



# Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES)

Stickoxide und Ozon

vom 13. bis 15. September 2016

[LANUV-Fachbericht 94](#)



---

# **Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES)**

Stickoxide und Ozon

vom 13. bis 15. September 2016

[LANUV-Fachbericht 94](#)

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen  
Recklinghausen 2019

---

## IMPRESSUM

Herausgeber	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen Telefon 02361 305-0 Telefax 02361 305-3215 E-Mail: <a href="mailto:poststelle@lanuv.nrw.de">poststelle@lanuv.nrw.de</a>
Autoren	Thorsten Zang und Alfred Wagner (LANUV)
Bildnachweis	LANUV
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 • Telefonansagedienst (02 01) 1 97 00 • WDR-Videotext
Bereitschaftsdienst	Nachrichtenbereitschaftszentrale des LANUV (24-Std.-Dienst) Telefon 0201 714488

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

## Inhalt

1.	Einleitung .....	5
1.1.	Ziele des Ringversuches .....	5
1.2.	Zeitplan .....	6
1.3.	Teilnehmerliste .....	8
1.4.	Übersicht über die eingesetzten Messverfahren .....	9
1.5.	Erläuterung Bewertungsteil und ergänzende Prüfgasangebote .....	10
2.	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	10
2.1.	Vergleich der Vorgabewerte mit den Teilnehmermedianen.....	11
2.1.1.	Stickstoffdioxid .....	12
2.1.2.	Ozon .....	13
2.1.3.	Stickstoffmonoxid .....	14
3.	Bewertungsteil.....	14
3.1.	Bewertung nach dem z'-score Verfahren.....	14
3.2.	Ermittlung der Vorgabekonzentration (Sollkonzentration) und der Unsicherheit der Eignungsbekanntgabe .....	15
3.3.	Prüfgasangebote .....	16
3.4.	Kenngrößen der Teilnehmermesswerte.....	17
3.5.	z'-score Auswertung Stickstoffdioxid .....	18
3.6.	z'-score Auswertung Ozon.....	26
3.7.	z'-score Auswertung Stickstoffmonoxid .....	34
4.	Ergänzende Prüfgasangebote und Auswertungen.....	42
4.1.	Messunsicherheiten der Teilnehmer – E <sub>n</sub> -Zahlen .....	42
4.1.1.	En-Zahlen Stickstoffdioxid .....	43
4.1.2.	En-Zahlen Ozon .....	45
4.1.3.	En-Zahlen Stickstoffmonoxid .....	47
4.2.	Vorgabewerte Ergänzende Prüfgasangebote .....	49
4.3.	Kenngrößen der Teilnehmermesswerte.....	50
4.4.	Robuste Auswertung GPT – PG1 bis PG15 .....	51
4.4.1.	Stickstoffdioxid .....	51
4.4.2.	Ozon .....	61
4.4.3.	Stickstoffmonoxid .....	68
4.5.	Störkomponenten für Ozon in Anlehnung an DIN EN 14625 .....	77
4.5.1.	Wasserdampf .....	77
4.5.2.	Aromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX) .....	81
4.6.	Vergleichsmessungen ORSA-Röhrchen.....	84
4.6.1.	Benzol .....	84
4.6.2.	Toluol .....	87
4.6.3.	m-/p-Xylol .....	90
4.6.4.	o-Xylol .....	93
4.6.5.	Ethylbenzol.....	96
5.	Anhang: Teilnehmerwerte der Ergänzungsangebote .....	99
5.1.	ORSA-Vergleichsmessungen .....	99
5.2.	Ergänzende Prüfgasangebote .....	100
5.2.1.	Stickstoffmonoxid .....	100

5.2.2. Stickstoffdioxid (mit CAPS).....	101
5.2.3. Ozon .....	102

## 1. Einleitung

In der Zeit vom 13. bis 15. September 2016 fand im LANUV NRW ein Ringversuch der staatlichen Immissionsmessstellen der Bundesländer (STIMES) statt. Der Ringversuch beinhaltete die Messkomponenten Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Ozon. Folgende Messverfahren waren beteiligt:

**Tabelle 1; Anzahl der Teilnehmer**

Anzahl der Teilnehmer	Verfahren	Anzahl
19	Chemilumineszenz (NO und NO <sub>2</sub> )	20
	UV-Absorption CAPS (NO <sub>2</sub> )	3
	UV-Absorption (Ozon)	21

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

### 1.1. Ziele des Ringversuches

- Vergleich der Messergebnisse für verschiedene Prüfgaskonzentrationen im Bereich der Grenzwerte und typischer Außenluftbedingungen
- Vorgabe von Referenzwerten mit definierter Unsicherheit
- Feuchtigkeitseinfluss bei Stickstoffdioxid-Konzentrationen im Bereich der Grenzwerte und typischer Außenluftbedingungen
- Vergleich der Messunsicherheiten der Teilnehmer
- Überprüfung der Querempfindlichkeiten gegenüber Ozon nach DIN EN 14625 für ausgewählte Komponenten

## 1.2. Zeitplan

*Dienstag, den 13.09.2016*

Uhrzeit				
Von	Bis	Was?	Wo?	Prüfgas
08:00		Anreise und Aufbau der Geräte im Technikum	Technikum	
		Kontrollkalibrierung Teilnehmer		
14:00	16:00	Nullgas		
15:45	16:30	<b>Begrüßung und Eingangsbesprechung</b>	Saal A 24	
		<b>Nachtangebot N1 GPT</b>	Technikum	
16:30	17:15	Nullgas		PG 1
17:30	18:15	500 ppb NO		PG 2
18:30	19:15	GPT 300 ppb NO / 200 ppb NO <sub>2</sub>		PG 3
19:30	20:15	200 ppb Ozon		PG 4
20:30	21:15	200 ppb NO		PG 5
21:30	22:15	GPT 100 ppb NO / 100 ppb NO <sub>2</sub>		PG 6
22:30	23:15	100 ppb Ozon		PG 7
23:30	00:15	GPT 140 ppb NO / 60 ppb NO <sub>2</sub>		PG 8
00:30	01:15	60 ppb Ozon		PG 9
01:30	02:15	GPT 175 ppb NO / 25 ppb NO <sub>2</sub>		PG 10
02:30	03:15	25 ppb Ozon		PG 11
03:30	04:15	50 ppb NO		PG 12
04:30	05:15	GPT 36 ppb NO / 14 ppb NO <sub>2</sub>		PG 13
05:30	06:15	14 ppb Ozon		PG 14
06:30	07:15	Nullgas		PG 15

*Mittwoch, den 14.09.2016*

Uhrzeit				
Von	Bis	Was?	Wo?	Prüfgas
08:00	08:45	<b>Kalibrierzeit, Nullgas auf der Leitung</b>		
		<b>Bewertungsangebote für die z'score Auswertung PG16 bis PG29</b>		
09:00	09:45	500 ppb NO		PG 16
10:00	10:45	GPT 300 ppb NO / 200 ppb NO <sub>2</sub>		PG 17
11:00	11:45	200 ppb Ozon		PG 18
12:00	12:45	200 ppb NO		PG 19
13:00	13:45	GPT 100 ppb NO / 100 ppb NO <sub>2</sub>		PG 20
14:00	14:15	<b>Zwischenergebnis / Besprechung</b>	Technikum/ Saal A 24	
14:00	14:45	100 ppb Ozon		PG 21
15:00	15:45	GPT 140 ppb NO / 60 ppb NO <sub>2</sub>		PG 22
16:00	16:45	60 ppb Ozon		PG 23



Uhrzeit				
Von	Bis	Was?	Wo?	Prüfgas
17:00	17:45	GPT 175 ppb NO / 25 ppb NO <sub>2</sub>		PG 24
18:00	18:45	25 ppb Ozon		PG 25
19:00	19:45	50 ppb NO		PG 26
20:00	20:45	GPT 36 ppb NO / 14 ppb NO <sub>2</sub>		PG 27
21:00	21:45	14 ppb Ozon		PG 28
22:00	22:45	Nullgas		PG 29
		<b>Nachtangebot N2 - Querempfindlichkeit Ozon</b>		
23:00	23:45	Ozon 112 ppb		PG 30
00:00	00:45	Nullgas + 10 rel. Feuchte		PG 31
01:00	01:45	Nullgas + 25 rel. Feuchte		PG 32
02:00	02:45	Ozon 112 ppb + 10 % Feuchte		PG 33
03:00	03:45	Ozon 112 ppb + 25 % Feuchte		PG 34
04:00	04:45	Nullgas		PG 35

**Donnerstag, den 15.09.2016**

Uhrzeit				
Von	Bis	Was?	Wo?	Prüfgas
05:00	05:45	Ozon 112 ppb		PG 36
06:00	06:45	Ozon 112 ppb + je ca. 5 µg/m <sup>3</sup> BTEX		PG 37
07:00	07:45	Ozon 112 ppb + 100 µg/m <sup>3</sup> m-Xylol		PG 38
08:00	08:45	<b>Kalibrierzeit, Nullgas auf der Leitung</b>		
09:00	09:45	Ozon 112 ppb + 220 µg/m <sup>3</sup> Xylol		PG 39
10:00	10:45	Ozon 112 ppb		PG 40
10:00	11:00	<b>Abschlussbesprechung</b>	Saal A 24	
11:00		Nullgas		
17:00		Ende der Arbeiten im Technikum		

### 1.3. Teilnehmerliste

**Tabelle 2: Teilnehmerliste**

Messstelle	Straße	PLZ	Ort
LANUV NRW Fachbereich 43	Wallneyer Straße 6	45133	Essen
LANUV NRW Fachbereich 42	Wallneyer Straße 6	45133	Essen
Umweltbundesamt Außenstelle Langen	Paul-Ehrlich-Straße 29	63225	Langen
Landesamt für Umwelt, Na- turschutz und Geologie (LUNG) Mecklenburg-Vorpommern	Goldberger Straße 12	18273	Güstrow
Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie	Göschwitzer Straße 41	07745	Jena
Landesamt für Umwelt- schutz Sachsen-Anhalt Außenstelle Magdeburg	Wallonerberg 6-7	39104	Magdeburg
Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie (HLNUG)	Rheingastr. 186	65203	Wiesbaden
Staatliches Umweltamt Lu- xemburg (ADENV)	1, Avenue Rock´n´Roll	L-4361	Esch-Sur-Alzette
RIVM Niederlande	Postbus 1	NL-3720	BA-Bilthoven
Landesamt für Umwelt, Rheinland-Pfalz (LfU)	Rheinallee 97-101	55118	Mainz
Bayerisches Landesamt für Umwelt	Bürgermeister-Ulrich-Str. 160	86179	Augsburg
Staatliche Betriebsgesell- schaft für Umwelt und Landwirtschaft (BfUL)	Altwahnsdorf 12	01445	Radebeul
Institut für Hygiene und Umwelt	Marckmannstraße 129a	20539	Hamburg
Staatliches Gewerbeauf- sichtsamt Hildesheim	Goslarsche Straße 3	31134	Hildesheim
Senatsverwaltung für Stadt- entwicklung und Umwelt Berlin	Brückenstraße 6	10179	Berlin
Landesamt für Landwirt- schaft, Umwelt und ländliche Räume	Oelixdorfer Straße 2	25524	Itzehoe
Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden- Württemberg (LUBW)	Großoberfeld 3	76135	Karlsruhe
Landesamt für Umwelt (LfU) Brandenburg	Seeburger Chaussee 2	14476	Potsdam

## 1.4. Übersicht über die eingesetzten Messverfahren

**Tabelle 3: Eingesetzte Messverfahren**

Teiln.-Nr.	Ringl.-Nr.	Messgerät
1	3	AC 32M
3	1	AC 32M
5	12	API 200E
6	15	APNA 370
7	10	APNA 370
8	17	APNA 370
9	21	APNA 370
10	24	APNA 370
11	6	APNA 370
12	14	APNA 370
13	8	APNA 370
14	23	APNA 370
15	20	APNA 370
16	16	APNA 370
17	11	APNA 370
18	7	APNA 370
19	4	APNA 370
20	16	TE 42i
21	19	TE 42i
22	1	TE 42i
31	1	AS 32M
32	15	T500U
33	14	T500U
51	15	APOA 370
52	10	APOA 370
53	6	APOA 370
54	14	APOA 370
55	8	APOA 370
56	1	APOA 370
57	20	APOA 370
58	11	APOA 370
59	7	APOA 370
60	24	APOA 370 (P)
61	16	ML 9811
62	1	O3 41M
63	3	O3 42M
64	19	T400
65	17	TE 49i
66	23	TE 49i
67	12	TE 49i
68	16	TE 49i
69	19	TE 49i
70	4	TE 49i
71	21	TE 49i

## 1.5. Erläuterung Bewertungsteil und ergänzende Prüfgasangebote

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

- 1) Einen Bewertungsteil
- 2) Ergänzende Angebote und Auswertungen

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

Neben der reinen Eignungsbekanntgabe finden im Rahmen des STIMES-Arbeitskreises umfangreiche weitere Untersuchungen statt. Dazu gehört z. B. die Bestimmung des Einflusses von Störkomponenten (Querempfindlichkeiten). Die Festlegung der zusätzlich dotierten Angebote erfolgt in Abstimmung mit den Teilnehmern aus dem STIMES-Arbeitskreis. Die Ergebnisse aus diesem Zusatzangebot sind nicht Bestandteil der generellen Eignungsbeurteilung. Sie können den Teilnehmern aber wichtige Zusatzinformationen liefern.

## 2. Zusammenfassung der Ergebnisse

Zur Überprüfung der Plausibilität wurden in Abschnitt 2.1 die Vorgabewerte komponentenweise mit den Teilnehmermedianen verglichen. Es konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Vorgabewerten und den jeweiligen Teilnehmermedianen festgestellt werden (Vergleich Tabelle 8 und Tabelle 9). Die Standardabweichung der Teilnehmermesswerte für die Bewertungsangebote ist in etwa konstant. Die robusten Vorgabewerte  $X^*$  und Standardabweichungen  $s^*$  nach DIN ISO 13528 Anhang C stimmen gut mit dem Median der Teilnehmermesswerte und der einfachen Standardabweichung aus den Teilnehmermesswerten überein (Tabelle 8 und Tabelle 9).

Alle Teilnehmer erfüllen die Anforderungen der z'-score Bewertung wie in Abschnitt 3.1 beschrieben. Die Anschnitte 3.5 bis 3.7 zeigen die Ergebnisse der Teilnehmer mit den z'-score Auswertungen. Die z'-scores liegen, mit einer einzigen Ausnahme bei der Komponente Stickstoffdioxid, für alle Angebote und Teilnehmer unterhalb 2. Dies unterstreicht die hohe Ergebnisqualität der Teilnehmer. Alle Teilnehmer 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 Teilnehmern angegebenen Unsicherheiten die  $E_n$ -Zahlen nach DIN ISO 13528 berechnet (siehe Kapitel 4.1). Die überwiegende Anzahl der Teilnehmer konnte Angaben zur Messunsicherheit machen. Bis auf einen einzigen Wert bei der Komponente Stickstoffdioxid überschritt keine der berechneten  $E_n$ -Zahlen einen Betrag von 1.

Darüber hinaus enthält dieser Bericht in Abschnitt 4.4 als weitere ergänzende Auswertung die robuste Auswertung der Angebote PG 1 bis PG 15. Die robuste Auswertung soll wertvolle Hinweise auf statistische Auffälligkeiten in Bezug auf die Messwerte der anderen Teilnehmerverfahren geben. Sie dient nicht zur Leistungsbewertung der Teilnehmer. Die Gasphasentitrations der Angebote PG 1 bis PG 15 wurden hierzu mittels des robusten Mittelwertes (siehe Tabelle 17) und der robusten Standardabweichung (siehe Tabelle 18) aus-

gewertet. Hierbei ergeben sich Toleranzbereiche, die um den Faktor 2 bis 3 kleiner sind als bei den z'-score-Auswertungen im Bewertungsteil. Zudem enthalten die Auswertungen auch die Ergebnisse an oder unterhalb der Bestimmungsgrenze (Nullgase und Restwerte). Trotz dieser deutlich kleineren Toleranzbereiche werden die Anforderungen, von einzelnen Ausnahmen abgesehen, an das Teilnahmeverfahren erfüllt. Es zeigt sich auch hier die hohe Qualität der Teilnehmermesswerte.

Als ergänzende Prüfgasangebote wurden bei diesem Ringversuch die Angebote PG 30 bis PG 40 zur Ermittlung der Querempfindlichkeiten von Ozonmessgeräten dosiert. Die Konzentrationen der Störkomponenten wurden dabei nicht nach den Vorgaben der DIN EN 14625 gewählt, sondern an realere Situationen angepasst. Bei 25 % rel. Feuchte zeigt sich bei allen Messgeräten ein leichter Minderbefund (ca. 1,5 nmol/mol). Ein Gemisch von je 5 µg/m<sup>3</sup> BTEX führt zu Mehrbefunden von etwa 2,5 nmol/mol. Die Dosierung von m-Xylol führt zu einer Analysator abhängigen Querempfindlichkeit. Bei 220 µg/m<sup>3</sup> m-Xylol wird von einem Teilnahmeverfahren die zulässige Grenze für die Querempfindlichkeit überschritten

In Abschnitt 4.6 befindet sich eine Übersicht über die Ergebnisse der BTEX-Vergleichsmessungen der ORSA-Röhrchen.

## 2.1. Vergleich der Vorgabewerte mit den Teilnehmermedianen

Zum Vergleich der Vorgabewerte (Sollwerte) mit den Medianen der Teilnehmer werden für Bewertungsangebote die Mediane gegen die Vorgabewerte aufgetragen und der funktionale Zusammenhang mit Hilfe der linearen Regression ermittelt. Steigung und Achsenabschnitt wurden auf, im statistischen Sinne signifikante, Unterschiede von 1 bzw. 0 hin durch Berechnung der folgenden Prüfgrößen untersucht.

Für die Steigung

$$PG_s = \frac{m-1}{s_m}$$

m = Steigung der Kalibriergeraden

s<sub>m</sub> = Standardfehler der Steigung

und für den Achsenabschnitt

$$PG_b = \frac{b-0}{s_b}$$

b = Achsenabschnitt

s<sub>b</sub> = Standardfehler des Achsenabschnittes

Diese Prüfgrößen wurden mit dem Tabellenwert der t-Verteilung für eine Wahrscheinlichkeit von 95 % verglichen (t<sub>0,95</sub>). Auf diese Weise lassen sich systematische (Achsenabschnitt) oder relative Unterschiede zwischen Sollwert und Median einfach feststellen.

Zusammengefasst ergibt sich:

**Tabelle 4: Vergleich mit dem Median**

Komponente	m	b	s <sub>m</sub>	s <sub>b</sub>	PG <sub>m</sub>	PG <sub>b</sub>	t <sub>0,95</sub>
NO <sub>2</sub>	0,9828	0,26	0,00084	0,079	20,60	3,26	2,78
Ozon	1,0103	-0,10	0,00129	0,115	8,00	0,89	2,78
NO	0,9936	0,48	0,00135	0,355	4,73	1,35	2,78

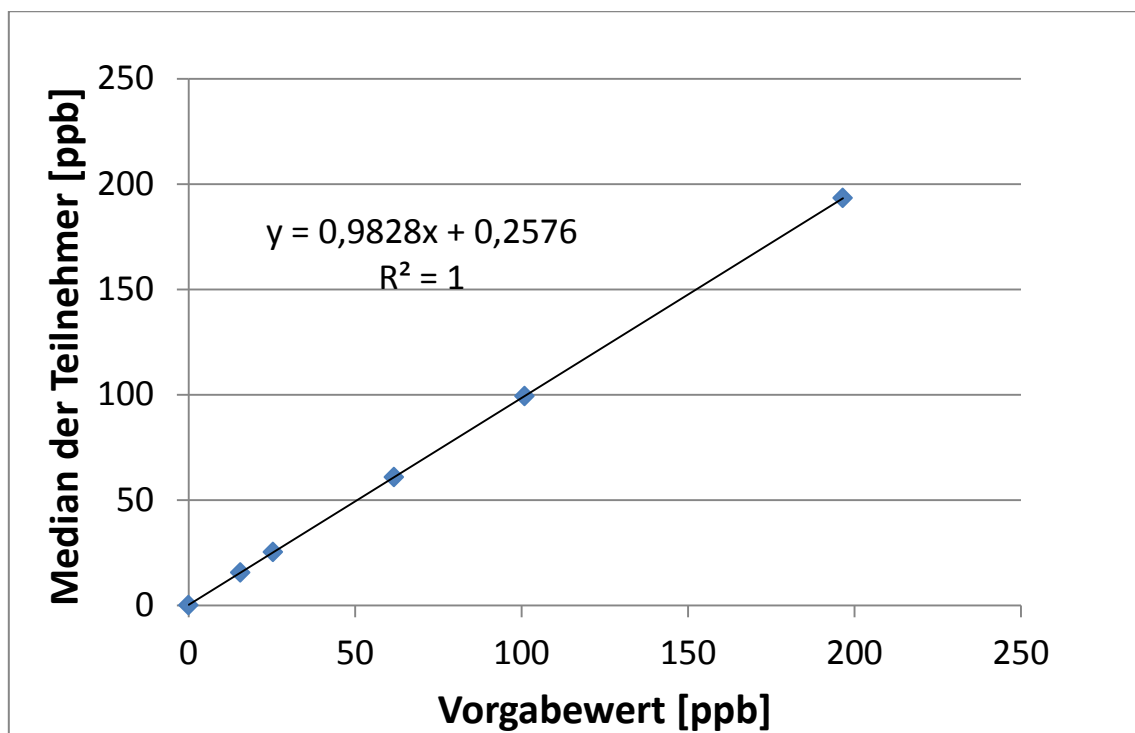
Der Vergleich von  $PG_s$  und  $PG_b$  mit  $t_{0,95}$  zeigt, dass insbesondere die Unterschiede der Steigungen zwar statistisch signifikant von 1 sind, der Bereich der zulässigen Unsicherheit des Vorgabewertes ( $< 0,3 \sigma$ ) wird aber eingehalten (Vergleiche hierzu mit Tabelle 8). Somit können keine relevanten Unterschiede zwischen robuster Medianauswertung und den Sollwerten festgestellt werden.

### 2.1.1. Stickstoffdioxid

Der Vergleich Vorgabewerte (Sollwerte) mit den Medianen der Teilnehmer zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt 0,983 und der Achsenabschnitt 0,26 ppb.

**Tabelle 5: Medianvergleich Stickstoffdioxid**

Prüfgasangebot	Vorgabewert [ppb]	Median [ppb]
PG17	196,5	193,4
PG20	100,9	99,3
PG22	61,7	60,9
PG24	25,3	25,3
PG27	15,5	15,6
PG1	0,0	0,1



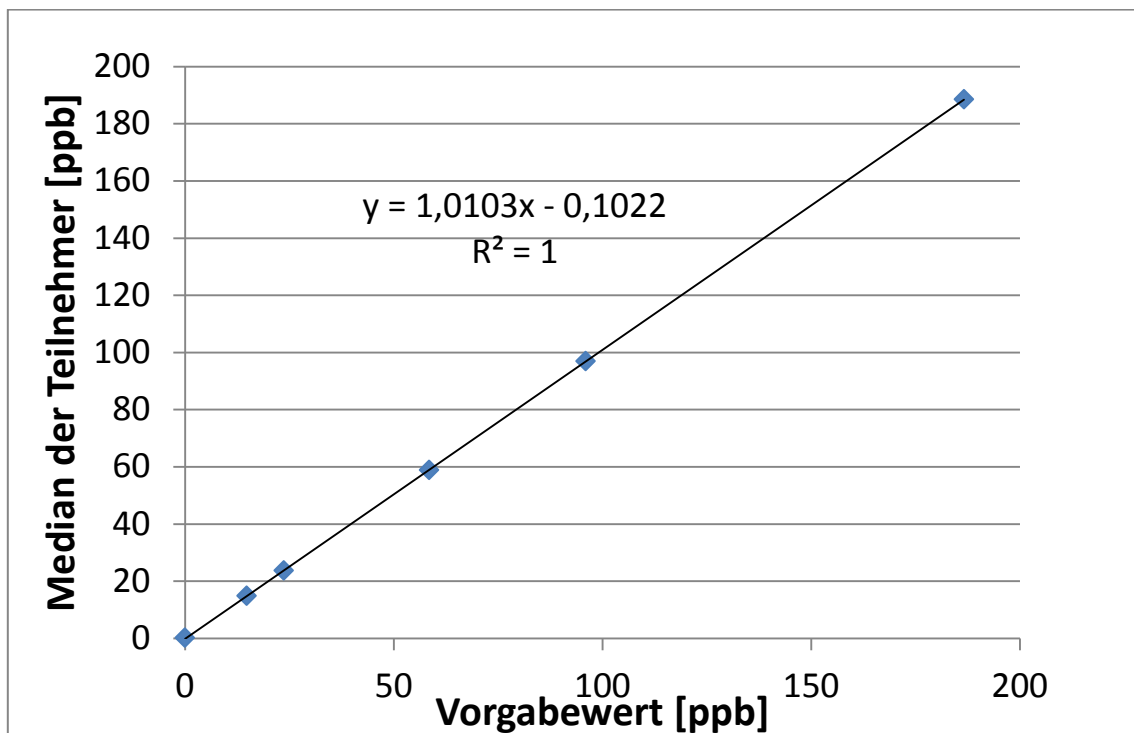
**Abbildung 1:** Vergleich von Vorgabewert und Median für die Komponente Stickstoffdioxid

### 2.1.2. Ozon

Der Vergleich Vorgabewerte (Sollwerte) mit den Medianen der Teilnehmer zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt 1,01 und der Achsenabschnitt -0,10 ppb.

**Tabelle 6: Medianvergleich Ozon**

Prüfgasangebot	Vorgabewert [ppb]	Median [ppb]
PG18	186,6	188,5
PG21	96,0	96,9
PG23	58,5	58,8
PG25	23,7	23,7
PG28	14,8	14,8
PG1	0,0	0,2



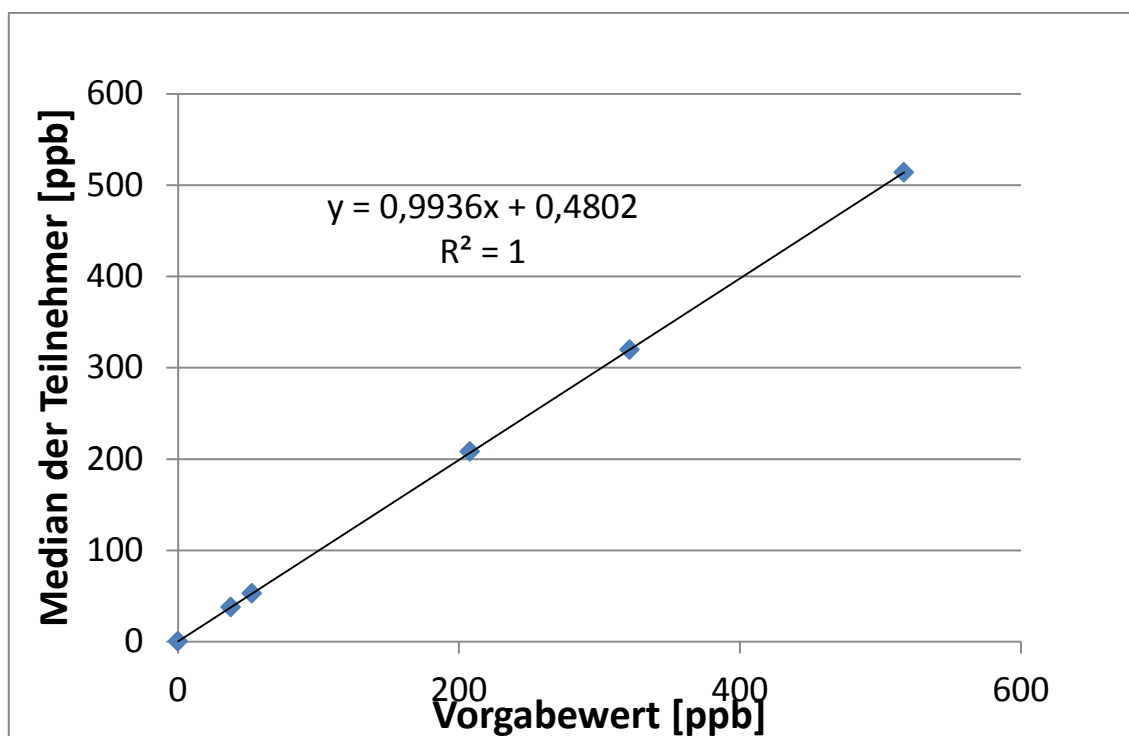
**Abbildung 2:** Vergleich von Vorgabewert und Median für die Komponente Ozon

### 2.1.3. Stickstoffmonoxid

Der Vergleich Vorgabewerte (Sollwerte) mit den Medianen der Teilnehmer zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt 0,994 und der Achsenabschnitt 0,48 ppb.

**Tabelle 7:** Medianvergleich Stickstoffmonoxid

Prüfgasangebot	Vorgabewert [ppb]	Median [ppb]
PG16	516,8	513,8
PG17	321,4	319,6
PG19	207,7	207,9
PG26	52,6	52,8
PG27	37,6	37,8
PG1	0,0	0,0



**Abbildung 3:** Vergleich von Vorgabewert und Median für die Komponente Stickstoffmonoxid

## 3. Bewertungsteil

### 3.1. Bewertung nach dem z'-score Verfahren

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

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



Der z'-score wird nach folgender Formel berechnet

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

$z'$	z'-score
$x$	Konzentration einzelner Teilnehmer
$X$	Vorgabewert (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 Teilnehmern, die z'-score-Beträge größer als 2 erzielt haben, empfohlen, ihr Analysenverfahren zu überprüfen. Um für eine Ringversuchskomponente die Bewertung "erfolgreiche Teilnahme" zu erhalten, muss für mindestens zwei der 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

Der Vorgabewert der Bewertungsangebote wurde aus dem Mittelwert der Messwerte des Referenzverfahrens der beiden nationalen Referenzlaboratorien (LANUV NRW und UBA) berechnet. Durch den Einsatz zertifizierter Referenzmaterialien und rückführbarer Prüfmittel bei der Kalibrierung ist das Messergebnis auf international anerkannte Normale rückführbar.

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. Die Plausibilität der Vorgabewerte wurde über den robusten Vergleich mit dem Teilnehmermedian jedes Prüfgasangebotes geprüft (siehe Kapitel 2.1).

Die zulässige Unsicherheit eines Teilnehmermesswertes erfolgt in Anlehnung an die Durchführungsbestimmung für Messstellen im Sinne des § 29 b BImSchG. Die Unsicherheit  $U_{\text{Vorgabe}}$  setzt sich zusammen aus der Unsicherheit des Referenzwertes und der zulässigen Unsicherheit des Teilnehmermesswertes  $U_{\text{Lab}}$  bzw. in der Nähe des Nullpunktes der Unsicherheit des Nullpunktes  $U_0$ .

Die zulässige Unsicherheit  $U_{\text{Lab}}$  des Teilnehmermesswertes leitet sich von den Qualitätszielen der EU-Luftqualitätsrichtlinie bzw. der 39. BImSchV ab. Sie entspricht der Hälfte der Präzisionsvorgabe der EU-Luftqualitätsrichtlinie.

Für Messungen in der Nähe des Nullpunktes wird die Unsicherheit als beste Schätzung angenommen mit:

Komponente	$U_0$
Stickstoffdioxid	2 ppb
Stickstoffmonoxid	2 ppb
Ozon	2 ppb

Die erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes wird berechnet nach  
für  $U_{\text{lab}} > U_0$

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

und für  $U_{\text{lab}} \leq U_0$

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

Die Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung beträgt dann:

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

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 %. Daher enthält die Unsicherheit des Referenzwertes  $U_{\text{ref}}$  neben der Unsicherheit des Referenzmessverfahrens noch einen Aufschlag für eine mögliche Inhomogenität von 0,7 % der dosierten Konzentration.

