



Ringkontrolle 2019

ABSCHLUSSBERICHT

im Auftrag der
Schweizerischen Gesellschaft der Lufthygiene-Fachleute Cercl'Air

in Zusammenarbeit mit dem
Eidgenössischen Institut für Metrologie METAS

und Unterstützung des
Bundesamt für Umwelt BAFU

Bericht Nr. 20191201

Verfasser/in:

Jürg Brunner, Leiter Messung Luftqualität
Noël Rederlechner, wissenschaftlicher Mitarbeiter

Zürich, Dezember 2019



Impressum

Herausgeberin

Stadt Zürich
Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich UGZ
Umwelt
Messung Luftqualität
Walchestrasse 31
8021 Zürich

Sachbearbeitung

Jürg Brunner
Noël Rederlechner
Markus Scheller
Thomas von Allmen

INHALTSVERZEICHNIS

Vorwort	1
Zusammenfassung	2
1 Einleitung.....	3
2 Begriffsdefinitionen	4
3 Experimentelles	7
4 Unsicherheitsbetrachtungen	12
5 Resultate	15
6 Ringkontrollen im langjährigen Vergleich	41
7 Auffälligkeiten	42
8 Literatur	47
Anhang	48

Vorwort

Seit 1988 werden in der Schweiz in regelmässigen Abständen Ringkontrollen und Ringversuche durchgeführt. Der nun vorliegende Bericht zur Ringkontrolle 2019 dokumentiert einerseits den aktuellen Stand der Immissionsmessqualität und andererseits über 30 Jahre Entwicklung der schweizerischen Immissionsmesstechnik.

Dabei hat die aktuelle Qualitätskampagne gezeigt, dass man sich nie auf seinen Lorbeeren ausruhen darf. Selbst bei einer sorgfältigen Planung, Organisation und Durchführung ist man auch bei einer Ringkontrolle nicht vor überraschenden technischen Problemen gefeit. Das mag auf den ersten Blick sehr ärgerlich sein und führt entsprechend zu Mehraufwand. Andererseits zeigt es aber auch exemplarisch, dass die Qualitätssicherung bei Immissionsmessungen nicht zuletzt auf Grund von neuen Messmethoden und Geräten eine Daueraufgabe ist und bleibt.

Die Qualitätsanstrengungen der Fachstellen haben mit den Ringkontrollen und Ringversuchen in den letzten 30 Jahren zu einer stetigen Verbesserung der Immissionsmessqualität in der Schweiz geführt. Dieses erreichte Niveau gilt es auch bei veränderten Rahmenbedingungen zu halten. Damit auch in Zukunft eine zuverlässige Überwachung der Luftqualität in der Schweiz im nationalen und lokalen Rahmen sichergestellt wird.

Cercl'Air-Arbeitsgruppe „Qualitätssicherung von Immissionsmessungen“

Zusammenfassung

Zwischen März und Oktober 2019 wurde erneut eine nationale Ringkontrolle für Immissionsmessungen durchgeführt. Ähnliche Überprüfungen finden seit 1988 in regelmässigen Abständen als Aufgabe von Prüfgasgemischen, im Turnus ergänzt durch Messvergleiche und ab 2007 in der vorliegenden Form statt, welche Prüfgasaufgaben und Messvergleiche kombiniert.

Ziel solcher Vergleiche ist es, den aktuellen Stand der Qualität von Immissionsmessungen zu dokumentieren, Probleme zu erkennen, diese zu beheben oder präventiv zu vermeiden und allgemein eine langfristige Sicherung und Verbesserung des Qualitätsstands zu erreichen.

Auch in der aktuellen Ringkontrolle wurden - analog der letzten Ringkontrollen 2007, 2011 und 2015 - Prüfgasaufgaben und Vergleichsmessungen vor Ort bei den Messstationen der teilnehmenden Institutionen durchgeführt. Mit diesem Konzept konnten die einzelnen Messstationen im Realbetrieb untersucht werden.

Die Messresultate bestätigen das hohe Präzisionsniveau der Immissionsmessungen der Schweizer Fachstellen. Seit den ersten Ringkontrollen Ende der 80er Jahre hat sich die Qualität der Immissionsmessungen für alle Luftschadstoffe laufend und deutlich verbessert und in den letzten 16 Jahren auch gehalten. Die bei der Ringkontrolle 2019 festgestellte Verschlechterung im Falle der Stickstoffdioxid-Prüfgasaufgaben ist auf technische Probleme mit dem Bezugsnormale zurückzuführen.

Mit der Entwicklung der diversen Messverfahren, neuen Messgeräten und auch Messmethoden öffnen sich oft auch neue Problemfelder. Trotz allen Bemühungen treten immer wieder Probleme mit Gerätschaften oder Fehlfunktionen - sowohl in den zu prüfenden Messstationen und auch der Referenz-Messstation. So können bei Messgeräten der aktuellen Generation Verschleisserscheinungen stark beanspruchter Bauteile (z.B. Magnetventile) Probleme verursachen. Dieser Tatsache ist in Zukunft beim Betrieb vermehrt Beachtung zu schenken.

1 Einleitung

Die schweizerische Gesellschaft der Lufthygieniker „Cercl’Air“ beauftragte 2019 den Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich (UGZ) mit der Durchführung der nationalen Ringkontrolle. Die Ringkontrolle soll Aufschluss geben über die Rückverfolgbarkeit der Resultate der teilnehmenden Institutionen auf nationale Normale und Aussagen über systematische Abweichungen von Messgeräten und/oder Kalibrationssystemen liefern.

Zwischen März und Oktober 2019 wurden am Standort von 23 Immissionsmessstationen kommunaler, kantonaler und nationaler Messnetze Prüfgasaufgaben und Messvergleiche mit Aussenluft durchgeführt. Dieses Vorgehen bot den Vorteil, die Messgeräte und Immissionsmessungen unter realen Einsatzbedingungen prüfen zu können. Ein kleiner Nachteil dieses Vorgehens mit anschliessendem Messvergleich bestand in der benötigten Zeit für die Durchführung der Ringkontrolle 2019.

Die eingesetzten Normale wurden vor und nach der Ringkontrolle auf die jeweiligen nationalen Normale zurückgeführt, soweit sie nicht bereits durch Herstellerzertifikate auf ein nationales Normal zurückgeführt wurden.

2 Begriffsdefinitionen

Normal

Massverkörperung, Referenz, Messgerät oder Messeinrichtung mit dem Zweck, eine Messgrösse darzustellen, zu bewahren oder zu reproduzieren, um diese an andere Messgeräte durch Vergleich weiterzugeben.

Bezugsnormal

Normal mit der höchsten verfügbaren Genauigkeit an einem betrachteten Ort, an dem die Messungen vorgenommen werden.

Gebrauchsnormal

Normal, das unmittelbar mit dem Bezugsnormal kalibriert ist und routinemässig benutzt wird, um Messgeräte zu kalibrieren oder zu prüfen (bisher Transfer- oder Reisenormal).

Reisenormal

Normal, manchmal in spezieller Ausführung, das für den Transport zwischen verschiedenen Orten vorgesehen ist.

Referenzgerät

Das Referenzgerät ist das Messgerät, das der unabhängigen Verfolgung der vom Reisenormal vorgegebenen Messgrösse dient, welche dem zu prüfenden Gerät (Prüfling) aufgegeben wird.

Prüfling

Als Prüfling wird das jeweils zu prüfende Messgerät bezeichnet. Dieses befindet sich in der Messstation und wird vom Bezugsnormal mit der Messgrösse versorgt.

Ringkontrollfaktor (RKF)

Faktor, der den Bezug des Messwerts eines Prüflings zum jeweiligen Normal der Prüfgrösse X aufzeigt.

$$RKF = \frac{X^{\text{Prüfgerät}}}{X^{\text{Normal}}}$$

Mittelwert (arithmetischer)

Der arithmetische Mittelwert \bar{x} wird mittels Division der Summe der beobachteten, unabhängigen Einzelwerte x_i einer Messgrösse x durch die Anzahl n der Einzelwerte gebildet.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$$

Messunsicherheit

Dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgrösse zugeordnet werden kann.

Anmerkungen

- der Parameter kann beispielsweise eine Standardabweichung (oder ein gegebenes Vielfaches davon), oder die halbe Weite eines Bereichs sein, der ein festgelegtes Vertrauensniveau hat.
- die Messunsicherheit enthält im Allgemeinen viele Komponenten. Einige dieser Komponenten können aus der statistischen Verteilung der Ergebnisse einer Messreihe ermittelt und durch

empirische Standardabweichungen gekennzeichnet werden. Die anderen Komponenten, die ebenfalls durch Standardabweichungen charakterisiert werden können, werden aus angenommenen Wahrscheinlichkeitsverteilungen ermittelt, die auf Erfahrung oder anderen Informationen basieren.

- es wird vorausgesetzt, dass das Messergebnis der beste Schätzwert für den Wert der Messgrösse ist und dass alle Komponenten der Unsicherheit zur Streuung beitragen, eingeschlossen diejenigen, welche von systematischen Einwirkungen herrühren, z.B. solche, die von Korrekturen und Bezugsnormen stammen.

Standardabweichung (empirische)

Für eine Reihe von n_j Messungen derselben Messgrösse eines Labors j , charakterisiert die Standardabweichung s_j die Streuung der Ergebnisse und ist gegeben durch

$$s_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_j} (x_{i,j} - \bar{x}_j)^2}{n_j - 1}}$$

mit $x_{i,j}$ dem Ergebnis der i -ten Messung und \bar{x}_j dem arithmetische Mittelwert der n_j Ergebnisse.

Wiederholstandardabweichung

Die Wiederholstandardabweichung beschreibt die Streuung von Messungen, welche unter Wiederholbedingungen durchgeführt werden und ist wie folgt definiert:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^p [(n_j - 1) \cdot s_j^2]}{\left(\sum_{j=1}^p n_j\right) - p}}$$

mit p der Anzahl der teilnehmenden Laboratorien. Wird bei sämtlichen p Teilnehmern dieselbe Anzahl an Messwerten zur Berechnung verwendet

$$n = n_1 = \dots = n_j = \dots = n_p$$

vereinfacht sich die vorhergehende Berechnung der Wiederholstandardabweichung s_r zu:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^p s_j^2}{p}}$$

Standardabweichung (zwischen den Laboratorien)

Die Definition der Standardabweichung zwischen den p Teilnehmern der Ringkontrolle lautet:

$$s_L = \sqrt{\frac{\frac{1}{p-1} \cdot \left[\sum_{j=1}^p n_j \cdot (\bar{x}_j - \bar{X})^2 \right] - s_r^2}{\bar{N}}}$$

dabei ist \bar{X} der anzahlgewichtete Mittelwert der p Mittelwerte \bar{x} der Laboratorien

$$\bar{X} = \frac{\sum_{j=1}^p n_j \cdot \bar{x}_j}{\sum_{j=1}^p n_j}$$

Wird bei sämtlichen p Teilnehmern dieselbe Anzahl an Messwerten zur Berechnung verwendet

$$n = n_1 = \dots = n_j = \dots = n_p$$

vereinfacht sich die vorhergehende Berechnung des Gesamtmittelwerts \bar{X} zu:

$$\bar{X} = \frac{1}{p} \cdot \sum_{j=1}^p \bar{x}_j$$

\bar{N} ist definiert als

$$\bar{N} = \frac{1}{p-1} \cdot \left(\sum_{j=1}^p n_j - \frac{\sum_{j=1}^p n_j^2}{\sum_{j=1}^p n_j} \right)$$

mit $n = n_1 = \dots = n_j = \dots = n_p$:

$$\bar{N} = n$$

Vergleichsstandardabweichung

Die Vergleichsstandardabweichung ist definiert als:

$$s_R = \sqrt{s_r^2 + s_L^2}$$

3 Experimentelles

Die Ringkontrolle 2019 wurde von Mitte März bis Ende September vor Ort an 23 Messstationen kommunaler, kantonaler und nationaler Messeinrichtungen durchgeführt. Die Anfahrt erfolgte üblicherweise jeweils am Mittwoch. Nach Inbetriebnahme und Konditionierung (Aufwärmphase) wurden die Referenzgeräte mit den Bezugsnormalen (Stickstoffmonoxid und Ozon) kalibriert.

Jeweils am Donnerstag erfolgte die Aufgabe zertifizierter Prüfgasgemische. Dabei wurde das Gasgemisch des entsprechenden Bezugsnormals auf die zu prüfenden Messgeräte (Prüflinge) und die Referenzgeräte aufgegeben. Im Anschluss an die Aufgabe der Prüfgasgemische erfolgte eine Vergleichsmessung mit Aussenluft bis zum Abbau der Referenzmessstation am folgenden Mittwoch. Für die Vergleichsmessungen erfolgte die Probenahme der Immissionsmessungen am selben Ort wie diejenige der Prüflinge.

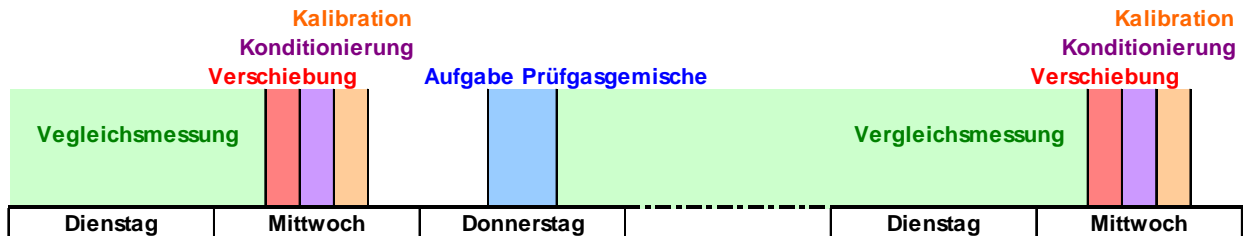


Abb. 1 Ablauf der Ringkontrolle an einem Messort

3.1 Aufbau der Referenzmessstation

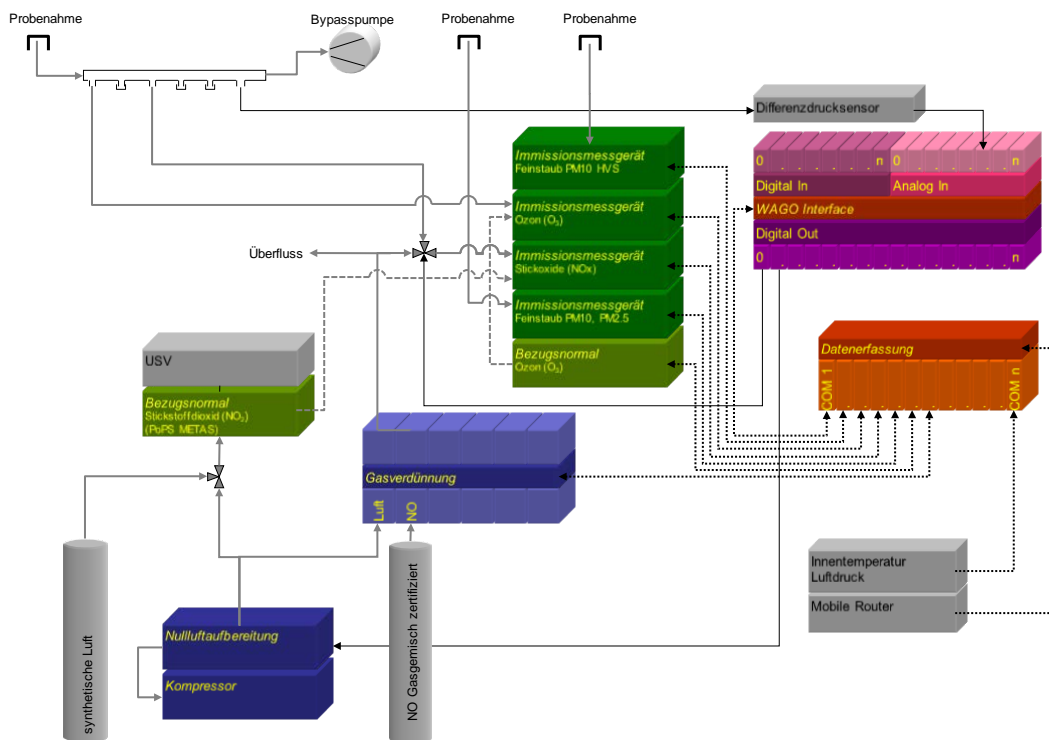


Abb. 2 Aufbau der Referenzmessstation der Cercl'Air Ringkontrolle 2019

Das Kontrollmessfahrzeug zur Durchführung der Ringkontrolle wurde von Grund auf neu aufgebaut und besass die volle Funktionalität einer üblichen Immissionsmessstation gemäss der BAFU-Immissionsmessenempfehlung [1, 2]. Zusätzlich zu den Immissionsmessgeräten wurden die Bezugsnormale für die Prüfgasaufgaben in das Messfahrzeug integriert. Sämtliche Gerätschaften (Kalibrationssystem, Analysegeräte) wurden vor Beginn der Ringkontrolle im Abgleich mit der UGZ Teststation Walchestrasse überprüft.

3.2 Referenzgeräte

Es kamen die folgenden Referenzgeräte zum Einsatz:

Tab. 1 eingesetzte Referenzgeräte

Parameter	Gerätetyp	Serien-Nr.	Jahrgang
Ozon	Horiba APOA 370	KXWMT639	2016
Stickoxide	Horiba APNA 370	WLMG3AFV	2013
Feinstaub PM10	Horiba APDA 372E GSL	7473	2017
Feinstaub PM10 HVS	Digitel DHA-80	1704	2014

3.3 Aufgabe von Prüfgasgemischen

Die Aufgaben der Prüfgasgemische erfolgten, mit Ausnahme des Stickstoffdioxids, über mindestens zwei Stufen, in Stoffmengenanteilen, die an stärker belasteten Messorten auch unter realen Bedingungen anzutreffen sind.

Die Prüfgasgemische wurden vor Ort mittels der entsprechenden Bezugsnormale in der Referenzstation erzeugt und mit PFA-Schläuchen den zu überprüfenden Messgeräten (Prüflingen) zugeführt. Die Verluste in Folge der langen Aufgabeleitungen beim Ozon wurden durch Rückführung auf das Kontrollgerät ermittelt und in der Auswertung berücksichtigt. Für die einzelnen Parameter kam jeweils immer dieselbe Aufgabelleitung in den Einsatz.

Die Auswertung der Ergebnisse der Prüfgasaufgaben erfolgte für die Stickoxide nach Stabilisierung der Messungen je Aufgabestufe, für Ozon in einem festen Programm (20 Minuten je Stufe) auf der Basis von Mittelwerten aus jeweils zehn 1 Minutenmittelwerten, welche in der Referenzstation und der zu prüfenden Messstation aufgezeichnet wurden.

3.3.1 Stickstoffmonoxid

Die aufzugebenden Prüfgasgemische wurden durch eine kalibrierte dynamische Verdünnung [3] eines zertifizierten Prüfgasgemisches [4] vor Ort erzeugt und in 3 Stufen (Nullpunkt und 2 Stoffmengenanteile), zeitlich gestaffelt, auf Prüfling und Referenzgerät aufgegeben.

Tab. 2 Bezugsnormal Stickstoffmonoxid

Gerät	Typ/Hersteller	Serie-Nr.	Jahrgang	Bemerkung
Nullluftaufbereitung	UGZ Eigenbau ¹	5	2012	
dyn. Gasverdünnung	Bronkhorst E-7402	M14203152A	2014	Kalibration 22. März 2019
Prüfgasgemisch NO (50 µmol/mol)	Carbagas	A1NHEGG	2018	50 µmol/mol NO ₂ < 1% Stabilität 24 Monate

Der Ringkontrollfaktor berechnet sich als Steigung einer linearen Regression der Nullpunkt bereinigten Messdaten von Prüfling und Referenzgerät.

$$NO_{Stufe\ i}^{Referenzgerät} = \overline{NO}_{Stufe\ i}^{Referenzgerät} - \overline{NO}_{Nullpunkt}^{Referenzgerät}$$

$$NO_{Stufe\ i}^{Prüfling} = \overline{NO}_{Stufe\ i}^{Prüfling} - \overline{NO}_{Nullpunkt}^{Prüfling}$$

$$NO^{Prüfling} = RKF_{Prüfling} \cdot NO^{Bezugsnormal}$$

$$NO^{Referenzgerät} = RKF_{Referenzgerät} \cdot NO^{Bezugsnormal}$$

3.3.2 Stickstoffdioxid

Das NO₂ Prüfgasgemisch wurde zeitlich gestaffelt im Stoffmengenanteil von 68.1 nmol/mol [5] direkt auf das Referenzgerät und den entsprechenden Prüfling aufgegeben. Als Normal kam dabei der Prototyp einer mobilen, hoch präzisen Permeationseinheit (NO₂-Permeationsröhrchen) des METAS in Einsatz. Für den Verlauf der gesamten Ringkontrolle wurde mittels einer unterbrechungsfreien Strom- und Gasversorgung dafür gesorgt, dass das Gerät ohne Unterbruch im Betriebszustand verblieb.

Tab. 3 Bezugsnormal Stickstoffdioxid

Gerät	Typ/Hersteller	Serie-Nr.	Jahrgang
Permeationseinheit NO ₂	METAS PoPS / Inetronic	Prototyp	2011

Zur Berechnung der Ringkontrollfaktoren (RKF) wurden für Prüfling und Referenzgerät die Nullpunkt bereinigten Messdaten verwendet. Prüfling und Referenzgerät wurden einerseits bezüglich dem Bezugsnormal ausgewertet (*RKF 1*):

$$RKF\ 1 = \frac{\overline{NO}_2^{Prüfling, Prüfgasaufgabe} - \overline{NO}_2^{Prüfling, Nullpunkt}}{\overline{NO}_2^{Bezugsnormal}}$$

Auf Grund der systematischen Differenzen zwischen Prüflingen, sowie Referenzgerät zum Bezugsnormal wurden die Daten der Prüflinge zusätzlich bezüglich denjenigen des Referenzgeräts ausgewertet (*RKF 2*):

¹ Oxidation mittels eines Ozon-Generators mit abschliessender Aktivkohle-Reinigung

$$RKF_2 = \frac{\overline{NO_2}^{\text{Prüfling, Prüfungsaufgabe}} - \overline{NO_2}^{\text{Prüfling, Nullpunkt}}}{\overline{NO_2}^{\text{Referenzgerät, Prüfungsaufgabe}} - \overline{NO_2}^{\text{Referenzgerät, Nullpunkt}}}$$

3.3.3 Ozon

Die Prüfungsaufgabe erfolgte mittels METAS-kalibrierten Ozon-Bezugsnormalen [6, 7] mit Analysatorteil über 5 Stufen (Nullpunkt und 4 Stoffmengenanteile an Ozon im Bereich 25 – 100 nmol/mol).

