



Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES)

NO₂-Passivsammler 2022

LANUV-Fachbericht 149

Inhalt

1	Einleitung	2
2	Ringversuchskonzept	2
3	Zusammenfassung	3
4	Randbedingungen	4
4.1	Messortbeschreibung	4
4.1.1	ELAN	5
4.1.2	VESN	7
4.1.3	HRVS	9
4.2	Teilnehmende	11
4.3	Durchführung der Probenahmen	12
4.3.1	Probenahmezyklen	12
4.3.2	Probenkodierung	13
4.4	Meteorologie	13
4.5	Konzentrationsverteilung	16
5	Robuste Auswerteverfahren	20
5.1	Unsicherheit für die Eignungsbeurteilung	21
5.2	Ermittlung des zugewiesenen Wertes	23
5.3	Ermittlung der Unsicherheit des zugewiesenen Wertes	24
6	Messergebnisse	25
6.1	Statistische Kenngrößen	25
6.2	Robuste Auswertung der Daten	28
6.3	Homogenität der Messorte	31
7	Bewertung der Ergebnisse	32
7.1	z-score Auswertung	32
7.2	Ergebnisse der einzelnen Angebote	32
7.3	Vergleichende Übersicht der z-scores	35
7.4	E _n -scores	39
8	Ergänzende Auswertungen	41
8.1	Vergleich mit dem Referenzverfahren	41
8.2	Vergleich mit linearer Regression	46
8.3	Fragen und Antworten	48
Anhang	51	
Anhang 1: Auswertung Einzelproben	51	
Anhang 2: Messwerte der TN	87	
Anhang 3: Übersicht der erzielten Bewertungen (z-scores)	90	
Anhang 4: Übersicht der E _n -scores	93	
Abkürzungen und Begriffe	96	
Symbole	97	
Literatur	98	
Abbildungsverzeichnis	99	
Tabellenverzeichnis	103	

1 Einleitung

Passivsammler werden in der Luftqualitätsüberwachung seit rund zwanzig Jahren für orientierende Messungen eingesetzt und seit einigen Jahren auch als Äquivalenzverfahren ^[1] zur Bestimmung des NO₂-Jahresmittelwertes. Das Verfahren wurde 2013 genormt und in der DIN EN 16339 ^[2] beschrieben. Neben den Gleichwertigkeitsprüfungen zum Referenzverfahren nach DIN EN 14211 ^[3] ist die Durchführung von Ringversuchen unter realen Probenahmebedingungen ein wichtiges Instrument zur Ermittlung der Messunsicherheit unter Vergleichsbedingungen.

Aus diesem Grund wurde im STIMES-Arbeitskreis im Jahr 2008/2009 ein erster Ringversuch an der Verkehrsstation Essen-Ost, Steeler Straße (Kennung: VESN), durchgeführt ^[4]. Die Vergleichsmessungen dauerten vom Oktober 2008 bis Dezember 2009 und es nahmen 14 Verfahren teil. Bei diesem Ringversuch ging es um die Vergleichbarkeit von Jahresmittelwerten zwischen den TN im Vergleich mit dem Referenzverfahren und um eine erste Abschätzung der Messunsicherheit. Die Ergebnisse flossen in die Normungsarbeit zur DIN EN 16339 ^[2] ein.

Seit dem Ringversuch im Jahre 2008/2009 wurden keine weiteren Feldringversuche im europäischen Raum angeboten. Daher bestand der Bedarf nach aktuellen Vergleichsmessungen im Rahmen eines Feldringversuches im STIMES-Arbeitskreis.

2 Ringversuchskonzept

Um unterschiedliche Immissionssituationen zu erfassen, wurden beim aktuellen Ringversuch Vergleichsmessungen an drei verschiedenen Messstationen mit jeweils einem Winter- bzw. Sommerzeitraum zur Erfassung unterschiedlicher meteorologischer Bedingungen durchgeführt. Der Wechsel der Proben erfolgte 14-tägig. Neben dem Vergleich mit dem Referenzverfahren sollte ein Vergleich der Passivsammler untereinander ausgewertet werden. Es wurde eine robuste Auswertung der TN-Verfahren (siehe Abschnitt 0) vereinbart. Die Bewertung sollte mittels des z-/z'-score Verfahrens erfolgen. Für eine erfolgreiche Teilnahme müssen 80 % der z-/z'-scores zufriedenstellend sein (siehe Abschnitt 7). Das Referenzverfahren nach DIN EN 14211 sollte, soweit logistisch möglich, an jedem Messort durch zwei parallel betriebene Analysatoren realisiert werden, um eine Auswertung der Unsicherheit des Referenzverfahrens zu ermöglichen.

3 Zusammenfassung

Der Ringversuch fand in den Zeiträumen November 2021 bis Januar 2022 und Juni 2022 bis August 2022 an jeweils drei Messstationen statt. Somit wurden repräsentative meteorologische Umgebungsbedingungen vom Sommer- und Winterhalbjahr abgedeckt. Die Probenahmen dauerten jeweils 14 Tage. Die Randbedingungen wie Lage der Messorte, meteorologische Parameter, Messwerte des Referenzverfahrens wurden erfasst und eine detaillierte Auswertung der gemessenen Konzentrationen erstellt. Der zugewiesene Wert und die Unsicherheit zur Beurteilung der Eignungsprüfung (zur Beurteilung der TN-Messwerte) wurde für jedes Probenahmeintervall gesondert mit robusten Verfahren (siehe Abschnitt 0) ausgewertet.

Die TN-Messwerte der Passivsammler wurden jeweils mit dem z-score Verfahren für alle Probenahmeintervalle separat bewertet. Diese Angebote werden daher auch Bewertungsangebote genannt. Von 25 TN-Passivsammlerverfahren erfüllen 24 die Anforderungen der z-score Auswertung. Ein Verfahren erfüllt die Anforderungen nicht, wurde aber schon im Vorfeld als experimentelles Verfahren angekündigt. Mit der von den TN angegebenen Messunsicherheit wurde der sog. E_n-score berechnet. Die von den TN geschätzten Messunsicherheiten scheinen in einzelnen Fällen zu niedrig zu sein.

Zusätzlich zu den Bewertungsangeboten wurden für jede der drei Messstationen die Mittelwerte der TN über die gesamte Ringversuchsdauer gegen den Mittelwert des Referenzverfahrens aufgetragen. Als Toleranzgrenzen wurden 15 % des Referenzwertes zu Grunde gelegt. Insbesondere an der Hintergrundstation ELAN hatten wenige TN (4 von 25, davon 1 Verfahren experimentell) Schwierigkeiten, die Toleranzgrenzen einzuhalten. Es wurden jedoch keine standortspezifischen Korrekturfaktoren verwendet, wie sie von einigen TN im eigenen Messnetz verwendet werden. Bei den Verkehrsstationen hat jeweils nur ein Verfahren die Anforderungen nicht erfüllt. Insgesamt ist festzuhalten, dass NO₂-Passivsammler als Äquivalenzverfahren zur Ermittlung des Stickstoffdioxid-Jahresmittelwertes in der Messnetzroutine eingesetzt werden können.

4 Randbedingungen

Der Ringversuch fand in den Zeiträumen November 2021 bis Januar 2022 und Juni 2022 bis August 2022 jeweils an den Messstationen VESN (Verkehrsmessstation in Essen), ELAN (Hintergrundstation in Essen) und HRVS (Verkehrstation in Hannover) (siehe Abschnitt 4.1) statt. Den TN wurden die insgesamt zwölf geplanten 14-tägigen Probenahmezeiträume sowie das zu verwendende Schema zur Kodierung der Proben vor Beginn des Ringversuches mitgeteilt.

Die TN übersandten vor Beginn des Ringversuches Ihre Anweisungen zur Probenahme bzw. zum Probenwechsel sowie ein Muster des verwendeten Wetterschutzgehäuses. Zur parallelen Probenahme wurden die Wetterschutzgehäuse/-dosen nach dem Muster mit angefertigten Halterungen auf dem jeweiligen Stationsdach montiert (siehe Abschnitt 4.1). Die mit der vorgegebenen Probenkodierung etikettierten Sammler wurden von den TN vorab per Post zugesendet und, wenn nicht ausdrücklich anders gewünscht, im Kühlschrank gelagert. Auf diese Weise konnten die Teams vor Ort den reibungslosen Probenwechsel vorbereiten. Der Probenwechsel wurde an den Stationen ELAN und VESN von Mitarbeitenden des LANUV und an der Station HRVS von Mitarbeitenden des GAA Hildesheim durchgeführt.

Zur Auswertung der Daten wurde die Software R ^[5] und PROLabPlus© sowie die R-Pakete openair ^[6] und rstatix ^[7] verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgte durch den Fachbereich 43 des LANUV NRW.

4.1 Messortbeschreibung

Bei den Messorten handelt es sich um Messstationen des jeweiligen Ländermessnetzes. Die Lage der Stationen ist der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 2 enthält ergänzende Informationen zur jeweiligen Station.

Tabelle 1: Lage der Messstationen

Name	Kürzel	Stationscode	Ort	Straße
Hannover (Verkehrstation)	HRVS	DENI048	Hannover/Linden	Göttinger Straße 14
Essen-Schuir (LANUV)	ELAN	DENW247	Essen/Schuir	Wallneyer Straße 6
Essen-Ost Steeler Straße	VESN	DENW043	Essen/Ost	Steeler Straße / Ecke Markgrafenstraße

Tabelle 2: Ergänzende Informationen zu den Messstationen

Kürzel	Koordinaten		Höhe	EOI-Umgebung	EOI-Stationstyp
	Nördl. Breite	Östl. Länge	[m]		
HRVS	52,359478	9,7155	66	städtisch	Verkehr
ELAN	51,406846	6,965589	155	vorstädtisches Gebiet	Hintergrund
VESN	51,451176	7,030534	133	städtisch	Verkehr

4.1.1 ELAN

Der Messcontainer der Hintergrundstation ELAN befindet sich auf dem Gelände des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW in Essen. Im direkten Umfeld der Station stehen einzelne Bäume, dahinter schließt sich der Parkplatz des LANUV an. Die Dienstgebäude des LANUV liegen ca. 100 m südlich. Neben dem Messcontainer befindet sich ein baugleicher Messcontainer für Versuchs- und Erprobungszwecke (LAB1). An der Station liegt die Einmündung der Wallneyer Straße in die Meisenburgstraße. Das weitere Umfeld ist von landwirtschaftlichen Nutzflächen geprägt. Die Autobahn A 52 führt ca. 70 m nordwestlich am Messcontainer vorbei, in gleicher Richtung beginnt in etwa 1 km Entfernung das Gelände des Flughafens Essen/Mülheim.

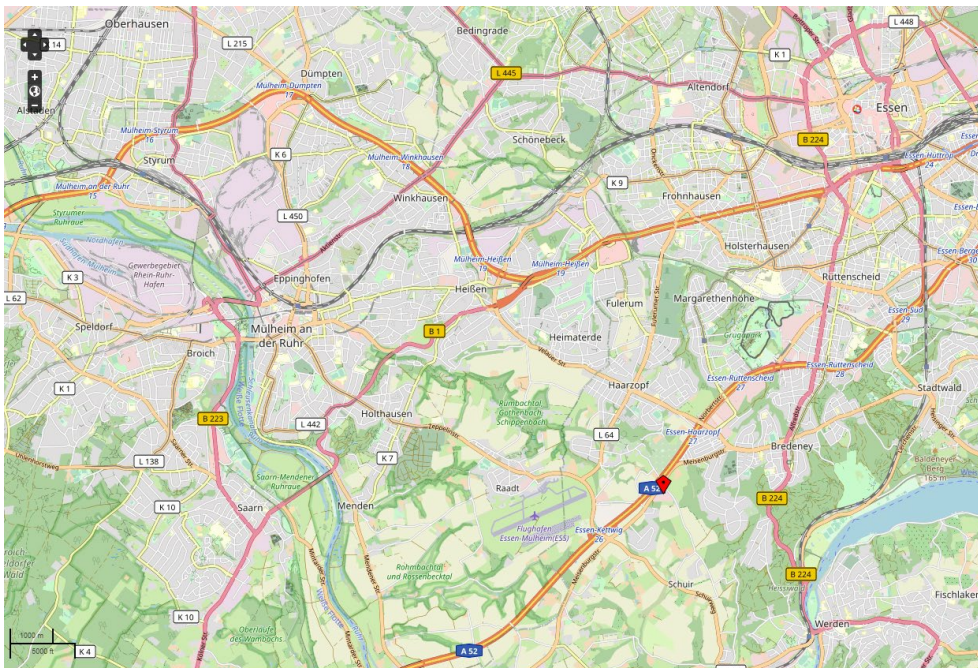


Abbildung 1: Lage der Messstation ELAN in Essen - Karte hergestellt mit OpenStreetMap-Daten Lizenzhinweis: www.openstreetmap.org/copyright



Abbildung 2: Lage der Messstation ELAN auf dem Gelände des LANUV NRW in Essen - Karte hergestellt mit OpenStreetMap-Daten Lizenzhinweis: www.openstreetmap.org/copyright

Die Passivsammler wurden auf dem Dach am Geländer des neben der Station ELAN stehenden Kleincontainers montiert, um eine ungehinderte Anströmbarkeit zu gewährleisten. Aufgrund der Platzverhältnisse erfolgte die Montage am Geländer an zwei Seiten des Containers.



Abbildung 3: Messstation an der ELAN



Abbildung 4: Detailabbildung Messung an der ELAN

4.1.2 VESN

Der Messcontainer der Verkehrsstation VESN steht etwa 1 km östlich des Stadtzentrums von Essen auf einer Grünfläche im Kreuzungsbereich der Steeler Straße und der Markgrafstraße (Zubringer zur A 40), der Messcontainer befindet sich unmittelbar am Gehweg der Steeler Straße. Das Umfeld ist durchgehend mit mehrgeschossigen Wohnhäusern bebaut. In direkter Nähe zum Messcontainer liegt der Dieter-Krebs-Platz mit Grünflächen, Bäumen und dem alten Wasserturm. Der nächstgelegene Baum ist ca. 4 m entfernt und ragt über den Messcontainer; die Baumkrone beginnt in einer Höhe von ca. 5 m (Stand September 2018). Die Windmesshöhe über Grund beträgt 8 Meter.

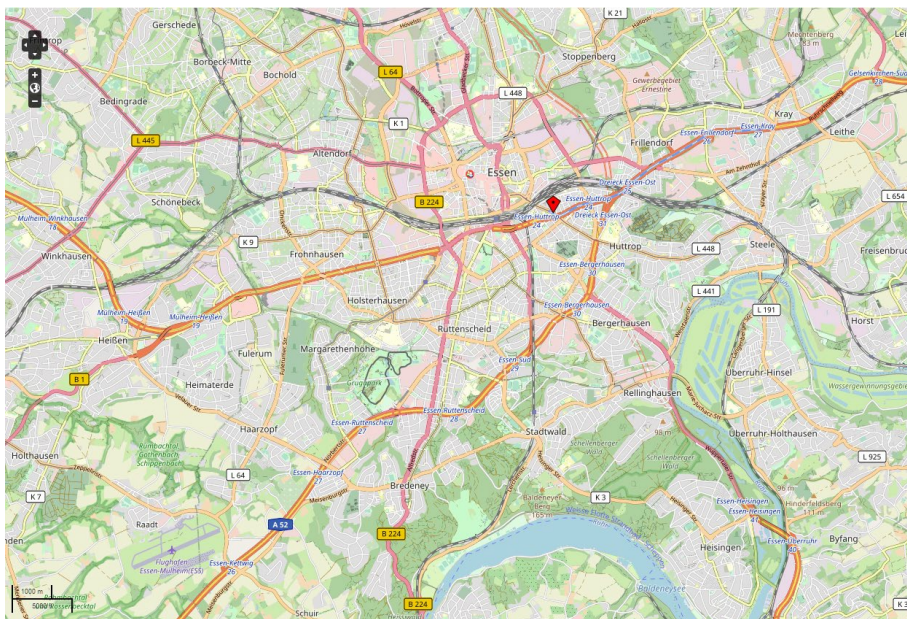


Abbildung 5: Lage der Messstation VESN in Essen - Karte hergestellt mit OpenStreetMap-Daten Lizenzhinweis: www.openstreetmap.org/copyright

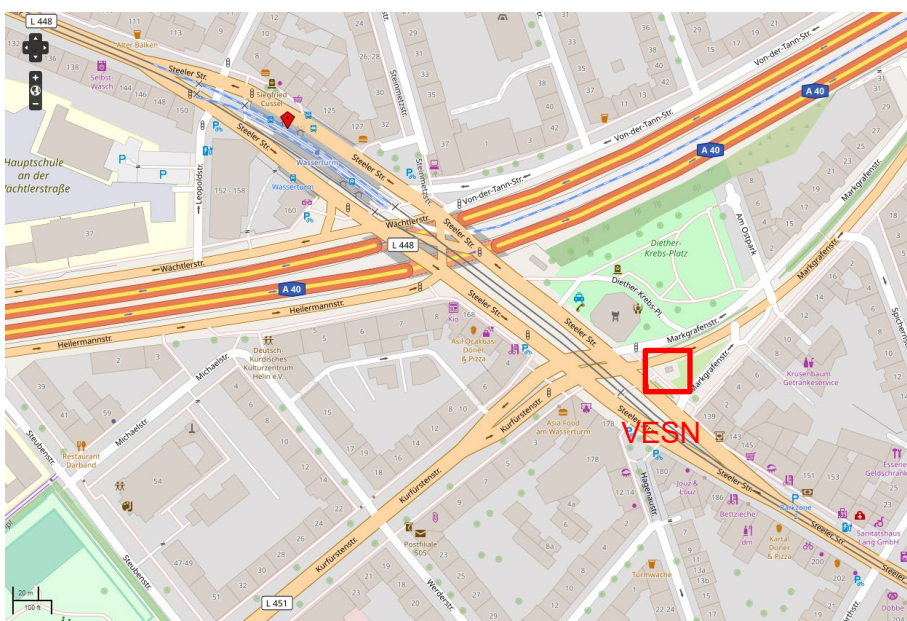


Abbildung 6: Lage der Messstation VESN an der Steeler Straße in einer Essen - Karte hergestellt mit OpenStreetMap-Daten Lizenzhinweis: www.openstreetmap.org/copyright

Auch auf dem Dach der Station VESN wurden die Sammler an das Dachgeländer der Messstation montiert. Wie auch bei der Station ELAN wurden hierzu modular anpassbare Halterungen verwendet, die eigens hierfür in der feinmechanischen Werkstatt des LANUV angefertigt worden sind.



Abbildung 7: Messstation VESN



Abbildung 8: Detailabbildung Messung an der VESN. Blick vom Stationsdach auf den alten Steeler Wasserturm und die Kreuzung Steeler Straße/Markgrafenstraße

4.1.3 HRVS

Die Verkehrsstation HRVS befindet sich innerhalb der Umweltzone auf der westlichen Straßenseite der Göttinger Straße in Hannover, südlich des Deister Kreisel. Der von der Messstation repräsentierte Straßenabschnitt verläuft von NNW in SSO-Richtung und ist beidseitig schluchtartig dicht bebaut, auf der westlichen Straßenseite durchgehend, auf der östlichen Straßenseite unterbrochen durch Straßeneinmündungen. In den einmündenden Straßen beeinflussen Laubbäume die Verteilung und Verdünnung der Schadstoffe im Straßenraum des betrachteten Abschnitts. Die Bebauungshöhe beträgt 14 bis 21 m, im Mittel rund 17 m.

Die Verkehrssituation an dieser Station ist durch eine hohe Verkehrsdichte durch PKW und Nutzfahrzeuge gekennzeichnet (DTV 24.000 Kfz/d (Stand 2019)). Der Straßenabschnitt ist in beide Fahrrichtungen geprägt durch einen in der Regel fließenden Verkehr mit hohen Anteilen von Start- und Stopp-Vorgängen (Ampel südlich und nördlich des Abschnitts). Die erlaubte maximale Fahrgeschwindigkeit beträgt in dem betreffenden Straßenabschnitt 40 km/h.

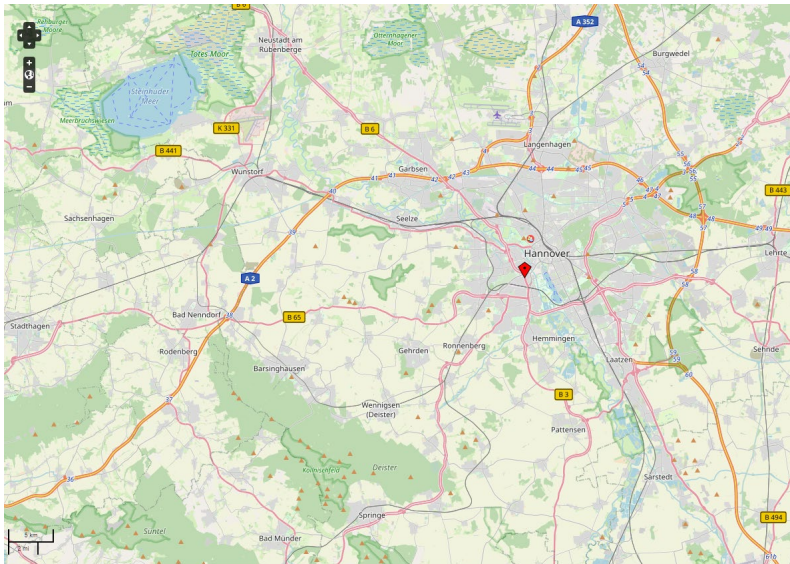


Abbildung 9: Lage der Messstation HRVS in Hannover - Karte hergestellt mit OpenStreetMap-Daten Lizenzhinweis: www.openstreetmap.org/copyright

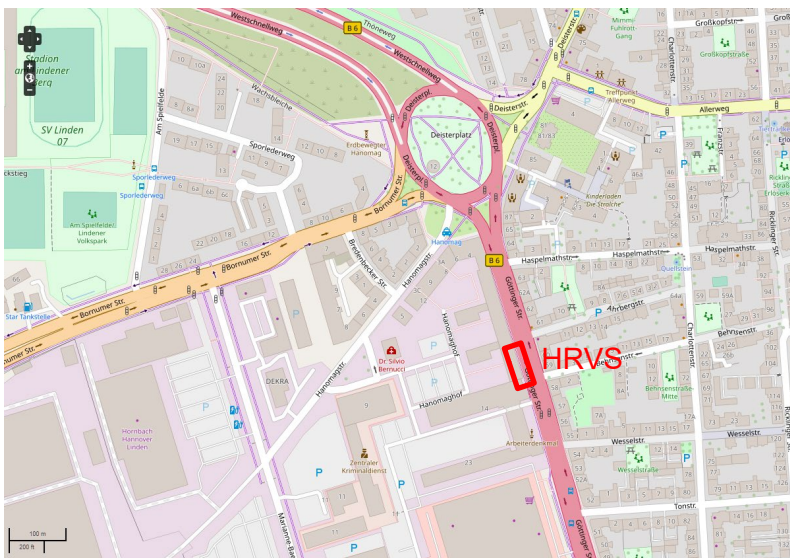


Abbildung 10: Lage der Messstation HRVS in Hannover an der Göttinger Straße - Karte hergestellt mit OpenStreetMap-Daten Lizenzhinweis: www.openstreetmap.org/copyright



Abbildung 11: Seitenansicht der Messstation HRVS



Abbildung 12: Blick vom Dach der Messstation HRVS auf die Göttinger Straße (Richtung SSO)

4.2 Teilnehmende

Die folgende Tabelle 1 enthält eine Übersicht über die am Ringversuch teilnehmenden Messnetze. Aus Gründen der Anonymisierung erhielten die TN eine nach dem Zufallsprinzip zugewiesene Probenahmekennung. Diese Kennung ist nur dem TN-Kreis bekannt.

Tabelle 3: Liste der TN am Ringversuch

TN		Bundesland
Freie Hansestadt Bremen	Die Senatorin für Klimaschutz, Umwelt, Mobilität, Stadtentwicklung und Wohnungsbau	Bremen
Deutscher Wetterdienst	Zentrum für Medizin-Meteorologische Forschung Freiburg	Bund
Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie	Dezernat I2 Luftreinhaltung, Immissionen	Hessen
Landesamt für Umwelt Brandenburg	Referat T14 - Luftqualität, Klima, Nachhaltigkeit Landesamt für Umwelt Brandenburg	Brandenburg
Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz		Rheinland-Pfalz
Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt	Anlagenbezogener Immissionsschutz, Luftreinhaltung, Emissions- und Depositionsüberwachung, Verkehr)	Sachsen-Anhalt
Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein	Lufthygienische Überwachung	Schleswig-Holstein
Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz		Saarland
Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg		Baden-Württemberg
Senatsverwaltung für Umwelt, Verkehr und Klimaschutz	Abteilung Integrativer Umweltschutz II A 232 - Berliner Luftgütemessnetz	Berlin
Administration de l'environnement (ADENV)		Luxemburg
National Institute for Public Health and the Environment (RIVM)		Niederlande
Institut für Hygiene und Umwelt		Hamburg
Bayerisches Landesamt für Umwelt		Bayern
Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim (GAA-Hi)	Lufthygienisches Überwachungssystem Niedersachsen (LÜN)	Niedersachsen
LANUV NRW	Fachbereich 43	Nordrhein-Westfalen

4.3 Durchführung der Probenahmen

Die Proben wurden von den TN vor Beginn der Probenahme an das GAA-Hildesheim bzw. an das LANUV NRW versendet und, soweit gewünscht, bis zur Probenahme dort im Kühlschrank gelagert. Mit den Proben erhielten die Ringversuchsveranstalter eine Anweisung des jeweiligen Messnetzes zur Durchführung der Probenahme. Die Sammler wurden jeweils so vorbereitet (Turbulenzbarrieren, Kühlung, Blindwerte) wie von den TN vorgegeben. Um einen möglichst reibungslosen Wechsel der Sammler in kurzer Zeit zu gewährleisten, mussten die Sammler einheitlich zuzuordnen sein. Daher wurde den TN die Kodierung bzw. Beschriftung der Sammler vorgegeben. Die Wechsel vor Ort wurden in Zweierteams durchgeführt, um den zügigen Wechsel zu gewährleisten.

4.3.1 Probenahmezyklen

Die Probenahme wurde vorab in Zeiträumen von etwa 14-Tagen geplant. Je ein Probenahmeintervall wurde dann als Zyklus bzw. Probenahmezyklus bezeichnet. Die Probenahmezyklen wurden mit fortlaufenden Großbuchstaben (A bis L) abgekürzt. Aus logistischen Gründen (z. B. Krankheit) wurden die Intervalle vorab nur unverbindlich festgelegt. Die

Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die tatsächlich beprobten Intervalle. Bei den Zeiten handelt es sich jeweils um den Wechsel der Proben durch die Probenehmerinnen und Probenehmer des jeweiligen Messnetzes.

Tabelle 4: Übersicht über die Probenahmezeiten

Probenahme	Messbeginn		Messende	
	Datum	Uhrzeit	Datum	Uhrzeit
VESN A	02.11.2021	14:50	16.11.2021	09:55
VESN B	16.11.2021	09:55	01.12.2021	13:17
VESN C	01.12.2021	13:17	16.12.2021	09:50
VESN D	16.12.2021	09:50	30.12.2021	13:15
VESN E	30.12.2021	13:15	13.01.2022	10:18
VESN F	13.01.2022	10:18	03.02.2022	10:22
ELAN A	02.11.2021	11:10	16.11.2021	13:00
ELAN B	16.11.2021	13:00	01.12.2021	10:25
ELAN C	01.12.2021	10:25	16.12.2021	13:05
ELAN D	16.12.2021	13:05	30.12.2021	10:48
ELAN E	30.12.2021	10:48	13.01.2022	12:39
ELAN F	13.01.2022	12:39	03.02.2022	13:12
HRVS A	02.11.2021	10:03	16.11.2021	11:48
HRVS B	16.11.2021	11:30	01.12.2021	11:30
HRVS C	01.12.2021	10:12	16.12.2021	10:12
HRVS D	16.12.2021	09:52	30.12.2021	09:52
HRVS E	30.12.2021	09:14	14.01.2022	09:14
HRVS F	14.01.2022	10:42	31.01.2022	10:42
VESN G	31.05.2022	14:01	15.06.2022	11:05
VESN H	15.06.2022	11:05	29.06.2022	12:05

Probenahme	Messbeginn		Messende	
	Datum	Uhrzeit	Datum	Uhrzeit
VESN I	29.06.2022	12:05	13.07.2022	13:08
VESN J	13.07.2022	13:08	01.08.2022	13:07
VESN K	01.08.2022	13:07	17.08.2022	11:22
VESN L	17.08.2022	11:22	30.08.2022	13:38
ELAN G	31.05.2022	10:26	15.06.2022	14:14
ELAN H	15.06.2022	14:14	29.06.2022	10:25
ELAN I	29.06.2022	10:25	13.07.2022	11:42
ELAN J	13.07.2022	11:42	01.08.2022	10:37
ELAN K	01.08.2022	10:37	17.08.2022	09:57
ELAN L	17.08.2022	09:57	30.08.2022	10:11
HRVS G	02.06.2022	10:06	16.06.2022	10:18
HRVS H	16.06.2022	09:36	01.07.2022	09:28
HRVS I	01.07.2022	09:06	15.07.2022	09:37
HRVS J	15.07.2022	09:10	29.07.2022	09:44
HRVS K	29.07.2022	09:16	15.08.2022	12:43
HRVS L	15.08.2022	11:55	31.08.2022	10:03

4.3.2 Probenkodierung

Die Probenkodierung setzt sich zusammen aus der TN-Kodierung, dem Messort und dem Probenahmezyklus/Durchgang, wie folgendes **Beispiel** zeigt:

Laborcode : TN17

Stationskürzel : ELAN

Probenahmezyklus : A

Der Probenkode lautet somit: TN17 ELAN A

Bei **Blindwerten** wird dieser Kennung ein **BW** angehängt, z. B. TN17 ELAN A BW. Optional können die TN noch eine fortlaufende Zahl an die Kennung anhängen, um die Zuordnung der Proben bei Mehrfachbestimmungen zu ermöglichen.

4.4 Meteorologie

An den Vergleichsmessstationen in Essen und Hannover wurden kontinuierlich Luftdruck und Temperatur erfasst. Die Winddaten in Essen stammen von der für Essen repräsentativen Messstation Essen-Vogelheim (EVOG). In Hannover wurden die Winddaten an der Station Hannover Am Lindener Berge (HRSW) verwendet.

Während die Winde in Essen vorwiegend aus südwestlicher Richtung teilweise mit sehr hohen Windstärken kommen, werden in Hannover Am Lindener Berge vor allem Winde aus westlicher Richtung mit deutlich geringeren Windstärken registriert. Hier führen z. T. recht hohe Bäume in der Umgebung der Messstation zu einer merklichen Reduzierung der Windgeschwindigkeit.

Die Temperaturen unterschieden sich in Essen und Hannover nur wenig. Im Winterhalbjahr lagen die Mittelwerte der Temperaturen für die einzelnen Messintervalle zwischen 2,9 und 8,1°C, im Sommer zwischen 17,1 und 23,4 °C.

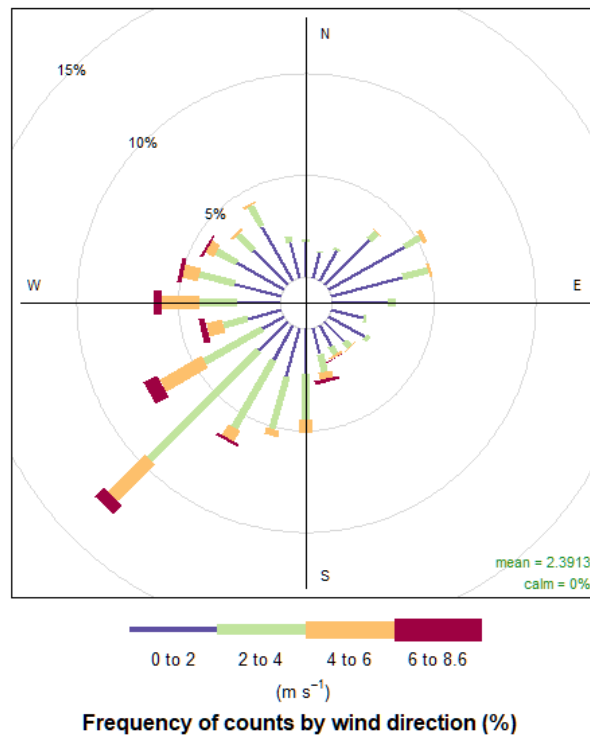


Abbildung 13: Verteilung der Windrichtung und -geschwindigkeit während des Ringversuches an der Station Essen-Vogelheim

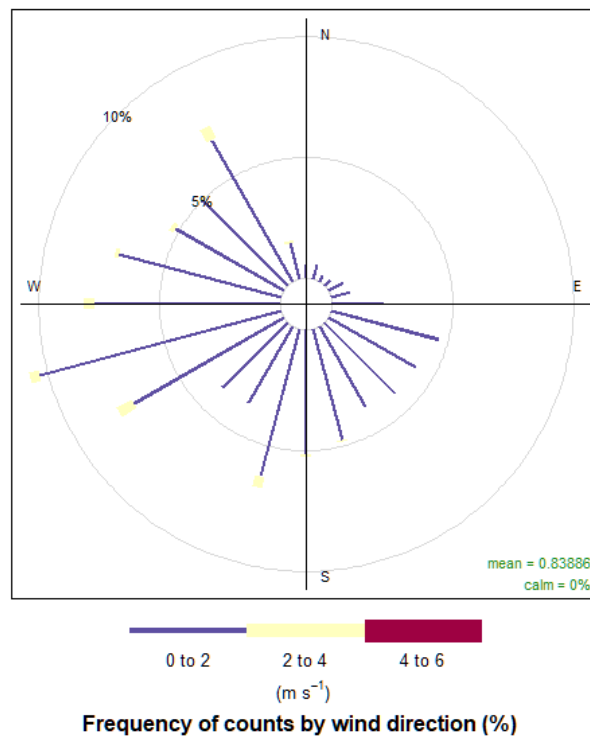


Abbildung 14: Verteilung der Windrichtung und -geschwindigkeit während des Ringversuches an der Station Hannover Am Lindener Berge

Tabelle 5: Mittlere Umgebungsbedingungen (T, p) im Probenahmeintervall

Probenahme	Meteorologie	
	Druck [mbar]	T [°C]
VESN A	1003	7,4
VESN B	999	5,6
VESN C	995	5,0
VESN D	1000	5,2
VESN E	998	6,2
VESN F	1010	4,5
ELAN A	1003	7,4
ELAN B	999	5,6
ELAN C	995	5,0
ELAN D	1000	5,2
ELAN E	999	6,2
ELAN F	1010	4,5
HRVS A	1011	8,1
HRVS B	1005,4	6,6
HRVS C	1003,2	4,8
HRVS D	1010,6	2,9
HRVS E	1012,3	6,5
HRVS F	1019,8	5,0
VESN G	1000	17,1
VESN H	998	20,8
VESN I	1005	20,1
VESN J	1002	21,7
VESN K	1001	23,3
VESN L	999	22,2
ELAN G	1000	17,2
ELAN H	998	20,8
ELAN I	1005	20,1
ELAN J	1002	21,7
ELAN K	1001	23,4
ELAN L	999	22,2
HRVS G	1009,7	19,1
HRVS H	1006,6	21,9
HRVS I	1013,3	19,5
HRVS J	1010,5	21,8
HRVS K	1010,8	22,7
HRVS L	1007,3	22,2

4.5 Konzentrationsverteilung

Mittels der kontinuierlich erfassten 1-h-Mittelwerte der Stickstoffdioxidkonzentration des Referenzverfahrens und der vektoriell gemittelten Windgeschwindigkeit und -richtung wurden die folgenden Abbildungen der räumlichen und zeitlichen Verteilung der Konzentrationen an den Messstationen erstellt. Sie sollen einen Überblick über die Belastungscharakteristik an den jeweiligen Stationen geben.

Die Auswertungen zeigen, wie zu erwarten, dass an der Hintergrundstation in Essen, insbesondere in den Sommermonaten, die niedrigsten Konzentrationen während des Ringversuchs gemessen wurden. An dieser Station ist der Wochengang auch am wenigsten ausgeprägt. Die Konzentrationen an den beiden Verkehrsstationen sind im Mittel vergleichbar. An der Verkehrsstation in Hannover sind die Tagesgänge deutlich ausgeprägter als an der Verkehrsstation in Essen.

Die interpolierten Verteilungen der Stickstoffdioxidkonzentration zeigen, dass die Maxima an den Verkehrsstationen direkt im Zentrum des Plots liegen. An der Hintergrundmessstation ELAN sind die Maxima etwas vom Zentrum entfernt.