### 3.3. Prüfgasangebote

**Tabelle 8:** Prüfgasangebote Bewertungsteil

Prüfgasangebot	Komponente	Einheit	zugewiesener Wert	$U_{\text{ref}}$	$U_{\text{lab}}$	$\sigma$
PG17	NO <sub>2</sub>	ppb	197	6	15	8,1
PG20	NO <sub>2</sub>	ppb	101	4	8	4,5
PG22	NO <sub>2</sub>	ppb	62	3	5	2,9
PG24	NO <sub>2</sub>	ppb	25	2	2	1,4
PG27	NO <sub>2</sub>	ppb	16	2	2	1,4
PG16	NO	ppb	517	12	39	20,4
PG17	NO	ppb	321	8	24	12,6
PG19	NO	ppb	209	6	16	8,5
PG26	NO	ppb	53	2	4	2,2
PG27	NO	ppb	38	2	3	1,8
PG18	O <sub>3</sub>	ppb	186,6	3,1	14,0	7,2
PG21	O <sub>3</sub>	ppb	96,0	2,2	7,2	3,8
PG23	O <sub>3</sub>	ppb	58,5	1,7	4,4	2,4
PG25	O <sub>3</sub>	ppb	23,7	1,2	1,8	1,1
PG28	O <sub>3</sub>	ppb	14,8	1,1	1,6	1,0

### 3.4. Kenngrößen der Teilnehmermesswerte

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

**Tabelle 9:** Kenngrößen der Teilnehmermesswerte für die Angebote des Bewertungsteiles

Prüfgasan- gebot	Kom- ponen- te	Median [ppb]	s [ppb]	s rel	$X^*$ [ppb]	$s^*$ [ppb]
PG17	NO <sub>2</sub>	193,4	4,0	2,07 %	194,2	4,7
PG20	NO <sub>2</sub>	99,3	1,9	1,96 %	99,7	2,7
PG22	NO <sub>2</sub>	60,9	1,3	2,07 %	61,0	1,6
PG24	NO <sub>2</sub>	25,3	1,2	4,58 %	25,4	1,1
PG27	NO <sub>2</sub>	15,6	0,4	2,86 %	15,5	0,4
PG16	NO	513,8	7,6	1,47 %	513,5	6,2
PG17	NO	319,6	4,7	1,47 %	319,2	4,4
PG19	NO	207,9	3,1	1,47 %	207,7	2,6
PG26	NO	52,8	1,0	1,90 %	52,7	1,0
PG27	NO	37,8	0,8	2,00 %	37,7	0,7
PG18	O <sub>3</sub>	188,5	2,0	1,07 %	188,2	2,2
PG21	O <sub>3</sub>	96,9	1,1	1,17 %	96,8	1,1
PG23	O <sub>3</sub>	58,8	0,7	1,24 %	58,8	0,6
PG25	O <sub>3</sub>	23,7	0,4	1,72 %	23,7	0,3
PG28	O <sub>3</sub>	14,8	0,4	2,91 %	14,7	0,3

### 3.5. z'-score Auswertung Stickstoffdioxid

Tabelle 10: z'-score-Auswertung Stickstoffdioxid

TN	PG17		PG20		PG22		PG24		PG27		Bewertung
	X	u <sub>Lab</sub>	X	u <sub>Lab</sub>	X	u <sub>Lab</sub>	X	u <sub>0</sub>	X	u <sub>0</sub>	
	197 ppb	15 ppb	101 ppb	8 ppb	62 ppb	5 ppb	25 ppb	2 ppb	16 ppb	2 ppb	
	u <sub>ref</sub>	6 ppb	u <sub>ref</sub>	4 ppb	u <sub>ref</sub>	3 ppb	u <sub>ref</sub>	2 ppb	u <sub>ref</sub>	2 ppb	
	□	8,1 ppb	□	4,5 ppb	□	2,9 ppb	□	1,4 ppb	□	1,4 ppb	
	Messwert [ppb]	z <sub>i</sub>	Messwert [ppb]	z <sub>i</sub>	Messwert [ppb]	z <sub>i</sub>	Messwert [ppb]	z <sub>i</sub>	Messwert [ppb]	z <sub>i</sub>	Teilnahme erfolgreich
1	193	-0,5 +	98	-0,7 +	60	-0,7 +	24	-0,7 +	15	-0,7 +	ja
2	A		A		A		A		A		
3	200	0,4 +	101	0,0 +	62	0,0 +	26	0,7 +	16	0,0 +	ja
5	A		A		A		A		A		
6	194	-0,4 +	100	-0,2 +	61	-0,3 +	25	0,0 +	16	0,0 +	ja
7	195	-0,2 +	101	0,0 +	62	0,0 +	26	0,7 +	16	0,0 +	ja
8	190	-0,9 +	98	-0,7 +	59	-1,0 +	23	-1,4 +	15	-0,7 +	ja
9	191	-0,7 +	98	-0,7 +	60	-0,7 +	25	0,0 +	15	-0,7 +	ja
10	193	-0,5 +	99	-0,4 +	61	-0,3 +	27	1,4 +	16	0,0 +	ja
11	193	-0,5 +	99	-0,4 +	61	-0,3 +	26	0,7 +	16	0,0 +	ja
12	186	-1,4 +	96	-1,1 +	59	-1,0 +	24	-0,7 +	15	-0,7 +	ja
13	192	-0,6 +	99	-0,4 +	61	-0,3 +	25	0,0 +	16	0,0 +	ja
14	197	0,0 +	101	0,0 +	61	-0,3 +	26	0,7 +	16	0,0 +	ja
15	A		A		A		A		A		
16	194	-0,4 +	99	-0,4 +	61	-0,3 +	25	0,0 +	16	0,0 +	ja
17	198	0,1 +	102	0,2 +	63	0,3 +	26	0,7 +	16	0,0 +	ja
18	199	0,2 +	103	0,4 +	63	0,3 +	29	2,9 ~	17	0,7 +	ja

TN	PG17		PG20		PG22		PG24		PG27		Bewertung
	X	197 ppb	X	101 ppb	X	62 ppb	X	25 ppb	X	16 ppb	
	$u_{\text{Lab}}$	15 ppb	$u_{\text{Lab}}$	8 ppb	$u_{\text{Lab}}$	5 ppb	$u_0$	2 ppb	$u_0$	2 ppb	
	$u_{\text{ref}}$	6 ppb	$u_{\text{ref}}$	4 ppb	$u_{\text{ref}}$	3 ppb	$u_{\text{ref}}$	2 ppb	$u_{\text{ref}}$	2 ppb	
	<input type="checkbox"/>	8,1 ppb	<input type="checkbox"/>	4,5 ppb	<input type="checkbox"/>	2,9 ppb	<input type="checkbox"/>	1,4 ppb	<input type="checkbox"/>	1,4 ppb	
TN	Messwert [ppb]	$z_i$	Messwert [ppb]	$z_i$	Messwert [ppb]	$z_i$	Messwert [ppb]	$z_i$	Messwert [ppb]	$z_i$	Teilnahme erfolgreich
19	193	-0,5 +	100	-0,2 +	61	-0,3 +	25	0,0 +	16	0,0 +	ja
20	195	-0,2 +	99	-0,4 +	61	-0,3 +	25	0,0 +	16	0,0 +	ja
21	190	-0,9 +	98	-0,7 +	60	-0,7 +	24	-0,7 +	15	-0,7 +	ja
22	201	0,5 +	103	0,4 +	63	0,3 +	25	0,0 +	16	0,0 +	ja

$u_{\text{Lab}}$ : 7,5 %     $u_0$ : 2 ppb

- A = Anerkannter Ausfall
- + = Ergebnis zufriedenstellend
- ~ = Ergebnis fraglich
- = Ergebnis unzureichend

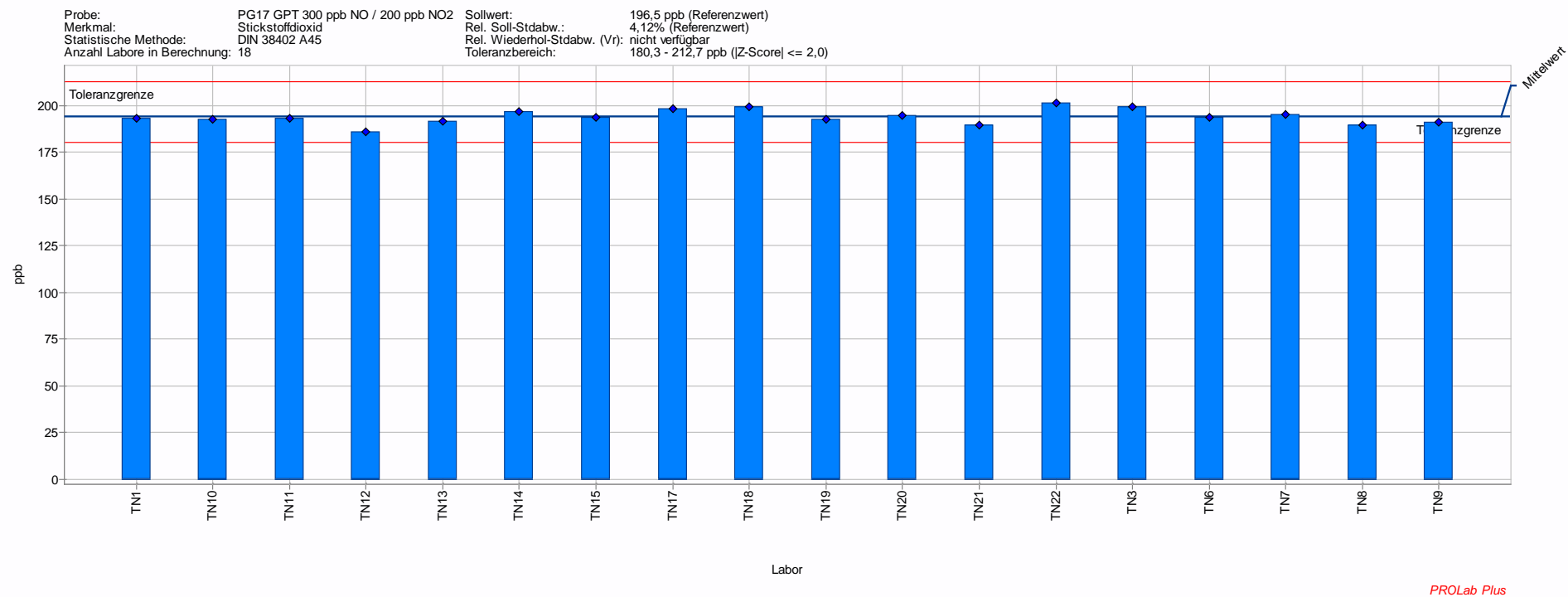


Abbildung 4: Prüfgasangebot 17 Komponente Stickstoffdioxid

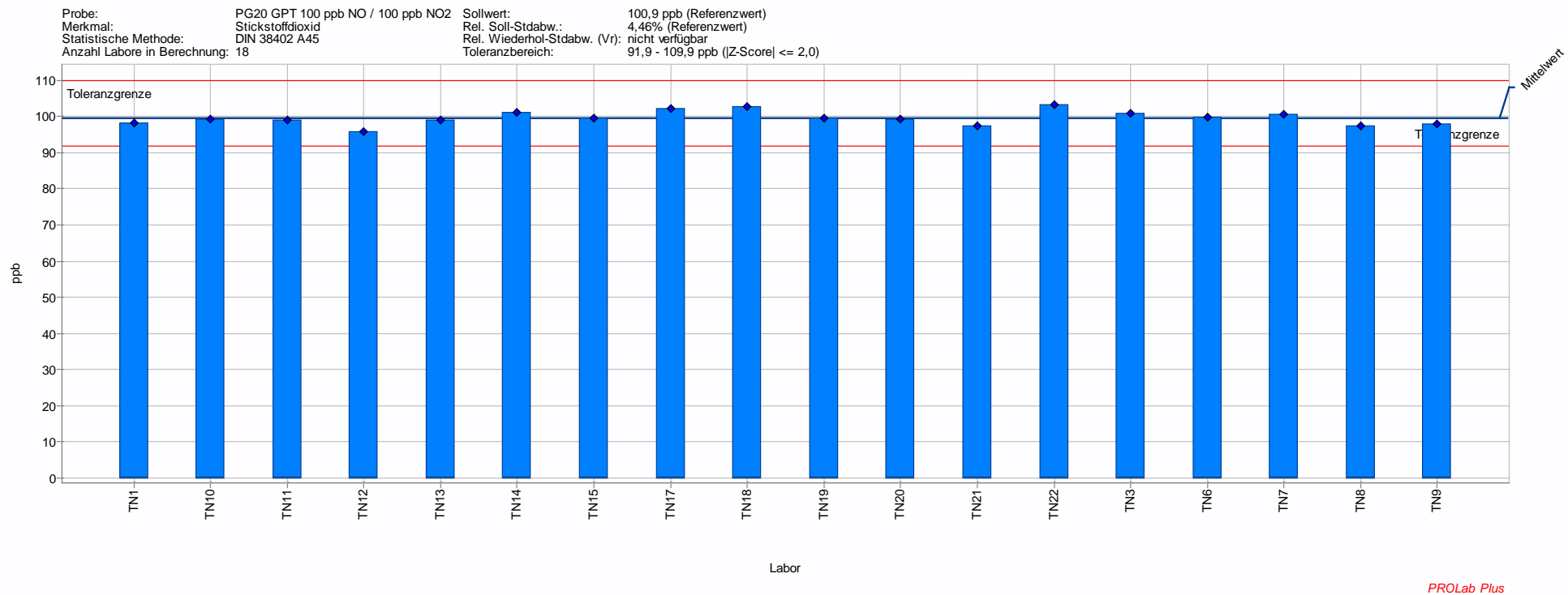


Abbildung 5: Prüfgasangebot 20 Komponente Stickstoffdioxid

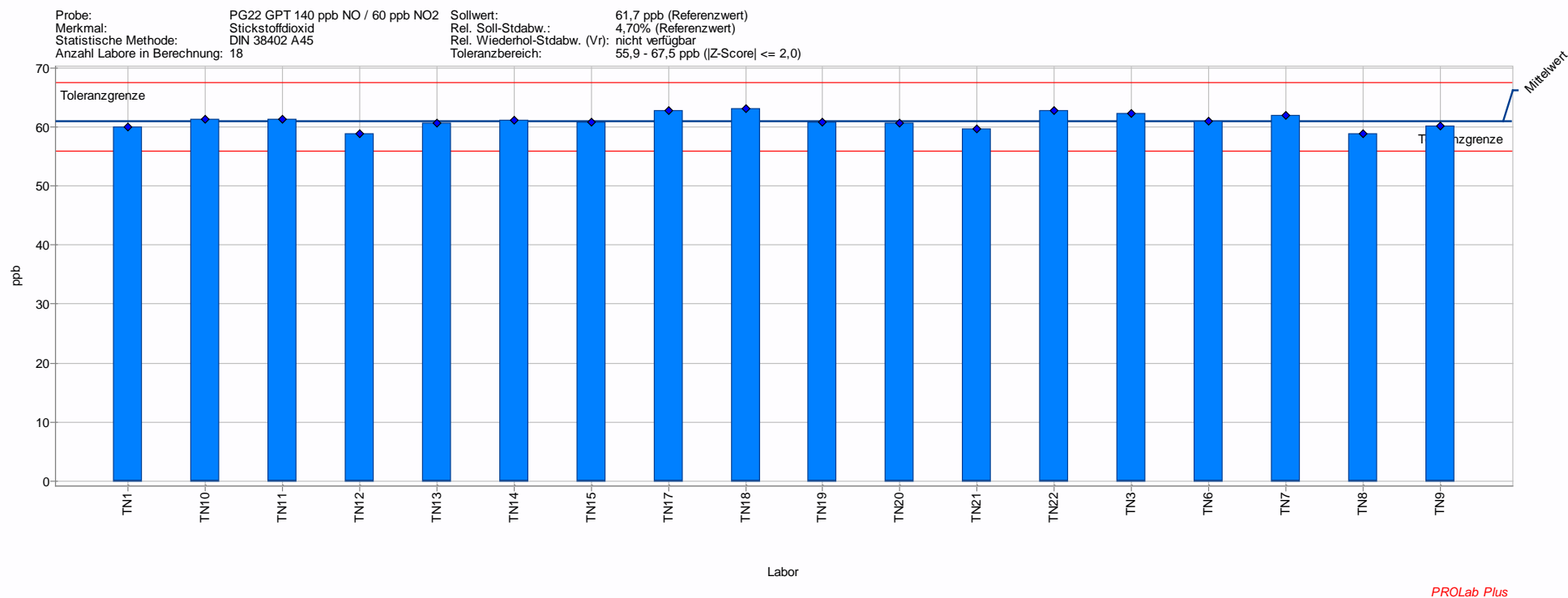


Abbildung 6: Prüfgasangebot 22 Komponente Stickstoffdioxid



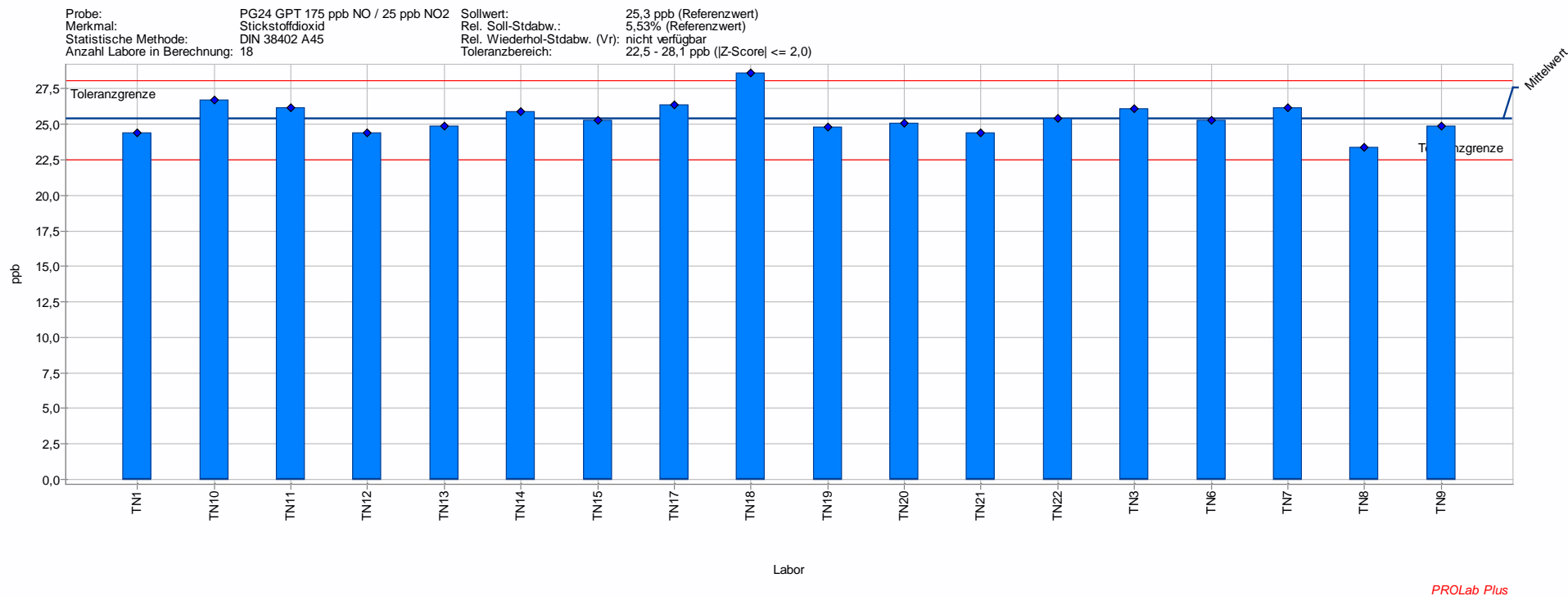


Abbildung 7: Prüfgasangebot 24 Komponente Stickstoffdioxid

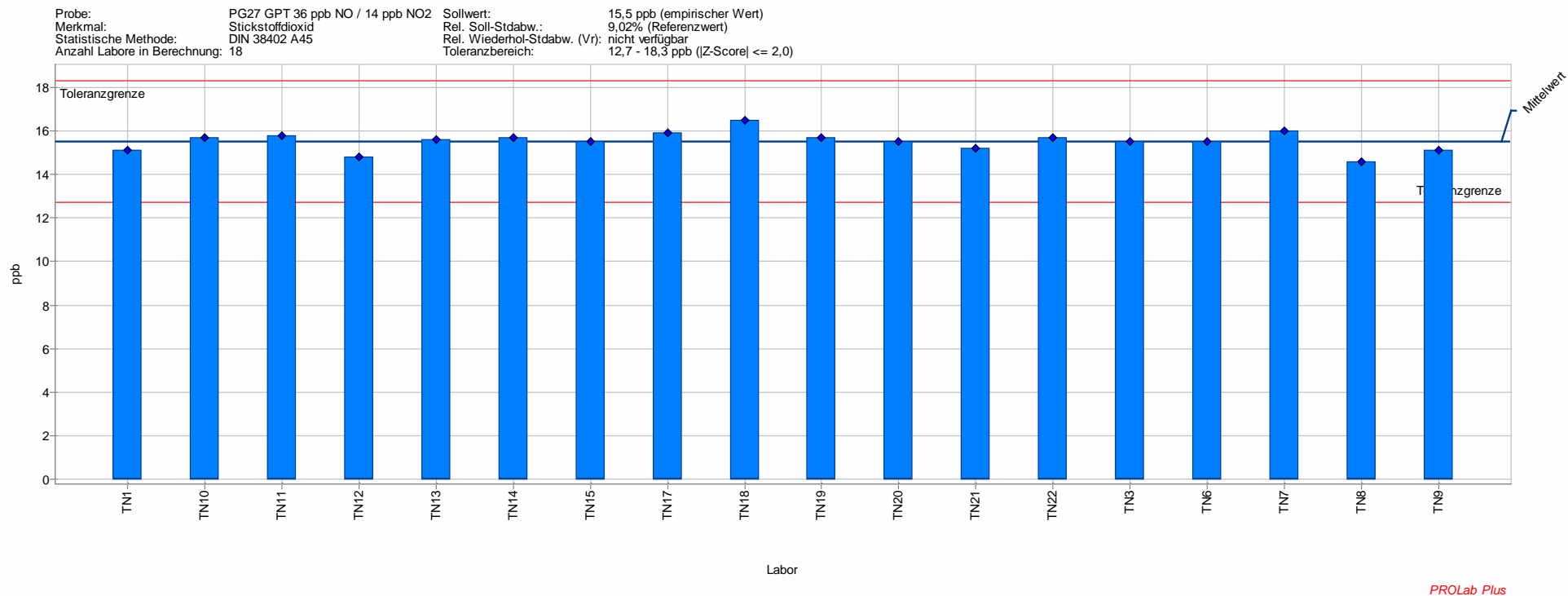
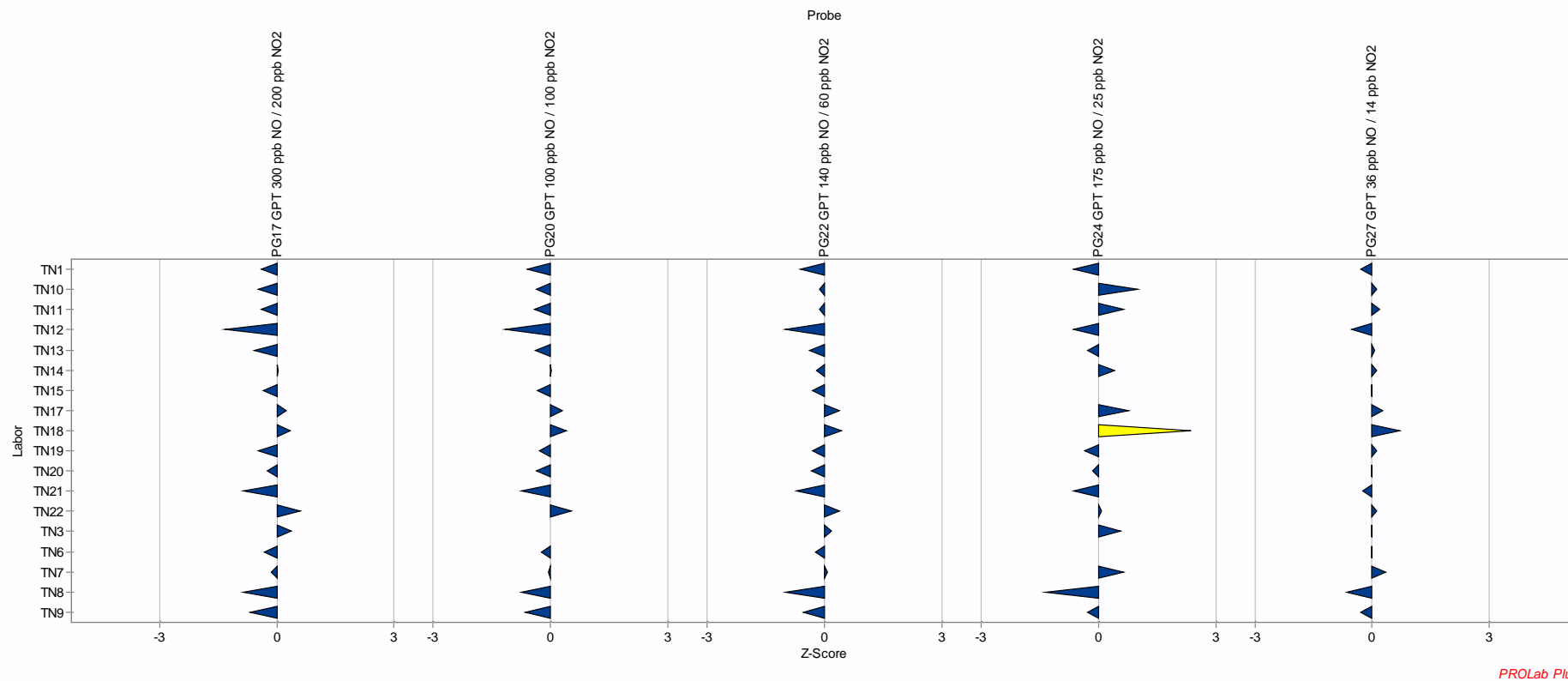


Abbildung 8: Prüfgasangebot 27 Komponente Stickstoffdioxid



PROLab Plus

Abbildung 9: z'score Übersicht Stickstoffdioxid

### 3.6. z'-score Auswertung Ozon

Tabelle 11: z'-score Auswertung Ozon

TN	PG18		PG21		PG23		PG25		PG28		Bewertung
	Messwert [ppb]	$z_i$	Messwert [ppb]	$z_i$	Messwert [ppb]	$z_i$	Messwert [ppb]	$z_i$	Messwert [ppb]	$z_i$	
	X	186,6 ppb	X	96,0 ppb	X	58,5 ppb	X	23,7 ppb	X	14,8 ppb	
	$u_{Lab}$	14,0 ppb	$u_{Lab}$	7,2 ppb	$u_{Lab}$	4,4 ppb	$u_{Lab}$	1,8 ppb	$u_0$	1,6 ppb	
	$u_{ref}$	3,1 ppb	$u_{ref}$	2,2 ppb	$u_{ref}$	1,7 ppb	$u_{ref}$	1,2 ppb	$u_{ref}$	1,1 ppb	
	$\square$	7,2 ppb	$\square$	3,8 ppb	$\square$	2,4 ppb	$\square$	1,1 ppb	$\square$	1,0 ppb	
51	190	0,5 +	98	0,5 +	60	0,6 +	24	0,3 +	15	0,2 +	ja
52	189	0,3 +	97	0,3 +	59	0,2 +	24	0,3 +	14	-0,8 +	ja
53	189	0,3 +	97	0,3 +	59	0,2 +	24	0,3 +	15	0,2 +	ja
54	185	-0,2 +	95	-0,3 +	58	-0,2 +	23	-0,6 +	14	-0,8 +	ja
55	189	0,3 +	97	0,3 +	59	0,2 +	24	0,3 +	15	0,2 +	ja
56	185	-0,2 +	95	-0,3 +	58	-0,2 +	24	0,3 +	15	0,2 +	ja
57	188	0,2 +	97	0,3 +	60	0,6 +	24	0,3 +	15	0,2 +	ja
58	188	0,2 +	97	0,3 +	59	0,2 +	24	0,3 +	14	-0,8 +	ja
59	187	0,1 +	96	0,0 +	58	-0,2 +	23	-0,6 +	14	-0,8 +	ja
60	191	0,6 +	98	0,5 +	59	0,2 +	24	0,3 +	15	0,2 +	ja
61	189	0,3 +	97	0,3 +	59	0,2 +	24	0,3 +	15	0,2 +	ja
62	186	-0,1 +	95	-0,3 +	58	-0,2 +	23	-0,6 +	14	-0,8 +	ja
63	190	0,5 +	98	0,5 +	60	0,6 +	24	0,3 +	15	0,2 +	ja
64	187	0,1 +	96	0,0 +	59	0,2 +	24	0,3 +	15	0,2 +	ja
65	189	0,3 +	97	0,3 +	59	0,2 +	24	0,3 +	15	0,2 +	ja
66	193	0,9 +	100	1,1 +	61	1,0 +	25	1,2 +	16	1,2 +	ja
67	190	0,5 +	97	0,3 +	59	0,2 +	24	0,3 +	15	0,2 +	ja

	PG18		PG21		PG23		PG25		PG28		Bewertung
	X	186,6 ppb	X	96,0 ppb	X	58,5 ppb	X	23,7 ppb	X	14,8 ppb	
	$u_{\text{Lab}}$	14,0 ppb	$u_{\text{Lab}}$	7,2 ppb	$u_{\text{Lab}}$	4,4 ppb	$u_{\text{Lab}}$	1,8 ppb	$u_0$	1,6 ppb	
	$u_{\text{ref}}$	3,1 ppb	$u_{\text{ref}}$	2,2 ppb	$u_{\text{ref}}$	1,7 ppb	$u_{\text{ref}}$	1,2 ppb	$u_{\text{ref}}$	1,1 ppb	
	<input type="checkbox"/>	7,2 ppb	<input type="checkbox"/>	3,8 ppb	<input type="checkbox"/>	2,4 ppb	<input type="checkbox"/>	1,1 ppb	<input type="checkbox"/>	1,0 ppb	
68	189	0,3 +	97	0,3 +	59	0,2 +	24	0,3 +	15	0,2 +	ja
69	187	0,1 +	96	0,0 +	59	0,2 +	24	0,3 +	15	0,2 +	ja
70	188	0,2 +	97	0,3 +	59	0,2 +	24	0,3 +	15	0,2 +	ja
71	187	0,1 +	97	0,3 +	59	0,2 +	24	0,3 +	15	0,2 +	ja