Tab. 4 Bezugsnormal Ozon

Gerät	Gerätetyp	Serien-Nr.	Jahrgang
Ozon-Bezugsnormale	Horiba APOA 370 OZGU SE	TA8XV46B	2012
	Horiba APOA 370 OZGU	CHTTF316	2009

Der Ringkontrollfaktor RKF berechnet sich als Steigung einer linearen Regression der Nullpunkt bereinigten Messdaten von Prüfling und Referenzgerät.

$$O_{3 \text{ Stufe } i}^{\text{Referenzgerät}} = \overline{O_{3 \text{ Stufe } i}^{\text{Referenzgerät}}} - \overline{O_{3 \text{ Nullpunkt}}^{\text{Referenzgerät}}}$$

$$O_{3 \text{ Stufe } i}^{\text{Prüfling}} = \overline{O_{3 \text{ Stufe } i}^{\text{Prüfling}}} - \overline{O_{3 \text{ Nullpunkt}}^{\text{Prüfling}}}$$

$$O_3^{\text{Prüfling}} = RKF_{\text{Prüfling}} \cdot O_3^{\text{Bezugsnormal}}$$

$$O_3^{\text{Referenzgerät}} = RKF_{\text{Referenzgerät}} \cdot O_3^{\text{Bezugsnormal}}$$

Nach Abschluss der Ringkontrolle wurde das Bezugsnormal auf seine korrekte Funktionsweise überprüft, indem es mit einem weiteren Transfornormal verglichen wurde.

3.4 Flussüberprüfung Digital HVS

Die Flussüberprüfung erfolgte mit einem kalibrierten Turbinenradialradgaszähler [8]. Der Volumenstrom wurde unter Berücksichtigung der aktuellen Druck- und Temperaturbedingungen (Kalibrationsbedingungen K) auf die von den entsprechenden Institutionen verwendeten mittleren Jahresbedingungen (Bezugsbedingungen B) überführt.

$$\dot{V}_{(T_B, p_B)} = \frac{V}{t} \cdot k \cdot \frac{T_B \cdot p_K}{p_B \cdot T_K} \cdot \sqrt{\frac{(p_B + \Delta p) \cdot (T_K + \Delta T_K)}{(T_B + \Delta T) \cdot (p_K + \Delta p_K)}}$$

V Volumen [l]

t Zeit [min]

k Kalibrierfaktor Turbinenradialradgaszähler [8]

p_B, T_B Druck und Temperatur Bezugsbedingungen

p_K, T_K	Druck und Temperatur Kalibrierbedingungen
$\overline{\Delta p}, \overline{\Delta T}$	mittl. jährliche Druck- und Temperaturänderung zwischen HVS und Aussentemperatur
$\Delta p_K, \Delta T_K$	Druck- und Temperaturänderung während der Flussausmessung, resp. Kalibration

3.5 Unsicherheiten der eingesetzten Bezugsnormale

Sämtliche Bezugsnormale können auf nationale Normale zurückgeführt werden [3-8].

Tab. 5 erweiterte Unsicherheiten der Kalibrationsmittel und Bezugsnormale (k=2)

Gerät	Vorgabe	erweiterte Unsicherheit
Inetronic METAS PoPS (Stickstoffdioxid)	68.1 nmol/mol	+ 3.3, -0.4 nmol/mol
Horiba APOA 370 OZGU SE (Ozon)	25 nmol/mol	± 2.5 nmol/mol
	50 nmol/mol	± 3.1 nmol/mol
	75 nmol/mol	± 4.0 nmol/mol
	100 nmol/mol	± 4.9 nmol/mol
Carbagas (Stickstoffmonoxid)	50 µmol/mol	± 1.3%
Bronkhorst Massenflussregler M14203152B ²	5962.1 ml/min	± 12.5 ml/min
Bronkhorst Massenflussregler M14203152C ²	39.2 ml/min 19.7 ml/min	± 0.1 ml/min ± 0.1 ml/min
Turbinenradialradgaszähler GWF G25	Ablesung	± 0.2%

3.6 Vergleichsmessungen mit Aussenluft

Für die Messvergleiche der gasförmigen Luftschadstoffe wurden die Probenahme der Referenzstation mit der Probenahme der zu prüfenden Station zusammengeführt. Die Konstanz der Verweilzeit (< 1 s) in der langen Probenahmeleitung der Referenzstation wurde mit Hilfe eines Differenzdrucksensors sichergestellt.

Aus technischen Gründen kann die Probenahmen für Feinstaub PM10 (gravimetrisches Verfahren und kontinuierliche Messungen) von Referenzstation und zu prüfender Station nicht am selben Ort erfolgen. Die Distanz zwischen den Probenahmen betrug im Normalfall ca. 5 m.

Die Auswertung der Daten erfolgte für gasförmige Parameter auf der Basis der durch die Messnetzbetreiber zur Verfügung gestellten Halbstundenmittelwerte, für Feinstaub PM10 auf der Basis von Tagesmittelwerten.

Die Steigung b und der Achsenabschnitt a der linearen Regression der Messdaten des Parameters X von Referenzgerät und Prüfling und das Bestimmtheitsmass r^2 werden dabei als Beurteilungsparameter definiert.

$$X_{\text{Prüfling}} = b \cdot X_{\text{Referenzgerät}} + a$$

$$\text{Bestimmtheitsmass } r^2$$

² Volumenstrom bei 273.15 K, 1013.25 hPa

4 Unsicherheitsbetrachtungen

4.1 Prüfgasaufgaben

Bei sämtlichen Prüfgasaufgaben wurde versucht, die Daten mit einer Angabe der Messunsicherheit darzustellen. Bei den Unsicherheitsangaben der Ringkontrollfaktoren (vgl. Abb. 3) handelt es sich um eine Abschätzung der kombinierten Messunsicherheit unter Berücksichtigung der Berechnung des Ringkontrollfaktors (Steigung Regressionsgerade b) und der Unsicherheiten des Bezugsnormals und des zur Kalibration des Prüflings verwendeten Normals.

$$u_{RKF} = \sqrt{u_b^2 + u_{\text{Bezugsnormal}}^2 + u_{\text{Normal, Prüfling}}^2}$$

Die Unsicherheitsangabe der Nullpunkte ist gleich der der kombinierten Unsicherheit aus der Standardabweichung der in die Auswertung einbezogenen Datenpunkte des Prüflings und einer empirischen Unsicherheit einer Nullpunktmessung ($u_{\text{Null}} = 0.5 \text{ nmol/mol}$), beim Referenzgerät die Standardabweichung der Nullpunkte aller Prüfgasaufgaben.

$$u_{\text{Nullpunkt}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} + u_{\text{Null}}^2}$$

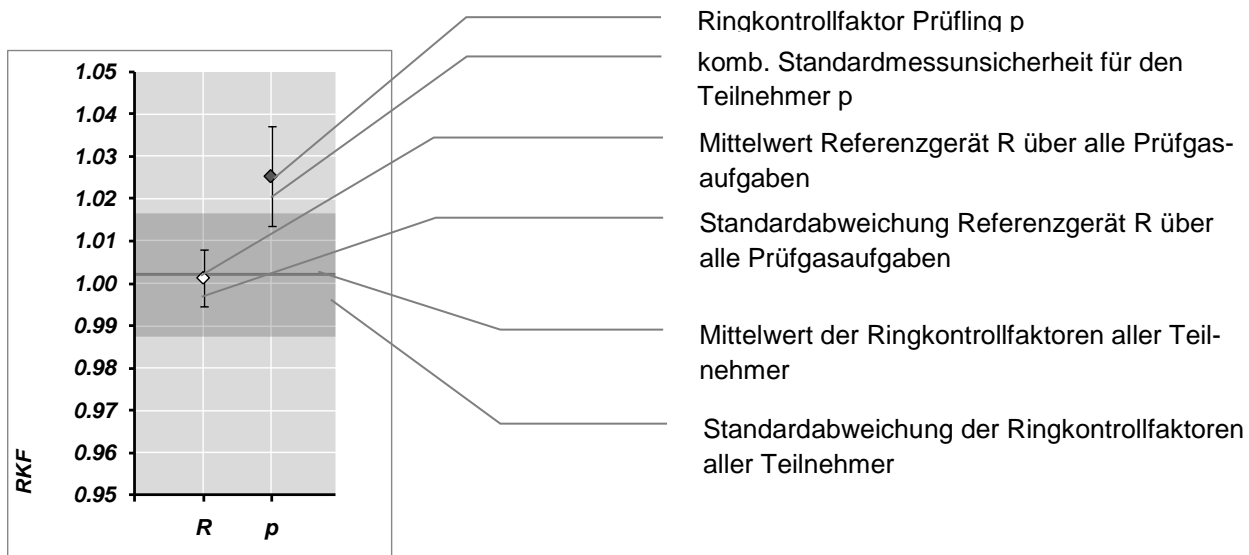


Abb. 3 Erläuterungsschema grafische Darstellung Ringkontrollfaktoren

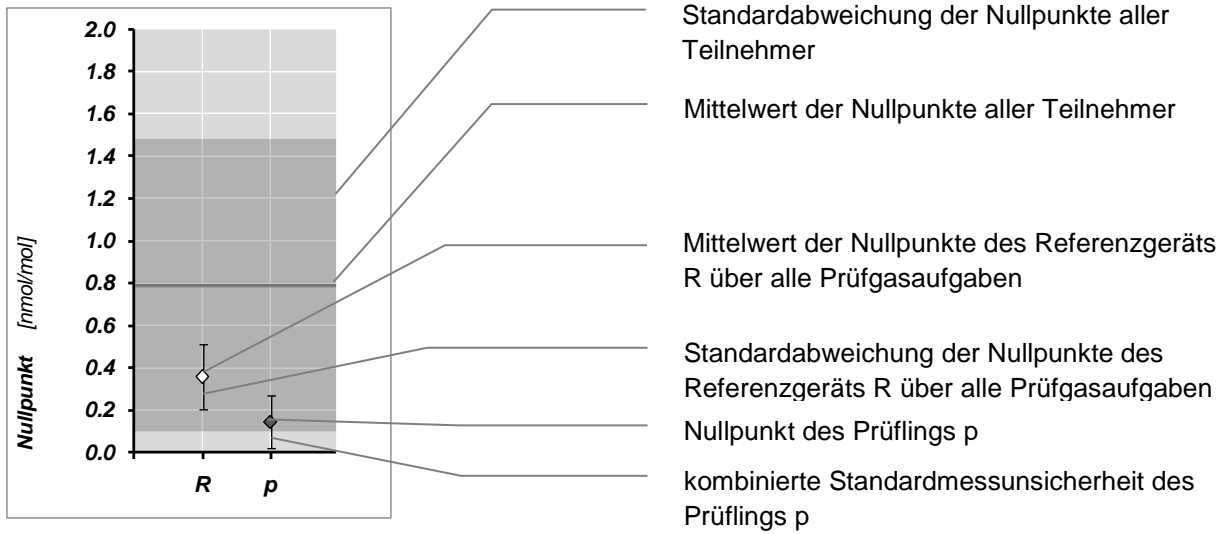


Abb. 4 Erläuterungsschema grafische Darstellung Nullpunkte

4.2 Vergleichsmessungen

Die Vergleichsmessungen wurden auf der Basis der gemessenen Halbstundenmittelwerte mittels einer linearen Regressionsrechnung ausgewertet.

$$X_{\text{Prüfling}} = b \cdot X_{\text{Referenzgerät}} + a$$

Bestimmtheitsmass r^2

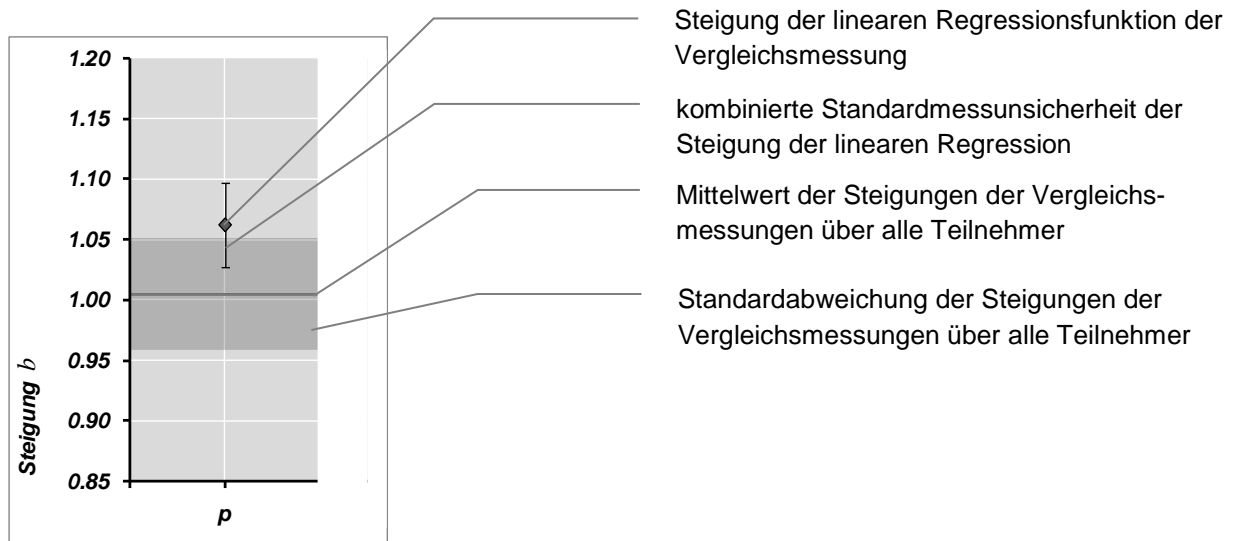


Abb. 5 Erläuterungsschema grafische Darstellung Steigungen der Vergleichsmessungen

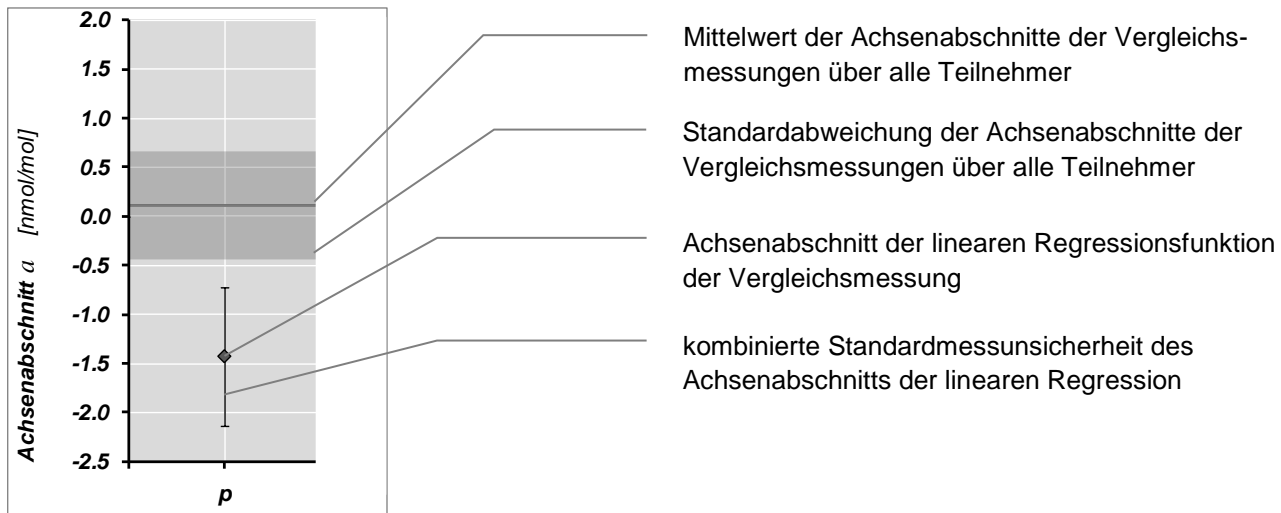


Abb. 6 Erläuterungsschema grafische Darstellung Achsenabschnitte der Vergleichsmessungen

Bei den Unsicherheitsangaben der Steigung b handelt es sich um eine Abschätzung der kombinierten Unsicherheit mit Beiträgen aus der Abweichung des Prüflings zum entsprechenden Kurzzeitgrenzwert KGW (so vorhanden) auf der Basis der Regressionsrechnung der Vergleichsmessung und den Unsicherheitsbeiträgen von Bezugsnormale und der zur Kalibration der Prüflinge eingesetzten Normale.

$$u_b = \sqrt{\left(\frac{KGW - (b \cdot KGW + a)}{KGW}\right)^2 + u_{\text{Bezugsnormal, Referenzgerät}}^2 + u_{\text{Normal, Prüfling}}^2}$$

Die Unsicherheitsangabe des Achsenabschnitts a ist eine Abschätzung der kombinierten Unsicherheit mit Beiträgen aus der Regressionsrechnung der Vergleichsmessung und abgeschätzten Unsicherheiten der Nullpunkte von Referenzgerät und Prüfling.

$$u_a = \sqrt{(u_{a, \text{Regression}})^2 + 2 \cdot (u_{\text{Null}})^2}$$

5 Resultate

Datenpunkte, deren Abweichung zum Mittelwert grösser ist als das Doppelte der Standardabweichung, sind kursiv und unterstrichen gekennzeichnet und anschliessend kommentiert.

5.1 Prüfgasaufgaben

5.1.1 Stickstoffmonoxid

Tab. 6 Resultate der Prüfgasaufgabe Stickstoffmonoxid

Stations-code	Nullpunkt [nmol/mol]	$u_{\text{Nullpunkt}}$ [nmol/mol]	RKF	u_{RKF}
R	0.59	0.15	1.001	0.008
1	0.22	0.58	1.011	0.012
2	0.13	0.55	1.009	0.012
3	0.02	0.50	1.029	0.011
4	0.44	0.51	1.009	0.011
5	0.20	0.58	0.989	0.012
6	0.61	0.74	1.007	0.009
7	0.28	0.53	1.000	0.011
8	0.15	0.56	1.011	0.012
9	0.76	0.57	<u>1.089</u>	0.011
10	1.06	0.54	1.002	0.008
11	0.04	0.52	0.983	0.026
12	0.53	0.51	0.973	0.012
13	0.04	0.50	0.983	0.009
14	1.04	0.52	<u>1.072</u>	0.012
15	<u>1.57</u>	0.56	0.982	0.012
16	0.67	0.51	1.046	0.011
17	-0.02	0.50	0.993	0.012
18	0.19	0.53	0.985	0.010
19	0.07	0.50	1.042	0.013
20	0.04	0.58	0.992	0.007
21	0.98	0.57	1.004	0.009
22	0.07	0.50	0.991	0.009
23	0.39	0.55	0.988	0.012
Mittelwert	0.41		1.008	
<i>Stdabw.</i>	<i>0.43</i>		<i>0.030</i>	

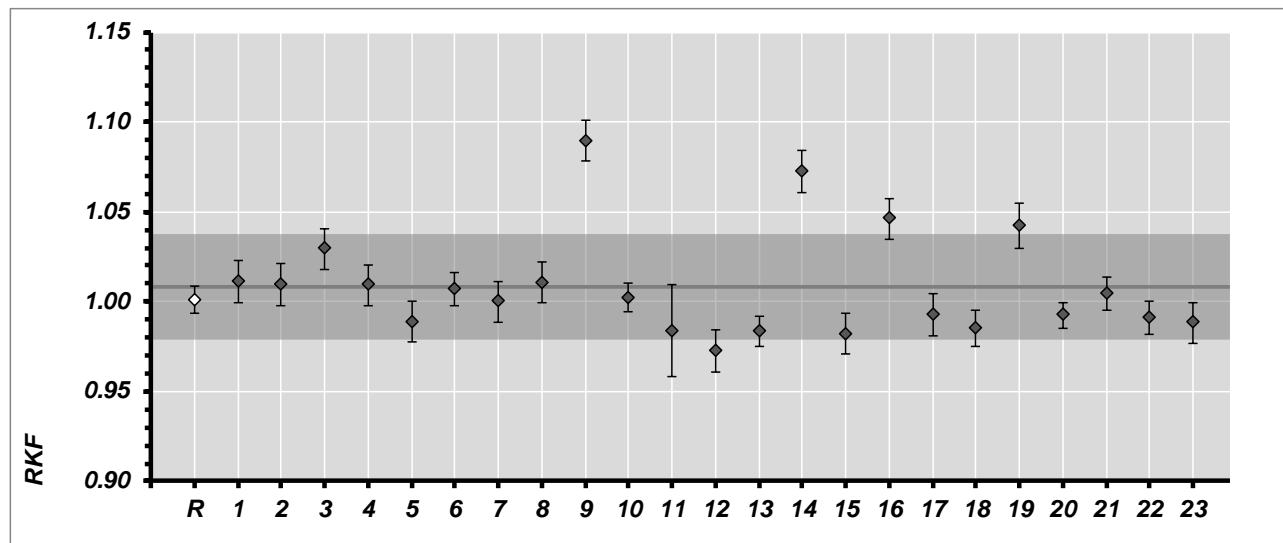


Abb. 7 Ringkontrollfaktoren Stickstoffmonoxid

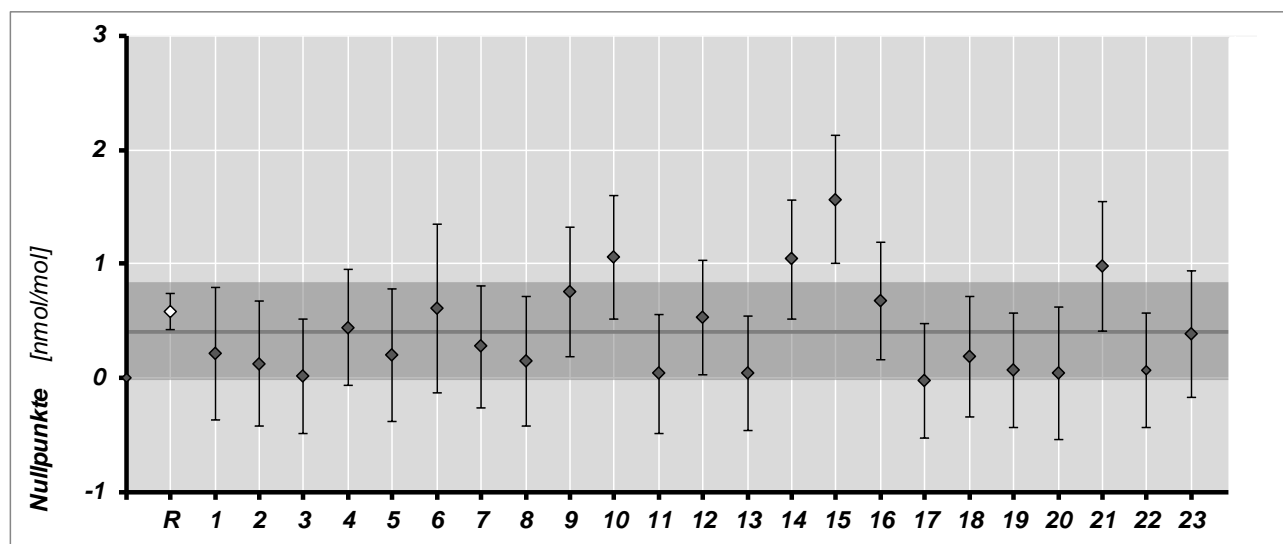


Abb. 8 Nullpunkte der Prüfgasaufgabe Stickstoffmonoxid

Bemerkungen

- Prüfling 9* Abweichung des Ringkontrollfaktors NO ausserhalb der erweiterten Unsicherheit des eingesetzten Kalibrierungsmittels. Verdacht auf NO₂ im eingesetzten Kalibriergasgemisch der Messstation
- Prüfling 12* Verdacht auf NO₂ im eingesetzten Kalibriergasgemisch der Messstation
- Prüfling 14* Abweichung des Ringkontrollfaktors NO ausserhalb der erweiterten Unsicherheit des eingesetzten Kalibrierungsmittels
- Prüfling 15* NO Nullpunkt leicht erhöht – ausserhalb Ensemble-Mittelwert ± 2 -Standardabweichung