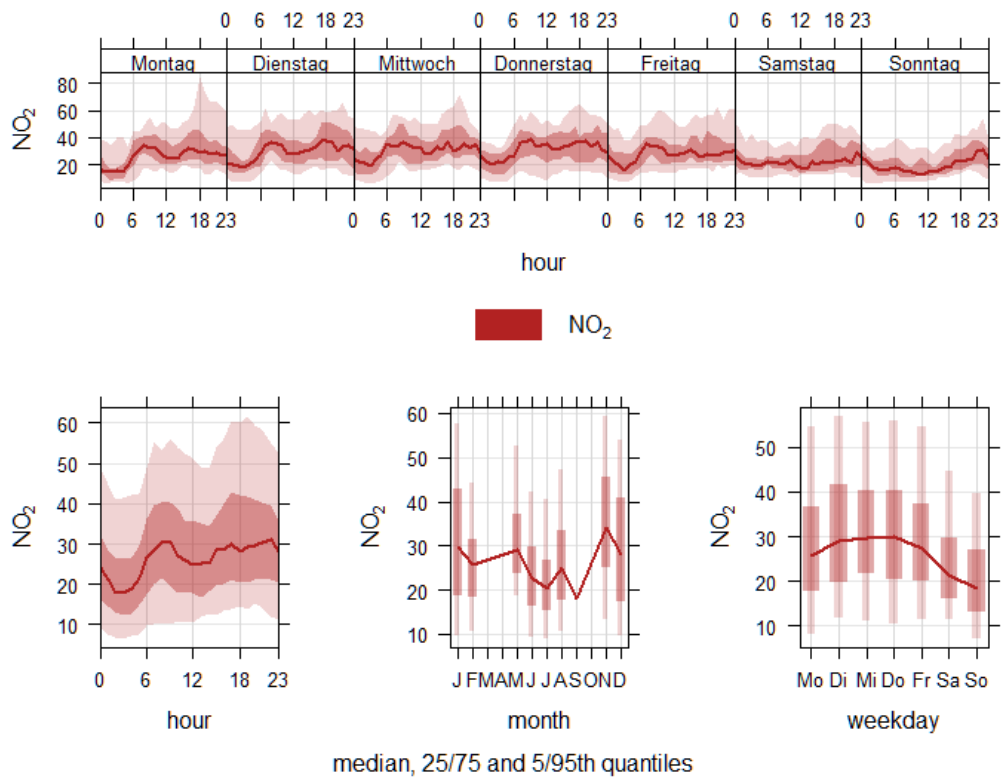


Abbildung 15: Zeitlicher Verlauf der NO₂-Konzentration an der Station VESN

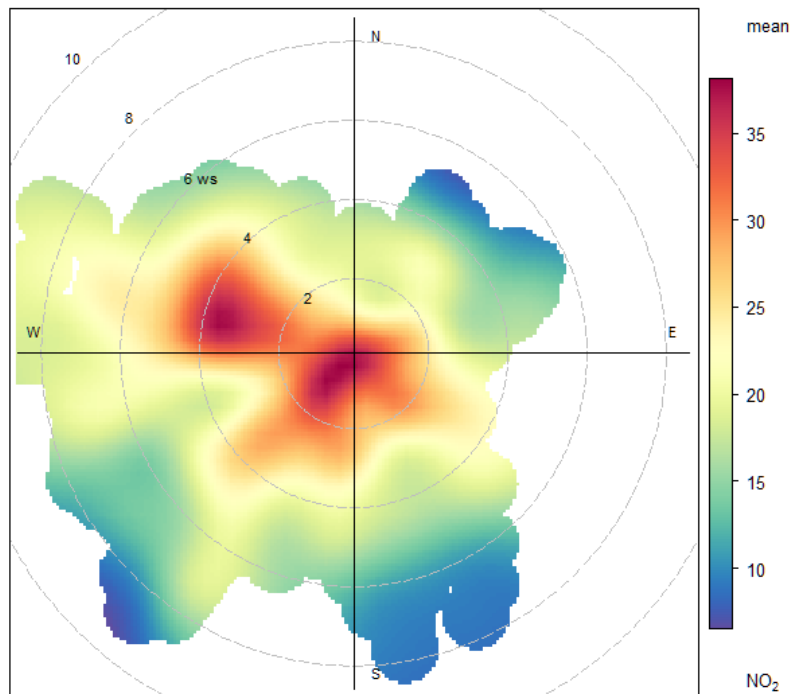


Abbildung 16: Interpolierte Verteilung (Polar Plot [6]) der Stickstoffdioxidkonzentration in Abhängigkeit von Windrichtung und -geschwindigkeit an der Station VESN

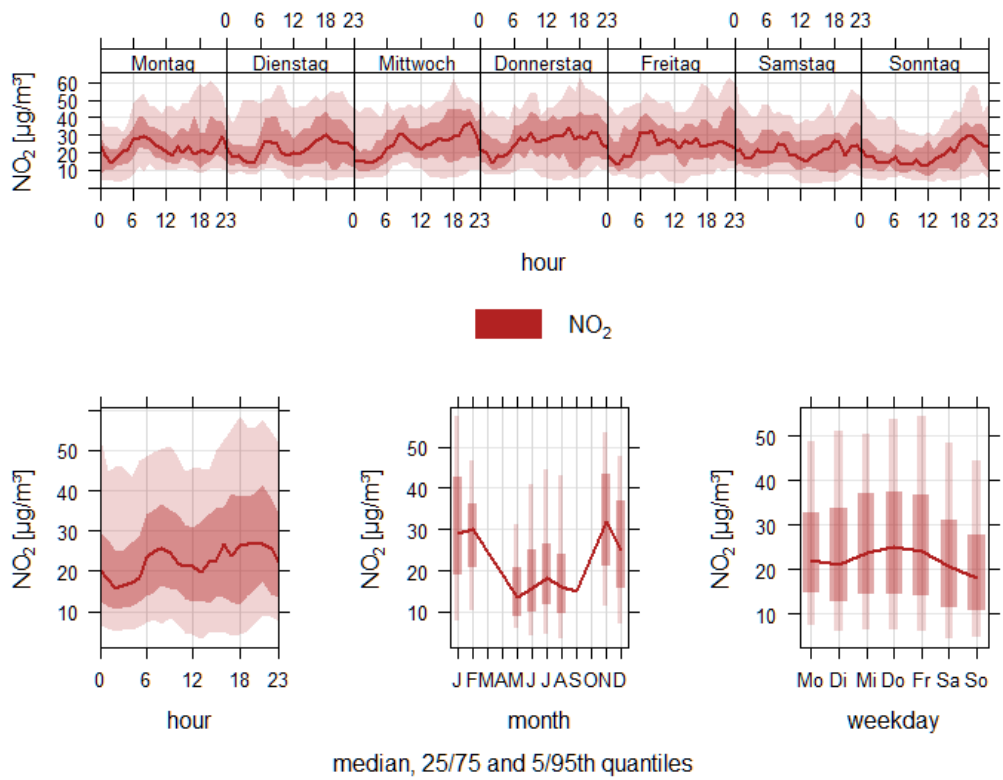


Abbildung 17: Zeitlicher Verlauf der NO₂-Konzentration an der Station ELAN

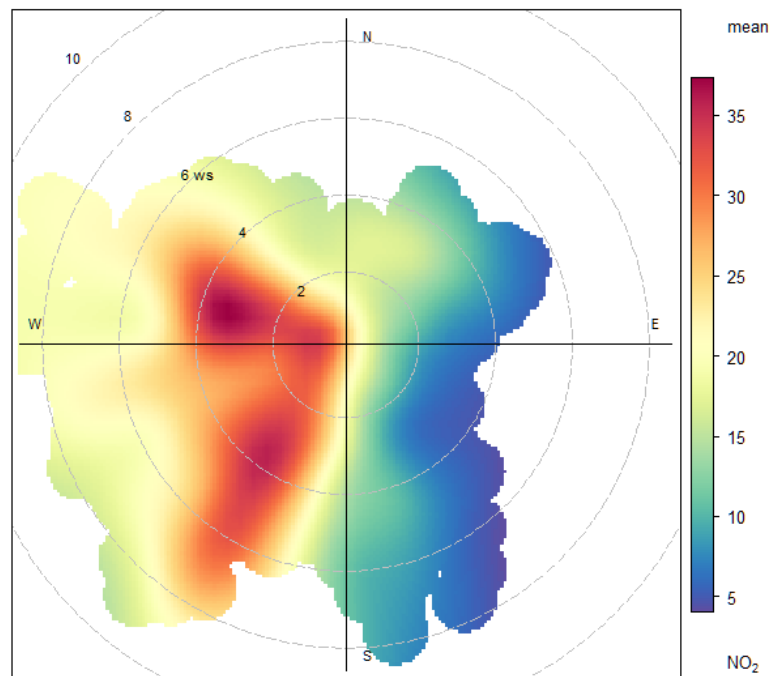


Abbildung 18: Interpolierte Verteilung (Polar Plot ^[6]) der Stickstoffdioxidkonzentration in Abhängigkeit von Windrichtung und -geschwindigkeit an der Station ELAN

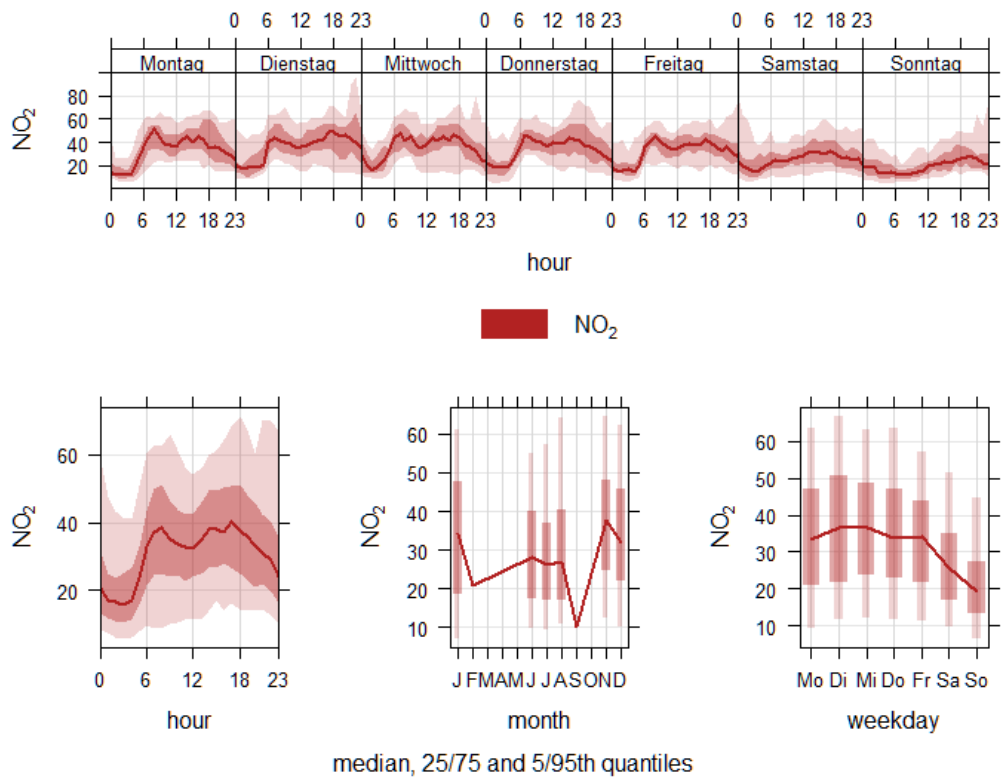


Abbildung 19: Zeitlicher Verlauf der NO₂-Konzentration an der Station HRVS

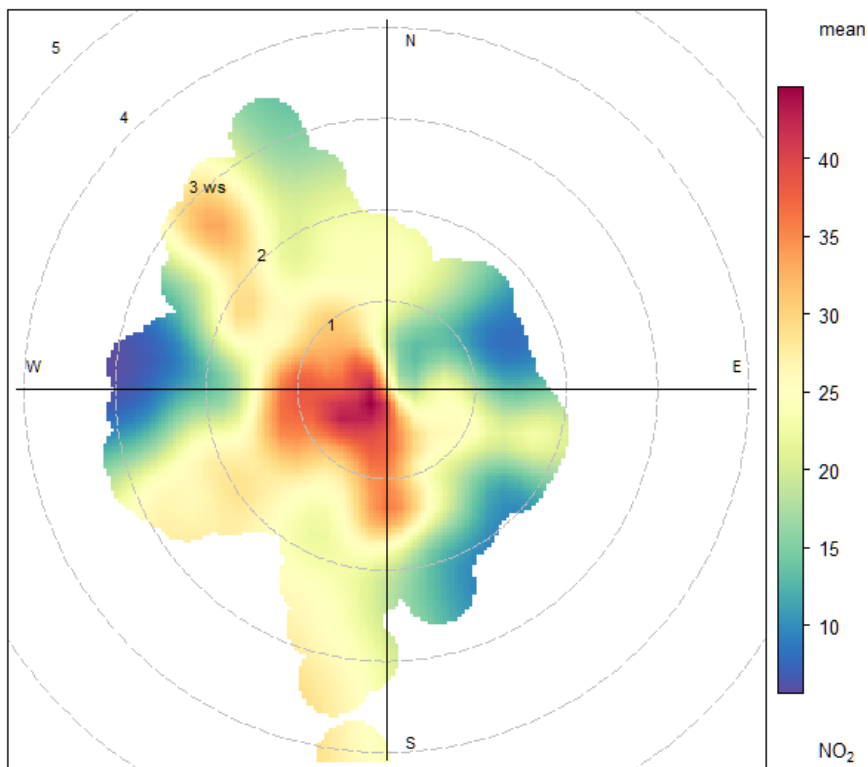


Abbildung 20: Interpolierte Verteilung (Polar Plot ^[6]) der Stickstoffdioxidkonzentration in Abhängigkeit von Windrichtung und -geschwindigkeit an der Station HRVS

5 Robuste Auswerteverfahren

Anders als im idealisierten Modell, in dem Ringversuche unimodale und annähernd symmetrische Daten enthalten, kommen in den meisten realen Datensätzen aus Ringversuchen auch Ergebnisse vor, die unerwartet abseits der Mehrheit der Daten liegen. Solche Ausreißer-Ergebnisse können konventionelle statistische Verfahren wie Mittelwert und Standardabweichung unzuverlässig machen. Daher wird den Anbietern von Eignungsprüfungen (Ringversuchen) empfohlen, statistische Verfahren anzuwenden, die gegen Ausreißer robust sind.

Es gibt eine Vielzahl solcher robuster Verfahren, die sich in ihrer Komplexität und dem damit verbundenen Rechenaufwand sowie in Ihrer Leistungsfähigkeit unterscheiden. Die Leistungsfähigkeit der verschiedenen robusten Verfahren wird im Wesentlichen durch die Parameter Effizienz, Bruchpunkt und Effizienz gegenüber Nebenmodi bestimmt.

Unter dem Bruchpunkt versteht man den Anteil der Werte eines Datensatzes, die Ausreißer sein können, ohne dass der Schätzwert nachteilig beeinflusst wird. Der Bruchpunkt ist also ein Maß für die Resistenz gegen Ausreißer (Ausreißerfestigkeit). Je höher der Bruchpunkt liegt, umso resistenter ist das Verfahren gegen Ausreißer.

Sämtliche Schätzwerte haben eine natürliche Stichprobenvarianz. Auch wenn im Rahmen eines Ringversuches sämtliche TN kompetent sind und keine Teilgruppen oder Ausreißer auftreten, unterscheiden sich in einer Wiederholung des Ringversuches die Schätzwerte von Runde zu Runde. Robuste Schätzer modifizieren die übermittelten Ergebnisse, die außergewöhnlich weit von der Mitte der Verteilung der Messwerte entfernt sind, auf der Grundlage theoretischer Annahmen. Daher weisen diese Schätzer eine größere Varianz als die besten erwartungstreuen Schätzer auf (für einen „idealen“, normalverteilten Datensatz). Das Verhältnis der Varianz des jeweiligen Schätzers dividiert durch die Varianz des besten erwartungstreuen Schätzers wird als Effizienz des Schätzers bezeichnet.

Die Resistenz gegenüber Nebenmodi beschreibt die Fähigkeit eines Schätzers, robust gegen eine systematische Abweichungskomponente einer Teilmenge (Teilgruppe von Daten mit ähnlicher Abweichung) von abweichenden Ergebnissen zu sein. Tabelle 6 gibt eine vergleichende Übersicht über die Leistungsfähigkeit einiger robuster Verfahren. Da mit heutiger Computertechnik Berechnungen mit hunderten Iterationsschritten keine Hürde mehr darstellen, sollen der robuste Mittelwert und die robuste Standardabweichung durch Verwendung der Q-Methode und mit dem Hampel-Schätzer berechnet werden. Die Auswertung des STIMES-Ringversuches lässt sich mit diesen Schätzern höchst leistungsfähig durchführen.

Tabelle 6: Vergleichende Übersicht einiger robuster Statistischer Schätzverfahren; modifiziert nach [8]

Statistischer Schätzer	Geschätzter Parameter der Grundgesamtheit	Bruchpunkt	Resistenz gegen Nebenmodi	Relative Effizienz
Stichprobenmittelwert	Mittelwert	0 %	schlecht	100 %
Stichprobenstandardabweichung	Standardabweichung	0 %	schlecht	100 %
Stichprobenmedian	Mittelwert	50 %	gut	66 %
nIQR	Standardabweichung	25 %	mittel	66 %
MADe	Standardabweichung	50 %	mittel bis gut	66 %
Algorithmus A/S	Mittelwert und Standardabweichung	25 %	mittel	97 %
Q-Methode/Hampel-Schätzer	Mittelwert und Standardabweichung	50 %	mittel bis sehr gut	96 %

nIQR normierter Interquartilsabstand

MADe skaliertes Median der absoluten Abweichungen

Algorithmus A/S iteratives Verfahren, weniger Rechenschritte als bei Q/Hampel notwendig.

Auf das Verfahren der Q-Methode in Kombination mit dem Hampel-Schätzer wird bei der Auswertung unter Abschnitt 5.1, 0 und 6.2 näher eingegangen und das Verfahren erläutert.

5.1 Unsicherheit für die Eignungsbeurteilung

Die Unsicherheit der Eignungsprüfung kann neben den Schätzverfahren aus der Tabelle 6 auch individuell als Mindestanforderung definiert werden oder nach dem GUM berechnet werden. Im vorliegenden Ringversuch soll für die Standardabweichung der Eignungsbekanntgabe σ_p die robuste Standardabweichung s^* des Ringversuches verwendet werden.

Diese wird durch die Q-Methode [8] geschätzt. Die Berechnung beruht auf der Verwendung von paarweisen Differenzen im Datensatz und ist daher nicht abhängig von einem Schätzer des Mittelwertes oder des Median. Hierzu wird wie folgt vorgegangen:

Die Ergebnisse der TN werden zunächst nach den teilnehmenden Laboren gruppiert:

$$\underbrace{y_{11}, \dots, y_{1n_1}}_{\text{Labor 1}} \quad \underbrace{y_{21}, \dots, y_{2n_2}}_{\text{Labor 2}} \quad \underbrace{y_{p1}, \dots, y_{pn_p}}_{\text{Labor } p}$$

Die Messwerte werden aufsteigend sortiert und alle absoluten Differenzen zwischen den Laboratorien berechnet. Für die absoluten Differenzen wird dann die kumulative Verteilungsfunktion berechnet:

$$H_1(x) = \frac{2}{p \cdot (p - 1)} \sum_{1 \leq i < j \leq p} \frac{1}{n_i \cdot n_j} \cdot \sum_{k=1}^{n_i} \sum_{m=1}^{n_j} I\{|y_{ik} - y_{jm}| \leq x\}$$

mit

p = Anzahl der Laboratorien

n_i = Anzahl der Messwiederholungen pro Konzentration

n_j = Anzahl der Konzentrationsstufen

$H_1(0) = 0$ wenn es keine exakten Übereinstimmungen im Datensatz gibt

Der Term $I\{|y_{ik} - y_{jm}| \leq x\} = \begin{cases} 1 & \text{falls } |y_{ik} - y_{jm}| \leq x \\ 0 & \text{anderenfalls} \end{cases}$ wird Indikatorfunktion

genannt. Die Sprungstellen von $H_1(x)$ werden bezeichnet als:

x_1, \dots, x_r mit $x_1 < x_2 < \dots < x_r$

r = Anzahl der Sprungstellen

Für alle positiven Sprungstellen wird die stetigkeitskorrigierte Verteilungsfunktion $G_1(x_i)$ berechnet:

$$G_1(x_i) = \begin{cases} 0,5 \cdot (H_1(x_i) + H_1(x_{i-1})) & \text{falls } i \geq 2 \\ 0,5 \cdot H_1(x_1) & \text{falls } i = 1; x_1 > 0 \end{cases}$$

mit der Randbedingung

$$G_1(0) = 0$$

Die Funktion $G_1(x)$ wird für alle x aus dem Intervall $[0, x_r]$ durch lineare Interpolation zwischen den Sprungstellen berechnet. Die robuste Standardabweichung s^* wird dann berechnet durch:

$$s^* = \frac{G_1^{-1}(0,25 + 0,75 \cdot H_1(0))}{\sqrt{2} \cdot \Phi^{-1}(0,625 + 0,375 \cdot H_1(0))}$$

$\Phi^{-1}(q)$ ist das q -te Quantil der Standardnormalverteilung

s^* ist die robuste Standardabweichung

Die Q-Methode liefert so die nach der Größe sortierten absoluten Differenzen der Messwerte unterschiedlicher Laboratorien und ordnet diesen eine Verteilungsfunktion zu. Die Standardabweichung wird dann mit dieser empirischen Verteilungsfunktion geschätzt (mit einer Reihe theoretischer Annahmen).

Die DIN 38402-45^[9] enthält ein Zahlenbeispiel zum Nachrechnen. Weitere theoretische Informationen und Überlegungen speziell zum Bruchpunkt der Q-Methode kann der Literatur^[10] entnommen werden.

5.2 Ermittlung des zugewiesenen Wertes

Bei dem zugewiesenen Wert x_{pt} handelt es sich um den Wert, der einem (Prüf)-Merkmal (z. B. der PM₁₀-Konzentration) einer Probe (z. B. eines Messtages) zur Eignungsprüfung zugewiesen wurde. Umgangssprachlich wird dieser Wert als Sollwert bezeichnet. Dieser kann durch unterschiedliche Methoden ermittelt werden:

- **Bekannte Werte aus der Probenherstellung**
Die Probe wird aus bekannten Materialien künstlich hergestellt. Der Gehalt ist rechnerisch ermittelbar. Beispiel: Dynamische Verdünnung von Gasen.
- **Zertifiziertes Referenzmaterial**
Die TN erhalten ein zertifiziertes Referenzmaterial. Der zugewiesene Wert wird dem Zertifikat entnommen.
- **Ergebnisse eines (ausgesuchten) Labors**
Ein Labor ermittelt den zugewiesenen Wert. Beispiel: Nationales Referenzlabor der EU.
- **Konsenswerte von Expertenlaboratorien**
Der Veranstalter und die TN bestimmen gemeinsam eine Gruppe von besonders qualifizierten Laboratorien. Aus deren Werten wird dann der zugewiesene Wert mit einem geeigneten Schätzer (siehe Tabelle 6) ermittelt.
- **Konsenswert aus TN-Ergebnissen**
Wie oben, aber der zugewiesene Wert wird aus allen TN-Werten ermittelt.

Die ersten zwei Verfahren scheiden bei Feldringversuchen von vornherein aus. Im vorliegenden Ringversuch hatten sich Veranstalter und TN vor Beginn auf den Konsenswert aller TN-Ergebnisse geeinigt. Der zugewiesene Wert soll jeweils durch die Q-Methode mit dem Hampel-Schätzer berechnet werden. Die Berechnungen hierzu erfolgen durch das Programm PROLabPlus©. Die Iteration erfolgt nach folgendem Schema.

Die Daten werden mit x_1 bis x_p bezeichnet. Als Startwerte werden der Median \tilde{x} und die robuste Standardabweichung s^* der TN berechnet. Für jeden Datenpunkt x_i wird die Normierung q_i berechnet:

$$q_i = \left| \frac{x_i - \tilde{x}}{s^*} \right|$$

x^* = robuster Mittelwert

nun erfolgt die Berechnung der Gewichtungen w_i

$$w_i = \begin{cases} 0 & |q| > 4,5 \\ (4,5 - q)/q & 3 < |q| \leq 4,5 \\ 1,5/q & 1,5 < |q| \leq 3,0 \\ 1 & |q| \leq 1,5 \end{cases}$$

jetzt erfolgt die Neuberechnung des robusten Mittelwertes x^*

$$x^* = \frac{\sum_{i=1}^p w_i \cdot x_i}{\sum_{i=1}^p w_i}$$

Die Messwerte werden also bis zu einem q_i von 1,5 voll und danach gewichtet berücksichtigt. Ab einem q_i von 4,5 gehen die Messwerte überhaupt nicht mehr in die Berechnung des robusten Mittelwertes ein.

Die letzten drei Schritte (ab der Berechnung von q_i) werden so oft wiederholt, bis die Näherung für x^* konvergiert. Bei einer Änderung zwischen den Iterationsschritten von weniger als $0,01s^*/\sqrt{p}$ darf Konvergenz angenommen werden. Hierzu können im Einzelfall sehr viele Schritte notwendig werden; das Verfahren ist rechenintensiv.

5.3 Ermittlung der Unsicherheit des zugewiesenen Wertes

Die Berechnung der Unsicherheit des zugewiesenen Wertes aus der robusten Standardauswertung der TN-Messwerte erfolgt dann nach DIN ISO 13528 durch

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

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

6 Messergebnisse

Die Messergebnisse der TN wurden in die Software PROLabPlus© importiert und aufbereitet. Die Daten wurden anschließend weiteren Auswertungen unterzogen. Neben der Berechnung des Hampel-Schätzers (siehe 0) und der robusten Standardabweichung (siehe 5.1) wurden folgende deskriptive Kenngrößen ermittelt. Die folgende Tabelle 7 gibt einen ersten Überblick über die NO₂-Konzentrationen an den drei Ringversuchsstationen.

6.1 Statistische Kenngrößen

Tabelle 7: Statistische Kenngrößen der TN-Messwerte für NO₂ nach Station

Station	Anzahl	Minimum [µg/m ³]	Maximum [µg/m ³]	Median [µg/m ³]	Mittelwert [µg/m ³]	s [µg/m ³]
ELAN	245	10,1	35,2	21,5	23,2	6,1
HRVS	240	21,2	37,5	28,3	28,8	3,2
VESN	248	9,5	40,9	28,6	28,8	4,7

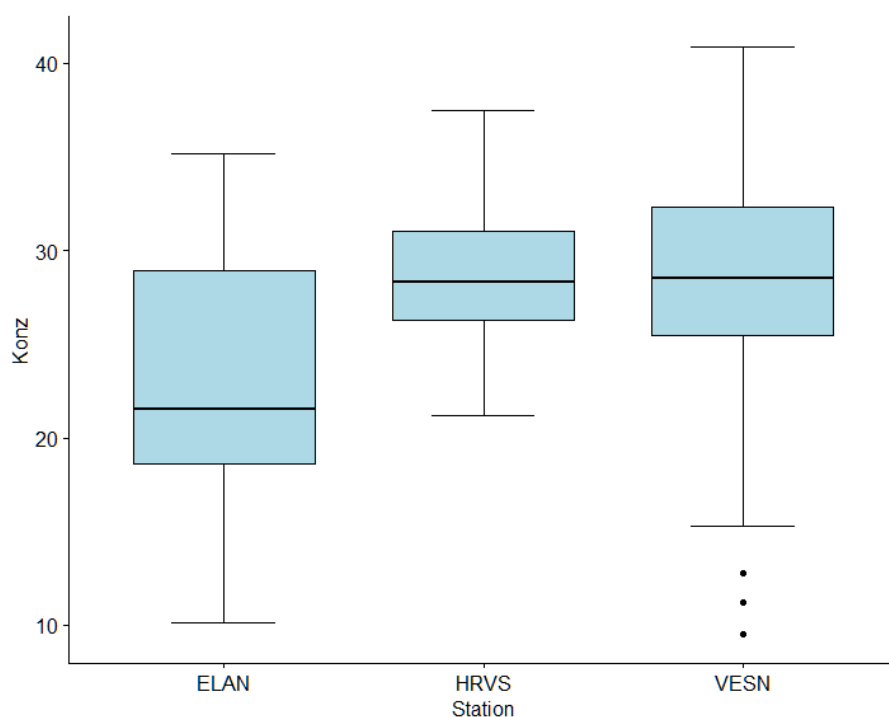


Abbildung 21: Boxplot der TN-Werte für Stickstoffdioxid in [µg/m³] nach Station

Der Boxplot in Abbildung 21 zeigt die Lage und Verteilung der TN-Messwerte an den drei Stationen des Ringversuches im Vergleich. An den Verkehrsstationen HRVS und VESN sind die Konzentrationen nahezu im Mittel gleich und scheinen normalverteilt zu sein. An der Station ELAN im städtischen Hintergrund ist die mittlere Konzentration deutlich geringer und die Daten scheinen nicht normalverteilt über den Konzentrationsbereich zu sein. In Abbildung 22 ist der Boxplot für die zwölf Probenahmezyklen (A - L) für jede Station gezeigt. Hier zeigt sich, dass die Konzentrationen an der Station ELAN bei den Proben im Sommer G - L deutlich niedriger liegen als im Winter A - F. Bei den Stationen HRVS und VESN sind die Unterschiede

zwischen Sommer und Winter deutlich geringer. Die Abbildung 23 zeigt diesen Sachverhalt, die Verteilung der Konzentrationen an den Stationen, noch etwas anschaulicher. Während die Konzentration an den beiden Verkehrsstationen über die Probenahmezyklen normalverteilt sind, zeigt die Verteilung für die Station ELAN zwei Maxima, eines für die Sommermonate und eines für die Wintermonate. Tabelle 8 enthält die Kenngrößen für jeden Probenahmezyklus an jeder Station.

Tabelle 8: Statistische Kenngrößen der TN-Messwerte nach Station und Probenahmezyklus

Station	Zyklus	Anzahl	Minimum [µg/m ³]	Maximum [µg/m ³]	Median [µg/m ³]	Mittelwert [µg/m ³]	s [µg/m ³]
ELAN	A	20	25,4	30,9	29,2	28,9	1,6
ELAN	B	21	27,6	35,2	31,6	31,6	2,0
ELAN	C	21	22,1	34,9	28,5	29,0	2,8
ELAN	D	21	19,5	26,4	21,4	22,0	1,8
ELAN	E	21	26,3	32,7	29,6	29,5	1,9
ELAN	F	21	21,4	32,0	28,5	28,4	2,3
ELAN	G	19	17,8	22,2	20,1	20,2	1,3
ELAN	H	18	13,7	18,1	14,2	14,5	1,0
ELAN	I	21	17,4	24,9	20,0	20,3	1,7
ELAN	J	21	12,6	21,9	17,6	17,6	2,1
ELAN	K	20	10,1	18,5	14,9	14,8	1,9
ELAN	L	21	16,3	23,8	19,7	19,8	1,7
HRVS	A	20	25,5	34,3	31,0	30,4	2,6
HRVS	B	20	27,2	36,7	34,3	33,8	2,4
HRVS	C	20	27,4	37,5	31,8	31,9	2,6
HRVS	D	20	26,5	33,2	29,6	29,7	1,7
HRVS	E	20	26,3	32,3	28,9	29,1	1,8
HRVS	F	20	21,2	33,8	30,8	30,4	2,8
HRVS	G	20	24,4	29,3	26,4	26,5	1,3
HRVS	H	20	24,0	28,9	25,4	25,8	1,3
HRVS	I	20	23,1	29,9	25,9	26,2	1,6
HRVS	J	20	23,6	32,5	26,6	27,1	2,2
HRVS	K	20	23,4	29,8	25,7	26,0	1,7
HRVS	L	20	26,4	31,3	28,3	28,7	1,7
VESN	A	20	25,3	39,3	33,1	33,3	3,4
VESN	B	20	28,3	38,2	33,3	33,1	2,5
VESN	C	21	24,5	38,1	31,9	32,2	2,9
VESN	D	21	23,0	40,9	29,9	30,5	3,6
VESN	E	21	23,2	30,8	28,0	27,9	1,7
VESN	F	21	28,4	37,4	32,7	32,7	2,2
VESN	G	20	11,2	26,5	23,9	23,1	3,4
VESN	H	20	24,7	32,3	27,1	27,3	1,7
VESN	I	21	12,8	28,0	24,8	24,3	3,0
VESN	J	21	9,5	28,3	24,5	23,7	3,9
VESN	K	21	15,3	30,7	27,0	26,6	3,0
VESN	L	21	20,4	37,4	31,6	31,2	3,5

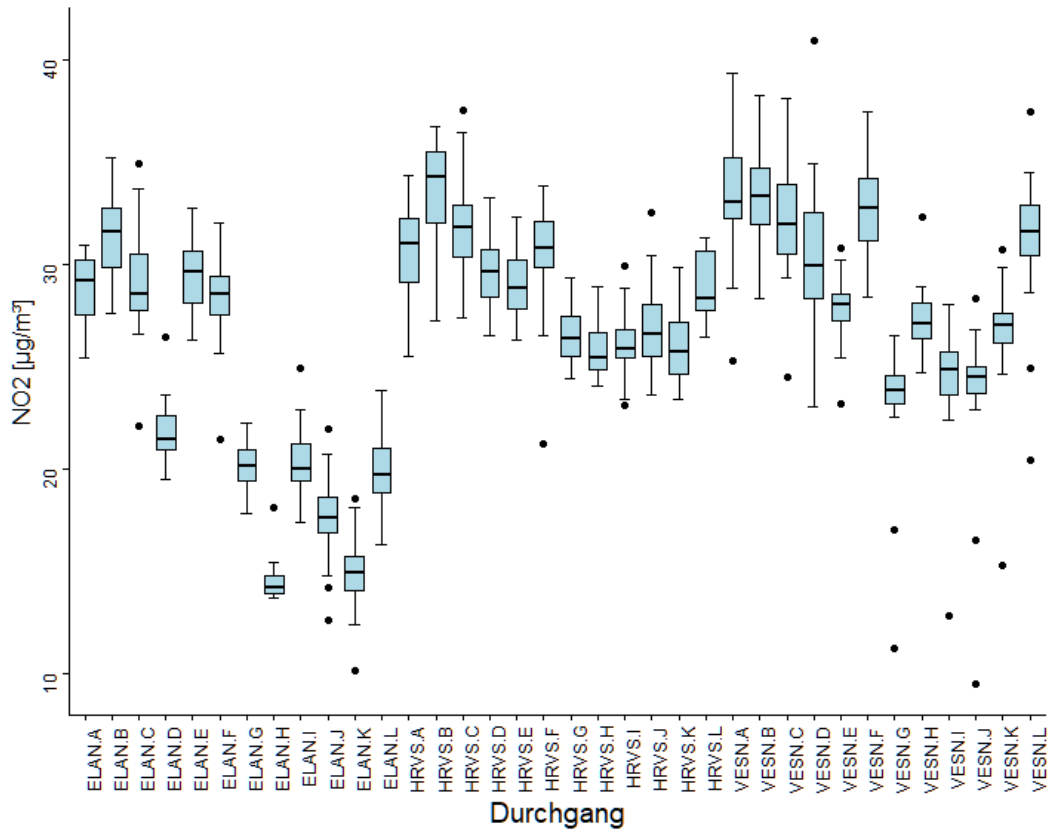


Abbildung 22: Boxplot der TN-Werte für Stickstoffdioxid in [µg/m³] pro Probenahmezyklus

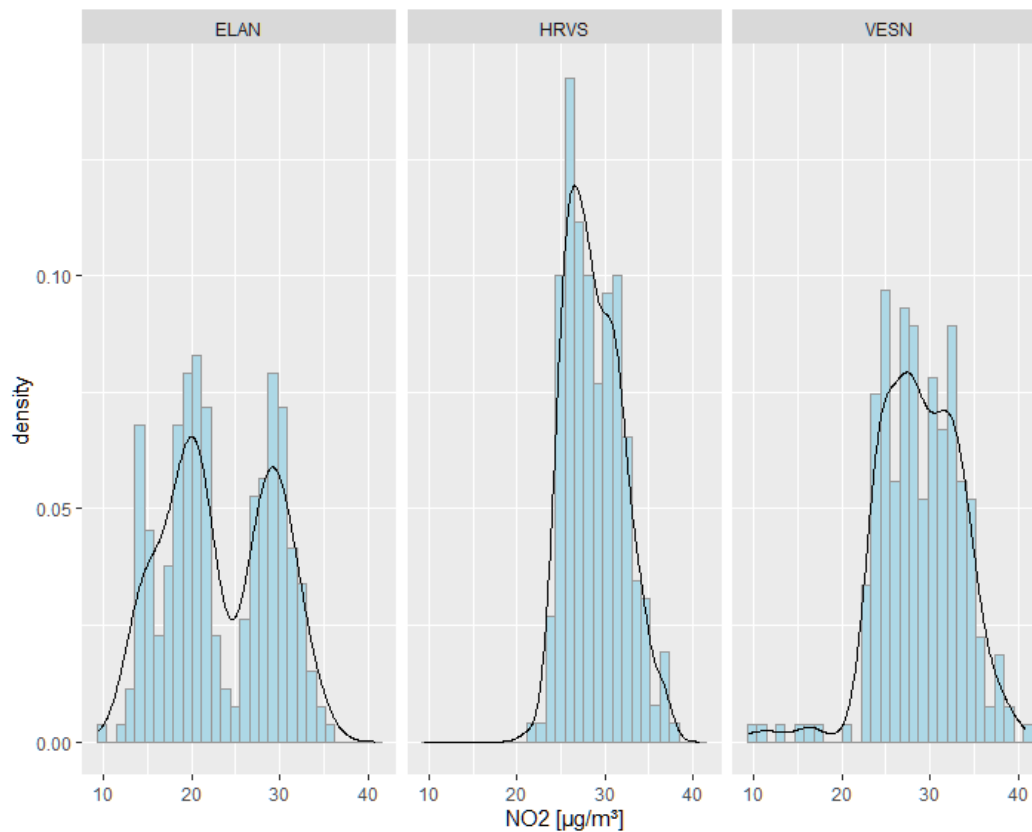


Abbildung 23: Verteilung der TN-Einzelwerte für Stickstoffdioxid in [µg/m³] nach Messort

6.2 Robuste Auswertung der Daten

Aus den Daten der TN wurden mittels der Q-Methode und des Hampel-Schätzers für jeden Probenahmezyklus der robuste Mittelwert x^* und die robuste Standardabweichung s^* berechnet. Der robuste Mittelwert wurde jeweils für jeden Probenahmezyklus als zugewiesener Wert x_{pt} festgelegt. Die robuste Standardabweichung für jeden Messtag wurde als Standardabweichung der Eignungsbekanntgabe σ_{pt} festgelegt. Mit ihnen erfolgte die Eignungsbeurteilung mit Hilfe einer z-score-Auswertung (siehe Abschnitt 7.1). Die Spalte Referenzwert enthält den Mess- bzw. Mittelwert der an den Stationen parallel eingesetzten Referenzverfahren ^[3]. Tabelle 9 gibt eine Übersicht über die robust ermittelten Daten bzw. die zugewiesenen Werte.

