



Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES)

Schwefeldioxid und Kohlenmonoxid, 13. – 14.11.2007

[LANUV-Fachbericht 12](#)



Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES)

Schwefeldioxid und Kohlenmonoxid, 13. – 14.11.2007

LANUV-Fachbericht 12

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

Recklinghausen 2009

IMPRESSUM

Herausgeber: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NordrheinWestfalen (LANUV NRW)
Leibnitzstraße 10, 45659 Recklinghausen
Telefon (0 23 61) 30 50
Telefax (0 23 61) 305 32 15
E-Mail: poststelle@lanuv.nrw.de

Bearbeitung: Thorsten Zang, Alfred Wagner und Dr. Ulrich Pfeffer

ISSN: 1864-3930 LANUV-Fachberichte

Informations-
dienste: Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und
Verbraucherschutz unter
• www.lanuv.nrw.de

Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im
• WDR-Videotext Tafeln 177 bis 179

Bereitschafts-
dienst: Nachrichtenbereitschaftszentrale des LANUV NRW
(24-Std.-Dienst): Telefon (02 01) 71 44 88

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.	Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse	4
1.1.	Einleitung	4
1.2.	Ziele des Ringversuches	4
1.3.	Zeitplan	4
1.4.	Teilnehmerliste	5
1.5.	Übersicht über die eingesetzten Messverfahren	6
1.6.	Ergebnisse	7
1.6.1.	Schwefeldioxid	7
1.6.2.	Kohlenmonoxid	7
1.7.	Spezielle Auswertungen	7
1.7.1.	Bewertung nach dem z-Score Verfahren	7
1.7.2.	Prüfung der Querempfindlichkeit nach DIN EN 14212	7
1.7.3.	Ermittlung von Sollwerten mit bekannter Messunsicherheit	8
1.8.	Diskussion	9
1.8.1.	Schwefeldioxid — Vergleich von Sollwerten und Medianen	9
1.8.2.	Kohlenmonoxid — Vergleich von Sollwerten und Medianen	10
2.	Auswertungen im Detail	11
2.1.	Z-Score Auswertung SO ₂	11
2.2.	Z-Score Auswertung Kohlenmonoxid	13
2.3.	Querempfindlichkeit bei Spangas nach DIN EN 14212	15
2.3.1.	Stickstoffmonoxid (500 nmol/mol)	16
2.3.2.	Stickstoffdioxid (200 nmol/mol)	17
2.4.	Ergänzende Prüfgasangebote	18
2.4.1.	Angebot N1 Schwefeldioxid	18
2.4.2.	Angebot PG4 – Schwefeldioxid	20
2.4.3.	Angebot N1 — Kohlenmonoxid	21
2.4.4.	Angebot PG4 – Kohlenmonoxid	23
2.5.	Drift und Wiederholstandardabweichung	24
2.6.	Ermittlung der Sollkonzentration und der Messunsicherheit	28
3.	Anhang	29
3.1.	Angebot N1 – Spangas Schwefeldioxid	29
3.2.	Angebot N1 – Nullgas Schwefeldioxid	30
3.3.	Angebot N1 – Spangas Kohlenmonoxid	30
3.4.	Angebot N1 – Nullgas Kohlenmonoxid	31

1. Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse

1.1. Einleitung

In der Zeit vom 13. bis 14. November 2007 fand im Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LANUV) ein Ringversuch der staatlichen Immissionsmessstellen der Bundesländer (STIMES) statt. Messobjekte waren Schwefeldioxid und Kohlenmonoxid. Insgesamt waren 32 verschiedene Messgeräte beteiligt:

Anzahl der Teilnehmer	Verfahren	Anzahl
14	Schwefeldioxid	17
	Kohlenmonoxid	15

1.2. Ziele des Ringversuches

- Vergleich der Messergebnisse für verschiedene Prüfgaskonzentrationen im Bereich der Grenzwerte und typischer Außenluftbedingungen
- Überprüfung von Drift und Wiederholstandardabweichung der Messgeräte gemäß der Normen DIN EN 14212 und 14626
- Prüfung der Querempfindlichkeiten von Schwefeldioxid-Messgeräten gegenüber Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid
- Vorgabe von Referenzwerten mit definierter Unsicherheit

1.3. Zeitplan

Dienstag, den 13.11.2007

11:00 - 15:30	Aufbau der Messgeräte, Kontrollkalibrierungen durch die Teilnehmer, gleichzeitig Nullgas an der Ringleitung
15:30 - 17:00	Besprechung
17:30 - 7:30	Prüfgasangebot N1, Nachtmessung f. SO ₂ - und CO-Messgeräte (Angebot zur zeitlichen Stabilität – Kurzzeitdrift)

Mittwoch, den 14.11.2007

7:45 - 8:45	Kalibrierzeit (parallel Nullgas an der Ringleitung)
9:00 - 10:00	Prüfgasangebot 1 Schwefeldioxid, Konzentrationsbereich ca. 400 µg/ m ³ und 30 mg/m ³ CO
10:10 - 11:10	Prüfgasangebot 2 Schwefeldioxid, Konzentrationsbereich ca. 140 µg/ m ³ und 10 mg/m ³ CO

11:20 - 12:20	Prüfgasangebot 3 Schwefeldioxid, Konzentrationsbereich ca. 30 µgm ³ und 2 mg/m ³ CO
12:30 - 13:30	Querempfindlichkeit von NO bei SO ₂ -Messgeräten gemäß DIN EN 14212
13:40 - 14:40	Querempfindlichkeit von NO ₂ bei SO ₂ -Messgeräten gemäß DIN EN 14212
14:50 - 15:50	Prüfgasangebot 4 für SO ₂ - und CO-Messgeräte (Abschlussangebot – Zeitstabilität)
15:50 - 16:20	Abschlussbesprechung, mit kurzem Überblick der z-score Auswertung
16:20	Abbau der Geräte und Abreise

1.4. Teilnehmerliste

Name	PLZ	Stadt	Straße
Behörde für Soziales, Familie und Gesundheit und Verbraucherschutz; Institut für Hygiene und Umwelt	20539	Hamburg	Marckmannstr. 129b Haus 6
Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie	65203	Wiesbaden	Rheingaustr. 186
Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern	18273	Güstrow	Goldberger Str. 12
Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt, Außenstelle Magdeburg	39104	Magdeburg	Postfach 1923
LANUV NRW FB42	45133	Essen	Wallneyer Straße 6
LANUV NRW FB43	45133	Essen	Wallneyer Straße 6
LUBW Karlsruhe	76135	Karlsruhe	Großoberfeld 3
Senatsverwaltung für Stadtentwicklung	10173	Berlin	Brückenstraße 6
Staatliche Umweltbetriebsgesellschaft, Messnetzbetrieb Luft	01445	Radebeul	Altwahnsdorf 12
Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim	30449	Hannover	Göttinger Str. 14
Staatliches Umweltamt Itzehoe	25524	Itzehoe	Oelixdorfer Str. 2
Staatliches Umweltamt Luxemburg (ADENV)	L-2453	Luxembourg	16, rue Eugène Ruppert
Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie	07745	Jena	Göschwitzer Str. 41
Umweltbundesamt Außenstelle Langen	63225	Langen	Paul-Ehrlich Str. 29

1.5. Übersicht über die eingesetzten Messverfahren

Teilnehmer - Nr.	Messplatz Nr.	Messgerät
1	7	Horiba APSA-360 Horiba APMA-360
2	5	Thermo Environmental TE43 J Advanced Pollution Instruments API 300
3	14	Horiba APSA-360 A Horiba APMA-360
4	4	Horiba APSA-360 Horiba APMA-360
5	24	Horiba APSA-360 Thermo Environmental TE48 C
6	20	Thermo Environmental TE43 i TLE Thermo Environmental TE48 CTL
7	20	Horiba APSA 350E Horiba APMA 350E
8	10	Thermo Environmental TE43 i Horiba APMA 300
9	10	Monitor Labs ML 8850
10	11	Environnement AF 21M Horiba APMA 360
11	2	Environnement AF21 M
12	22	Monitor Labs ML 9850 M Monitor Labs ML 9830
13	22	Thermo Environmental TE 43i TLE Thermo Environmental TE 48C
14	9	Horiba APSA 360A Horiba APMA 360
15	12	Horiba APSA 360 MLU 300
16	15	Thermo Environmental TE 43C Thermo Environmental TE 48C
17	1	Environnement AF21 M Environnement CO11 M

1.6. Ergebnisse

Die relative Standardabweichung der Teilnehmermesswerte liegt, nach dem Stand der Messtechnik, im üblichen Bereich. Die Differenz zwischen den durch die nationalen Referenzlaboratorien gegebenen Sollwerten und den Medianen liegt im Bereich einer einfachen Standardabweichung. Die Standardabweichungen sind im Vergleich zu den Ergebnissen aus dem Jahre 2004 unverändert.