5.1.2 Stickstoffdioxid

Tab. 7 Resultate der Prüfgasaufgabe Stickstoffdioxid

Stations- code	Nullpunkt [nmol/mol]	$u_{\text{Nullpunkt}}$ [nmol/mol]	RKF 1	$u_{\text{RKF 1}}$	RKF 2	$u_{\text{RKF 2}}$
R	-0.02	0.23	0.948	0.022	-	-
1	-0.26	0.58	0.952	0.018	1.012	0.015
2	-0.14	0.55	0.891	0.018	0.966	0.014
3	<u>-0.86</u>	0.50	0.974	0.017	1.046	0.014
4	-0.14	0.51	0.922	0.017	0.991	0.014
5	0.12	0.58	0.915	0.018	1.003	0.014
6	0.32	0.74	0.984	0.015	1.017	0.011
7	<u>-0.98</u>	0.53	0.988	0.017	1.020	0.014
8	-0.24	0.56	0.991	0.018	1.046	0.014
9	0.03	0.57	1.021	0.017	<u>1.090</u>	0.014
10 ³	0.03	0.54	-	0.013	0.941	0.008
11	0.11	0.52	0.947	0.037	1.032	0.035
12	0.44	0.51	0.913	0.018	0.960	0.014
13	-0.22	0.50	0.877	0.014	0.975	0.009
14	0.35	0.52	1.039	0.018	1.068	0.014
15	0.05	0.56	0.987	0.018	1.015	0.014
16	0.25	0.51	0.993	0.017	1.014	0.014
17	-0.38	0.50	0.923	0.018	0.970	0.014
18	-0.06	0.53	0.974	0.016	1.009	0.012
19	-0.10	0.50	0.986	0.019	1.039	0.016
20	-0.13	0.58	0.967	0.012	1.002	0.007
21	0.22	0.57	0.974	0.015	1.019	0.011
22	-0.10	0.50	0.929	0.015	0.964	0.011
23	0.08	0.55	0.951	0.018	0.992	0.014
Mittelwert	-0.07		0.959		1.011	
Stdabw.	0.34		0.041		0.034	

³ Ausfall der Klimaanlage der Referenzstation, deutlich zu hohe Temperatur in der Permeationseinheit und in der Folge ungültiger Referenzwert (ausserhalb des kalibrierten Bereichs). RKF 2 wurde aus der Mittelwertbildung ausgeschlossen

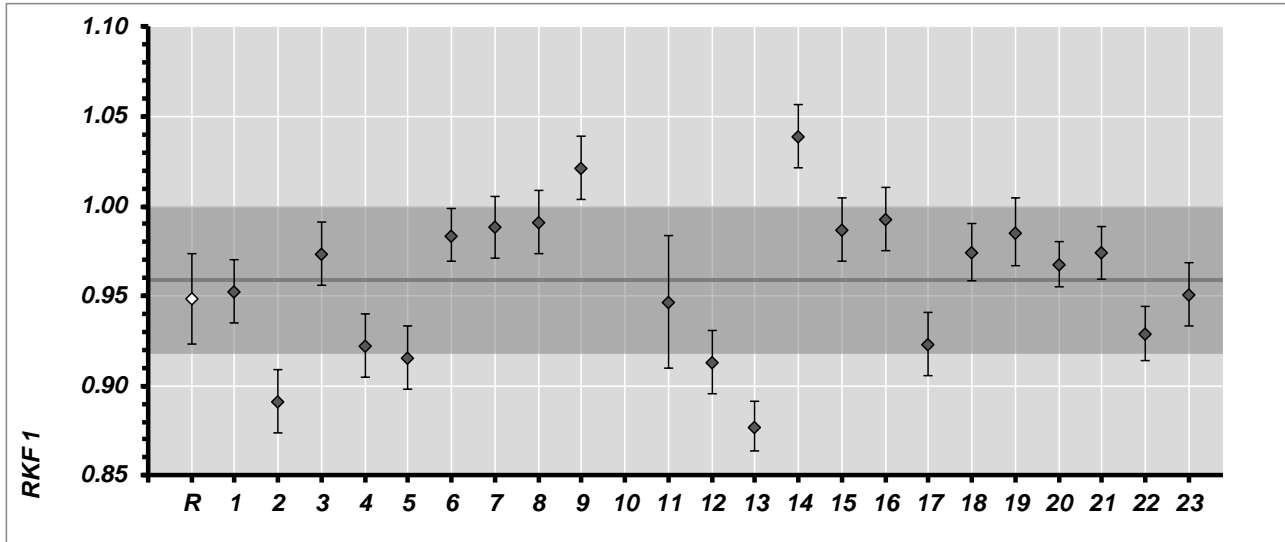


Abb. 9 Ringkontrollfaktoren RKF 1 bezogen auf das Bezugsnormal

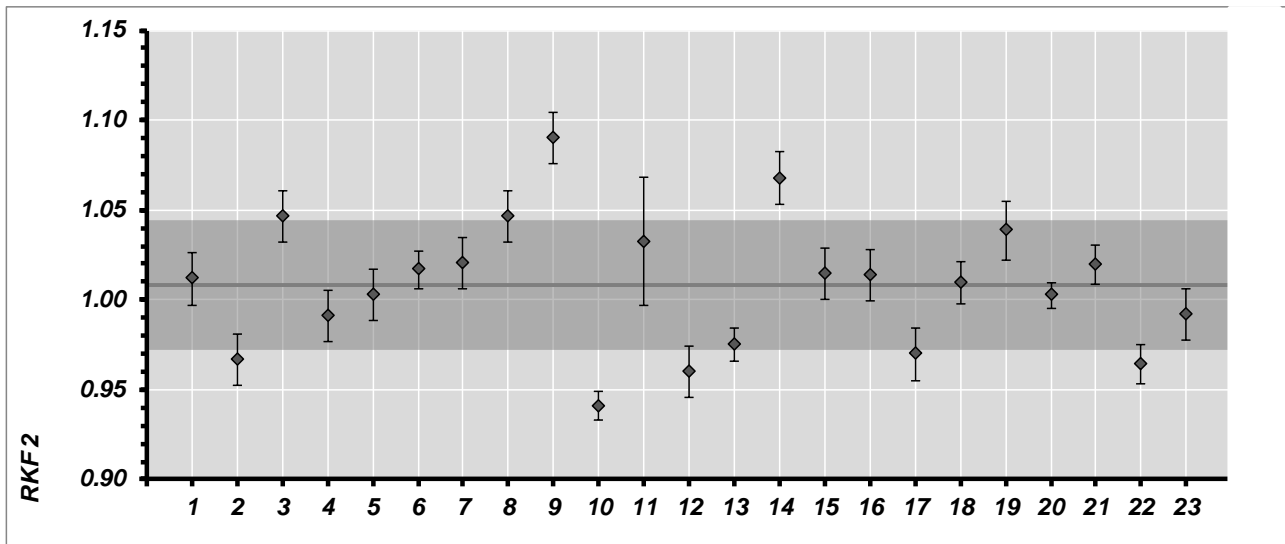


Abb. 10 Ringkontrollfaktoren RKF 2 in Bezug zum Referenzgerät

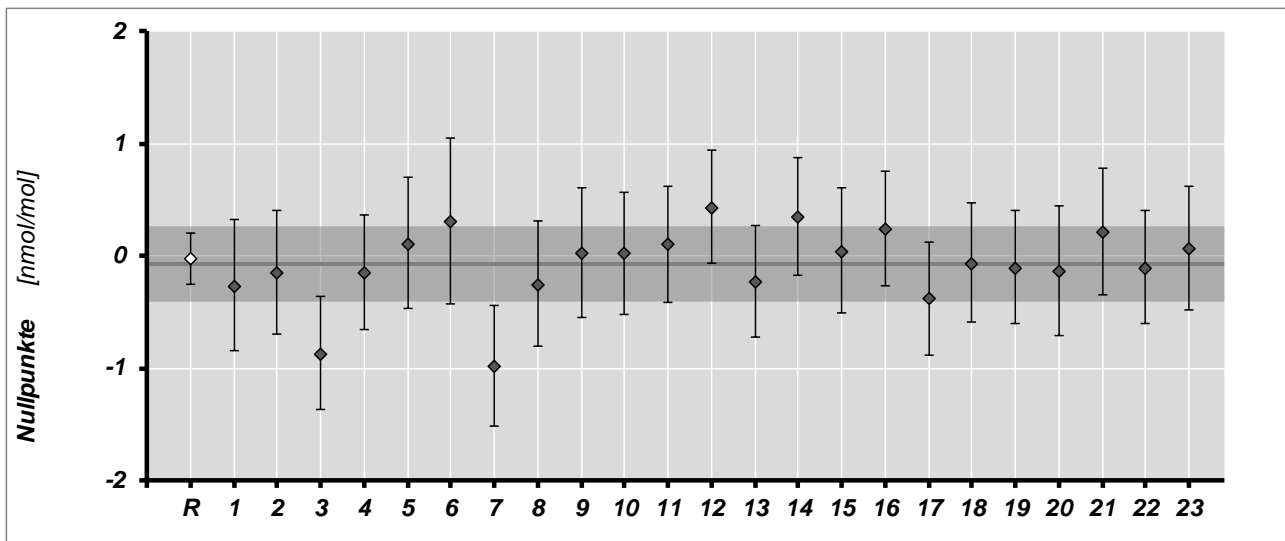


Abb. 11 Nullpunkte der Prüfgasaufgabe Stickstoffdioxid

Bemerkungen

- Allgemein* mehrwöchige Stabilisierungsphase des PoPS. Systematische Differenzen zum Sollwert. Nach der Neuausmessung des Permeators zur Mitte der Ringkontrolle (Woche 14 & 15 der Ringkontrolle), nach Wiederinbetriebnahme sehr unruhiges Verhalten des PoPS.
- Prüfling 9* Abweichung des Ringkontrollfaktors NO₂ in erster Linie bedingt durch die Abweichung der Kalibrationseinstellung des Prüflings
- Prüfling 10* Ausfall des Klimageräts der Referenzstation (Woche 18) hat irreguläre Verhältnisse für die Permeationseinheit zu Folge
- Prüfling 14* Abweichung des Ringkontrollfaktors NO₂ in erster Linie bedingt durch die Abweichung der Kalibrationseinstellung des Prüflings

5.1.3 Ozon

Tab. 8 Resultate der Prüfgasaufgabe Ozon

Stations- code	Nullpunkt [nmol/mol]	$u_{\text{Nullpunkt}}$ [nmol/mol]	RKF	u_{RKF}
R	-0.14	0.52	1.004	0.010
1	-	-	-	-
2	0.22	0.51	1.021	0.020
3	0.47	0.51	1.001	0.020
4	<u>3.05</u>	0.52	0.993	0.021
5	-0.07	0.51	1.011	0.020
6	0.02	0.50	1.003	0.020
7	0.87	0.56	1.009	0.022
8	-0.02	0.51	1.004	0.020
9	-0.76	0.51	1.012	0.020
10	0.60	0.50	0.982	0.021
11	1.06	0.52	1.003	0.020
12	0.39	0.54	0.997	0.020
13	<u>2.66</u>	0.53	0.991	0.020
14	0.50	0.51	1.013	0.022
15	0.80	0.52	1.022	0.023
16	-	-	-	-
17	0.85	0.53	1.016	0.020
18	1.02	0.52	<u>0.957</u>	0.020
19	0.43	0.51	1.014	0.014
20	0.39	0.53	1.011	0.014
21	-	-	-	-
22	0.66	0.52	1.005	0.021
23	0.58	0.51	0.995	0.020
Mittelwert	0.69		1.003	
Stdabw.	0.86		0.015	

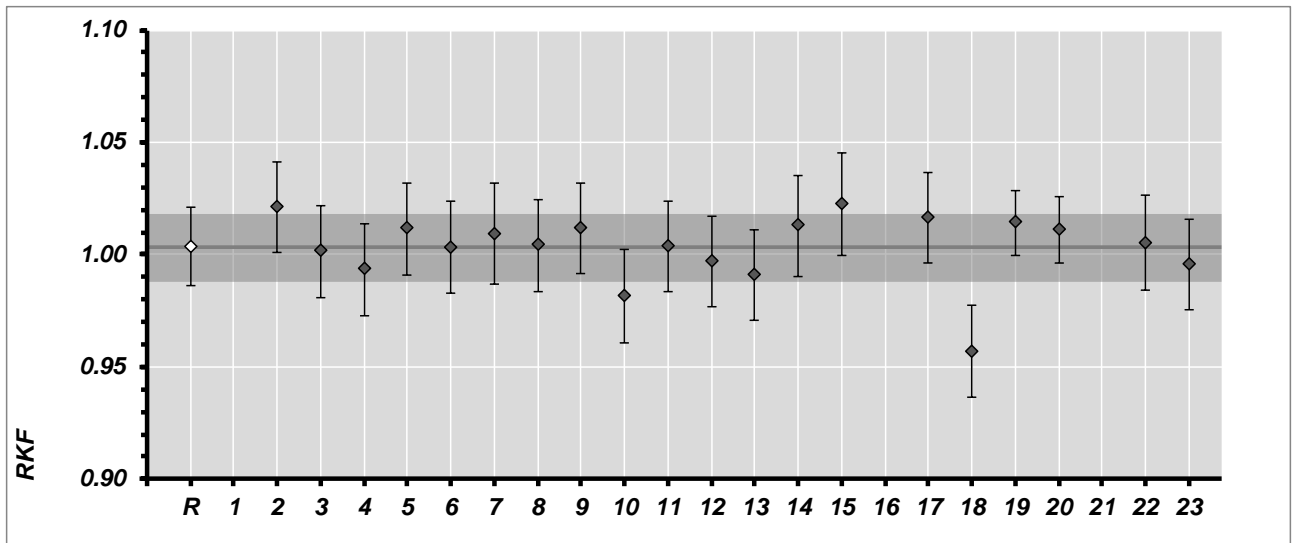


Abb. 12 Ringkontrollfaktoren RKF im Vergleich zum Bezugsnormal

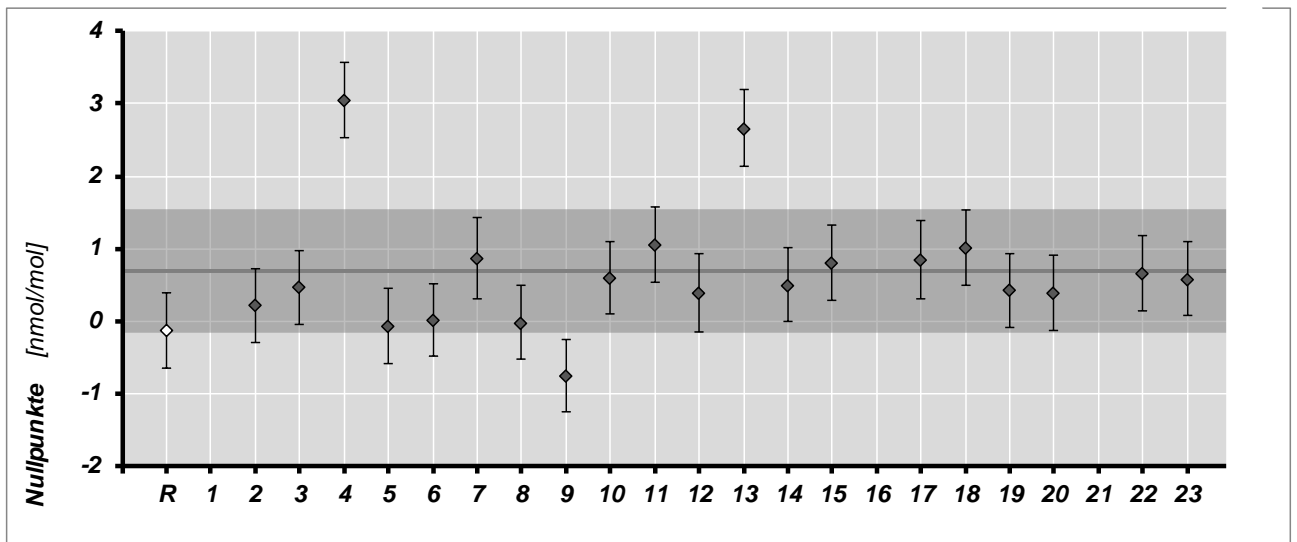


Abb. 13 Nullpunkte der Ozon Prüfgasaufgabe

Bemerkungen

- Prüfling 4* hoher Nullpunkt – Ursache unklar, Resultate der Aussenluftmessung können die Abweichung nicht bestätigen
- Prüfling 13* hoher Nullpunkt – Ursache defektes Magnetventil
- Prüfling 18* Abweichung des Ringkontrollfaktors O_3 ausserhalb der erweiterten Unsicherheit des eingesetzten Kalibrierungsmittels

5.2 Flussüberprüfung Digital DHA 80

Tab. 9 Flussausmessung Digital DHA 80 bezogen auf die jeweiligen Referenzbedingungen der Messstationen

Stations- code	Fluss⁴ [l/min]	u_{Fluss} [l/min]	RKF	u_{RKF}
1	517.0	0.2	1.034	0.009
2	493.8	0.1	0.988	0.009
3	505.3	0.1	1.011	0.009
4	511.1	0.4	1.022	0.009
5	505.3	0.4	1.011	0.009
6	514.8	0.4	1.030	0.009
7	506.5	0.5	1.013	0.009
8	494.4	0.6	0.989	0.010
9	519.6	0.2	1.039	0.009
10	489.0	0.5	<u>0.978</u>	0.009
11	505.5	0.2	1.011	0.009
12	507.3	0.0	1.015	0.009
13	503.9	0.5	1.008	0.009
14	508.9	0.3	1.018	0.009
15	509.7	0.1	1.019	0.009
16	505.8	0.3	1.012	0.009
17	504.7	0.2	1.009	0.009
18	-	-	-	-
19	516.3	0.4	1.033	0.009
20	510.8	0.2	1.022	0.009
21	503.9	0.2	1.008	0.009
22	508.1	0.5	1.016	0.009
23	-	-	-	-
Mittelwert	506.7		1.013	
Stdabw.	7.5		0.015	

⁴ Unter den Temperatur- und Druckbedingungen (Referenzbedingungen), welche von den Teilnehmern zur Berechnung des Probenahmenvolumens verwendet werden

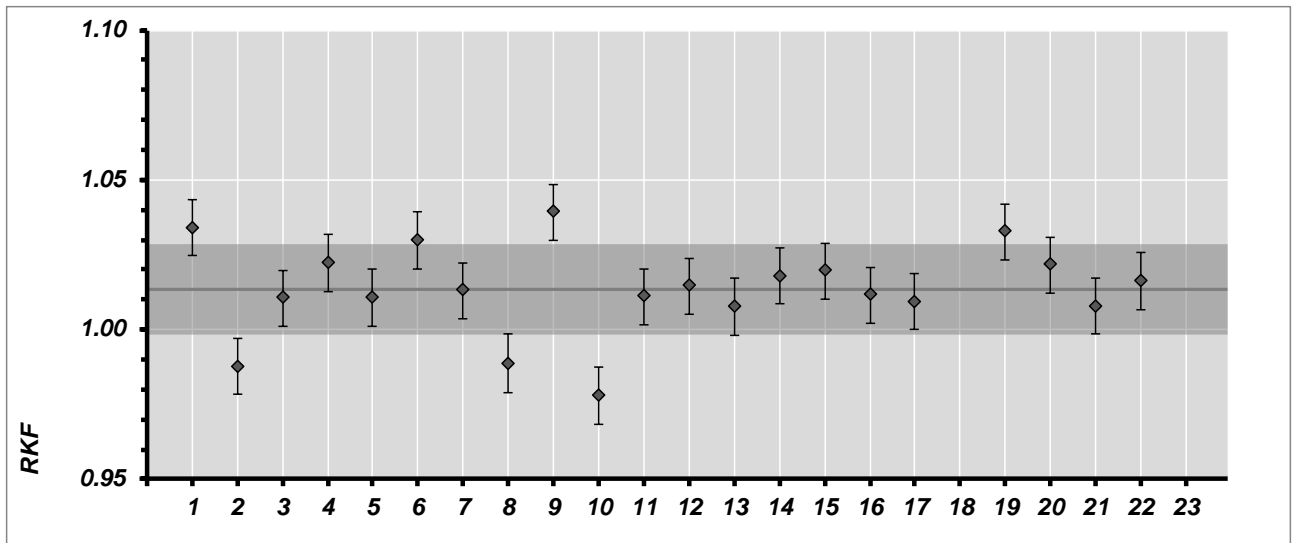


Abb. 14 Ringkontrollfaktoren RKF der Flussüberprüfungen Digital DHA 80

Bemerkungen

Prüfling 10 Ringkontrollfaktor ausserhalb Ensemble-Mittelwert ± 2 -Standardabweichung

5.3 Zusammenfassung und Vergleichsstandardabweichungen

5.3.1 Stickstoffmonoxid ($n=10$, $p=23$)

Soll Stoffmengenanteil	nmol/mol	0.00	164.50	327.01
Standardunsicherheit	nmol/mol	0.50	1.09	2.17
rel. Standardunsicherheit	%	-	0.66	0.66
Mittelwert Referenzgerät	nmol/mol	0.59	165.06	326.88
Standardabweichung	nmol/mol	0.15	0.65	1.27
Minimalwert	nmol/mol	0.33	163.56	324.18
Maximalwert	nmol/mol	1.02	166.53	329.95
Mittelwert Prüflinge	nmol/mol	0.43	165.46	329.57
Standardabweichung	nmol/mol	0.42	4.64	9.40
Minimalwert	nmol/mol	-0.02	159.46	318.33
Maximalwert	nmol/mol	1.57	179.28	356.20
s_r	nmol/mol	0.23	0.52	0.62
s_L	nmol/mol	0.41	4.64	9.40
Vergleichsstdabweichung s_R	nmol/mol	0.47	4.67	9.42
in % des Mittelwerts Prüflinge	%	-	2.82	2.86
Vertrauensbereich 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$)	nmol/mol	0.94	9.34	18.84
in % des Mittelwerts Prüflinge	%	-	5.64	5.72

5.3.2 Stickstoffdioxid ($n=10$, $p=22$)

Soll Stoffmengenanteil	nmol/mol	0.00	68.10
Standardunsicherheit	nmol/mol	0.50	1.85 ⁵
rel. Unsicherheit	%	-	2.72
Mittelwert Referenzgerät	nmol/mol	-0.02	64.57
Standardabweichung	nmol/mol	0.23	1.49
Minimalwert	nmol/mol	-0.41	61.30
Maximalwert	nmol/mol	0.45	66.71
Mittelwert Prüflinge	nmol/mol	-0.07	65.31
Standardabweichung	nmol/mol	0.34	2.79
Minimalwert	nmol/mol	-0.98	59.76
Maximalwert	nmol/mol	0.44	70.74
s_r	nmol/mol	0.27	0.39
s_L	nmol/mol	0.34	2.78
Vergleichsstdabweichung s_R	nmol/mol	0.43	2.81
in % des Mittelwerts Prüflinge	%	-	4.30
Vertrauensbereich 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$)	nmol/mol	0.86	5.62
in % des Mittelwerts Prüflinge	%	-	8.61

