



Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES)

Stickoxide und Ozon
vom 16. bis 18. September 2014

LANUV-Fachbericht 76

Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES)

Stickoxide und Ozon vom 16. bis 18. September 2014

LANUV-Fachbericht 76

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

Recklinghausen 2017



IMPRESSUM

Herausgeber	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen Telefon 02361 305-0 Telefax 02361 305-3215 E-Mail: poststelle@lanuv.nrw.de
Bearbeitung	Thorsten Zang, Alfred Wagner und Dr. Stephan Leinert (LANUV)
Titelfoto	LANUV
ISSN	1864-3930 (Print), 2197-7690 (Internet), LANUV-Fachberichte
Informationsdienste	Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und Verbraucherschutz unter • www.lanuv.nrw.de Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im • WDR-Videotext Tafeln 177 bis 179
Bereitschaftsdienst	Nachrichtenbereitschaftszentrale des LANUV (24-Std.-Dienst) Telefon 0201 714488

Inhalt

1.	Einleitung	5
1.1	Ziele des Ringversuches	5
1.2	Zeitplan	5
1.3	Teilnehmerliste	7
1.4	Übersicht über die eingesetzten Messverfahren	8
1.5	Erläuterung Bewertungsteil und ergänzende Prüfgasangebote	9
1.6	Vergleich der Vorgabewerte mit den Teilnehmermedianen.....	9
1.6.1	Stickstoffdioxid	10
1.6.2	Ozon	11
1.6.3	Stickstoffmonoxid	12
2.	Zusammenfassung und Diskussion	13
3.	Bewertungsteil.....	14
3.1	Bewertung nach dem z'-score Verfahren.....	14
3.2	Ermittlung der Vorgabekonzentration (Sollkonzentration) und der Unsicherheit der Eignungsbekanntgabe.....	15
3.3	Prüfgasangebote	16
3.4	Kenngößen der Teilnehmersmesswerte.....	16
3.5	z'-score Auswertung Stickstoffdioxid	17
3.6	z'-score Auswertung Ozon.....	19
3.7	z'-score Auswertung Stickstoffmonoxid	21
3.8	Übersicht z'-score	23
4	Ergänzende Prüfgasangebote und Auswertungen.....	26
4.1	Prüfgasangebote	26
4.2	Kenngößen der Teilnehmersmesswerte.....	27
4.3	Messunsicherheiten der Teilnehmer – E _n -Zahlen	29
4.3.1	Stickstoffmonoxid	33
4.3.2	Stickstoffdioxid	38
4.3.3	Ozon	43
4.4	Gasphasentitrationsen	48
4.5	Störkomponenten	50
4.5.1	Feuchte GPT	50
4.5.2	Störkomponenten nach DIN EN 14625.....	53
4.6	Vergleich nach Gerätetyp	54
4.6.1	Stickstoffdioxid	54
4.6.2	Ozon	56
4.6.3	Stickstoffmonoxid	56
4.7	Langzeitbetrachtungen (2011, 2013, 2014)	57
4.7.1	Stickstoffdioxid	57
4.7.2	Ozon	58
4.7.3	Stickstoffmonoxid	59
5.	Anhang.....	60
5.1	Teilnehmersmesswerte	60
5.1.1	Stickstoffmonoxid	60

5.1.2	Stickstoffdioxid	62
5.1.3	Ozon	64
5.2	Unsicherheiten der Teilnehmer.....	66
5.2.1	Stickstoffmonoxid	66
5.2.2	Stickstoffdioxid	68
5.2.3	Ozon	70
5.3	E _n -Zahlen der Teilnehmer.....	72
5.3.1	Stickstoffmonoxid	72
5.3.2	Stickstoffdioxid	73
5.3.3	Ozon	74

1. Einleitung

In der Zeit vom 16. bis 18. September 2014 fand im LANUV NRW ein Ringversuch der staatlichen Immissionsmessstellen der Bundesländer (STIMES) statt. Der Ringversuch beinhaltete die Messkomponenten Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Ozon. Folgende Messverfahren waren beteiligt:

Tabelle 1; Anzahl der Teilnehmer

Anzahl der Teilnehmer	Verfahren	Anzahl
18	Chemilumineszenz (NO und NO ₂)	21
	UV-Absorption CAPS (NO ₂)	1
	UV-Absorption (Ozon)	21

1.1 Ziele des Ringversuches

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

1.2 Zeitplan

Dienstag, den 16.09.2014

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

Dienstag, den 16.09.2014

Uhrzeit				
Von	Bis	Was?	Wo?	Prüfgas
05:30	06:15	14 ppb Ozon		PG 14
06:30	07:15	Nullgas		PG 15

Mittwoch, den 17.09.2014

Uhrzeit				
Von	Bis	Was?	Wo?	Prüfgas
08:00	08:45	Kalibrierzeit, Nullgas auf der Leitung		
09:00	09:45	500 ppb NO		PG 16
10:00	10:45	GPT 300 ppb NO / 200 ppb NO ₂		PG 17
11:00	11:45	200 ppb Ozon		PG 18
12:00	12:45	200 ppb NO		PG 19
13:00	13:45	GPT 100 ppb NO / 100 ppb NO ₂		PG 20
14:00	14:15	Zwischenergebnis / Besprechung	Technikum/ Saal A 24	
14:00	14:45	100 ppb Ozon		PG 21
15:00	15:45	GPT 140 ppb NO / 60 ppb NO ₂		PG 22
16:00	16:45	60 ppb Ozon		PG 23
17:00	17:45	GPT 175 ppb NO / 25 ppb NO ₂		PG 24
18:00	18:45	25 ppb Ozon		PG 25
19:00	19:45	50 ppb NO		PG 26
20:00	20:45	GPT 36 ppb NO / 14 ppb NO ₂		PG 27
21:00	21:45	14 ppb Ozon		PG 28
22:00	22:45	Nullgas		PG 29
		Feuchte GPT ca. 40% rel. Feuchte		
23:00	23:45	200 ppb NO		PG 30
00:00	00:45	GPT 100 ppb NO / 100 ppb NO ₂		PG 31
01:00	01:45	100 ppb Ozon		PG 32
02:00	02:45	GPT 140 ppb NO / 60 ppb NO ₂		PG 33
03:00	03:45	60 ppb Ozon		PG 34
04:00	04:45	GPT 175 ppb NO / 25 ppb NO ₂		PG 35
05:00	05:45	25 ppb Ozon		PG 36
06:00	06:45	50 ppb NO		PG 37
07:00	07:45	GPT 36 ppb NO / 14 ppb NO ₂		PG 38

Donnerstag, den 18.09.2014

Uhrzeit				
Von	Bis	Was?	Wo?	Prüfgas
08:00	08:45	14 ppb Ozon		PG 39
09:00	09:45	Nullgas		PG 40
10:00	10:45	Kalibrierzeit, Nullgas auf der Leitung		
		Querempfindlichkeit Ozon		

Donnerstag, den 18.09.2014

Uhrzeit				
Von	Bis	Was?	Wo?	Prüfgas
11:00	11:45	112 ppb Ozon		PG 41
12:00	12:45	112 ppb Ozon + 0,5 µmol/mol Toluol		PG 42
13:00	13:45	112 ppb Ozon + 19 mmol H ₂ O		PG 43
13:15	14:00	Abschlussbesprechung	Saal A 24	
14:00		Nullgas		
17:00		Ende der Arbeiten im Technikum		

1.3 Teilnehmerliste

Tabelle 2: Teilnehmerliste

Messstelle	Straße	PLZ	Ort
LANUV NRW Fachbereich 43	Wallneyer Straße 6	45133	Essen
LANUV NRW Fachbereich 42	Wallneyer Straße 6	45133	Essen
Landesamt für Umwelt und Arbeits- schutz Saarland	Don-Bosco-Straße 1	66119	Saarbrücken
Umweltbundesamt Außenstelle Langen	Paul-Ehrlich-Straße 29	63225	Langen
Landesamt für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz Brandenburg (LUGV)	Seeburger Chaussee 2	14476	Potsdam
RIVM Niederlande	P.O. Box 1	NL-3720	Bilthoven
Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie, Mecklenburg-Vorpommern	Goldberger Straße 12	18273	Güstrow
Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie	Göschwitzer Straße 41	07745	Jena
Landesamt für Umweltschutz Sach- sen-Anhalt Außenstelle Magdeburg	Wallonerberg 6-7	39104	Magdeburg
Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG)	Rheingastr. 186	65203	Wiesbaden
Staatliches Umweltamt Luxemburg (ADENV)	1, Avenue du Rock´n´Roll	L-4361	ESCH-sur- ALZETTE
Landesamt für Umwelt, Wasserwirt- schaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz (LUWG)	Rheinallee 97-101	55118	Mainz
Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft (BfUL)	Altwahnsdorf 12	01445	Radebeul
Institut für Hygiene und Umwelt	Marckmannstraße 129b	20539	Hamburg
Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim	Goslarsche Straße 3	31134	Hildesheim
Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume (LLUR)	Oelixdorfer Straße 2	25524	Itzehoe
Senatsverwaltung für Stadtentwick- lung und Umwelt Berlin	Brückenstraße 6	10179	Berlin
Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz (LUBW)	Großoberfeld 3	76135	Karlsruhe

1.4 Übersicht über die eingesetzten Messverfahren

Tabelle 3: Eingesetzte Messverfahren

Teiln.-Nr.	Ringl.-Nr.	Meßverfahren	Messgerät
1	8	Chemilumineszenz	200E
2	3	Chemilumineszenz	AC 32M
3	1	Chemilumineszenz	AC 32M
4	10	Chemilumineszenz	APNA 360
5	4	Chemilumineszenz	APNA 370
6	7	Chemilumineszenz	APNA 370
7	11	Chemilumineszenz	APNA 370
8	12	Chemilumineszenz	APNA 370
9	14	Chemilumineszenz	APNA 370
10	15	Chemilumineszenz	APNA 370
11	15	Chemilumineszenz	APNA 370
12	16	Chemilumineszenz	APNA 370
13	17	Chemilumineszenz	APNA 370
14	19	Chemilumineszenz	APNA 370
15	21	Chemilumineszenz	APNA 370
16	23	Chemilumineszenz	APNA 370
17	24	Chemilumineszenz	APNA 370
18	1	CAPS	AS 32M
19	1	Chemilumineszenz	CLD 700AL
20	6	Chemilumineszenz	TE 42i
21	17	Chemilumineszenz	TE 42i
22	20	UV-Photometrie	TE 42i
31	11	UV-Photometrie	APOA 370
32	1	UV-Photometrie	APOA 370
33	7	UV-Photometrie	APOA 370
34	10	UV-Photometrie	APOA 370
35	12	UV-Photometrie	APOA 370
36	14	UV-Absorption	APOA 370
37	15	UV-Photometrie	APOA 370
38	15	UV-Photometrie	APOA 370
39	16	UV-Absorption	APOA 370
40	23	UV-Photometrie	APOA 370
41	17	UV-Photometrie	ML 9811
42	3	UV-Photometrie	O3 42M
43	21	UV-Photometrie	TE 49c
44	4	UV-Photometrie	TE 49i
45	6	UV-Photometrie	TE 49i
46	8	UV-Photometrie	TE 49i
47	17	UV-Photometrie	TE 49i
48	19	UV-Photometrie	TE 49i
49	20	UV-Photometrie	TE 49i
50	24	UV-Photometrie	TE 49i
51	1	UV-Photometrie	O3 41M

1.5 Erläuterung Bewertungsteil und ergänzende Prüfgasangebote

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

1. Einen Bewertungsteil
2. Ergänzende Auswertungen

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

Neben der reinen Eignungsbekanntgabe finden im Rahmen des STIMES-Arbeitskreises umfangreiche weitere Untersuchungen, wie z. B. die Bestimmung von Querempfindlichkeiten u. A. Untersuchungen statt. Diese dienen nicht zur generellen Eignungsbeurteilung eines Teilnehmerverfahrens, sondern zur Ermittlung weiterer Informationen über die Teilnehmerverfahren. Die Festlegung der zusätzlich dosierten Angebote erfolgt in Abstimmung mit den Teilnehmern aus dem STIMES-Arbeitskreis.

1.6 Vergleich der Vorgabewerte mit den Teilnehmermedianen

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

Für die Steigung

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

m = Steigung der Kalibriergeraden

s_m = Standardfehler der Steigung

und für den Achsenabschnitt

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

b = Achsenabschnitt

s_b = Standardfehler des Achsenabschnittes

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

Zusammengefasst ergibt sich:

Tabelle 4: Vergleich mit dem Median

Komponente	m	b	s _m	s _b	PG _m	PG _b	t _{0,95}
Ozon	1,0006	0,18	0,00095	0,076	0,64	2,32	2,20
NO ₂	0,9918	-0,08	0,00118	0,082	6,95	1,04	2,11
NO	0,9989	0,51	0,00068	0,156	1,66	3,29	2,11

Die Unterschiede sind zwar zum Teil statistisch signifikant, aber weit unter den Nachweisgrenzen der Verfahren. Somit können keine Unterschiede zwischen robuster Medianauswertung und den Sollwerten festgestellt werden.

1.6.1 Stickstoffdioxid

Der Vergleich Vorgabewerte (Sollwerte) mit den Medianen der Teilnehmer zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Steigung der Ausgleichgeraden beträgt 0,992 und der Achsenabschnitt -0,08 ppb.

Tabelle 5: Medianvergleich Stickstoffdioxid

Prüfgasangebot	Vorgabewert [ppb]	Median [ppb]
PG 15	-0,1	0,0
PG 1	-0,1	0,0
PG 29	0,0	0,0
PG 12	0,8	0,8
PG 26	1,0	0,8
PG 5	2,2	1,9
PG 19	2,2	1,6
PG 16	2,8	2,7
PG 2	4,0	4,0
PG 27	13,9	13,8
PG 13	14,5	14,6
PG 24	23,7	22,7
PG 10	24,8	25,0
PG 8	52,4	52,2
PG 22	52,6	52,0
PG 20	89,4	88,4
PG 6	89,6	89,2
PG 17	185,0	183,2
PG 3	185,2	183,7

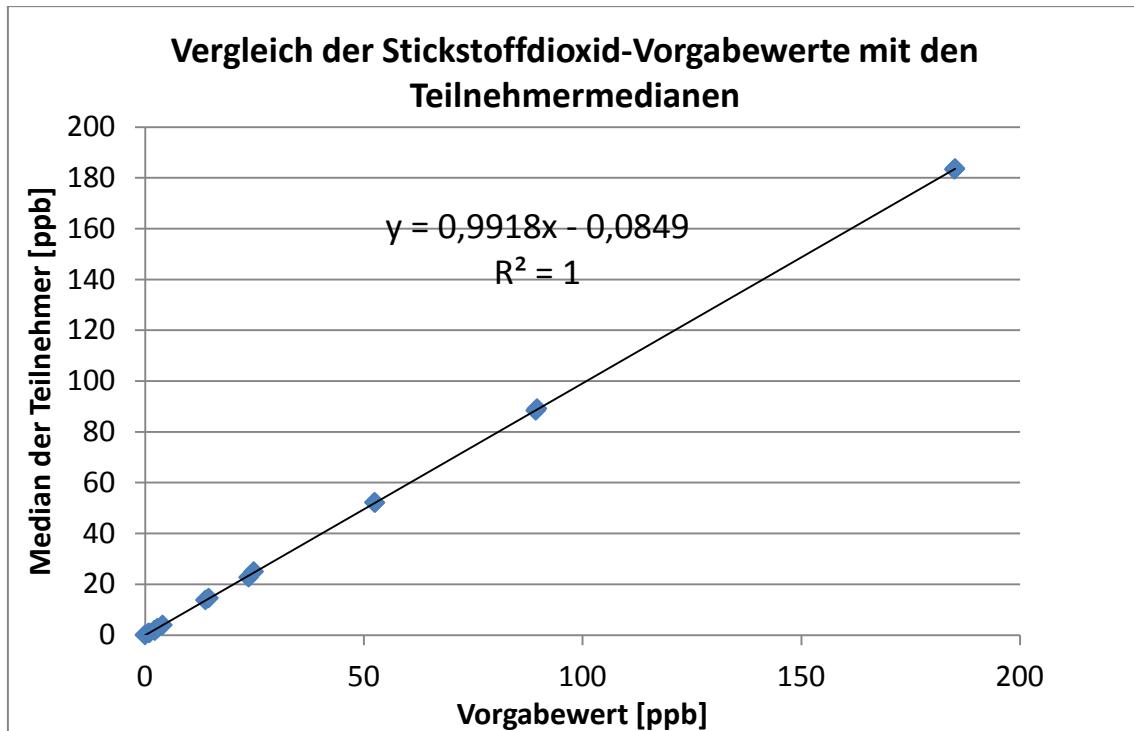


Abbildung 1: Vergleich von Vorgabewert und Median für die Komponente Stickstoffdioxid

1.6.2 Ozon

Der Vergleich Vorgabewerte (Sollwerte) mit den Medianen der Teilnehmer zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Steigung der Ausgleichgeraden beträgt 1,001 und der Achsenabschnitt 0,18 ppb.

Tabelle 6: Medianvergleich Ozon

Prüfgasangebot	Vorgabewert [ppb]	Median [ppb]
PG 1	-0,2	0,1
PG 15	-0,2	0,1
PG 29	-0,1	0,1
PG 28	12,6	12,7
PG 14	13,5	13,7
PG 25	20,7	20,8
PG 11	22,6	22,8
PG 9	49,4	49,6
PG 23	49,4	49,6
PG 21	85,6	85,8
PG 7	85,8	85,9
PG 18	177,0	177,8
PG 4	177,3	177,2

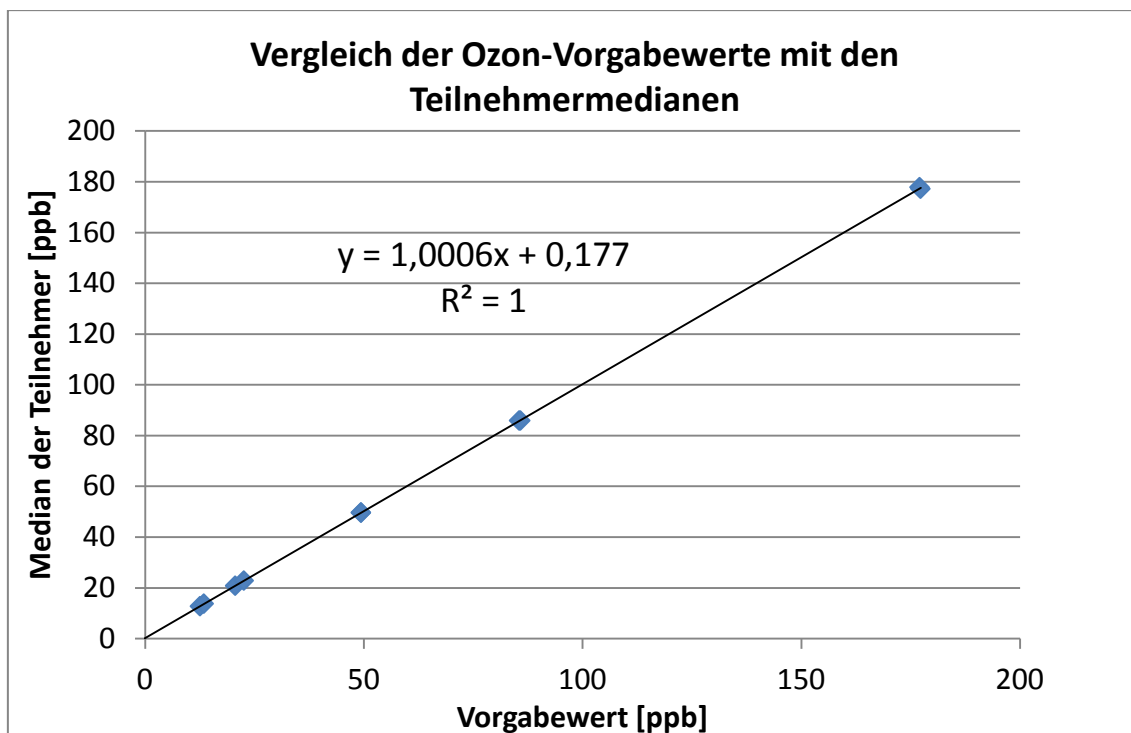


Abbildung 2: Vergleich von Vorgabewert und Median für die Komponente Ozon

1.6.3 Stickstoffmonoxid

Der Vergleich Vorgabewerte (Sollwerte) mit den Medianen der Teilnehmer zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt 0,999 und der Achsenabschnitt 0,51 ppb.

Tabelle 7: Medianvergleich Stickstoffmonoxid

Prüfgasangebot	Vorgabewert [ppb]	Median [ppb]
PG 1	-0,2	0,0
PG 15	-0,2	0,0
PG 29	0,0	0,0
PG 13	39,5	39,7
PG 27	39,5	39,9
PG 26	52,4	53,0
PG 12	53,2	53,5
PG 20	120,7	121,4
PG 6	121,1	121,4
PG 22	156,9	158,0
PG 8	158,3	158,7
PG 24	185,6	187,2
PG 10	186,3	186,6
PG 19	208,4	208,7
PG 5	209,0	209,2
PG 3	332,4	332,0
PG 17	332,7	332,8
PG 2	515,5	515,1
PG 16	516,1	515,9

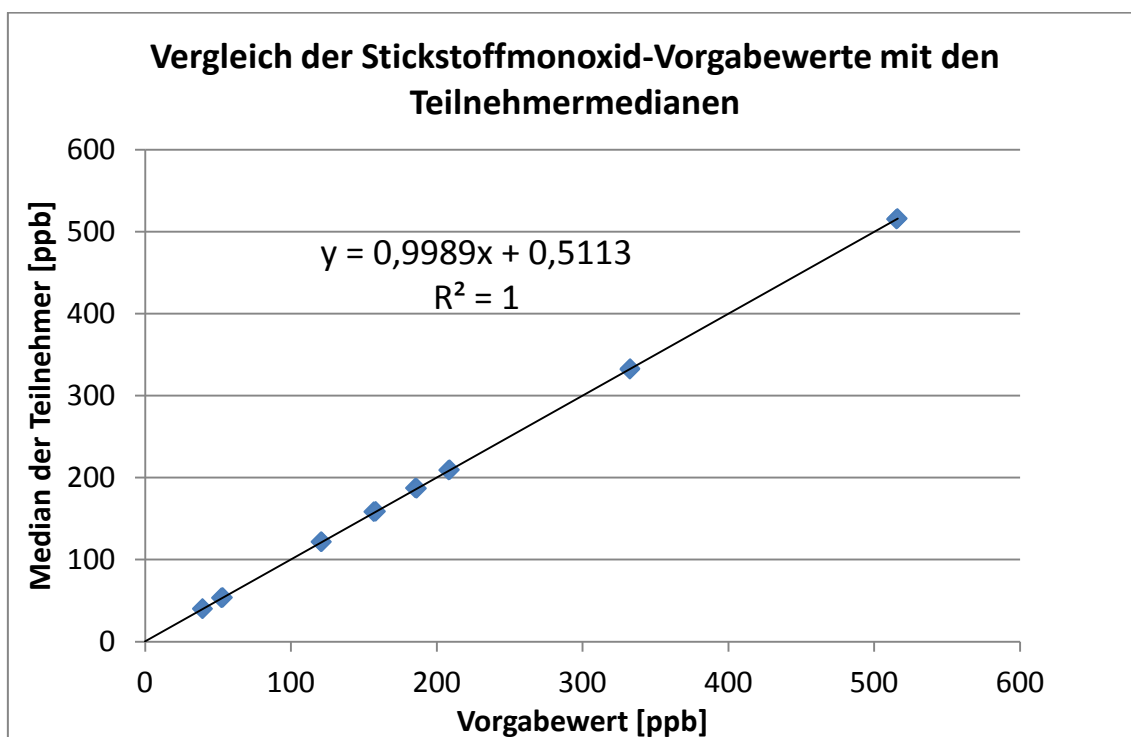


Abbildung 3: Vergleich von Vorgabewert und Median für die Komponente Stickstoffmonoxid

2. Zusammenfassung und Diskussion

Die Vorgabewerte wurden komponentenweise mit den Teilnehmermedianen auf Plausibilität geprüft. Es konnten keine Unterschiede zwischen den Vorgabewerten und den jeweiligen Teilnehmermedianen festgestellt werden. Die Standardabweichung der Teilnehmermesswerte für die Bewertungsangebote ist in etwa konstant. Die robusten Vorgabewerte X^* und Standardabweichungen s^* nach DIN ISO 13528 stimmen gut mit dem Median der Teilnehmermesswerte und der einfachen Standardabweichung aus den Teilnehmermesswerten überein. Alle Teilnehmer erfüllen die Anforderungen der z'-score Bewertung nach 3.1. Die z'-scores liegen für alle Komponenten, Angebote und Teilnehmer unterhalb 2. Dies unterstreicht die hohe Ergebnisqualität der Teilnehmer. Alle Teilnehmer haben die Anforderungen des Bewertungsteils erfüllt und somit den Ringversuch bestanden.

Für alle Prüfgasangebote aus Bewertungs- und Ergänzungsteil wurden, mittels der vom Teilnehmer angegebenen Unsicherheit, die E_n -Zahlen nach DIN ISO 13528 berechnet (siehe 4.3). Die überwiegende Anzahl der Teilnehmer konnte Angaben zur Messunsicherheit machen. Die hierbei sporadisch auftretenden Bewertungen unter 3 sind insbesondere den wesentlich niedrigeren Konzentrationen im Bereich der Außenluftkonzentration zuzuschreiben.

