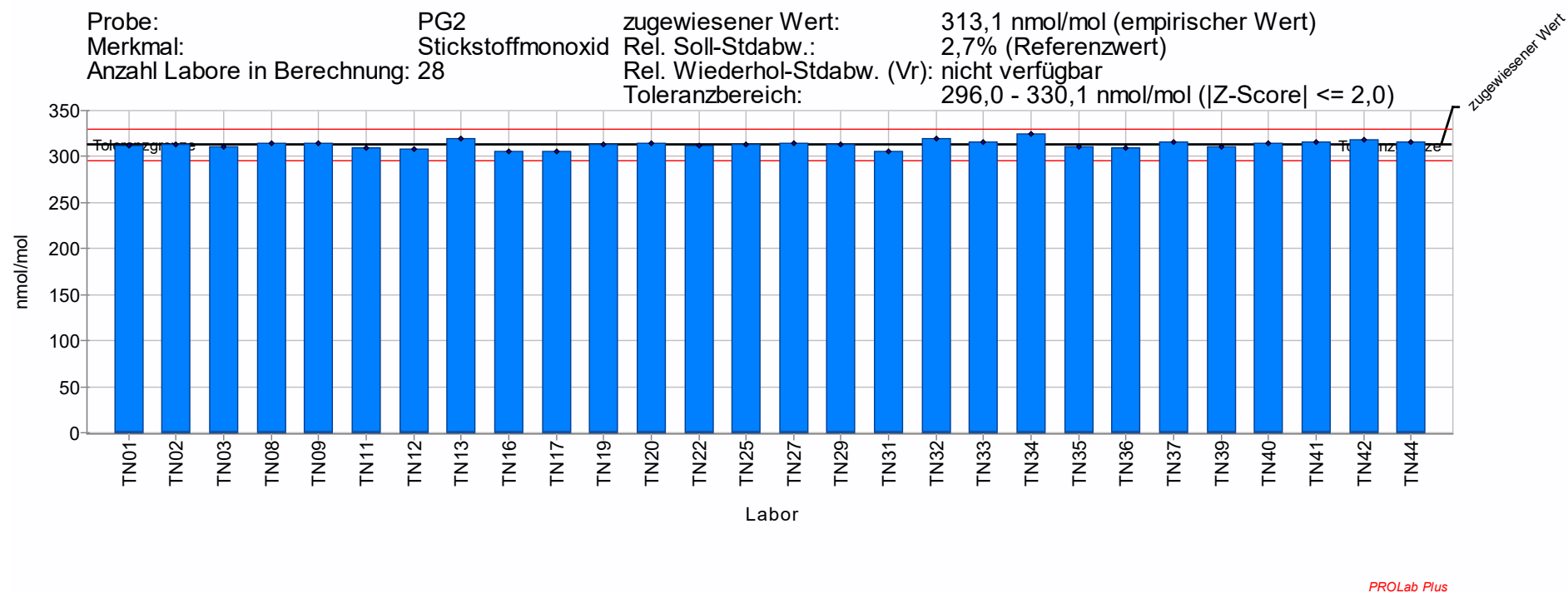


Abbildung 8: Prüfgasangebot PG 2 – Komponente Stickstoffmonoxid

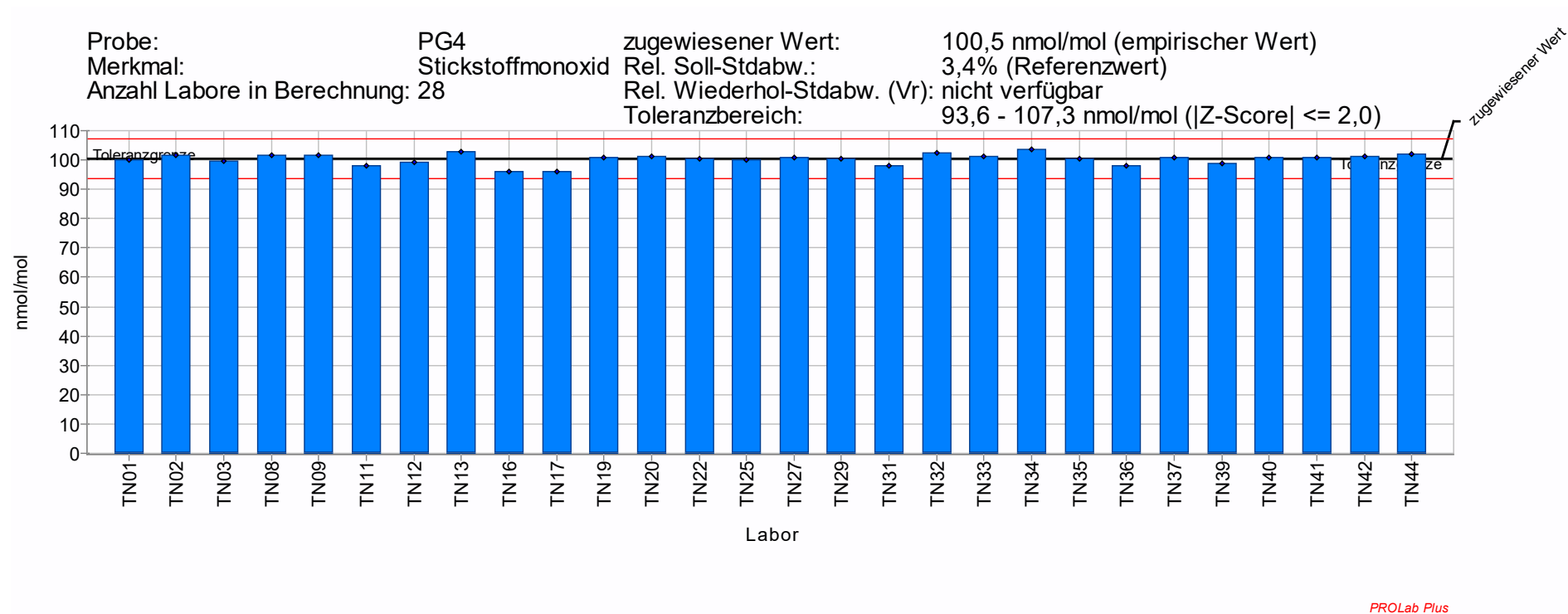


Abbildung 9: Prüfgasangebot PG 4 – Komponente Stickstoffmonoxid

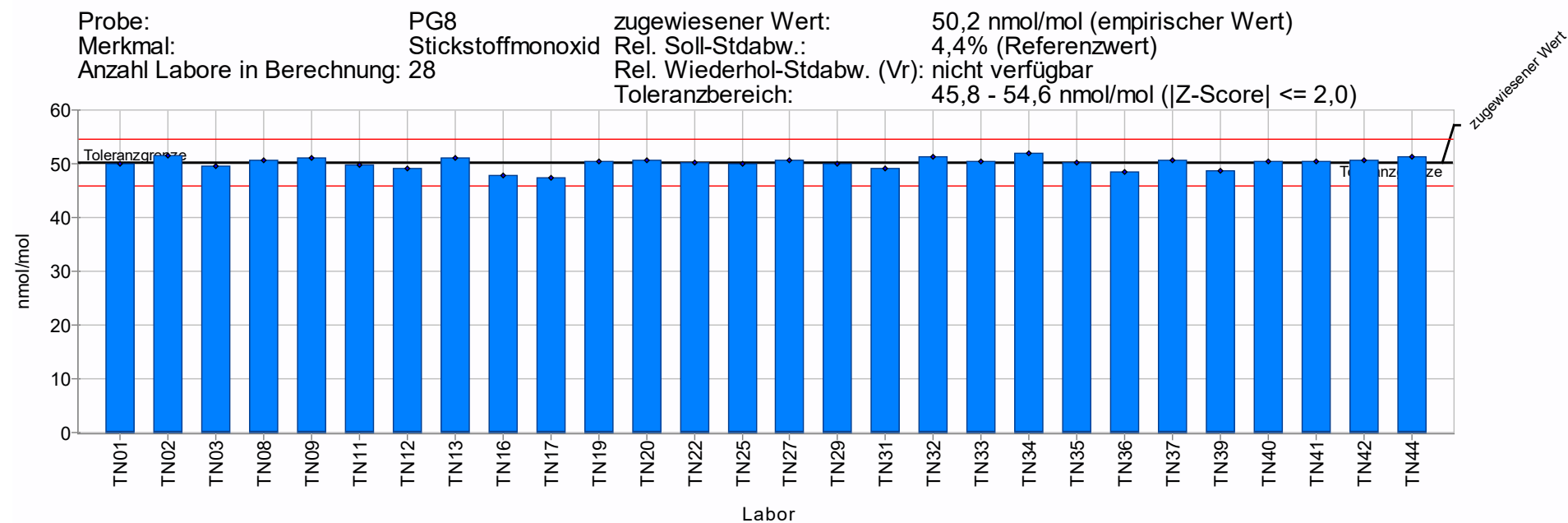


Abbildung 10: Prüfgasangebot PG 8 – Komponente Stickstoffmonoxid

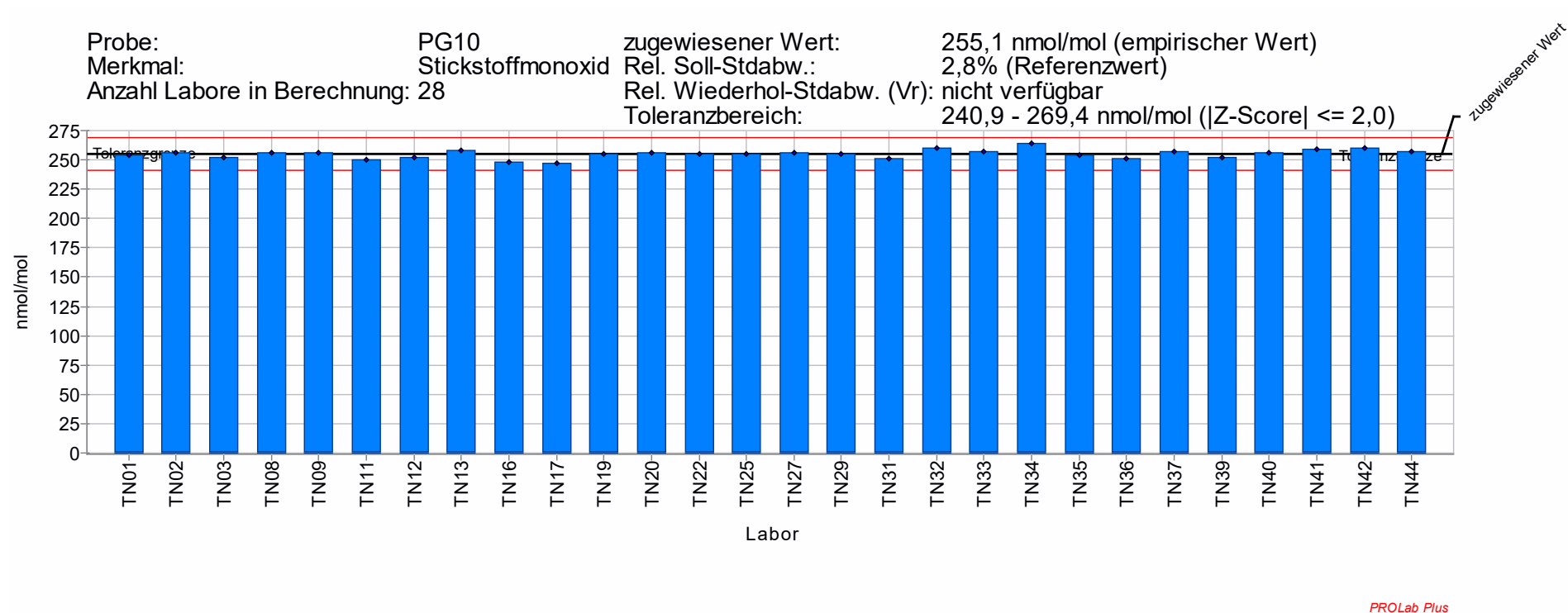


Abbildung 11: Prüfgasangebot PG 10 – Komponente Stickstoffmonoxid

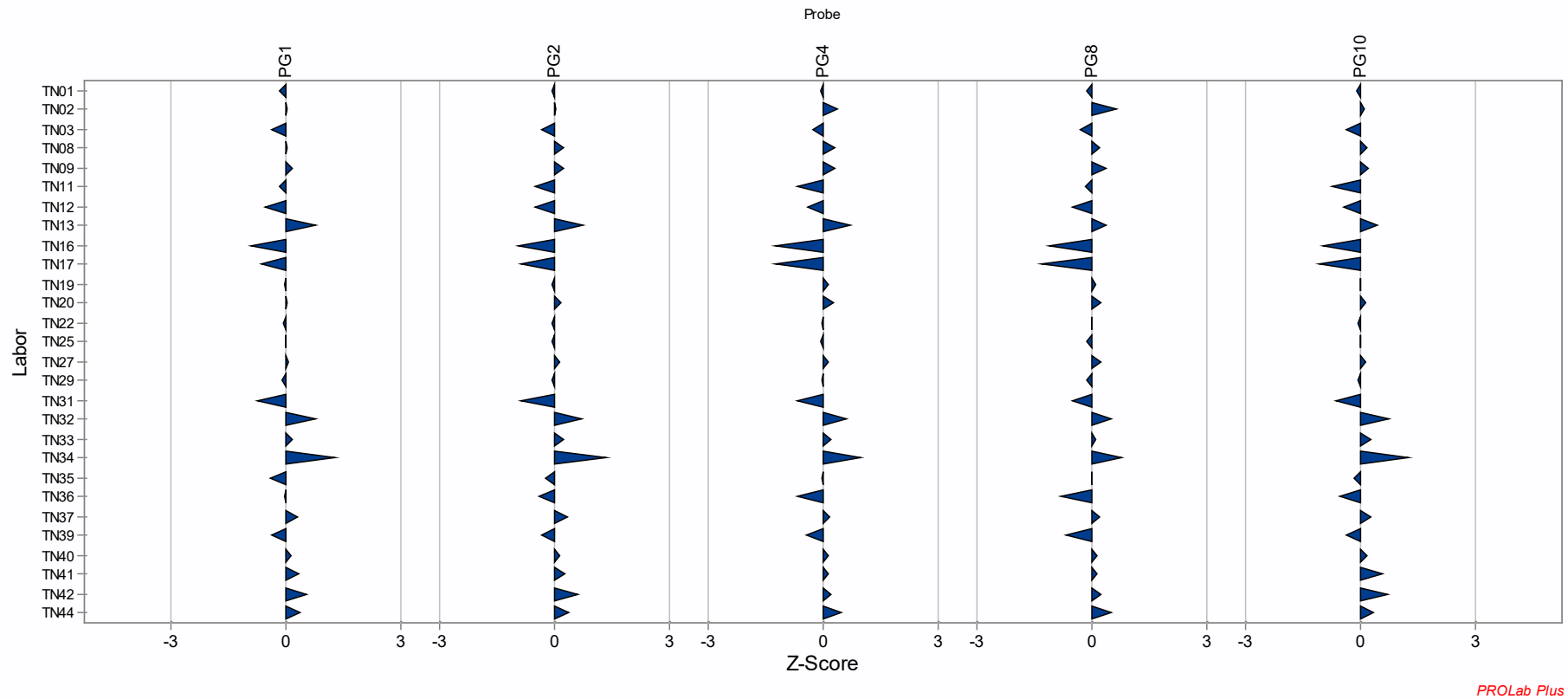


Abbildung 12: z-score Übersicht Stickstoffmonoxid

3.8 z-score-Auswertung Ozon

Tabelle 9: z-score-Auswertung Ozon

TN	PG 3 ppb	z- score	PG 5 ppb	z- score	PG 7 ppb	z- score	PG 9 ppb	z- score	PG 11 ppb	z- score
TN01	194,2	0,4	102,1	0,3	62,3	0,3	25,8	0,3	125,5	0,3
TN02	193,4	0,2	102,0	0,3	62,6	0,5	26,1	0,5	125,8	0,4
TN03	192,7	0,1	101,5	0,1	61,9	0,1	25,4	0,1	125,3	0,2
TN05	189,2	-0,6	99,4	-0,6	60,5	-0,5	24,8	-0,3	123,0	-0,4
TN08	191,4	-0,2	100,6	-0,2	61,2	-0,2	25,1	-0,1	123,9	-0,2
TN09	192,6	0,1	101,7	0,2	62,2	0,3	25,6	0,2	125,6	0,3
TN12	192,8	0,1	101,5	0,1	62,0	0,2	25,5	0,2	124,9	0,1
TN13	200,1	1,6	105,1	1,3	64,4	1,2	26,8	1	129,3	1,3
TN16	193,0	0,1	101,5	0,1	61,8	0,1	24,7	-0,4	124,8	0,1
TN17	194,2	0,4	101,7	0,2	61,9	0,1	25,3	0	125,3	0,2
TN18	184,4	-1,6	98,0	-1	59,9	-0,7	24,7	-0,4	121,2	-1
TN19	194,6	0,5	102,3	0,4	62,3	0,3	25,6	0,2	125,8	0,4
TN20	191,4	-0,2	99,9	-0,4	61,0	-0,3	25,1	-0,1	123,4	-0,3
TN22	193,6	0,3	102,1	0,3	62,0	0,2	25,1	-0,1	125,8	0,4
TN24	192,3	0	101,4	0,1	61,9	0,1	25,5	0,1	124,9	0,1
TN25	193,3	0,2	101,5	0,1	61,9	0,1	25,4	0,1	125,2	0,2
TN27	193,2	0,2	101,5	0,1	61,8	0,1	25,8	0,3	124,8	0,1
TN29	191,6	-0,1	101,1	0	61,9	0,1	25,8	0,3	124,4	0
TN32	190,7	-0,3	100,6	-0,2	61,4	-0,1	25,4	0,1	123,7	-0,2
TN33	188,4	-0,8	99,5	-0,5	60,6	-0,4	24,6	-0,5	123,3	-0,4
TN34	188,0	-0,9	100,2	-0,3	61,2	-0,2	25,2	-0,1	123,9	-0,2
TN35	190,7	-0,3	100,2	-0,3	61,1	-0,2	25,2	-0,1	123,2	-0,4
TN36	192,6	0,1	100,4	-0,2	60,3	-0,6	24,1	-0,8	123,7	-0,2
TN37	196,0	0,8	103,0	0,6	62,6	0,5	25,7	0,3	127,0	0,7
TN38	191,8	-0,1	99,8	-0,4	60,0	-0,7	23,4	-1,3	123,3	-0,3
TN39	189,4	-0,6	99,0	-0,7	59,9	-0,7	24,1	-0,8	122,2	-0,7
TN40	193,3	0,2	101,5	0,1	61,8	0,1	25,4	0	125,0	0,1
TN41	193,9	0,3	101,8	0,2	62,1	0,2	25,4	0	125,4	0,2
TN42	191,6	-0,1	101,5	0,1	62,1	0,2	25,9	0,4	125,0	0,1
TN43	195,8	0,7	102,7	0,5	62,6	0,5	25,7	0,2	126,4	0,5
TN44	190,2	-0,4	99,5	-0,5	60,0	-0,7	24,9	-0,3	122,7	-0,5
X	192,3		101,1		61,6		25,3		124,6	
σ_{pt}	4,8		3,0		2,2		1,5		3,5	
N	31		31		31		31		31	

