



Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES)

Stickoxide und Ozon, 14. – 16.11.2006

LANUV-Fachbericht 10



Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES)

Stickoxide und Ozon, 14. – 16.11.2006

LANUV-Fachbericht 10

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

Recklinghausen 2008

IMPRESSUM

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

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

ISSN: 1864-3930 LANUV-Fachberichte

Informations-
dienste: Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und
Verbraucherschutz unter

- www.lanuv.nrw.de

Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im

- Telefonansagedienst (02 01) 1 97 00

- WDR-Videotext Tafeln 177 bis 179

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

Nachdruck – auch auszugsweise – ist nur unter Quellenangaben und Überlassung von
Belegexemplaren nach vorheriger Zustimmung des Herausgebers gestattet.

Die Verwendung für Werbezwecke ist grundsätzlich untersagt.

Inhalt

Inhalt.....	3
1. Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse.....	5
1.1. Einleitung.....	5
1.2. Ziele des Ringversuches.....	5
1.3. Zeitplan.....	5
1.4. Teilnehmerliste.....	6
1.5. Übersicht über die eingesetzten Kalibrierverfahren.....	7
1.6. Ergebnisse.....	8
1.7. Spezielle Auswertungen.....	9
1.7.1. Bewertung nach dem z-Score Verfahren.....	9
1.7.2. Prüfung der Querempfindlichkeit nach DIN EN 14211.....	9
1.7.3. Linearität der Messgeräte.....	9
1.7.4. Ermittlung von Sollwerten mit bekannter Messunsicherheit.....	11
1.8. Diskussion.....	11
1.8.1. Ozon.....	11
1.8.2. Stickstoffdioxid.....	13
1.8.3. Stickstoffmonoxid.....	13
2. Auswertungen im Detail.....	15
2.1. Z-Score Auswertung NO ₂	15
2.2. Z-Score Auswertung Ozon.....	17
2.3. Gasphasentitrationsen.....	19
2.4. Vergleich der Transferstandards der Teilnehmer.....	20
2.4.1. Ozon.....	20
2.4.2. Stickstoffoxide.....	22
2.5. Ergänzende Prüfgasangebote: Z-Score Auswertung Stickstoffmonoxid.....	24
2.6. Querempfindlichkeit nach DIN EN 14211.....	26
2.6.1. Querempfindlichkeit bei Spangas.....	26
2.6.2. Querempfindlichkeit bei Nullgas.....	34
2.7. Ermittlung der Sollkonzentration und der Messunsicherheit.....	38
3. Anhang.....	39
3.1. Angebot N1.....	39
3.2. Angebot N2.....	44
3.3. Querempfindlichkeit – Prüfgasangebote 10 bis 16.....	62

1. Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse

1.1. Einleitung

In der Zeit vom 14. bis 16. November 2006 fand im Landesumweltamt NRW ein Ringversuch der staatlichen Immissionsmessstellen der Bundesländer (STIMES) statt. Messobjekte waren Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Ozon. Insgesamt waren 39 verschiedene Messgeräte beteiligt:

Anzahl der Teilnehmer	Verfahren	Anzahl
15	Chemilumineszenz (NO und NO ₂)	19
	UV-Absorption (Ozon)	20

1.2. Ziele des Ringversuches

- Vergleich der Messergebnisse für verschiedene Prüfgaskonzentrationen im Bereich der Grenzwerte und typischer Außenluftbedingungen
- Überprüfung der Linearität der Messgeräte
- Vergleich der Qualität von Transferstandards
- Prüfung der Messgeräte auf Einhaltung der Anforderungen der neuen CEN-Normen hinsichtlich Querempfindlichkeiten
- Vorgabe von Referenzwerten mit definierter Unsicherheit

1.3. Zeitplan

Dienstag, den 14.11.2006

Aufbau der Messgeräte
Kontrollkalibrierungen durch die Teilnehmer,
gleichzeitig Nullgas an der Ringleitung

15:45 - 16:30 Begrüßung, Eingangsbesprechung (Raum A 24)

16:30 - 08:00 Prüfgasangebot N1 für Automaten, Nachtmessung
Nullgas, Ozon-Prüfgase ca. 200, 100, 60, 30 ppb Ozon

Mittwoch, den 15.11.2006

08:00 - 08:30 Kalibrierzeit

08:30 - 09:15 Prüfgasangebot 1 NO-PG, ca. 250 ppb
NO₂-Restwertbestimmung

09:30 - 10:15 Prüfgasangebot 2 GPT ca. 100 ppb NO₂/150 ppb NO

10:30 - 11:15 Prüfgasangebot 3 ca. 100 ppb Ozon

11:30 - 12:15 Prüfgasangebot 4 GPT ca. 60 ppb NO₂

12:30 - 13:15 Prüfgasangebot 5 Ozon ca. 60 ppb

13:30 - 14:15 Prüfgasangebot 6 GPT ca. 25 ppb NO₂

14:30 - 15:15	Prüfgasangebot 7	Ozon ca. 25 ppb
15:30 - 16:15	Prüfgasangebot 8	NO-PG, ca. 250 ppb
16:30 - 17:15	Prüfgasangebot 9	GPT übertitriert ca. 100 ppb O ₃
17:45 - 08:00	Prüfgasangebot N2 Nachtmessung	
	Nullgas, NO-PG 250 ppb	
	Störkomponenten: 80% Feuchte, 500 ppm CO ₂ , 200 ppb O ₃ und 200 ppb NH ₃	
	bei Nullgas	
	NO-PG 250 ppb	

Donnerstag, den 16.11.2006

08.00 - 08:30	Kalibrierzeit	
08:45 - 09:15	Prüfgasangebot 10	NO-PG, ca. 505 ppb
09:30 - 10:00	Prüfgasangebot 11	NO-PG, ca. 505 ppb; 80% rel. Feuchte
10:15 - 11:45	Prüfgasangebot 12	NO-PG, ca. 505 ppb; 500 ppm CO ₂
11:00 - 11:30	Prüfgasangebot 13	NO-PG, ca. 505 ppb; 200 ppb O ₃
11:45 - 12:15	Prüfgasangebot 14	NO-PG, ca. 505 ppb; 200 ppb NH ₃
12:30 - 13:00	Prüfgasangebot 15	NO-PG, ca. 505 ppb
13:15 - 13:45	Prüfgasangebot 16	NO-PG, ca. 250 ppb
13:15 - 14:00	Abschlussbesprechung (Raum A 24)	
14:00 - 17:00	Abbau der Geräte	
17:00	Ende der Arbeiten im Technikum	

1.4. Teilnehmerliste

Name	PLZ	Stadt	Straße
Umweltbundesamt Außenstelle Langen	63225	Langen	Paul Ehrlichstr. 29
LUA NRW FB42	45133	Essen	Wallneyer Straße 6
LUA NRW FB43	45133	Essen	Wallneyer Straße 6
Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim	30449	Hannover	Göttinger Str. 14
LUBW Karlsruhe	76135	Karlsruhe	Großoberfeld 3
Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz (LUWG)	55118	Mainz	Rheinallee 97-101
Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie	65203	Wiesbaden	Rheingastr. 186
Behörde für Soziales, Familie und Gesundheit und Verbraucherschutz; Institut für Hygiene und Umwelt	20539	Hamburg	Marckmannstr. 129b Haus 6
Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie	07745	Jena	Göschwitzer Str. 41

Name	PLZ	Stadt	Straße
Staatliche Umweltbetriebsgesellschaft, Messnetzbetrieb Luft	01445	Radebeul	Altwahnsdorf 12
Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt, Außenstelle Magdeburg	39104	Magdeburg	Postfach 1923
Staatliches Umweltamt Itzehoe	25524	Itzehoe	Oelixdorfer Str. 2
Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern	18273	Güstrow	Goldberger Str. 12
RIVM	NL-3720	BA Bilthoven	P.O. Box 1
Senatsverwaltung für Stadtentwicklung	10173	Berlin	Brückenstraße 6

1.5. Übersicht über die eingesetzten Kalibrierverfahren

Teiln.-Nr.	Ringl.-Nr.	Messgerät	Kalibrierverfahren
9	1	Ansyco O3 42	Ozongenerator
31	1	Ansyco AC32	Dynamische Verdünnung NO
14	3	TE 49	UV-Photometrie Basisverfahren
15	3	Ansyco O341M	UV-Photometrie Basisverfahren
45	3	Ansyco AC31M	Statische Injektion Permeation
46	3	CLD 700AL	Statische Injektion Permeation
13	4		UV-Photometrie
40	4		Gasphasentitration NO ₂ -Wägung
7	6	API 400	UV-Photometrie Basisverfahren (UMEG Messstrecke)
37	6	APNA 360	Statische Injektion NO Gasphasentitration NO ₂
3	7	TE 49C	UV-Photometrie Basisverfahren
6	7	TE 49i	UV-Photometrie Basisverfahren
43	7	TE 42C	Gasphasentitration
44	7	APNA 360	Gasphasentitration
10	9	MLU 400	UV-Photometrie Basisverfahren
47	9	APNA 360	Gasphasentitration Permeation
19	10	TE 49i	Ozongenerator
18	10	TE 49	Gasphasentitration
48	10	TE 42W	Dynamische Verdünnung NO
49	10	API 200e	Dynamische Verdünnung NO
2	11	APOA 360	UV-Photometrie

Teiln.-Nr.	Ringl.-Nr.	Messgerät	Kalibrierverfahren
			(Basisverfahren)
41	11	APNA 360	Gasphasentitration
11	13		
32	13		
8	14	APOA-360	UV-Photometrie (Basisverfahren)
38	14	APNA 370	Statische Injektion
16	17	ML9811	UV-Photometrie Referenzverfahren
17	17	TE 49C	UV-Photometrie Referenzverfahren
33	17	CLD 700AL	Statische Injektion Saltzman-Verfahren
35	17	TE 42C	Statische Injektion Saltzman-Verfahren
4	18	TE 49C	UV-Photometrie (NIST-Photometer)
39	18	APNA 360	Statische Injektion
1	20		
36	20	APNA 360	
5	21	TE 49C	UV-Photometrie (Basisverfahren) Gasphasentitration
42	21	TE 42C	zertifiziertes NO.Prüfgas (UBA) Gasphasentitration
12	24		
20	24	UMEG UV-Basisphotometer	
34	24	TE 49	

1.6. Ergebnisse

Alle Teilnehmer haben die z-Score Kriterien erfüllt. Die Standardabweichung der Teilnehmer für die Komponente Stickstoffdioxid ist im Vergleich zum letzten STIMES-Ringversuch 2003 geringfügig gesunken. Für die Komponente Ozon ist die Standardabweichung im Mittel um 1 % geringer als 2003. Dies ist ein Hinweis auf die weiter gestiegene Messqualität. Bei der Komponente Stickstoffmonoxid ist die Standardabweichung im Vergleich zu 2003 in etwa konstant.

Komponente	Konzentration	Standardabweichung
Stickstoffdioxid	101 ppb	1,96 ppb (1,96%)
	64 ppb	1,17 ppb (1,85%)
	30 ppb	1,34 ppb (4,62%)
Ozon	96 ppb	1,33 ppb (1,39%)
	59 ppb	0,91 ppb (1,54%)
	26 ppb	0,81 ppb (3,12%)
Stickstoffmonoxid	228 ppb	5,96 ppb (2,63 %)
	195 ppb	5,32 ppb (2,76 %)
	158 ppb	4,42 ppb (2,82%)

Alle Teilnahmeverfahren der Komponente Ozon zeigen eine lineare Analysenfunktion. Die Konverterwirkungsgrade der Teilnehmermessgeräte erfüllen alle die Kriterien der DIN EN 14211. Das Verhältnis von titriertem NO₂ zu Ozon beträgt im Mittel 100,3% mit einer Standardabweichung von 3%. Diese ist eine Verbesserung gegenüber 2003. Hier zeigte sich im Mittel ein Unterschied von 2 bis 3% zum Bezugswert.

Die Ozon-Transfornormale der Teilnehmer weisen eine Wiederfindung von 99% des Sollwertes gemäß Abschnitt 1.7.4 bei einer Standardabweichung von 2,2% auf. Bei NO_x-Transfornormalen beträgt die Wiederfindung im Mittel 100,3% des Sollwertes mit einer Standardabweichung von 3,1%.

Die Messgeräte konnten die Anforderungen der DIN EN 14211 in Bezug auf die Querempfindlichkeit für die Störkomponente Wasserdampf nicht erfüllen. Bei der Störkomponente Ozon konnten die Anforderungen der DIN EN 14211 aufgrund der Reaktion der Störkomponente Ozon mit Stickstoffmonoxid nicht erreicht werden. Im Fall der Störkomponente Kohlendioxid erfüllt nur ein Verfahren die Anforderungen nicht.

1.7. Spezielle Auswertungen

1.7.1. Bewertung nach dem z-Score Verfahren

Die Prüfgasangebote PG2, PG4 und PG6 für Stickstoffdioxid und PG3, PG5 und PG7 für Ozon wurden nach dem z-Score Verfahren bewertet. Die Sollkonzentration wurde aus den Messwerten der nationalen Referenzlaboratorien ermittelt. Die zulässige Messunsicherheit wurde hierbei in Anlehnung an die Durchführungsbestimmungen für Ringversuche nach § 26 BImSchG für Messstellen berechnet. Alle teilnehmenden Messverfahren erfüllen die Anforderungskriterien, wobei in der überwiegenden Zahl der Fälle z-Scores kleiner 1 erzielt wurden.

1.7.2. Prüfung der Querempfindlichkeit nach DIN EN 14211

Die Querempfindlichkeit wurde durch die Dosierung der Störkomponenten zu einem Prüfgas von 505 ppb NO und zu Nullgas ermittelt und die jeweils ermittelte Querempfindlichkeit mit der Anforderung der Norm verglichen.

Störkomponente	Konzentration	Kriterium
Wasserdampf	19 mmol/mol (80 % rel. Feuchte)	≤ 5 ppb
CO ₂	500 µmol/mol (ppm)	≤ 5 ppb
NH ₃	200 nmol/mol (ppb)	≤ 5 ppb
Ozon	200 nmol/mol (ppb)	≤ 2 ppb

1.7.3. Linearität der Messgeräte

Anhand des Angebotes N1 (siehe 3.1) wurde die Linearität der Messgeräte für die Komponente Ozon untersucht. Hierzu wurden vier verschiedene Ozonkonzentrationen und Nullgas dosiert.

Die Linearität der Messwerte wurde durch Auftragen der Abweichung der Teilnehmermesswerte zum Vorgabewert in Abhängigkeit von der dosierten Konzentration beurteilt (Residuenplot). Sind die

Messwerte eines Teilnehmers zufällig um die Sollwerte herum verteilt und ist diese Verteilung nicht abhängig von der dosierten Konzentration, so sind die Residuen zufällig um den Nullpunkt verteilt. Zeigt sich eine Abhängigkeit dieser Abweichung von der Konzentration, so ist dies ein Indikator für einen nichtlinearen Zusammenhang.

Weiterhin wurde ein Linearitätstest durchgeführt. Hierzu wurde die Prüfgröße \hat{F} bestimmt:

$$\hat{F} = \frac{\frac{1}{k-2} \sum_{i=1}^k n_i (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2}{\frac{1}{n-k} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}$$

k = Anzahl der Gruppen = Prüfgaskonzentrationen = 5 (4 Konzentrationen + Null)

\bar{y}_i = Mittelwert der Gruppe (Messwerte einer Konzentration des Teilnehmers)

\hat{y}_i = Vorhersagewert der Regression (für eine Konzentrationsstufe des Teilnehmers)

n_i = Anzahl der Einzelwerte = 15

Sie ist der Quotient aus der mittleren Abweichung der Mittelwerte von der Regressionsgeraden und der Abweichung der y-Werte von ihrem Gruppenmittelwert. Erreicht oder übersteigt die Prüfgröße den Tabellenwert der F-Verteilung für (k-2, n-k)-Freiheitsgrade, so muss die Linearitätshypothese verworfen werden. Wie die nachfolgende Tabelle zeigt, sind aber alle Teilnehmergeräte linear.

$F_{(k-2, n-k, 0,95)} = 3,708$

Teilnehmer-Nr.	m	b	\hat{F}
1	1,025	-1,1	1,223
2	1,013	0,0	0,888
3	1,003	-0,4	0,118
4	1,003	-0,3	0,082
5	1,014	-0,1	0,533
6	1,008	-0,6	0,375
7	1,008	0,7	0,600
8	1,000	-0,4	0,181
9	1,012	0,2	0,036
10	0,968	1,1	2,048
11	1,008	-0,3	0,021
12	1,025	-1,8	2,570
13	1,018	-0,5	0,345
14	1,002	-1,0	0,102
15	0,993	1,4	0,021
16	1,013	-0,4	0,203
17	1,011	-0,4	0,064
18	0,974	0,5	0,207

1.7.4. Ermittlung von Sollwerten mit bekannter Messunsicherheit

Die Sollwerte und die zugeordneten Messunsicherheiten wurden wie unter 2.7 erläutert berechnet. Für die einzelnen Komponenten ergibt sich zusammen gefasst:

Prüfgasangebot	Komponente	Sollwert [ppb]	s [ppb]	U _{ref} [ppb]	U _{lab} [ppb]	U _{Vorgabe} [ppb]	σ [ppb]
2	NO ₂	101	2,0	2	8	8,2	4,1
4	NO ₂	64	1,2	1	5	5,1	2,5
6	NO ₂	30	1,3	1	2	2,2	1,1
3	O ₃	96	1,3	2	7	7,3	3,6
5	O ₃	59	0,9	1	4	4,1	2,1
7	O ₃	26	0,8	1	2	2,2	1,1
2	NO	158	4,4	3	11,9	12,3	6,1
4	NO	195	5,3	3,7	14,6	15,1	7,5
6	NO	229	6,0	4,4	17,1	17,7	8,8

1.8. Diskussion

1.8.1. Ozon

Vergleich von Sollwerten und Medianen

Prüfgas	Median [ppb]	Sollwert [ppb]
PG3	96	96
PG 5	59	59
PG7	26	26
N1 C1	210	208
N1 C2	97	96
N1 C3	60	59
N1 C4	26	26

Der Vergleich Referenzwerte (Sollwerte) mit den Medianen der Teilnehmer zeigt eine gute Übereinstimmung. Es zeigt sich kein systematischer Unterschied zwischen den Sollwerten und den Medianen, wie die Steigung von 1,009 und ein Achsenabschnitt von -0,31 beweist. Diese sind im statistischen Sinne nicht von 1 bzw. 0 unterscheidbar wie die folgenden Tests zeigen:

$$PG_S = \frac{m-1}{s_m} = 0,08$$

m = Steigung der Kalibriergeraden

s_m = Standardfehler der Steigung

und für den Achsenabschnitt

$$PG_b = \frac{b-0}{s_b} = 1,44$$

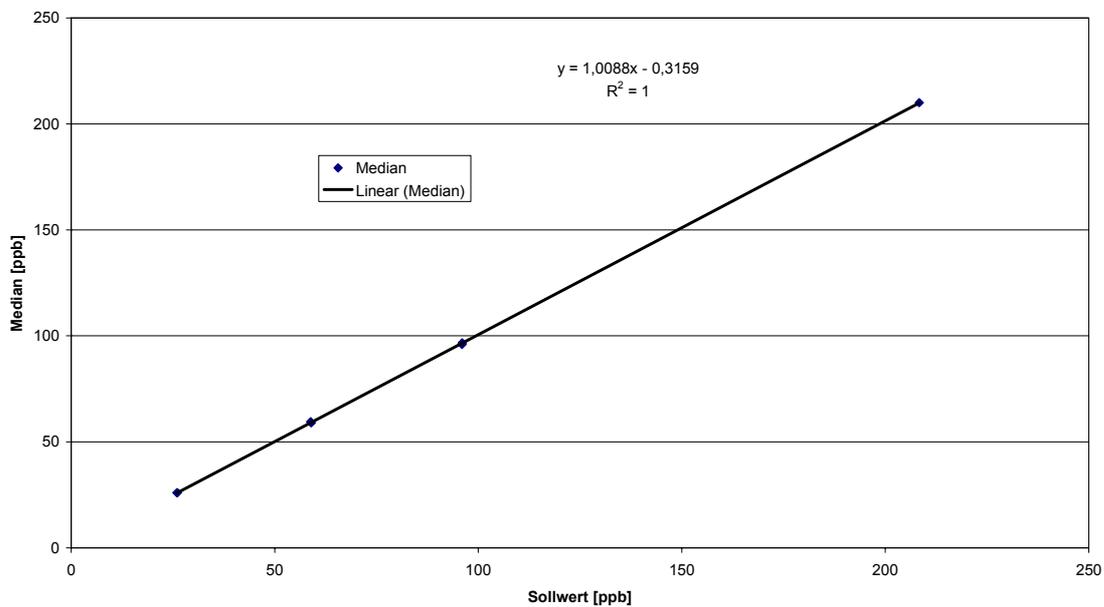
b = Achsenabschnitt

s_b = Standardfehler des Achsenabschnittes

Erreicht oder übersteigt die Prüfgröße den Wert der Student-Verteilung (hier $t = 2,31$) so ist die Null-Hypothese, die Abweichung ist zufällig, abzulehnen.

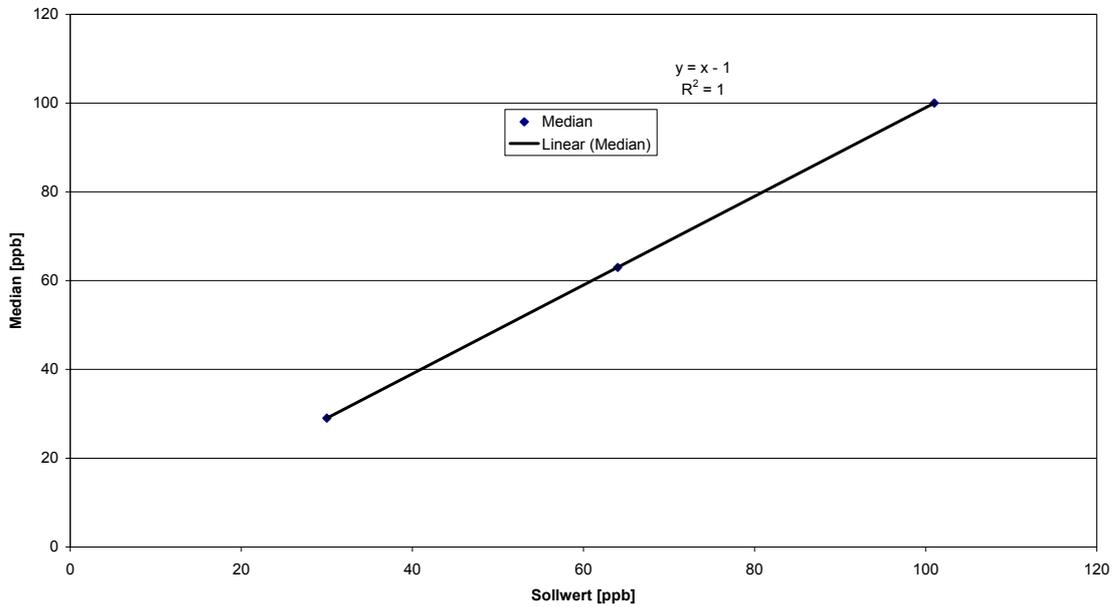
Die Reststandardabweichung der Kalibrierfunktion von 0,33 ppb spricht für die geringe Streuung der Vorgabewerte. Die Vorgabewerte sind also in allen Punkten plausibel und belastbar.