Tabelle 9: Robuster Mittelwert und robuste Standardabweichung der TN für Stickstoffdioxid

Probenahme- zyklus	zugewiesener Wert $x_{pt}=x^*$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Referenzwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$s^* = \sigma_{pt}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$s^* \text{ rel}$ [%]	$u(x_{pt})$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Anzahl
ELAN A	29	30,9	1,9	6,6	0,5	20
ELAN B	31,6	33,3	2,5	7,9	0,7	21
ELAN C	29,1	29,8	2,7	9,3	0,7	21
ELAN D	21,7	23,5	1,3	6,0	0,4	21
ELAN E	29,5	30,2	2,3	7,8	0,6	21
ELAN F	28,6	30,7	2,2	7,7	0,6	21
ELAN G	20,2	22,0	1,3	6,4	0,4	19
ELAN H	14,3	15,9	0,6	4,2	0,2	18
ELAN I	20,2	22,3	1,8	8,9	0,5	21
ELAN J	17,6	18,9	2,0	11,4	0,5	21
ELAN K	14,9	16,1	1,9	12,8	0,5	20
ELAN L	19,8	21,4	1,7	8,6	0,5	21
HRVS A	30,6	34,1	2,4	7,8	0,7	20
HRVS B	33,9	36,7	2,5	7,4	0,7	20
HRVS C	31,8	34,6	2,8	8,8	0,8	20
HRVS D	29,6	32,1	2,1	7,1	0,6	20
HRVS E	29	29,7	2,2	7,6	0,6	20
HRVS F	30,9	32,0	2,1	6,8	0,6	20
HRVS G	26,5	28,1	2,0	7,5	0,6	20
HRVS H	25,7	26,9	1,5	5,8	0,4	20
HRVS I	26,1	25,7	1,7	6,5	0,5	20
HRVS J	27	26,4	2,4	8,9	0,7	20
HRVS K	26	26,2	2,0	7,7	0,6	20
HRVS L	28,7	28,0	1,9	6,6	0,5	20
VESN A	33,5	35,0	3,2	9,6	0,9	20
VESN B	33,1	34,7	3,0	9,1	0,8	20
VESN C	32,3	32,1	2,8	8,7	0,8	21
VESN D	30,2	30,1	2,8	9,3	0,8	21
VESN E	28	27,4	1,7	6,1	0,5	21
VESN F	32,7	32,7	2,4	7,3	0,7	21

Probenahme- zyklus	zugewiesener Wert $x_{pt} = x^*$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Referenzwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$s^* = \sigma_{pt}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$s^* \text{ rel}$ [%]	$u(x_{pt})$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Anzahl
VESN G	24,1	22,5	1,7	7,1	0,5	20
VESN H	27,1	24,7	1,5	5,5	0,4	20
VESN I	24,9	22,9	2,0	8,0	0,5	21
VESN J	24,7	22,9	2,0	8,1	0,5	21
VESN K	27,1	25,5	2,2	8,1	0,6	21
VESN L	31,8	28,6	2,4	7,5	0,7	21

In Abbildung 24 wurden die TN-Werte gegen die jeweiligen zugewiesenen Werte aufgetragen. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt 0,996 bei einem Achsenabschnitt von 0,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Das Bestimmtheitsmaß beträgt 0,82.

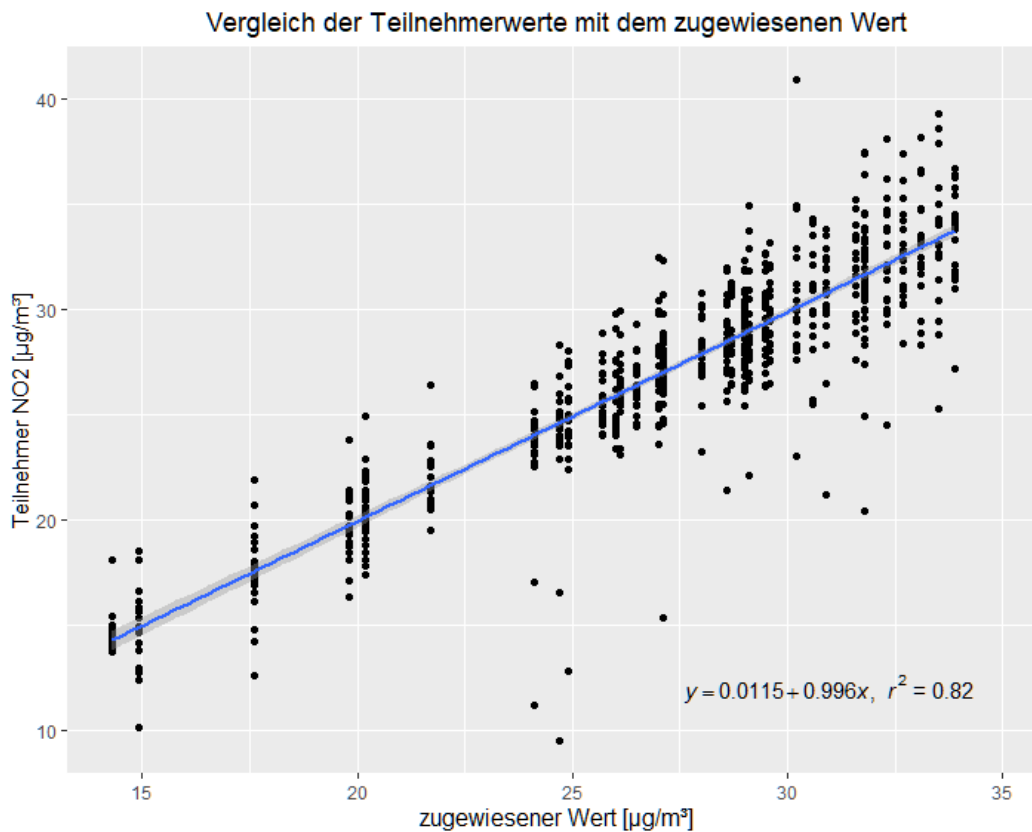


Abbildung 24: Vergleich der TN-Messwerte gegen den zugewiesenen Wert

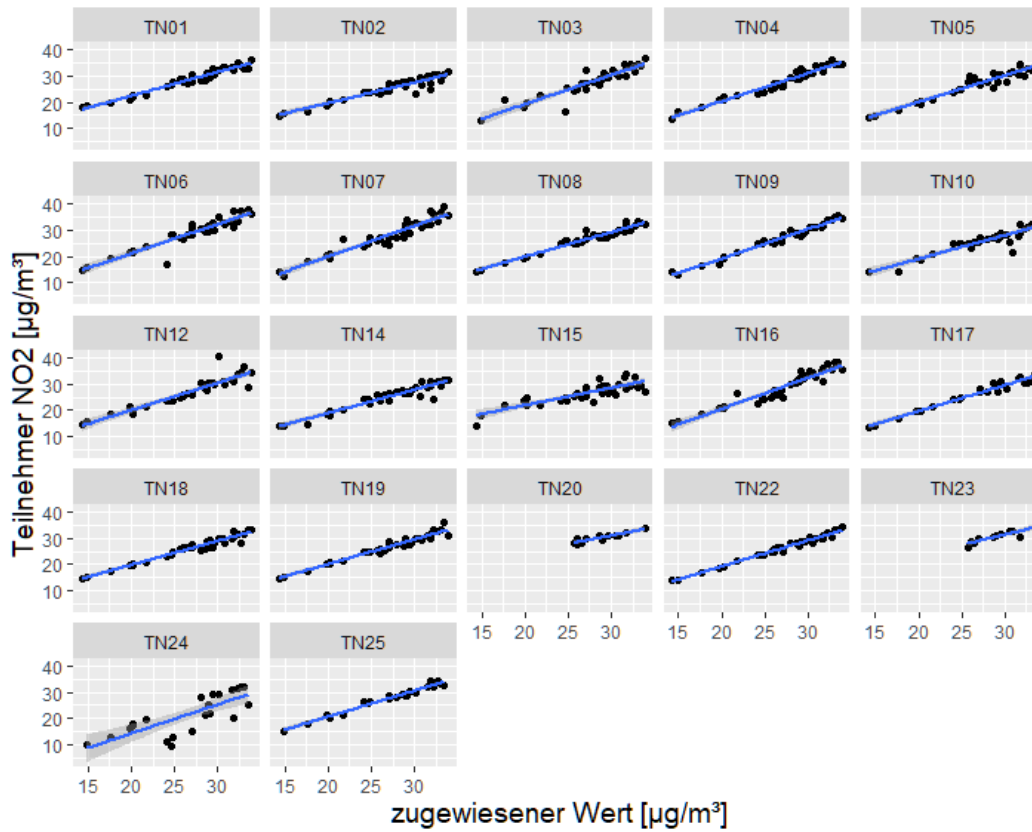


Abbildung 25: Vergleich des TN-Messwertes gegen den zugewiesenen Wert

R-Output zur Regression der TN-Werte gegen den zugewiesenen Wert:

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-15.1034	-0.9863	-0.0723	1.2176	10.8207

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	0.01154	0.47357	0.024	0.981
Reg\$Sollwert	0.99562	0.01723	57.801	<2e-16 ***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.33 on 731 degrees of freedom
 Multiple R-squared: 0.8205, Adjusted R-squared: 0.8202
 F-statistic: 3341 on 1 and 731 DF, p-value: < 2.2e-16

6.3 Homogenität der Messorte

An den jeweils äußeren Positionen sowie in der Mitte des Stationsdaches wurden je drei Pärchen der Passivsammler vom LANUV NRW bzw. von der GAA Hildesheim angebracht. Diese dienten der Kontrolle der Homogenität auf dem jeweiligen Stationsdach. Der zugewiesene Wert und die Standardabweichung der Eignungsbekanntgabe wurden robust aus (siehe Abschnitt 6.2) den Messwerten der TN ermittelt. Eine eventuelle Inhomogenität ist in der so ermittelten Standardabweichung enthalten und muss nicht separat berücksichtigt werden.

Es konnte jedoch bei keinem der einzelnen Messzyklen (siehe Abschnitt 4.3.1 und 0) eine Inhomogenität nachgewiesen werden. Die Standardabweichung der Proben zur Homogenitätsuntersuchung war in Bezug auf die robuste Standardabweichung der Eignungsbekanntgabe nicht erhöht, d. h. im Vergleich ließ sich kein signifikanter Einfluss der Sammlerposition feststellen. Zusätzlich wurde mit einem Trendtest nach Neumann^[11] geprüft, ob es einen Einfluss der Sammlerposition gibt. Auch mit diesem Test ist keine Inhomogenität nachweisbar.

Im Fall der Auswertung der Mittelwerte der TN gegen den Mittelwert des Referenzverfahrens (siehe Abschnitt 8.1) über den gesamten Probenahmezeitraum handelt es sich um den Vergleich von Mittelwerten aus 24 Einzelwerten bzw. 12 Doppelbestimmungen pro Station. Hier lassen sich eventuelle Inhomogenitäten durch Unterschiede der Mittelwerte der Homogenitätsproben mit einer höheren statistischen Sicherheit feststellen. Der Vergleich der Sammler zur Homogenitätsuntersuchung zeigt für die Stationen ELAN und HRVS keine statistisch signifikanten Inhomogenitätsanteile. Bei der Station VESN liefert der zur Hauptstraße weisende Sammler leicht erhöhte Konzentrationswerte, der daraus resultierende Einfluss ist jedoch nach der DIN ISO 13528^[8] vernachlässigbar. Zur Eignungsprüfung der Mittelwerte für den Ringversuchszeitraum wurden die Akzeptanzgrenzen der EU für NO₂ von $\pm 15\%$ vom Mittelwert des Referenzverfahrens zugrunde gelegt. Bei der Auswertung der Mittelwerte handelt es sich um ein Ergänzungsangebot. Es hat keinen Einfluss auf das Bestehen der Ringversuchsanforderungen.

7 Bewertung der Ergebnisse

7.1 z-score Auswertung

Alle Angebote werden zunächst robust ausgewertet und auf Plausibilität geprüft. Hiernach erfolgt die Berechnung des z-scores für jeden einzelnen Probenahmezyklus.

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

z	z-score
x	Konzentration des TN [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
x_{pt}	zugewiesener Wert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
σ_{pt}	Standardabweichung der Eignungsbeurteilung [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

Durch die Normierung auf die Präzisionsvorgabe gibt es für die z-scores ein allgemeines Bewertungsschema:

$ z \leq 2$	Ergebnis zufriedenstellend
$2 < z < 3$	Ergebnis fraglich
$ z \geq 3$	Ergebnis unzureichend

Grundsätzlich wird allen TN, die z-score-Beträge größer als 2 erzielt haben, empfohlen, ihr Analysenverfahren zu überprüfen. Um für eine Ringversuchskomponente die Bewertung "erfolgreiche Teilnahme" zu erhalten, müssen mindestens 80 % der abgegebenen Werte als zufriedenstellend bewertet sein. Der Ringversuch mit z-score-Auswertung wurde in zwei Teilen (Winter und Sommer) durchgeführt. Insgesamt wurden zwölf 14-tägige Probenahmen an drei Stationen durchgeführt. Insgesamt wurden 36 einzelne Probenahmen durchgeführt. Daraus folgt, dass mindestens bei 29 Probenahmezyklen ein z-score-Betrag von $|z| \leq 2$ erzielt werden muss, um die Anforderungen zu bestehen.

Für jeden Probenahmezyklus wird mit den zugewiesenen Werten aus Tabelle 9 für jeden TN-Messwert der z-score berechnet. Eine vergleichende graphische Übersicht für jeden Probenahmezyklus befindet sich unter Abschnitt 0 in diesem Bericht.

7.2 Ergebnisse der einzelnen Angebote

Die Abbildung 26 zeigt eine Darstellung für eine typische Messung. Die Einzelwerte der TN sind als blaue Rauten und die Mittelwerte als blaue Balken dargestellt. Die durchgezogene schwarze Linie zeigt den zugewiesenen Wert und die roten Linien den Toleranzbereich (zugewiesener Wert $\pm 2 \sigma_{pt}$) in dem ein z-score-Betrag von $|z| \leq 2$ erzielt wird. Die schwarz punktierte Linie zeigt die Lage des Mittelwertes der Referenzverfahren (Referenzwert) zum Vergleich. Der Referenzwert dient hier aber nicht als zugewiesener Wert zur Eignungsprüfung, sondern ist rein informativ anzusehen. Die Darstellung aller Probenahmezyklen befindet sich im Anhang 1 dieses Dokumentes.

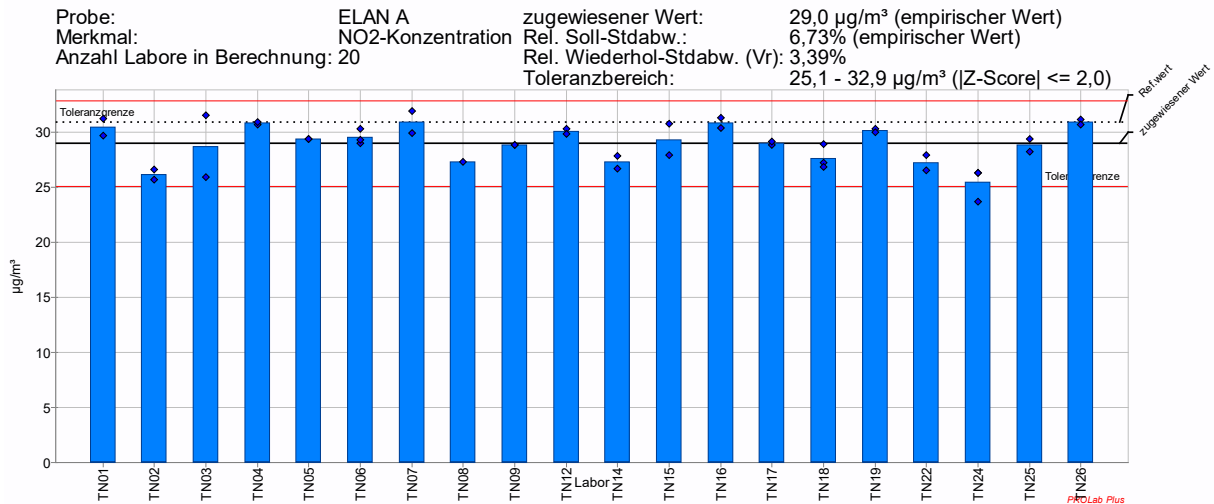


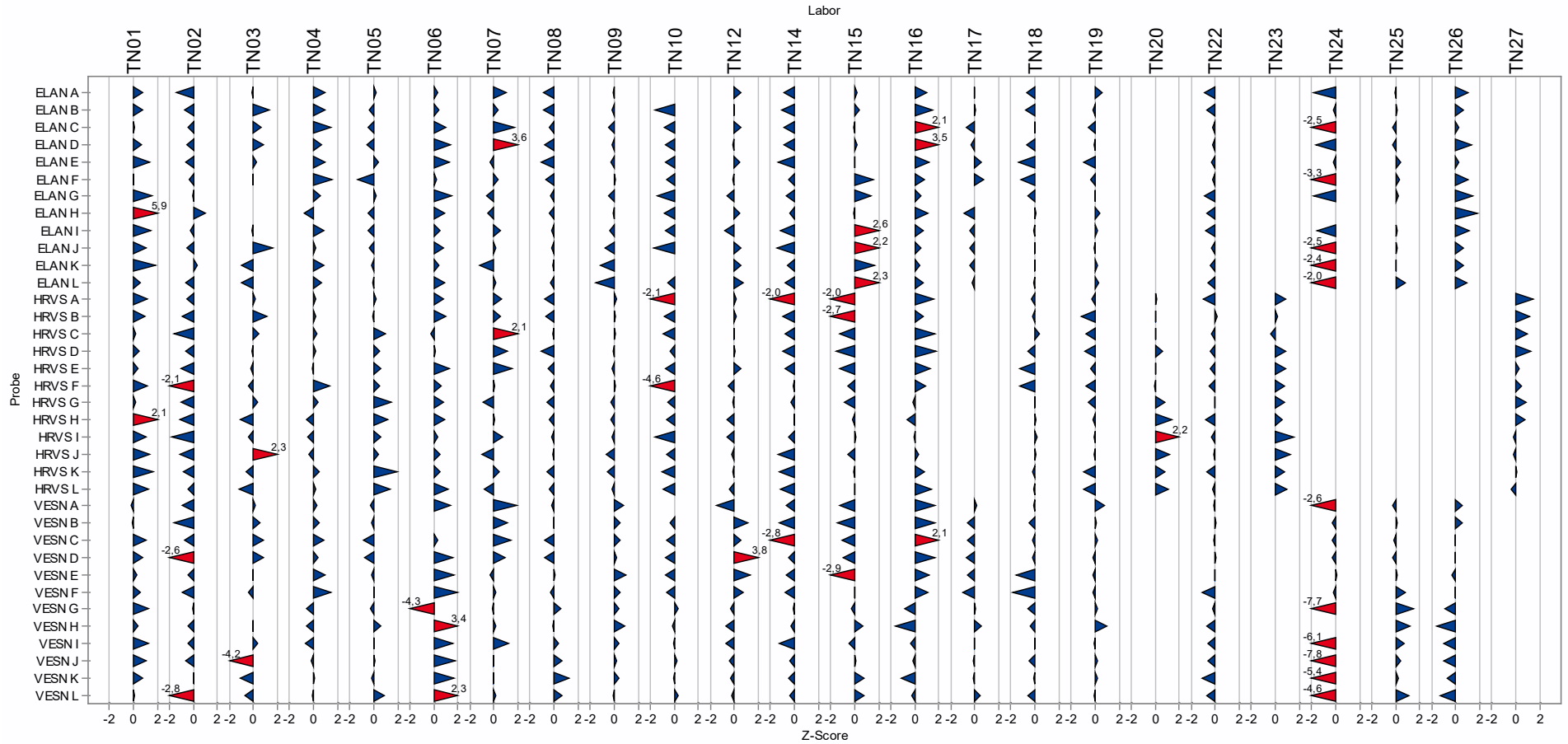
Abbildung 26: Beispiel einer Einzelprobendarstellung

Bei der hier ausgewählten Probe ELAN A erfüllen alle TN die Anforderungen hinsichtlich des z-scores. Der Referenzwert ist geringfügig höher als der zugewiesene Wert aus der robusten Auswertung.

Abbildung 27 zeigt die grafische Darstellung aller z-score-Werte für die NO₂-Konzentration für alle TN und Probenahmezyklen. Blaue dreieckige Markierungen zeigen einen z-score-Betrag von $|z| \leq 2$ an, rote dreieckige Markierungen fragwürdige oder unzureichende Ergebnisse ($|z| > 2$). Nach links zeigende Dreiecke stehen für Minderbefunde und nach rechts weisende Dreiecke zeigen Mehrbefunde gegenüber dem zugewiesenen Wert an.

Neben der Beurteilung von Einzelwerten und der Bewertung anhand von z-score-Kriterien lassen sich auch Rückschlüsse über Lage und Verteilung der Messwerte der TN ziehen. TN24 zeigt signifikante Minderbefunde und erfüllt die Anforderungen des Ringversuches nicht. Es handelt sich hier jedoch um ein experimentelles Verfahren.

TN wie z. B. TN4, TN5 oder TN18, deren Werte mit einem z-score-Betrag unter 1 um den zugewiesenen Wert streuen, zeigen ideale Ergebnisse. Die Daten weisen eine geringe Streuung ohne systematische Abweichung auf. Eine weitere Gruppe der TN (z. B. TN1, TN10 oder TN14) zeigt vereinzelt Auftreten von z-score-Beträgen $|z| > 2$ mit überwiegend systematischen Abweichungen zum zugewiesenen Wert. Insbesondere bei TN, die zwar formal alle z-score-Anforderungen erfüllen, aber systematische Mehr- bzw. Minderbefunde von einem z-score-Betrag $|z|$ von mehr als 1 aufweisen, sollten die Ursache für diese Abweichungen weiterverfolgen.



PROLab Plus

Abbildung 27: z-scores der TN

7.3 Vergleichende Übersicht der z-scores

Abbildung 28 stellt zusammengefasst den Anteil der z-scores mit einem Betrag von $|z| \leq 2$ an der Gesamtanzahl der gemessenen Proben (Probenahmezyklen) dar. Lediglich ein TN-Verfahren erfüllt die Anforderungen von 80 % nicht. Es handelt sich hier jedoch um ein Verfahren in der Entwicklungsphase.

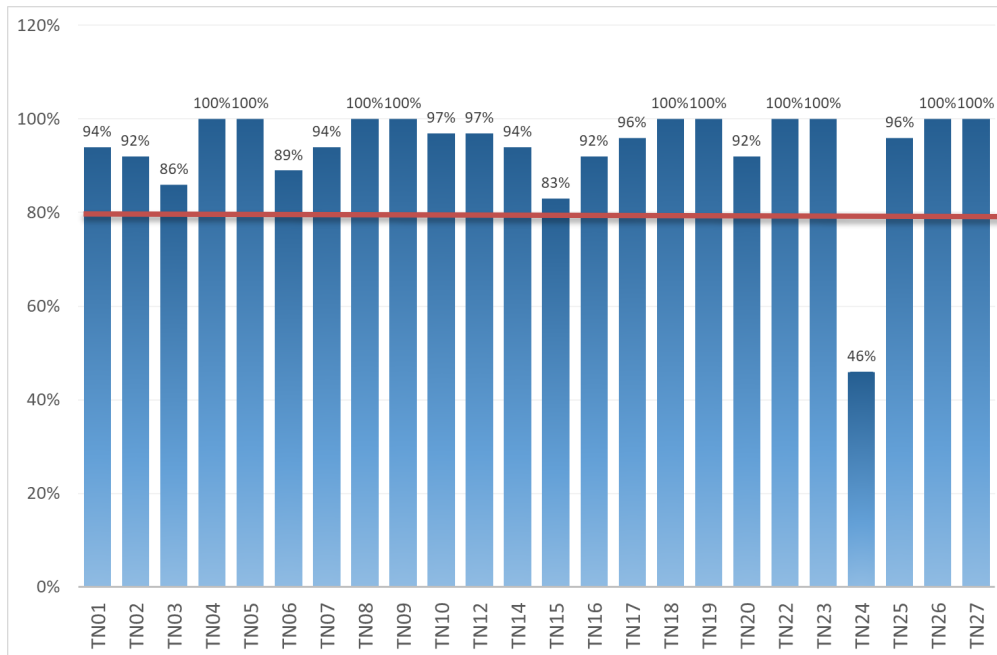


Abbildung 28: Übersicht über die Quote der z-scores im Toleranzbereich

Die Tabelle 10 enthält Kennzahlen zu den erzielten z-scores nach Stationen. Bis auf wenige Ausreißer, sind die Daten symmetrisch um einen mittleren score von 0 verteilt und als normalverteilt anzusehen, wie die Abbildung 29 zeigt.

Tabelle 10: z-scores nach Stationen

Station	Anzahl	Minimum	Maximum	Median	Mittelwert	s
ELAN	245	-3,3	5,9	-0,1	0,0	1,04
HRVS	240	-4,6	2,3	-0,1	0,0	0,92
VESN	248	-7,8	3,8	-0,1	-0,2	1,34

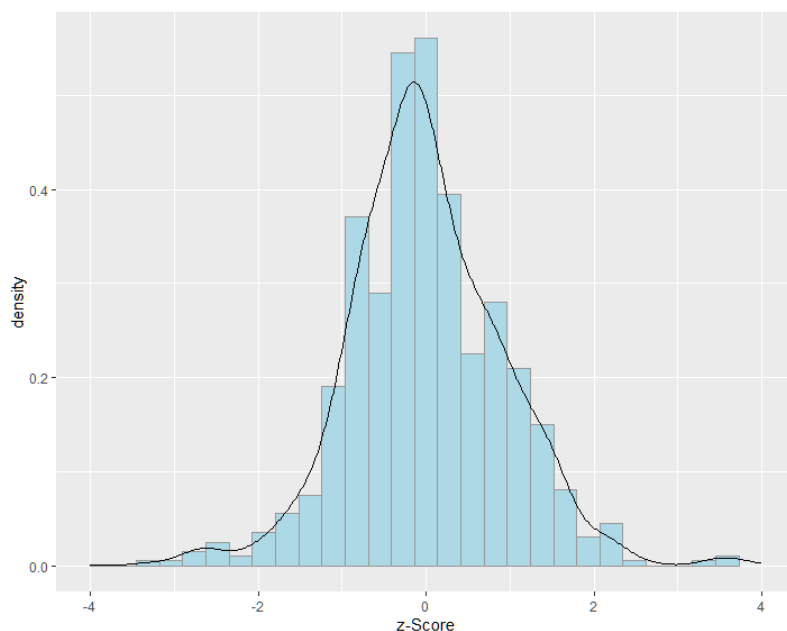


Abbildung 29: Verteilung der z-scores

Um einen Überblick über die Lage der z-scores insgesamt zu erhalten, wurden diese für jedes TN-Verfahren als sog. Boxplot (siehe Abbildung 30) nebeneinander dargestellt. Der Boxplot gibt, neben der Lage des Median aller z-scores, Auskunft über die Verteilung der z-scores der TN.

Die Mittellinie markiert den Median der Daten, während oberer und unterer Rand der Box (des Rechtecks) das obere und untere Quartil der Daten anzeigt. Die Whisker (Linien) markieren die Grenzen des 1,5-fachen Interquartilsabstandes und sind somit ein Indikator für mögliche Ausreißer. Ausreißer werden als Punkte dargestellt.

In dieser Darstellung lässt sich besonders gut erkennen, welche Verfahren die Konzentrationen systematisch unterschätzen (z. B. TN2, TN10, TN14 und TN24) bzw. überschätzen (z. B. TN1, TN 6 und TN 16). Unterschätzen zeigt sich in einem Median deutlich unterhalb der Mittellinie, Überschätzen in einem Median deutlich oberhalb der Mittellinie.

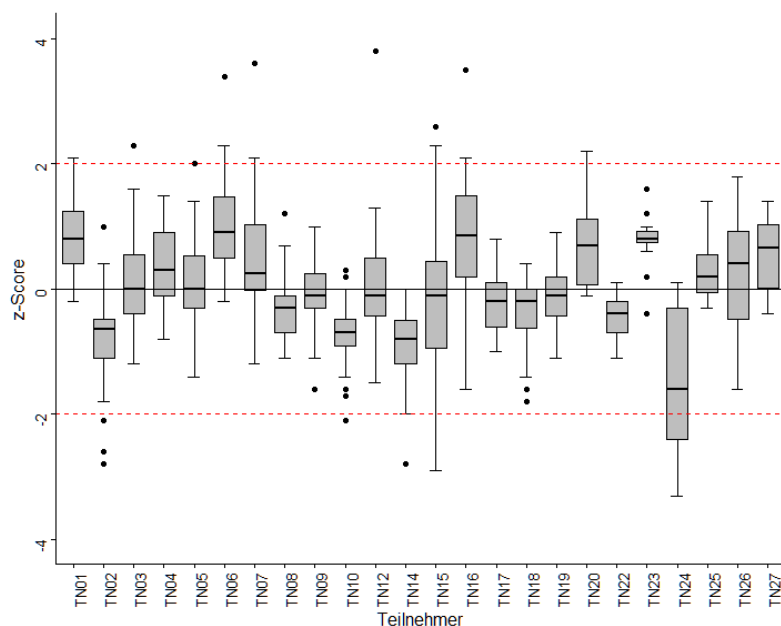


Abbildung 30: Boxplot aller z-scores der TN

Tabelle 11 gibt eine zusammenfassende Übersicht über die von den TN erzielten z-scores. Idealerweise liegen Median und Mittelwert nahe bei 0 und die Standardabweichung s ist klein. Abbildung 31 zeigt die Verteilung der z-scores der TN im grafischen Vergleich.

Tabelle 11: Übersicht über die Verteilung der z-scores pro TN

TN	Anzahl	Minimum	Maximum	Median	Mittelwert	s
TN01	36	-0,20	5,90	0,90	1,00	1,02
TN02	36	-2,80	1,00	-0,65	-0,81	0,75
TN03	33	-4,20	2,30	0,00	-0,03	1,10
TN04	36	-0,80	1,50	0,30	0,36	0,64
TN05	36	-1,40	2,00	0,00	0,13	0,70
TN06	35	-4,30	3,40	0,90	0,89	1,15
TN07	36	-1,20	3,60	0,25	0,45	0,99
TN08	36	-1,10	1,20	-0,30	-0,30	0,51
TN09	36	-1,60	1,00	-0,10	-0,05	0,53
TN10	33	-4,60	0,30	-0,70	-0,84	0,87
TN12	36	-1,50	3,80	-0,10	0,10	0,87
TN14	36	-2,80	0,00	-0,80	-0,85	0,55
TN15	36	-2,90	2,60	-0,10	-0,13	1,28
TN16	36	-1,60	3,50	0,85	0,79	1,02
TN17	23	-1,00	0,80	-0,20	-0,20	0,50
TN18	36	-1,80	0,40	-0,20	-0,43	0,54
TN19	36	-1,10	0,90	-0,10	-0,15	0,48
TN20	12	-0,10	2,20	0,70	0,70	0,70
TN22	36	-1,10	0,10	-0,40	-0,45	0,35
TN23	12	-0,40	1,60	0,80	0,76	0,49
TN24	22	-7,80	0,10	-1,95	-2,51	2,41
TN25	23	-0,30	1,40	0,20	0,30	0,49
TN26	24	-1,60	1,80	0,40	0,22	0,93
TN27	12	-0,40	1,40	0,65	0,53	0,61

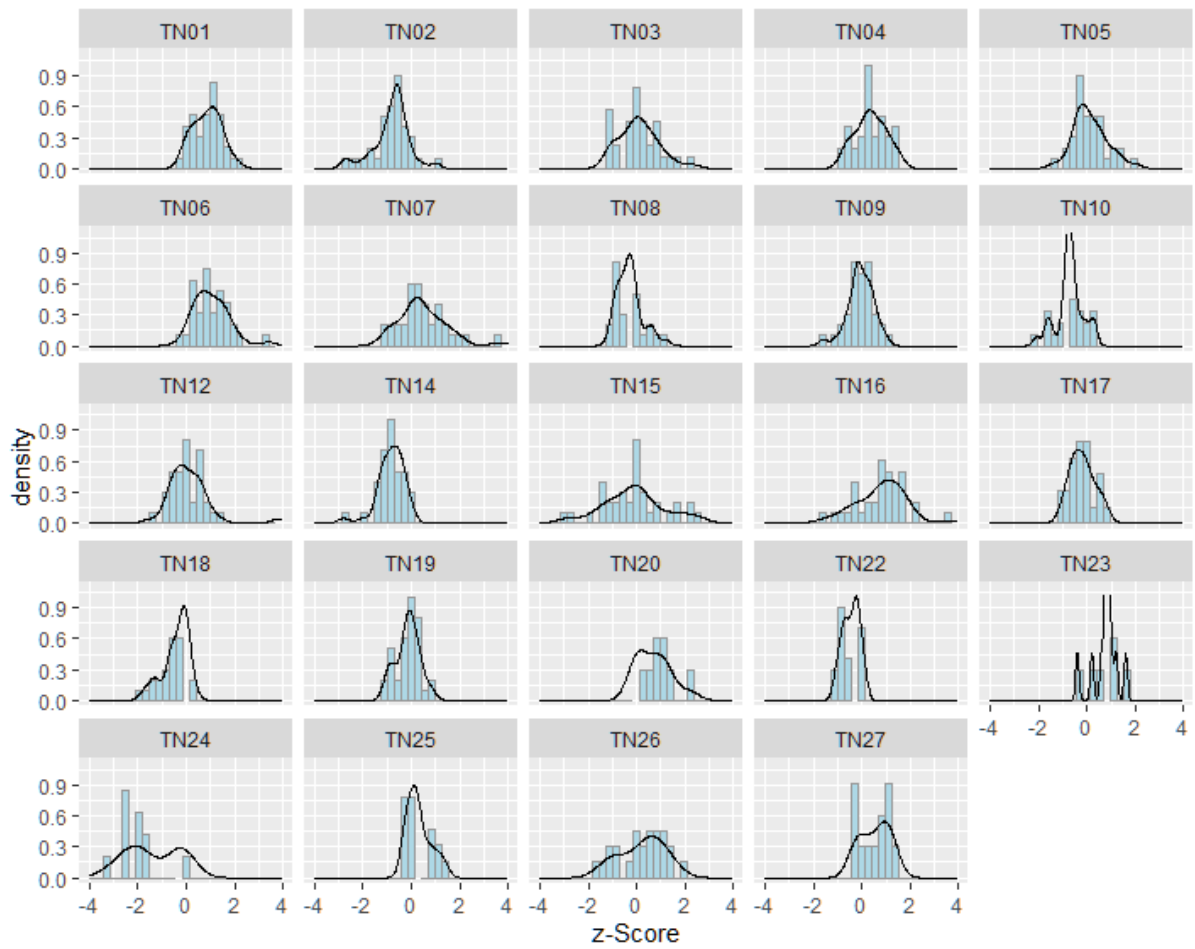


Abbildung 31: Verteilung der z-scores nach TN

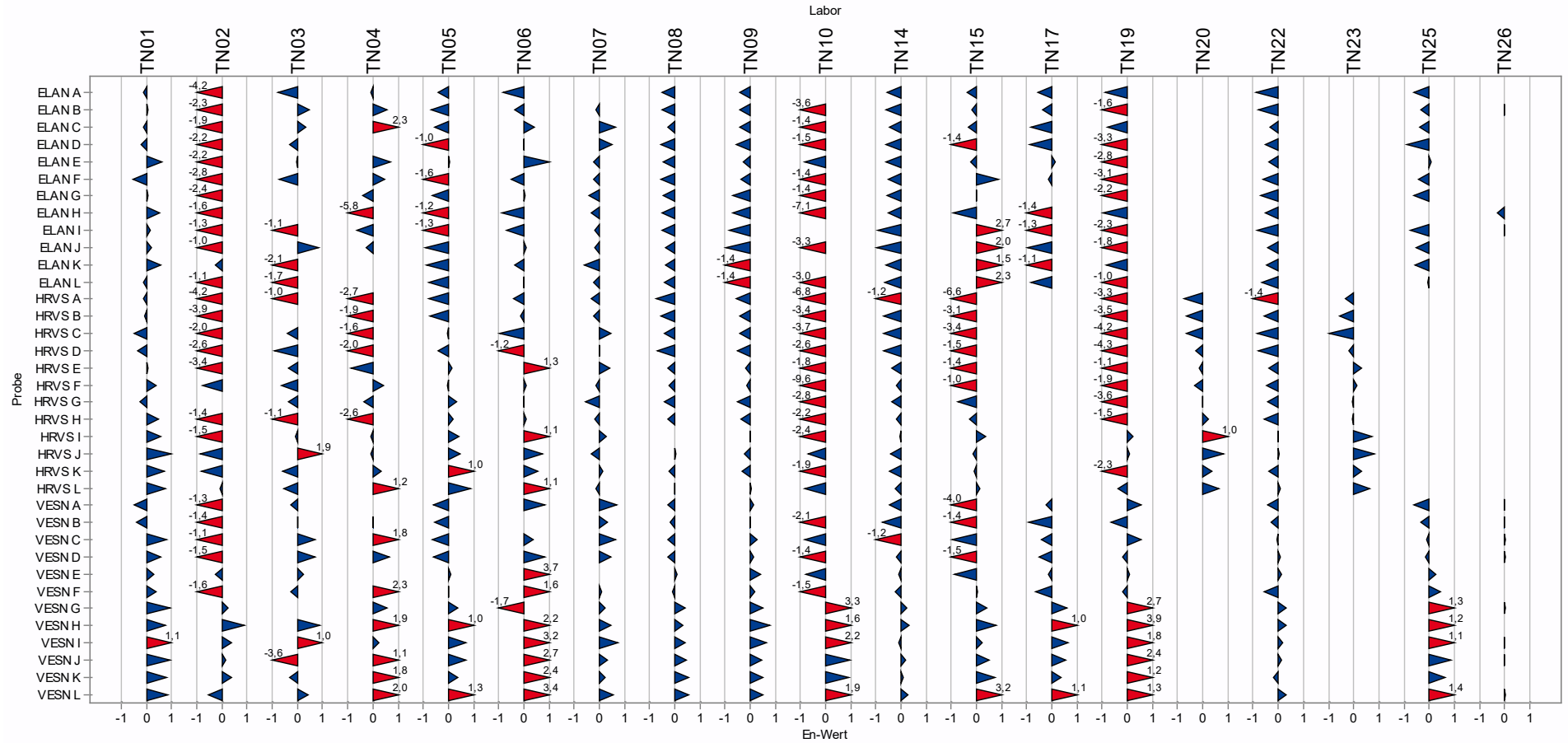
7.4 E_n-scores

Die Ermittlung der Messunsicherheit und die Angabe der erweiterten Messunsicherheit zu jedem Messergebnis sind Bestandteil der europäischen Richtlinien zur Bestimmung von Stickstoffdioxid. Die Messunsicherheiten der TN wurden daher ebenfalls abgefragt, erfasst und, wo sie vorlagen, bewertet. Für die Beurteilung der Unsicherheit des Messwertes werden die sog. E_n-scores berechnet:

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

- x Konzentration des TN
- x_{pt} zugewiesener Wert (Sollwert)
- U_x erweiterte Unsicherheit des TN-Wertes
- U(x_{pt}) erweiterte Unsicherheit des zugewiesenen Wertes (Sollwert)

Da zur Berechnung der E_n-scores erweiterte Unsicherheiten verwendet werden, ist hier die Grenze von 1 für kritische Werte üblich. Die Abbildung 32 zeigt die berechneten E_n-scores der teilnehmenden Verfahren. E_n-scores über |1| werden mit roten Dreiecken dargestellt, Werte unter einem Betrag von 1 als blaue Dreiecke. E_n-scores beinhalten neben der Abweichung vom zugewiesenen Wert zusätzlich auch die Beurteilung der Messunsicherheit der TN. Somit sind sie allein wenig aussagekräftig und mit Vorsicht zu interpretieren. Sie gehen daher auch nicht in die Bewertung des Ringversuchs ein. Die E_n-scores dienen jedoch zur Orientierung, ob die Angabe der Messunsicherheit und die zu Grunde liegende Messunsicherheitsberechnung der TN realistisch ist.