Für die Komponente Stickstoffmonoxid konnte überwiegend gute bis sehr gute Bewertungen vergeben werden. Lediglich ein Teilnehmerverfahren hatte Schwierigkeiten mit einem einzelnen Angebot aus dem Ergänzungsteil. Der hohe Anteil an mit 2 und 3 bewerteten Ergebnissen zeigt, dass hier die Schätzung der Messunsicherheit verbessert werden kann.

Für die Komponenten Stickstoffdioxid sind die Ergebnisse ähnlich, es gibt aber mehrfach fraglich und unzureichende Ergebnisse im Ergänzungsteil. Insbesondere bereitet

die Bestimmung des Rest-NO₂ in reinen NO-Prüfgasen (z. B. Angebote 16 und 30) teilweise Probleme.

Für Ozon konnten auch überwiegend gute und sehr gute Bewertungen vergeben werden. Hier hatte ein Teilnehmer Schwierigkeiten.

Die Konverterwirkungsgrade der Teilnehmermessverfahren liegen fast alle im Bereich von 100% ± 2 % und liegen somit sehr gut im für den Routineeinsatz geforderten Bereich. Auch der Vergleich der titrierten NO₂-Konzentration mit den Ozonmesswerten liefert gute bis befriedigende Ergebnisse.

Bei den feuchten Prüfgasangeboten 30 bis 40 zeigen sich Minderbefunde von einigen Prozent durch die Querempfindlichkeit gegenüber Wasserdampf bei fast allen Teilnehmerverfahren.

Der Vergleich verschiedener Analysatortypen für die Bewertungsangebote aus 3.3 zeigt keine signifikanten Unterschiede. Die Langzeitbetrachtungen nach 4.7 zeigen die gute Stabilität der Ringversuchsergebnisse.

3. Bewertungsteil

3.1 Bewertung nach dem z'-score Verfahren

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

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

Der z'-score wird nach folgender Formel berechnet

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

z' z'-score

x Konzentration einzelner Teilnehmer

X Vorgabewert (Sollwert)

σ Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung

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

$|z'| \leq 2$ Ergebnis zufriedenstellend

$2 < |z'| < 3$ Ergebnis fraglich

$|z'| \geq 3$ Ergebnis unzureichend

Grundsätzlich wird allen Teilnehmern, die z'-score-Beträge größer als 2 erzielt haben, empfohlen, ihr Analysenverfahren zu überprüfen. Um für eine Ringversuchskomponente die Bewertung "erfolgreiche Teilnahme" zu erhalten, muss für mindestens zwei der drei Konzentrationsstufen ein z-score-Betrag kleiner gleich 2 erzielt werden, für höchstens eine Stufe darf der z-score-Betrag auch den Wert 2 überschreiten, muss aber kleiner als 3 bleiben.

3.2 Ermittlung der Vorgabekonzentration (Sollkonzentration) und der Unsicherheit der Eignungsbekanntgabe

Der Vorgabewert der Konzentration für Prüfgasangebote ohne Störkomponenten wurde aus dem Mittelwert der Messwerte des Referenzverfahrens der beiden nationalen Referenzlaboratorien (LANUV NRW und UBA) berechnet. Bei den Angeboten mit Störkomponenten (z. B. feuchte Prüfgase) wurde der Vorgabewert aus den Messungen an trockenem Prüfgas, unter Kontrolle der Dosierstabilität aus den Rückmeldesignalen der Dosieranlage, berechnet. Die Plausibilität der Vorgabewerte wurde über den robusten Vergleich mit dem Teilnehmermedian jedes Prüfgasangebotes geprüft.

Die zulässige Unsicherheit eines Teilnehmermesswertes erfolgt in Anlehnung an die Durchführungsbestimmung für Messstellen im Sinne des § 29b 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-Luftqualitätsrichtlinie bzw. der 39. BImSchV ab. Sie entspricht der Hälfte der Präzisionsvorgabe der EU-Luftqualitätsrichtlinie.

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

Komponente	U_0
Stickstoffdioxid	2 ppb
Stickstoffmonoxid	2 ppb
Ozon	2 ppb

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

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

und für $U_{\text{lab}} \leq U_0$

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

Die Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung beträgt dann:

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

Die Homogenität der Prüfgase wurde während des Ringversuches für jedes Prüfgasangebot erfasst und kontrolliert. Die maximal auftretende Inhomogenität in der Dosieranlage wurde durch umfangreiche Validierungsuntersuchungen ermittelt. Sie ist mit Sicherheit (95%) kleiner als maximal 0,7%. Daher enthält die Unsicherheit des Referenzwertes U_{ref} neben der Unsicherheit des Referenzmessverfahrens noch einen Aufschlag für eine mögliche Inhomogenität von 0,7% der dosierten Konzentration.

3.3 Prüfgasangebote

Tabelle 8: Prüfgasangebote Bewertungsteil

Prüfgasangebot	Komponente	Einheit	zugewiesener Wert	U_{ref}	U_{lab}	σ
PG 20	NO ₂	ppb	89	2,9	6,7	3,7
PG 22	NO ₂	ppb	53	2,1	4,0	2,3
PG 24	NO ₂	ppb	24	1,6	2,0	1,3
PG 16	NO	ppb	516	12	39	20,4
PG 19	NO	ppb	208	5	16	8,4
PG 26	NO	ppb	52	2	4	2,2
PG 21	O ₃	ppb	86	2,1	6,5	3,4
PG 23	O ₃	ppb	49	1,8	3,7	2,1
PG 25	O ₃	ppb	21	1,2	1,6	1,0

3.4 Kenngrößen der Teilnehmermesswerte

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

Tabelle 9: Kenngrößen der Teilnehmermesswerte für die Angebote des Bewertungsteiles

Prüfgasangebot	Komponente	Median [ppb]	s [ppb]	s_{rel}	X^* [ppb]	s^* [ppb]
PG 20	NO ₂	88,4	1,34	1,52%	88,7	1,39
PG 22	NO ₂	52,0	1,31	2,51%	52,2	1,20
PG 24	NO ₂	22,7	0,94	4,15%	22,9	1,08
PG 16	NO	515,9	5,61	1,09%	515,0	5,46
PG 19	NO	208,7	1,95	0,93%	209,0	2,20
PG 26	NO	52,4	0,94	1,80%	52,8	0,89
PG 21	O ₃	85,8	1,35	1,57%	85,8	0,82
PG 23	O ₃	49,6	0,56	1,12%	49,6	0,48
PG 25	O ₃	20,8	0,41	1,98%	20,8	0,45

3.5 z'-score Auswertung Stickstoffdioxid

Tabelle 10: z'-score-Auswertung Stickstoffdioxid

	PG20		PG22		PG24		Bewertung
	X	89 ppb	X	53 ppb	X	24 ppb	
	u_{Lab}	6,7 ppb	u_{Lab}	4,0 ppb	u_0	2,0 ppb	
	u_{ref}	2,9 ppb	u_{ref}	2,1 ppb	u_{ref}	1,6 ppb	
	σ	3,7 ppb	σ	2,3 ppb	σ	1,3 ppb	
TN	Messwert [ppb]	z'_i	Messwert [ppb]	z'_i	Messwert [ppb]	z'_i	Teilnahme erfolgreich
1	88	-0,3 +	52	-0,4 +	22	-1,5 +	ja
2	91	0,5 +	54	0,4 +	24	0,0 +	ja
3	88	-0,3 +	52	-0,4 +	22	-1,5 +	ja
4	88	-0,3 +	51	-0,9 +	22	-1,5 +	ja
5	90	0,3 +	53	0,0 +	24	0,0 +	ja
6	88	-0,3 +	52	-0,4 +	24	0,0 +	ja
7	89	0,0 +	52	-0,4 +	23	-0,8 +	ja
8	88	-0,3 +	51	-0,9 +	23	-0,8 +	ja
9	89	0,0 +	53	0,0 +	24	0,0 +	ja
10	91	0,5 +	53	0,0 +	24	0,0 +	ja
11	91	0,5 +	54	0,4 +	25	0,8 +	ja
12	90	0,3 +	53	0,0 +	24	0,0 +	ja
13	88	-0,3 +	52	-0,4 +	22	-1,5 +	ja
14	86	-0,8 +	50	-1,3 +	22	-1,5 +	ja
15	87	-0,5 +	52	-0,4 +	23	-0,8 +	ja
16	88	-0,3 +	51	-0,9 +	22	-1,5 +	ja
17	88	-0,3 +	51	-0,9 +	22	-1,5 +	ja
18	88	-0,3 +	56	1,3 +	22	-1,5 +	ja
19	90	0,3 +	53	0,0 +	25	0,8 +	ja
20	87	-0,5 +	50	-1,3 +	22	-1,5 +	ja
21	89	0,0 +	52	-0,4 +	23	-0,8 +	ja
22	88	-0,3 +	52	-0,4 +	23	-0,8 +	ja

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

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

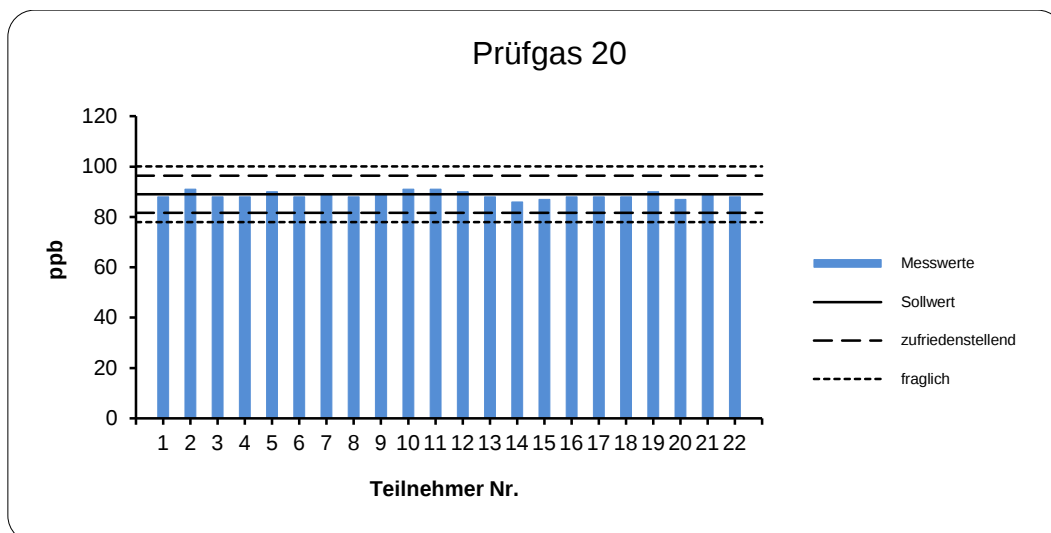


Abbildung 4: Prüfgasangebot 20 Komponente Stickstoffdioxid

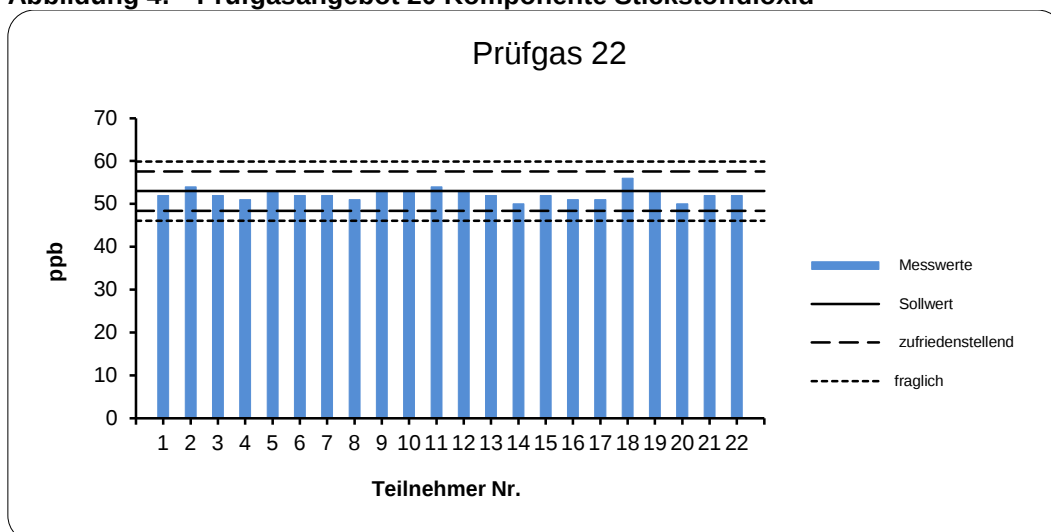


Abbildung 5: Prüfgasangebot 22 Komponente Stickstoffdioxid

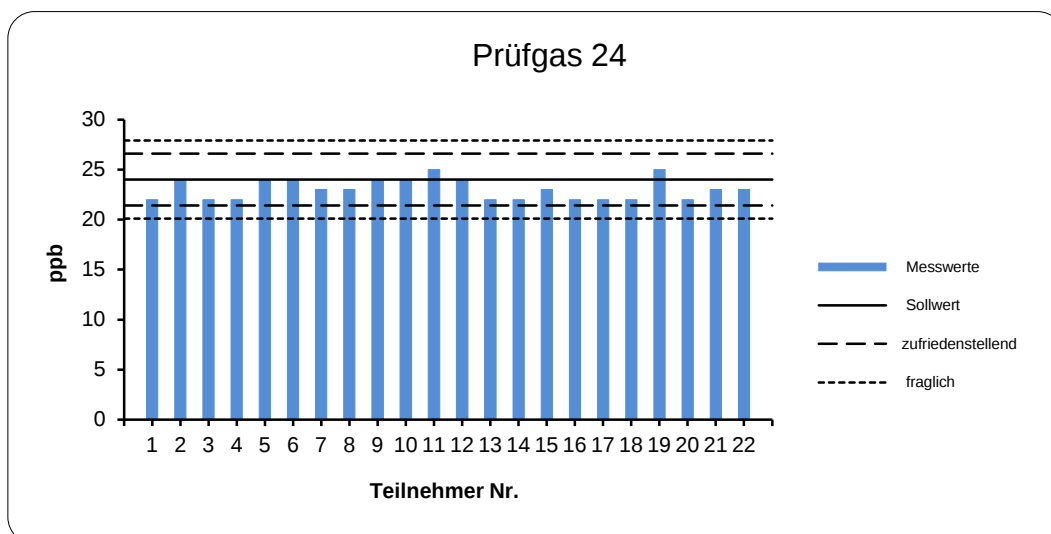


Abbildung 6: Prüfgasangebot 24 Komponente Stickstoffdioxid

3.6 z'-score Auswertung Ozon

Tabelle 11: z'-Score Auswertung Ozon

	PG21		PG23		PG25		Bewertung
	X	86 ppb	X	49 ppb	X	21 ppb	
	u_{Lab}	6,5 ppb	u_{Lab}	3,7 ppb	u_0	1,6 ppb	
	u_{ref}	2,1 ppb	u_{ref}	1,8 ppb	u_{ref}	1,2 ppb	
	σ	3,4 ppb	σ	2,1 ppb	σ	1,0 ppb	
TN	Messwert [ppb]	z_i	Messwert [ppb]	z_i	Messwert [ppb]	z_i	Teilnahme erfolgreich
31	85	-0,3 +	49	0,0 +	21	0,0 +	ja
32	85	-0,3 +	49	0,0 +	20	-1,0 +	ja
33	85	-0,3 +	50	0,5 +	21	0,0 +	ja
34	86	0,0 +	50	0,5 +	22	1,0 +	ja
35	85	-0,3 +	49	0,0 +	20	-1,0 +	ja
36	86	0,0 +	50	0,5 +	21	0,0 +	ja
37	91	1,5 +	50	0,5 +	20	-1,0 +	ja
38	85	-0,3 +	49	0,0 +	21	0,0 +	ja
39	86	0,0 +	50	0,5 +	21	0,0 +	ja
40	87	0,3 +	50	0,5 +	21	0,0 +	ja
41	86	0,0 +	50	0,5 +	21	0,0 +	ja
42	87	0,3 +	50	0,5 +	21	0,0 +	ja
43	86	0,0 +	50	0,5 +	21	0,0 +	ja
44	86	0,0 +	50	0,5 +	21	0,0 +	ja
45	86	0,0 +	50	0,5 +	22	1,0 +	ja
46	85	-0,3 +	49	0,0 +	20	-1,0 +	ja
47	85	-0,3 +	49	0,0 +	21	0,0 +	ja
48	86	0,0 +	49	0,0 +	21	0,0 +	ja
49	86	0,0 +	50	0,5 +	21	0,0 +	ja
50	88	0,6 +	51	1,0 +	21	0,0 +	ja
51	85	-0,3 +	49	0,0 +	21	0,0 +	ja

u_{Lab} : 7,5% u_0 : 1 ppb

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

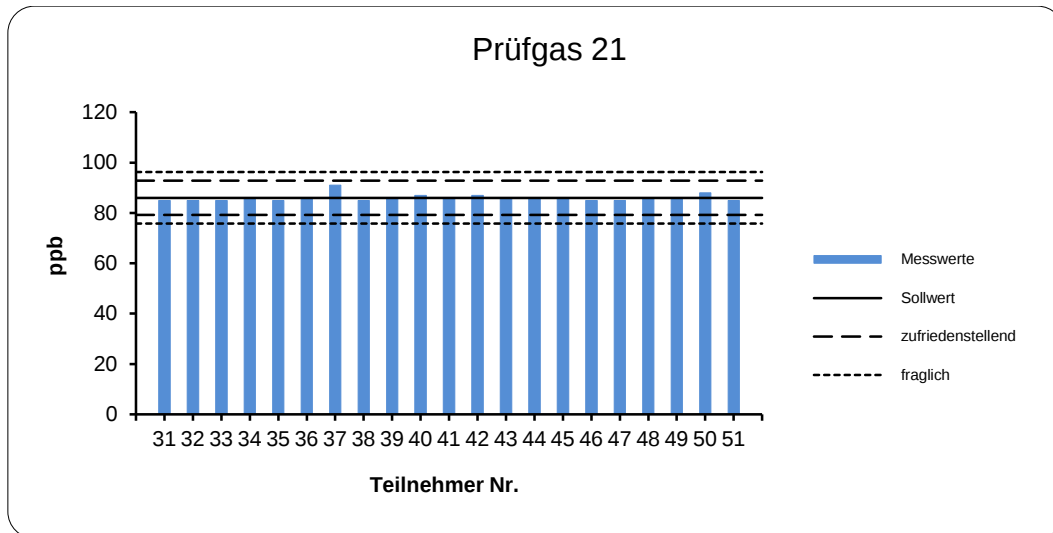


Abbildung 7: Prüfgasangebot 21 Komponente Ozon

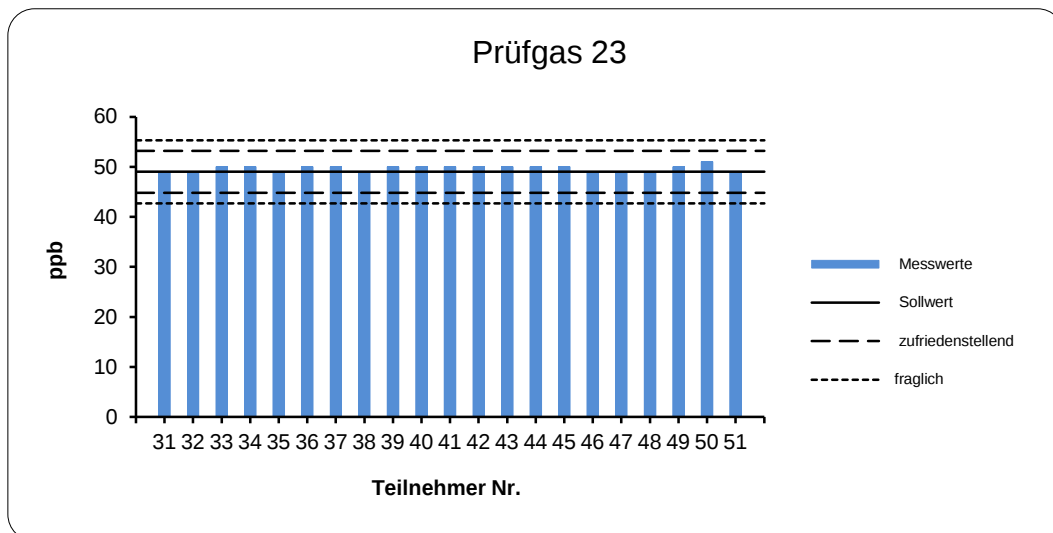


Abbildung 8: Prüfgasangebot 23 Komponente Ozon

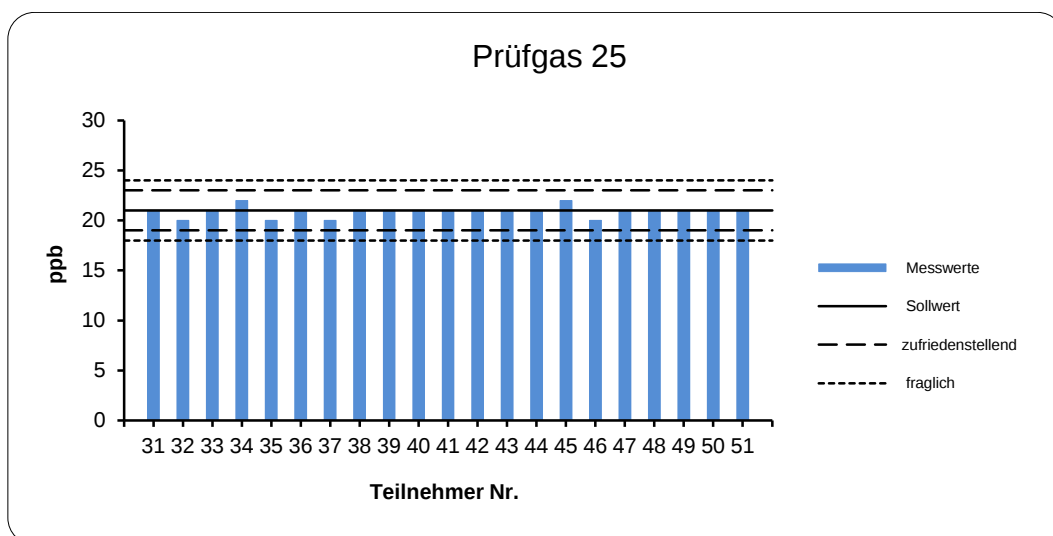


Abbildung 9: Prüfgasangebot 25 Komponente Ozon

3.7 z'-score Auswertung Stickstoffmonoxid

Tabelle 12: z'-score Auswertung Stickstoffmonoxid

	PG16		PG19		PG26		Bewertung
	X	516 ppb	X	208 ppb	X	52 ppb	
	u _{Lab}	39 ppb	u _{Lab}	16 ppb	u _{Lab}	4 ppb	
	u _{ref}	12 ppb	u _{ref}	5 ppb	u _{ref}	2 ppb	
	σ	20,4 ppb	σ	8,4 ppb	σ	2,2 ppb	
TN	Messwert [ppb]	z _i	Messwert [ppb]	z _i	Messwert [ppb]	z _i	Teilnahme erfolgreich
1	517	0,0 +	208	0,0 +	52	0,0 +	ja
2	525	0,4 +	212	0,5 +	52	0,0 +	ja
3	519	0,1 +	208	0,0 +	52	0,0 +	ja
4	513	-0,1 +	209	0,1 +	53	0,5 +	ja
5	514	-0,1 +	209	0,1 +	53	0,5 +	ja
6	517	0,0 +	211	0,4 +	52	0,0 +	ja
7	517	0,0 +	211	0,4 +	54	0,9 +	ja
8	511	-0,2 +	208	0,0 +	53	0,5 +	ja
9	516	0,0 +	210	0,2 +	54	0,9 +	ja
10	521	0,2 +	211	0,4 +	53	0,5 +	ja
11	520	0,2 +	211	0,4 +	53	0,5 +	ja
12	513	-0,1 +	208	0,0 +	53	0,5 +	ja
13	513	-0,1 +	209	0,1 +	54	0,9 +	ja
14	504	-0,6 +	205	-0,4 +	52	0,0 +	ja
15	522	0,3 +	213	0,6 +	54	0,9 +	ja
16	503	-0,6 +	209	0,1 +	53	0,5 +	ja
17	511	-0,2 +	208	0,0 +	53	0,5 +	ja
19	517	0,0 +	208	0,0 +	52	0,0 +	ja
20	512	-0,2 +	209	0,1 +	53	0,5 +	ja
21	518	0,1 +	212	0,5 +	54	0,9 +	ja
22	508	-0,4 +	206	-0,2 +	53	0,5 +	ja