1.6.1. Schwefeldioxid

Prüfgas	Sollwert	Median	Standardabweichung	
	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	rel.
N1a	114,6	112,1	3,3	2,91%
N1b	-0,4	0,0	1,1	
PG1	320,0	315,1	10,2	3,19%
PG2	115,6	114,0	3,0	2,57%
PG3	19,4	19,8	1,9	9,73%
PG4	116,7	114,0	3,3	2,84%

1.6.2. Kohlenmonoxid

Prüfgas	Sollwert	Median	Standardabweichung	
	[mg/m^3]		[mg/m^3]	rel.
N1a	9,0	9,0	1,1	11,73%
N1b	0,0	0,0	0,6	
PG1	26,9	27,1	0,4	1,43%
PG2	9,3	9,4	0,2	1,63%
PG3	2,0	1,9	0,1	7,17%
PG4	9,3	9,4	0,2	1,90%

1.7. Spezielle Auswertungen

1.7.1. Bewertung nach dem z-Score Verfahren

Die Prüfgasangebote PG1, PG2 und PG3 für die Komponenten Schwefeldioxid und Kohlenmonoxid wurden nach dem z-Score Verfahren bewertet. Die Sollkonzentration wurde aus den Messwerten der nationalen Referenzlaboratorien ermittelt. Die zulässige Messunsicherheit wurde hierbei in Anlehnung an die Durchführungsbestimmungen für Ringversuche nach § 26 BImSchG für Messstellen berechnet. Alle teilnehmenden Messverfahren erfüllen die Anforderungskriterien, wobei in der überwiegenden Zahl der Fälle z-Scores kleiner 1 erzielt wurden.

1.7.2. Prüfung der Querempfindlichkeit nach DIN EN 14212

Im Rahmen des STIMES-Ringversuches im Jahre 2004 wurden die Querempfindlichkeiten der Analysatoren nach DIN EN 14212 für Schwefeldioxid und nach DIN EN 14626 für Kohlenmonoxid bestimmt. Für die Komponente Kohlenmonoxid erfüllten alle damals teilnehmenden Messgeräte die

Anforderungen der DIN EN 14626. Eine größere Anzahl der Schwefeldioxid-Analysatoren konnte die Anforderungen der DIN EN 14212 hinsichtlich der maximal zulässigen Querempfindlichkeit gegenüber Stickstoffmonoxid im Jahre 2004 nicht einhalten. Einige Analysatoren erwiesen sich weiterhin auch als Querempfindlich gegenüber Stickstoffdioxid.

Daher soll die Querempfindlichkeit der Schwefeldioxid-Analysatoren gegenüber diesen Komponenten erneut beurteilt werden. Hierzu wurden bei diesem Ringversuch erneut Prüfgase zur Ermittlung der Querempfindlichkeiten gegenüber Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid dosiert.

Auch dieses Mal zeigten vier der siebzehn teilnehmenden Verfahren wieder eine Querempfindlichkeit von mehr als 5 ppb Schwefeldioxid gegenüber Stickstoffmonoxid. Alle Verfahren konnten jedoch die Anforderungen an die Querempfindlichkeit gegenüber Stickstoffdioxid erfüllen.

1.7.3. Ermittlung von Sollwerten mit bekannter Messunsicherheit

Die Sollwerte und die zugeordneten Messunsicherheiten wurden wie unter 2.6 erläutert berechnet. Für die einzelnen Komponenten ergibt sich zusammen gefasst:

Für Schwefeldioxid

Prüfgasan- gebot	Sollwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	s [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	U_{ref} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	U_{lab} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	U_{Vorgabe} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	σ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
PG1	320,0	10,2	7,7	24,0	25,2	12,6
PG2	115,6	3,0	4,3	8,7	9,7	4,9
PG3	19,4	1,9	2,6	5,0	5,6	2,9

Für Kohlenmonoxid

Prüfgasan- gebot	Sollwert [mg/m^3]	s [mg/m^3]	U_{ref} [mg/m^3]	U_{lab} [mg/m^3]	U_{Vorgabe} [mg/m^3]	σ [mg/m^3]
PG1	26,90	0,38	0,6	2,0	2,1	1,04
PG2	9,25	0,15	0,39	0,69	0,79	0,40
PG3	1,95	0,14	0,31	0,20	0,37	0,18

1.8. Diskussion

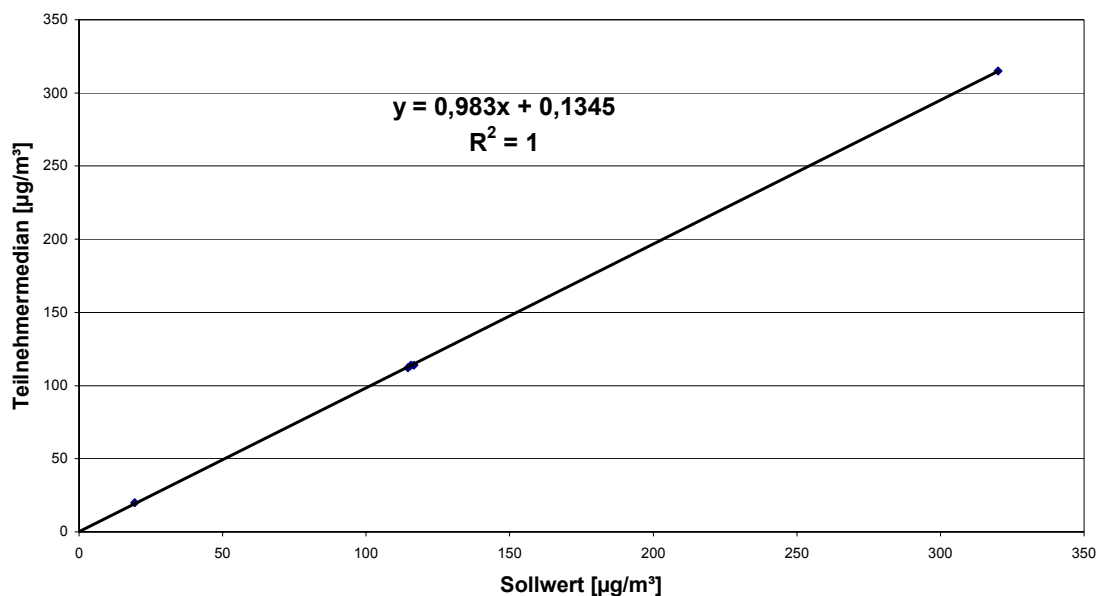
1.8.1. Schwefeldioxid — Vergleich von Sollwerten und Medianen

Prüfgas	Sollwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Median [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	VB+	VB-
N1a	114,6	112,1	114,7	112,0
N1b	-0,4	0,0	0,0	0,0
PG1	320,0	315,1	322,7	308
PG2	115,6	114,0	116,3	112
PG3	19,4	19,8	20	19,3
PG4	116,7	114,0	117	112

Der Vergleich der Sollwerte mit den Medianen der Teilnehmer zeigt eine gute Übereinstimmung. Es zeigt sich ein geringer Unterschied zwischen den Sollwerten und dem jeweiligen Median, wie die Steigung von 0,983 und ein Achsenabschnitt von 0,1345 belegt. Der Sollwert liegt im Bereich des Vertrauensbereiches des Median. Die unabhängigen Messergebnisse der nationalen Referenzlaboratorien zeigen eine gute Übereinstimmung. Die relative Abweichung ist immer kleiner als 0,5%, wie der Tabelle unter 2.1 zu entnehmen ist.

Die Reststandardabweichung der Kalibrierfunktion von $0,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ spricht für die geringe Streuung der Vorgabewerte. Die Vorgabewerte sind also in allen Punkten als plausibel und belastbar anzusehen.

Schwefeldioxid - Vergleich des Sollwertes mit dem Median der Teilnehmer



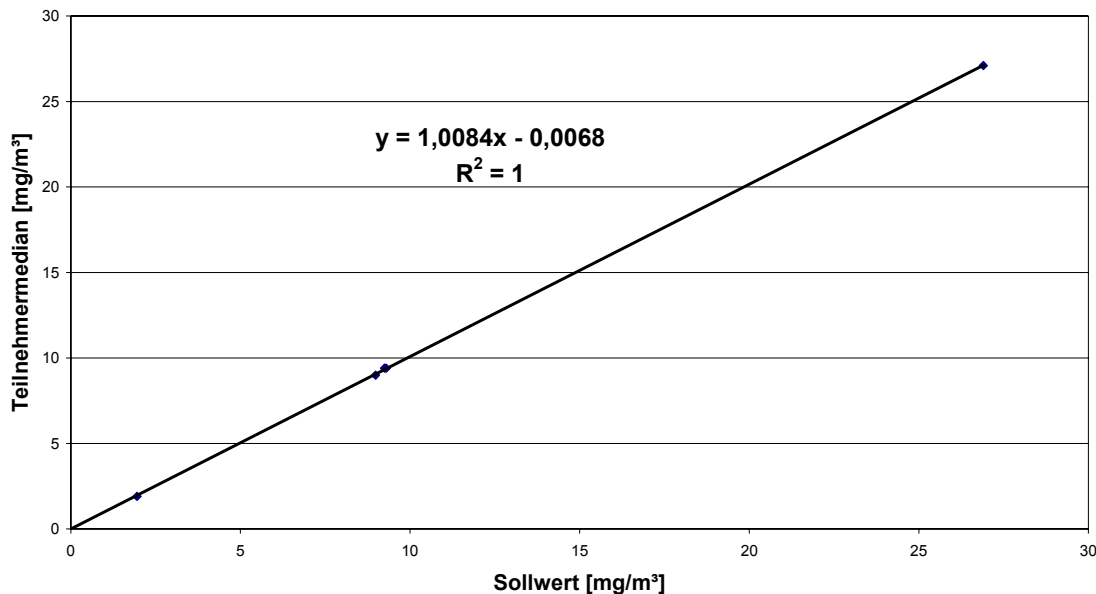
1.8.2. Kohlenmonoxid — Vergleich von Sollwerten und Medianen

Prüfgas	Sollwert [mg/m ³]	Median [mg/m ³]	VB+	VB-
N1a	9,0	9,0	9,00	8,94
N1b	0,0	0,0	0,02	0,00
PG1	26,9	27,1	27,20	26,70
PG2	9,3	9,4	9,50	9,20
PG3	2,0	1,9	2,00	1,90
PG4	9,3	9,4	9,46	9,13

Der Vergleich der Sollwerte mit den Medianen der Teilnehmer weist eine gute Übereinstimmung auf. Es zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den Sollwerten und dem jeweiligen Median, wie die Steigung von 1,008 und einem Achsenabschnitt von -0,01 belegt. Der Sollwert liegt im Bereich des Vertrauensbereiches des Median. Die unabhängigen Messergebnisse der nationalen Referenzlaboratorien zeigen eine gute Übereinstimmung. Die relative Abweichung ist immer kleiner als 0,5 µg/m³, wie der Tabelle unter 2.2 zu entnehmen ist.

