

## Ringversuch zur Immissionsmessung 2017



Auswertung des Ringversuchs für NO/NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub>



# RINGVERSUCH ZUR IMMISSIONSMESSUNG 2017

Auswertung des Ringversuchs  
für NO/NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub>

Endbericht

Marina Fröhlich  
Nicole Klösch  
Andreas Wolf

REPORT  
REP-0653

Wien, 2018

Eignungsprüfungsstelle akkreditiert von Akkreditierung Austria gemäß ÖVE/ÖNORM ISO/IEC 17043,  
Identifikationsnummer 0200, durch den Bescheid des BMDW vom 17.05.2017 (GZ.: BMWFW-92.231/0003-II/12/2017)  
für den unter gemäß [www.bmdw.gv.at](http://www.bmdw.gv.at) veröffentlichten Akkreditierungsumfang

Firmenbuchgericht: Handelsgericht Wien; Firmenbuchnummer: FN 1870105; DVR 0492221  
Bankverbindung: Erste Bank, Kto. Nr. 822-133-328/00, BLZ: 20111, IBAN: AT 742011182213332800, BIC: GIBAATWWXXX



**Anbieter von Eignungsprüfungen**

Umweltbundesamt GmbH

Spittelauer Lände 5

1090 Wien

Telefon: +43-(0)1-31304-5514

Telefax: +43-(0)1-31304-5800

Internet: <http://www.umweltbundesamt.at/>

**Autoren**

Marina Fröhlich

Nicole Klösch

Andreas Wolf

**Leitung Eignungsprüfungen**

Siegmond Böhmer

Telefon: +43-(0)1-31304-5514

**Koordination Eignungsprüfungen**

Marina Fröhlich

Telefon: +43-(0)1-31304-5862

**Genehmigung/Freigabe des Berichts**

Leitung Eignungsprüfungen: Siegmund Böhmer

**Art des Berichts und Ausgabedatum:**

Endbericht; April 2018

**Lektorat**

Maria Deweis

**Satz/Layout**

Manuela Kaitna

**Umschlagbild**

© Umweltbundesamt

Weitere Informationen zu Umweltbundesamt-Publikationen unter: <http://www.umweltbundesamt.at/>

**Impressum**

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH  
Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich

Eigenvervielfältigung

*Das Umweltbundesamt druckt seine Publikationen auf klimafreundlichem Papier*

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2018

Alle Rechte vorbehalten

ISBN 978-3-99004-471-1

# INHALT

	ZUSAMMENFASSUNG .....	5
	SUMMARY .....	6
1	EINLEITUNG .....	7
2	ABLAUF DES RINGVERSUCHS .....	8
3	KONZENTRATIONSVERLAUF .....	11
4	BEWERTUNG DER ERGEBNISSE .....	12
5	AUSWERTUNG DER DATEN .....	17
5.1	z'-score Auswertung .....	17
5.2	En-Nummer Auswertung .....	23
5.3	Bias und Messunsicherheit .....	29
6	RÉSUMÉ UND AUSBLICK .....	40
7	LITERATURVERZEICHNIS .....	41
	ANHANG A: RÜCKFÜHRUNG DER REFERENZWERTE .....	42
A1	Messgeräte zur Ermittlung der Referenzwerte und metrologische Rückführbarkeit .....	43
A2	Überprüfung der Stabilität und Homogenität der Prüfgasmischungen .....	43
	ANHANG B: VALIDIERUNG DER REFERENZWERTE .....	44
	ANHANG C: BERICHTETE WERTE .....	46
	ANHANG D: FRAGEBÖGEN ZUM RINGVERSUCH .....	68
	ANHANG E: VORBEREITUNG DER RINGVERSUCHSANLAGE FÜR GASFÖRMIGE LUFTSCHADSTOFFE .....	95
E1	Eingesetzte Referenzmessgeräte .....	95
E2	Herstellung der Prüfgegenstände .....	95
E3	Dokumentation der Umgebungsbedingungen .....	95
E4	Überprüfung von Homogenität und Stabilität .....	95
E5	Berechnung der Messunsicherheit der Referenzwerte .....	97



## ZUSAMMENFASSUNG

Mitte Oktober 2017 organisierte das Umweltbundesamt in seiner Funktion als nationales EU-Referenzlabor einen Ringversuch für Betreiber von Immissionsmessnetzen. Ringversuche dienen dem Nachweis der Kompetenz in der Immissionsmessung. Es wurden Messungen zu den Luftschadstoffen Ozon ( $O_3$ ) und Stickstoffoxide ( $NO$  und  $NO_2$ ) durchgeführt.

### ***Ringversuch zur Immissionsmessung***

Die Ergebnisse aller 12 TeilnehmerInnen wurden den gleichen statistischen Auswerteverfahren unterzogen wie dies für die Ringversuche der europäischen Referenzlaboratorien vorgesehen ist: gemäß dem „Protocol for intercomparison exercises“, AQUILA Dokument N37.

### ***Auswerteverfahren***

Der Referenzwert wird vom Umweltbundesamt ermittelt und gegen den „robusten Mittelwert“ der Ergebnisse der TeilnehmerInnen (gemäß ISO 13528) getestet.

Bewertet wurden die Einhaltung eines allgemeinen ( $z'$ -score) und eines individuellen ( $E_n$ -Nummer) Schwellenwertes sowie die Messunsicherheit der Ergebnisse.

### ***Bewertungskriterien***

Die Ergebnisse des Ringversuchs 2017 sind insgesamt sehr zufriedenstellend und geben ein repräsentatives Bild vom Stand der Immissionsmesstechnik der TeilnehmerInnen.

### ***Ergebnisse des Ringversuchs***

Für die Komponente  $O_3$  wurden die vorgegebenen Leistungskriterien von allen Messgeräten bei allen Stoffmengenanteilen eingehalten; die Ergebnisse waren vollkommen zufriedenstellend bis zufriedenstellend.

Für die Komponente  $NO$  wurden die vorgegebenen Leistungskriterien bei allen Stoffmengenanteilen von allen Messgeräten eingehalten; die Ergebnisse waren vollkommen zufriedenstellend bis zufriedenstellend. Nur zwei teilnehmende Organisationen erhielten bei hohen Stoffmengenanteilen mehrmals a2- bzw. a3-Bewertungen (a3 =  $z'$ -score zufriedenstellend,  $E_n$ -Nummer überschritten, da die Messunsicherheit unterschätzt wurde). Ein/e TeilnehmerIn erhielt bei Nullgas einmal ein zufriedenstellendes Ergebnis (a3-Bewertung).

Beim Ringversuch 2017 waren auch die Ergebnisse von  $NO_2$  zufriedenstellend. Für diese Komponente hat der Großteil der Messgeräte vollkommen bis sehr zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Nur eine teilnehmende Organisation hatte bei einem Durchgang ein zufriedenstellendes Ergebnis zu verzeichnen. Eine Verbesserung bei den  $NO_2$ -Ergebnissen gegenüber dem Vorjahr ist deutlich erkennbar.

Im Allgemeinen wird festgehalten, dass sich die Messergebnisse bei den gasförmigen Ringversuchen seit 2010 stetig verbessert haben.

## SUMMARY

### ***interlaboratory comparison***

Mid-October 2017 the Umweltbundesamt, as national EU reference laboratory, organised an interlaboratory comparison for air quality network operators. The test was undertaken at the intercomparison facility of the Umweltbundesamt in Vienna for the pollutants ozone (O<sub>3</sub>) and nitrogen oxides (NO and NO<sub>2</sub>).

### ***evaluation of measurement results***

The results of all 12 participating organisations were interpreted using the same statistical evaluations as they are foreseen for interlaboratory comparisons of the European Air Quality Reference Laboratories – according the AQUILA document N37 „Protocol for intercomparisons exercises”.

The reference value of each run was assessed by Umweltbundesamt; its robustness was evaluated against the participants results (according to ISO 13528).

### ***criteria for evaluation***

The compliance with a common criterion (z'-score) and an individual criterion (E<sub>n</sub>-number as well as the measurement uncertainty were evaluated.

### ***results of evaluation***

Overall, the results of the proficiency testing of 2017 are highly satisfactory and present a representative picture of the latest air quality technics of the participants.

For O<sub>3</sub>, all participants complied with the required performance criteria at all concentrations and received fully satisfactory or very satisfactory results.

For NO all measurement results complied with the required performance criteria and provided good results. Two participating organizations were classified with several a3 evaluations (z'-score satisfactory, E<sub>n</sub>-number not ok, due to underestimation of the measurement uncertainty) an several a2 evaluations for high amounts of NO; one participating organization were classified with one a3 evaluation for zero gas.

During the proficiency testing 2017 the NO<sub>2</sub> results were satisfactory. The majority of analyzers achieved very good to satisfactory NO<sub>2</sub> results; just one participating organization were classified with one a3 evaluation. Compared to the results of the previous year an overall improvement for NO<sub>2</sub> measurement results is visible.

In general it should be noted, that the results of the proficiency testing have improved steadily since 2010.



# 1 EINLEITUNG

Gemäß der Messkonzept-Verordnung zum Immissionsschutzgesetz-Luft ist das Umweltbundesamt verpflichtet, den Betreibern von Luftmessnetzen in den Bundesländern in regelmäßigen Abständen Ringversuche zum Vergleich ihrer Messsysteme anzubieten.

Ziel eines Ringversuchs ist es, den Nachweis der Kompetenz (proficiency testing – Konformitätsbewertung nach ISO/IEC 17043) zu erbringen und den Erfahrungsaustausch unter den Teilnehmenden zu fördern. Dabei werden für die Auswertung die gleichen Kriterien verwendet wie in den Ringversuchen der europäischen Referenzlaboratorien. Dies ist dadurch gerechtfertigt, dass auch in diesen die Einhaltung der gesetzlichen Datenqualitätsziele überprüft wird. Wenn durch die nationalen Gesetze weitere Zwischenschritte der Luftgütemessungen eingeführt sind – in Österreich erheben z. B. 10 Messnetze Immissionsdaten – so sind die Anforderungen an die Daten, die Messnetze und die Qualitätssicherung ident zu den Anforderungen eines einzigen nationalen Messnetzes.

## ***Ziele eines Ringversuchs***

Vom 16. bis 19. Oktober 2017 wurden die Messsysteme von 12 teilnehmenden Organisationen an der Ringanlage des Umweltbundesamtes am Standort Handelskai getestet. Es wurden Messungen für die Luftschadstoffe Ozon (O<sub>3</sub>) und Stickstoffoxide (NO und NO<sub>2</sub>) durchgeführt.

## ***gemessene Luftschadstoffe***

Das Umweltbundesamt hat vom 13.06. bis 17.06.2016 im ERLAP – dem europäischen Referenzlabor für Luftschadstoffe im Joint Research Centre in Ispra – an einem Ringversuch für nationale Referenzlaboratorien für SO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub>, NO und NO<sub>2</sub> erfolgreich teilgenommen. Durch die Teilnahme des Umweltbundesamtes am Ringversuch konnten die Ergebnisse des vorliegenden Ringversuchs mit denen des ERLAP verknüpft werden.

Der Bericht gibt einen Überblick über den Ablauf des Ringversuchs, die teilnehmenden Organisationen und die eingesetzten Messgeräte. Die Bewertung und Auswertung der Ergebnisse werden in den Kapiteln 4 und 5 dargestellt und beschrieben.

## ***Aufbau des Berichtes***

Die Rückführung der Referenzwerte ist in Anhang A angeführt, die Ergebnisse der Validierung der Referenzwerte des Ringversuchs sind im Anhang B beschrieben. In Anhang C und Anhang D sind die berichteten Werte und die von den Mitwirkenden ausgefüllten Fragebögen wiedergegeben. Anhang E behandelt die Vorbereitung der Ringversuchsanlage für gasförmige Luftschadstoffe beim Ringversuch.

Die Identität, die Ergebnisse und die übermittelten technischen Informationen (Anhang D – Fragebögen zum Ringversuch) der TeilnehmerInnen unterliegen ausdrücklich nicht der Vertraulichkeit und werden im Bericht veröffentlicht.

## 2 ABLAUF DES RINGVERSUCHS

Der Ringversuch 2017 fand an der Ringanlage des Umweltbundesamtes am Standort Handelskai 102–112 im 20. Wiener Gemeindebezirk statt.

Abbildung 1:  
Lageplan der  
Ringversuchsanlage.  
(@ 2018 Google,  
Kartendaten)



### TeilnehmerInnen

Am Ringversuch nahmen MesstechnikerInnen der Luftmessnetze der Bundesländer Wien, Niederösterreich, Oberösterreich, Burgenland, Salzburg, Steiermark, Kärnten und Tirol sowie der LfU Bozen (Landesagentur für Umwelt Bozen) und FVT mbH (Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik) teil. Außerdem waren VertreterInnen der Infraserb Höchst aus Deutschland und der iC consulenten aus Wien beim Ringversuch vertreten (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1:  
Platznummern und  
Acronyme der am  
Ringversuch des  
Umweltbundesamtes  
mitwirkenden  
Organisationen.

Organisationen	Platznummer	Acronym in den Auswertungen
Umweltbundesamt Referenzwert (O <sub>3</sub> )	1	A
Amt der Burgenländischen Landesregierung	2	B
Amt der Salzburger Landesregierung	3	C
Amt der Niederösterreichischen Landesregierung	4	D
Amt der Kärntner Landesregierung	5	E
Magistratsabteilung 22 der Stadt Wien	6	F
LfU Bozen	7	G
Amt der Oberösterreichischen Landesregierung	8	H
iC consulenten	9	I
Amt der Steiermärkischen Landesregierung	10	J
Infraserb Höchst	11	K
FVT mbH	12	L
Amt der Tiroler Landesregierung	13	M
Umweltbundesamt Referenzwert (NO/NO <sub>2</sub> )	14	N

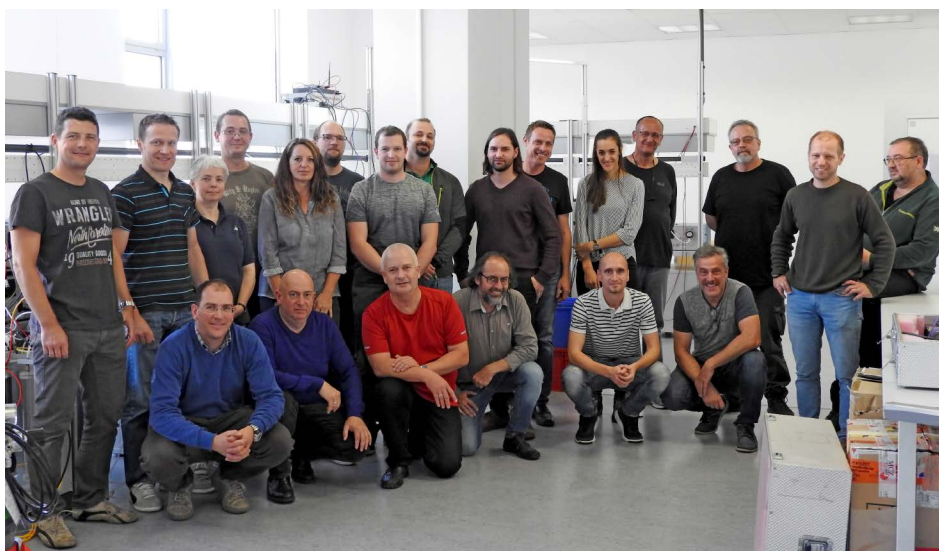
Die teilnehmenden Organisationen zogen per Los ihren nummerierten Arbeitsplatz an der Ringversuchsanlage (siehe Tabelle 1). Durch das Verteilen von Fragebögen wurden Angaben zu den verwendeten Messgeräten und Kalibrierstandards eingeholt. Vor dem Messbeginn jeder Komponente des Ringversuchs hatten die TeilnehmerInnen Gelegenheit, die Messgeräte mit ihren Standards zu kalibrieren. Alle verwendeten ihre eigene unabhängige Datenerfassung, wie sie auch im normalen Messbetrieb eingesetzt wird.

Am Arbeitsplatz 1 und 14 wurden die Referenzmessgeräte des Umweltbundesamtes aufgebaut und betrieben. Es wurden der NO/NO<sub>2</sub>-Referenzwert am Messplatz 14 und der O<sub>3</sub>-Referenzwert am Messplatz 1 ermittelt. Die Ergebnisse der Messungen der TeilnehmerInnen waren in Form von Halbstundenmittelwerten, einschließlich ihrer Messunsicherheiten, abzugeben.