u_{Lab} : 7,5% u₀ : 3 ppb

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

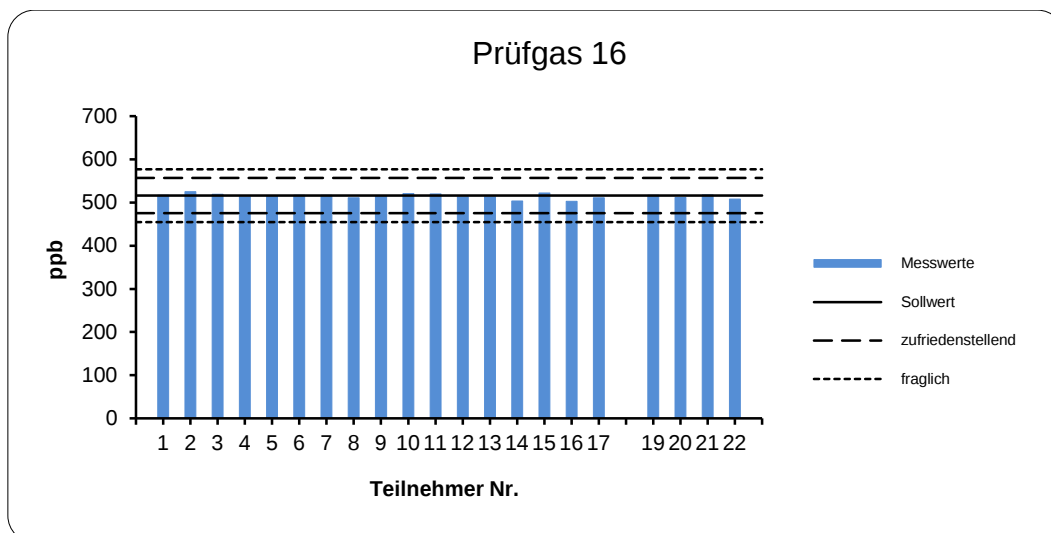


Abbildung 10: Prüfgasangebot 16 Komponente Stickstoffmonoxid

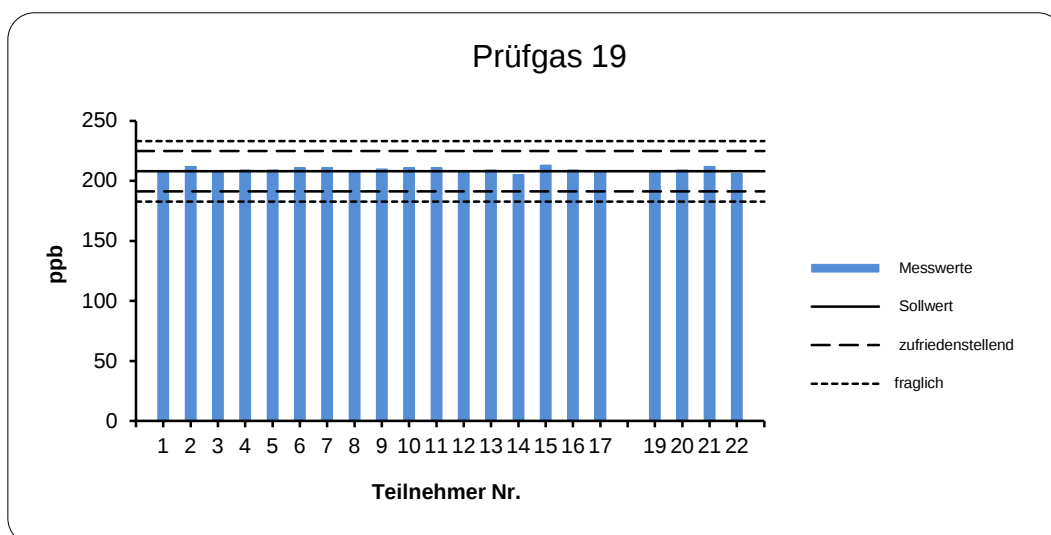


Abbildung 11: Prüfgasangebot 19 Komponente Stickstoffmonoxid

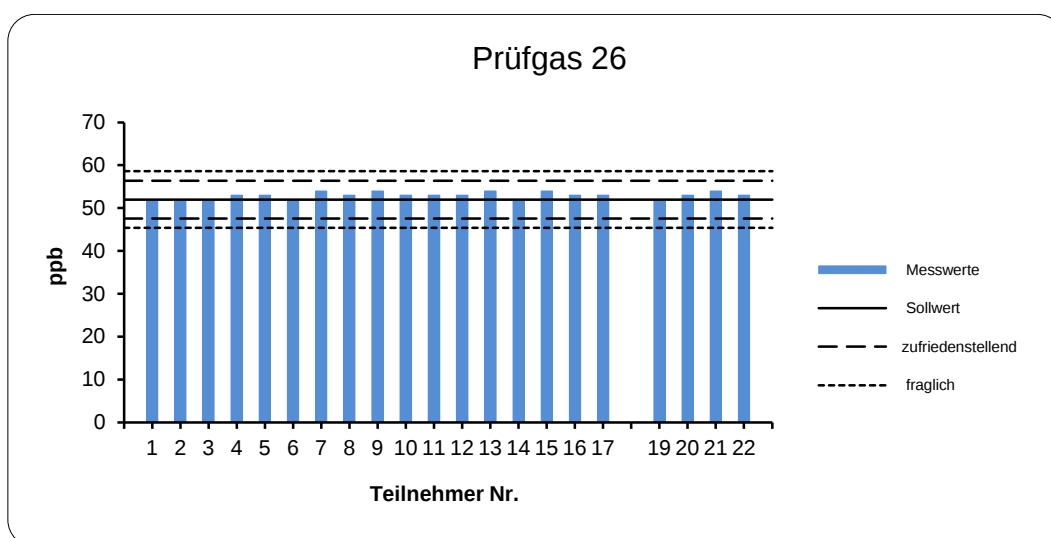


Abbildung 12: Prüfgasangebot 26 Komponente Stickstoffmonoxid

3.8 Übersicht z'-score

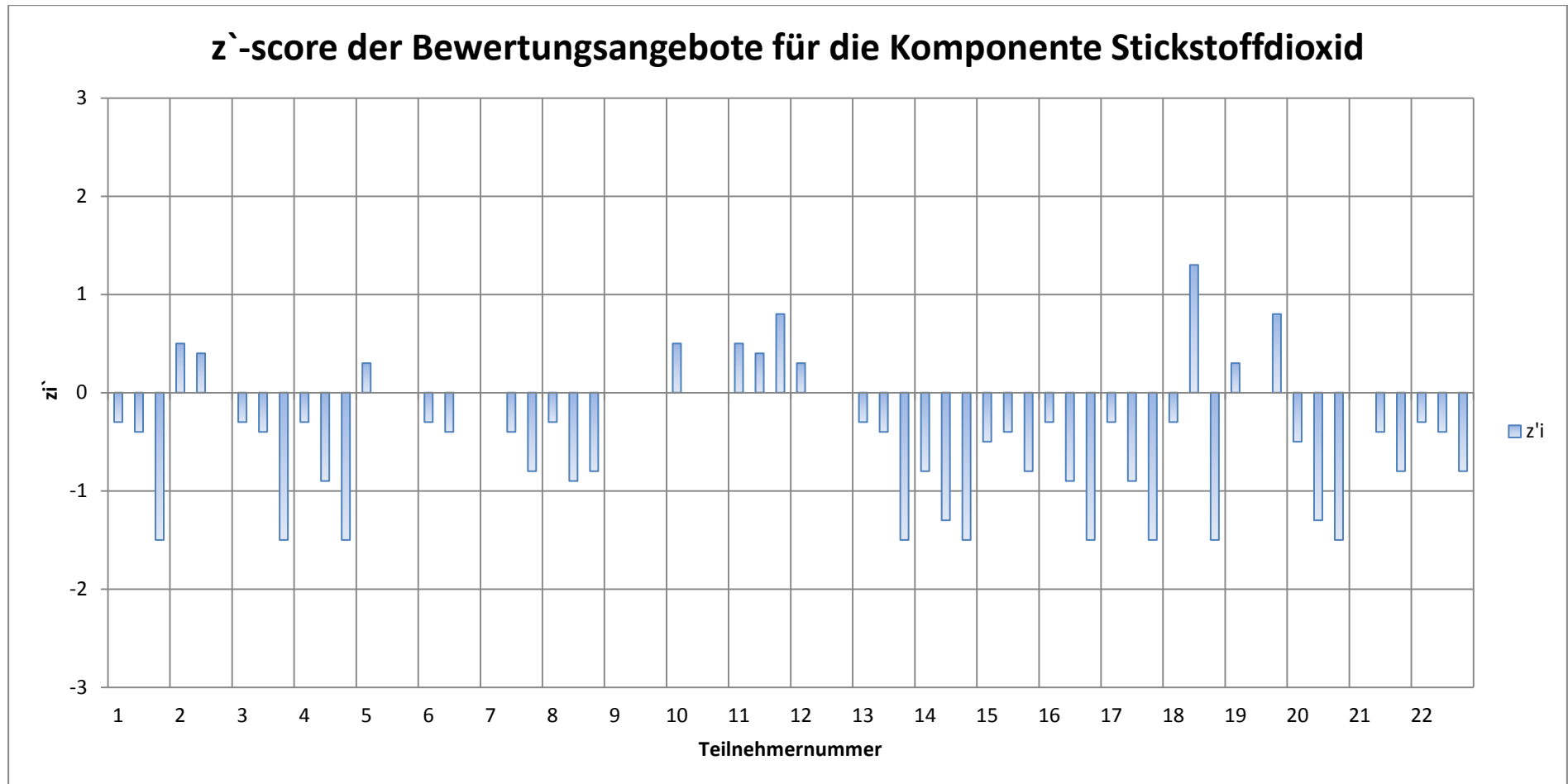


Abbildung 13: z'-score für die Komponente Stickstoffdioxid

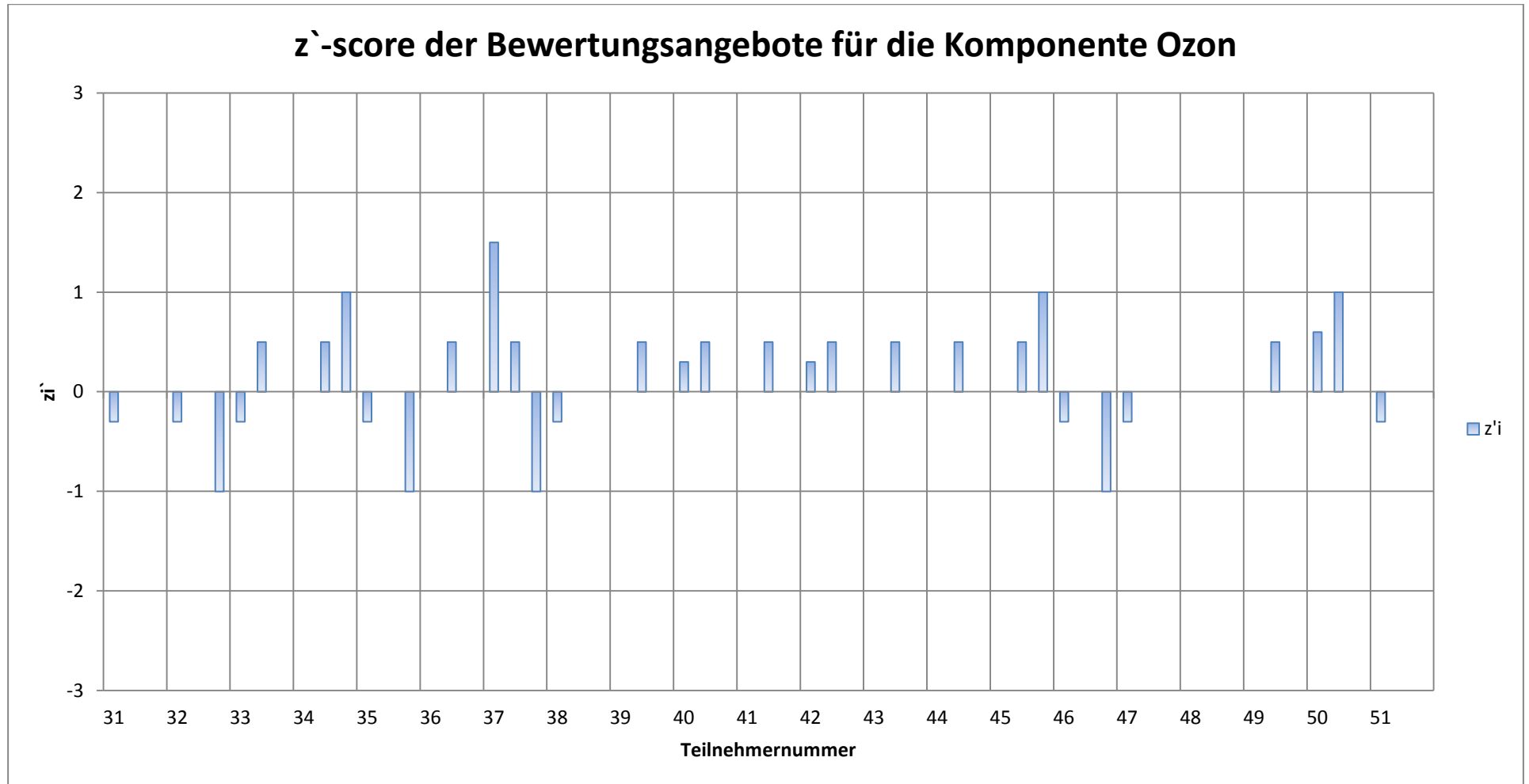


Abbildung 14: z'-score für die Komponente Ozon

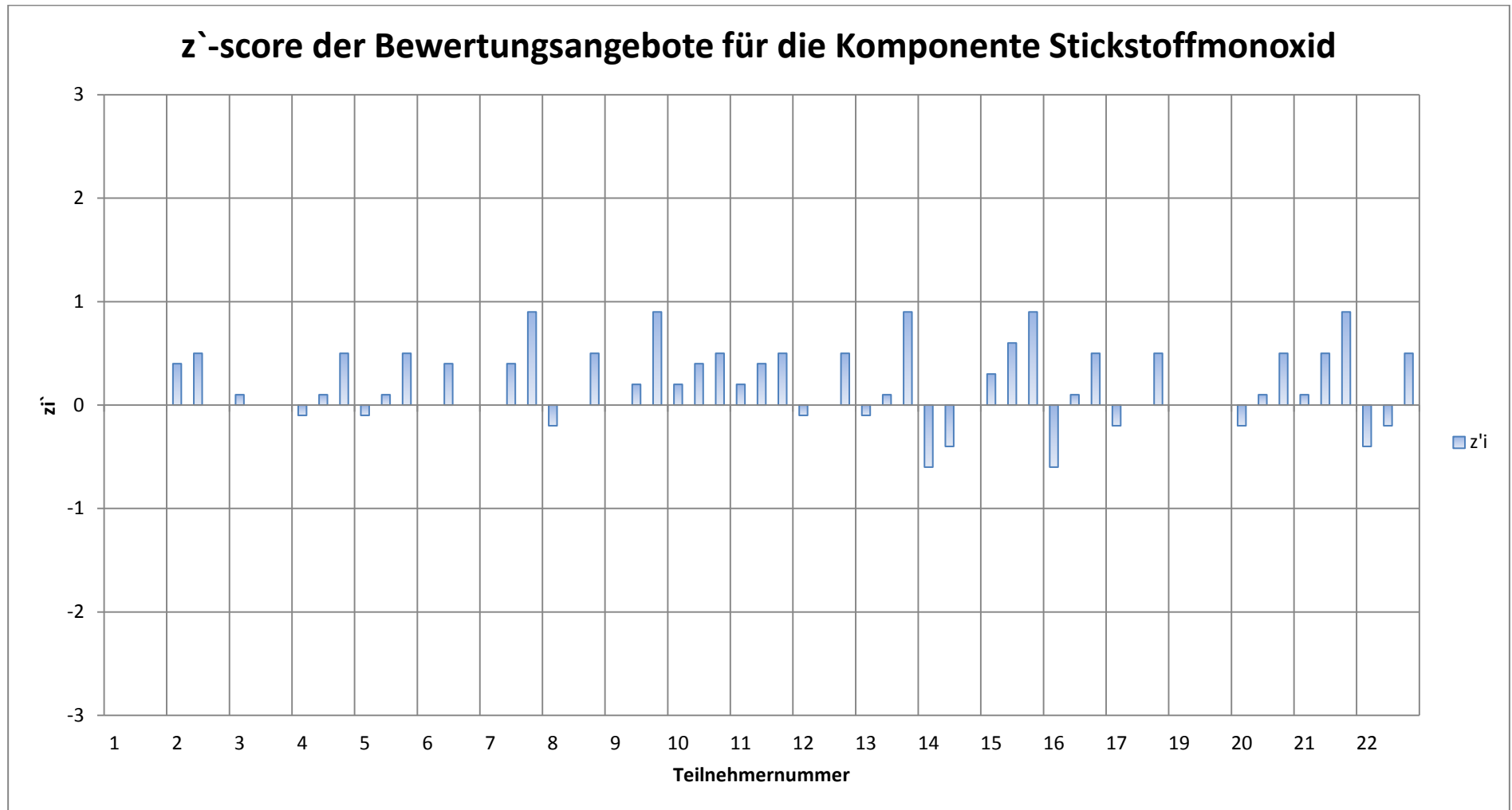


Abbildung 15: z'-score für die Komponente Stickstoffmonoxid

4 Ergänzende Prüfgasangebote und Auswertungen

4.1 Prüfgasangebote

Tabelle 13: Vorgabewerte der Ergänzungsangebote

Prüfgasangebot	Komponente	Einheit	zugewiesener Wert
PG 1	NO	ppb	-0,2
PG 1	NO ₂	ppb	-0,1
PG 1	O ₃	ppb	-0,2
PG 2	NO	ppb	515,5
PG 2	NO ₂	ppb	4
PG 3	NO	ppb	332,4
PG 3	NO ₂	ppb	185,2
PG 4	O ₃	ppb	177,3
PG 5	NO	ppb	209
PG 5	NO ₂	ppb	2,2
PG 6	NO	ppb	121,1
PG 6	NO ₂	ppb	89,6
PG 7	O ₃	ppb	85,8
PG 8	NO	ppb	158,3
PG 8	NO ₂	ppb	52,4
PG 9	O ₃	ppb	49,4
PG 10	NO	ppb	186,3
PG 10	NO ₂	ppb	24,8
PG 11	O ₃	ppb	22,6
PG 12	NO	ppb	53,2
PG 12	NO ₂	ppb	0,8
PG 13	NO	ppb	39,5
PG 13	NO ₂	ppb	14,5
PG 14	O ₃	ppb	13,5
PG 15	NO	ppb	-0,2
PG 15	NO ₂	ppb	-0,1
PG 15	O ₃	ppb	-0,2
PG 16	NO ₂	ppb	2,8
PG 17	NO	ppb	332,7
PG 17	NO ₂	ppb	185
PG 18	O ₃	ppb	177
PG 19	NO ₂	ppb	2,2
PG 20	NO	ppb	120,7
PG 22	NO	ppb	156,9
PG 24	NO	ppb	185,6
PG 26	NO ₂	ppb	1
PG 27	NO	ppb	39,5
PG 27	NO ₂	ppb	13,9

Prüfgasangebot	Komponente	Einheit	zugewiesener Wert
PG 28	O ₃	ppb	12,6
PG 29	NO	ppb	0
PG 29	NO ₂	ppb	0
PG 29	O ₃	ppb	-0,1
PG 30	NO	ppb	200,1
PG 30	NO ₂	ppb	1,8
PG 31	NO	ppb	117
PG 31	NO ₂	ppb	84,3
PG 32	O ₃	ppb	83
PG 33	NO	ppb	152,4
PG 33	NO ₂	ppb	50,5
PG 34	O ₃	ppb	48,8
PG 35	NO	ppb	179,8
PG 35	NO ₂	ppb	23,9
PG 36	O ₃	ppb	22,7
PG 37	NO	ppb	51,6
PG 37	NO ₂	ppb	1
PG 38	NO	ppb	38,4
PG 38	NO ₂	ppb	14,1
PG 39	O ₃	ppb	13,7
PG 40	NO	ppb	0
PG 40	NO ₂	ppb	0,1
PG 40	O ₃	ppb	0,7
PG 41	O ₃	ppb	94,9
PG 42	O ₃	ppb	Ausfall
PG 43	O ₃	ppb	86,7

4.2 Kenngrößen der Teilnehmermesswerte

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

Tabelle 14: Kenngrößen der Teilnehmermesswerte für die Angebote des Ergänzungsteils

Prüfgasangebot	Komponente	Median [ppb]	s [ppb]	s rel	X^* [ppb]	s^* [ppb]
PG 1	NO	0,0	0,47	-	0,0	0,45
PG 1	NO ₂	0,0	0,43	-	0,1	0,41
PG 1	O ₃	0,1	0,43	-	0,2	0,43
PG 2	NO	515,1	4,37	0,85%	515,2	4,11
PG 2	NO ₂	4,0	2,00	-	4,1	2,27
PG 3	NO	332,4	3,44	1,04%	332,4	3,44
PG 3	NO ₂	183,7	3,19	1,74%	184,6	3,53
PG 4	O ₃	177,2	3,29	1,85%	177,7	3,22
PG 5	NO	209,0	1,61	0,77%	209,4	1,58

Prüfgasangebot	Komponente	Median [ppb]	s [ppb]	s rel	X* [ppb]	s* [ppb]
PG 5	NO2	1,9	1,61	-	2,1	1,33
PG 6	NO	121,4	1,28	1,05%	121,5	2,27
PG 6	NO2	89,2	1,49	1,67%	89,4	1,69
PG 7	O3	85,8	1,38	1,60%	86,0	1,65
PG 8	NO	158,7	1,44	0,91%	158,9	1,46
PG 8	NO2	52,4	1,25	2,39%	52,3	1,41
PG 9	O3	49,6	0,79	1,60%	49,6	0,95
PG 10	NO	186,6	1,65	0,88%	186,6	1,66
PG 10	NO2	25,0	1,15	4,60%	24,9	1,22
PG 11	O3	22,8	0,46	2,00%	22,8	0,55
PG 12	NO	53,5	0,69	1,29%	53,6	0,78
PG 12	NO2	0,8	0,63	-	0,9	0,68
PG 13	NO	39,7	0,55	1,39%	39,8	0,62
PG 13	NO2	14,6	0,64	4,39%	14,6	0,72
PG 14	O3	13,7	0,43	3,16%	13,7	0,52
PG 15	NO	0,0	0,42	-	0,0	0,38
PG 15	NO2	0,0	0,45	-	0,0	0,50
PG 15	O3	0,1	0,54	-	0,2	0,56
PG 16	NO2	2,7	2,10	-	3,1	1,92
PG 17	NO	332,8	3,51	1,06%	333,2	3,34
PG 17	NO2	183,2	3,24	1,77%	183,6	3,48
PG 18	O3	177,8	3,31	1,86%	178,2	3,41
PG 19	NO ₂	1,6	0,99	-	1,7	1,10
PG 20	NO	121,4	1,34	1,10%	122,8	1,14
PG 22	NO	158,0	1,62	1,03%	158,2	1,56
PG 24	NO	187,2	1,99	1,06%	187,3	1,94
PG 26	NO2	0,8	0,49	-	0,9	0,55
PG 27	NO	39,9	0,67	1,69%	40,0	0,75
PG 27	NO2	13,8	0,52	3,77%	13,8	0,58
PG 28	O3	12,7	0,40	3,18%	12,8	0,42
PG 29	NO	0,0	0,40	-	0,0	0,41
PG 29	NO2	0,0	0,40	-	0,1	0,41
PG 29	O3	0,1	0,49	-	0,2	0,48
PG 30	NO	201,6	3,98	1,97%	201,9	3,37
PG 30	NO2	1,4	1,89	-	1,6	1,75
PG 31	NO	117,9	2,32	1,97%	118,1	2,14
PG 31	NO2	84,4	2,20	2,61%	84,3	2,24
PG 32	O3	82,8	1,51	1,82%	82,5	1,81
PG 33	NO	153,3	2,84	1,85%	153,1	2,26
PG 33	NO2	50,0	1,33	2,65%	50,2	1,50
PG 34	O3	47,8	1,38	2,89%	48,2	1,64
PG 35	NO	180,7	3,17	1,75%	179,9	3,01
PG 35	NO2	23,3	0,99	4,27%	23,6	1,07
PG 36	O3	21,8	1,31	6,03%	22,1	1,56

Prüfgasangebot	Komponente	Median [ppb]	s [ppb]	s rel	X* [ppb]	s* [ppb]
PG 37	NO	51,8	1,13	2,19%	51,8	0,84
PG 37	NO ₂	0,7	0,38	-	0,8	0,40
PG 38	NO	38,4	0,91	2,37%	38,4	0,70
PG 38	NO ₂	13,8	0,47	3,40%	13,9	0,51
PG 39	O ₃	12,9	0,47	3,64%	13,9	0,51
PG 40	NO	0,0	0,89	-	-0,1	0,32
PG 40	NO ₂	0,1	0,33	-	0,2	0,30
PG 40	O ₃	0,5	1,21	-	0,8	1,33
PG 41	O ₃	94,8	1,00	1,05%	94,9	1,22
PG 42	O ₃	Ausfall				
PG 43	O ₃	84,1	7,96	9,47%	82,0	1,22

4.3 Messunsicherheiten der Teilnehmer – E_n-Zahlen

Zusätzlich zu den Messergebnissen wurden die Messunsicherheiten der Teilnehmer erfasst, und wo sie vorliegen, bewertet. Die Ermittlung der Messunsicherheit und die Angabe der erweiterten Messunsicherheit zu jedem Messergebnis ist Bestandteil der europäischen Richtlinien zur Bestimmung der anorganischen Gase. Daher wird zusätzlich zum z-Score für die Beurteilung des Messwertes dessen Unsicherheit herangezogen und hierzu die sog. En-Zahl berechnet:

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

mit

- x Konzentration des Teilnehmers
- X Vorgabewert (Sollwert)
- U_x erweiterte Unsicherheit des Teilnehmerwertes
- U_{ref} erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes (Sollwert)

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

Die vom Teilnehmer angegebene Unsicherheit kann zusätzlich auf Plausibilität geprüft werden, indem diese kleiner oder gleich der Unsicherheitsanforderungen für Prüfgase der europäischen Richtlinien σ_p sind:

Tabelle 15: Präzisionsanforderungen an Prüfgase aus den CEN-Richtlinien

Gas	$\sigma_p = a \cdot c + b$	
	a	b
	nmol/mol	
SO ₂	0.022	1
CO	0.024	100
O ₃	0.020	1
NO	0.024	1
NO ₂	0.020	1

Somit kann das Messergebnis mit seiner zugehörigen Unsicherheit nach folgendem Schema bewertet werden.