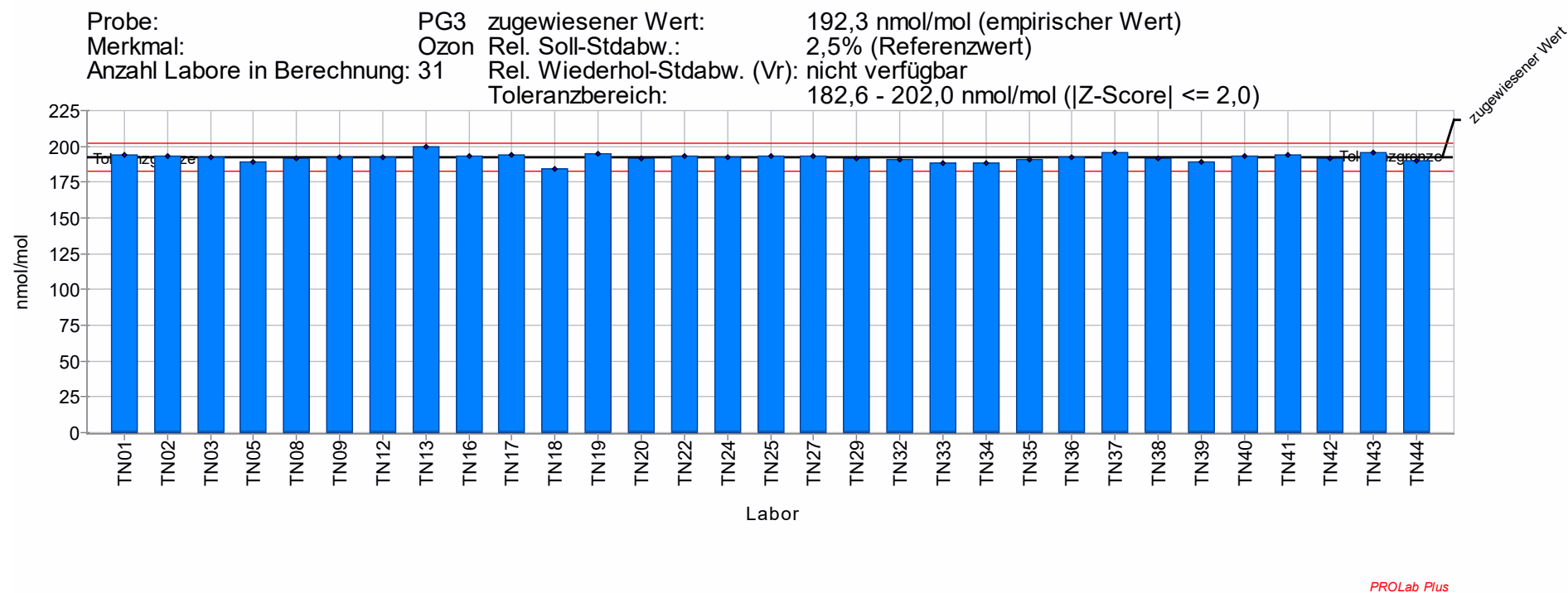


Abbildung 13: Prüfgasangebot PG 3 – Komponente Ozon

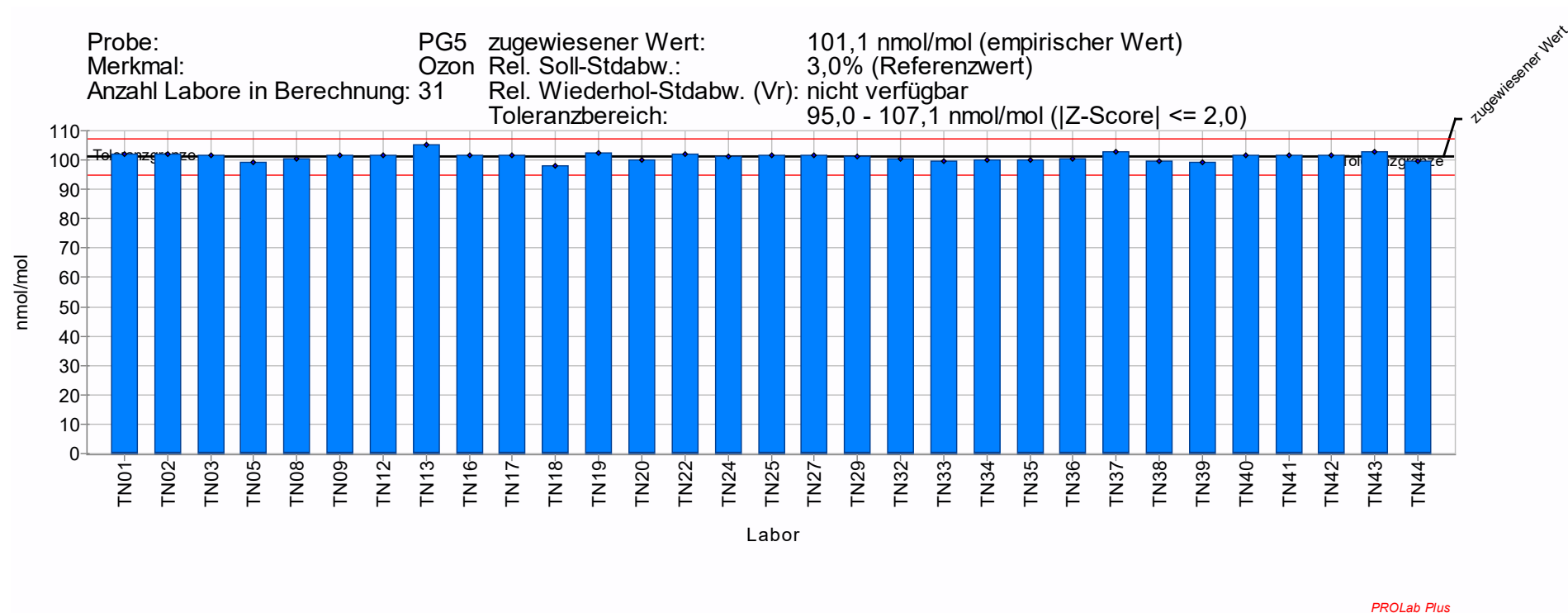


Abbildung 14: Prüfgasangebot PG 5 – Komponente Ozon

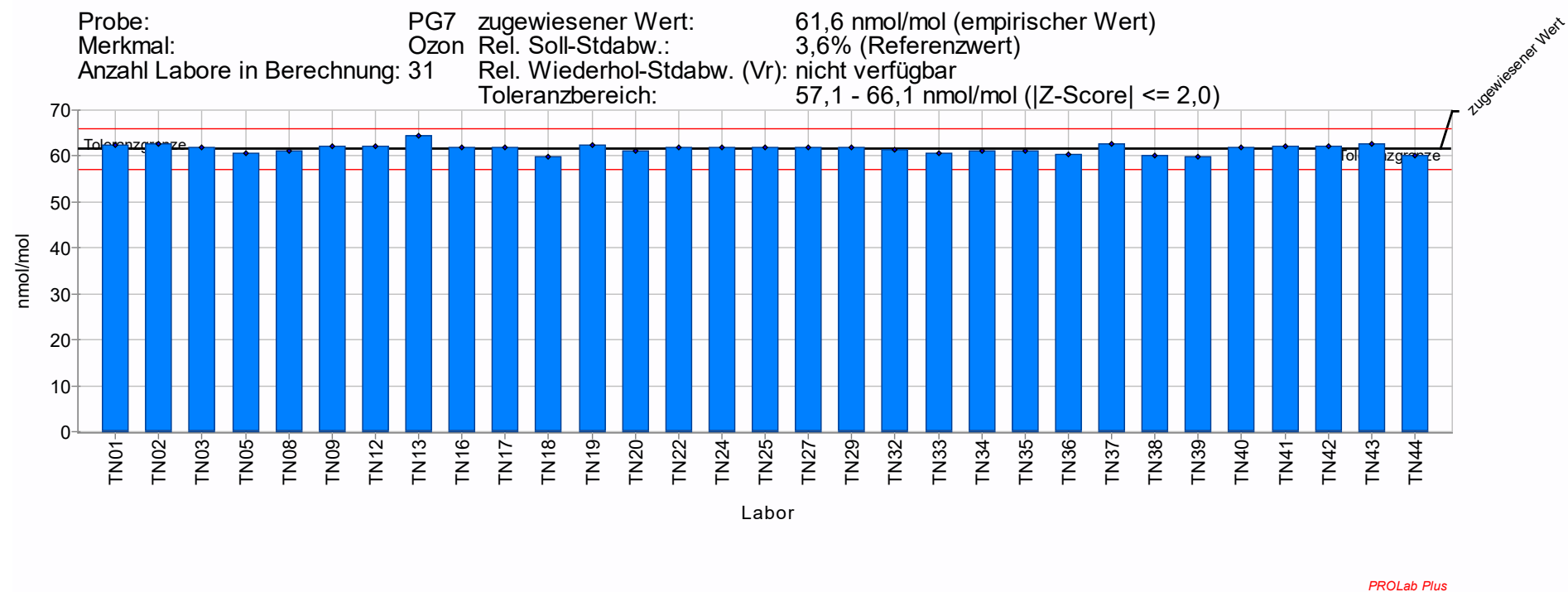
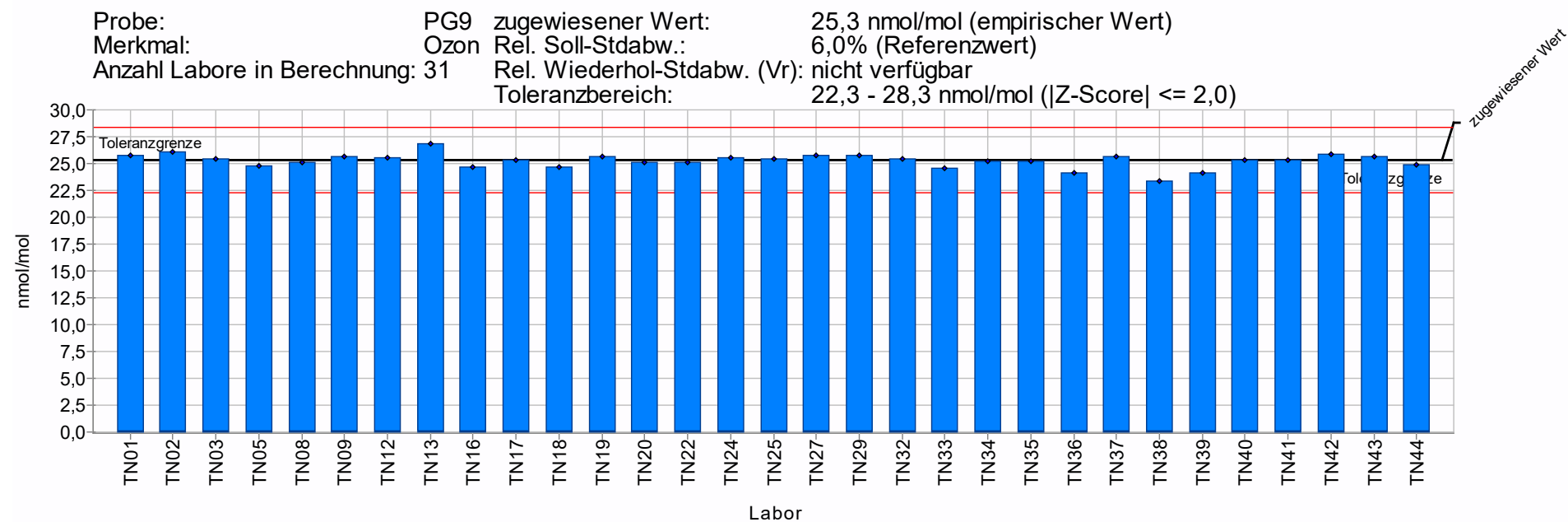


Abbildung 15: Prüfgasangebot PG 7 – Komponente Ozon



PROLab Plus

Abbildung 16: Prüfgasangebot PG 9 – Komponente Ozon

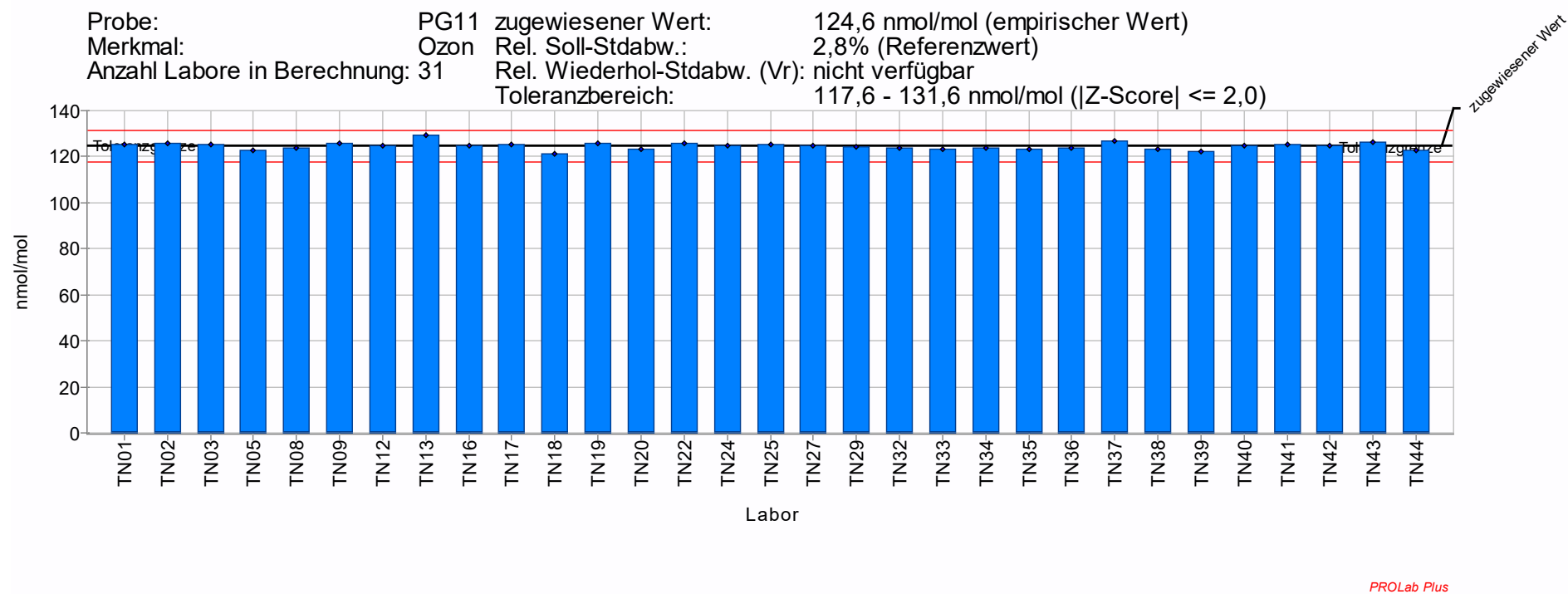


Abbildung 17: Prüfgasangebot PG 11 – Komponente Ozon

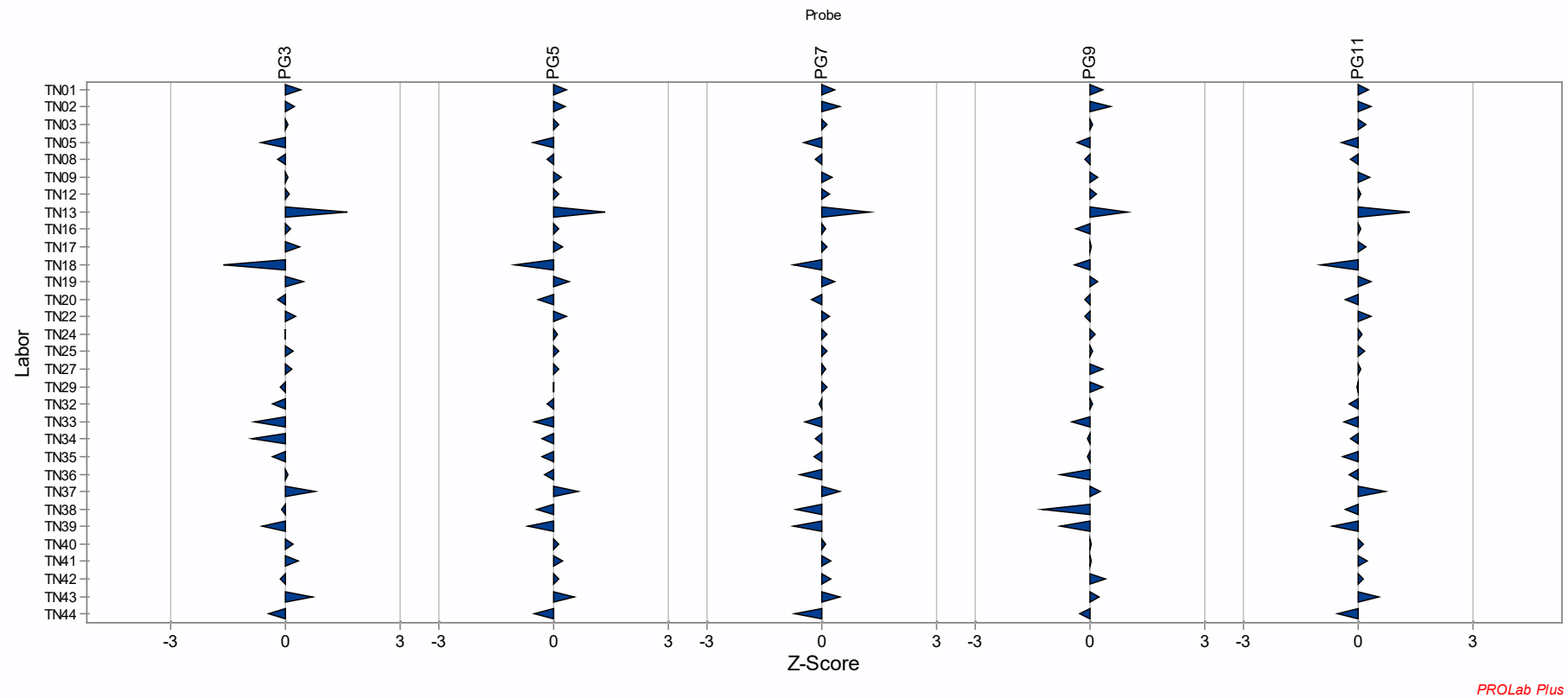


Abbildung 18: z-score Übersicht Ozon

4 Ergänzende Prüfgasangebote und Auswertungen

4.1 Messunsicherheiten der TN – E_n-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_n-Zahl berechnet:

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

x Konzentration des TN

X zugewiesener Wert (Sollwert)

U_x erweiterte Unsicherheit des TN-Wertes

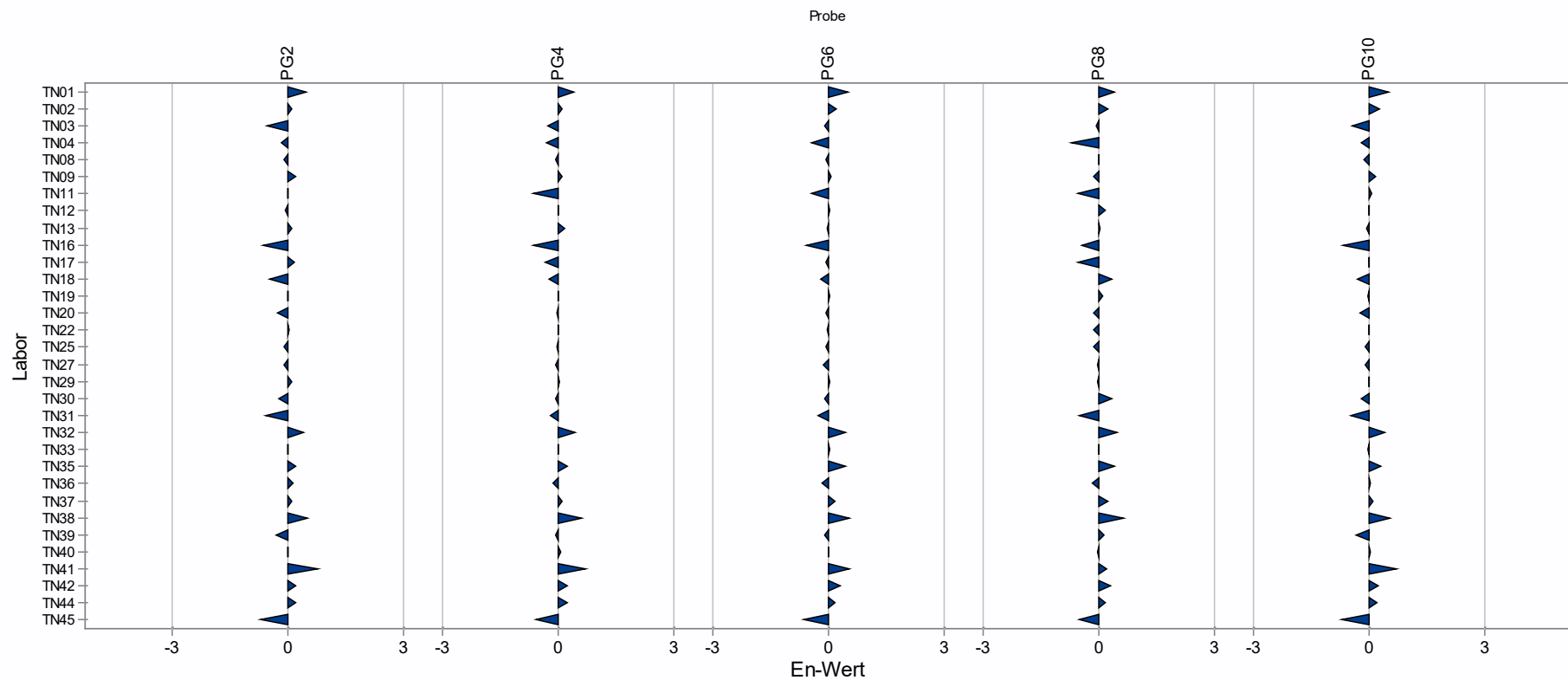
U_{ref} erweiterte Unsicherheit des zugewiesenen Wertes (Sollwert)

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

4.2 E_n-Zahlen Stickstoffdioxid

Tabelle 10: E_n-Zahlen und Standardunsicherheiten für die NO₂-Bewertungsangebote

Prüfgas TN	PG 2		PG 4		PG 6		PG 8		PG 10	
	E _n	U(x) ppb	E _n	U(x) ppb	E _n	U(x) ppb	E _n	U(x) ppb	E _n	U(x) ppb
TN01	0,5	2,7	0,4	1,5	0,5	1,0	0,4	0,7	0,5	1,8
TN02	0,1	4,0	0,1	2,1	0,2	1,3	0,2	0,6	0,3	2,6
TN03	-0,5	2,2	-0,3	1,8	-0,1	2,0	-0,1	2,3	-0,4	1,8
TN04	-0,2	9,9	-0,3	5,1	-0,4	3,1	-0,7	1,3	-0,2	6,4
TN08	-0,1	7,0	-0,1	3,7	-0,1	2,3	0	1,1	-0,1	4,5
TN09	0,2	7,0	0,1	3,6	0,1	2,3	-0,1	1,1	0,2	4,5
TN11	0	3,7	-0,6	2,1	-0,4	1,5	-0,6	1,0	0,1	2,6
TN12	-0,1	6,4	0	3,3	0	2,1	0,2	0,9	0	4,1
TN13	0,1	4,7	0,2	2,5	0	1,6	0	0,9	-0,1	3,0
TN16	-0,6	3,0	-0,6	2,0	-0,6	1,6	-0,4	1,3	-0,7	2,3
TN17	0,2	4,6	-0,3	2,4	-0,1	1,5	-0,5	0,6	0	3,0
TN18	-0,5	6,1	-0,2	3,2	-0,2	2,0	0,3	0,9	-0,3	4,0
TN19	0	5,0	0	2,7	0	1,8	0,1	1,0	0	3,3
TN20	-0,3	7,0	0	3,7	-0,1	2,3	-0,1	1,1	-0,2	4,5
TN22	0	4,7	0	2,5	0	1,6	-0,1	0,8	0	3,1
TN25	-0,1	10,7	0	8,1	-0,1	4,4	-0,1	1,7	-0,1	8,2
TN27	-0,1	7,5	-0,1	4,0	-0,1	3	0	2,5	-0,1	5,0
TN29	0,1	2,6	0	2,6	0	2,6	0	2,6	0	2,6
TN30	-0,2	3,8	-0,1	2,0	-0,1	1,3	0,3	0,6	-0,2	2,4
TN31	-0,6	4,9	-0,2	2,6	-0,3	1,6	-0,5	0,7	-0,5	3,2
TN32	0,4	8,4	0,4	4,4	0,4	2,7	0,5	1,1	0,4	5,4
TN33	0	3,2	0	1,9	0	1,4	0	1,1	0	2,2
TN35	0,2	5,8	0,2	3,1	0,4	2,0	0,4	1,0	0,3	3,8
TN36	0,1	7,5	-0,1	4,0	-0,2	3,0	-0,2	2,5	0	5,0
TN37	0,1	10,4	0,1	5,4	0,2	3,4	0,2	1,5	0,1	6,7
TN38	0,5	4,5	0,6	2,4	0,5	1,5	0,6	0,6	0,5	2,9
TN39	-0,3	3,7	-0,1	2,2	-0,1	1,6	0,2	1,0	-0,3	2,6
TN40	0	7,3	0,1	3,9	0	2,4	0	1,1	0	4,7
TN41	0,8	3,0	0,7	2,1	0,6	1,7	0,2	1,3	0,7	2,3
TN42	0,2	19,4	0,2	10,1	0,3	6,3	0,3	2,6	0,2	12,6
TN44	0,2	7,0	0,2	3,7	0,2	2,3	0,2	1,1	0,2	4,5
TN45	-0,7	3,3	-0,6	1,8	-0,7	1,2	-0,5	0,7	-0,7	2,2



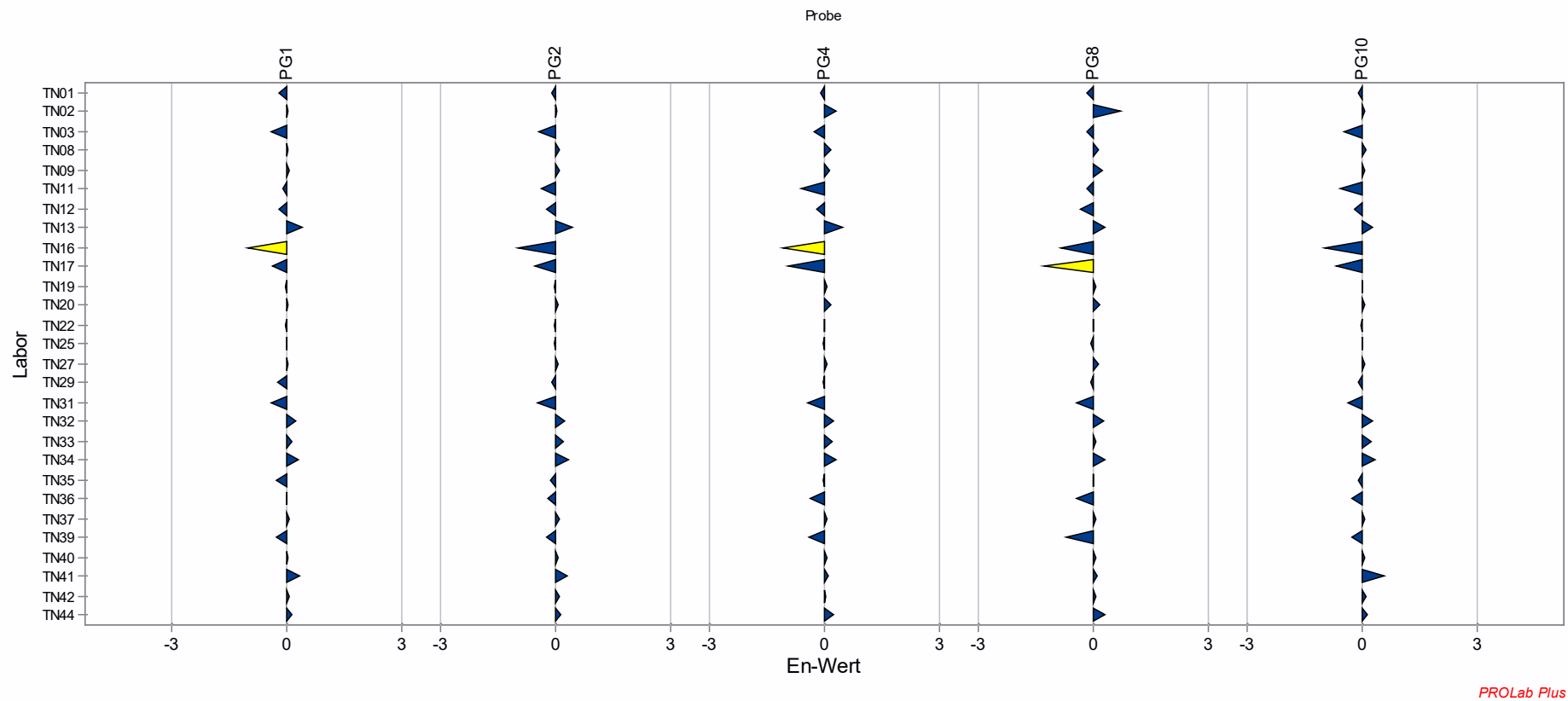
PROLab Plus

Abbildung 19: E_n -Zahlen Stickstoffdioxid

4.3 E_n-Zahlen Stickstoffmonoxid

Tabelle 11: E_n-Zahlen und Standardunsicherheiten für die NO-Bewertungsangebote

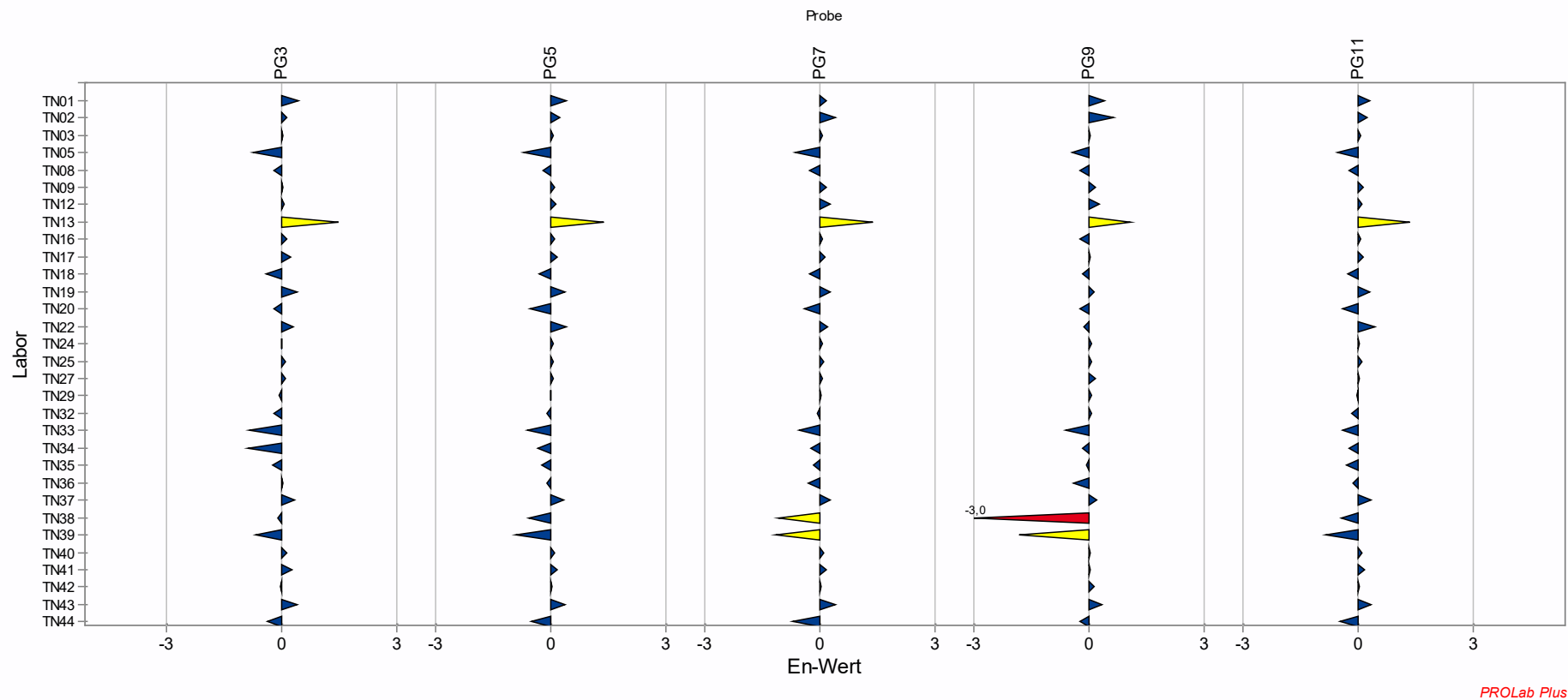
Prüfgas	PG 1		PG 2		PG 4		PG 8		PG 10	
TN	E _n	U(x) ppb	E _n	U(x) ppb	E _n	U(x) ppb	E _n	U(x) ppb	E _n	U(x) ppb
TN01	-0,2	5,3	-0,1	3,3	-0,1	1,2	-0,2	0,8	-0,1	2,7
TN02	0	10,2	0	6,3	0,3	2	0,7	1,0	0,1	5,1
TN03	-0,4	5,9	-0,4	3,3	-0,3	1,8	-0,2	2,1	-0,5	2,7
TN08	0	14,9	0,1	9,2	0,2	3,0	0,1	1,6	0,1	7,5
TN09	0,1	17,5	0,1	10,8	0,1	3,5	0,2	1,9	0,1	8,8
TN11	-0,1	9,2	-0,4	5,7	-0,6	1,9	-0,2	1,1	-0,6	4,6
TN12	-0,2	16,1	-0,2	9,9	-0,2	3,2	-0,3	1,6	-0,2	8,1
TN13	0,4	12,1	0,4	7,4	0,5	2,5	0,3	1,3	0,3	6,0
TN16	-1,0	6,0	-1	4,1	-1,1	2	-0,8	1,5	-1,0	3,5
TN17	-0,4	11,5	-0,5	7	-0,9	2,2	-1,3	1,1	-0,7	5,7
TN19	0	12,7	0	7,8	0,1	2,6	0,1	1,5	0	6,4
TN20	0	14,9	0,1	9,2	0,2	3,0	0,2	1,6	0,1	7,5
TN22	0	12,0	0	7,4	0	2,4	0	1,3	0	6,0
TN25	0	18,1	0	11,1	0	3,6	-0,1	1,8	0	9,1
TN27	0	13,5	0,1	8,5	0,1	3	0,1	2,0	0,1	7,0
TN29	-0,2	2,6	-0,1	2,6	0	2,6	-0,1	2,6	-0,1	2,6
TN31	-0,4	12,5	-0,5	7,7	-0,5	2,5	-0,4	1,3	-0,4	6,3
TN32	0,2	21,2	0,2	13	0,2	4,2	0,3	2,1	0,3	10,6
TN33	0,1	7,8	0,2	4,9	0,2	1,8	0,1	1,3	0,2	4,0
TN34	0,3	26,9	0,3	16,6	0,3	5,3	0,3	2,7	0,3	13,5
TN35	-0,3	10,2	-0,1	6,4	0	2,2	0	1,2	-0,1	5,2
TN36	0	13,5	-0,2	8,5	-0,4	3	-0,4	2,0	-0,3	7,0
TN37	0,1	26,4	0,1	16,3	0,1	5,2	0,1	2,7	0,1	13,2
TN39	-0,3	9,1	-0,2	5,7	-0,4	1,9	-0,7	1,0	-0,3	4,6
TN40	0	18,6	0,1	11,5	0,1	3,7	0,1	1,9	0,1	9,4
TN41	0,3	6,1	0,3	4,2	0,1	2,0	0,1	1,5	0,6	3,6
TN42	0,1	48,1	0,1	29,5	0	9,5	0,1	4,7	0,1	24,1
TN44	0,1	17,9	0,1	11	0,2	3,6	0,3	1,9	0,1	9,0