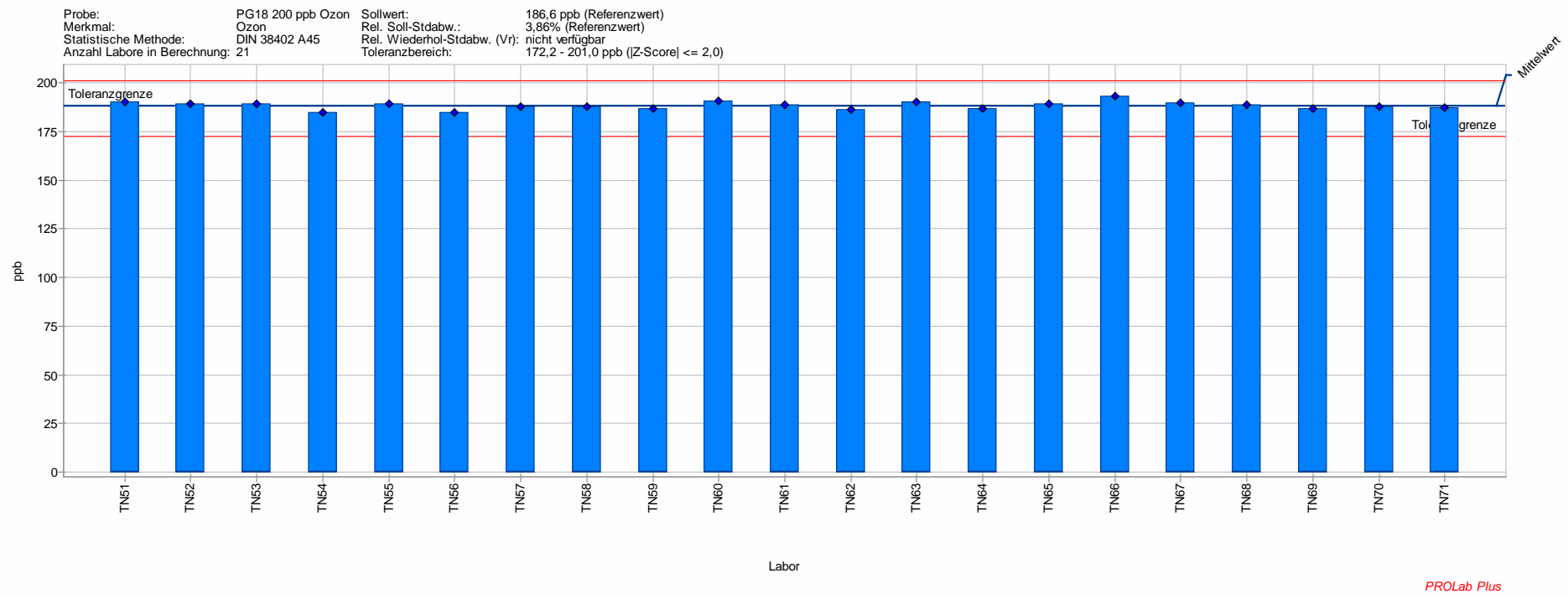


Abbildung 10: Prüfgasangebot 18 Komponente Ozon

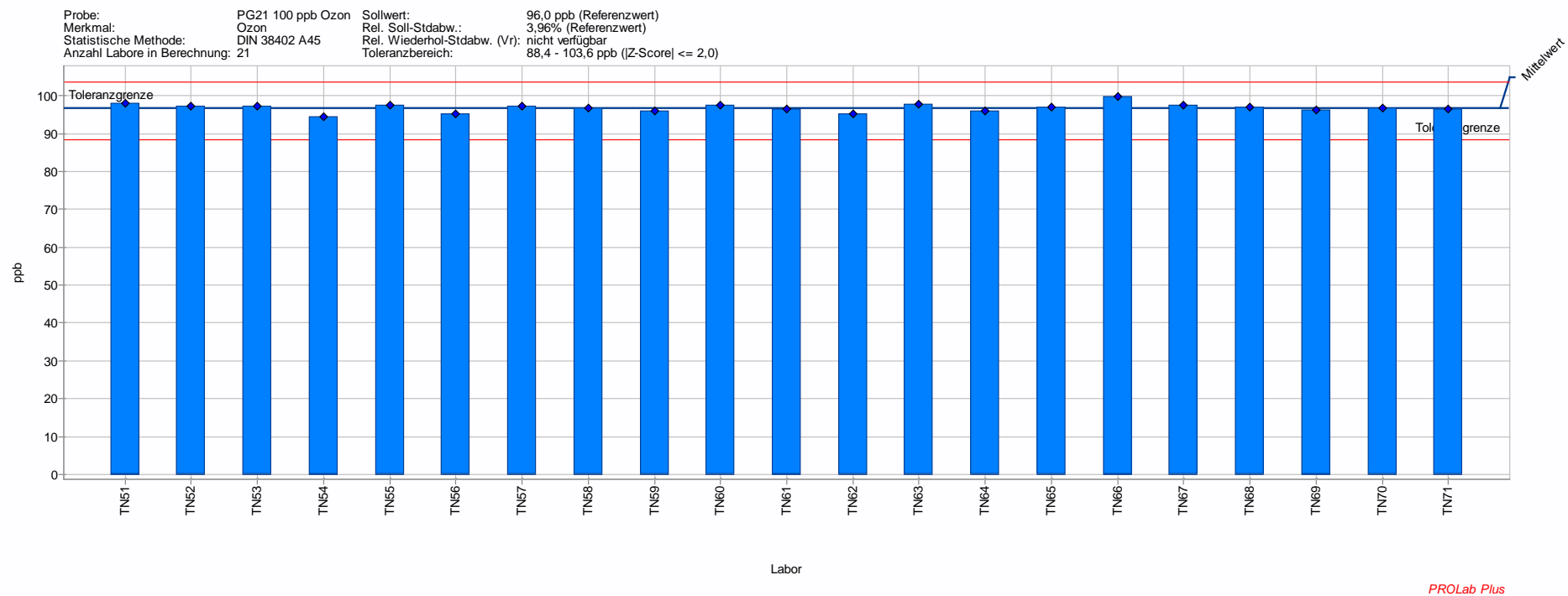


Abbildung 11: Prüfgasangebot 21 Komponente Ozon

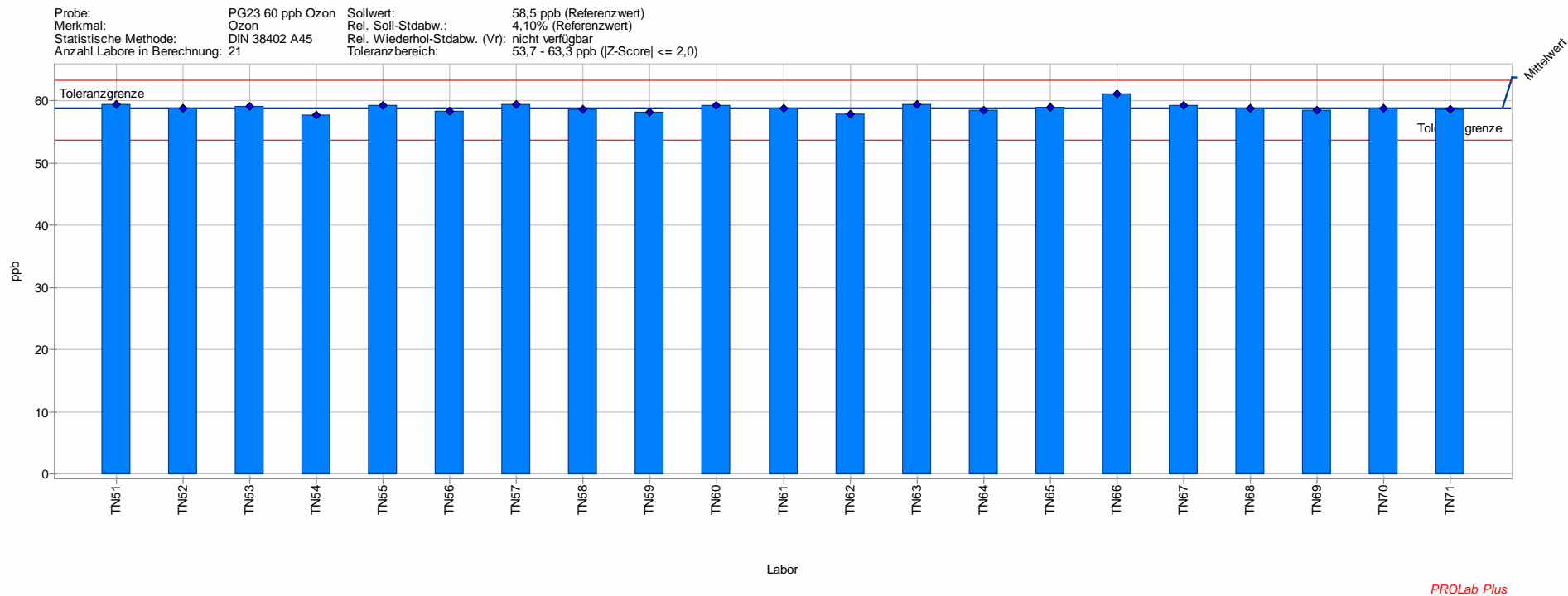


Abbildung 12: Prüfgasangebot 23 Komponente Ozon



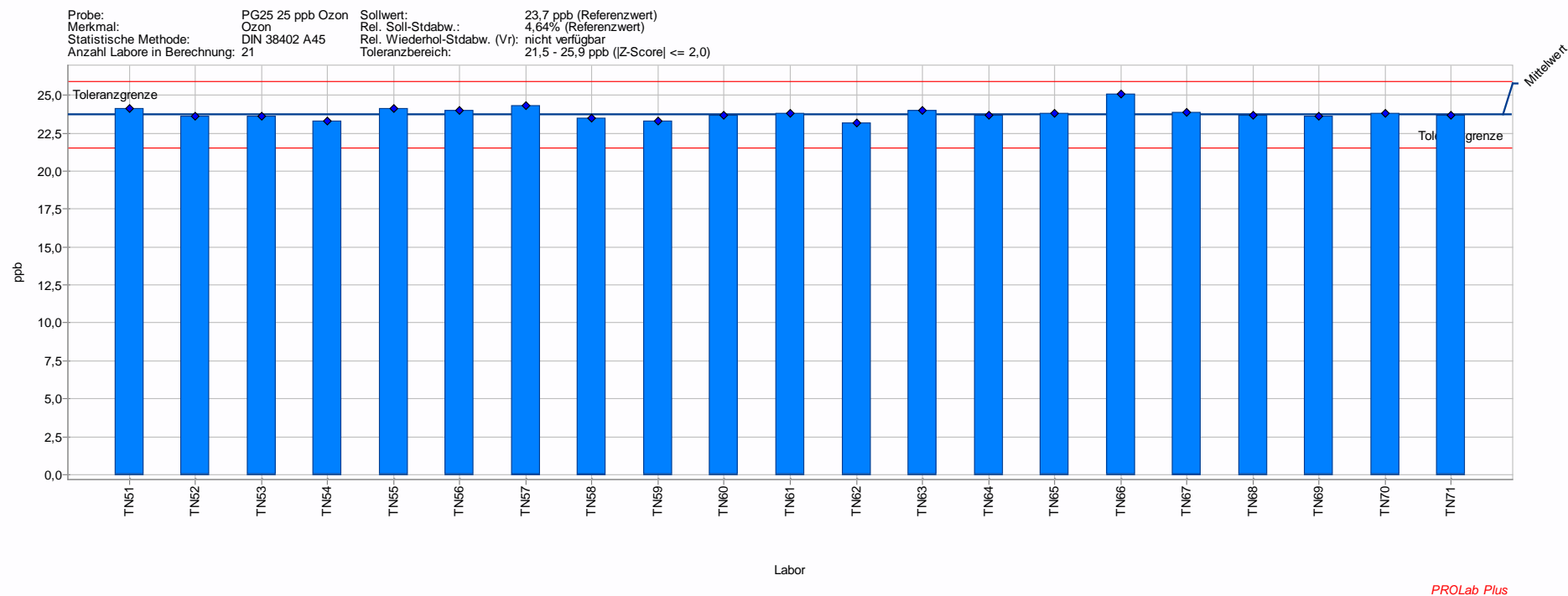


Abbildung 13: Prüfgasangebot 25 Komponente Ozon

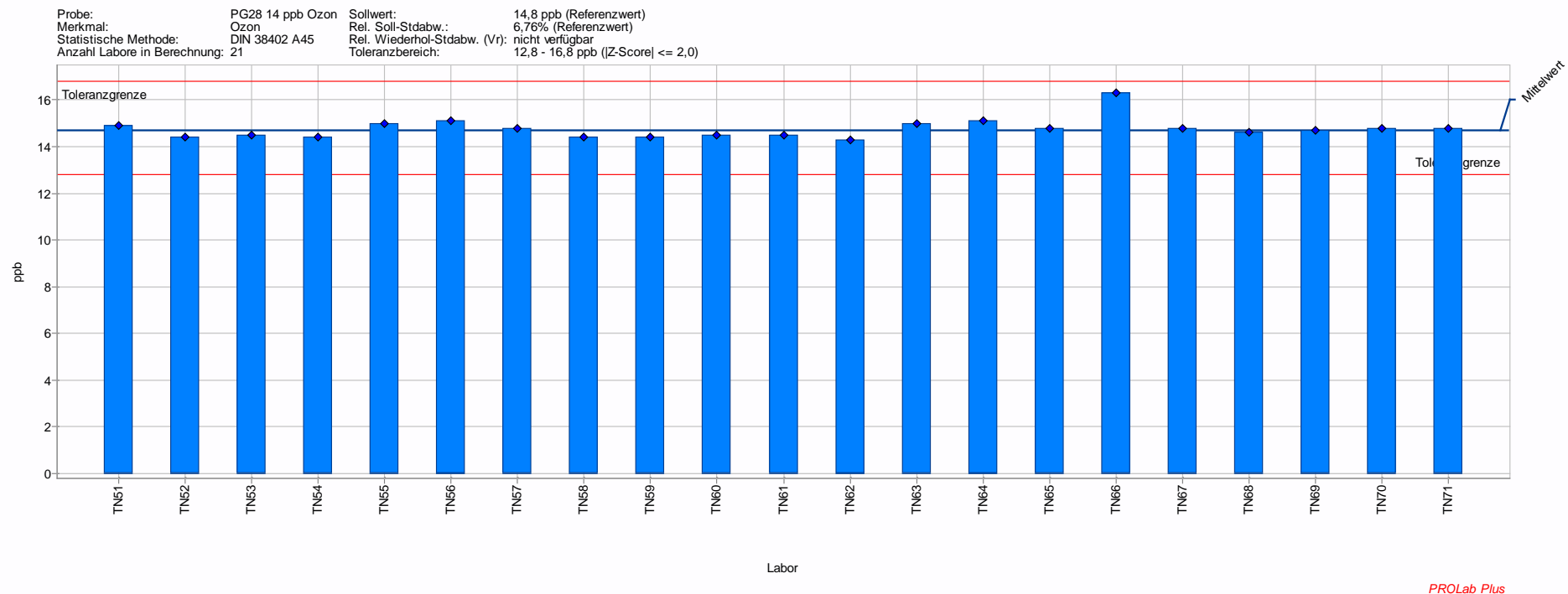
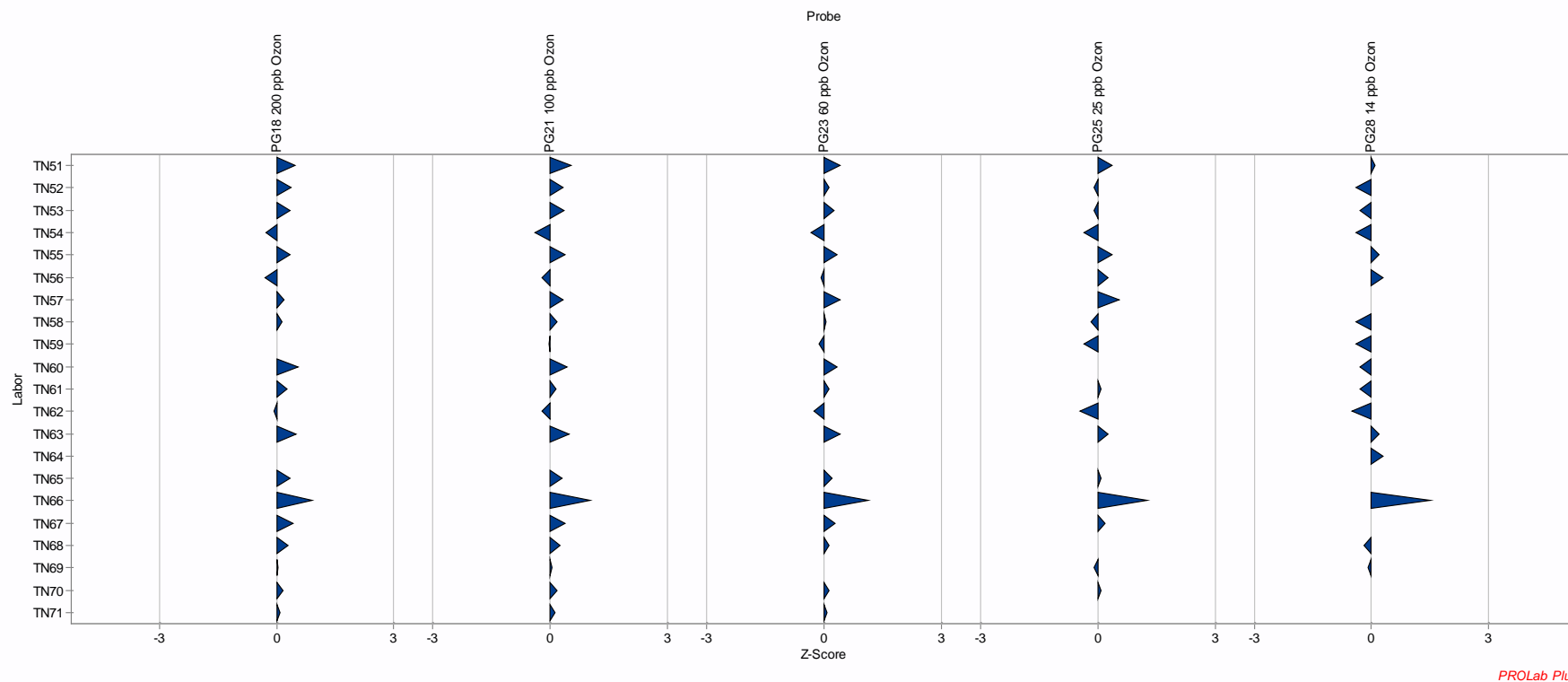


Abbildung 14: Prüfgasangebot 28 Komponente Ozon



PROLab Plus

Abbildung 15: z'-score Übersicht Ozon

### 3.7. z'-score Auswertung Stickstoffmonoxid

Tabelle 12: z'-score Auswertung Stickstoffmonoxid

	PG16		PG17		PG19		PG26		PG27		Bewertung
	X	517 ppb	X	321 ppb	X	209 ppb	X	53 ppb	X	38 ppb	
	u <sub>Lab</sub>	39 ppb	u <sub>Lab</sub>	24 ppb	u <sub>Lab</sub>	16 ppb	u <sub>Lab</sub>	4 ppb	u <sub>0</sub> :	3 ppb	
	u <sub>ref</sub>	12 ppb	u <sub>ref</sub>	8 ppb	u <sub>ref</sub>	6 ppb	u <sub>ref</sub>	2 ppb	u <sub>ref</sub>	2 ppb	
	<input type="checkbox"/>	20,4 ppb	<input type="checkbox"/>	12,6 ppb	<input type="checkbox"/>	8,5 ppb	<input type="checkbox"/>	2,2 ppb	<input type="checkbox"/>	1,8 ppb	
TN	Messwert [ppb]	z <sub>i</sub>	Messwert [ppb]	z <sub>i</sub>	Messwert [ppb]	z <sub>i</sub>	Messwert [ppb]	z <sub>i</sub>	Messwert [ppb]	z <sub>i</sub>	Teilnahme erfolgreich
1	512	-0,2 +	317	-0,3 +	205	-0,5 +	51	-0,9 +	37	-0,6 +	ja
2	A		A		A		A		A		
3	523	0,3 +	323	0,2 +	208	-0,1 +	52	-0,5 +	37	-0,6 +	ja
4	A		A		A		A		A		
5	A		A		A		A		A		
6	515	-0,1 +	322	0,1 +	209	0,0 +	53	0,0 +	38	0,0 +	ja
7	515	-0,1 +	321	0,0 +	208	-0,1 +	52	-0,5 +	36	-1,1 +	ja
8	517	0,0 +	320	-0,1 +	208	-0,1 +	53	0,0 +	38	0,0 +	ja
9	509	-0,4 +	318	-0,2 +	206	-0,4 +	53	0,0 +	38	0,0 +	ja
10	513	-0,2 +	320	-0,1 +	208	-0,1 +	53	0,0 +	38	0,0 +	ja
11	507	-0,5 +	316	-0,4 +	206	-0,4 +	53	0,0 +	38	0,0 +	ja
12	492	-1,2 +	307	-1,1 +	200	-1,1 +	51	-0,9 +	36	-1,1 +	ja
13	513	-0,2 +	319	-0,2 +	208	-0,1 +	53	0,0 +	38	0,0 +	ja
14	515	-0,1 +	321	0,0 +	209	0,0 +	53	0,0 +	38	0,0 +	ja
15	A		A		A		A		A		
16	511	-0,3 +	319	-0,2 +	207	-0,2 +	53	0,0 +	38	0,0 +	ja
17	515	-0,1 +	313	-0,6 +	209	0,0 +	53	0,0 +	38	0,0 +	ja

	PG16		PG17		PG19		PG26		PG27		Bewertung
	X	517 ppb	X	321 ppb	X	209 ppb	X	53 ppb	X	38 ppb	
	$u_{\text{Lab}}$	39 ppb	$u_{\text{Lab}}$	24 ppb	$u_{\text{Lab}}$	16 ppb	$u_{\text{Lab}}$	4 ppb	$u_0$	3 ppb	
	$u_{\text{ref}}$	12 ppb	$u_{\text{ref}}$	8 ppb	$u_{\text{ref}}$	6 ppb	$u_{\text{ref}}$	2 ppb	$u_{\text{ref}}$	2 ppb	
	<input type="checkbox"/>	20,4 ppb	<input type="checkbox"/>	12,6 ppb	<input type="checkbox"/>	8,5 ppb	<input type="checkbox"/>	2,2 ppb	<input type="checkbox"/>	1,8 ppb	
TN	Messwert [ppb]	$z_i$	Messwert [ppb]	$z_i$	Messwert [ppb]	$z_i$	Messwert [ppb]	$z_i$	Messwert [ppb]	$z_i$	Teilnahme erfolgreich
18	529	0,6 +	330	0,7 +	215	0,7 +	54	0,5 +	39	0,6 +	ja
19	519	0,1 +	323	0,2 +	210	0,1 +	53	0,0 +	38	0,0 +	ja
20	516	0,0 +	323	0,2 +	210	0,1 +	54	0,5 +	39	0,6 +	ja
21	509	-0,4 +	316	-0,4 +	205	-0,5 +	52	-0,5 +	38	0,0 +	ja
22	507	-0,5 +	316	-0,4 +	206	-0,4 +	52	-0,5 +	37	-0,6 +	ja

$u_{\text{Lab}}$ : 7,5 %     $u_0$ : 3 ppb

- A = Anerkannter Ausfall
- + = Ergebnis zufriedenstellend
- ~ = Ergebnis fraglich
- = Ergebnis unzureichend

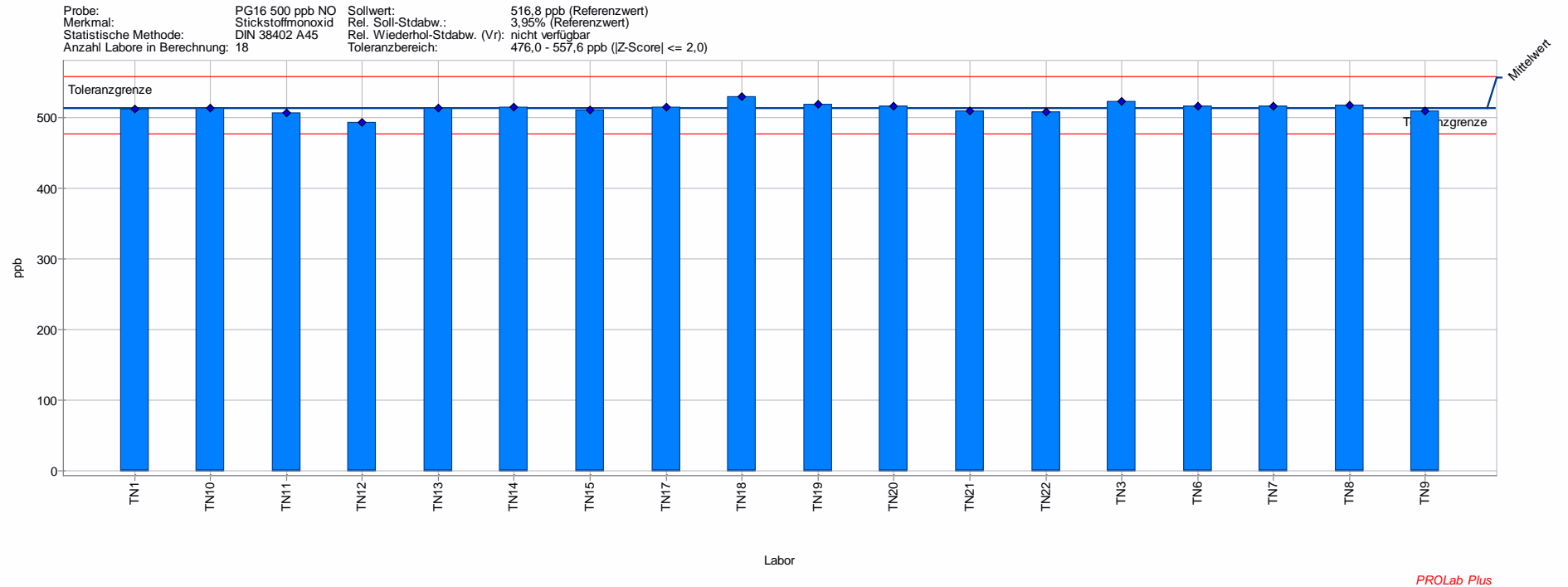


Abbildung 16: Prüfgasangebot 16 Komponente Stickstoffmonoxid

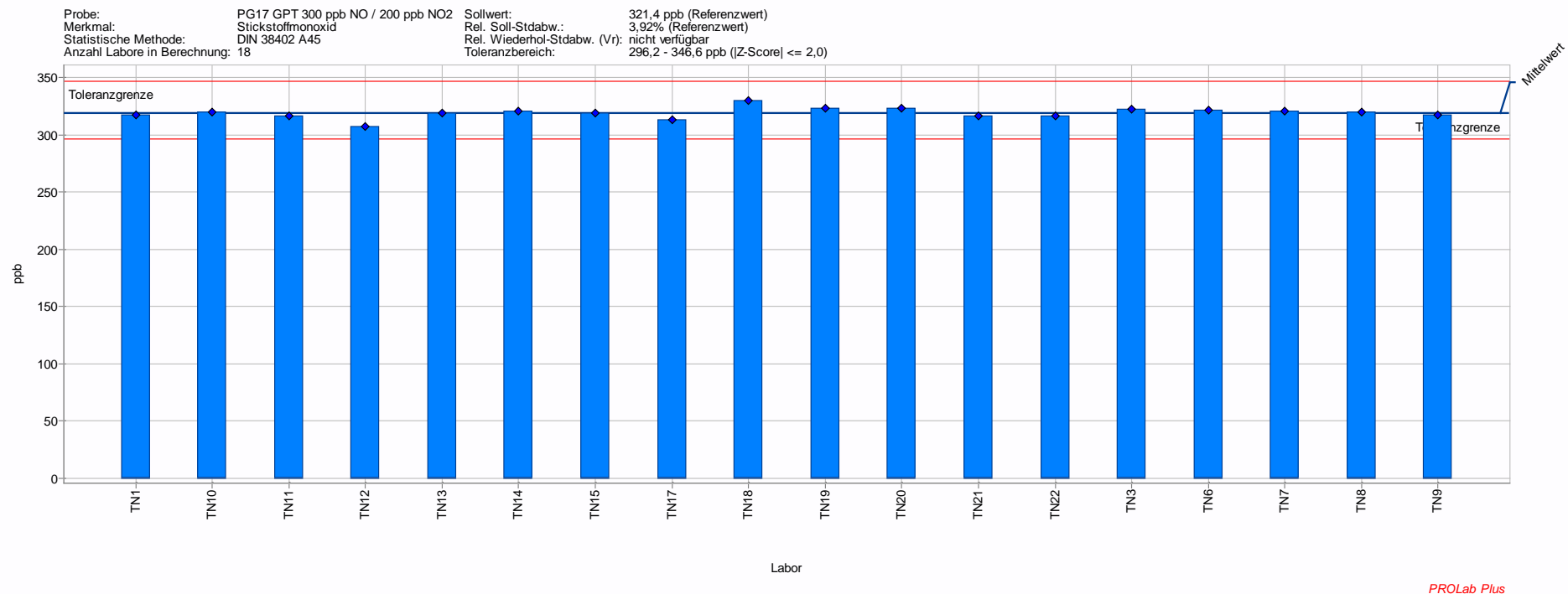


Abbildung 17: **Prüfgasangebot 17 Komponente Stickstoffmonoxid**

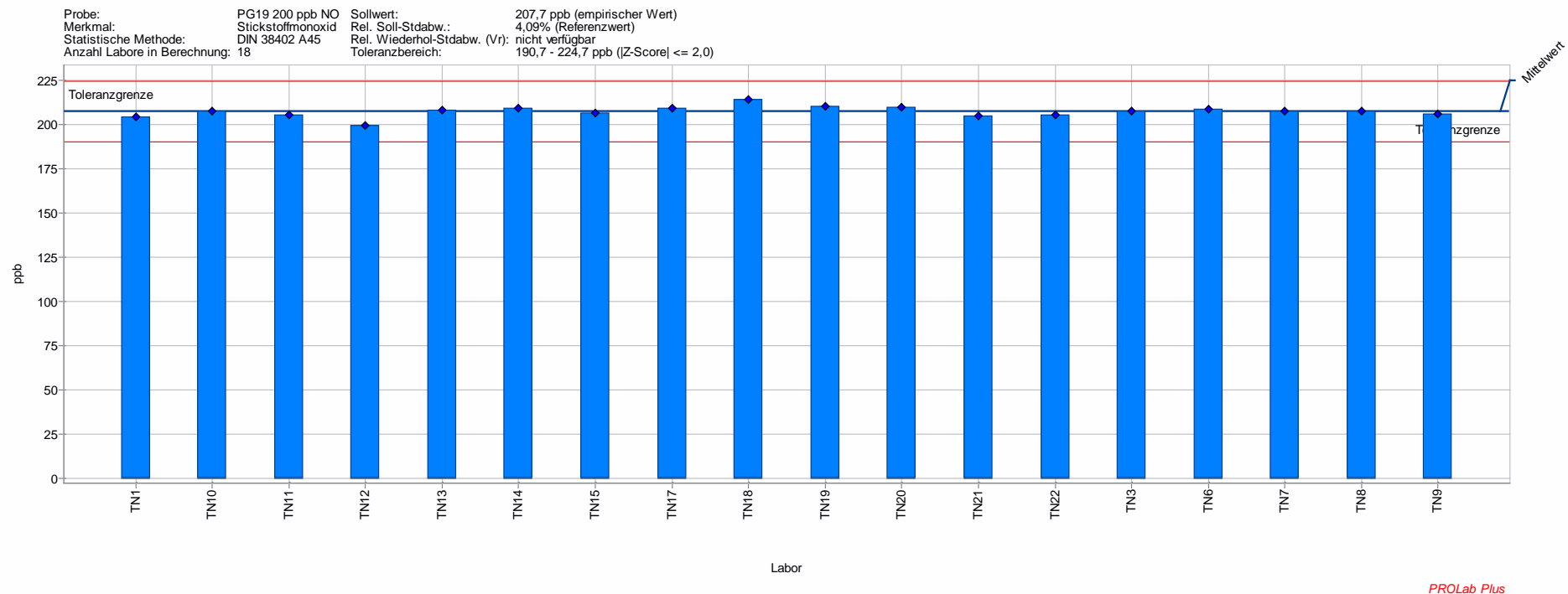


Abbildung 18: Prüfgasangebot 19 Komponente Stickstoffmonoxid



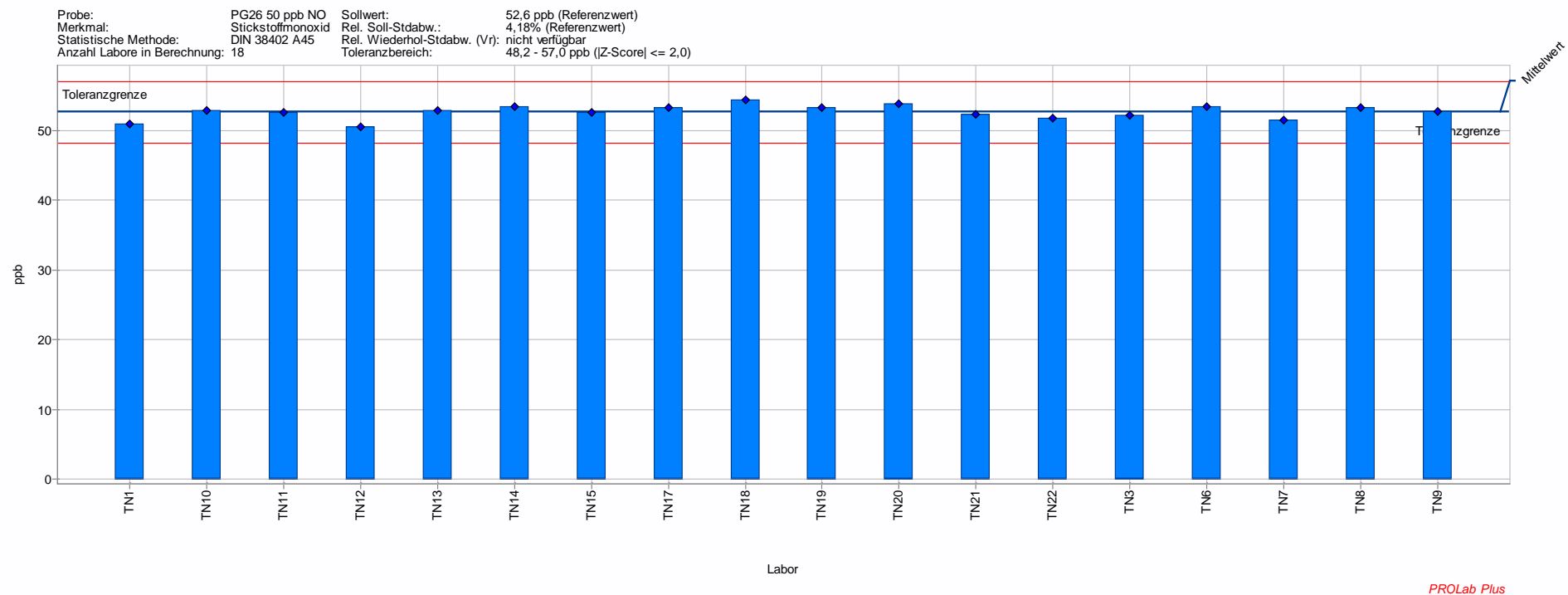


Abbildung 19: Prüfgasangebot 26 Komponente Stickstoffmonoxid

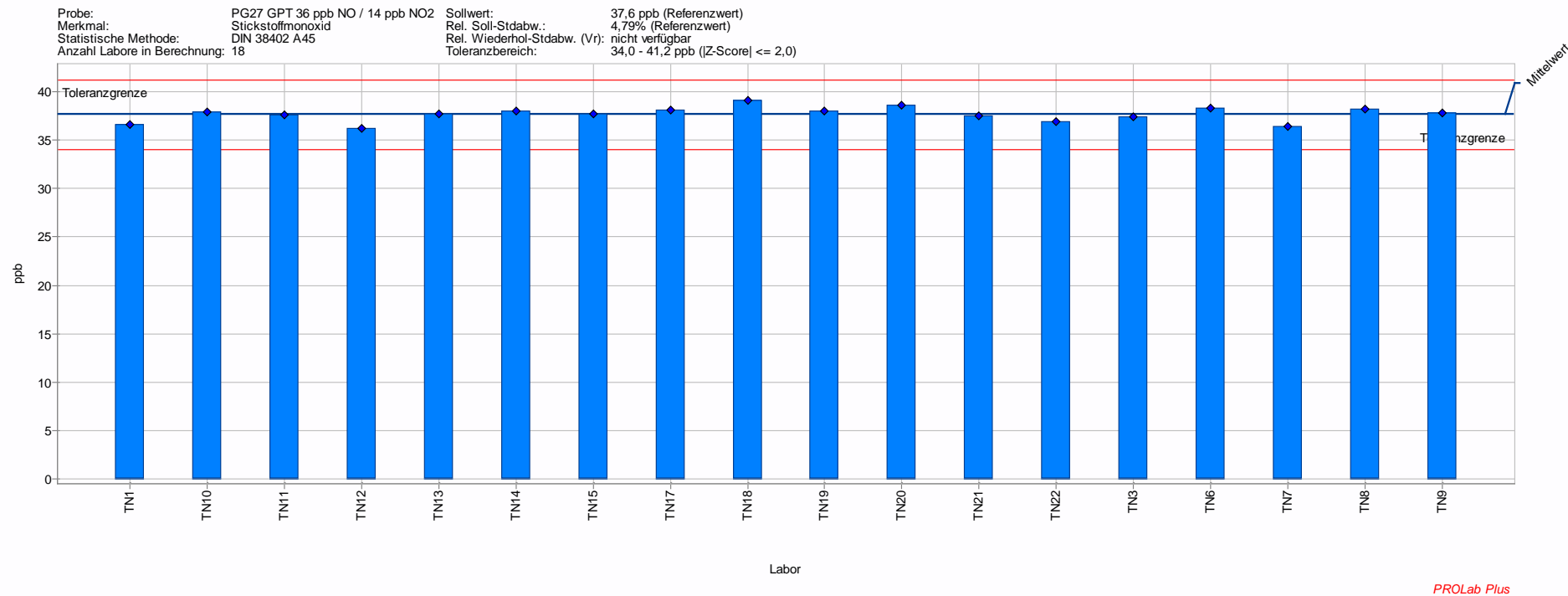
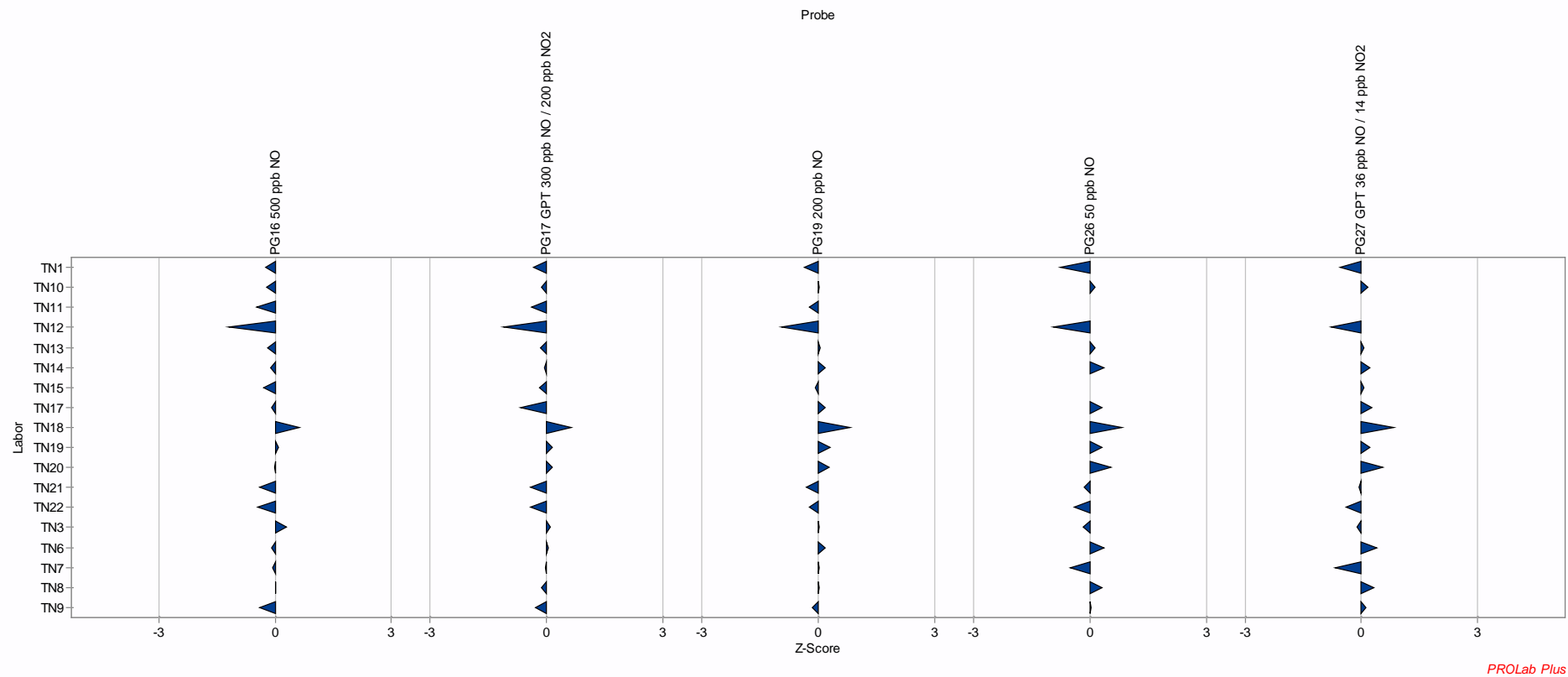


Abbildung 20: Prüfgasangebot 27 Komponente Stickstoffmonoxid



PROLab Plus

Abbildung 21: z'score Übersicht Stickstoffmonoxid

## 4. Ergänzende Prüfgasangebote und Auswertungen

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

Zusätzlich zu den Messergebnissen der Angebote des Bewertungsteils wurden die Messunsicherheiten der Teilnehmer erfasst und, wo sie vorliegen, bewertet. 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. En-Zahl berechnet:

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

mit

- x      Konzentration des Teilnehmers
- X      Vorgabewert (Sollwert)
- U<sub>x</sub>    erweiterte Unsicherheit des Teilnehmerwertes
- 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 Teilnehmer 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

## 4.1.1. En-Zahlen Stickstoffdioxid

Tabelle 14: En-Zahlen und Standardunsicherheiten für die NO<sub>2</sub>-Bewertungsangebote

Prüfgas Teilnehmer	PG17		PG20		PG22		PG24		PG27	
	En-Zahl	u [ppb]	En-Zahl	u [ppb]	En-Zahl	u [ppb]	En-Zahl	u [ppb]	En-Zahl	u [ppb]
TN1	-0,4	2,9	-0,5	2,0	-0,4	1,6	-0,3	1,2	-0,2	1,2
TN3	0,3	3,5	0,0	2,1	0,1	1,6	0,3	1,1	-0,1	1,0
TN6	-0,2	6,9	-0,1	3,6	-0,1	2,3	0,0	1,1	-0,1	0,8
TN7	-0,1	4,5	0,0	2,8	0,1	1,4	0,3	1,2	0,1	0,7
TN8	-0,7	4,3	-0,6	2,2	-0,7	1,4	-0,7	0,7	-0,5	0,5
TN9	-0,5	4,5	-0,5	2,4	-0,4	1,5	-0,1	0,8	-0,2	0,7
TN10	-0,3	6,1	-0,2	3,2	-0,1	2,0	0,5	0,9	0,0	0,7
TN11	-0,2	6,7	-0,2	3,5	-0,1	2,2	0,3	1,1	0,0	0,8
TN12										
TN13	-0,6	3,0	-0,4	1,6	-0,3	1,1	-0,2	0,7	0,0	0,7
TN14	0,0	12,8	0,0	6,6	-0,1	4,1	0,1	1,7	0,0	1,0
TN15	-0,2	7,0	-0,2	3,6	-0,2	2,4	0,0	1,3	-0,1	1,1
TN17										
TN18	0,2	7,4	0,2	3,8	0,2	2,4	1,0	1,2	0,3	0,9
TN19	-0,5	2,4	-0,3	1,7	-0,2	1,5	-0,1	1,4	0,0	1,4
TN20	-0,1	7,0	-0,2	3,6	-0,2	2,4	-0,1	1,3	-0,1	1,1
TN21	-0,7	4,2	-0,6	2,2	-0,5	1,5	-0,3	0,9	-0,2	0,9
TN22	0,6	3,5	0,4	2,2	0,3	1,6	0,0	1,1	0,0	1,0