⁵ asymmetrische Unsicherheit – Mittel aus den beiden Unsicherheitsangaben eingesetzt [5]

5.3.3 Ozon ($n=10, p=20$)

Soll Stoffmengenanteil	nmol/mol	0.00	23.31	45.98	65.67	96.32
Standardunsicherheit	nmol/mol	0.50	1.21	1.49	1.82	2.39
rel. Standardunsicherheit	%	-	5.21	3.25	2.77	2.48
Mittelwert Referenzgerät	nmol/mol	-0.14	23.44	45.88	65.95	96.65
Standardabweichung	nmol/mol	0.52	0.35	0.55	0.71	0.96
Minimalwert	nmol/mol	-1.01	22.70	44.69	64.28	94.63
Maximalwert	nmol/mol	0.89	24.01	46.74	67.15	98.19
Mittelwert Prüflinge	nmol/mol	0.69	23.41	46.11	65.91	96.66
Standardabweichung	nmol/mol	0.86	0.44	0.73	1.10	1.46
Minimalwert	nmol/mol	-0.76	22.45	43.97	62.76	92.17
Maximalwert	nmol/mol	3.05	24.13	47.01	68.14	98.78
s_r	nmol/mol	0.13	0.23	0.20	0.43	0.22
s_L	nmol/mol	0.86	0.44	0.73	1.09	1.46
Vergleichsstdabweichung s_R	nmol/mol	0.87	0.50	0.76	1.17	1.47
in % des Mittelwerts Prüflinge	%	-	2.12	1.65	1.78	1.52
Vertrauensbereich 95% ($t_{p,\alpha \cdot s_R}$)	nmol/mol	1.74	0.99	1.52	2.34	2.94
in % des Mittelwerts Prüflinge	%	-	4.25	3.29	3.56	3.05

5.3.4 Durchfluss HVS ($n=5, p=21$)

Sollfluss	l/min	500.00
Standardunsicherheit	l/min	-
rel. Standardunsicherheit	%	-
Mittelwert Prüflinge	l/min	506.75
Standardabweichung	l/min	7.55
Minimalwert	l/min	488.99
Maximalwert	l/min	519.57
s_r	l/min	0.33
s_L	l/min	7.55
Vergleichsstdabweichung s_R	l/min	7.55
in % des Mittelwerts Prüflinge	%	1.49
Vertrauensbereich 95% ($t_{p,\alpha \cdot s_R}$)	l/min	15.11
in % des Mittelwerts Prüflinge	%	2.98

5.4 Vergleichsmessungen

5.4.1 Stickstoffdioxid

Tab. 10 Regressionsdaten und Mittelwerte der Vergleichsmessungen Stickstoffdioxid

Stations- code	<i>b</i>	<i>u_b</i>	<i>a</i> [nmol/mol]	<i>u_a</i> [nmol/mol]	<i>r</i>²	Referenz [nmol/mol]	Prüfling [nmol/mol]	Differenz [nmol/mol]
1 ⁶	0.895	0.069	1.48	0.72	0.985	20.5	19.9	-0.7
2	0.994	0.012	0.40	0.71	0.996	8.9	9.2	0.3
3	1.035	0.063	1.06	0.92	<u>0.855</u>	20.0	21.8	1.8
4	0.963	0.011	<u>1.54</u>	0.71	0.990	14.5	15.5	1.0
5	1.010	0.015	0.02	0.71	0.999	15.5	15.7	0.2
6	0.994	0.011	0.23	0.71	0.997	5.7	5.9	0.2
7	1.032	0.027	-0.32	0.71	0.996	4.7	4.6	-0.2
8	1.043	0.056	0.48	0.71	0.972	5.6	6.3	0.7
9 ⁵	0.955	0.042	0.17	0.71	0.981	9.2	9.0	-0.2
10	0.995	0.012	0.02	0.71	0.996	5.2	4.9	-0.4
11	1.021	0.028	0.17	0.71	0.997	4.6	4.8	0.3
12	0.962	0.042	-0.11	0.71	0.958	3.1	2.9	-0.2
13	1.016	0.052	1.36	0.72	0.959	7.6	9.0	1.5
14	1.039	0.047	0.26	0.71	0.998	7.9	8.5	0.6
15	1.033	0.041	0.24	0.71	0.997	5.1	5.5	0.4
16 ⁵	0.958	0.033	0.42	0.71	0.990	11.6	11.5	-0.1
17 ⁵	0.842	0.143	0.60	0.71	0.979	4.8	4.6	-0.2
18	1.032	0.031	-0.11	0.71	0.996	3.1	3.1	0.0
19	1.042	0.056	0.53	0.71	0.979	2.4	3.0	0.6
20	1.030	0.040	0.36	0.71	0.989	2.3	2.7	0.4
21	0.998	0.017	0.58	0.71	0.998	19.9	20.4	0.6
22	1.003	0.012	0.07	0.71	0.999	8.9	9.0	0.1
23	1.038	0.042	0.11	0.71	0.994	3.0	3.2	0.2
Mittelwert	0.997		0.41					
<i>Stdabw.</i>	<i>0.050</i>		<i>0.51</i>					

⁶ Vergleichsmessung beeinflusst durch die Undichtheit im Probenahmesystem der Referenzstation

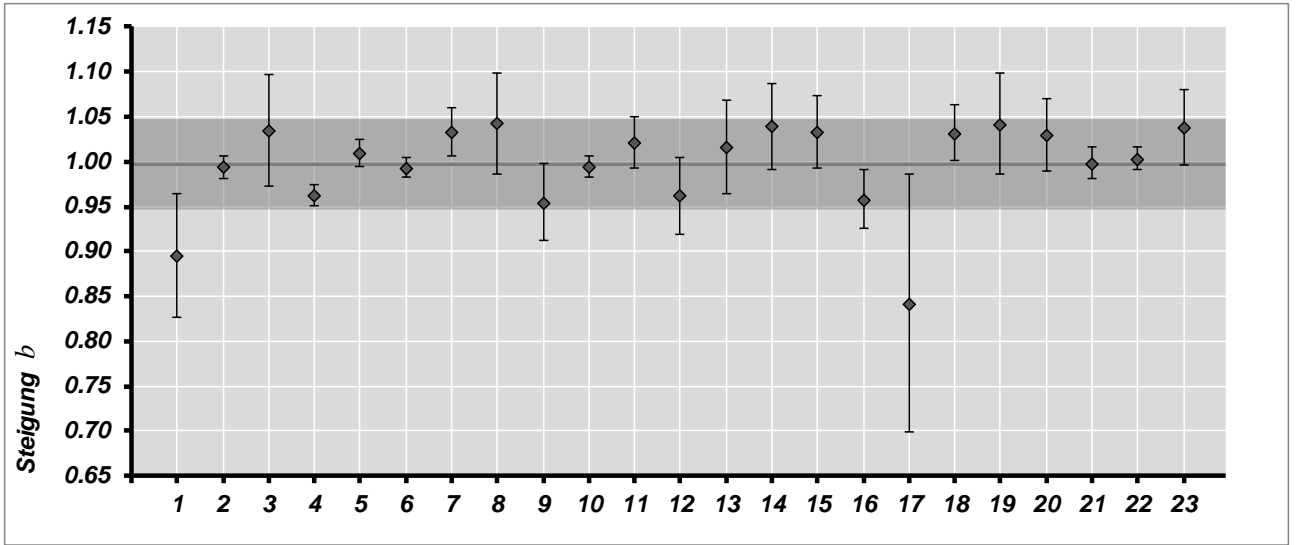


Abb. 15 Steigungen der Regressionsgeraden

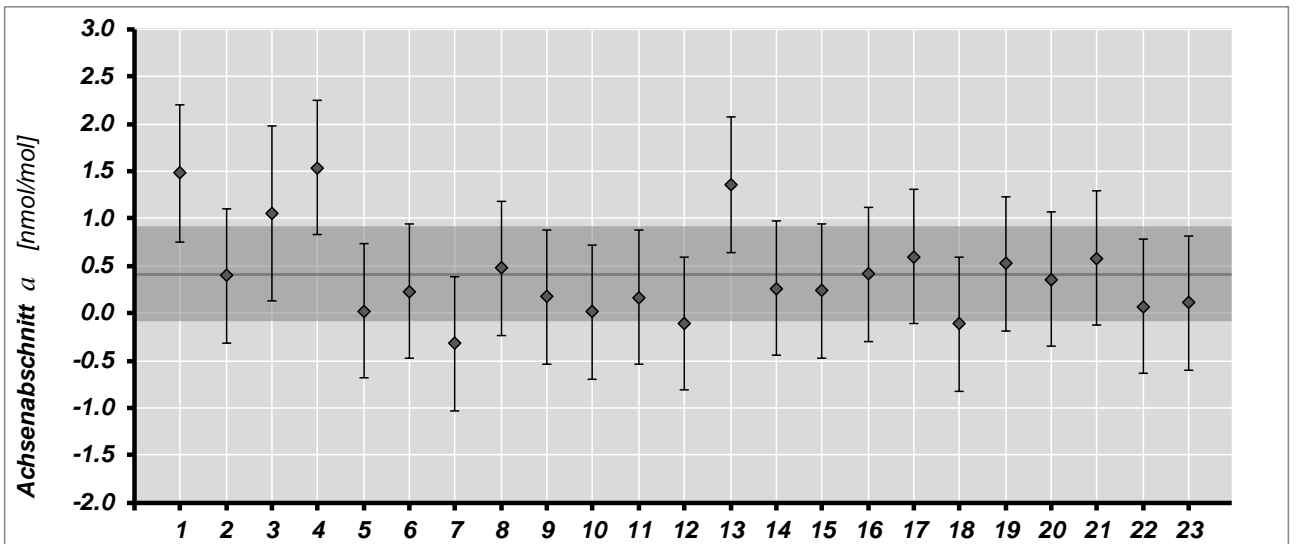


Abb. 16 Achsenabschnitte der Regressionsgeraden

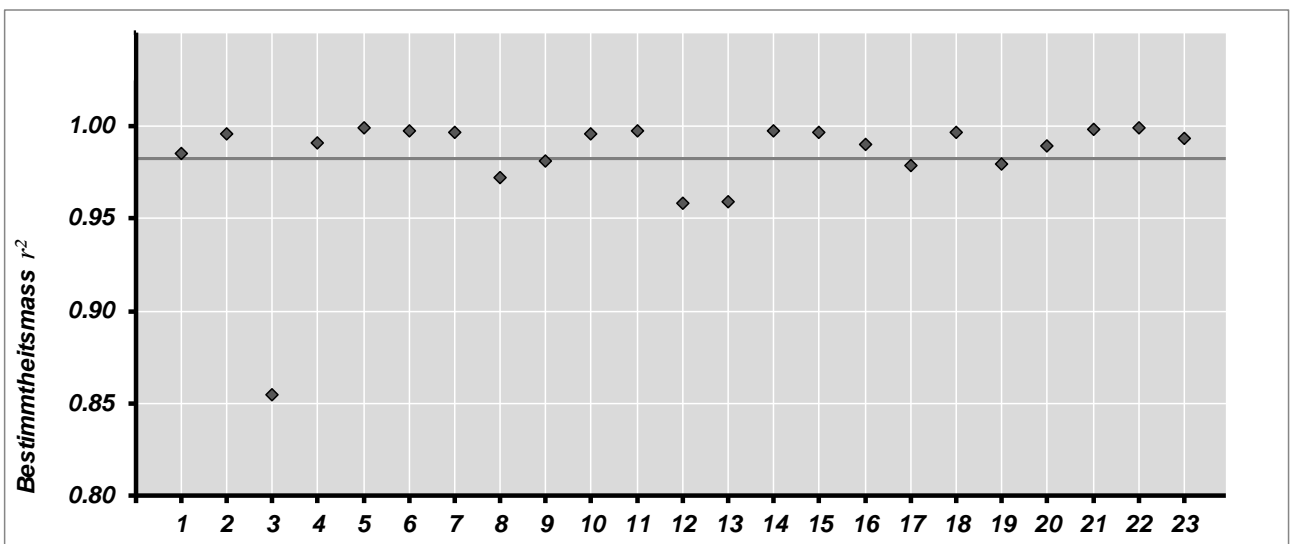


Abb. 17 Bestimmtheitsmasse der Regressionsgeraden

Bemerkungen

Prüfling 1, 4, 9, 16, 17 Die Undichtheit des Probenahmesystems der Referenzstation führte dazu, dass mit Ozon versetzte Innenraumluft der Station in unterschiedlichem Masse in die Probenahme gelangte. Bei Vorhandensein von hohen Stickstoffmonoxid-Belastungen in der Aussenluft misst die Referenzstation zu hohe Stickstoffdioxid-Werte, was sich entsprechend in den Korrelationsdaten niederschlägt (vgl. 7.4).

Prüfling 3 einzelne Datenpunkte mit grossen Abweichungen zwischen Prüfling und Referenzgerät, vergleichsweise hohe Streuung der Korrelation

Prüfling 8 Hinweise auf einen ungenügenden Probenahmedurchsatz

Prüfling 12 vergleichsweise hohe Streuung der Korrelation

Prüfling 13 einzelne Datenpunkte mit grossen Abweichungen zwischen Prüfling und Referenzgerät, vergleichsweise hohe Streuung der Korrelation, Hinweise auf einen ungenügenden Probenahmedurchsatz

5.4.2 Ozon

Tab. 11 Regressionsdaten und Mittelwerte der Vergleichsmessungen Ozon

Stations-code	<i>b</i>	<i>u_b</i>	<i>a</i> [nmol/mol]	<i>u_a</i> [nmol/mol]	<i>r</i> ²	Referenz [nmol/mol]	Prüfling [nmol/mol]	Differenz [nmol/mol]
1	-	-	-	-	-	-	-	
2	1.012	0.020	-0.72	0.71	1.000	23.6	23.2	-0.4
3	0.972	0.032	0.19	0.71	0.998	30.2	29.5	-0.7
4	1.001	0.020	-0.08	0.71	1.000	28.7	28.7	-0.1
5	0.967	0.039	0.01	0.71	0.999	23.8	23.0	-
6	0.993	0.021	0.03	0.73	0.995	39.7	39.4	-0.3
7	0.988	0.021	0.50	0.71	0.999	29.9	30.0	0.1
8	0.958	0.046	0.05	0.72	0.995	28.0	26.9	-1.1
9	1.033	0.029	-0.74	0.71	1.000	16.6	16.4	-0.2
10	0.986	0.025	-0.04	0.71	1.000	43.3	42.5	-0.8
11	1.012	0.023	-0.06	0.72	0.999	46.4	46.9	0.5
12	1.002	0.020	-0.03	0.71	0.999	32.9	32.9	0.0
13	<u>0.934</u>	0.061	0.49	0.73	0.997	51.3	48.4	-2.9
14	1.037	0.053	0.72	0.71	0.999	32.5	34.5	1.9
15	1.037	0.031	-0.80	0.71	0.999	33.7	34.2	0.5
16	-	-	-	-	-	-	-	
17	1.051	0.041	-0.91	0.73	0.992	26.3	26.7	0.4
18	0.962	0.035	0.54	0.71	0.999	38.2	37.3	-0.9
19	1.009	0.020	-0.55	0.73	0.991	31.7	31.5	-0.3
20	1.011	0.035	1.07	0.72	0.997	40.9	42.5	1.5
21	-	-	-	-	-	-	-	
22	1.048	0.038	-1.00	0.71	0.998	37.3	38.1	0.8
23	1.001	0.021	-0.41	0.71	1.000	37.4	37.0	-0.4
Mittelwert	1.001		-0.09					
Stdabw.	0.032		0.58					

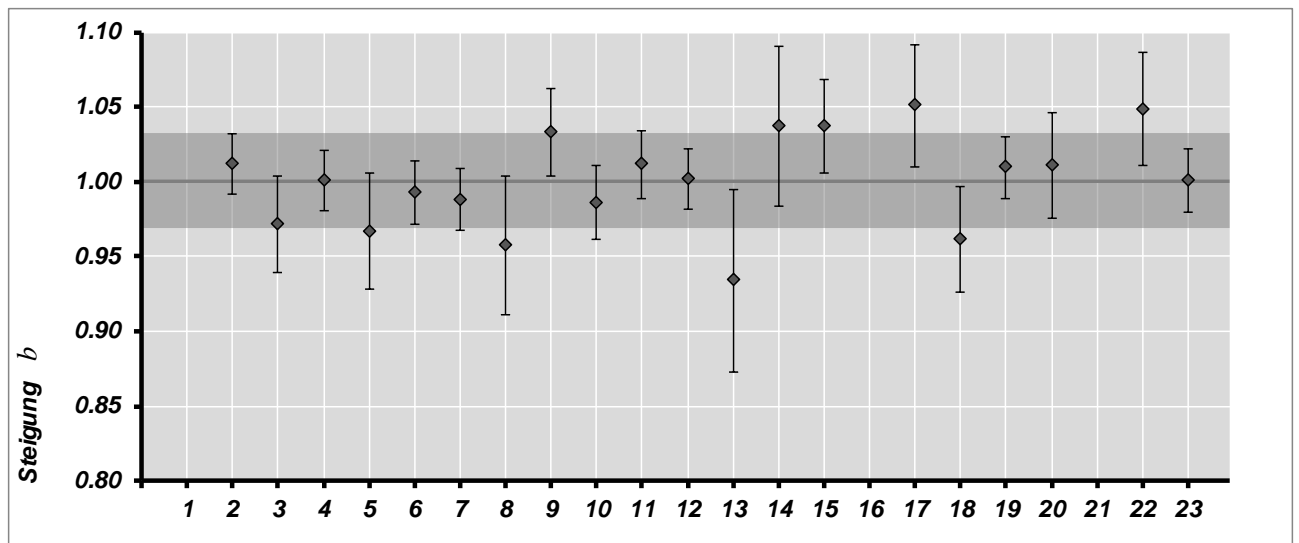


Abb. 18 Steigungen der Regressionsgeraden

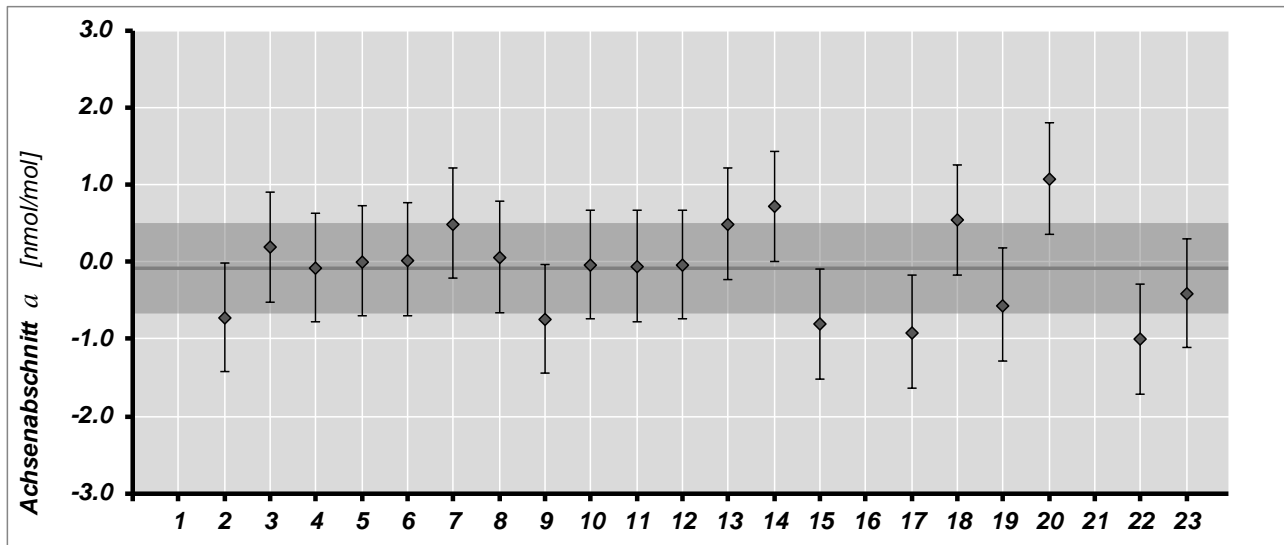


Abb. 19 Achsenabschnitte der Regressionsgeraden

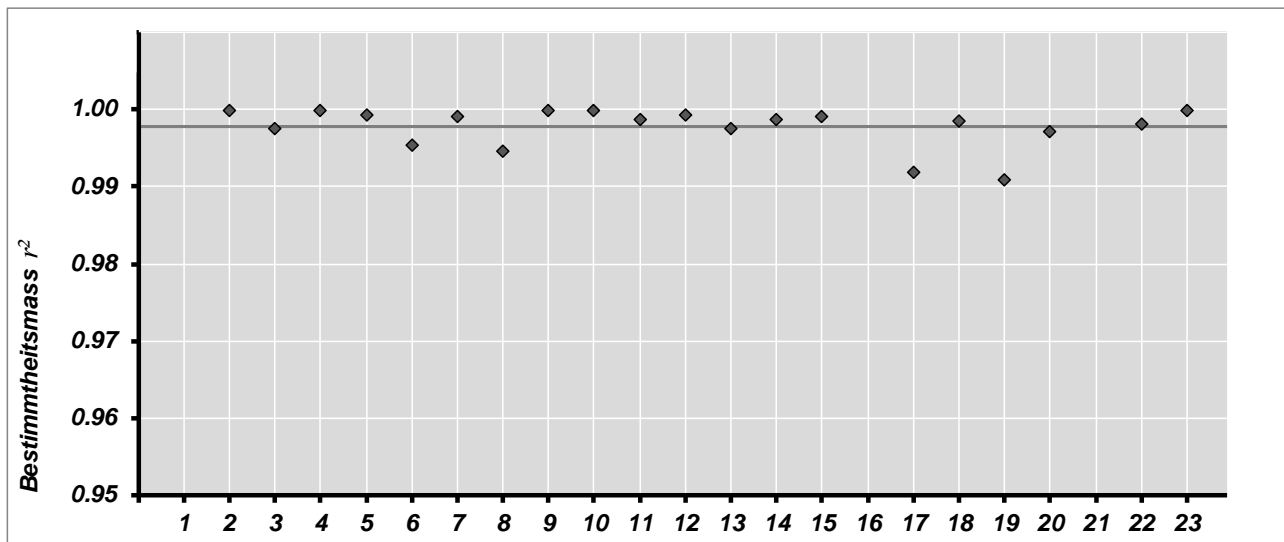


Abb. 20 Bestimmtheitsmasse der Regressionsgeraden

Bemerkungen

- Prüfling 8 Hinweise auf einen ungenügenden Probenahmedurchsatz
- Prüfling 13 Hinweise auf einen ungenügenden Probenahmedurchsatz