Abbildung 20: E_n-Zahlen Stickstoffmonoxid

4.4 E_n-Zahlen Ozon

Tabelle 12: E_n-Zahlen und Standardunsicherheiten für die O₃-Bewertungsangebote

Prüfgas TN	PG 3		PG 5		PG 7		PG 9		PG 11	
	E _n	U(x) ppb	E _n	U(x) ppb	E _n	U(x) ppb	E _n	U(x) ppb	E _n	U(x) ppb
TN01	0,4	2,2	0,4	1,3	0,2	2,2	0,4	0,6	0,3	1,5
TN02	0,1	3,9	0,2	2,0	0,4	1,3	0,7	0,6	0,2	2,5
TN03	0	7,3	0,1	4,0	0,1	2,6	0	1,4	0,1	4,8
TN05	-0,7	2,1	-0,7	1,2	-0,7	0,8	-0,4	0,6	-0,6	1,4
TN08	-0,2	2,1	-0,2	1,1	-0,3	0,7	-0,2	0,4	-0,2	1,4
TN09	0	5,7	0,1	3,0	0,2	1,9	0,2	1,0	0,1	3,7
TN12	0,1	2,7	0,1	1,4	0,3	0,8	0,3	0,4	0,1	1,7
TN13	1,5	2,6	1,4	1,4	1,4	1,0	1,1	0,7	1,3	1,7
TN16	0,1	2,9	0,1	2,0	0,1	1,6	-0,2	1,2	0,1	2,2
TN17	0,2	4,1	0,2	2,1	0,1	1,3	0	0,5	0,1	2,6
TN18	-0,4	9,6	-0,3	5,1	-0,3	3,3	-0,2	1,9	-0,3	6,3
TN19	0,4	2,8	0,4	1,7	0,3	1,3	0,1	1,0	0,3	2,0
TN20	-0,2	2,1	-0,5	1,1	-0,4	0,7	-0,2	0,4	-0,4	1,4
TN22	0,3	2,1	0,4	1,2	0,2	1,0	-0,1	0,8	0,4	1,4
TN24	0	5,4	0,1	3,0	0,1	2,0	0,1	1,2	0	3,6
TN25	0,1	4,9	0,1	2,6	0,1	1,6	0,1	0,7	0,1	3,2
TN27	0,1	5,0	0,1	3,0	0,1	2,0	0,2	1,5	0	3,5
TN29	-0,1	4,5	0	4,9	0	4,9	0,1	4,7	0	4,7
TN32	-0,2	4,3	-0,1	2,3	-0,1	1,5	0,1	0,8	-0,2	2,8
TN33	-0,8	2,3	-0,6	1,3	-0,5	0,9	-0,6	0,6	-0,4	1,6
TN34	-0,9	2,4	-0,3	1,3	-0,2	0,8	-0,2	0,3	-0,2	1,5
TN35	-0,2	3,4	-0,2	1,9	-0,2	1,4	-0,1	1,0	-0,3	2,3
TN36	0	5,0	-0,1	3,0	-0,3	2,0	-0,4	1,5	-0,1	3,5
TN37	0,3	5,6	0,3	3,0	0,3	1,9	0,2	0,9	0,3	3,7
TN38	-0,1	2,1	-0,6	1,1	-1,1	0,7	-3,0	0,3	-0,4	1,4
TN39	-0,7	2,1	-0,9	1,1	-1,2	0,7	-1,8	0,3	-0,8	1,4
TN40	0,1	3,5	0,1	1,9	0,1	1,3	0	0,8	0,1	2,3
TN41	0,3	2,9	0,2	2,0	0,2	1,6	0	1,3	0,2	2,3
TN42	0	17,9	0	9,5	0	5,8	0,1	2,4	0	11,6
TN43	0,4	4,1	0,4	2,2	0,4	1,3	0,3	0,5	0,3	2,6
TN44	-0,4	2,8	-0,5	1,6	-0,7	1,1	-0,2	0,8	-0,5	1,9

Abbildung 21: E_n-Zahlen Ozon

4.5 Unsicherheiten und Linearität der Stickoxidmessung

Die neue Luftqualitätsrichtlinie beinhaltet neue Grenzwerte für die Stickstoffdioxid-Konzentration. Zwar lässt sich die Unsicherheit am Grenzwert gemäß der DIN EN 14211 aus den Daten der Eignungsprüfung berechnen, aber Vergleichsmessungen können diese Modellannahmen sinnvoll unterstützen. Daher wurden, neben den Bewertungsangeboten, die Angebote PG 13 bis PG 20 im Bereich typischer Außenluftkonzentrationen von 10 bis 50 nmol/mol dosiert. Die Abbildung 22 zeigt die Abhängigkeit der Standardunsicherheit von der Konzentration. Für die Standardunsicherheit wurde die robuste Standardabweichung der TN verwendet.

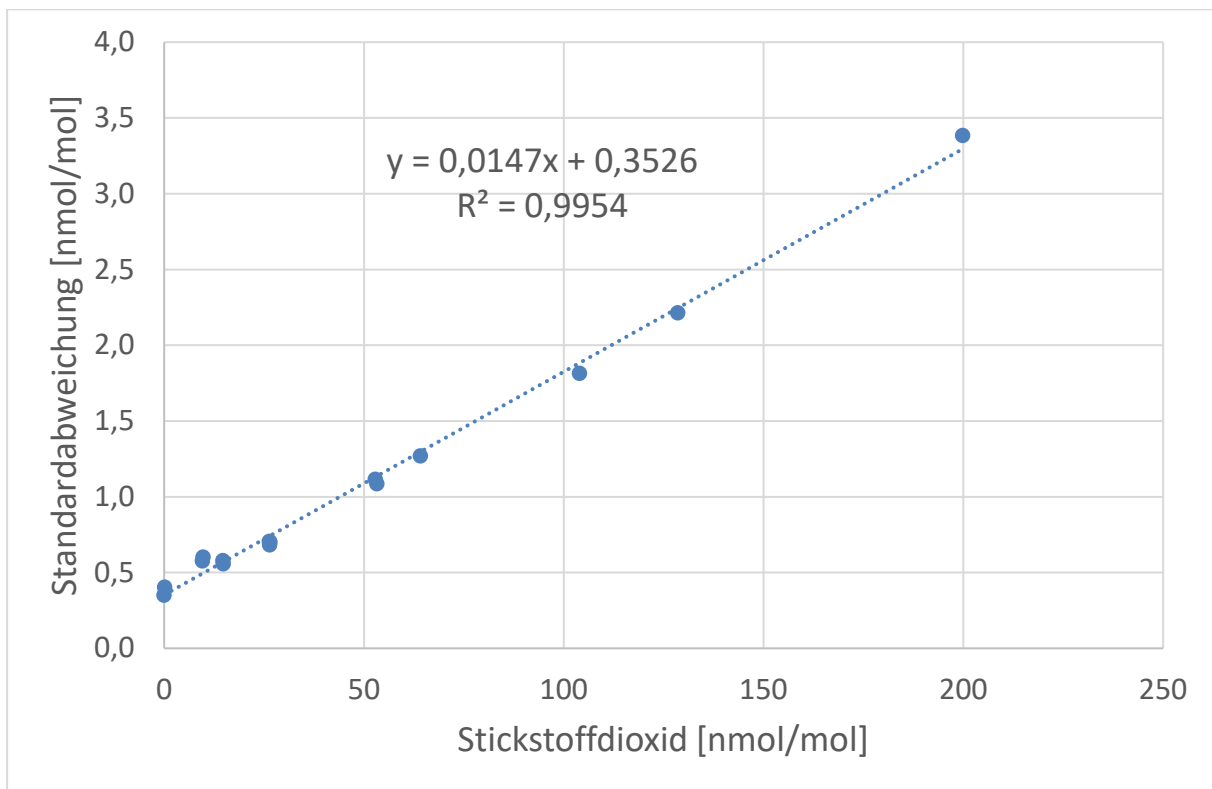


Abbildung 22: Standardabweichung der Stickstoffdioxid-Messung in Abhängigkeit von der Konzentration

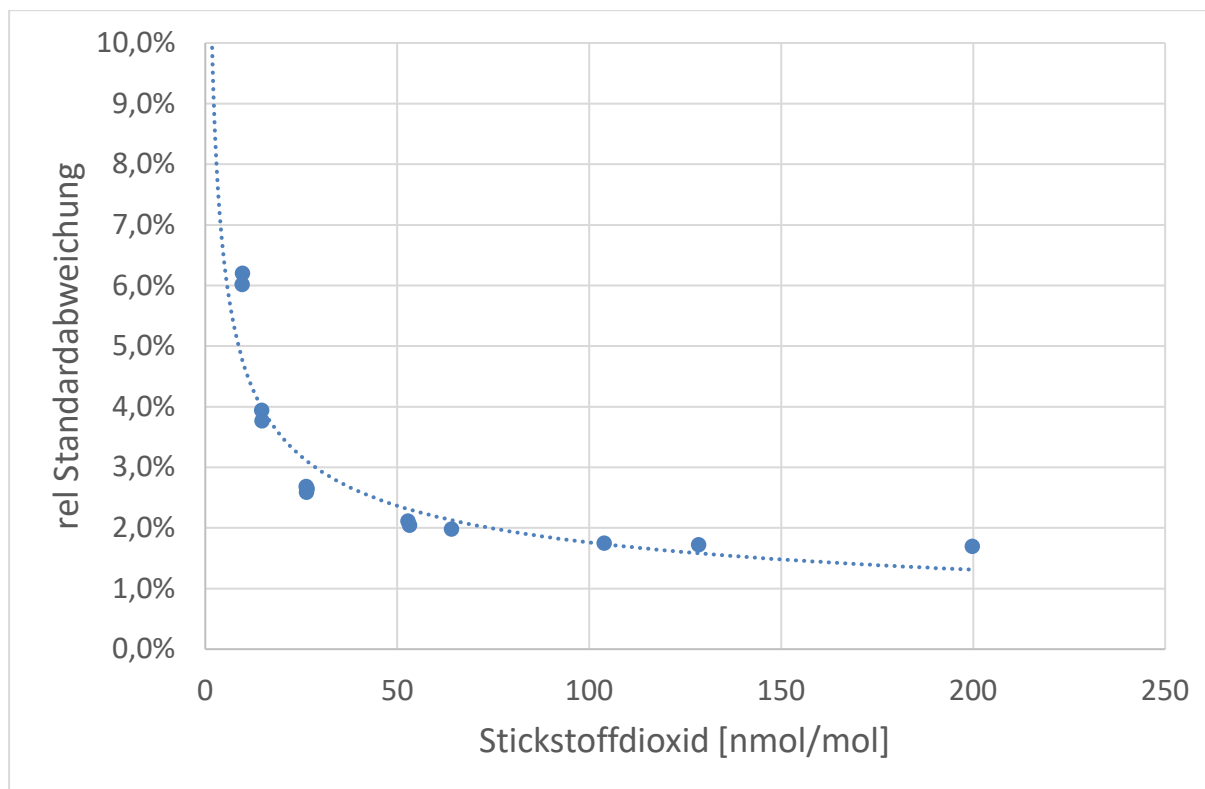


Abbildung 23: Relative Standardabweichung der Stickstoffdioxid-Messung in Abhängigkeit von der Konzentration

Die Abbildung 24 zeigt den linearen Zusammenhang der TN-Messwerte für Stickstoffdioxid mit den zugewiesenen Werten im Bereich von Außenluftkonzentrationen. Mit einfacher linearer Regression wurde für jeden TN eine Ausgleichsgerade berechnet. Die Steigung der Geraden für die NO_2 -Konzentrationen liegt in fast allen Fällen nahe 1. Der Achsenabschnitt liegt bei allen TN unterhalb der Bestimmungsgrenze und das Bestimmtheitsmaß ist stets über 0,99. Die Residuen für jeden TN können Abbildung 25 entnommen werden. Hier zeigen sich keine Auffälligkeiten oder Nichtlinearitäten.

Der Vergleich der Stickstoffmonoxid-Messwerte der TN mit dem zugewiesenen Wert ist in Abbildung 26 zu entnehmen. Auch hier zeigen alle TN-Verfahren mit einer Ausnahme des TN 13 keinen signifikanten Achsenabschnitt. Die Steigungen unterscheiden sich nicht signifikant von 1 und das Bestimmtheitsmaß ist $\geq 0,99$. Bei den Residuen aus Abbildung 27 zeigt nur ein TN einzelne Ausreißer.

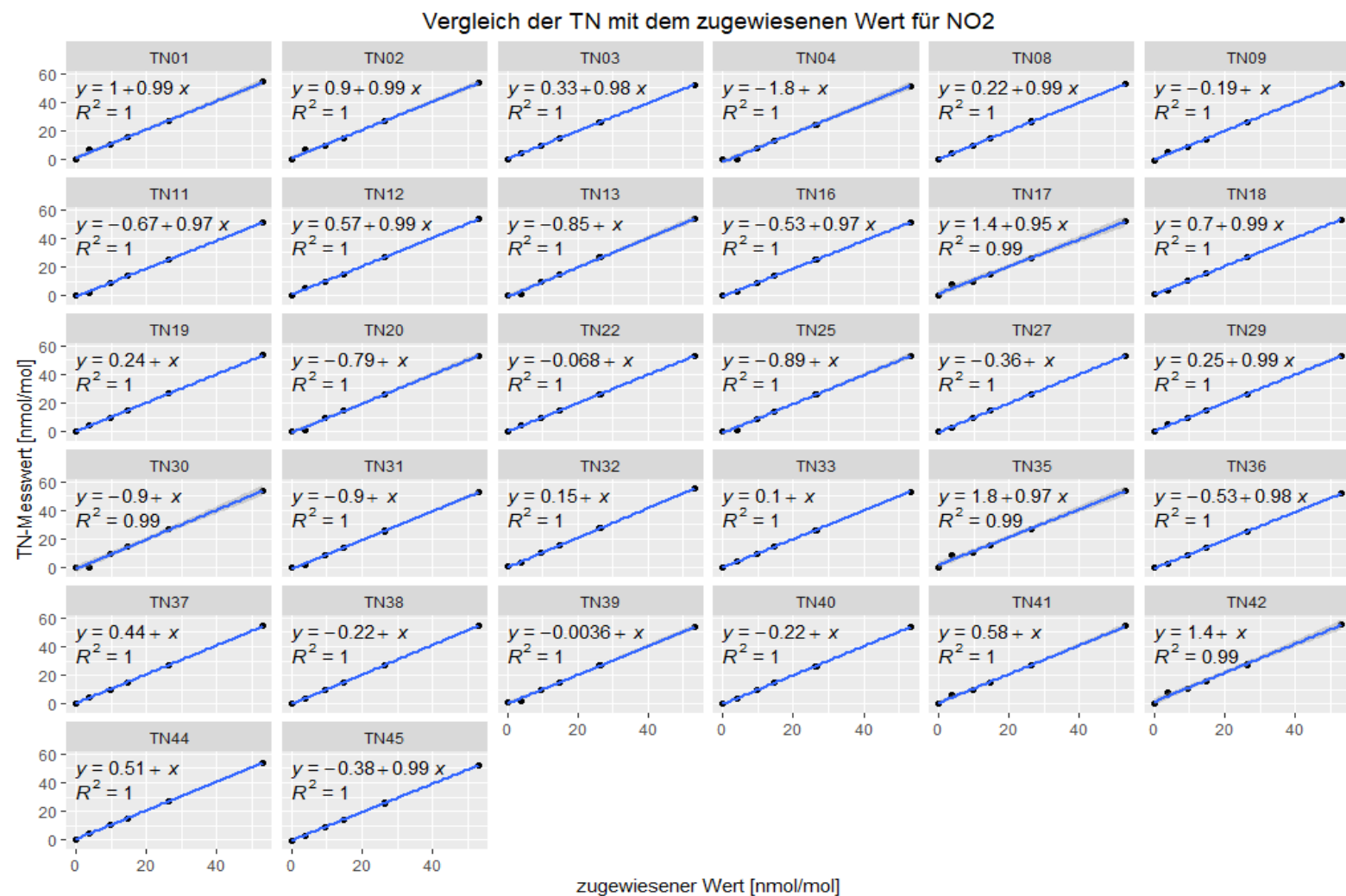
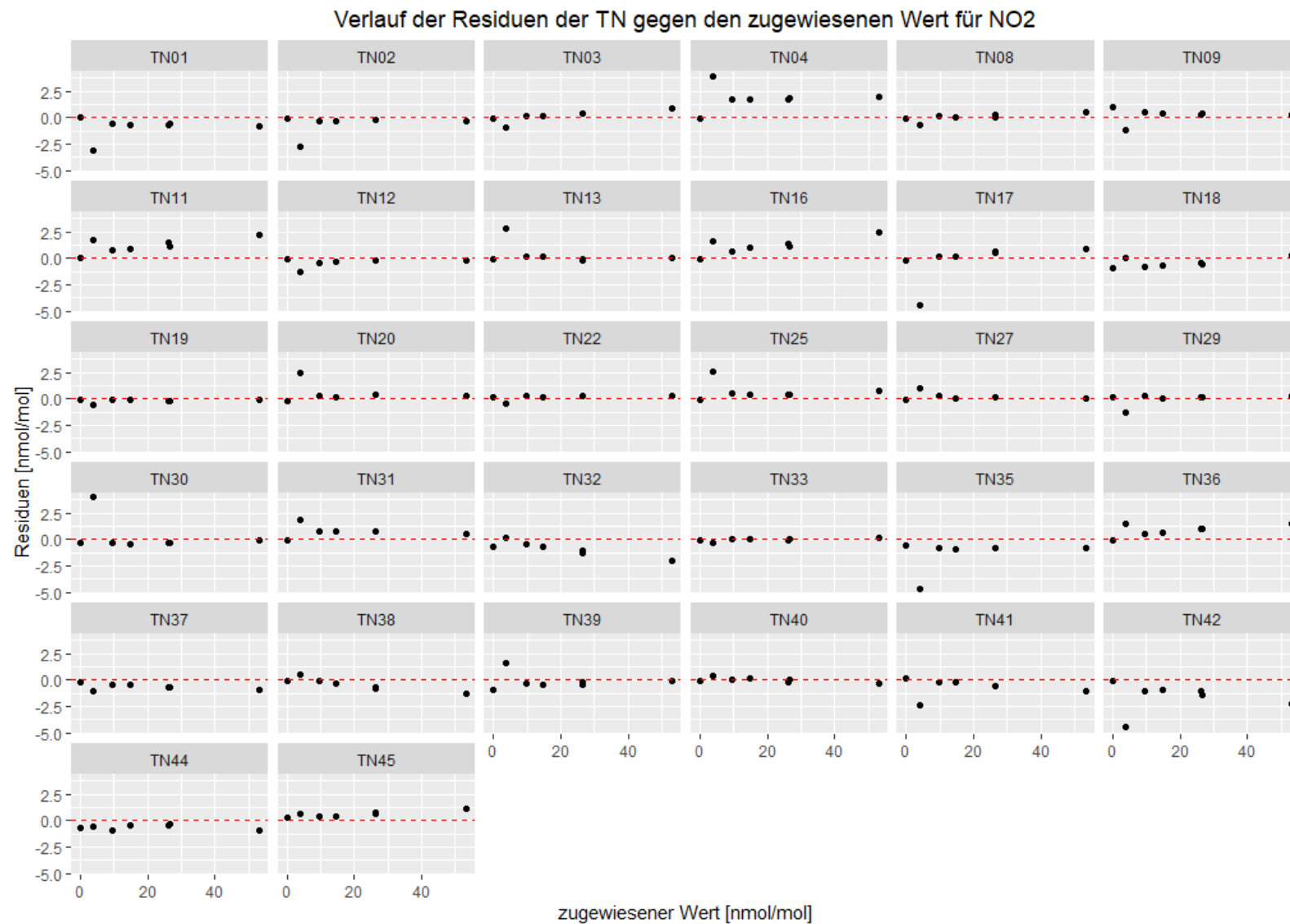


Abbildung 24: Linearität der Stickstoffdioxid-Messung nach TN

Abbildung 25: Residuen der NO₂-Messungen

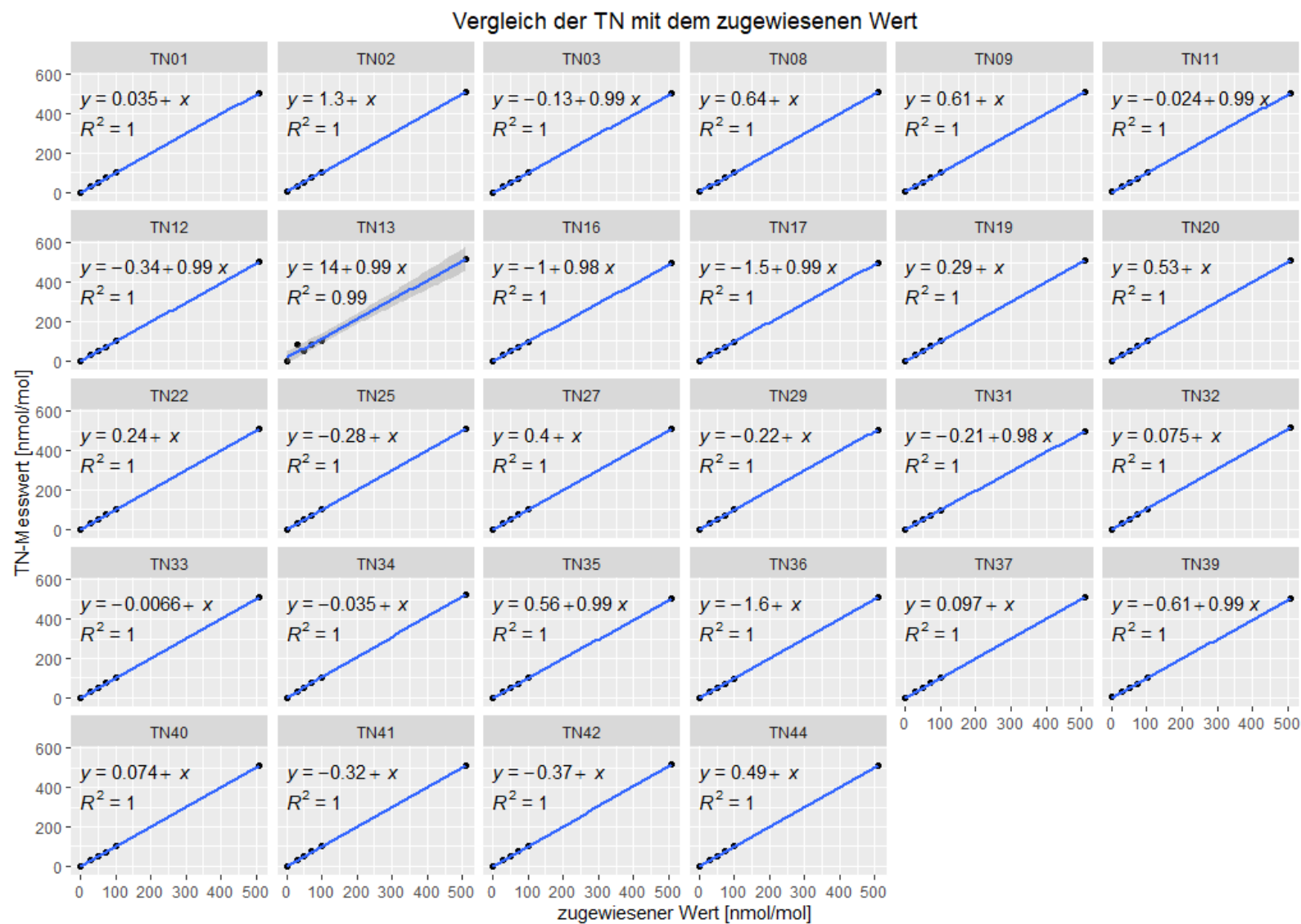


Abbildung 26: Linearität der Stickstoffmonoxid-Messung nach TN



Abbildung 27: Residuen der NO-Messungen

4.6 Querempfindlichkeiten

4.6.1 Ozon

Zusätzlich zu den Bewertungsangeboten wurden die Prüfgase 21 bis 29 dosiert (siehe Zeitplan unter Abschnitt 1.2). Die Querempfindlichkeiten gegenüber Wasserdampf (30 % rel. Feuchte) und ca. 0,5 µmol/mol BTEX wurden bei Nullgas (nur bei Feuchte) und für eine Konzentration von 30 nmol/mol und 120 nmol/mol Ozon untersucht. Die Prüfgasangebote PG 12 und PG 36 wurden zur Bestimmung des Messwertes bei Nullgas zur Probe P003 (siehe Abbildung 26) gemittelt. Analog wurde für die Referenzwerte für 30 nmol/mol und 120 nmol/mol vorgegangen. Für die Konzentration von 30 nmol/mol wurden die Messwerte der Angebote PG 22 und PG 29 gemittelt und in P004 (siehe Abbildung 27) zusammengefasst. Für die Konzentration von 120 nmol/mol wurden die Angebote PG 21 und PG 28 zu P005 (siehe Abbildung 28) gemittelt. Die so gemittelten Konzentrationen dienen zur Ermittlung der Querempfindlichkeiten (Abweichung durch die jeweilige Störkomponente).