### **Ablauf und Aufbau des Ringversuchs**

*Tabelle 2: Teilnehmende Organisationen und verwendete Gerätetypen.*

<b>Organisationen</b>	<b>Gerätetyp NO<sub>x</sub></b>	<b>Gerätetyp O<sub>3</sub></b>
Magistratsabteilung 22 der Stadt Wien	APNA-370	API T400
Amt der Burgenländischen Landesregierung	APNA-370	TE 49C
Amt der Salzburger Landesregierung	APNA-370	API-400E
Amt der Niederösterreichischen Landesregierung	APNA-370	APOA-370
Amt der Kärntner Landesregierung	Gerät defekt	TE 49i
LfU Bozen	APNA-370	TE 49i
Amt der Oberösterreichischen Landesregierung	APNA-370	TE 49i
iC consulanten	API T200	-
Amt der Steiermärkischen Landesregierung	APNA-370	APOA-370
Infraserv Höchst	APNA-370	TE 49i
FVT mbH	API T200	TE 49i
Amt der Tiroler Landesregierung	APNA-370	APOA-370
Umweltbundesamt (Referenz)	APNA-370	TE 49C



*Abbildung 2:  
VertreterInnen  
der teilnehmenden  
Organisationen  
und Personal der  
Eignungsprüfungsstelle.  
(© Umweltbundesamt)*



Während des Ringversuchs waren die Messgasleitungen der Messgeräte an die Ringleitung angeschlossen, welche jeweils 1,5 bzw. 2 Stunden mit unterschiedlichen Stoffmengenanteilen von Ozon, NO und NO<sub>2</sub> beschickt wurde. Den detaillierten zeitlichen Ablauf des Ringversuchs gibt Tabelle 3 wieder.

*Abbildung 3:  
Arbeitsplätze an der  
Ringanlage, Frontseite.  
(© Umweltbundesamt)*



*Abbildung 4:  
Konzentriertes Arbeiten  
der teilnehmenden  
Organisationen während  
des Ringversuchs.  
(© Umweltbundesamt)*



### 3 KONZENTRATIONSVERLAUF

Der genaue zeitliche Verlauf sowie die Konzentrationsdurchgänge sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Tabelle 3: Zeitlicher Ablauf und jeweiliger Stoffmengenanteil der Luftschadstoffe.

Beginn	Bezeichnung	Dauer (h)	Nullgas	NO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	O <sub>3</sub>
nmol/mol							
16.10.2017 09:00	Aufbau Einlaufen						
16.10.2017 13:00	Besprechung/Kalibrierung						
17.10.2017 11:00	NO/NO <sub>x</sub> /O <sub>3</sub> NG1	01:30	Start	0			
17.10.2017 12:30	NO/NO <sub>x</sub> 1	02:00		470	10	480	
17.12.2017 14:30	NO/NO <sub>x</sub> 2	02:00		420	60	480	
17.12.2017 16:30	NO/NO <sub>x</sub> 3	02:00		360	120	480	
17.12.2017 18:30	NO/NO <sub>x</sub> 4	02:00		470	10	480	
17.12.2017 20:30	NO/NO <sub>x</sub> /O <sub>3</sub> NG2	01:30		0			
17.12.2017 22:00	NO/NO <sub>x</sub> 5	02:00		450		450	
18.12.2017 00:00	NO/NO <sub>x</sub> 6	02:00		250	200	450	
18.12.2017 02:00	O <sub>3</sub> 1	02:00					200
18.12.2017 04:00	NO/NO <sub>x</sub> 7	02:00		250		250	
18.12.2017 06:00	NO/NO <sub>x</sub> 8	02:00		130	120	250	
18.12.2017 08:00	O <sub>3</sub> 2	02:00					120
18.12.2017 10:00	NO/NO <sub>x</sub> 9	02:00		125		125	
18.12.2017 12:00	NO/NO <sub>x</sub> 10	02:00		35	90	125	
18.12.2017 14:00	O <sub>3</sub> 3	02:00					90
18.12.2017 16:00	NO/NO <sub>x</sub> 11	02:00		80		80	0
18.12.2017 18:00	NO/NO <sub>x</sub> 12	02:00		35	45	80	
18.12.2017 20:00	O <sub>3</sub> 4	02:00					45
18.12.2017 22:00	NO/NO <sub>x</sub> 13	02:00		40		40	
19.12.2017 00:00	NO/NO <sub>x</sub> 14	02:00		20	20	40	
19.12.2017 02:00	O <sub>3</sub> 5	02:00					20
19.12.2017 04:00	NO/NO <sub>x</sub> 15	02:00		10	10	20	
19.12.2017 06:00	O <sub>3</sub> 6	02:00					10
19.12.2017 08:00	NO/NO <sub>x</sub> 16	02:00		20		20	
19.12.2017 10:00	NO/NO <sub>x</sub> 17, O <sub>3</sub> 7	02:00			20	20	40
19.12.2017 12:00	NO/NO <sub>x</sub> /O <sub>3</sub> NG3	01:30		0			
19.12.2017 13:30		01:30	Ende/ Kalibrierung				

Die Gasmischungen für den Ringversuch wurden durch Verdünnung von konzentrierten Gasen von NO mit Nullluft über thermische Massendurchflussregler (MFC) hergestellt. Mit dieser Methode können die erforderliche Bandbreite der Stoffmengenanteile der Komponenten angeboten und die Stabilität der Gasmischungen über die erforderliche Zeit gewährleistet werden. Ozonhaltige Gasmischungen wurden mittels Ozongenerator, NO<sub>2</sub> wurde durch Gasphasentitration von NO mit O<sub>3</sub> hergestellt.

#### Herstellung der Gasmischungen

## 4 BEWERTUNG DER ERGEBNISSE

Für die Beurteilung der Qualität der Ergebnisse ist ein Beurteilungsschema vorgegeben (siehe Abbildung 5).

### 3 Schritte der Auswertung

Die Ergebnisse von z'-score und der E<sub>n</sub>-Auswertung werden für die Bewertung herangezogen, wie im folgenden Flussdiagramm in den Schritten 1 und 2 dargestellt ist. Für alle Ergebnisse, die sowohl in der Auswertung des z'-scores als auch der E<sub>n</sub>-Nummer sehr gut abgeschnitten haben, erfolgt noch ein dritter Schritt. In diesem wird die Messunsicherheit des Ergebnisses mit den Vorgaben für die Standardabweichung der Konformitätsbewertung verglichen. Ist die von den Teilnehmerinnen/Teilnehmern berichtete Messunsicherheit kleiner als die Vorgabe, so wird das bestmögliche Resultat im Ringversuch erzielt.

Die zulässigen Standardabweichungen errechnen sich aus einer absoluten Vorgabe für den Nullpunkt (a) und einer maximal 2,5%-igen Abweichung bei 75 % des Zertifizierungsbereiches gemäß den entsprechenden europäischen Normen durch lineare Interpolation (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4:  
Faktoren zur  
Berechnung der  
zulässigen  
Standardabweichung  $\sigma_p$ ,  
Vorgabe ERLAP.

Gas	$\sigma_p = a \cdot c + b$	
	a	b (nmol/mol)
SO <sub>2</sub>	0,022	1
CO	0,024	100
NO	0,024	1
NO <sub>2</sub>	0,020	1
O <sub>3</sub>	0,020	1

$2\sigma_p$  wird mit der erweiterten Messunsicherheit des Teilnehmers/der Teilnehmerin verglichen.

### zulässige Standardabweichung

Die zulässige Standardabweichung für Null bzw. einen niedrigen Stoffmengenanteil von NO<sub>2</sub> ist – da der NO<sub>2</sub>-Stoffmengenanteil aus der Differenz NO<sub>x</sub>- und NO-Messung gebildet wird – jedoch weitaus strenger als für NO und SO<sub>2</sub> angesetzt.

Aufgrund der guten Ergebnisse wurde dieses Kriterium des ERLAP aber beibehalten. Verschlechtert sich bei niedrigem Stoffmengenanteil die Bewertung aufgrund dieses Kriteriums von a1 auf a2, so darf dies keinesfalls als signifikanter Mangel bewertet werden.

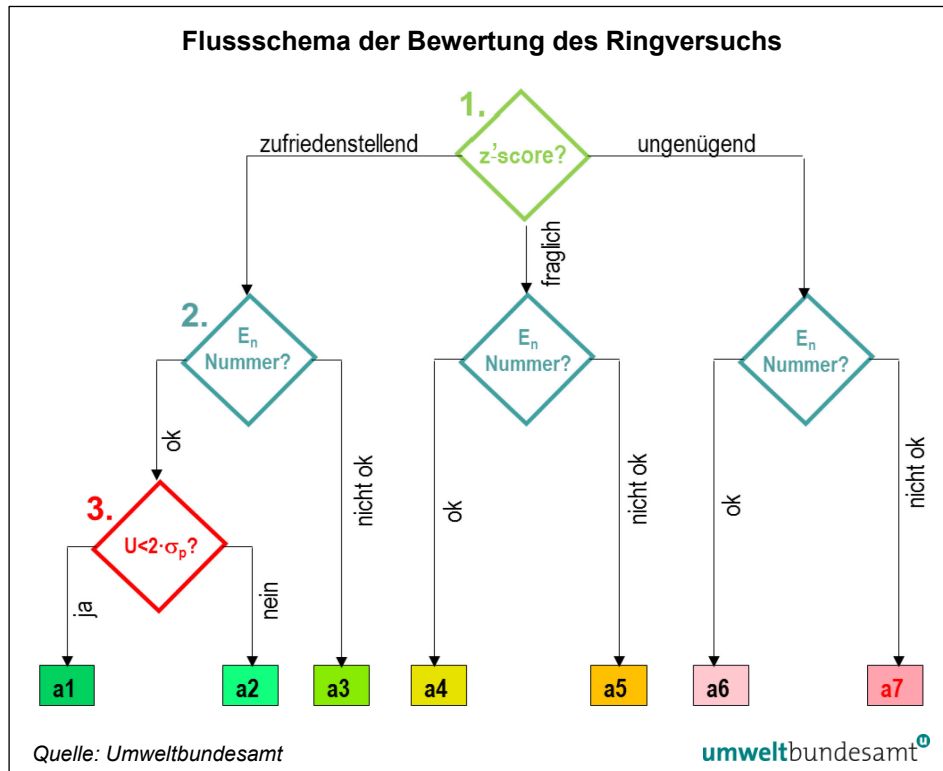


Abbildung 5:  
Flussschema  
der Bewertung  
des Ringversuchs.

- a1: Messergebnis ist vollkommen zufriedenstellend
- a2: Messergebnis ist sehr zufriedenstellend (z'-score zufriedenstellend, E<sub>n</sub>-Nummer ok, die Messunsicherheit ist aber größer als die Standardabweichung zur Konformitätsbewertung)
- a3: Messergebnis ist zufriedenstellend (z'-score zufriedenstellend, E<sub>n</sub>-Nummer nicht ok, da die Messunsicherheit unterschätzt wurde)
- a4: Messergebnis ist fraglich (z'-score fraglich aber E<sub>n</sub>-Nummer ok, da eine große Messunsicherheit angegeben wurde)
- a5: Messergebnis ist fraglich (z'-score fraglich und E<sub>n</sub>-Nummer nicht ok)
- a6: Messergebnis ist ungenügend (z'-score ungenügend aber E<sub>n</sub>-Nummer ok, da eine große Messunsicherheit angegeben wurde)
- a7: Messergebnis ist ungenügend (z'-score ungenügend und E<sub>n</sub>-Nummer nicht ok)

### Beurteilungsschema

Die Ergebnisse der TeilnehmerInnen des Ringversuchs 2017 sind für alle Komponenten und die für die Bewertung herangezogenen Stoffmengenanteile in den folgenden Tabellen dargestellt.

**Tabelle 5:**  
Evaluierung der  
Ergebnisse der  
O<sub>3</sub>-Messungen des  
Ringversuchs 2017.

	Lauf Nummer	Referenz wert	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L	M
O <sub>3</sub> (nmol/mol)	NG1	0,2	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NG2	0,1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	O <sub>3</sub> 1	175,3	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	O <sub>3</sub> 2	119,8	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a3	a3	a1
	O <sub>3</sub> 3	89,1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	O <sub>3</sub> 4	40,1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	O <sub>3</sub> 5	18,2	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	O <sub>3</sub> 6	10,5	a1	a1	a1	a2	a2	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	O <sub>3</sub> 7	14,7	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NG3	0,3	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1

**Tabelle 6:**  
Evaluierung der  
Ergebnisse der  
NO-Messungen des  
Ringversuchs 2017.

	Lauf Nummer	Referenz wert	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
NO (nmol/mol)	NG1	0,1	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO 1	517,2	a3	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a2	a1
	NO 2	466,0	a3	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a2	a1
	NO 3	401,0	a3	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a2	a1
	NO 4	517,8	a3	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a2	a1
	NG2	0,4	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO 5	487,2	a3	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a2	a1
	NO 6	312,2	a3	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO 7	269,5	a3	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO 8	151,3	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO 9	133,9	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO 10	47,4	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO 11	85,0	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO 12	48,1	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO 13	41,3	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO 14	26,4	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO 15	12,2	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO 16	19,2	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO 17	0,3	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NG3	-0,1	a1	a3	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1

**Tabelle 7:**  
Evaluierung der  
Ergebnisse der  
NO<sub>2</sub>-Messungen des  
Ringversuchs 2017.

	Lauf Nummer	Referenz wert	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
NO <sub>2</sub> (nmol/mol)	NG1	-0,3	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO <sub>2</sub> 2	58,7	a1	a3	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO <sub>2</sub> 3	123,4	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a2	a1
	NG2	-0,3	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO <sub>2</sub> 6	178,6	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a2	a1
	NO <sub>2</sub> 8	120,1	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO <sub>2</sub> 10	90,1	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO <sub>2</sub> 12	40,3	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO <sub>2</sub> 14	18,0	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO <sub>2</sub> 15	10,0	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NO <sub>2</sub> 17	21,9	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1
	NG3	0,0	a1	a1	a1		a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1	a1



Beim Ringversuch 2017 haben die fünf TeilnehmerInnen D, G, H, J und M, durchgehend für alle Komponenten und Stoffmengenanteile die Bewertung a1 erhalten. Die teilnehmende Organisation I weist bei den Komponenten NO und NO<sub>2</sub> ebenfalls ausschließlich a1 Bewertungen auf, hat jedoch für O<sub>3</sub> nicht teilgenommen.

TeilnehmerIn F weist sehr zufriedenstellende Ergebnisse auf und hat neben einer a2-Bewertung bei O<sub>3</sub> ausschließlich a1-Bewertungen.

TeilnehmerIn K hat – neben einer a3-Bewertung bei O<sub>3</sub> – ausnahmslos a1-Bewertungen. TeilnehmerIn C hat – ausgenommen zwei a3-Bewertungen bei NO und NO<sub>2</sub> – durchgehend a1-Bewertungen. TeilnehmerIn L hat – neben sieben a2-Bewertungen und einer a3 Bewertung – ausschließlich a1-Bewertungen. All diese teilnehmenden Organisationen weisen sehr zufriedenstellende bzw. zufriedenstellende Ergebnisse auf.

TeilnehmerIn B hat bei O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> nur a1-Bewertungen, jedoch mehrere a3-Bewertungen bei NO zu verzeichnen.

Durch einen Pumpendefekt des NO<sub>x</sub>-Messgeräts während des Ringversuchs konnte TeilnehmerIn E für NO und NO<sub>2</sub> keine Werte ermitteln. Die Ergebnisse für O<sub>3</sub> erhielten in einem Durchgang nur eine a2-Bewertung, sonst immer a1-Bewertungen.

Für die Komponente O<sub>3</sub> wurden die vorgegebenen Leistungskriterien von allen Messgeräten bei allen Stoffmengenanteilen eingehalten; die Ergebnisse waren vollkommen zufriedenstellend bis zufriedenstellend. Die Messnetzbetreiber E und F setzten die Unsicherheit größer als die Standardabweichung zur Konformitätsbewertung an, was zu zwei a2-Bewertungen führte (siehe Tabelle 5). Die teilnehmenden Organisationen K und L erhielten für die Komponente O<sub>3</sub> zwei a3-Bewertungen (z'-score zufriedenstellend, E<sub>n</sub>-Nummer überschritten, da die Messunsicherheit unterschätzt wurde).