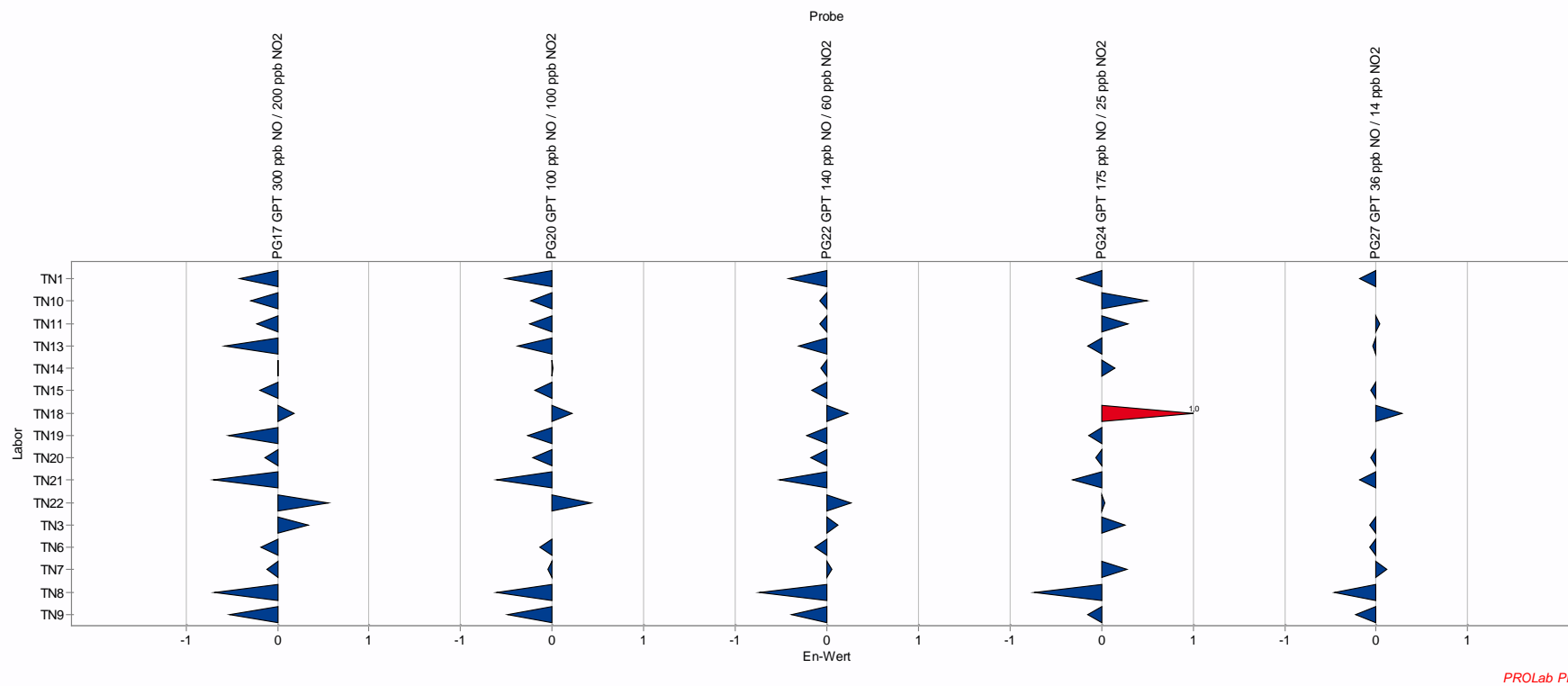


Abbildung 22: En-Zahlen Stickstoffdioxid

## 4.1.2. En-Zahlen Ozon

Tabelle 15: En-Zahlen und Standardunsicherheiten für die O<sub>3</sub>-Bewertungsangebote

Prüfgas Teilnehmer	PG18		PG21		PG23		PG25		PG28	
	En-Zahl	u [ppb]	En-Zahl	u [ppb]	En-Zahl	u [ppb]	En-Zahl	u [ppb]	En-Zahl	u [ppb]
TN51	0,6	2,6	0,6	1,4	0,4	0,9	0,2	0,6	0,1	0,5
TN52	0,4	3,3	0,3	1,7	0,1	1,4	0,0	0,9	-0,2	0,7
TN53	0,4	2,9	0,3	1,6	0,2	1,1	0,0	0,9	-0,2	0,8
TN54										
TN55	0,4	2,9	0,4	1,5	0,3	1,0	0,2	0,6	0,1	0,5
TN56	-0,4	1,8	-0,3	1,1	-0,1	0,8	0,2	0,5	0,2	0,4
TN57										
TN58										
TN59	0,0	3,5	0,0	1,9	-0,1	1,3	-0,2	0,9	-0,2	0,8
TN60	0,3	7,3	0,2	3,8	0,2	2,3	0,0	1,1	-0,2	0,8
TN61	0,1	6,2	0,1	3,2	0,1	2,1	0,0	1,0	-0,2	0,8
TN62	-0,1	1,8	-0,3	1,1	-0,3	0,8	-0,3	0,5	-0,4	0,4
TN63	0,5	2,9	0,4	2,0	0,3	1,6	0,1	1,2	0,1	1,2
TN64										
TN65	0,4	2,2	0,3	1,2	0,2	0,9	0,1	0,6	0,0	0,6
TN66	0,4	8,8	0,4	4,5	0,5	2,8	0,6	1,1	0,8	0,7
TN67	0,2	8,0	0,2	4,1	0,1	2,5	0,1	1,0	0,0	0,6
TN68	0,2	6,2	0,1	3,2	0,1	2,1	0,0	1,0	-0,1	0,8
TN69	0,0	5,3	0,0	2,8	0,0	1,9	0,0	1,1	0,0	1,0
TN70	0,3	1,5	0,2	1,3	0,1	1,0	0,1	0,8	0,0	0,8
TN71	0,1	2,4	0,1	1,4	0,1	1,0	0,0	0,7	0,0	0,6

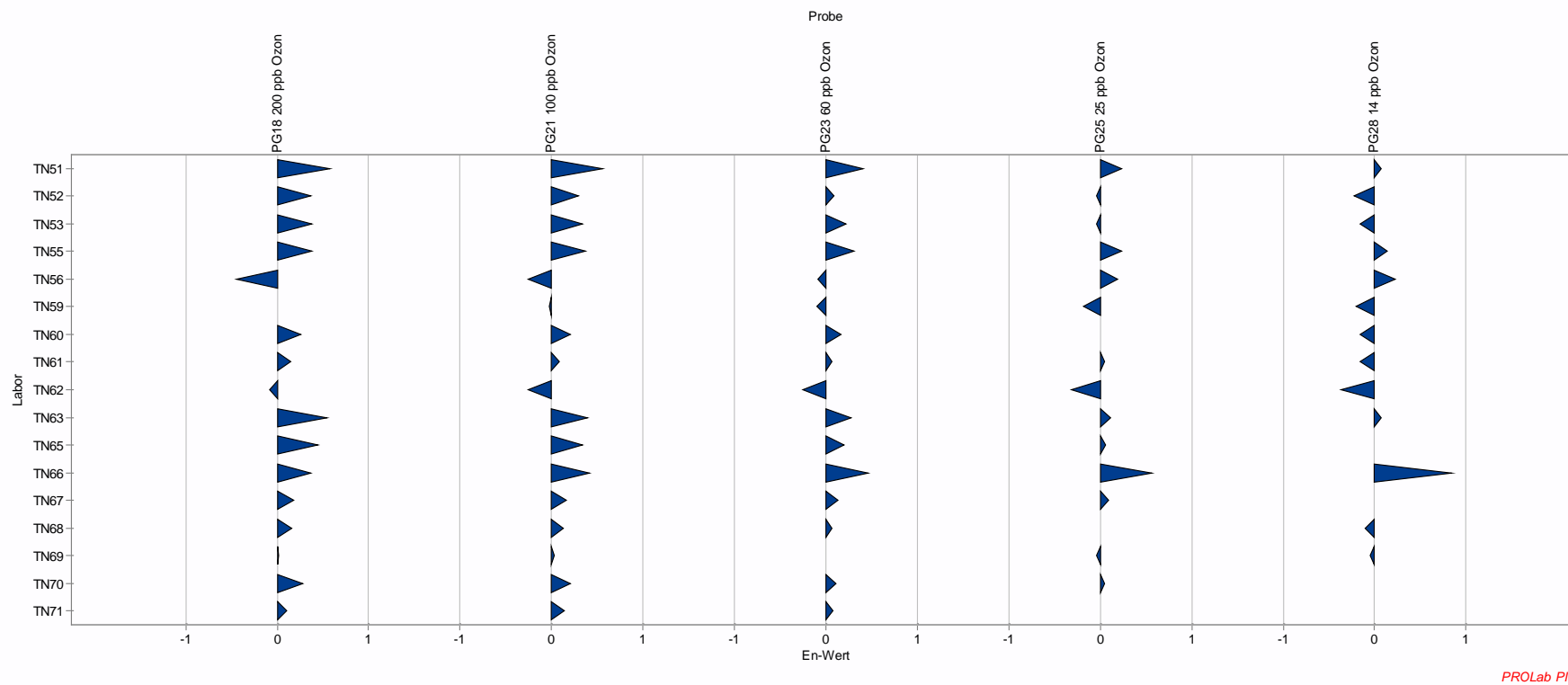


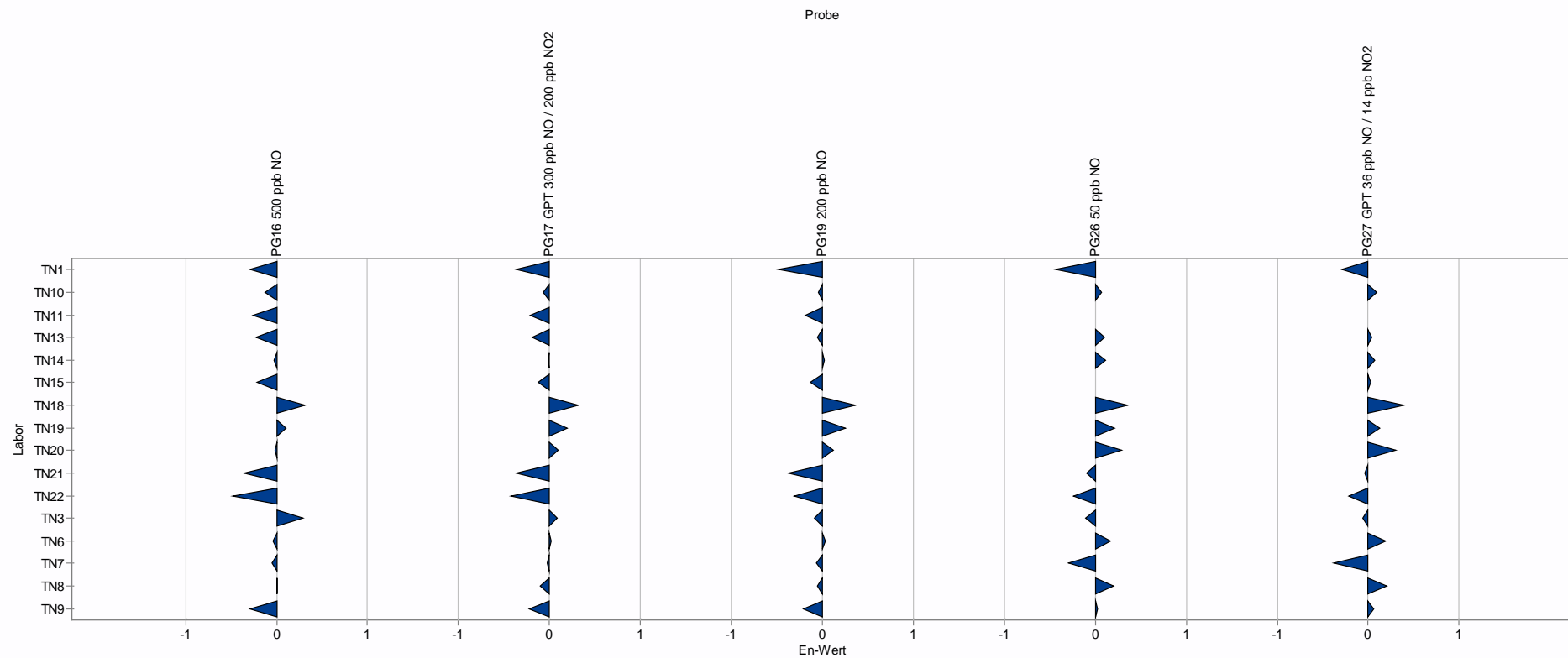
Abbildung 23: En-Zahlen Ozon



## 4.1.3. En-Zahlen Stickstoffmonoxid

Tabelle 16: En-Zahlen und Standardunsicherheiten für die NO-Bewertungsangebote

Prüfgas Teilnehmer	PG16		PG17		PG19		PG26		PG27	
	En-Zahl	u [ppb]	En-Zahl	u [ppb]	En-Zahl	u [ppb]	En-Zahl	u [ppb]	En-Zahl	u [ppb]
TN1	-0,3	6,1	-0,4	4,2	-0,5	3	-0,4	1,5	-0,3	1,4
TN3	0,3	7,8	0,1	5,1	-0,1	3,6	-0,1	1,5	-0,1	1,3
TN6	0	18,3	0	11,4	0	7,4	0,2	2	0,2	1,5
TN7	-0,1	12,5	0	7,5	-0,1	4,5	-0,3	1,4	-0,4	1,2
TN8	0	11,5	-0,1	7,2	-0,1	4,7	0,2	1,3	0,2	1
TN9	-0,3	11,9	-0,2	7,5	-0,2	4,9	0	1,3	0,1	1,1
TN10	-0,1	16,5	-0,1	10,2	0	6,6	0,1	1,7	0,1	1,3
TN11	-0,3	17,9	-0,2	11	-0,2	7,2	0	1,9	0	1,5
TN12										
TN13	-0,2	6	-0,2	3,9	-0,1	2,5	0,1	0,9	0	0,7
TN14	0	33,6	0	20,9	0	13,7	0,1	3,5	0,1	2,5
TN15	-0,2	13,2	-0,1	8,3	-0,1	5,4	0	1,7	0	1,3
TN17										
TN18	0,3	19,5	0,3	12,1	0,4	7,9	0,4	2,2	0,4	1,6
TN19	0,1	5,1	0,2	3,2	0,3	2,2	0,2	1,1	0,1	1,1
TN20	0	13,2	0,1	8,3	0,1	5,4	0,3	1,7	0,3	1,3
TN21	-0,4	9,8	-0,4	6,1	-0,4	3,9	-0,1	1,1	0	0,9
TN22	-0,5	7,6	-0,4	5	-0,3	3,6	-0,2	1,5	-0,2	1,3



PROLab Plus

Abbildung 24: En-Zahlen Stickstoffmonoxid

## 4.2. Vorgabewerte Ergänzende Prüfgasangebote

Die Vorgabewerte X in der Tabelle 17 wurden mittels eines robusten Verfahrens aus Anhang C der DIN ISO 13528 (hier: Q-Methode/Hampel-Schätzer) berechnet. Bei den Angeboten PG 30 bis PG 40 wurde bei den Angeboten mit Störkomponenten der Mittelwert aus den jeweils umschließenden Angeboten (bracketing) ohne die Störkomponenten berechnet.

**Tabelle 17:** Vorgabewerte der Ergänzungsangebote

Prüfgasangebot	Komponente	Vorgabewert X [ppb]
PG1	NO	0,0
PG2	NO	509,9
PG3	NO	317,1
PG5	NO	208,0
PG6	NO	108,9
PG8	NO	147,9
PG10	NO	183,7
PG12	NO	53,2
PG13	NO	38,1
PG15	NO	0,2
PG1	NO <sub>2</sub>	0,1
PG2	NO <sub>2</sub>	3,0
PG3	NO <sub>2</sub>	194,9
PG5	NO <sub>2</sub>	1,4
PG6	NO <sub>2</sub>	100,2
PG8	NO <sub>2</sub>	61,4
PG10	NO <sub>2</sub>	25,8
PG12	NO <sub>2</sub>	0,7
PG13	NO <sub>2</sub>	15,7
PG15	NO <sub>2</sub>	0,0
PG1	O <sub>3</sub>	0,2
PG4	O <sub>3</sub>	187,5
PG7	O <sub>3</sub>	96,6
PG9	O <sub>3</sub>	58,8
PG11	O <sub>3</sub>	24,0
PG14	O <sub>3</sub>	14,9
PG15	O <sub>3</sub>	0,1
PG29	O <sub>3</sub>	0,2
PG30	O <sub>3</sub>	108,3
PG31	O <sub>3</sub>	0,1
PG32	O <sub>3</sub>	0,1
PG33	O <sub>3</sub>	108,0
PG34	O <sub>3</sub>	108,0
PG35	O <sub>3</sub>	0,0
PG36	O <sub>3</sub>	107,6
PG37	O <sub>3</sub>	107,3
PG38	O <sub>3</sub>	107,3
PG39	O <sub>3</sub>	107,3
PG40	O <sub>3</sub>	107,1

### 4.3. Kenngrößen der Teilnehmermesswerte

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

**Tabelle 18:** Kenngrößen der Teilnehmermesswerte für die Angebote des Ergänzungsteils

Angebot	Komponente	s [ppb]	s rel	Median [ppb]	$X^*$ [ppb]	$s^*$ [ppb]
PG1	NO	0,4	-	0,0	0,0	0,2
PG2	NO	7,6	1,48 %	509,5	509,9	6,5
PG3	NO	4,8	1,52 %	317,1	317,1	3,6
PG5	NO	3,0	1,47 %	207,9	208,0	2,0
PG6	NO	1,7	1,57 %	108,9	108,9	1,4
PG8	NO	2,3	1,54 %	147,9	147,9	1,7
PG10	NO	2,7	1,47 %	183,5	183,7	2,3
PG12	NO	1,0	1,93 %	53,4	53,2	1,0
PG13	NO	0,9	2,36 %	38,3	38,1	0,8
PG15	NO	0,5	-	0,1	0,2	0,3
PG1	NO <sub>2</sub>	0,3	-	0,1	0,1	0,2
PG2	NO <sub>2</sub>	1,8	-	3,0	3,0	2,0
PG3	NO <sub>2</sub>	4,5	2,30 %	194,5	194,9	4,5
PG5	NO <sub>2</sub>	0,9	-	1,3	1,4	1,0
PG6	NO <sub>2</sub>	2,3	2,29 %	100,0	100,2	2,5
PG8	NO <sub>2</sub>	1,6	2,57 %	61,5	61,4	1,7
PG10	NO <sub>2</sub>	1,0	3,93 %	25,7	25,8	1,1
PG12	NO <sub>2</sub>	0,4	-	0,7	0,7	0,4
PG13	NO <sub>2</sub>	0,7	4,59 %	15,8	15,7	0,6
PG15	NO <sub>2</sub>	0,3	-	0,0	0,0	0,3
PG1	O <sub>3</sub>	0,4	-	0,2	0,2	0,4
PG4	O <sub>3</sub>	2,2	1,15 %	187,4	187,5	2,2
PG7	O <sub>3</sub>	1,5	1,53 %	96,6	96,6	1,2
PG9	O <sub>3</sub>	1,0	1,67 %	58,8	58,8	0,8
PG11	O <sub>3</sub>	0,6	2,58 %	24,1	24,0	0,4
PG14	O <sub>3</sub>	0,6	3,83 %	14,9	14,9	0,4
PG15	O <sub>3</sub>	0,4	-	0,1	0,1	0,4
PG29	O <sub>3</sub>	0,4	-	0,1	0,2	0,3
PG30	O <sub>3</sub>	1,2	-	108,4	108,3	1,1
PG31	O <sub>3</sub>	0,7	-	0,5	0,6	0,6
PG32	O <sub>3</sub>	0,7	-	0,6	0,7	0,5
PG33	O <sub>3</sub>	1,3	1,24 %	106,5	106,4	1,3
PG34	O <sub>3</sub>	1,4	-	106,2	106,1	1,4
PG35	O <sub>3</sub>	0,5	-	0,0	0,0	0,5
PG36	O <sub>3</sub>	1,2	1,14 %	107,8	107,6	1,0
PG37	O <sub>3</sub>	1,3	1,21 %	108,0	108,0	1,2
PG38	O <sub>3</sub>	1,6	1,51 %	107,3	107,5	1,5
PG39	O <sub>3</sub>	2,7	2,49 %	108,3	108,3	2,5
PG40	O <sub>3</sub>	1,2	1,14 %	107,2	107,1	0,9