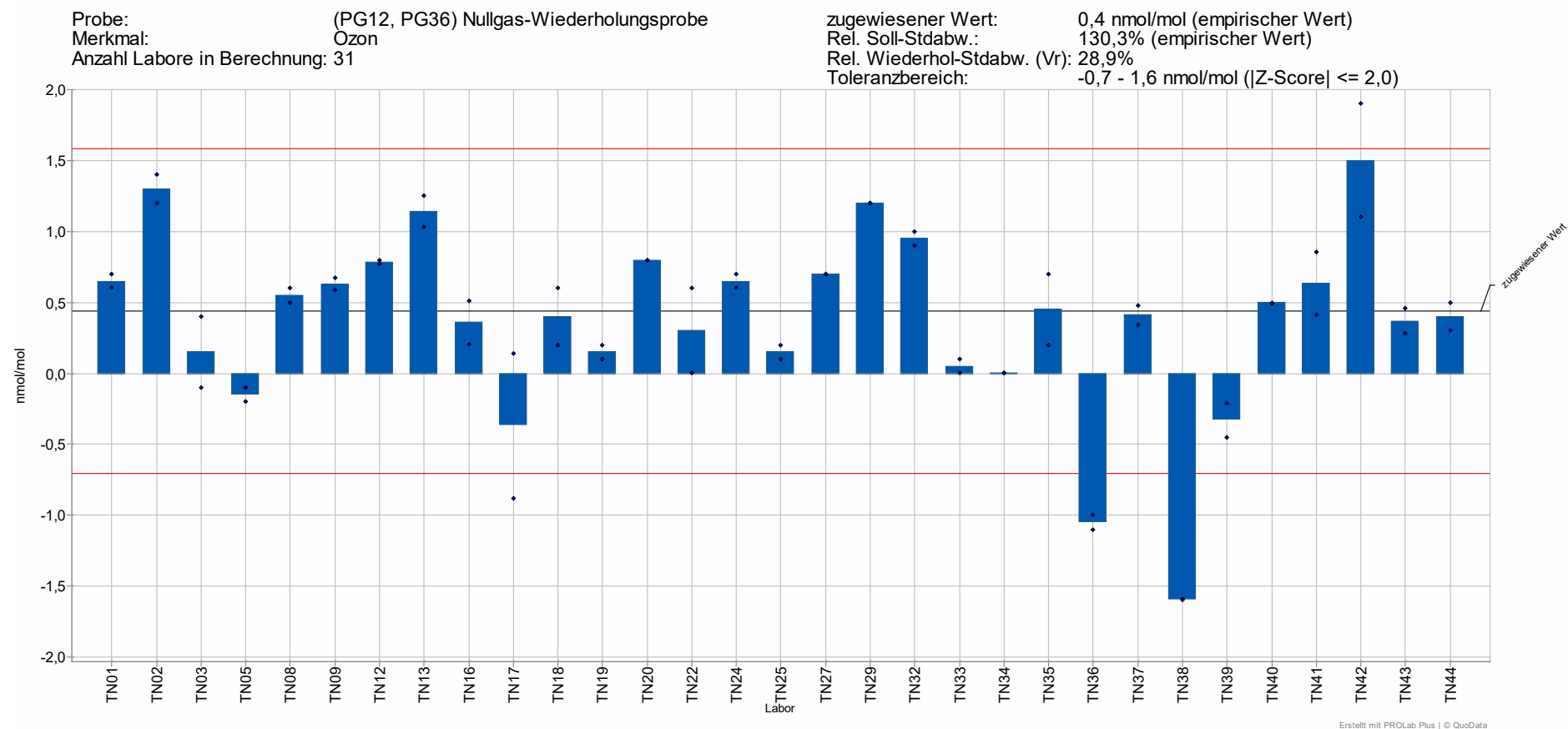


Abbildung 28: P003 Ozon-Konzentration im Nullgas

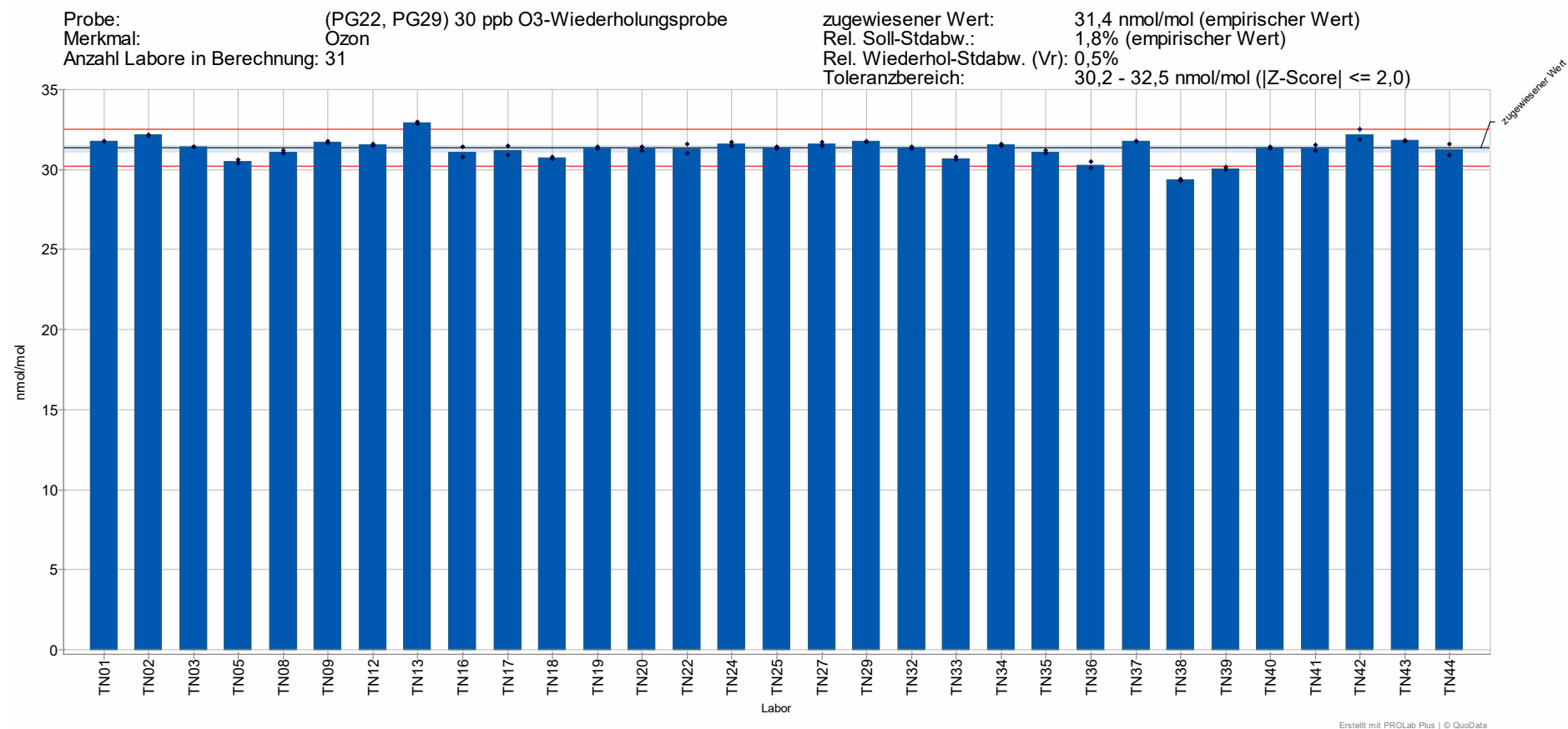


Abbildung 29: P004 Mittelwert der Ozon-Konzentration für das Angebot 30 nmol/mol

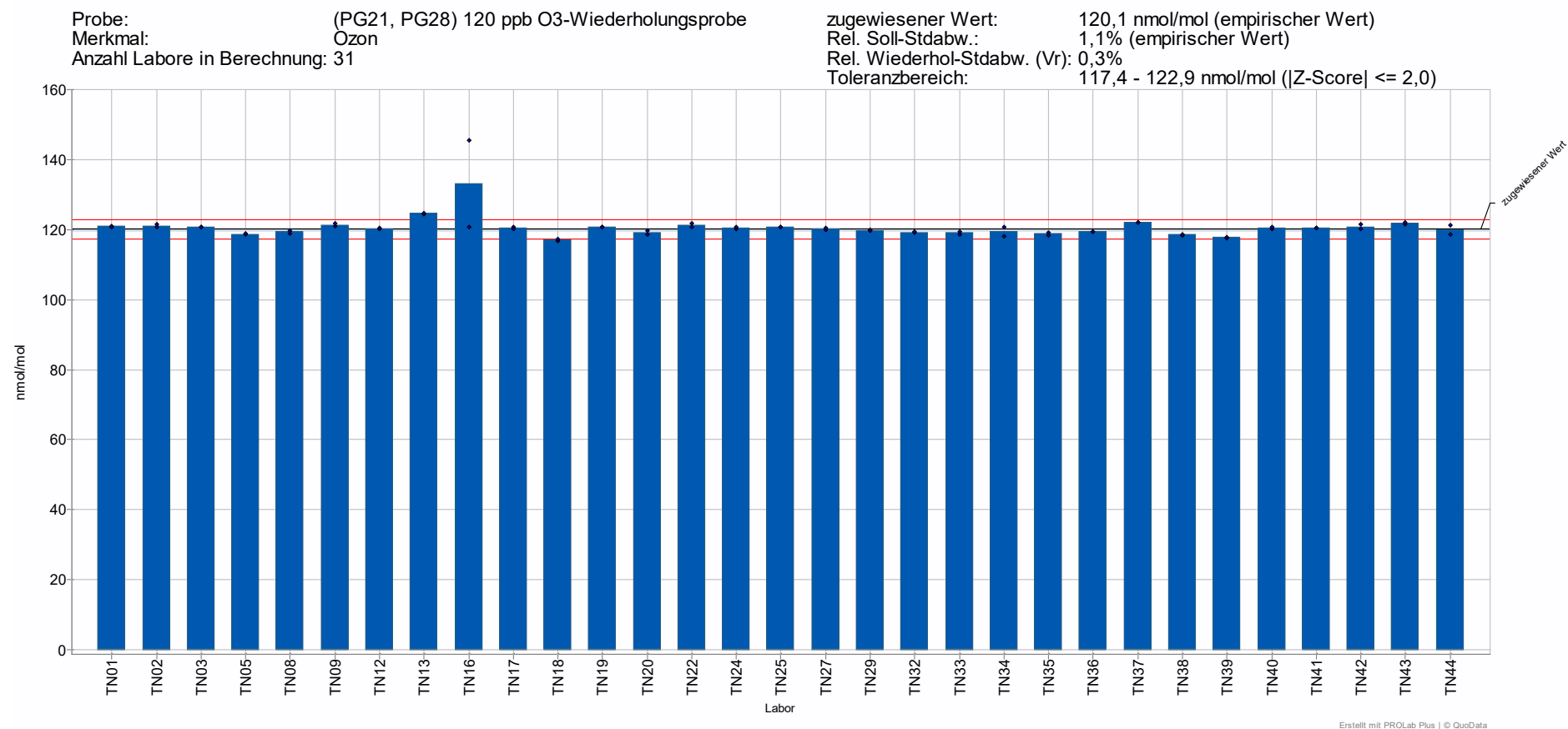


Abbildung 30: P005 Mittelwert der Ozon-Konzentration für das Angebot 120 nmol/mol