Für die Komponente NO wurden die vorgegebenen Leistungskriterien bei allen Stoffmengenanteilen von allen Messgeräten eingehalten; die Ergebnisse waren vollkommen zufriedenstellend bis zufriedenstellend. Nur zwei teilnehmende Organisationen erhielten bei hohen Stoffmengenanteilen mehrmals a2- bzw. a3-Bewertungen (a3 = z'-score zufriedenstellend, E<sub>n</sub>-Nummer überschritten, da die Messunsicherheit unterschätzt wurde). Ein/e TeilnehmerIn erhielt bei Nullgas einmal ein zufriedenstellendes Ergebnis (a3-Bewertung). Alle anderen teilnehmenden Organisationen erhielten durchwegs a1-Bewertungen für NO (siehe Tabelle 6).

Beim Ringversuch 2017 waren auch die Ergebnisse von NO<sub>2</sub> zufriedenstellend. Für diese Komponente hat der Großteil der Messgeräte vollkommen bis sehr zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Nur eine teilnehmende Organisation hatte bei einem Durchgang ein zufriedenstellendes Ergebnis zu verzeichnen (siehe Tabelle 7). Eine Verbesserung bei den NO<sub>2</sub>-Ergebnissen gegenüber dem Vorjahr ist deutlich erkennbar.

Eine Möglichkeit, die Ergebnisse des Ringversuchs für die Mischungen von NO und NO<sub>2</sub> in Zusammenhang zu stellen und grafisch abzubilden, bietet das Youden Plot. Dafür werden die z'-scores für NO und NO<sub>2</sub> für jeden Durchgang und von jedem/er TeilnehmerIn kombiniert. Aus nachstehender Abbildung 6 sind daher systematische Abweichungen und Verbesserungspotenziale abzulesen. Liegt das z'-score über der x-Achse, so liegt eine Überschätzung von NO<sub>2</sub> vor, liegt es unterhalb der x-Achse so werden die NO<sub>2</sub>-Werte unterschätzt, links der y-Achse wird NO unterschätzt, rechts der y-Achse wird NO überschätzt.

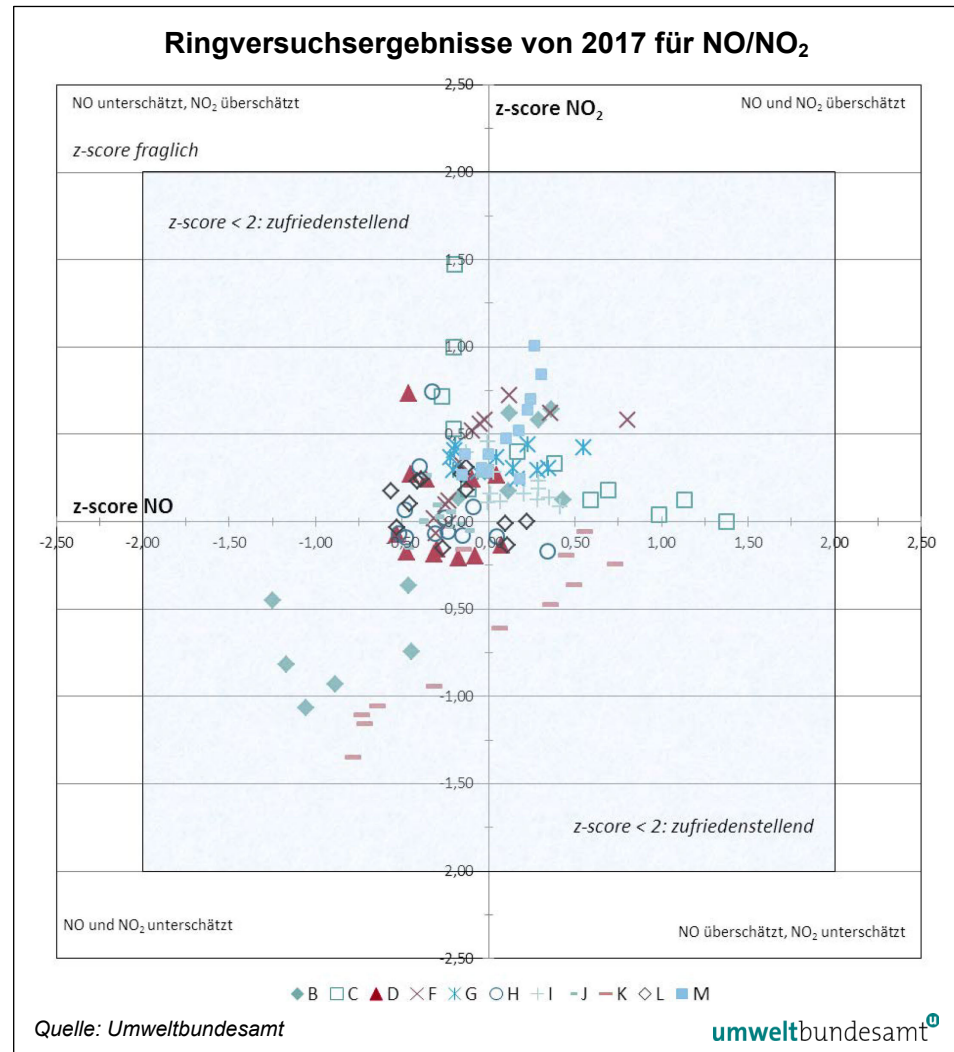
## **Ergebnisse**

### **Komponente O<sub>3</sub>**

### **Komponente NO**

### **Komponente NO<sub>2</sub>**

Abbildung 6:  
Ringversuchsergebnisse  
von 2017 für NO/NO<sub>2</sub> –  
dargestellt in Form des  
Youden Plot.



### **hervorragendes Gesamtergebnis**

Das Gesamtergebnis des Ringversuchs 2017 ist hervorragend: Die z'-scores liegen bei allen Stoffmengenanteilen nicht nur innerhalb des Bereiches von –2 bis +2, sondern sogar innerhalb des Bereichs von ± 1,5. Das sehr gute Gesamtergebnis, ist auch grafisch gut ersichtlich, da der größte Anteil der Ergebnisse der teilnehmenden Organisationen um das Zentrum streut.

## 5 AUSWERTUNG DER DATEN

Das „Protocol for intercomparison exercises“, AQUILA Dokument N37 über die Organisation und Auswertung von Ringversuchen für nationale Referenzlabore, sieht zwei statistische Kenngrößen vor: das z'-score und die E<sub>n</sub>-Nummer, gemäß ISO 13528.

### 5.1 z'-score Auswertung

Mit dem z'-score wird überprüft, ob die Differenz zwischen einer gemessenen Konzentration und dem Referenzwert (Bias) einen allgemeinen Schwellenwert nicht überschreitet. Der Schwellenwert orientiert sich an den Qualitätsanforderungen für die Messmethoden, wie sie in den europäischen Normen ÖNORM EN 14211, ÖNORM EN 14212, ÖNORM EN 14625 und ÖNORM EN 14626 beschrieben sind, und wird nach den Vorgaben des ERLAP ermittelt. Die Qualitätsanforderungen der Normen dienen wiederum dazu, die Einhaltung der gesetzlich geforderten Datenqualitätsziele, insbesondere der Messunsicherheit, zu gewährleisten.

Die maximal zulässige erweiterte Messunsicherheit für Kalibrier gases für die laufende Qualitätssicherung beträgt lt. den europäischen Normen 5 %; Nullgas darf kein Signal höher als die Nachweisgrenze der jeweiligen Komponente liefern. Daher wird eine zulässige Standardabweichung für die Konformitätsbewertung ( $\sigma_P$ ) für jede Komponente durch lineare Interpolation berechnet. Die Interpolation erfolgt durch die maximal zulässige Abweichung von 2,5 % am Kalibrierpunkt (75 % des Zertifizierungsbereiches) und eine Abweichung in Höhe der Nachweisgrenze am Nullpunkt. Für NO<sub>2</sub> ist die Anforderung von  $b = 1$  nmol/mol deutlich strenger als für alle anderen Komponenten, da es sich ja um die Differenz aus zwei Messwerten handelt. Dies wurde im Rahmen von AQUILA-Sitzungen bereits mehrmals angesprochen, jedoch bisher vom ERLAP nicht geändert. Bei geringen Stoffmengenanteilen von NO<sub>2</sub> können daher durch Überschreiten von  $\sigma_P$  schlechtere Bewertungen auftreten, die nicht maßgeblich für die Bewertung der Kompetenz der teilnehmenden Organisation sind.

#### **Ermittlung des Schwellenwertes**

#### **zulässige Messunsicherheit**

Gas	$\sigma_P = a \cdot c + b$	
	a	b (nmol/mol)
SO <sub>2</sub>	0,022	1
CO	0,024	100
O <sub>3</sub>	0,020	1
NO	0,024	1
NO <sub>2</sub>	0,020	1

*Tabelle 8:  
Berechnung der  
zulässigen Standard-  
abweichung für die  
Konformitätsbewertung.*

Das  $z'$ -score wird nach ISO 13528 folgendermaßen berechnet:

**Berechnung  
des  $z'$ -score**

$$z' = \frac{x_i - X}{\sqrt{\sigma_p^2 + u_X^2}} = \frac{x_i - X}{\sqrt{(a \cdot X + b)^2 + u_X^2}}$$

Formel 1

- $x_i$  Mittelwert der Ergebnisse eines Teilnehmenden  $i$  bei einem Konzentrationsdurchgang einer Komponente
- $X$  Referenzwert des jeweiligen Konzentrationsdurchgangs einer Komponente
- $x_i - X$  Differenz zwischen Mittelwert der Ergebnisse eines Teilnehmenden und dem Referenzwert (Bias)
- $\sigma_p$  zulässige Standardabweichung für die Konformitätsbewertung
- $u_X$  Messunsicherheit des Referenzwertes
- $a$  Steigung der Geraden, die die maximale, zulässige Standardabweichung für eine Komponente beschreibt
- $b$  Achsenschnitt der Geraden, die die maximale, zulässige Standardabweichung für eine Komponente beschreibt

Ist  $|z'| < 2$ , so wird das Ergebnis als „zufriedenstellend“, für  $2 \leq |z'| < 3$  als „fraglich“ und für  $|z'| \geq 3$  als „ungenügend“ bewertet.

**$z'$ -score-Ergebnisse**

In den folgenden Abbildungen wird das ermittelte  $z'$ -score für jede Komponente, jede/n TeilnehmerIn und jeden Konzentrationsdurchgang dargestellt. Die Ergebnisse, die außerhalb des Bereiches von  $-2$  bis  $+2$  lagen, müssen als „fraglich“ bewertet.

Für  $O_3$  und  $NO$  und  $NO_2$  lag das  $z'$ -score bei allen Stoffmengenanteilen innerhalb des Bereiches von  $-2$  bis  $+2$  und wurde damit für alle TeilnehmerInnen und Stoffmengenanteile als „zufriedenstellend“ bewertet (siehe Abbildung 7 bis Abbildung 16).

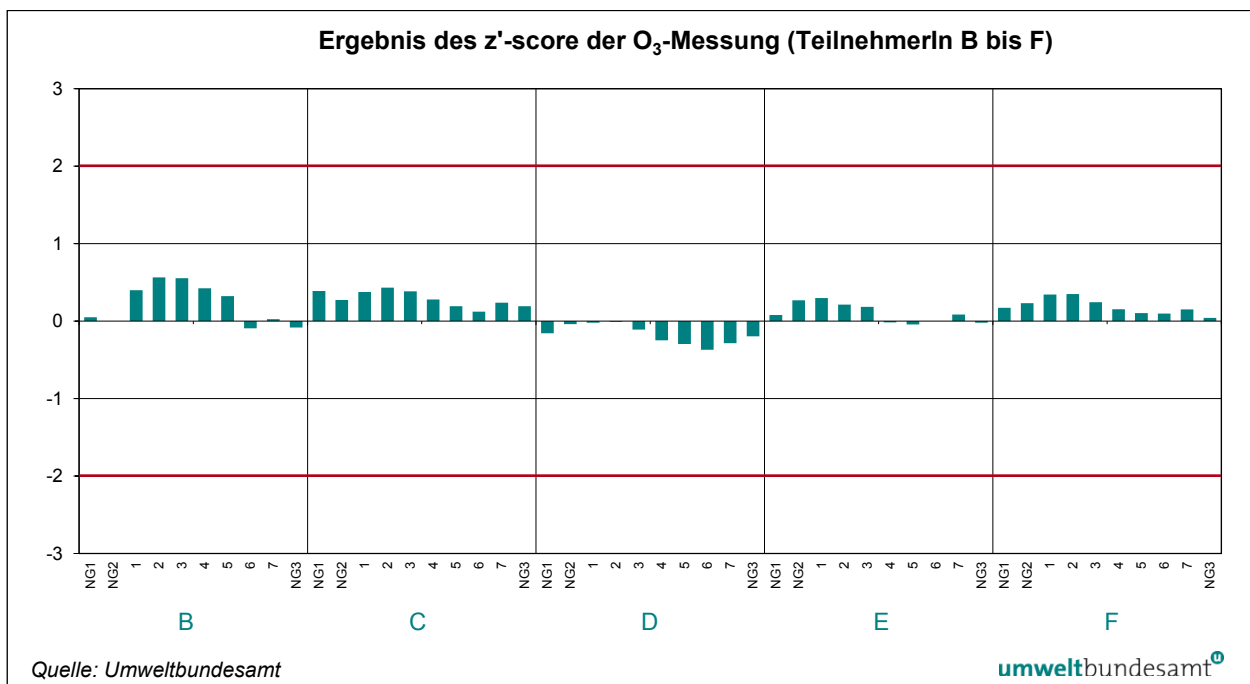


Abbildung 7: Ergebnisse des  $z'$ -score der  $O_3$ -Messungen (TeilnehmerIn B bis F).

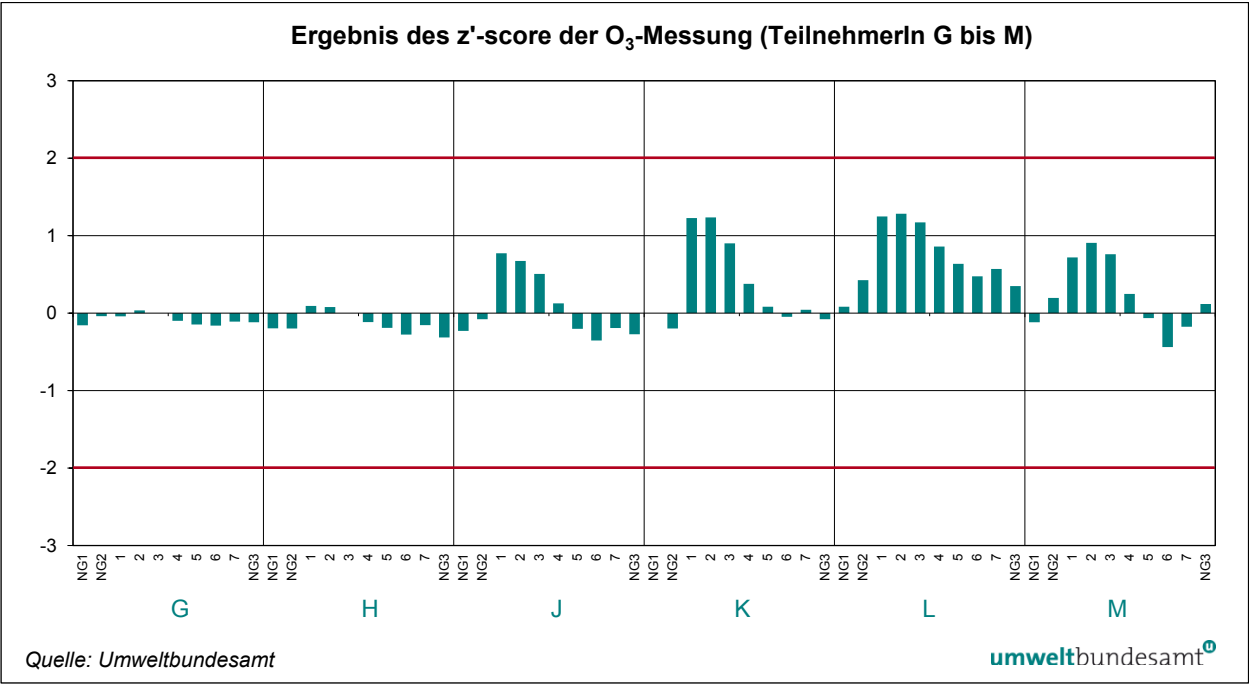


Abbildung 8: Ergebnisse des z'-score der O<sub>3</sub>-Messungen (TeilnehmerIn G bis M).