Vergleich von Sollwert und Median - Komponente Ozon



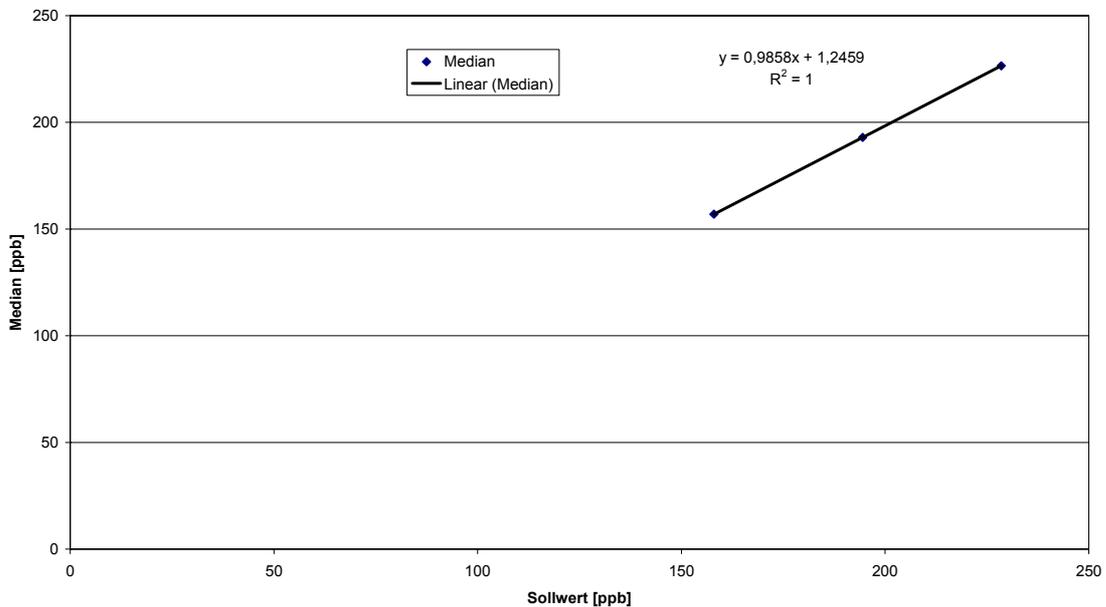
1.8.2. Stickstoffdioxid

Vergleich von Sollwert und Median - Komponente Stickstoffdioxid



1.8.3. Stickstoffmonoxid

Vergleich von Sollwert und Median - Komponente Stickstoffmonoxid



2. Auswertungen im Detail

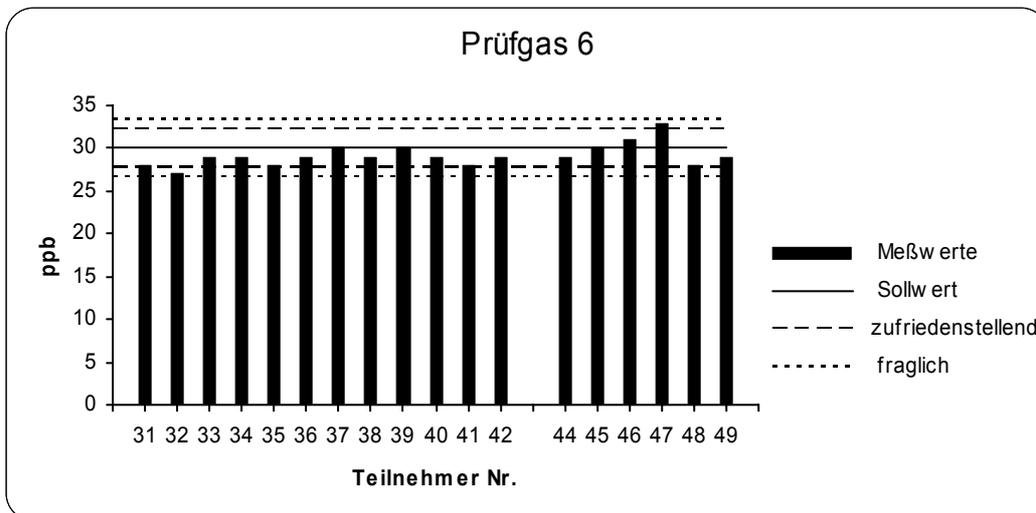
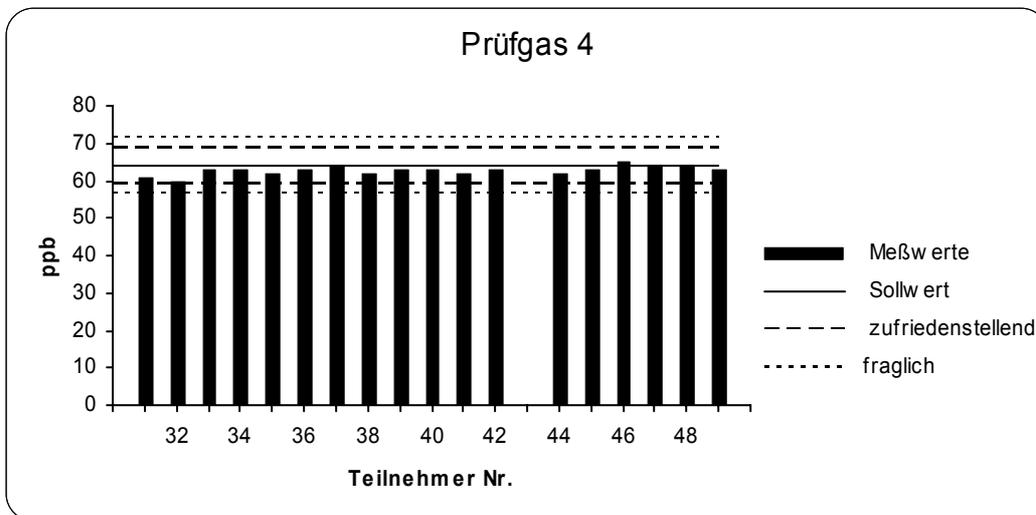
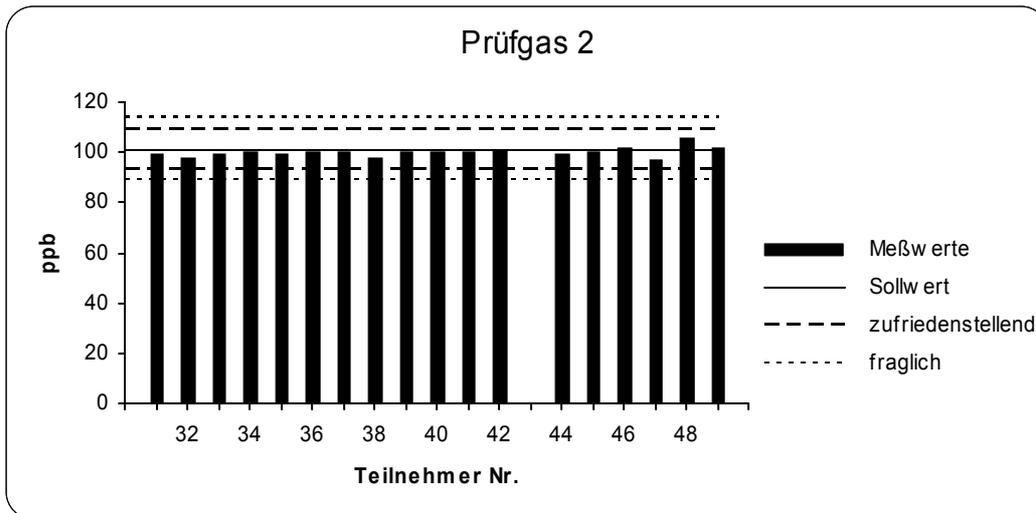
2.1. Z-Score Auswertung NO₂

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

$$U_0 = 2 \text{ ppb}$$

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

TN	PG2		PG4		PG6		Bewertung
	Sollwert	101 ppb	Sollwert	64 ppb	Sollwert	30 ppb	
	U _{Lab}	8 ppb	U _{Lab}	5 ppb	U _{Lab}	2 ppb	
	U _{ref}	2 ppb	U _{ref}	1 ppb	U _{ref}	1 ppb	
	σ	4,1 ppb	σ	2,5 ppb	σ	1,1 ppb	
Messwert [μg/m ³]	Z _i	Messwert [μg/m ³]	Z _i	Messwert [μg/m ³]	Z _i	Teilnahme erfolgreich	
31	99	-0,5 +	61	-1,2 +	28	-1,8 +	ja
32	98	-0,7 +	60	-1,6 +	27	-2,7 ~	ja
33	99	-0,5 +	63	-0,4 +	29	-0,9 +	ja
34	100	-0,2 +	63	-0,4 +	29	-0,9 +	ja
35	99	-0,5 +	62	-0,8 +	28	-1,8 +	ja
36	100	-0,2 +	63	-0,4 +	29	-0,9 +	ja
37	100	-0,2 +	64	0,0 +	30	0,0 +	ja
38	98	-0,7 +	62	-0,8 +	29	-0,9 +	ja
39	100	-0,2 +	63	-0,4 +	30	0,0 +	ja
40	100	-0,2 +	63	-0,4 +	29	-0,9 +	ja
41	100	-0,2 +	62	-0,8 +	28	-1,8 +	ja
42	101	0,0 +	63	-0,4 +	29	-0,9 +	ja
44	99	-0,5 +	62	-0,8 +	29	-0,9 +	ja
45	100	-0,2 +	63	-0,4 +	30	0,0 +	ja
46	102	0,2 +	65	0,4 +	31	0,9 +	ja
47	97	-1,0 +	64	0,0 +	33	2,7 ~	ja
48	106	1,2 +	64	0,0 +	28	-1,8 +	ja
49	102	0,2 +	63	-0,4 +	29	-0,9 +	ja



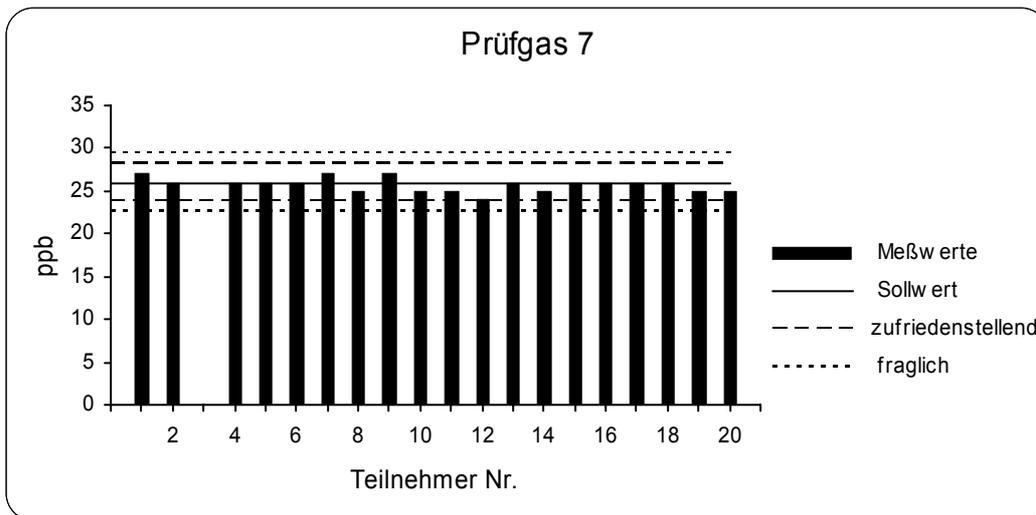
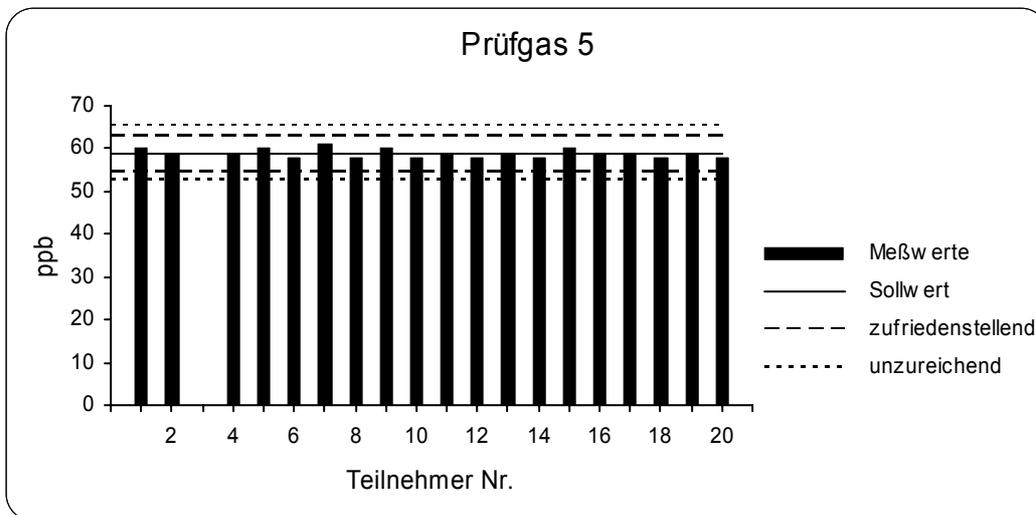
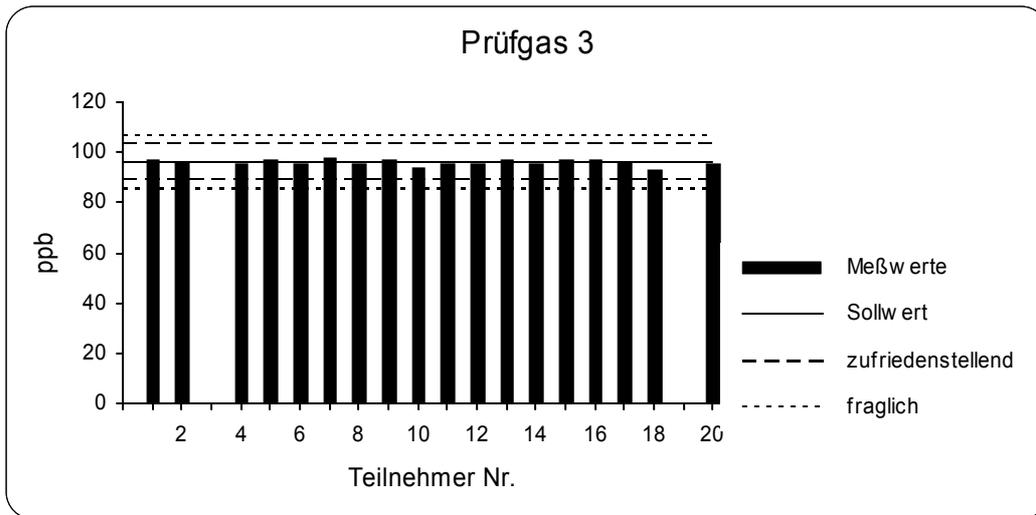
2.2. Z-Score Auswertung Ozon

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

$$U_0 = 2 \text{ ppb}$$

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

	PG3		PG 5		PG7		Bewertung
	Sollwert	96 ppb	Sollwert	59 ppb	Sollwert	26 ppb	
	U_{Lab}	7 ppb	U_{Lab}	4 ppb	U_0	2 ppb	
	U_{ref}	2 ppb	U_{ref}	1 ppb	U_{ref}	1 ppb	
	σ	3,6 ppb	σ	2,1 ppb	σ	1,1 ppb	
TN	Messwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Z_i	Messwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Z_i	Messwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Z_i	Teilnahme erfolgreich
1	97	0,3 +	60	0,5 +	27	0,9 +	ja
2	96	0,0 +	59	0,0 +	26	0,0 +	ja
4	95	-0,3 +	59	0,0 +	26	0,0 +	ja
5	97	0,3 +	60	0,5 +	26	0,0 +	ja
6	95	-0,3 +	58	-0,5 +	26	0,0 +	ja
7	98	0,6 +	61	1,0 +	27	0,9 +	ja
8	95	-0,3 +	58	-0,5 +	25	-0,9 +	ja
9	97	0,3 +	60	0,5 +	27	0,9 +	ja
10	94	-0,6 +	58	-0,5 +	25	-0,9 +	ja
11	95	-0,3 +	59	0,0 +	25	-0,9 +	ja
12	95	-0,3 +	58	-0,5 +	24	-1,8 +	ja
13	97	0,3 +	59	0,0 +	26	0,0 +	ja
14	95	-0,3 +	58	-0,5 +	25	-0,9 +	ja
15	97	0,3 +	60	0,5 +	26	0,0 +	ja
16	97	0,3 +	59	0,0 +	26	0,0 +	ja
17	96	0,0 +	59	0,0 +	26	0,0 +	ja
18	93	-0,8 +	58	-0,5 +	26	0,0 +	ja
19			59	0,0 +	25	-0,9 +	ja
20	95	-0,3 +	58	-0,5 +	25	-0,9 +	ja



2.3. Gasphasentitrationen

GPT 1

Teilnehmer-Nr	NO ₂ [ppb]	NO ₂ -Rest [ppb]	Δ NO ₂ [ppb]	O ₃ [ppb]	Δ NO ₂ / O ₃	KWG
31	99,0	3,0	96,0	97,0	99,0%	98,9%
32	98,0	1,5	96,5	95,0	101,6%	101,1%
33	99,0	3,0	96,0	97,0	99,0%	98,0%
34	100,0	3,5	96,5	95,0	101,6%	101,1%
35	99,0	2,5	96,5	96,0	100,5%	99,0%
36	100,0	4,0	96,0	97,0	99,0%	100,0%
37	100,0	4,0	96,0	98,0	98,0%	100,0%
38	98,0	4,0	94,0	95,0	98,9%	97,9%
39	100,0	4,0	96,0	95,0	101,1%	100,0%
40	100,0	3,0	97,0	97,0	100,0%	99,0%
41	100,0	3,0	97,0	96,0	101,0%	99,0%
42	101,0	3,0	98,0	97,0	101,0%	99,0%
44	99,0	3,0	96,0	95,0	101,1%	100,0%
45	100,0	4,5	95,5	97,0	98,5%	99,0%
46	102,0	4,5	97,5	95,0	102,6%	99,0%
47	97,0	8,0	89,0	94,0	94,7%	96,7%
48	106,0	0,5	105,5	93,0	113,4%	99,0%
49	102,0	2,7	99,3			98,1%

GPT 2

Teilnehmer-Nr	NO ₂ [ppb]	NO ₂ -Rest [ppb]	Δ NO ₂ [ppb]	O ₃ [ppb]	Δ NO ₂ / O ₃
31	61,0	3,0	58,0	60,0	96,7%
32	60,0	1,5	58,5	59,0	99,2%
33	63,0	3,0	60,0	59,0	101,7%
34	63,0	3,5	59,5	58,0	102,6%
35	62,0	2,5	59,5	59,0	100,8%
36	63,0	4,0	59,0	60,0	98,3%
37	64,0	4,0	60,0	61,0	98,4%
38	62,0	4,0	58,0	58,0	100,0%
39	63,0	4,0	59,0	59,0	100,0%
40	63,0	3,0	60,0	59,0	101,7%
41	62,0	3,0	59,0	59,0	100,0%
42	63,0	3,0	60,0	60,0	100,0%
44	62,0	3,0	59,0	58,0	101,7%
45	63,0	4,5	58,5	60,0	97,5%
46	65,0	4,5	60,5	58,0	104,3%
47	64,0	8,0	56,0	58,0	96,6%
48	64,0	0,5	63,5	58,0	109,5%
49	63,5	2,7	60,8	59,0	103,1%

GPT3

Teilnehmer-Nr	NO ₂ [ppb]	NO ₂ -Rest [ppb]	Δ NO ₂ [ppb]	O ₃ [ppb]	Δ NO ₂ / O ₃
31	28,0	3,0	25,0	27,0	92,6%
32	28,0	1,5	25,5	25,0	102,0%
33	28,0	3,0	26,0	26,0	100,0%
34	28,0	3,5	25,5	24,0	106,3%
35	28,0	2,5	25,5	26,0	98,1%
36	28,0	4,0	25,0	27,0	92,6%
37	28,0	4,0	26,0	27,0	96,3%
38	28,0	4,0	25,0	25,0	100,0%
39	28,0	4,0	26,0	26,0	100,0%
40	28,0	3,0	26,0	26,0	100,0%
41	28,0	3,0	25,0	26,0	96,2%
42	28,0	3,0	26,0	26,0	100,0%
44	28,0	3,0	26,0	26,0	100,0%
45	28,0	4,5	25,5	26,0	98,1%
46	28,0	4,5	26,5	25,0	106,0%
47	28,0	8,0	25,0	25,0	100,0%
48	28,0	0,5	27,5	26,0	105,8%
49	28,0	2,7	26,2	25,0	104,9%

2.4. Vergleich der Transferstandards der Teilnehmer

Die Messung der Transferstandards erfolgte an Monitoren, die durch die Kollegen der ARGE NORDLÄNDER (Schleswig Holstein, Mecklenburg Vorpommern, Hamburg, Niedersachsen und Sachsen-Anhalt) zur Verfügung gestellt und betrieben wurden. Hierfür sei den Kollegen an dieser Stelle gedankt. Die Messung erfolgte stets in gleicher Weise durch einen Kollegen, der sich in dieser Zeit ausschließlich um diese Messung kümmern konnte. Nachstehende Tabellen geben einen Überblick über die Messwerte im Vergleich zu den Sollwerten der Teilnehmerstandards. Die Messwerte wurden in Bezug zu den Sollwerten des UBA kalibriert.

2.4.1. Ozon

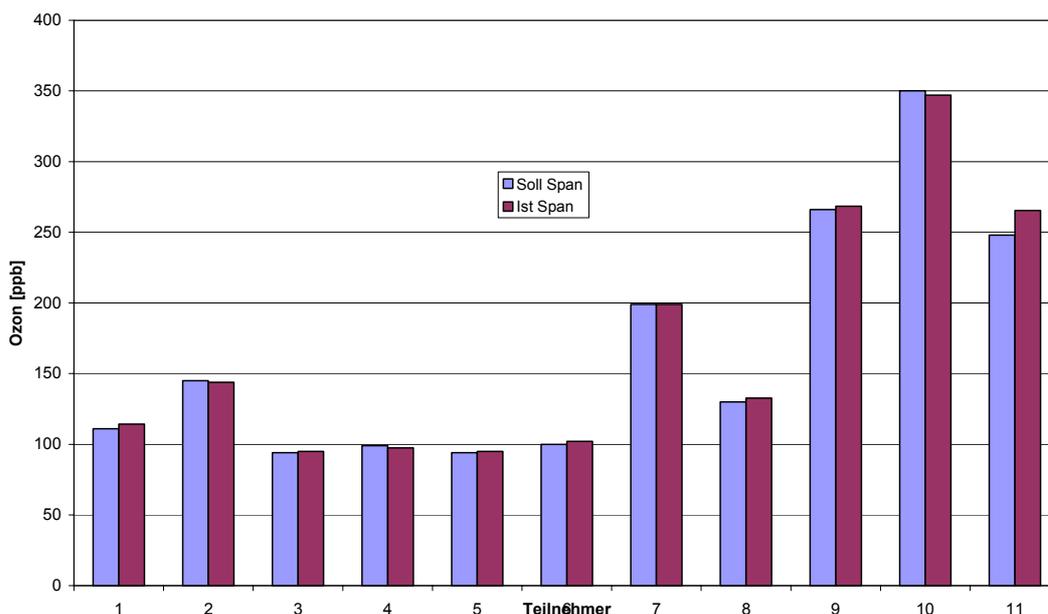
Teilnehmer	Transfer	Soll Zero [ppb]	Ist Zero [ppb]	Soll Span [ppb]	Messwert Span [ppb]
	Breitfuss MOG	0	1	111	112
	Ansyco Sycos KT-O3	0	0	145	141
	Ansyco Sycos KT-O3M			94	93
	Breitfuss MOG			99	95,5
	GPT Sycos			94	93
	Klaus-Maria- PGE			100	100

Teilnehmer	Transfer	Soll Zero	Ist Zero	Soll Span	Messwert Span
		[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]
UBA	TE49C			199	195
	Ansyco Sycos KT-GPT			130	130
	Ansyco Sycos KT-O3			266	263
	LNI SONIMIX 6000			350	340
	Environics RIVM			248	260

Die Messwerte wurden durch die Bildung des Quotienten von Mess- und Sollwert auf den Sollwert des UBA bezogen. Dieser beträgt 1,0205. Hiermit wurden die Messwerte der Teilnehmer korrigiert und die Wiederfindung des Teilnehmersollwertes in Bezug auf den auf UBA korrigierten Messwert berechnet.