PROLab Plus

Abbildung 32: E_n-scores der TN

8 Ergänzende Auswertungen

Wie im Ringversuchskonzept (Abschnitt 3) beschrieben, wurde an den drei Messstationen parallel mit dem Referenzverfahren gemessen; in ELAN und VESN sogar mit jeweils zwei Messgeräten. Die Ergebnisse des Referenzverfahrens sind in den Abbildungen der Einzelproben (Abbildungen im Anhang 1) zusätzlich zum zugewiesenen Werte eingezeichnet.

8.1 Vergleich mit dem Referenzverfahren

Die nachfolgenden Auswertungen beziehen das Referenzverfahren weiter in die Auswertungen mit ein und sollen zeigen, wie gut Referenzverfahren und Äquivalenzverfahren in diesem Ringversuch zusammenpassen. Zusätzlich zu der z-score-Auswertung unter 0 wurden die TN aufgefordert, für jede der drei Messstationen einen Mittelwert über den gesamten Ringversuchszeitraum anzugeben. Dieser soll mit dem Mittelwert des Referenzverfahrens ^[3] für den gesamten Zeitraum an jeder Station als zugewiesenen Wert verglichen werden. Als Toleranzbereich wurden die EU-Qualitätsanforderungen von +/- 15 % vom zugewiesenen Wert gewählt. Abbildung 33 bis Abbildung 35 zeigen die TN-Mittelwerte im Vergleich zum Referenzwert und den Toleranzwert von 15 %. Bei den Verkehrsstationen HRVS und VESN hat nur jeweils ein TN-Verfahren Schwierigkeiten innerhalb der Toleranzgrenzen zu bleiben (bei TN24 handelt es sich um ein experimentelles Verfahren, das noch nicht in der Routine eingesetzt wird). An der Station ELAN im städtischen Hintergrund sind vier Verfahren außerhalb der Toleranzgrenzen und die Mittelwerte der TN scheinen insgesamt niedriger zu liegen. Tabelle 12 zeigt alle Gesamtwerte. TN26 und TN27 sind die Werte des Referenzverfahrens.

Tabelle 12: Gesamtmittelwerte aller TN

	ELAN	HRVS	VESN
TN	NO₂ [µg/m³]	NO₂ [µg/m³]	NO₂ [µg/m³]
TN01	24,9	30,9	30,5
TN02	21,2	27,9	30,9
TN03	24,8	29,1	29,0
TN04	24,7	29,2	29,7
TN05	22,5	30,5	28,8
TN06	24,5	30,2	31,6
TN07	23,9	29,8	30,6
TN08	22,0	27,8	29,3
TN09	22,1	28,6	30,1
TN10	19,4	21,6	28,2
TN12	23,4	28,6	29,9
TN13	20,2	-	-
TN14	20,5	26,9	27,2
TN15	24,9	26,7	27,9
TN16	25,2	30,7	30,6
TN17	21,3	-	28,5
TN18	22,1	28,2	28,0
TN19	22,8	27,5	29,5
TN20	-	30,1	-
TN22	22,2	28,0	28,1
TN23	-	30,3	-
TN24	20,3	-	22,5
TN25	22,3	-	30,0
TN26	24,6	-	28,3
TN27	-	30,0	-

Probe: ELAN_GES
 Merkmal: NO₂-Konzentration
 Anzahl Labore in Berechnung: 22
 zugewiesener Wert: 24,6 µg/m³ (Referenzwert)
 Rel. Soll-Stdabw.: 6,79% (Referenzwert)
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): nicht verfügbar
 Toleranzbereich: 20,9 - 28,3 µg/m³ (|Z-Score| ≤ 2,0)

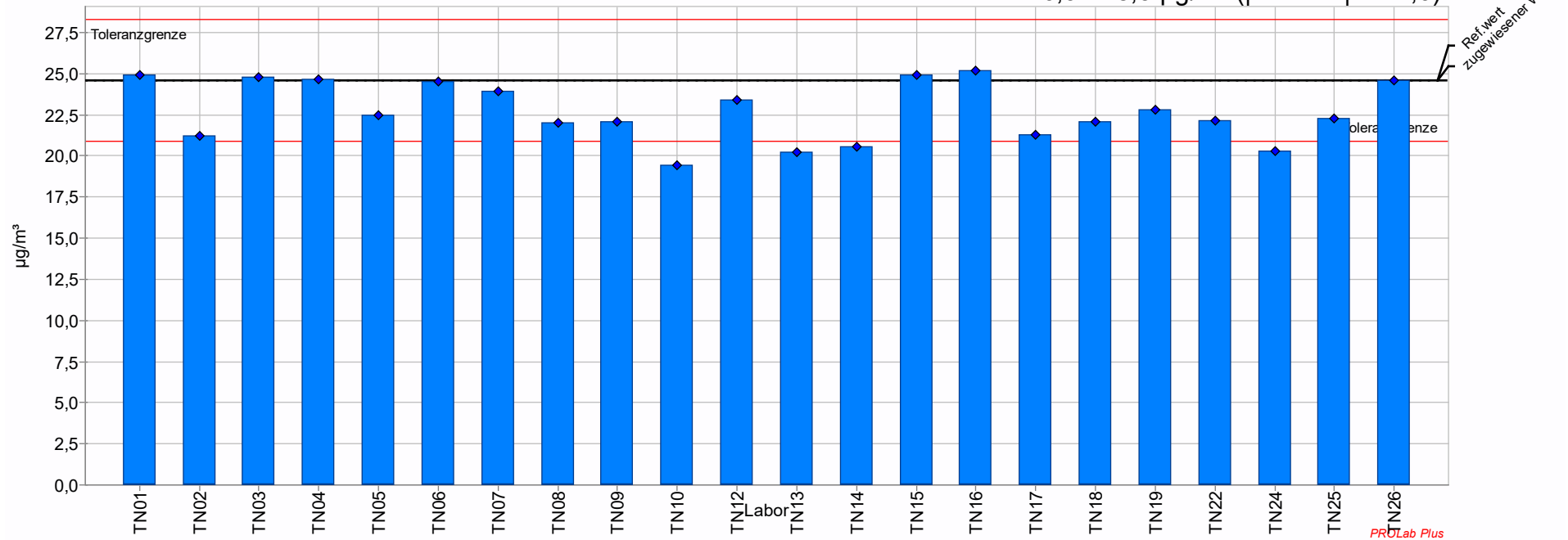


Abbildung 33: Vergleich der TN-Mittelwerte über den gesamten Zeitraum mit dem Mittelwert des Referenzverfahrens (DIN EN 14211) für die Station ELAN

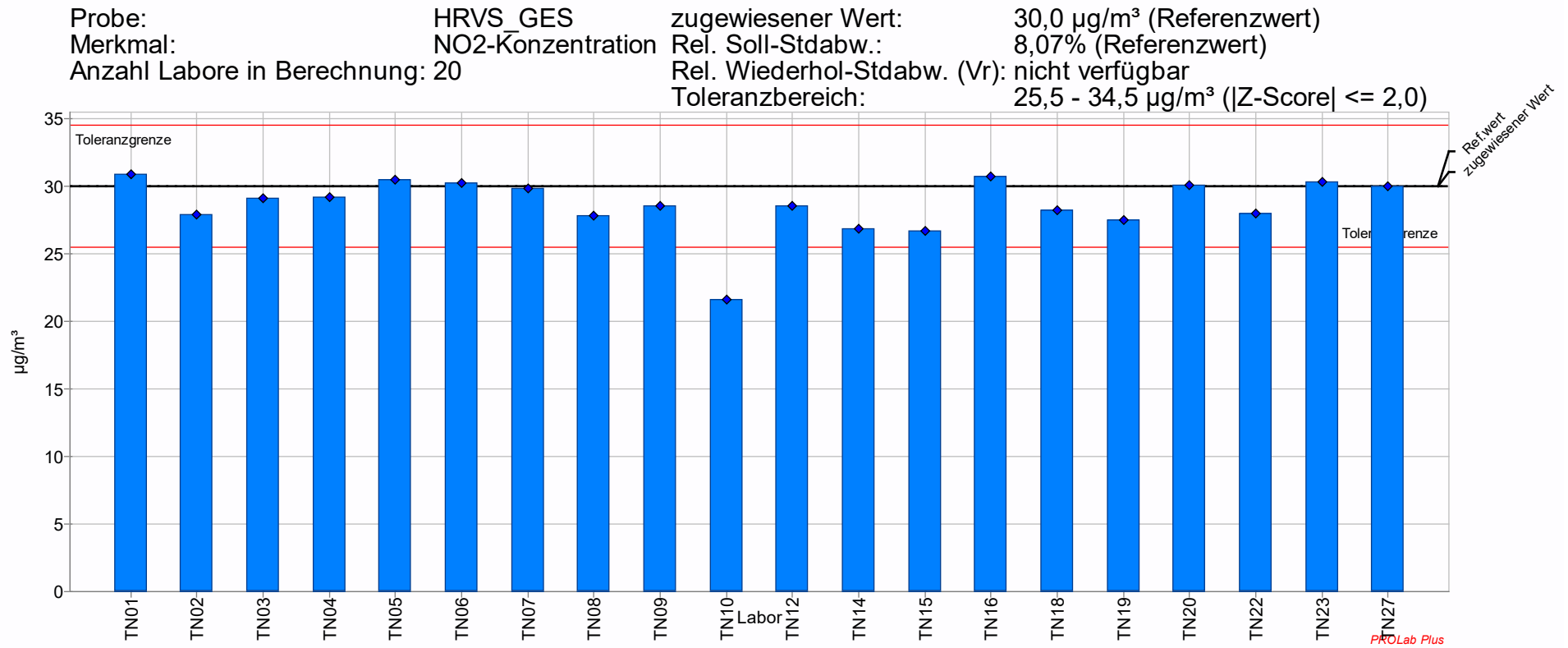


Abbildung 34: Vergleich der TN-Mittelwerte über den gesamten Zeitraum mit dem Mittelwert des Referenzverfahrens (DIN EN 14211) für die Station HRVS

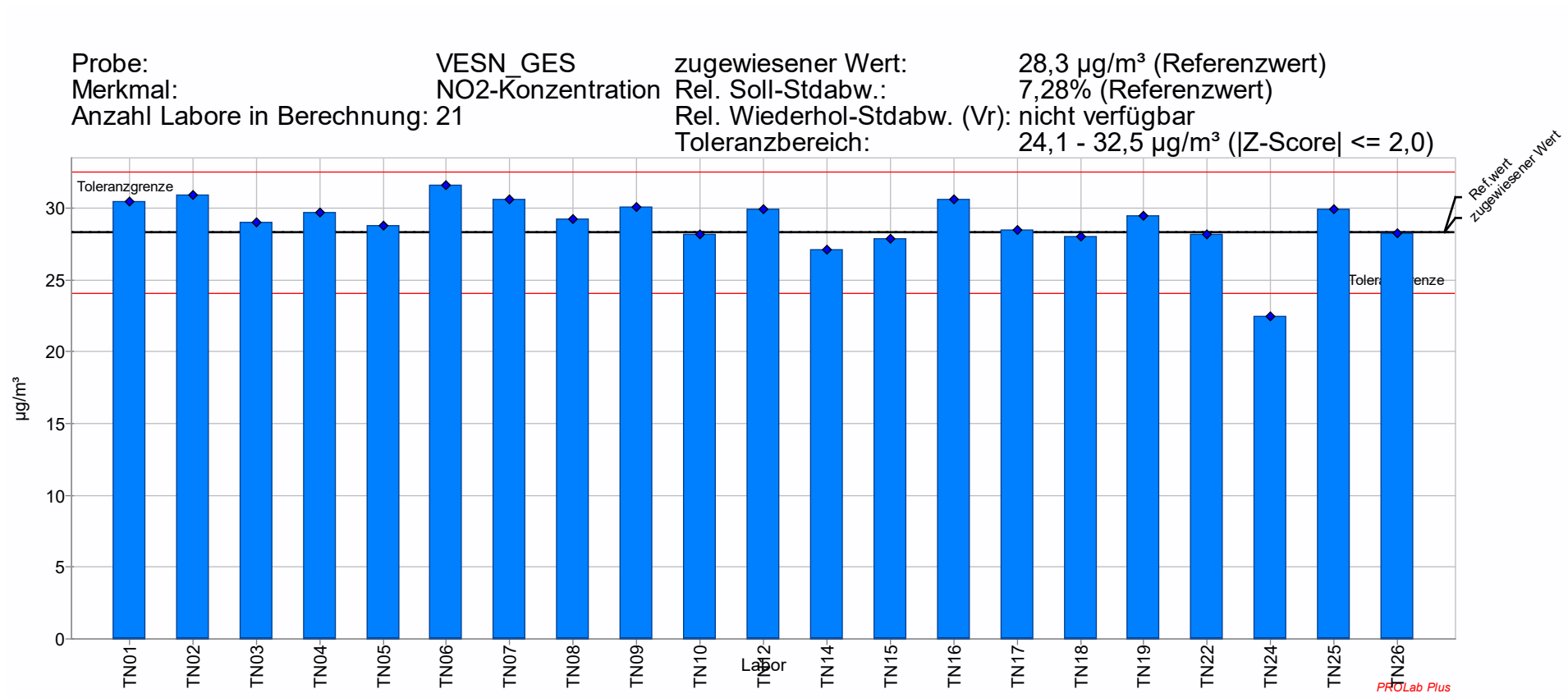


Abbildung 35: Vergleich der TN-Mittelwerte über den gesamten Zeitraum mit dem Mittelwert des Referenzverfahrens (DIN EN 14211) für die Station VESN

8.2 Vergleich mit linearer Regression

Zum Vergleich der zugewiesenen Werte gegen die Messwerte des Referenzverfahrens wurden die Messwerte für alle Probenahmezyklen gegeneinander aufgetragen (siehe Abbildung 36) und eine lineare Regression durchgeführt. Die Ausgleichsgerade hat eine Steigung von 0,992 mit einem Achsenabschnitt von 0,85 µg/m³. Der Achsenabschnitt ist nicht signifikant, wie man dem nachfolgenden Output der Regressionsanalyse aus R entnehmen kann. Der schattierte Bereich um die Ausgleichsgerade zeigt den Vertrauensbereich der Ausgleichsgeraden an. Das Bestimmtheitsmaß beträgt 0,91. Die Auswertung zeigt somit eine gute Übereinstimmung der zugewiesenen Werte mit dem Referenzverfahren.

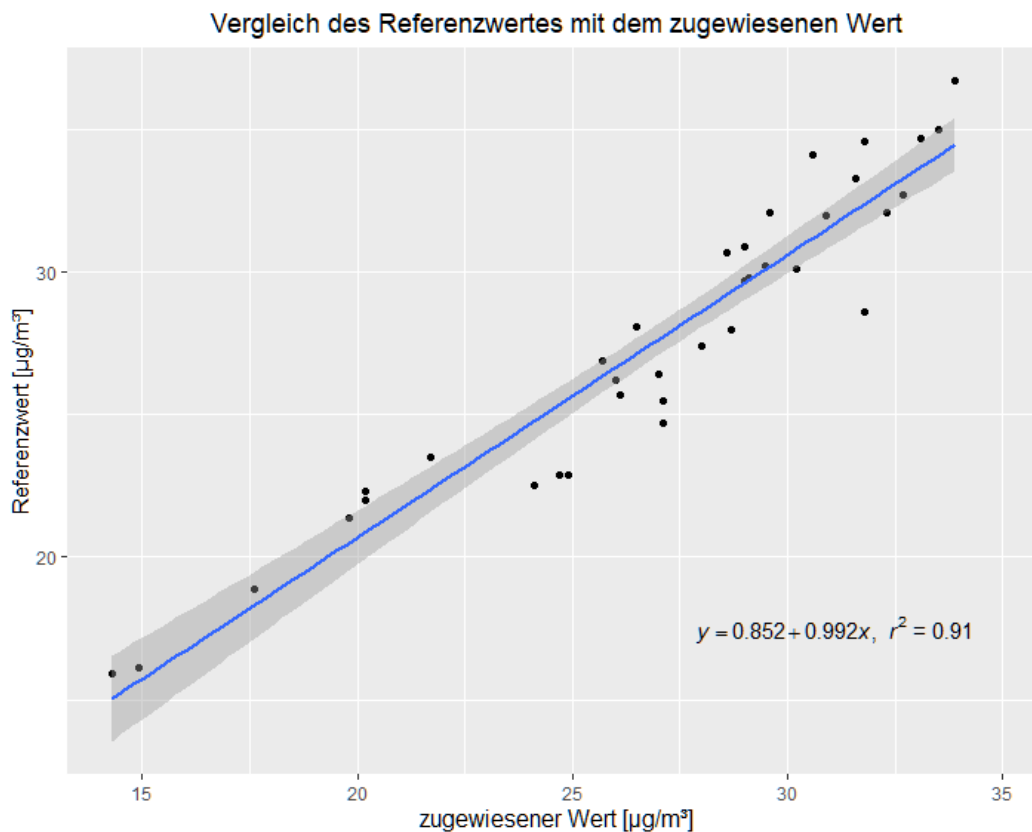


Abbildung 36: Vergleich des Referenzwertes gegen den zugewiesenen Wert

R-Output zur Regression der Referenzwerte gegen den zugewiesenen Wert:

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-3.7945	-1.0867	0.4836	1.1059	2.8958

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	0.85162	1.48514	0.573	0.57
Reg_R\$Sollwert	0.99191	0.05408	18.341	<2e-16 ***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.636 on 34 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.9082, Adjusted R-squared: 0.9055

F-statistic: 336.4 on 1 and 34 DF, p-value: < 2.2e-16

Ergänzend zum Vergleich der TN-Werte mit dem zugewiesenen Wert wurden in der Abbildung 37 die TN-Werte gegen das Referenzverfahren (Chemolumineszenz) aufgetragen. Wegen der Vergleichbarkeit von Referenzverfahren und zugewiesenen Wert, ist das Muster der Datenpunkte ähnlich wie in Abbildung 24. Die Ausgleichsgerade zeigt hier jedoch signifikant von 1 verschiedene Steigung von 0,919 (0,972 bei erzwungenem Nulldurchgang) und einen signifikanten Achsenabschnitt von 1,52 µg/m³.

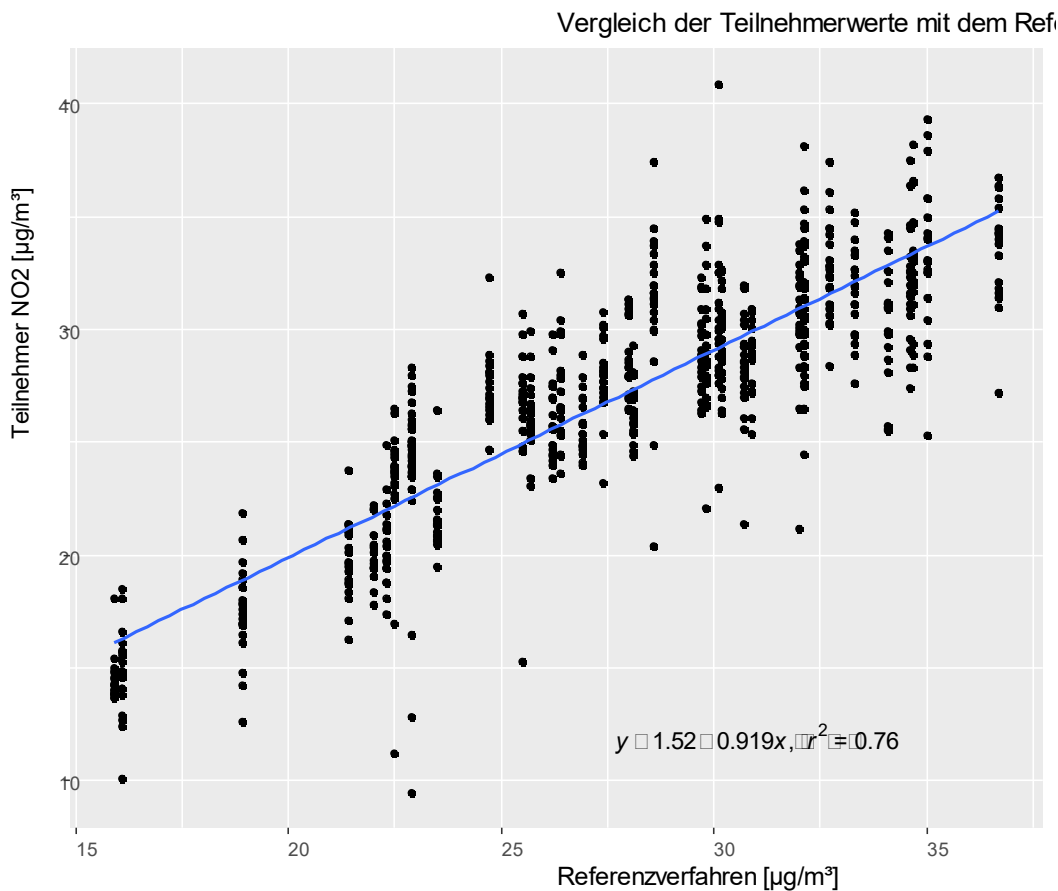


Abbildung 37: Vergleich der TN-Messwerte gegen den Referenzwert

R-Output zur Regression der Referenzwerte gegen die Messwerte der TN

Call:

```
lm(formula = Reg$Passiv ~ Reg$Referenzwert)
```

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-13.0607	-1.6133	-0.1102	1.6393	11.7242

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	1.52099	0.54044	2.814	0.00502 **
Reg\$Referenzwert	0.91876	0.01921	47.837	< 2e-16 ***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.706 on 731 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.7579, Adjusted R-squared: 0.7576

F-statistic: 2288 on 1 and 731 DF, p-value: < 2.2e-16

8.3 Fragen und Antworten

Ergänzend erhielten die TN 8 Fragen zum eingesetzten Passivsammlerverfahren. Die nachfolgende Tabelle 13 fasst alle Antworten zusammen. Keine/r der TN hatte Probleme mit Blindwerten im Verfahren.

Tabelle 13: TN-Antworten auf Fragen zum verwendeten Passivsammlerverfahren

TH	Welche Sammler verwenden Sie?	Wo erfolgt die Analyse der beprobten Sammler?	Wie viele Sammler beproben Sie pro Jahr?	Haben Sie Probleme mit Blindwerten?	Wie lagern Sie die Sammler?	Wie viele Wochen vergehen nach der Probenahme bis zur Analyse?	Welche Aufnahmerate nutzen Sie?	Nutzen Sie eine Turbulenzbarriere, wenn ja, welche?
TN01	Palmes, Eigenbau	eigenes Labor	408	Nein	Kühlschrank < 4°C	1	0,154 cm ² /s, dynamisch	QF-Filter
TN02	Palms-Röhrchen von Passam	Fremdvergabe	1200	Nein	Im Kühlschrank	2	0,734 für die Rohwerte, 0,7716 als gleitende und Vorläufige Aufnahmerate für das Jahr 2022 bis einschließlich August 2022, 0,7608 als angepasste Aufnahmerate für die Daten aus dem Jahr 2021	Ja. Glasfritte
TN03	Palmes-Typ, Eigenbau Durchmesser 12,5 mm Innendurchmesser, Länge 75 mm	eigenes Labor	4416	Nein	Bei Zimmertemperatur. Blindwerte im Kühlschrank bei 11 °C	0	0,145 cm ² /s	Ja, Glasfilterfritte "Filter Disc", Fa. ROBU
TN04	Sammler des Röhrchentyps mit konischem Röhrchen, Hersteller: Passam, Schweiz	eigenes Labor	2172	Nein	Unbeprobte und beprobte Sammler im Laborkühlschrank, soweit möglich aufrecht stehend	10	eigene, jährlich ermittelt, nach Stationstyp, offen, mit Turbulenzbarriere	generell nein, in Einzelfällen und zum Vergleich ja, Glasfrittenmembran
TN05	Passam Palmes Typ	Fremdvergabe	2800	Nein	im Kühlschrank bei unter 7,5°C	3	LANUV-Aufnahmerate: 0.7340 ml/min	Ja, Glasfilterplatte (Porosität 0, Durchmesser 10 mm, Stärke 3 mm

STIMES-Ringversuch NO₂-Passivsammler 2022

TH	Welche Sammler verwenden Sie?	Wo erfolgt die Analyse der beprobten Sammler?	Wie viele Sammler beproben Sie pro Jahr?	Haben Sie Probleme mit Blindwerten?	Wie lagern Sie die Sammler?	Wie viele Wochen vergehen nach der Probenahme bis zur Analyse?	Welche Aufnahme rate nutzen Sie?	Nutzen Sie eine Turbulenzbarriere, wenn ja, welche?
TN06	Palmes-Sammler Selbstbau	eigenes Labor	7500	Nein	im klimatisierten Labor	-2	0,154 cm ² /s	nein
TN08	Passam	Fremdvergabe	60	Nein	Laborkühlschrank	20	0,734 ml/min lt. Auswertung Passam	Passam Glasfritte
TN09	NO ₂ Sammler der Firma Passam CH	eigenes Labor	340	Nein	Im Kühlschrank (Einglassöffnung nach oben)	8	0,72	Turbulenzbarriere LANUV der Firma Passam, Produktnummer A04
TN14	PASSAM	Fremdvergabe		Nein	Kühlschrank	3		LANUV Membran von Passam
TN15	Sammler des Röhrentyps mit konischem Röhren, Hersteller: Passam, Schweiz	eigenes Labor	2172	Nein	Unbeprobte und beprobte Sammler im Laborkühlschrank, soweit möglich aufrecht stehend	10	eigene, jährlich ermittelt, nach Stationstyp, offen, mit Turbulenzbarriere	generell nein, in Einzelfällen und zum Vergleich ja, Glasfrittenmembran
TN16	FERM-Sammler (Plakettensammler), Abwandlung unseres NH ₃ -Sammlers	im eigenen Labor (LfU) mit automatisierter Photometrie (Thermo Gallery)	geschätzt ca. 500 - 600	Nein, bei NO ₂ kaum relevant.	Lagerung der Sammler erfolgt im Kühlschrank	i.d.R. wenige Tage, max. zwei Wochen	Wir ermitteln keine Aufnahme rate, sondern einen Kalibrationsfaktor durch Vergleich mit sechs Messstationen mit verschiedenen Konzentrationsniveaus unter Realbedingungen.	ja, poröses Polyethylen
TN17	Passam Palmes Typ	Fremdvergabe	2800	Nein	im Kühlschrank unter 7,5 °C	3	LANUV-Aufnahme rate 0,7340 ml/min	Ja, Glasfilterplatte (Porosität 0, Durchmesser 10 mm, Stärke 3 mm)
TN18	Passam-Röhrenchen	Fremdvergabe	2200	Nein	im Kühlschrank	6	Rate der Fa. Passam (0,734 ml/min bei 20°C)	Glasfrittenmembran

TH	Welche Sammler verwenden Sie?	Wo erfolgt die Analyse der beprobten Sammler?	Wie viele Sammler beproben Sie pro Jahr?	Haben Sie Probleme mit Blindwerten?	Wie lagern Sie die Sammler?	Wie viele Wochen vergehen nach der Probenahme bis zur Analyse?	Welche Aufnahme rate nutzen Sie?	Nutzen Sie eine Turbulenzbarriere, wenn ja, welche?
TN19	Sammler der Fa. Passam	Fremdvergabe	800	Nein	bei Raumtemperatur	2	0,734 ml/min	Ja, grüne Fritte
TN20	Palmes, Eigenbau	eigenes Labor	408	Nein	Kühlschrank < 4°C	1	0,154 cm ² /s, dynamisch	QF-Filter
TN22	Passivsammler der Fa. Passam AG	eigenes Labor	726	Nein	in Plastedose im Kühlschrank	1	Sammelrate (Aufnahmerate) 0,803 ml/min	ja, Glasfrittenmembran
TN23	Palmes, Eigenbau	eigenes Labor	408	Nein	Kühlschrank < 4 °C	1	0,154 cm ² /s, dynamisch	QF-Filter
TN24	zylindrisches Röhrchen	eigenes Labor	2400	Nein	max. 2 Tage bei Raumtemperatur	0	0,784 ml/min bei 20°C	Quarzfaserfilter
TN25	Passam Palmes Typ	Fremdvergabe	2800	Nein	im Kühlschrank bei unter 7,5 °C	3	LANUV-Aufnahmerate: 0,7340 ml/min	Ja, Glasfilterplatte (Porosität 0, Durchmesser 10 mm, Stärke 3 mm)