## 4.4. Robuste Auswertung GPT – PG1 bis PG15

### 4.4.1. Stickstoffdioxid

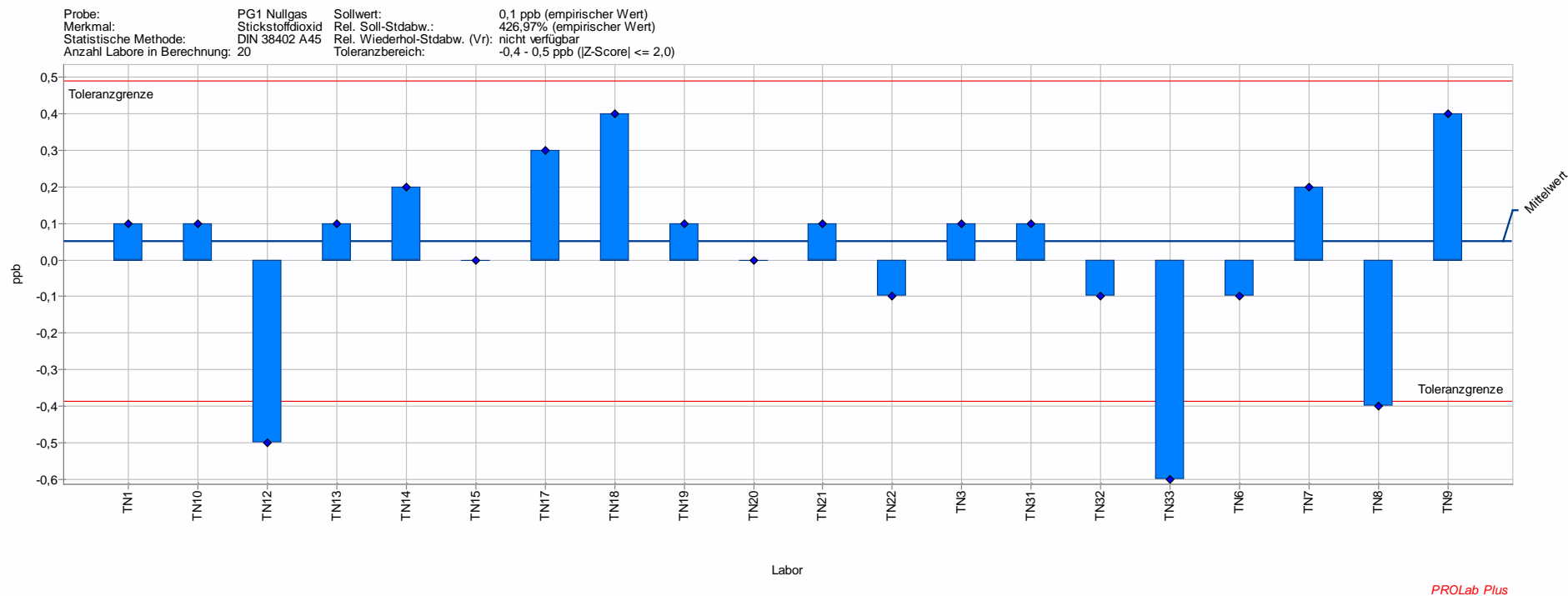


Abbildung 25: Robuste Auswertung PG1 Stickstoffdioxid

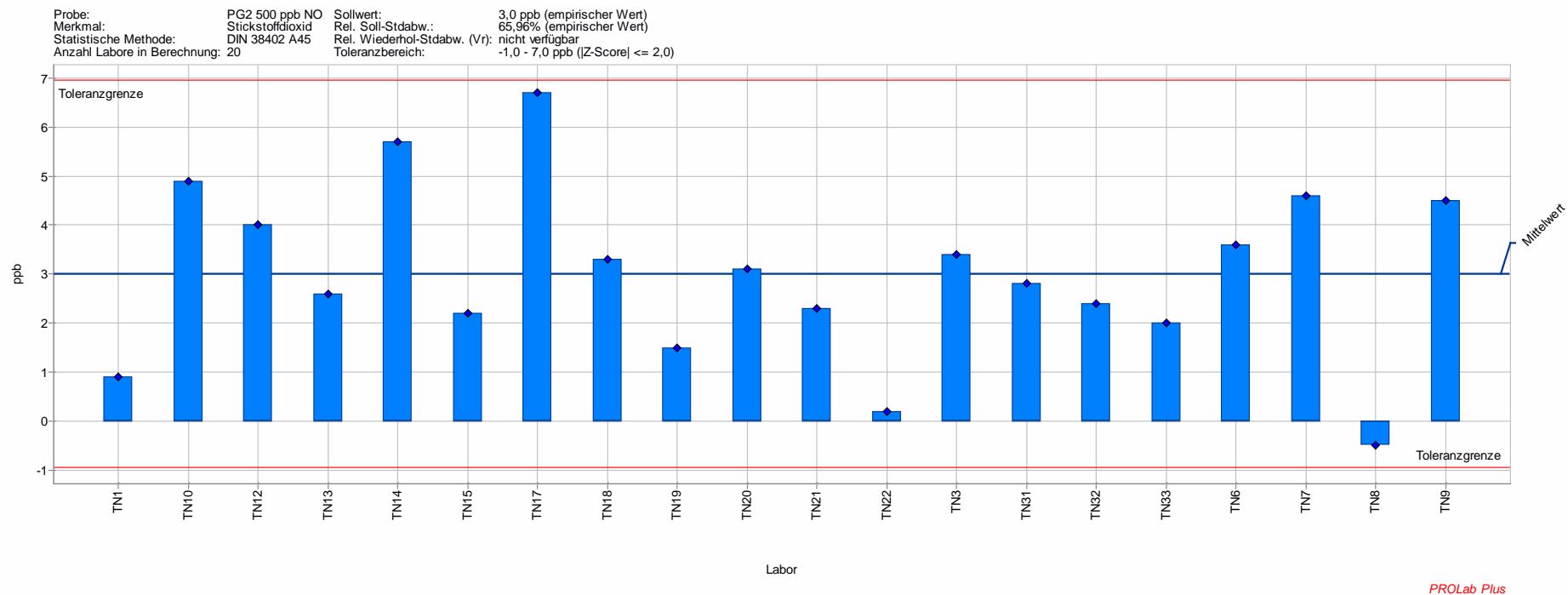


Abbildung 26: Robuste Auswertung PG2 Stickstoffdioxid

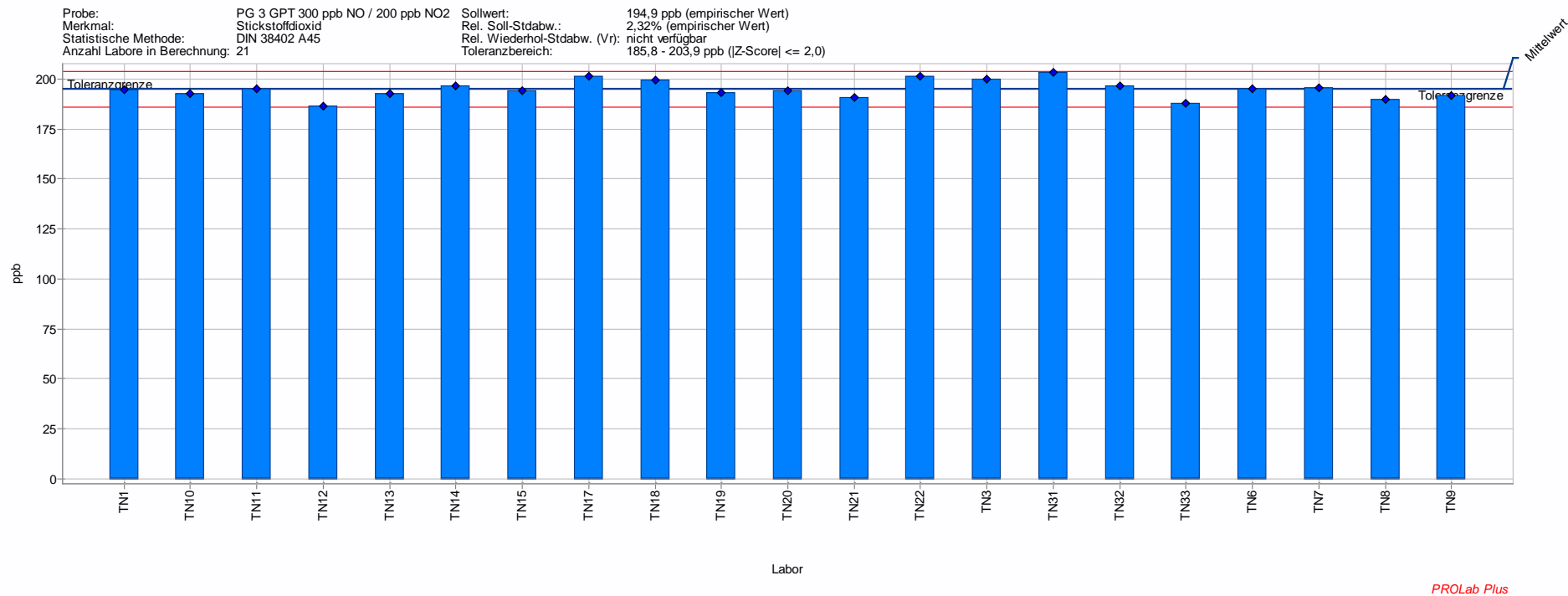


Abbildung 27: Robuste Auswertung PG3 Stickstoffdioxid

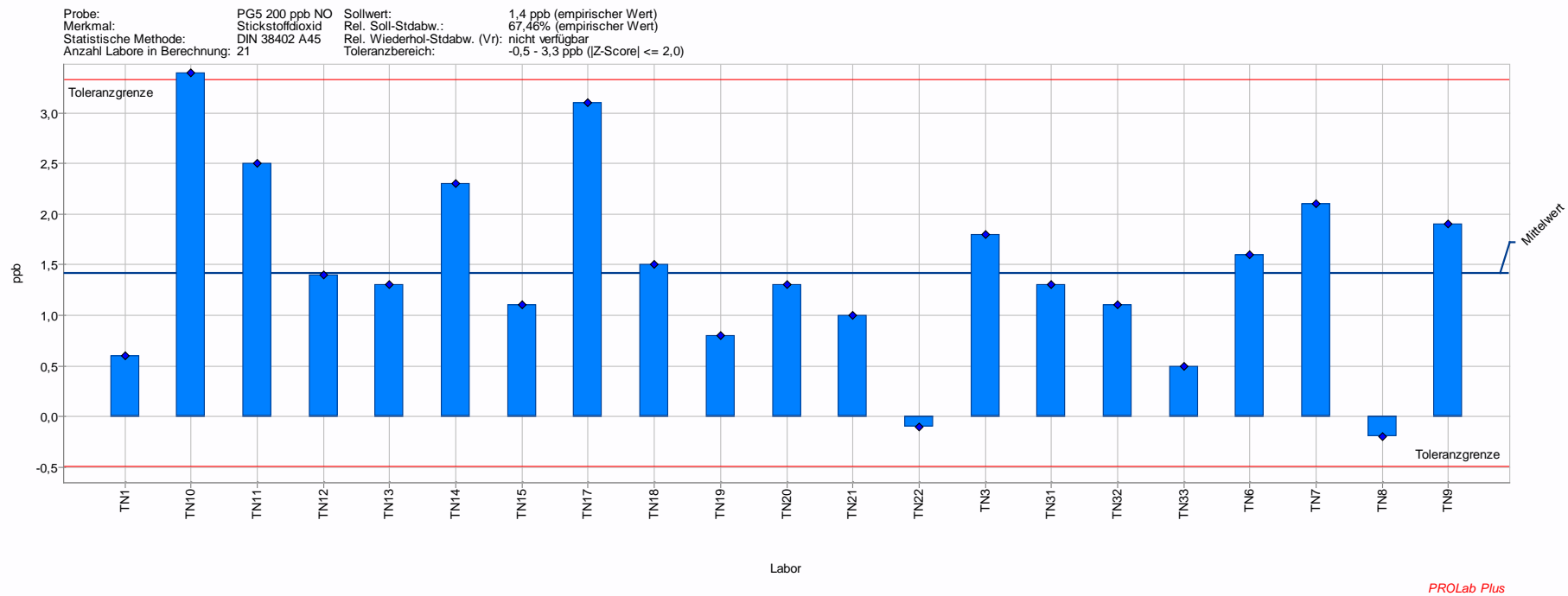


Abbildung 28: Robuste Auswertung PG5 Stickstoffdioxid



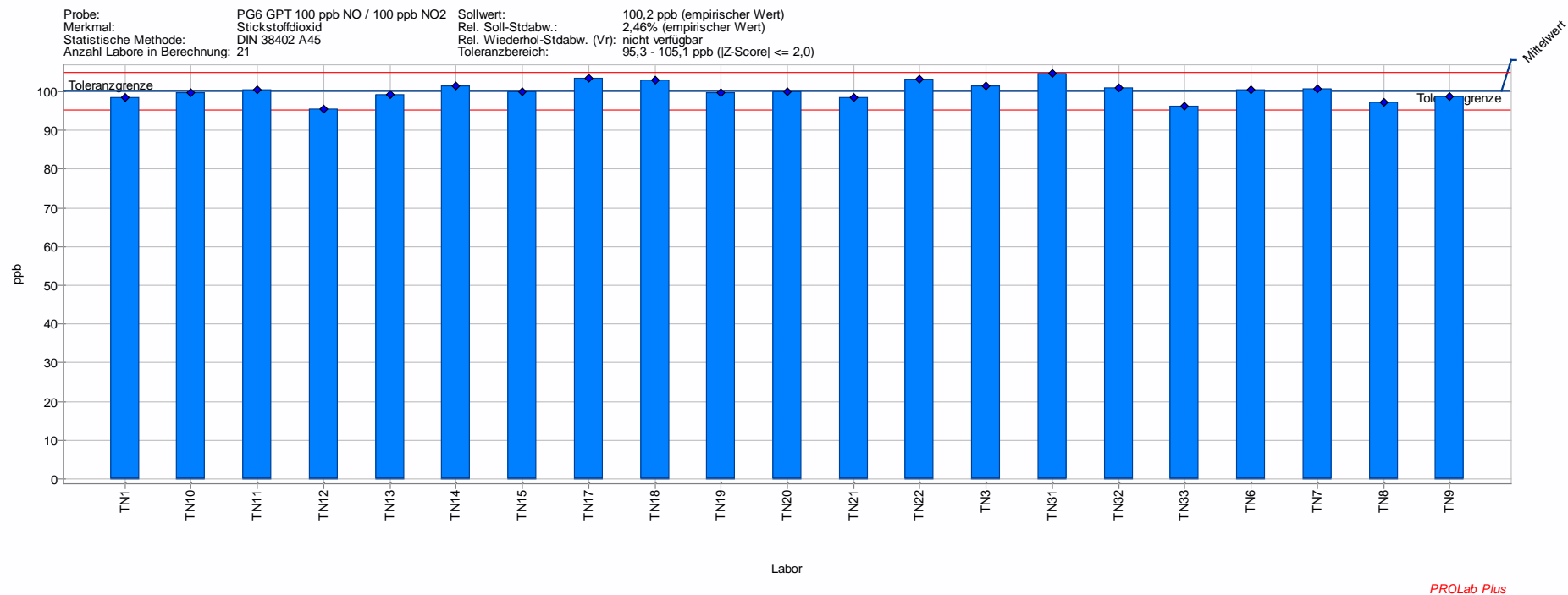


Abbildung 29: Robuste Auswertung PG6 Stickstoffdioxid

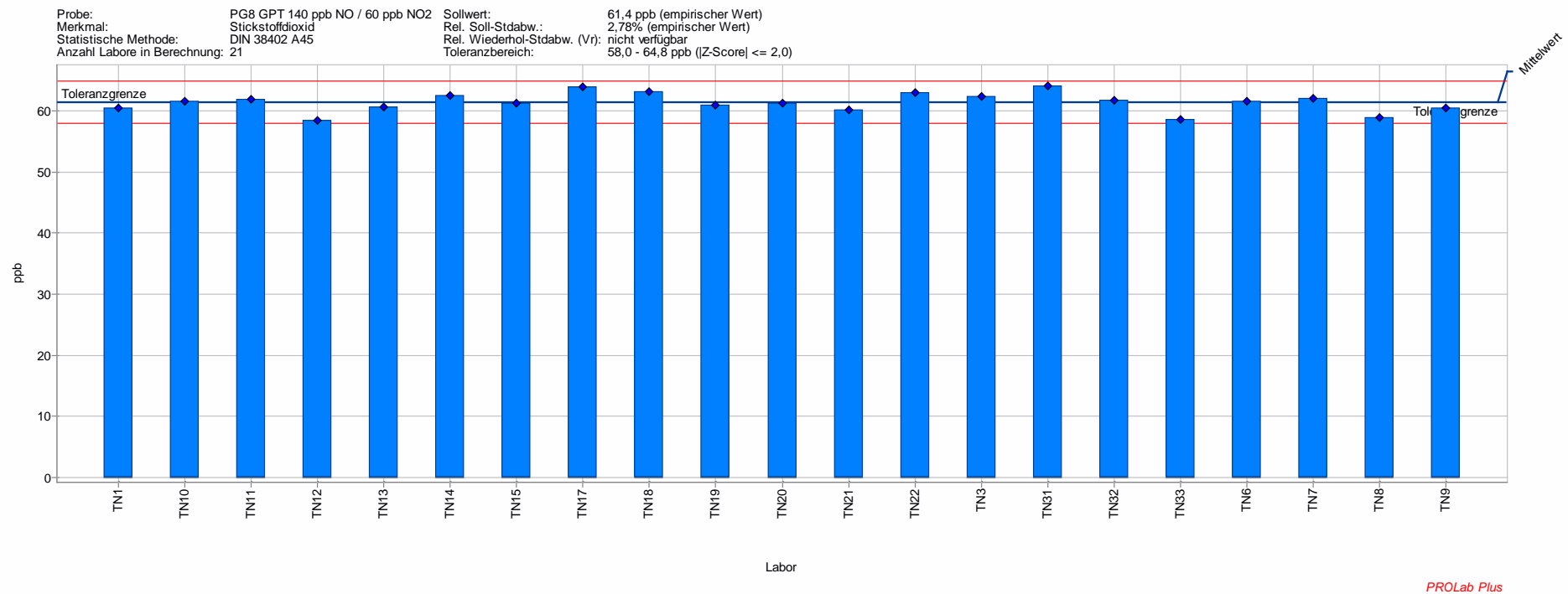


Abbildung 30: Robuste Auswertung PG8 Stickstoffdioxid

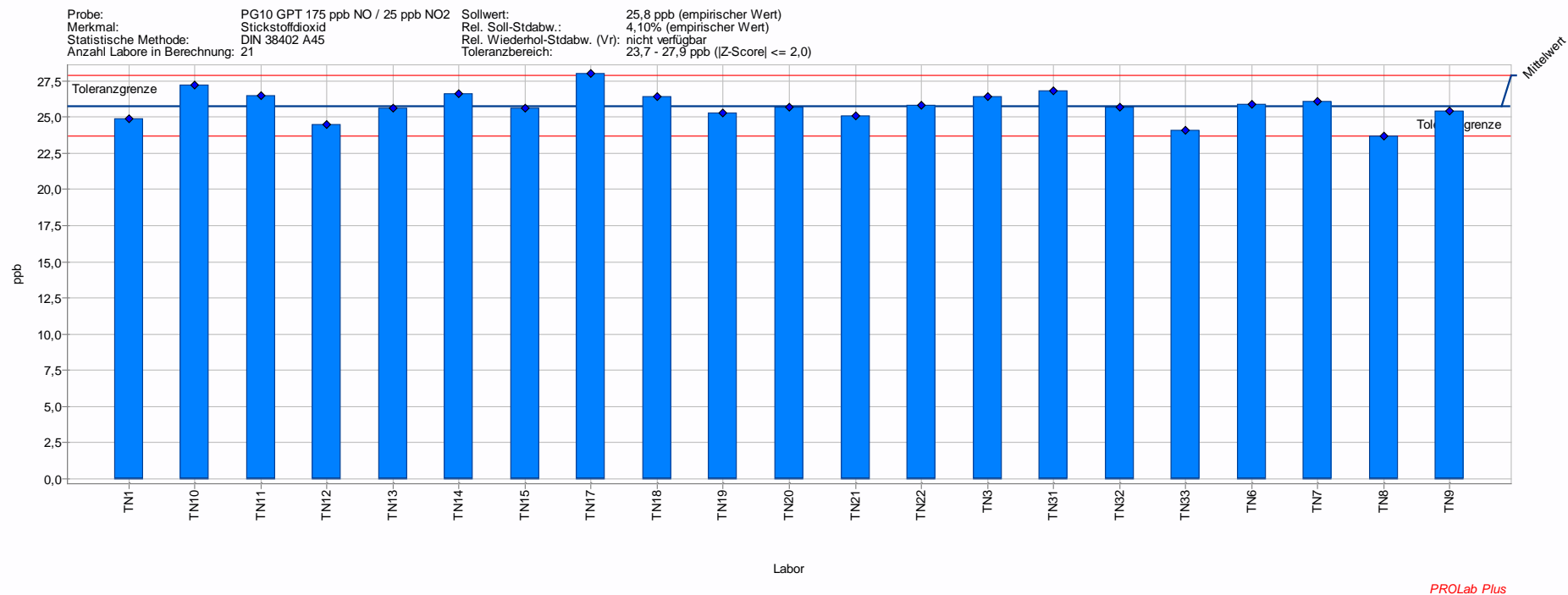


Abbildung 31: Robuste Auswertung PG10 Stickstoffdioxid

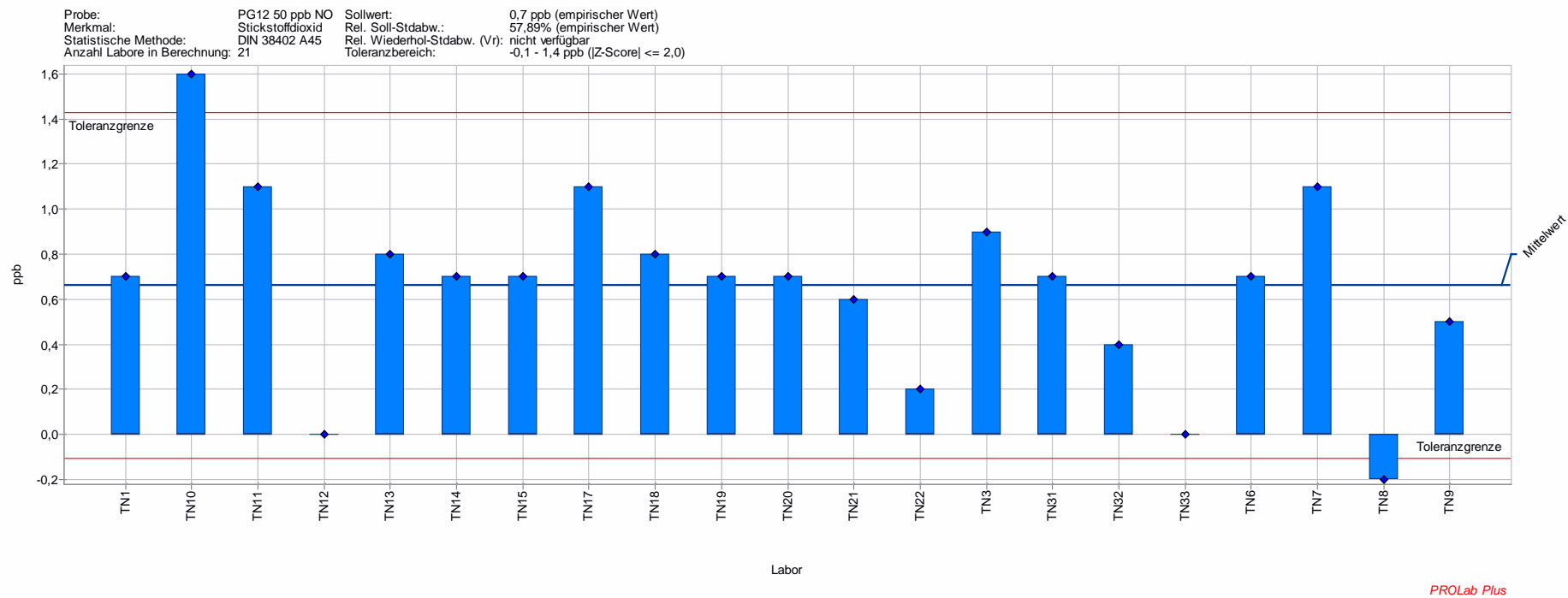


Abbildung 32: Robuste Auswertung PG12 Stickstoffdioxid

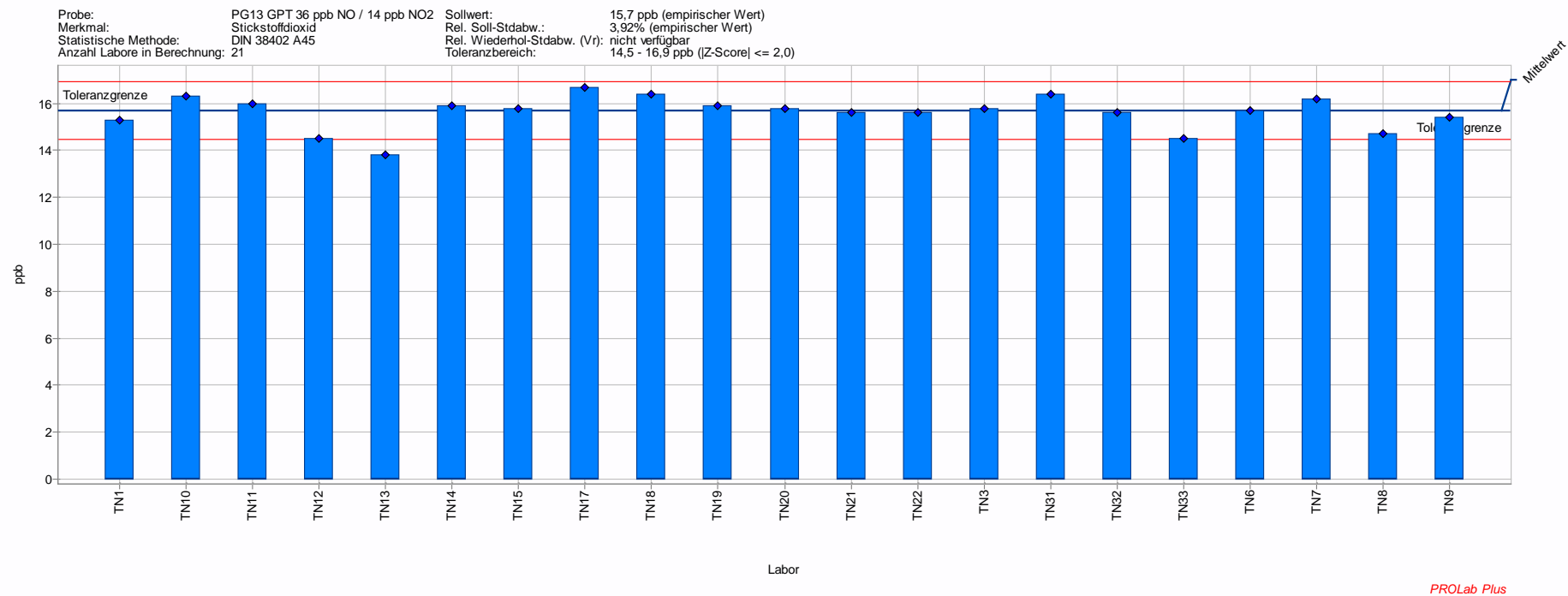


Abbildung 33: Robuste Auswertung PG13 Stickstoffdioxid

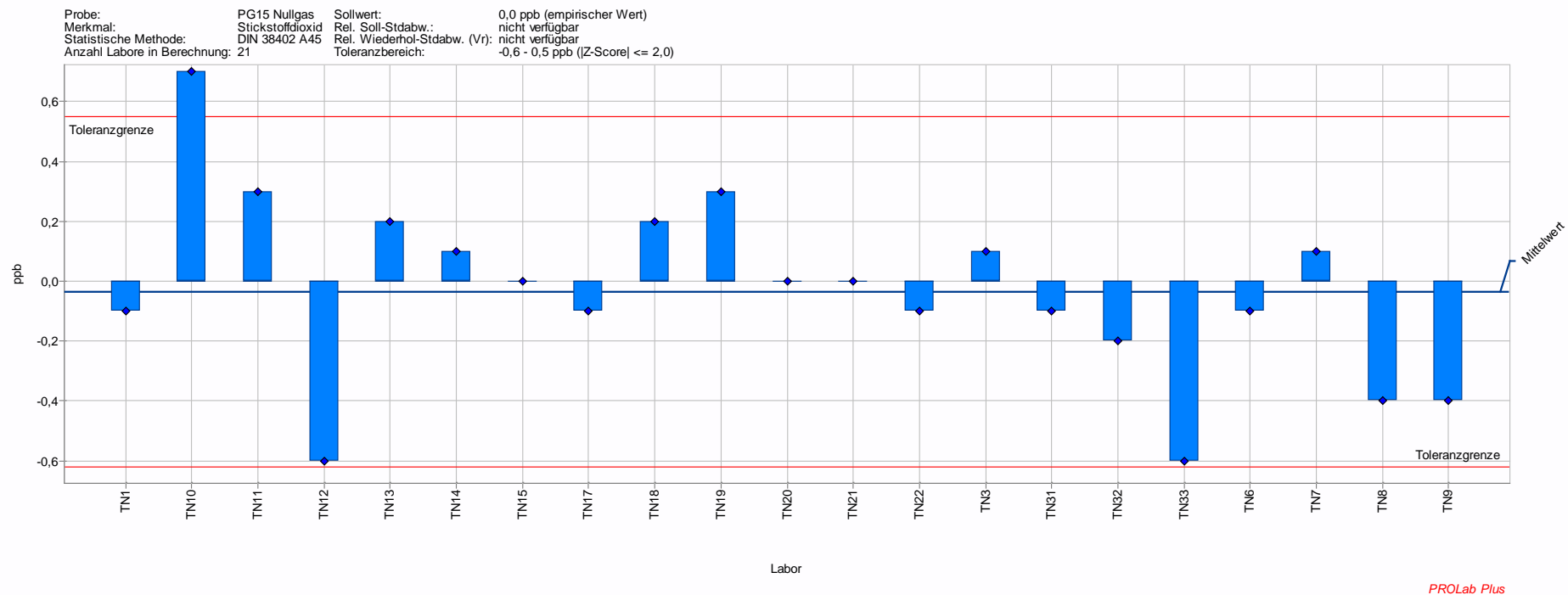


Abbildung 34: Robuste Auswertung PG15 Stickstoffdioxid

### 4.4.2. Ozon

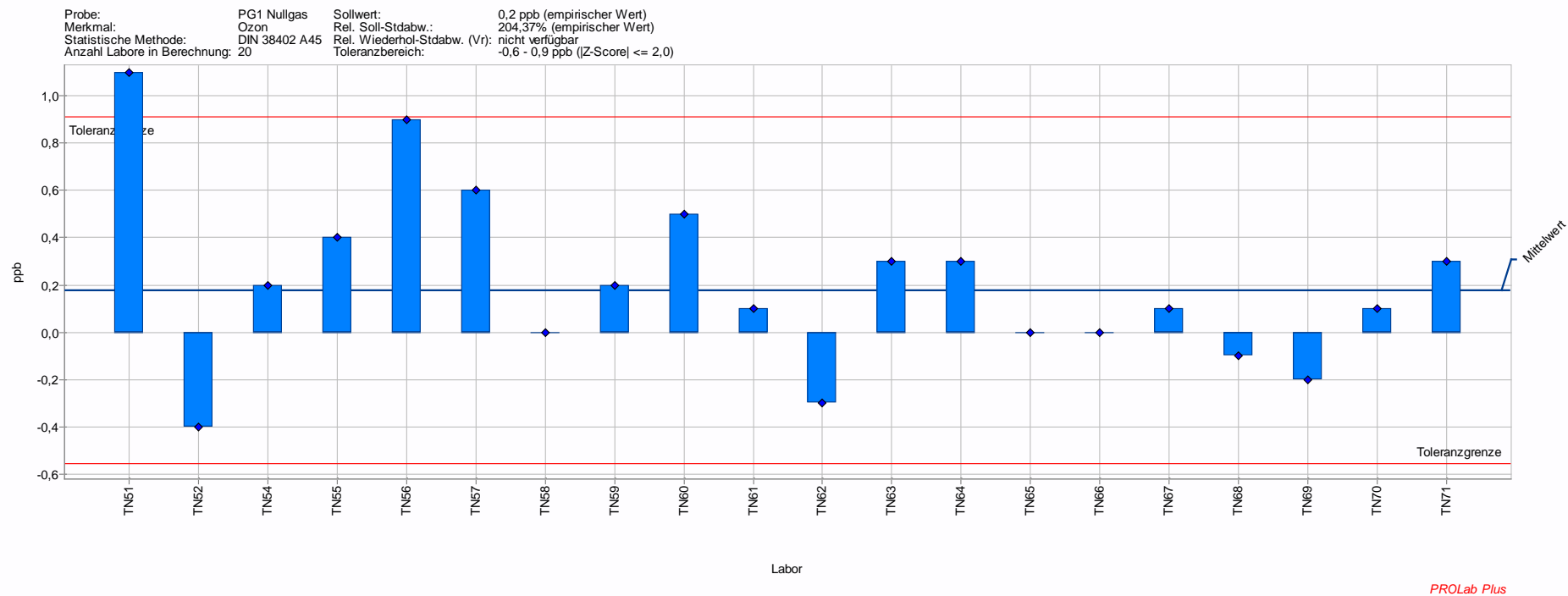


Abbildung 35: Robuste Auswertung PG1 Ozon

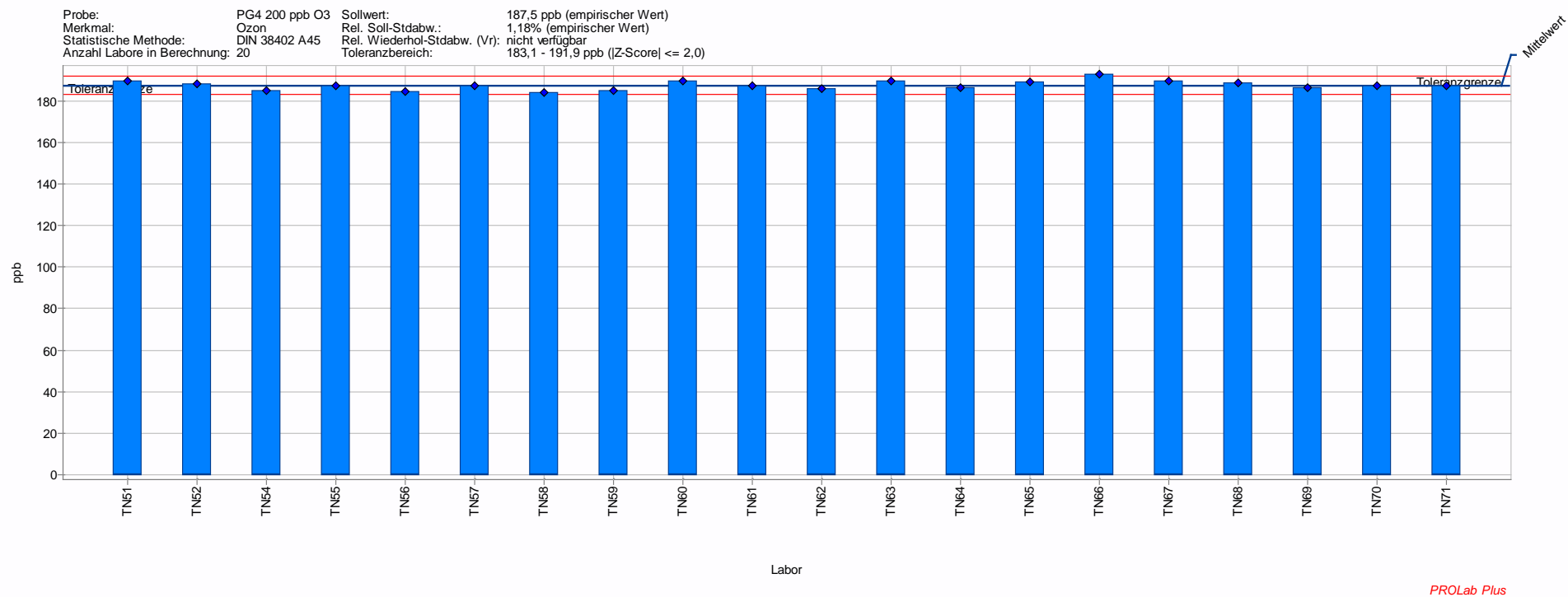


Abbildung 36: Robuste Auswertung PG4 Ozon



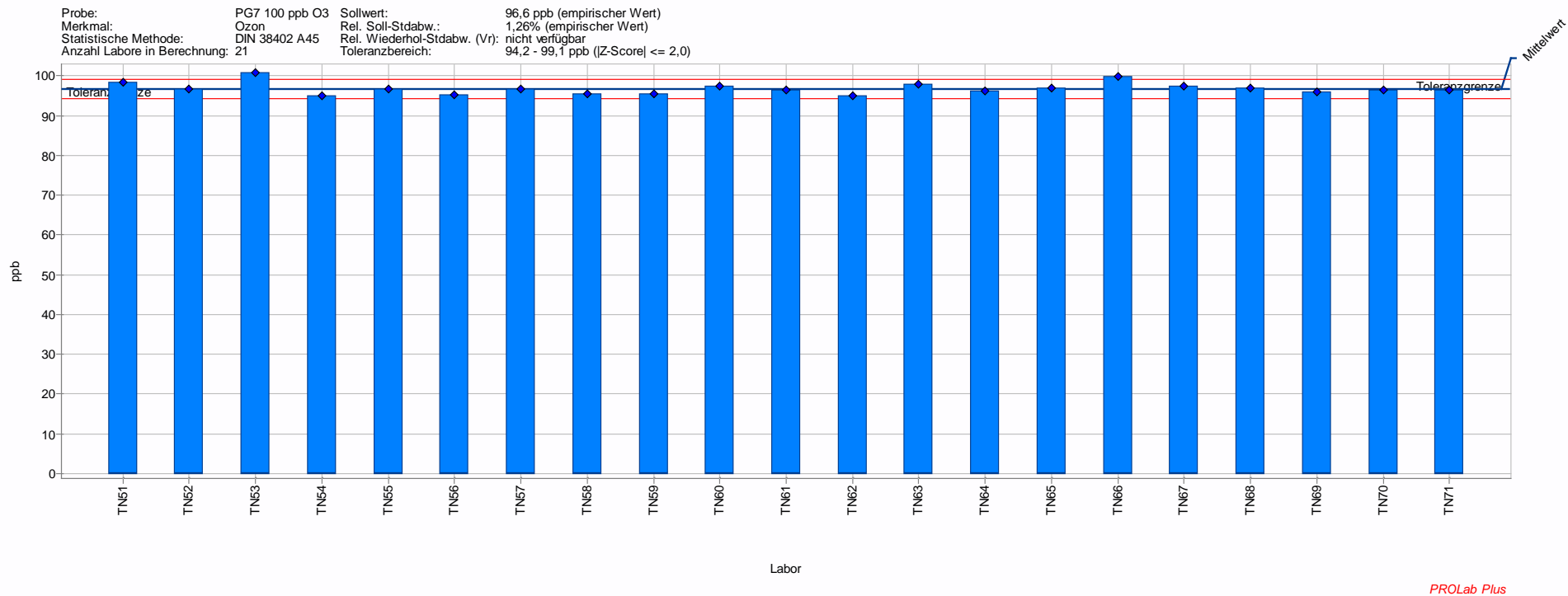


Abbildung 37: Robuste Auswertung PG7 Ozon

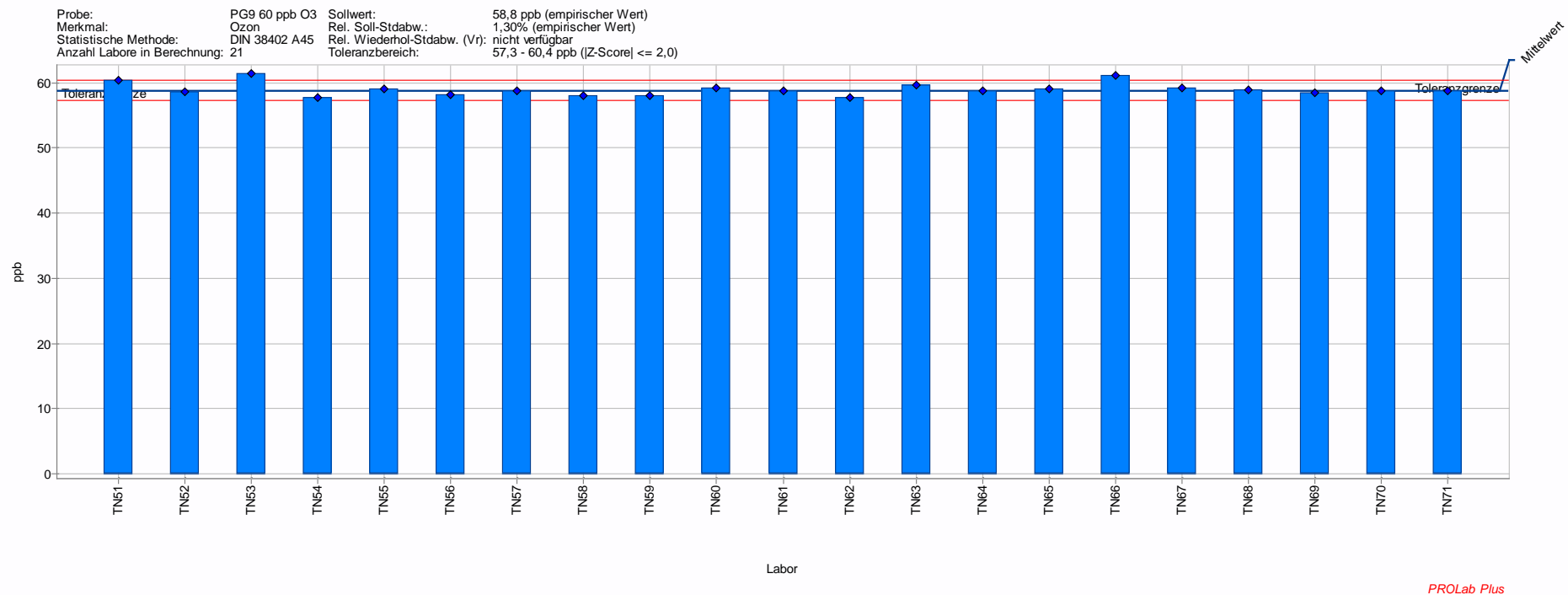


Abbildung 38: Robuste Auswertung PG9 Ozon

PROLab Plus

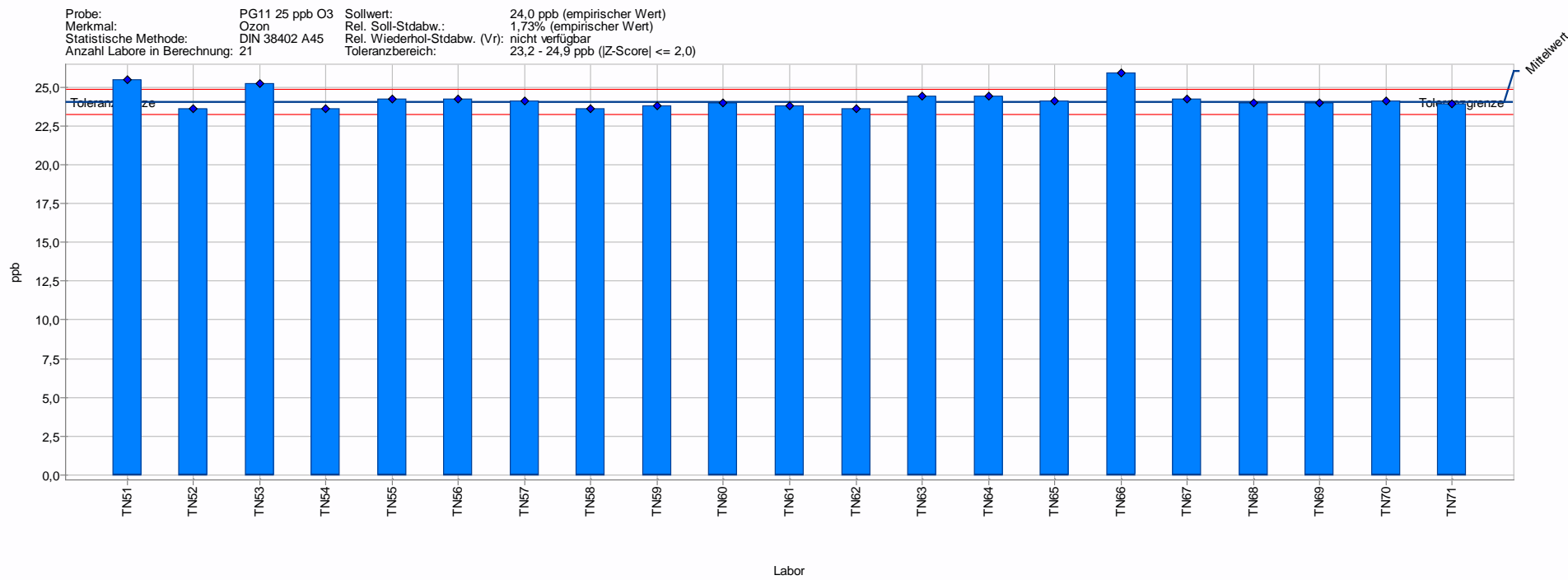


Abbildung 39: Robuste Auswertung PG11 Ozon

PROLab Plus

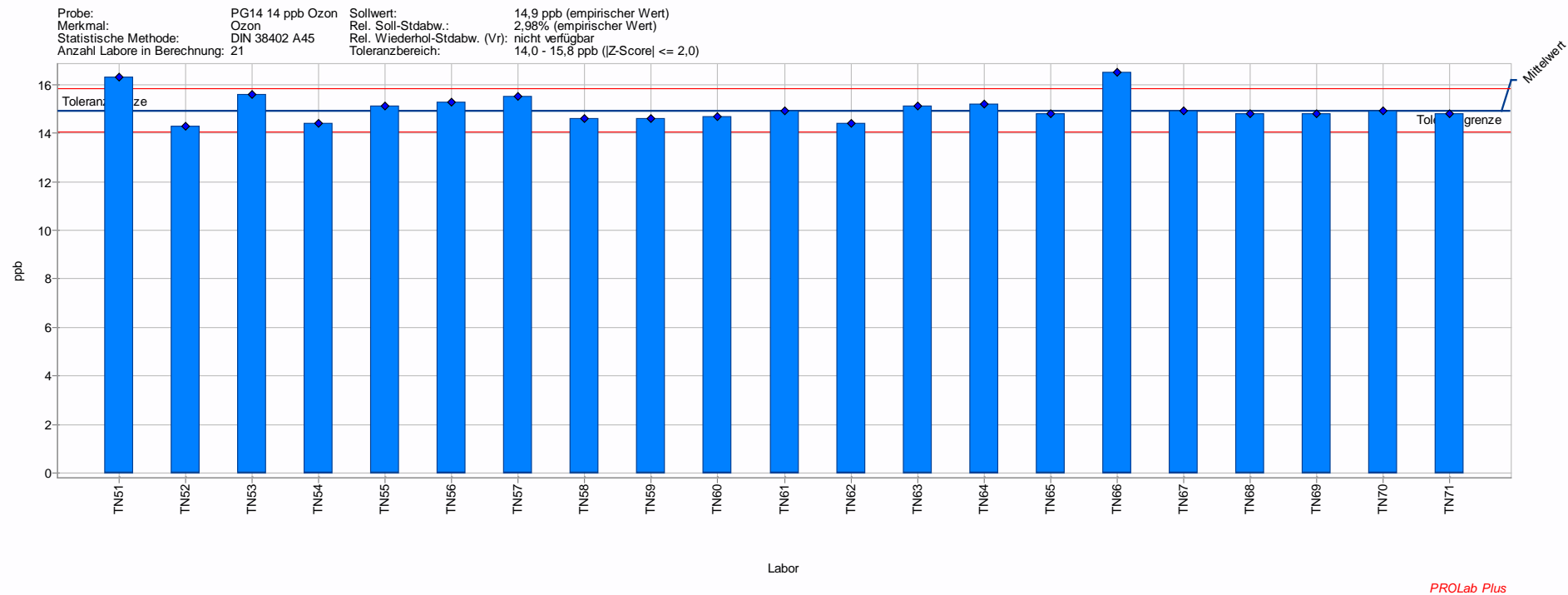


Abbildung 40: Robuste Auswertung PG14 Ozon

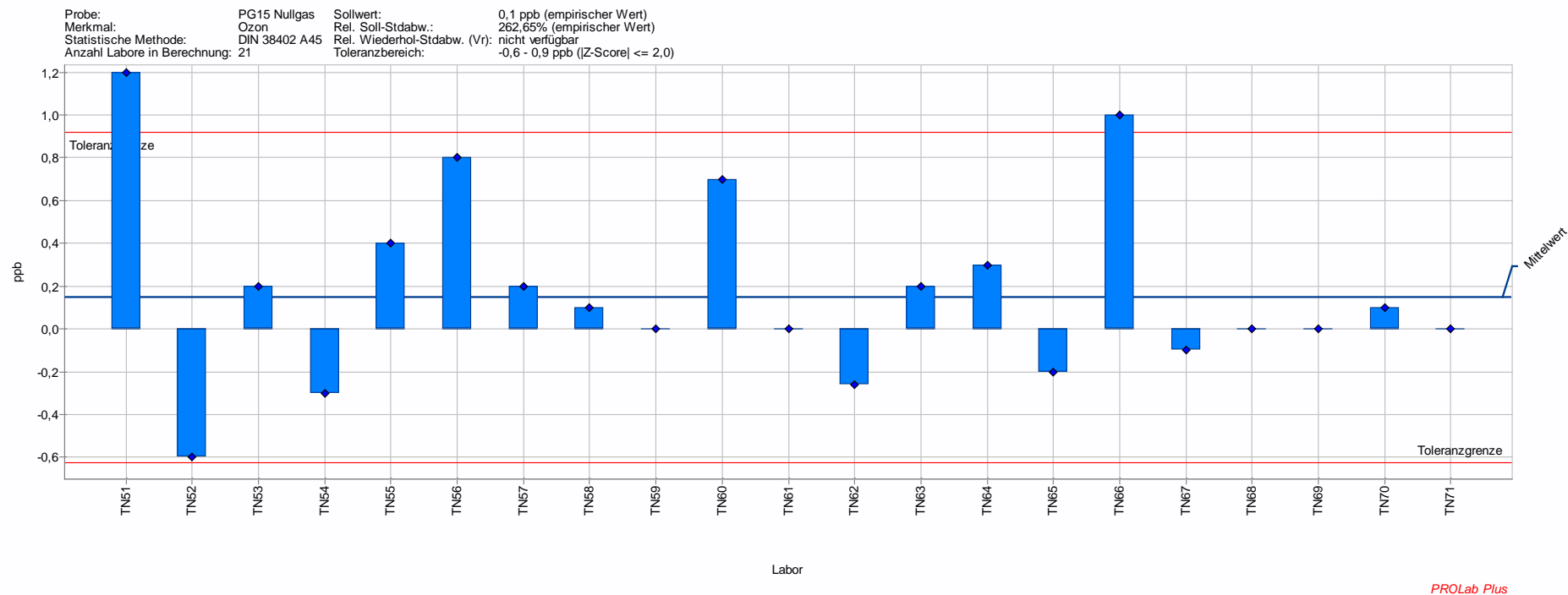


Abbildung 41: Robuste Auswertung PG15 Ozon

### 4.4.3. Stickstoffmonoxid

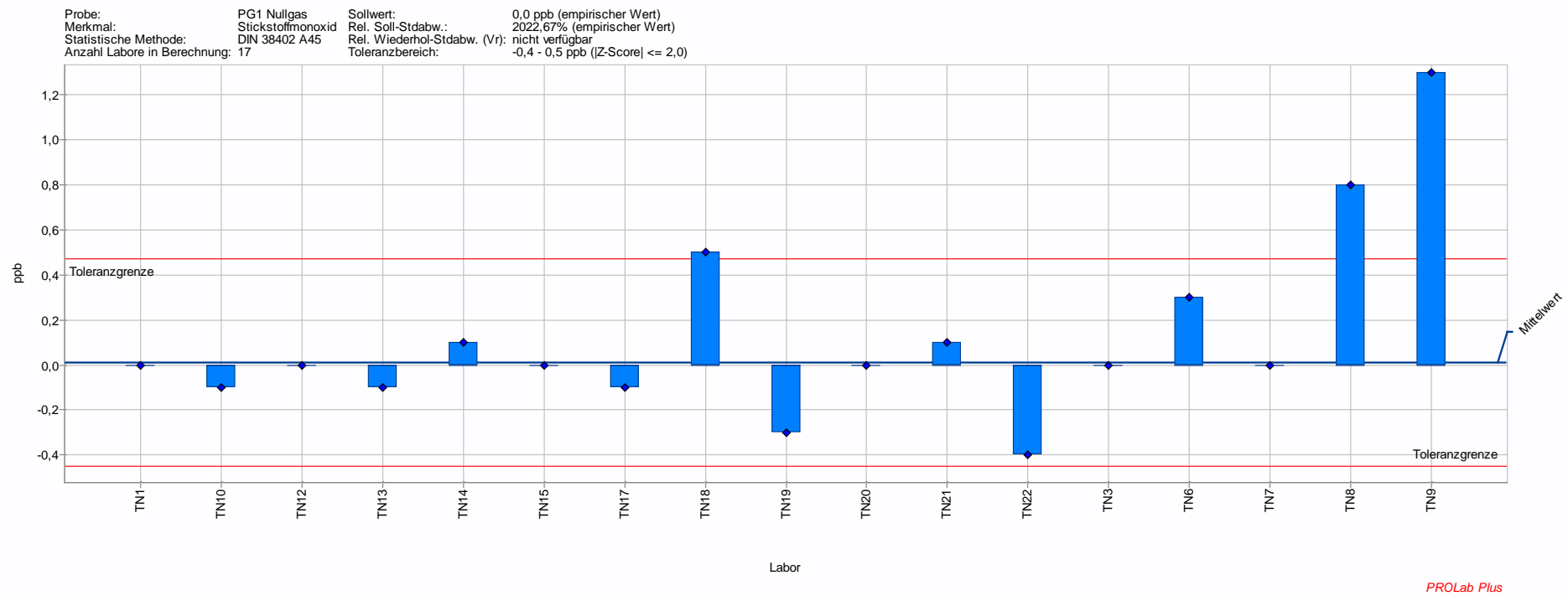


Abbildung 42: Robuste Auswertung PG1 Stickstoffmonoxid

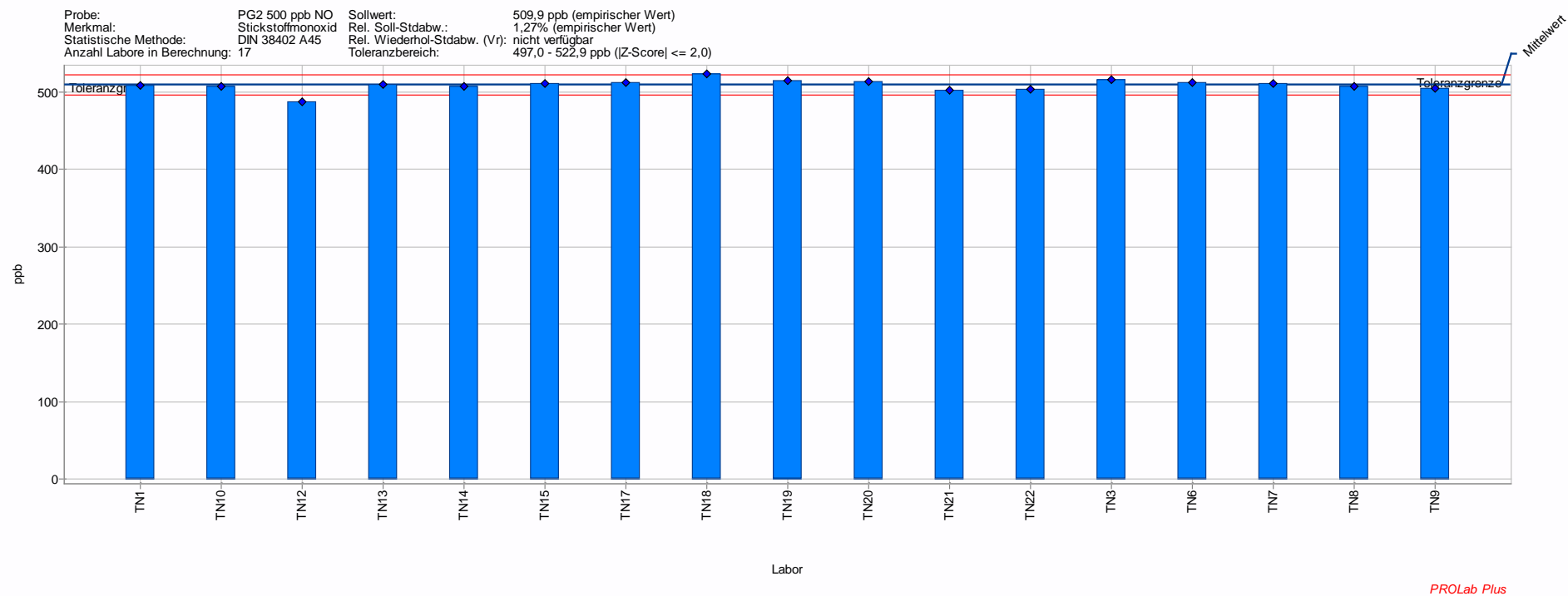


Abbildung 43: Robuste Auswertung PG2 Stickstoffmonoxid

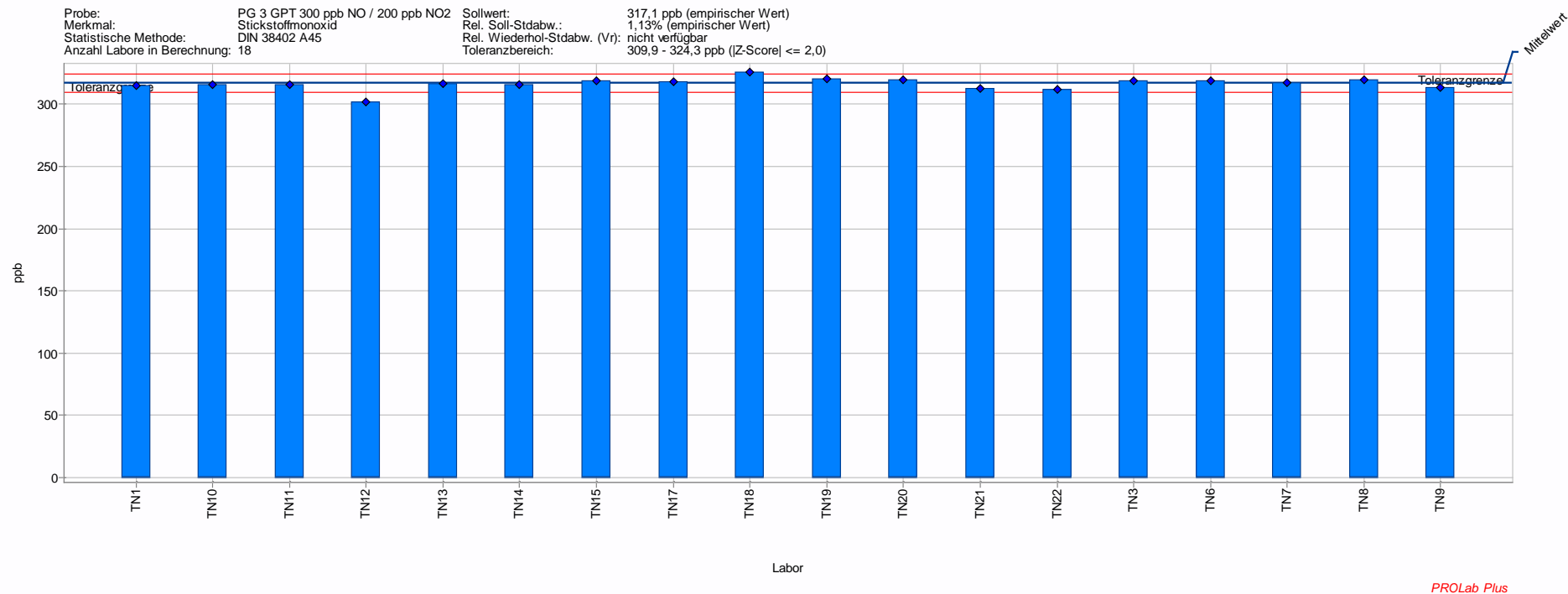


Abbildung 44: Robuste Auswertung PG3 Stickstoffmonoxid



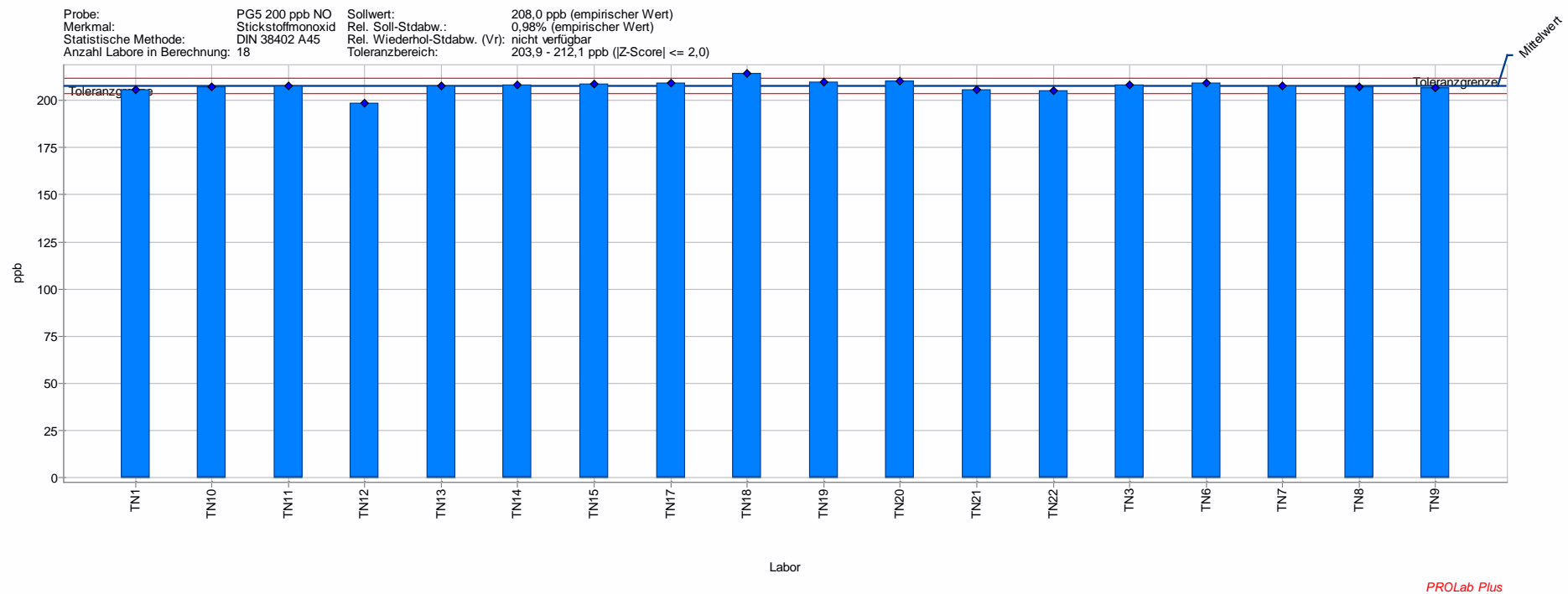


Abbildung 45: Robuste Auswertung PG5 Stickstoffmonoxid

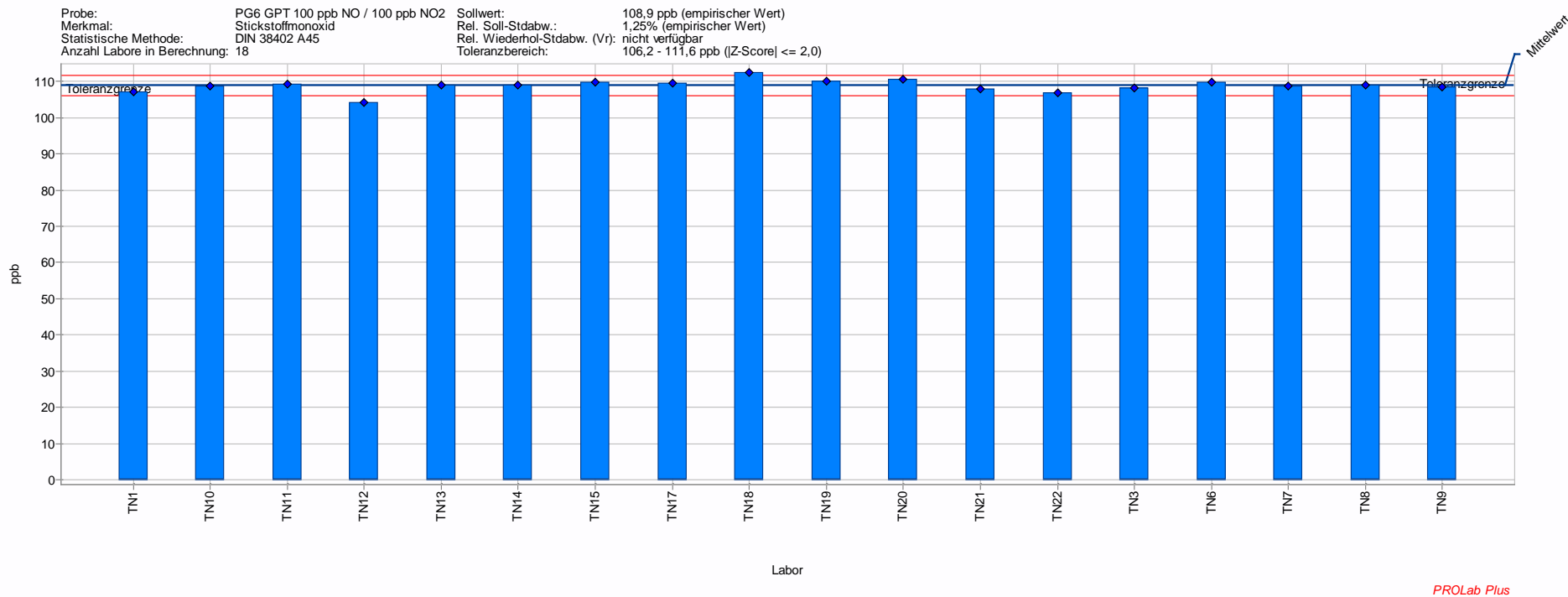


Abbildung 46: Robuste Auswertung PG6 Stickstoffmonoxid

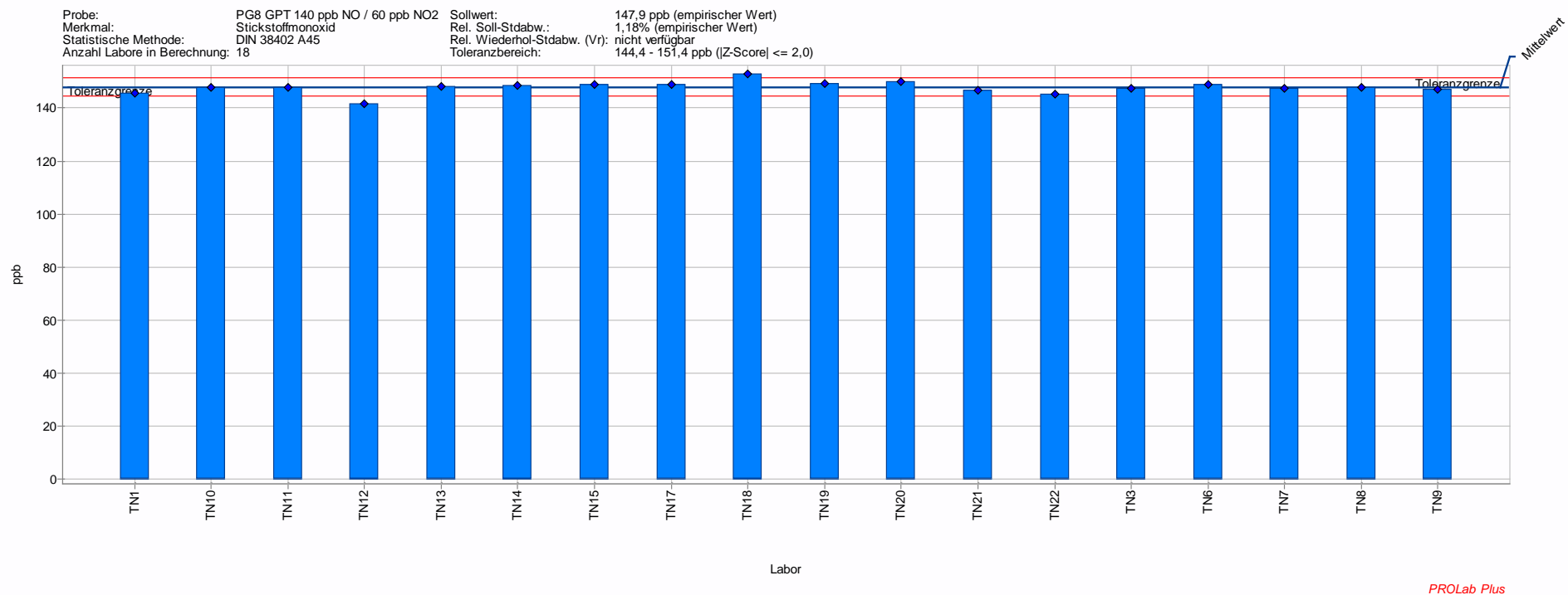


Abbildung 47: Robuste Auswertung PG8 Stickstoffmonoxid

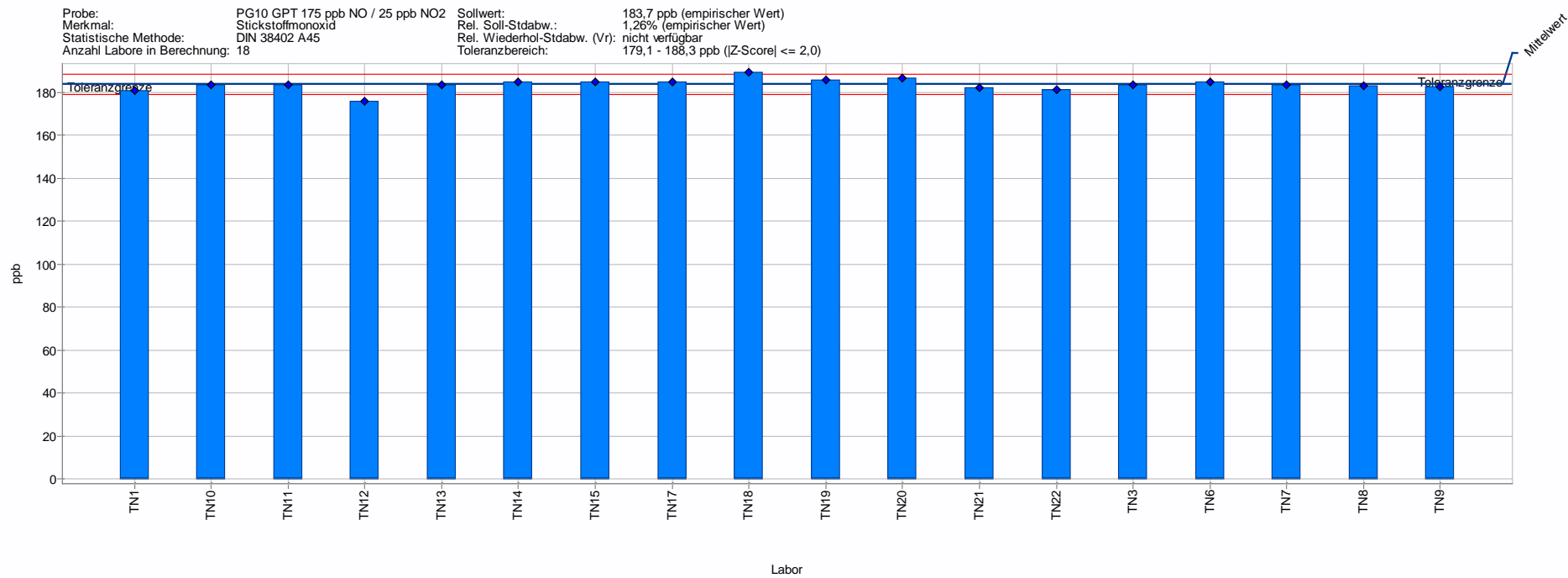