Tabelle 16: Bewertungsschema En-Zahlen

Kriterien	Bewertung
Der $z^{\wedge}$ -Score ist ≤ 2 , die E_n -Zahl unter 1 und die vom Teilnehmer ermittelte Unsicherheit ist plausibel	1
Der $z^{\wedge}$ -Score ist ≤ 2 , die E_n -Zahl unter 1 und die vom Teilnehmer ermittelte Unsicherheit ist zu hoch	2
Der $z^{\wedge}$ -Score ist ≤ 2 , die E_n -Zahl über 1	3
Der $z^{\wedge}$ -Score liegt zwischen 2 und 3, die E_n -Zahl unter 1	4
Der $z^{\wedge}$ -Score liegt zwischen 2 und 3, die E_n -Zahl über 1	5
Der $z^{\wedge}$ -Score liegt über 3, die E_n -Zahl unter 1	6
Der $z^{\wedge}$ -Score liegt über 3, die E_n -Zahl über 1	7

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Unsicherheiten der Stickstoffmonoxid-Angebote

Tabelle 17: Unsicherheiten der Stickstoffmonoxid-Angebote des Ergänzungsteiles

PG	U_x [ppb]	U_{lab} [ppb]	σ_p [ppb]
PG 1	1,1	3,0	1,0
PG 2	11,5	38,7	13,4
PG 3	7,8	24,9	9,0
PG 5	5,3	15,7	6,0
PG 6	3,5	9,1	3,9
PG 8	4,3	11,9	4,8
PG 10	4,8	14,0	5,5
PG 12	2,2	4,0	2,3
PG 13	1,9	3,0	1,9
PG 15	1,1	3,0	1,0
PG 16	11,5	38,7	13,4
PG 17	7,8	25,0	9,0
PG 19	5,3	15,6	6,0
PG 20	3,5	9,1	3,9
PG 22	4,2	11,8	4,8
PG 24	4,8	13,9	5,5
PG 26	2,1	3,9	2,2
PG 27	1,9	3,0	1,9
PG 29	1,1	3,0	1,0
PG 30	5,3	15,7	6,0
PG 31	3,5	9,1	3,9
PG 33	4,3	11,8	4,8
PG 35	4,8	13,9	5,5
PG 37	2,1	3,9	2,3
PG 38	1,9	3,0	1,9
PG 40	1,1	3,0	1,0

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Unsicherheiten der Stickstoffdioxid-Angebote

Tabelle 18: Unsicherheiten der Stickstoffdioxid-Angebote des Ergänzungsteiles

PG	U_x [ppb]	U_{lab} [ppb]	σ_p [ppb]
PG 1	1,1	2,0	1,0
PG 2	1,2	2,0	1,1
PG 3	4,8	13,9	5,4
PG 5	1,1	2,0	1,1
PG 6	2,9	6,7	3,2
PG 8	2,1	3,9	2,3
PG 10	1,6	2,0	1,6
PG 12	1,1	2,0	1,0
PG 13	1,4	2,0	1,3
PG 15	1,1	2,0	1,0
PG 16	1,2	2,0	1,1
PG 17	4,8	13,9	5,4
PG 19	1,1	2,0	1,1
PG 20	2,9	6,7	3,1
PG 22	2,1	4,0	2,3
PG 24	1,6	2,0	1,6
PG 26	1,1	2,0	1,0
PG 27	1,4	2,0	1,3
PG 29	1,1	2,0	1,0
PG 30	1,1	2,0	1,1
PG 31	2,9	6,7	3,1
PG 33	2,1	4,0	2,3
PG 35	1,6	2,0	1,6
PG 37	1,1	2,0	1,0
PG 38	1,4	2,0	1,3
PG 40	1,1	2,0	1,0

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Unsicherheiten der Ozon-Angebote

Tabelle 19: Unsicherheiten der Ozon-Angebote des Ergänzungsteiles

PG	U_x [ppb]	U_{lab} [ppb]	σ_p [ppb]
PG 1	1,2	1,0	1,0
PG 4	3,9	13,3	4,5
PG 7	2,1	6,4	2,7
PG 9	1,8	3,7	2,0
PG 11	1,2	1,7	1,5
PG 14	1,1	1,0	1,3
PG 15	1,2	1,0	1,0
PG 18	3,9	13,3	4,5
PG 21	2,1	6,5	2,7
PG 23	1,8	3,7	2,0
PG 25	1,2	1,6	1,4
PG 28	1,2	1,0	1,3
PG 29	1,1	1,0	1,0
PG 32	3,0	6,4	2,7
PG 34	2,7	3,7	2,0

PG	U_x [ppb]	U_{lab} [ppb]	σ_p [ppb]
PG 36	2,5	1,6	1,4
PG 39	2,4	1,0	1,3
PG 40	2,4	1,0	1,0
PG 41	2,4	7,1	2,9
PG 43	3,3	7,1	2,9

Die von den Teilnehmern ermittelten Messunsicherheiten finden sich im Anhang 5.2. Hieraus wurden die E_n -Zahlen und z`Scores der Teilnehmer für alle hier dosierten Prüfgasangebote berechnet. Die E_n -Zahlen finden sich im Anhang 5.3. Nachfolgende Tabelle fassen die ermittelten Bewertungen zusammen.

4.3.1 Stickstoffmonoxid

Tabelle 20: Bewertung der Stickstoffmonoxid-Prüfgase mit En-Zahlen

TN- Nummer	PG 1	PG 2	PG 3	PG 5	PG 6	PG 8	PG 10	PG 12	PG 13	PG 15	PG 16	PG 17	PG 19	PG 20	PG 22	PG 24	PG 26	PG 27	PG 29
2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
5	1	2	2	2	1	2	2	1	1	1	2	2	2	2	2	2	1	1	1
6	1	2	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	2	2	2	2	1	1	1
7	1	2	2	2	1	1	1	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	1
8	1	2	2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1	1	1	1
9	1	2	2	2	1	2	2	1	1	1	2	2	2	1	2	1	1	1	1
10	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
11	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
13	1	2	2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1	1	1	1
14	1	2	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	2	2	2	2	1	1	1
15	1	2	2	2	1	1	1	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	1
17		2	2	2	1	2	2	1	1		2	2	2	1	2	2	1	1	
19	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1
20	1	2	2	2	1	1	1	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	1
21	1	2	2	2	1	2	2	1	1	1	2	2	2	1	2	2	1	1	1
22	1	2	2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1	1	1	1

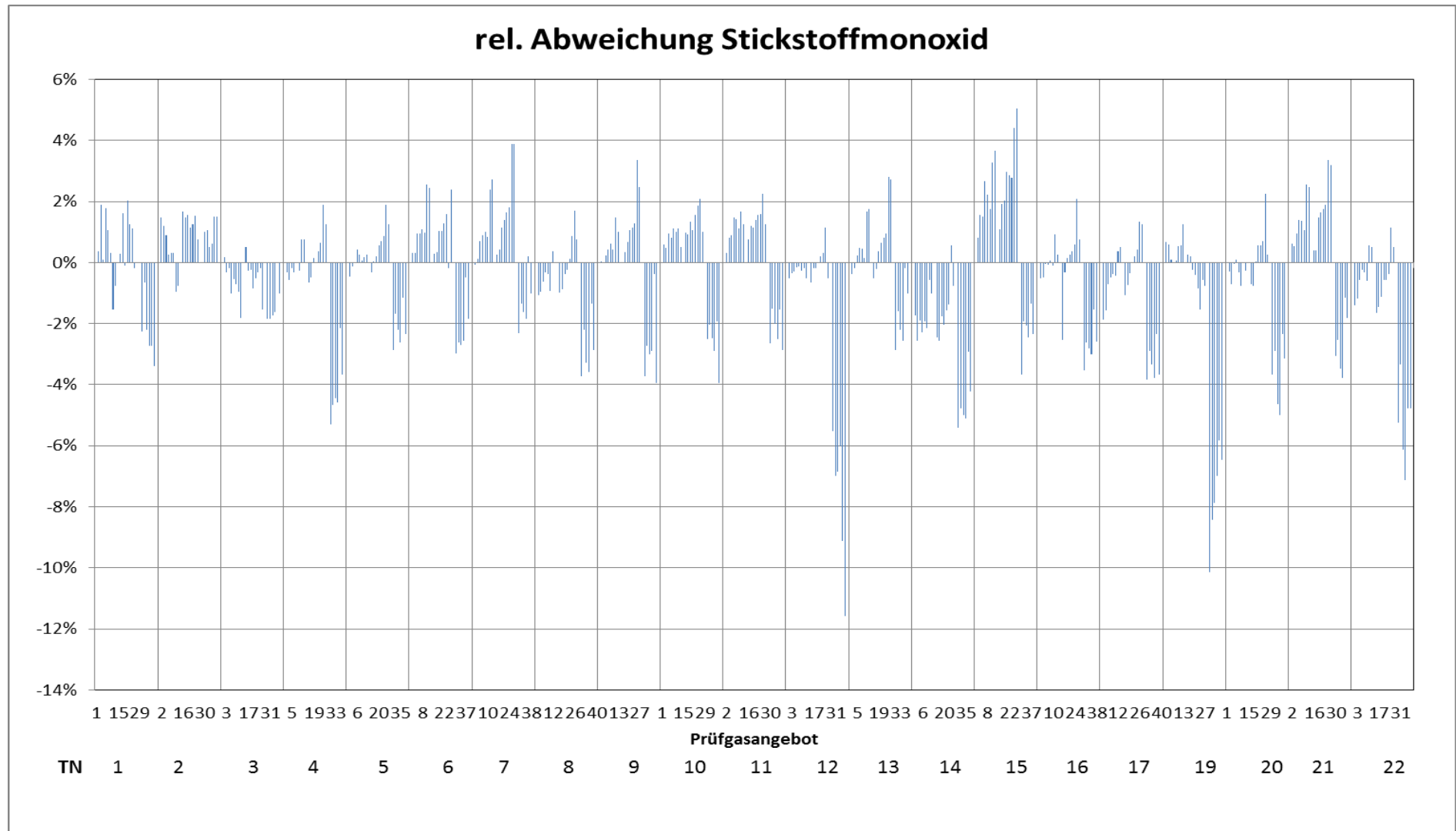


Abbildung 16: Relative Abweichungen der Teilnehmersmesswerte des Ergänzungsteiles für die Komponente NO

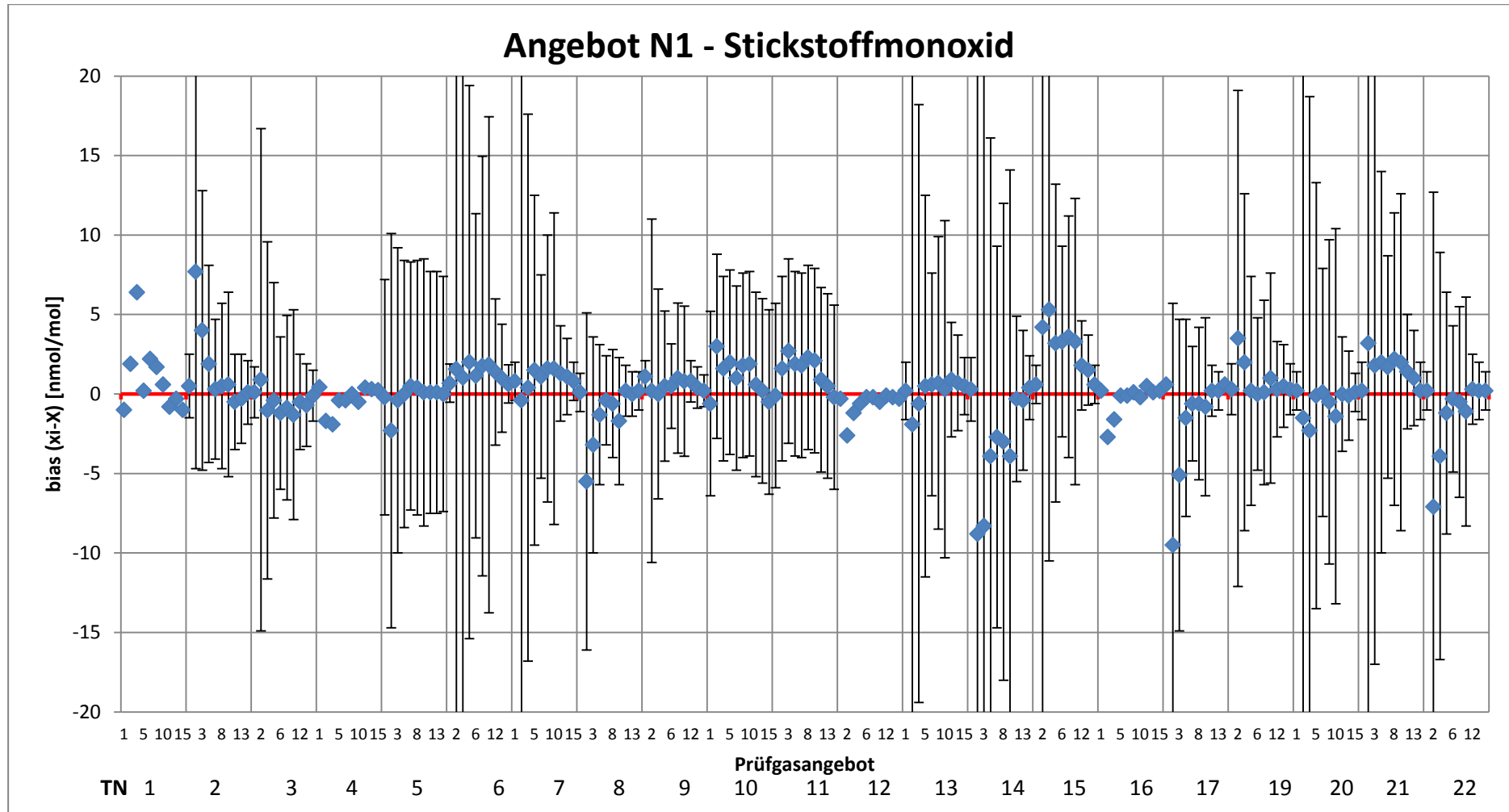


Abbildung 17: Abweichungen und erweiterte Unsicherheiten der Teilnehmermesswerte - Angebote N1 für die Komponente NO

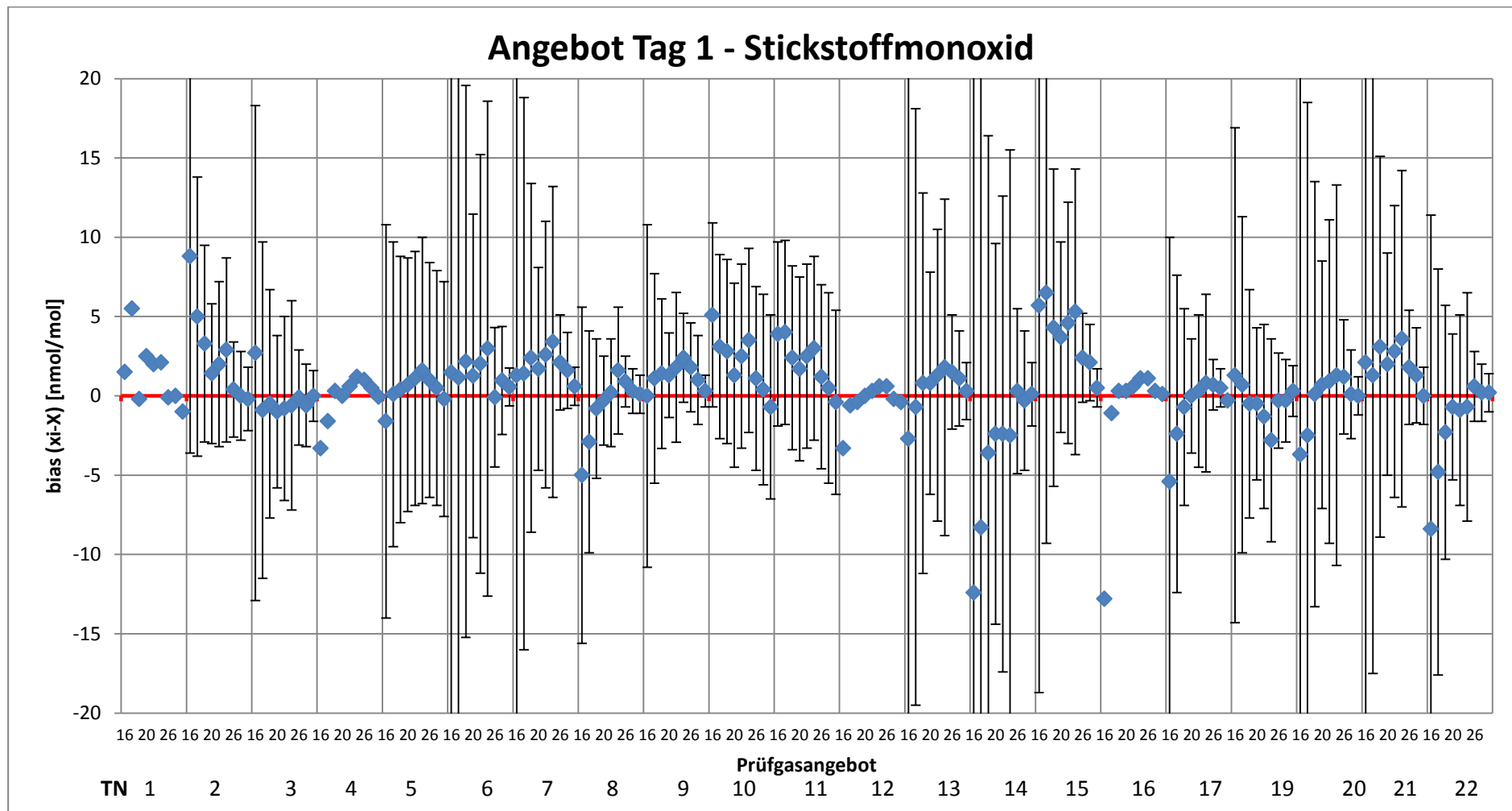
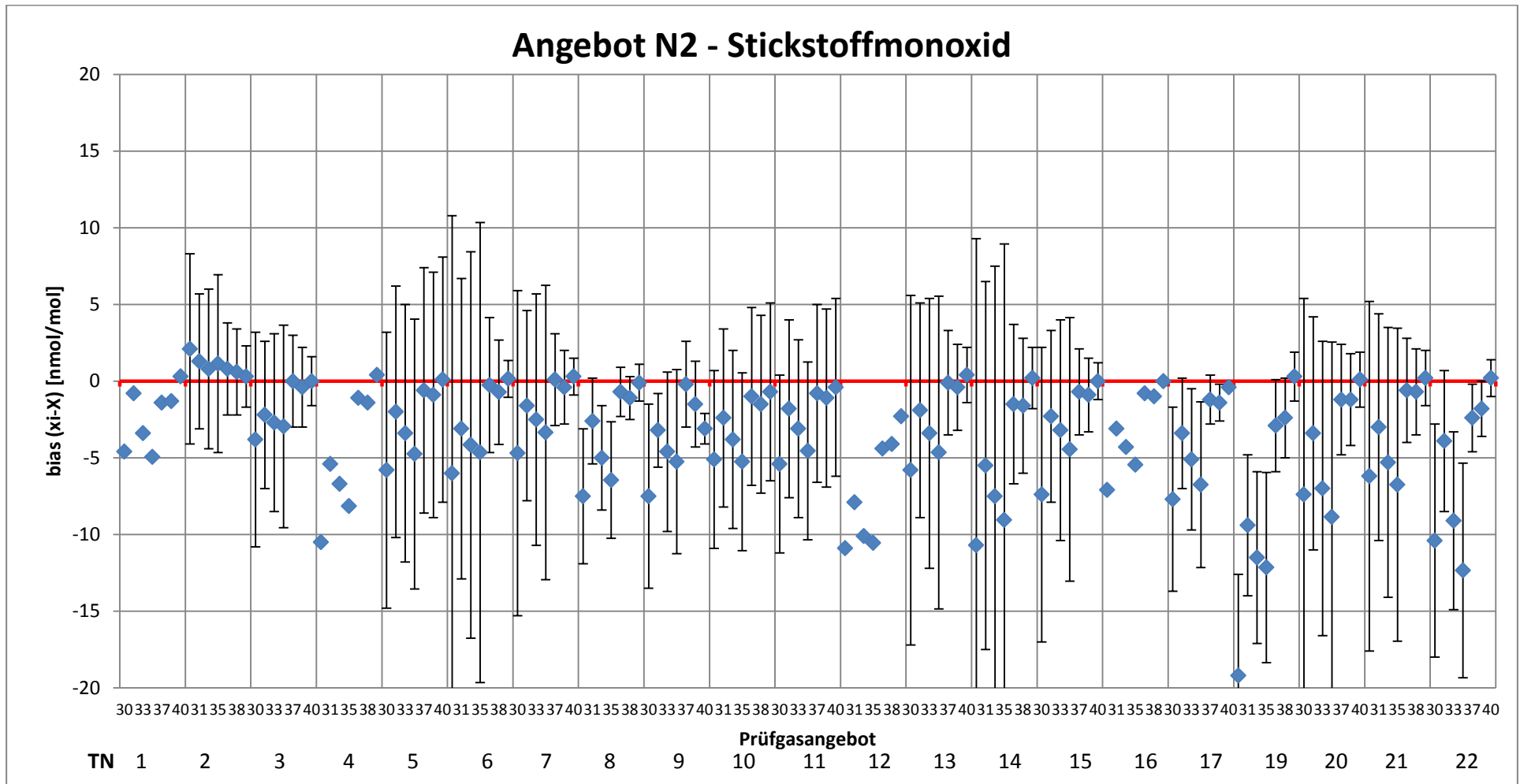


Abbildung 18: : Abweichungen und erweiterte Unsicherheiten der Teilnehmersmesswerte - Angebote Tag 1 für die Komponente NO

Abbildung 19::



Abweichungen und erweiterte Unsicherheiten der Teilnehmermesswerte - Angebote N2 für die Komponente NO

4.3.2 Stickstoffdioxid

Tabelle 21: Bewertung der Stickstoffdioxid-Prüfgase mit En-Zahlen

TN- Nummer	PG 1	PG 2	PG 3	PG 5	PG 6	PG 8	PG 10	PG 12	PG 13	PG 15	PG 16	PG 17	PG 19	PG 20	PG 22	PG 24	PG 26	PG 27	PG 29
2	1	1	2	1	2	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	2	1	2	1
3	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
5	2	4	2	2	2	2	2	2	2		4	2	2	2	2	2	2	2	2
6	1	1	2	1	2	1	1	1	1	1	5	2	3	2	1	1	1	1	1
7	1	1	2	1	2	1	1	1	1	1	1	2	1	2	1	1	1	1	1
8	1	1	2	1	2	2	1	1	1	1	3	2	1	2	2	1	1	1	1
9	1	5	2	3	2	2	1	1	1	1	5	2	1	2	2	1	1	1	1
10	2		2		2	2	2		2	2		2		2	2	2		2	2
11	2		2		2	2	4		2	2		2		2	2	2		2	2
13	1	1	2	1	2	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	2	1	2	1
14	1	1	2	1	2	1	1	1	1	1	1	2	1	2	1	1	1	1	1
15	1	5	2	3	1	1	5	1	1	1	7	2	3	1	1	1	1	1	1
17		1	2	1	2	1	1	1	1		1	2	1	2	1	3	1	1	
19	1	5	2	1	2	2	2	1	1	1	7	2	1	2	2	2	1	1	1
20	1	3	2	1	2	2	1	1	1	1	3	2	3	2	2	1	1	1	1
21	1	1	2	1	2	1	1	1	1	1	1	2	1	2	1	1	1	1	1
22	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1

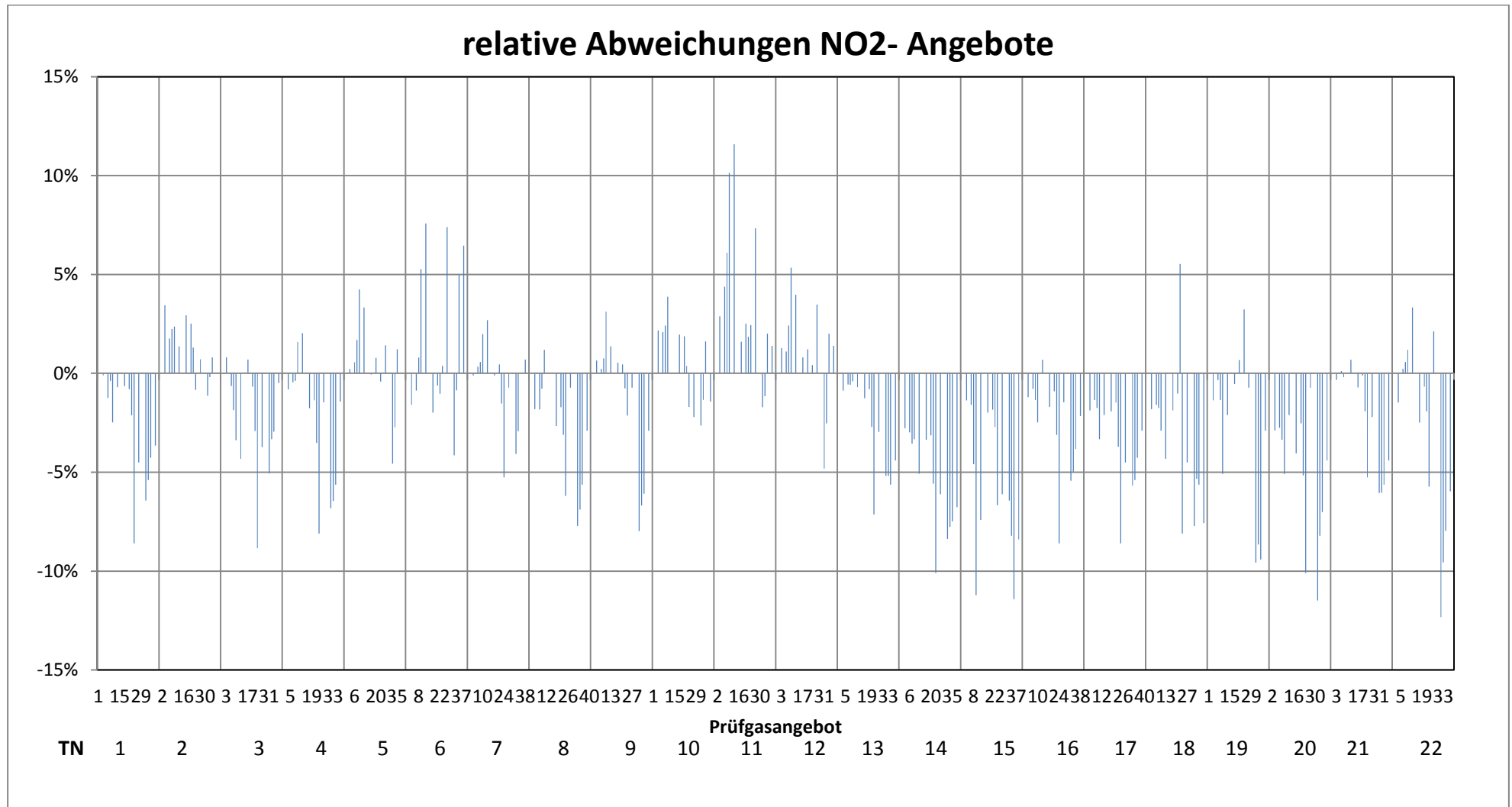


Abbildung 20: Relative Abweichungen der Teilnehmermesswerte des Ergänzungsteiles für die Komponente NO2