5.4.3 Feinstaub PM10 (HVS)

Tab. 12 Regressionsdaten und Mittelwerte der Vergleichsmessungen Feinstaub PM10

Stations-code	<i>b</i>	<i>u_b</i>	<i>a</i> [µg/m³]	<i>u_a</i> [µg/m³]	<i>r</i> ²	Referenz [µg/m³]	Prüfling [µg/m³]	Differenz [µg/m³]
1	1.610	0.444	-8.30	5.81	0.835	16.1	17.6	1.5
2	0.919	0.064	0.83	1.34	0.956	10.0	9.5	-0.5
3	0.903	0.093	0.20	0.91	0.997	21.1	19.2	-1.8
4	0.880	0.101	0.96	0.73	1.000	19.1	17.8	-1.3
5	0.970	0.023	0.36	0.83	0.982	6.3	6.5	0.2
6	1.205	0.183	-1.11	0.91	0.997	15.4	17.5	2.1
7	1.036	0.051	0.77	1.33	0.953	8.2	9.3	1.1
8	1.164	0.151	-0.63	1.34	0.981	13.7	15.3	1.6
9	<u>2.263</u>	1.082	-9.09	12.58	0.353	6.4	6.9	0.5
10	1.075	0.056	-0.92	0.79	0.997	10.8	10.7	-0.1
11	0.967	0.002	1.60	1.27	0.984	16.8	17.9	1.0
12	1.232	0.192	-2.04	0.77	0.999	12.9	13.9	1.0
13	1.058	0.079	1.01	1.06	0.996	22.4	21.7	-0.8
14	1.010	0.025	0.73	0.75	0.993	6.7	7.5	0.8
15	-	-	-	-	-	-	-	-
16	0.947	0.043	0.52	0.92	0.972	11.6	11.5	-0.1
17	1.050	0.034	-0.78	1.11	0.945	6.6	6.1	-0.5
18	-	-	-	-	-	-	-	-
19	0.869	0.121	0.47	0.79	0.988	6.9	6.5	-0.4
20	1.141	0.112	-1.46	0.85	0.999	9.6	9.7	0.1
21	0.968	0.055	4.36	1.30	0.975	11.5	15.5	4.0
22	0.951	0.035	0.70	0.82	0.991	13.4	13.4	0.0
23	-	-	-	-	-	-	-	-
Mittelwert	1.111		-0.59					
Stdabw.	0.319		3.08					

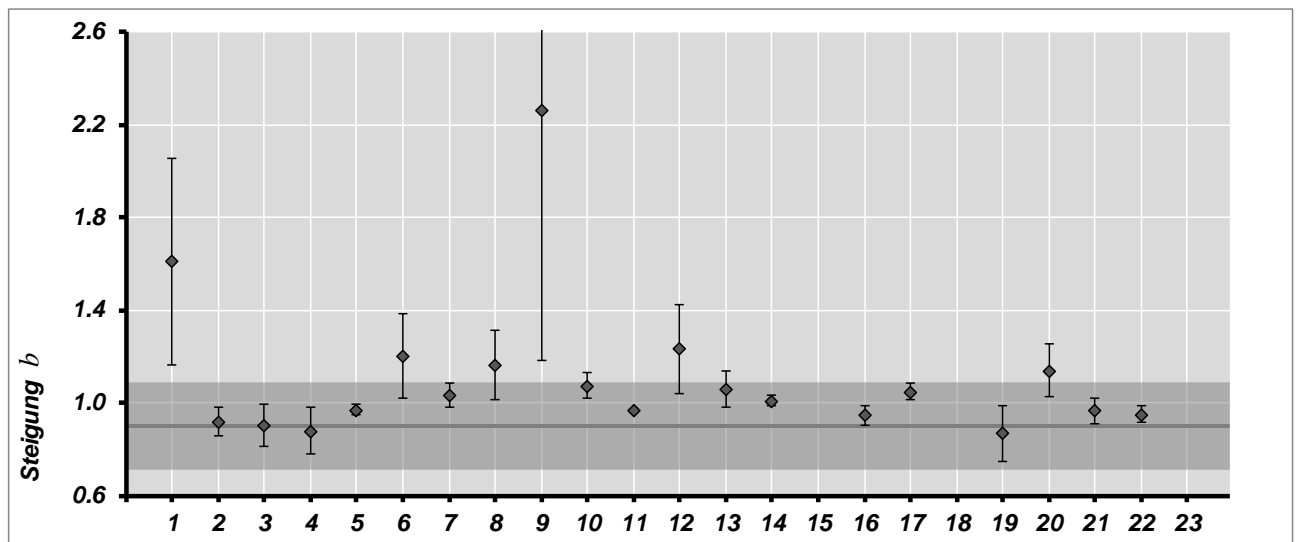


Abb. 21 Steigungen der Regressionsgeraden

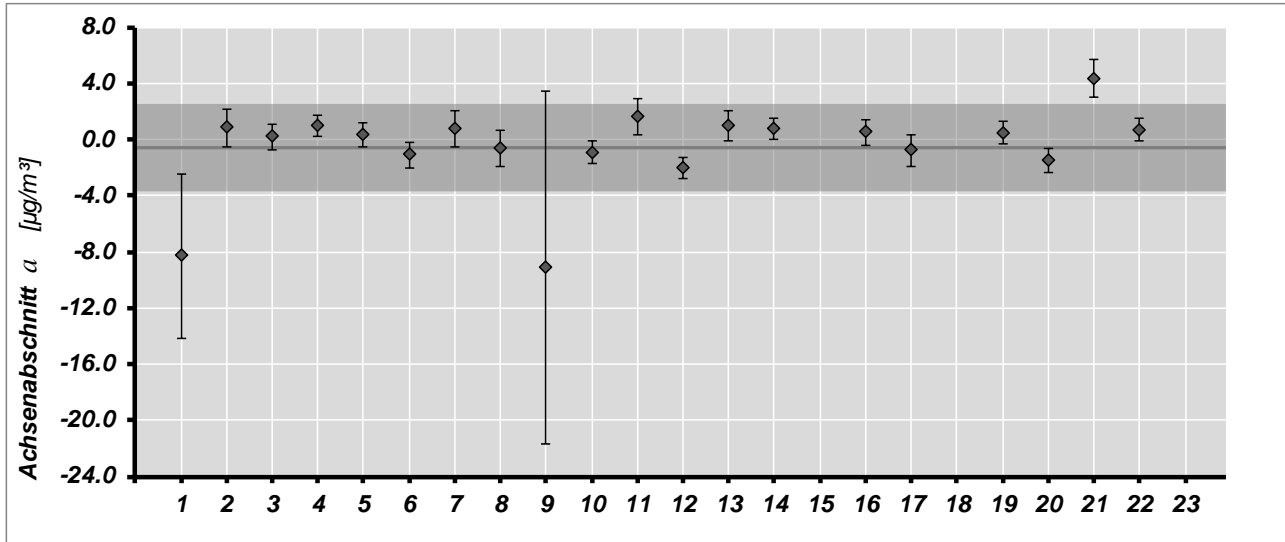


Abb. 22 Achsenabschnitte der Regressionsgeraden

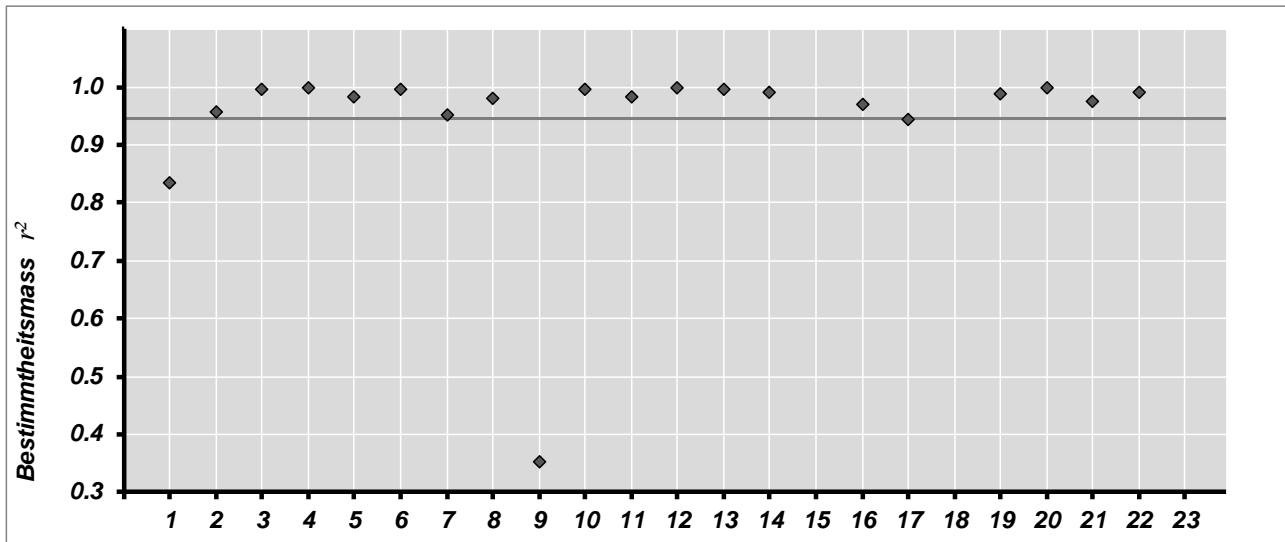


Abb. 23 Bestimmtheitsmasse der Regressionsgeraden

Bemerkungen

- Allgemein* Die geringe Probenanzahl (6 Datenpunkte je Messort) erschwert eindeutige Aussagen.
- Prüfling 1* sehr nahe beieinander liegende Datenpunkte \Rightarrow wenig aussagekräftig
- Prüfling 9* mögliche Filterverwechslung?

5.4.4 Feinstaub PMx (Monitoren)

In den letzten Jahren wurden in vielen Messnetzen die PM-Monitoren (Beta-Meter, TEOM) durch die PM-Monitore ersetzt, die in der Lage sind, mehrere PM-Fractionen gleichzeitig zu messen (Palas Fidas 200, Palas Fidas 200E, Horiba APDA 372, Horiba APDA 372E). Obwohl nicht Gegenstand des Auftrags wurde die Gelegenheit genutzt, in der Ringkontrolle 2019 einen der neuen PM-Analysatoren auf seine Einsatztauglichkeit als Referenzgerät unter erschwerten Bedingungen zu prüfen.

Feinstaub PM10

Tab. 13 Regressionsdaten und Mittelwerte der Rohdaten der Vergleichsmessungen Feinstaub PM10 (Palas Fidas 200, Horiba APDA 372)

Stations-code	<i>b</i>	<i>u_b</i>	<i>a</i> [µg/m ³]	<i>u_a</i> [µg/m ³]	<i>r</i> ²	Referenz [µg/m ³]	Prüfling [µg/m ³]	Differenz [µg/m ³]
1	1.141	0.140	-0.04	0.46	0.976	14.3	16.3	2.0
2	0.980	0.020	-0.01	0.45	0.950	9.8	9.6	-0.2
3	1.000	0.002	0.09	0.47	0.984	24.9	25.0	0.1
4	1.186	0.190	0.16	0.45	0.995	22.4	26.7	4.3
5	<u>1.368</u>	0.354	<u>-0.68</u>	0.46	0.907	5.5	6.9	1.4
6	0.941	0.040	0.93	0.48	0.951	16.9	16.9	-0.1
7	0.960	0.029	0.56	0.43	0.959	6.8	7.0	0.3
8	-	-	-	-	-	-	-	-
9	0.885	0.111	0.21	0.44	0.947	8.1	7.4	-0.7
10	0.923	0.068	0.47	0.46	0.935	10.5	10.2	-0.3
11	-	-	-	-	-	-	-	-
12	1.080	0.080	0.00	0.43	0.972	10.9	11.7	0.9
13	1.006	0.026	1.01	0.48	0.983	23.2	24.4	1.1
14	0.940	0.048	0.61	0.44	0.941	7.3	7.5	0.2
15	1.102	0.101	-0.06	0.44	0.949	5.5	6.1	0.5
16	-	-	-	-	-	-	-	-
17	0.936	0.056	0.44	0.48	<u>0.786</u>	6.3	6.3	0.0
18	-	-	-	-	-	-	-	-
19	1.095	0.095	0.00	0.44	0.941	6.6	7.3	0.6
20	0.981	0.022	-0.13	0.43	0.994	12.5	12.2	-0.4
21	-	-	-	-	-	-	-	-
22	1.048	0.043	-0.27	0.43	0.984	14.8	15.3	0.4
23	1.047	0.053	0.32	0.53	0.908	14.6	15.7	1.0
Mittelwert	1.034		0.20					
<i>Stdabw.</i>	<i>0.117</i>		<i>0.42</i>					

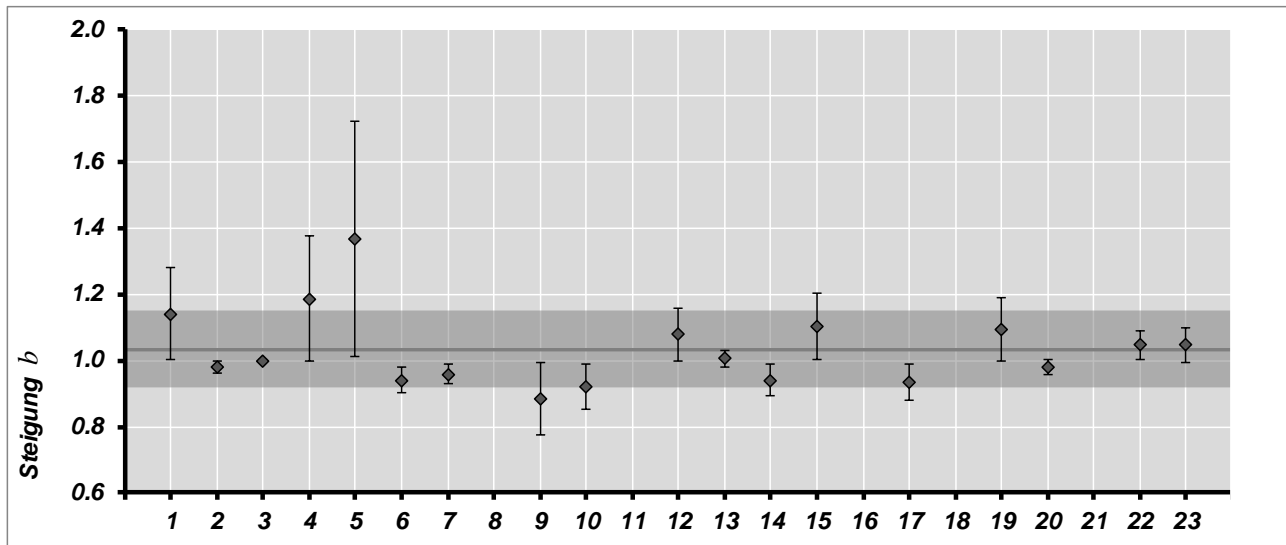


Abb. 24 Steigungen der Regressionsgeraden

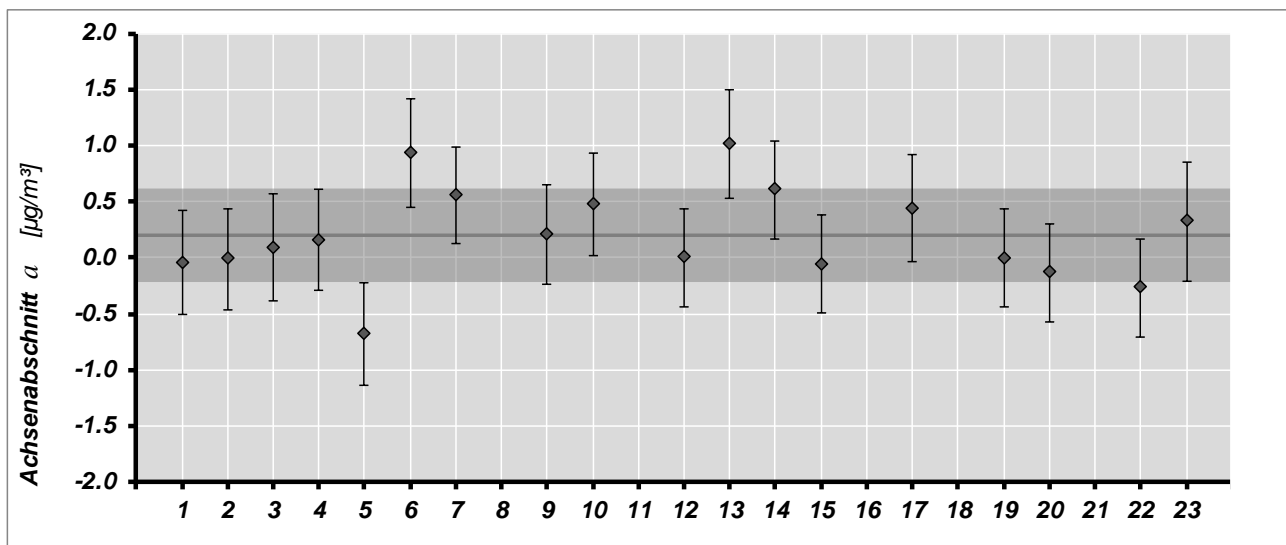


Abb. 25 Achsenabschnitte der Regressionsgeraden

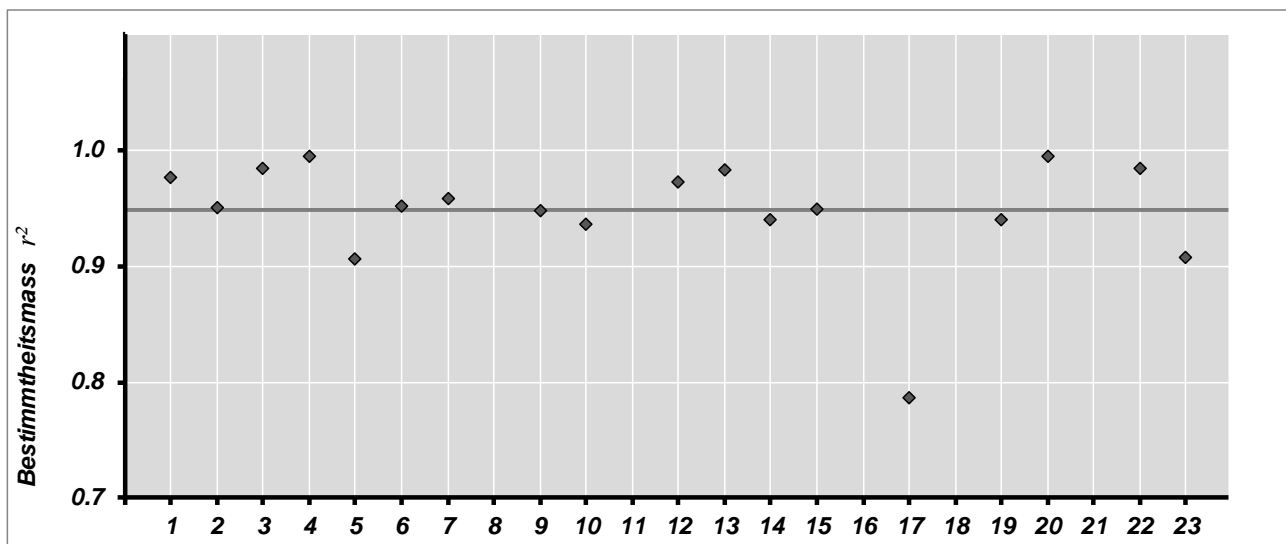


Abb. 26 Bestimmtheitsmasse der Regressionsgeraden

Bemerkungen

<i>Prüfling 1</i>	systematische Abweichung zum Referenzgerät
<i>Prüfling 4</i>	systematische Abweichung zum Referenzgerät
<i>Prüfling 5</i>	Gerät scheint zu driften, systematische Abweichung zum Referenzgerät
<i>Prüfling 15</i>	systematische Abweichung zum Referenzgerät
<i>Prüfling 17</i>	ungewöhnlich starke Streuung der Datenpunkte

Feinstaub PM2.5

Tab. 14 Regressionsdaten und Mittelwerte der Rohdaten der Vergleichsmessungen Feinstaub PM2.5
(Palas Fidas 200, Horiba APDA 372)

Stations- code	<i>b</i>	<i>u_b</i>	<i>a</i> [µg/m³]	<i>u_a</i> [µg/m³]	<i>r</i>²	Referenz [µg/m³]	Prüfling [µg/m³]	Differenz [µg/m³]
1	1.055	0.057	0.10	0.29	0.995	7.8	8.3	0.5
2	0.928	0.067	0.24	0.29	0.976	5.7	5.5	-0.2
3	1.023	0.024	0.04	0.28	0.999	17.9	18.3	0.5
4	1.200	0.210	0.49	0.29	0.999	17.9	22.0	4.1
5	<u>1.515</u>	0.501	<u>-0.72</u>	0.29	0.961	3.2	4.1	0.9
6	1.007	0.007	0.01	0.28	0.998	10.0	10.0	0.1
7	1.050	0.051	0.03	0.28	0.998	4.1	4.3	0.2
48	-	-	-	-	-	-	-	-
9	1.002	0.003	-0.18	0.28	0.994	5.3	5.2	-0.2
10	0.998	0.003	-0.01	0.28	0.995	6.4	5.6	-0.8
11	-	-	-	-	-	-	-	-
12	1.088	0.086	-0.08	0.28	0.998	6.4	6.9	0.5
13	1.017	0.018	0.06	0.29	0.998	12.8	13.1	0.3
14	1.068	0.070	0.09	0.28	0.997	4.7	5.1	0.4
15	1.175	0.175	0.02	0.28	0.997	3.3	3.9	0.6
16	-	-	-	-	-	-	-	-
17	0.967	0.029	0.22	0.29	<u>0.878</u>	3.4	3.5	0.1
18	-	-	-	-	-	-	-	-
19	1.066	0.068	0.08	0.28	0.992	3.7	4.0	0.3
20	0.998	0.003	0.00	0.28	0.999	9.8	9.8	0.0
21	-	-	-	-	-	-	-	-
22	1.030	0.029	-0.06	0.28	0.999	9.8	10.1	0.2
23	1.045	0.046	0.04	0.29	0.996	9.2	9.7	0.5
Mittelwert	1.068		0.02					
Stdabw.	0.129		0.23					