Teilnehmer	Soll Zero	Ist Zero	Soll Span	Ist Span	Wiederfindung UBA
	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]	
	0	1	111	114	97,1%
	0	0	145	144	100,8%
			94	95	99,0%
			99	97	101,6%
			94	95	99,0%
			100	102	98,0%
UBA			199	199	100,0%
			130	133	98,0%
			266	268	99,1%
			350	347	100,9%
			248	265	93,5%

Vergleich von Ozon-TransfERNormalen



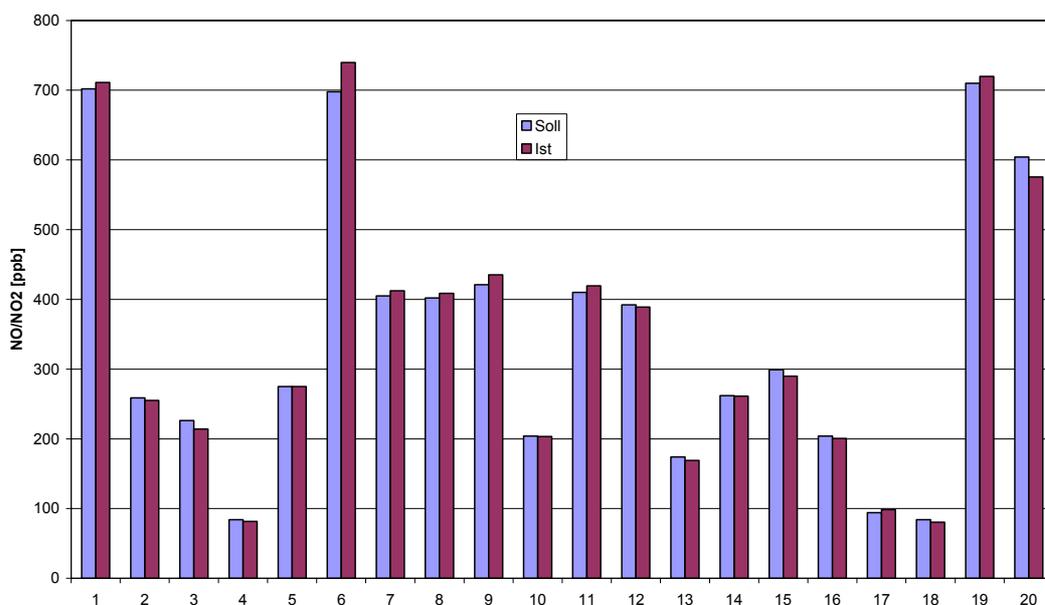
2.4.2. Stickstoffoxide

Teilnehmer	Transfer	NO2		NO	
		Soll	Messwert	Soll	Messwert
		[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]
	Flasche			702	724
	Flasche	0	1,8	258,8	259,6
	Ansyco Sycos KT-GPT	2	2	226	218
	Flasche	7	4,7	84	83
UBA	Flasche	0	2,7	275	280
	Flasche	0	5,3	698	753
	Flasche	2	2	405	420
	Flasche		2,8	402	416
	Flasche	< 2	3,2	421	443
	Flasche	1	1	204	207
	Flasche	0	3	410	427
	Flasche	0	2	392	396
	Flasche	1	2	174	172
	Flasche	0	1	262	266
	Ansyco Sycos KT-GPT	0	3	299	295
	Flasche	1	1	204	204
	Flasche	94	100,2	4	0,3
	Flasche	7	6	84	82
	LNI SONIMIX 6000		6	710	733
	Environics RIVM		8	604	586

Auch hier wurden, wie beim Vergleich von Ozonnormalen, die Messwerte durch die Bildung des Quotienten von Mess- und Sollwert auf den Sollwert des UBA bezogen. Dieser beträgt 0,9821. Hiermit wurden die Messwerte der Teilnehmer korrigiert und die Wiederfindung des Teilnehmersollwertes in Bezug auf den auf UBA korrigierten Messwert berechnet.

Teilnehmer	NO2		NO		Wiederfindung UBA
	Soll [ppb]	Ist [ppb]	Soll [ppb]	Ist [ppb]	
			702	711	98,7%
	0	1,8	258,8	255	101,5%
	2	2	226	214	105,6%
	7	4,7	84	82	103,0%
UBA	0	2,7	275	275	100,0%
	0	5,3	698	740	94,4%
	2	2	405	413	98,2%
		2,8	402	409	98,4%
	< 2	3,2	421	435	96,8%
	1	1	204	203	100,3%
	0	3	410	419	97,8%
	0	2	392	389	100,8%
	1	2	174	169	103,0%
	0	1	262	261	100,3%
	0	3	299	290	103,2%
	1	1	204	200	101,8%
	94	98,4	4	0	95,5%
	7	6	84	81	104,3%
		6	710	720	98,6%
		8	604	576	104,9%

Vergleich von NOx-Transfornormale



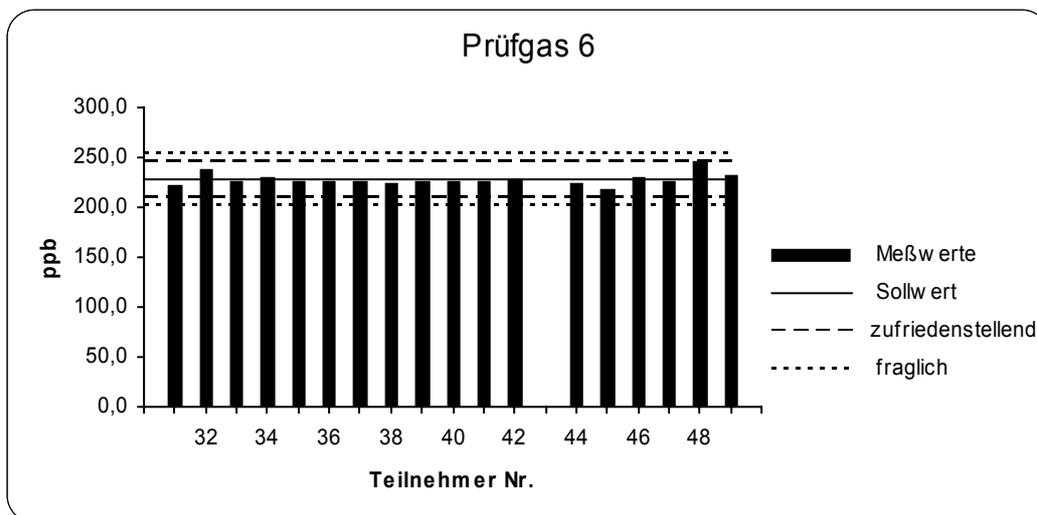
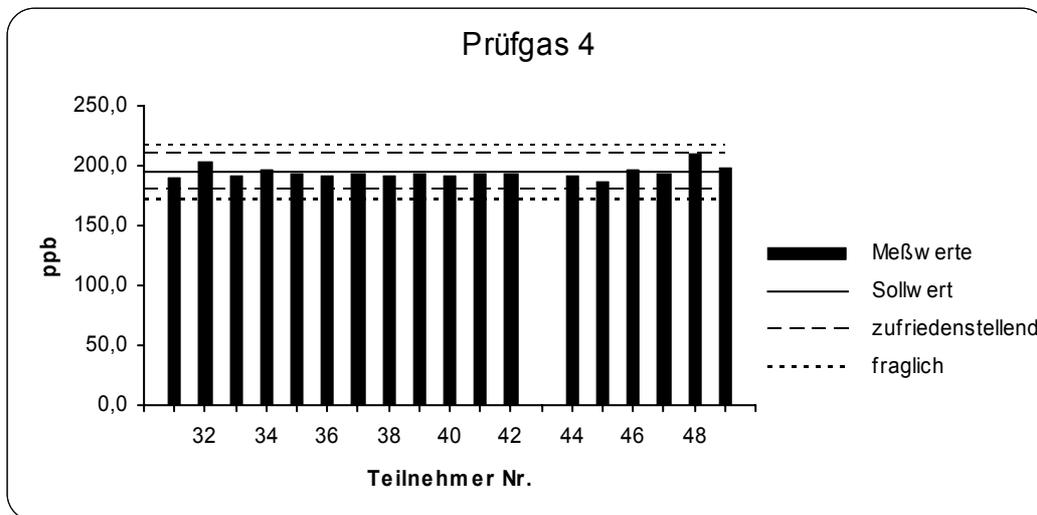
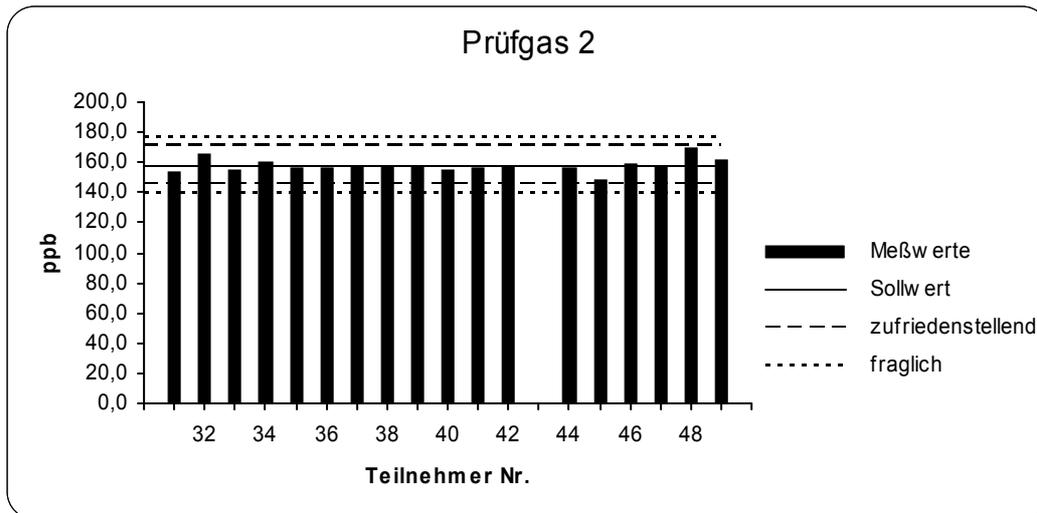
2.5. Ergänzende Prüfgasangebote: Z-Score Auswertung Stickstoffmonoxid

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

$$U_0 = 2 \text{ ppb}$$

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

TN	PG2		PG4		PG6		Bewertung
	Sollwert	158,0 ppb	Sollwert	194,5 ppb	Sollwert	228,5 ppb	
	U_{Lab}	11,9 ppb	U_{Lab}	14,6 ppb	U_{Lab}	17,1 ppb	
	U_{ref}	3,0 ppb	U_{ref}	3,7 ppb	U_{ref}	4,4 ppb	
	σ	6,1 ppb	σ	7,5 ppb	σ	8,8 ppb	
TN	Messwert [ppb]	Z_i	Messwert [ppb]	Z_i	Messwert [ppb]	Z_i	Teilnahme erfolgreich
31	153,0	-0,82 +	190,0	-0,60 +	223,0	-0,63 +	ja
32	165,0	1,15 +	204,0	1,27 +	238,0	1,08 +	ja
33	155,0	-0,49 +	192,0	-0,33 +	226,0	-0,28 +	ja
34	160,0	0,33 +	196,0	0,20 +	231,0	0,28 +	ja
35	156,0	-0,33 +	193,0	-0,20 +	227,0	-0,17 +	ja
36	156,0	-0,33 +	192,0	-0,33 +	226,0	-0,28 +	ja
37	157,0	-0,16 +	193,0	-0,20 +	227,0	-0,17 +	ja
38	157,0	-0,16 +	192,0	-0,33 +	225,0	-0,40 +	ja
39	157,0	-0,16 +	193,0	-0,20 +	226,0	-0,28 +	ja
40	155,0	-0,49 +	192,0	-0,33 +	226,0	-0,28 +	ja
41	156,0	-0,33 +	193,0	-0,20 +	226,0	-0,28 +	ja
42	158,0	0,00 +	194,0	-0,07 +	228,0	-0,06 +	ja
44	156,0	-0,33 +	192,0	-0,33 +	225,0	-0,40 +	ja
45	149,0	-1,48 +	186,0	-1,13 +	219,0	-1,08 +	ja
46	159,0	0,16 +	196,0	0,20 +	231,0	0,28 +	ja
47	157,0	-0,16 +	194,0	-0,07 +	227,0	-0,17 +	ja
48	169,0	1,80 +	210,0	2,07 ~	246,0	1,99 +	ja
49	161,0	0,49 +	198,0	0,47 +	232,0	0,40 +	ja



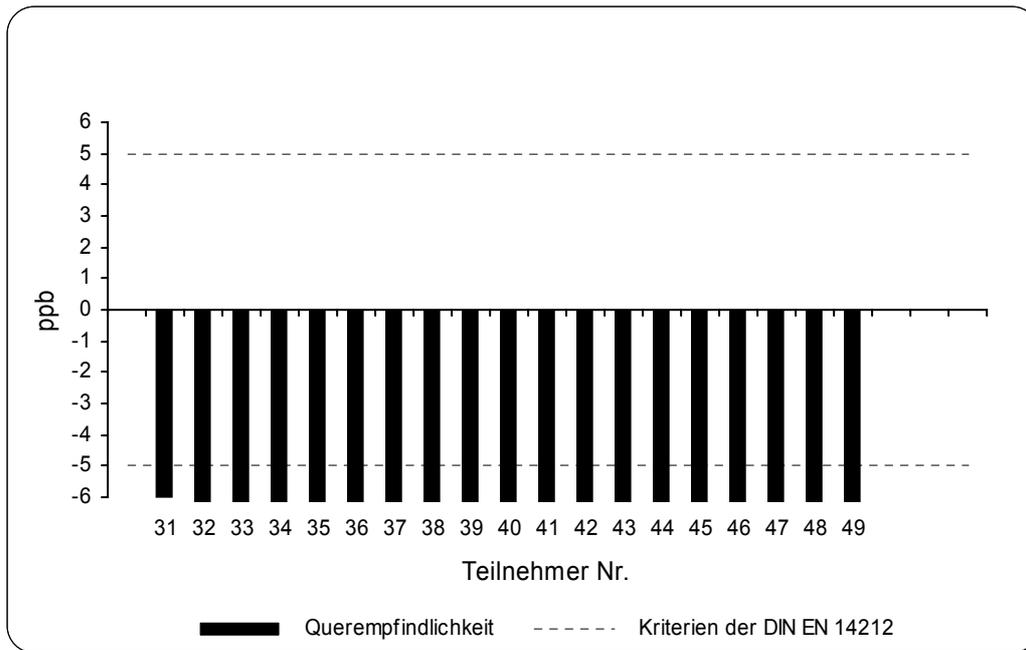
2.6. Querempfindlichkeit nach DIN EN 14211

Störkomponente	Konzentration	Kriterium
Wasserdampf	19 mmol/mol (80 % rel. Feuchte)	≤ 5 ppb
CO ₂	500 µmol/mol (ppm)	≤ 5 ppb
NH ₃	200 nmol/mol (ppb)	≤ 5 ppb
Ozon	200 nmol/mol (ppb)	≤ 2 ppb

2.6.1. Querempfindlichkeit bei Spangas

Wasserdampf (Konzentration 19mmol/mol)

TN	ohne H ₂ O ppb	mit H ₂ O ppb	Querempfind- lichkeiten ppb	Kriterien der DIN EN 14211 erfüllt
31	512,0	506,0	-6,0	nein
32	527,5	481,0	-46,5	nein
33	508,5	476,0	-32,5	nein
34	523,1	474,1	-49,0	nein
35	510,9	461,4	-49,5	nein
36	513,0	488,0	-25,0	nein
37	513,5	493,0	-20,5	nein
38	510,0	493,0	-17,0	nein
39	511,5	487,0	-24,5	nein
40	509,5	462,0	-47,5	nein
41	512,5	487,0	-25,5	nein
42	515,0	465,0	-50,0	nein
43	509,5	466,0	-43,5	nein
44	508,5	487,0	-21,5	nein
45	499,5	450,0	-49,5	nein
46	526,0	474,0	-52,0	nein
47	497,0	486,0	-11,0	nein
48	549,5	500,0	-49,5	nein
49	525,0	514,0	-11,0	nein

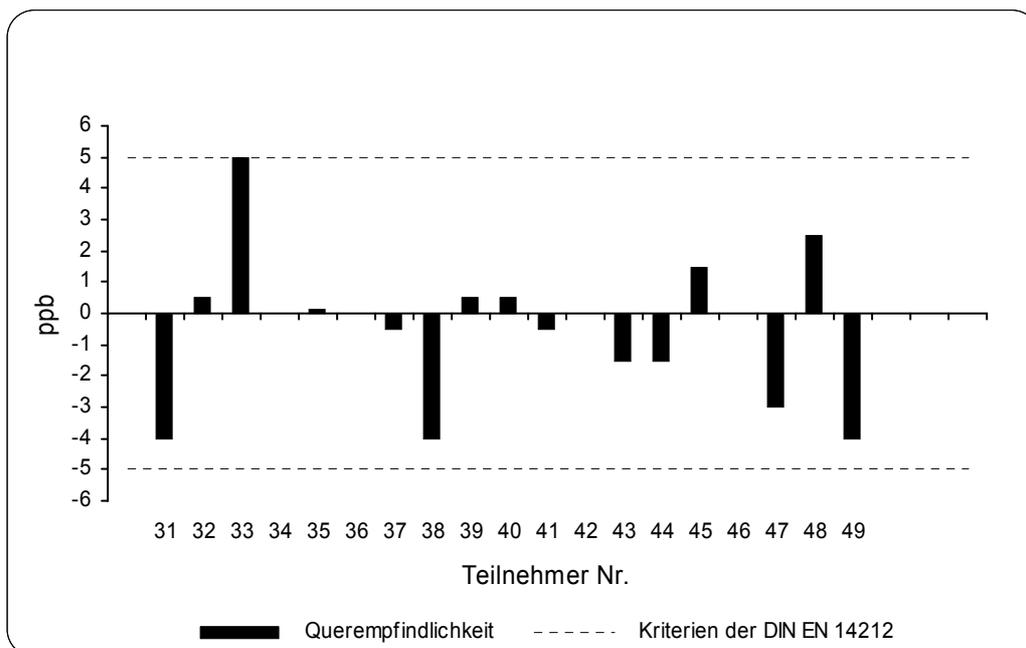


Alle Teilnehmer erfüllen die Kriterien der DIN EN 14211 für die Störkomponente Wasserdampf nicht. Die Geräte zeigen bei rund 80 % relativer Feuchte einen durchschnittlichen Minderbefund von rund 6,5%. Beim STIMES-Ringversuch im Jahr 2003 trat bei 45 % rel. Feuchte ein Minderbefund von rund 4 % auf. Somit ist dieses Ergebnis plausibel.

In Geräten der neusten Generation, die über eine Eignungsprüfung gemäß der DIN EN 14211 verfügen, sollte diese Problem nicht mehr auftreten. Diese Geräte verfügen über integrierte Probengastrockner.

Kohlendioxid (500 µmol/mol)

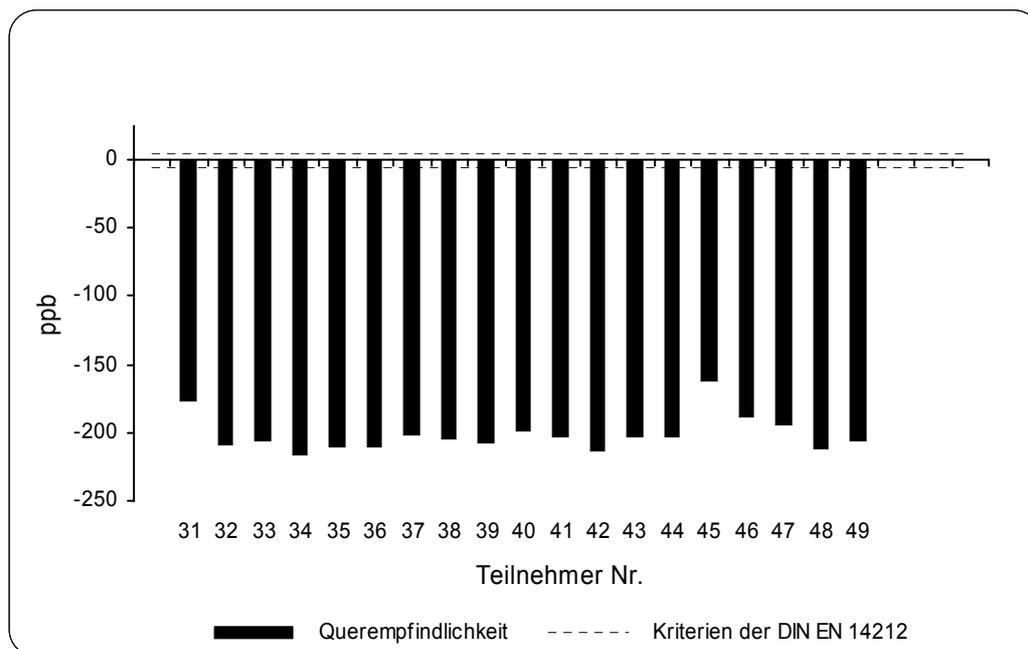
TN	ohne CO ₂ ppb	mit CO ₂ ppb	Querempfindlichkeiten ppb	Kriterien der DIN EN 14211 erfüllt
31	512,0	508,0	-4,0	ja
32	527,5	528,0	0,5	ja
33	508,5	513,5	5,0	ja
34	523,1	523,1	0,0	ja
35	510,9	511,0	0,1	ja
36	513,0	513,0	0,0	ja
37	513,5	513,0	-0,5	ja
38	510,0	506,0	-4,0	ja
39	511,5	512,0	0,5	ja
40	509,5	510,0	0,5	ja
41	512,5	512,0	-0,5	ja
42	515,0	515,0	0,0	ja
43	509,5	508,0	-1,5	ja
44	508,5	507,0	-1,5	ja
45	499,5	501,0	1,5	ja
46	526,0	526,0	0,0	ja
47	497,0	494,0	-3,0	ja
48	549,5	552,0	2,5	ja
49	525,0	521,0	-4,0	ja



Ozon (200 nmol/mol)

Bei dieser Gasphasentitration konnte keine Querempfindlichkeit ermittelt werden. Wie in der DIN EN 14211 gefordert wurden ein NO-Prüfgas einer Konzentration von 505 ppb mit 200 ppb Ozon versetzt.

TN	ohne O ₃ ppb	mit O ₃ ppb	Querempfindlichkeiten ppb	Kriterien der DIN EN 14211 erfüllt
31	512,0	335,0	-177,0	
32	527,5	319,0	-208,5	
33	508,5	303,0	-205,5	
34	523,1	306,4	-216,6	
35	510,9	301,0	-209,9	
36	513,0	303,0	-210,0	
37	513,5	312,0	-201,5	
38	510,0	305,0	-205,0	
39	511,5	304,0	-207,5	
40	509,5	311,0	-198,5	
41	512,5	309,0	-203,5	
42	515,0	301,0	-214,0	
43	509,5	307,0	-202,5	
44	508,5	306,0	-202,5	
45	499,5	337,0	-162,5	
46	526,0	338,0	-188,0	
47	497,0	303,0	-194,0	
48	549,5	337,0	-212,5	
49	525,0	319,0	-206,0	



Wie oben gezeigt, kam es, in Abhängigkeit vom Standort an der Ringleitung, überwiegend zum vollständigen Umsatz des Ozons mit dem NO-Prüfgas. Dies wird durch die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion von Ozon mit Stickstoffmonoxid verursacht. Hierbei handelt es sich um eine Reaktion 2. Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurde der DIN EN 14211 entnommen. Mit der folgenden Gleichung lässt sich die Stickstoffmonoxid-Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit berechnen. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich wie folgt formulieren:

$$r = -\frac{dx}{dt} = k \cdot [(A_0 - x) \cdot (B_0 - x)]$$

mit

r = Reaktionsgeschwindigkeit

t = Reaktionszeit in Sekunden

x = umgesetzte Stoffmenge bei t > 0

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 298K = $4,43 \cdot 10^{-4} \cdot s^{-1} \cdot ppb^{-1}$

A₀ = NO-Konzentration am Anfang bei t = 0 = 505 ppb

B₀ = O₃-Konzentration am Anfang bei t = 0 = 200 ppb

mit der Substitution

A_t = A₀ - x = NO-Konzentration nach t > 0

B_t = B₀ - x = B₀ - (A₀ - A_t) = O₃-Konzentration nach t > 0

Lösen der Differenzialgleichung durch Trennung der Variablen und Integration:

$$k \cdot \int_0^t dt = - \int_0^x \frac{1}{[(A_0 - x) \cdot (B_0 - x)]} dx$$

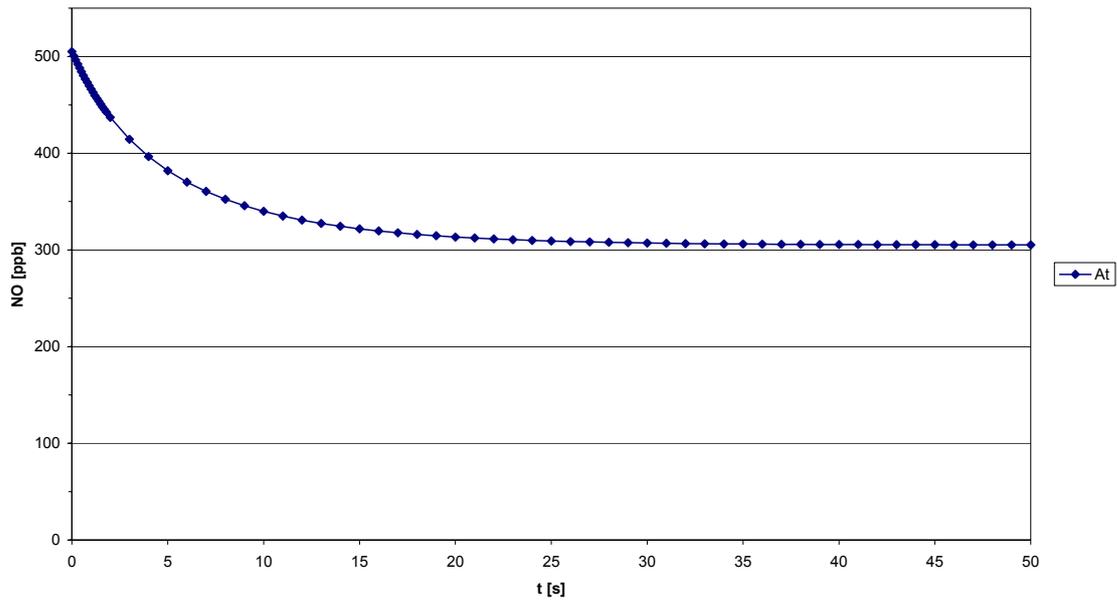
ergibt die Lösung

$$t = \frac{1}{A_0 - B_0} \cdot \frac{\ln\left(\frac{B_0 \cdot A_t}{A_0 \cdot (B_0 - A_0 + A_t)}\right)}{k}$$

$$A_t = \frac{A_0(B_0 - A_0) \cdot \exp(kt \cdot (A_0 - B_0))}{B_0 - A_0 \cdot \exp(kt \cdot (A_0 - B_0))}$$

Wie man aus der folgenden Tabelle und Grafik ersehen kann ist bereits nach etwa 0,1 s mehr NO als die zulässige Höchstgrenze von 2 ppb umgesetzt. Ein vollständiger Umsatz stellt sich nach etwa 40 Sekunden ein. Daher ist diese Prüfung, wie in der DIN EN 14211 beschrieben, praktisch nicht durchführbar. Sinnvoll wäre hier eine Prüfung von 200 ppb Ozon in Stickstoffdioxid-Prüfgas.