Die Reststandardabweichung der Kalibrierfunktion von 0,06 mg/m³ spricht für die geringe Streuung der Vorgabewerte. Die Vorgabewerte sind also in allen Punkten als plausibel und belastbar anzusehen.

Kohlenmonoxid - Vergleich des Sollwerte smit dem Teilnehmermedian



2. Auswertungen im Detail

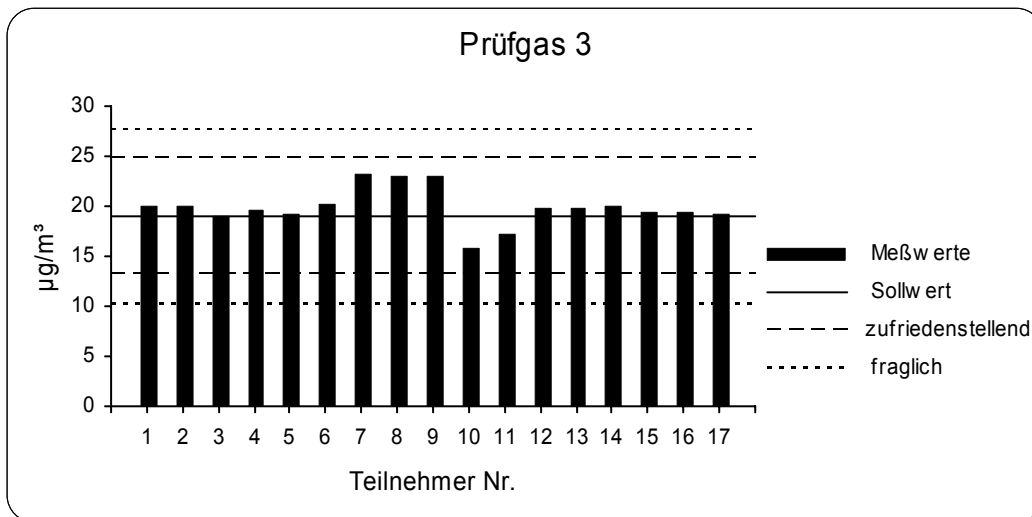
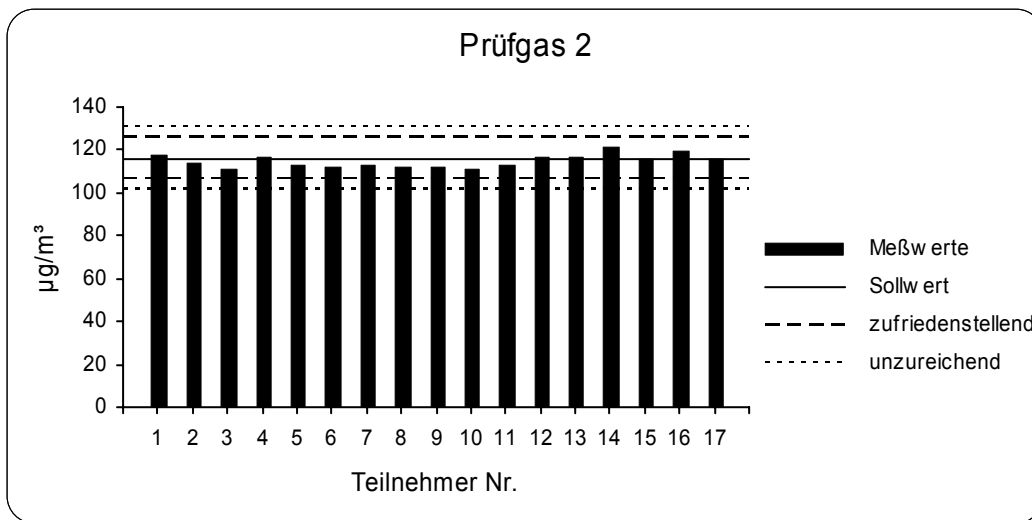
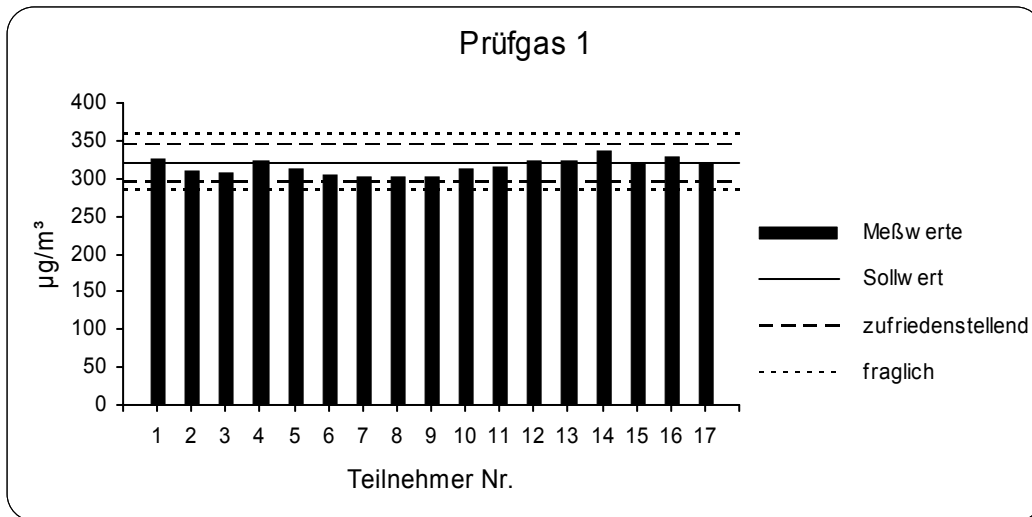
2.1. Z-Score Auswertung SO₂

$$U_{\text{LAB}} = 7,5\%$$

$$U_0 = 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

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

TN	PG1		PG2		PG3		Bewertung
	Messwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Z _i	Messwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Z _i	Messwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Z _i	
	Sollwert	320 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sollwert	116 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sollwert	19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	U _{Lab}	24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	U _{Lab}	9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	U ₀	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	U _{ref}	8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	U _{ref}	4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	U _{ref}	3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	σ	12,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	σ	4,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	σ	2,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
1	326,0	0,5 +	118,0	0,4 +	20,0	0,3 +	ja
2	311,0	-0,7 +	114,0	-0,4 +	20,0	0,3 +	ja
3	308,0	-1,0 +	111,3	-1,0 +	19,1	0,0 +	ja
4	323,0	0,2 +	117,0	0,2 +	19,7	0,2 +	ja
5	311,4	-0,7 +	112,9	-0,6 +	19,3	0,1 +	ja
6	305,7	-1,1 +	111,9	-0,8 +	20,3	0,4 +	ja
7	301,5	-1,5 +	112,8	-0,7 +	23,3	1,5 +	ja
8	302,0	-1,4 +	112,0	-0,8 +	23,0	1,4 +	ja
9	301,0	-1,5 +	112,0	-0,8 +	23,0	1,4 +	ja
10	313,0	-0,6 +	111,0	-1,0 +	15,8	-1,1 +	ja
11	315,1	-0,4 +	112,7	-0,7 +	17,2	-0,6 +	ja
12	322,2	0,2 +	116,3	0,1 +	19,9	0,3 +	ja
13	322,7	0,2 +	116,3	0,1 +	19,8	0,3 +	ja
14	336,0	1,3 +	121,0	1,0 +	20,0	0,3 +	ja
15	320,5	0,0 +	115,7	-0,1 +	19,4	0,1 +	ja
16	328,2	0,7 +	119,1	0,6 +	19,4	0,1 +	ja
17	319,5	0,0 +	115,5	-0,1 +	19,3	0,1 +	ja