Abbildung 48: Robuste Auswertung PG10 Stickstoffmonoxid

PROLab Plus

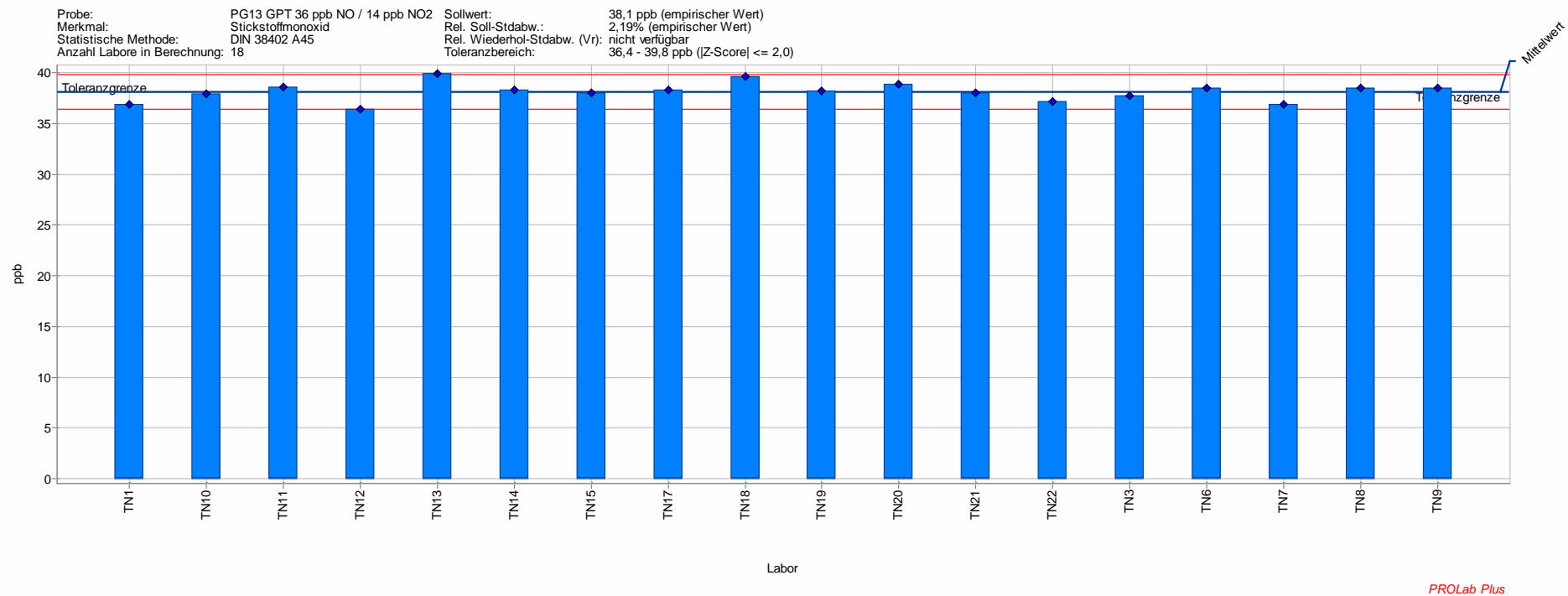


Abbildung 49: Robuste Auswertung PG13 Stickstoffmonoxid

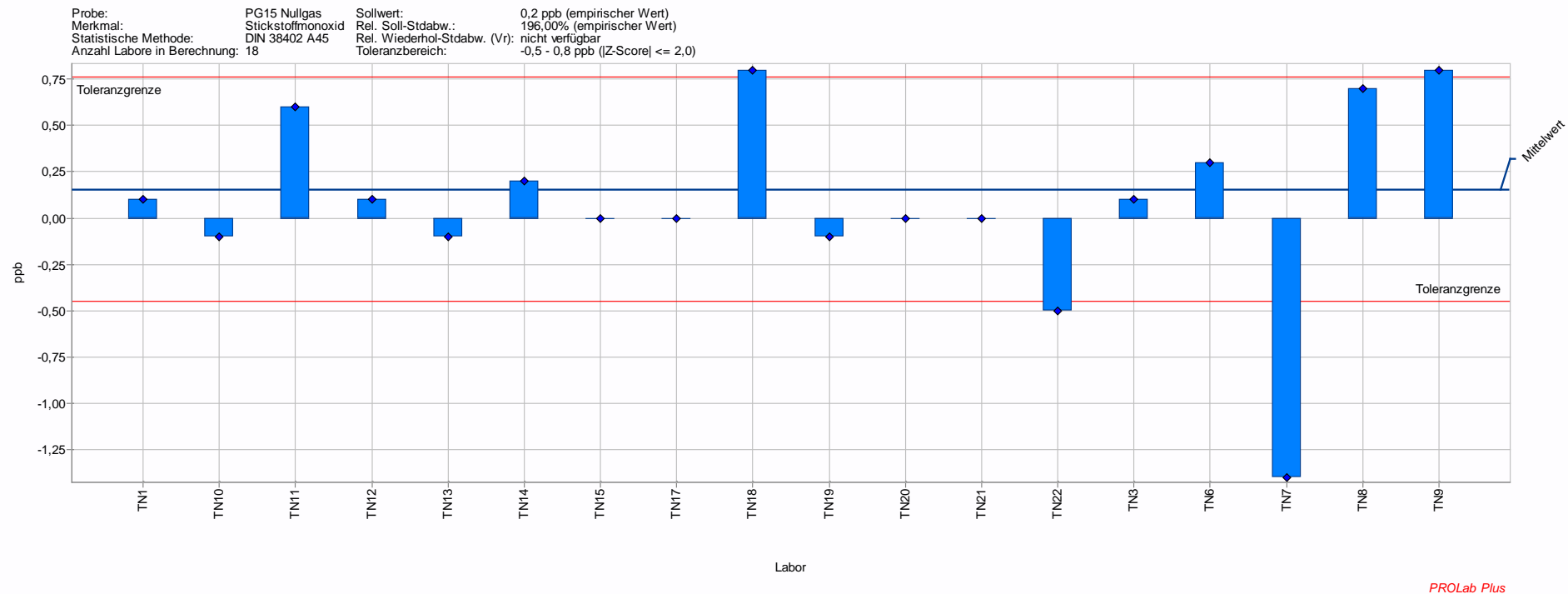


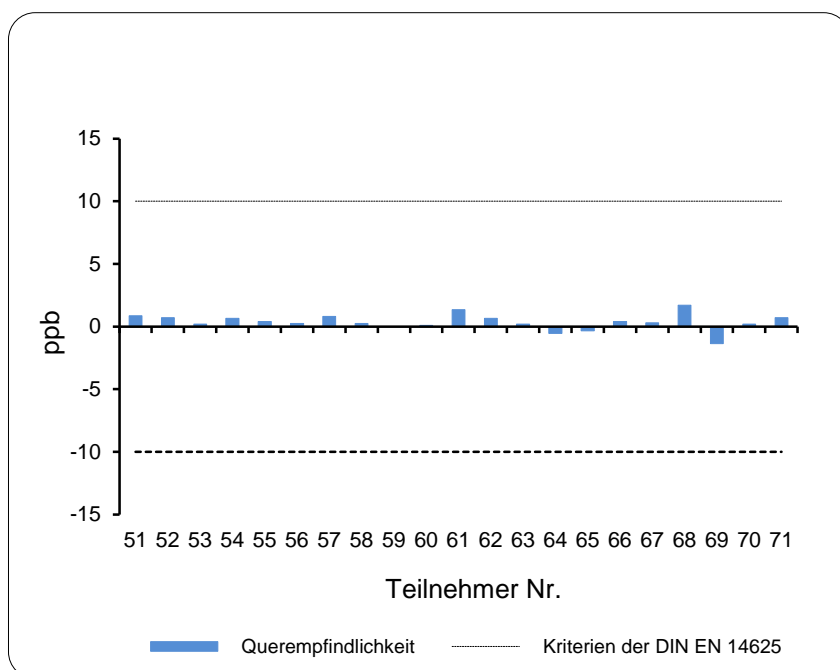
Abbildung 50: Robuste Auswertung PG15 Stickstoffmonoxid

## 4.5. Störkomponenten für Ozon in Anlehnung an DIN EN 14625

### 4.5.1. Wasserdampf

**Tabelle 19:** Nullgas - Störkomponente Wasserdampf 10 % rel. Feuchte

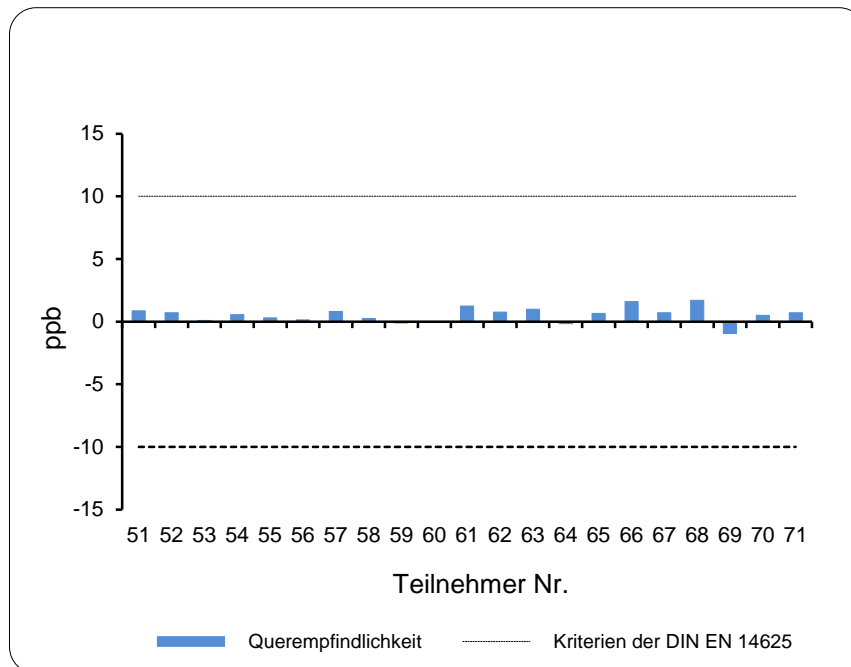
TN	PG31 [ppb]	PG29 &35 [ppb]	Querempfindlichkeiten [ppb]	Kriterien der DIN EN 14625 erfüllt
51	0,8	-0,1	0,9	ja
52	0,3	-0,4	0,7	ja
53	0,3	0,1	0,2	ja
54	0,8	0,2	0,7	ja
55	0,9	0,5	0,4	ja
56	1,1	0,9	0,3	ja
57	1,3	0,5	0,8	ja
58	0,3	0,1	0,3	ja
59	0,1	0,1	0,0	ja
60	0,7	0,6	0,1	ja
61	1,2	-0,2	1,4	ja
62	0,5	-0,2	0,7	ja
63	0,0	-0,2	0,2	ja
64	0,0	0,6	-0,6	ja
65	-0,5	-0,2	-0,4	ja
66	1,1	0,7	0,4	ja
67	0,1	-0,2	0,3	ja
68	1,3	-0,4	1,7	ja
69	-1,7	-0,4	-1,4	ja
70	0,3	0,1	0,2	ja
71	0,9	0,2	0,7	ja



**Abbildung 51:** Querempfindlichkeit Nullgas mit 10 % rel. Feuchte

**Tabelle 20:** Nullgas - Störkomponente Wasserdampf 25 % rel. Feuchte

TN	PG32 [ppb]	PG29 &35 [ppb]	Querempfindlichkeiten [ppb]	Kriterien der DIN EN 14625 erfüllt
51	0,8	-0,1	0,9	ja
52	0,3	-0,4	0,7	ja
53	0,2	0,1	0,1	ja
54	0,7	0,2	0,6	ja
55	0,8	0,5	0,3	ja
56	1,0	0,9	0,2	ja
57	1,3	0,5	0,8	ja
58	0,3	0,1	0,3	ja
59	0,0	0,1	-0,1	ja
60	0,6	0,6	0,0	ja
61	1,1	-0,2	1,3	ja
62	0,6	-0,2	0,8	ja
63	0,8	-0,2	1,0	ja
64	0,4	0,6	-0,2	ja
65	0,5	-0,2	0,7	ja
66	2,3	0,7	1,6	ja
67	0,5	-0,2	0,7	ja
68	1,3	-0,4	1,7	ja
69	-1,3	-0,4	-1,0	ja
70	0,6	0,1	0,5	ja
71	0,9	0,2	0,7	ja

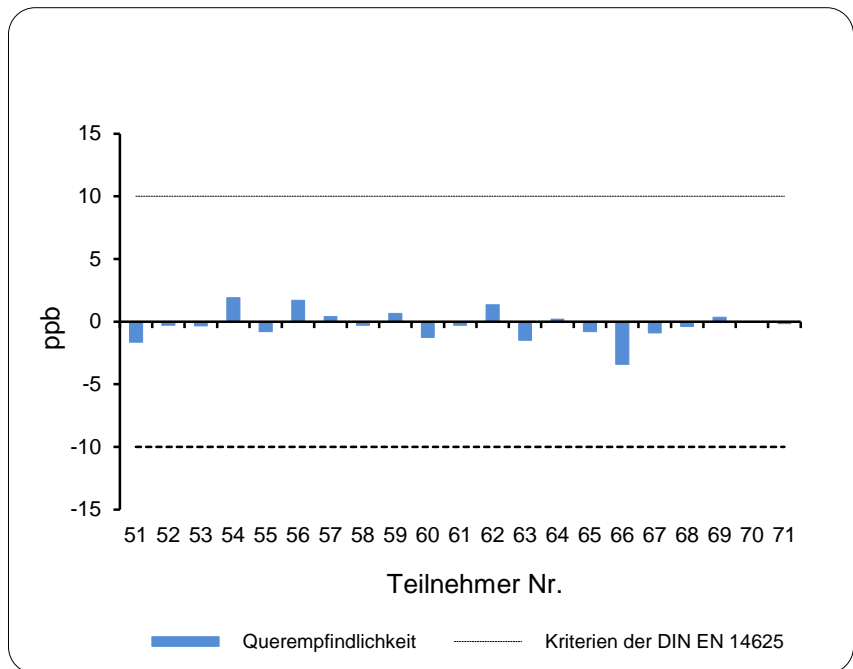


**Abbildung 52:** Querempfindlichkeit Nullgas mit 25 % rel. Feuchte



**Tabelle 21:** Spangas Ozon - Störkomponente Wasserdampf 10 % rel. Feuchte

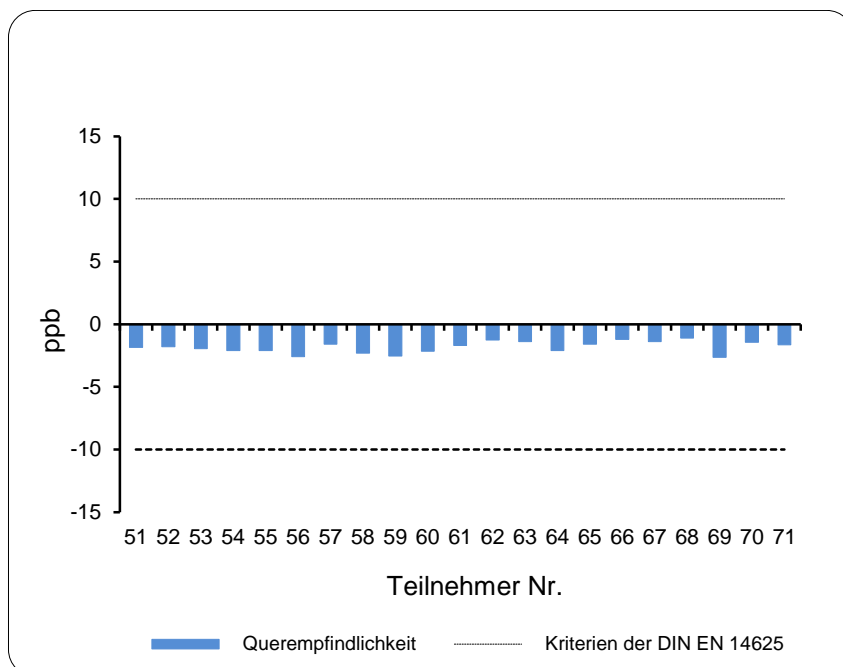
TN	PG33 [ppb]	P30 & 36 [ppb]	Querempfindlichkeiten [ppb]	Kriterien der DIN EN 14625 erfüllt
51	107,7	109,4	-1,6	ja
52	107,7	108,0	-0,3	ja
53	107,7	108,1	-0,4	ja
54	107,7	105,8	1,9	ja
55	107,7	108,5	-0,8	ja
56	107,7	106,0	1,7	ja
57	107,7	107,3	0,4	ja
58	107,7	108,0	-0,3	ja
59	107,7	107,1	0,6	ja
60	107,7	109,0	-1,3	ja
61	107,7	108,0	-0,3	ja
62	107,7	106,4	1,4	ja
63	107,7	109,2	-1,5	ja
64	107,7	107,5	0,2	ja
65	107,7	108,5	-0,8	ja
66	107,7	111,1	-3,4	ja
67	107,7	108,6	-0,9	ja
68	107,7	108,1	-0,4	ja
69	107,7	107,4	0,4	ja
70	107,7	107,8	0,0	ja
71	107,7	107,9	-0,1	ja