Stickstoffmonoxidumsatz in Anhängigkeit von der mittleren Verweilzeit

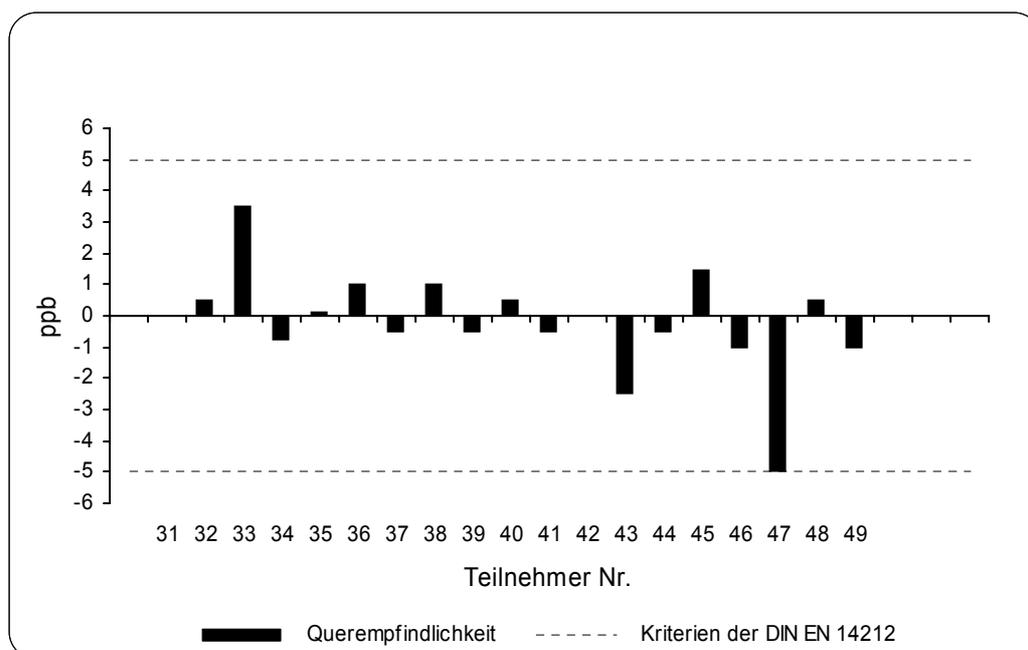


t [s]	NO [ppb]
0	505,0
0,1	500,6
0,2	496,3
0,3	492,2
0,4	488,2
0,5	484,3
0,6	480,5
0,7	476,8
0,8	473,2
0,9	469,7
1	466,4
1,1	463,1
1,2	459,9
1,3	456,8
1,4	453,7
1,5	450,8
1,6	447,9
1,7	445,1
1,8	442,4
2	437,1
3	414,4
4	396,5
5	382,0
6	370,2
7	360,4
8	352,3
9	345,6
10	339,9
11	335,0

t [s]	NO [ppb]
12	330,9
13	327,4
14	324,4
15	321,8
16	319,6
17	317,7
18	316,0
19	314,6
20	313,3
21	312,2
22	311,3
23	310,5
24	309,8
25	309,2
26	308,6
27	308,2
28	307,8
29	307,4
30	307,1
31	306,8
32	306,6
33	306,4
34	306,2
35	306,1
36	305,9
37	305,8
38	305,7
39	305,6
40	305,5
41	305,5
42	305,4
43	305,4
44	305,3
45	305,3
46	305,2
47	305,2
48	305,2
49	305,2
50	305,1

Ammoniak (200 nmol/mol)

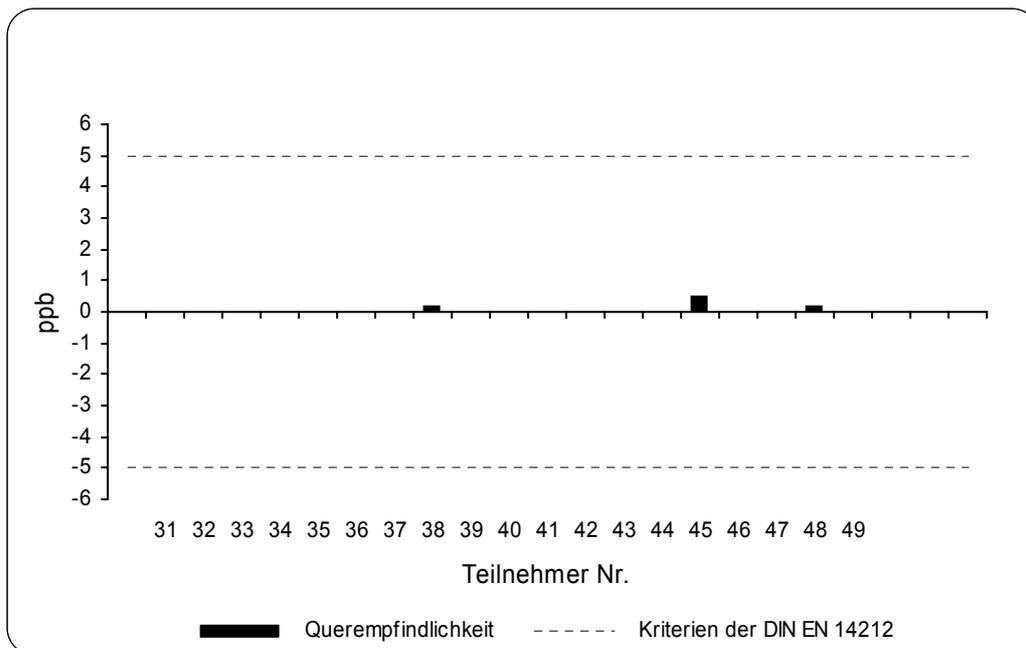
TN	ohne NH3 ppb	mit NH3 ppb	Querempfind- lichkeiten ppb	Kriterien der DIN EN 14211 erfüllt
31	512,0	512,0	0,0	ja
32	527,5	528,0	0,5	ja
33	508,5	512,0	3,5	ja
34	523,1	522,3	-0,8	ja
35	510,9	511,0	0,1	ja
36	513,0	514,0	1,0	ja
37	513,5	513,0	-0,5	ja
38	510,0	511,0	1,0	ja
39	511,5	511,0	-0,5	ja
40	509,5	510,0	0,5	ja
41	512,5	512,0	-0,5	ja
42	515,0	515,0	0,0	ja
43	509,5	507,0	-2,5	ja
44	508,5	508,0	-0,5	ja
45	499,5	501,0	1,5	ja
46	526,0	525,0	-1,0	ja
47	497,0	492,0	-5,0	ja
48	549,5	550,0	0,5	ja
49	525,0	524,0	-1,0	ja



2.6.2. Querempfindlichkeit bei Nullgas

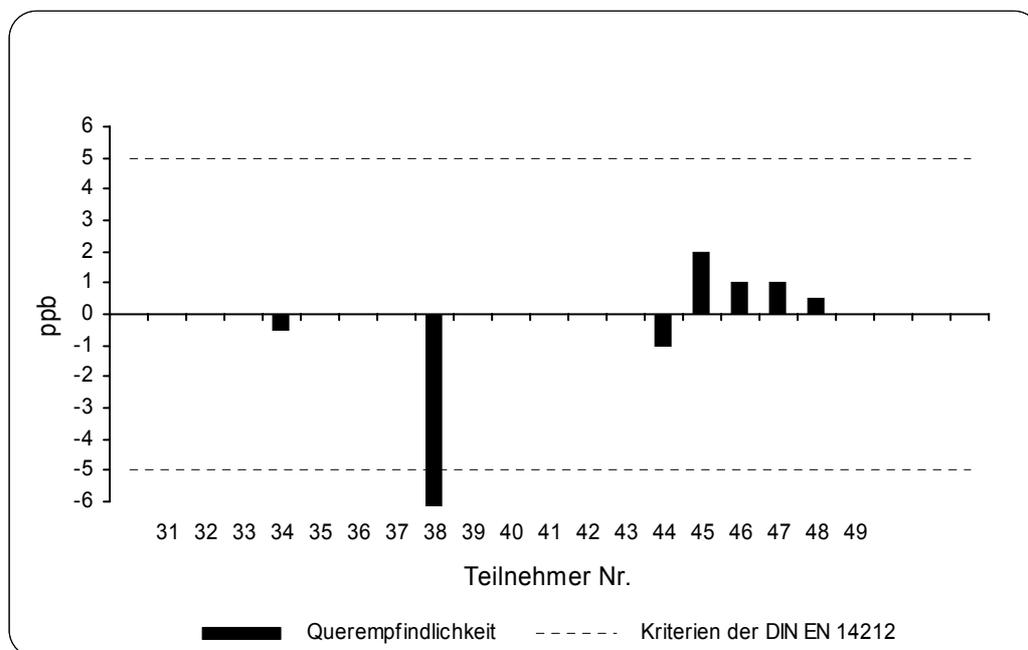
Wasserdampf (19 mmol/mol)

TN	ohne H2O ppb	mit H2O ppb	Querempfindlichkeiten ppb	Kriterien der DIN EN 14211 erfüllt
31	0,0	0,0	0,0	ja
32	0,0	0,0	0,0	ja
33	0,0	0,0	0,0	ja
34	0,0	0,0	0,0	ja
35	0,0	0,0	0,0	ja
36	0,0	0,0	0,0	ja
37	0,0	0,0	0,0	ja
38	0,5	0,7	0,2	ja
39	0,0	0,0	0,0	ja
40	0,0	0,0	0,0	ja
41	0,0	0,0	0,0	ja
42	0,0	0,0	0,0	ja
43	0,0	0,0	0,0	ja
44	0,0	0,0	0,0	ja
45	-1,5	-1,0	0,5	ja
46	0,0	0,0	0,0	ja
47	0,0	0,0	0,0	ja
48	2,5	2,7	0,2	ja
49	0,0	0,0	0,0	ja



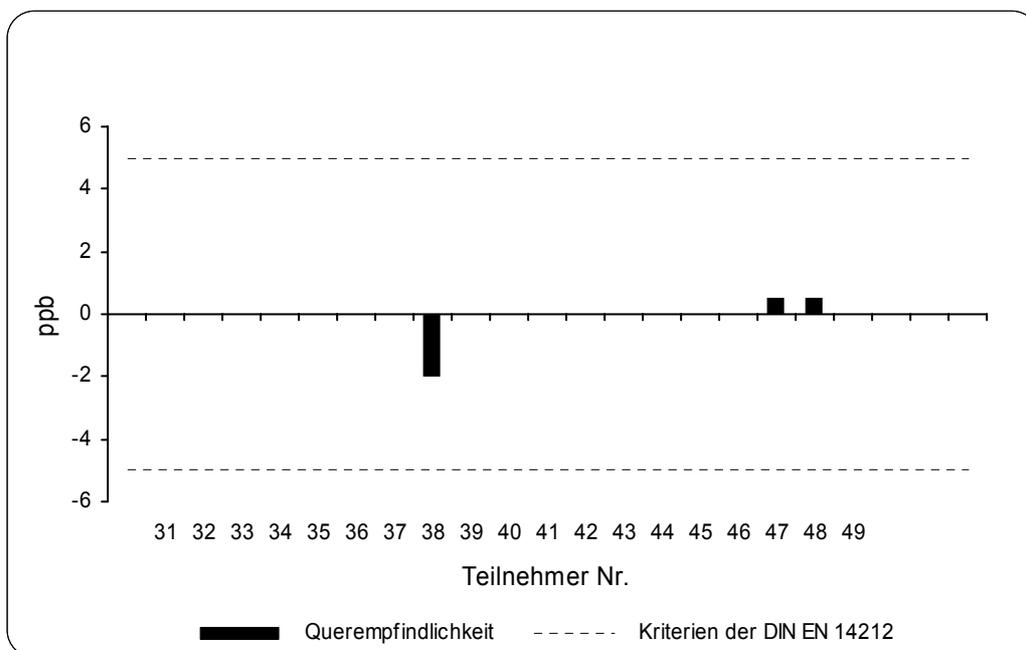
Kohlendioxid (500 µmol/mol)

TN	ohne CO2 ppb	mit CO2 ppb	Querempfind- lichkeiten ppb	Kriterien der DIN EN 14211 erfüllt
31	0,0	0,0	0,0	ja
32	0,0	0,0	0,0	ja
33	0,0	0,0	0,0	ja
34	0,0	-0,5	-0,5	ja
35	0,0	0,0	0,0	ja
36	0,0	0,0	0,0	ja
37	0,0	0,0	0,0	ja
38	0,5	-8,5	-9,0	nein
39	0,0	0,0	0,0	ja
40	0,0	0,0	0,0	ja
41	0,0	0,0	0,0	ja
42	0,0	0,0	0,0	ja
43	0,0	0,0	0,0	ja
44	0,0	-1,0	-1,0	ja
45	-1,5	0,5	2,0	ja
46	0,0	1,0	1,0	ja
47	0,0	1,0	1,0	ja
48	2,5	3,0	0,5	ja
49	0,0	0,0	0,0	ja



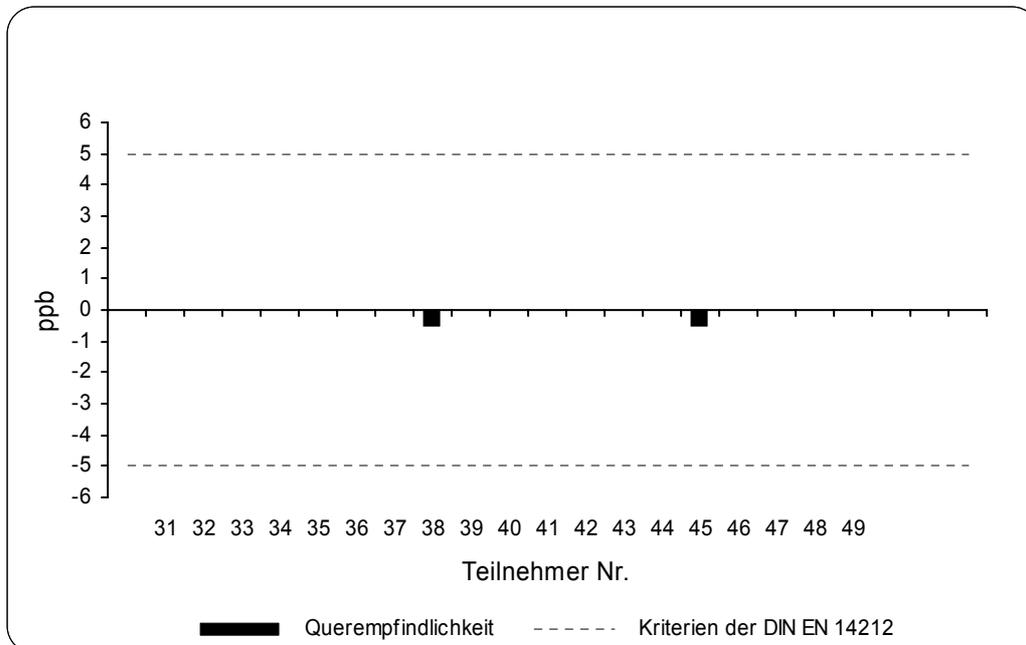
Ozon (200 nmol/mol)

TN	ohne O3 ppb	mit O3 ppb	Querempfindlichkeiten ppb	Kriterien der DIN EN 14211 erfüllt
31	0,0	0,0	0,0	ja
32	0,0	0,0	0,0	ja
33	0,0	0,0	0,0	ja
34	0,0	0,0	0,0	ja
35	0,0	0,0	0,0	ja
36	0,0	0,0	0,0	ja
37	0,0	0,0	0,0	ja
38	0,5	-1,5	-2,0	ja
39	0,0	0,0	0,0	ja
40	0,0	0,0	0,0	ja
41	0,0	0,0	0,0	ja
42	0,0	0,0	0,0	ja
43	0,0	0,0	0,0	ja
44	0,0	0,0	0,0	ja
45	-1,5	-1,5	0,0	ja
46	0,0	0,0	0,0	ja
47	0,0	0,5	0,5	ja
48	2,5	3,0	0,5	ja
49	0,0	0,0	0,0	ja



Ammoniak (200 nmol/mol)

TN	ohne NH3 ppb	mit NH3 ppb	Querempfindlichkeiten ppb	Kriterien der DIN EN 14211 erfüllt
31	0,0	0,0	0,0	ja
32	0,0	0,0	0,0	ja
33	0,0	0,0	0,0	ja
34	0,0	0,0	0,0	ja
35	0,0	0,0	0,0	ja
36	0,0	0,0	0,0	ja
37	0,0	0,0	0,0	ja
38	0,5	0,0	-0,5	ja
39	0,0	0,0	0,0	ja
40	0,0	0,0	0,0	ja
41	0,0	0,0	0,0	ja
42	0,0	0,0	0,0	ja
43	0,0	0,0	0,0	ja
44	0,0	0,0	0,0	ja
45	-1,5	-2,0	-0,5	ja
46	0,0	0,0	0,0	ja
47	0,0	0,0	0,0	ja
48	2,5	2,5	0,0	ja
49	0,0	0,0	0,0	ja



2.7. Ermittlung der Sollkonzentration und der Messunsicherheit

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

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

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

Komponente	U_0
Stickstoffdioxid	2 ppb
Stickstoffmonoxid	2 ppb
Ozon	2 ppb

Die erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes wird berechnet nach

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

und

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

Die zulässige Standardunsicherheit des Teilnehmermesswertes beträgt dann:

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

3. Anhang

3.1. Angebot N1

Angebot N1 (Nullgas)

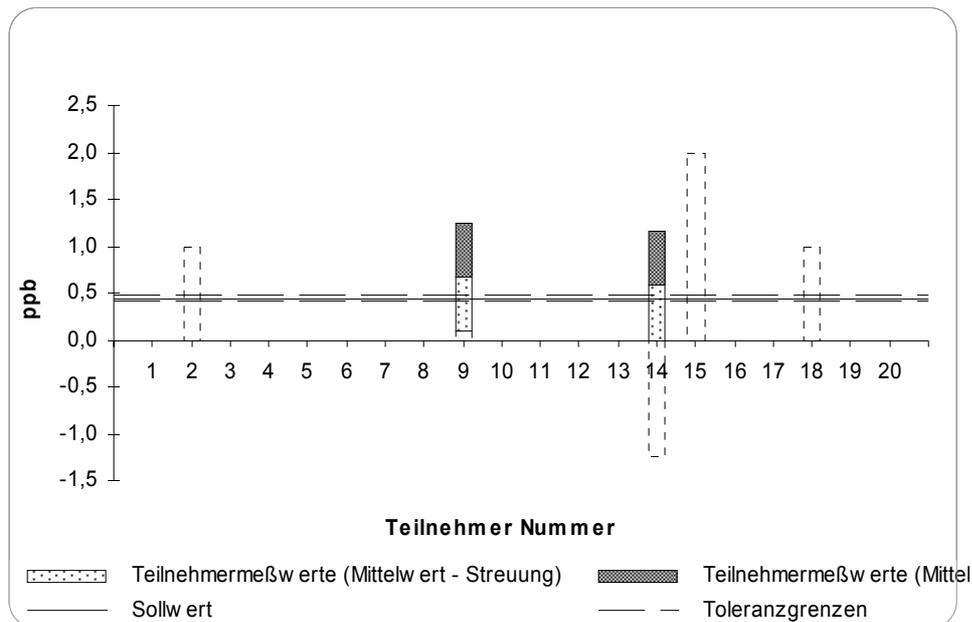
Ozon

Bezugswert 0,4 ppb

Toleranzgrenzen ± 7,5 %

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	1 [ppb]	6 [ppb]	11 [ppb]				
1	0	0	0	0,0	3	0,0	0,0
2	1	1	1	1,0	3	0,0	0,0
3	0	0	0	0,0	3	0,0	0,0
4		0	0	0,0	2	0,0	0,0
5	0	0	0	0,0	3	0,0	0,0
6	0	0	0	0,0	3	0,0	0,0
7	0	0	0	0,0	3	0,0	0,0
8	0	0	0	0,0	3	0,0	0,0
9	1	1	0	0,7	3	0,6	86,6
10	0	0	0	0,0	3	0,0	0,0
11	0	0	0	0,0	3	0,0	0,0
12	0	0	0	0,0	3	0,0	0,0
13	0	0	0	0,0	3	0,0	0,0
14	0	-1	-1	-0,7	3	0,6	-86,6
15	2	2	2	2,0	3	0,0	0,0
16	0	0	0	0,0	3	0,0	0,0
17	0	0	0	0,0	3	0,0	0,0
18	1	1	1	1,0	3	0,0	0,0
19					0		

Gesamtmittelwert : 0,2 ppb
 rel. Standardabweichung : 267,3 %
 Gesamtmedian : 0,0 ppb



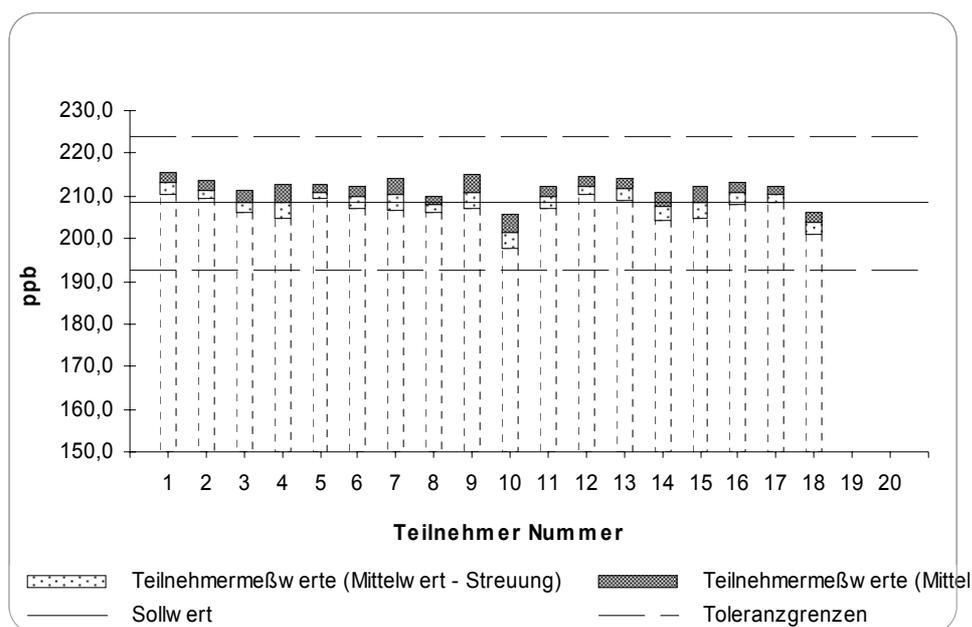
Angebot N1 (C1)

Ozon

Bezugswert 208,3 ppb
 Toleranzgrenzen ± 7,5 %

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	2 [ppb]	7 [ppb]	12 [ppb]				
1	210	214	215	213,0	3	2,6	1,2
2	209	212	213	211,3	3	2,1	1,0
3	206	209	211	208,7	3	2,5	1,2
4	204	210	212	208,7	3	4,2	2,0
5	209	212	212	211,0	3	1,7	0,8
6	207	210	212	209,7	3	2,5	1,2
7	206	212	213	210,3	3	3,8	1,8
8	206	208	210	208,0	3	2,0	1,0
9	207	211	215	211,0	3	4,0	1,9
10	197	203	205	201,7	3	4,2	2,1
11	207	210	212	209,7	3	2,5	1,2
12	210	213	214	212,3	3	2,1	1,0
13	209	212	214	211,7	3	2,5	1,2
14	204	209	210	207,7	3	3,2	1,5
15	204	210	211	208,3	3	3,8	1,8
16	208	211	213	210,7	3	2,5	1,2
17	208	211	212	210,3	3	2,1	1,0
18	201	204	206	203,7	3	2,5	1,2

Gesamtmittelwert : 209,3 ppb
 rel. Standardabweichung : 1,4 %
 Gesamtmedian : 210,0