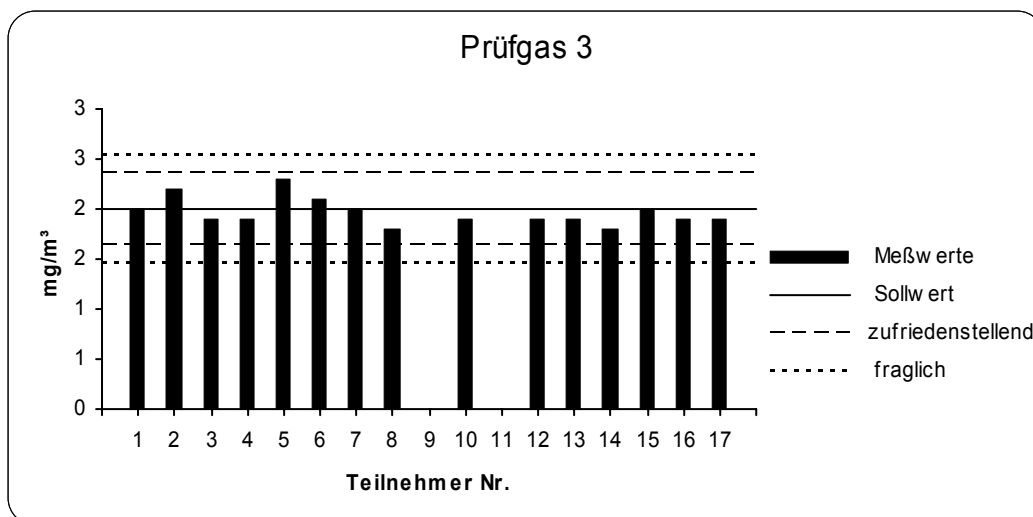
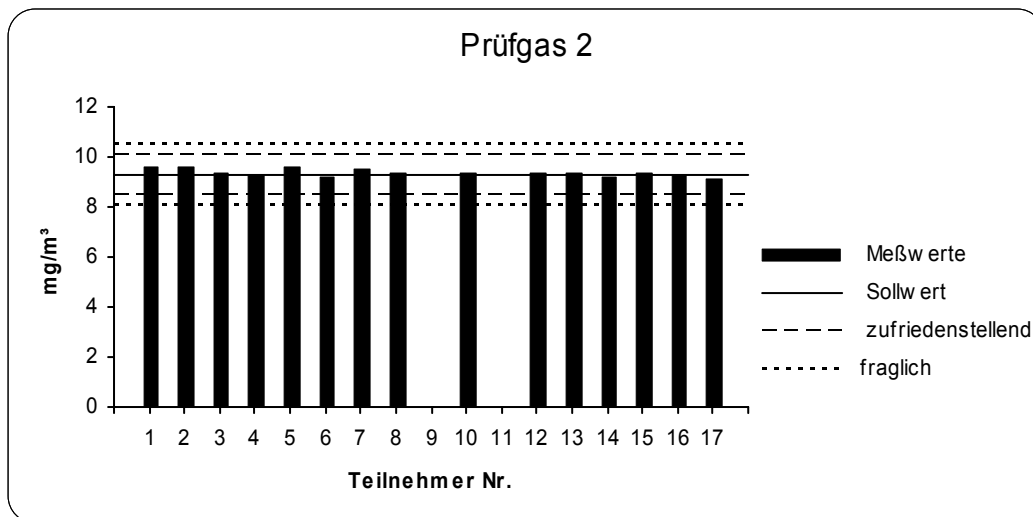
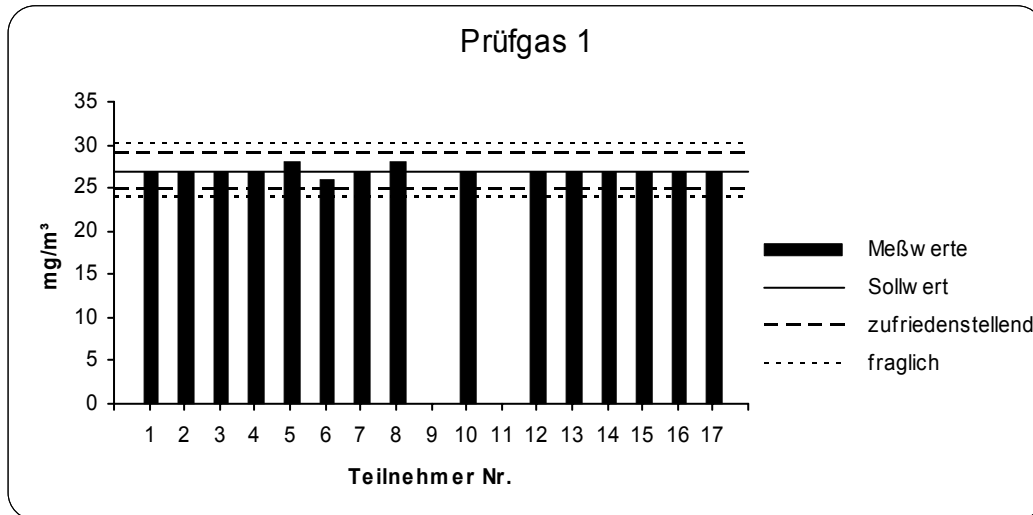
2.2. Z-Score Auswertung Kohlenmonoxid

$$U_{\text{LAB}} = 7,5\%$$

$$U_0 = 0,2\text{mg/m}^3$$

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

TN	PG1		PG2		PG3		Bewertung
	Sollwert	U_{Lab}	Sollwert	U_{Lab}	Sollwert	U_0	
	26,9 mg/m ³	2,0 mg/m ³	9,25 mg/m ³	0,69 mg/m ³	1,95 mg/m ³	0,20 mg/m ³	
	U_{ref}	0,6 mg/m ³	U_{ref}	0,39 mg/m ³	U_{ref}	0,31 mg/m ³	
	σ	1,04 mg/m ³	σ	0,40 mg/m ³	σ	0,18 mg/m ³	
TN	Messwert [mg/m ³]	Z _i	Messwert [mg/m ³]	Z _i	Messwert [mg/m ³]	Z _i	Teilnahme erfolgreich
1	27	0,1 +	9,6	0,9 +	2,0	0,3 +	ja
2	27	0,1 +	9,6	0,9 +	2,2	1,4 +	ja
3	27	0,1 +	9,4	0,4 +	1,9	-0,3 +	ja
4	27	0,1 +	9,3	0,1 +	1,9	-0,3 +	ja
5	28	1,1 +	9,6	0,9 +	2,3	1,9 +	ja
6	26	-0,9 +	9,2	-0,1 +	2,1	0,8 +	ja
7	27	0,1 +	9,5	0,6 +	2,0	0,3 +	ja
8	28	1,1 +	9,4	0,4 +	1,8	-0,8 +	ja
9							
10	27	0,1 +	9,4	0,4 +	1,9	-0,3 +	ja
11							
12	27	0,1 +	9,4	0,4 +	1,9	-0,3 +	ja
13	27	0,1 +	9,4	0,4 +	1,9	-0,3 +	ja
14	27	0,1 +	9,2	-0,1 +	1,8	-0,8 +	ja
15	27	0,1 +	9,4	0,4 +	2,0	0,3 +	ja
16	27	0,1 +	9,3	0,1 +	1,9	-0,3 +	ja
17	27	0,1 +	9,1	-0,4 +	1,9	-0,3 +	ja



2.3. Querempfindlichkeit bei Spangas nach DIN EN 14212

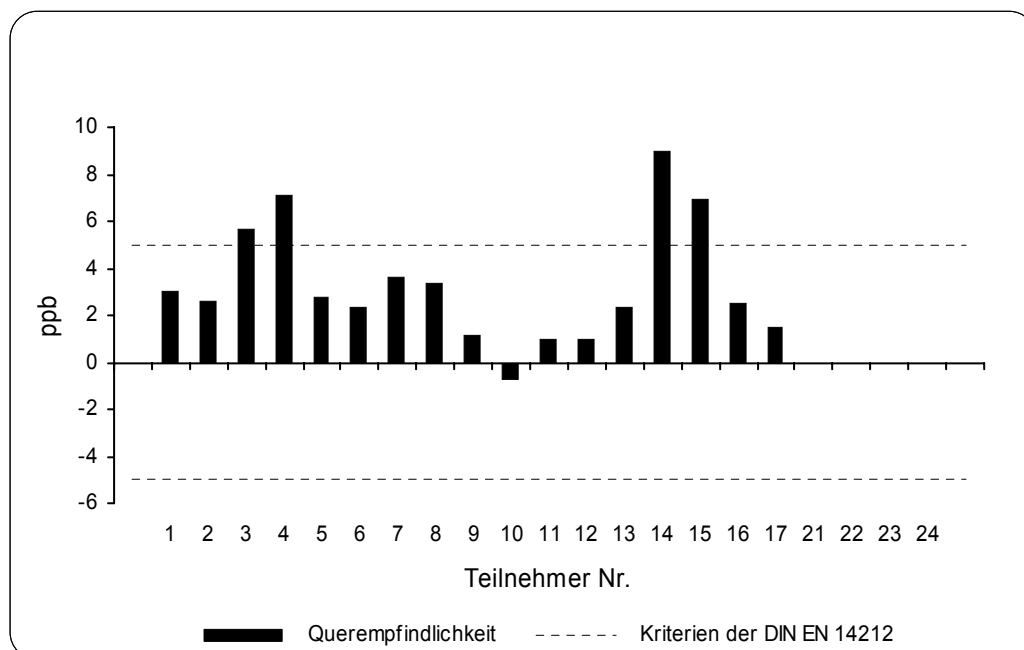
Zu einem Schwefeldioxid Prüfgas mit einer Konzentration in der Höhe des 1h - Grenzwertes wurden die Störkomponenten Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid in den Konzentrationen gemäß der folgenden Tabelle dosiert. Als Ausgangskonzentrationen wurde von den Messwerten des Prüfgasangebotes 1 ausgegangen. Dieses Prüfgas wurde zur Ermittlung der Querempfindlichkeiten erneut unter Zumischung der Störkomponenten dosiert. Die Differenz der Schwefeldioxid-Konzentrationen ist dann durch die Querempfindlichkeit der Analysatoren gegenüber den jeweiligen Störkomponenten bedingt.