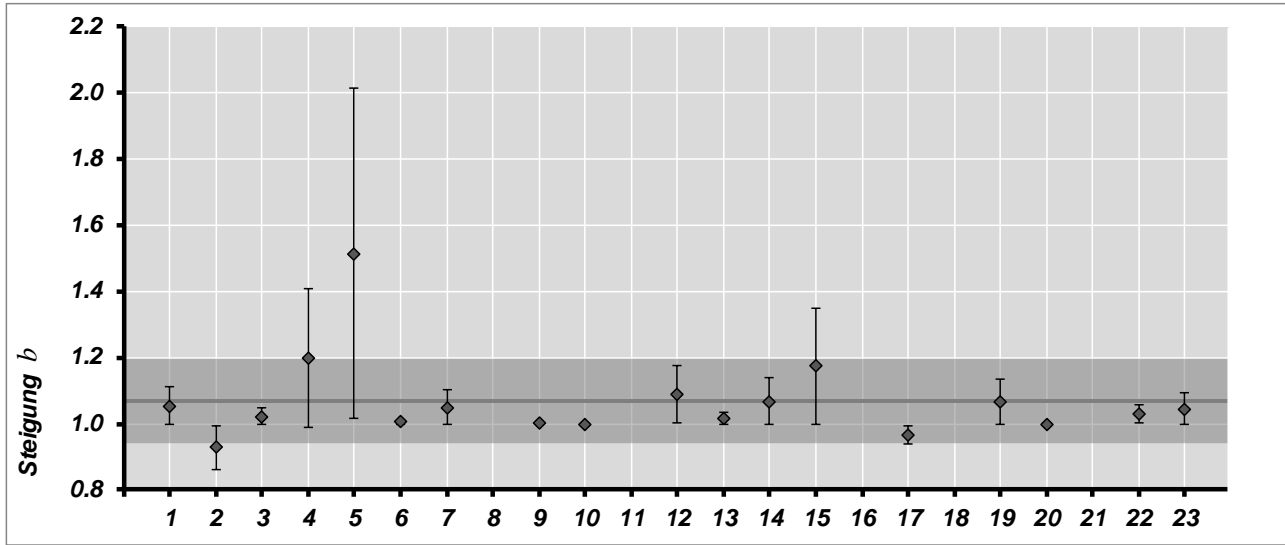


Abb. 27 Steigungen der Regressionsgeraden

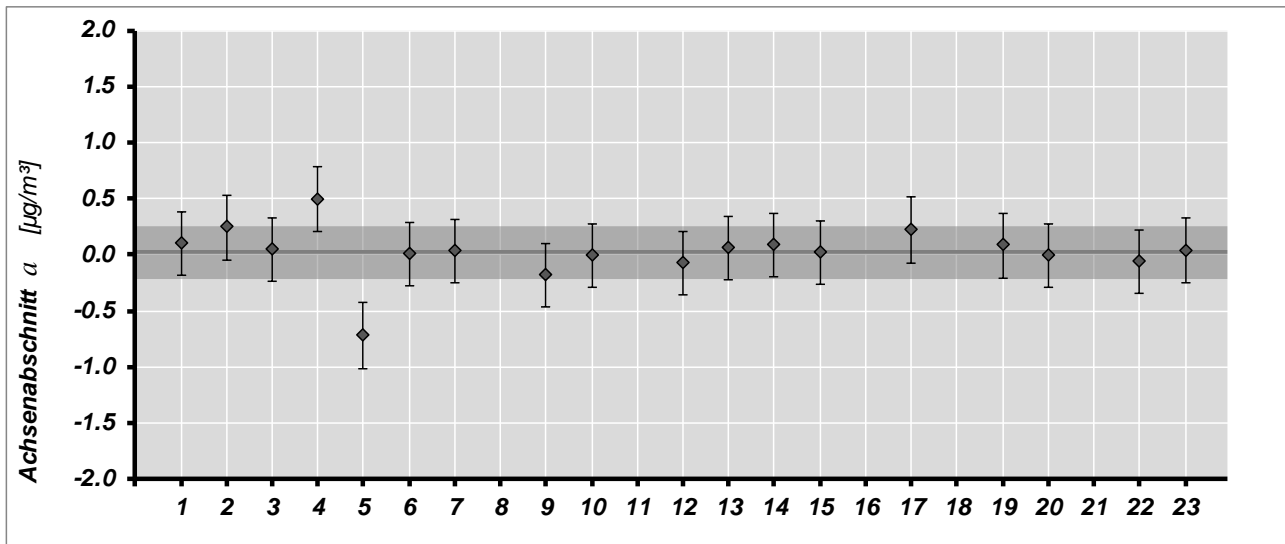


Abb. 28 Achsenabschnitte der Regressionsgeraden

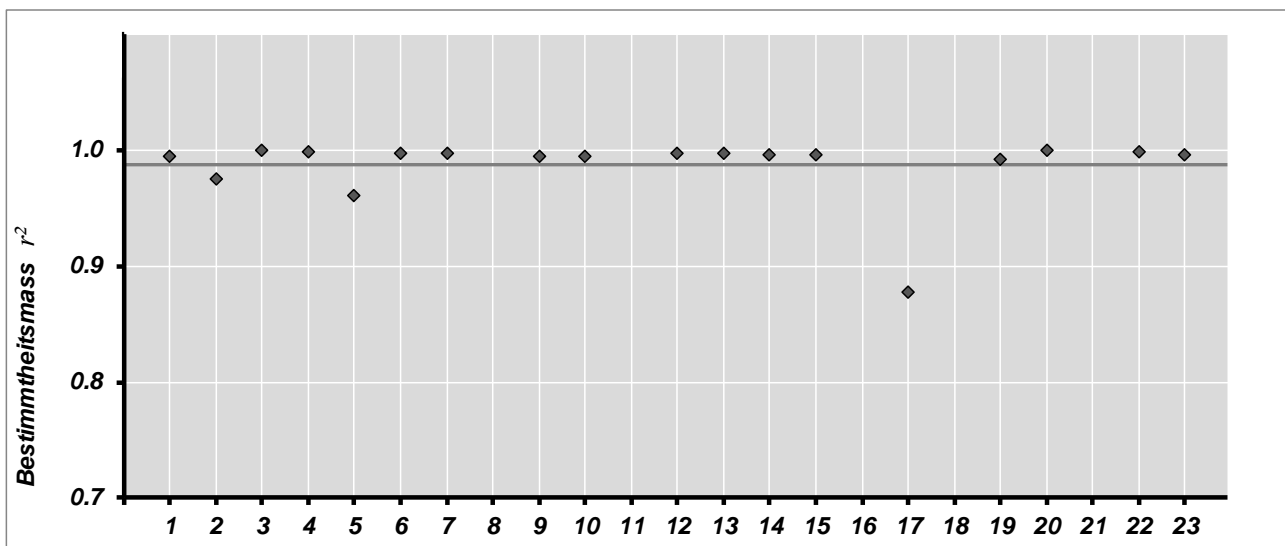


Abb. 29 Bestimmtheitsmasse der Regressionsgeraden

Bemerkungen

<i>Prüfling 4</i>	systematische Abweichung zum Referenzgerät
<i>Prüfling 5</i>	Gerät scheint zu driften, systematische Abweichung zum Referenzgerät
<i>Prüfling 15</i>	systematische Abweichung zum Referenzgerät
<i>Prüfling 17</i>	ungewöhnlich starke Streuung der Datenpunkte

5.5 Mittelwerte der Vergleichsmessungen

Werden die Mittelwerte der Vergleichsmessungen an Aussenluft von Referenzgeräten und Prüflingen betrachtet ergeben sich für die gasförmigen Parameter gute Übereinstimmungen. Etwas anders ist die Lage bei den Partikelmessungen: die geringe Zahl an Datenpunkten bei der Messung von Feinstaub PM10 und Probleme bei der Messung der Partikelanzahl führen zu einer höheren Streuung und systematischen Abweichungen zwischen Referenzgerät und Prüflingen. Die durchgezogene Linie stellt die 1:1-Linie dar.

5.5.1 Stickstoffdioxid

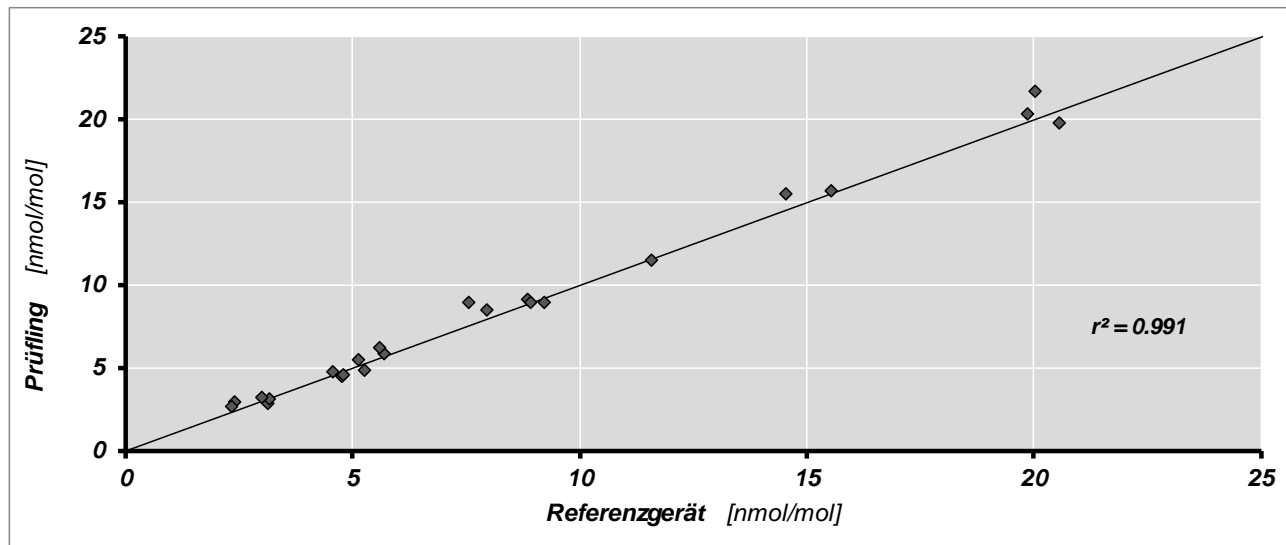


Abb. 30 Gegenüberstellung der Mittelwerte Stickstoffdioxid von Prüflingen und Referenzgerät aller Vergleichsmessungen

5.5.2 Ozon

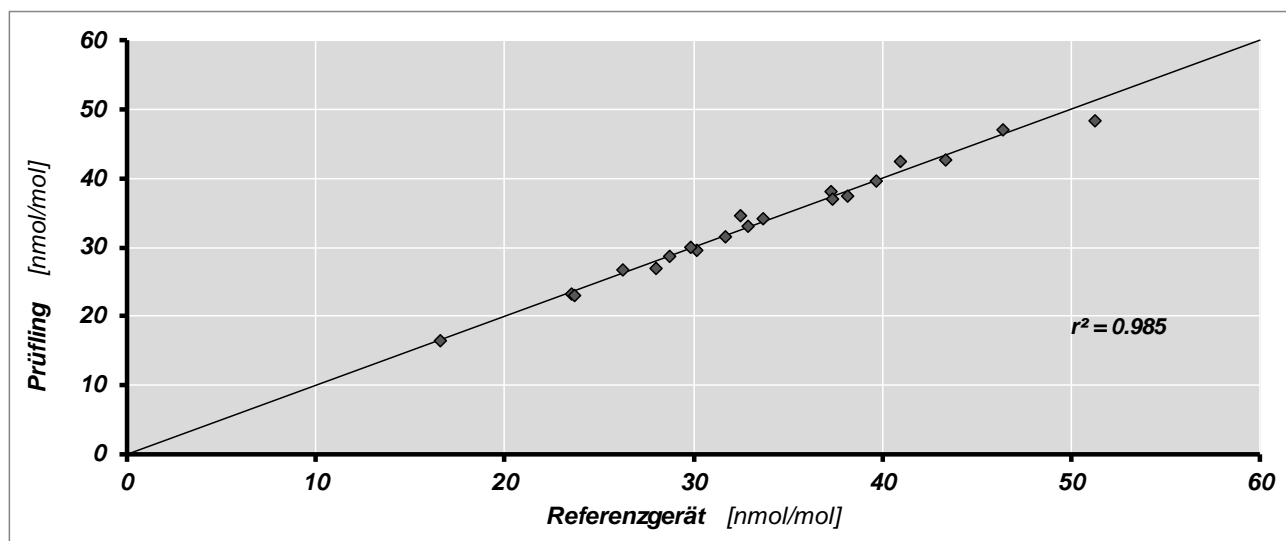


Abb. 31 Gegenüberstellung der Mittelwerte Ozon von Prüflingen und Referenzgerät aller Vergleichsmessungen

5.5.3 Feinstaub PM10 (HVS Digital DHA-80)

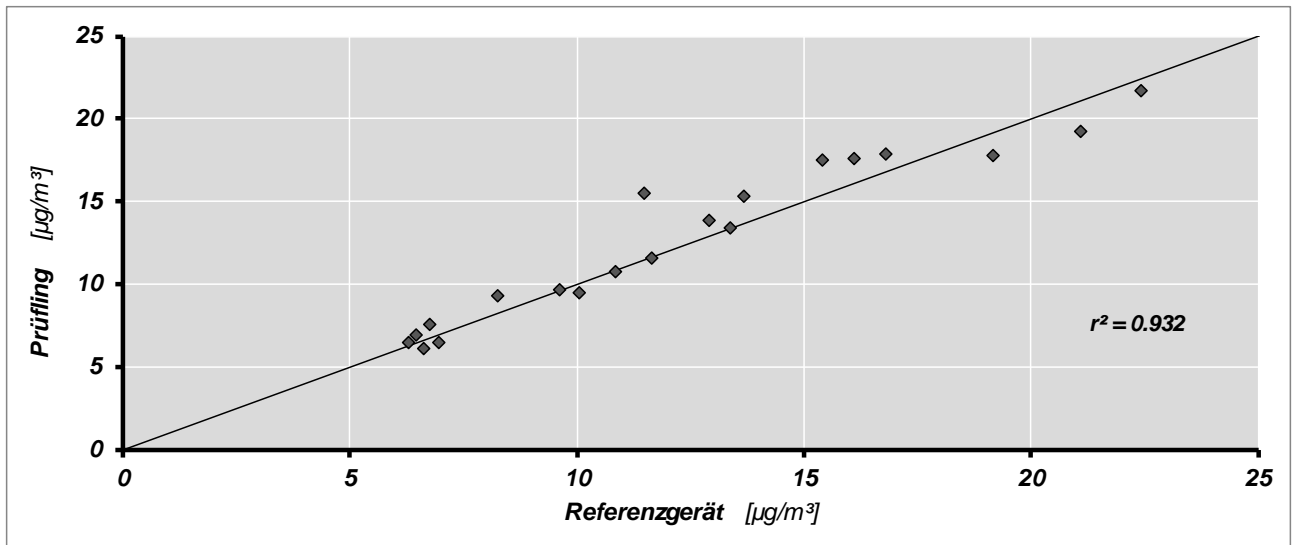


Abb. 32 Gegenüberstellung der Mittelwerte Feinstaub PM10 von Prüflingen und Referenzgerät (Digital DHA 80) aller Vergleichsmessungen (vgl. auch [9])

5.5.4 Feinstaub PM10 (Monitore)

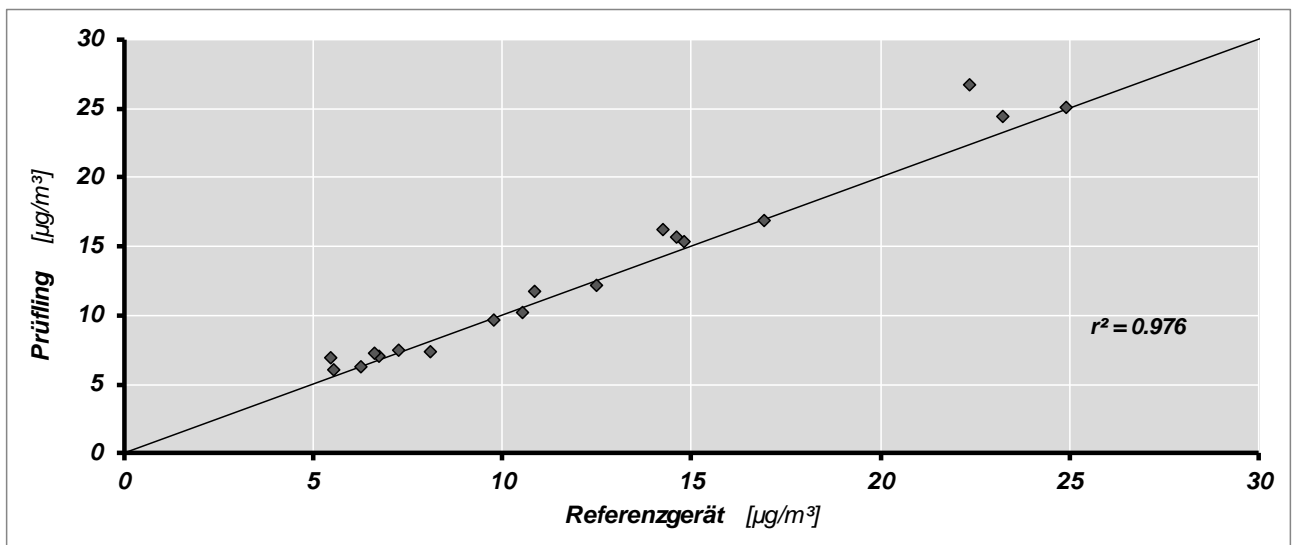


Abb. 33 Gegenüberstellung der Mittelwerte Feinstaub PM10 (Rohwerte) von Prüflingen und Referenzgerät aller Vergleichsmessungen (Palas Fidas, Horiba APDA 372)

5.5.5 Feinstaub PM2.5 (Monitore)

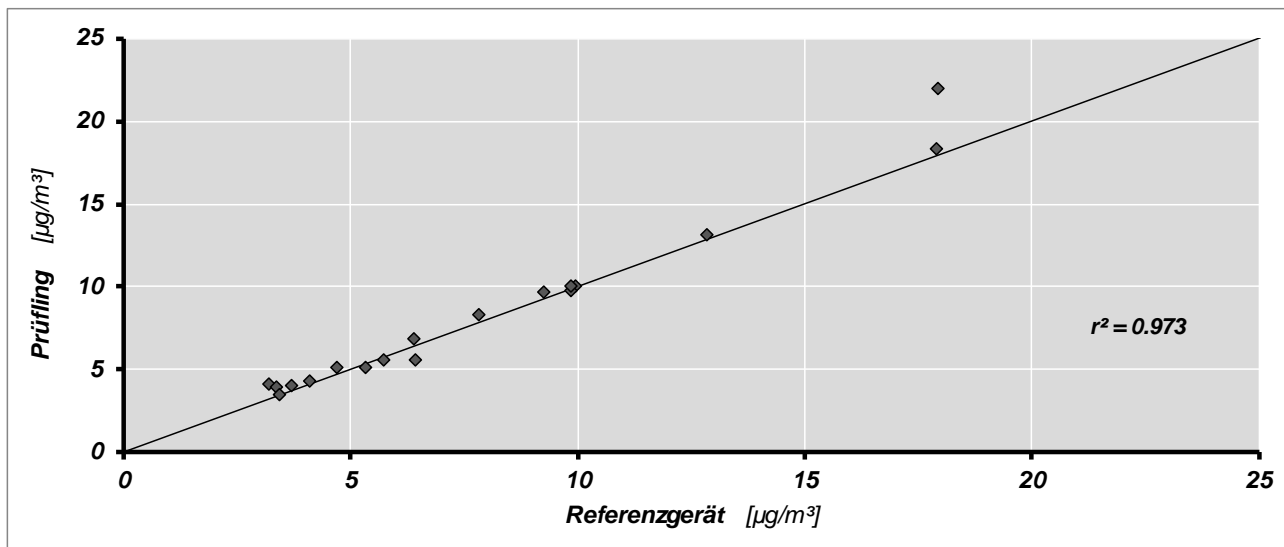


Abb. 34 Gegenüberstellung der Mittelwerte Feinstaub PM2.5 (Rohwerte) von Prüflingen und Referenzgerät aller Vergleichsmessungen (Palas Fidas, Horiba APDA 372)

6 Ringkontrollen im langjährigen Vergleich

Tab. 15 relative Vergleichsstandardabweichungen seit Beginn der regelmässig durchgeführten Ringkontrollen

Jahr	Stickstoffmonoxid	Stickstoffdioxid	Ozon	Fluss HVS	
1988	8.1%	-	14.0%		[10]
1990	5.7%	-	9.1%		[10]
1992	4.6%	-	6.1%		[11]
1994	4.9%	-	4.5%		[12]
1996	3.9%	4.5%	3.4%		[13]
1998	4.0%	3.5%	2.7%		[14]
2000	5.2%	7.0%	3.0%		[15]
2003	4.8%	3.1%	1.4%		[16]
2007	2.3%	3.7%	2.6%	1.6%	[17, 18]
2011 ⁷	1.5%	2.4%	2.0%	1.3%	[19]
2015	2.9%	2.7%	1.6%	2.0%	[20]
2019	2.8%	4.3%⁸	1.8%	1.5%	

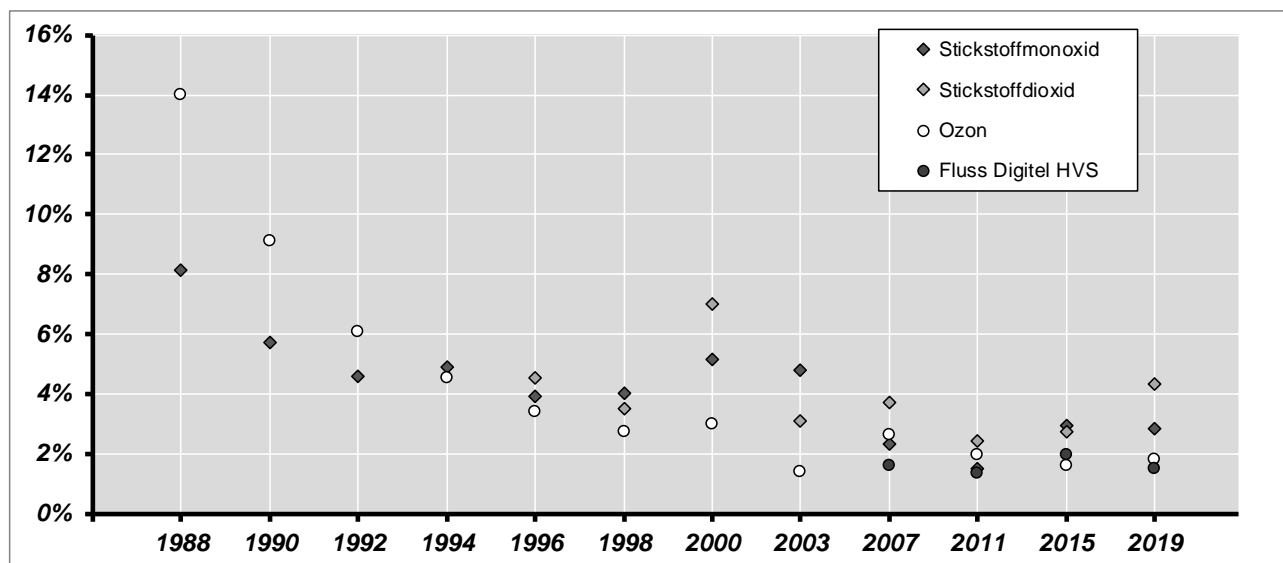


Abb. 35 Verlauf der relativen Vergleichsstandardabweichungen 1988 bis 2019

Der Verlauf der Vergleichsstandardabweichungen zeigt, dass das qualitativ hohe Niveau der Immissionsmessungen in der Schweiz in den letzten 20 Jahren gehalten werden konnte.

⁷ Im Verlauf der Auswertungen wurde festgestellt, dass für 2011 ursprünglich an Stelle der Vergleichsstandardabweichungen, die erweiterte Vergleichsstandardabweichung kommuniziert wurde. Die Daten wurden entsprechend korrigiert.

⁸ Die Verschlechterung im Fall der relativen Vergleichsstandardabweichung von Stickstoffdioxid kann zum Teil auf die Stabilisierungszeit der Permeationseinheit PoPS und das unruhige Verhalten nach der Neu-Ausmessung im Verlauf der Ringkontrolle (vgl. 7.5) zurückgeführt werden.