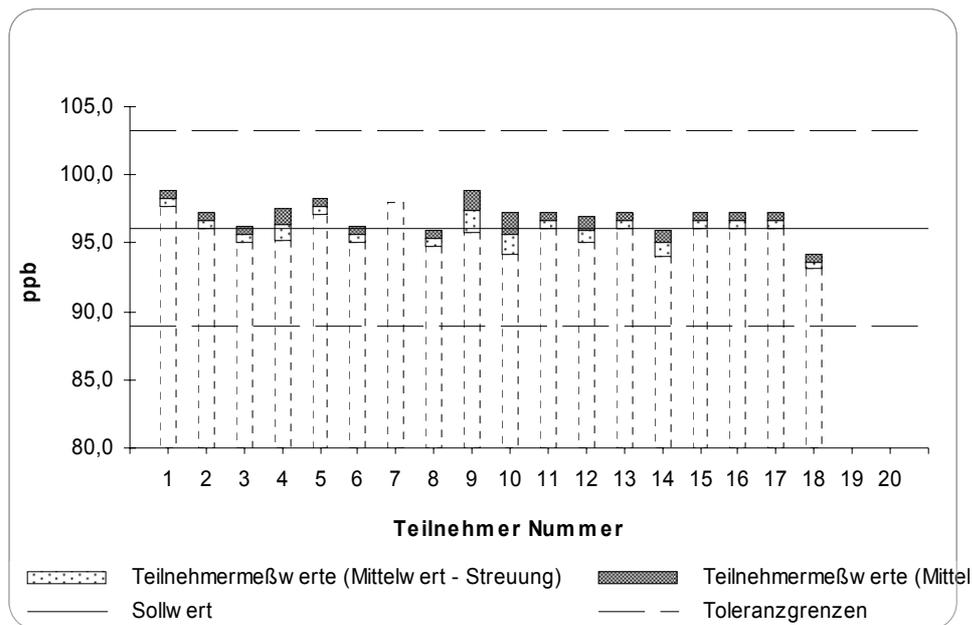
Angebot N1 (C2)

Ozon

Bezugswert 96,1 ppb
 Toleranzgrenzen ± 7,5 %

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	3 [ppb]	8 [ppb]	13 [ppb]				
1	98	98	99	98,3	3	0,6	0,6
2	96	97	97	96,7	3	0,6	0,6
3	95	96	96	95,7	3	0,6	0,6
4	95	97	97	96,3	3	1,2	1,2
5	97	98	98	97,7	3	0,6	0,6
6	95	96	96	95,7	3	0,6	0,6
7	98	98	98	98,0	3	0,0	0,0
8	95	95	96	95,3	3	0,6	0,6
9	96	97	99	97,3	3	1,5	1,6
10	94	96	97	95,7	3	1,5	1,6
11	96	97	97	96,7	3	0,6	0,6
12	95	96	97	96,0	3	1,0	1,0
13	96	97	97	96,7	3	0,6	0,6
14	94	95	96	95,0	3	1,0	1,1
15	96	97	97	96,7	3	0,6	0,6
16	96	97	97	96,7	3	0,6	0,6
17	96	97	97	96,7	3	0,6	0,6
18	93	94	94	93,7	3	0,6	0,6

Gesamtmittelwert : 96,4 ppb
 rel. Standardabweichung : 1,2 %
 Gesamtmedian : 96,7 ppb

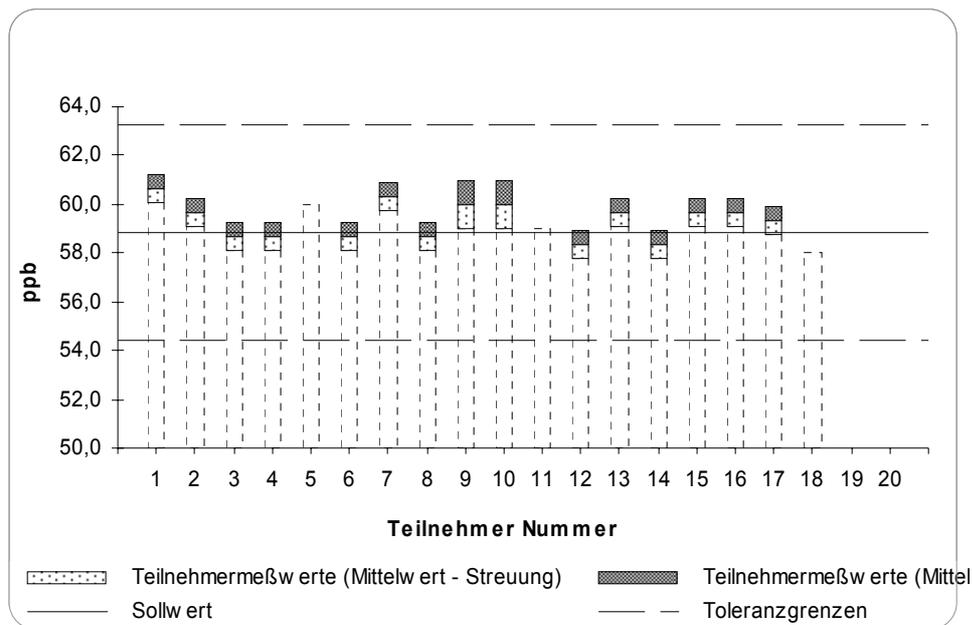


Angebot N1 (C3)
Ozon

Bezugswert 58,8 ppb
 Toleranzgrenzen ± 7,5 %

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	4 [ppb]	9 [ppb]	14 [ppb]				
1	60	61	61	60,7	3	0,6	1,0
2	59	60	60	59,7	3	0,6	1,0
3	58	59	59	58,7	3	0,6	1,0
4	58	59	59	58,7	3	0,6	1,0
5	60	60	60	60,0	3	0,0	0,0
6	58	59	59	58,7	3	0,6	1,0
7	61	60	60	60,3	3	0,6	1,0
8	58	59	59	58,7	3	0,6	1,0
9	59	60	61	60,0	3	1,0	1,7
10	60	61	59	60,0	3	1,0	1,7
11	59	59	59	59,0	3	0,0	0,0
12	58	58	59	58,3	3	0,6	1,0
13	59	60	60	59,7	3	0,6	1,0
14	58	58	59	58,3	3	0,6	1,0
15	59	60	60	59,7	3	0,6	1,0
16	59	60	60	59,7	3	0,6	1,0
17	59	59	60	59,3	3	0,6	1,0
18	58	58	58	58,0	3	0,0	0,0

Gesamtmittelwert : 59,3 ppb
 rel. Standardabweichung : 1,3 %
 Gesamtmedian : 59,5

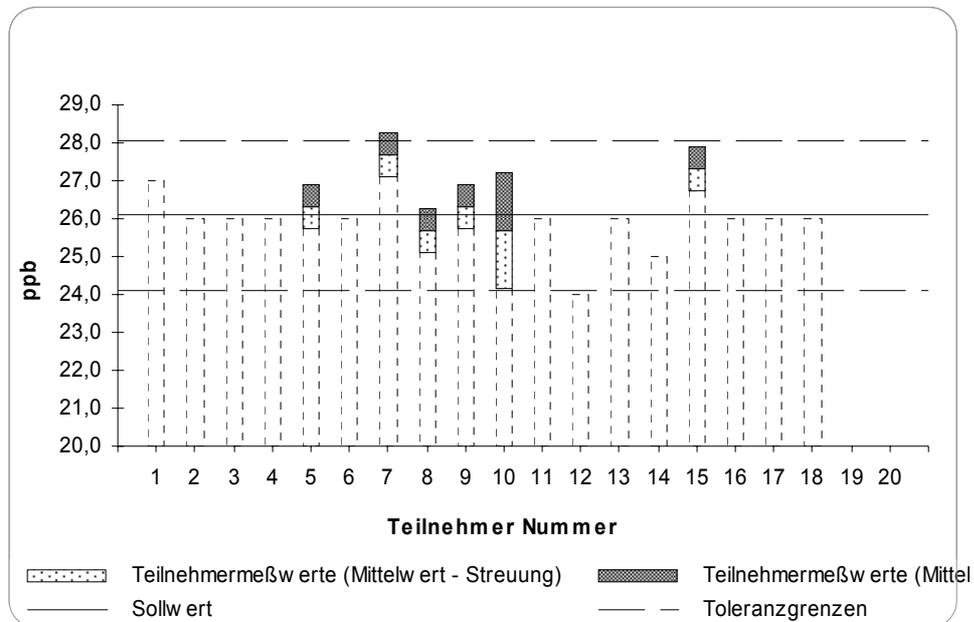


**Angebot N1 (C4)
 Ozon**

Bezugswert 26,1 ppb
 Toleranzgrenzen ± 7,5 %

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	5 [ppb]	10 [ppb]	15 [ppb]				
1	27	27	27	27,0	3	0,0	0,0
2	26	26	26	26,0	3	0,0	0,0
3	26	26	26	26,0	3	0,0	0,0
4	26	26	26	26,0	3	0,0	0,0
5	26	27	26	26,3	3	0,6	2,2
6	26	26	26	26,0	3	0,0	0,0
7	28	28	27	27,7	3	0,6	2,1
8	25	26	26	25,7	3	0,6	2,2
9	26	26	27	26,3	3	0,6	2,2
10	24	26	27	25,7	3	1,5	6,0
11	26	26	26	26,0	3	0,0	0,0
12	24	24	24	24,0	3	0,0	0,0
13	26	26	26	26,0	3	0,0	0,0
14	25	25	25	25,0	3	0,0	0,0
15	27	27	28	27,3	3	0,6	2,1
16	26	26	26	26,0	3	0,0	0,0
17	26	26	26	26,0	3	0,0	0,0
18	26	26	26	26,0	3	0,0	0,0

Gesamtmittelwert : 26,1 ppb
 rel. Standardabweichung : 3,1 %
 Gesamtmedian : 26,0

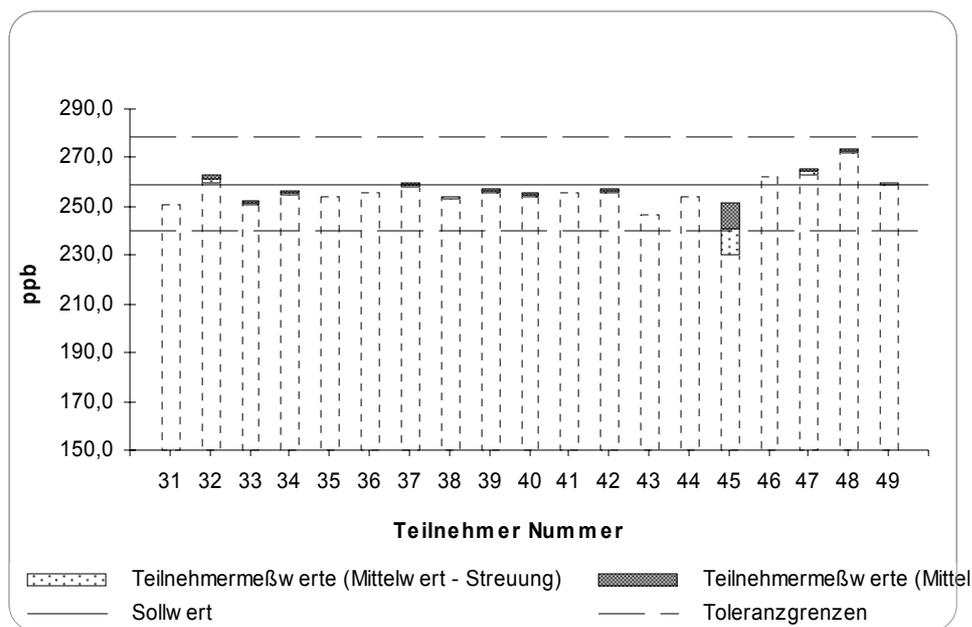


3.2. Angebot N2

Angebot N2 (C1) NOx

Bezugswert 259,2 ppb
Toleranzgrenzen \pm 7,5 %

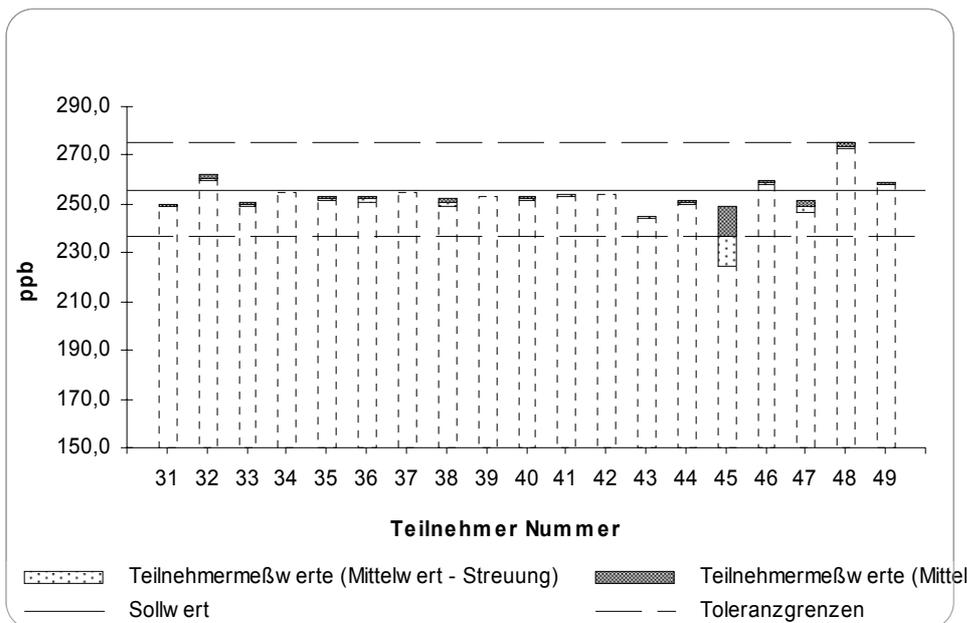
Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	1 [ppb]	7 [ppb]	13 [ppb]				
31	251	251	251	251,0	3	0,0	0,0
32	263	260	260	261,0	3	1,7	0,7
33	252	251	252	251,7	3	0,6	0,2
34	256	256	255	255,7	3	0,6	0,2
35	254	254	254	254,0	3	0,0	0,0
36	256	256	256	256,0	3	0,0	0,0
37	259	259	258	258,7	3	0,6	0,2
38	253	254	254	253,7	3	0,6	0,2
39	257	256	256	256,3	3	0,6	0,2
40	255	254	255	254,7	3	0,6	0,2
41	256	256	256	256,0	3	0,0	0,0
42	257	256	256	256,3	3	0,6	0,2
43	247	247	247	247,0	3	0,0	0,0
44	254	254	254	254,0	3	0,0	0,0
45	247	247	229	241,0	3	10,4	4,3
46	262	262	262	262,0	3	0,0	0,0
47	265	265	263	264,3	3	1,2	0,5
48	274	272	273	273,0	3	1,0	0,4
49	260	259	259	259,3	3	0,6	0,2



Angebot N2 (C1)
NO

Bezugswert 255,9 ppb
Toleranzgrenzen ± 7,5 %

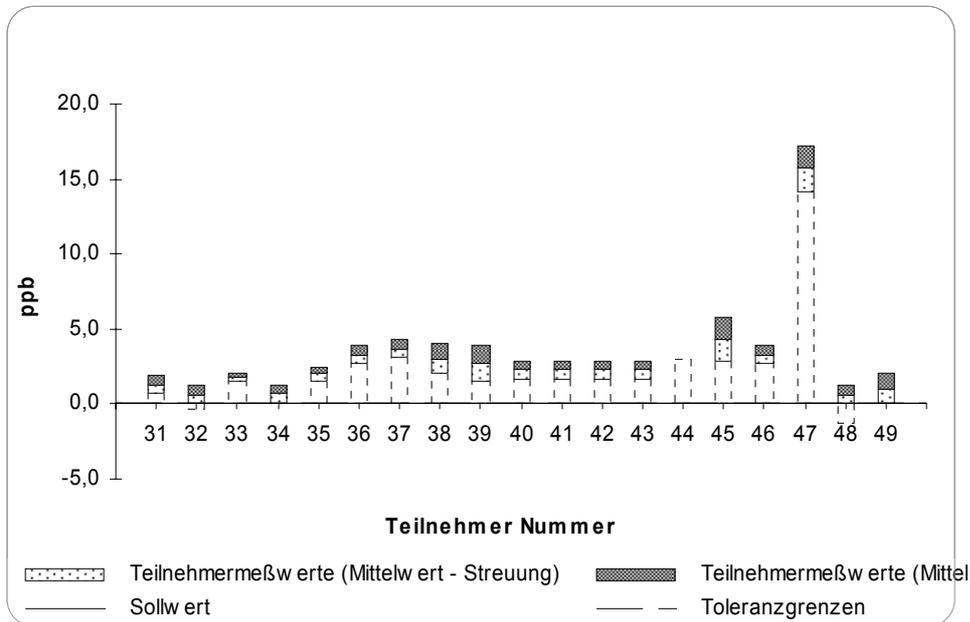
Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	1 [ppb]	7 [ppb]	13 [ppb]				
31	249	249	250	249,3	3	0,6	0,2
32	262	260	260	260,7	3	1,2	0,5
33	250	249	251	250,0	3	1,0	0,4
34	255	255	255	255,0	3	0,0	0,0
35	252	252	253	252,3	3	0,6	0,2
36	251	253	253	252,3	3	1,2	0,5
37	255	255	255	255,0	3	0,0	0,0
38	249	251	252	250,7	3	1,5	0,6
39	253	253	253	253,0	3	0,0	0,0
40	252	252	253	252,3	3	0,6	0,2
41	253	254	254	253,7	3	0,6	0,2
42	254	254		254,0	2	0,0	0,0
43	244	245	245	244,7	3	0,6	0,2
44	250	251	251	250,7	3	0,6	0,2
45	245	243	223	237,0	3	12,2	5,1
46	258	259	259	258,7	3	0,6	0,2
47	251	249	246	248,7	3	2,5	1,0
48	274	273	275	274,0	3	1,0	0,4
49	258	259	258	258,3	3	0,6	0,2



Angebot N2 (C1)

NO2

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	1 [ppb]	7 [ppb]	13 [ppb]				
31	2	1	1	1,3	3	0,6	
32	1	0	0	0,3	3	0,6	
33	2	2	2	1,8	3	0,3	
34	1	1	0	0,7	3	0,6	
35	2	2	2	2,0	3	0,5	
36	4	3	3	3,3	3	0,6	
37	4	4	3	3,7	3	0,6	
38	4	3	2	3,0	3	1,0	
39	4	2	2	2,7	3	1,2	
40	3	2	2	2,3	3	0,6	
41	3	2	2	2,3	3	0,6	
42	3	2	2	2,3	3	0,6	
43	3	2	2	2,3	3	0,6	
44	3	3	3	3,0	3	0,0	
45	3	4	6	4,3	3	1,5	
46	4	3	3	3,3	3	0,6	
47	14	16	17	15,7	3	1,5	
48	0	-1	-1	-0,7	3	0,6	
49	2	0	1	1,0	3	1,0	

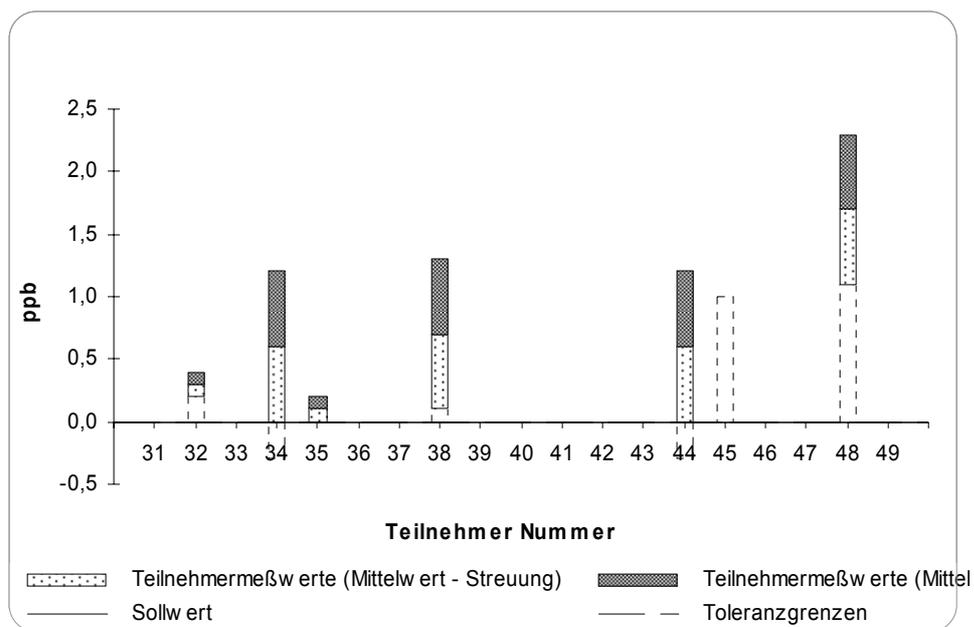


Angebot N2 (C2 (ca. 80% Feuchte))

NOx

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	2 [ppb]	8 [ppb]	14 [ppb]				
31	0	0	0	0,0	3	0,0	
32	0	0	0	0,3	3	0,1	
33	0	0	0	0,0	3	0,0	
34	1	0	0	0,3	3	0,6	
35	0	0	0	0,1	3	0,1	
36	0	0	0	0,0	3	0,0	
37	0	0	0	0,0	3	0,0	
38	0	1	1	0,7	3	0,6	
39	0	0	0	0,0	3	0,0	
40	0	0	0	0,0	3	0,0	
41	0	0	0	0,0	3	0,0	
42	0	0	0	0,0	3	0,0	
43	0	0	0	0,0	3	0,0	
44	1	0	0	0,3	3	0,6	
45	1	1	1	1,0	3	0,0	
46	0	0	0	0,0	3	0,0	
47	0	0	0	0,0	3	0,0	
48	2	2	1	1,7	3	0,6	
49	0	0	0	0,0	3	0,0	

Gesamtmittelwert : 0,2 ppb
 rel. Standardabweichung :
 Gesamtmedian : 0,0

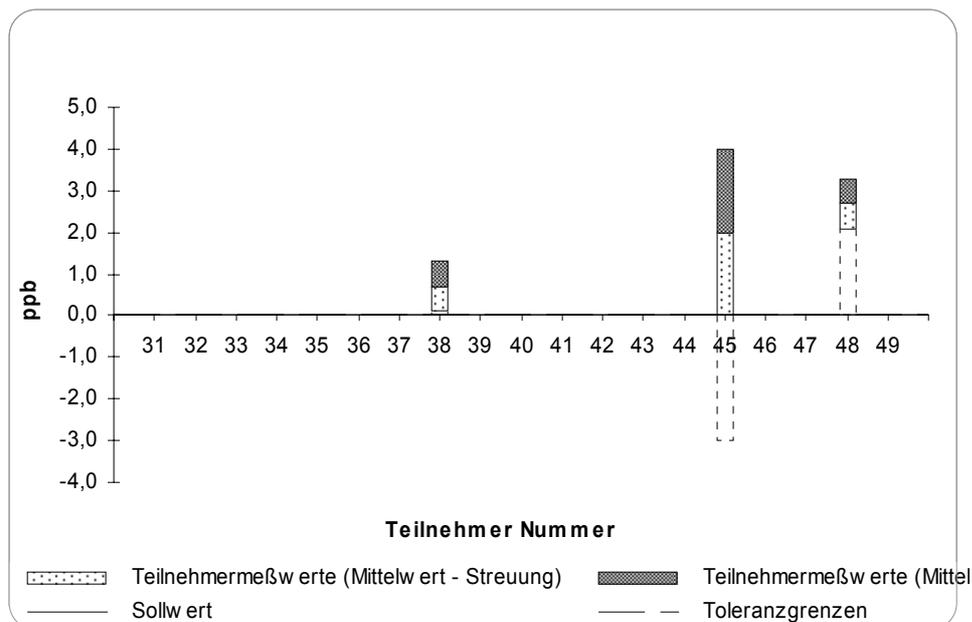


Angebot N2 (C2 (ca. 80% Feuchte))

NO

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	2 [ppb]	8 [ppb]	14 [ppb]				
31	0	0	0	0,0	3	0,0	
32	0	0	0	0,0	3	0,0	
33	0	0	0	0,0	3	0,0	
34	0	0	0	0,0	3	0,0	
35	0	0	0	0,0	3	0,0	
36	0	0	0	0,0	3	0,0	
37	0	0	0	0,0	3	0,0	
38	0	1	1	0,7	3	0,6	
39	0	0	0	0,0	3	0,0	
40	0	0	0	0,0	3	0,0	
41	0	0	0	0,0	3	0,0	
42	0	0	0	0,0	3	0,0	
43	0	0	0	0,0	3	0,0	
44	0	0	0	0,0	3	0,0	
45	-1	-3	1	-1,0	3	2,0	
46	0	0	0	0,0	3	0,0	
47	0	0	0	0,0	3	0,0	
48	3	3	2	2,7	3	0,6	
49	0	0	0	0,0	3	0,0	