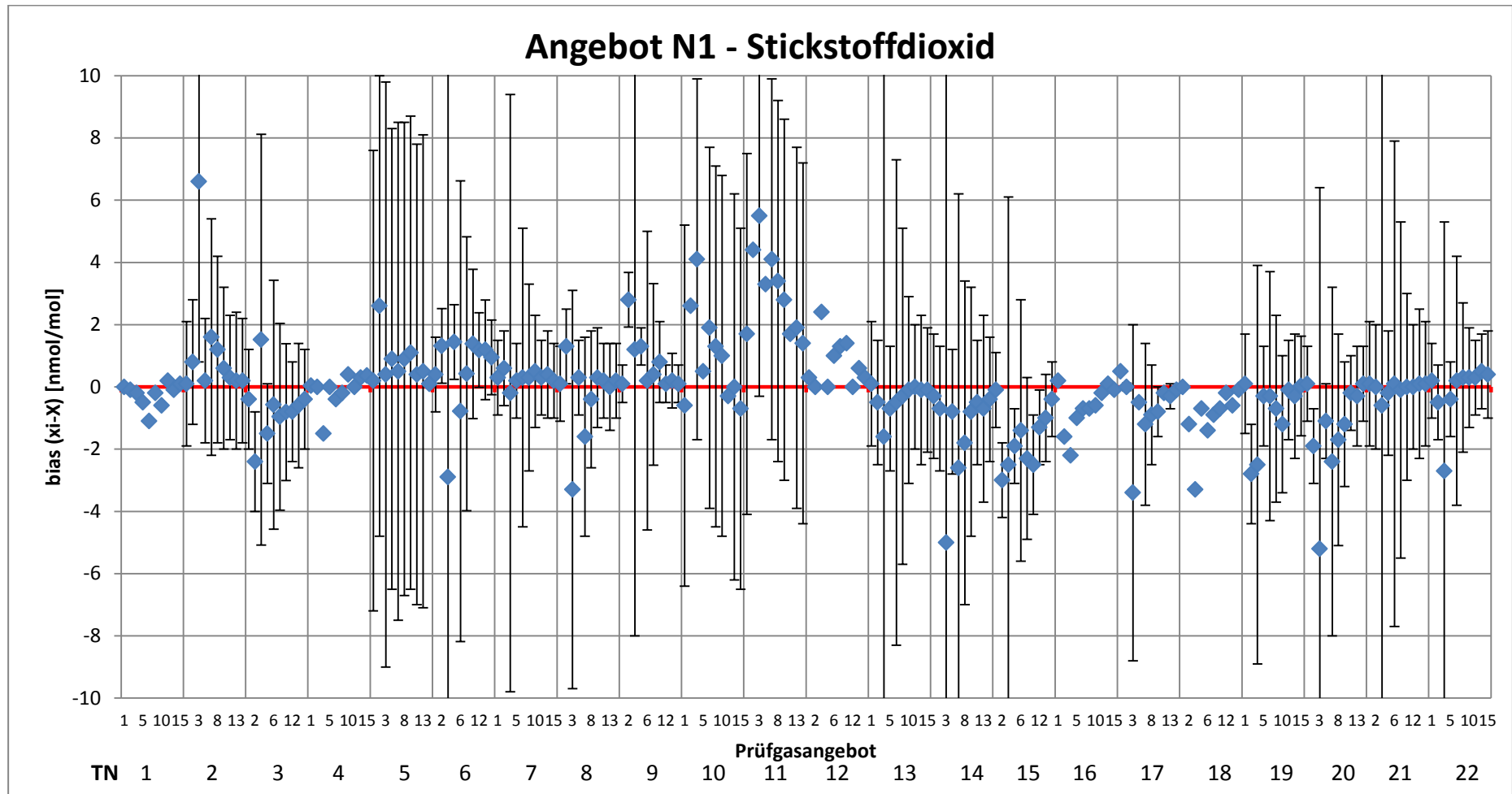


Abbildung 21: Abweichungen und erweiterte Unsicherheiten der Teilnehmermesswerte - Angebote N1 für die Komponente NO₂

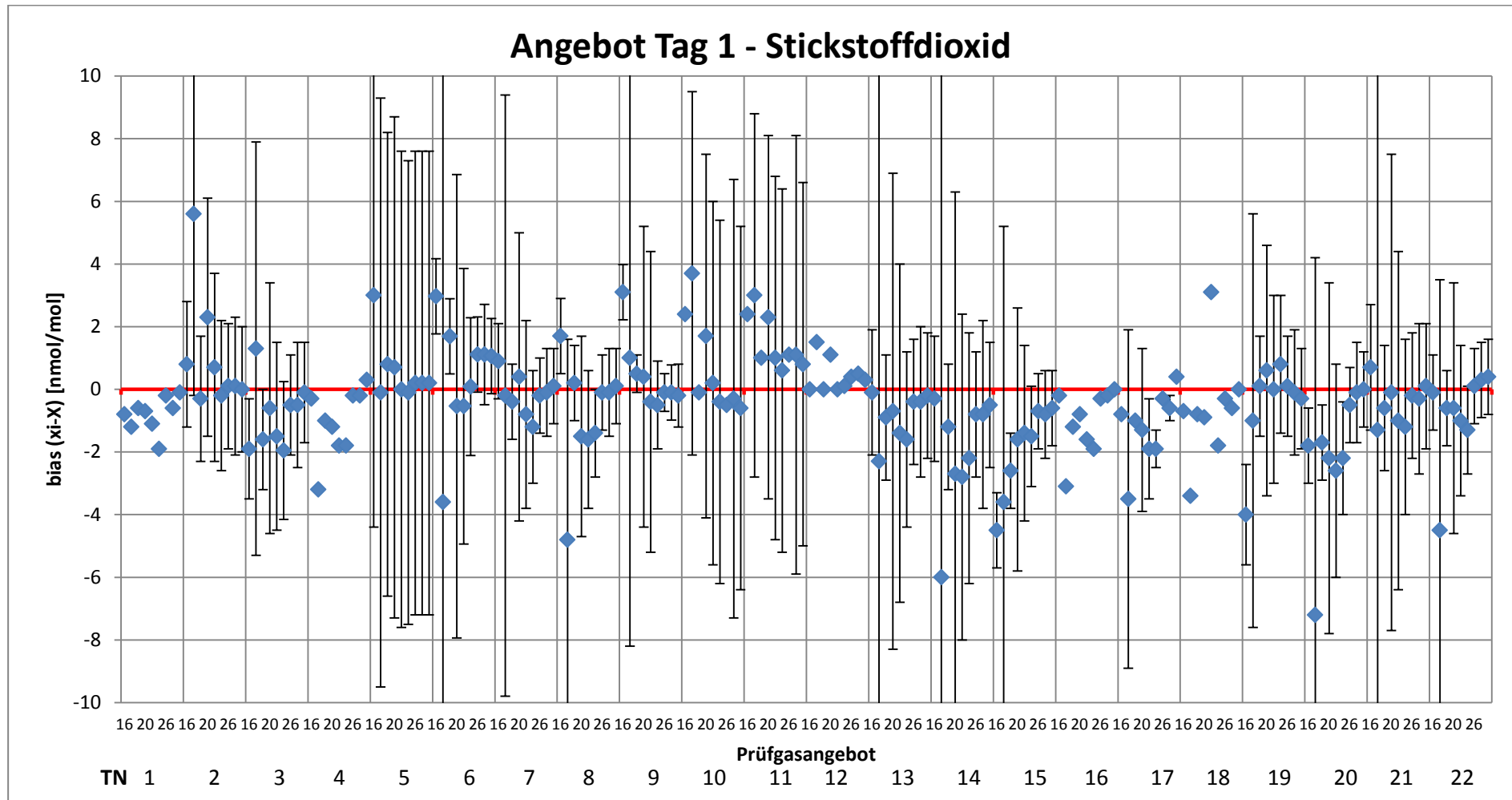


Abbildung 22: Abweichungen und erweiterte Unsicherheiten der Teilnehmersmesswerte - Angebote Tag 1 für die Komponente NO₂

4.3.3 Ozon

Tabelle 22: Bewertung der Ozon-Prüfgase mit En-Zahlen

TN- Nummer	PG 1	PG 4	PG 7	PG 9	PG 11	PG 14	PG 15	PG 18	PG 21	PG 23	PG 25	PG 28	PG 29
31	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2	1	1	1
32	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
33	1	2	2	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1
35	1	2	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1
36	1	1	2	1	1	1	1	2	2		1	1	1
37	2	7	4	4	2	2	2	7	6	2	2	2	2
38	1	1	1	1	1	1	4	1	1	1	1	1	4
41	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2	1	1	1
42	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2	1	1	1
43	1	2	2	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1
44	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
45	1	2	2	2	1	1		2	2	2	1	1	1
47	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2	1	1	1
48	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
49	1	2	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1
50		1	4	4	3	3		1	1	3	1	1	
51								2	2	2	2	2	2

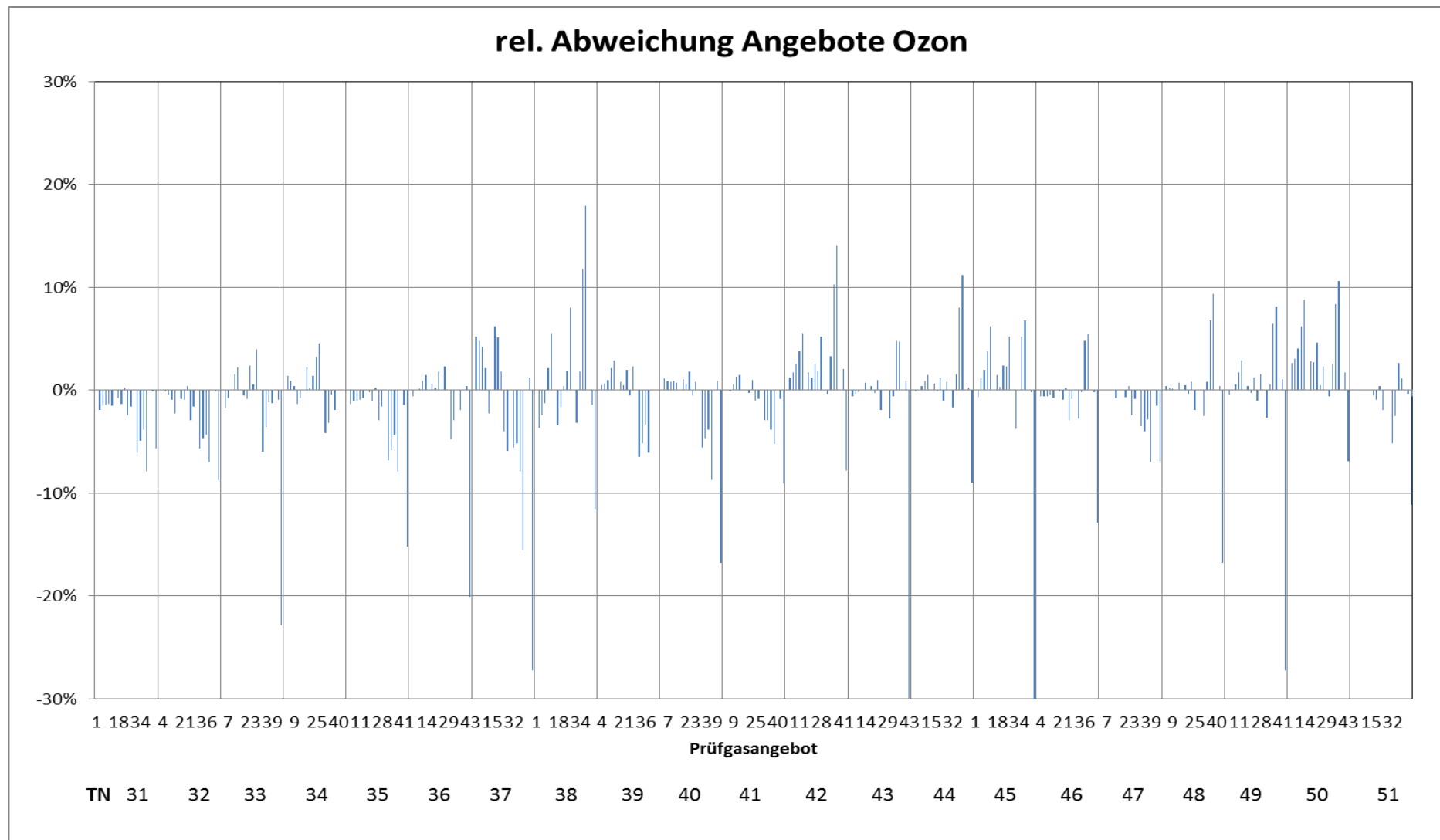


Abbildung 24: Relative Abweichungen der Teilnehmermesswerte des Ergänzungsteiles für die Komponente Ozon

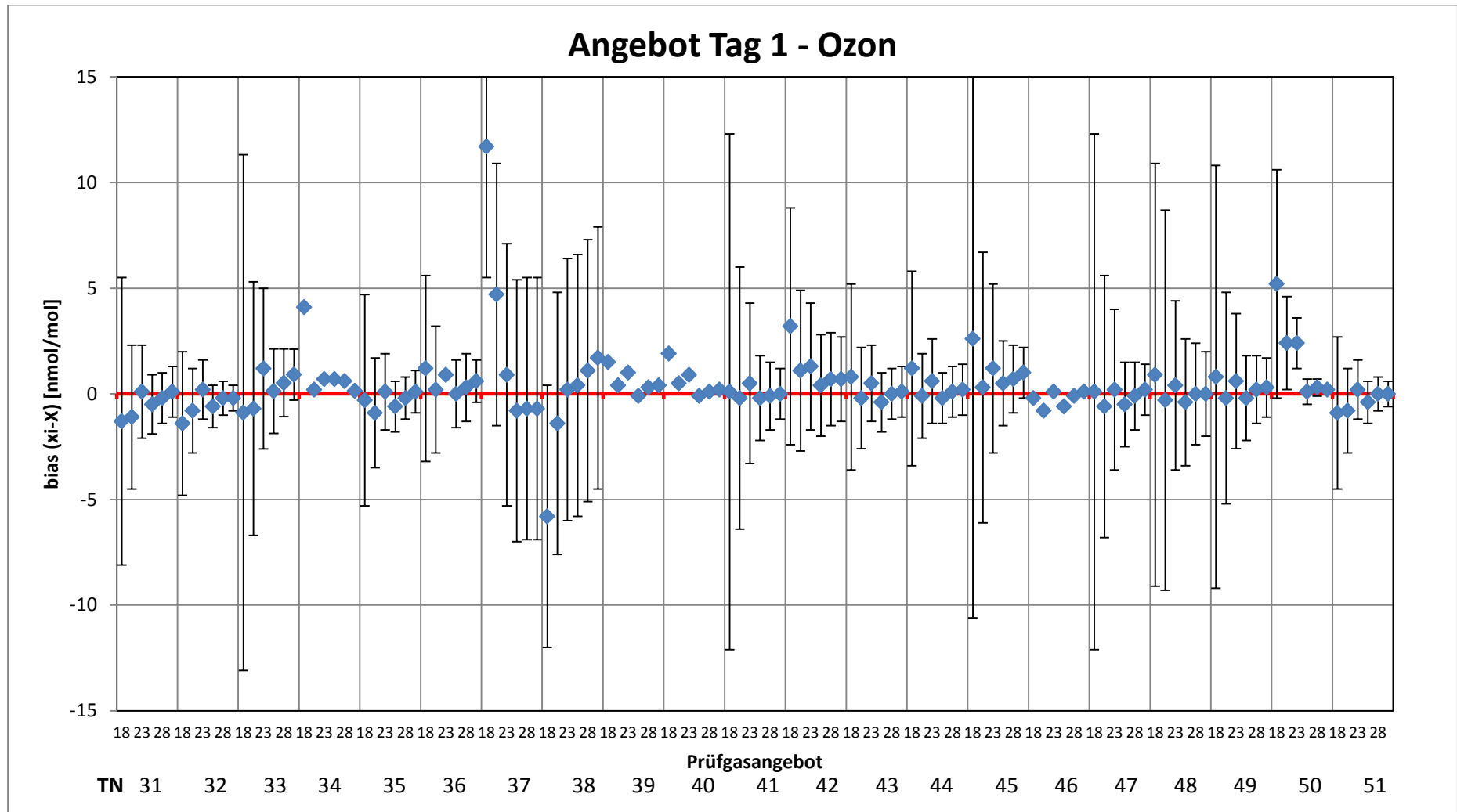


Abbildung 26: Abweichungen und erweiterte Unsicherheiten der Teilnehmermesswerte - Angebote Tag 1 für die Komponente Ozon

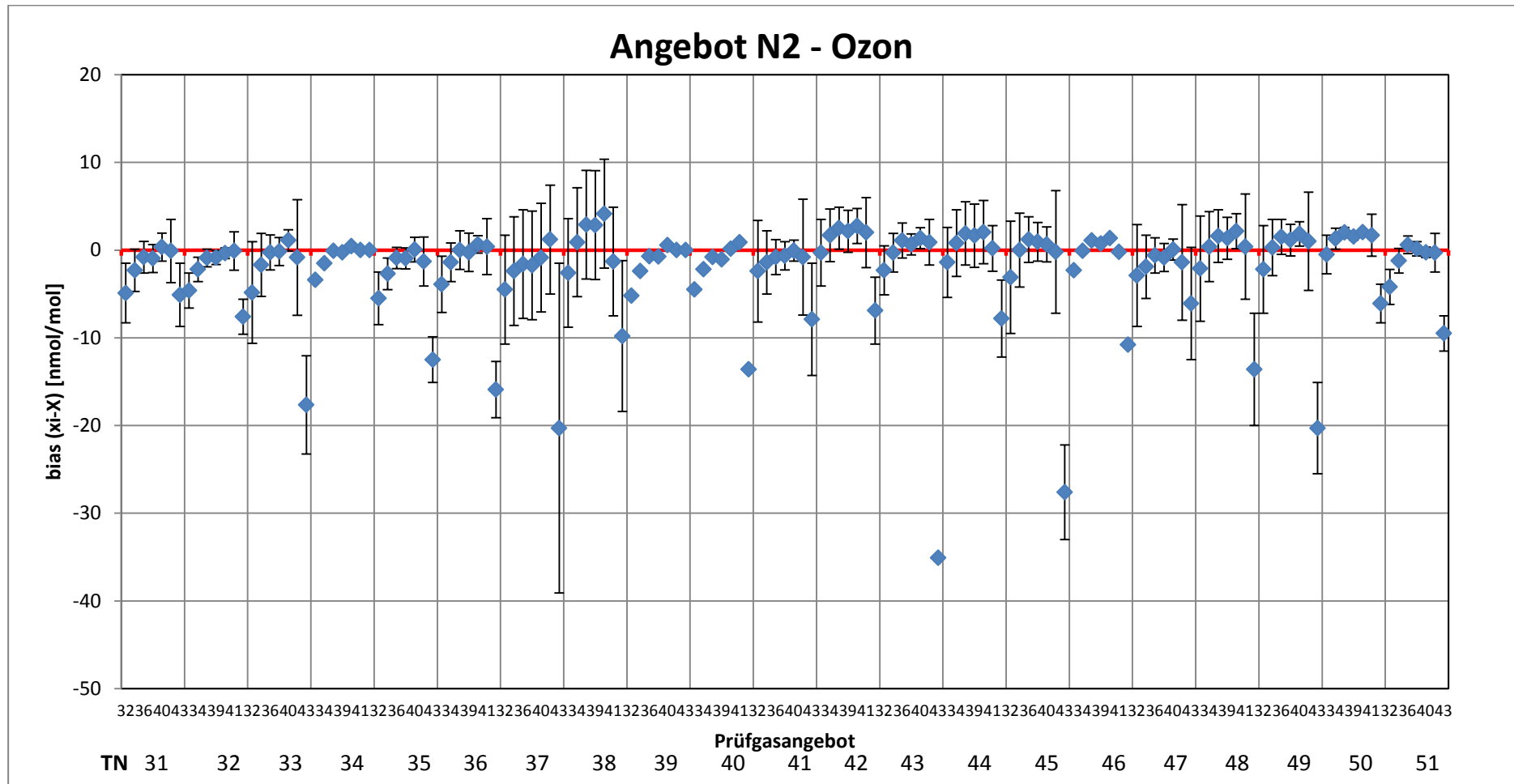


Abbildung 27: Abweichungen und erweiterte Unsicherheiten der Teilnehmersmesswerte - Angebote N2 für die Komponente Ozon

4.4 Gasphasentitrationen

Aus den Prüfgasangeboten aus 3 wurden in Anlehnung an die DIN EN 14211 die Konverterwirkungsgrade (KWG) der Teilnehmermessgeräte bestimmt. Die Konverterwirkungsgrade der Teilnehmer liegen, von wenigen Ausnahmen abgesehen, im Bereich von $100\% \pm 2\%$ und liegen somit sehr gut im für den Routineeinsatz geforderten Bereich.

Zusätzlich wurde der Quotient zwischen erzeugten NO_2 und der zugeordneten Ozonkonzentration berechnet. Mit einigen wenigen Ausnahmen liegen die Werte auch hier im Bereich $100\% \pm 3\%$. Damit zeigt sich die gute Übereinstimmung der von den Teilnehmern bestimmten NO_2 - und Ozonkonzentrationen.