Anhang

Anhang 1: Auswertung Einzelproben

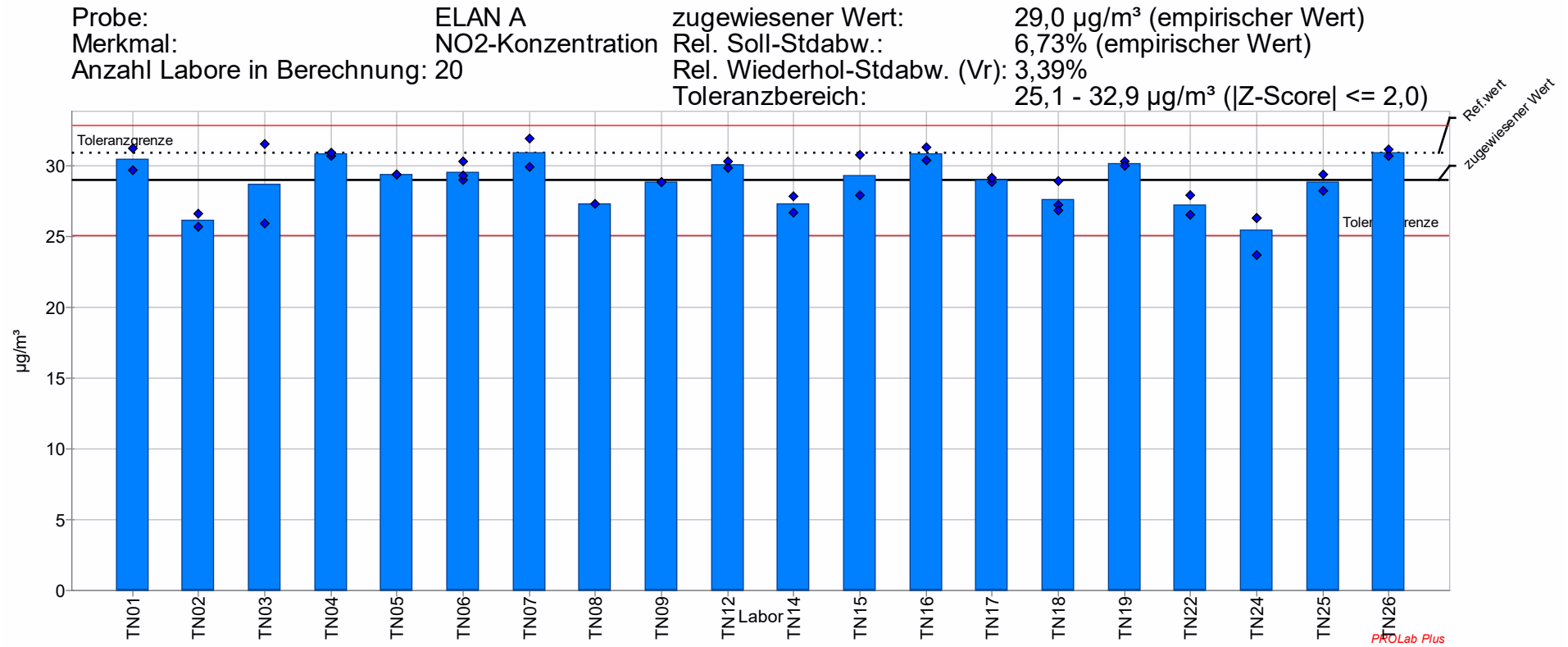


Abbildung 38: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus A

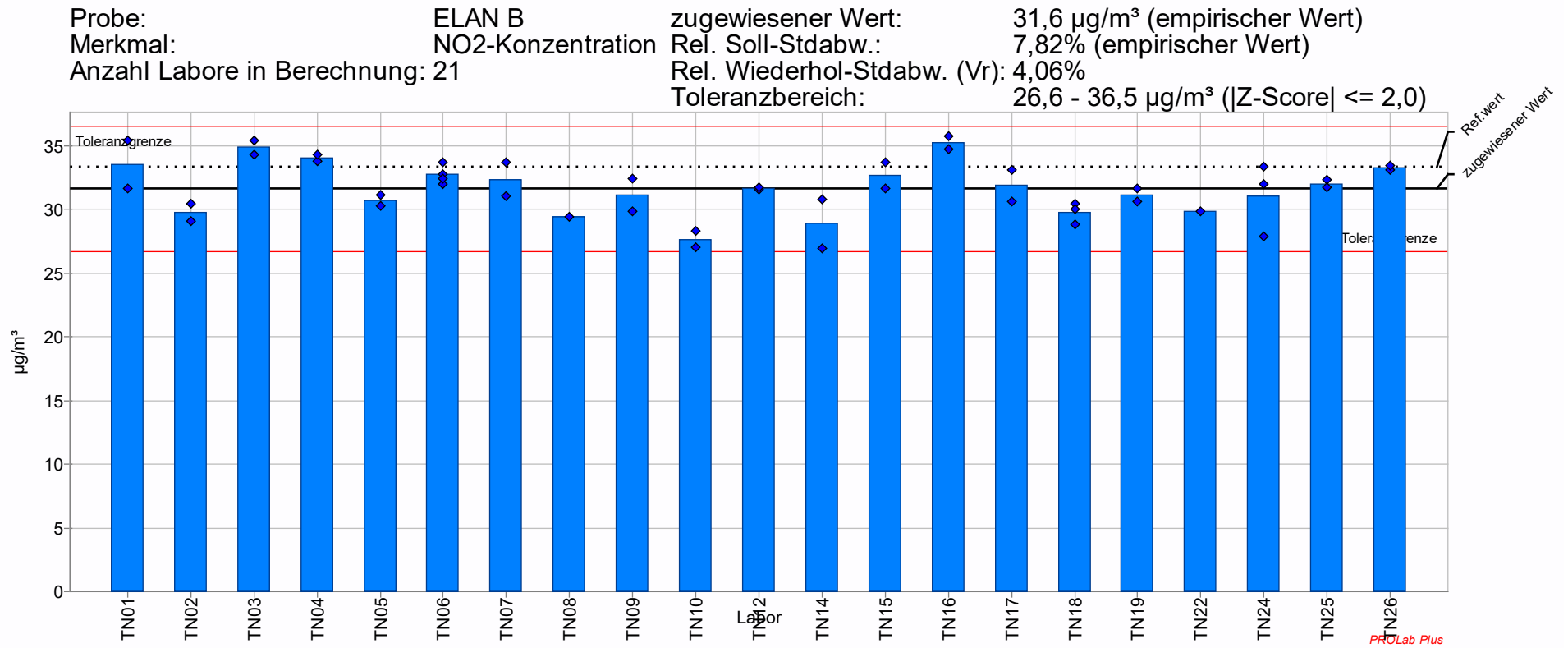


Abbildung 39: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus B

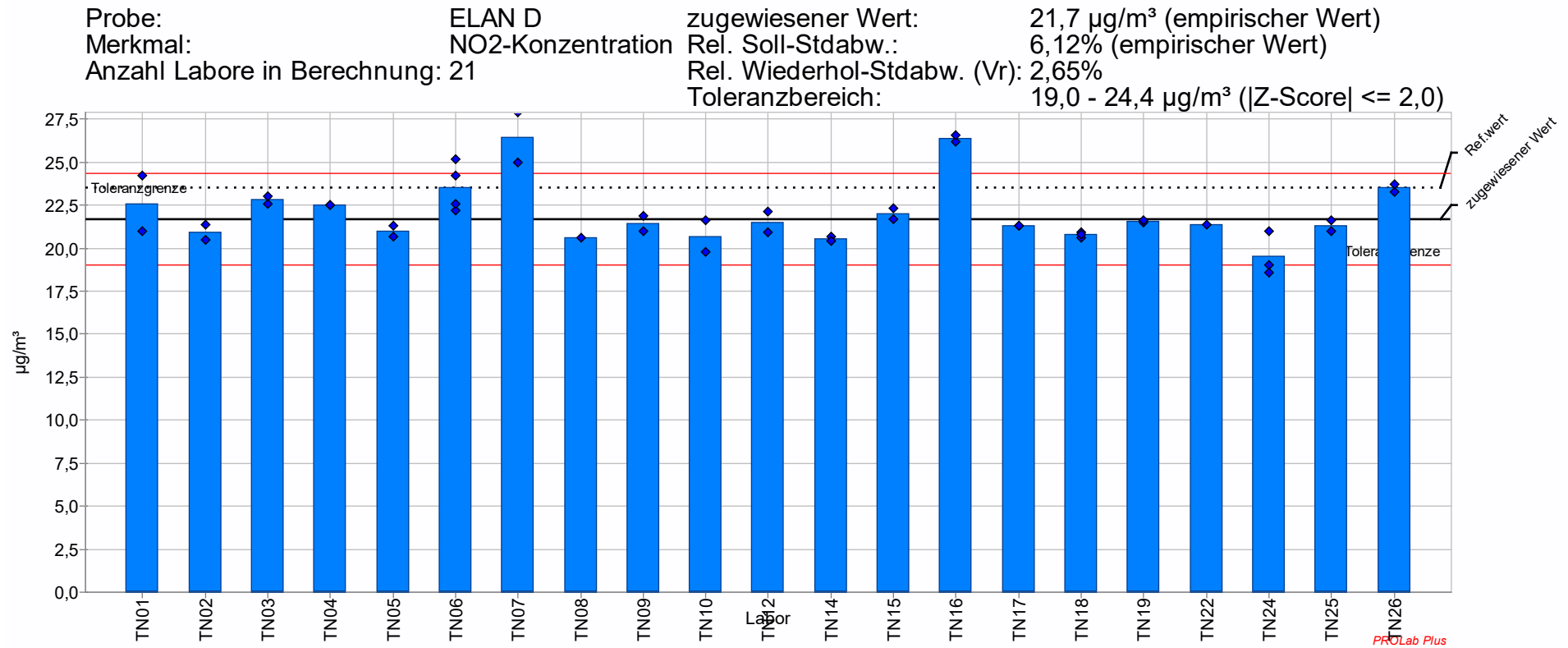


Abbildung 41: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus D

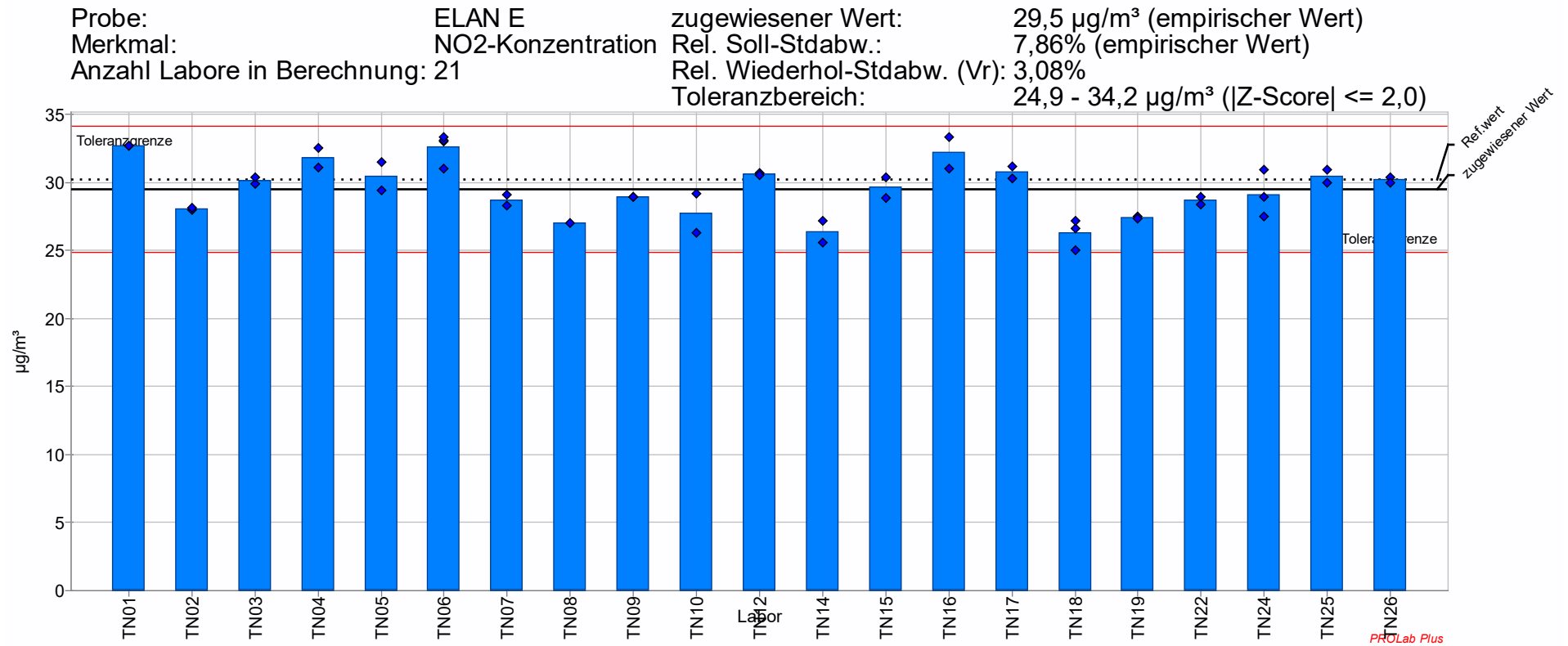


Abbildung 42: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus E

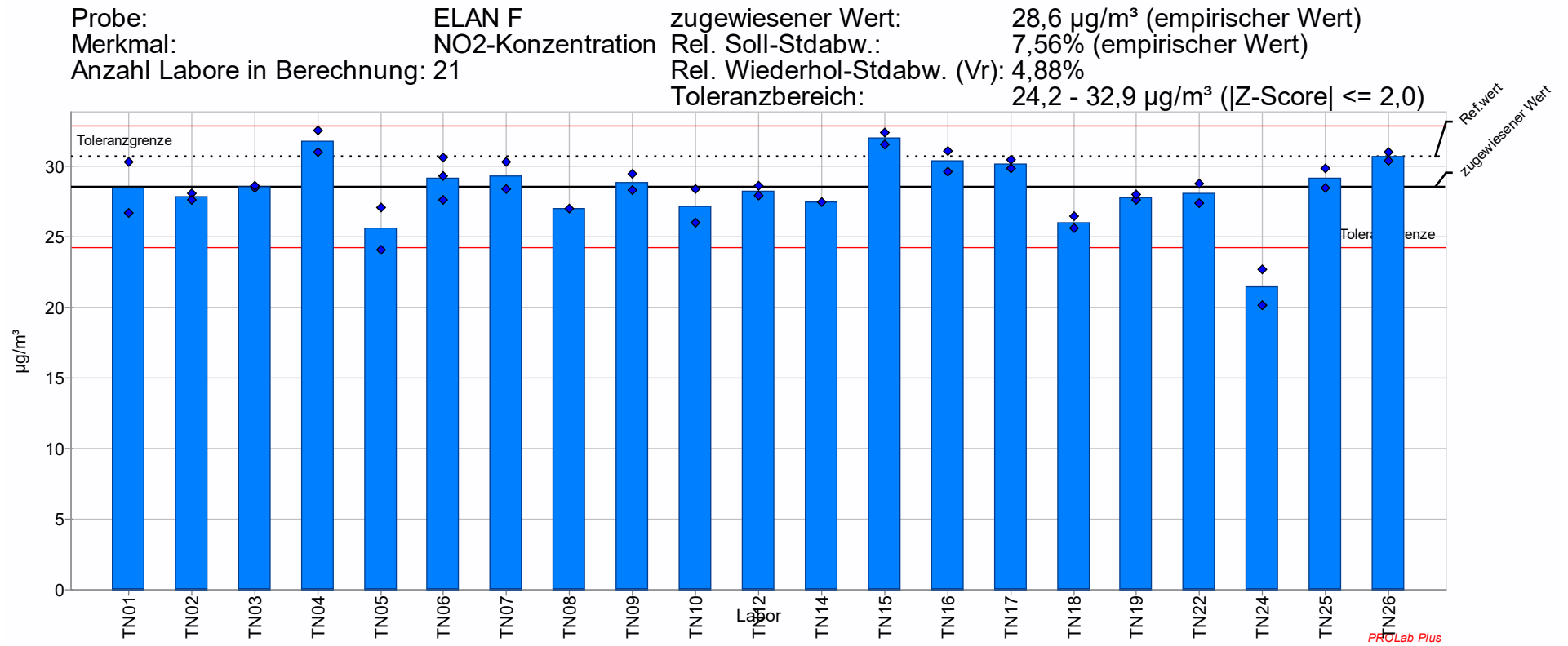


Abbildung 43: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus F

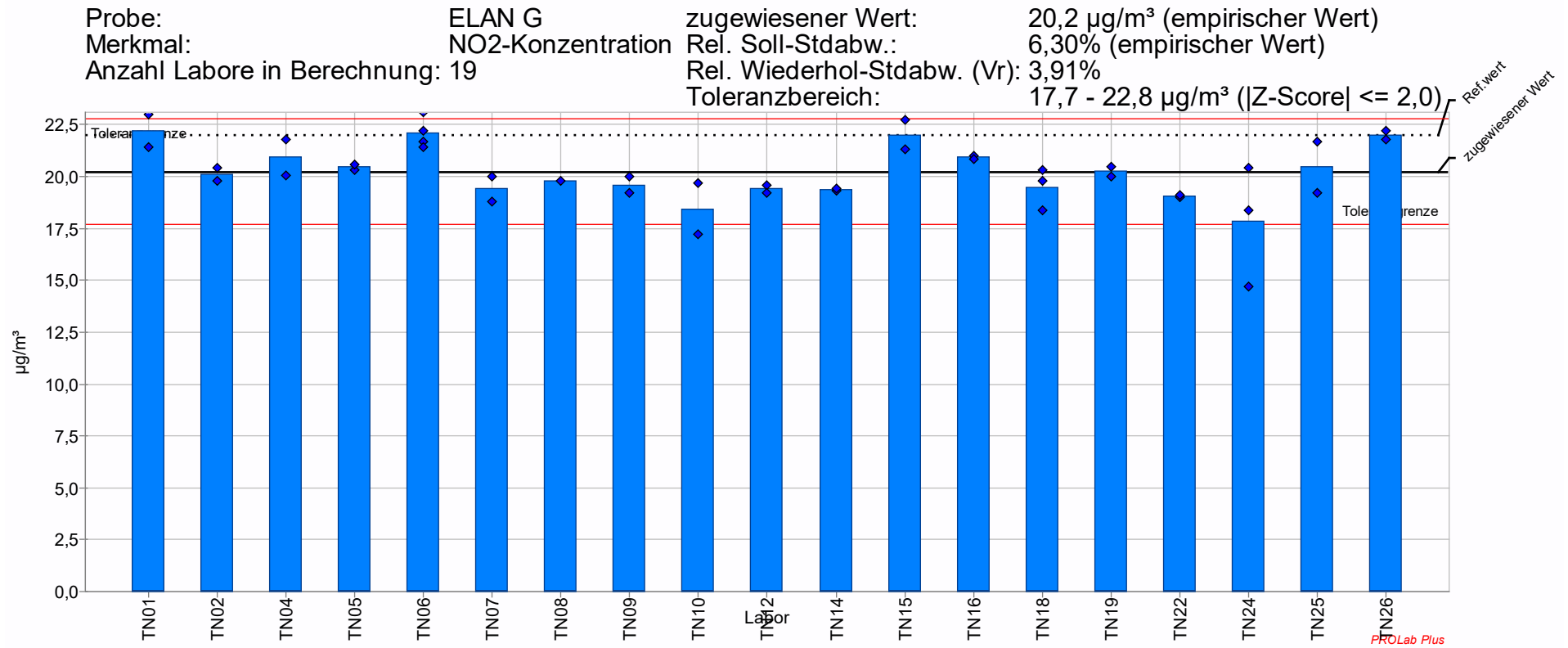


Abbildung 44: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus G

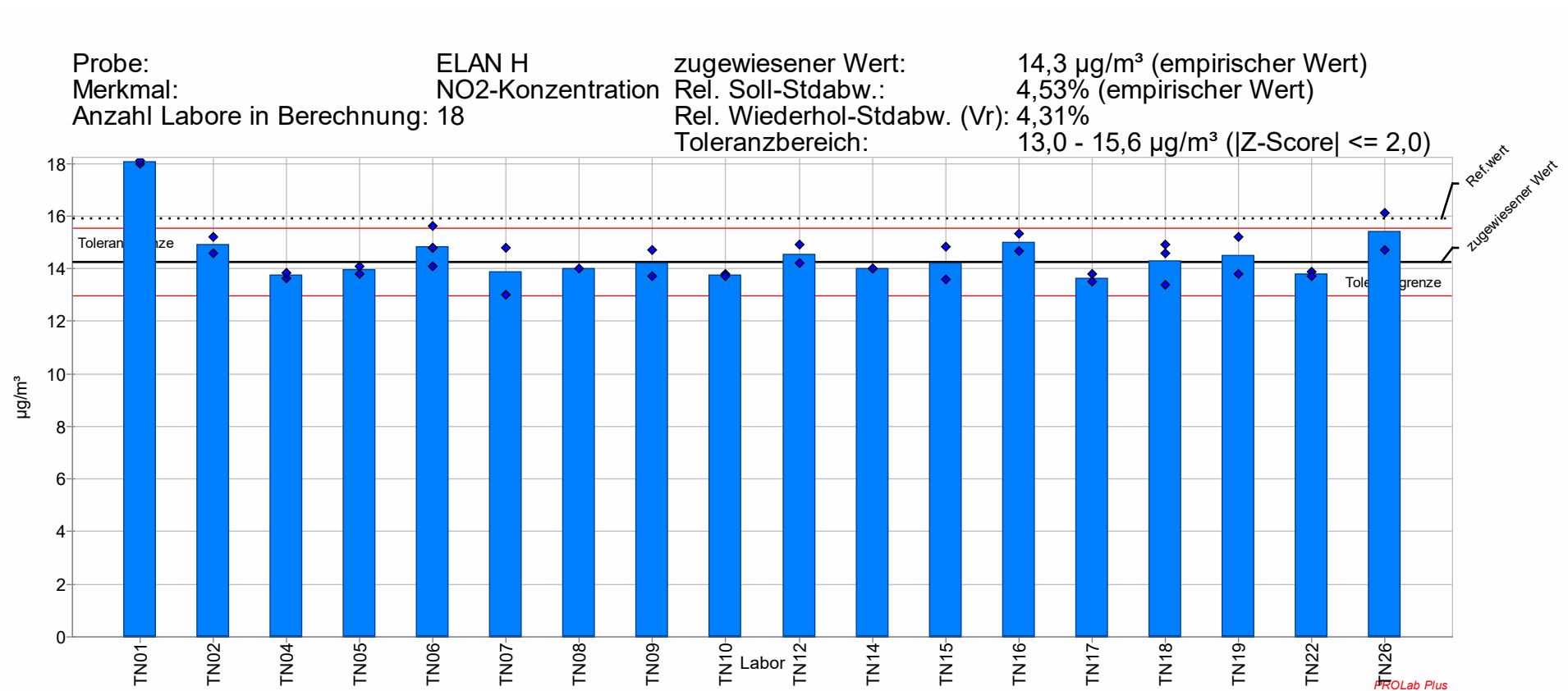


Abbildung 45: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus H

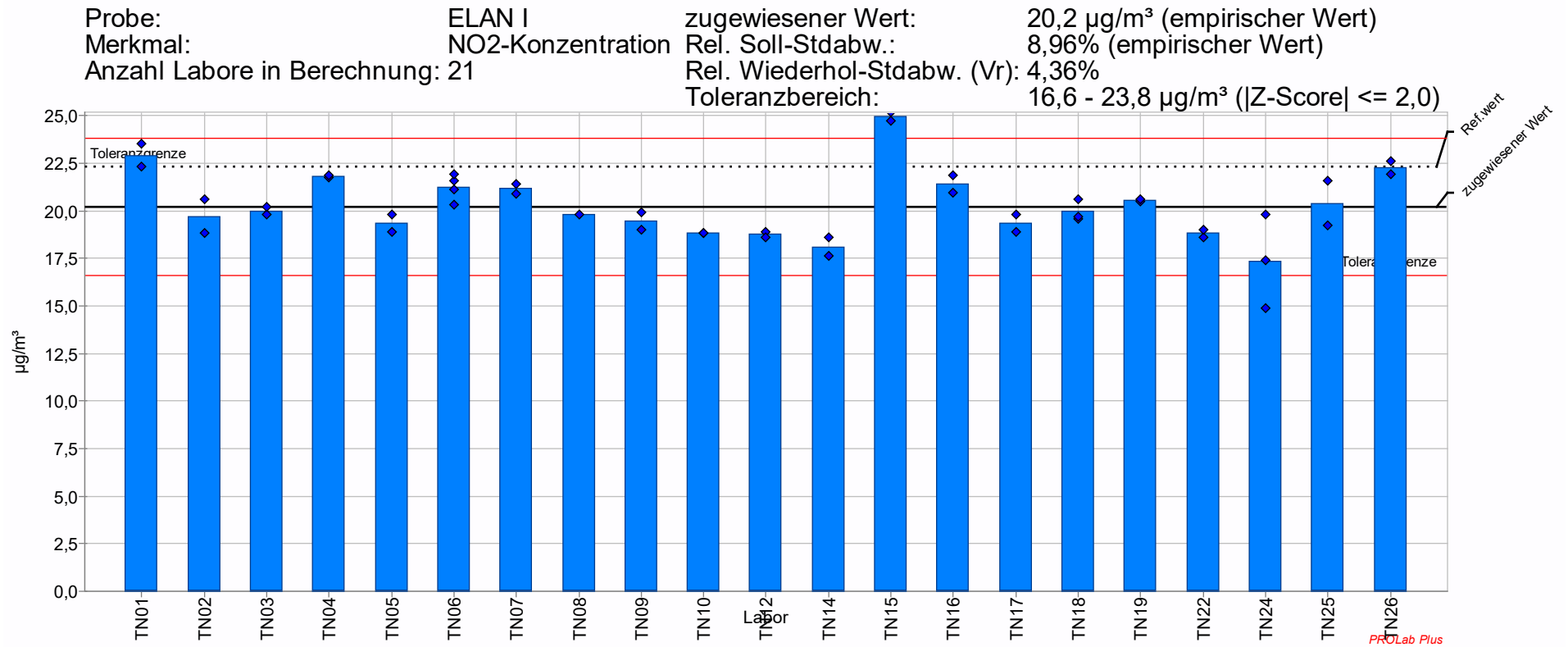


Abbildung 46: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus I

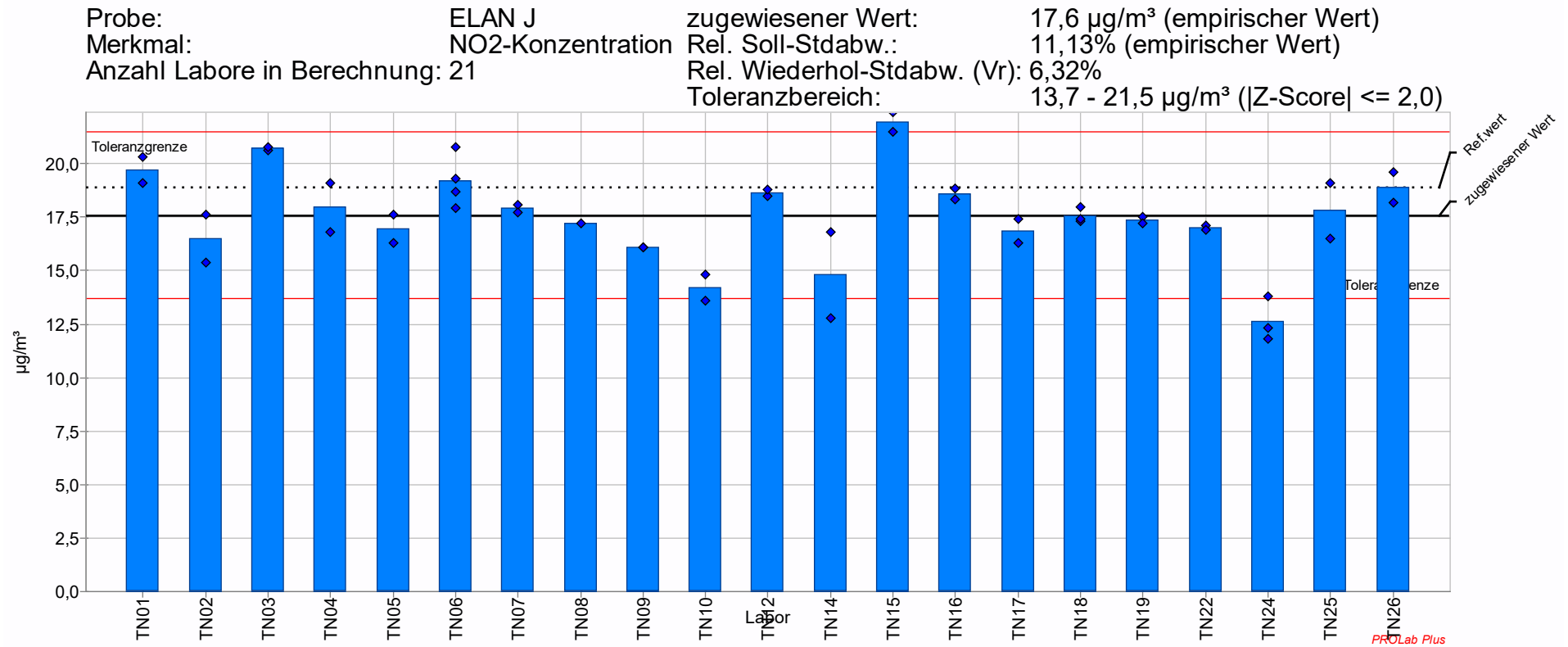


Abbildung 47: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus J

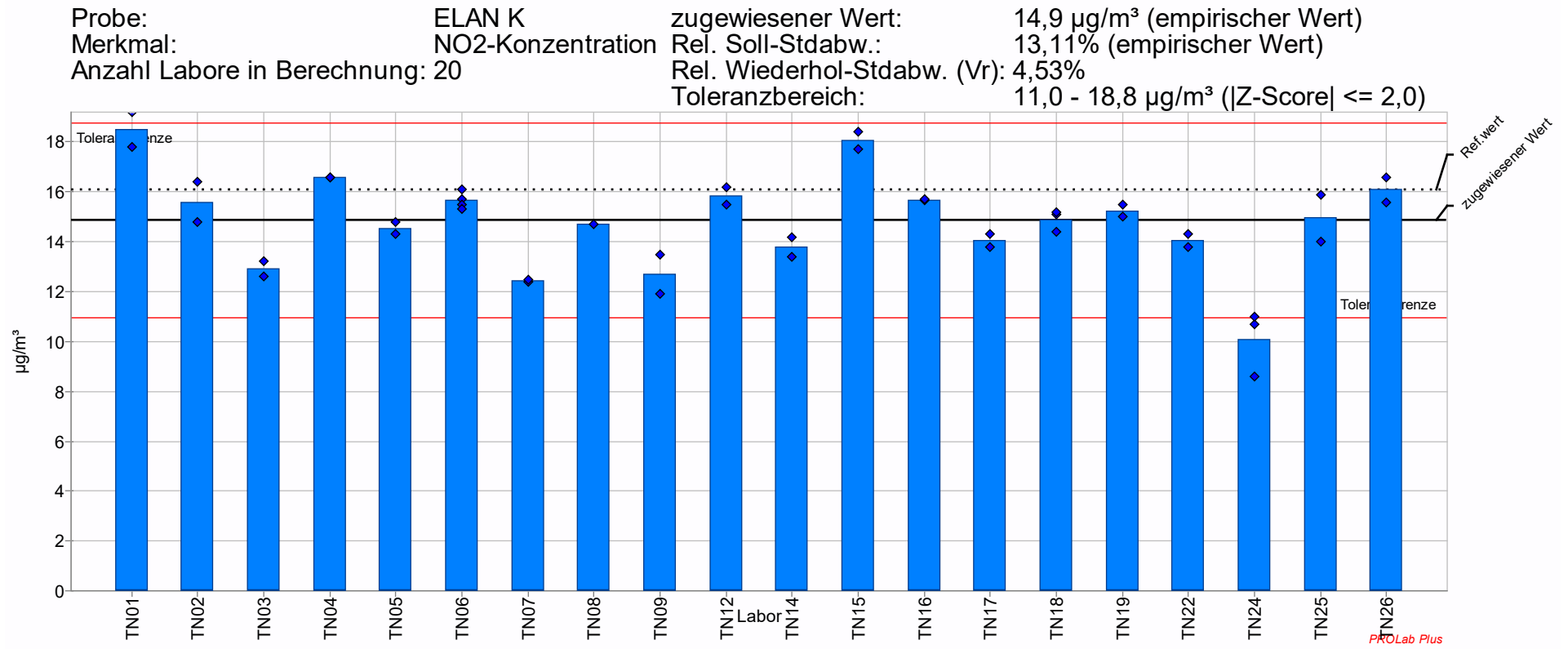


Abbildung 48: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus K

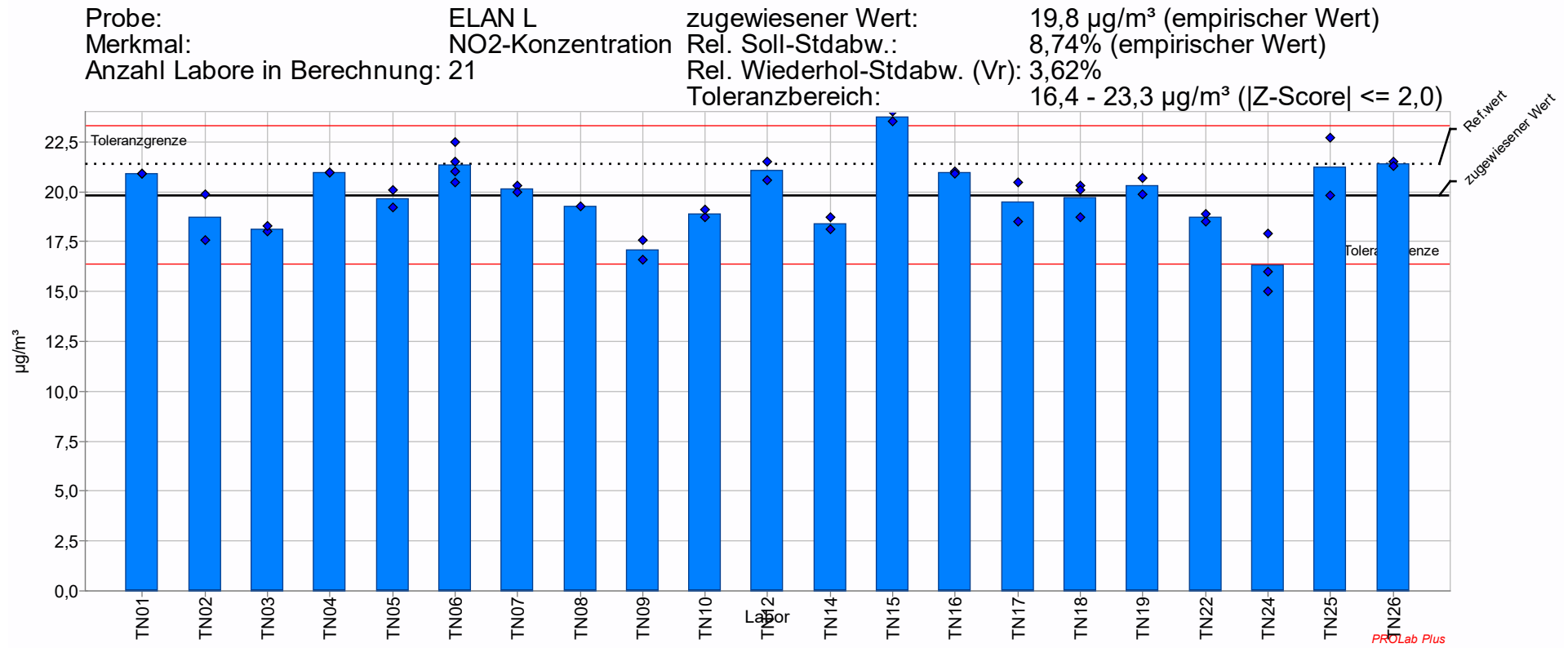


Abbildung 49: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus L

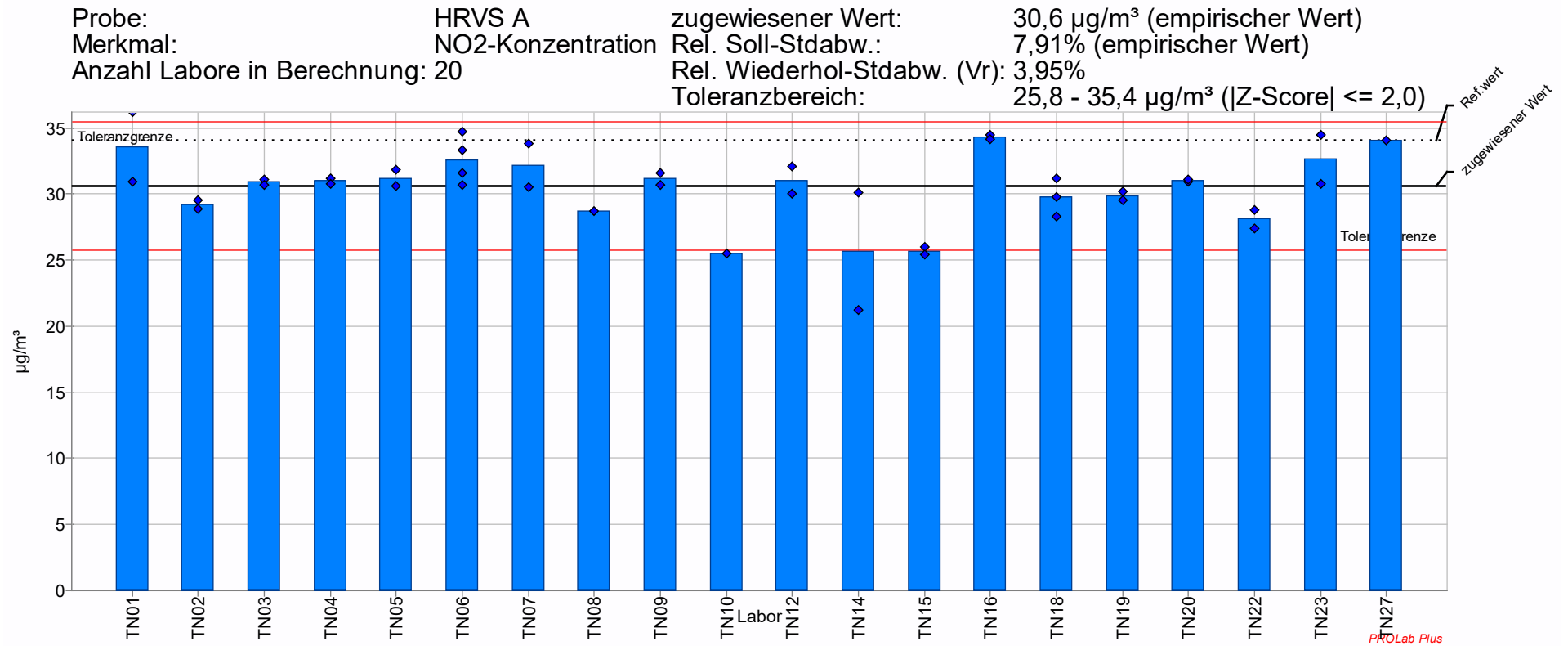


Abbildung 50: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus A

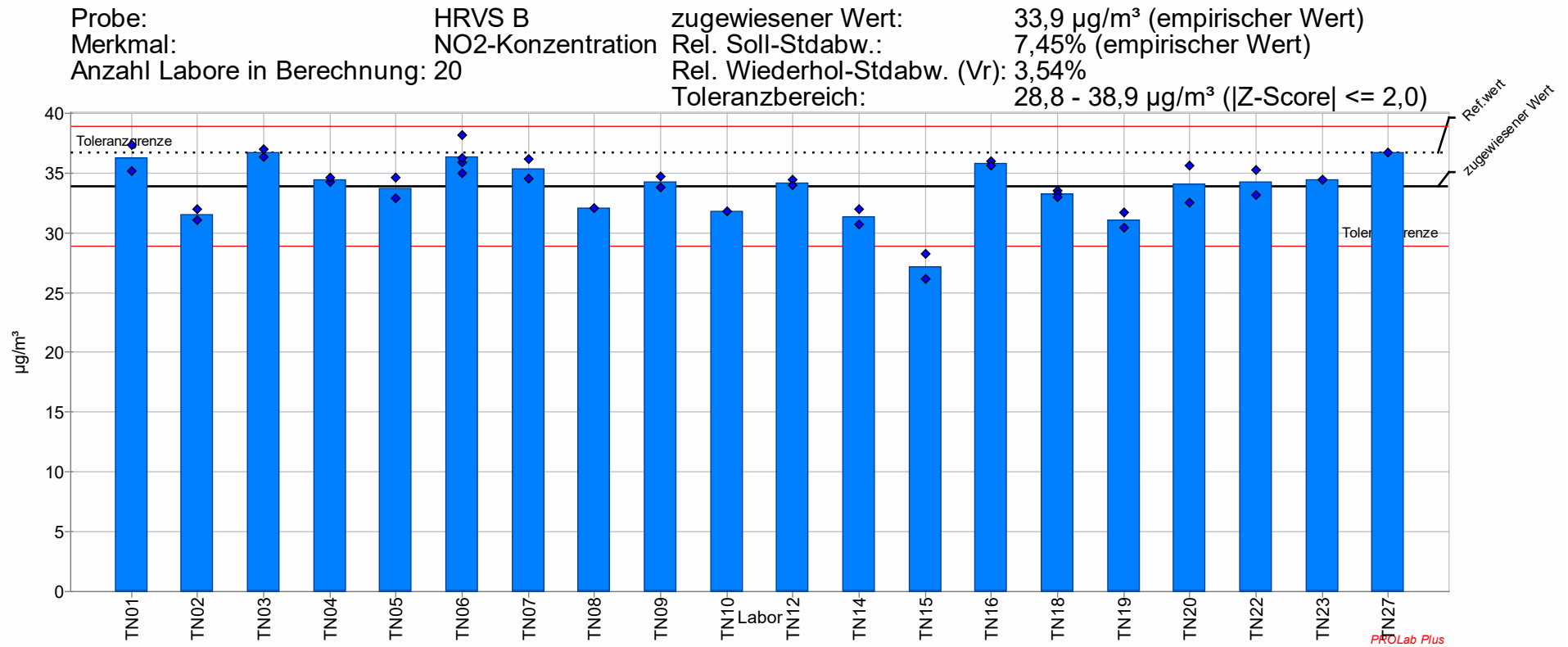