Gesamtmittelwert : 0,1 ppb
 rel. Standardabweichung :
 Gesamtmedian : 0,0



Angebot N2 (C2 (ca. 80% Feuchte))

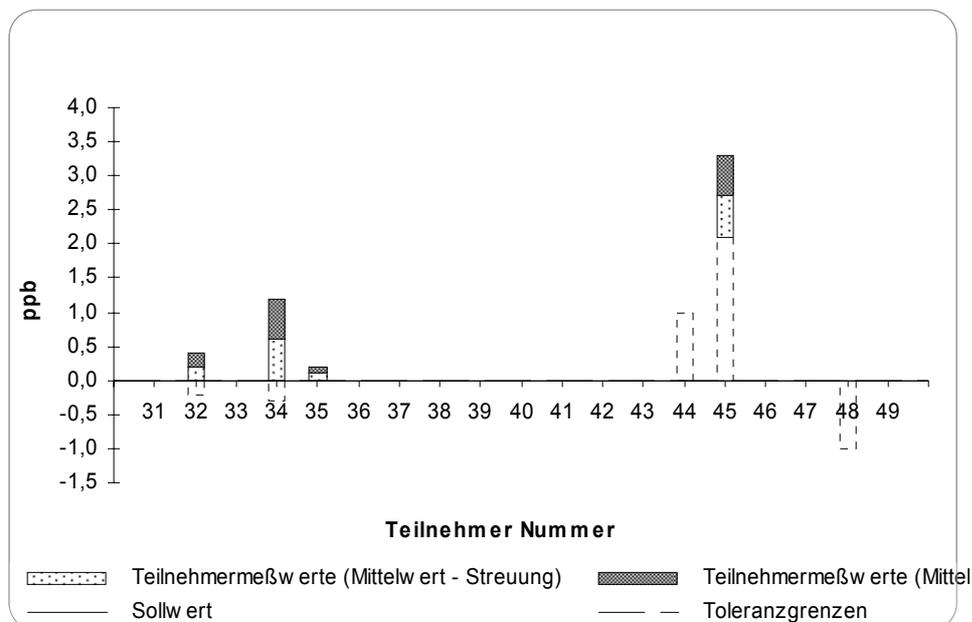
NO2

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	2 [ppb]	8 [ppb]	14 [ppb]				
31	0	0	0	0,0	3	0,0	
32	0	0	0	0,0	3	0,2	
33	0	0	0	0,0	3	0,0	
34	1	0	0	0,3	3	0,6	
35	0	0	0	0,1	3	0,1	
36	0	0	0	0,0	3	0,0	
37	0	0	0	0,0	3	0,0	
38	0	0	0	0,0	3	0,0	
39	0	0	0	0,0	3	0,0	
40	0	0	0	0,0	3	0,0	
41	0	0	0	0,0	3	0,0	
42	0	0	0	0,0	3	0,0	
43	0	0	0	0,0	3	0,0	
44	1	1	1	1,0	3	0,0	
45	3	3	2	2,7	3	0,6	
46	0	0	0	0,0	3	0,0	
47	0	0	0	0,0	3	0,0	
48	-1	-1	-1	-1,0	3	0,0	
49	0	0	0	0,0	3	0,0	

Gesamtmittelwert : 0,2 ppb

rel. Standardabweichung :

Gesamtmedian : 0,0



Angebot N2 (C3 (ca. 500 ppm CO2))

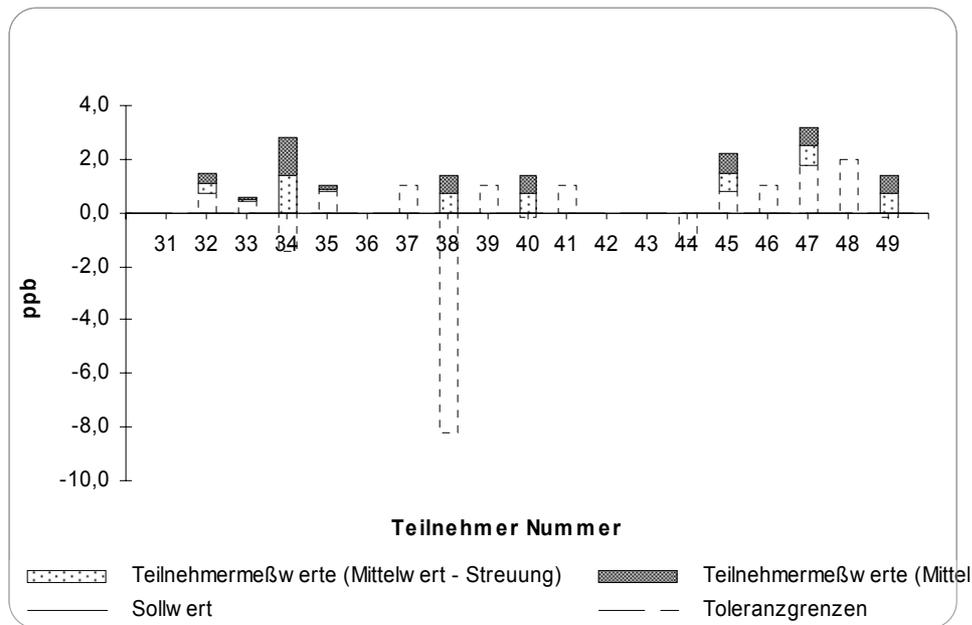
NOx

Teilnehmer Nr.	Messwerte		xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	3 [ppb]	9 [ppb]				
31	0	0	0,0	2	0,0	
32	1	1	1,1	2	0,4	
33	0	1	0,5	2	0,1	
34	1	-1	0,0	2	1,4	
35	1	1	0,9	2	0,1	
36	0	0	0,0	2	0,0	
37	1	1	1,0	2	0,0	
38	-8	-7	-7,5	2	0,7	
39	1	1	1,0	2	0,0	
40	1	0	0,5	2	0,7	
41	1	1	1,0	2	0,0	
42	0	0	0,0	2	0,0	
43	0	0	0,0	2	0,0	
44	-1	-1	-1,0	2	0,0	
45	2	1	1,5	2	0,7	
46	1	1	1,0	2	0,0	
47	3	2	2,5	2	0,7	
48	2	2	2,0	2	0,0	
49	1	0	0,5	2	0,7	

Gesamtmittelwert : 0,3 ppb

rel. Standardabweichung :

Gesamtmedian : 0,5

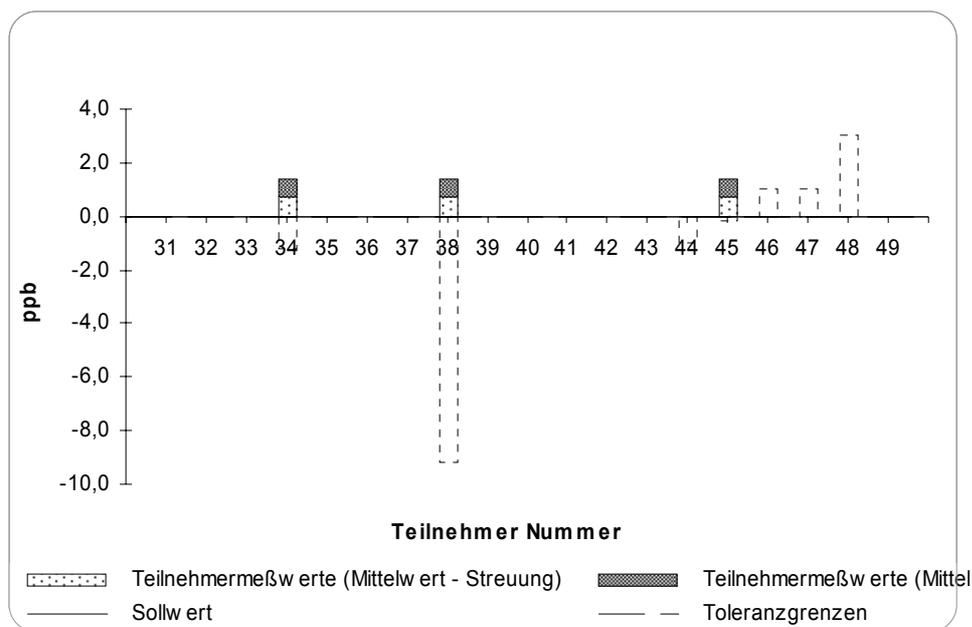


Angebot N2 (C3 (ca. 500 ppm CO2))

NO

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	3 [ppb]	9 [ppb]	[ppb]				
31	0	0		0,0	2	0,0	
32	0	0		0,0	2	0,0	
33	0	0		0,0	2	0,0	
34	0	-1		-0,5	2	0,7	
35	0	0		0,0	2	0,0	
36	0	0		0,0	2	0,0	
37	0	0		0,0	2	0,0	
38	-9	-8		-8,5	2	0,7	
39	0	0		0,0	2	0,0	
40	0	0		0,0	2	0,0	
41	0	0		0,0	2	0,0	
42	0	0		0,0	2	0,0	
43	0	0		0,0	2	0,0	
44	-1	-1		-1,0	2	0,0	
45	0	1		0,5	2	0,7	
46	1	1		1,0	2	0,0	
47	1	1		1,0	2	0,0	
48	3	3		3,0	2	0,0	
49	0	0		0,0	2	0,0	

Gesamtmittelwert : -0,2 ppb
 rel. Standardabweichung :
 Gesamtmedian : 0,0

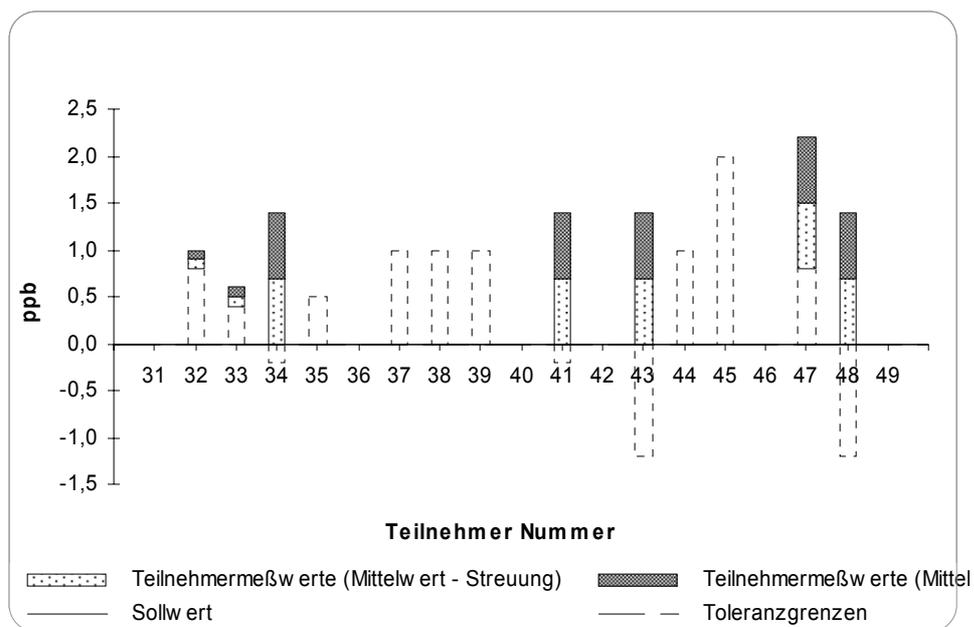


Angebot N2 (C3 (ca. 500 ppm CO2))

NO2

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	3 [ppb]	9 [ppb]	[ppb]				
31	0	0		0,0	2	0,0	
32	1	1		0,9	2	0,1	
33	0	1		0,5	2	0,1	
34	1	0		0,5	2	0,7	
35	1	1		0,5	2	0,0	
36	0	0		0,0	2	0,0	
37	1	1		1,0	2	0,0	
38	1	1		1,0	2	0,0	
39	1	1		1,0	2	0,0	
40	0	0		0,0	2	0,0	
41	0	1		0,5	2	0,7	
42	0	0		0,0	2	0,0	
43	-1	0		-0,5	2	0,7	
44	1	1		1,0	2	0,0	
45	2	2		2,0	2	0,0	
46	0	0		0,0	2	0,0	
47	2	1		1,5	2	0,7	
48	0	-1		-0,5	2	0,7	
49	0	0		0,0	2	0,0	

Gesamtmittelwert : 0,5 ppb
 rel. Standardabweichung :
 Gesamtmedian : 0,5

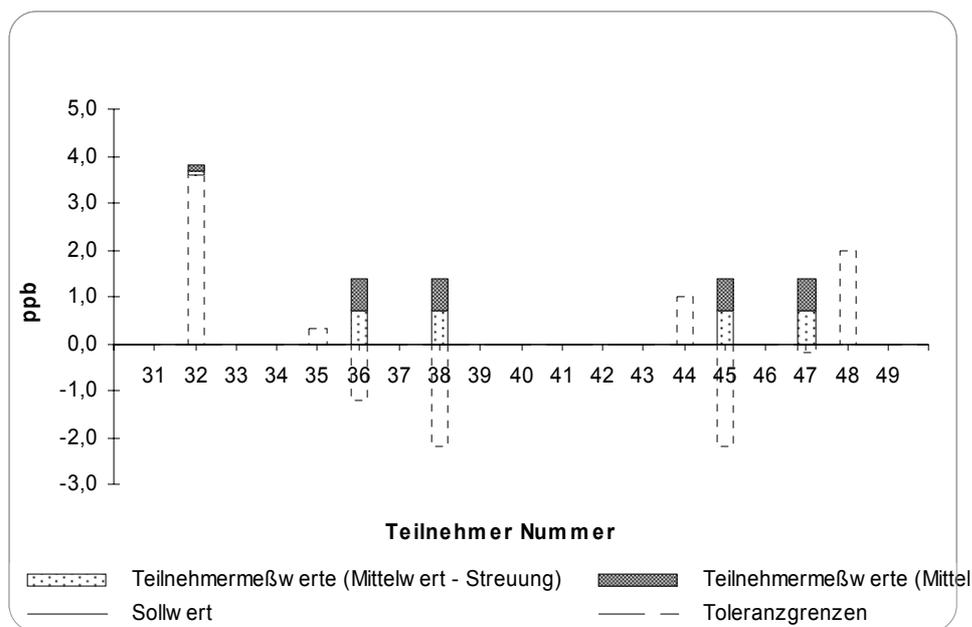


Angebot N2 (C4 (ca. 200 ppb O3))

NOx

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	4 [ppb]	10 [ppb]	[ppb]				
31	0	0		0,0	2	0,0	
32	4	4		3,7	2	0,1	
33	0	0		0,0	2	0,0	
34	0	0		0,0	2	0,0	
35	0	0		0,3	2	0,0	
36	0	-1		-0,5	2	0,7	
37	0	0		0,0	2	0,0	
38	-2	-1		-1,5	2	0,7	
39	0	0		0,0	2	0,0	
40	0	0		0,0	2	0,0	
41	0	0		0,0	2	0,0	
42	0	0		0,0	2	0,0	
43	0	0		0,0	2	0,0	
44	1	1		1,0	2	0,0	
45	-1	-2		-1,5	2	0,7	
46	0	0		0,0	2	0,0	
47	0	1		0,5	2	0,7	
48	2	2		2,0	2	0,0	
49	0	0		0,0	2	0,0	

Gesamtmittelwert : 0,2 ppb
 rel. Standardabweichung :
 Gesamtmedian : 0,0

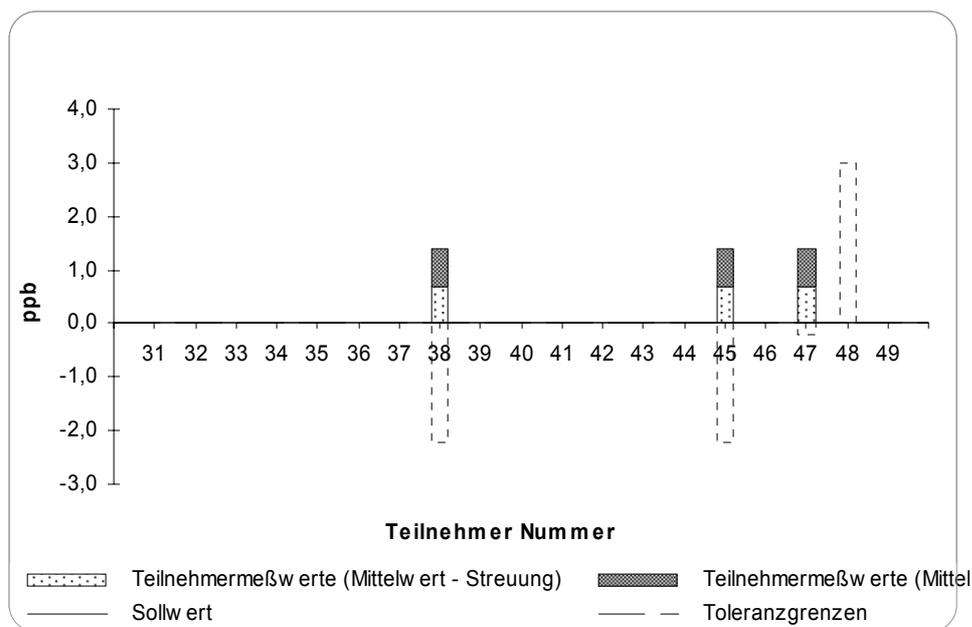


Angebot N2 (C4 (ca. 200 ppb O3))

NO

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	4 [ppb]	10 [ppb]	[ppb]				
31	0	0		0,0	2	0,0	
32	0	0		0,0	2	0,0	
33	0	0		0,0	2	0,0	
34	0	0		0,0	2	0,0	
35	0	0		0,0	2	0,0	
36	0	0		0,0	2	0,0	
37	0	0		0,0	2	0,0	
38	-2	-1		-1,5	2	0,7	
39	0	0		0,0	2	0,0	
40	0	0		0,0	2	0,0	
41	0	0		0,0	2	0,0	
42	0	0		0,0	2	0,0	
43	0	0		0,0	2	0,0	
44	0	0		0,0	2	0,0	
45	-1	-2		-1,5	2	0,7	
46	0	0		0,0	2	0,0	
47	0	1		0,5	2	0,7	
48	3	3		3,0	2	0,0	
49	0	0		0,0	2	0,0	

Gesamtmittelwert : 0,0 ppb
 rel. Standardabweichung :
 Gesamtmedian : 0,0

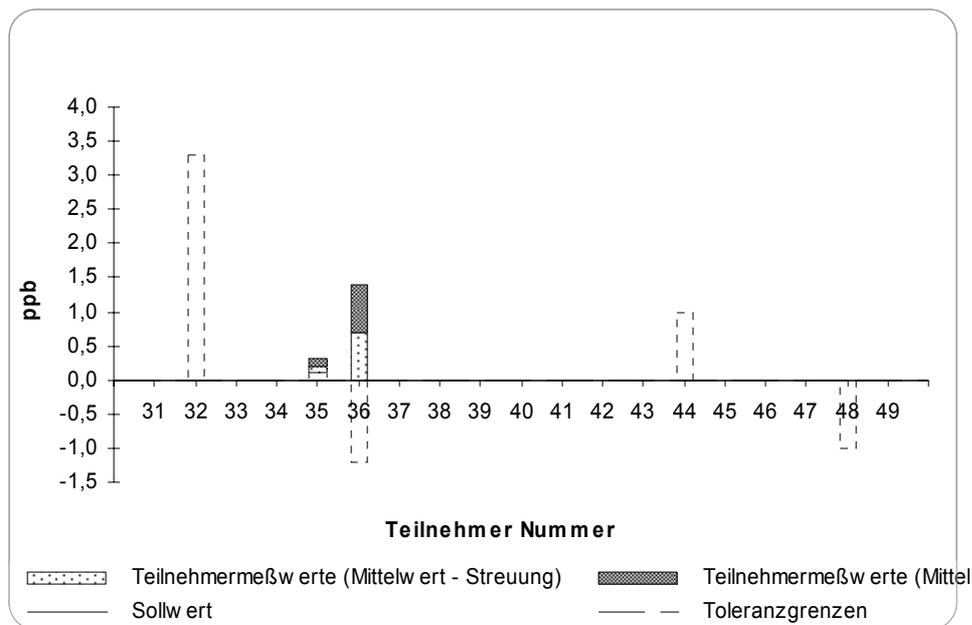


Angebot N2 (C4 (ca. 200 ppb O3))

NO2

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	4 [ppb]	10 [ppb]	[ppb]				
31	0	0		0,0	2	0,0	
32	3	3		3,3	2	0,0	
33	0	0		0,0	2	0,0	
34	0	0		0,0	2	0,0	
35	0	0		0,2	2	0,1	
36	0	-1		-0,5	2	0,7	
37	0	0		0,0	2	0,0	
38	0	0		0,0	2	0,0	
39	0	0		0,0	2	0,0	
40	0	0		0,0	2	0,0	
41	0	0		0,0	2	0,0	
42	0	0		0,0	2	0,0	
43	0	0		0,0	2	0,0	
44	1	1		1,0	2	0,0	
45	0	0		0,0	2	0,0	
46	0	0		0,0	2	0,0	
47	0	0		0,0	2	0,0	
48	-1	-1		-1,0	2	0,0	
49	0	0		0,0	2	0,0	

Gesamtmittelwert : 0,2 ppb
 rel. Standardabweichung :
 Gesamtmedian : 0,0

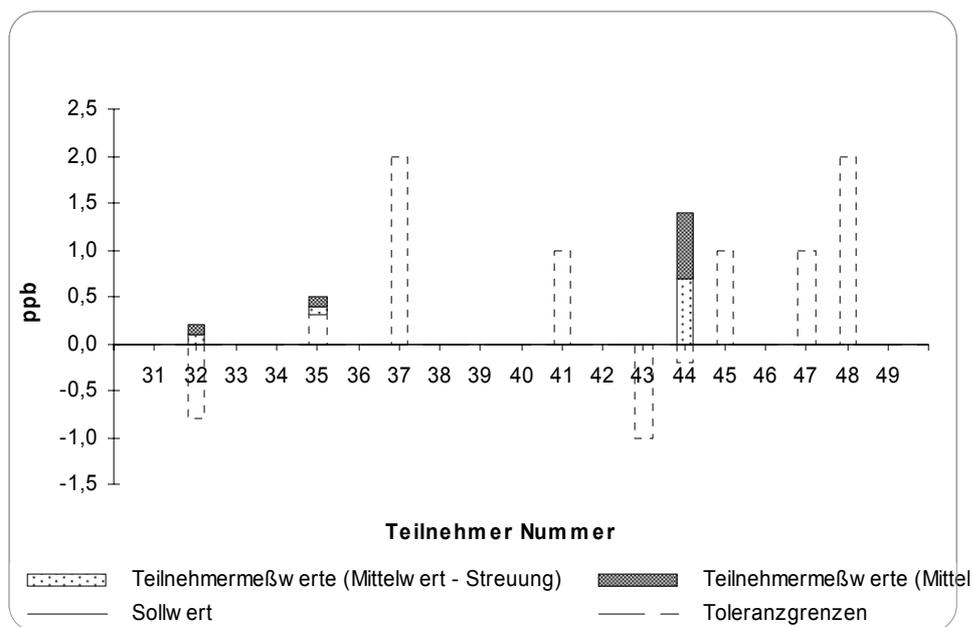


Angebot N2 (C5 (ca. 200 ppb NH3))

NOx

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	5 [ppb]	11 [ppb]	[ppb]				
31	0	0		0,0	2	0,0	
32	-1	-1		-0,7	2	0,1	
33	0	0		0,0	2	0,0	
34	0	0		0,0	2	0,0	
35	0	1		0,4	2	0,1	
36	0	0		0,0	2	0,0	
37	2	2		2,0	2	0,0	
38	0	0		0,0	2	0,0	
39	0	0		0,0	2	0,0	
40	0	0		0,0	2	0,0	
41	1	1		1,0	2	0,0	
42	0	0		0,0	2	0,0	
43	-1	-1		-1,0	2	0,0	
44	1	0		0,5	2	0,7	
45	1	1		1,0	2	0,0	
46	0	0		0,0	2	0,0	
47	1	1		1,0	2	0,0	
48	2	2		2,0	2	0,0	
49	0	0		0,0	2	0,0	