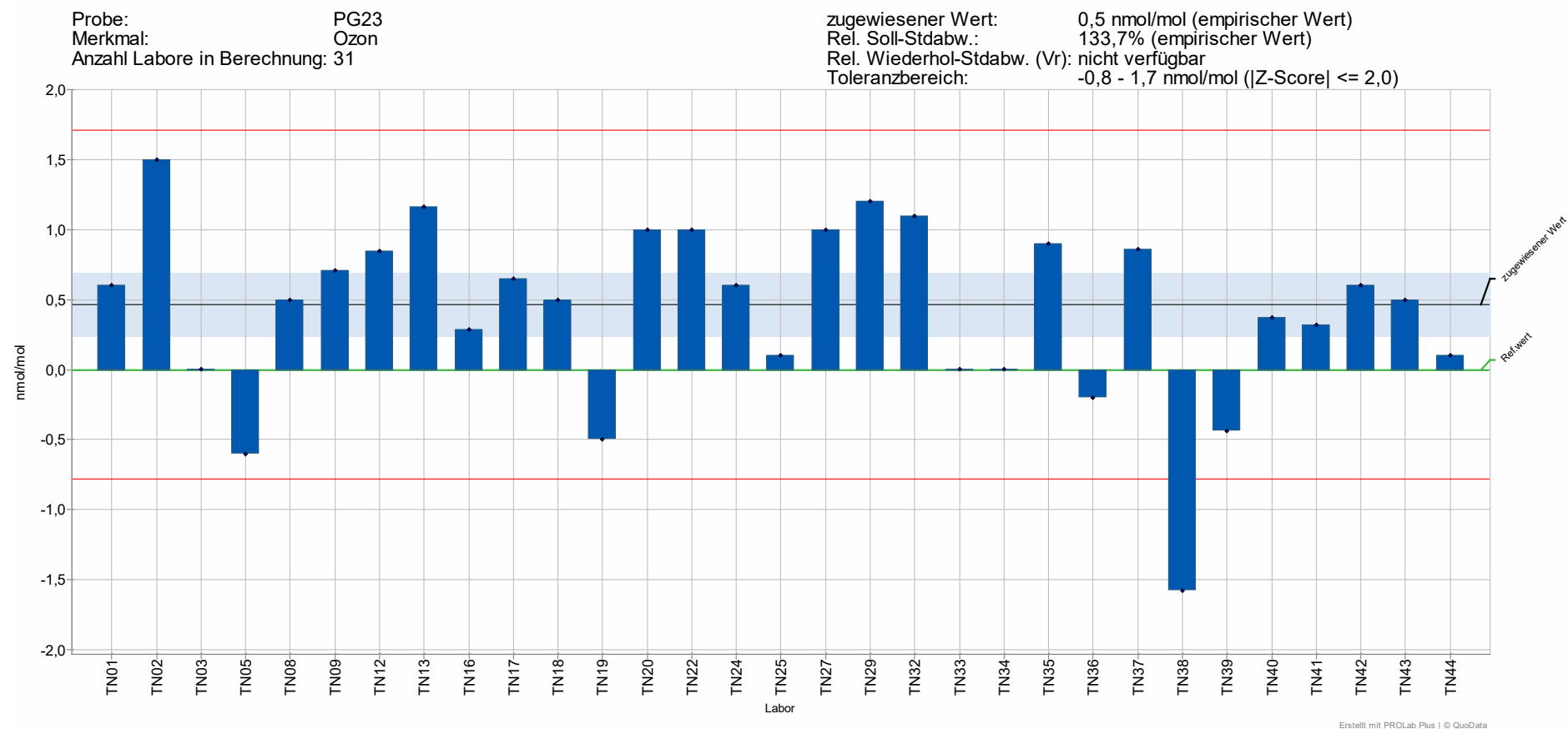


Abbildung 31: Angebot Prüfgas PG 23; Nullgas mit 30 % rel. Feuchte

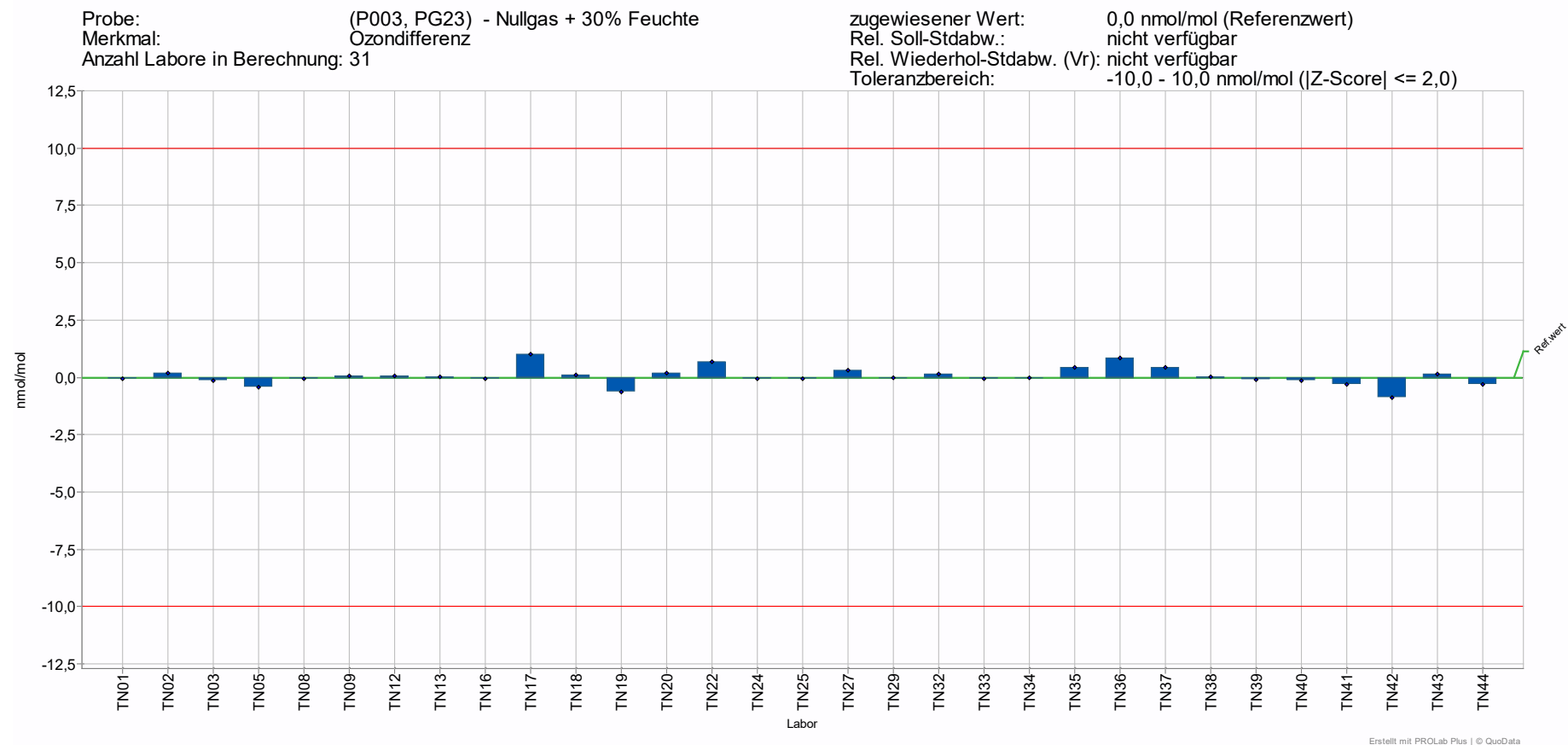


Abbildung 32: Querempfindlichkeit Ozon; Nullgas mit 30 % rel. Feuchte

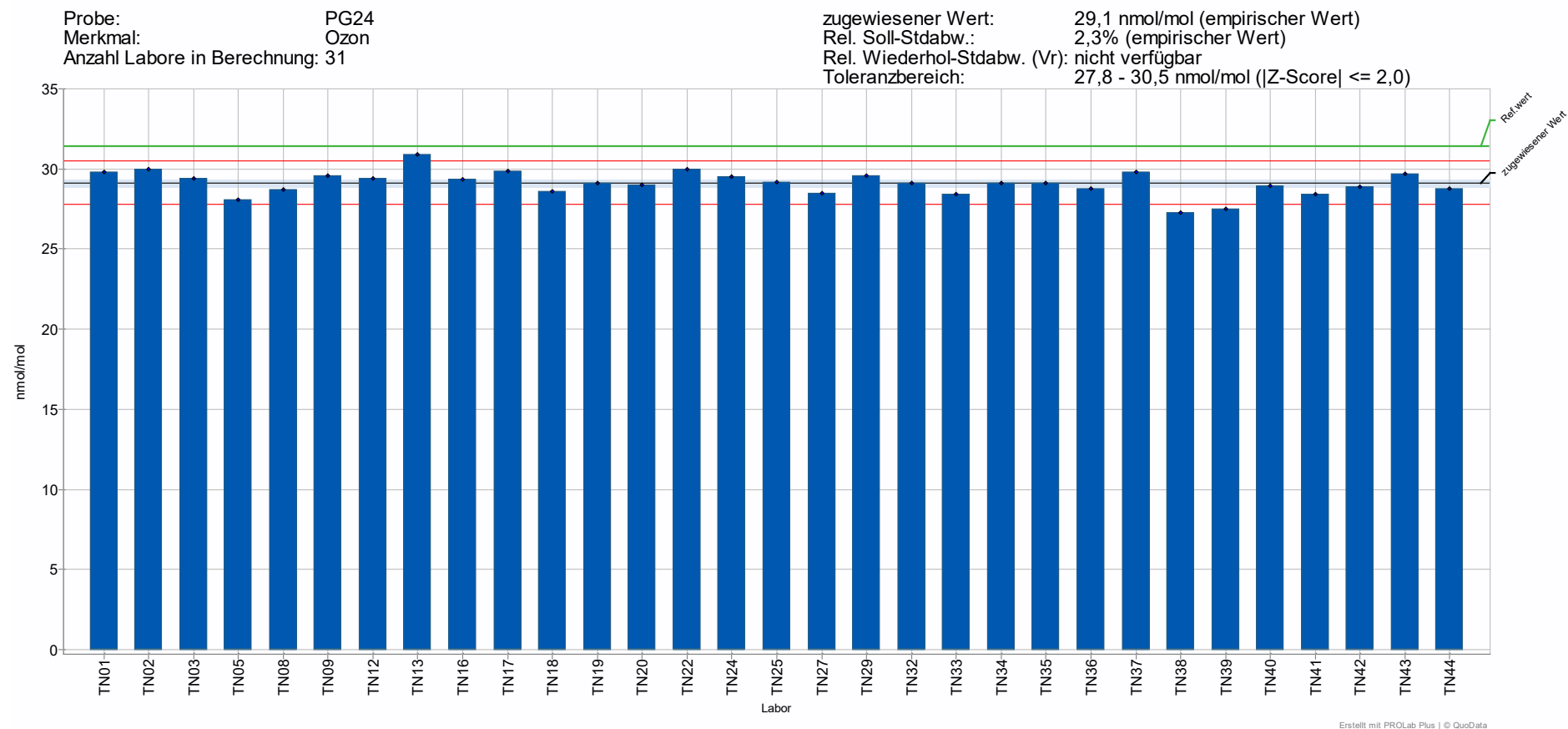


Abbildung 33: Prüfgasangebot PG 24; 30 ppb Ozon + 30 % rel. Feuchte

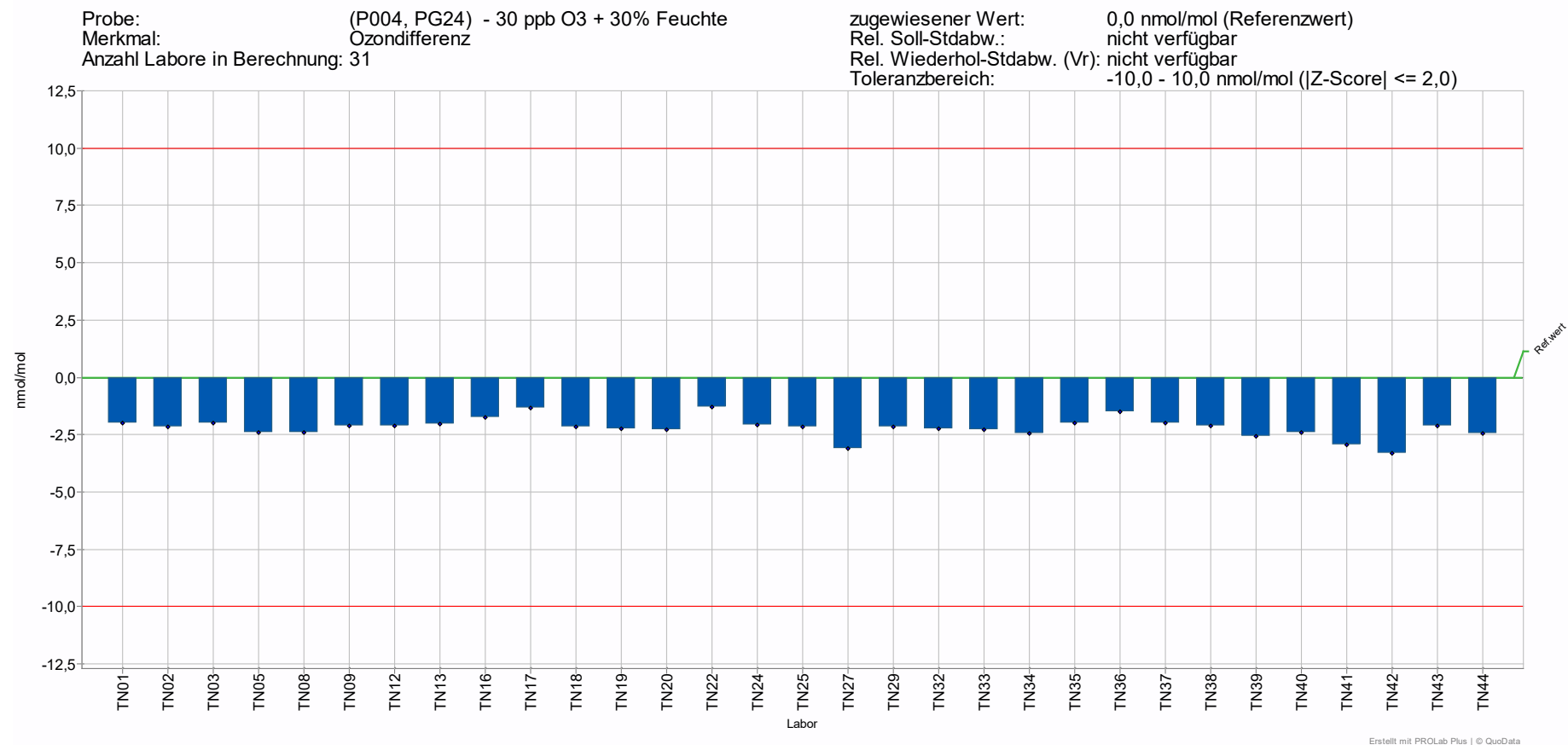


Abbildung 34: Querempfindlichkeit Ozon; 30 nmol/mol Ozon mit 30 % rel. Feuchte

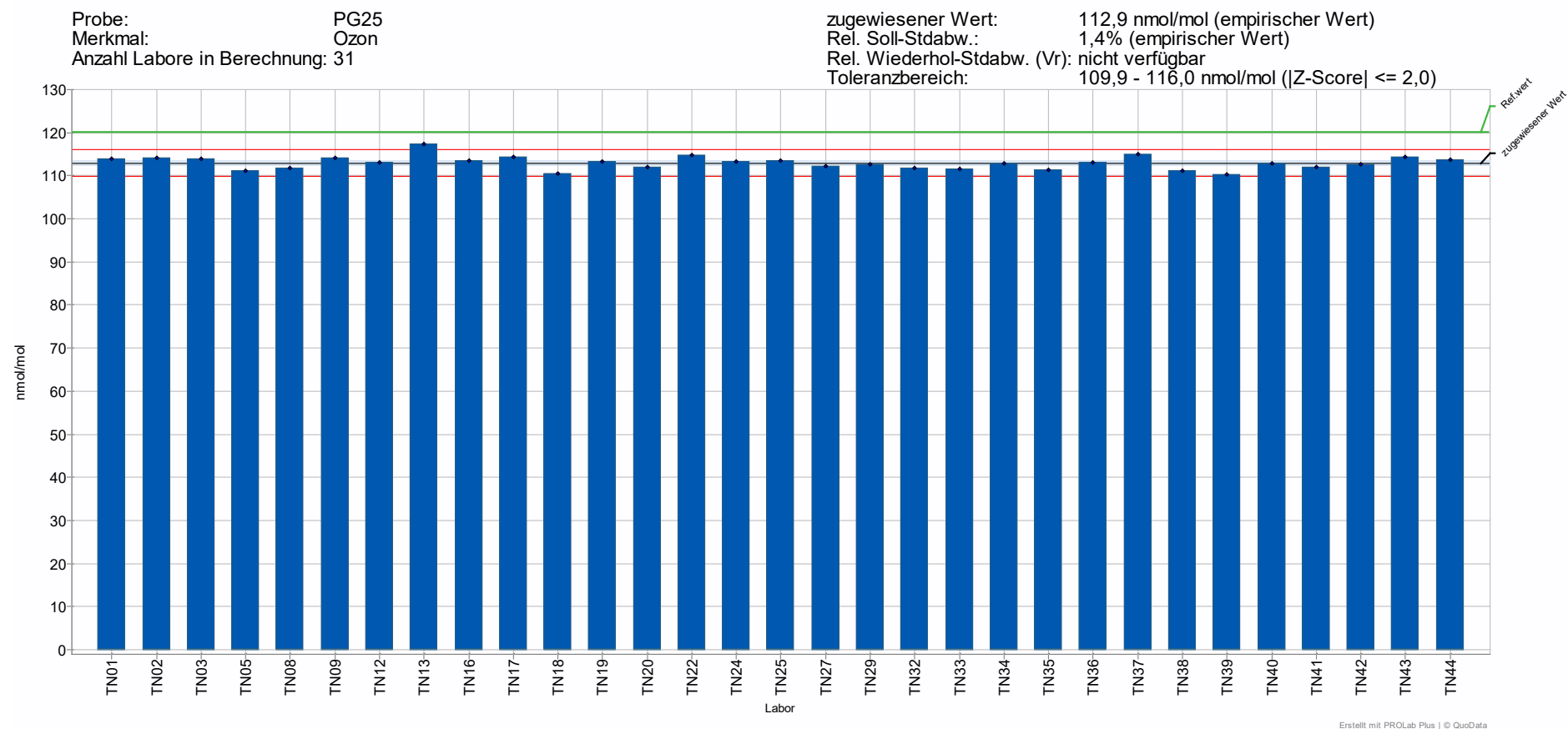


Abbildung 35: Prüfgasangebot PG 25; 120 ppb Ozon + 30 % rel. Feuchte

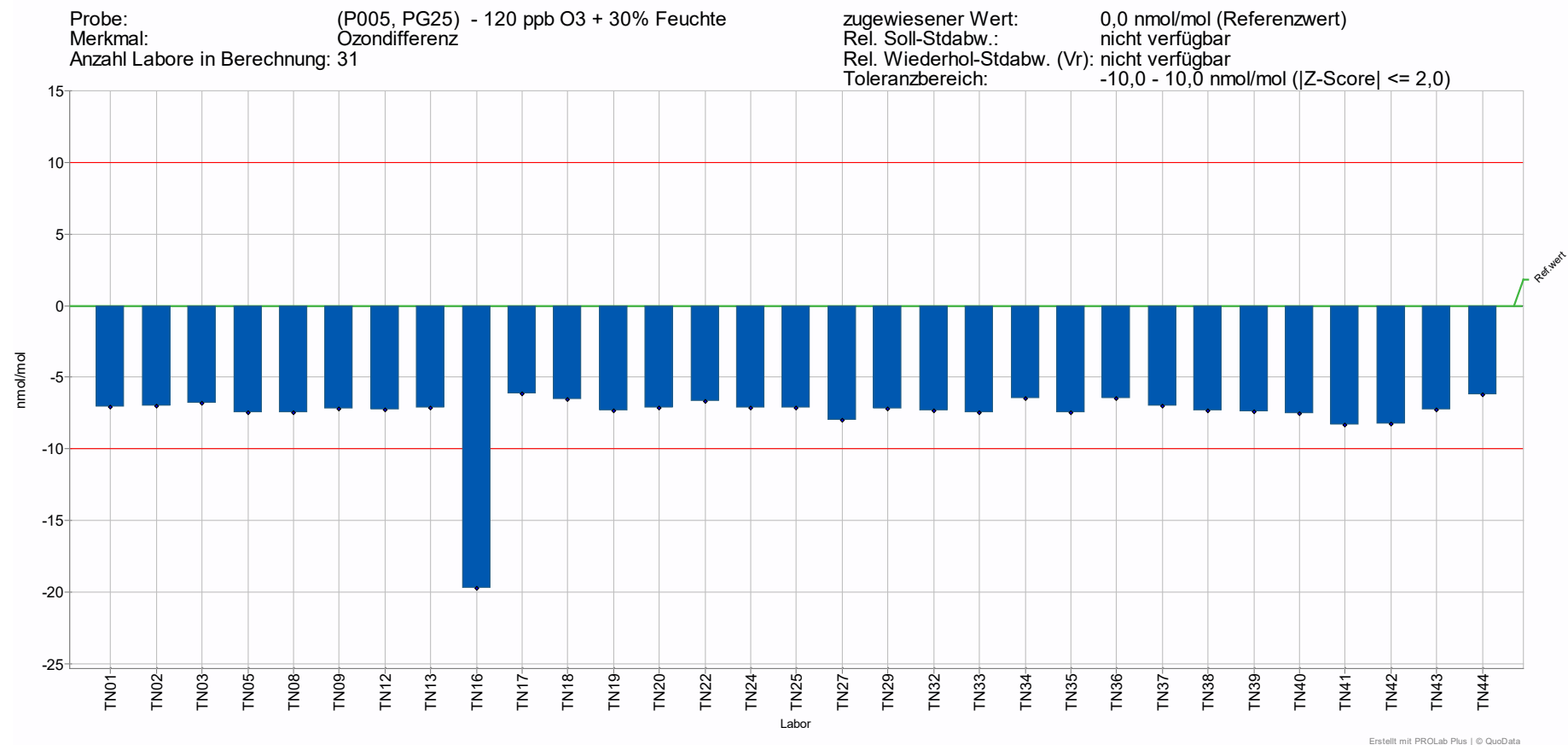


Abbildung 36: Querempfindlichkeit Ozon; 120 nmol/mol Ozon mit 30 % rel. Feuchte

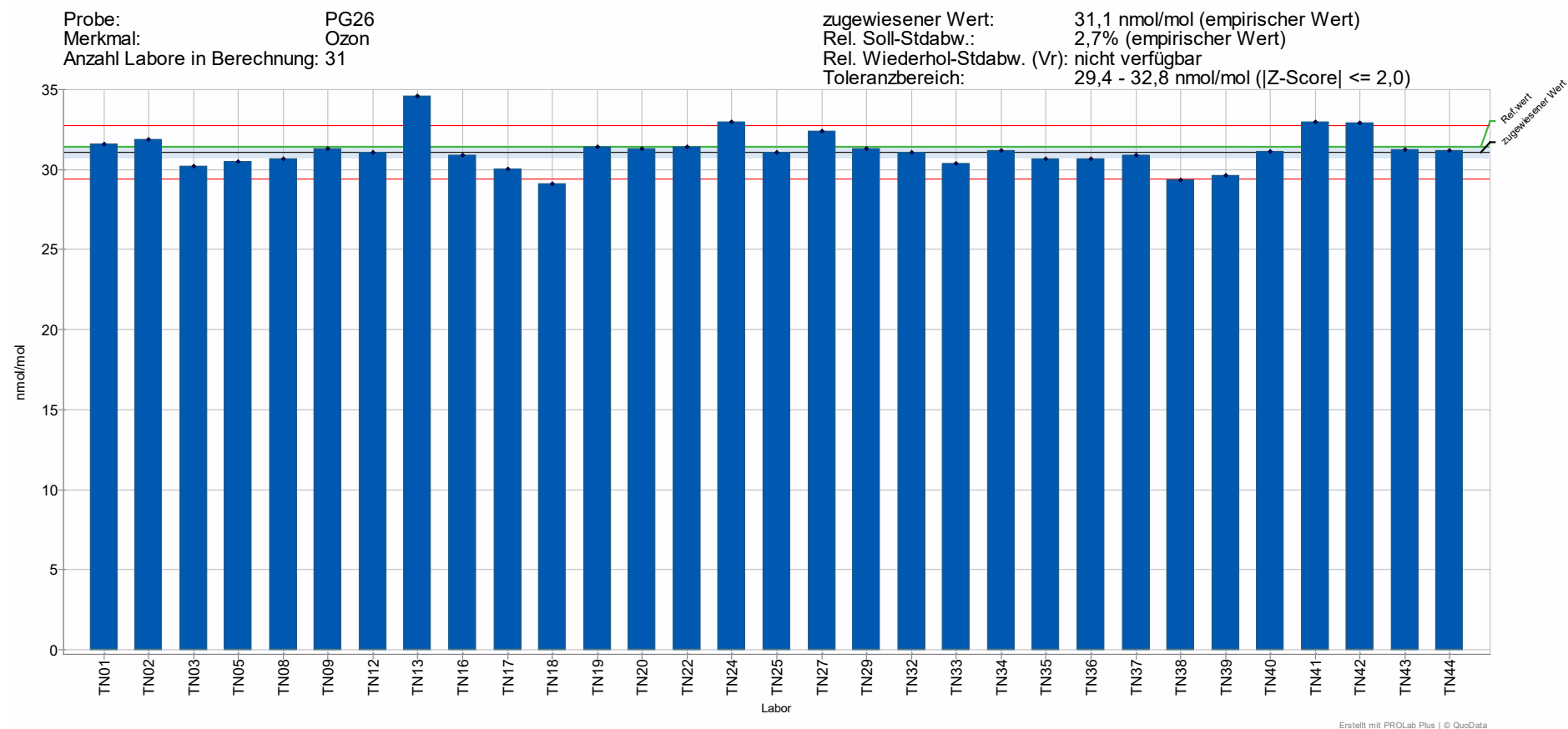


Abbildung 37: Prüfgasangebot PG 26; 30 ppb Ozon + Organische Störkomponenten (BTEX)

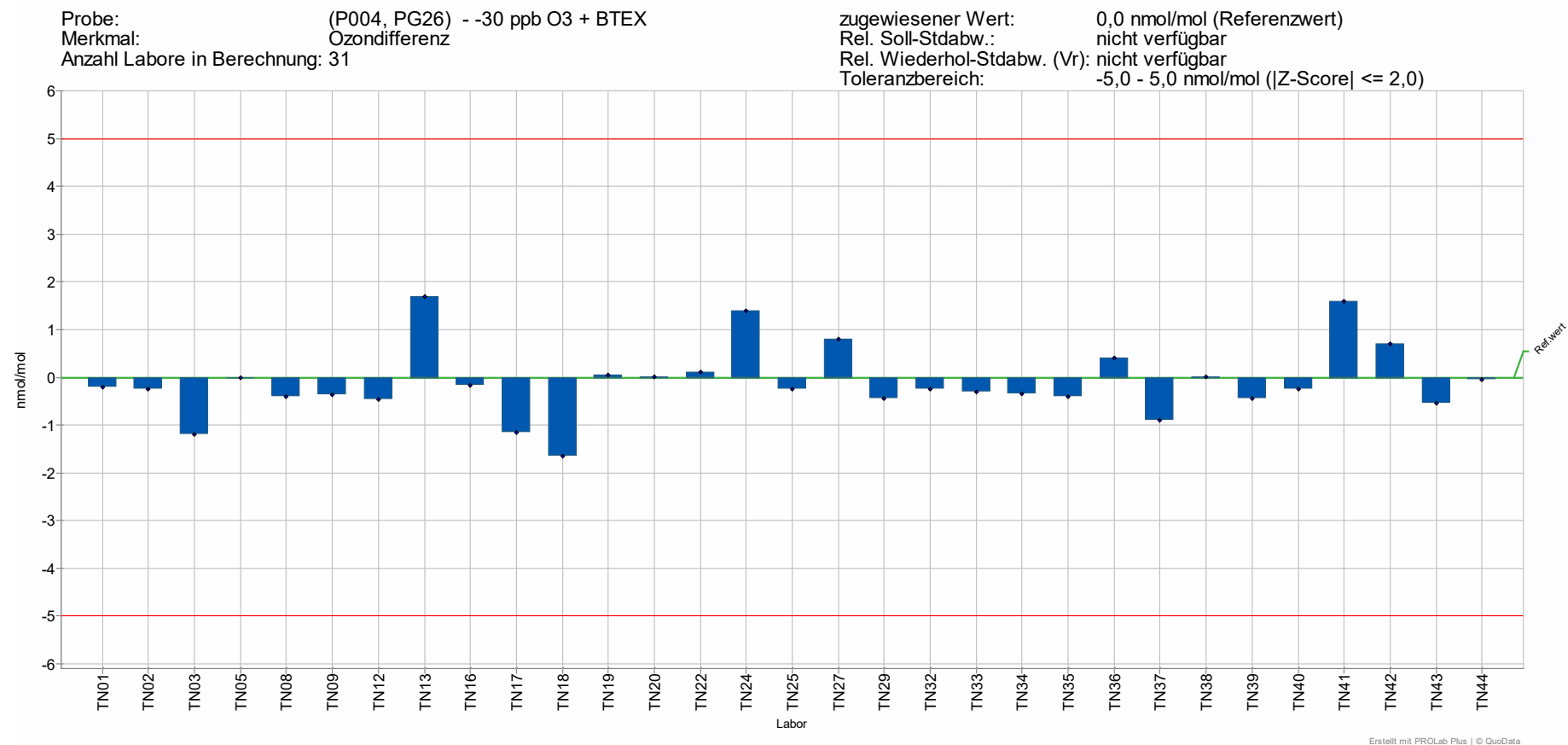


Abbildung 38: Querempfindlichkeit Ozon; 30 nmol/mol Ozon mit organischen Störkomponenten

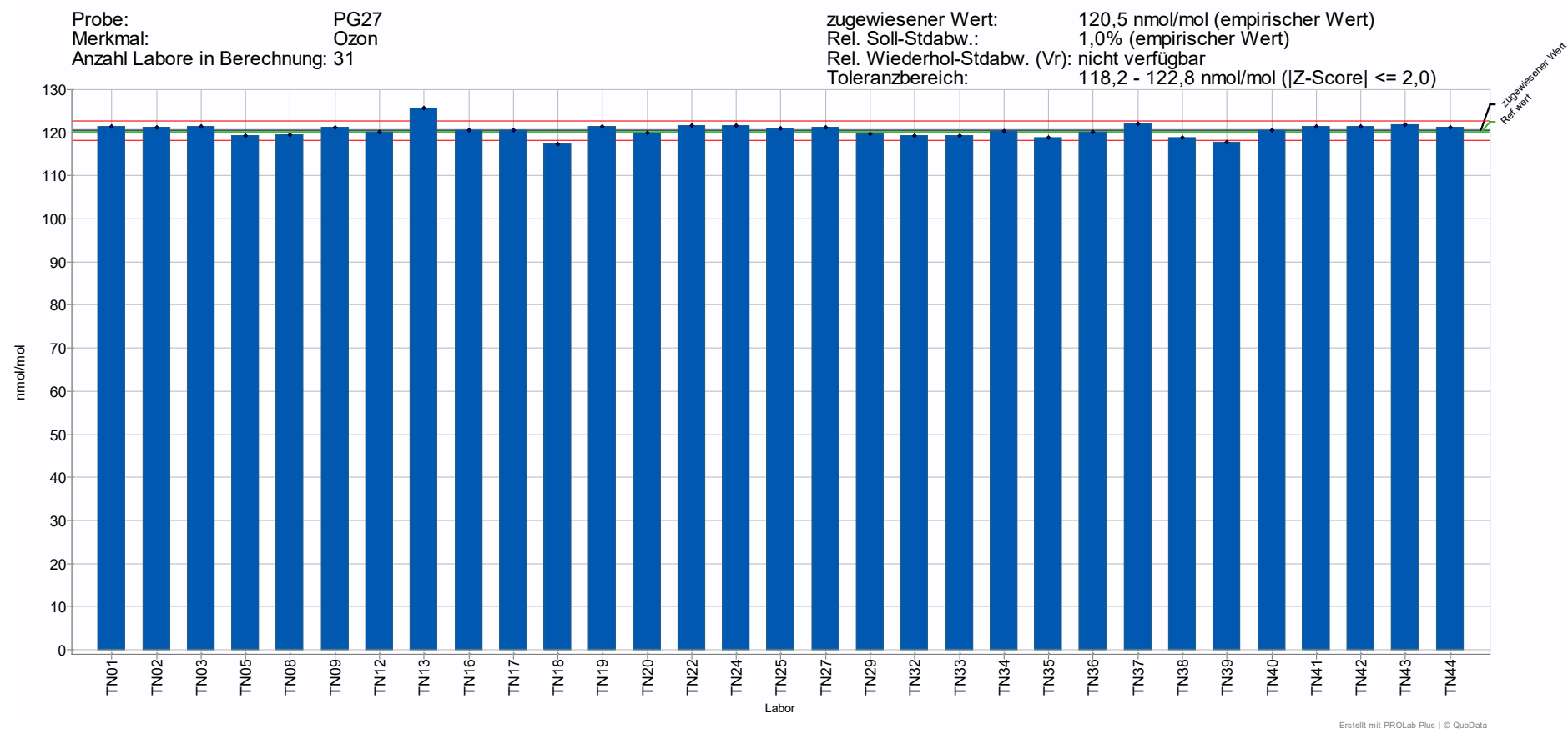


Abbildung 39: Prüfgasangebot PG 27; 120 ppb Ozon + Organische Störkomponenten (BTEX)

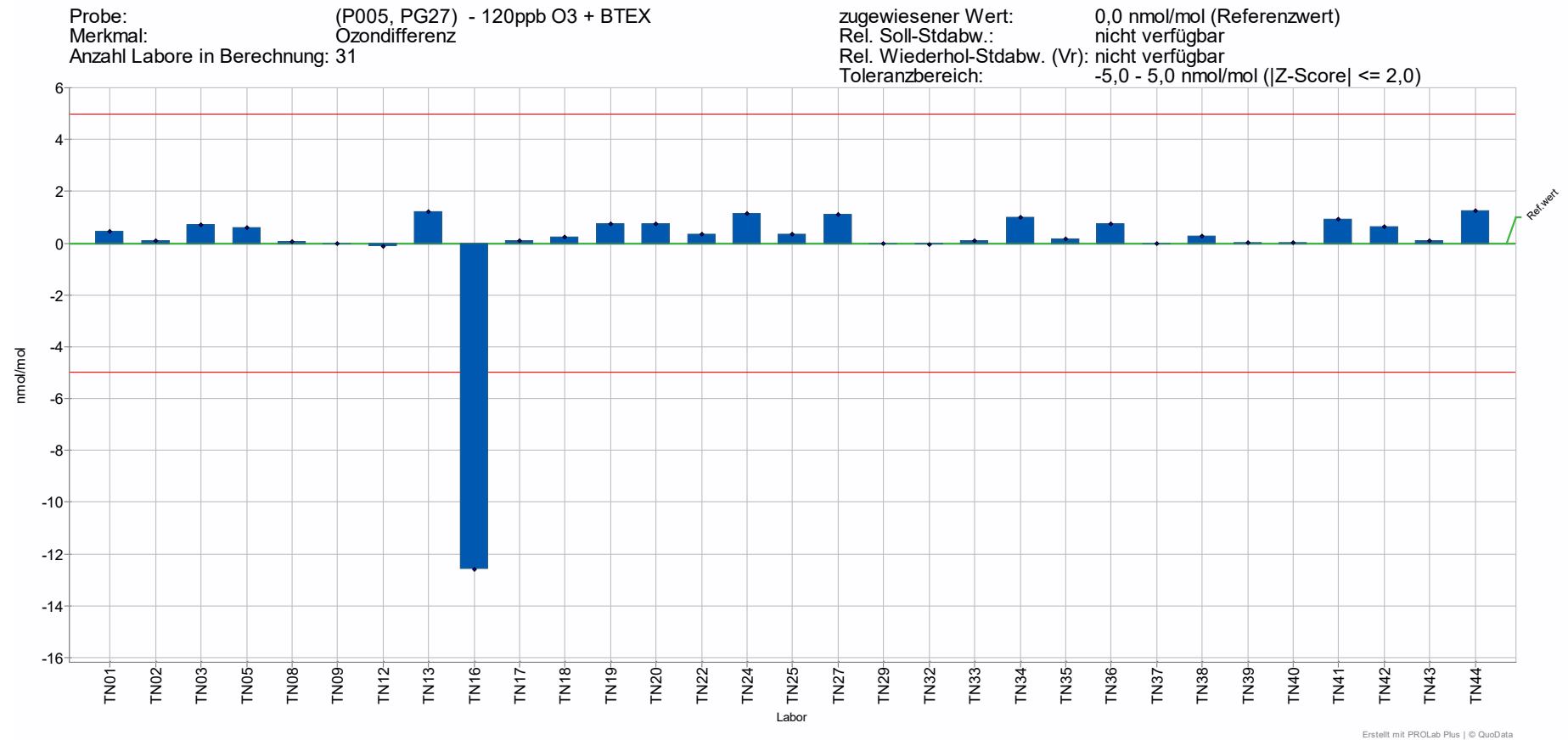


Abbildung 40: Querempfindlichkeit Ozon; 120 nmol/mol Ozon mit organischen Störkomponenten

4.6.2 Stickoxide

Zusätzlich zu den Bewertungsangeboten wurden die Prüfgase 30 bis 35 dosiert (siehe Zeitplan unter Abschnitt 1.2). Das Prüfgas wurde zusätzlich mit Wasserdampf angefeuchtet. Die rel. Feuchte betrug bei den Prüfgasangeboten 32 und 33 ca. 30 %. Die Prüfgase PG 30 und PG 34 wurden zur Probe P011 gemittelt. Sie liefert die Vorgabekonzentrationen für das Angebot 50 nmol/mol NO + 30 nmol/mol NO₂. Analog wurde aus den Angeboten PG 31 und PG 35 die Vorgabekonzentration in Probe P012 gemittelt (150 nmol/mol NO + 100 nmol/mol NO₂).

Abbildung 47 gibt einen Überblick über die Querempfindlichkeit von 50 nmol/mol NO gegenüber 30 % rel. Feuchte. Sie beträgt im Durchschnitt -0,6 nmol/mol und ist nur moderat. Bei den 30 nmol/mol NO₂ (siehe Abbildung 48) beträgt die Querempfindlichkeit -2,3 nmol/mol.

Für das Angebot im P012 von 150 nmol/mol NO + 100 nmol/mol NO₂ beträgt die Querempfindlichkeit für NO (siehe Abbildung 51) -2,0 nmol/mol und für NO₂ (siehe Abbildung 52) rund -6,9 nmol/mol. Somit ist die Auswirkung der Luftfeuchte eher für NO₂ zu untersuchen.