Abbildung 51: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus B

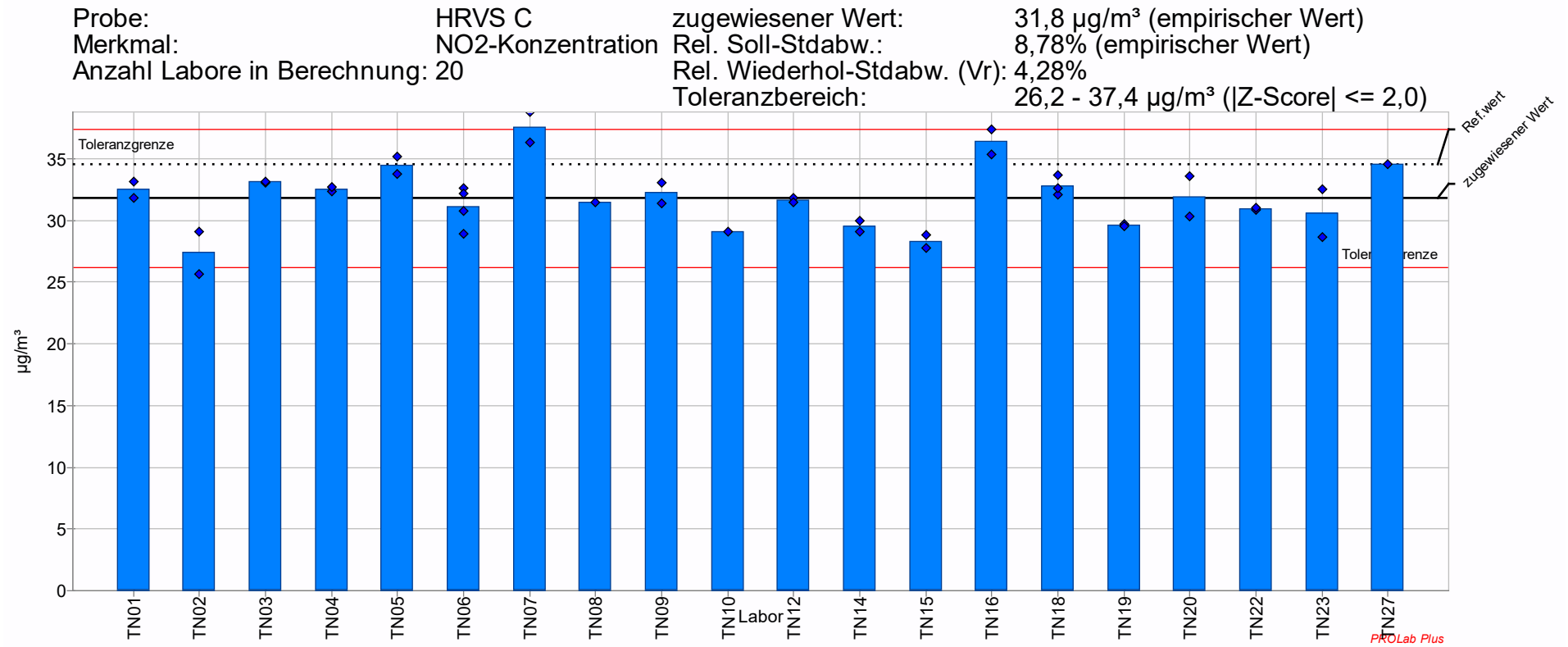


Abbildung 52: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus C

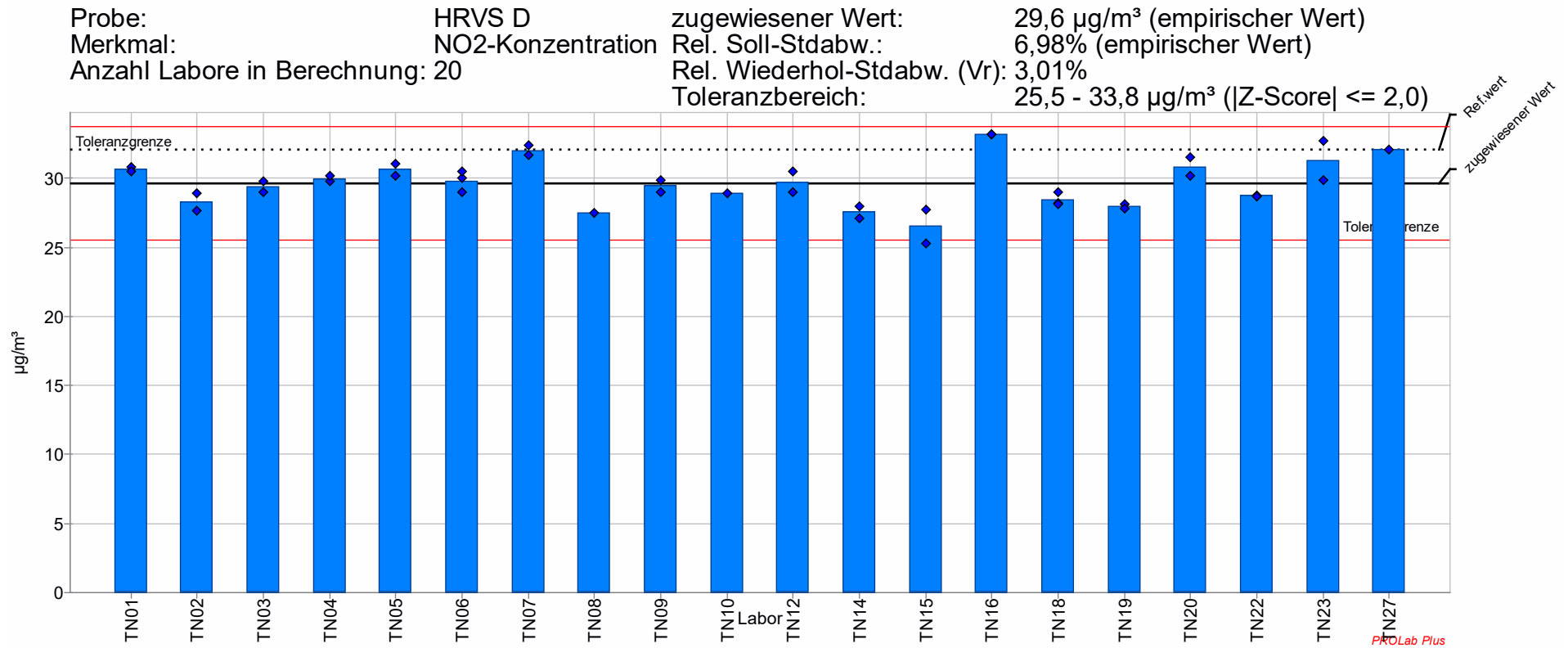


Abbildung 53: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus D

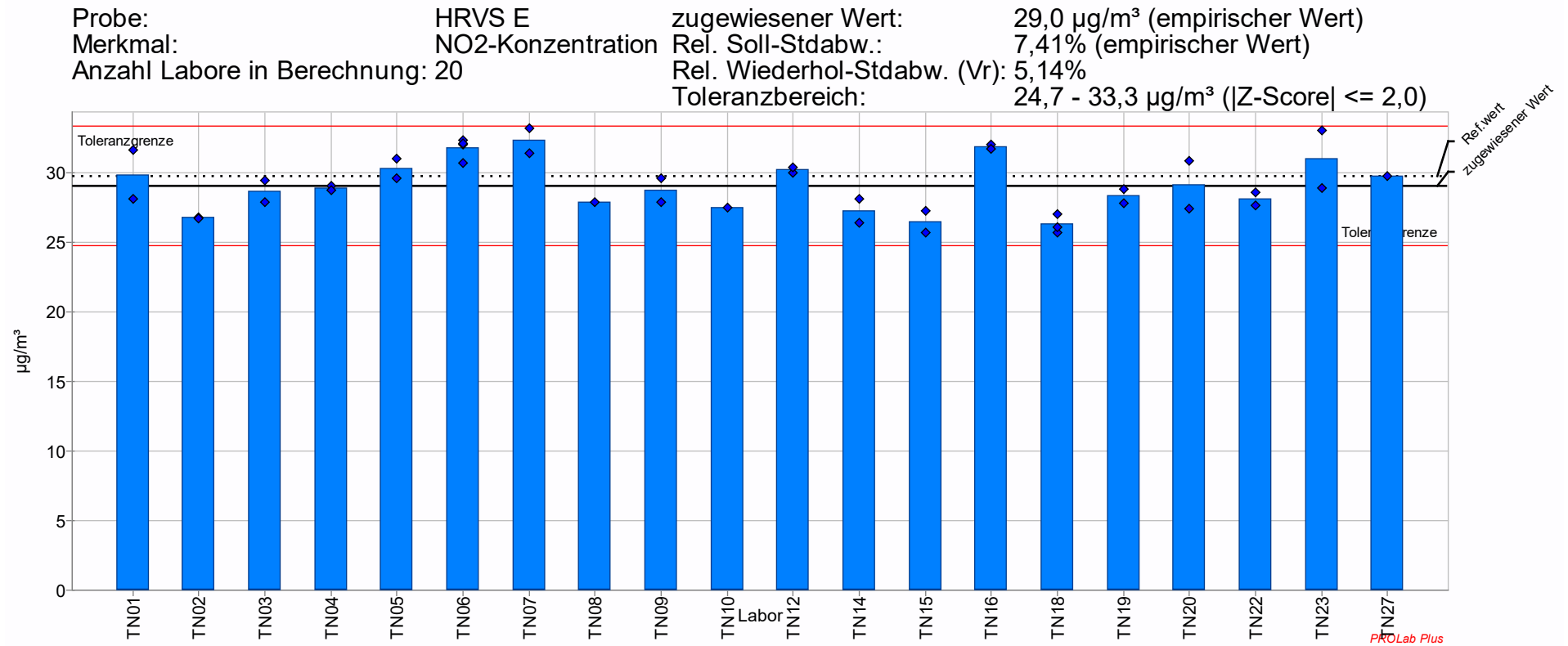


Abbildung 54: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus E

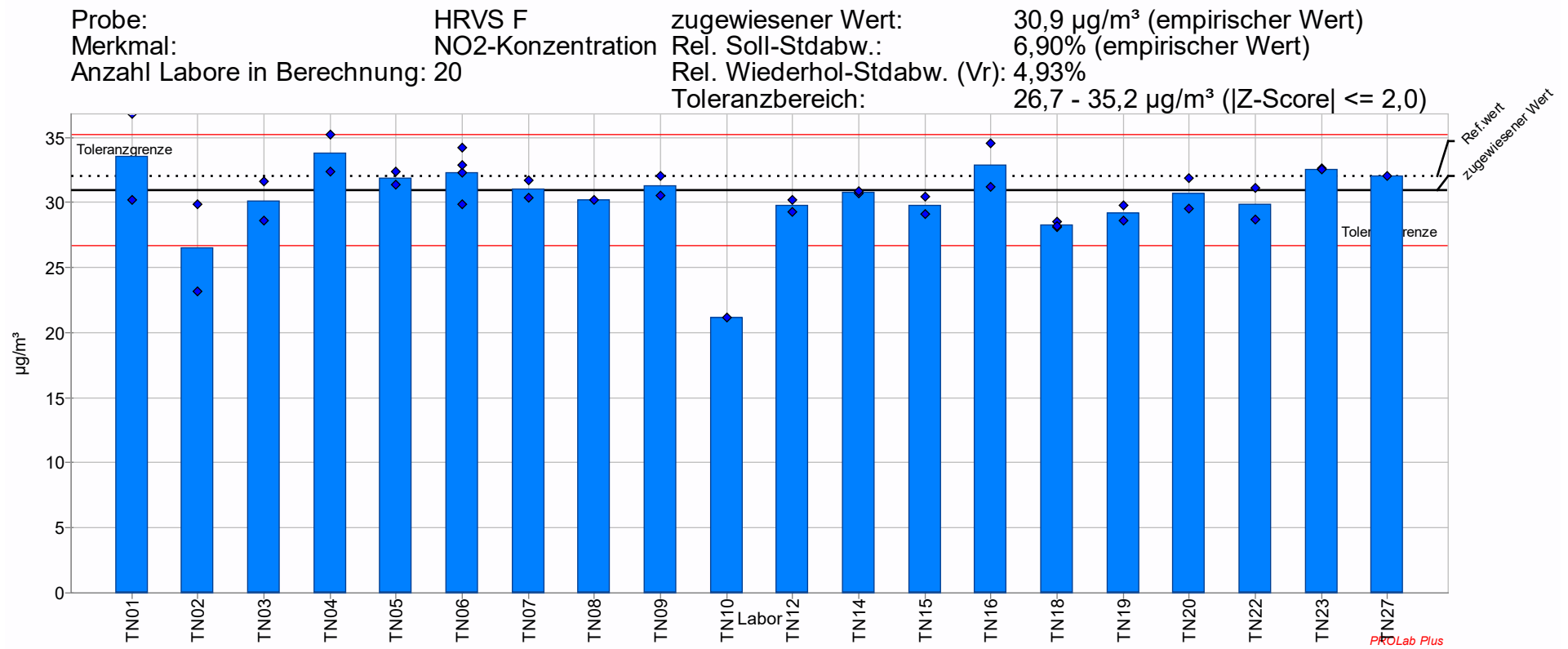


Abbildung 55: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus F

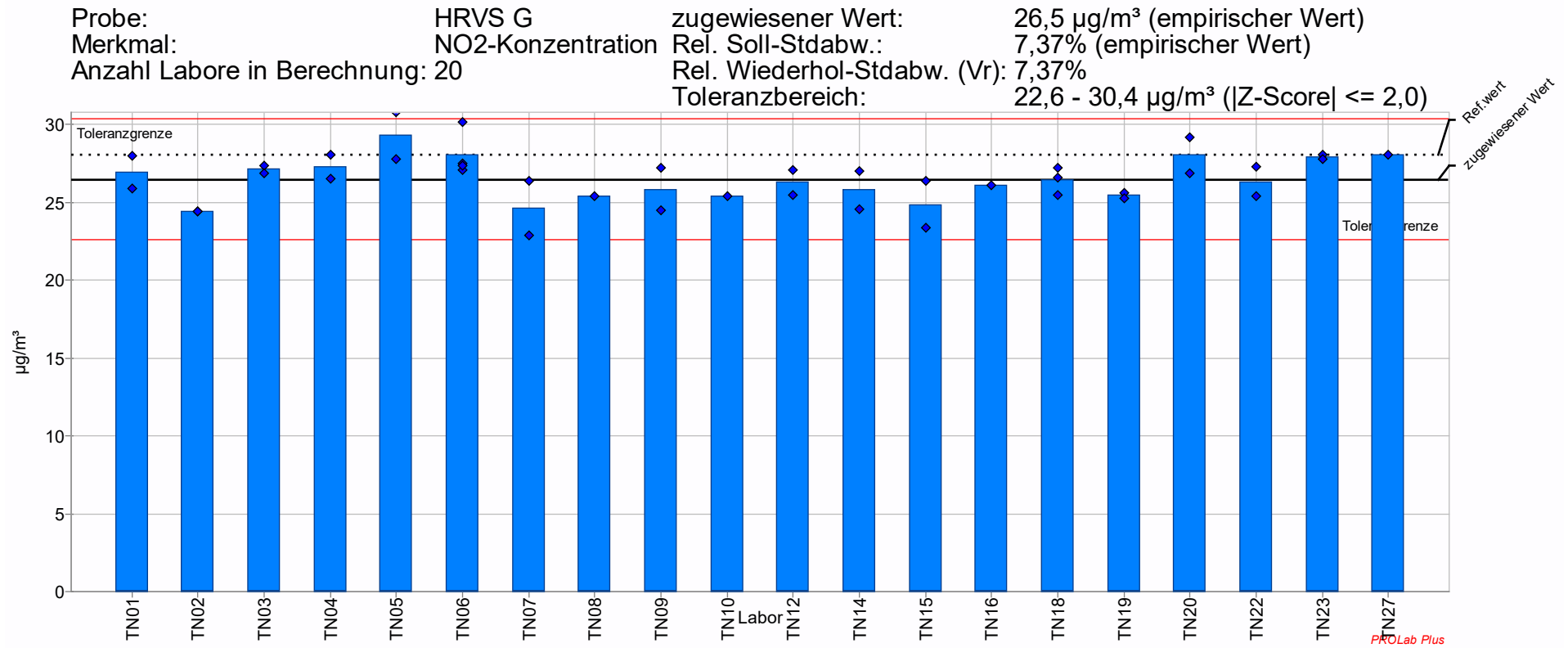


Abbildung 56: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus G

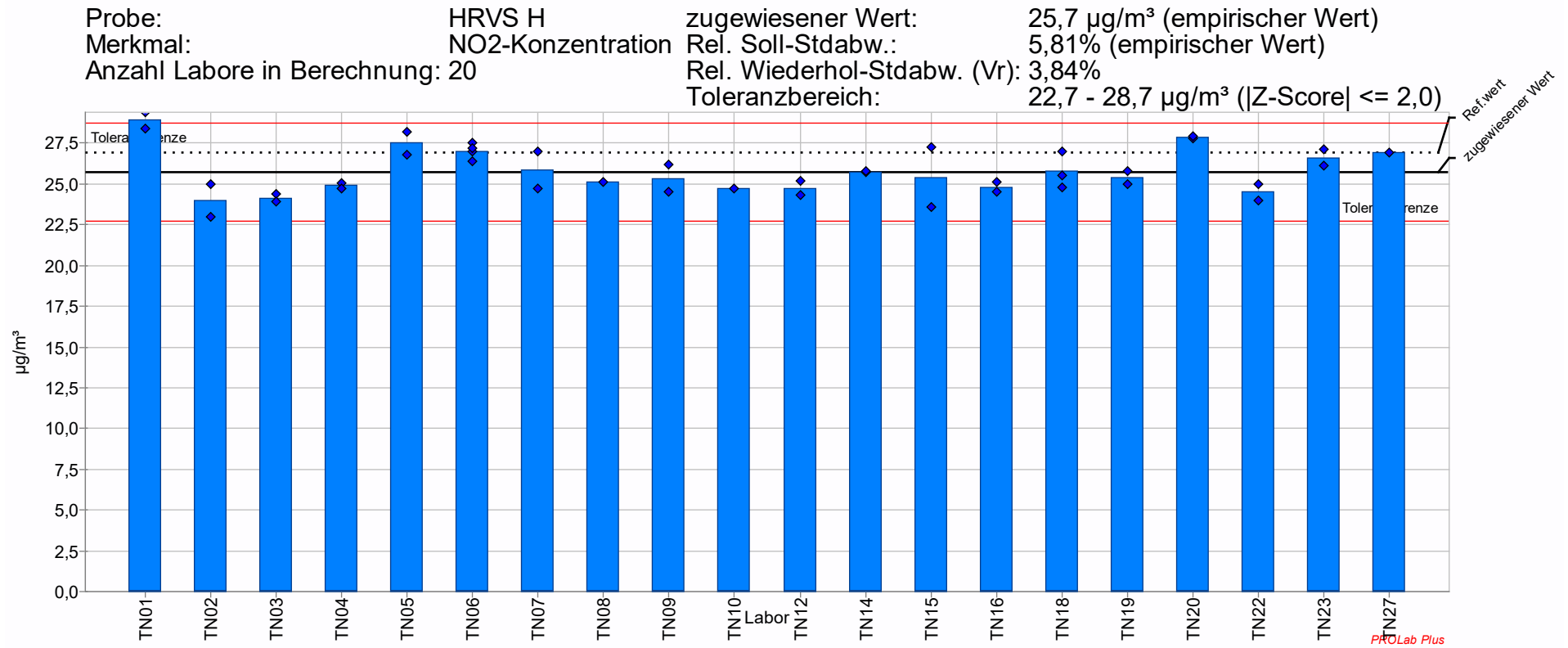


Abbildung 57: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus H

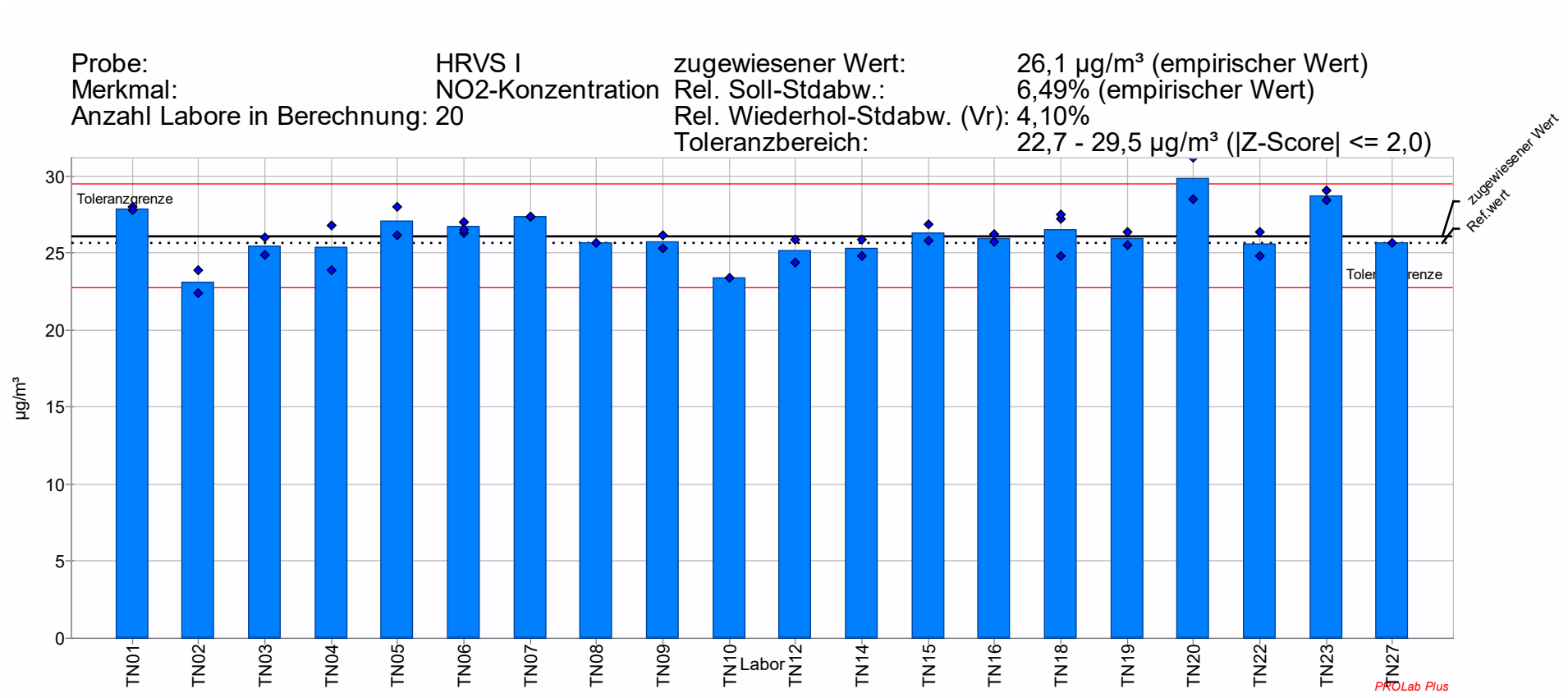


Abbildung 58: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus I

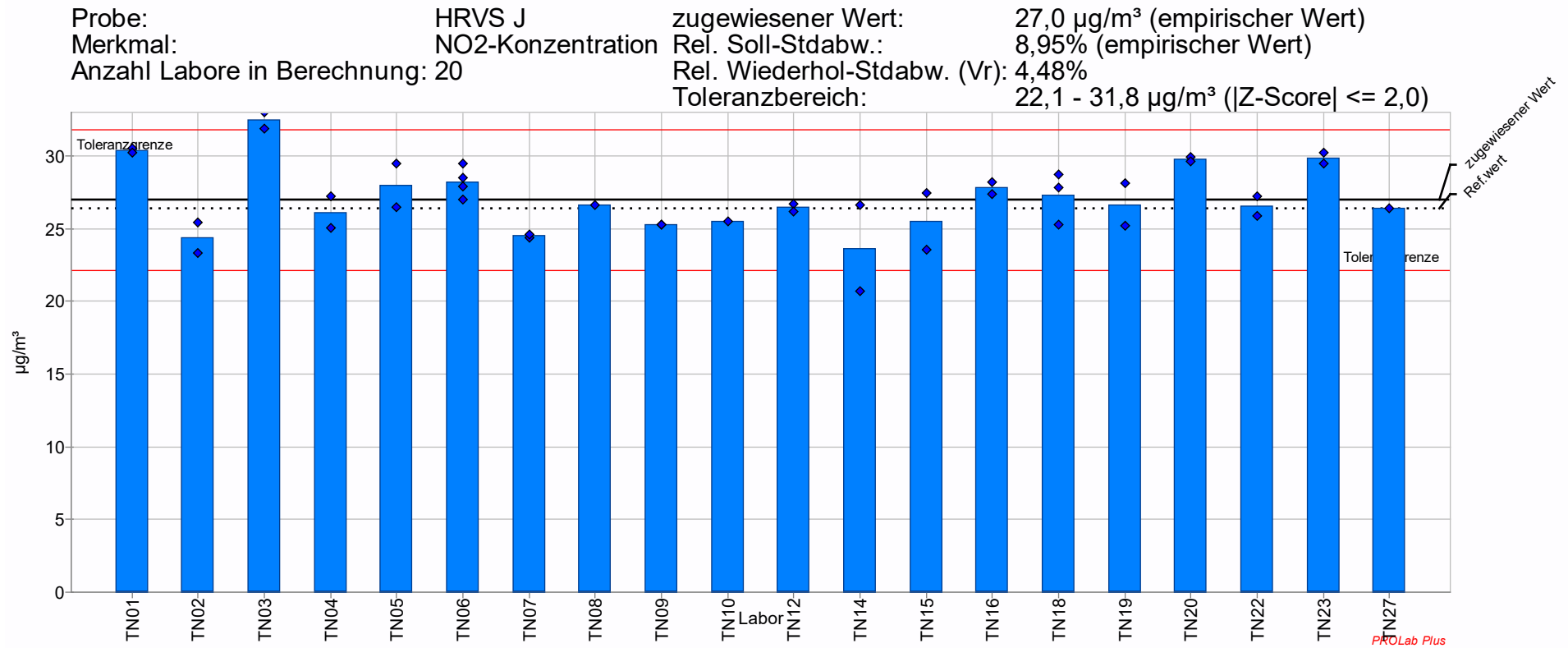


Abbildung 59: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus J

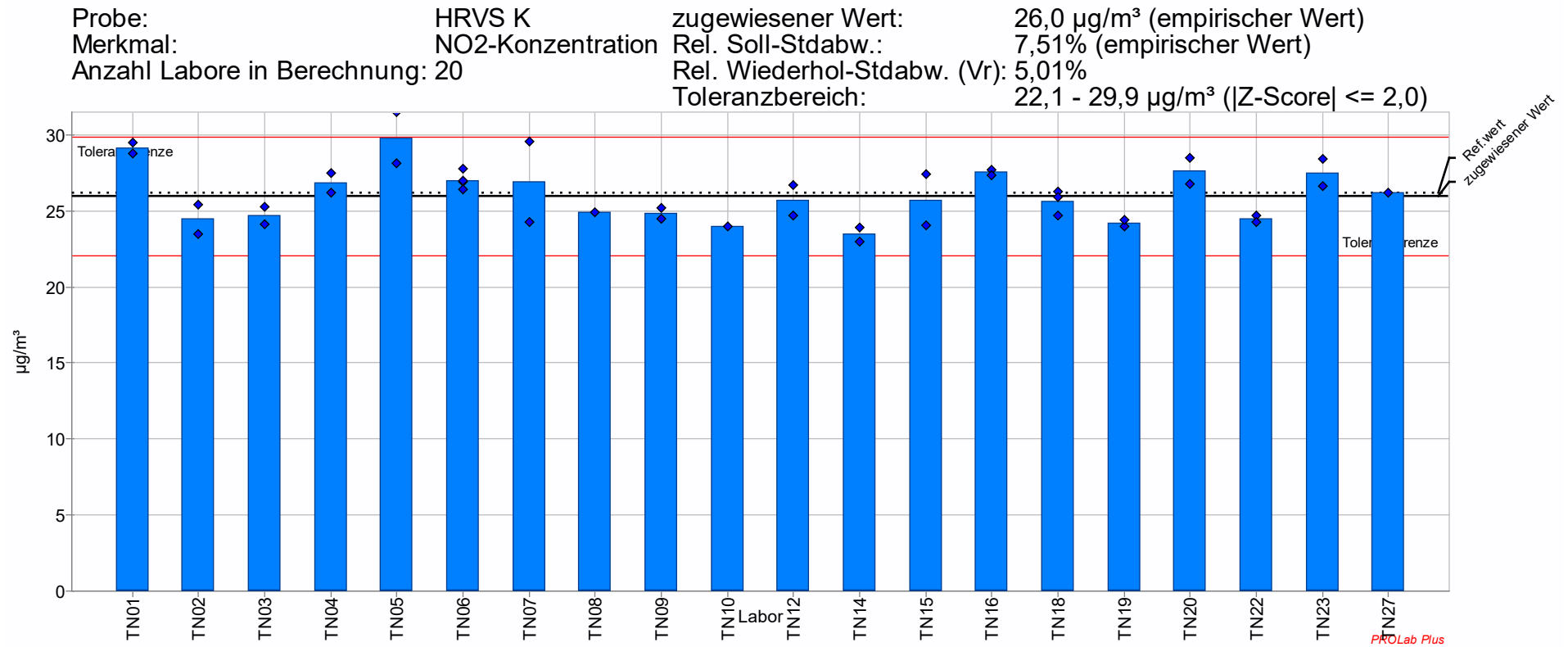


Abbildung 60: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus K

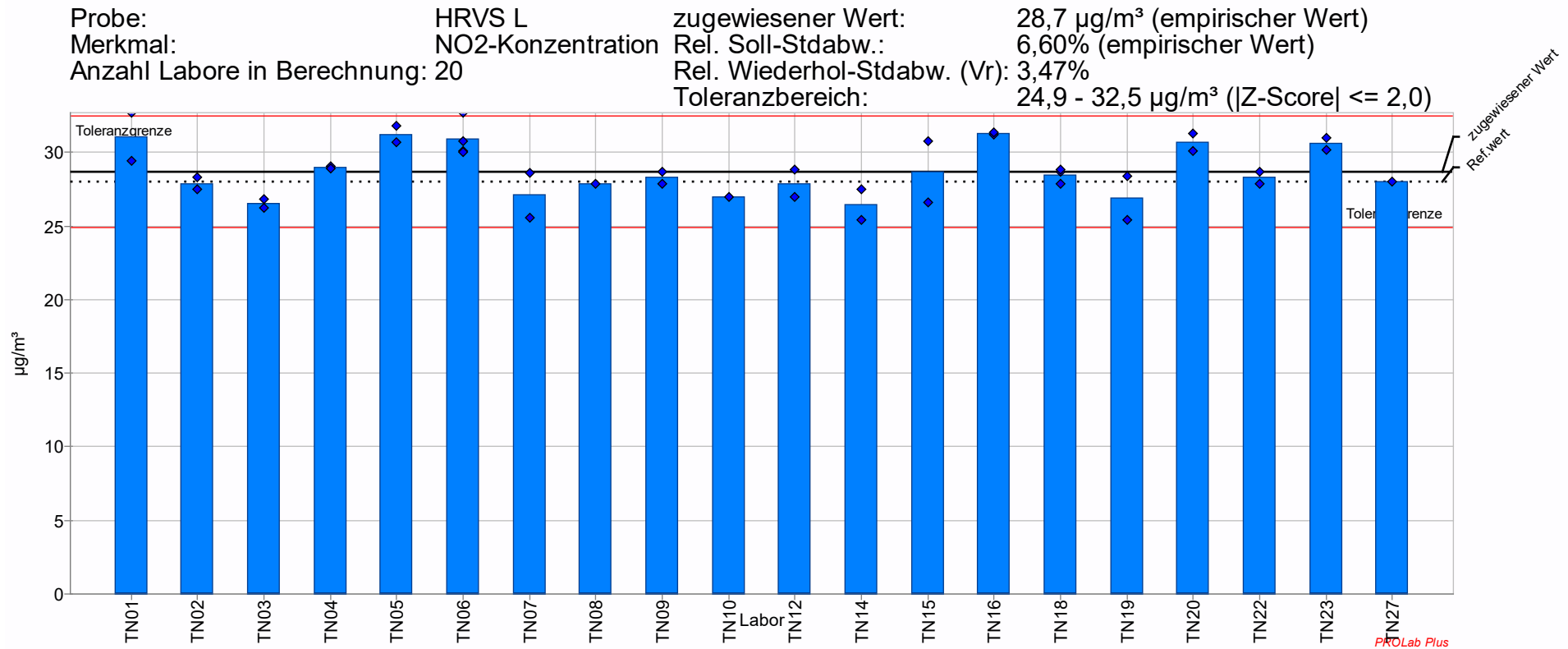


Abbildung 61: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus L

Probe: VESN A zugewiesener Wert: 33,5 µg/m³ (empirischer Wert)
 Merkmal: NO₂-Konzentration Rel. Soll-Stdabw.: 9,48% (empirischer Wert)
 Anzahl Labore in Berechnung: 20 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): 4,26%
 Toleranzbereich: 27,1 - 39,8 µg/m³ (|Z-Score| <= 2,0)