**Abbildung 53:** Querempfindlichkeit Spangas mit 10 % rel. Feuchte

**Tabelle 22:** Spangas Ozon - Störkomponente Wasserdampf 25 % rel. Feuchte

TN	PG34 [ppb]	P30 & 36 [ppb]	Querempfindlichkeiten [ppb]	Kriterien der DIN EN 14625 erfüllt
51	107,5	109,4	-1,8	ja
52	106,2	108,0	-1,8	ja
53	106,1	108,1	-2,0	ja
54	103,7	105,8	-2,1	ja
55	106,4	108,5	-2,1	ja
56	103,4	106,0	-2,6	ja
57	105,7	107,3	-1,6	ja
58	105,7	108,0	-2,3	ja
59	104,5	107,1	-2,6	ja
60	106,8	109,0	-2,2	ja
61	106,3	108,0	-1,7	ja
62	105,1	106,4	-1,3	ja
63	107,8	109,2	-1,4	ja
64	105,4	107,5	-2,1	ja
65	106,9	108,5	-1,6	ja
66	109,9	111,1	-1,2	ja
67	107,2	108,6	-1,4	ja
68	107,0	108,1	-1,1	ja
69	104,7	107,4	-2,6	ja
70	106,3	107,8	-1,5	ja
71	106,2	107,9	-1,6	ja

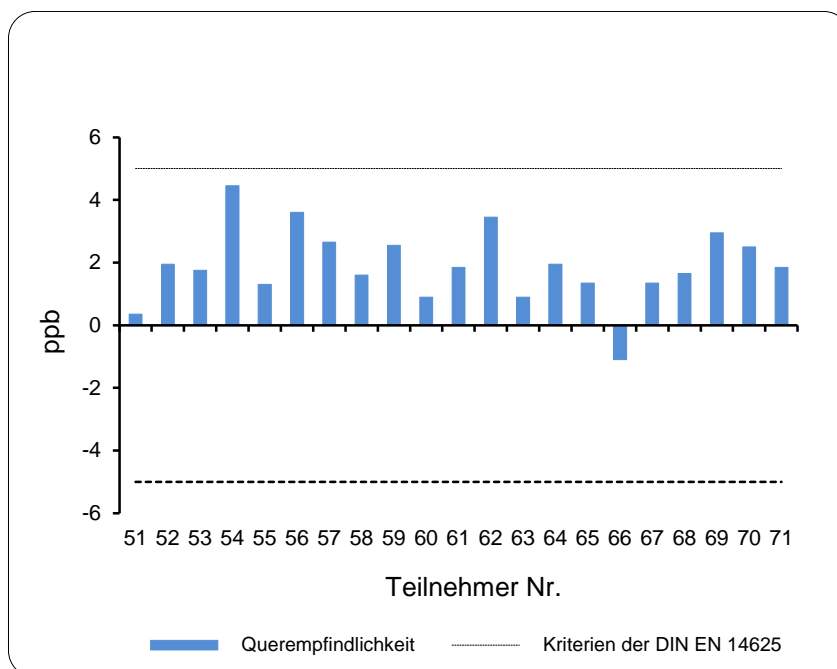


**Abbildung 54:** Querempfindlichkeit Spangas mit 25 % rel. Feuchte

#### 4.5.2. Aromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX)

**Tabelle 23:** Spangas Ozon - Störkomponente je 5 µg/m<sup>3</sup> BTEX

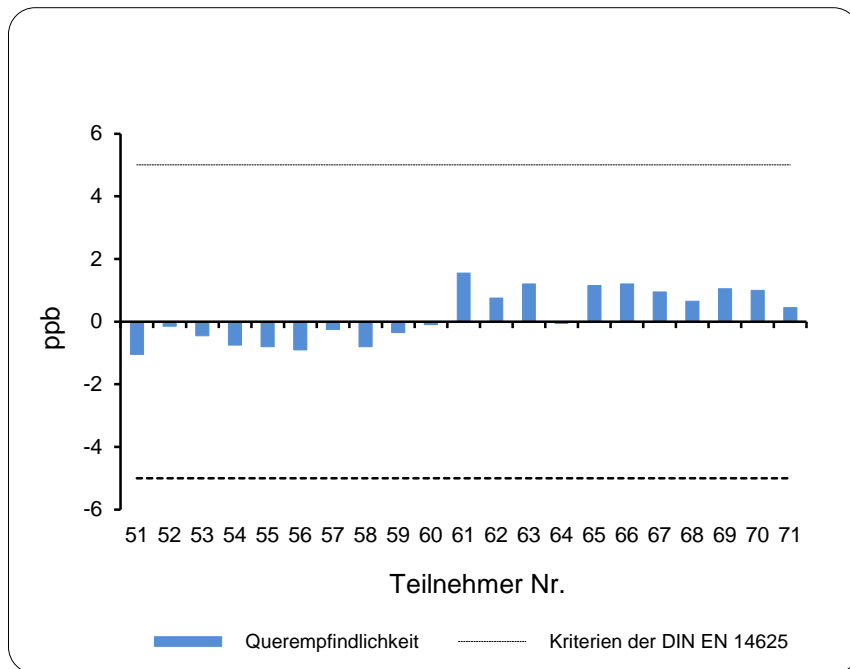
TN	PG37 [ppb]	P36 & 40 [ppb]	Querempfindlichkeiten [ppb]	Kriterien der DIN EN 14625 erfüllt
51	109,2	108,9	0,4	ja
52	109,2	107,3	2,0	ja
53	109,2	107,5	1,8	ja
54	109,2	104,8	4,5	ja
55	109,2	107,9	1,3	ja
56	109,2	105,6	3,6	ja
57	109,2	106,6	2,7	ja
58	109,2	107,6	1,6	ja
59	109,2	106,7	2,6	ja
60	109,2	108,3	0,9	ja
61	109,2	107,4	1,9	ja
62	109,2	105,8	3,5	ja
63	109,2	108,3	0,9	ja
64	109,2	107,3	2,0	ja
65	109,2	107,9	1,4	ja
66	109,2	110,3	-1,1	ja
67	109,2	107,9	1,4	ja
68	109,2	107,6	1,7	ja
69	109,2	106,3	3,0	ja
70	109,2	106,7	2,5	ja
71	109,2	107,4	1,9	ja



**Abbildung 55:** Spangas Ozon - Störkomponente je 5 µg/m<sup>3</sup> BTEX

**Tabelle 24:** Ozon Querempfindlichkeit - 100 µg/m³ m-Xylol

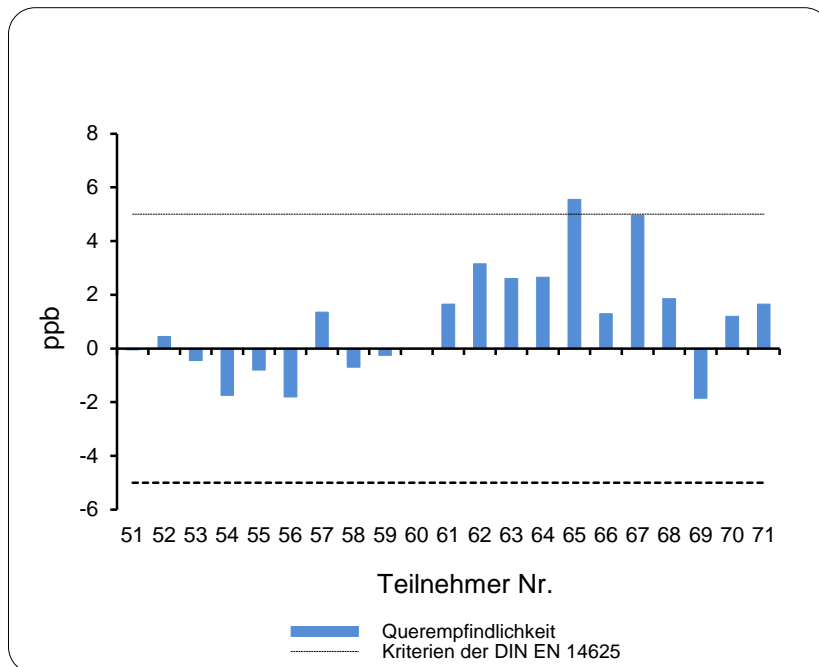
TN	PG38 [ppb]	P36 & 40 [ppb]	Querempfindlichkeiten [ppb]	Kriterien der DIN EN 14625 erfüllt
51	107,8	108,9	-1,1	ja
52	107,1	107,3	-0,2	ja
53	107,0	107,5	-0,5	ja
54	104,0	104,8	-0,8	ja
55	107,1	107,9	-0,8	ja
56	104,7	105,6	-0,9	ja
57	106,3	106,6	-0,3	ja
58	106,8	107,6	-0,8	ja
59	106,3	106,7	-0,4	ja
60	108,2	108,3	-0,1	ja
61	108,9	107,4	1,6	ja
62	106,5	105,8	0,8	ja
63	109,5	108,3	1,2	ja
64	107,2	107,3	0,0	ja
65	109,0	107,9	1,2	ja
66	111,5	110,3	1,2	ja
67	108,8	107,9	1,0	ja
68	108,2	107,6	0,7	ja
69	107,3	106,3	1,1	ja
70	107,7	106,7	1,0	ja
71	107,8	107,4	0,5	ja



**Abbildung 56:** Ozon Querempfindlichkeit - 100 µg/m³ m-Xylol

**Tabelle 25:** Ozon - Störkomponente 220 µg/m³ m-Xylol

TN	PG39 [ppb]	P36 & 40 [ppb]	Querempfindlichkeiten [ppb]	Kriterien der DIN EN 14625 erfüllt
51	108,8	108,9	0,0	ja
52	107,7	107,3	0,5	ja
53	107,0	107,5	-0,5	ja
54	103,0	104,8	-1,8	ja
55	107,1	107,9	-0,8	ja
56	103,8	105,6	-1,8	ja
57	107,9	106,6	1,4	ja
58	106,9	107,6	-0,7	ja
59	106,4	106,7	-0,3	ja
60	108,3	108,3	0,0	ja
61	109,0	107,4	1,7	ja
62	108,9	105,8	3,2	ja
63	110,9	108,3	2,6	ja
64	109,9	107,3	2,7	ja
65	113,4	107,9	5,6	nein
66	111,6	110,3	1,3	ja
67	112,8	107,9	5,0	ja
68	109,4	107,6	1,9	ja
69	104,4	106,3	-1,8	ja
70	107,9	106,7	1,2	ja
71	109,0	107,4	1,7	ja



**Abbildung 57:** Ozon - Störkomponente 220 µg/m³ m-Xylol

## 4.6. Vergleichsmessungen ORSA-Röhrchen

### 4.6.1. Benzol

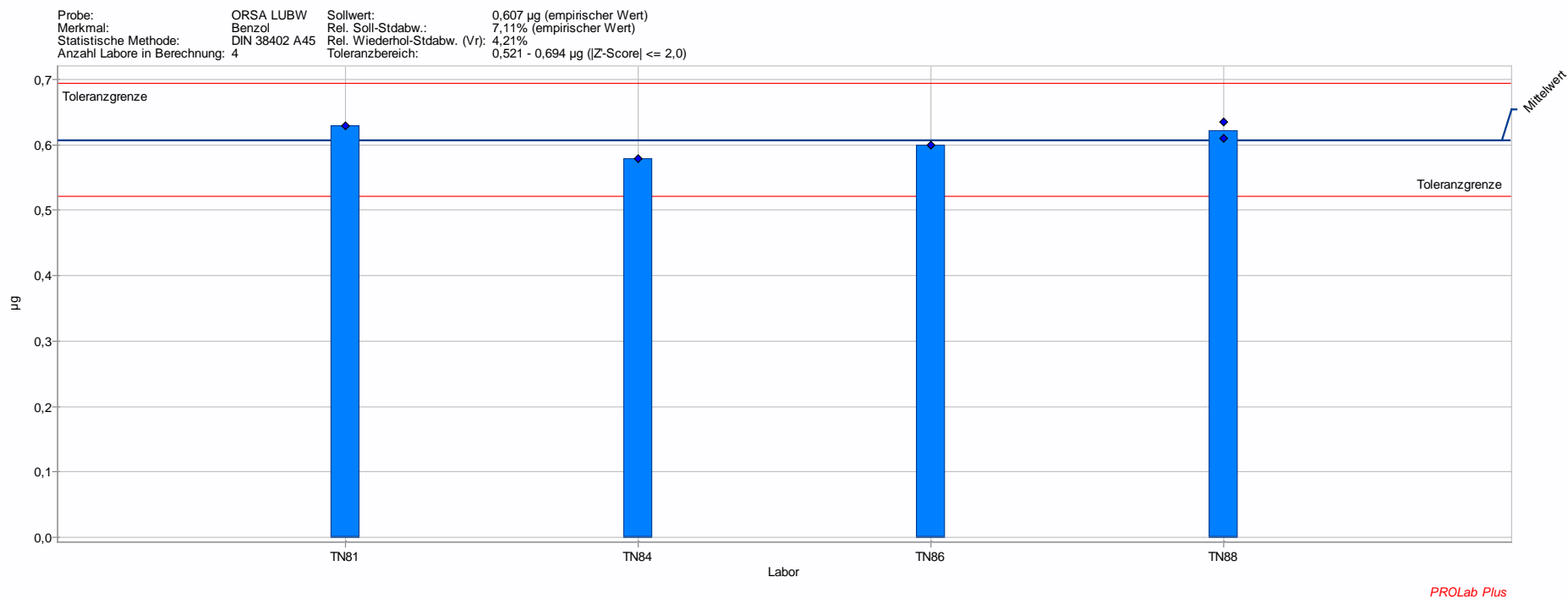
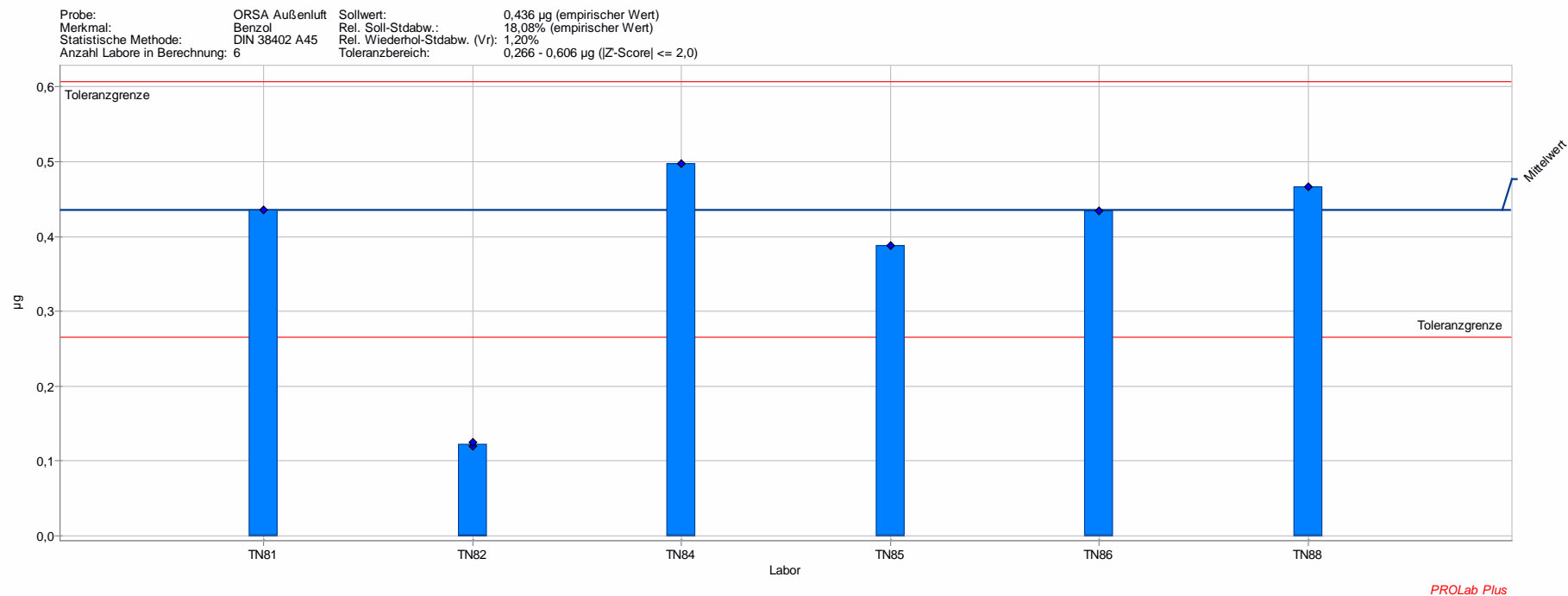
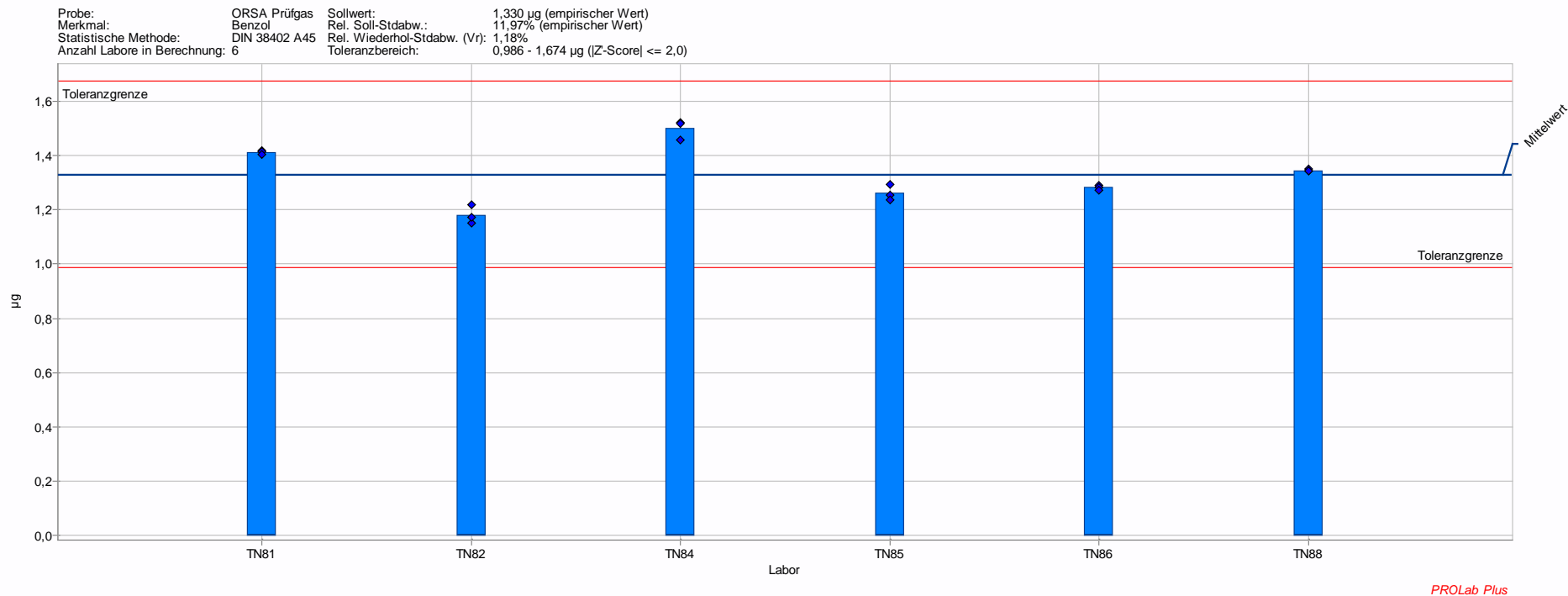


Abbildung 58: Robuste Auswertung Benzol - Probe ORSA LUBW



**Abbildung 59:** Robuste Auswertung Benzol - Probe ORSA Außenluft



**Abbildung 60:** Robuste Auswertung Benzol - Probe ORSA Prüfgas



### 4.6.2. Toluol

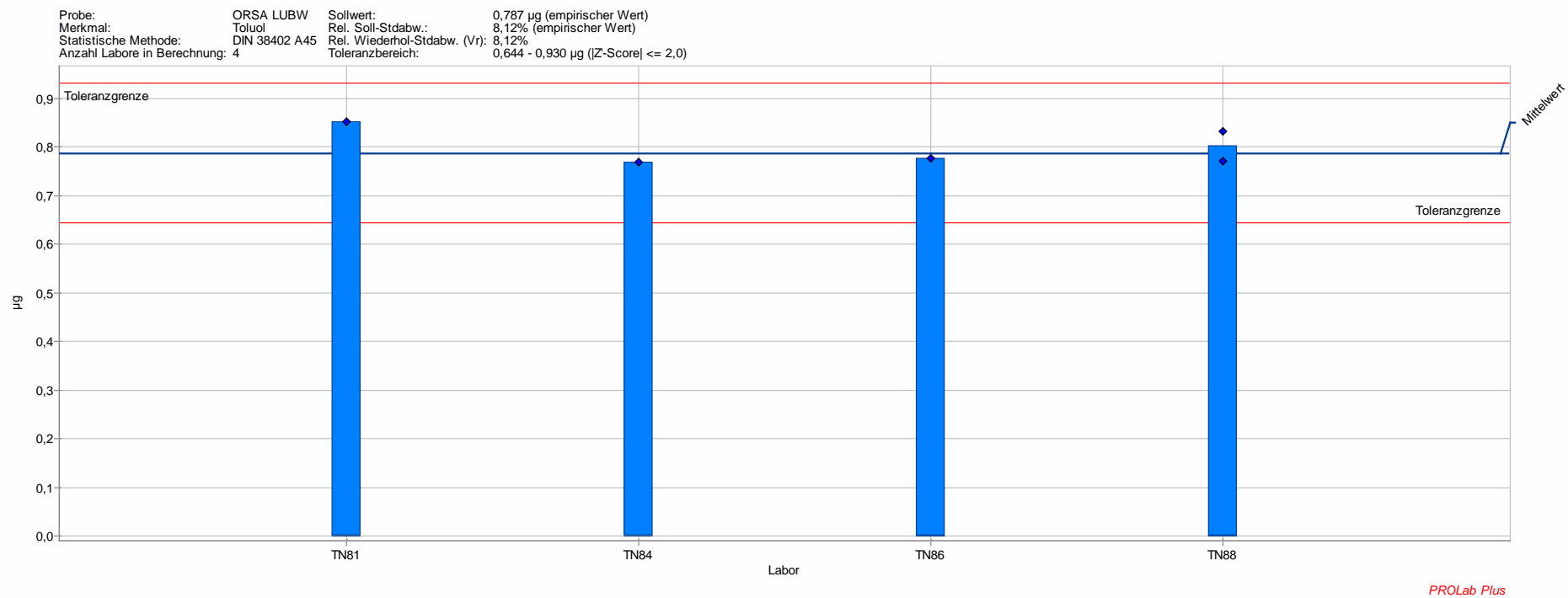
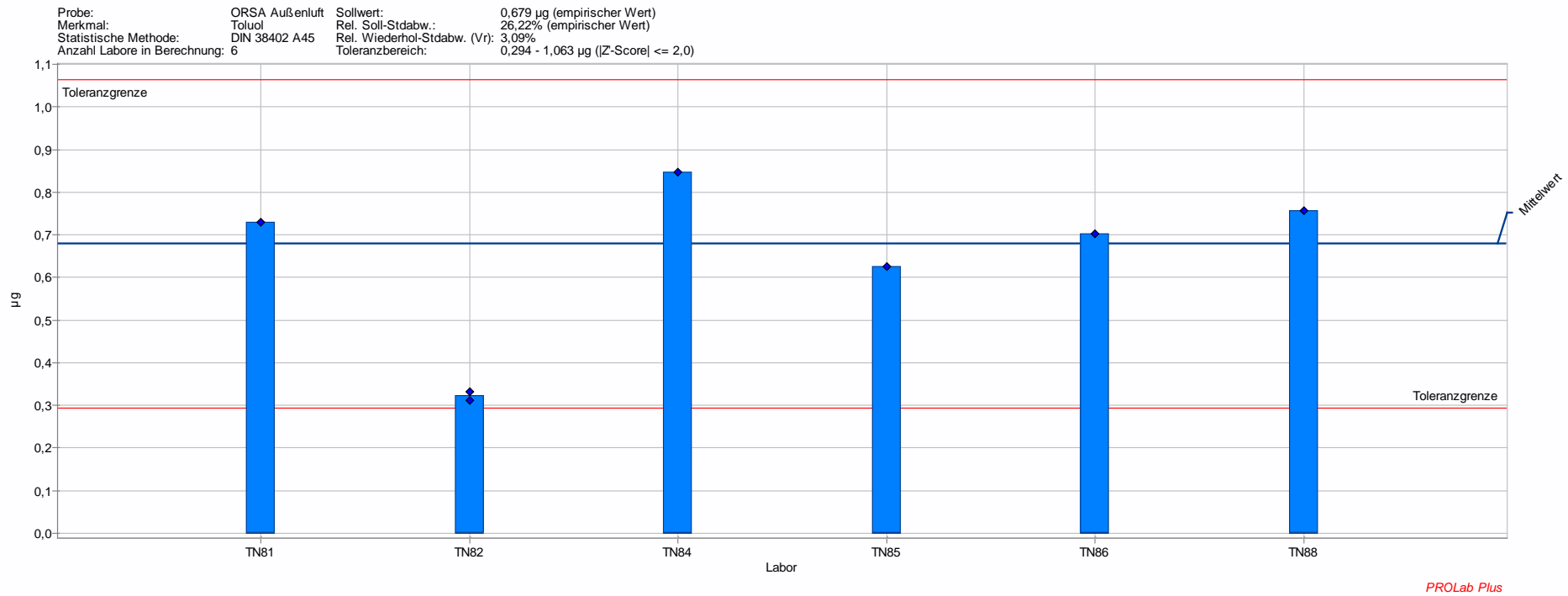
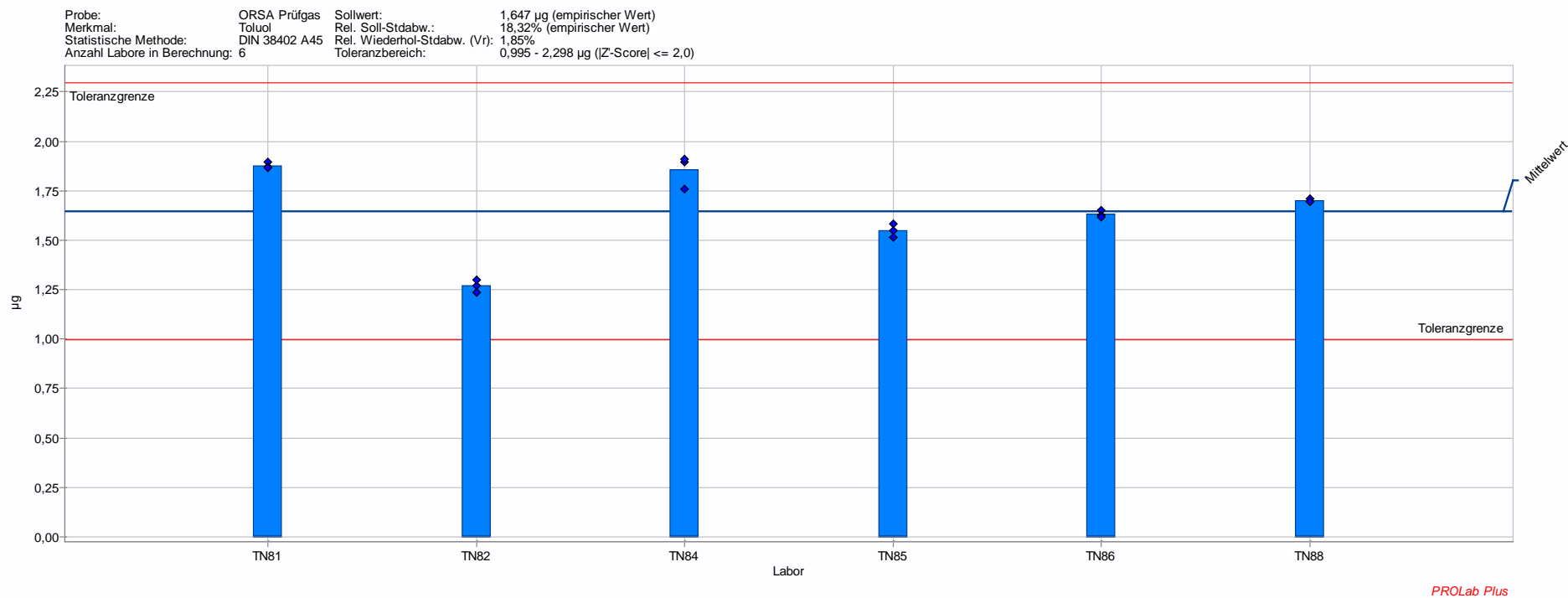


Abbildung 61: Robuste Auswertung Toluol - Probe ORSA LUBW



**Abbildung 62:** Robuste Auswertung Toluol - Probe ORSA Außenluft



**Abbildung 63:** Robuste Auswertung Toluol - Probe ORSA Prüfgas

### 4.6.3. m-/p-Xylol

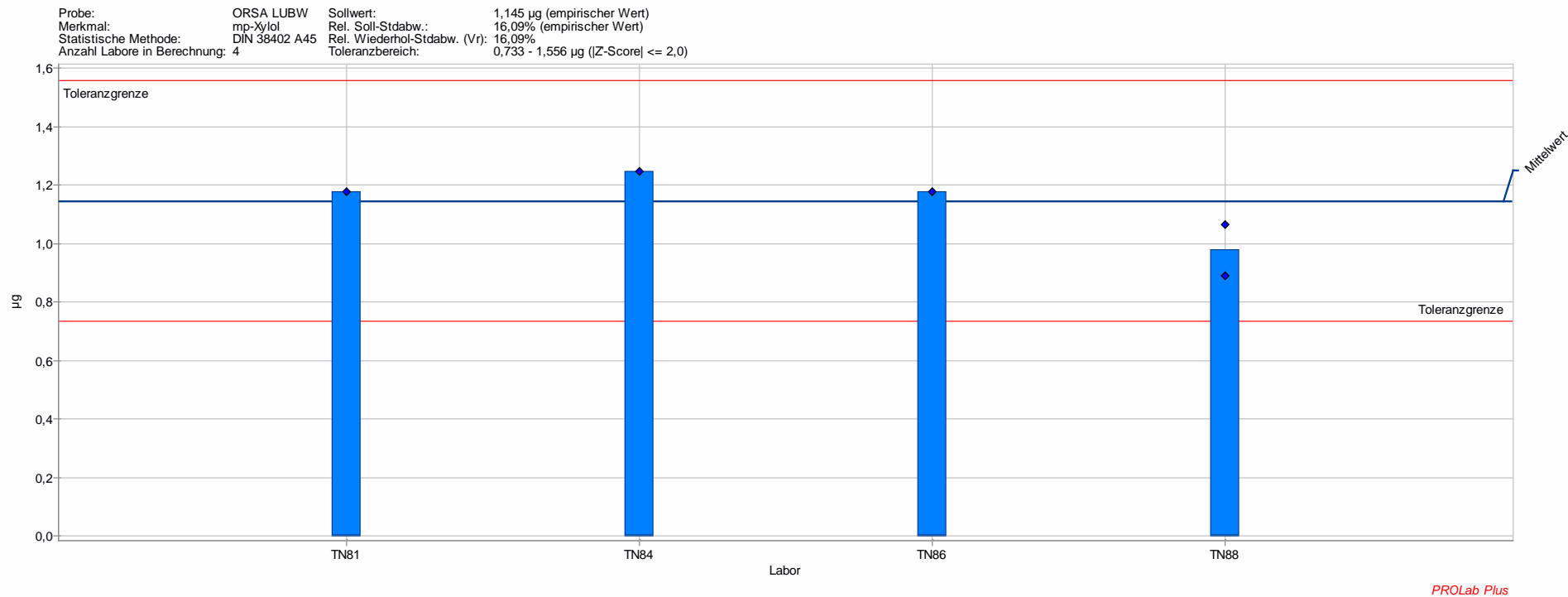
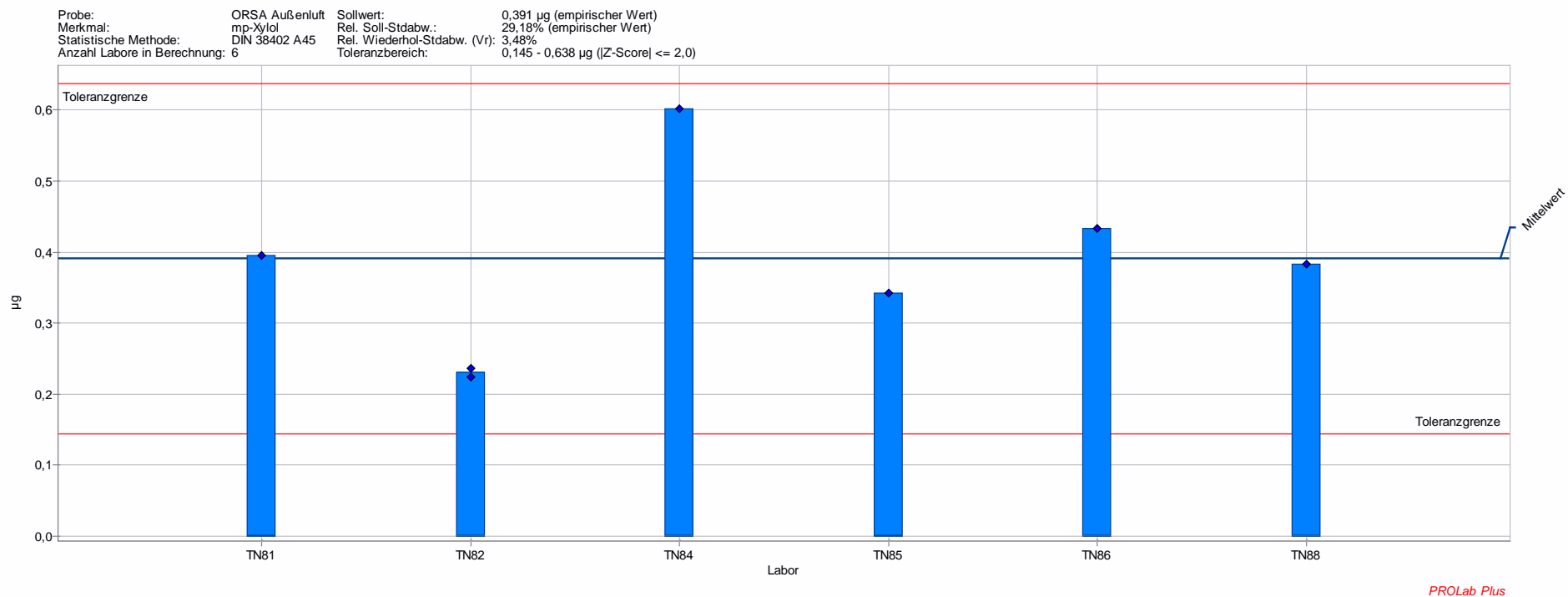