Gesamtmittelwert : 0,3 ppb
 rel. Standardabweichung :
 Gesamtmedian : 0,0

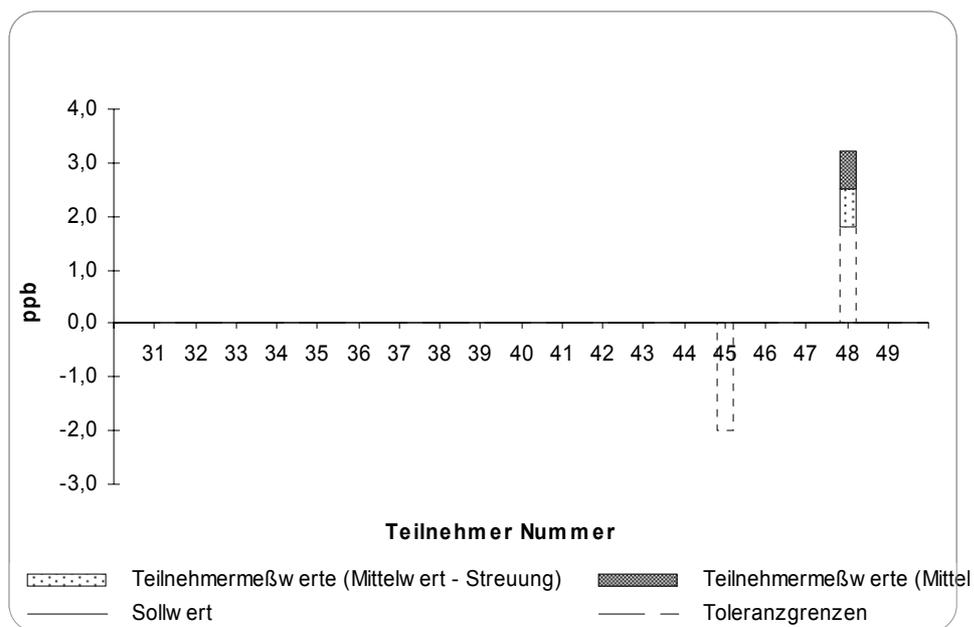


Angebot N2 (C5 (ca. 200 ppb NH3))

NO

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	5 [ppb]	11 [ppb]	12 [ppb]				
31	0	0		0,0	2	0,0	
32	0	0		0,0	2	0,0	
33	0	0		0,0	2	0,0	
34	0	0		0,0	2	0,0	
35	0	0		0,0	2	0,0	
36	0	0		0,0	2	0,0	
37	0	0		0,0	2	0,0	
38	0	0		0,0	2	0,0	
39	0	0		0,0	2	0,0	
40	0	0		0,0	2	0,0	
41	0	0		0,0	2	0,0	
42	0	0		0,0	2	0,0	
43	0	0		0,0	2	0,0	
44	0	0		0,0	2	0,0	
45	-2	-2		-2,0	2	0,0	
46	0	0		0,0	2	0,0	
47	0	0		0,0	2	0,0	
48	3	2		2,5	2	0,7	
49	0	0		0,0	2	0,0	

Gesamtmittelwert : 0,0 ppb
 rel. Standardabweichung :
 Gesamtmedian : 0,0

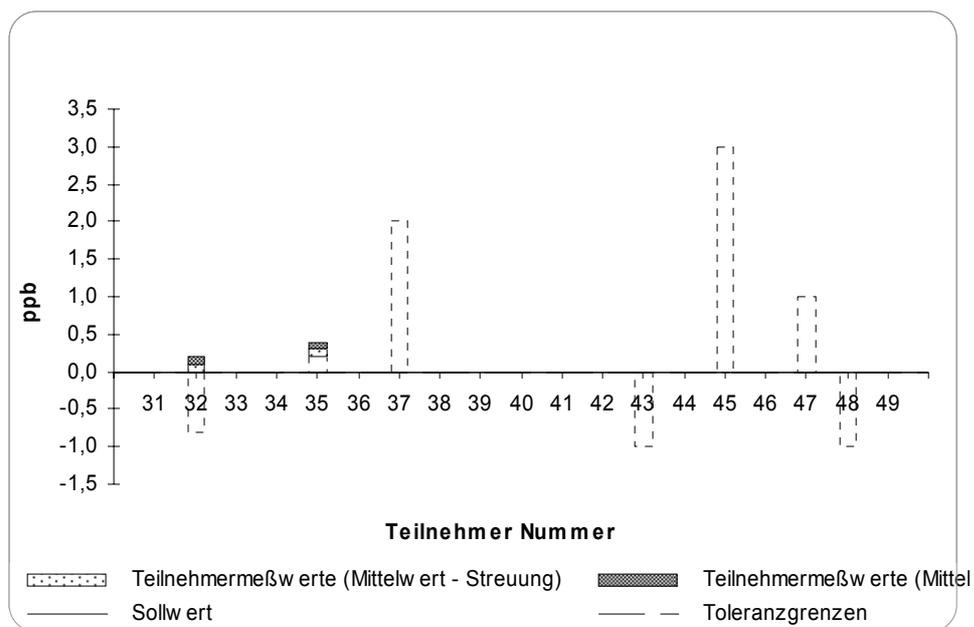


Angebot N2 (C5 (ca. 200 ppb NH3))

NO2

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	5 [ppb]	11 [ppb]	[ppb]				
31	0	0		0,0	2	0,0	
32	-1	-1		-0,7	2	0,1	
33	0	0		0,0	2	0,0	
34	0	0		0,0	2	0,0	
35	0	0		0,3	2	0,1	
36	0	0		0,0	2	0,0	
37	2	2		2,0	2	0,0	
38	0	0		0,0	2	0,0	
39	0	0		0,0	2	0,0	
40	0	0		0,0	2	0,0	
41					0		
42	0	0		0,0	2	0,0	
43	-1	-1		-1,0	2	0,0	
44	0	0		0,0	2	0,0	
45	3	3		3,0	2	0,0	
46	0	0		0,0	2	0,0	
47	1	1		1,0	2	0,0	
48	-1	-1		-1,0	2	0,0	
49	0	0		0,0	2	0,0	

Gesamtmittelwert : 0,2 ppb
rel. Standardabweichung :
Gesamtmedian : 0,0

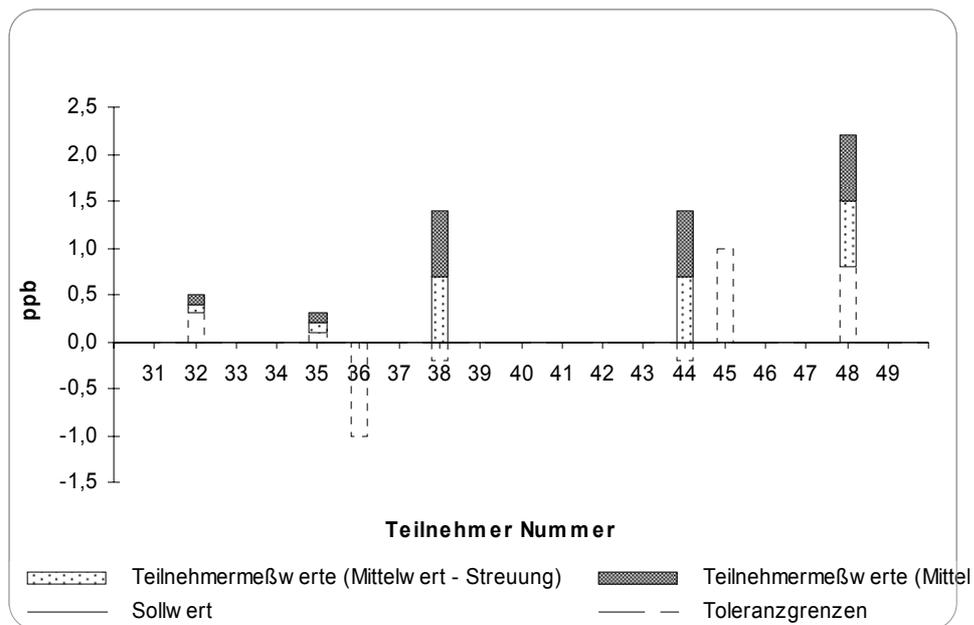


Angebot N2 (C6)

NOx

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	6 [ppb]	12 [ppb]	[ppb]				
31	0	0		0,0	2	0,0	
32	1	0		0,4	2	0,1	
33	0	0		0,0	2	0,0	
34	0	0		0,0	2	0,0	
35	0	0		0,2	2	0,1	
36	-1	-1		-1,0	2	0,0	
37	0	0		0,0	2	0,0	
38	0	1		0,5	2	0,7	
39	0	0		0,0	2	0,0	
40	0	0		0,0	2	0,0	
41	0	0		0,0	2	0,0	
42	0	0		0,0	2	0,0	
43	0	0		0,0	2	0,0	
44	1	0		0,5	2	0,7	
45	1	1		1,0	2	0,0	
46	0	0		0,0	2	0,0	
47	0	0		0,0	2	0,0	
48	2	1		1,5	2	0,7	
49	0	0		0,0	2	0,0	

Gesamtmittelwert : 0,2 ppb
 rel. Standardabweichung :
 Gesamtmedian : 0,0

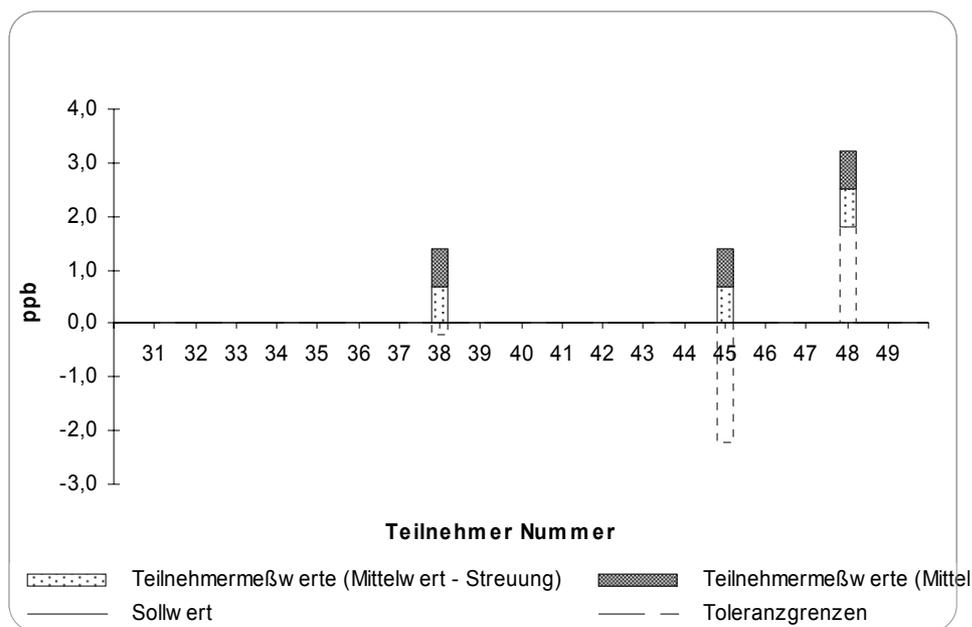


Angebot N2 (C6)

NO

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	6 [ppb]	12 [ppb]	[ppb]				
31	0	0		0,0	2	0,0	
32	0	0		0,0	2	0,0	
33	0	0		0,0	2	0,0	
34	0	0		0,0	2	0,0	
35	0	0		0,0	2	0,0	
36	0	0		0,0	2	0,0	
37	0	0		0,0	2	0,0	
38	0	1		0,5	2	0,7	
39	0	0		0,0	2	0,0	
40	0	0		0,0	2	0,0	
41	0	0		0,0	2	0,0	
42	0	0		0,0	2	0,0	
43	0	0		0,0	2	0,0	
44	0	0		0,0	2	0,0	
45	-1	-2		-1,5	2	0,7	
46	0	0		0,0	2	0,0	
47	0	0		0,0	2	0,0	
48	3	2		2,5	2	0,7	
49	0	0		0,0	2	0,0	

Gesamtmittelwert : 0,1 ppb
 rel. Standardabweichung :
 Gesamtmedian : 0,0

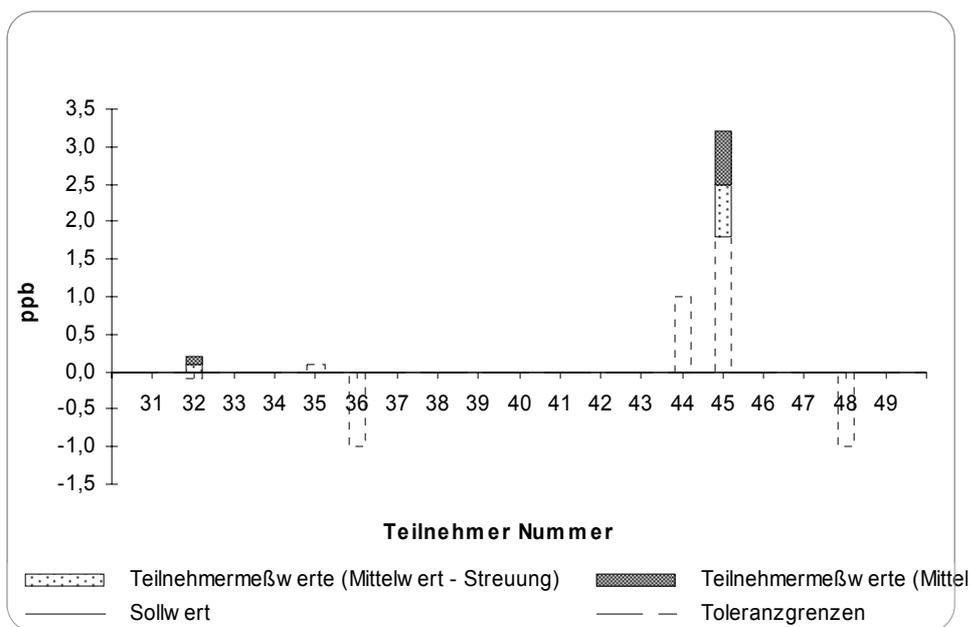


Angebot N2 (C6)

NO2

Teilnehmer Nr.	Messwerte			xMi [ppb]	n	Sw [ppb]	Sw [%]
	6 [ppb]	12 [ppb]	[ppb]				
31	0	0		0,0	2	0,0	
32	0	0		0,0	2	0,1	
33	0	0		0,0	2	0,0	
34	0	0		0,0	2	0,0	
35	0	0		0,1	2	0,0	
36	-1	-1		-1,0	2	0,0	
37	0	0		0,0	2	0,0	
38	0	0		0,0	2	0,0	
39	0	0		0,0	2	0,0	
40	0	0		0,0	2	0,0	
41	0	0		0,0	2	0,0	
42	0	0		0,0	2	0,0	
43	0	0		0,0	2	0,0	
44	1	1		1,0	2	0,0	
45	3	2		2,5	2	0,7	
46	0	0		0,0	2	0,0	
47	0	0		0,0	2	0,0	
48	-1	-1		-1,0	2	0,0	
49	0	0		0,0	2	0,0	

Gesamtmittelwert : 0,1 ppb
 rel. Standardabweichung :
 Gesamtmedian : 0,0



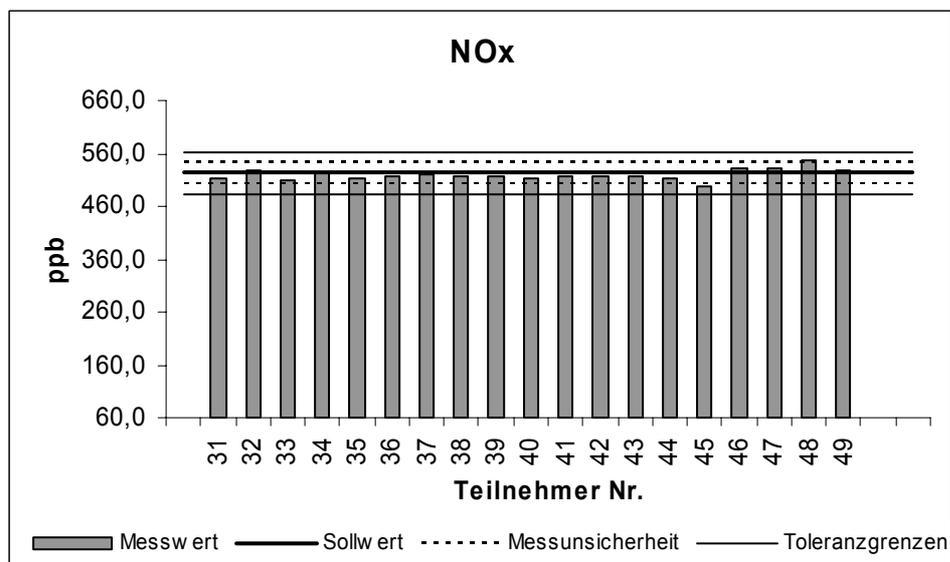
3.3. Querempfindlichkeit – Prüfgasangebote 10 bis 16

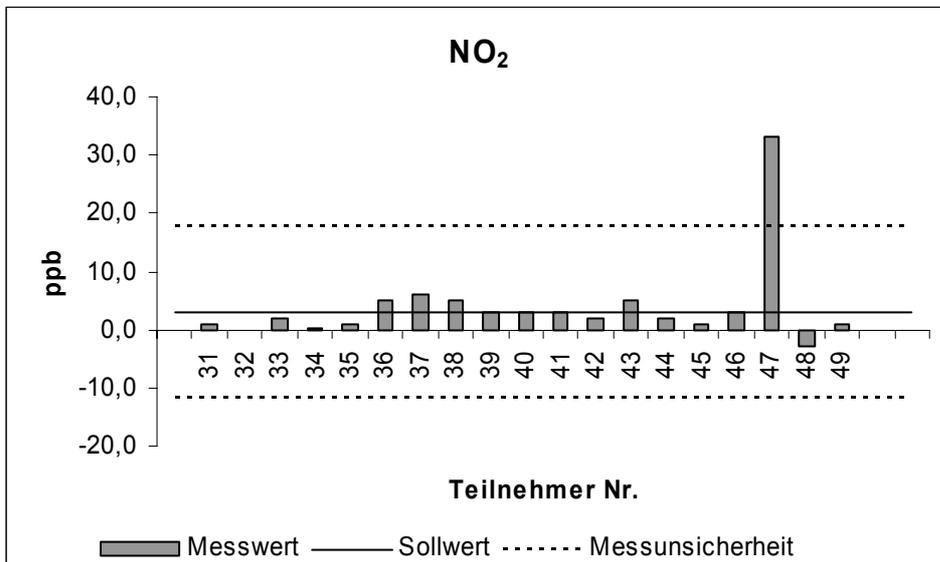
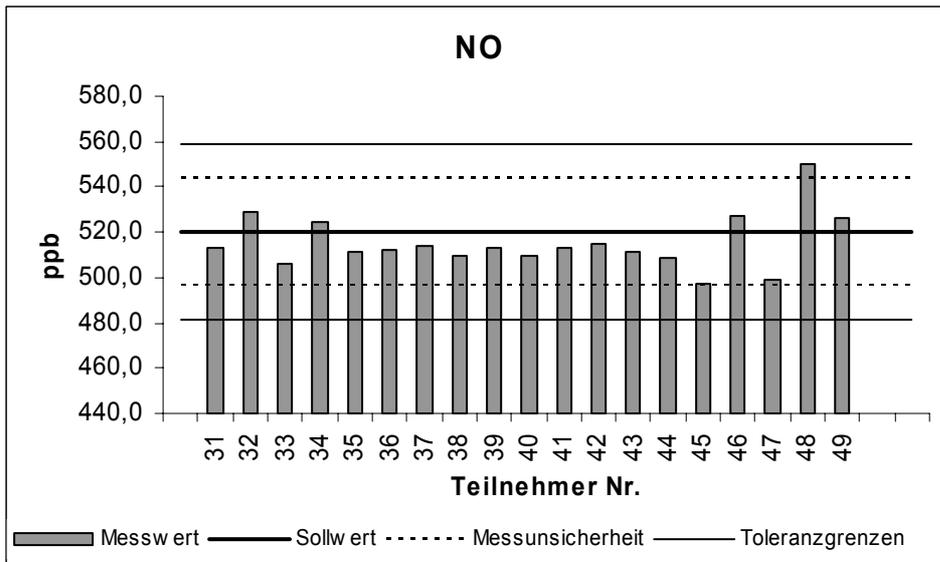
STIMES Ringversuch NO_x und Ozon

14. - 16. November 2006

Prüfgas 10

Teilnehmer Nr.	NO _x ppb	NO ppb	NO ₂ ppb
31	514	513	1
32	529	529	0
33	508	506	2
34	525	524	0
35	512	511	1
36	517	512	5
37	520	514	6
38	515	510	5
39	515	513	3
40	513	510	3
41	516	513	3
42	517	515	2
43	515	511	5
44	511	509	2
45	498	497	1
46	530	527	3
47	532	499	33
48	548	550	-3
49	527	526	1



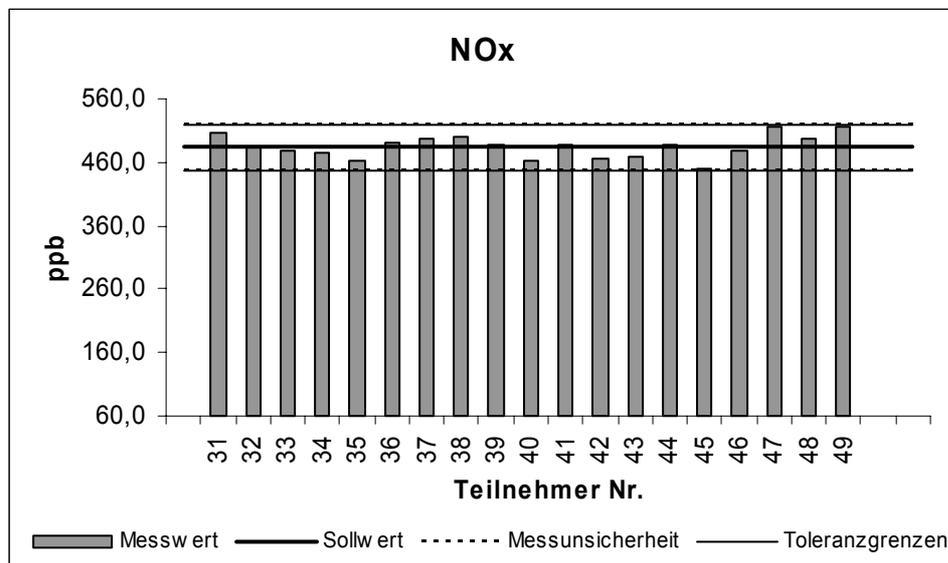


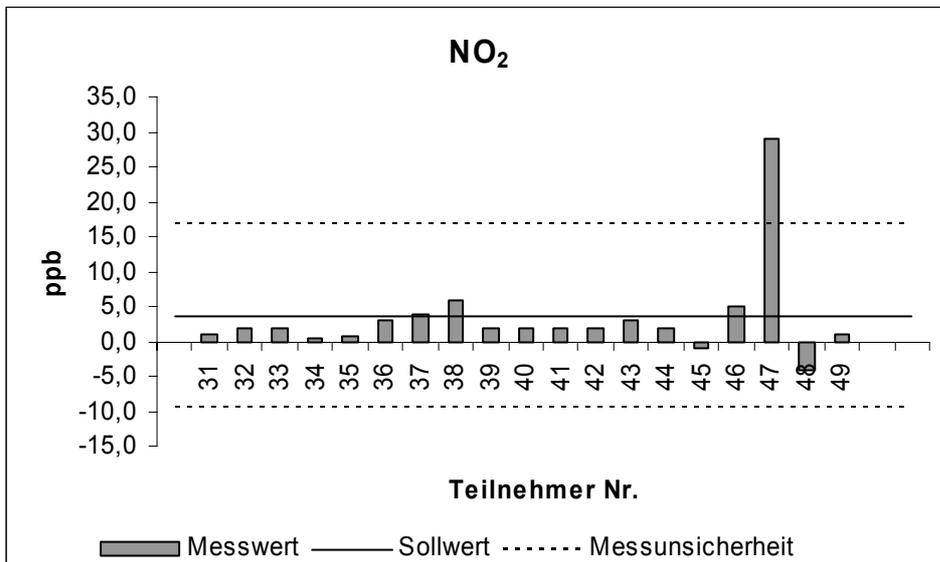
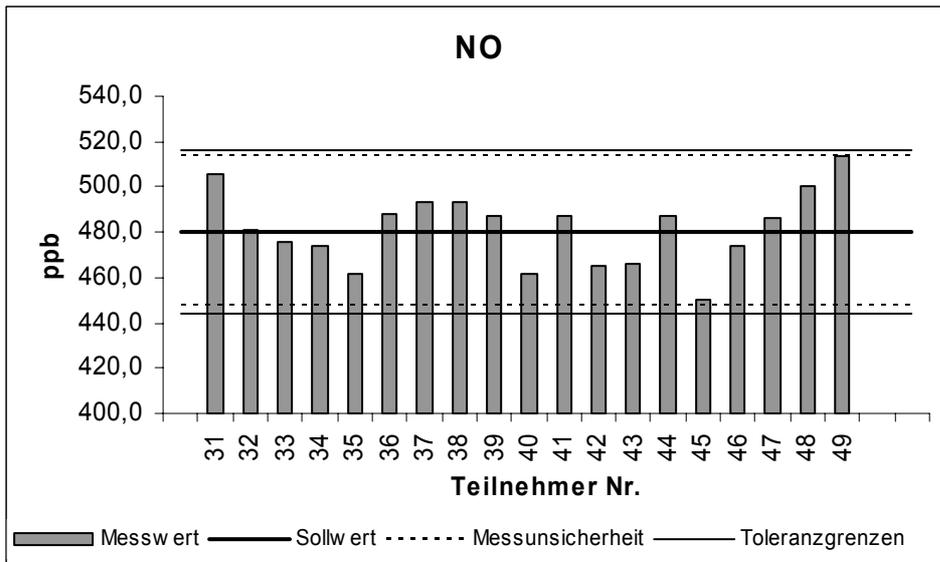
STIMES Ringversuch NO_x und Ozon