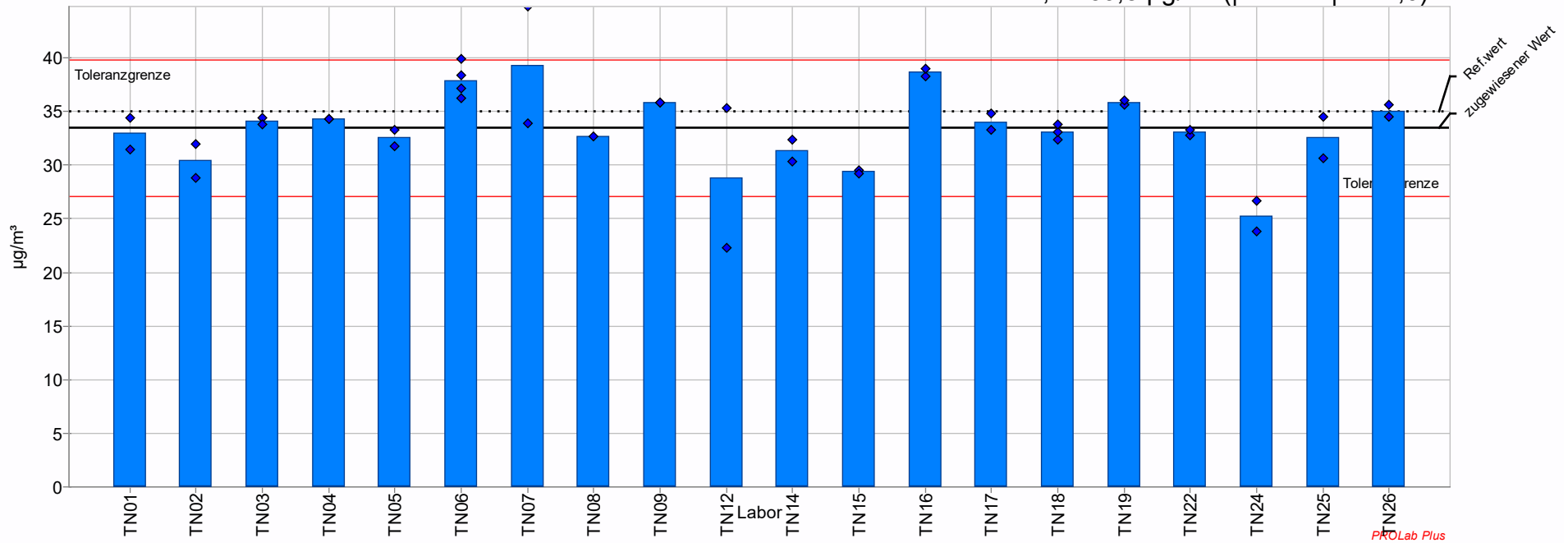


Abbildung 62: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus A

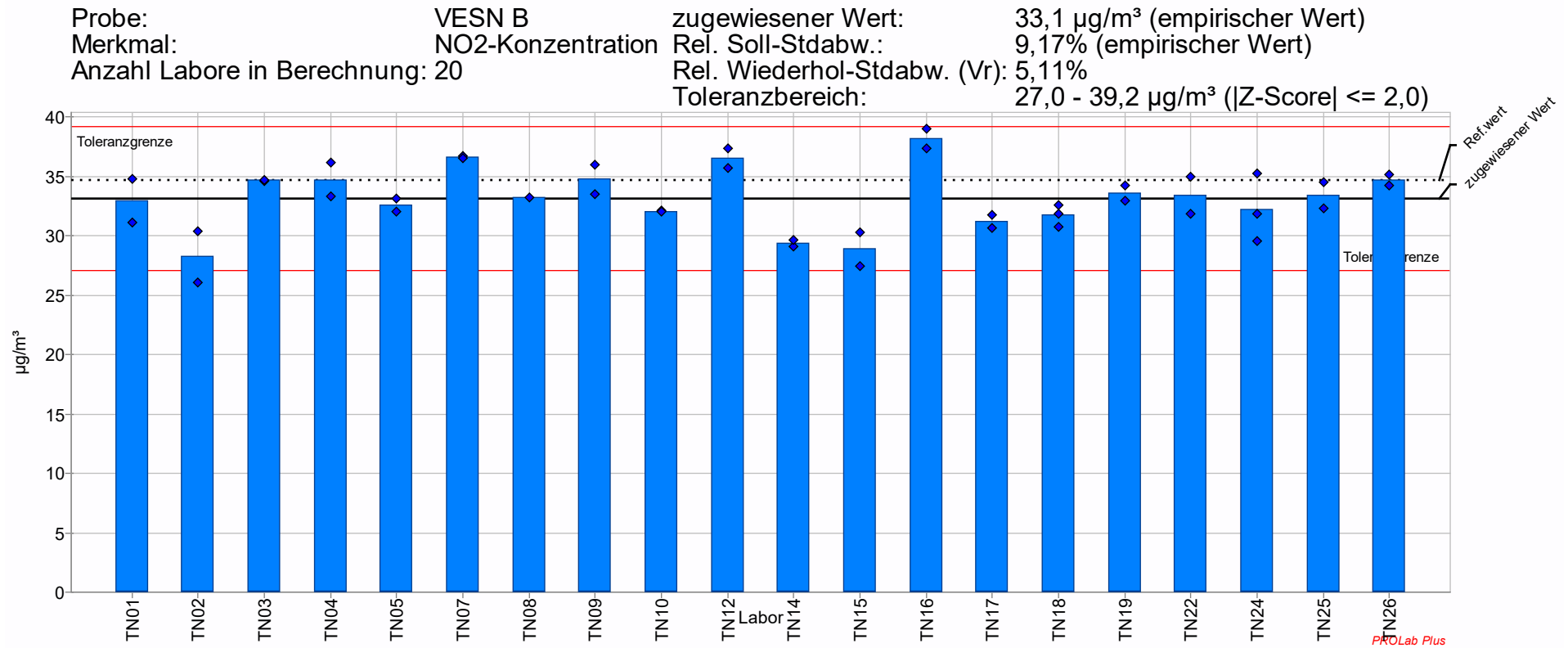


Abbildung 63: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus B

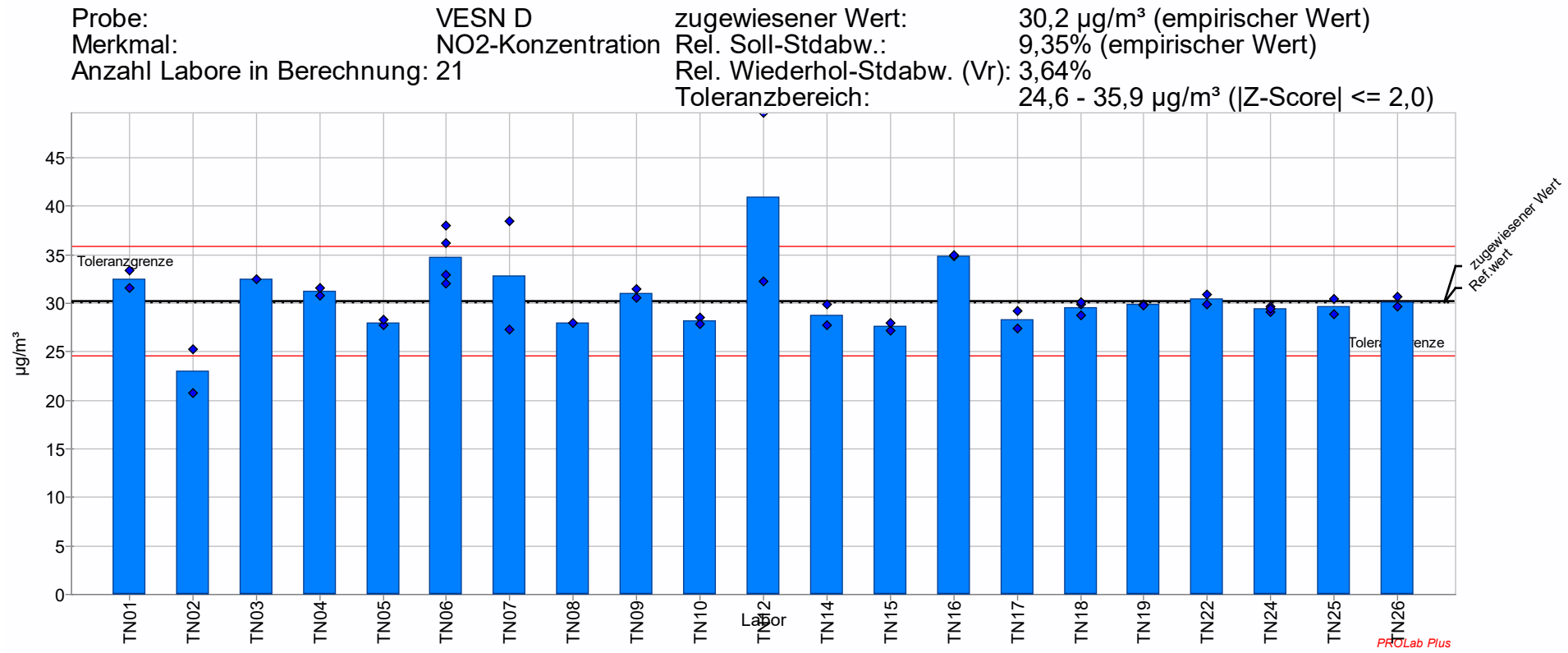


Abbildung 65: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus D

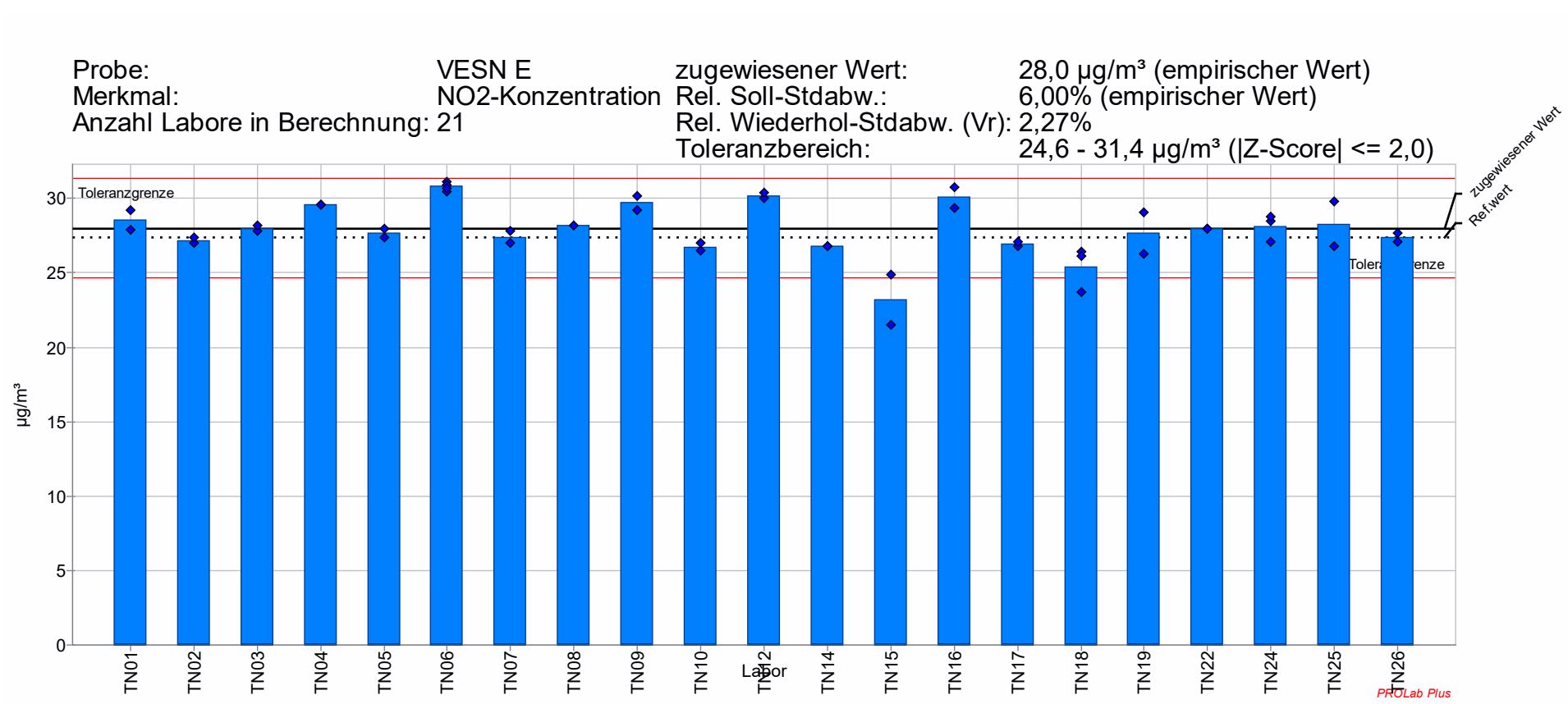


Abbildung 66: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus E

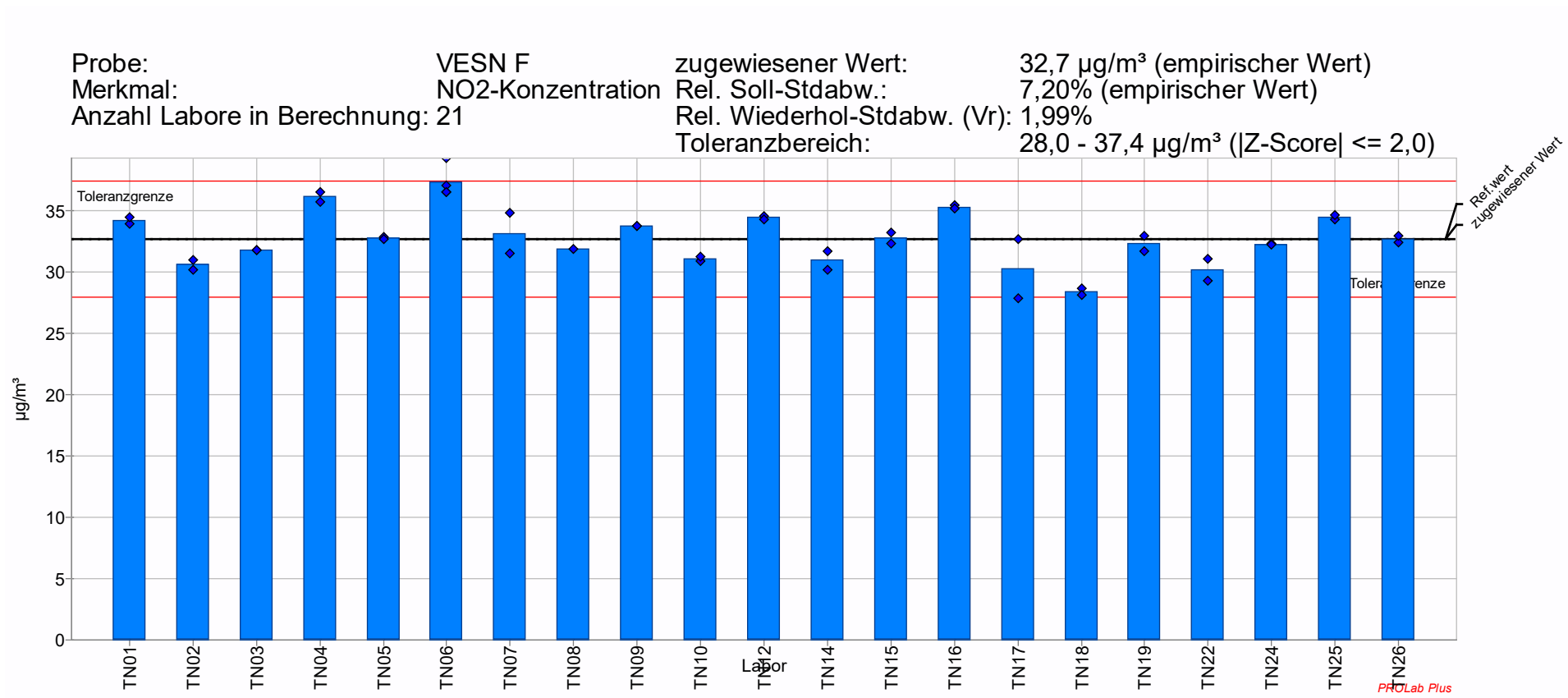


Abbildung 67: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus F

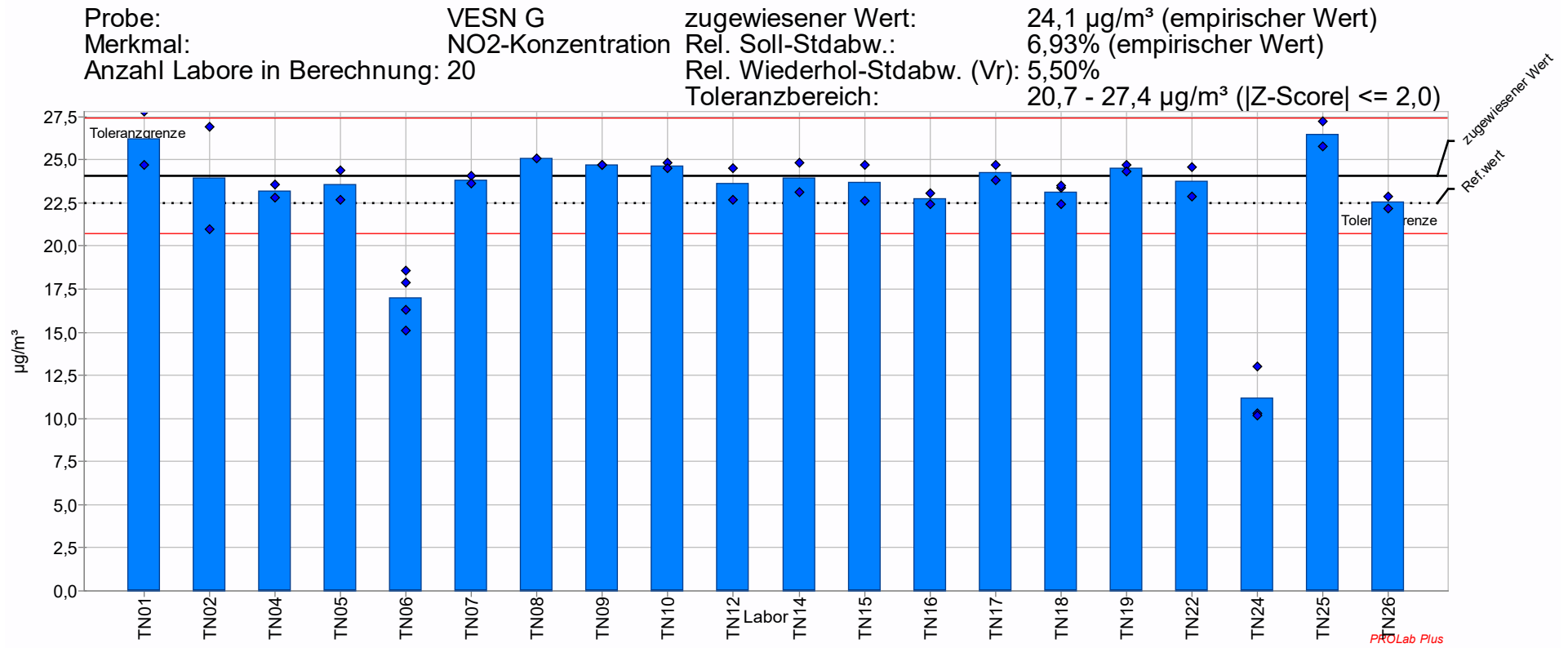


Abbildung 68: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus G

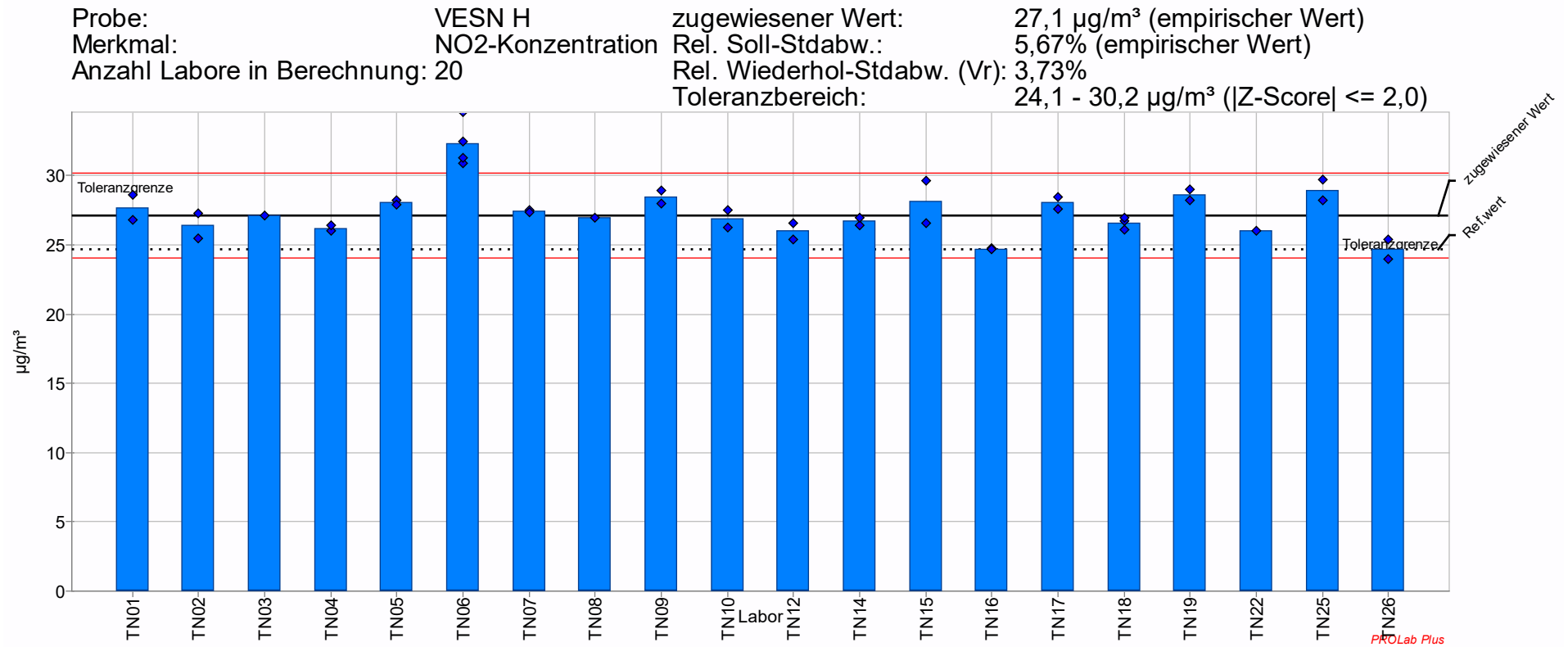


Abbildung 69: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus H

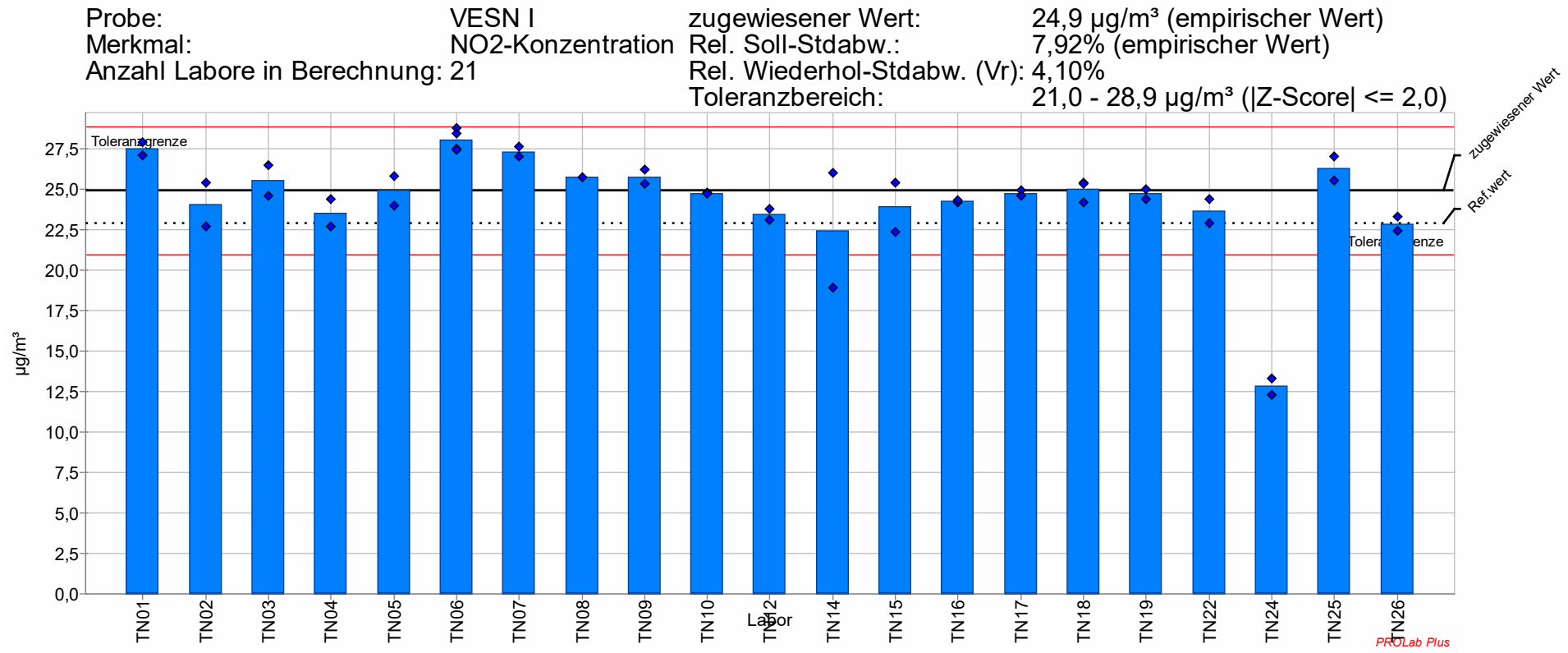


Abbildung 70: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus I

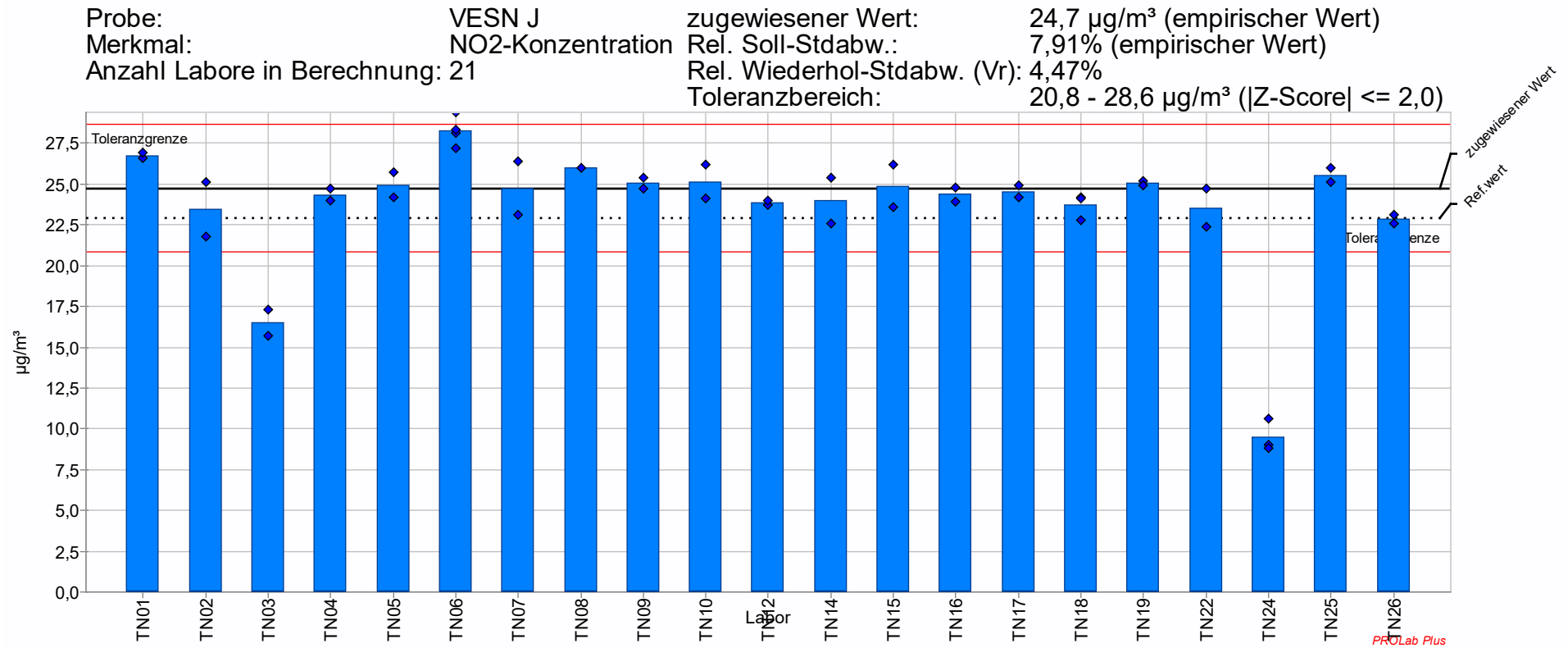


Abbildung 71: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus J

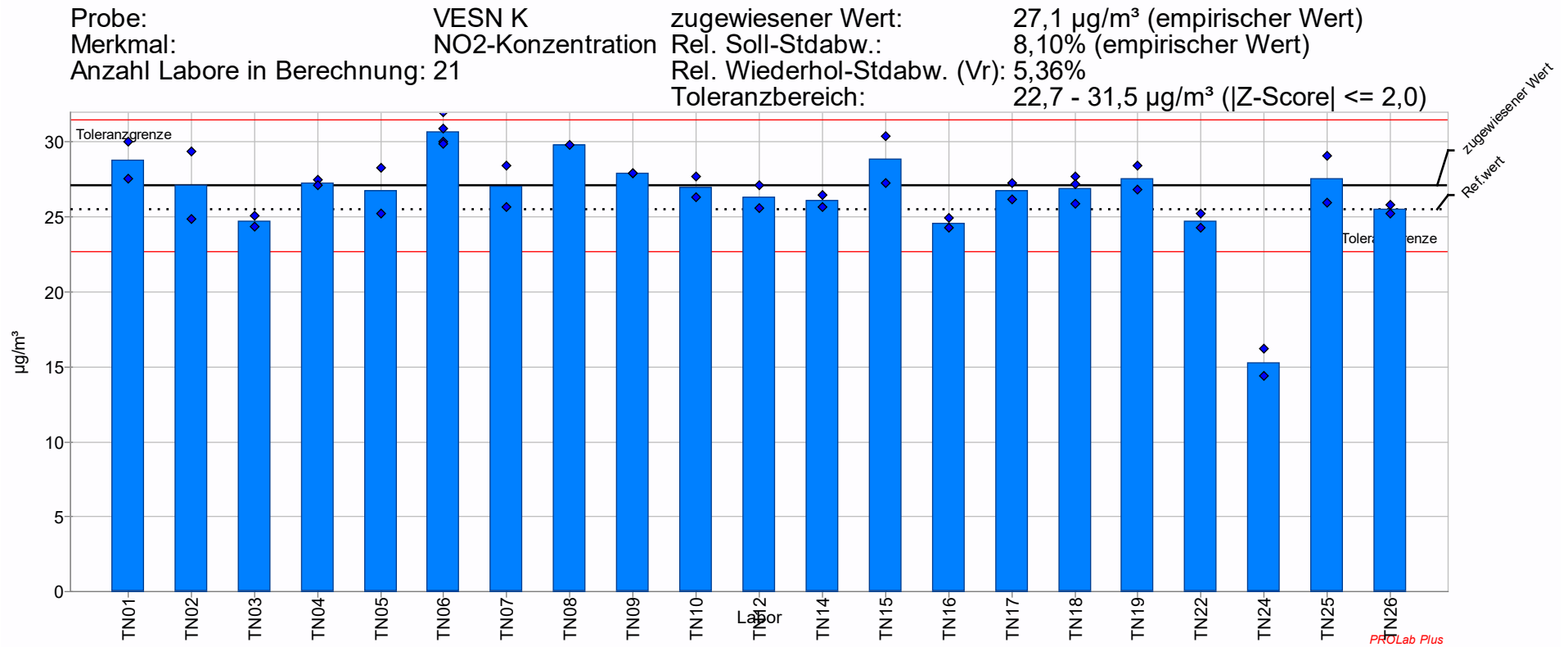


Abbildung 72: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus K

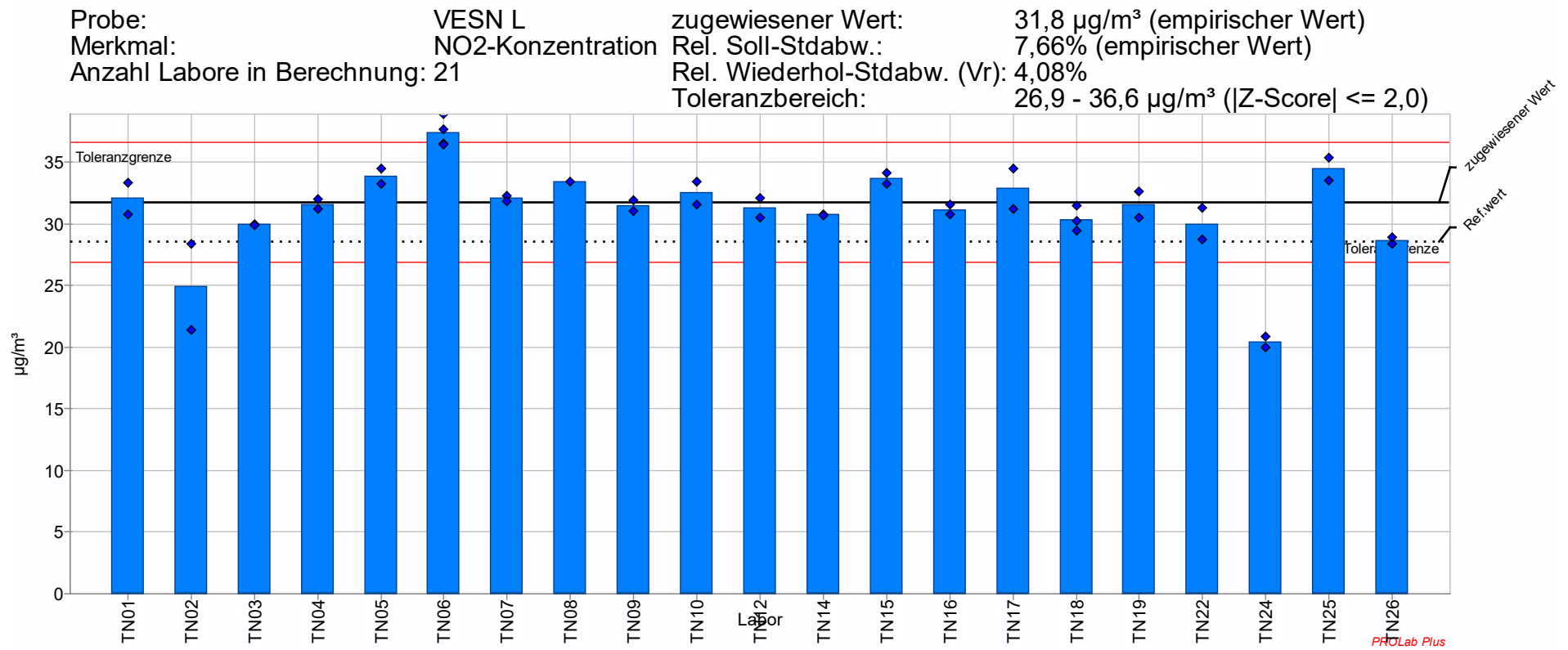


Abbildung 73: Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus L

Anhang 2: Messwerte der TN**Tabelle 14:** Messwerte ELAN

	ELAN A	ELAN B	ELAN C	ELAN D	ELAN E	ELAN F	ELAN G	ELAN H	ELAN I	ELAN J	ELAN K	ELAN L
Einheit	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³
TN01	30,4	33,5	29,3	22,6	32,7	28,5	22,2	18,1	22,9	19,7	18,5	20,9
TN02	26,1	29,8	27,8	20,9	28,1	27,9	20,1	14,9	19,7	16,5	15,6	18,8
TN03	28,7	34,8	30,9	22,8	30,1	28,6			20	20,7	12,9	18,1
TN04	30,8	34	32,9	22,5	31,8	31,8	20,9	13,7	21,8	18	16,6	21
TN05	29,4	30,7	27,9	21	30,4	25,6	20,5	13,9	19,4	17	14,6	19,6
TN06	29,5	32,7	31,8	23,6	32,6	29,2	22,1	14,8	21,2	19,2	15,7	21,4
TN07	30,9	32,4	33,7	26,4	28,7	29,4	19,4	13,9	21,1	17,9	12,4	20,1
TN08	27,3	29,4	28	20,6	27	27	19,8	14	19,8	17,2	14,7	19,3
TN09	28,8	31,1	27,7	21,4	28,9	28,9	19,6	14,2	19,4	16,1	12,7	17,1
TN10		27,6	26,7	20,7	27,8	27,2	18,4	13,8	18,8	14,2		18,9
TN12	30,1	31,6	30,5	21,5	30,6	28,3	19,4	14,6	18,8	18,6	15,8	21,1
TN14	27,3	28,9	26,6	20,5	26,4	27,5	19,4	14	18,1	14,8	13,8	18,4
TN15	29,3	32,7	28,7	22	29,6	32	22	14,2	24,9	21,9	18,1	23,8
TN16	30,8	35,2	34,9	26,4	32,2	30,4	20,9	15	21,4	18,6	15,7	21
TN17	29	31,9	27	21,3	30,8	30,2		13,7	19,4	16,9	14,1	19,5
TN18	27,6	29,7	29	20,8	26,3	26,1	19,5	14,3	20	17,6	14,9	19,7
TN19	30,1	31,1	27,6	21,6	27,4	27,8	20,3	14,5	20,6	17,4	15,3	20,3
TN20												
TN22	27,2	29,8	28,5	21,4	28,6	28,1	19,1	13,8	18,8	17	14,1	18,7
TN23												
TN24	25,4	31,1	22,1	19,5	29,1	21,4	17,8		17,4	12,6	10,1	16,3
TN25	28,8	32	28,4	21,3	30,4	29,2	20,4		20,4	17,8	14,9	21,3
TN26	30,9	33,3	29,8	23,5	30,2	30,7	22	15,4	22,3	18,9	16,1	21,4