Störkomponente	Konzentration	Kriterium
Stickstoffmonoxid	500 nmol/mol (ppb)	≤ 5 ppb
Stickstoffdioxid	200 nmol/mol (ppb)	≤ 2 ppb

2.3.1. Stickstoffmonoxid (500 nmol/mol)

Vier der siebzehn Teilnehmer zeigen eine Querempfindlichkeit über 5 ppb gegenüber Stickstoffmonoxid. Es traten Mehrbefunde bis zu 9 ppb auf. Es handelt sich hierbei zwar um Geräte eines Herstellers, aber nicht alle Geräte dieses Typs weisen die erhöhte Querempfindlichkeit gegenüber Stickstoffmonoxid auf. Dies könnte, ähnlich wie bereits beim Ringversuch im Jahre 2004, ein Hinweis auf Serientoleranzen der Geräte sein.

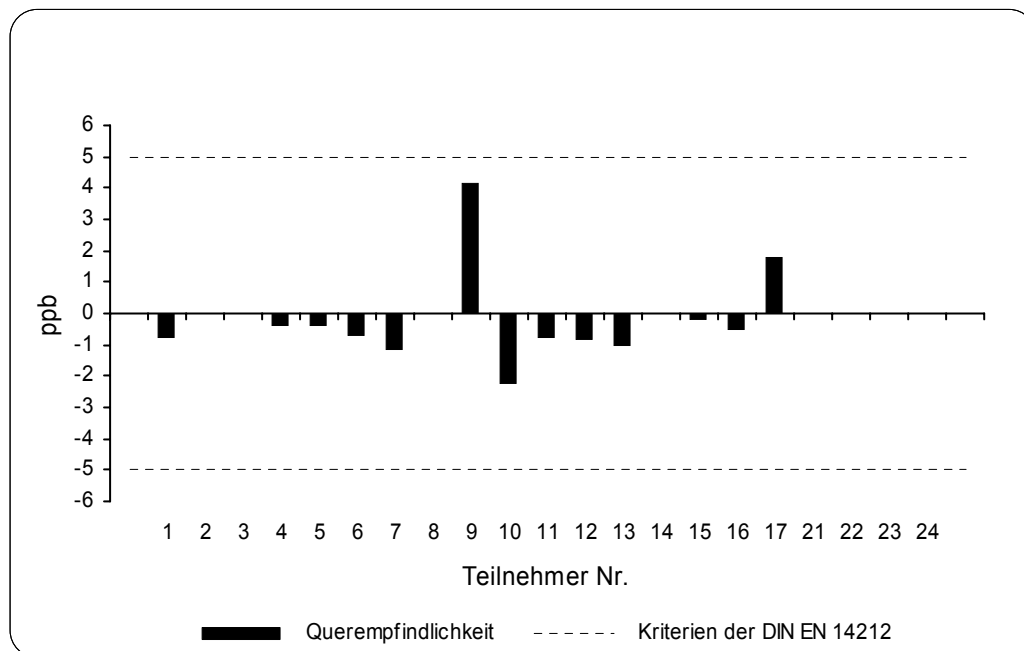
TN	ohne NO [µg/m³]	mit NO [µg/m³]	Querempfindlichkeiten		Kriterien der DIN EN 14212 erfüllt
			[µg/m³]	ppb	
1	326,0	334,0	8,0	3,0	ja
2	311,0	318,0	7,0	2,6	ja
3	308,0	323,0	15,0	5,6	nein
4	323,0	342,0	19,0	7,1	nein
5	311,4	318,7	7,3	2,7	ja
6	305,7	311,9	6,2	2,3	ja
7	301,5	311,1	9,6	3,6	ja
8	302,0	311,0	9,0	3,4	ja
9	301,0	304,0	3,0	1,1	ja
10	313,0	311,0	-2,0	-0,8	ja
11	315,1	317,6	2,5	0,9	ja
12	322,2	324,8	2,6	1,0	ja
13	322,7	329,0	6,3	2,4	ja
14	336,0	360,0	24,0	9,0	nein
15	320,5	338,9	18,4	6,9	nein
16	328,2	334,9	6,7	2,5	ja
17	319,5	323,4	3,9	1,5	ja



2.3.2. Stickstoffdioxid (200 nmol/mol)

Bei der Dosierung der Störkomponente Stickstoffdioxid wurden die Anforderungen der DIN EN 14212 von allen Messverfahren eingehalten.

TN	Ohne NO2	mit NO2	Querempfindlichkeiten		Kriterien der DIN EN 14212 erfüllt
	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	ppb	
1	326,0	324,0	-2,0	-0,8	ja
2	311,0	311,0	0,0	0,0	ja
3	308,0	308,0	0,0	0,0	ja
4	323,0	322,0	-1,0	-0,4	ja
5	311,4	310,4	-1,0	-0,4	ja
6	305,7	303,9	-1,8	-0,7	ja
7	301,5	298,5	-3,0	-1,1	ja
8	302,0	302,0	0,0	0,0	ja
9	301,0	312,0	11,0	4,1	ja
10	313,0	307,0	-6,0	-2,3	ja
11	315,1	313,1	-2,0	-0,8	ja
12	322,2	320,0	-2,2	-0,8	ja
13	322,7	320,0	-2,7	-1,0	ja
14	336,0	336,0	0,0	0,0	ja
15	320,5	320,0	-0,5	-0,2	ja
16	328,2	326,9	-1,3	-0,5	ja
17	319,5	324,2	4,7	1,8	ja



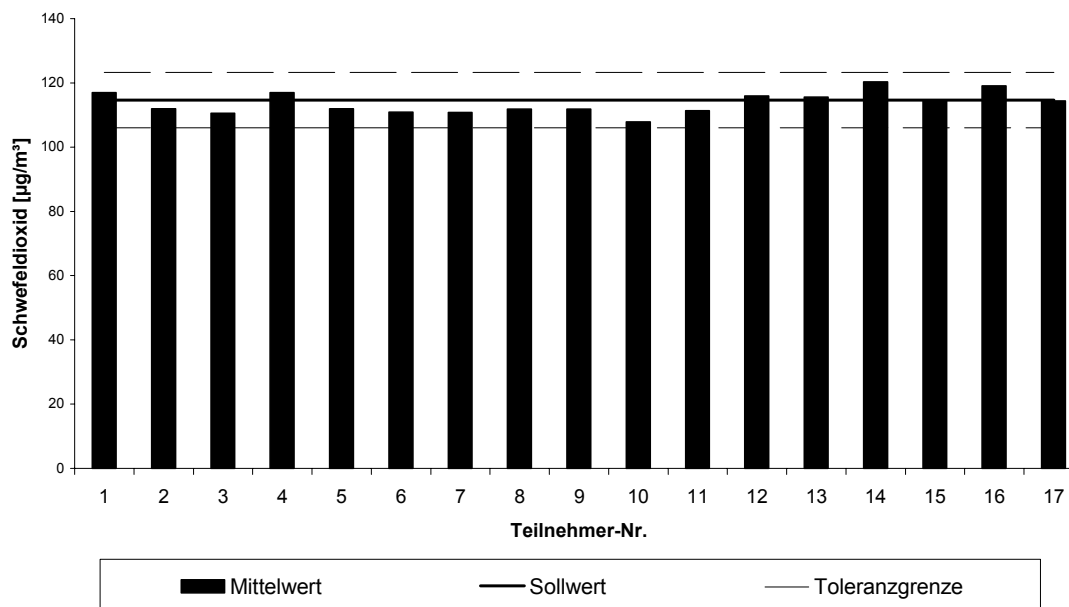
2.4. Ergänzende Prüfgasangebote

2.4.1. Angebot N1 Schwefeldioxid

Spangas

Teilnehmer-Nr.	Mittelwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Sollwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	S [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Spannweite [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	117,0	114,6	0,0	0,0
2	112,0	114,6	1,1	3,0
3	110,6	114,6	0,2	0,5
4	117,0	114,6	0,0	0,0
5	112,0	114,6	0,2	0,4
6	110,9	114,6	0,4	1,1
7	110,8	114,6	0,5	1,3
8	111,8	114,6	0,4	1,0
9	111,8	114,6	0,4	1,0
10	107,9	114,6	1,4	3,5
11	111,4	114,6	0,2	0,3
12	115,9	114,6	0,3	1,0
13	115,6	114,6	0,2	0,5
14	120,3	114,6	0,5	1,0
15	114,8	114,6	0,2	0,3
16	119,1	114,6	0,2	0,5
17	114,4	114,6	0,3	0,8