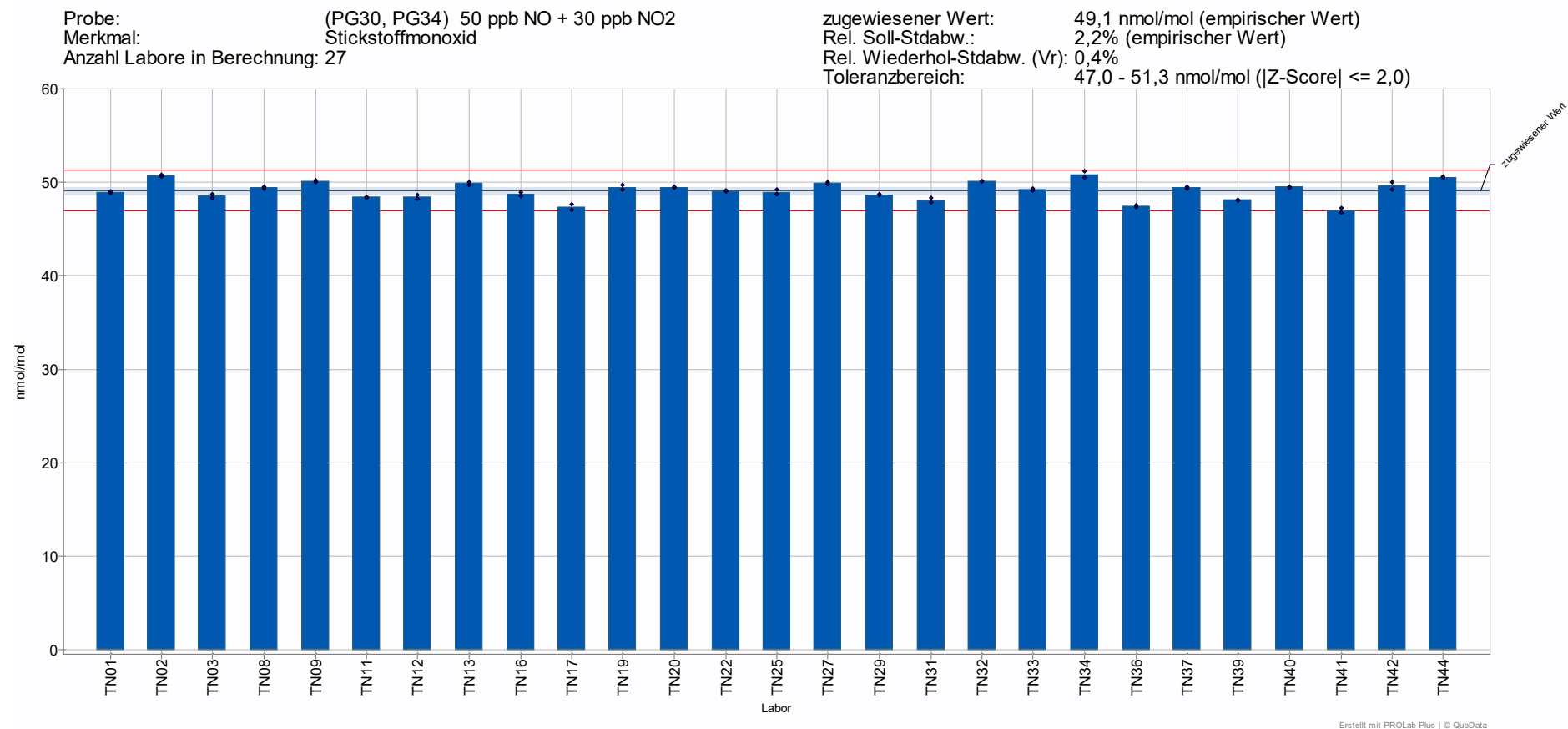


Abbildung 41: P011 Mittelwert der Stickstoffmonoxid-Konzentration für das Angebot 50 nmol/mol NO

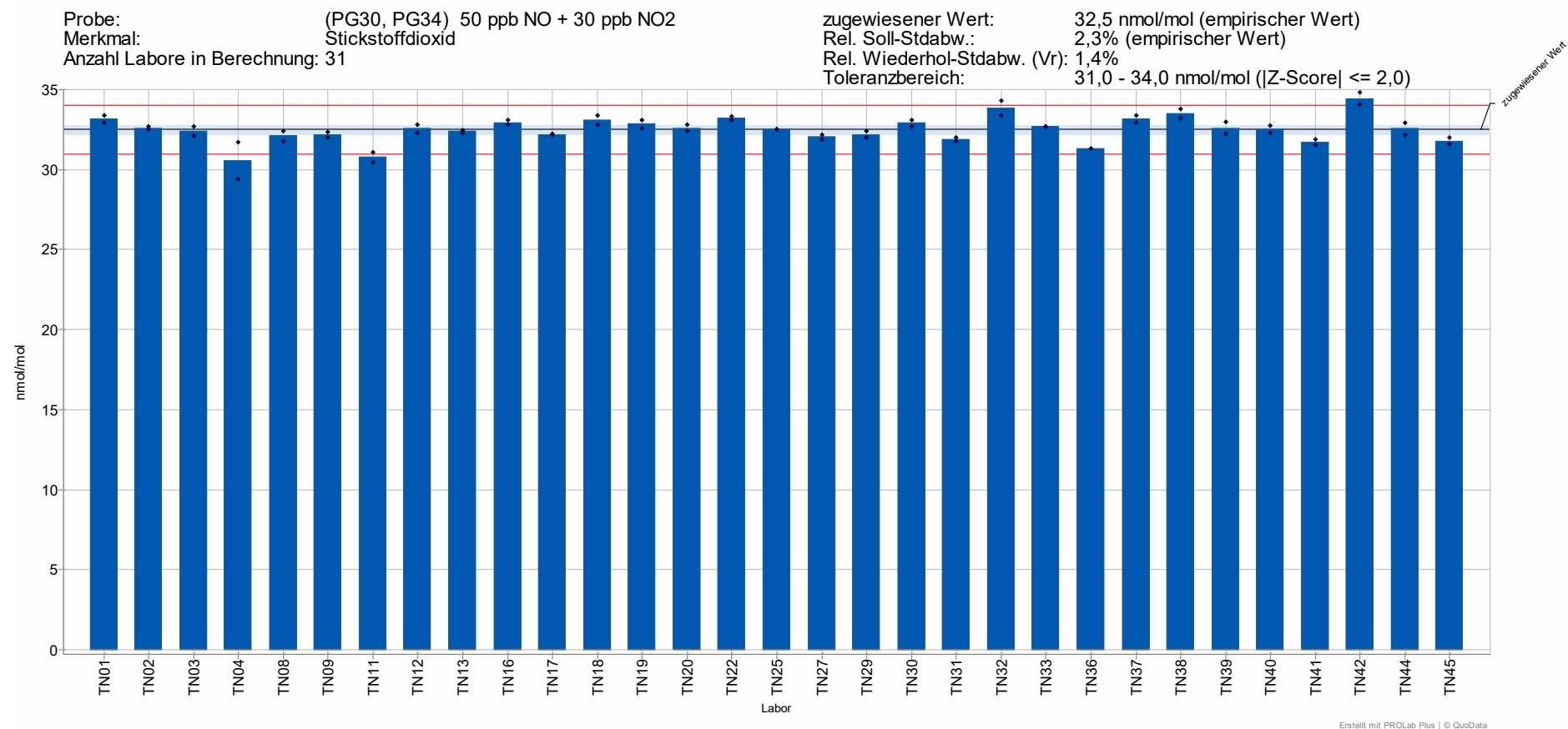


Abbildung 42: P011 Mittelwert der Stickstoffdioxid-Konzentration für das Angebot 30 nmol/mol NO₂

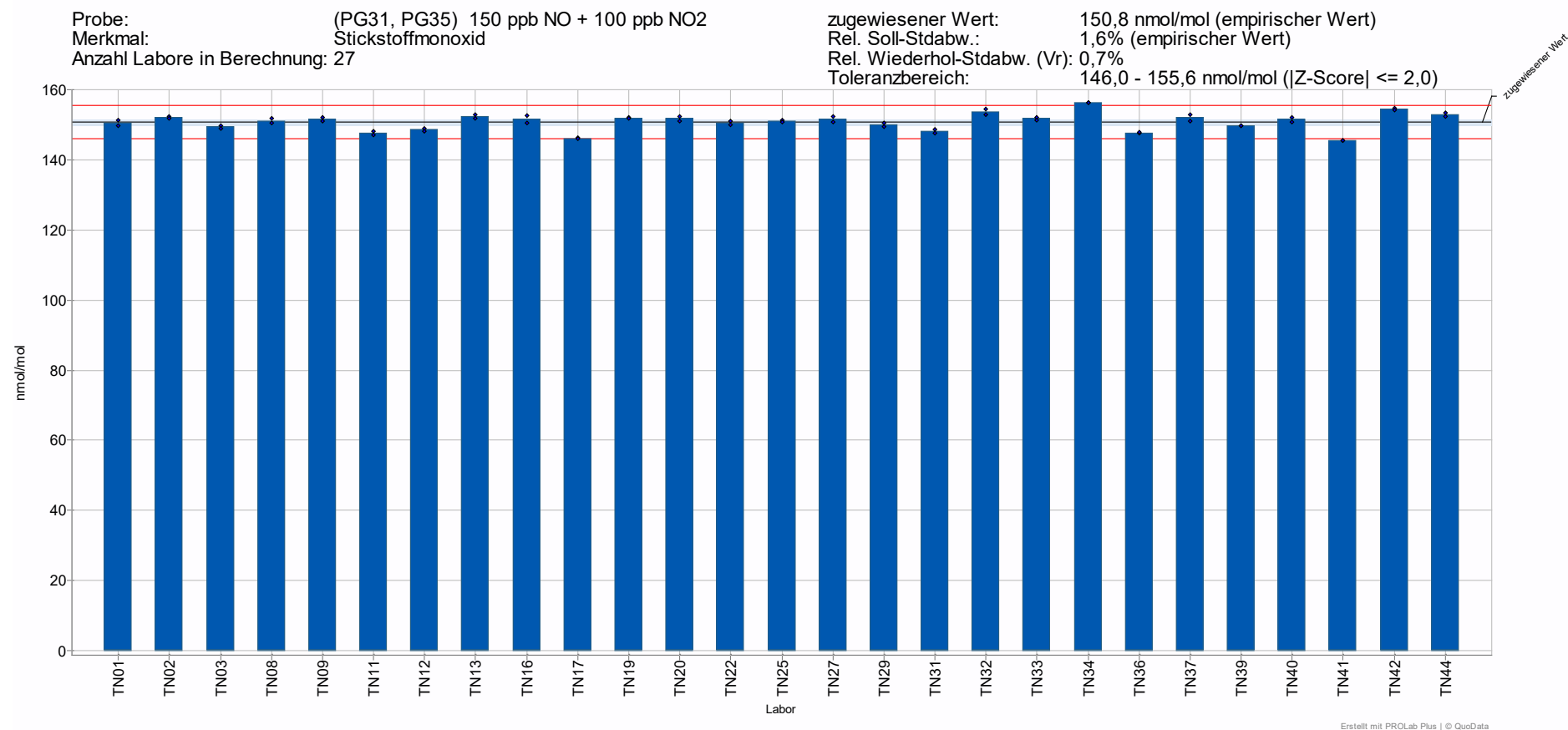


Abbildung 43: P012 Mittelwert der Stickstoffmonoxid-Konzentration für das Angebot 150 nmol/mol NO

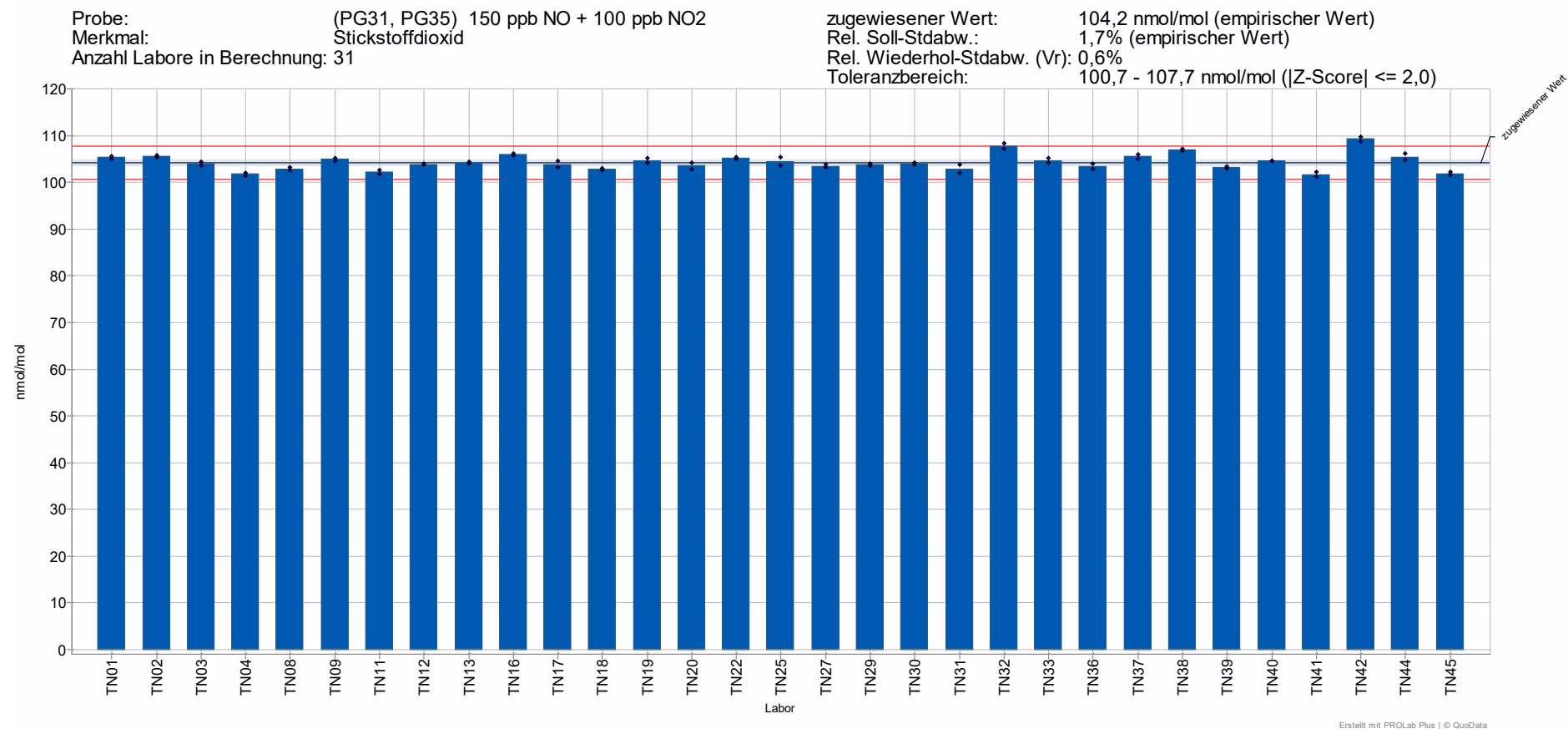


Abbildung 44: P012 Mittelwert der Stickstoffdioxid-Konzentration für das Angebot 100 nmol/mol NO₂

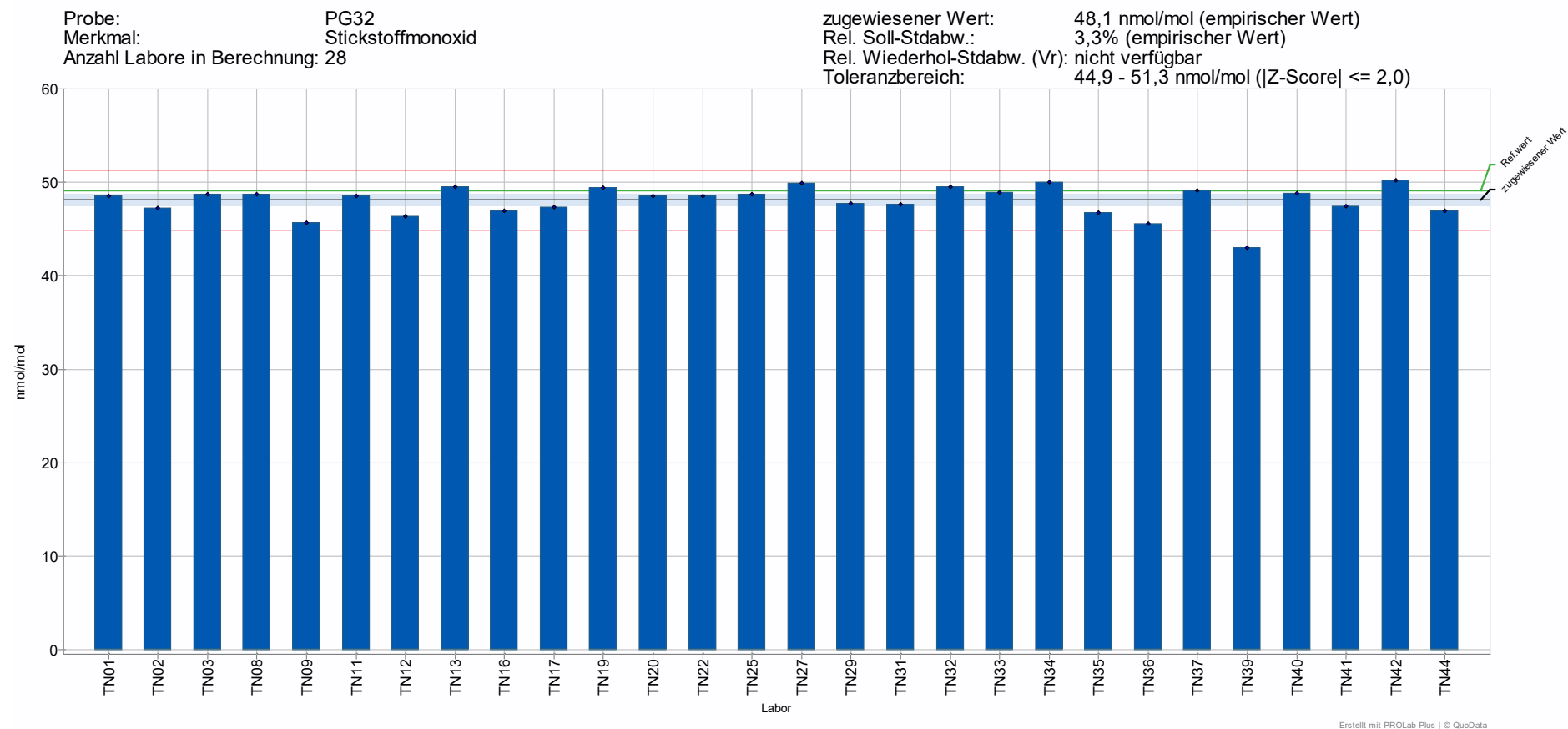
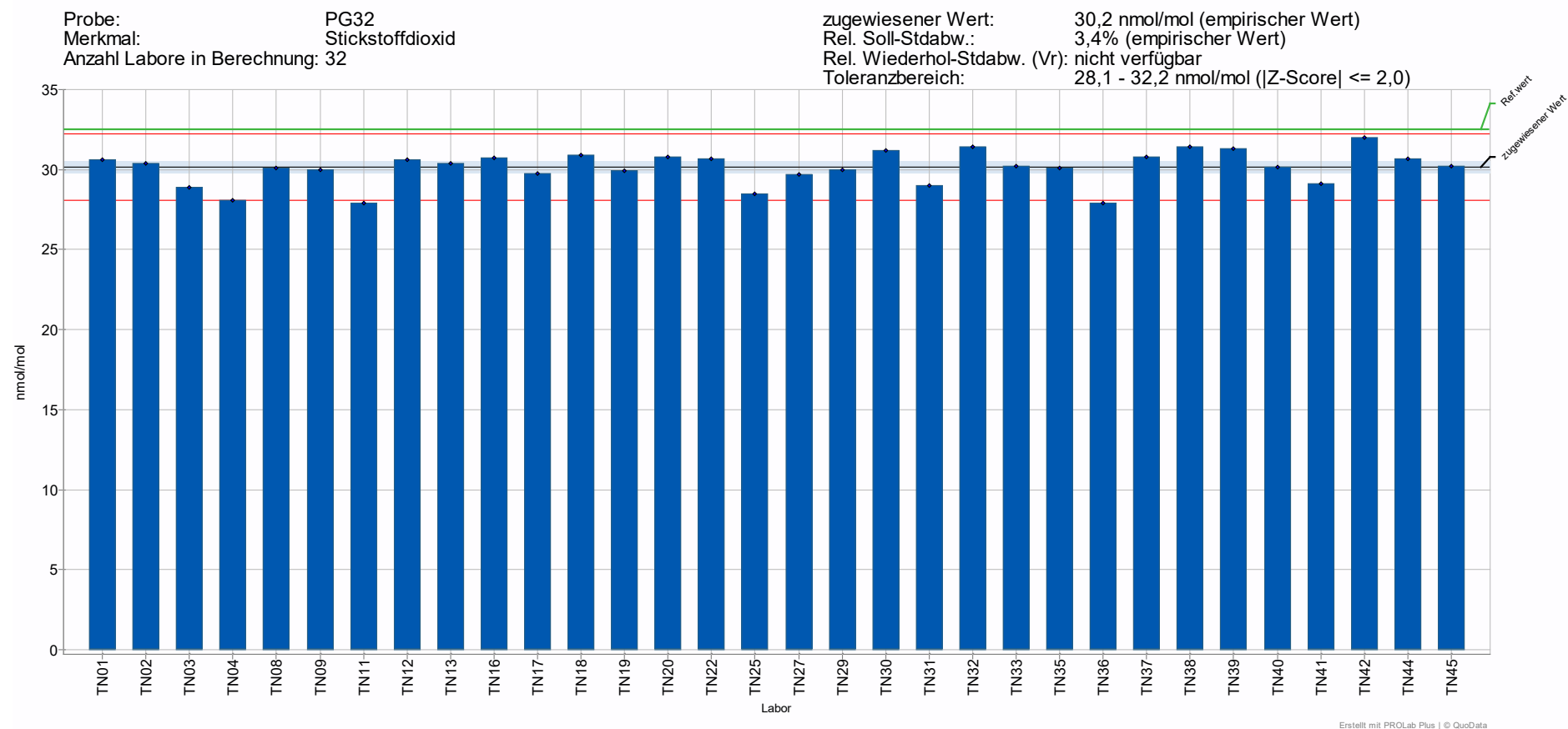


Abbildung 45: Prüfgasangebot PG 32; 50 nmol/mol NO 30 % rel. Feuchte

Abbildung 46: Prüfgasangebot PG 32; 30 nmol/mol NO₂ 30 % rel. Feuchte

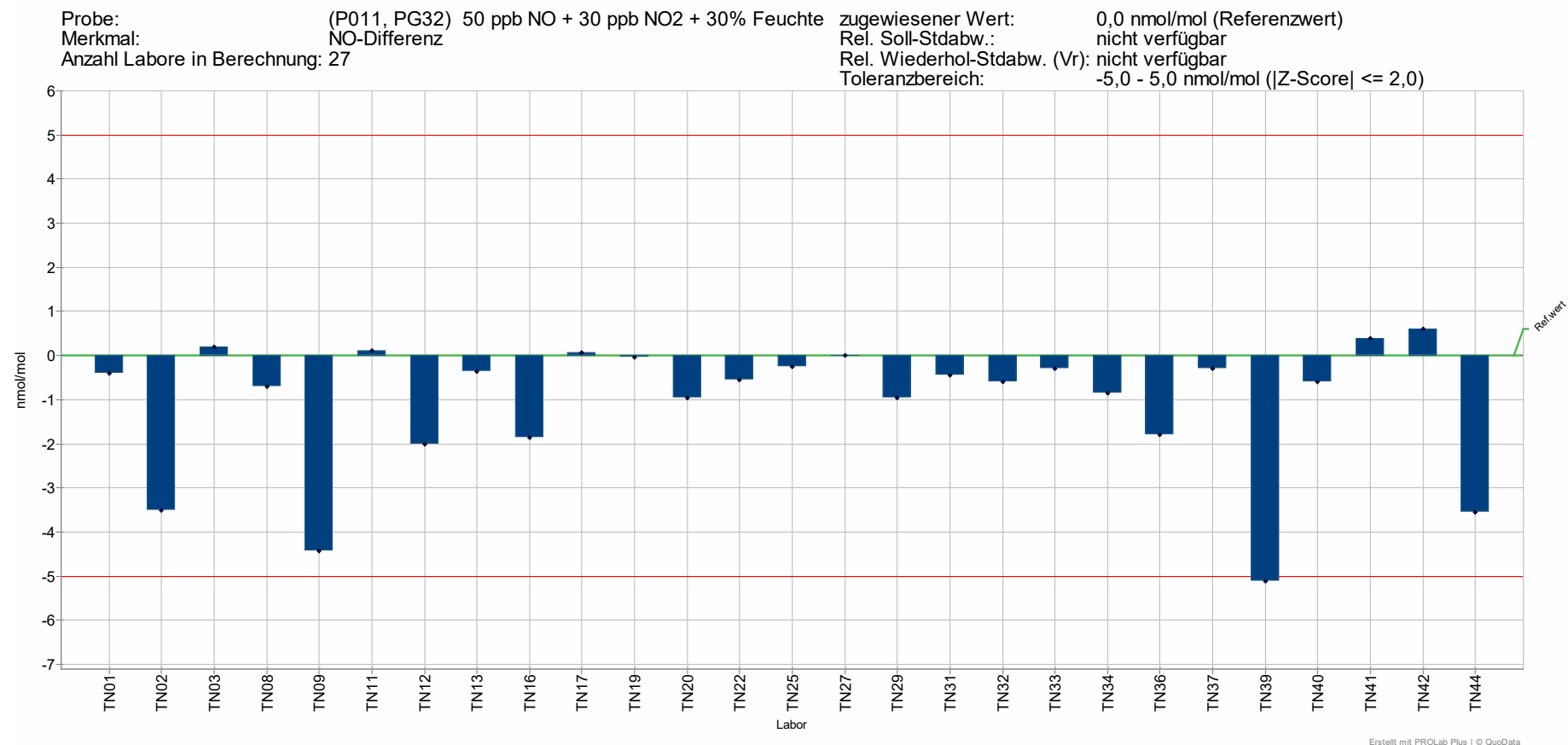


Abbildung 47: Querempfindlichkeit Stickstoffmonoxid; 50 nmol/mol NO mit 30 % rel. Feuchte

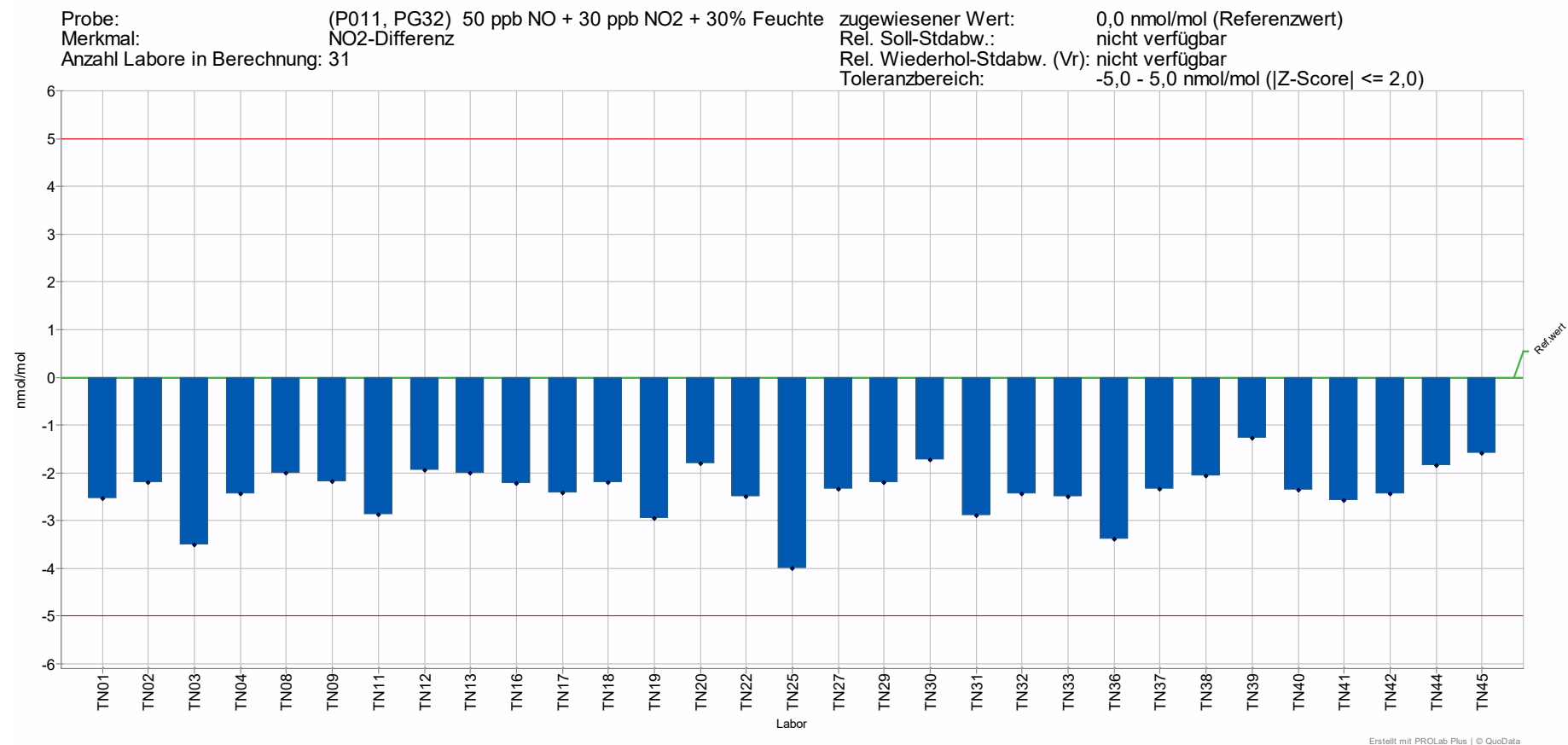


Abbildung 48: Querempfindlichkeit Stickstoffdioxid; 30 nmol/mol NO₂ mit 30 % rel. Feuchte