Tabelle 23: Gasphasentitration 1

Teilnehmer-Nr.	PG 17 NO_2 [ppb]	PG 16 NO_2 -Rest [ppb]	ΔNO_2	PG 18 O_3	$\Delta \text{NO}_2 / \text{O}_3$	KWG
1 / 46	183,8	2,0	181,8	176,8	103%	98,5%
2 / 42	190,6	3,6	187,0	180,2	104%	100,0%
3 / 32	186,3	0,9	185,4	175,6	106%	100,7%
4 / 34	181,8	2,5	179,3	181,1	99%	101,2%
5 / 44	184,9	5,8	179,1	178,2	101%	101,3%
6 / 33	181,4	5,8	175,6	176,1	100%	104,3%
7 / 31	184,8	3,7	181,1	175,7	103%	101,1%
8 / 35	180,2	4,5	175,7	176,7	99%	103,0%
9 / 36	186,0	5,9	180,1	178,2	101%	101,1%
10 / 37	188,7	5,2	183,5	188,7	97%	100,9%
11 / 38	188,0	5,2	182,8	171,2	107%	100,2%
12 / 39	186,5	0,0	186,5	178,5	104%	96,7%
13 / 41	182,7	2,7	180,0	177,1	102%	100,7%
14 / 48	179,0	2,5	176,5	177,9	99%	101,5%
15 / 43	181,4	-1,7	183,1	177,8	103%	99,6%
16 / 40	181,9	2,6	179,3	178,9	100%	95,5%
17 / 50	181,5	2,0	179,5	182,2	99%	100,4%
19 / 51	184,0	-1,2	185,2	176,1	105%	99,2%
20 / 45	177,8	1,0	176,8	179,6	98%	102,9%
21 / 47	183,7	3,5	180,2	177,1	102%	102,1%
22 / 49	180,5	2,7	177,8	177,8	100%	101,0%

Tabelle 24: Gasphasentitration 2

Teilnehmer-Nr	PG20 NO_2 [ppb]	PG 19 NO_2 -Rest [ppb]	ΔNO_2	PG 21 O_3	$\Delta \text{NO}_2 / \text{O}_3$	KWG
1 / 46	88,3	1,6	86,7	85,2	102%	98,0%
2 / 42	91,3	1,9	89,4	87,1	103%	100,2%
3 / 32	88,4	0,6	87,8	85,2	103%	100,5%
4 / 34	87,8	1,2	86,6	86,2	100%	101,6%
5 / 44	89,7	3,0	86,7	85,9	101%	100,8%
6 / 33	88,5	3,9	84,6	85,3	99%	104,6%

Teilnehmer-Nr	PG20 NO ₂ [ppb]	PG 19 NO ₂ -Rest [ppb]	Δ NO ₂	PG 21O ₃	Δ NO ₂ / O ₃	KWG
7 / 31	89,4	1,8	87,6	84,9	103%	100,9%
8 / 35	87,5	2,4	85,1	85,1	100%	102,4%
9 / 36	89,4	2,7	86,7	86,2	101%	101,3%
10 / 37	90,7	2,1	88,6	90,7	98%	100,7%
11 / 38	91,3	3,2	88,1	84,6	104%	100,3%
12 / 39	90,1	0,0	90,1	86,4	104%	96,8%
13 / 41	88,3	1,3	87,0	85,8	101%	100,8%
14 / 48	86,3	1,0	85,3	85,7	100%	101,4%
15 / 43	87,4	-0,4	87,8	85,8	102%	100,6%
16 / 40	88,2	1,0	87,2	86,5	101%	100,6%
17 / 50	87,7	1,2	86,5	88,4	98%	100,6%
19 / 51	89,6	2,3	87,3	85,2	102%	100,5%
20 / 45	86,8	0,5	86,3	86,3	100%	100,9%
21 / 47	88,9	1,6	87,3	85,4	102%	101,7%
22 / 49	88,4	1,6	86,8	85,8	101%	99,2%

Tabelle 25: Gasphasentitration 3

Teilnehmer-Nr	PG22 NO ₂ [ppb]	PG19 NO ₂ -Rest [ppb]	Δ NO ₂	PG23 O ₃	Δ NO ₂ / O ₃	KWG
1 / 46	51,9	1,6	50,3	49,1	102%	98,0%
2 / 42	53,7	1,9	51,8	50,3	103%	101,9%
3 / 32	51,5	0,6	50,9	49,2	103%	101,7%
4 / 34	51,2	1,2	50,0	49,7	101%	102,3%
5 / 44	53,0	3,0	50,0	49,6	101%	101,6%
6 / 33	52,5	3,9	48,6	50,2	97%	106,0%
7 / 31	52,2	1,8	50,4	49,1	103%	101,8%
8 / 35	51,4	2,4	49,0	49,1	100%	103,0%
9 / 36	52,6	2,7	49,9	49,9	100%	102,3%
10 / 37	53,2	2,1	51,1	49,9	102%	101,4%
11 / 38	54,0	3,2	50,8	49,2	103%	101,2%
12 / 39	53,0	0,0	53,0	50,0	106%	95,7%
13 / 41	51,6	1,3	50,3	49,5	102%	101,4%
14 / 48	50,2	1,0	49,2	49,4	100%	102,2%
15 / 43	51,6	-0,4	52,0	49,5	105%	98,4%
16 / 40	51,4	1,0	50,4	49,9	101%	101,6%
17 / 50	51,1	1,2	49,9	51,4	97%	101,2%
19 / 51	53,0	2,3	50,7	49,2	103%	103,1%
20 / 45	50,4	0,5	49,9	50,2	99%	101,6%
21 / 47	52,0	1,6	50,4	49,2	102%	102,7%
22 / 49	52,0	1,6	50,4	49,6	102%	99,4%

4.5 Störkomponenten

4.5.1 Feuchte GPT

Zur Ermittlung der Querempfindlichkeit bei einer typischen Luftfeuchte der Außenluft von 40% rel. Feuchte wurden die Prüfgasangebote 30 bis 40 dosiert. Die Messwerte der Teilnehmerverfahren für die feuchten Prüfgase wurden mit dem Mittelwert der zugehörigen Messwerte der trockenen Prüfgase verglichen und die relative mittlere Abweichung durch die Wasserdampf-Querempfindlichkeit berechnet.

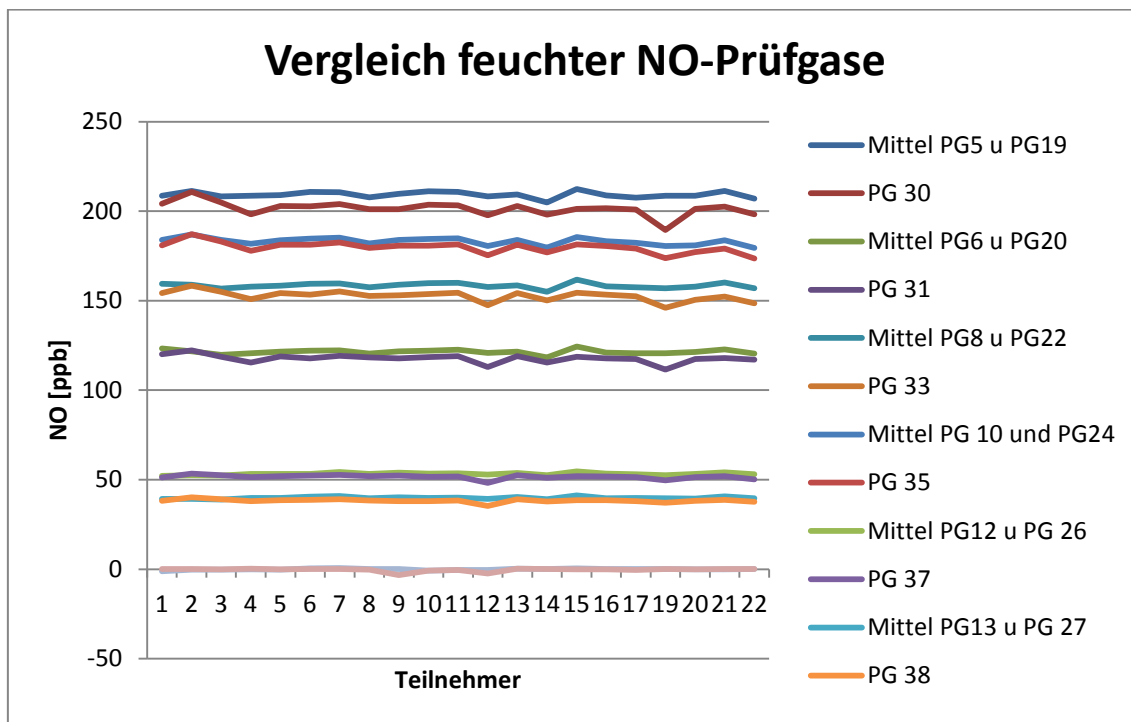


Abbildung 28: Konzentrationen feuchter Stickstoffmonoxid Prüfgase im Vergleich

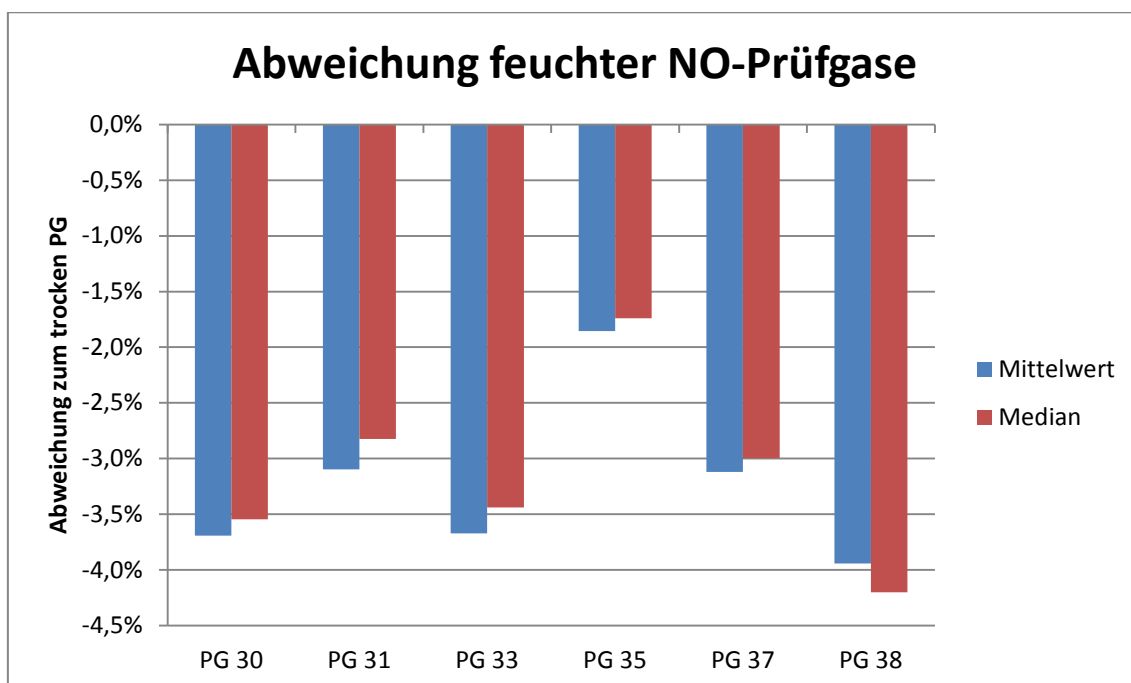


Abbildung 29: Abweichung feuchter Stickstoffmonoxid Prüfgase

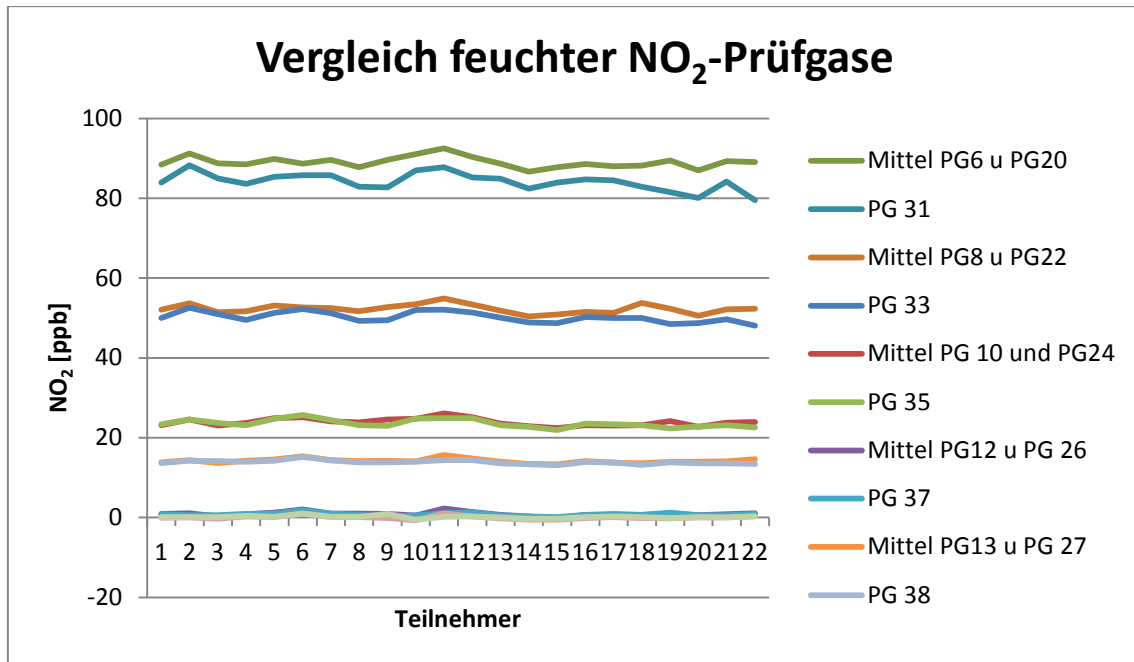


Abbildung 30: Konzentrationen feuchter Stickstoffdioxid Prüfgase im Vergleich

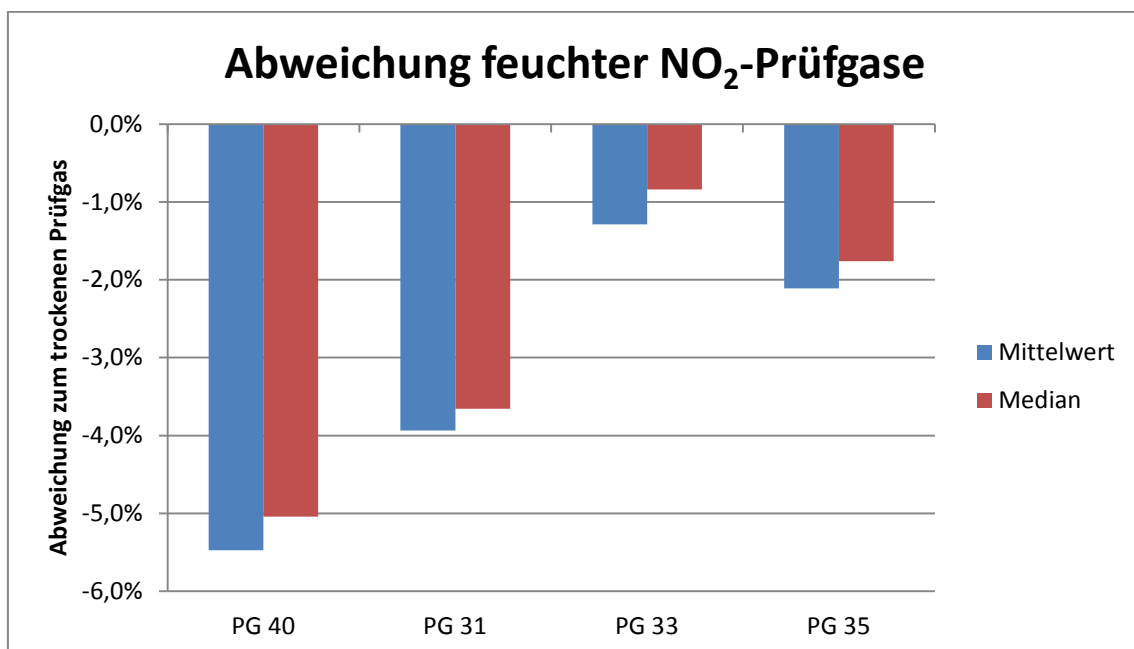


Abbildung 31: Abweichung feuchter Stickstoffdioxid Prüfgase

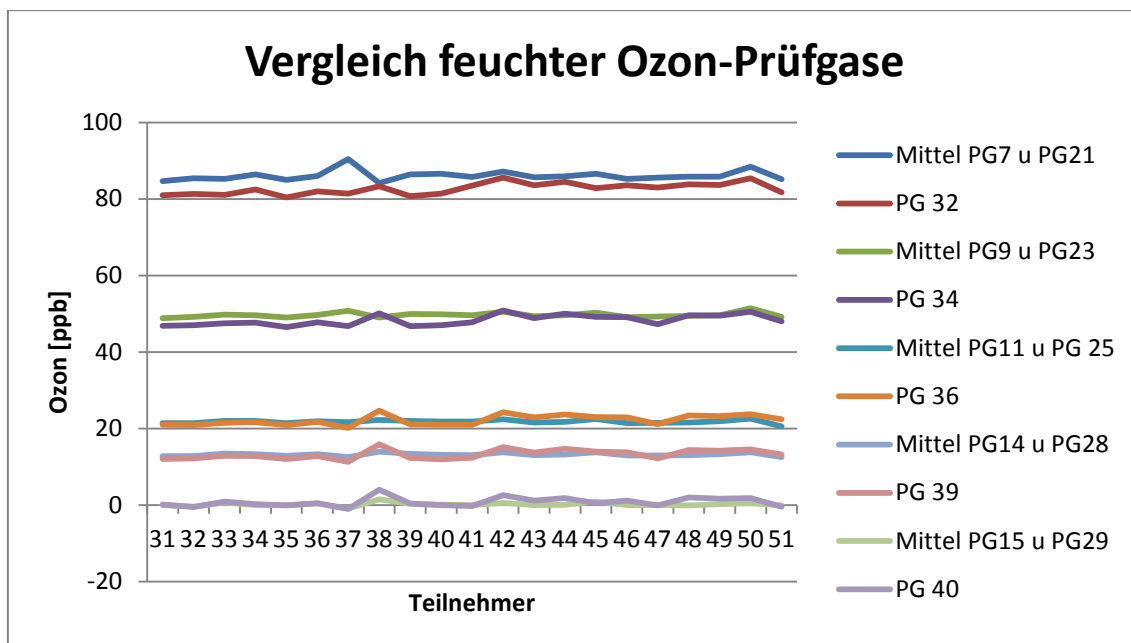


Abbildung 32: Konzentrationen feuchter Ozon Prüfgase im Vergleich

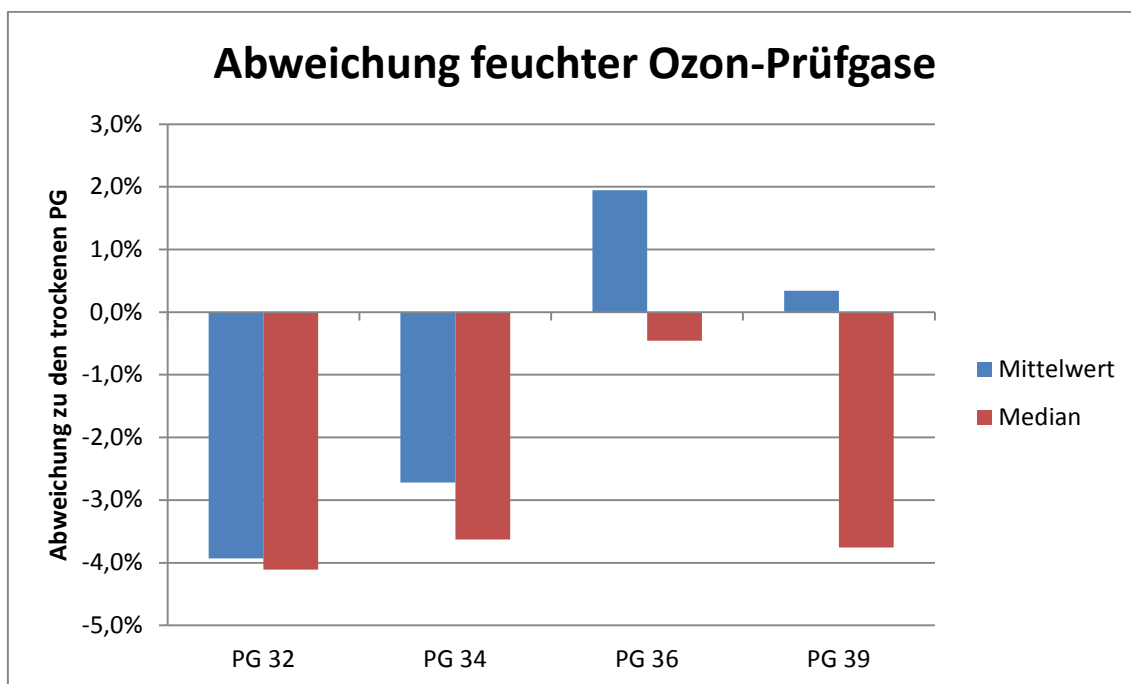


Abbildung 33: Abweichung feuchter Ozon Prüfgase

4.5.2 Störkomponenten nach DIN EN 14625

Querempfindlichkeit Wasserdampf

Tabelle 26: Querempfindlichkeit Wasserdampf nach DIN EN 14625

TN	PG41 [ppb]	PG43 [ppb]	Queremp- findlichkei- ten [ppb]	Kriterien der DIN EN 14625 erfüllt
31	94,8	89,8	-5,0	ja
32	94,8	87,3	-7,5	ja
33	94,1	77,3	-16,8	nein
34				
35	93,6	82,4	-11,2	nein
36	95,3	79,0	-16,3	nein
37	96,1	74,6	-21,5	nein
38	93,6	85,1	-8,5	ja
39				
40	95,8	81,3	-14,5	nein
41	94,1	87,0	-7,1	ja
42	96,9	88,0	-8,9	ja
43	95,8	59,8	-36,0	nein
44	95,1	87,1	-8,0	ja
45	94,7	67,3	-27,4	nein
46	94,7	84,1	-10,6	nein
47	93,5	88,8	-4,7	ja
48	95,3	81,3	-14,0	nein
49	95,9	74,6	-21,3	nein
50	96,6	88,8	-7,8	ja
51	94,6	85,4	-9,2	ja

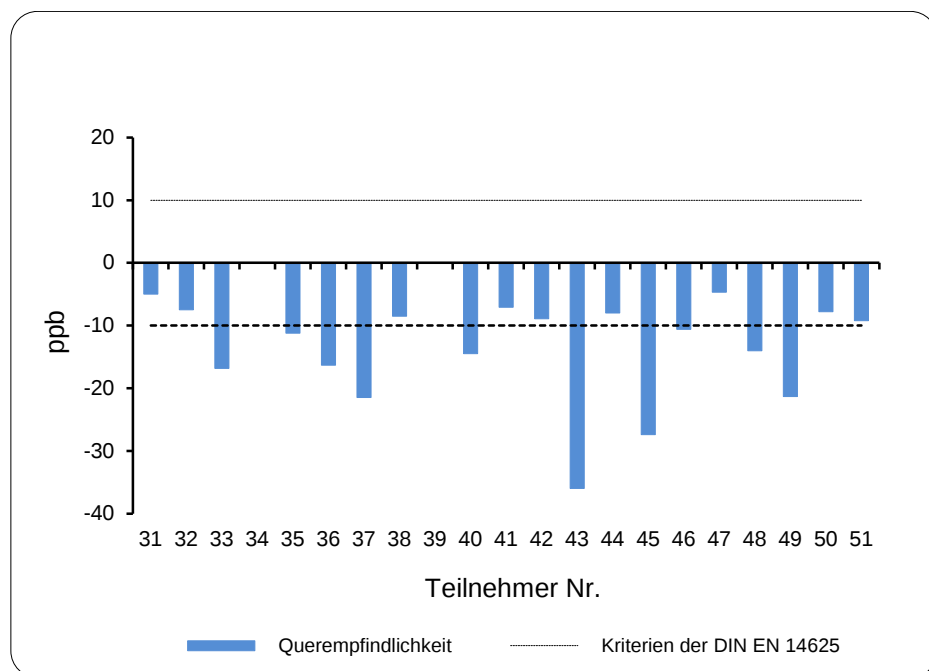


Abbildung 34: Abweichung vom Sollwert durch Querempfindlichkeit auf Wasserdampf nach DI EN 14625

Aufgesplittet nach Analysatortyp ergibt sich folgender Vergleich

Tabelle 27: Wasserdampfquerempfindlichkeit von Ozonanalysatoren nach Analysatortyp ausgewertet

Analysator	Mittelwert	s	Anzahl	bestanden	nicht bestanden
APOA 370	-12,7	5,6	8	3	5
ML 9811	-7,1	-	1	1	0
O3 42 M	-8,9	-	1	1	0
TE 49 c	-36,0	-	1	0	1
TE49 i	-12,9	7,7	8	4	4

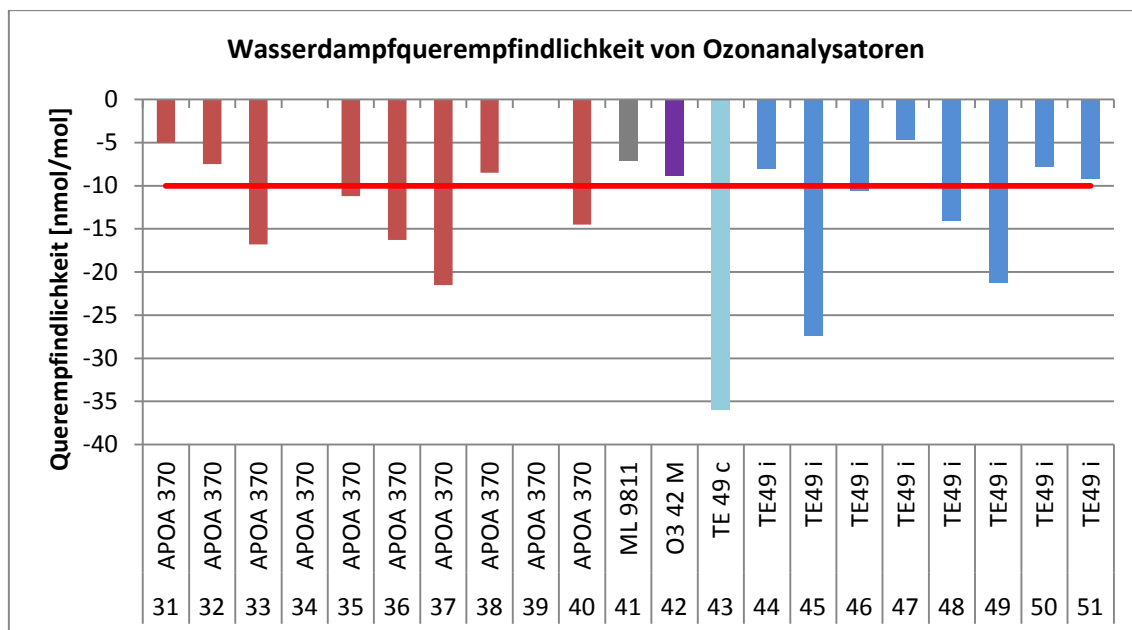


Abbildung 35: Wasserdampfquerempfindlichkeit nach Analysatortyp

4.6 Vergleich nach Gerätetyp

Zum Vergleich der von den Teilnehmer eingesetzten Messgeräte wurden die z`-scores der Bewertungsangebote nach den eingesetzten Messgeräten ausgewertet und aufgetragen.