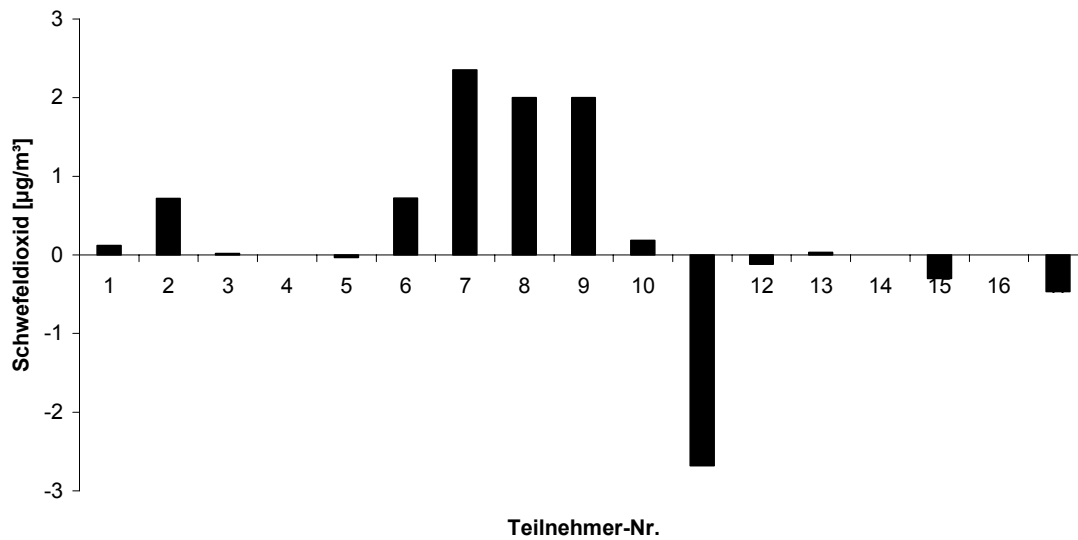
Angebot N1 - Spangas Schwefeldioxid



Nullgas

Teilnehmer-Nr.	Mittelwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Sollwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	S [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Spannweite [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	0,1	-0,4	0,2	0,5
2	0,7	-0,4	0,2	0,5
3	0,0	-0,4	0,0	0,1
4	0,0	-0,4	0,0	0,0
5	0,0	-0,4	0,1	0,1
6	0,7	-0,4	0,1	0,2
7	2,4	-0,4	0,1	0,2
8	2,0	-0,4	0,0	0,0
9	2,0	-0,4	0,0	0,0
10	0,2	-0,4	0,3	0,6
11	-2,7	-0,4	0,4	1,0
12	-0,1	-0,4	0,2	0,6
13	0,0	-0,4	0,1	0,1
14	0,0	-0,4	0,0	0,0
15	-0,3	-0,4	0,0	0,0
16	0,0	-0,4	0,0	0,0
17	-0,5	-0,4	0,6	1,5

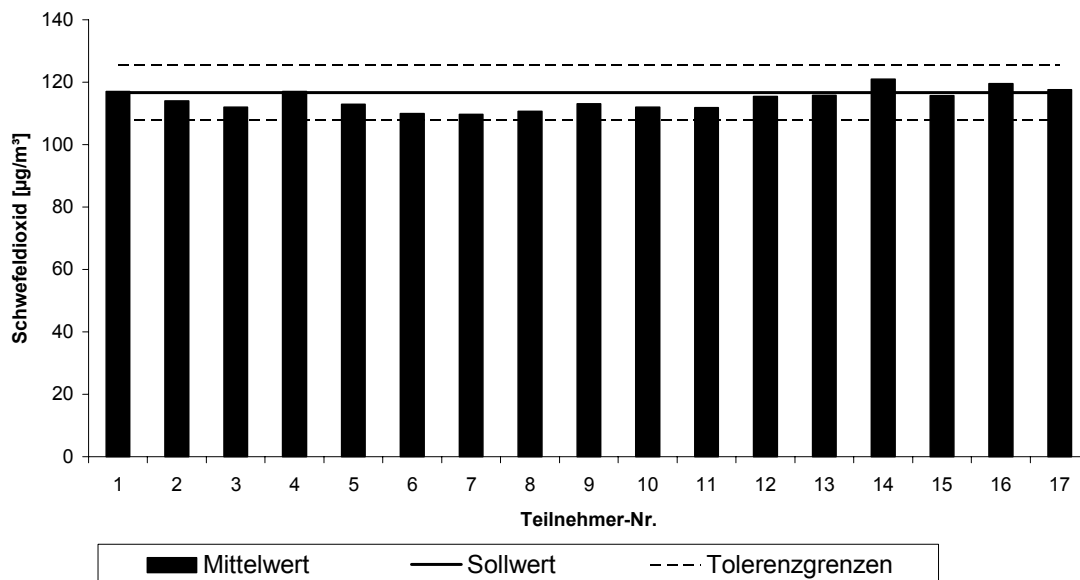
Angebot N1 - Nullgas Schwefeldioxid



2.4.2. Angebot PG4 – Schwefeldioxid

Angebot-Nr. Uhrzeit	PG4 14:40-15:40 Uhr	
Teilnehmer-Nr.	Teilnehmermesswerte [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Sollwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	117,0	116,7
2	114,0	116,7
3	112,0	116,7
4	117,0	116,7
5	112,9	116,7
6	110,0	116,7
7	109,7	116,7
8	110,7	116,7
9	113,0	116,7
10	112,0	116,7
11	111,9	116,7
12	115,5	116,7
13	115,8	116,7
14	121,0	116,7
15	115,7	116,7
16	119,5	116,7
17	117,6	116,7

Angebot PG4 - Schwefeldioxid

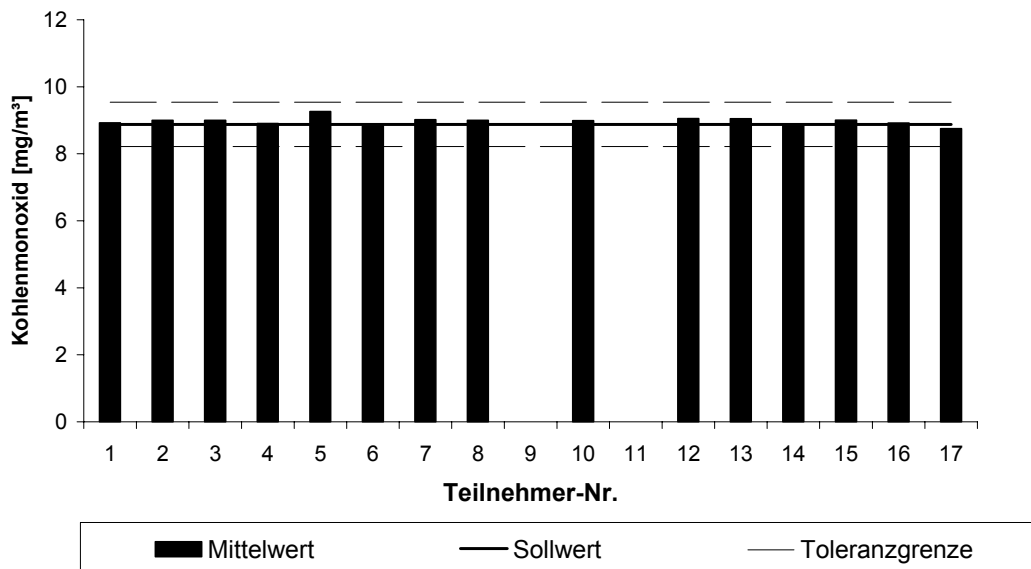


2.4.3. Angebot N1 — Kohlenmonoxid

Spangas

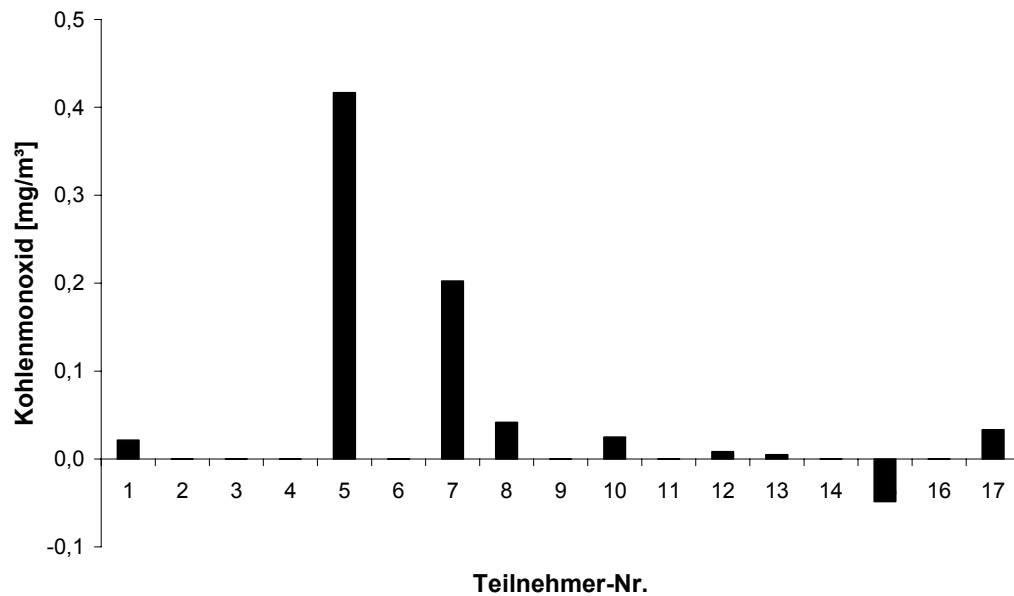
Teilnehmer-Nr.	Mittelwert [mg/m ³]	Sollwert [mg/m ³]	S [mg/m ³]	Spannweite [mg/m ³]
1	8,92	8,88	0,01	0,03
2	9,00	8,88	0,00	0,00
3	9,00	8,88	0,00	0,00
4	8,91	8,88	0,01	0,03
5	9,26	8,88	0,15	0,40
6	8,83	8,88	0,02	0,04
7	9,02	8,88	0,03	0,06
8	9,00	8,88	0,00	0,00
9		8,88		
10	8,99	8,88	0,02	0,04
11		8,88		
12	9,05	8,88	0,02	0,04
13	9,05	8,88	0,02	0,05
14	8,86	8,88	0,01	0,02
15	9,01	8,88	0,02	0,06
16	8,92	8,88	0,04	0,10
17	8,75	8,88	0,02	0,05