7 Auffälligkeiten

7.1 Gasphasentrationseffekte im Probenahmesystem

Ein wiederkehrendes Problem, das immer wieder im Verlauf der Ringkontrollen angetroffen wird, ist ein zu geringer Probenahmedurchsatz. Bei langer Aufenthaltszeit im Probenahmesystem können chemische Reaktionen ablaufen. In erster Linie betrifft es die schnelle Reaktion von Stickstoffmonoxid mit Ozon unter Bildung von Stickstoffdioxid.

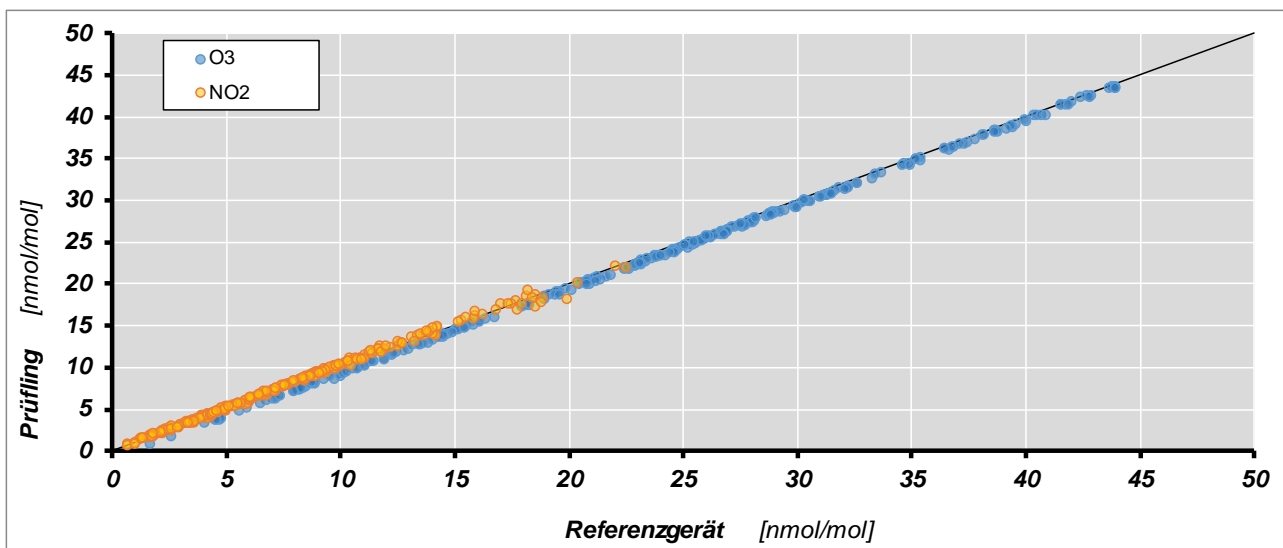
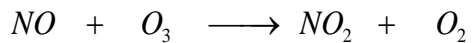


Abb. 36 Korrelation von Ozon und Stickstoffdioxid im Idealfall

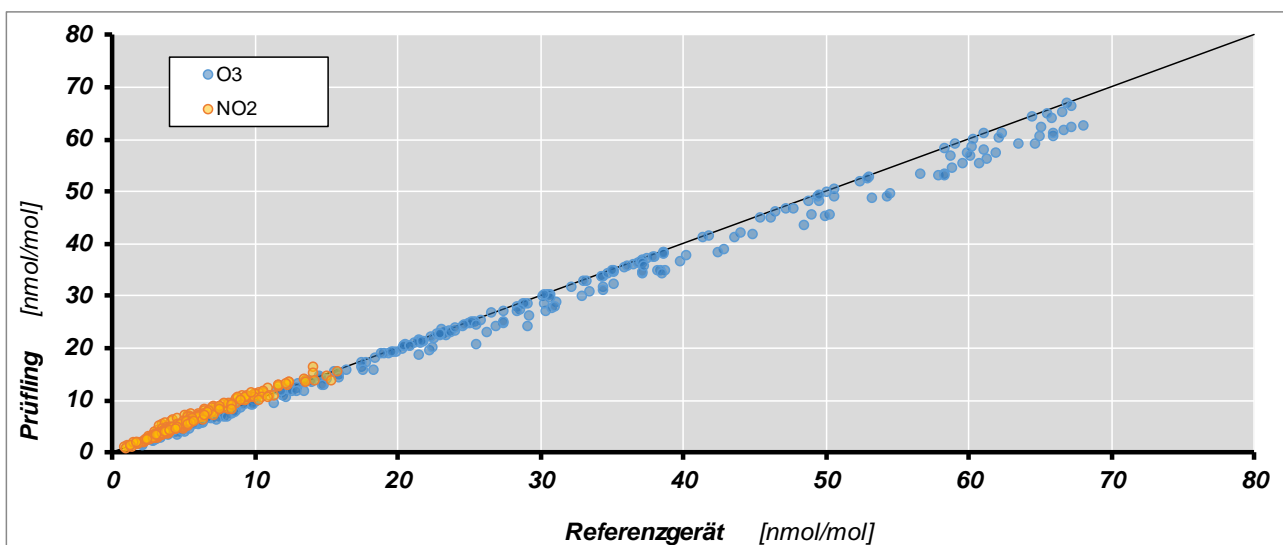


Abb. 37 Korrelation von Ozon und Stickstoffdioxid mit den typischen Anzeichen für einen zu langen Aufenthalt im Probenahmesystem

Ozon-Messwerte werden tendenziell unter-, Stickstoffdioxid-Messwerte überschätzt. Dieser Effekt kommt insbesondere an stark verkehrsexponierten Messorten zum Tragen, wenn entsprechend hohe Konzentrationen von Stickstoffmonoxid auftreten.

7.2 Stickstoffdioxid im Kalibrierigas

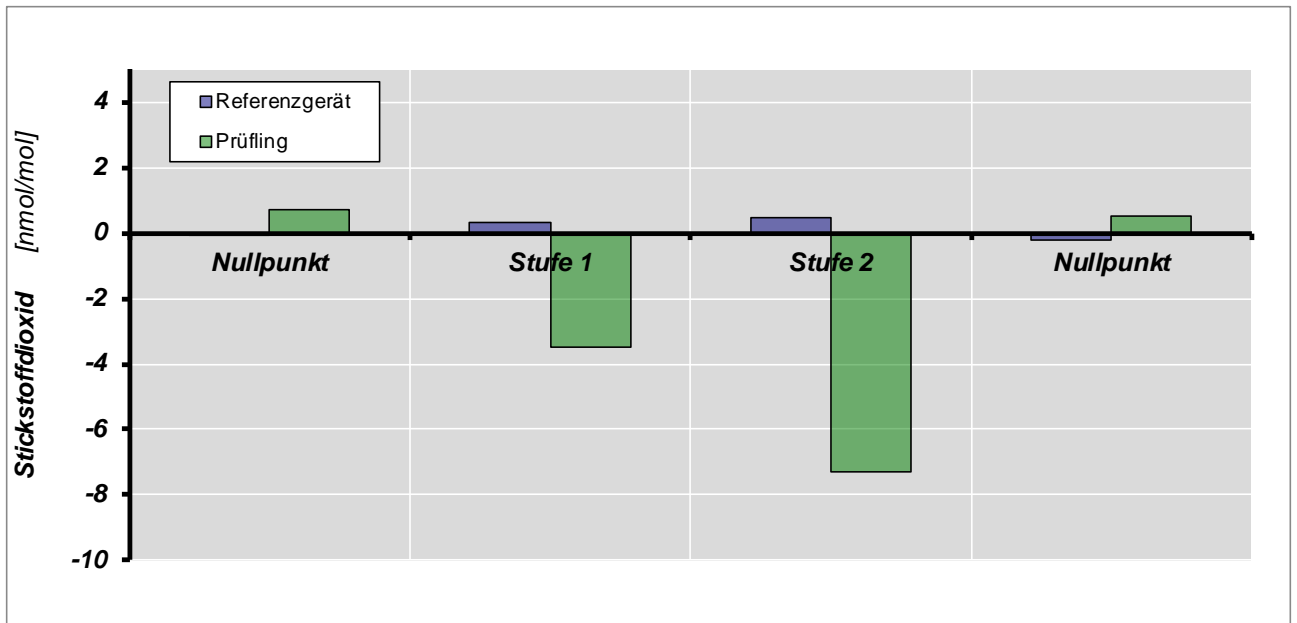


Abb. 38 „Wegkalibriertes“ Stickstoffdioxid des Kalibriergasgemischs der zu prüfenden Messstation

Negative NO_2 -Messwerte bei der Prüfgasaufgabe von Stickstoffmonoxid sind ein Hinweis auf das Vorhandensein von Stickstoffdioxid im Kalibriergasgemisch, das zur Kalibration des Prüflings eingesetzt wird.

7.3 Magnetventile

Magnetventile sind in jedem Messgerät Bauteile, die entweder sehr stark (Umschaltventile für die Messung) oder sehr wenig (Umschaltventile zur Kalibration) beansprucht werden. Bei ungünstigen Druckverhältnissen können Probleme entstehen [20]. In der diesjährigen Ringkontrolle war insbesondere das eingesetzte Referenzgerät davon betroffen.

Während die NO -Daten von Referenzgerät und Prüfling nahezu perfekt übereinstimmen, zeigt sich in den NO_x -Daten eine systematische Abweichung in der Steigung der Korrelation mit entsprechenden Folgen auf die NO_2 -Daten. Es zeigte sich zudem, dass sich dieses Verhalten zu einem bestimmten Zeitpunkt der Ringkontrolle, schlagartig änderte. Dies möglicherweise als Folge der starken Beanspruchung (Erschütterungen) der Geräte beim Transfer der Referenzstation (vgl. A3.1).

Die Ursache wird in nicht optimal schliessenden Magnetventilen der Analytoren vermutet. Verstärkt wurde der Effekt durch den grossen Differenzdruck, welcher durch die lange Probenahmeleitung der Ringkontrolle (14 m) verursacht wird.

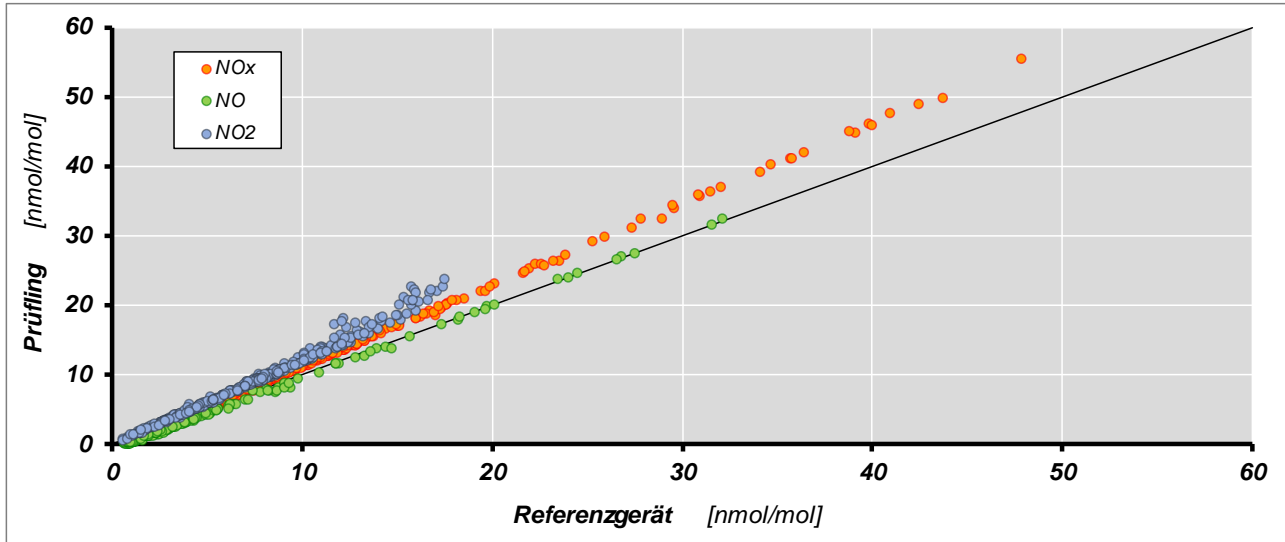


Abb. 39 Korrelationen NOx, NO und NO₂ einer Vergleichsmessung der Ringkontrolle 2019

Im Anschluss an die Ringkontrolle wurde das Verhalten mehrerer Stickoxid-Analysatoren in Bezug auf die erwähnte Problematik genauer untersucht.

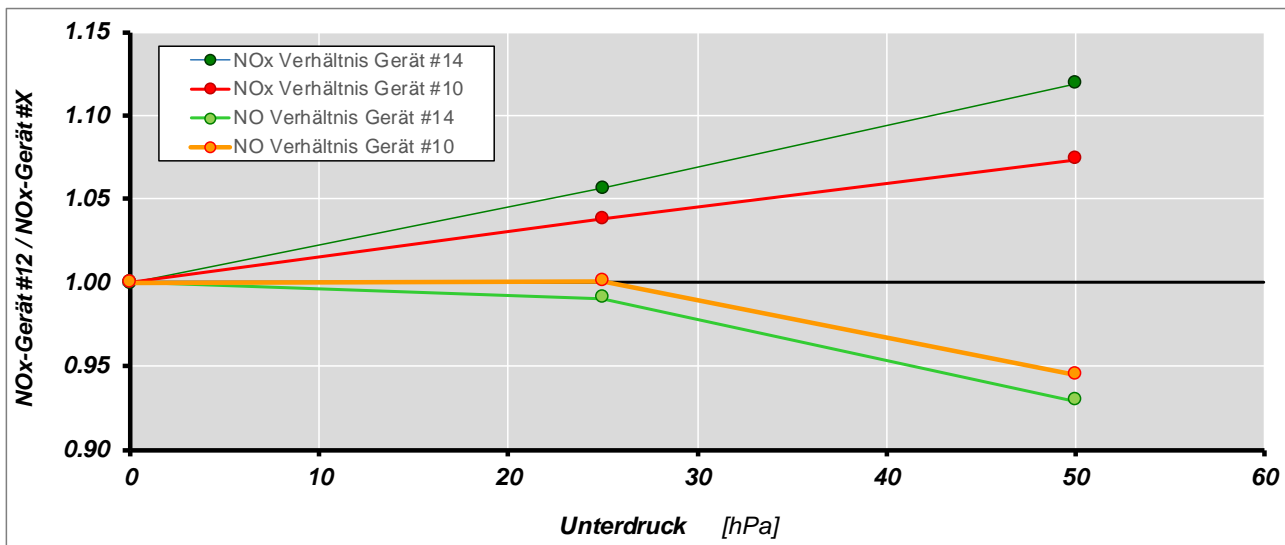


Abb. 40 Verhältnisse NOx und NO der Geräte #10 und #14 (in der Ringkontrolle eingesetzt) zum Gerät #12

Es zeigt sich eine klare Abhängigkeit der NOx-Daten vom Differenzdruck, der NO-Daten bei einem Differenzdruck > 25 hPa. Diese Abhängigkeit ist bei den untersuchten Geräten unterschiedlich.

Wir empfehlen allen Messnetzbetreibern, dieses Verhalten mit den Gerätelieferanten anzusprechen. Allenfalls lässt sich dieses Verhalten durch präventives, regelmäßiges Ersetzen von Magnetventilen (z.B. alle 3 Jahre) verhindern.

7.4 Undichtheit des Probenahmesystems der Referenzstation bei Vergleichsmessungen

Bei verschiedenen Vergleichsmessungen wurde in unterschiedlicher Masse mit Ozon versetzte Innenluft der Referenzstation ins Probenahmesystem eingesogen. Dies hat zur Folge, dass bei hohen Stickstoffmonoxid-Belastungen der Aussenluft durch das eingesogene Ozon zusätzlich Stickstoffdioxid gebildet wird.

Dieser Effekt kommt insbesondere bei hohen Stickoxid-Messwerten zum Tragen und führt dazu, dass sich die Korrelationsdaten (Steigung und Achsenabschnitt) deutlich verschlechtern (vgl. 5.4.1).

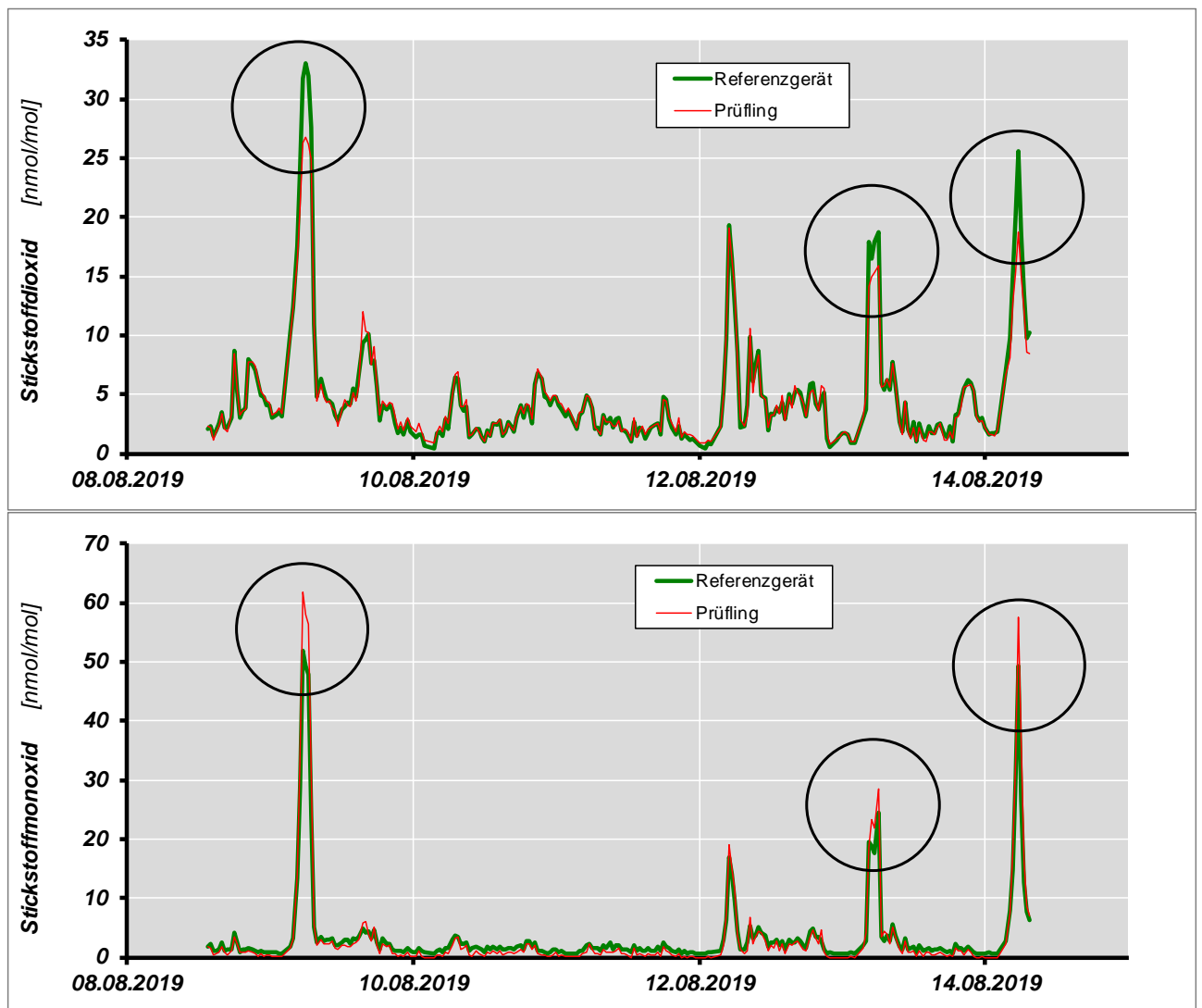


Abb. 41 Auswirkungen der Undichtheit des Probenahmesystems der Referenzstation auf die NO und NO₂-Messwerte einer Vergleichsmessung

7.5 Einlaufverhalten der Permeationseinheit (PoPS) des METAS

Die als Bezugsnormale eingesetzte Permeationseinheit zeigte in den ersten Wochen des Einsatzes ein ausgesprochenes Einlaufverhalten. Die Konzentration des Gasgemischs begann sich erst nach rund 7 Wochen Einsatz in der Ringkontrolle zu stabilisieren.

In Folge von Diskrepanzen zwischen kalibriertem Referenzwert und den Messwerten von Prüflingen und Referenzgerät im Verlauf der Prüfgasaufgaben wurde der Permeator nach der Hälfte der Ringkontrolle nochmals durch das METAS überprüft. Diese Störung des stabilisierten Systems schien sich in den folgenden Wochen ebenfalls bemerkbar zu machen.

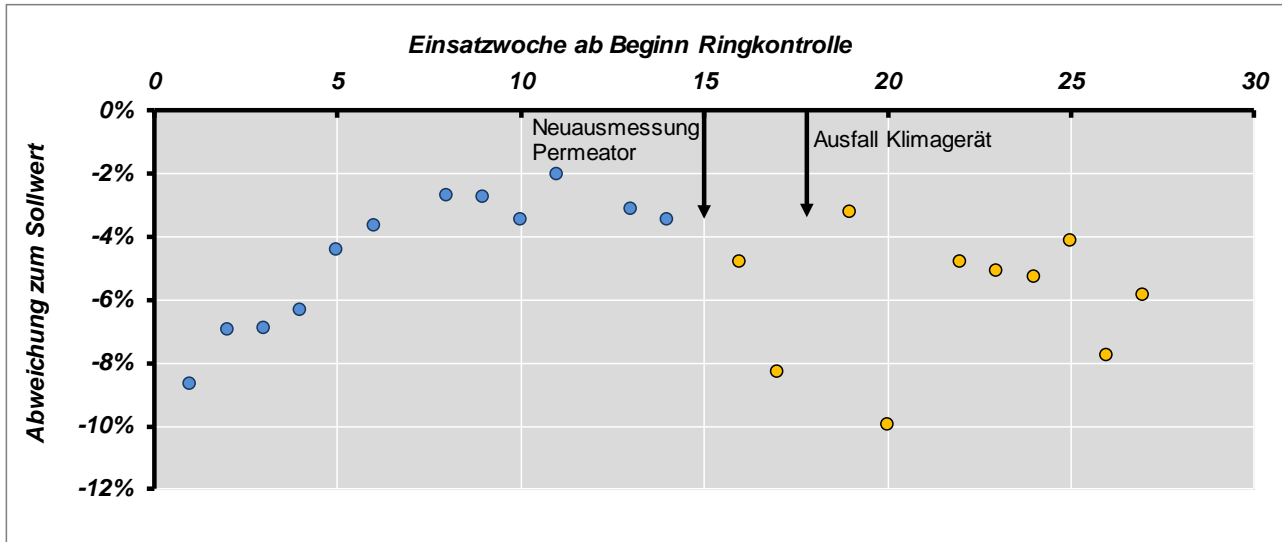


Abb. 42 Prozentuale Abweichung der NO₂-Prüfgasaufgaben des Referenzgeräts zum Sollwert in Abhängigkeit der Einsatzwoche

Das beobachtete Einlaufverhalten und die Instabilität nach der Neuausmessung tragen wesentlich zur erhöhten Vergleichsstandardabweichung von NO₂ bei. Um der Problematik des Einlaufverhaltens besser zu begegnen, wird in Zukunft der Stabilität des Permeators erhöhte Beachtung geschenkt.