14. - 16. November 2006

Prüfgas 11 (ca. 80% Feuchte)

Teilnehmer Nr.	NO _x ppb	NO ppb	NO ₂ ppb
31	507	506	1
32	483	481	2
33	478	476	2
34	474	474	0
35	462	461	1
36	491	488	3
37	497	493	4
38	499	493	6
39	489	487	2
40	464	462	2
41	489	487	2
42	467	465	2
43	469	466	3
44	489	487	2
45	449	450	-1
46	479	474	5
47	515	486	29
48	496	500	-4
49	515	514	1

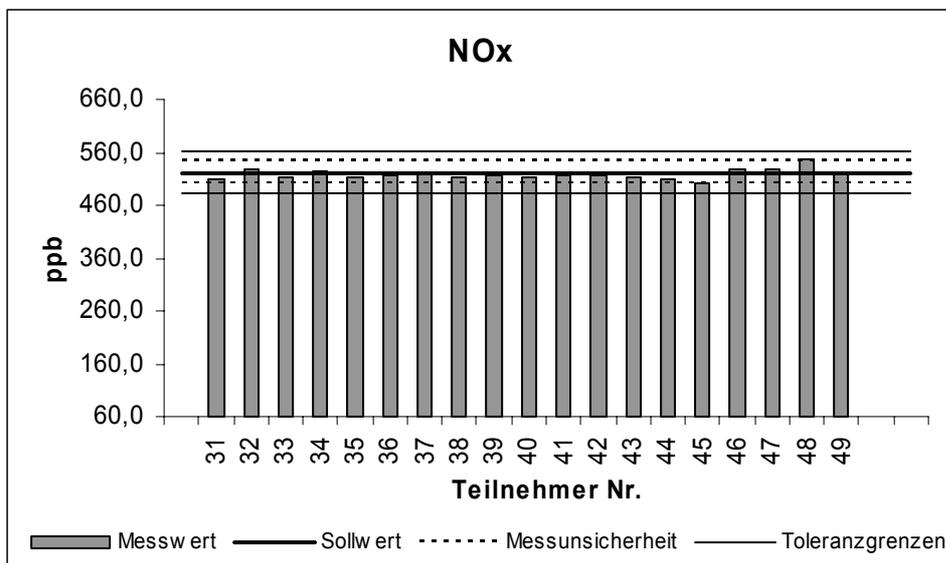


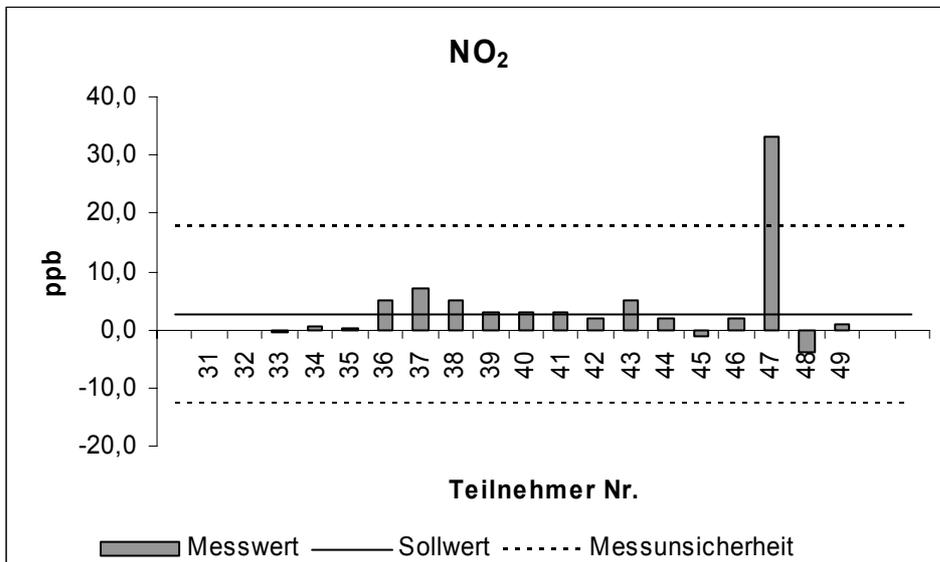
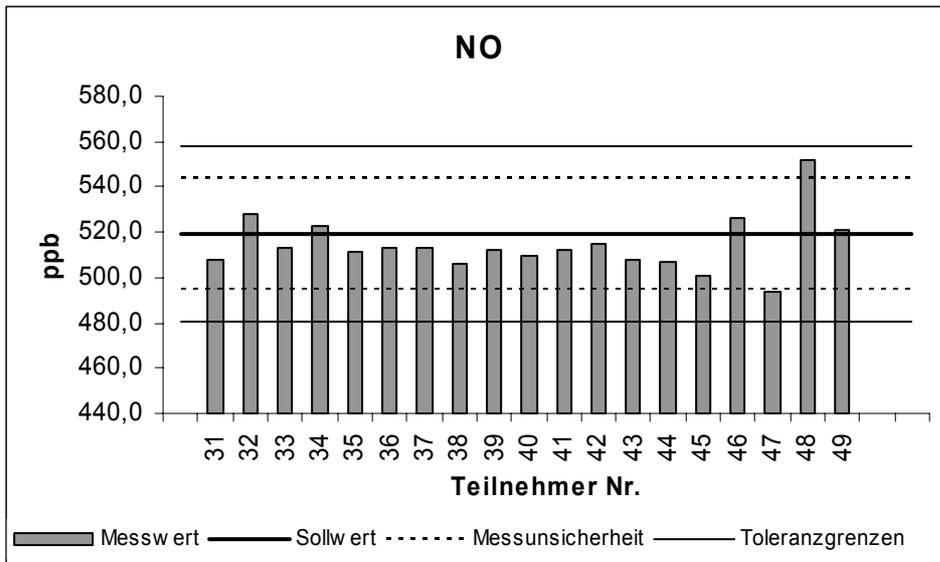


STIMES Ringversuch NO_x und Ozon
14. - 16. November 2006

Prüfgas 12 (ca. 500 ppm CO₂)

Teilnehmer Nr.	NO _x ppb	NO ppb	NO ₂ ppb
31	509	508	0
32	528	528	0
33	513	514	-1
34	524	523	0
35	511	511	0
36	518	513	5
37	520	513	7
38	511	506	5
39	515	512	3
40	513	510	3
41	515	512	3
42	517	515	2
43	512	508	5
44	510	507	2
45	501	501	-1
46	527	526	2
47	527	494	33
48	548	552	-4
49	522	521	1



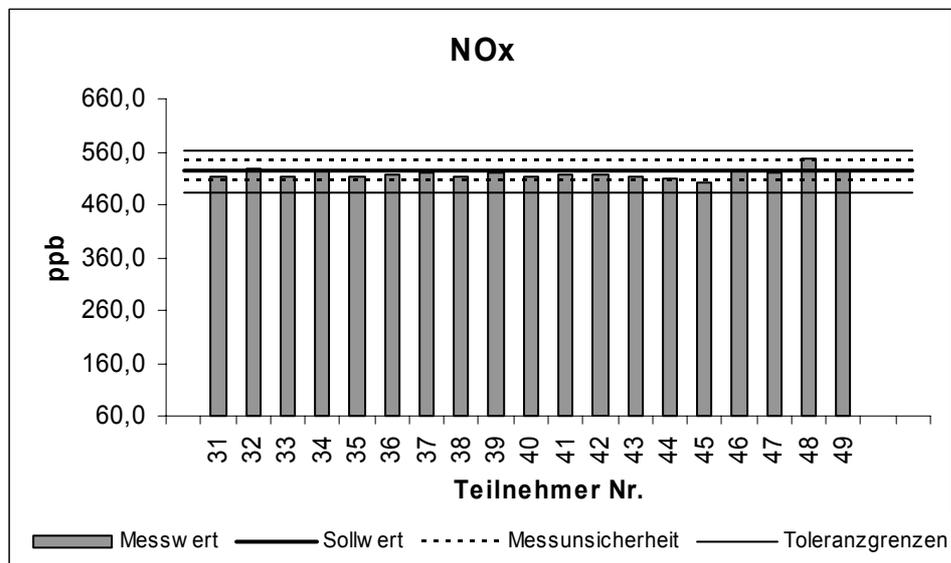


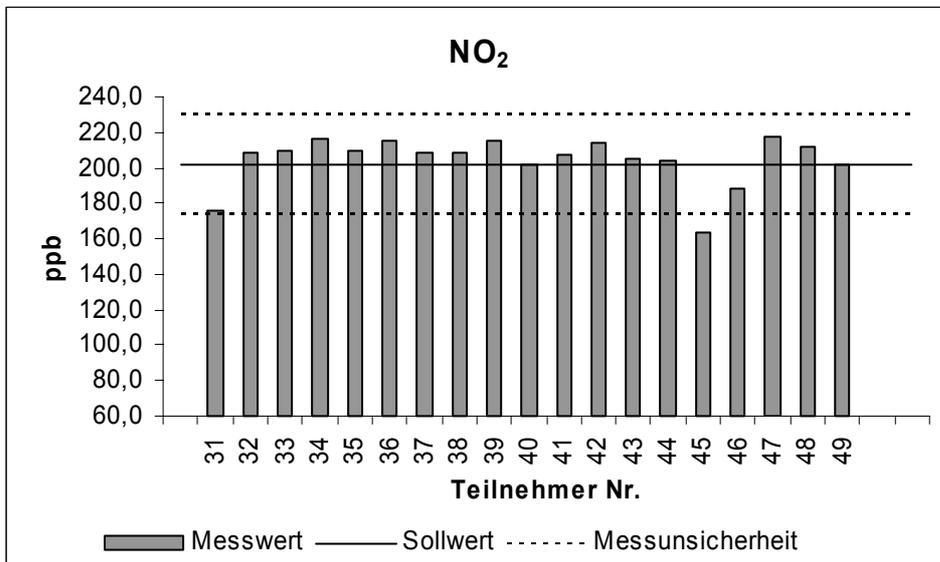
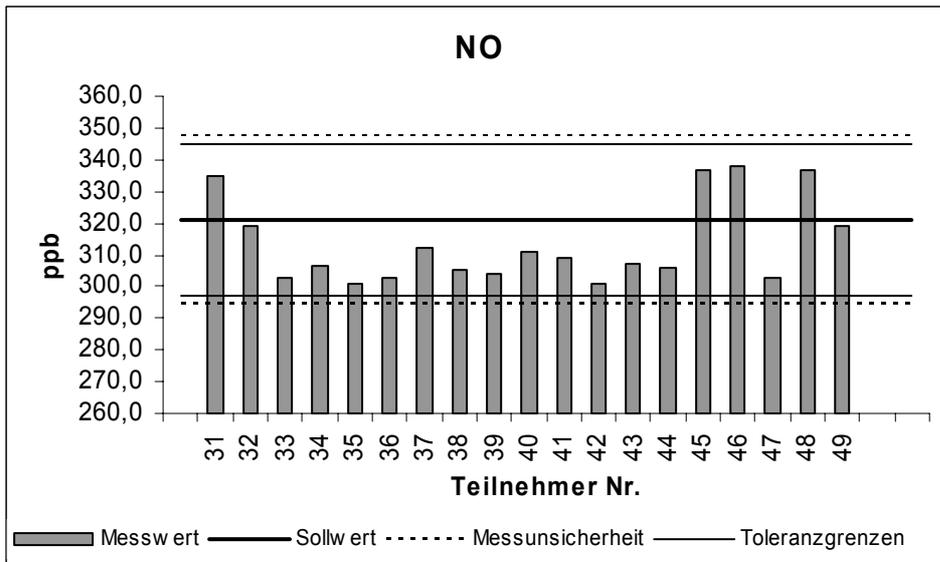
STIMES Ringversuch NO_x und Ozon

14. - 16. November 2006

Prüfgas 13 (ca. 200 ppb O₃)

Teilnehmer Nr.	NO _x ppb	NO ppb	NO ₂ ppb
31	511	335	176
32	528	319	209
33	513	303	210
34	523	306	216
35	511	301	210
36	518	303	215
37	520	312	208
38	514	305	209
39	519	304	215
40	513	311	202
41	516	309	207
42	515	301	214
43	512	307	205
44	510	306	204
45	501	337	164
46	526	338	188
47	520	303	217
48	546	337	212
49	524	319	202



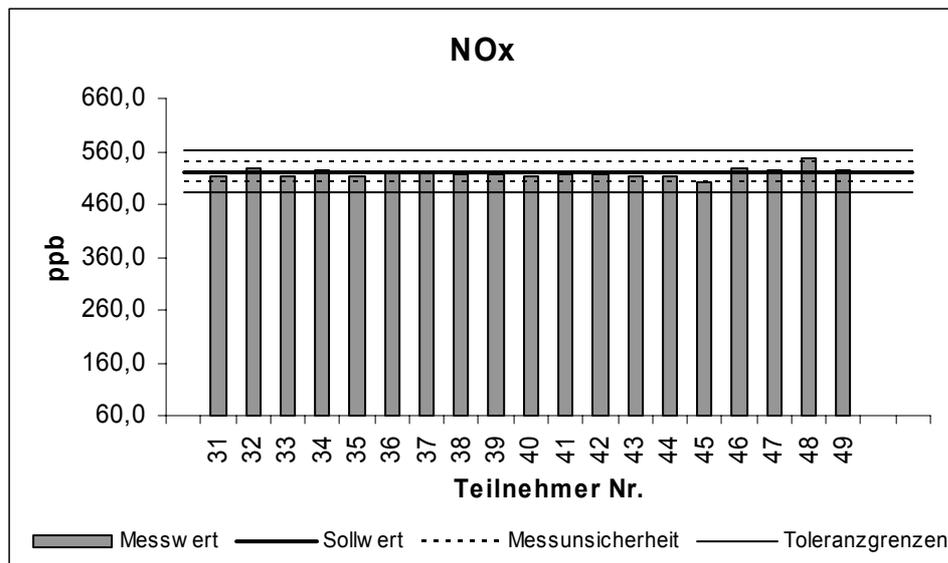


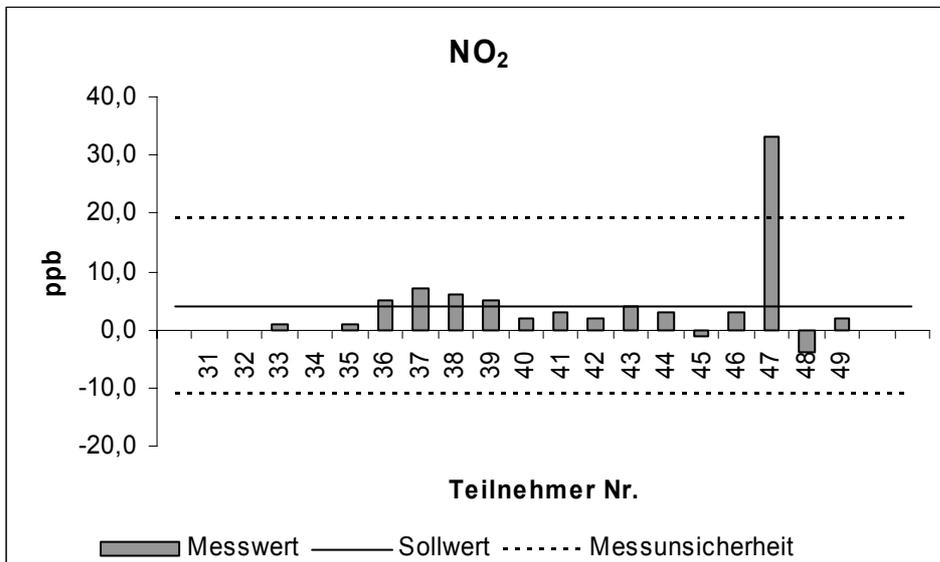
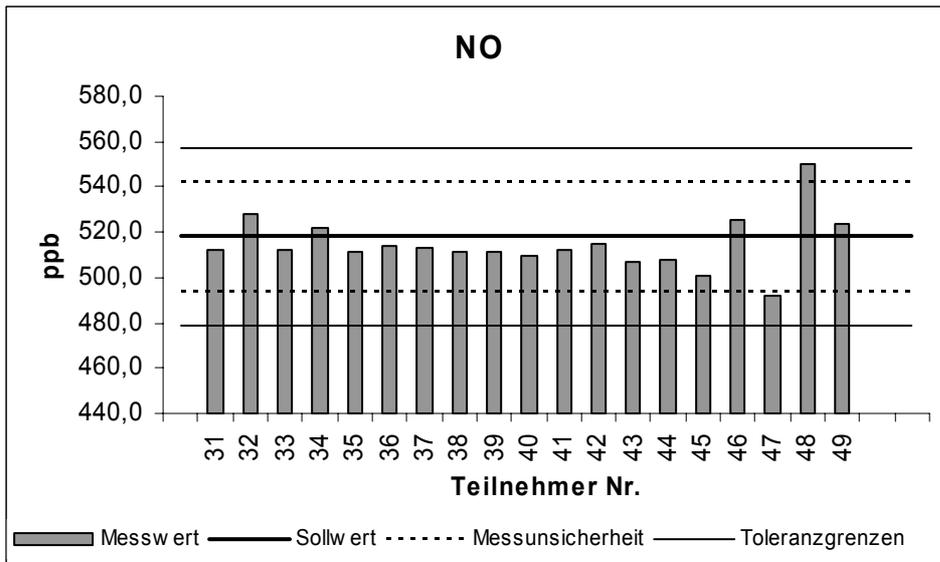
STIMES Ringversuch NO_x und Ozon

14. - 16. November 2006

Prüfgas 14 (ca. 200 ppb NH₃)

Teilnehmer Nr.	NO _x ppb	NO ppb	NO ₂ ppb
31	512	512	0
32	528	528	0
33	513	512	1
34	522	522	0
35	512	511	1
36	519	514	5
37	520	513	7
38	517	511	6
39	516	511	5
40	512	510	2
41	515	512	3
42	517	515	2
43	512	507	4
44	511	508	3
45	500	501	-1
46	527	525	3
47	525	492	33
48	547	550	-4
49	526	524	2



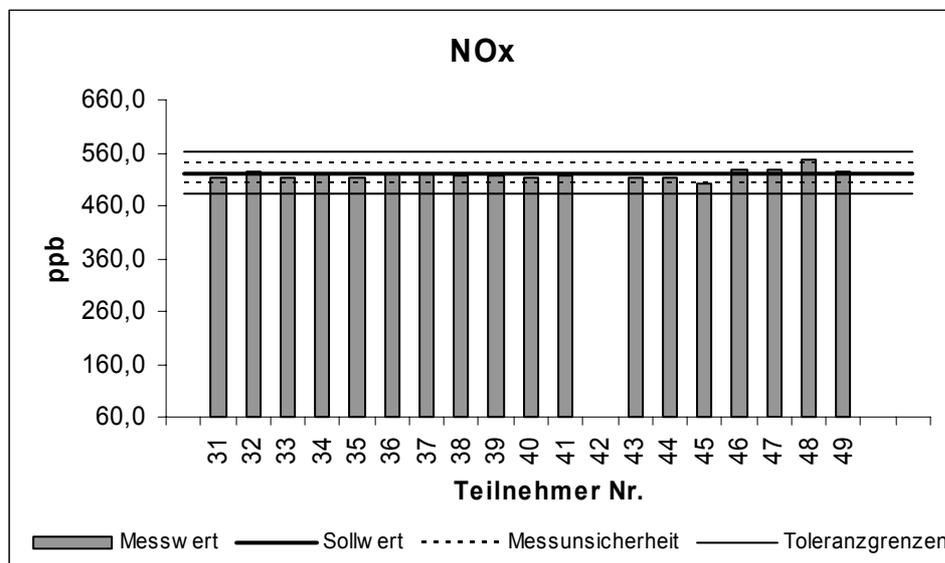


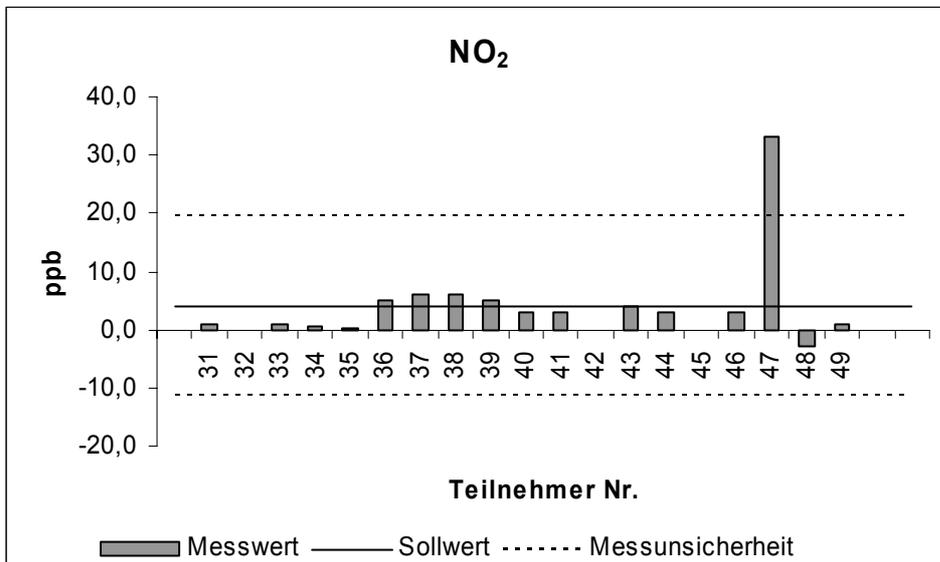
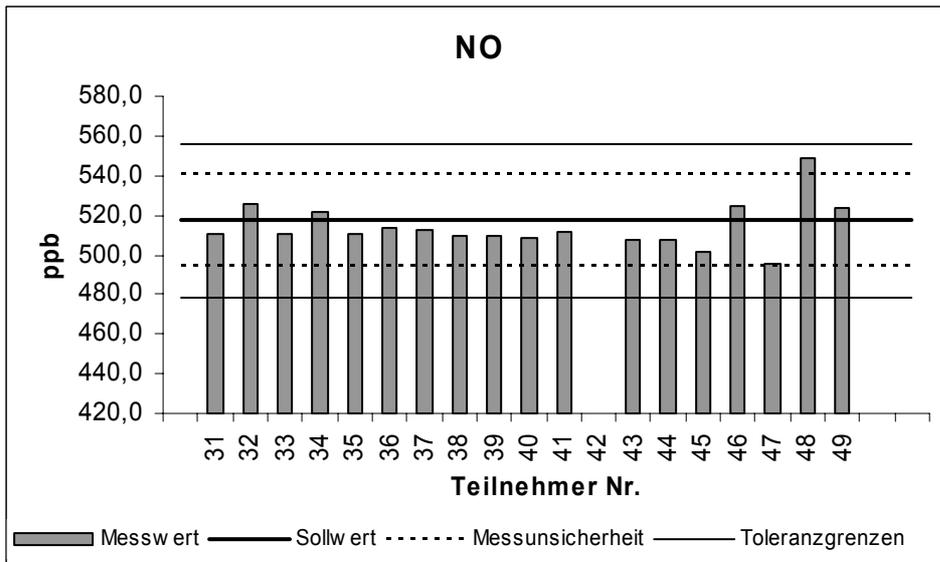
STIMES Ringversuch NO_x und Ozon

14. - 16. November 2006

Prüfgas 15

Teilnehmer Nr.	NO _x ppb	NO ppb	NO ₂ ppb
31	512	511	1
32	526	526	0
33	512	511	1
34	522	522	0
35	511	511	0
36	519	514	5
37	519	513	6
38	516	510	6
39	515	510	5
40	512	509	3
41	515	512	3
42			
43	512	508	4
44	511	508	3
45	501	502	0
46	527	525	3
47	528	495	33
48	546	549	-3
49	525	524	1





STIMES Ringversuch NO_x und Ozon

14. - 16. November 2006

Prüfgas 16

Teilnehmer Nr.	NO _x ppb	NO ppb	NO ₂ ppb
31	251	250	1
32	258	257	1
33	253	252	1
34	259	259	0
35	254	253	1
36	256	253	3
37	256	253	3
38	257	253	4
39	256	253	3
40	254	252	2
41	256	254	2
42			
43	247	244	2
44	253	251	2
45	247	244	3
46	261	259	2
47	260	244	16
48	270	272	-2
49	261	260	1