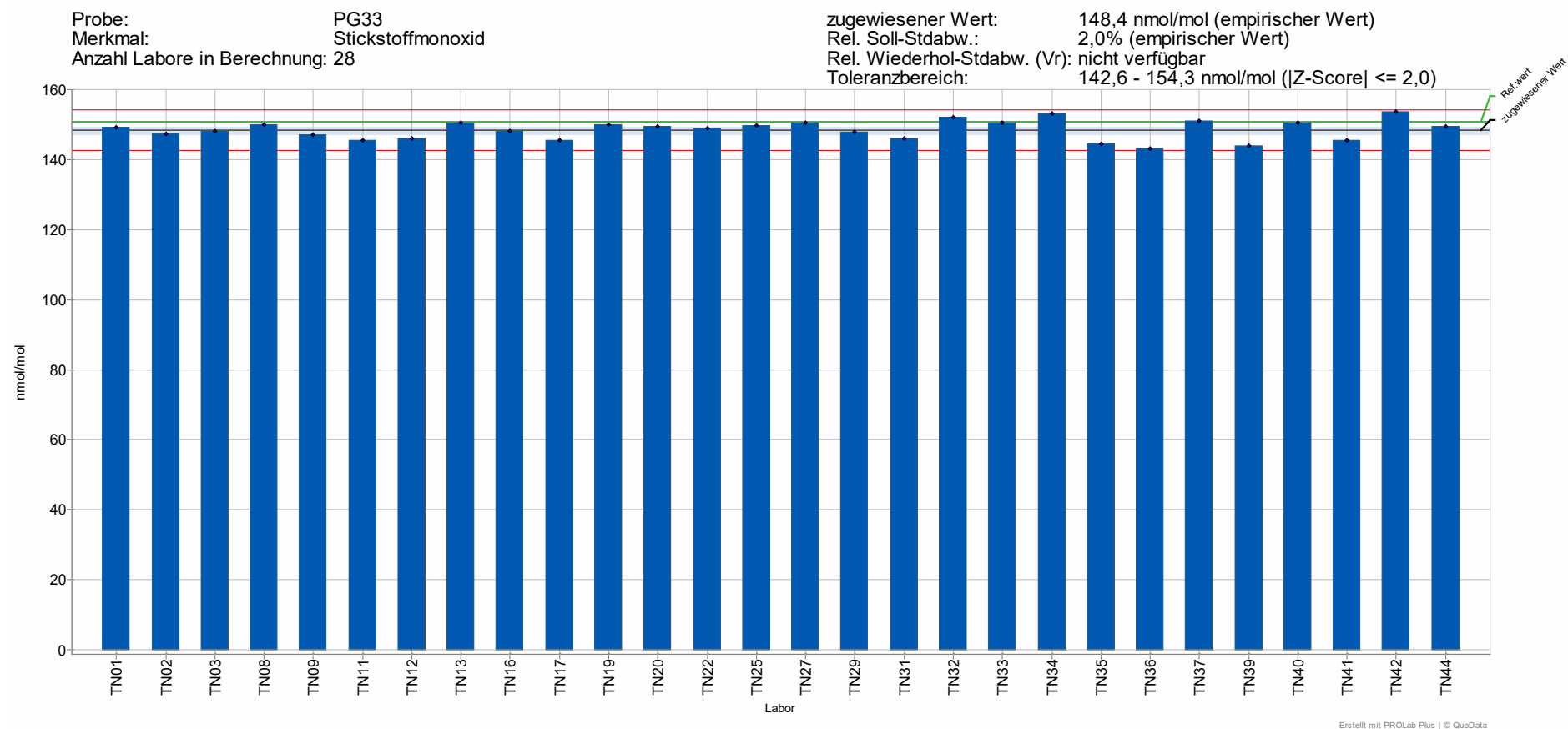
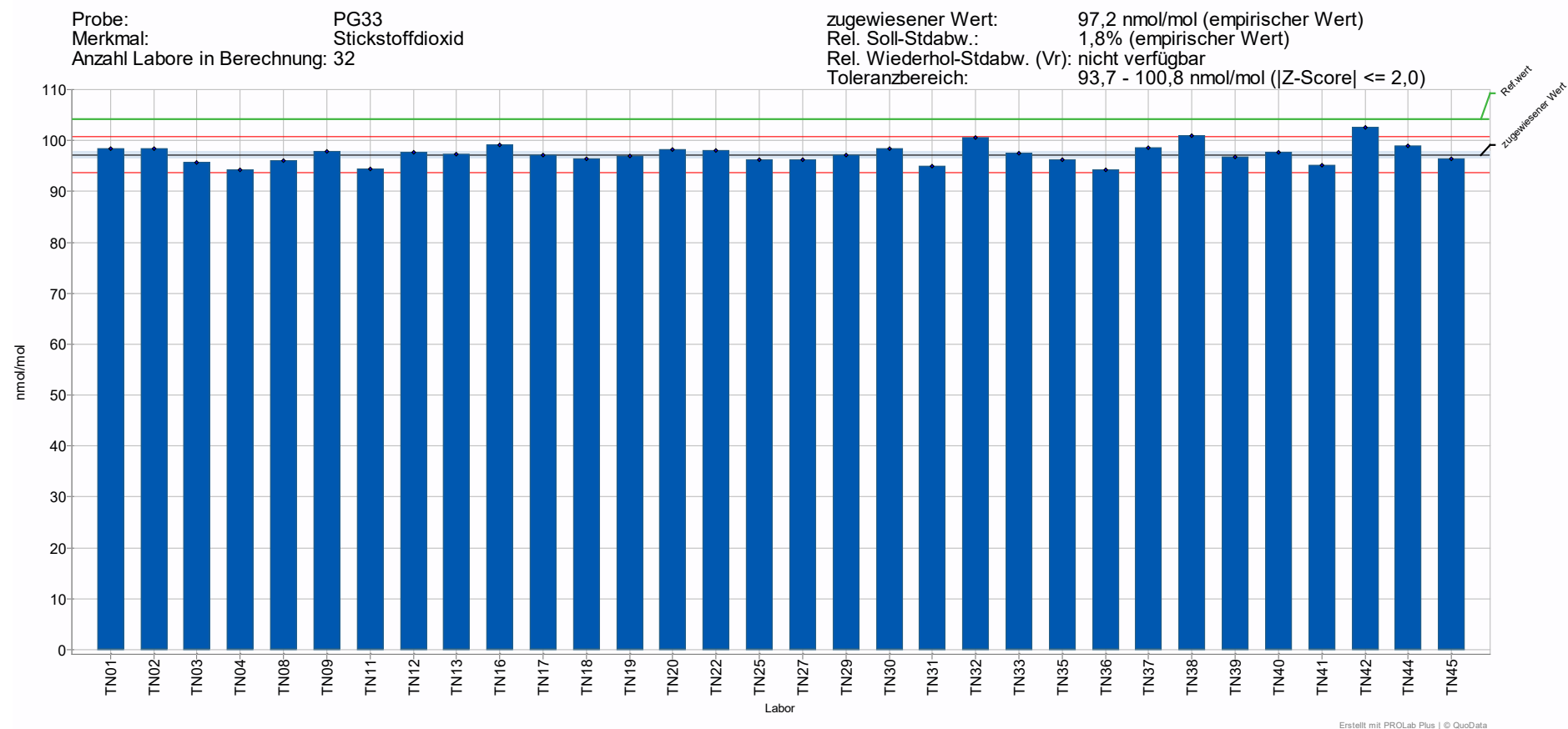


Abbildung 49: Prüfgasangebot PG 33; 150 nmol/mol NO + 30 % rel. Feuchte

Abbildung 50: Prüfgasangebot PG 33; 100 nmol/mol NO₂ + 30 % rel. Feuchte

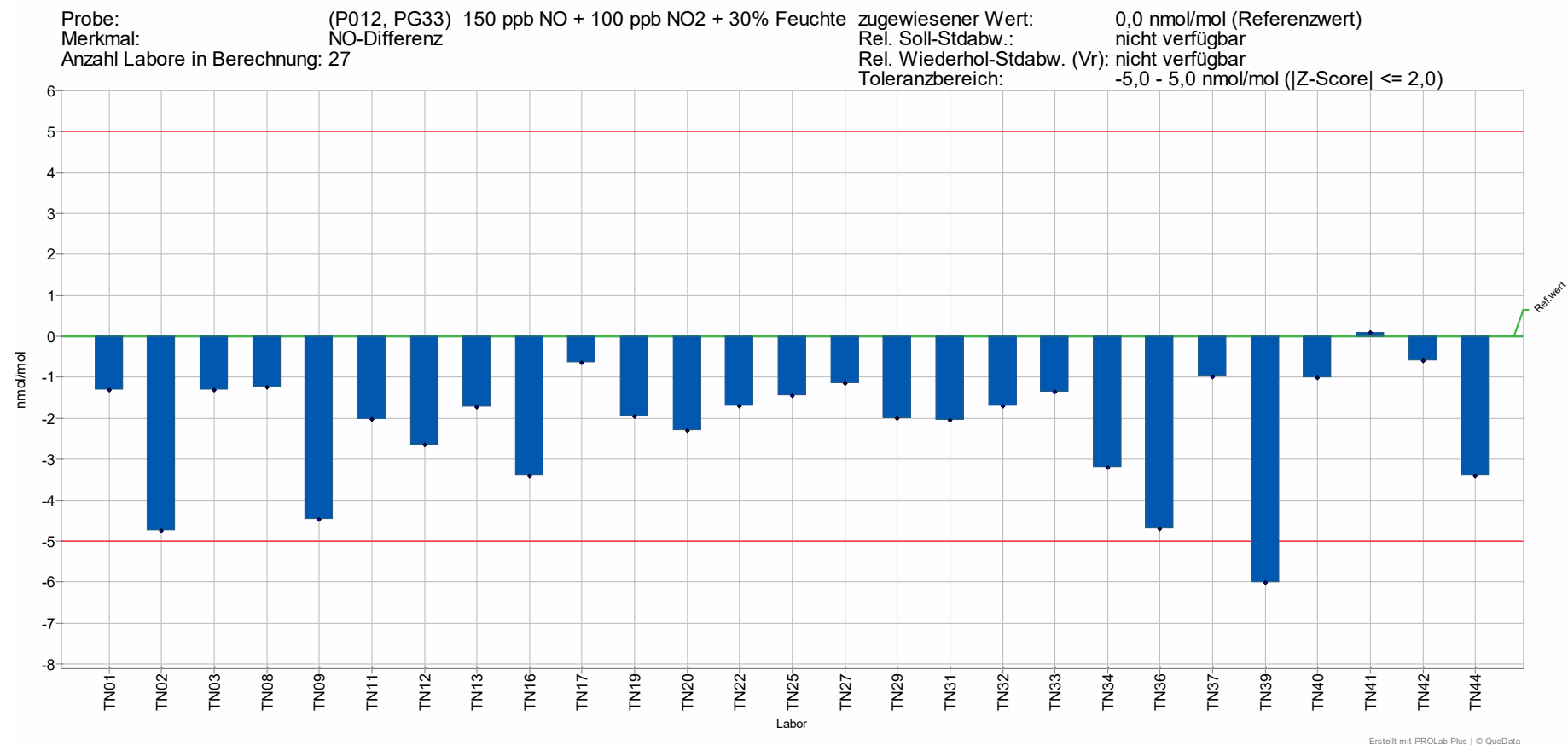


Abbildung 51: Querempfindlichkeit Stickstoffmonoxid; 150 nmol/mol NO mit 30 % rel. Feuchte

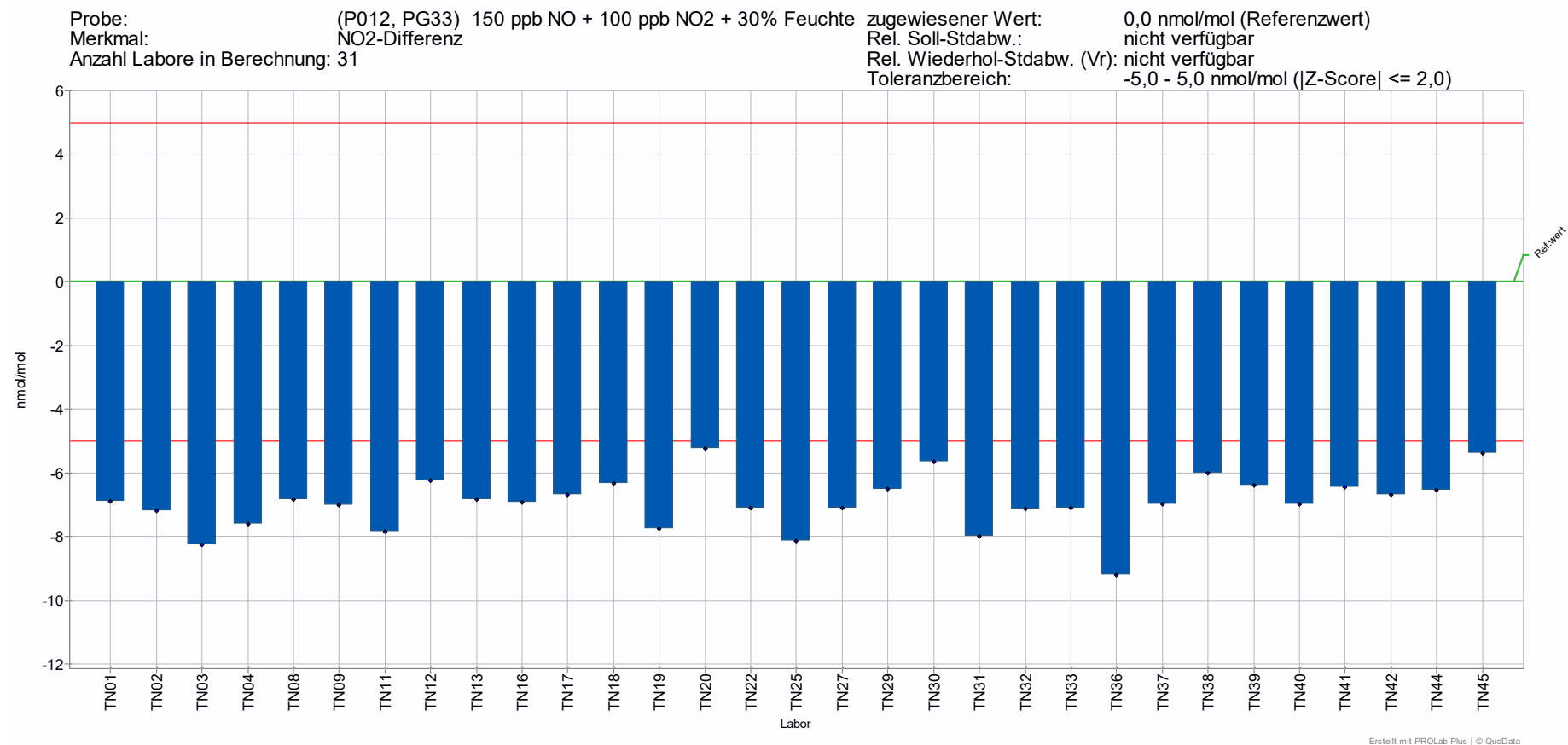


Abbildung 52: Querempfindlichkeit Stickstoffdioxid; 100 nmol/mol NO₂ mit 30 % rel. Feuchte

4.7 Vergleichsmessungen ORSA-Röhrchen

Begleitend zum Ringversuch wurden zusätzlich mit Prüfgas beaufschlagte Aktivkohleröhrchen an interessierte TN 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.

Der zugewiesene Wert ($\bar{X}$) und die Standardabweichung der Eignungsbekanntgabe σ_{pt} wurden aus dem robusten Mittelwert X^* und der robusten Standardabweichung s^* nach DIN ISO 13528 Anhang C berechnet.

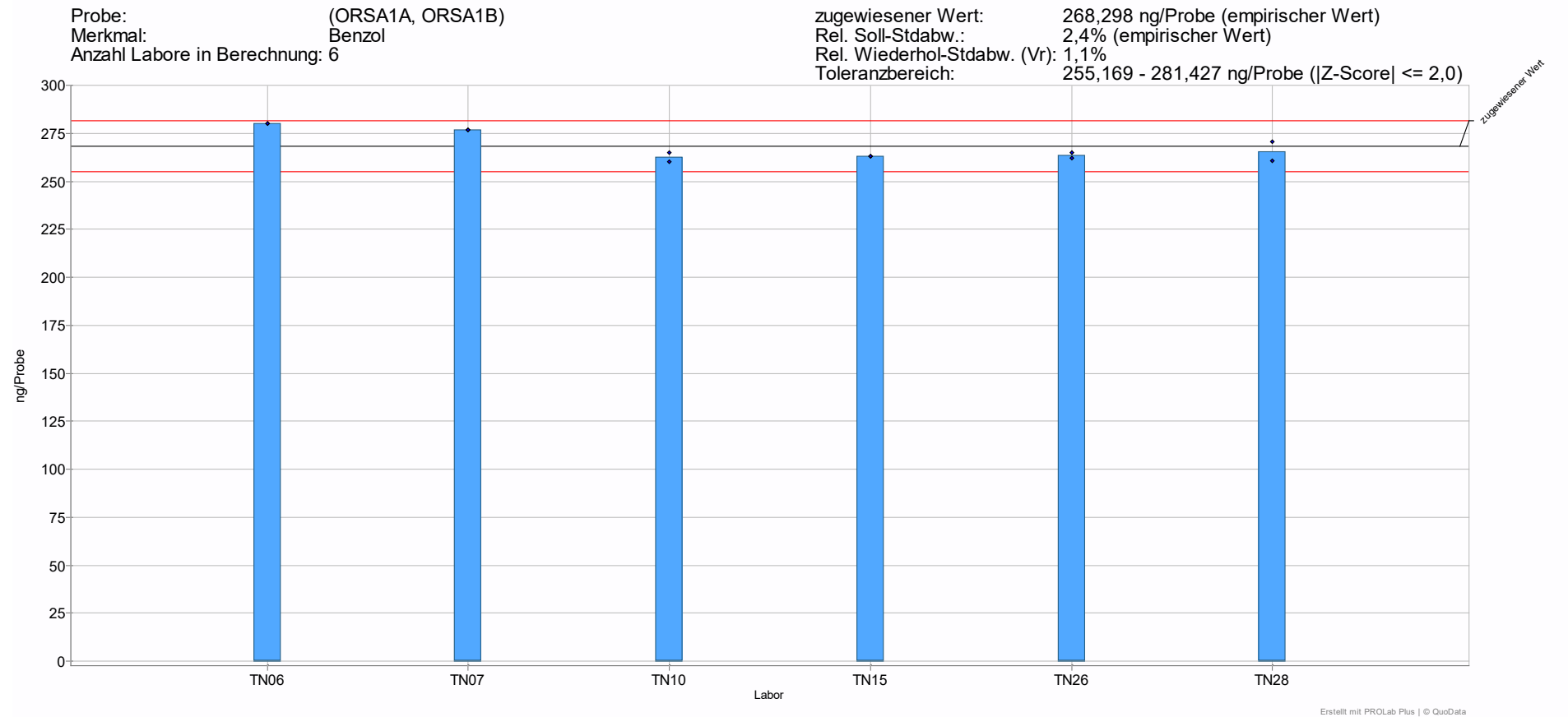


Abbildung 53: Benzol-Konzentration ORSA Proben 1 A und 1 B

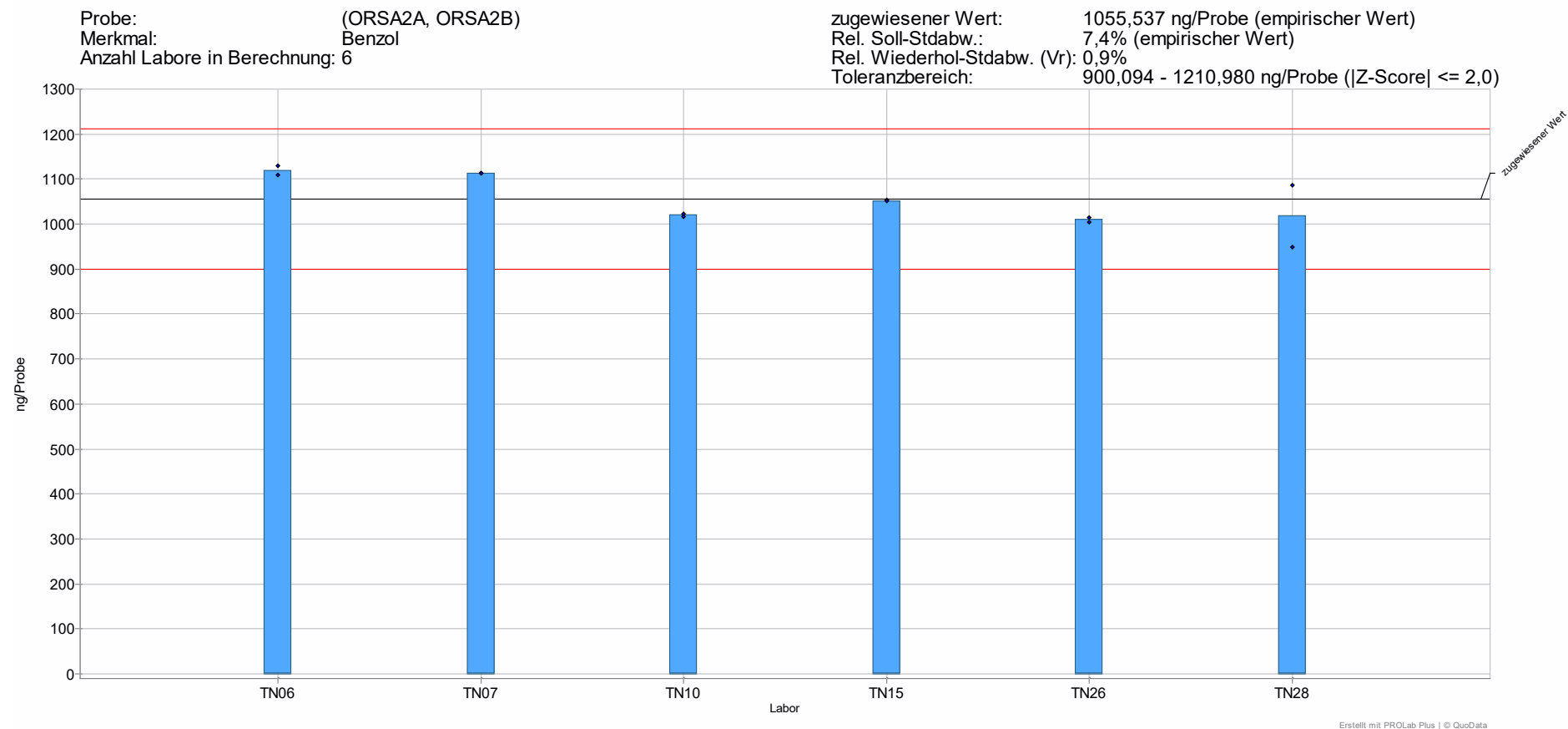


Abbildung 54: Benzol-Konzentration ORSA Proben 2 A und 2 B

5 Anhang

5.1 ORSA-Vergleichsmessungen

Hinweis: Nachfolgend die entsprechenden Ergebnisse.

TN21 hatte die Messdaten erst nach Abschluss der z-score-Auswertung abgegeben und ist daher nicht darin enthalten (siehe Abbildungen 53 und 54).