8 Literatur

- [1] BAFU, Immissionsmessung von Luftfremdstoffen - Messempfehlungen, *Vollzug Umwelt, VU-5003-D*, 2004
- [2] BAFU und EMPA, Bezugsbedingungen bei Immissionsmessungen - Präzisierung und Erläuterung zu den Immissionsmessempfehlungen für Schwebstaubmessungen, 2004
- [3] METAS, Kalibrierzertifikat Vol-U-Meter, Nr. 232-22291, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2015
- [4] Carbagas, Kalibrierzertifikat Prüfgas NO Nr. 14498, SCS, Akkreditierungs-Nr. 009, 2018
- [5] METAS, Ringkontrolle 2019: Kalibrierung des NO₂- Bezugsnorm (METAS), Nr., Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2019
- [6] METAS, Kalibrierzertifikat Ozon, Nr. 232-32453, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2019
- [7] METAS, Kalibrierzertifikat Ozon, Nr. 232-34547, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2019
- [8] METAS, Kalibrierzertifikat Turbinenradialradgaszähler, Nr. 136-2488, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2001
- [9] Hannah Wey et al., Cercl'Air, High Volume Sampler Ringversuch, 2018
- [10] INFRAS, Ringversuche und Ringkalibrationen als Mittel der Qualitätssicherung, Zürich, 1993
- [11] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly, Ringkalibrationen in der Schweiz, Sommer 1992, Zürich/Chur, 1992
- [12] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly und Hanspeter Lötscher, Bericht Ringkontrolle 1994 in der Schweiz, Zürich/Chur, 1995
- [13] INFRAS, Ringversuch Immissionsmessungen 1996 in Bern, Zürich, 1997
- [14] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly et al., Ringkontrolle 1998 in der Schweiz, Zürich/Brugg/Chur, 1999
- [15] INFRAS, Ringversuch Immissionsmessungen 2000 in Basel, Zürich/ Bern, 2001
- [16] René Kull et al., Ringkontrolle 2003 in der Schweiz, Oftringen, 2004
- [17] UGZ, Ringkontrolle 2007, Zürich, 2008
- [18] Jürg Brunner, Field Intercomparison of Air Quality Measurements in Switzerland, *Chimia*, **63**, (10), 661 - 664, 2009
- [19] UGZ, Ringkontrolle 2011, Zürich, 2011
- [20] Jürg Brunner und Noël Rederlechner, Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich (UGZ), Ringkontrolle 2015, Zürich, 2015

Anhang

A1 Überprüfung der eingesetzten Ozon-Normale

Die eingesetzten Ozon-Bezugsnormale wurden nach Abschluss der Ringkontrolle mittels einer Prüfgasaufgabe auf ein kalibriertes Ozon-Messgerät untereinander verglichen. Die Differenzen zwischen den Normalen waren minimal.

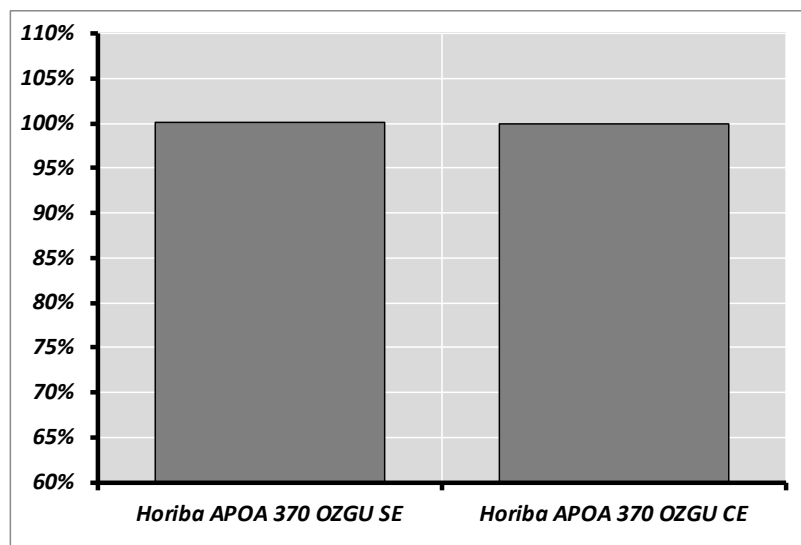


Abb. 43 Vergleich der Ozonaufgabe der beiden in der Ringkontrolle eingesetzten Normale untereinander (nach Abschluss der Ringkontrolle) in Prozent des Sollwerts

A2 Vergleichsstandardabweichungen der Referenzgeräte

Stickstoffmonoxid ($n=10$, $p=23$)

Soll Stoffmengenanteil	nmol/mol	0.00	164.50	327.01
Standardunsicherheit	nmol/mol	0.50	1.09	2.17
rel. Standardunsicherheit	%	-	0.57	0.57
Mittelwert Referenzgerät	nmol/mol	0.59	165.06	326.88
Standardabweichung	nmol/mol	0.15	0.65	1.27
Minimalwert	nmol/mol	0.33	163.56	324.18
Maximalwert	nmol/mol	1.02	166.53	329.95
s_r	nmol/mol	0.27	0.47	0.47
s_L	nmol/mol	0.13	0.64	1.27
Vergleichsstdabweichung s_R	nmol/mol	0.30	0.79	1.35
in % des Mittelwerts	%	-	0.48	0.41
Vertrauensbereich 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$)	nmol/mol	0.60	1.58	2.70
in % des Mittelwerts	%	-	0.95	0.83

Stickstoffdioxid (n=10, p=22)

Soll Stoffmengenanteil	nmol/mol	0.00	68.10
Standardunsicherheit	nmol/mol	0.50	1.85 ⁹
rel. Standardunsicherheit	%	-	2.72
Mittelwert Referenzgerät	nmol/mol	-0.02	64.57
Standardabweichung	nmol/mol	0.23	1.49
Minimalwert	nmol/mol	-0.41	61.30
Maximalwert	nmol/mol	0.45	66.71
s_r	nmol/mol	0.33	0.42
s_L	nmol/mol	0.20	1.51
Vergleichsstdabweichung s_R	nmol/mol	0.38	1.57
in % des Mittelwerts	%	-	2.43
Vertrauensbereich 95% (t_{p,α^*s_R})	nmol/mol	0.77	3.14
in % des Mittelwerts	%	-	4.87

Ozon (n=10, p=20)

Soll Stoffmengenanteil	nmol/mol	0.00	23.32	45.69	65.69	96.33
Unsicherheit	nmol/mol	0.50	1.21	1.49	1.82	2.39
rel. Standardunsicherheit	%	-	5.21	3.27	2.76	2.48
Mittelwert Referenzgerät	nmol/mol	-0.14	23.44	45.88	65.95	96.65
Standardabweichung	nmol/mol	0.52	0.35	0.55	0.71	0.96
Minimalwert	nmol/mol	-1.01	22.70	44.69	64.28	94.63
Maximalwert	nmol/mol	0.89	24.01	46.74	67.15	98.19
s_r	nmol/mol	0.09	0.14	0.12	0.13	0.19
s_L	nmol/mol	0.52	0.34	0.54	0.71	0.96
Vergleichsstdabweichung s_R	nmol/mol	0.53	0.37	0.56	0.72	0.97
in % des Mittelwerts	%	-	1.58	1.22	1.10	1.01
Vertrauensbereich 95% (t_{p,α^*s_R})	nmol/mol	1.05	0.74	1.12	1.45	1.95
in % des Mittelwerts	%	-	3.16	2.44	2.20	2.02

A3 Korrekturen an den Daten der Referenzgeräte**A3.1 Stickoxide**

Im Verlauf der Ringkontrolle wurde bei den Stickstoffdioxid-Vergleichsmessungen deutliche Differenzen zwischen Prüflingen und Referenzgerät festgestellt. Um eine Fehlfunktion des Referenzgeräts ausschliessen zu können, wurde ein Vergleichsgerät installiert. Es zeigte sich, dass bei den NO_x-Daten systematische Abweichungen auftraten, die NO-Messung war nicht betroffen (vgl. Abb. 44). Ursache für die Abweichung scheint das Umschaltventil zwischen NO_x- und NO-Messung im Referenzgerät zu sein, welches bei dem hohen Differenzdruck an der Probenahme nicht mehr korrekt funktionierte.

⁹ asymmetrische Unsicherheit – Mittel aus den beiden Unsicherheitsangaben eingesetzt [5]

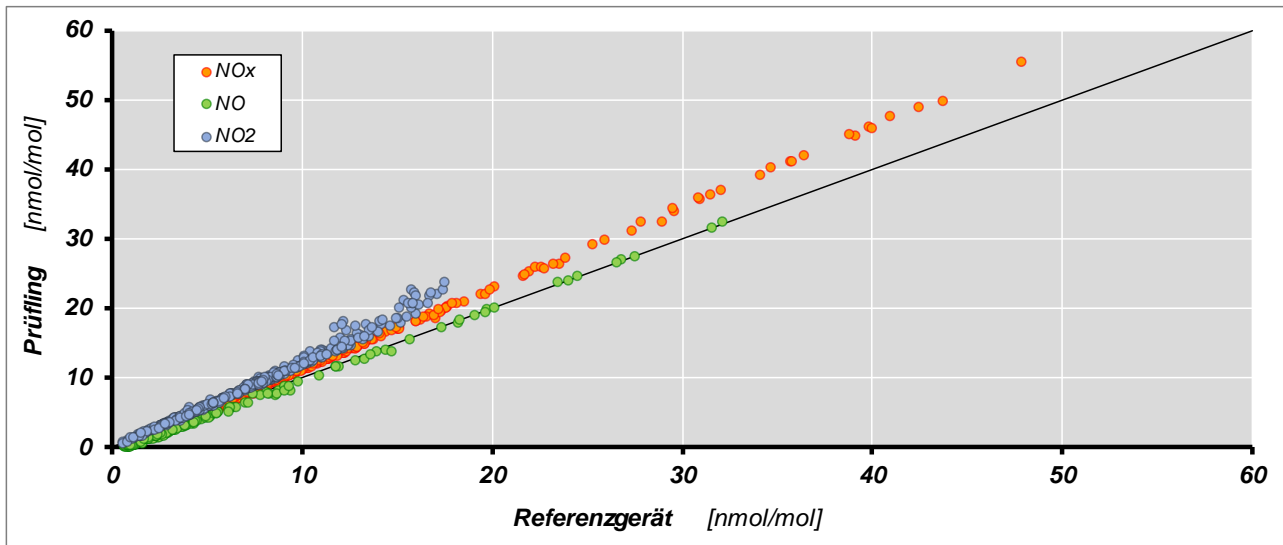


Abb. 44 Korrelationen der NO_x, NO und NO₂-Werte einer Vergleichsmessung vor der Korrektur.

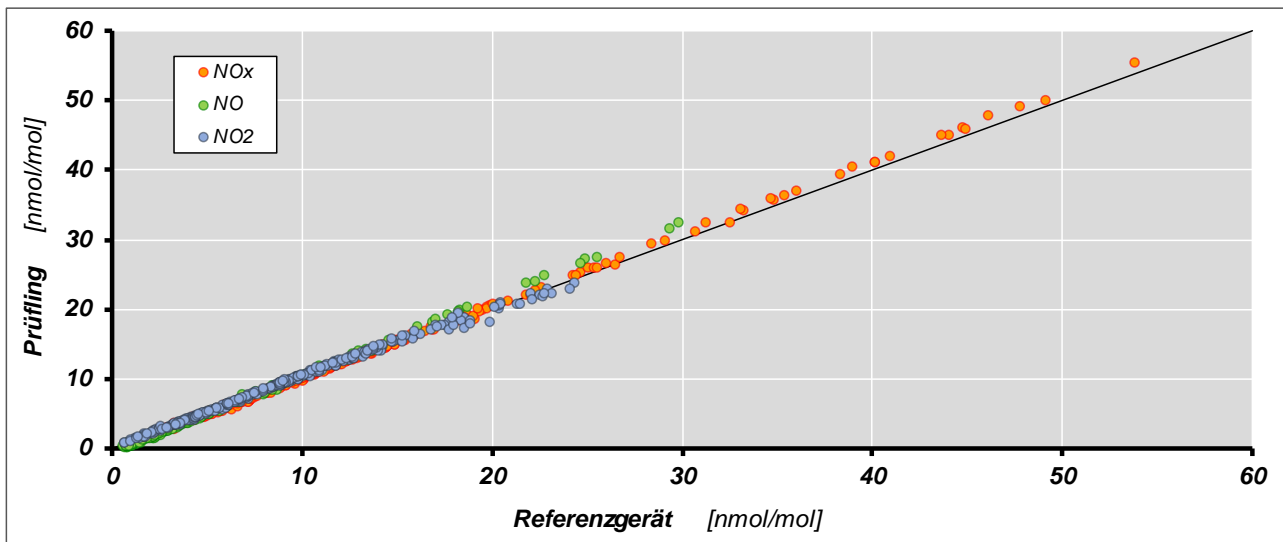


Abb. 45 Korrelationen der NO_x, NO und NO₂-Werte einer Vergleichsmessung nach der Korrektur.

Weiter wurde festgestellt, dass sich dieses Verhalten im Verlauf der Ringkontrolle von einem Moment zum anderen änderte. Möglicherweise führten Erschütterungen während eines Transfers zu dem geänderten Verhalten.

Es wurden Vergleichsmessungen des eingesetzten Referenzgeräts mit einem baugleichen zweiten Analysator vor und nach der Ringkontrolle durchgeführt. Auf der Basis der Ergebnisse dieser Vergleiche wurden die Messwerte des Referenzgeräts der durchgeführten Vergleichsmessungen wie folgt korrigiert (vgl. Abb. 45):

Beginn Ringkontrolle bis zur Änderung des Verhaltens

$$NO_{x,korr} = 1.0545 \cdot NO_x$$

$$NO_{korr} = 1.0267 \cdot NO$$

$$NO_{2,korr} = NO_{x,korr} - NO_{korr}$$

Rest der Ringkontrolle

$$NOx_{korr} = 1.1266 \cdot NOx - 0.0839$$

$$NO_{korr} = 0.9276 \cdot NO + 0.017$$

$$NO_{2,korr} = NOx_{korr} - NO_{korr}$$

A3.2 Ozon

Nach Abschluss der Ringkontrolle wurde im Probenahmesystem der Ringkontrolle eine Schott-Dichtung entdeckt, deren Teflon-Ring umgefaltet war. Dies führte dazu, dass etwas mit Ozon angereicherte Innenraumluft in die Probenahme gesogen wurde. Die genauere Untersuchung der Vergleichsmessungen der Ringkontrolle zeigte, dass dies an einigen Vergleichsorten in unterschiedlichem Ausmass ebenfalls der Fall war.

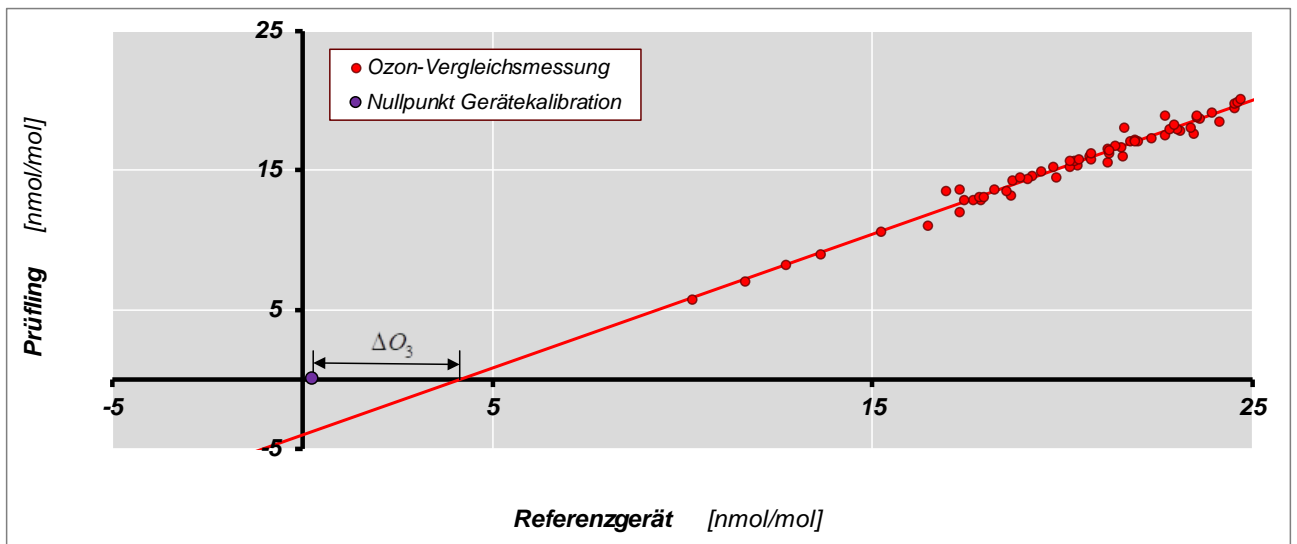


Abb. 46 Basis der Ozon-Datenkorrektur der Vergleichsmessungen

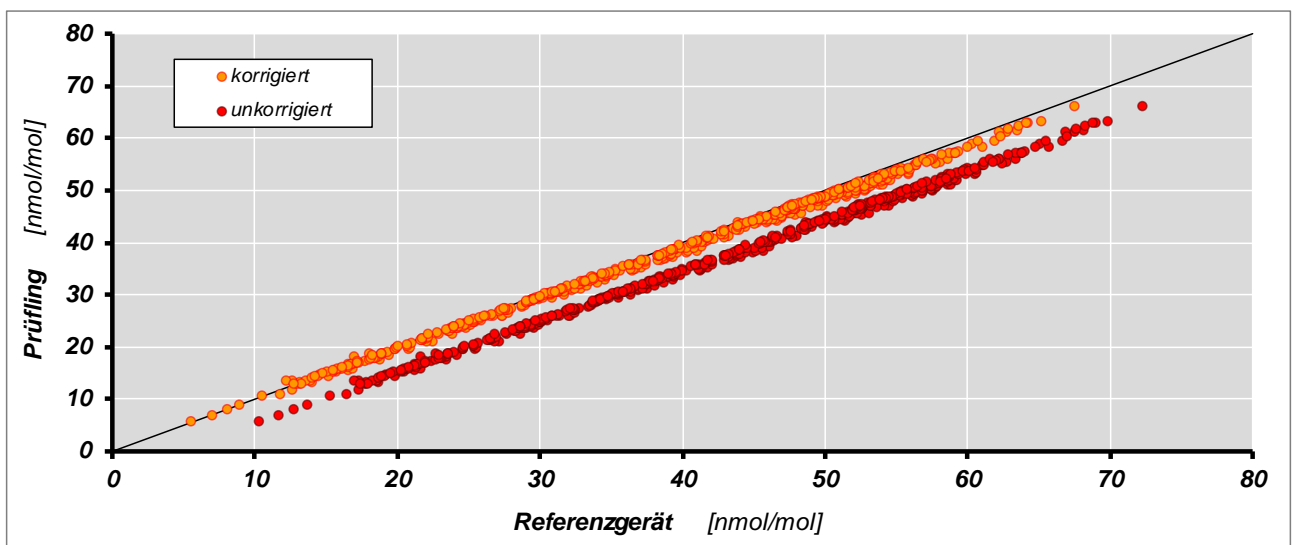


Abb. 47 Datenkorrektur der am stärksten von der Undichtheit betroffenen Vergleichsmessung

$$O_{3\text{korr}} = O_3 - \Delta O_3$$

Dies äusserte sich in einem systematischen Offset der Daten des Referenzgeräts zum Prüfling. Die Daten des Referenzgeräts an den betroffenen Orten der Ringkontrolle wurden auf der Basis des Nullpunkts der jeweiligen Kalibrationen nach dem Transfer der Referenzstation und dem Nulldurchgang der Korrelation mit dem Prüfling korrigiert.

A4 Ozonverluste der Ozon-Prüfgasaufgabe

In Folge der langen Aufgabelitung (14 m) bei der Prüfgasaufgabe von Ozon und einem entsprechenden Ozonverlust wurde dieser für die Auswertung jedes Prüflings berücksichtigt.

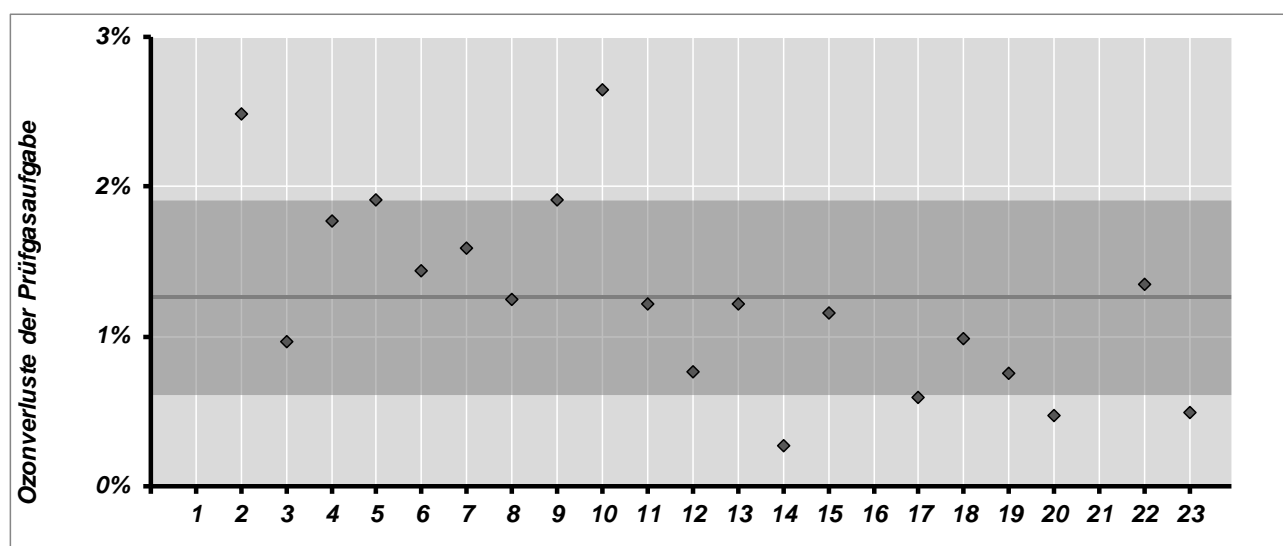


Abb. 48 Ozonverluste der Prüfgasaufgaben

A5 Stoffmengenanteile der Prüfgasaufgaben

Stickstoffmonoxid	Nullpunkt	0.0 ± 0.5 nmol/mol
	Stufe 1	164.5 ± 2.2 nmol/mol
	Stufe 2	326.9 ± 4.3 nmol/mol
Stickstoffdioxid	Nullpunkt	0.0 ± 0.5 nmol/mol
	Stufe 1	68.1 ± 1.7 nmol/mol
Ozon	Nullpunkt	0.0 ± 2.2 nmol/mol
	Stufe 1	$22.4 - 25.3 \pm 1.2$ nmol/mol
	Stufe 2	$44.2 - 51.3 \pm 1.6$ nmol/mol
	Stufe 3	$62.5 - 77.9 \pm 2.0$ nmol/mol
	Stufe 4	$93.9 - 103.6 \pm 2.5$ nmol/mol