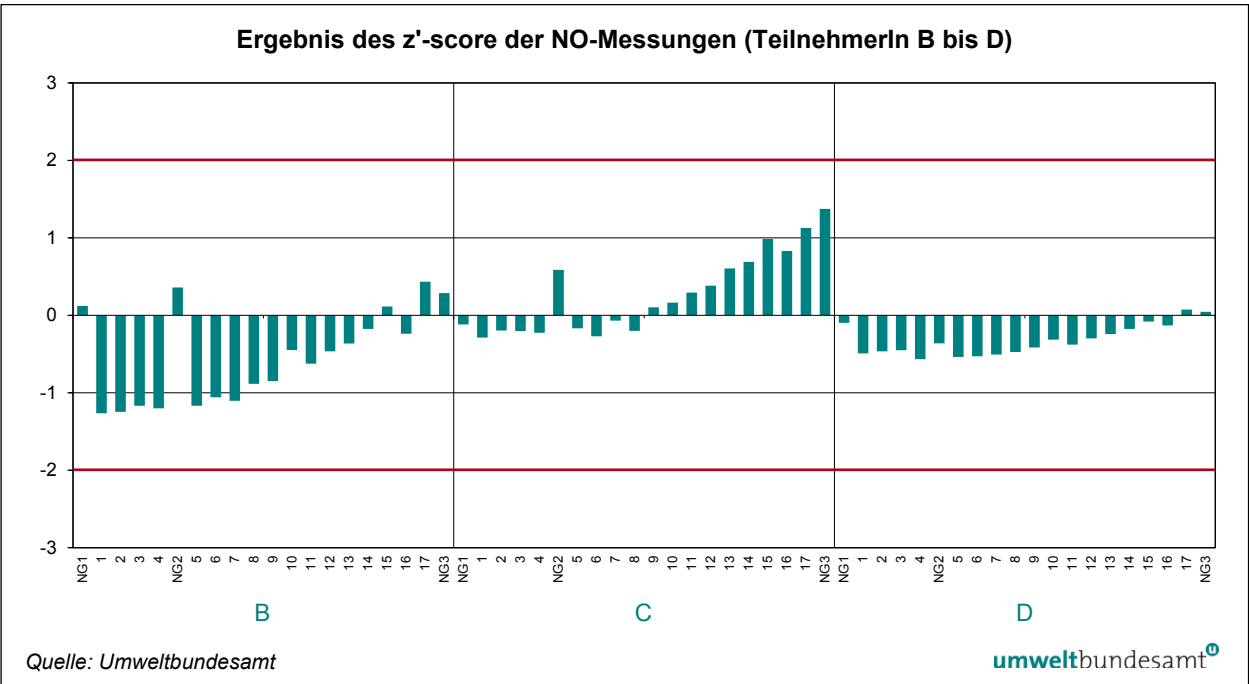


Abbildung 9: Ergebnisse des z'-score der NO-Messungen (TeilnehmerIn B bis D).

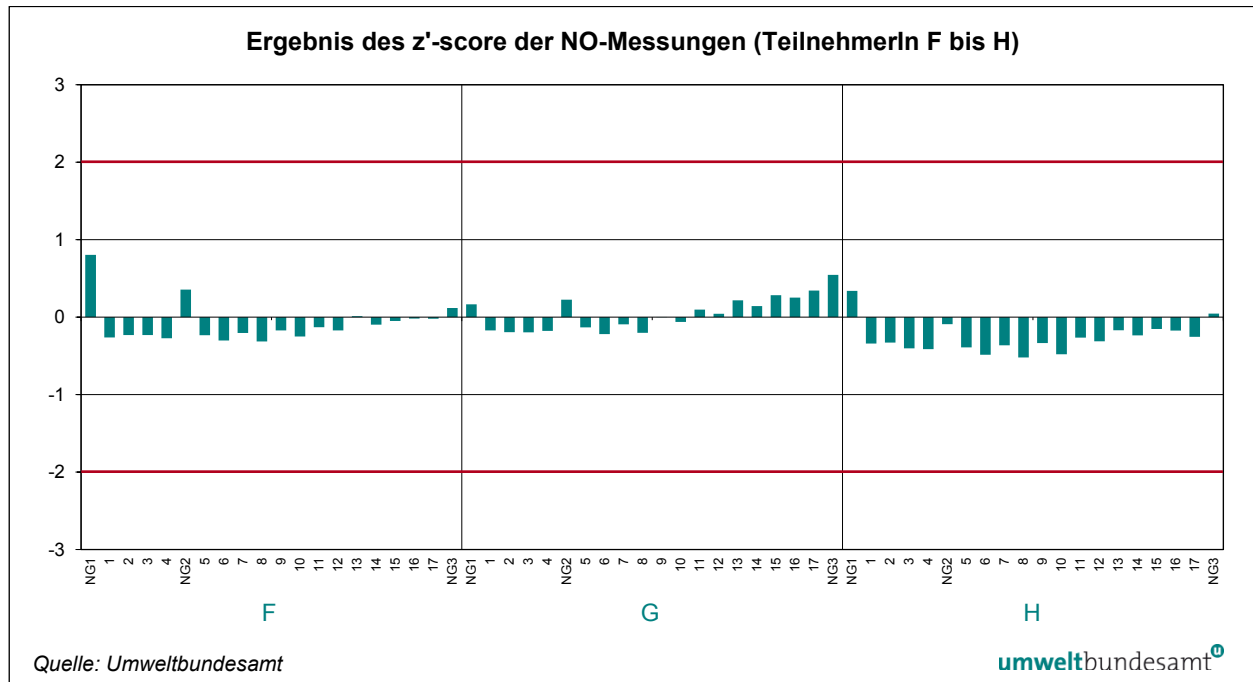


Abbildung 10: Ergebnisse des z'-score der NO-Messungen (TeilnehmerIn F bis H).

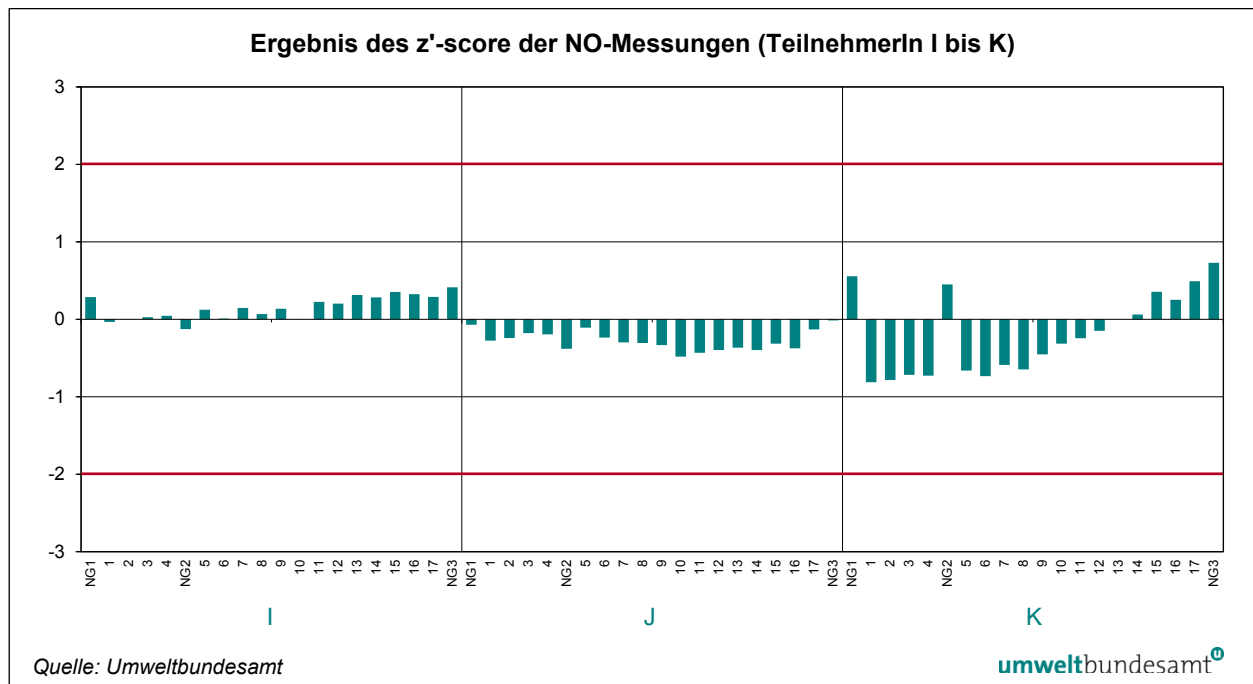


Abbildung 11: Ergebnisse des z'-score der NO-Messungen (TeilnehmerIn I bis K).

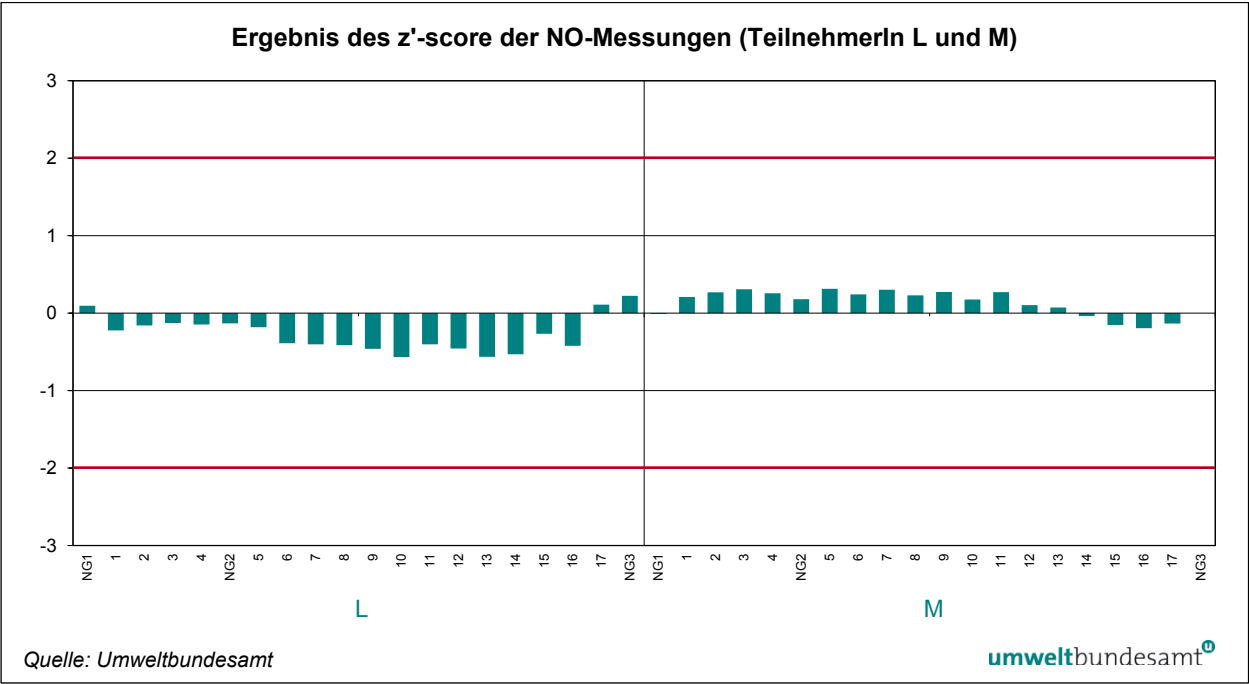


Abbildung 12: Ergebnisse des z'-score der NO-Messungen (TeilnehmerIn L und M).

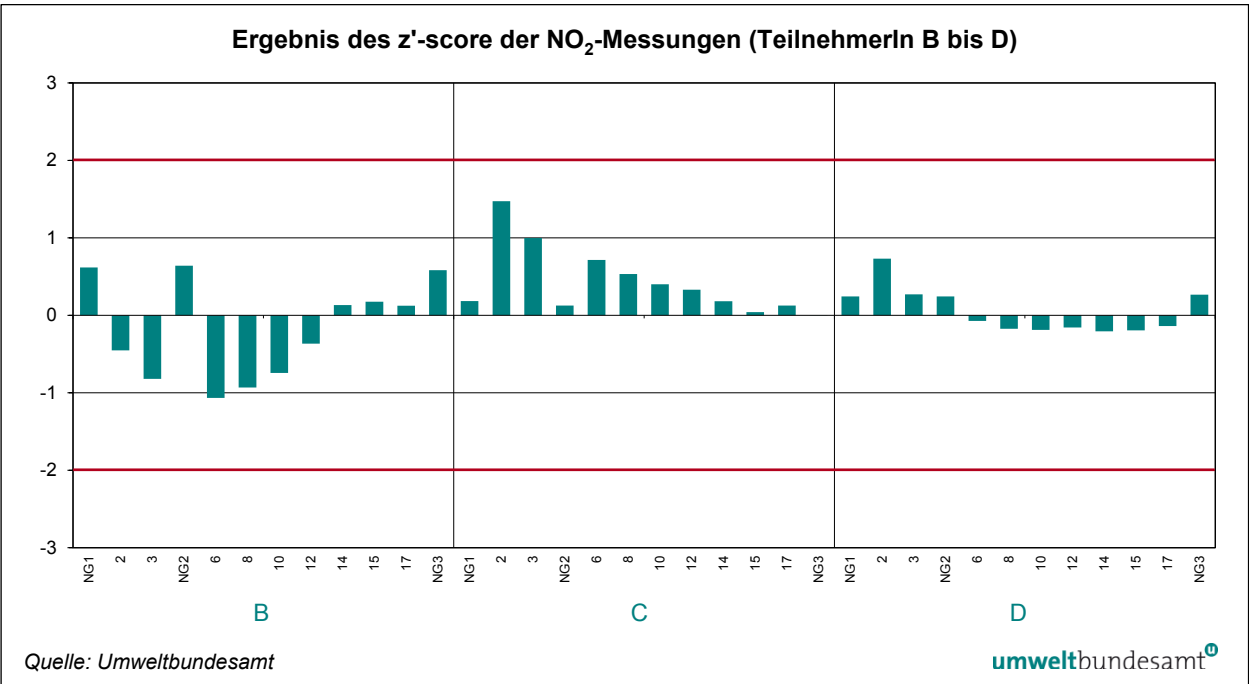


Abbildung 13: Ergebnisse des z'-score der NO<sub>2</sub>-Messungen (TeilnehmerIn B bis D).

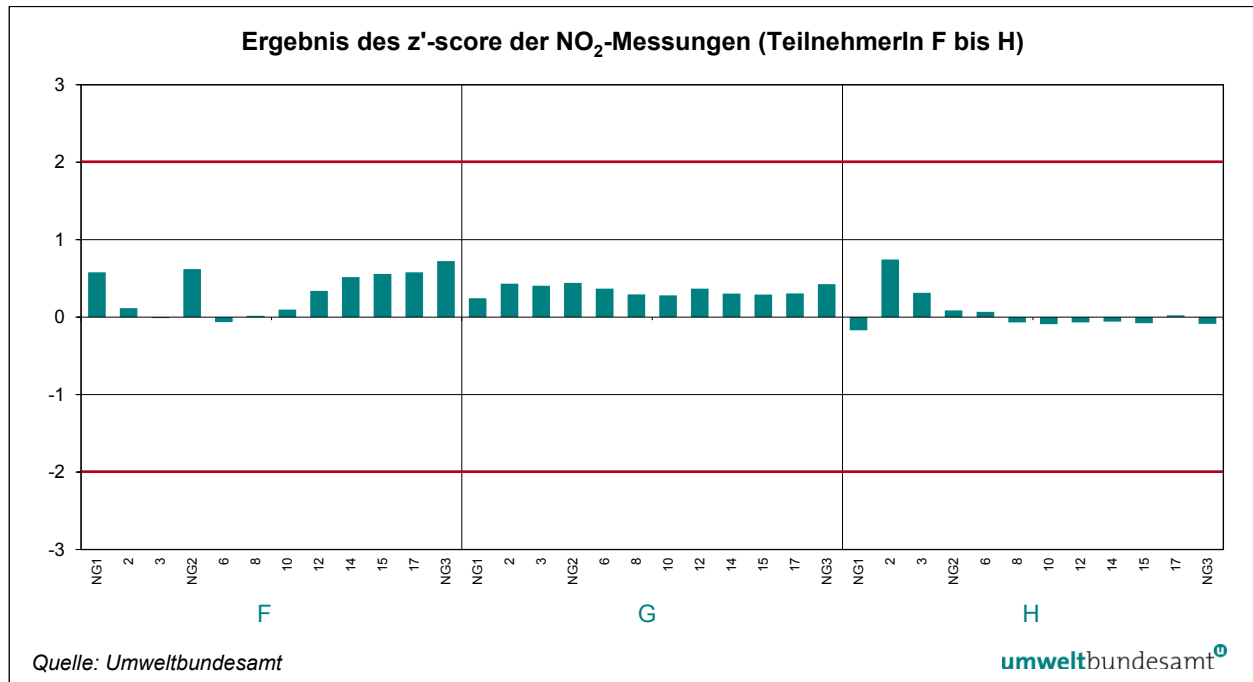


Abbildung 14: Ergebnisse des z'-score der NO<sub>2</sub>-Messungen (TeilnehmerIn F bis H).