Angebot N1 - Spangas Kohlenmonoxid



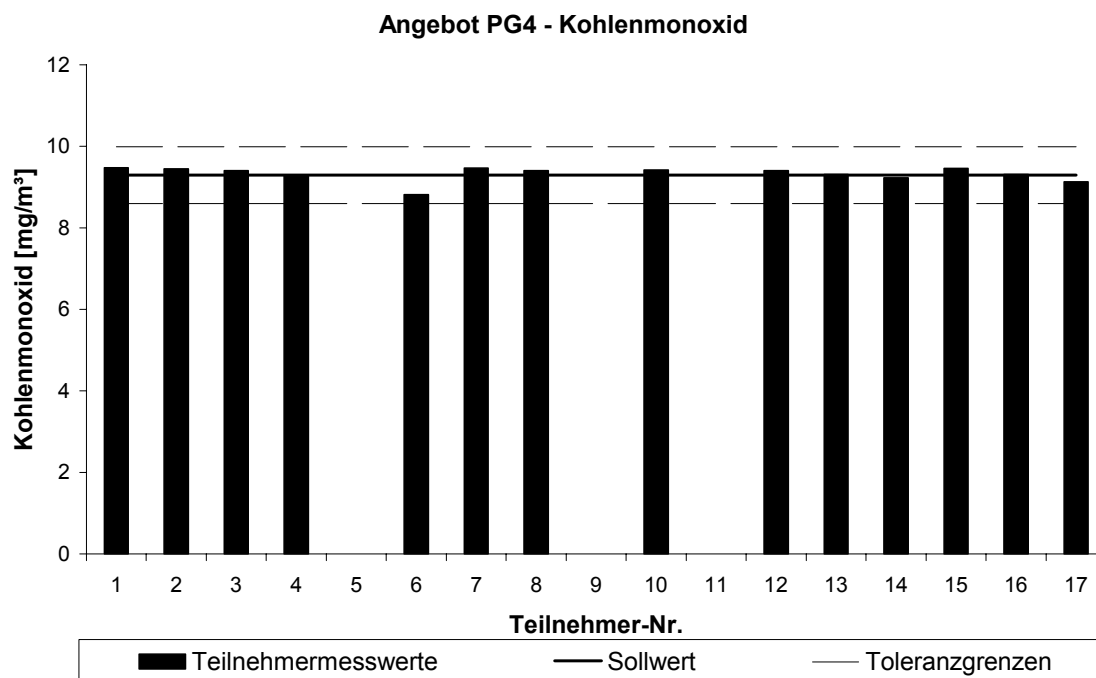
Nullgas

Teilnehmer-Nr.	Mittelwert [mg/m ³]	Sollwert [mg/m ³]	S [mg/m ³]	Spannweite [mg/m ³]
1	0,02	-0,01	0,00	0,01
2	0,00	-0,01	0,00	0,00
3	0,00	-0,01	0,00	0,00
4	0,00	-0,01	0,00	0,00
5	0,42	-0,01	0,08	0,20
6	0,00	-0,01	0,00	0,00
7	0,20	-0,01	0,27	0,67
8	0,04	-0,01	0,00	0,01
9	0,00	-0,01	0,00	0,00
10	0,03	-0,01	0,01	0,01
11	0,00	-0,01	0,00	0,00
12	0,01	-0,01	0,00	0,01
13	0,01	-0,01	0,01	0,02
14	0,00	-0,01	0,00	0,00
15	-0,05	-0,01	0,01	0,03
16	0,00	-0,01	0,00	0,00
17	0,03	-0,01	0,02	0,05

Angebot N1 - Nullgas Kohlenmonoxid

2.4.4. Angebot PG4 – Kohlenmonoxid

Angebot-Nr.	PG4	
Uhrzeit	14:40-15:40	
Teilnehmer-Nr.	Teilnehmermesswerte [mg/m ³]	Sollwert [mg/m ³]
1	9,48	9,30
2	9,45	9,30
3	9,40	9,30
4	9,30	9,30
5		9,30
6	8,82	9,30
7	9,47	9,30
8	9,40	9,30
9		9,30
10	9,42	9,30
11		9,30
12	9,40	9,30
13	9,31	9,30
14	9,23	9,30
15	9,46	9,30
16	9,31	9,30
17	9,13	9,30



2.5. Drift und Wiederholstandardabweichung

Mit den Daten aus Angebot N1 soll überprüft werden, ob die Messgeräte die Anforderungen der EN-Normen hinsichtlich Driften erfüllen und wie hoch die Wiederholstandardabweichung der Geräte ist.

Ergänzend wurde das Prüfgasangebot PG 4 dosiert um weitere Informationen über die zeitliche Stabilität der Messgeräte durch Trendanalyse zu gewinnen.

Gemäß der DIN EN 14212 und der DIN EN14626 wird der Kurzzeitdrift über 12 h berechnet nach

$$D_s = (C_2 - C_1)$$

D_s = Die 12-Stunden Drift

C_1 = Konzentration zu Beginn der Driftspanne

C_2 = Konzentration am Ende der Driftspanne

Die Wiederholstandardabweichung wird in Anlehnung an DIN EN 14212 und 14626 berechnet durch

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

s_r Wiederholstandardabweichung

x_i die i-te Messung

\bar{x} der Mittelwert

n die Anzahl der Messungen

Die Normen DIN EN 14212 und 14626 stellen hierbei folgende Mindestanforderungen an die Messverfahren

Komponente	Größe	Mindestanforderung
Schwefeldioxid	Kurzzeitdrift bei Nullgas	≤ 2 ppb (12h)
	Kurzzeitdrift bei Spangas	≤ 6 ppb (12h)
	Wiederholstandardabweichung bei Nullgas	≤ 1 ppb
	Wiederholstandardabweichung bei Spangas	≤ 3 ppb
Kohlenmonoxid	Kurzzeitdrift bei Nullgas	$\leq 0,1$ ppm (12h)
	Kurzzeitdrift bei Spangas	$\leq 0,6$ ppm (12h)
	Wiederholstandardabweichung bei Nullgas	≤ 1 ppm
	Wiederholstandardabweichung bei Spangas	≤ 3 ppm

Der Drift beim Spanniveau wurde bestimmt aus der Differenz der Messwerte der Angebote N1a und N1k, sowie für die Angebote N1b und N1l beim Nullgas. Die Wiederholstandardabweichung wurde aus den Messwerten des Angebotes N1 bestimmt.

Alle Teilnehmer erfüllen die Anforderungen der DIN EN 14212 für **Schwefeldioxid**, wie der folgenden Tabelle entnommen werden kann.

Teilnehmer-Nr.	s_r		Drift	
	Null [ppb]	Span [ppb]	Null [ppb]	Span [ppb]
1	0,1	0,0	-0,1	0,0
2	0,1	0,4	0,2	1,0
3	0,0	0,2	0,0	0,1
4	0,0	0,0	0,0	0,0
5	0,0	0,1	0,0	0,1
6	0,0	0,2	0,1	0,4
7	0,0	0,2	0,0	0,5
8	0,0	0,2	0,0	0,3
9	0,0	0,2	0,0	0,0
10	0,1	0,7	-0,2	0,4
11	0,1	0,1	-0,3	0,0
12	0,1	0,1	0,1	0,1
13	0,0	0,1	0,0	0,2
14	0,0	0,2	0,0	0,0
15	0,0	0,1	0,0	-0,1
16	0,0	0,1	0,0	0,1
17	0,2	0,4	-0,5	-0,2

Zwei von fünfzehn Teilnehmern erfüllen die Anforderungen der DIN EN 14626 an Drift und Wiederholstandardabweichung für die Komponente **Kohlenmonoxid** nicht, wie der nachfolgenden Tabelle entnommen werden kann.

Teilnehmer-Nr.	s_r		Drift	
	Null [ppm]	Span [ppm]	Null [ppm]	Span [ppm]
1	0,0	0,2	0,0	0,0
2	0,0	0,1	0,0	0,0
3	0,0	0,1	0,0	0,0
4	0,0	0,1	0,0	0,0
5	0,1	0,1	0,2	0,3
6	0,0	0,0	0,0	0,0
7	0,2	0,1	-0,5	0,0
8	0,0	0,1	0,0	0,0
9				0,0
10	0,0	0,1	0,1	0,0
11			0,0	0,0
12	0,0	0,1	0,0	0,0
13	0,0	0,1	0,0	0,0
14	0,0	0,1	0,0	0,0
15	0,0	0,1	0,0	0,0
16	0,0	0,1	0,0	-0,1
17	0,0	0,1	0,0	0,0

Ergänzend wurde ein Trendtest nach Neumann durchgeführt. Die Werte der Teilnehmer werden nach der Reihenfolge der Dosierung sortiert und die Standardabweichung sowie die sukzessive Differenzenstreuung Δ^2 aus den Differenzen der direkt hintereinander folgenden Werte bestimmt.

$$\Delta^2 = \frac{\sum (x_i - x_{i+1})^2}{(n-1)}$$

Sind hintereinander folgende Werte unabhängig dann gilt $\Delta^2 \approx 2s^2$. Unterschreitet der Quotient Δ^2/s^2 die in der Literatur tabellierten Prüfgrößen für das 95%-Vertrauensniveau, so sind die aufeinander folgenden Messwerte abhängig, d.h. es kann ein Trend festgestellt werden.