Abbildung 64: Robuste Auswertung m-/p-Xylol - Probe Orsa LUBW



**Abbildung 65:** Robuste Auswertung m-/p-Xylol - Probe Orsa Außenluft

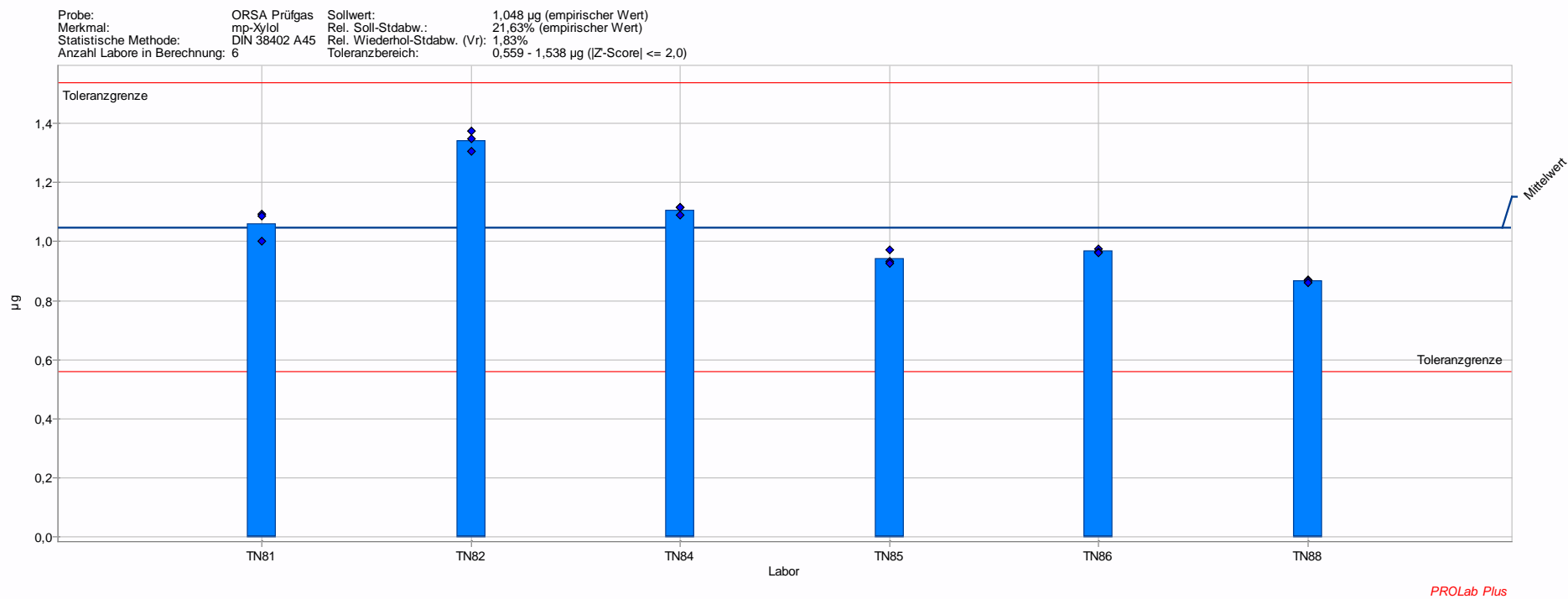


Abbildung 66: Robuste Auswertung m-/p-Xylol - Probe Orsa Prüfgas

### 4.6.4. o-Xylol

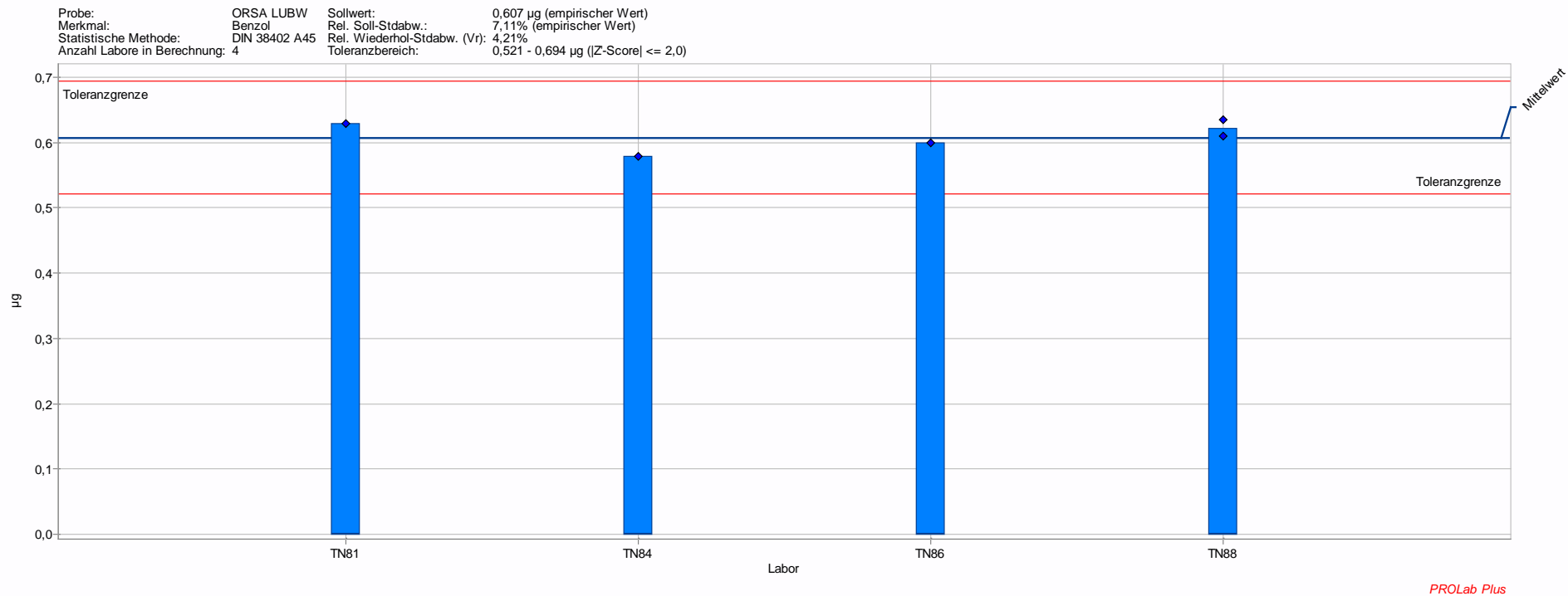


Abbildung 67: Robuste Auswertung o-Xylol - Probe Orsa LUBW

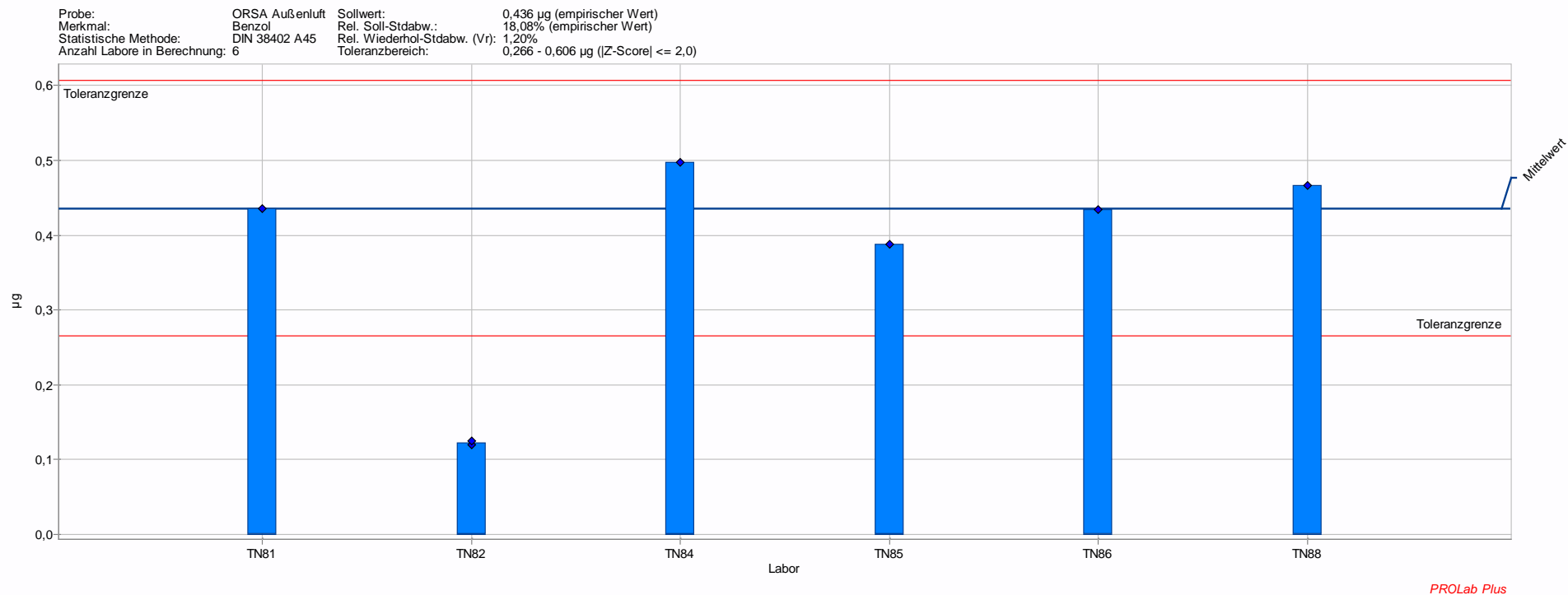


Abbildung 68: Robuste Auswertung o-Xylol - Probe Orsa Außenluft



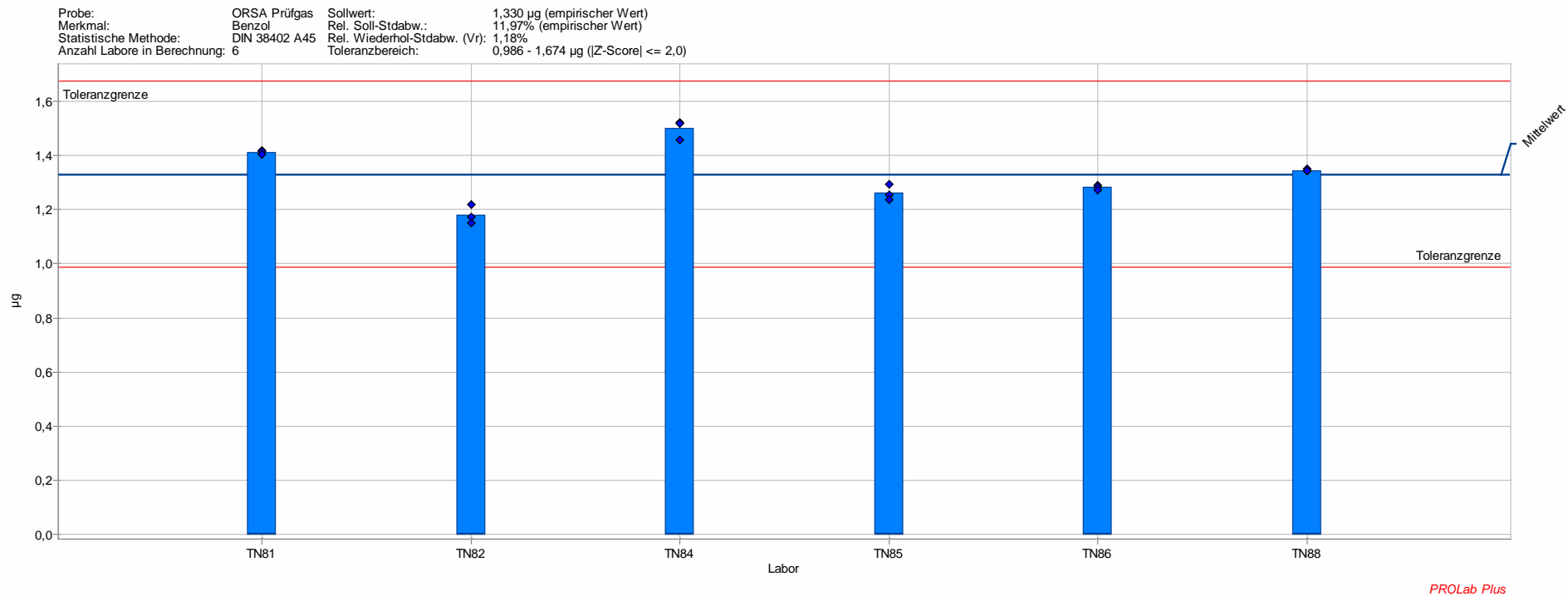


Abbildung 69: Robuste Auswertung o-Xylol - Probe Orsa Prüfgas

### 4.6.5. Ethylbenzol

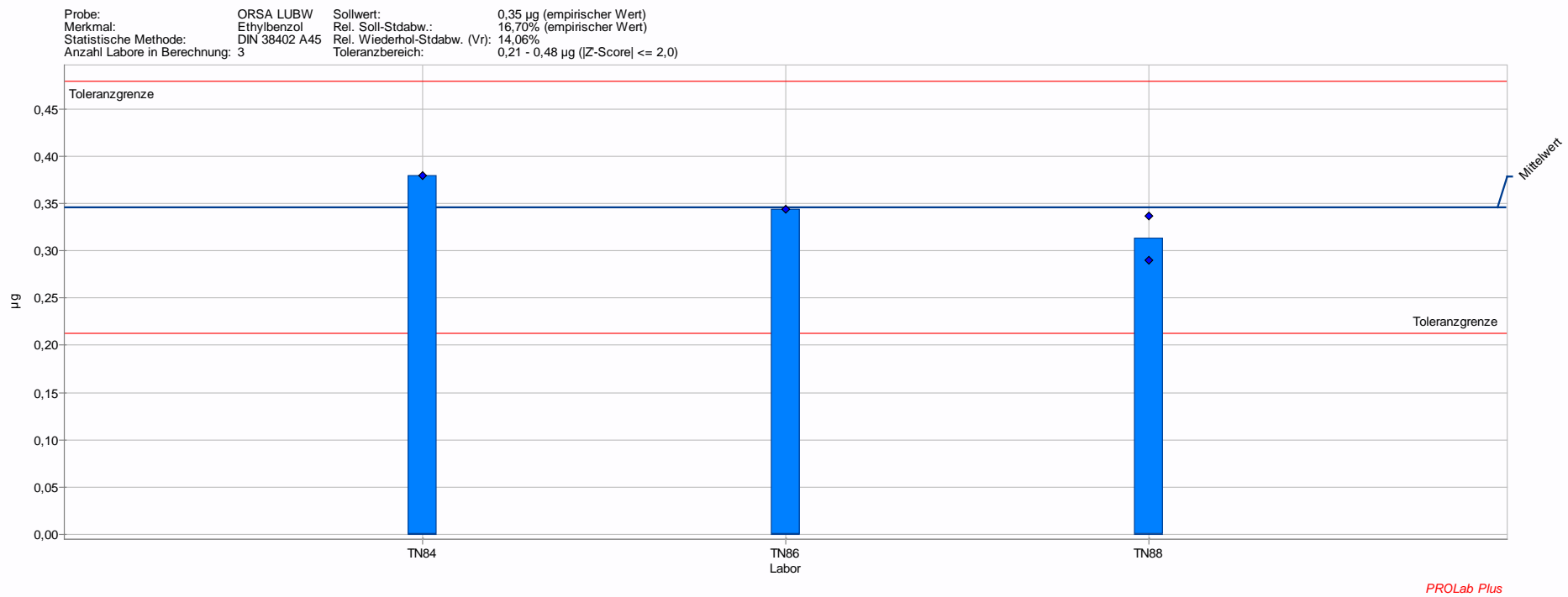


Abbildung 70: Robuste Auswertung Ethylbenzol - Probe Orsa LUBW

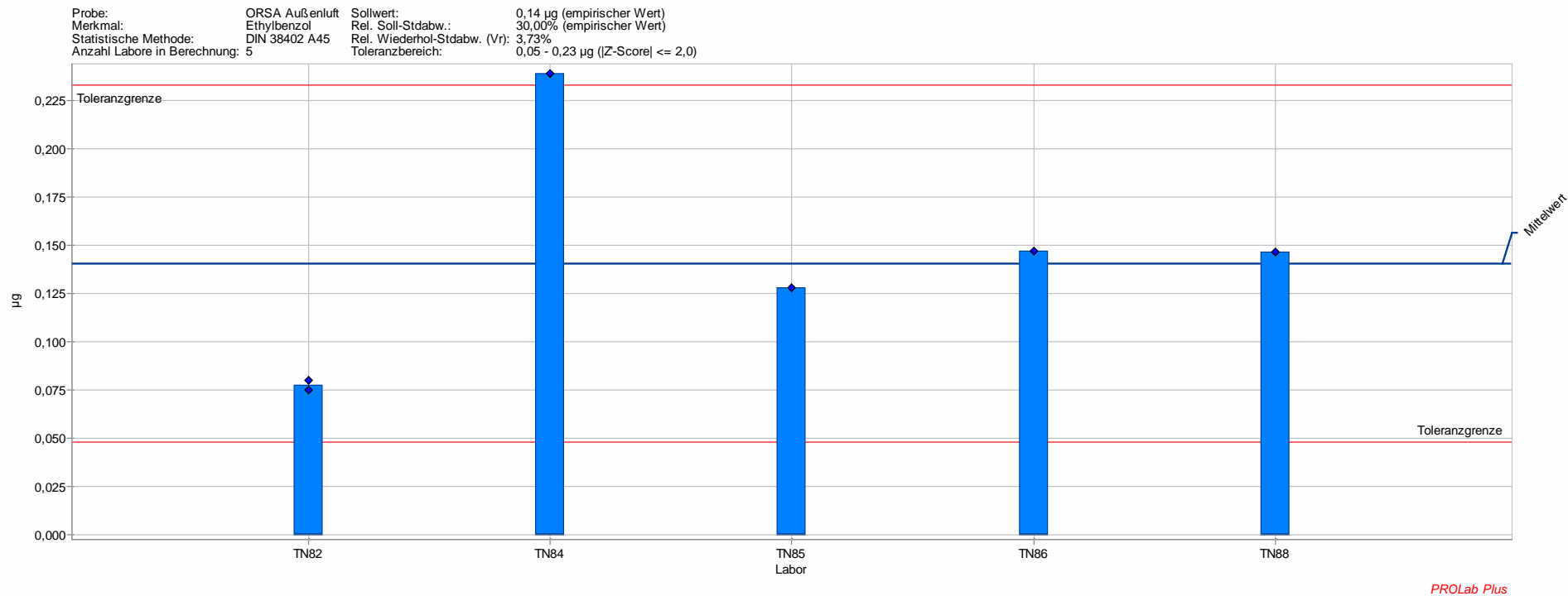


Abbildung 71: Robuste Auswertung Ethylbenzol - Probe Orsa Außenluft

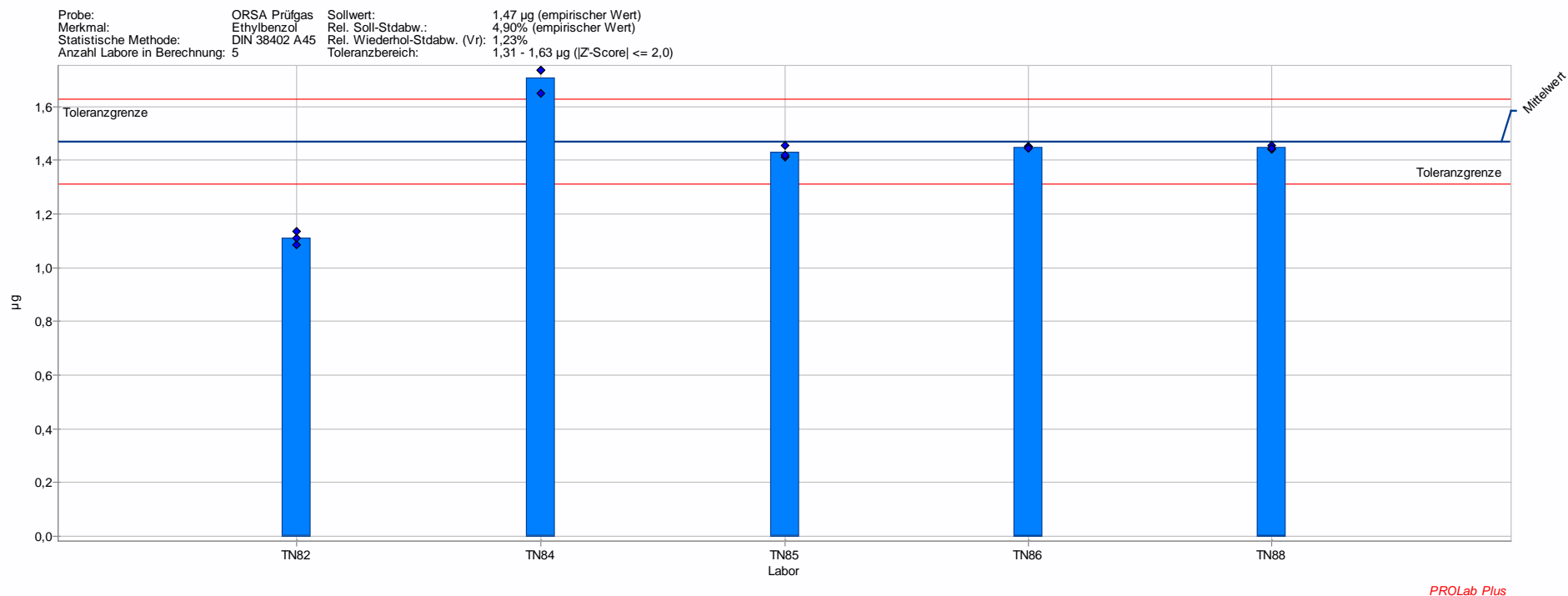


Abbildung 72: Robuste Auswertung Ethylbenzol - Probe Orsa Prüfgas

## 5. Anhang: Teilnehmerwerte der Ergänzungsangebote

### 5.1. ORSA-Vergleichsmessungen

Tabelle 26: Messwerte und Kenngrößen - Probe Orsa LUBW

Labor	Benzol	Toluol	m-/p-Xylol	Ethylbenzol
	µg	µg	µg	µg
TN81	0,629	0,852	1,176	
TN84	0,579	0,768	1,246	0,38
TN86	0,599	0,776	1,178	0,34
TN88	0,622	0,802	0,978	0,31
<b>Mittelwert</b>	0,607	0,787	1,145	0,35
<b>Vergleich-Stdabw.</b>	0,043	0,064	0,184	0,06
<b>Wiederhol-Stdabw.</b>	0,026	0,064	0,184	0,05
<b>Anzahl Einzelwerte</b>	5	5	5	4

Tabelle 27: Messwerte und Kenngrößen - Probe Orsa Außenluft

Labor	Benzol	Toluol	m-/p-Xylol	o-Xylol	Ethylbenzol
	µg	µg	µg	µg	µg
TN81	0,436	0,729	0,395	0,14	
TN82	0,122	0,322	0,23	0,09	0,08
TN84	0,497	0,846	0,601	0,208	0,24
TN85	0,388	0,626	0,342	0,125	0,13
TN86	0,434	0,703	0,434	0,149	0,15
TN88	0,466	0,756	0,383	0,122	0,15
<b>Mittelwert</b>	0,436	0,679	0,391	0,138	0,14
<b>Vergleich-Stdabw.</b>	0,079	0,178	0,114	0,043	0,04
<b>Wiederhol-Stdabw.</b>	0,005	0,021	0,014	0,001	0,01
<b>Anzahl Einzelwerte</b>	7	7	7	7	6

Tabelle 28: Messwerte und Kenngrößen - Probe Orsa Prüfgas

Labor	Benzol	Toluol	m-/p-Xylol	o-Xylol	Ethylbenzol
	µg	µg	µg	µg	µg
TN81	1,412	1,878	1,061	1,412	
TN82	1,181	1,269	1,343	1,253	1,11
TN84	1,499	1,854	1,107	1,542	1,71
TN85	1,262	1,55	0,944	1,163	1,43
TN86	1,281	1,631	0,968	1,287	1,45
TN88	1,345	1,699	0,866	1,052	1,45
<b>Mittelwert</b>	1,33	1,647	1,048	1,285	1,47
<b>Vergleich-Stdabw.</b>	0,159	0,302	0,227	0,281	0,07
<b>Wiederhol-Stdabw.</b>	0,016	0,03	0,019	0,025	0,02
<b>Anzahl Einzelwerte</b>	18	18	18	18	15

## 5.2. Ergänzende Prüfgasangebote

### 5.2.1. Stickstoffmonoxid

Einheit	PG1 ppb	PG2 ppb	PG3 ppb	PG5 ppb	PG6 ppb	PG8 ppb	PG10 ppb	PG12 ppb	PG13 ppb	PG15 ppb
TN1	0,0	508,7	314,8	205,5	107,1	145,5	180,9	51,4	36,9	0,1
TN3	0,0	516,2	318,7	208,3	108,3	147,6	183,5	52,5	37,7	0,1
TN6	0,3	512,5	319,1	209,1	109,7	148,7	184,6	53,6	38,5	0,3
TN7	0,0	510,9	317,5	207,9	108,6	147,5	183,4	52,2	36,9	-1,4
TN8	0,8	507,6	319,8	207,4	108,9	147,9	183,2	53,6	38,5	0,7
TN9	1,3	504,6	313,6	206,6	108,5	147,2	182,5	53,6	38,5	0,8
TN10	-0,1	508,2	315,9	207,5	108,6	147,7	183,3	53,2	37,9	-0,1
TN11			315,6	207,6	109,2	147,9	183,5	53,8	38,6	0,6
TN12	0,0	487,1	302,2	198,7	104,1	141,6	175,9	51,0	36,4	0,1
TN13	-0,1	509,5	316,6	207,8	108,9	148,0	183,6	53,2	39,9	-0,1
TN14	0,1	507,9	315,8	208,3	108,9	148,4	184,6	53,6	38,3	0,2
TN15	0,0	511,7	318,8	208,9	109,8	148,8	184,8	53,0	38,0	0,0
TN17	-0,1	512,3	318,4	209,1	109,5	148,9	184,8	53,7	38,3	0,0
TN18	0,5	523,5	325,7	214,3	112,4	152,8	189,2	55,3	39,6	0,8
TN19	-0,3	514,8	320,2	209,7	110,0	149,3	185,5	53,8	38,2	-0,1
TN20	0,0	513,5	319,7	210,4	110,5	150,1	186,5	54,3	38,9	0,0
TN21	0,1	503,1	312,4	205,7	107,9	146,6	182,2	53,1	38,0	0,0
TN22	-0,4	503,9	312,2	205,3	106,8	145,3	181,3	52,2	37,2	-0,5

## 5.2.2. Stickstoffdioxid (mit CAPS)

	PG1	PG2	PG3	PG5	PG6	PG8	PG10	PG12	PG13	PG15	PG17	PG20	PG22	PG24	PG27
Einheit	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
TN1	0,1	0,9	194,5	0,6	98,5	60,4	24,9	0,7	15,3	-0,1					
TN3	0,1	3,4	200,0	1,8	101,5	62,4	26,4	0,9	15,8	0,1					
TN6	-0,1	3,6	195,3	1,6	100,4	61,5	25,9	0,7	15,7	-0,1					
TN7	0,2	4,6	195,6	2,1	100,8	62,0	26,1	1,1	16,2	0,1					
TN8	-0,4	-0,5	189,7	-0,2	97,4	58,9	23,7	-0,2	14,7	-0,4					
TN9	0,4	4,5	191,8	1,9	98,7	60,4	25,4	0,5	15,4	-0,4					
TN10	0,1	4,9	192,7	3,4	99,7	61,6	27,2	1,6	16,3	0,7					
TN11			194,9	2,5	100,6	61,9	26,5	1,1	16,0	0,3					
TN12	-0,5	4,0	186,5	1,4	95,5	58,4	24,5	0,0	14,5	-0,6					
TN13	0,1	2,6	192,5	1,3	99,3	60,7	25,6	0,8	13,8	0,2					
TN14	0,2	5,7	196,6	2,3	101,4	62,5	26,6	0,7	15,9	0,1					
TN15	0,0	2,2	194,0	1,1	100,0	61,2	25,6	0,7	15,8	0,0					
TN17	0,3	6,7	201,4	3,1	103,4	64,0	28,0	1,1	16,7	-0,1					
TN18	0,4	3,3	199,6	1,5	102,9	63,1	26,4	0,8	16,4	0,2					
TN19	0,1	1,5	193,3	0,8	99,7	60,9	25,3	0,7	15,9	0,3					
TN20	0,0	3,1	193,9	1,3	99,9	61,3	25,7	0,7	15,8	0,0					
TN21	0,1	2,3	190,6	1,0	98,6	60,2	25,1	0,6	15,6	0,0					
TN22	-0,1	0,2	201,5	-0,1	103,2	63,0	25,8	0,2	15,6	-0,1					
TN31	0,1	2,8	203,2	1,3	104,7	64,1	26,8	0,7	16,4	-0,1	202,1	104,6	64,0	26,5	16,4
TN32	-0,1	2,4	196,6	1,1	101,0	61,7	25,7	0,4	15,6	-0,2	195,9	101,0	61,8	25,4	15,6
TN33	-0,6	2,0	187,8	0,5	96,3	58,6	24,1	0,0	14,5	-0,6	187,5	96,6	59,1	24,3	15,0

## 5.2.3. Ozon

<b>Einheit</b>	<b>PG1</b>	<b>PG4</b>	<b>PG7</b>	<b>PG9</b>	<b>PG11</b>	<b>PG14</b>	<b>PG15</b>
<b>ppb</b>	<b>ppb</b>	<b>ppb</b>	<b>ppb</b>	<b>ppb</b>	<b>ppb</b>	<b>ppb</b>	<b>ppb</b>
<b>TN51</b>	1,1	189,7	98,3	60,4	25,5	16,3	1,2
<b>TN52</b>	-0,4	188,4	96,6	58,6	23,6	14,3	-0,6
<b>TN53</b>			100,8	61,4	25,2	15,6	0,2
<b>TN54</b>	0,2	185,0	94,9	57,7	23,6	14,4	-0,3
<b>TN55</b>	0,4	187,3	96,7	59,0	24,2	15,1	0,4
<b>TN56</b>	0,9	184,4	95,2	58,1	24,2	15,3	0,8
<b>TN57</b>	0,6	187,1	96,8	58,8	24,1	15,5	0,2
<b>TN58</b>	0,0	184,1	95,4	58,1	23,6	14,6	0,1
<b>TN59</b>	0,2	185,1	95,4	58,1	23,8	14,6	0,0
<b>TN60</b>	0,5	189,6	97,4	59,2	24,0	14,7	0,7
<b>TN61</b>	0,1	187,3	96,5	58,8	23,8	14,9	0,0
<b>TN62</b>	-0,3	186,0	95,1	57,8	23,6	14,4	-0,3
<b>TN63</b>	0,3	189,7	98,0	59,6	24,4	15,1	0,2
<b>TN64</b>	0,3	186,6	96,3	58,8	24,4	15,2	0,3
<b>TN65</b>	0,0	189,0	97,0	59,1	24,1	14,8	-0,2
<b>TN66</b>	0,0	192,8	99,8	61,2	25,9	16,5	1,0
<b>TN67</b>	0,1	189,5	97,4	59,2	24,2	14,9	-0,1
<b>TN68</b>	-0,1	188,9	96,9	58,9	24,0	14,8	0,0
<b>TN69</b>	-0,2	186,5	96,1	58,5	24,0	14,8	0,0
<b>TN70</b>	0,1	187,5	96,4	58,7	24,1	14,9	0,1
<b>TN71</b>	0,3	187,5	96,4	58,7	23,9	14,8	0,0



<b>Einheit</b>	<b>PG29</b>	<b>PG30</b>	<b>PG31</b>	<b>PG32</b>	<b>PG33</b>	<b>PG34</b>	<b>PG35</b>	<b>PG36</b>	<b>PG37</b>	<b>PG38</b>	<b>PG39</b>	<b>PG40</b>
	<b>ppb</b>	<b>ppb</b>	<b>ppb</b>	<b>ppb</b>	<b>ppb</b>	<b>ppb</b>	<b>ppb</b>	<b>ppb</b>	<b>ppb</b>	<b>ppb</b>	<b>ppb</b>	<b>ppb</b>
<b>TN51</b>	0,1	109,7	0,8	0,8	107,7	107,5	-0,2	109,0	109,2	107,8	108,8	108,7
<b>TN52</b>	-0,2	108,5	0,3	0,3	106,3	106,2	-0,6	107,5	107,9	107,1	107,7	107,0
<b>TN53</b>	0,0	108,4	0,3	0,2	106,5	106,1	0,2	107,7	108,0	107,0	107,0	107,2
<b>TN54</b>	0,3	106,2	0,8	0,7	104,3	103,7	0,0	105,4	105,5	104,0	103,0	104,1
<b>TN55</b>	0,5	108,8	0,9	0,8	106,7	106,4	0,5	108,2	108,3	107,1	107,1	107,6
<b>TN56</b>	0,9	106,4	1,1	1,0	103,7	103,4	0,8	105,6	105,8	104,7	103,8	
<b>TN57</b>	0,5	108,5	1,3	1,3	106,0	105,7	0,5	106,1	107,5	106,3	107,9	107,0
<b>TN58</b>	-0,1	108,1	0,3	0,3	105,8	105,7	0,2	107,9	108,1	106,8	106,9	107,3
<b>TN59</b>	-0,1	107,2	0,1	0,0	104,8	104,5	0,3	106,9	106,9	106,3	106,4	106,4
<b>TN60</b>	0,6	109,4	0,7	0,6	107,3	106,8	0,6	108,5	108,8	108,2	108,3	108,1
<b>TN61</b>	0,2	108,1	1,2	1,1	106,4	106,3	-0,5	107,9	108,9	108,9	109,0	106,8
<b>TN62</b>	-0,3	106,8	0,5	0,6	105,4	105,1	0,0	105,9	106,1	106,5	108,9	105,6
<b>TN63</b>	0,2	109,5	0,0	0,8	107,7	107,8	-0,6	108,9	109,5	109,5	110,9	107,7
<b>TN64</b>	0,6	107,6	0,0	0,4	105,8	105,4	0,5	107,4	107,7	107,2	109,9	107,1
<b>TN65</b>	0,0	108,9	-0,5	0,5	106,9	106,9	-0,3	108,1	108,9	109,0	113,4	107,6
<b>TN66</b>	1,2	111,5	1,1	2,3	110,0	109,9	0,2	110,7	111,2	111,5	111,6	109,9
<b>TN67</b>	0,0	108,9	0,1	0,5	107,3	107,2	-0,4	108,3	108,7	108,8	112,8	107,4
<b>TN68</b>	0,0	108,4	1,3	1,3	107,1	107,0	-0,8	107,8	108,3	108,2	109,4	107,3
<b>TN69</b>	0,0	107,7	-1,7	-1,3	105,4	104,7	-0,7	107,0	107,4	107,3	104,4	105,5
<b>TN70</b>	0,2	107,9	0,3	0,6	106,5	106,3	0,0	107,6	107,9	107,7	107,9	105,8
<b>TN71</b>	0,0	107,9	0,9	0,9	106,6	106,2	0,4	107,8	107,8	107,8	109,0	106,9



---

Landesamt für Natur, Umwelt und  
Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

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

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