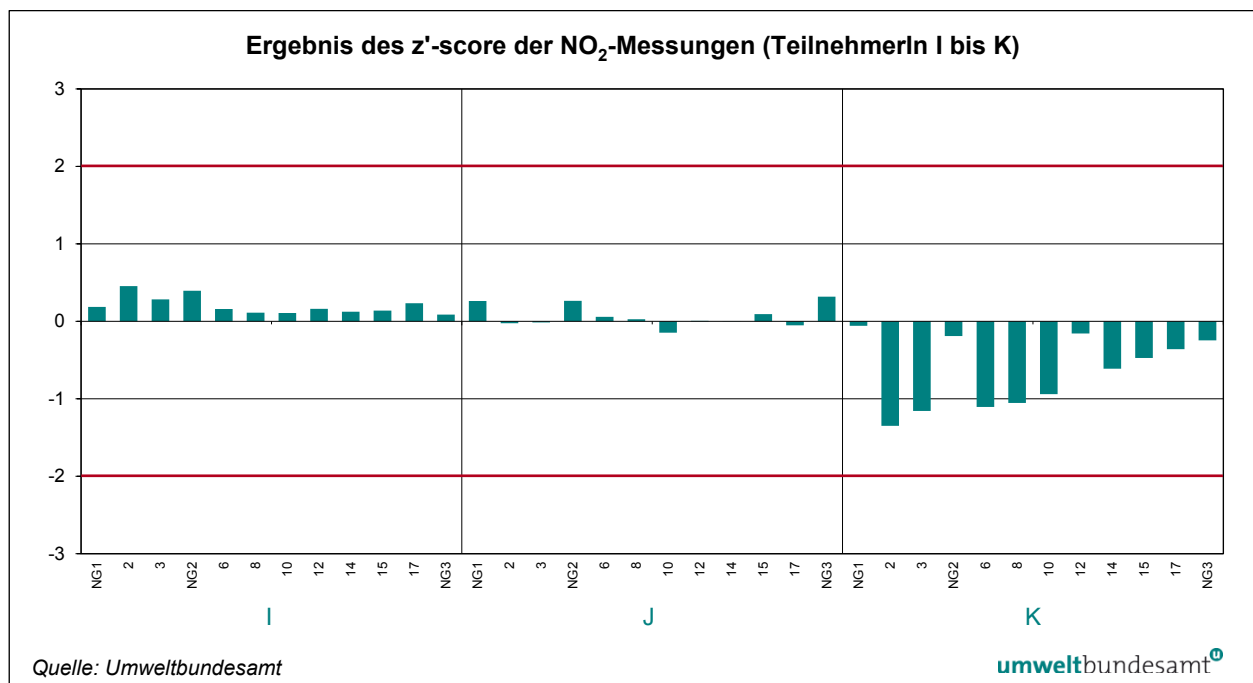
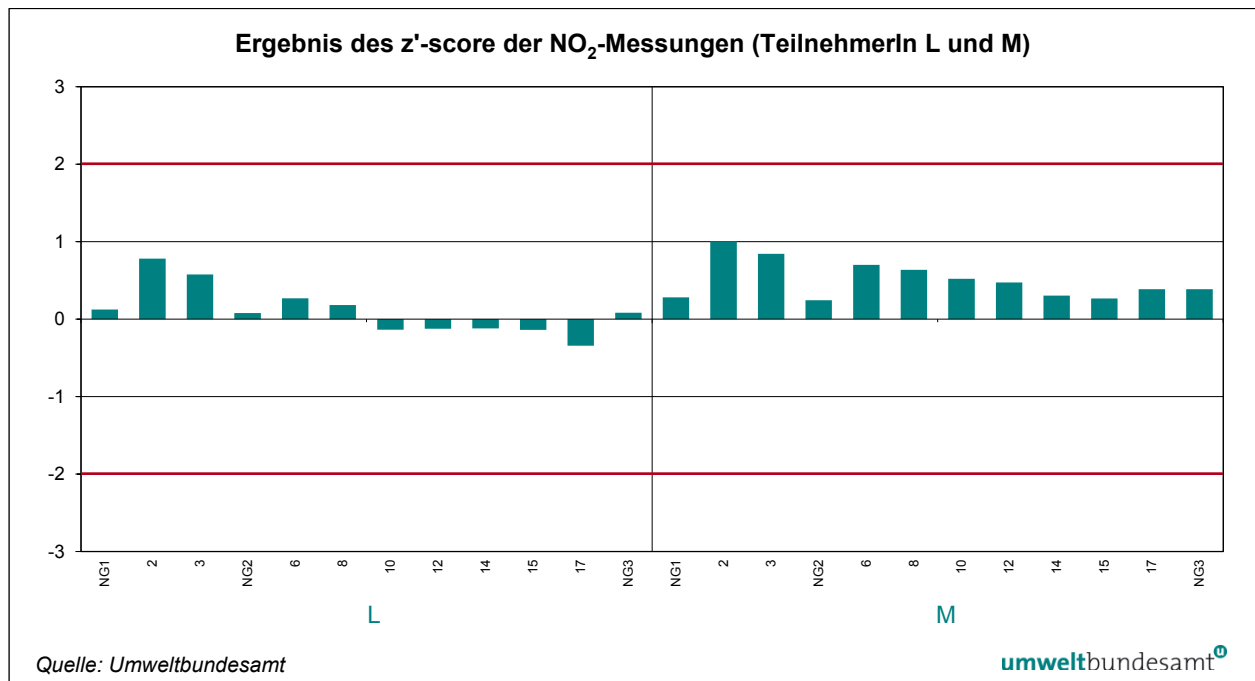


Abbildung 15: Ergebnisse des z'-score der NO<sub>2</sub>-Messungen (TeilnehmerIn I bis K).



Abbildung 16: Ergebnisse des z'-score der NO<sub>2</sub>-Messungen (TeilnehmerIn L und M).

## 5.2 E<sub>n</sub>-Nummer Auswertung

Die zweite statistische Kenngröße ist die E<sub>n</sub>-Nummer. Diese prüft, ob die Differenz zwischen dem gemessenen Stoffmengenanteil und dem Referenzwert (Bias) einen für jeden Teilnehmer/jede Teilnehmerin individuellen Schwellenwert überschreitet. Dabei werden die erweiterten Messunsicherheiten der gemessenen Stoffmengenanteile und die erweiterte Messunsicherheit des Referenzwertes zur Normalisierung des Bias verwendet. Wird die Messunsicherheit der Messwerte U<sub>i</sub> unterschätzt, so kommt es zur Überschreitung des E<sub>n</sub>-Kriteriums.

### Ermittlung des Schwellenwertes

$$E_n = \frac{x_i - X}{\sqrt{U_{x_i}^2 + U_x^2}} \quad \text{Formel 2}$$

### Berechnung der E<sub>n</sub>-Nummer

$x_i$  Mittelwert der Ergebnisse eines Teilnehmenden  $i$  bei einem Konzentrationsdurchgang einer Komponente

$X$  Referenzwert des jeweiligen Konzentrationsdurchgangs einer Komponente

$x_i - X$  Differenz zwischen Mittelwert der Ergebnisse eines Teilnehmenden und dem Referenzwert (Bias)

$U_x$  Erweiterte Messunsicherheit des Referenzwertes

$U_{x_i}$  Erweiterte Messunsicherheit des Mittelwertes  $x_i$

Da die erweiterten Messunsicherheiten zur Normalisierung herangezogen werden, gilt für zufriedenstellende Resultate:

### erweiterte Messunsicherheiten

$$|E_n| \leq 1$$

In den folgenden Abbildungen wird die ermittelte E<sub>n</sub>-Nummer für jede Komponente, jede/n TeilnehmerIn und jeden bewerteten Konzentrationsdurchgang dargestellt.

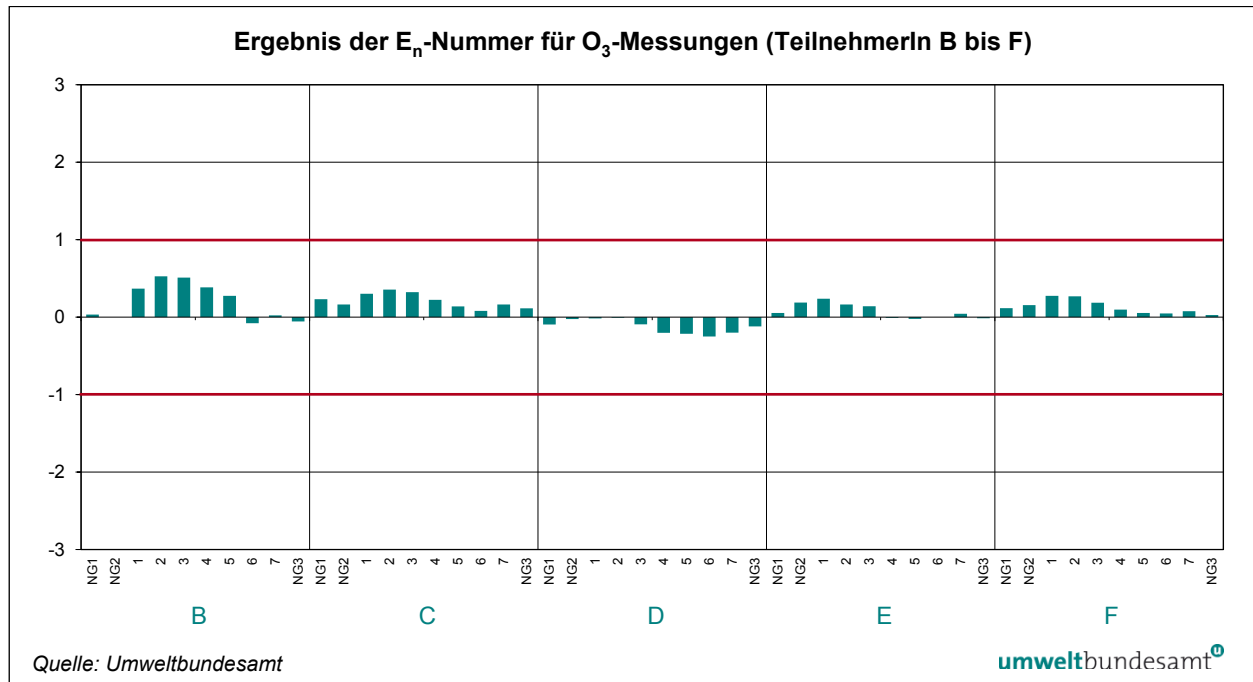


Abbildung 17: Ergebnisse der  $E_n$ -Nummer für  $O_3$ -Messungen (TeilnehmerIn B bis F).

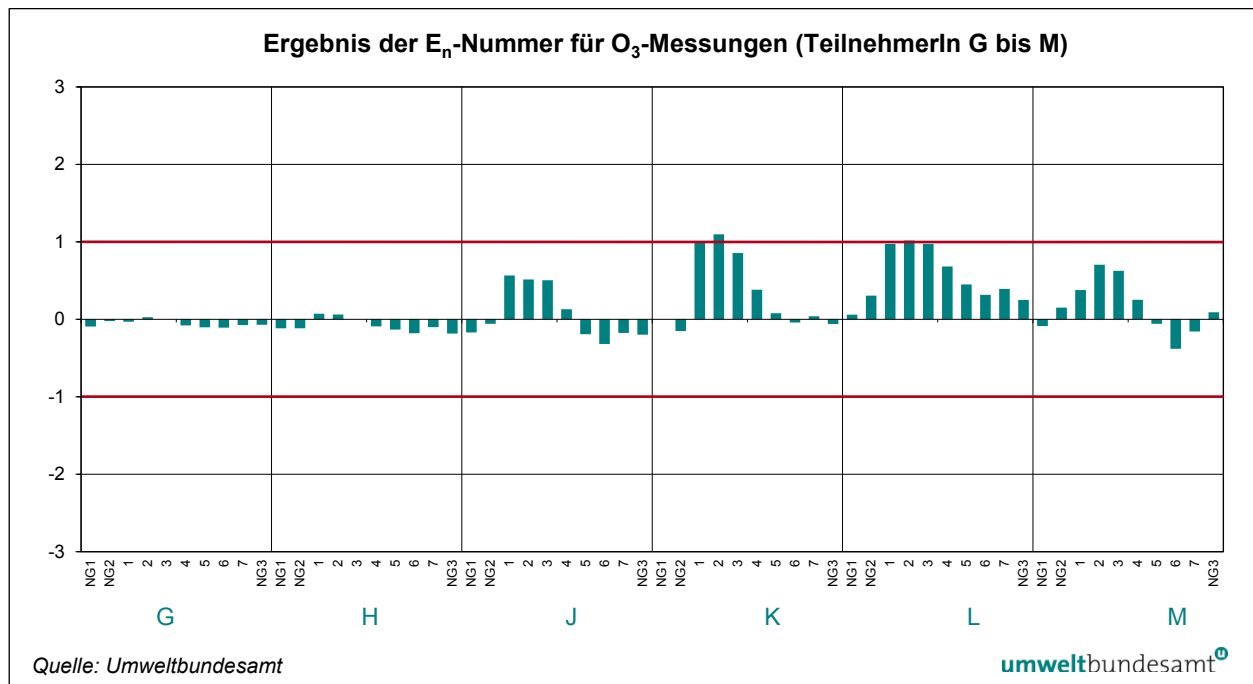


Abbildung 18: Ergebnisse der  $E_n$ -Nummer für  $O_3$ -Messungen (TeilnehmerIn G bis M).

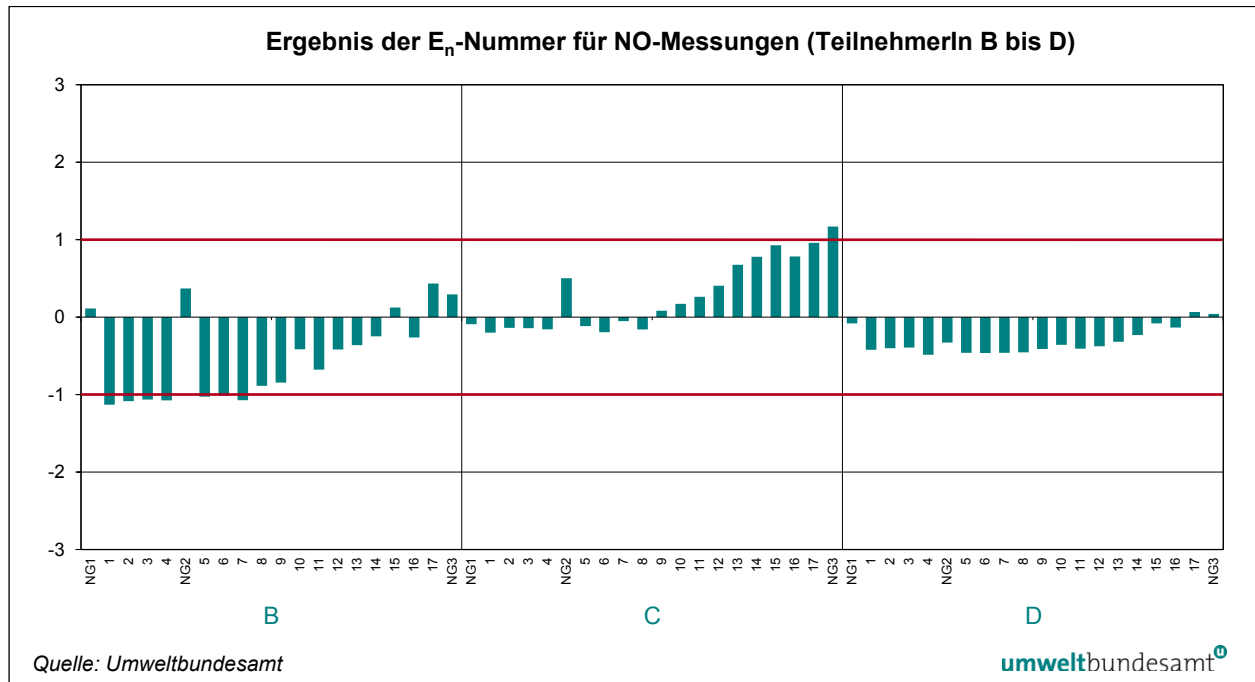


Abbildung 19: Ergebnisse der  $E_n$ -Nummer für NO-Messungen (TeilnehmerIn B bis D).