4.6.1 Stickstoffdioxid

Tabelle 28: z`score in Abhängigkeit vom eingesetzten Gerätetyp – Komponente NO₂

Analysator	Anzahl	Mittel	s	z`-score	
				Q1/4	Q3/4
200E	1	-0,7	0,7	-1,0	-0,4
AC 32M	2	-0,2	0,7	-0,4	0,3
APNA 360	1	-0,9	0,6	-1,2	-0,6
APNA 370	13	-0,4	0,6	-0,8	0,0
AS 32M	1	-0,2	1,4	-0,9	0,5
CLD 700AL	1	0,4	0,4	0,2	0,6
TE 42i	3	-0,7	0,5	-0,8	-0,4

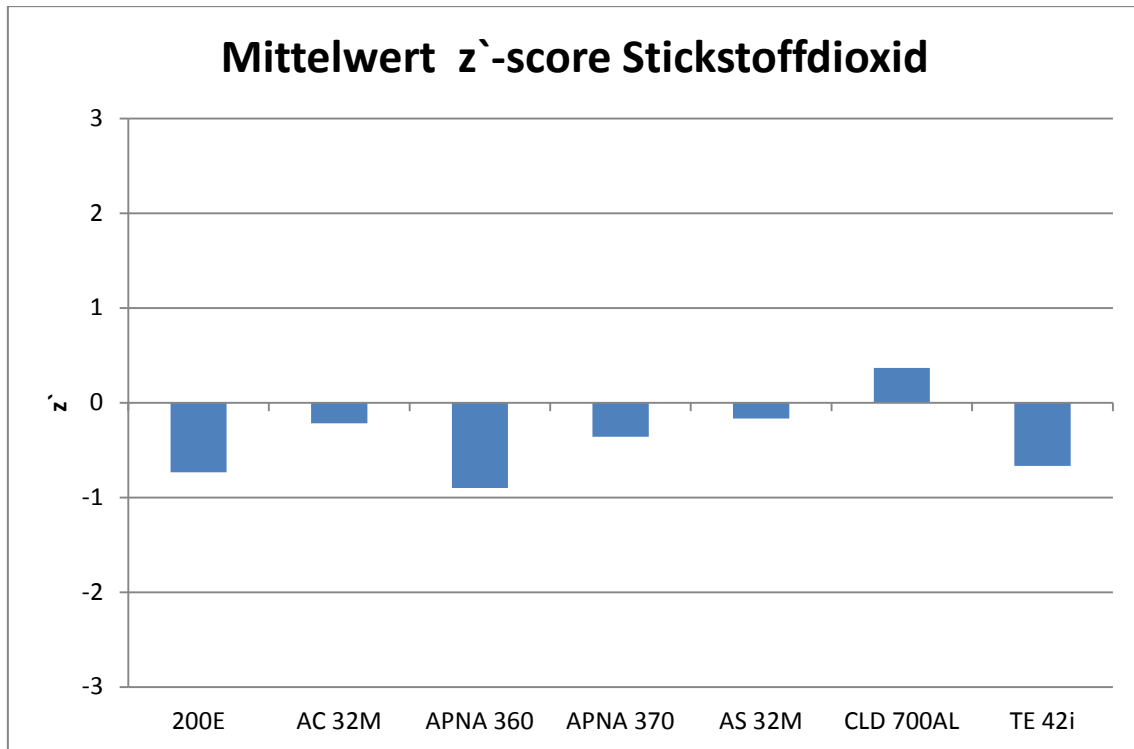


Abbildung 36: Vergleich des z'-score nach Gerätetyp für die Komponente NO₂

4.6.2 Ozon

Tabelle 29: z`score in Abhängigkeit vom eingesetzten Gerätetyp – Komponente Ozon

Analysator	Anzahl	Mittel	z`score		
			s	Q1/4	Q3/4
APOA 370	10	0,0	0,5	-0,2	0,5
ML 9811	1	0,2	0,3	0,0	0,3
O3 42M	1	0,3	0,3	0,2	0,4
TE 49c	1	0,2	0,3	0,0	0,3
TE 49i	7	0,1	0,4	0,0	0,5
O3 41M	1	-0,1	0,2	-0,2	0,0

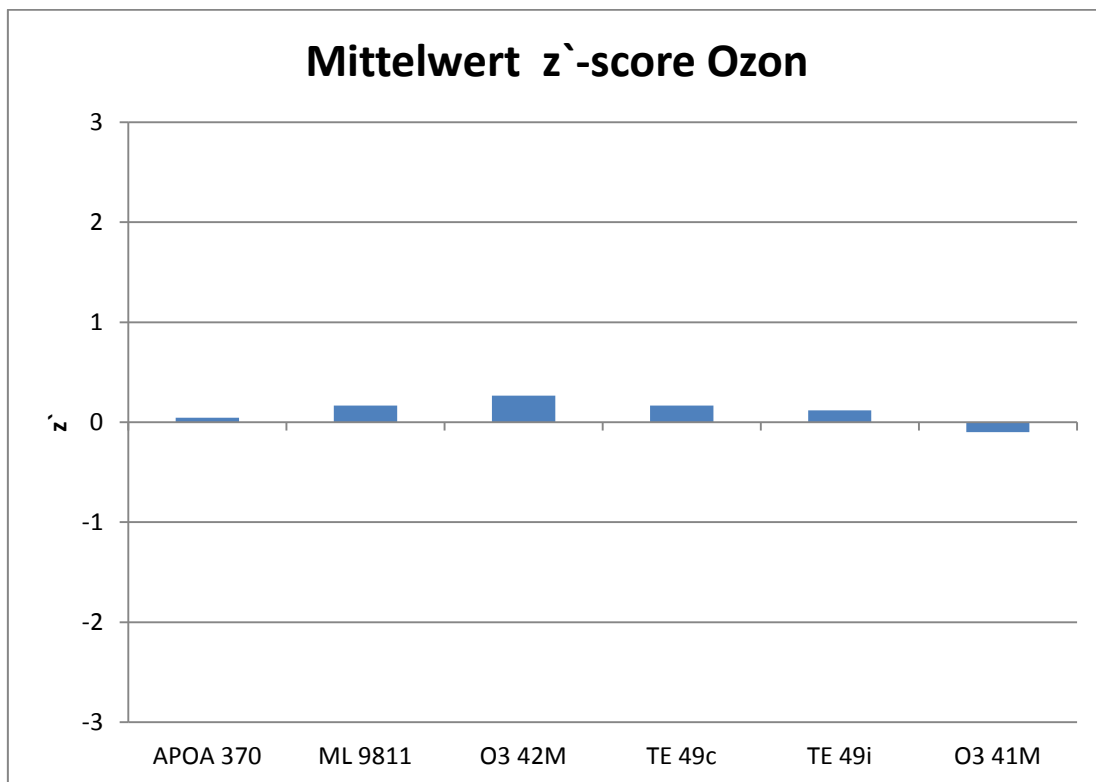


Abbildung 37: Vergleich des z`score nach Gerätetyp für die Komponente Ozon

4.6.3 Stickstoffmonoxid

Tabelle 30: z`score in Abhängigkeit vom eingesetzten Gerätetyp – Komponente NO

Analysator	Anzahl	Mittel	z`score		
			s	Q1/4	Q3/4
200E	1	0,0	0,0	0,0	0,0
AC 32M	2	0,2	0,2	0,0	0,3
APNA 360	1	0,2	0,3	0,0	0,3
APNA 370	13	0,2	0,4	0,0	0,5
CLD 700AL	1	0,0	0,0	0,0	0,0
TE 42i	3	0,2	0,4	-0,2	0,5

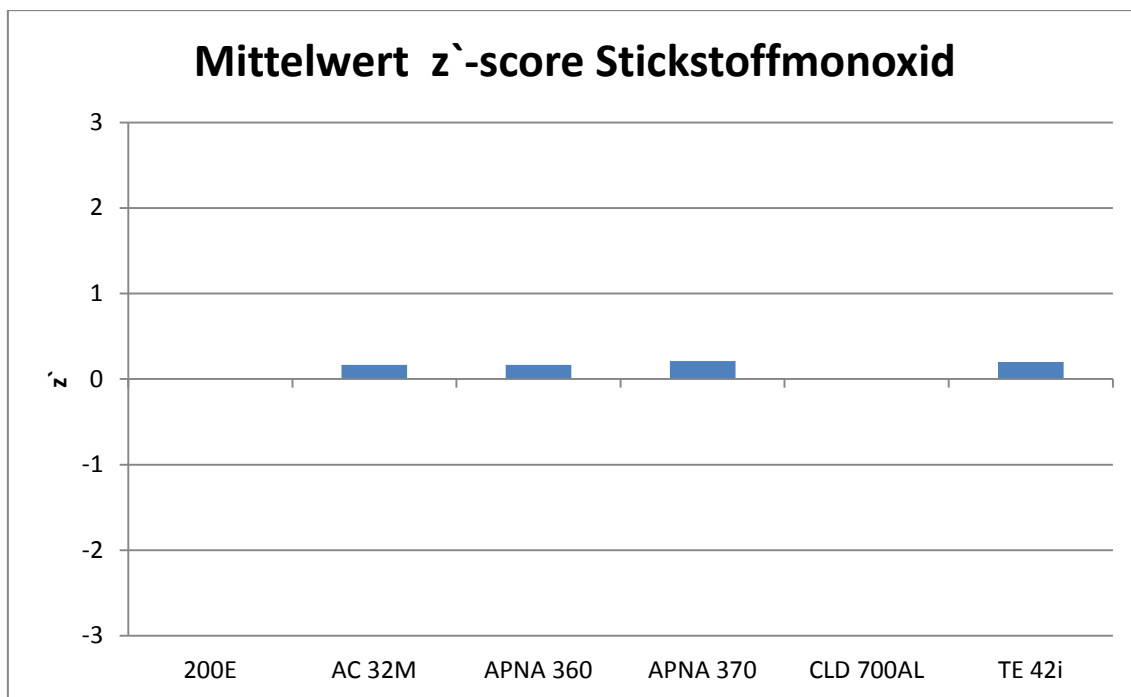


Abbildung 38: Vergleich des z' -score nach Gerätetyp für die Komponente NO

4.7 Langzeitbetrachtungen (2011, 2013, 2014)

Für die letzten drei Ringversuche wurde für jede Komponente aus den Bewertungsangeboten der Mittelwert und die Standardabweichung des z' -scores über alle Teilnehmer gebildet. Somit ist die zeitliche Entwicklung der Güte der Teilnehmermesswerte ersichtlich.

4.7.1 Stickstoffdioxid

Tabelle 31 : Langzeitvergleich NO₂

	2011	2013	2014
Mittelwert	0,47	0,28	-0,39
Median	0,23	0,00	-0,30
Q1/4	0,04	0,00	-0,80
Q3/4	0,79	0,70	0,00
s	0,60	0,83	0,65

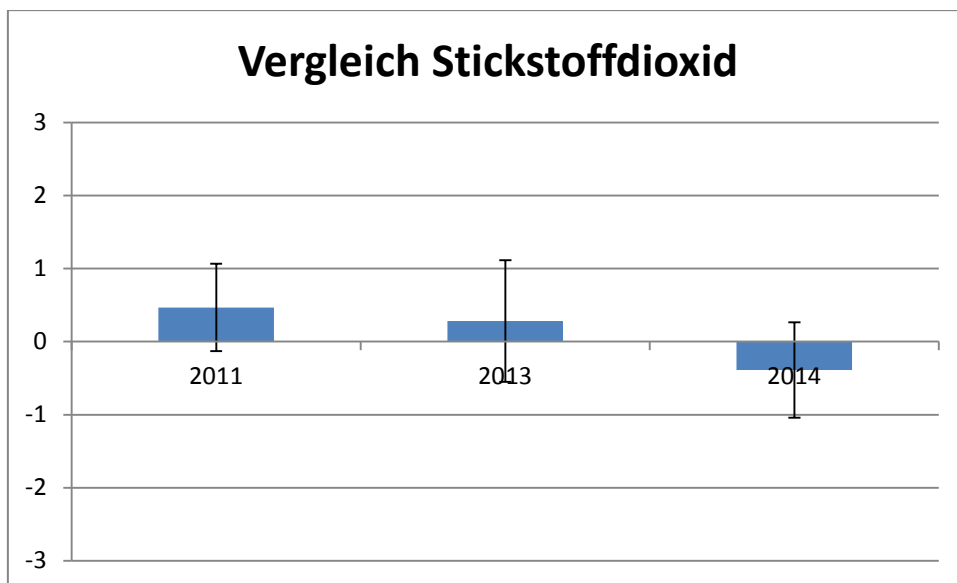


Abbildung 39: Vergleich der mittleren z`score und deren Standardabweichung über die letzten drei Ringversuche für die Komponente NO₂

4.7.2 Ozon

Tabelle 32: Langzeitvergleich Ozon

	2011	2013	2014
Mittelwert	-0,07	0,02	0,08
Median	-0,09	0,00	0,00
Q1/4	-0,28	0,00	0,00
Q3/4	0,12	0,50	0,50
s	0,33	0,58	0,46

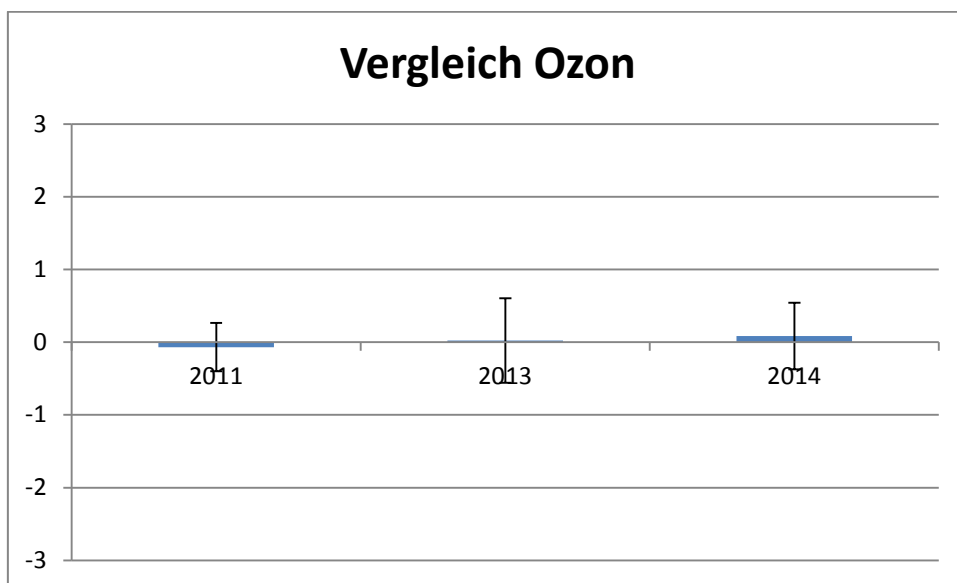


Abbildung 40: Vergleich der mittleren z`score und deren Standardabweichung über die letzten drei Ringversuche für die Komponente Ozon

4.7.3 Stickstoffmonoxid

Tabelle 33: Langzeitvergleich NO

	2011	2013	2014
Mittelwert	0,25	0,04	0,18
Median	0,15	0,00	0,10
Q1/4	-0,03	-0,20	0,00
Q3/4	0,54	0,30	0,50
s	0,34	0,42	0,35

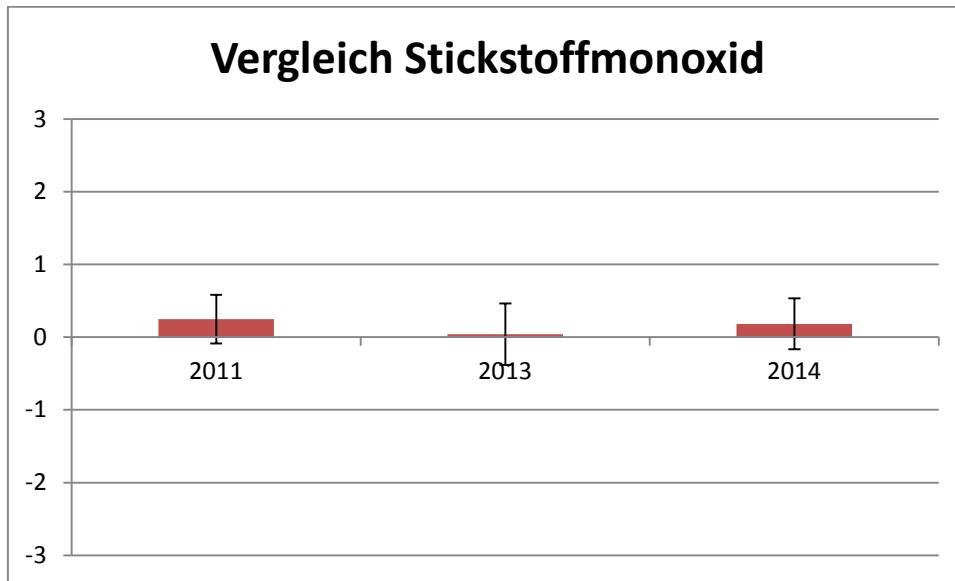


Abbildung 41: : Vergleich der mittleren z`score und deren Standardabweichung über die letzten drei Ringversuche für die Komponente NO

5. Anhang

5.1 Teilnehmermesswerte

5.1.1 Stickstoffmonoxid

Messwerte für Stickstoffmonoxid. Alle Werte in nmol/mol (ppb)

TN- Nummer	PG 1	PG 2	PG 3	PG 5	PG 6	PG 8	PG 10	PG 12	PG 13	PG 15	PG 16	PG 17	PG 19	PG 20
1	-1,2	517,4	338,8	209,2	123,3	160	186,9	52,4	39,2	-1,2	517,4	338,2	208,2	123,2
2	0,3	523,2	336,4	210,9	121,4	158,8	186,9	52,7	39,2	-0,1	524,7	337,7	211,7	122,1
3	-0,1	516,4	331,37	208,6	119,9	157,44	185	52,7	38,8	-0,3	518,6	331,8	207,9	119,7
4	0,24	513,8	330,5	208,6	120,7	158,3	185,8	53,6	39,8	0,04	512,6	331,1	208,7	120,7
5	-0,4	513,2	332	209	121,6	158,7	186,4	53,3	39,6	-0,2	514,3	332,8	208,8	121,4
6	0,48	517,1	333,4	211,0	122,3	160,1	188,1	54,6	40,5	0,4	517,4	333,8	210,6	122,0
7	0,6	515,1	332,8	210,5	122,2	159,9	187,9	54,5	40,6	0,6	517,2	334,1	210,8	122,4
8	-0,1	510	329,2	207,7	120,7	157,7	184,6	53,4	39,5	0	510,9	329,8	207,6	120,4
9	0,9	515,7	332,4	209,5	121,6	159,3	187,1	54	39,9	0	515,9	333,8	209,8	122
10	-0,8	518,5	334	211	122,1	160,1	188,2	53,8	39,7	-0,7	521	335,8	211,2	122
11	-0,3	517,1	335,1	210,9	122,9	160,6	188,4	54,1	40	-0,4	519,8	336,7	210,8	122,4
12	-0,5	512,9	331,2	208,4	120,9	158,1	185,8	53,1	39,3	-0,5	512,6	332,1	208	120,7
13	0	513,6	331,8	209,5	121,7	159	186,6	54,1	40,2	0,3	513,2	332	209,2	121,5
14	0,1	506,7	324,1	205,1	118,4	155,3	182,4	52,9	39,1	0,2	503,5	324,4	204,8	118,3
15	0,4	519,7	337,7	212,2	124,4	161,9	189,6	55	41	0,4	521,6	339,2	212,7	124,4
16	0	512,8	330,8	208,9	121	158,4	186,1	53,7	39,6	0	503,1	331,6	208,7	121
17	0,4	506	327,3	207,5	120,5	157,7	185,5	53,4	39,7	0,4	510,5	330,3	207,7	120,7
18														
19	0,1	519	334,4	209,2	121,1	158,4	187,3	53,5	40	0,1	517,2	333,4	207,9	120,2
20	0	514	330,1	208,9	121,2	157,8	184,9	53,2	39,4	-0,1	512,2	330,2	208,5	121,4

TN- Nummer	PG 1	PG 2	PG 3	PG 5	PG 6	PG 8	PG 10	PG 12	PG 13	PG 15	PG 16	PG 17	PG 19	PG 20
21	0	518,7	334,2	211	122,8	160,5	188,3	54,6	40,5	0	518	334	211,5	122,7
22	0	508,4	328,5	207,8	120,8	157,8	185,2	53,5	39,7	0	507,5	327,9	206,1	120

TN- Nummer	PG 22	PG 24	PG 26	PG 27	PG 29	PG 30	PG 31	PG 33	PG 35	PG 37	PG 38	PG 40
1	158,9	187,7	51,9	39,5	-1	204,1	120,1	154,2	181	51,2	38,2	0,2
2	158,9	188,5	52,4	39,5	-0,2	210,8	122,2	158,4	187,1	53,4	40,1	0,2
3	156,1	185	51,9	38,9	0	204,9	118,7	154,9	183	52,6	39,1	-0,1
4	157,5	186,8	53	40	-0,05	198,2	115,5	150,9	177,8	51,5	38,1	0,3
5	158	187,2	53	40	-0,2	202,9	118,9	154,2	181,2	52	38,6	0
6	158,9	188,6	51,9	40,5	0,6	202,7	117,8	153,4	181,3	52,3	38,8	0,1
7	159,5	189	54,1	41,1	0,6	204	119,3	155,1	182,6	52,7	39,1	0,2
8	157,1	187,2	52,9	39,8	0,1	201,2	118,3	152,6	179,5	51,9	38,4	-0,2
9	158,7	188	53,8	40,5	0,3	201,2	117,7	153	180,7	52,4	38	-3,2
10	159,4	189,1	53,1	39,9	-0,7	203,6	118,5	153,8	180,7	51,6	38	-0,8
11	159,4	188,6	53,2	40	-0,4	203,3	119,1	154,5	181,4	51,8	38,4	-0,5
12	157,2	186,2	52,6	39,3	-0,4	197,8	113	147,5	175,4	48,2	35,4	-2,4
13	158,2	187,4	53,5	40,6	0,3	202,9	119	154,2	181,3	52,5	39,1	0,3
14	154,5	183,1	52,3	39,2	0,1	198	115,4	150,1	176,9	51,1	37,9	0,1
15	161,5	190,9	54,4	41,6	0,5	201,3	118,6	154,4	181,5	51,9	38,6	-0,1
16	157,5	186,7	53,1	39,8	0,1	201,6	117,8	153,3	180,5	51,8	38,5	-0,1
17	157,2	186,4	52,7	40	-0,3	201	117,5	152,5	179,2	51,4	38,1	-0,5
18												
19	155,6	182,8	51,7	39,2	0,3	189,5	111,5	146,1	173,8	49,7	37,1	0,2
20	157,8	186,9	53,2	39,6	0	201,3	117,5	150,6	177,1	51,4	38,3	0
21	159,7	189,2	53,8	40,8	0	202,5	117,9	152,3	179,2	52	38,8	0,1
22	156	184,9	52,6	39,7	0,2	198,3	117	148,5	173,6	50,2	37,7	0,1

5.1.2 Stickstoffdioxid

Messwerte für Stickstoffdioxid. Alle Werte in nmol/mol (ppb)

TN- Nummer	PG 1	PG 2	PG 3	PG 5	PG 6	PG 8	PG 10	PG 12	PG 13	PG 15	PG 16	PG 17	PG 19	PG 20
1	-0,1	3,9	185,0	1,7	88,5	52,2	24,2	1,0	14,4	0,0	2,0	183,8	1,6	88,3
2	0,0	4,8	191,8	2,4	91,2	53,6	25,4	1,1	14,7	0,1	3,6	190,6	1,9	91,3
3	-0,5	1,6	186,7	0,7	89,0	51,4	24,0	0,0	13,9	-0,5	0,9	186,3	0,6	88,4
4	-0,1		183,7		89,2	52,2	25,2		14,8	0,3	2,5	181,8	1,2	87,8
5	0,1	6,6	185,6	3,1	90,1	53,3	25,9	1,2	15,0	0,0	5,8	184,9	3,0	89,7
6	0,3	5,3	182,3	3,6	88,8	52,8	26,2	2,0	15,7	0,9	5,8	181,4	3,9	88,5
7	0,2	4,6	185,0	2,4	89,9	52,7	25,3	1,1	14,9	0,1	3,7	184,8	1,8	89,4
8	0,0	5,3	181,9	2,5	88,0	52,0	25,1	1,0	14,5	0,1	4,5	180,2	2,4	87,5
9	0,0	6,8	186,4	3,5	89,8	52,8	25,6	0,9	14,7	0,0	5,9	186,0	2,7	89,4
10	-0,7	6,6	189,3	2,7	91,5	53,7	25,8	0,5	14,5	-0,8	5,2	188,7	2,1	90,7
11	1,6	8,4	190,7	5,5	93,7	55,8	27,6	2,5	16,4	1,3	5,2	188,0	3,2	91,3
12	0,2		187,6		90,6	53,7	26,2		15,1	0,2		186,5		90,1
13	0,0	3,5	183,6	1,5	89,1	52,1	24,7	0,8	14,4	-0,2	2,7	182,7	1,3	88,3
14	-0,4	3,3	180,2	1,4	87,0	50,6	24,0	0,3	13,8	-0,5	2,5	179,0	1,0	86,3
15	-0,2	1,0	182,7	0,3	88,2	50,1	22,3	-0,5	13,5	-0,5	-1,7	181,4	-0,4	87,4
16	0,1	2,4	183,0	1,2	88,9	51,7	24,2	0,6	14,6	-0,2	2,6	181,9	1,0	88,2
17	0,4	4,0	181,8	1,7	88,4	51,5	24,0	0,6	14,2	-0,2	2,0	181,5	1,2	87,7
18	-0,1	2,8	181,9	1,5	88,2	51,5	24,1	0,6	13,9	-0,2	2,1	181,6	1,4	88,1
19	0,0	1,2	182,7	1,9	89,3	51,7	23,6	0,7	14,2	-0,1	-1,2	184,0	2,3	89,6
20	0,0	2,1	180,0	1,1	87,2	50,7	23,6	0,6	14,2	0,0	1,0	177,8	0,5	86,8
21	0,0	4,0	184,6	2,0	89,7	52,3	24,8	0,8	14,6	0,0	3,5	183,7	1,6	88,9
22	0,1	3,5	182,5	1,8	89,8	52,7	25,1	1,1	15,0	0,3	2,7	180,5	1,6	88,4