Tabelle 15: Messwerte HRVS

Probe	HRVS A	HRVS B	HRVS C	HRVS D	HRVS E	HRVS F	HRVS G	HRVS H	HRVS I	HRVS J	HRVS K	HRVS L
Einheit	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³
TN01	33,5	36,3	32,5	30,6	29,9	33,5	26,9	28,9	27,9	30,4	29,1	31,1
TN02	29,2	31,6	27,4	28,3	26,8	26,5	24,4	24,0	23,1	24,4	24,4	27,9
TN03	30,9	36,7	33,2	29,4	28,6	30,1	27,1	24,1	25,4	32,5	24,7	26,5
TN04	31,0	34,5	32,6	30,0	28,9	33,8	27,3	24,9	25,4	26,1	26,9	29,0
TN05	31,2	33,8	34,5	30,6	30,3	31,9	29,3	27,5	27,1	28,0	29,8	31,3
TN06	32,6	36,4	31,1	29,8	31,8	32,3	28,1	27,0	26,7	28,2	27,0	30,9
TN07	32,1	35,4	37,5	32,0	32,3	31,0	24,6	25,9	27,4	24,5	27,0	27,1
TN08	28,7	32,1	31,5	27,5	27,9	30,2	25,4	25,1	25,7	26,6	24,9	27,9
TN09	31,1	34,3	32,3	29,4	28,8	31,3	25,9	25,4	25,8	25,3	24,9	28,3
TN10	25,5	31,8	29,1	28,9	27,5	21,2	25,4	24,7	23,4	25,5	24,0	27,0
TN12	31,1	34,2	31,6	29,8	30,2	29,8	26,3	24,8	25,1	26,4	25,7	27,9
TN14	25,6	31,4	29,6	27,6	27,3	30,8	25,8	25,8	25,4	23,6	23,4	26,4
TN15	25,7	27,2	28,3	26,5	26,4	29,8	24,9	25,4	26,3	25,5	25,7	28,7
TN16	34,3	35,8	36,4	33,2	31,9	32,9	26,1	24,8	26,0	27,8	27,5	31,3
TN18	29,8	33,3	32,8	28,4	26,3	28,3	26,4	25,8	26,5	27,3	25,6	28,5
TN19	29,9	31,0	29,6	28,0	28,3	29,2	25,5	25,4	25,9	26,6	24,2	26,9
TN20	31,0	34,0	32,0	30,9	29,1	30,7	28,0	27,9	29,9	29,8	27,6	30,7
TN22	28,1	34,3	30,9	28,8	28,1	29,9	26,4	24,5	25,6	26,5	24,5	28,3
TN23	32,6	34,4	30,6	31,3	30,9	32,5	28,0	26,6	28,8	29,9	27,5	30,6
TN27	34,1	36,7	34,6	32,1	29,7	32,0	28,1	26,9	25,7	26,4	26,2	28,0

Tabelle 16: Messdaten VESN

Probe	VESN A	VESN B	VESN C	VESN D	VESN E	VESN F	VESN G	VESN H	VESN I	VESN J	VESN K	VESN L
Einheit	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³
TN01	33,0	33,0	35,3	32,5	28,5	34,2	26,3	27,7	27,5	26,8	28,8	32,0
TN02	30,4	28,3	30,4	23,0	27,2	30,6	23,9	26,4	24,0	23,5	27,1	24,9
TN03	34,1	34,7	34,5	32,5	28,0	31,8		27,1	25,6	16,5	24,8	29,9
TN04	34,3	34,7	34,7	31,2	29,6	36,1	23,2	26,2	23,5	24,3	27,3	31,6
TN05	32,5	32,5	29,8	28,0	27,7	32,8	23,5	28,0	24,9	24,9	26,8	33,9
TN06	37,9		33,1	34,8	30,8	37,4	17,0	32,3	28,0	28,3	30,7	37,4
TN07	39,3	36,6	36,2	32,9	27,4	33,1	23,9	27,4	27,3	24,8	27,0	32,0
TN08	32,7	33,2	30,0	28,0	28,2	31,9	25,1	27,0	25,7	26,0	29,8	33,4
TN09	35,8	34,8	33,7	30,9	29,7	33,8	24,7	28,4	25,8	25,0	27,9	31,4
TN10		32,0	30,5	28,2	26,8	31,1	24,6	26,9	24,8	25,1	27,0	32,5
TN12	28,8	36,5	33,9	40,9	30,2	34,5	23,6	26,0	23,5	23,9	26,4	31,3
TN14	31,4	29,4	24,5	28,8	26,8	30,9	24,0	26,7	22,4	24,0	26,1	30,8
TN15	29,4	28,9	29,3	27,6	23,2	32,8	23,7	28,1	23,9	24,9	28,8	33,7
TN16	38,6	38,2	38,1	34,9	30,1	35,3	22,7	24,7	24,2	24,4	24,6	31,1
TN17	34,0	31,1	30,5	28,3	27,0	30,3	24,3	28,1	24,8	24,5	26,8	32,9
TN18	33,1	31,7	31,8	29,6	25,4	28,4	23,1	26,6	25,0	23,7	26,9	30,4
TN19	35,8	33,5	33,0	29,9	27,7	32,4	24,5	28,6	24,7	25,0	27,6	31,6
TN22	33,0	33,4	31,9	30,4	28,0	30,2	23,8	26,0	23,6	23,5	24,8	30,0
TN24	25,3	32,2	31,4	29,4	28,1	32,3	11,2		12,8	9,5	15,3	20,4
TN25	32,5	33,4	31,8	29,6	28,3	34,5	26,5	28,9	26,3	25,6	27,6	34,5
TN26	35,0	34,7	32,1	30,1	27,4	32,7	22,5	24,7	22,9	22,9	25,5	28,6

Anhang 3: Übersicht der erzielten Bewertungen (z-scores)

Tabelle 17: z-scores Station ELAN

Probe	ELAN A	ELAN B	ELAN C	ELAN D	ELAN E	ELAN F	ELAN G	ELAN H	ELAN I	ELAN J	ELAN K	ELAN L
TN	Z _i	Z _i	Z _i	Z _i	Z _i	Z _i	Z _i	Z _i	Z _i	Z _i	Z _i	Z _i
TN01	0,8	0,8	0,1	0,7	1,4	0,0	1,6	5,9	1,5	1,1	1,9	0,6
TN02	-1,4	-0,7	-0,5	-0,6	-0,6	-0,3	-0,1	1,0	-0,3	-0,6	0,4	-0,6
TN03	-0,1	1,3	0,7	0,8	0,3	0,0	-	-	-0,1	1,6	-1,0	-1,0
TN04	1,0	1,0	1,4	0,6	1,0	1,5	0,6	-0,8	0,9	0,2	0,9	0,7
TN05	0,2	-0,4	-0,4	-0,5	0,4	-1,4	0,2	-0,5	-0,5	-0,3	-0,2	-0,1
TN06	0,3	0,4	1,0	1,4	1,3	0,3	1,5	0,9	0,6	0,8	0,4	0,9
TN07	1,0	0,3	1,7	3,6	-0,4	0,4	-0,6	-0,6	0,5	0,2	-1,2	0,2
TN08	-0,9	-0,9	-0,4	-0,8	-1,1	-0,7	-0,3	-0,4	-0,2	-0,2	-0,1	-0,3
TN09	-0,1	-0,2	-0,5	-0,2	-0,3	0,2	-0,5	-0,1	-0,4	-0,8	-1,1	-1,6
TN10	-	-1,6	-0,9	-0,8	-0,8	-0,6	-1,4	-0,8	-0,8	-1,7	-	-0,5
TN12	0,6	0,0	0,5	-0,1	0,5	-0,1	-0,6	0,4	-0,8	0,5	0,5	0,7
TN14	-0,9	-1,1	-0,9	-0,9	-1,3	-0,5	-0,7	-0,4	-1,2	-1,4	-0,5	-0,8
TN15	0,2	0,4	-0,1	0,2	0,0	1,6	1,4	-0,1	2,6	2,2	1,6	2,3
TN16	1,0	1,5	2,1	3,5	1,2	0,8	0,6	1,1	0,7	0,5	0,4	0,7
TN17	0,0	0,1	-0,7	-0,3	0,5	0,8	-	-1,0	-0,5	-0,4	-0,4	-0,2
TN18	-0,7	-0,8	0,0	-0,7	-1,4	-1,2	-0,6	0,1	-0,1	0,0	0,0	-0,1
TN19	0,6	-0,2	-0,5	-0,1	-0,9	-0,4	0,0	0,4	0,2	-0,1	0,2	0,3
TN20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN22	-0,9	-0,7	-0,2	-0,2	-0,4	-0,2	-0,9	-0,7	-0,8	-0,3	-0,4	-0,6
TN23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN24	-1,8	-0,2	-2,5	-1,6	-0,2	-3,3	-1,9	-	-1,6	-2,5	-2,4	-2,0
TN25	-0,1	0,2	-0,2	-0,3	0,4	0,3	0,2	-	0,1	0,1	0,0	0,8
TN26	1,0	0,7	0,3	1,4	0,3	1,0	1,4	1,8	1,1	0,7	0,6	0,9
TN27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 18: z-scores Station HRVS

Probe	HRVS A	HRVS B	HRVS C	HRVS D	HRVS E	HRVS F	HRVS G	HRVS H	HRVS I	HRVS J	HRVS K	HRVS L
TN	z _i	z _i	z _i	z _i	z _i	z _i	z _i	z _i	z _i	z _i	z _i	z _i
TN01	1,2	1,0	0,2	0,5	0,4	1,2	0,2	2,1	1,1	1,4	1,6	1,2
TN02	-0,6	-0,9	-1,6	-0,6	-1,1	-2,1	-1,1	-1,1	-1,8	-1,1	-0,8	-0,4
TN03	0,1	1,1	0,5	-0,1	-0,2	-0,4	0,3	-1,0	-0,4	2,3	-0,7	-1,2
TN04	0,2	0,2	0,3	0,2	-0,1	1,3	0,4	-0,5	-0,5	-0,3	0,4	0,2
TN05	0,2	-0,1	1,0	0,5	0,6	0,5	1,4	1,2	0,6	0,4	2,0	1,3
TN06	0,8	1,0	-0,2	0,1	1,3	0,7	0,8	0,9	0,3	0,5	0,5	1,2
TN07	0,6	0,6	2,1	1,2	1,5	0,1	-0,9	0,1	0,8	-1,0	0,5	-0,9
TN08	-0,8	-0,7	-0,1	-1,0	-0,5	-0,3	-0,6	-0,4	-0,2	-0,2	-0,6	-0,4
TN09	0,2	0,1	0,2	-0,1	-0,1	0,1	-0,3	-0,2	-0,2	-0,7	-0,6	-0,2
TN10	-2,1	-0,8	-1,0	-0,4	-0,7	-4,6	-0,6	-0,7	-1,6	-0,6	-1,0	-0,9
TN12	0,2	0,1	-0,1	0,1	0,5	-0,6	-0,1	-0,6	-0,6	-0,2	-0,1	-0,4
TN14	-2,0	-1,0	-0,8	-1,0	-0,8	-0,1	-0,3	0,0	-0,5	-1,4	-1,3	-1,2
TN15	-2,0	-2,7	-1,3	-1,5	-1,2	-0,5	-0,8	-0,2	0,1	-0,6	-0,1	0,0
TN16	1,5	0,8	1,6	1,7	1,3	0,9	-0,2	-0,6	-0,1	0,3	0,8	1,4
TN17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN18	-0,3	-0,2	0,4	-0,6	-1,3	-1,2	0,0	0,0	0,2	0,1	-0,2	-0,1
TN19	-0,3	-1,1	-0,8	-0,8	-0,3	-0,8	-0,5	-0,2	-0,1	-0,1	-0,9	-1,0
TN20	0,2	0,1	0,0	0,6	0,0	-0,1	0,8	1,4	2,2	1,2	0,9	1,1
TN22	-1,0	0,1	-0,3	-0,4	-0,4	-0,5	-0,1	-0,8	-0,3	-0,2	-0,8	-0,2
TN23	0,8	0,2	-0,4	0,8	0,9	0,8	0,8	0,6	1,6	1,2	0,8	1,0
TN24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN27	1,4	1,1	1,0	1,2	0,3	0,5	0,8	0,8	-0,2	-0,2	0,1	-0,4

Tabelle 19: z-scores Station VESN

Probe	VESN A	VESN B	VESN C	VESN D	VESN E	VESN F	VESN G	VESN H	VESN I	VESN J	VESN K	VESN L
TN	z_i	z_i	z_i	z_i	z_i	z_i	z_i	z_i	z_i	z_i	z_i	z_i
TN01	-0,2	-0,1	1,1	0,8	0,3	0,6	1,3	0,4	1,3	1,0	0,8	0,1
TN02	-1,0	-1,6	-0,7	-2,6	-0,5	-0,9	-0,1	-0,5	-0,4	-0,7	0,0	-2,8
TN03	0,2	0,5	0,8	0,8	0,0	-0,4	-	0,0	0,3	-4,2	-1,1	-0,7
TN04	0,3	0,5	0,8	0,3	0,9	1,5	-0,5	-0,6	-0,7	-0,2	0,1	-0,1
TN05	-0,3	-0,2	-0,9	-0,8	-0,2	0,0	-0,3	0,6	0,0	0,1	-0,2	0,9
TN06	1,4	-	0,3	1,6	1,7	2,0	-4,3	3,4	1,6	1,8	1,6	2,3
TN07	1,9	1,1	1,4	0,9	-0,4	0,2	-0,1	0,2	1,2	0,0	0,0	0,1
TN08	-0,2	0,0	-0,8	-0,8	0,1	-0,3	0,6	-0,1	0,4	0,6	1,2	0,7
TN09	0,7	0,5	0,5	0,2	1,0	0,5	0,4	0,8	0,4	0,2	0,4	-0,1
TN10	-	-0,4	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	0,3	-0,2	-0,1	0,2	0,0	0,3
TN12	-1,5	1,1	0,6	3,8	1,3	0,7	-0,3	-0,7	-0,7	-0,5	-0,3	-0,2
TN14	-0,7	-1,2	-2,8	-0,5	-0,7	-0,7	-0,1	-0,3	-1,2	-0,4	-0,5	-0,4
TN15	-1,3	-1,4	-1,1	-0,9	-2,9	0,0	-0,2	0,6	-0,5	0,1	0,8	0,8
TN16	1,6	1,7	2,1	1,6	1,2	1,1	-0,8	-1,6	-0,3	-0,2	-1,1	-0,3
TN17	0,2	-0,6	-0,6	-0,7	-0,6	-1,0	0,1	0,6	-0,1	-0,1	-0,2	0,5
TN18	-0,1	-0,5	-0,2	-0,2	-1,6	-1,8	-0,6	-0,4	0,0	-0,5	-0,1	-0,6
TN19	0,7	0,1	0,2	-0,1	-0,2	-0,1	0,3	0,9	-0,1	0,2	0,2	-0,1
TN20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN22	-0,1	0,1	-0,1	0,1	0,0	-1,1	-0,2	-0,7	-0,6	-0,6	-1,1	-0,7
TN23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN24	-2,6	-0,3	-0,3	-0,3	0,1	-0,2	-7,7	-	-6,1	-7,8	-5,4	-4,6
TN25	-0,3	0,1	-0,2	-0,2	0,2	0,8	1,4	1,2	0,7	0,4	0,2	1,1
TN26	0,5	0,5	-0,1	0,0	-0,4	0,0	-0,9	-1,6	-1,0	-1,0	-0,7	-1,3
TN27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Anhang 4: Übersicht der E_n-scores

Tabelle 20: E_n-scores Station ELAN

Probe	ELAN A	ELAN B	ELAN C	ELAN D	ELAN E	ELAN F	ELAN G	ELAN H	ELAN I	ELAN J	ELAN K	ELAN L
TN	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n
TN01	-0,1	0,0	-0,1	-0,2	0,6	-0,5	0,0	0,5	0,1	0,2	0,6	-0,1
TN02	-4,2	-2,3	-1,9	-2,2	-2,2	-2,8	-2,4	-1,6	-1,3	-1,0	-0,3	-1,1
TN03	-0,8	0,4	0,3	-0,3	0,0	-0,8	-	-	-1,1	0,8	-2,1	-1,7
TN04	-0,1	0,6	2,3	-	0,7	0,5	-0,4	-5,8	-0,6	-0,3	-	-
TN05	-0,4	-0,7	-0,6	-1,0	0,1	-1,6	-0,6	-1,2	-1,3	-0,9	-0,9	-0,8
TN06	-0,8	-0,3	0,4	0,0	1,0	-0,5	0,1	-0,9	-0,7	0,1	-0,4	0,0
TN07	0,0	-0,2	0,6	0,5	-0,2	-0,2	-0,4	-0,3	-0,2	-0,2	-0,6	-0,2
TN08	-0,5	-0,5	-0,3	-0,6	-0,5	-0,5	-0,4	-0,5	-0,5	-0,4	-0,4	-0,4
TN09	-0,4	-0,4	-0,4	-0,6	-0,3	-0,4	-0,7	-0,7	-0,8	-1,0	-1,4	-1,4
TN10	-	-3,6	-1,4	-1,5	-0,8	-1,4	-1,4	-7,1	-	-3,3	-	-3,0
TN12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN14	-0,5	-0,6	-0,5	-0,6	-0,6	-0,5	-0,5	-0,5	-0,9	-1,0	-0,6	-0,6
TN15	-0,4	-0,2	-0,3	-1,4	-0,2	0,9	0,0	-0,9	2,7	2,0	1,5	2,3
TN16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN17	-0,6	-0,4	-0,8	-0,9	0,1	-0,1	-	-1,4	-1,3	-1,0	-1,1	-0,8
TN18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN19	-0,9	-1,6	-0,8	-3,3	-2,8	-3,1	-2,2	-1,0	-2,3	-1,8	-0,8	-1,0
TN20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN22	-0,9	-0,8	-0,3	-0,5	-0,4	-0,6	-0,7	-0,5	-0,8	-0,4	-0,5	-0,6
TN23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN25	-0,6	-0,3	-0,4	-0,9	0,1	-0,4	-0,6	-	-0,8	-0,5	-0,6	-0,1
TN26	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
TN27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 21: E_n-scores Station HRVS

Probe	HRVS A	HRVS B	HRVS C	HRVS D	HRVS E	HRVS F	HRVS G	HRVS H	HRVS I	HRVS J	HRVS K	HRVS L
TN	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n
TN01	-0,1	-0,1	-0,5	-0,4	0,0	0,4	-0,3	0,5	0,5	1,0	0,7	0,7
TN02	-4,2	-3,9	-2,0	-2,6	-3,4	-0,8	-	-1,4	-1,5	-0,8	-0,8	-0,1
TN03	-1,0	0,0	-0,4	-0,9	-0,4	-0,6	-0,4	-1,1	-0,1	1,9	-0,6	-0,6
TN04	-2,7	-1,9	-1,6	-2,0	-0,8	0,4	-0,4	-2,6	-0,1	-0,1	0,3	1,2
TN05	-0,8	-0,7	0,0	-0,4	0,2	0,0	0,3	0,2	0,4	0,5	1,0	0,9
TN06	-0,4	-0,1	-1,0	-1,2	1,3	0,1	0,0	0,1	1,1	0,8	0,6	1,1
TN07	-0,3	-0,2	0,5	0,0	0,4	-0,2	-0,6	-0,2	0,3	-0,3	0,1	-0,1
TN08	-0,7	-0,6	-0,4	-0,7	-0,3	-0,2	-0,4	-0,3	0,0	0,0	-0,2	0,0
TN09	-0,5	-0,4	-0,4	-0,5	-0,2	-0,1	-0,5	-0,3	0,0	-0,2	-0,3	0,1
TN10	-6,8	-3,4	-3,7	-2,6	-1,8	-9,6	-2,8	-2,2	-2,4	-0,7	-1,9	-0,8
TN12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN14	-1,2	-0,7	-0,7	-0,7	-0,4	-0,2	-0,4	-0,2	-0,1	-0,4	-0,5	-0,2
TN15	-6,6	-3,1	-3,4	-1,5	-1,4	-1,0	-0,7	-0,3	0,4	-0,2	-0,1	0,1
TN16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN19	-3,3	-3,5	-4,2	-4,3	-1,1	-1,9	-3,6	-1,5	0,2	0,1	-2,3	-0,4
TN20	-0,8	-0,6	-0,6	-0,3	-0,1	-0,3	0,0	0,2	1,0	0,8	0,4	0,7
TN22	-1,4	-0,6	-0,8	-0,8	-0,4	-0,5	-0,4	-0,6	0,0	0,0	-0,4	0,1
TN23	-0,4	-0,6	-1,0	-0,2	0,3	0,1	0,0	-0,1	0,8	0,8	0,3	0,6
TN24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 22: E_n-scores Station VESN

Probe	VESN A	VESN B	VESN C	VESN D	VESN E	VESN F	VESN G	VESN H	VESN I	VESN J	VESN K	VESN L
TN	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n	E _n
TN01	-0,5	-0,4	0,8	0,6	0,3	0,4	0,9	0,7	1,1	0,9	0,8	0,8
TN02	-1,3	-1,4	-1,1	-1,5	-0,2	-1,6	0,2	0,9	0,4	0,2	0,4	-0,5
TN03	-0,3	0,0	0,7	0,7	0,2	-0,3	-	0,9	1,0	-3,6	-0,3	0,4
TN04	-	0,0	1,8	0,7	-	2,3	0,6	1,9	0,2	1,1	1,8	2,0
TN05	-0,6	-0,5	-0,6	-0,6	0,1	0,0	0,4	1,0	0,7	0,7	0,4	1,3
TN06	0,8	-	0,4	0,8	3,7	1,6	-1,7	2,2	3,2	2,7	2,4	3,4
TN07	0,7	0,3	0,7	0,4	0,0	0,1	0,2	0,5	0,7	0,3	0,3	0,6
TN08	-0,3	-0,2	-0,3	-0,3	0,1	-0,1	0,4	0,3	0,4	0,5	0,6	0,6
TN09	0,1	0,0	0,3	0,2	0,4	0,2	0,5	0,8	0,6	0,5	0,5	0,5
TN10	-	-2,1	-0,8	-1,4	-0,8	-1,5	3,3	1,6	2,2	1,0	0,9	1,9
TN12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN14	-0,5	-0,8	-1,2	-0,2	-0,1	-0,2	0,2	0,3	-0,1	0,2	0,1	0,3
TN15	-4,0	-1,4	-1,0	-1,5	-0,9	0,1	0,4	0,8	0,2	0,5	0,7	3,2
TN16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN17	-0,2	-0,9	-0,4	-0,5	-0,1	-0,6	0,6	1,0	0,6	0,6	0,4	1,1
TN18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN19	0,6	-0,7	0,5	-0,2	0,1	-0,2	2,7	3,9	1,8	2,4	1,2	1,3
TN20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN22	-0,4	-0,3	0,0	0,1	0,1	-0,6	0,3	0,3	0,2	0,2	-0,2	0,3
TN23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN25	-0,6	-0,3	-0,1	-0,1	0,3	0,4	1,3	1,2	1,1	0,9	0,6	1,4
TN26	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TN27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Abkürzungen und Begriffe

Begriff	Erläuterung
GUM	Guide to the expression of uncertainty in measurement
STIMES	Staatliche Immissions- Mess- und Erhebungsstellen
Einflussgrößen	Größe im Sinne des GUM, die Einfluss auf die Unsicherheit der Messung hat.
Eingangsgößen	Größen im Sinne des GUM, die bei der Aufstellung einer Modellgleichung zur Ermittlung der Messunsicherheit verwendet werden.
GAA	Gewerbeaufsichtsamt
GDE	Guide to the Demonstration of Equivalence of Ambient Air Monitoring Methods
CEN	Comité Européen de Normalisation bzw. Europäisches Komitee für Normung
TC	technical comité technisches Komitee
WG	working group Arbeitsgruppe
UBA	Umweltbundesamt
LANUV NRW	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW
Kandidatverfahren	Messverfahren, das im Sinne des GDE auf Äquivalenz zum Referenzverfahren getestet werden soll.
Äquivalenzverfahren	Messverfahren, das im Sinne der EU-Luftqualitätsrichtlinie nach dem GDE geprüft und in Sinne des GDE äquivalent zum Referenzverfahren ist.
zugewiesener Wert	Wert, der einem bestimmten Merkmal eines Prüfgegenstandes für die Eignungsprüfung zugewiesen wurde.
robuster Wert	Wert, der mittels eines robusten statistischen Verfahrens ermittelt wurde.
Referenzwert	Wert, der aus einer Messung mit einem Referenzverfahren stammt oder einem Merkmal eines zertifizierten Referenzmaterials zugewiesen wurde.
Expertenlaboratorien	besonders geeignete und ausgesuchte Laboratorien
Ringversuch	Organisation, Durchführung und Bewertung von Messungen oder Prüfungen an denselben oder ähnlichen Gegenständen durch zwei oder mehr Laboratorien entsprechend vorher festgelegter Bedingungen.

Begriff	Erläuterung
Eignungsprüfung	Bewertung der Leistung von Teilnehmenden durch Ringversuche nach zuvor aufgestellten Kriterien.
Algorithmus A/S	iteratives Verfahren, weniger Rechenschritte als bei Q/Hampel notwendig
TN	Teilnehmende, Teilnehmer*...

Symbole

nIQR	normierter Interquartilsabstand
MADe	skaliertes Median der absoluten Abweichungen
s	empirische Standardabweichung
s*	robuste Standardabweichung
p	Anzahl der Laboratorien
n _i	Anzahl der Messwiederholungen pro Konzentration
n _j	Anzahl der Konzentrationsstufen
$\Phi^{-1}(q)$	ist das q-te Quantil der Standardnormalverteilung
x*	robuster Mittelwert
u(x _{pt})	Unsicherheit des zugewiesenen Wertes [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
z	z-score
x	Konzentration des TN [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
x _{pt}	zugewiesener Wert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
σ_{pt}	Standardabweichung der Eignungsbeurteilung [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
U _x	erweiterte Unsicherheit des TN-Wertes
$U(x_{pt})$	erweiterte Unsicherheit des zugewiesenen Wertes (Sollwert)
u(c)	Unsicherheit der Konzentration am Grenzwert in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Literatur

- [1] a) *Guide to the Demonstration of Equivalence of Ambient Air Monitoring Methods. Report by an EC Working Group on Guidance for the Demonstration of Equivalence*, **2010**; b) T. Zang, *Messen von Stickstoffdioxid in der Außenluft. Nachweis der Gleichwertigkeit von Passivsammlern*. LANUV-Fachbericht 108, Recklinghausen, **2021**.
- [2] Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL, *Außenluft – Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid mittels Passivsammler. Deutsche Fassung EN 16339:2013*, **2013**, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [3] Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL, *Außenluft – Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz. Deutsche Fassung EN 14211:2012*, **2012**, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [4] T. Zang, E. M. Rumpf, U. Pfeffer, S. Zang, *Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES). NO₂-Vergleichsmessungen mit Passivsammlern (10/2008 - 12/2009)*, Recklinghausen, **2011**.
- [5] R Core Team, *R. A language and environment for statistical computing*, The R Foundation for Statistical Computing, Vienna, **2022**.
- [6] D. Carslaw, K. Ropkins, *Environmental Modelling & Software* **2021**, 27-28, 52.
- [7] A. Kassambara, *rstatix: Pipe-Friendly Framework for Basic Statistical Tests*.
- [8] DIN-Normenausschuss Qualitätsmanagement, Statistik und Zertifizierungsgrundlagen (NQSZ), DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), *Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche. (ISO 13528:2015, korrigierte Fassung 2016-10-15)*, **2020**, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [9] Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A). Teil45: Ringversuche zur Eignungsprüfung von Laboratorien (A45)*, **2014**, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [10] a) S. Uhlig in *Industrial Statistics* (Hrsg.: C. P. Kitos, L. Edler), Physica-Verlag, Heidelberg, **1997**, S. 65–73; b) S. Uhlig, C. H. Müller, *Biometrika* **2001**, 353.
- [11] Sachs, *Angewandte Statistik*, Springer Berlin Heidelberg, **1997**.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Lage der Messstation ELAN in Essen - Karte hergestellt mit OpenStreetMap-Daten Lizenzhinweis: www.openstreetmap.org/copyright	5
Abbildung 2:	Lage der Messstation ELAN auf dem Gelände des LANUV NRW in Essen - Karte hergestellt mit OpenStreetMap-Daten Lizenzhinweis: www.openstreetmap.org/copyright	5
Abbildung 3:	Messstation an der ELAN.....	6
Abbildung 4:	Detailabbildung Messung an der ELAN.....	6
Abbildung 5:	Lage der Messstation VESN in Essen - Karte hergestellt mit OpenStreetMap-Daten Lizenzhinweis: www.openstreetmap.org/copyright	7
Abbildung 6:	Lage der Messstation VESN an der Steeler Straße in einer Essen - Karte hergestellt mit OpenStreetMap-Daten Lizenzhinweis: www.openstreetmap.org/copyright	7
Abbildung 7:	Messstation VESN	8
Abbildung 8:	Detailabbildung Messung an der VESN. Blick vom Stationsdach auf den alten Steeler Wasserturm und die Kreuzung Steeler Straße/Markgrafenstraße	8
Abbildung 9:	Lage der Messstation HRVS in Hannover - Karte hergestellt mit OpenStreetMap-Daten Lizenzhinweis: www.openstreetmap.org/copyright	9
Abbildung 10:	Lage der Messstation HRVS in Hannover an der Göttinger Straße - Karte hergestellt mit OpenStreetMap-Daten Lizenzhinweis: www.openstreetmap.org/copyright	9
Abbildung 11:	Seitenansicht der Messstation HRVS.....	10
Abbildung 12:	Blick vom Dach der Messstation HRVS auf die Göttinger Straße (Richtung SSO).....	10
Abbildung 13:	Verteilung der Windrichtung und -geschwindigkeit während des Ringversuches an der Station Essen-Vogelheim.....	14
Abbildung 14:	Verteilung der Windrichtung und -geschwindigkeit während des Ringversuches an der Station Hannover Am Lindener Berge.....	14
Abbildung 15:	Zeitlicher Verlauf der NO ₂ -Konzentration an der Station VESN.....	17
Abbildung 16:	Interpolierte Verteilung (Polar Plot ^[6]) der Stickstoffdioxidkonzentration in Abhängigkeit von Windrichtung und -geschwindigkeit an der Station VESN	17
Abbildung 17:	Zeitlicher Verlauf der NO ₂ -Konzentration an der Station ELAN	18
Abbildung 18:	Interpolierte Verteilung (Polar Plot ^[6]) der Stickstoffdioxidkonzentration in Abhängigkeit von Windrichtung und -geschwindigkeit an der Station ELAN.....	18
Abbildung 19:	Zeitlicher Verlauf der NO ₂ -Konzentration an der Station HRVS.....	19

Abbildung 20:	Interpolierte Verteilung (Polar Plot ^[6]) der Stickstoffdioxidkonzentration in Abhängigkeit von Windrichtung und -geschwindigkeit an der Station HRVS	19
Abbildung 21:	Boxplot der TN-Werte für Stickstoffdioxid in [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] nach Station	25
Abbildung 22:	Boxplot der TN-Werte für Stickstoffdioxid in [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] pro Probenahmezyklus.....	27
Abbildung 23:	Verteilung der TN-Einzelwerte für Stickstoffdioxid in [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] nach Messort.....	27
Abbildung 24:	Vergleich der TN-Messwerte gegen den zugewiesenen Wert	29
Abbildung 25:	Vergleich des TN-Messwertes gegen den zugewiesenen Wert.....	30
Abbildung 26:	Beispiel einer Einzelprobendarstellung.....	33
Abbildung 27:	z-scores der TN	34
Abbildung 28:	Übersicht über die Quote der z-scores im Toleranzbereich	35
Abbildung 29:	Verteilung der z-scores	36
Abbildung 30:	Boxplot aller z-scores der TN	36
Abbildung 31:	Verteilung der z-scores nach TN.....	38
Abbildung 32:	E _n -scores der TN.....	40
Abbildung 33:	Vergleich der TN-Mittelwerte über den gesamten Zeitraum mit dem Mittelwert des Referenzverfahrens (DIN EN 14211) für die Station ELAN	43
Abbildung 34:	Vergleich der TN-Mittelwerte über den gesamten Zeitraum mit dem Mittelwert des Referenzverfahrens (DIN EN 14211) für die Station HRVS.....	44
Abbildung 35:	Vergleich der TN-Mittelwerte über den gesamten Zeitraum mit dem Mittelwert des Referenzverfahrens (DIN EN 14211) für die Station VESN	45
Abbildung 36:	Vergleich des Referenzwertes gegen den zugewiesenen Wert.....	46
Abbildung 37:	Vergleich der TN-Messwerte gegen den Referenzwert	47
Abbildung 38:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus A	51
Abbildung 39:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus B	52
Abbildung 40:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus C	53
Abbildung 41:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus D	54
Abbildung 42:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus E	55
Abbildung 43:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus F	56

Abbildung 44:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus G.....	57
Abbildung 45:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus H.....	58
Abbildung 46:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus I.....	59
Abbildung 47:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus J.....	60
Abbildung 48:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus K.....	61
Abbildung 49:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station ELAN - Probenahmezyklus L.....	62
Abbildung 50:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus A.....	63
Abbildung 51:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus B.....	64
Abbildung 52:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus C.....	65
Abbildung 53:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus D.....	66
Abbildung 54:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus E.....	67
Abbildung 55:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus F.....	68
Abbildung 56:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus G.....	69
Abbildung 57:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus H.....	70
Abbildung 58:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus I.....	71
Abbildung 59:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus J.....	72
Abbildung 60:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus K.....	73
Abbildung 61:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station HRVS - Probenahmezyklus L.....	74
Abbildung 62:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus A.....	75
Abbildung 63:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus B.....	76
Abbildung 64:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus C.....	77

Abbildung 65:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus D	78
Abbildung 66:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus E	79
Abbildung 67:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus F	80
Abbildung 68:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus G	81
Abbildung 69:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus H	82
Abbildung 70:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus I	83
Abbildung 71:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus J	84
Abbildung 72:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus K	85
Abbildung 73:	Vergleich der TN-Konzentrationen an der Station VESN - Probenahmezyklus L	86

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Lage der Messstationen.....	4
Tabelle 2:	Ergänzende Informationen zu den Messstationen.....	4
Tabelle 3:	Liste der TN am Ringversuch.....	11
Tabelle 4:	Übersicht über die Probenahmezeiten	12
Tabelle 5:	Mittlere Umgebungsbedingungen (T, p) im Probenahmeintervall	15
Tabelle 6:	Vergleichende Übersicht einiger robuster Statistischer Schätzverfahren; modifiziert nach ^[8]	21
Tabelle 7:	Statistische Kenngrößen der TN-Messwerte für NO ₂ nach Station	25
Tabelle 8:	Statistische Kenngrößen der TN-Messwerte nach Station und Probenahmezyklus.....	26
Tabelle 9:	Robuster Mittelwert und robuste Standardabweichung der TN für Stickstoffdioxid	28
Tabelle 10:	z-scores nach Stationen.....	35
Tabelle 11:	Übersicht über die Verteilung der z-scores pro TN.....	37
Tabelle 12:	Gesamtmittelwerte aller TN.....	42
Tabelle 13:	TN-Antworten auf Fragen zum verwendeten Passivsammlerverfahren	48
Tabelle 14:	Messwerte ELAN	87
Tabelle 15:	Messwerte HRVS.....	88
Tabelle 16:	Messdaten VESN.....	89
Tabelle 17:	z-scores Station ELAN	90
Tabelle 18:	z-scores Station HRVS	91
Tabelle 19:	z-scores Station VESN.....	92
Tabelle 20:	E _n -scores Station ELAN	93
Tabelle 21:	E _n -scores Station HRVS.....	94
Tabelle 22:	E _n -scores Station VESN.....	95

IMPRESSUM

Herausgeber	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW) Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen Telefon 02361 305-0 E-Mail: poststelle@lanuv.nrw.de
Bearbeitung	Thorsten Zang, Dr. Jutta Geiger, Esther Heidsiek-Schmitt, Marion Hesse, Eva-Maria Rumpf, Stefanie Zang (alle LANUV) Dr. Andreas Hainsch, Birgit Lohrengel (Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim)
Stand	März 2024
Titelbild	LANUV
ISSN	1864-3930 (Print), 2197-7690 (Internet), LANUV-Fachberichte
Informationsdienste	Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und Verbraucher schutz unter • www.lanuv.nrw.de Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im • WDR-Videotext
Bereitschaftsdienst	Nachrichtenbereitschaftszentrale des LANUV (24-Std.-Dienst) Telefon 0201 714488

Landesamt für Natur, Umwelt und
Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

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

www.lanuv.nrw.de