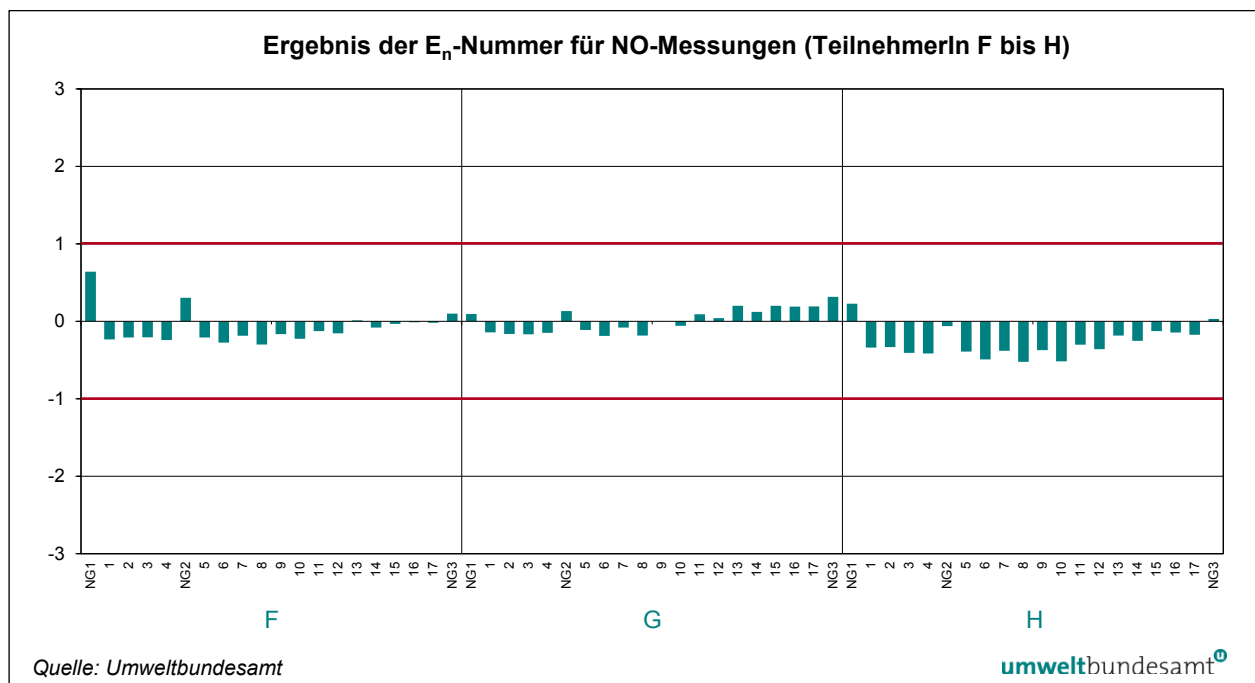


Abbildung 20: Ergebnisse der  $E_n$ -Nummer für NO-Messungen (TeilnehmerIn F bis H).

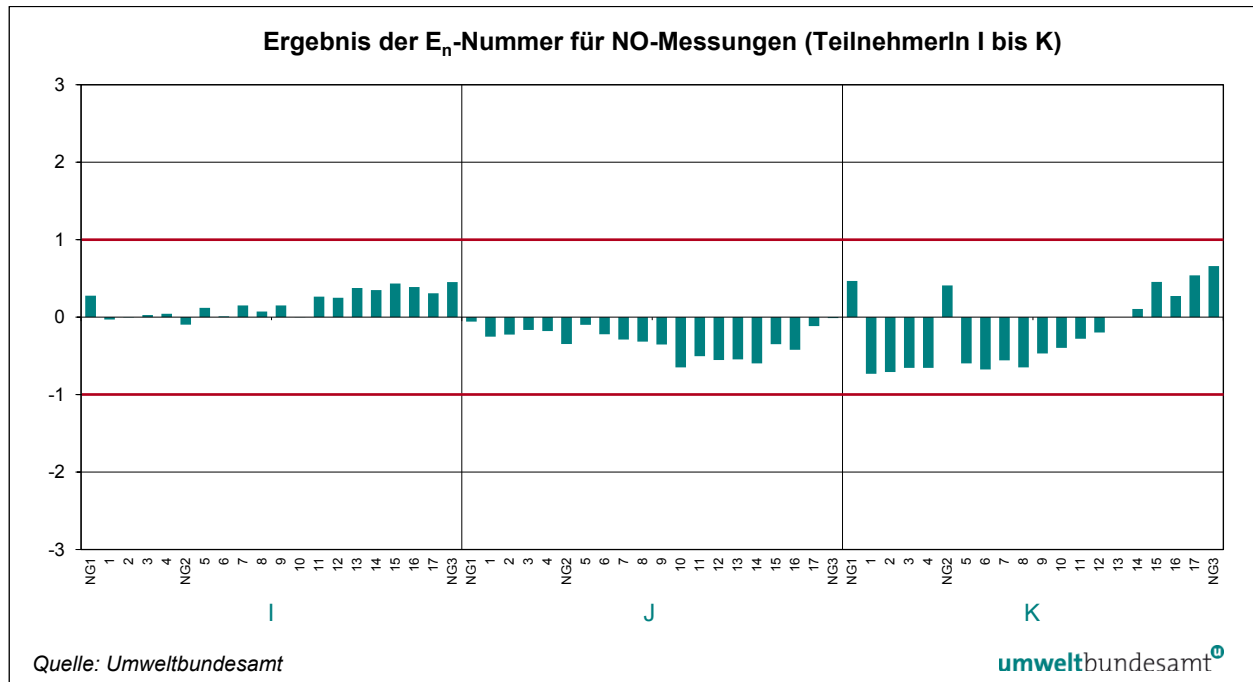


Abbildung 21: Ergebnisse der  $E_n$ -Nummer für NO-Messungen (TeilnehmerIn I bis K).

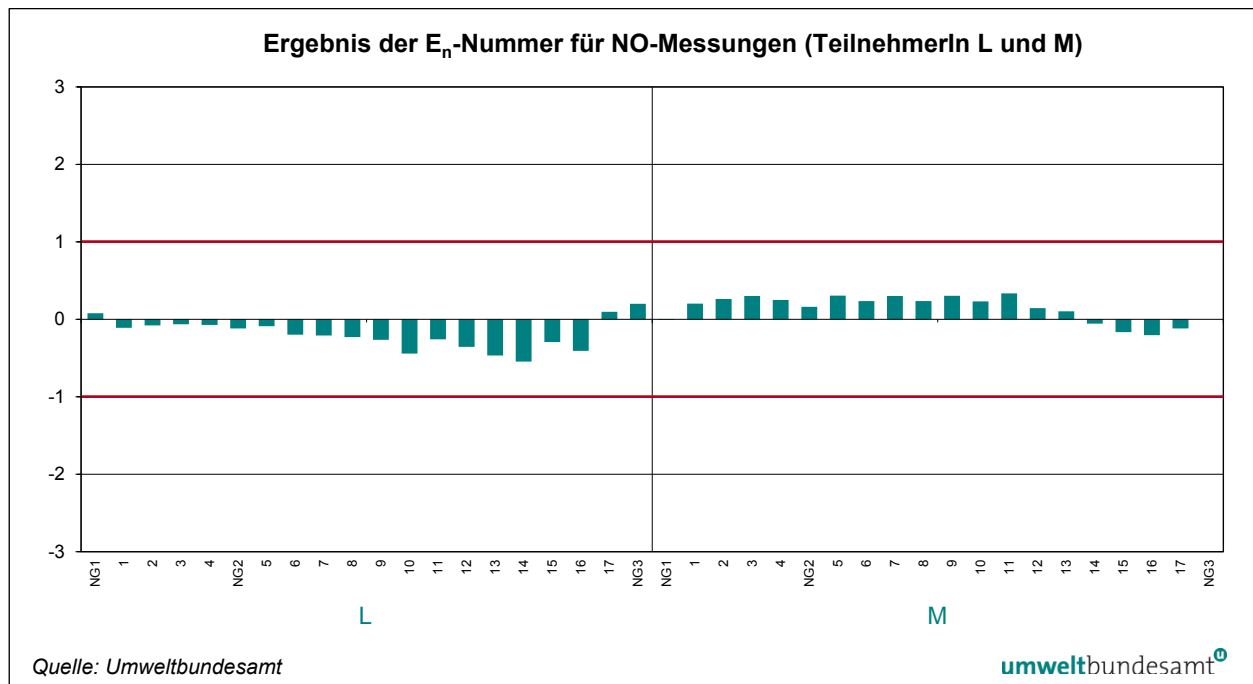
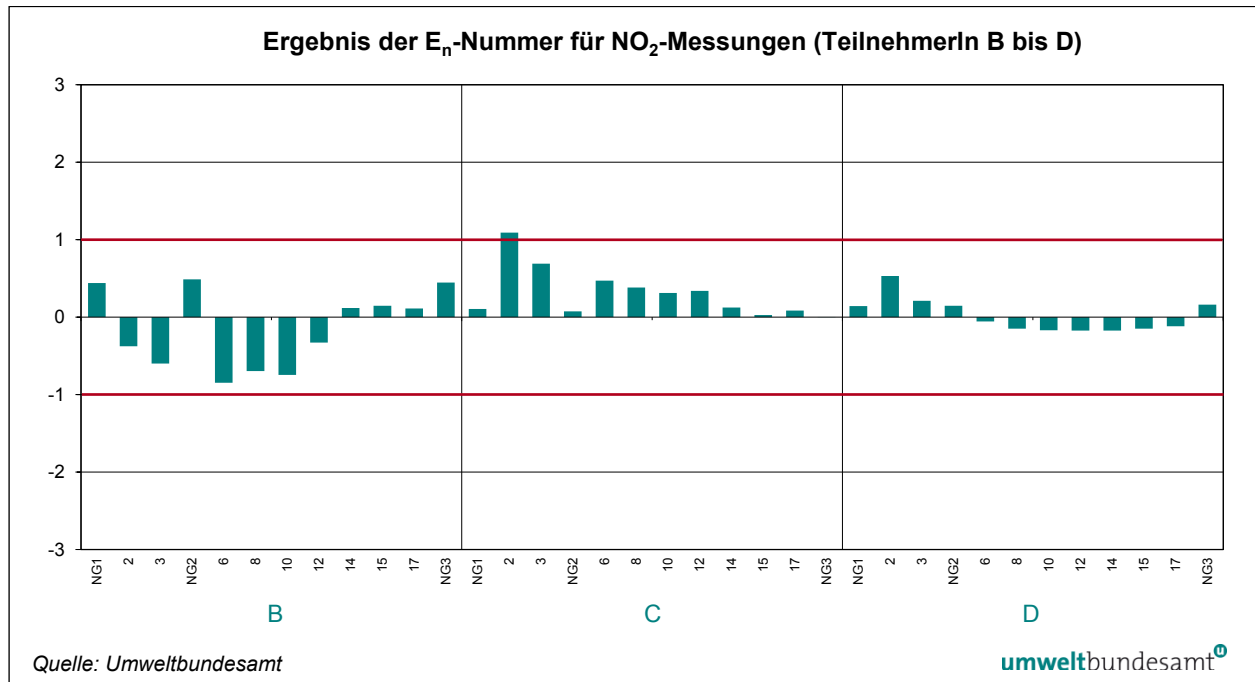
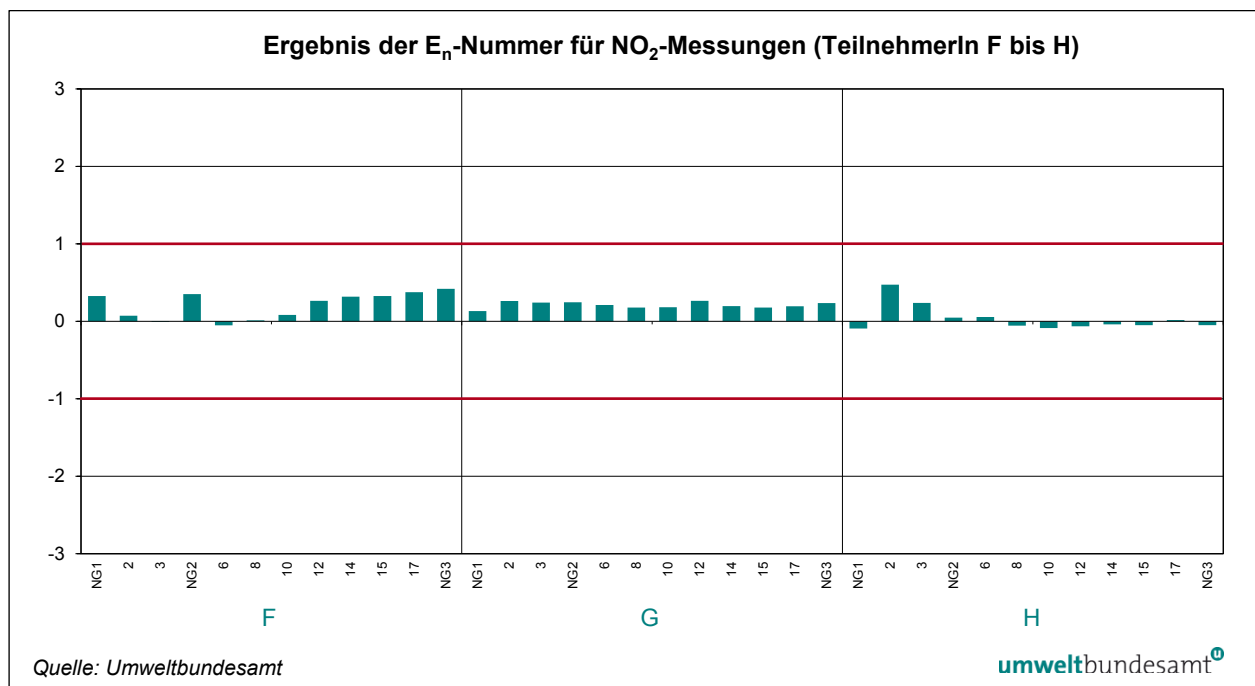


Abbildung 22: Ergebnisse der  $E_n$ -Nummer für NO-Messungen (TeilnehmerIn L und M).

Abbildung 23: Ergebnisse der  $E_n$ -Nummer für  $\text{NO}_2$ -Messungen (TeilnehmerIn B bis D).Abbildung 24: Ergebnisse der  $E_n$ -Nummer für  $\text{NO}_2$ -Messungen (TeilnehmerIn F bis H).