TN- Nummer	PG 22	PG 24	PG 26	PG 27	PG 29	PG 30	PG 31	PG 33	PG 35	PG 37	PG 38	PG 40
1	51,9	22,1	0,8	13,3	-0,1	0,7	83,9	50,0	23,4	0,8	13,7	0,1
2	53,7	23,8	1,1	14,0	0,0	1,4	88,3	52,6	24,6	0,6	14,2	0,1
3	51,5	22,1	0,5	13,4	-0,1	-1,9	85,0	51,0	23,7	0,6	14,1	0,1
4	51,2	22,2	0,8	13,7	0,3		83,6	49,5	23,1	0,9	14,0	0,4
5	53,0	23,9	1,2	14,1	0,2	2,9	85,4	51,3	24,7	1,0	14,2	0,2
6	52,5	24,1	2,1	15,0	1,1	3,3	85,7	52,3	25,7	1,8	15,2	0,96
7	52,2	22,8	0,8	13,8	0,1	1,4	85,8	51,2	24,4	1,0	14,3	0,2
8	51,4	22,6	0,9	13,8	0,1	1,5	82,9	49,3	23,1	0,7	13,8	0,2
9	52,6	23,5	0,9	13,8	-0,2	-0,2	82,7	49,4	23,0	0,2	13,8	0,9
10	53,2	23,6	0,5	13,6	-0,6	3,1	87,0	52,0	24,8	0,5	14,0	-0,5
11	54,0	24,6	2,1	15,0	0,8	6,1	87,8	52,1	24,9	1,1	14,4	0,2
12	53,0	24,1	1,4	14,4	0,3	3,3	85,2	51,4	24,9	1,3	14,4	0,3
13	51,6	22,4	0,6	13,5	-0,2	1,3	84,9	50,1	23,1	0,5	13,6	0
14	50,2	21,8	0,2	13,1	-0,5	1,1	82,4	48,9	22,7	0,3	13,3	-0,3
15	51,6	22,5	0,3	13,1	-0,6	0,3	83,9	48,7	21,9	0,1	13,1	-0,3
16	51,4	22,1	0,7	13,7	0,0	1,6	84,7	50,2	23,5	0,7	13,9	0,1
17	51,1	22,1	0,7	13,3	0,4	1,8	84,5	50,0	23,4	0,9	13,8	0,3
18	56,1	22,2	0,7	13,3	0,0	1,2	82,9	50,0	23,1	0,7	13,2	0,1
19	53,0	24,8	1,1	13,8	-0,3	3,2	81,5	48,5	22,3	1,2	13,8	-0,1
20	50,4	21,8	0,5	13,8	0,0	-2,8	80,1	48,7	22,8	0,6	13,6	0,1
21	52,0	22,8	0,8	13,6	0,1	1,5	84,2	49,7	23,1	0,6	13,6	0
22	52,0	22,7	1,1	14,2	0,4	0,7	79,5	48,1	22,6	0,9	13,4	0,3

5.1.3 Ozon

TN- Nummer	PG 1	PG 4	PG 7	PG 9	PG 11	PG 14	PG 15	PG 18	PG 21	PG 23	PG 25
31	0,4	173,9	84,5	48,7	22,3	13,3	0,0	175,7	84,9	49,1	20,5
32	-0,4	177,5	85,7	49,2	22,4	13,2	-0,5	175,6	85,2	49,2	20,4
33	0,7	174,3	85,2	49,4	23,0	13,8	0,6	176,1	85,3	50,2	21,1
34	0,1	179,8	86,6	49,6	22,3	13,4	0,0	181,1	86,2	49,7	21,7
35	0,1	175,0	84,9	48,9	22,4	13,4	0,1	176,7	85,1	49,1	20,4
36	0,3	176,3	85,8	49,5	22,8	13,7	0,3	178,2	86,2	49,9	21,0
37	-0,6	187,1	90,1	51,6	23,1	13,2	-1,0	188,7	90,7	49,9	20,2
38	1,1	171,1	83,8	48,8	23,1	14,3	1,5	171,2	84,6	49,2	21,4
39	0,5	178,2	86,4	49,9	23,1	13,9	0,4	178,5	86,4	50,0	20,9
40	0,3	179,3	86,6	49,8	22,8	13,6	0,1	178,9	86,5	49,9	20,9
41	0,0	177,3	85,7	49,7	22,9	13,7	0,2	177,1	85,8	49,5	20,8
42	0,6	179,6	87,3	50,7	23,5	14,3	0,6	180,2	87,1	50,3	21,4
43	0,1	176,2	85,5	49,3	22,6	13,6	0,0	177,8	85,8	49,5	20,6
44	0,0	177,1	85,9	49,6	22,8	13,7	0,1	178,2	85,9	49,6	20,8
45	0,5	176,1	86,8	50,4	23,5	14,4	1,0	179,6	86,3	50,2	21,5
46	0,0	176,2	85,3	49,1	22,5	13,4	0,0	176,8	85,2	49,1	20,4
47	0,0	177,3	85,8	49,4	22,6	13,4	0,0	177,1	85,4	49,2	20,5
48	-0,1	178,0	86,0	49,5	22,6	13,6	-0,1	177,9	85,7	49,4	20,6
49	0,4	176,6	85,9	49,7	23,0	13,9	0,4	177,8	85,8	49,6	20,8
50	-0,7	182,1	88,5	51,5	24,1	14,8	1,0	182,2	88,4	51,4	21,1
51								176,1	85,2	49,2	20,6

TN- Nummer	PG 28	PG 29	PG 32	PG 34	PG 36	PG 39	PG 40	PG 41	PG 43
31	12,4	0,0	81,0	46,9	21,0	12,1	0,2	94,8	89,8
32	12,4	-0,3	81,3	47,0	20,9	12,2	-0,5	94,8	87,3
33	13,1	0,8	81,1	47,5	21,5	12,9	1,0	94,1	77,3

TN- Nummer	PG 28	PG 29	PG 32	PG 34	PG 36	PG 39	PG 40	PG 41	PG 43
34	13,2	0,0	82,5	47,7	21,7	12,8	0,3		
35	12,4	0,0	80,4	46,5	20,9	12,1	-0,1	93,6	82,4
36	12,9	0,5	82,0	47,8	21,8	12,8	0,5	95,3	79,0
37	11,9	-0,8	81,4	46,8	20,2	11,3	-1,0	96,1	74,6
38	13,7	1,6	83,3	50,1	24,7	15,9	4,0	93,6	85,1
39	12,9	0,3	80,7	46,8	21,1	12,3	0,4		
40	12,7	0,1	81,4	47,0	21,0	12,0	0,0	95,8	81,3
41	12,5	-0,1	83,5	47,8	21,0	12,4	-0,2	94,1	87,0
42	13,3	0,6	85,6	50,9	24,3	15,2	2,6	96,9	88,0
43	12,6	0,0	83,6	48,9	22,9	13,7	1,2	95,8	59,8
44	12,7	0,1	84,5	50,0	23,7	14,7	1,9	95,1	87,1
45	13,3	0,9	82,8	49,2	23,0	14,0	0,5	94,7	67,3
46	12,5	0,0	83,6	49,1	22,9	13,8	1,2	94,7	84,1
47	12,5	0,1	83,0	47,3	21,2	12,2	-0,1	93,5	88,8
48	12,6	-0,1	83,8	49,6	23,4	14,4	2,0	95,3	81,3
49	12,8	0,2	83,7	49,5	23,3	14,2	1,7	95,9	74,6
50	12,9	0,1	85,4	50,5	23,8	14,6	1,9	96,6	88,8
51	12,6	-0,1	81,7	48,0	22,4	13,2	-0,4	94,6	85,4

5.2 Unsicherheiten der Teilnehmer

5.2.1 Stickstoffmonoxid

TN- Nummer	PG 1	PG 2	PG 3	PG 5	PG 6	PG 8	PG 10	PG 12	PG 13	PG 15	PG 16	PG 17	PG 19	PG 20
1														
2	1	6,2	4,4	3,1	2,2	2,6	2,9	1,5	1,4	1	6,2	4,4	3,1	2,2
3	0,8	7,9	5,3	3,7	2,4	2,9	3,3	1,5	1,3	0,8	7,8	5,3	3,6	2,4
4														
5	3,7	6,2	4,8	4,2	3,9	4	4,2	3,8	3,8	3,7	6,2	4,8	4,2	4
6	0,6	21,4	13,8	8,7	5,1	6,6	7,8	2,3	1,7	0,6	21,4	13,8	8,7	5,1
7	0,6	13,2	8,6	5,5	3,2	4,2	4,9	1,5	1,2	0,6	13,4	8,7	5,5	3,2
8	0,6	5,3	3,4	2,2	1,4	1,7	2	0,8	0,7	0,6	5,3	3,5	2,2	1,4
9	0,5	5,4	3,3	2,36	1,33	2,36	2,36	0,65	0,65	0,5	5,4	3,3	2,36	1,33
10	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
11	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
12														
13	0,9	14,5	9,4	6	3,5	4,6	5,3	1,8	1,5	0,9	14,5	9,4	6	3,5
14	1	25	15	10	6	7,5	9	2,6	2,2	1	25	15	10	6
15	0,6	12,2	7,9	5,0	3,0	3,8	4,5	1,4	1,1	0,6	12,2	7,9	5,0	3,0
16														
17		7,6	4,9	3,1	1,8	2,4	2,8	0,8	0,6		7,7	5	3,1	1,8
18														
19	0,8	7,8	5,3	3,6	2,4	2,9	3,3	1,5	1,3	0,8	7,8	5,3	3,6	2,4
20	0,6	16,4	10,5	6,7	3,9	5,1	5,9	1,8	1,4	0,6	16,3	10,5	6,7	3,9
21	0,9	14,5	9,4	6	3,5	4,6	5,3	1,8	1,5	0,9	14,5	9,4	6	3,5
22	0,6	9,9	6,4	3,8	2,3	3	3,6	1,1	0,9	0,6	9,9	6,4	4	2,3

TN- Nummer	PG 22	PG 24	PG 26	PG 27	PG 29	PG 30	PG 31	PG 33	PG 35	PG 37	PG 38	PG 40
1												
2	2,6	2,9	1,5	1,4	1	3,1	2,2	2,6	2,9	1,5	1,4	1
3	2,9	3,3	1,5	1,3	0,8	3,5	2,4	2,9	3,3	1,5	1,3	0,8
4												
5	4	4,2	3,7	3,7	3,7	4,5	4,1	4,2	4,4	4	4	4
6	6,6	7,8	2,2	1,7	0,6	8,4	4,9	6,3	7,5	2,2	1,7	0,6
7	4,2	4,9	1,5	1,2	0,6	5,3	3,1	4,1	4,8	1,5	1,2	0,6
8	1,7	2	0,8	0,7	0,6	2,2	1,4	1,7	1,9	0,8	0,7	0,6
9	2,36	1,4	1,4	1,4	0,5	3	1,2	2,6	3	1,4	1,4	0,5
10	2,9	2,9	2,9	3	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
11	2,9	2,9	2,9	3	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
12												
13	4,6	5,3	1,8	1,5	0,9	5,7	3,5	4,4	5,1	1,7	1,4	0,9
14	7,5	9	2,6	2,2	1	10	6	7,5	9	2,6	2,2	1
15	3,8	4,5	1,4	1,2	0,6	4,8	2,8	3,6	4,3	1,4	1,2	0,6
16												
17	2,4	2,8	0,8	0,6		3	1,8	2,3	2,7	0,8	0,6	
18												
19	2,9	3,2	1,5	1,3	0,8	3,3	2,3	2,8	3,1	1,5	1,3	0,8
20	5,1	6	1,8	1,4	0,6	6,4	3,8	4,8	5,7	1,8	1,5	0,9
21	4,6	5,3	1,8	1,5	0,9	5,7	3,7	4,4	5,1	1,7	1,4	0,9
22	3	3,6	1,1	0,9	0,6	3,8	2,3	2,9	3,5	1,1	0,9	0,6

5.2.2 Stickstoffdioxid

TN- Nummer	PG 1	PG 2	PG 3	PG 5	PG 6	PG 8	PG 10	PG 12	PG 13	PG 15	PG 16	PG 17	PG 19	PG 20
1														
2	1,0	1,0	2,9	1,0	1,9	1,5	1,3	1,0	1,1	1,0	1,0	2,9	1,0	1,9
3	0,8	0,8	3,3	0,8	2,0	1,5	1,1	0,8	1,0	0,8	0,8	3,3	0,8	2,0
4														
5	3,7	3,7	4,7	3,7	4,0	3,8	3,8	3,7	3,8		3,7	4,7	3,7	4,0
6	0,6	0,6	7,5	0,6	3,7	2,2	1,2	0,6	0,8	0,6	0,6	7,5	0,6	3,7
7	0,6	0,6	4,8	0,6	2,4	1,5	0,9	0,6	0,7	0,6	0,6	4,8	0,6	2,3
8	0,6	0,6	3,2	0,6	1,6	1,1	0,8	0,6	0,7	0,6	0,6	3,2	0,6	1,6
9	0,3	0,4	4,6	0,3	2,4	1,5	0,7	0,3	0,4	0,3	0,4	4,6	0,3	2,4
10	2,9		2,9		2,9	2,9	2,9		3,1	2,9		2,9		2,9
11	2,9		2,9		2,9	2,9	2,9		2,9	2,9		2,9		2,9
12														
13	1,0	1,0	7,8	1,0	3,9	2,7	1,5	1,0	1,2	1,0	1,0	7,8	1,0	3,8
14	1,0	1,0	9,0	1,0	4,4	2,6	2,0	1,0	1,5	1,0	1,0	9,0	1,0	4,5
15	0,6	0,6	4,3	0,6	2,1	1,3	0,8	0,6	0,7	0,6	0,6	4,4	0,6	2,1
16														
17		0,1	2,7	0,0	1,3	0,8	0,4	0,0	0,2		0,0	2,7	0,0	1,3
18														
19	0,8	0,8	3,2	0,8	2,0	1,5	1,1	0,8	1,0	0,8	0,8	3,3	0,8	2,0
20	0,6	0,6	5,8	0,6	2,8	1,7	1,0	0,6	0,8	0,6	0,6	5,7	0,6	2,8
21	1,0	1,0	7,8	1,0	3,9	2,7	1,5	1,0	1,2	1,0	1,0	7,8	1,0	3,8
22	0,6	0,6	4,0	0,6	2,0	1,2	0,8	0,6	0,6	0,7	0,6	4,0	0,6	2,0

TN- Nummer	PG 22	PG 24	PG 26	PG 27	PG 29	PG 30	PG 31	PG 33	PG 35	PG 37	PG 38	PG 40
1												
2	1,5	1,2	1,0	1,1	1,0	1,0	1,9	1,5	1,2	1,0	1,1	1,0
3	1,5	1,1	0,8	1,0	0,8	0,8	1,9	1,5	1,1	0,8	1,0	0,8
4												
5	3,8	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	4,2	4,1	4,2	3,9	3,9	3,9
6	2,2	1,1	0,6	0,8	0,6	0,6	3,6	2,2	1,2	0,6	0,8	0,6
7	1,5	0,9	0,6	0,7	0,6	0,6	2,3	1,5	0,9	0,6	0,7	0,6
8	1,1	0,7	0,6	0,7	0,6	0,6	1,6	1,4	0,7	0,6	0,7	0,6
9	2,4	0,7	0,3	0,4	0,5	0,3	1,2	2,9	0,7	0,3	14,8	0,5
10	2,9	2,9		3,5	2,9		2,9	2,9	2,9		3,1	3,1
11	2,9	2,9		3,5	2,9		2,9		2,9		3,0	3,1
12												
13	2,7	1,4	1,0	1,2	1,0	1,0	3,7	2,5	1,4		1,2	1,0
14	2,6	2,0	1,0	1,5	1,0	1,0	4,5	2,6	2,0	1,0	1,5	1,0
15	1,4	0,8	0,6	0,7	0,6	0,6	2,1	1,4	0,9	0,6	0,8	0,6
16												
17	0,8	0,3	0,0	0,2		0,0	1,3	0,8	0,4	0,0	0,2	
18												
19	1,5	1,1	0,8	1,0	0,8	0,8	1,9	1,4	1,1	0,8	1,0	0,8
20	1,7	0,9	0,6	0,8	0,6	0,9	2,7	1,7	1,1	0,9	1,0	0,9
21	2,7	1,4	1,0	1,2	1,0	1,0	3,7	2,5	1,4		1,2	1,0
22	1,2	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	1,9	1,4	0,7	0,6	0,6	0,6

5.2.3 Ozon

TN- Nummer	PG 1	PG 4	PG 7	PG 9	PG 11	PG 14	PG 15	PG 18	PG 21
31	0,6	3,4	1,7	1,1	0,7	0,7	0,6	3,4	1,7
32	0,3	1,8	1,0	0,7	0,5	0,4	0,3	1,7	1,0
33	0,6	6,0	3,0	1,9	1,0	0,9	0,6	6,1	3,0
34									
35	0,5	2,4	1,2	0,9	0,6	0,5	0,5	2,5	1,3
36	0,4	0,2	1,5	1,0	0,8	0,8	0,4	2,2	1,5
37	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
38	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
39									
40									
41	0,6	6,1	3,1	1,9	1,0	0,8	0,6	6,1	3,1
42	1,0	2,8	1,9	1,5	1,2	1,1	1,0	2,8	1,9
43	0,6	2,2	1,2	0,9	0,7	0,6	0,6	2,2	1,2
44	0,7	2,3	1,0	1,0	0,5	0,5	0,7	2,3	1,0
45	0,6	6,5	3,2	2,0	1,1	0,8		6,6	3,2
46									
47	0,6	6,1	3,1	1,9	1,0	0,8	0,6	6,1	3,1
48	1,0	5,0	3,0	2,0	1,5	1,2	1,0	5,0	4,5
49	0,7	5,0	2,5	1,6	1,0	0,9	0,6	5,0	2,5
50		2,3	1,1	0,6	0,3	0,2		2,7	1,1
51								1,8	1,0

TN- Nummer	PG 23	PG 25	PG 28	PG 29	PG 32	PG 34	PG 36	PG 39	PG 40	PG 41	PG 43
31	1,1	0,7	0,6	0,6	1,7	1,2	0,9	0,8	0,8	1,8	1,8
32	0,7	0,5	0,4	0,3	1,0	0,7	0,5	0,4	0,3	1,1	1,0
33	1,9	1,0	0,8	0,6	2,9	1,8	1,0	0,8	0,6	3,3	2,8

TN- Nummer	PG 23	PG 25	PG 28	PG 29	PG 32	PG 34	PG 36	PG 39	PG 40	PG 41	PG 43
34											
35	0,9	0,6	0,5	0,5	1,5	0,9	0,6	0,6	0,7	1,4	1,3
36		0,8	0,8	0,5	1,6	1,1	1,1	1,1	0,5	1,6	1,6
37	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	9,4
38	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	4,3
39											
40											
41	1,9	1,0	0,8	0,6	2,9	1,8	1,0	0,8	0,6	3,3	3,2
42	1,5	1,2	1,1	1,0	1,9	1,5	1,2	1,2	1,0	2,0	1,9
43	0,9	0,7	0,6	0,6	1,4	1,1	1,0	0,6	0,6	1,3	
44	1,0	0,6	0,6	0,6	2,0	1,9	1,8	1,8	1,8	1,3	2,2
45	2,0	1,0	0,8	0,6	3,2	2,1	1,3	1,1	1,0	3,5	2,7
46											
47	1,9	1,0	0,8	0,6	2,9	1,8	1,0	0,8	0,6	3,3	3,2
48	2,0	1,5	1,2	1,0	3,0	2,0	1,5	1,2	1,0	3,0	3,2
49	1,6	1,0	0,8	0,7	2,5	1,6	1,0	0,9	0,7	2,8	2,6
50	0,6	0,3	0,2		1,1	0,6	0,3	0,2		1,2	1,1
51	0,7	0,5	0,4	0,3	1,0	0,7	0,5	0,4	0,3	1,1	1,0

5.3 E_n-Zahlen der Teilnehmer

5.3.1 Stickstoffmonoxid

Tabelle 34: En-Zahlen Stickstoffmonoxid

TN- Nummer	PG 1	PG 2	PG 3	PG 5	PG 6	PG 8	PG 10	PG 12	PG 13	PG 15	PG 16	PG 17	PG 19	PG 20	PG 22	PG 24	PG 26	PG 27	PG 29
2	0,2	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,5	0,4	0,4	0,2	0,3	0,4	0,1	0,0	0,1
3	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0	0,2	0,0
5	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0
6	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0
7	0,4	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,4	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,2	0,3
8	0,5	0,0	0,0	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,4	0,5	0,0	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,6	0,5	0,4
9	0,1	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	0,3	0,1	0,0	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1	0,0	0,3	0,3	0,1	0,1
10	0,7	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2	0,1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,3	0,2
11	0,1	0,2	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3	0,1	0,0	0,1	0,4	0,3	0,4	0,2	0,3	0,5	0,2	0,1	0,1
13	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,2	0,2	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,3	0,1
14	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0
15	0,4	0,2	0,3	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,5	0,4	0,2	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,7	0,7	0,3
17		0,5	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,3	0,2	0,1	0,0	0,0	0,1	0,3	0,2	
19	0,2	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2
20	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,3	0,0	0,0
21	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,0
22	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1

5.3.2 Stickstoffdioxid

Tabelle 35: En-Zahlen Stickstoffdioxid

TN- Nummer	PG 1	PG 2	PG 3	PG 5	PG 6	PG 8	PG 10	PG 12	PG 13	PG 15	PG 16	PG 17	PG 19	PG 20	PG 22	PG 24	PG 26	PG 27	PG 29
2	0,0	0,3	0,9	0,1	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,7	0,1	0,5	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0
3	0,2	1,2	0,2	0,8	0,1	0,3	0,3	0,4	0,2	0,2	1,0	0,2	0,8	0,1	0,4	0,7	0,3	0,2	0,1
5	0,0	0,3	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,4	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6	0,2	0,8	0,2	0,9	0,1	0,1	0,5	0,7	0,6	0,6	1,8	0,2	1,0	0,1	0,1	0,0	0,7	0,5	0,7
7	0,2	0,4	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,5	0,0	0,2	0,1	0,2	0,5	0,1	0,1	0,1
8	0,1	0,8	0,4	0,2	0,4	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	1,0	0,6	0,1	0,3	0,5	0,7	0,1	0,1	0,1
9	0,1	1,9	0,1	1,0	0,0	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	2,1	0,1	0,4	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
10	0,1		0,5		0,3	0,2	0,2		0,0	0,1		0,5		0,3	0,0	0,1		0,0	0,1
11	0,3		0,7		0,6	0,6	0,5		0,3	0,2		0,4		0,4	0,2	0,1		0,2	0,1
13	0,0	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4	0,1	0,2	0,5	0,2	0,1	0,1
14	0,1	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	0,5	0,3	0,5	0,5	0,4	0,2	0,2
15	0,1	1,8	0,3	1,2	0,3	0,7	1,1	0,8	0,5	0,2	2,7	0,4	1,6	0,3	0,4	0,7	0,4	0,4	0,4
17		0,0	0,5	0,5	0,3	0,3	0,4	0,2	0,2		0,7	0,5	0,9	0,3	0,7	1,1	0,3	0,4	
19	0,1	1,4	0,3	0,2	0,1	0,2	0,4	0,1	0,1	0,0	2,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,3	0,1	0,0	0,2
20	0,1	1,1	0,4	0,7	0,4	0,4	0,5	0,1	0,1	0,1	1,1	0,6	1,0	0,3	0,7	0,9	0,3	0,0	0,0
21	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,1	0,3	0,0	0,2	0,4	0,1	0,1	0,0
22	0,1	0,3	0,3	0,2	0,0	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,1	0,5	0,4	0,1	0,3	0,6	0,1	0,2	0,2

5.3.3 Ozon

Tabelle 36: En-Zahlen Ozon

TN- Nummer	PG 1	PG 4	PG 7	PG 9	PG 11	PG 14	PG 15	PG 18	PG 21	PG 23	PG 25	PG 28	PG 29
31	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	0,0	0,3	0,1	0,1
32	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1	0,4	0,1	0,2
33	0,5	0,2	0,1	0,0	0,2	0,1	0,5	0,1	0,1	0,3	0,1	0,3	0,6
35	0,2	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,0	0,3	0,0	0,4	0,1	0,1
36	0,3	0,3	0,0	0,0	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1		0,0	0,2	0,4
37	0,1	1,3	0,7	0,3	0,1	0,0	0,1	1,6	0,7	0,1	0,1	0,1	0,1
38	0,2	0,8	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3	0,8	0,2	0,0	0,1	0,2	0,3
41	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
42	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,5	0,3	0,4	0,1	0,3	0,3
43	0,2	0,2	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,0	0,1
44	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1
45	0,4	0,1	0,1	0,2	0,4	0,5		0,2	0,0	0,3	0,2	0,4	0,6
47	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0	0,1
48	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
49	0,3	0,1	0,0	0,1	0,2	0,2	0,4	0,1	0,0	0,2	0,1	0,1	0,2
50		0,8	0,9	1,0	1,1	1,1		0,8	0,8	1,1	0,1	0,2	
51								0,2	0,3	0,1	0,3	0,0	0,0

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

www.lanuv.nrw.de