Für **Schwefeldioxid** ergibt sich für das Nullgas

TN-Nr.	Δ^2	s^2	Δ^2/s^2	PG
1	0,04	0,03	1,25	0,890
2	0,03	0,04	0,74	0,890
3	0,00	0,00	1,20	0,890
4	0,00	0,00	-	0,890
5	0,00	0,00	1,50	0,890
6	0,01	0,01	1,32	0,890
7	0,02	0,01	2,07	0,890
8	0,00	0,00	-	0,890
9	0,00	0,00	-	0,890
10	0,03	0,07	0,40	0,890
11	0,07	0,15	0,44	0,890
12	0,10	0,06	1,70	0,890
13	0,00	0,00	1,50	0,890
14	0,00	0,00	-	0,890
15	0,00	0,00	-	0,890
16	0,00	0,00	-	0,890
17	0,08	0,38	0,22	0,890

Für das Spangas berechnet sich ein Trend von

TN-Nr.	Δ^2	s^2	Δ^2/s^2	PG
1	0,00	0,00	-	0,936
2	0,83	1,57	0,530	0,936
3	0,34	0,32	1,063	0,936
4	0,00	0,00	-	0,936
5	0,01	0,02	0,435	0,936
6	0,40	0,25	1,572	0,936
7	0,72	0,34	2,093	0,936
8	0,45	0,32	1,391	0,936
9	0,33	0,33	1,000	0,936
10	3,85	3,97	0,970	0,936
11	0,04	0,06	0,728	0,936
12	0,25	0,12	2,048	0,936
13	0,04	0,04	0,917	0,936
14	0,67	0,29	2,333	0,936
15	0,22	0,15	1,431	0,936
16	0,09	0,06	1,645	0,936
17	2,24	1,56	1,434	0,936

Für das **Kohlenmonoxid** Nullgas ergibt sich

TN-Nr.	Δ^2	s^2	Δ^2/s^2	PG
1	0,00	0,00	1,20	0,890
2	0,00	0,00		0,890
3	0,00	0,00		0,890
4	0,00	0,00		0,890
5	0,00	0,01	0,35	0,890
6	0,00	0,00		0,890
7	0,09	0,07	1,23	0,890
8	0,00	0,00	2,40	0,890
9				0,890
10	0,00	0,00	1,33	0,890
11				0,890
12	0,00	0,00	1,20	0,890
13	0,00	0,00	0,29	0,890
14	0,00	0,00		0,890
15	0,00	0,00	0,29	0,890
16	0,00	0,00		0,890
17	0,00	0,00	1,70	0,890

Und für die Kohlenmonoxid-Spankonzentration:

TN-Nr.	Δ^2	s^2	Δ^2/s^2	PG
1	0,05	0,04	1,17	0,936
2	0,03	0,03	1,17	0,936
3	0,03	0,02	1,17	0,936
4	0,03	0,02	1,21	0,936
5	0,01	0,02	0,39	0,890
6	0,00	0,00	0,44	0,936
7	0,03	0,03	0,98	0,936
8	0,03	0,02	1,17	0,936
9				
10	0,03	0,03	1,04	0,936
11				
12	0,02	0,02	1,35	0,936
13	0,02	0,01	1,45	0,936
14	0,02	0,02	1,25	0,936
15	0,04	0,03	1,34	0,936
16	0,03	0,02	1,26	0,936
17	0,03	0,02	1,32	0,936

Der Test ist äußerst empfindlich und reagiert auf kleinste Trends. Er ist aber kein alleiniges Gütekriterium, denn der Trend muss immer im Verhältnis zur ermittelten Standardabweichung gesehen werden.

2.6. Ermittlung der Sollkonzentration und der Messunsicherheit

Die zulässige Unsicherheit eines Teilnehmermesswertes erfolgt in Anlehnung an die Durchführungsbestimmung für Messstellen im Sinne des § 26 BImSchG. Die Unsicherheit U_{Vorgabe} setzt sich zusammen aus der Unsicherheit des Referenzwertes und der zulässigen Unsicherheit des Teilnehmermesswertes U_{Lab} , bzw. in der Nähe des Nullpunktes der Unsicherheit des Nullpunktes U_0 .

Die zulässige Unsicherheit U_{lab} des Teilnehmermesswertes leitet sich von den Qualitätszielen der EU-Tocherrichtlinien ab. Sie beträgt für die Komponente Benzol 12,5% des Sollwertes. Dies entspricht der Hälfte der Präzisionsvorgabe der EU-Tochterrichtlinie.

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

$$U_{\text{Vorgabe}} = \sqrt{U_{\text{ref}}^2 + U_{\text{lab}}^2}, \text{ für } U_{\text{lab}} > U_0$$

und

$$U_{\text{Vorgabe}} = \sqrt{U_{\text{ref}}^2 + U_0^2}, \text{ für } U_{\text{lab}} \leq U_0.$$

Die zulässige Standardunsicherheit des Teilnehmermesswertes beträgt dann:

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

3. Anhang

3.1. Angebot N1 – Spangas Schwefeldioxid

Angebot-Nr.	N1a 17:30- 19:00	N1c 19:50-21:20	N1e 22:10-23:40	N1g 0:30-2:00	N1i 2:50- 4:20	N1k 5:10- 6:40
Teilnehmer-Nr.	Teilnehmermesswerte [µg/m ³]					
1	117,0	117,0	117,0	117,0	117,0	117,0
2	110,0	112,0	112,0	112,0	113,0	113,0
3	110,3	110,5	110,6	110,5	110,8	110,6
4	117,0	117,0	117,0	117,0	117,0	117,0
5	111,7	111,9	111,9	112,0	112,1	112,1
6	110,3	110,7	110,7	111,3	111,0	111,3
7	110,3	110,8	110,8	110,4	110,9	111,6
8	111,0	112,0	112,0	112,0	112,0	112,0
9	112,0	112,0	112,0	111,0	112,0	112,0
10	108,0	107,0	105,6	109,0	108,7	109,1
11	111,5	111,2	111,2	111,3	111,5	111,5
12	115,8	116,0	115,3	116,1	116,3	116,0
13	115,3	115,5	115,5	115,8	115,5	115,8
14	120,0	120,0	121,0	120,0	121,0	120,0
15	114,9	114,9	114,9	114,6	114,6	114,6
16	118,9	119,4	119,1	119,0	118,9	119,1
17	114,6	114,8	114,7	114,3	114,1	114,0

3.2. Angebot N1 – Nullgas Schwefeldioxid

Angebot-Nr.	N1b 19:10- 19:40	N1d 21:30-22:00	N1f 23:50-0:20	N1h 02:10-2:40	N1j 4:30- 5:00	N1l 6:50- 7:20
Uhrzeit						
Teilnehmer-Nr.	Teilnehmermesswerte [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]					
1	0,2	0,2	0,4	0,0	-0,1	0,0
2	0,5	0,5	0,8	0,7	0,8	1,0
3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	-0,1	0,0	0,0	0,0	-0,1	0,0
6	0,6	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8
7	2,3	2,5	2,4	2,3	2,3	2,4
8	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
9	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
10	0,4	0,4	0,4	0,1	0,0	-0,2
11	-2,1	-2,3	-2,8	-2,9	-2,9	-3,1
12	0,0	-0,3	-0,3	-0,1	-0,3	0,3
13	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
14	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	-0,3	-0,3	-0,3	-0,3	-0,3	-0,3
16	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
17	0,3	0,2	-0,3	-0,7	-1,0	-1,2

3.3. Angebot N1 – Spangas Kohlenmonoxid

Angebot-Nr.	N1a 17:30- 19:00	N1c 19:50-21:20	N1e 22:10-23:40	N1g 0:30-2:00	N1i 2:50- 4:20	N1k 5:10- 6:40
Uhrzeit						
Teilnehmer-Nr.	Teilnehmermesswerte [mg/m^3]					
1	8,91	8,91	8,94	8,93	8,92	8,92
2	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00
3	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00
4	8,93	8,90	8,90	8,90	8,91	8,90
5	9,00	9,17	9,30	9,30	9,40	9,40
6	8,85	8,85	8,84	8,82	8,82	8,81
7	8,99	9,00	9,00	9,01	9,05	9,05
8	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00
9						
10	8,97	8,97	8,98	8,99	9,01	9,01
11						
12	9,06	9,06	9,06	9,05	9,04	9,02
13	9,06	9,06	9,06	9,05	9,03	9,01
14	8,85	8,87	8,87	8,87	8,87	8,85
15	9,03	9,02	9,01	9,00	9,00	8,97
16	9,00	8,90	8,90	8,90	8,90	8,90
17	8,77	8,77	8,76	8,74	8,74	8,72

3.4. Angebot N1 – Nullgas Kohlenmonoxid

Angebot-Nr.	N1b 19:10- 19:40	N1d 21:30-22:00	N1f 23:50-0:20	N1h 02:10-2:40	N1j 4:30- 5:00	N1l 6:50- 7:20
Uhrzeit						
Teilnehmer-Nr.	Teilnehmermesswerte [mg/m ³]					
1	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	0,30	0,40	0,40	0,40	0,50	0,50
6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7	0,75	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10
8	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04
9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03
11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02
14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	-0,03	-0,04	-0,05	-0,05	-0,06	-0,06
16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
17	0,05	0,04	0,04	0,02	0,01	0,06

Landesamt für Natur, Umwelt
und Verbraucherschutz
Nordrhein-Westfalen
Leibnizstraße 10
45659 Recklinghausen
Telefon 02361 305-0
poststelle@lanuv.nrw.de

www.lanuv.nrw.de