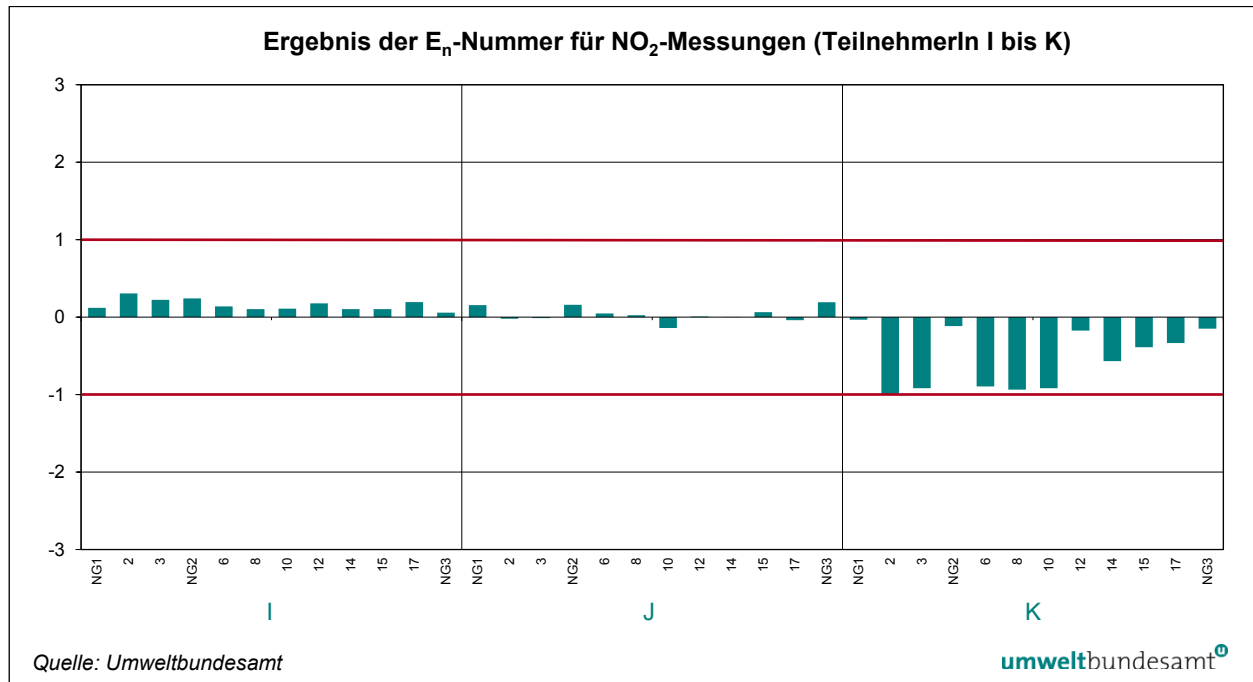


Abbildung 25: Ergebnisse der  $E_n$ -Nummer für NO<sub>2</sub>-Messungen (TeilnehmerIn I bis K).

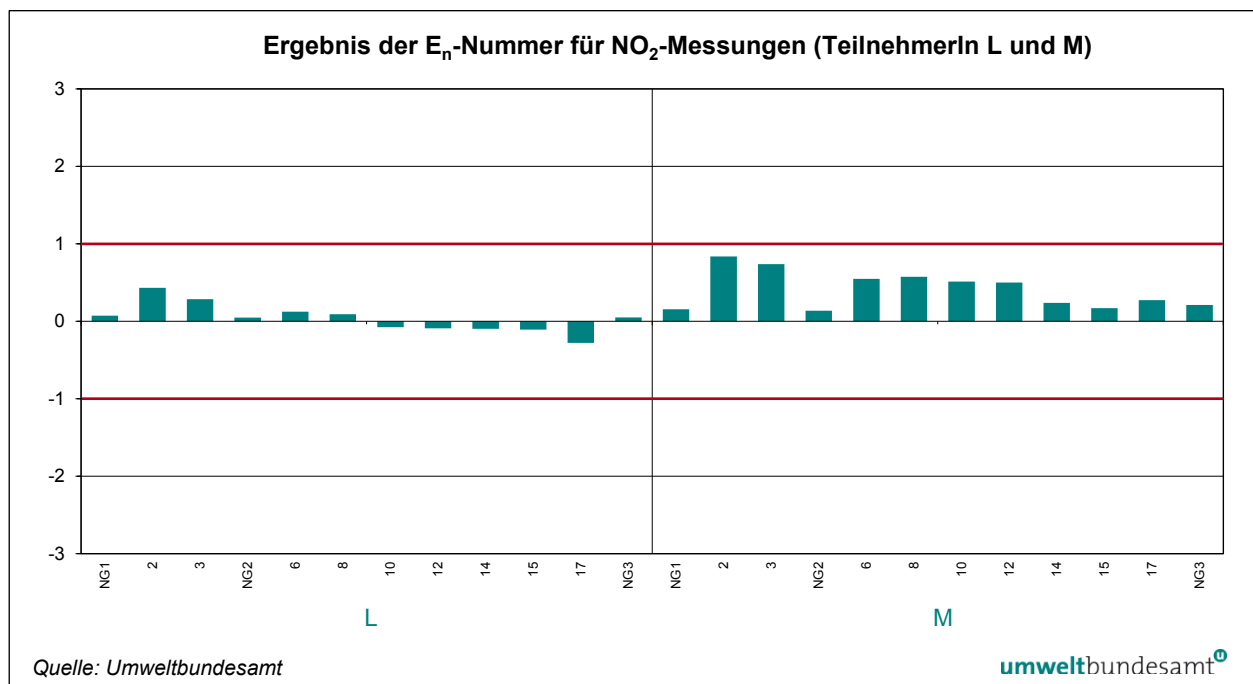


Abbildung 26: Ergebnisse der  $E_n$ -Nummer für NO<sub>2</sub>-Messungen (TeilnehmerIn L und M).

Bei  $O_3$  liegen zwei Messgeräte bei jeweils einem Durchgang außerhalb des  $E_n$ -Kriteriums (siehe Abbildung 18). Ein Messgerät davon nur geringfügig  $E_n$ -Nummer: 1,02.

Bei NO liegen zwei Messgeräte außerhalb des  $E_n$ -Kriteriums (siehe Abbildung 19). Bei einer teilnehmenden Organisation ist bei höheren NO-Stoffmengenanteilen bei mehreren Durchgängen die  $E_n$ -Nummer geringfügig größer als 1. Ein anderes Messgerät überschreitet das  $E_n$ -Kriterium im Nullpunkt. Alle anderen teilnehmenden Organisationen haben das  $E_n$ -Kriterium für NO eingehalten.

Bei  $NO_2$  ist die  $E_n$ -Nummer bei Durchgang 2 für eines der Messgeräte geringfügig größer als 1 (siehe Abbildung 25Abbildung 23).

### 5.3 Bias und Messunsicherheit

Wird die Abweichung vom Referenzwert (Bias) mit der erweiterten kombinierten Messunsicherheit von TeilnehmerIn und Referenzwert (siehe Formel 2) als Fehlerindikator aufgetragen, so muss jeder Fehlerindikator die x-Achse einschließen oder zumindest berühren, um eine a1- oder a2-Bewertung zu erreichen. Weicht das Messergebnis nicht vom Referenzwert ab, so kommt es auf der x-Achse zu liegen. Ist das Messergebnis kleiner als der Referenzwert, wird die Abweichung im negativen Bereich der y-Achse dargestellt, ist es größer, im positiven Bereich.

Da die Messunsicherheit des Referenzwertes für alle TeilnehmerInnen gleich ist, reflektiert die unterschiedliche Größe der Fehlerindikatoren die geschätzte Messunsicherheit der Ergebnisse.

***Fehlerindikatoren zur Darstellung der Messunsicherheit***

Die Auswirkung von Über- und Unterschätzungen wird in dieser Darstellung offensichtlich: Bei Überschätzung kommt es zu unrealistisch großen Bereichen, in denen das Ergebnis liegen kann, bei Unterschätzung überschneiden die Fehlerindikatoren die x-Achse nicht, der Referenzwert wird verfehlt.

Die Ergebnisse von  $O_3$  (siehe Abbildung 27 und Abbildung 28) und auch die dazugehörigen angegebenen Messunsicherheiten sind plausibel und unterscheiden sich nur geringfügig.

***Ergebnisse der Auswertungen***

Die Ergebnisse von NO (siehe Abbildung 29 bis Abbildung 32) und die angegebenen Messunsicherheiten sind ebenfalls gut. Tendenziell werden die Messunsicherheiten für hohe Stoffmengenanteile eher überschätzt und bei niedrigen Stoffmengenanteilen zu gering angenommen. Bei einem Messgerät ist jedoch eine durchgehende deutliche Unterschätzung der Referenzwerte bei hohen Stoffmengenanteilen ersichtlich (siehe Abbildung 29).

Obwohl die korrekte Messung von  $NO_2$  (siehe Abbildung 33 bis Abbildung 36) und die Abschätzung der Messunsicherheit zu den schwierigeren Aufgaben in der Immissionsmessung gehören, ist der Großteil der Ergebnisse von sehr guter Qualität.

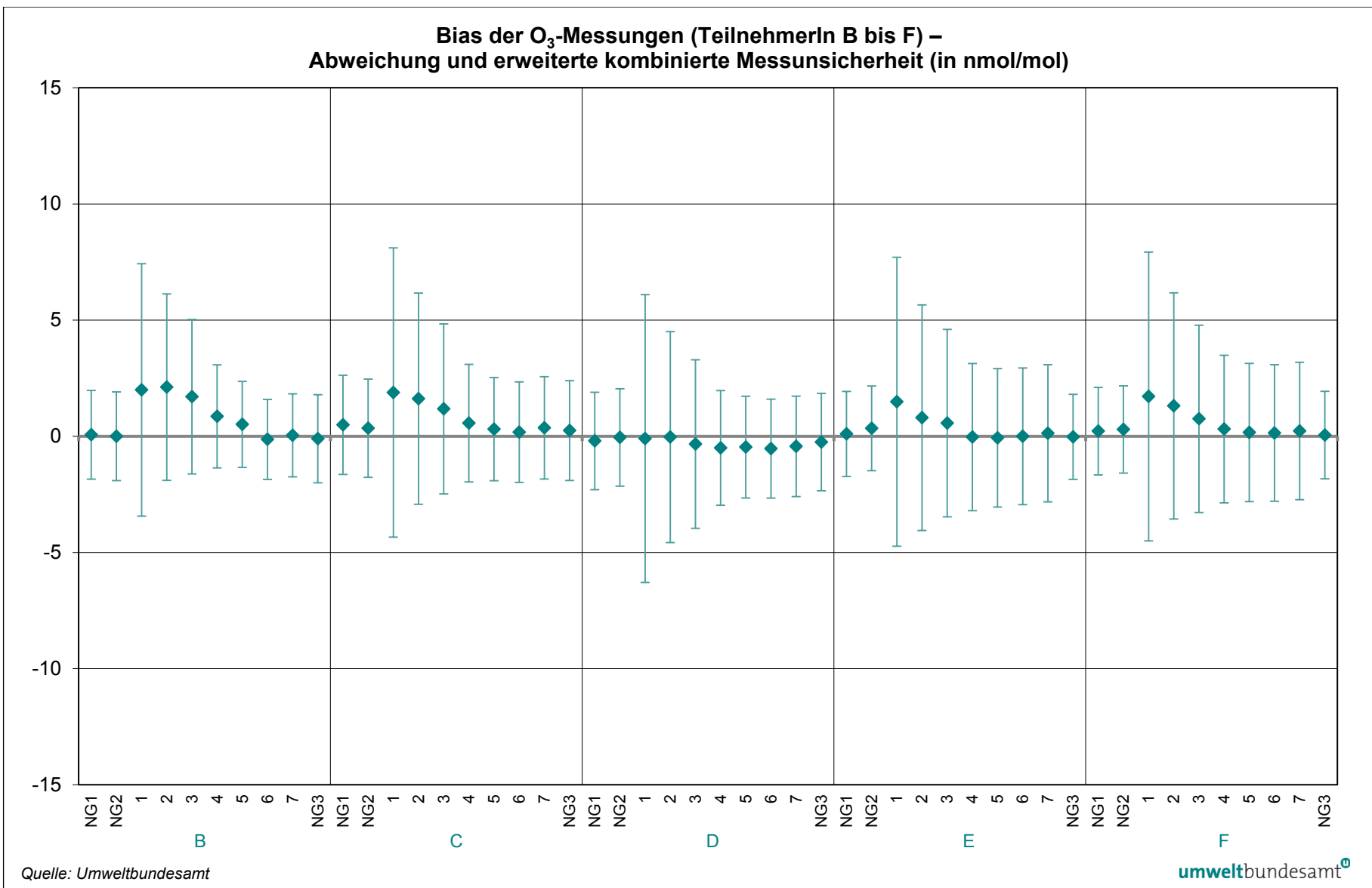


Abbildung 27: Bias der O<sub>3</sub>-Messungen (TeilnehmerIn B bis F) – Abweichung und erweiterte kombinierte Messunsicherheit (in nmol/mol).



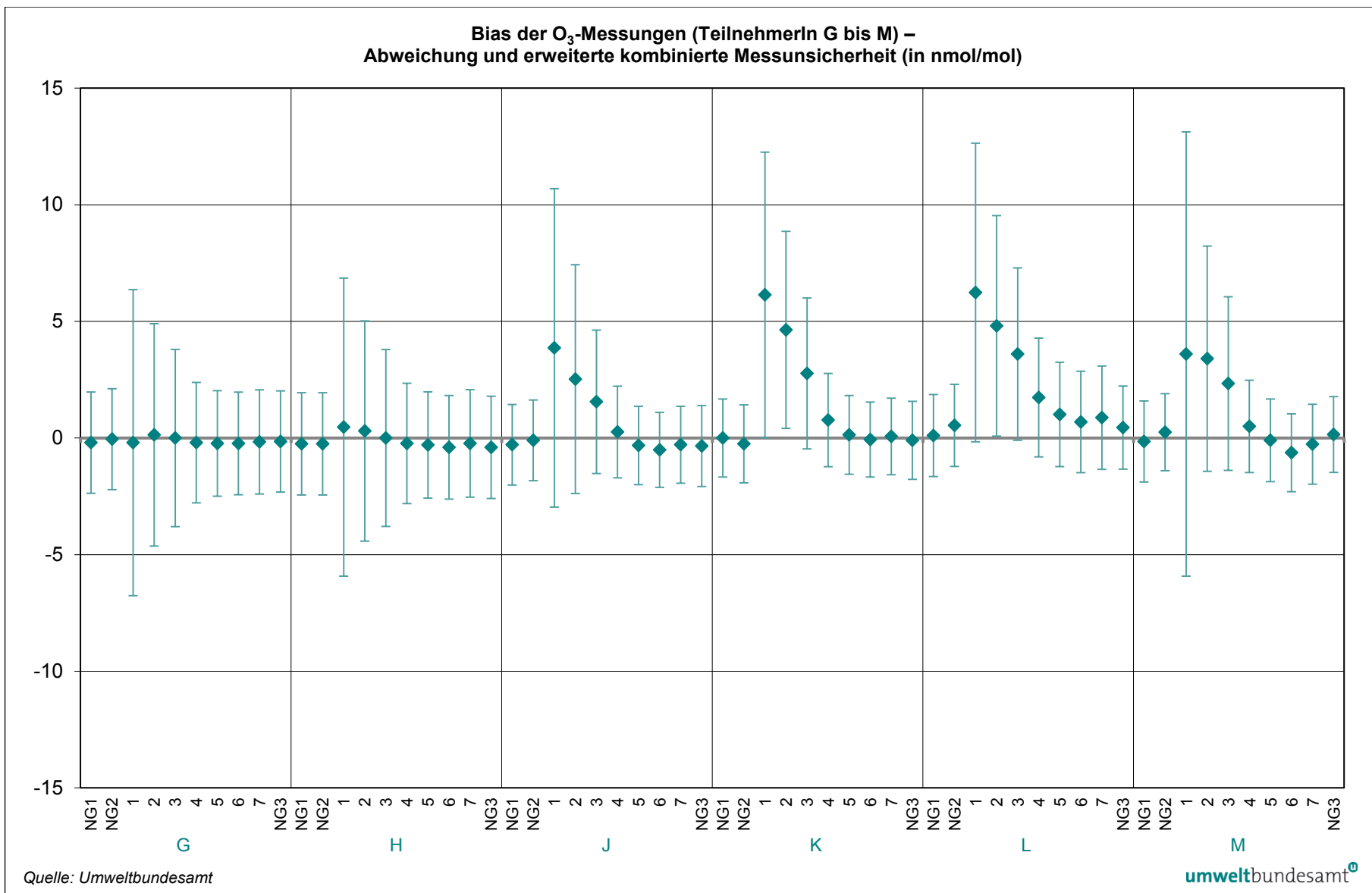


Abbildung 28: Bias der O<sub>3</sub>-Messungen (TeilnehmerIn G bis M) – Abweichung und erweiterte kombinierte Messunsicherheit (in nmol/mol).