Tabelle 13: Messwerte und Kenngrößen – Probe ORSA - Teilprobe 1 A

TN	Benzol ng/Probe	Toluol ng/Probe	o-Xylol ng/Probe	m-/p-Xylol ng/Probe	Ethylbenzol ng/Probe
TN06	280,0	320,0	230,0	240,0	240,0
TN07	277,0	332,0	251,0	267,0	249,0
TN10	265,1	350,1	278,9	283,1	260,4
TN15	263,0	319,3	279,1	259,6	238,2
TN21	257,2	289,9	249,7	227,5	298,9
TN26	262,0	337,9	254,6	268,0	242,2
TN28	270,6	252,0	177,6	194,6	178,4
X	267,8	315,7	245,9	248,7	246,0
σ_{pt}	11,8	36,8	45,9	35,1	23,0
N	7	7	7	7	7

Tabelle 14: Messwerte und Kenngrößen – Probe ORSA - Teilprobe 1 B

TN	Benzol ng/Probe	Toluol ng/Probe	o-Xylol ng/Probe	m-/p-Xylol ng/Probe	Ethylbenzol ng/Probe
TN06	280,0	330,0	240,0	250,0	240,0
TN07	277,0	334,0	254,0	269,0	251,0
TN10	260,1	338,2	263,8	274,7	248,2
TN15	263,0	316,5	276,7	257,5	239,8
TN21	212,4	227,9	199,4	167,4	239,7
TN26	264,8	350,3	257,8	280,3	247,8
TN28	260,6	250,8	186,2	199,2	182,6
X	267,6	313,1	241,0	246,4	244,4
σ_{pt}	8,7	34,5	30,6	34,9	6,9
N	7	7	7	7	7

Tabelle 15: Messwerte und Kenngrößen – Probe ORSA - Teilprobe 2 A

TN	Benzol ng/Probe	Toluol ng/Probe	o-Xylol ng/Probe	m-/p-Xylol ng/Probe	Ethylbenzol ng/Probe
TN06	1130,0	1280,0	980,0	990,0	980,0
TN07	1113,0	1343,0	1047,0	1087,0	1019,0
TN10	1023,7	1361,7	1025,2	1029,4	930,9
TN15	1052,7	1269,5	1068,7	1006,9	939,8
TN21	768,4	771,6	650,6	655,2	707,2
TN26	1015,5	1351,4	1017,2	1015,0	923,0
TN28	949,0	1015,0	774,0	816,6	748,2
X	1011,3	1231,7	982,4	999,0	904,2
σ_{pt}	144,2	153,7	93,0	79,5	90,5
N	7	7	7	7	7

Tabelle 16: Messwerte und Kenngrößen – Probe ORSA - Teilprobe 2 B

TN	Benzol ng/Probe	Toluol ng/Probe	o-Xylol ng/Probe	m-/p-Xylol ng/Probe	Ethylbenzol ng/Probe
TN06	1110,0	1290,0	990,0	1000,0	990,0
TN07	1114,0	1340,0	1030,0	1071,0	1011,0
TN10	1015,8	1357,2	1027,4	1027,1	931,0
TN15	1050,7	1280,0	1053,9	1002,2	932,8
TN21	957,3	1058,9	1032,3	945,1	998,0
TN26	1005,0	1330,7	999,1	997,4	911,9
TN28	1087,0	1025,0	740,6	789,4	729,2
X	1048,5	1267,6	1022,1	992,6	962,5
σ_{pt}	79,8	86,6	51,8	64,5	46,6
N	7	7	7	7	7

5.2 Ergänzende Prüfgasangebote – anorganische Gase

5.2.1 Stickstoffmonoxid

Tabelle 17: TN-Messwerte der ergänzenden Prüfgasangebote für Stickstoffmonoxid

Prüf- gas	PG12	PG13	PG14	PG15	PG16	PG17	PG18	PG19	PG20	PG23	PG30	PG31	PG32	PG33	PG34	PG35	PG36	Analyse- methoden
Ein- heit	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	
TN01	-0,1	71,9	66,8	55,3	28,8	72,2	67,1	55,3	79,5	-0,8	48,8	151,3	48,5	149,2	49	149,7	0	Horiba APNA 370
TN02	1	73,4	68,5	56,8	30,2	73,7	68,5	56,9	80,8	-0,6	50,6	152,4	47,2	147,3	50,8	151,7	1,2	Horiba APNA 370
TN03	0	71	66,1	54,7	28,6	71,3	66,1	54,8	78,4	0,2	48,3	149,8	48,7	148,1	48,7	149	0,1	Teledyne API T 200
TN08	0,5	72,7	67,8	56,1	29,6	73	67,7	56	80,3	-0,4	49,3	151,8	48,7	149,9	49,5	150,5	0,5	Horiba APNA 370
TN09	0,8	73	67,8	55,9	29,5	73	67,8	56	80,2	-5,5	50	152	45,6	147,1	50,2	151,1	0,9	Horiba APNA 370
TN11	2,1	70,5	65,6	54,5	29,3	70,7	65,6	54,5	77,6	2,3	48,3	148,1	48,5	145,5	48,5	147	2,2	Thermo TE 42i
TN12	-0,4	71	66,1	54,5	28,1	71,1	66	54,4	78	-0,4	48,2	149	46,4	145,9	48,6	148,1	0,4	Horiba APNA 370
TN13	0,3	82,7	82,7	82,8	82,6	82,7	82,7	82,8	80,8	0,1	50	152,9	49,5	150,6	49,7	151,7	0,5	Horiba APNA 370
TN16	0,1	69,1	64,8	53,7	27,7	69,2	64,9	53,9	76,2	-1,4	49	152,5	46,9	148,2	48,6	150,6	-0,2	Environnement AC 32 M
TN17	0,1	68,5	63,9	52,8	27,5	69,4	64,3	53	76,4	0,1	47	146,3	47,4	145,5	47,6	146	0	Teledyne API T 200

Prüf- gas	PG12	PG13	PG14	PG15	PG16	PG17	PG18	PG19	PG20	PG23	PG30	PG31	PG32	PG33	PG34	PG35	PG36	Analyse- methoden
Ein- heit	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	
TN19	0	72,4	67,4	55,8	29,1	72,7	67,6	55,8	80,1	0,5	49,2	152	49,4	149,9	49,7	151,7	0	Thermo TE 42i
TN20	0,3	72,6	67,6	55,9	29,4	72,9	67,7	56,1	80,4	-0,7	49,4	152,4	48,5	149,4	49,5	151	0,3	Horiba APNA 370
TN22	0,3	72,1	67,1	55,6	29,1	72,5	67,3	55,6	79,7	-0,7	49	151,1	48,5	148,8	49,1	149,9	0,3	Horiba APNA 370
TN25	-0,1	71,8	66,6	55,1	28,6	71,9	66,6	55	79,1	0	48,7	151,2	48,7	149,6	49,2	150,9	0	Teledyne API T 200
TN27	0,2	72,7	67,6	56	29,3	73,1	67,6	56,1	80,2	-1,4	50	152,4	49,9	150,5	49,8	150,9	0,9	Horiba APNA 370
TN29	-0,3	71,6	66,5	55	28,6	71,8	66,6	55	78,9	-1,1	48,6	150,6	47,7	148	48,7	149,4	0,1	Horiba APNA 370
TN31	-0,1	70,6	65,7	54,2	28,1	70,8	65,7	54,2	77,7	-0,1	47,8	148,6	47,6	146	48,3	147,5	0,1	Teledyne API T 200 P
TN32	0,1	73,8	68,6	56,6	29,5	74	68,7	56,8	81,3	-1,1	50,1	154,5	49,5	152	50,1	152,9	0,2	Horiba APNA 370
TN33	-0,1	72,4	67,3	55,6	28,9	72,7	67,5	55,6	79,8	-1	49,1	152,2	48,9	150,4	49,3	151,3	0	Horiba APNA 370
TN34	0	74,5	69,3	57,3	29,9	74,6	69,3	57,2	82	0	50,5	156,4	50	153,2	51,2	156,4	0	Teledyne API T 200 P
TN35	0,2	72	67	55,3	29,1	72,1	67	55,4	79,3	0,2			46,8	144,4				Horiba APNA 370
TN36	0,3	69,7	64,5	53,3	27,6	69,5	64,4	53,1	76,5	0,9	47,3	147,6	45,6	143	47,5	147,8	0,2	Thermo 42 iQ

Prüf- gas	PG12	PG13	PG14	PG15	PG16	PG17	PG18	PG19	PG20	PG23	PG30	PG31	PG32	PG33	PG34	PG35	PG36	Analyse- methoden
Ein- heit	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	
TN37	0,1	72,8	67,9	56	29,3	73,2	68	56,1	80,4	-0,1	49,3	153	49,1	151	49,5	151	0,2	Horiba APNA 370
TN39	1,4	70,2	65,1	53,6	27,2	70,3	65,1	53,4	77,4	-6,3	48,1	149,8	43	143,8	48	149,8	0,1	Horiba APNA 370
TN40	-0,1	72,6	67,4	55,8	29	72,8	67,7	55,7	80	-2,1	49,5	152,2	48,9	150,5	49,4	150,8	0,2	Horiba APNA 370
TN41	-0,5	72,9	67,7	56	28,8	72,9	67,8	55,8	80,5	-1,7	46,7	145,5	47,4	145,5	47,3	145,4	-0,1	Environnement AC 32 M, Horiba APNA 370
TN42	-0,3	72,9	68,2	56,2	29	73,2	68,1	56,2	80,5	-0,1	49,2	154,6	50,2	153,8	50	154,2	-0,2	Envea AC32 e
TN44	0,5	72,8	68,1	56,6	29,7	72,9	68,5	56,7	80,7	-1	50,6	153,4	47	149,5	50,5	152,4	0,2	Horiba APNA 370

5.2.2 Stickstoffdioxid

Tabelle 18: TN-Messwerte der ergänzenden Prüfgasangebote für Stickstoffdioxid

Prüf- gas	PG12	PG13	PG14	PG15	PG16	PG17	PG18	PG19	PG20	PG23	PG30	PG31	PG32	PG33	PG34	PG35	PG36	Analysemethoden
Ein- heit	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	
TN01	-0,1	10,4	15,4	27	53,6	10,2	15,4	27	54,2	-0,5	33,4	105	30,6	98,4	32,9	105,6	0	Horiba APNA 370
TN02	0,1	10	14,9	26,7	53,1	9,9	15	26,6	53,7	0	32,7	105,4	30,4	98,4	32,5	105,8	-0,1	Horiba APNA 370
TN03	0	9,7	14,8	26,1	52	9,5	14,6	26	52,4	0,1	32,7	103,5	28,9	95,7	32,1	104,4	0,1	Teledyne API T 200
TN04	0	7,9	13,2	25,1	51,3	7,9	13	24,6	51,4	0	31,7	102,1	28,1	94,2	29,4	101,5	0	Teledyne T500U CAPS
TN08	0	9,8	14,8	26,4	52,5	9,4	14,7	26,1	52,8	0,4	32,4	102,6	30,1	96	31,8	103,1	0,1	Horiba APNA 370
TN09	-1	9,2	14,3	26,2	52,5	9,1	14,3	26,1	53,1	-0,4	32,4	104,6	30	97,9	32	105,2	-0,7	Horiba APNA 370
TN11	-0,1	9,1	13,9	24,9	50	8,8	13,8	24,9	51,1	0,2	31,1	101,9	27,9	94,4	30,5	102,6	-0,1	Thermo TE 42i
TN12	0,1	10	15,1	26,6	53	10	15,1	26,6	53,5	0,8	32,8	103,7	30,6	97,6	32,3	104	0,2	Horiba APNA 370
TN13	0	9,3	14,7	26,4	53,2	9,5	14,6	26,5	53,3	0,7	32,5	104	30,4	97,4	32,3	104,5	0,1	Horiba APNA 370
TN16	0,1	9,2	13,8	24,9	50,8	8,9	13,7	25	50,9	0,2	33,1	105,7	30,7	99	32,8	106,2	-0,2	Environnement AC 32 M
TN17	0,2	9,8	14,5	25,6	50,8	9,5	14,5	25,8	52,4	0,3	32,2	103,1	29,8	97,2	32,2	104,6	0,2	Teledyne API T 200
TN18	0,9	10,2	15,1	26,6	52,7	10,4	15,4	26,8	53	1,2	33,4	102,7	30,9	96,5	32,8	103	1,3	Environnement AS 32 M
TN19	0,1	9,9	14,9	26,6	53	9,7	14,8	26,5	53,4	0	33,1	104,1	29,9	96,9	32,6	105,2	0,1	Thermo TE 42i
TN20	0,2	9,3	14,4	26,2	52,6	9,3	14,5	26	53,1	0,5	32,4	102,9	30,8	98,3	32,8	104,2	0,6	Horiba APNA 370
TN22	-0,2	9,5	14,5	26,1	52,6	9,3	14,5	26,1	53,1	-0,1	33,1	104,9	30,7	98	33,3	105,3	0,9	Horiba APNA 370
TN25	0	9,2	14,4	25,7	52,1	9,1	14,3	26	52,6	0,1	32,5	103,6	28,5	96,3	32,5	105,3	0	Teledyne API T 200
TN27	0,1	9,6	14,6	26,3	52,5	9,3	14,7	26,2	53,3	0,5	32,2	103,1	29,7	96,3	31,9	103,7	-0,2	Horiba APNA 370
TN29	-0,2	9,5	14,7	26,2	52,5	9,3	14,7	26,2	53,1	-0,2	32,4	103,5	30	97,2	32	103,9	-0,3	Horiba APNA 370

Prüf- gas	PG12	PG13	PG14	PG15	PG16	PG17	PG18	PG19	PG20	PG23	PG30	PG31	PG32	PG33	PG34	PG35	PG36	Analysemethoden
Ein- heit	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	
TN30	0,3	10,1	15,2	26,8	53,2	9,9	15,1	26,7	53,4	-0,1	33,1	103,8	31,2	98,3	32,7	104,2	-0,1	Teledyne T500U CAPS
TN31	0	8,8	14,2	25,6	52,4	8,8	14	25,6	52,8	0,1	32	102	29	94,9	31,8	103,8	0,1	Teledyne API T 200 P
TN32	0,6	10,1	15,6	27,6	54,8	10,1	15,4	27,6	55,4	0,5	33,4	107,1	31,4	100,6	34,3	108,4	0,9	Horiba APNA 370
TN33	0,1	9,7	14,8	26,4	52,8	9,5	14,7	26,4	53,2	0,2	32,7	104,1	30,2	97,5	32,7	105,1	0,3	Horiba APNA 370
TN35	0,5	10,6	15,6	27,1	53,5	10,4	15,6	27,1	54,1	1			30,1	96,3				Horiba APNA 370
TN36	0	9	14,1	25,4	50,9	9,1	14,1	25,4	51,8	0,1	31,3	102,8	27,9	94,2	31,3	104	0	Thermo 42 iQ
TN37	0,2	10,1	15,3	27	53,8	10	15,2	27	54,3	0,3	33,4	105	30,8	98,5	32,9	106	0,3	Horiba APNA 370
TN38	0	9,9	15,1	27	54,3	9,7	15	27	54,6	0,1	33,8	106,7	31,4	100,9	33,2	107,2	0	Environnement AS 32 M
TN39	0,9	10,1	15,1	26,7	53,2	9,9	15,1	26,8	53,4	2,1	33	103	31,3	96,8	32,2	103,4	0,9	Horiba APNA 370
TN40	0	9,6	14,8	26,4	53,1	9,5	14,6	26,5	53,6	0	32,8	104,6	30,2	97,6	32,3	104,6	-0,1	Horiba APNA 370
TN41	-0,2	9,8	15,1	26,8	53,8	9,8	14,9	26,9	54,4	0,2	31,9	101,1	29,1	95,2	31,5	102,1	0,1	Horiba APNA 370
TN42	0	11	15,6	27,5	54,7	10,6	15,6	27,4	55,6	0,2	34,8	108,8	32	102,6	34,1	109,8	0,1	Envea AC32 e
TN44	0,6	10,6	15,3	26,8	53,7	10,5	15,1	26,8	54,2	0,6	32,2	104,7	30,7	98,9	32,9	106,2	0,3	Horiba APNA 370
TN45	-0,3	9,3	14,3	25,8	51,9	9,2	14,3	25,7	52,2	0,8	32	101,6	30,2	96,5	31,6	102,2	-0,1	Teledyne T500U CAPS

5.2.3 Ozon

Tabelle 19: TN-Messwerte der ergänzenden Prüfgasangebote für Ozon

Prüfgas	PG12	PG21	PG22	PG23	PG24	PG25	PG26	PG27	PG28	PG29	PG36	Analysemethoden
Einheit	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	
TN01	0,7	120,8	31,8	0,6	29,8	113,9	31,6	121,4	121,1	31,8	0,6	Thermo 49 iQ, Thermo TE 49i
TN02	1,4	120,8	32,2	1,5	30	114,1	31,9	121,2	121,4	32,1	1,2	Horiba APOA 370
TN03	0,4	120,8	31,4	0	29,4	114	30,2	121,5	120,8	31,4	-0,1	Teledyne T400
TN05	-0,1	118,6	30,6	-0,6	28,1	111,2	30,5	119,3	118,8	30,4	-0,2	Teledyne T400
TN08	0,5	119	31	0,5	28,7	111,9	30,7	119,4	119,7	31,2	0,6	Horiba APOA 370
TN09	0,7	121	31,6	0,7	29,6	114,1	31,3	121,3	121,7	31,8	0,6	Horiba APOA 370
TN12	0,8	120,2	31,5	0,8	29,4	113	31,1	120,2	120,4	31,6	0,8	Horiba APOA 370
TN13	1	124,5	32,9	1,2	30,9	117,4	34,6	125,8	124,6	33	1,3	Thermo TE 49i
TN16	0,2	145,6	30,8	0,3	29,4	113,4	30,9	120,6	120,8	31,4	0,5	Horiba APOA 370
TN17	0,1	120,8	31,5	0,7	29,8	114,3	30	120,6	120,3	30,9	-0,9	Thermo TE 49i
TN18	0,6	116,9	30,8	0,5	28,6	110,5	29,1	117,3	117,2	30,7	0,2	Environnement O3 42 e
TN19	0,2	120,8	31,4	-0,5	29,1	113,4	31,4	121,5	120,7	31,3	0,1	Teledyne API 400 T, Teledyne T400
TN20	0,8	118,7	31,2	1	29	112	31,3	119,9	119,6	31,4	0,8	Horiba APOA 370
TN22	0	120,8	31	1	30	114,7	31,4	121,7	121,9	31,6	0,6	Horiba APOA 370
TN24	0,6	120,3	31,5	0,6	29,5	113,3	33	121,6	120,6	31,7	0,7	Thermo TE 49i
TN25	0,2	120,6	31,4	0,1	29,2	113,5	31,1	121	120,7	31,3	0,1	Thermo TE 49i
TN27	0,7	120	31,5	1	28,5	112,2	32,4	121,3	120,4	31,7	0,7	Horiba APOA 370
TN29	1,2	119,6	31,7	1,2	29,6	112,6	31,3	119,8	120	31,8	1,2	Horiba APOA 370

Prüfgas	PG12	PG21	PG22	PG23	PG24	PG25	PG26	PG27	PG28	PG29	PG36	Analysemethoden
Einheit	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	nmol/ mol	
TN32	1	119,1	31,3	1,1	29,1	111,9	31,1	119,2	119,4	31,4	0,9	Horiba APOA 370
TN33	0	118,7	30,6	0	28,4	111,6	30,4	119,2	119,5	30,8	0,1	Horiba APOA 370
TN34	0	118,2	31,5	0	29,1	112,9	31,2	120,4	120,6	31,6	0	Horiba APOA 370
TN35	0,7	118,4	31	0,9	29,1	111,3	30,7	118,9	119,1	31,2	0,2	Horiba APOA 370
TN36	-1	119,4	30,5	-0,2	28,8	113	30,7	120,2	119,5	30,1	-1,1	Thermo 49 iQ
TN37	0,5	122	31,8	0,9	29,8	115	30,9	122	122	31,8	0,3	Horiba APOA 370
TN38	-1,6	118,3	29,3	-1,6	27,3	111,2	29,4	118,8	118,7	29,4	-1,6	Horiba APOA 370
TN39	-0,5	117,5	30	-0,4	27,5	110,3	29,6	117,7	118	30,1	-0,2	Horiba APOA 370
TN40	0,5	120,2	31,3	0,4	29	113	31,1	120,5	120,8	31,4	0,5	Horiba APOA 370
TN41	0,4	120,5	31,2	0,3	28,4	112,1	33	121,4	120,4	31,5	0,9	Environnement O3 42 M, Horiba APOA 370
TN42	1,1	120,2	31,9	0,6	28,9	112,6	32,9	121,5	121,5	32,5	1,9	Environnement O3 42 e
TN43	0,5	121,5	31,8	0,5	29,7	114,5	31,3	121,8	121,9	31,9	0,3	Environnement O3 42 e
TN44	0,3	118,6	30,9	0,1	28,8	113,7	31,2	121,2	121,3	31,6	0,5	Horiba APOA 370

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Prüfgasangebot PG 2 – Komponente Stickstoffdioxid	23
Abbildung 2:	Prüfgasangebot PG 4 – Komponente Stickstoffdioxid	24
Abbildung 3:	Prüfgasangebot PG 6 – Komponente Stickstoffdioxid	25
Abbildung 4:	Prüfgasangebot PG 8 – Komponente Stickstoffdioxid	26
Abbildung 5:	Prüfgasangebot PG 10 – Komponente Stickstoffdioxid	27
Abbildung 6:	z-score Übersicht Stickstoffdioxid.....	28
Abbildung 7:	Prüfgasangebot PG 1 – Komponente Stickstoffmonoxid	30
Abbildung 8:	Prüfgasangebot PG 2 – Komponente Stickstoffmonoxid	31
Abbildung 9:	Prüfgasangebot PG 4 – Komponente Stickstoffmonoxid	32
Abbildung 10:	Prüfgasangebot PG 8 – Komponente Stickstoffmonoxid	33
Abbildung 11:	Prüfgasangebot PG 10 – Komponente Stickstoffmonoxid	34
Abbildung 12:	z-score Übersicht Stickstoffmonoxid	35
Abbildung 13:	Prüfgasangebot PG 3 – Komponente Ozon	37
Abbildung 14:	Prüfgasangebot PG 5 – Komponente Ozon	38
Abbildung 15:	Prüfgasangebot PG 7 – Komponente Ozon	39
Abbildung 16:	Prüfgasangebot PG 9 – Komponente Ozon	40
Abbildung 17:	Prüfgasangebot PG 11 – Komponente Ozon	41
Abbildung 18:	z-score Übersicht Ozon.....	42
Abbildung 19:	E_n -Zahlen Stickstoffdioxid	45
Abbildung 20:	E_n -Zahlen Stickstoffmonoxid	47
Abbildung 21:	E_n -Zahlen Ozon.....	49
Abbildung 22:	Standardabweichung der Stickstoffdioxid-Messung in Abhängigkeit von der Konzentration	50
Abbildung 23:	Relative Standardabweichung der Stickstoffdioxid-Messung in Abhängigkeit von der Konzentration.....	51
Abbildung 24:	Linearität der Stickstoffdioxid-Messung nach TN.....	52
Abbildung 25:	Residuen der NO_2 -Messungen.....	53
Abbildung 26:	Linearität der Stickstoffmonoxid-Messung nach TN.....	54
Abbildung 27:	Residuen der NO-Messungen.....	55
Abbildung 28:	P003 Ozon-Konzentration im Nullgas.....	57
Abbildung 29:	P004 Mittelwert der Ozon-Konzentration für das Angebot 30 nmol/mol.....	58
Abbildung 30:	P005 Mittelwert der Ozon-Konzentration für das Angebot 120 nmol/mol	59
Abbildung 31:	Angebot Prüfgas PG 23; Nullgas mit 30 % rel. Feuchte	60
Abbildung 32:	Querempfindlichkeit Ozon; Nullgas mit 30 % rel. Feuchte	61
Abbildung 33:	Prüfgasangebot PG 24; 30 ppb Ozon + 30 % rel. Feuchte.....	62

Abbildung 34:	Querempfindlichkeit Ozon; 30 nmol/mol Ozon mit 30 % rel. Feuchte	63
Abbildung 35:	Prüfgasangebot PG 25; 120 ppb Ozon + 30 % rel. Feuchte.....	64
Abbildung 36:	Querempfindlichkeit Ozon; 120 nmol/mol Ozon mit 30 % rel. Feuchte	65
Abbildung 37:	Prüfgasangebot PG 26; 30 ppb Ozon + Organische Störkomponenten (BTEX).....	66
Abbildung 38:	Querempfindlichkeit Ozon; 30 nmol/mol Ozon mit organischen Störkomponenten.....	67
Abbildung 39:	Prüfgasangebot PG 27; 120 ppb Ozon + Organische Störkomponenten (BTEX)	68
Abbildung 40:	Querempfindlichkeit Ozon; 120 nmol/mol Ozon mit organischen Störkomponenten.....	69
Abbildung 41:	P011 Mittelwert der Stickstoffmonoxid-Konzentration für das Angebot 50 nmol/mol NO	71
Abbildung 42:	P011 Mittelwert der Stickstoffdioxid-Konzentration für das Angebot 30 nmol/mol NO ₂	72
Abbildung 43:	P012 Mittelwert der Stickstoffmonoxid-Konzentration für das Angebot 150 nmol/mol NO	73
Abbildung 44:	P012 Mittelwert der Stickstoffdioxid-Konzentration für das Angebot 100 nmol/mol NO ₂	74
Abbildung 45:	Prüfgasangebot PG 32; 50 nmol/mol NO 30 % rel. Feuchte.....	75
Abbildung 46:	Prüfgasangebot PG 32; 30 nmol/mol NO ₂ 30 % rel. Feuchte	76
Abbildung 47:	Querempfindlichkeit Stickstoffmonoxid; 50 nmol/mol NO mit 30 % rel. Feuchte.....	77
Abbildung 48:	Querempfindlichkeit Stickstoffdioxid; 30 nmol/mol NO ₂ mit 30 % rel. Feuchte.....	78
Abbildung 49:	Prüfgasangebot PG 33; 150 nmol/mol NO + 30 % rel. Feuchte.....	79
Abbildung 50:	Prüfgasangebot PG 33; 100 nmol/mol NO ₂ + 30 % rel. Feuchte.....	80
Abbildung 51:	Querempfindlichkeit Stickstoffmonoxid; 150 nmol/mol NO mit 30 % rel. Feuchte.....	81
Abbildung 52:	Querempfindlichkeit Stickstoffdioxid; 100 nmol/mol NO ₂ mit 30 % rel. Feuchte.....	82
Abbildung 53:	Benzol-Konzentration ORSA Proben 1 A und 1 B	84
Abbildung 54:	Benzol-Konzentration ORSA Proben 2 A und 2 B	85

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Anzahl der TN-Verfahren	6
Tabelle 2:	TN-Liste	9
Tabelle 3:	Eingesetzte Messverfahren	10
Tabelle 4:	Anforderungen an Null- und Prüfgas	18
Tabelle 5:	Prüfgasangebote Bewertungsteil.....	18
Tabelle 6:	Kenngößen der TN-Messwerte	20
Tabelle 7:	z-score-Auswertung Stickstoffdioxid.....	22
Tabelle 8:	z-score-Auswertung Stickstoffmonoxid.....	29
Tabelle 9:	z-score-Auswertung Ozon.....	36
Tabelle 10:	E _n -Zahlen und Standardunsicherheiten für die NO ₂ - Bewertungsangebote	44
Tabelle 11:	E _n -Zahlen und Standardunsicherheiten für die NO- Bewertungsangebote	46
Tabelle 12:	E _n -Zahlen und Standardunsicherheiten für die O ₃ - Bewertungsangebote	48
Tabelle 13:	Messwerte und Kenngößen – Probe ORSA - Teilprobe 1 A.....	86
Tabelle 14:	Messwerte und Kenngößen – Probe ORSA - Teilprobe 1 B.....	86
Tabelle 15:	Messwerte und Kenngößen – Probe ORSA - Teilprobe 2 A.....	87
Tabelle 16:	Messwerte und Kenngößen – Probe ORSA - Teilprobe 2 B.....	87
Tabelle 17:	TN-Messwerte der ergänzenden Prüfgasangebote für Stickstoffmonoxid	88
Tabelle 18:	TN-Messwerte der ergänzenden Prüfgasangebote für Stickstoffdioxid.....	91
Tabelle 19:	TN-Messwerte der ergänzenden Prüfgasangebote für Ozon.....	93

Impressum

Herausgeber	Landesamt für Natur, Umwelt und Klima Nordrhein-Westfalen (LANUK NRW) Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen Telefon 02361 305-0 poststelle@lanuk.nrw.de www.lanuk.nrw.de
Bearbeitung	Thorsten Zang, Marion Heße (beide LANUK)
Stand	Juli 2026
Veröffentlichung	Juli 2026
Titelbild	Rupert Oberhäuser
ISSN	3052-9409 (Online), LANUK-Fachberichte

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

Landesamt für Natur, Umwelt und Klima
Nordrhein-Westfalen

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

www.lanuk.nrw.de