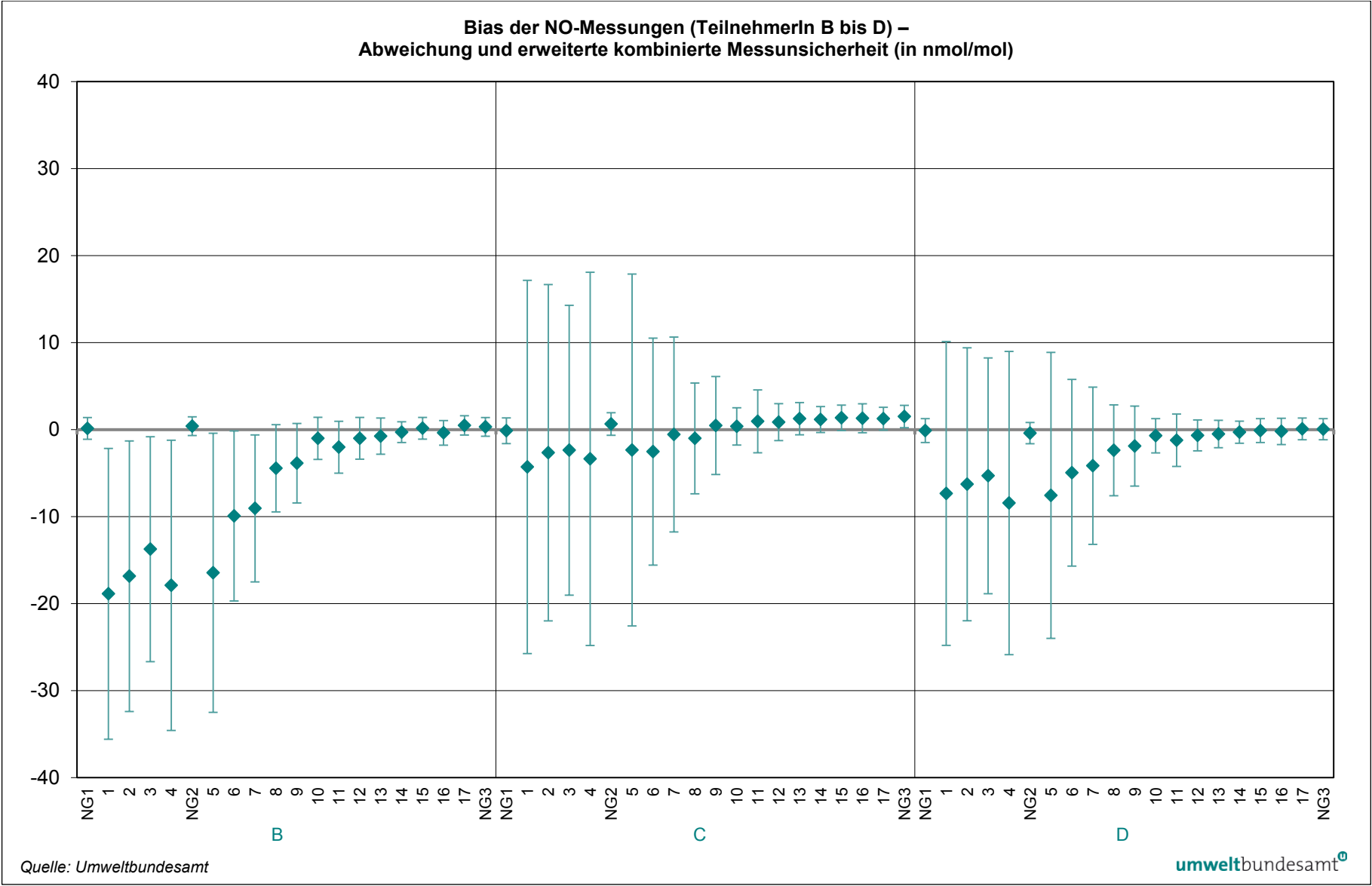


Abbildung 29: Bias der NO-Messungen (TeilnehmerIn B bis D) – Abweichung und erweiterte kombinierte Messunsicherheit (in nmol/mol).

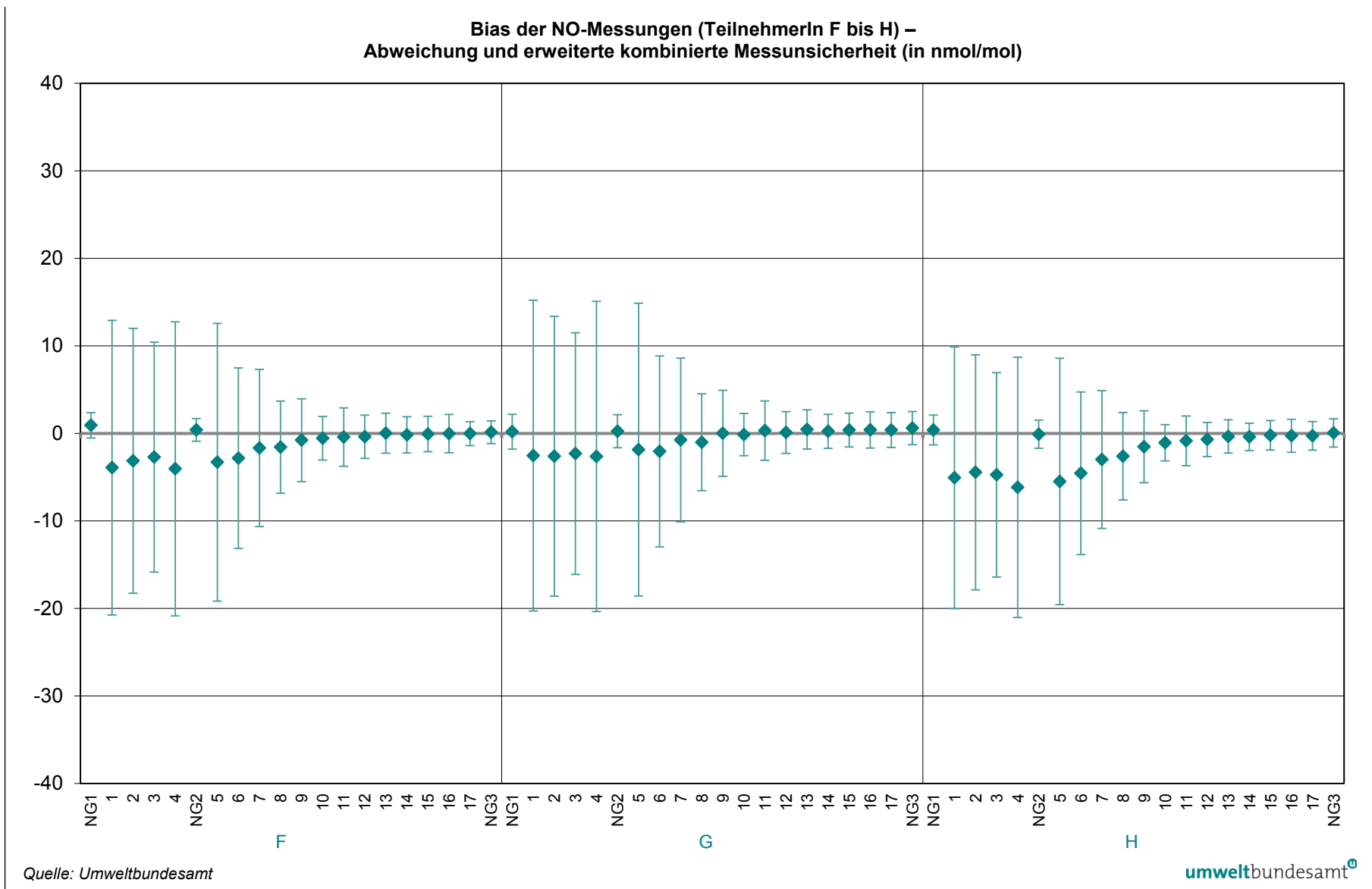


Abbildung 30: Bias der NO-Messungen (TeilnehmerIn F bis H) – Abweichung und erweiterte kombinierte Messunsicherheit (in nmol/mol).

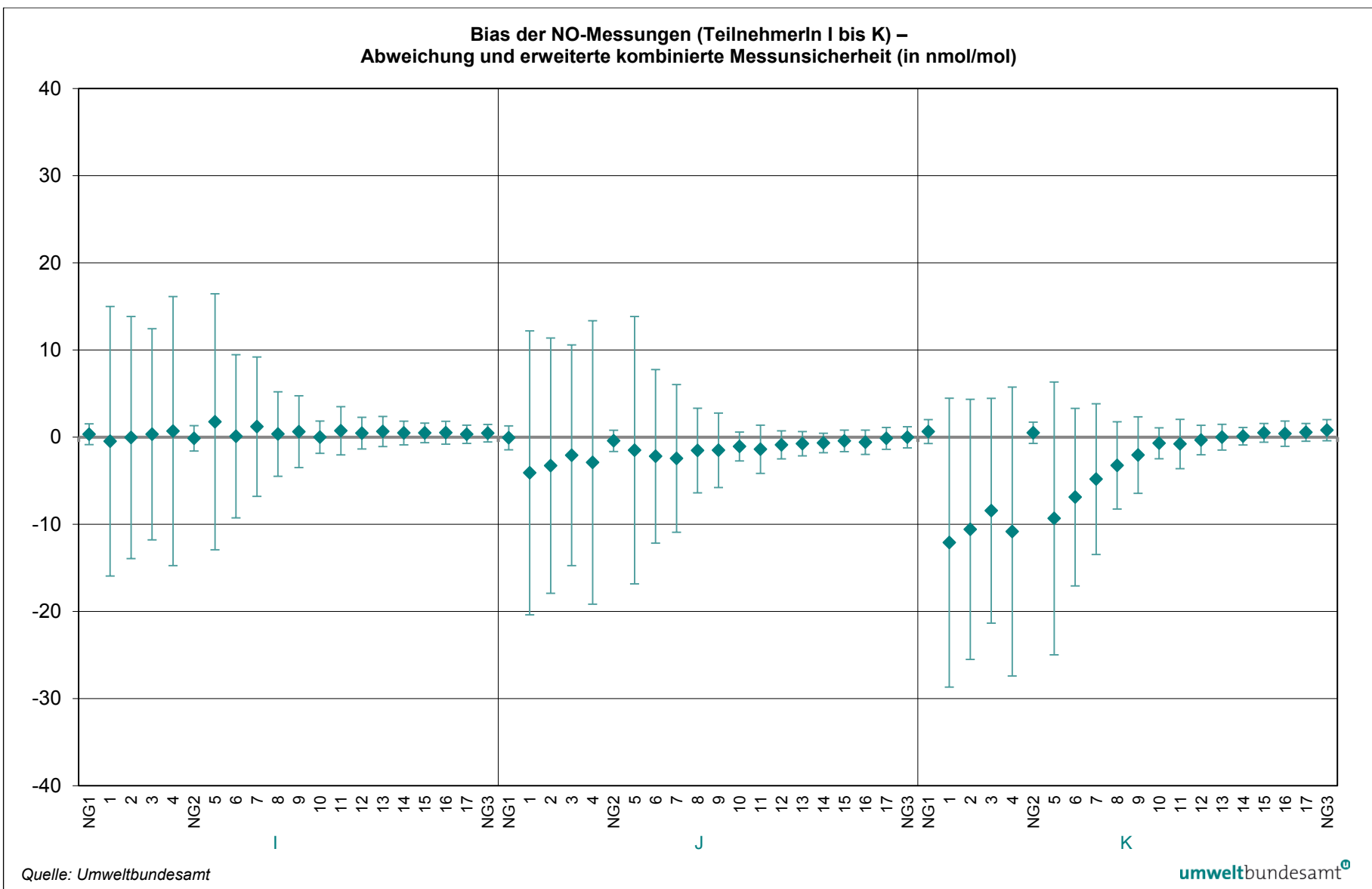


Abbildung 31: Bias der NO-Messungen (TeilnehmerIn I bis K) – Abweichung und erweiterte kombinierte Messunsicherheit (in nmol/mol).

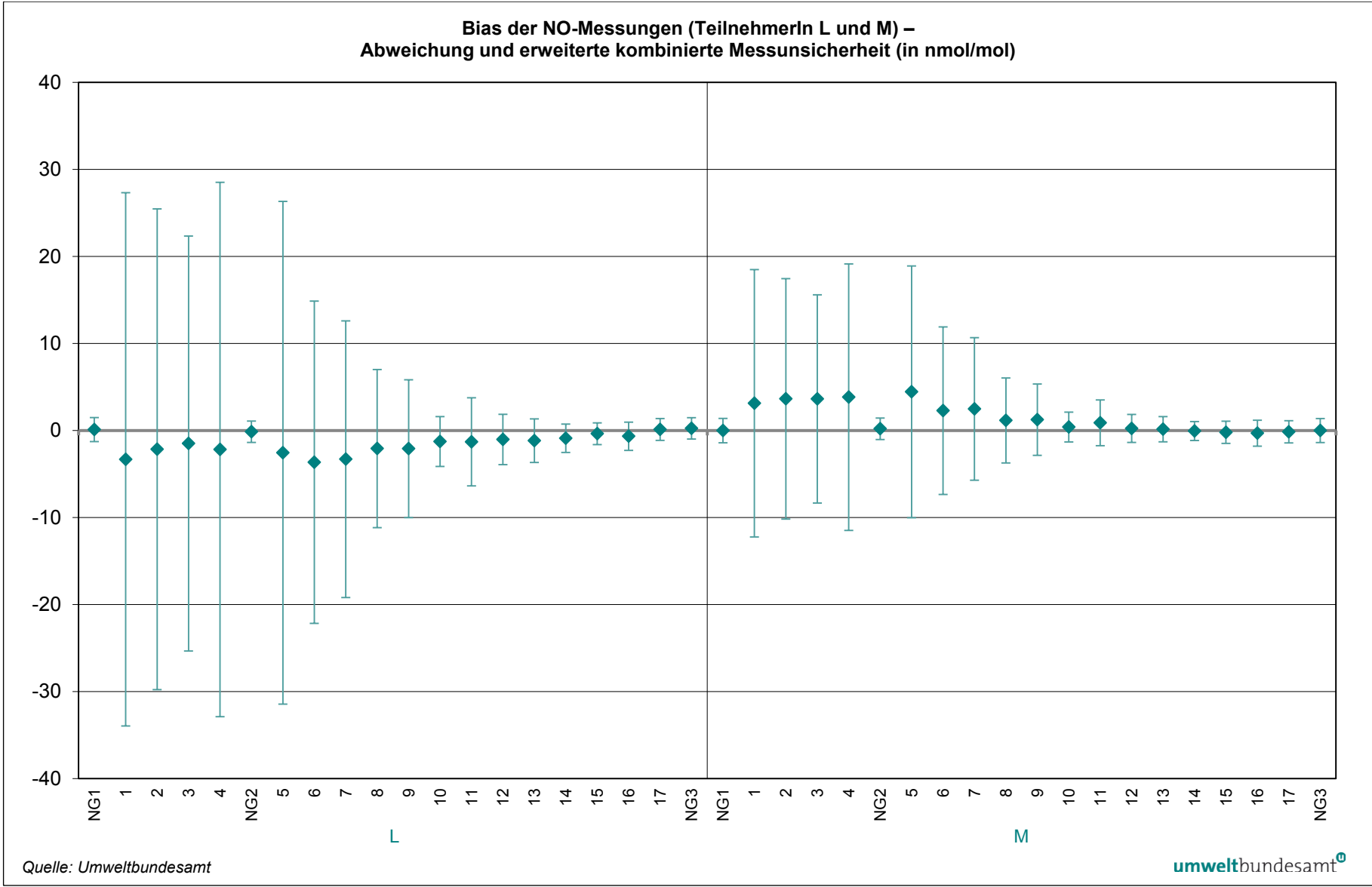


Abbildung 32: Bias der NO-Messungen (TeilnehmerIn L und M) – Abweichung und erweiterte Messunsicherheit (in nmol/mol).

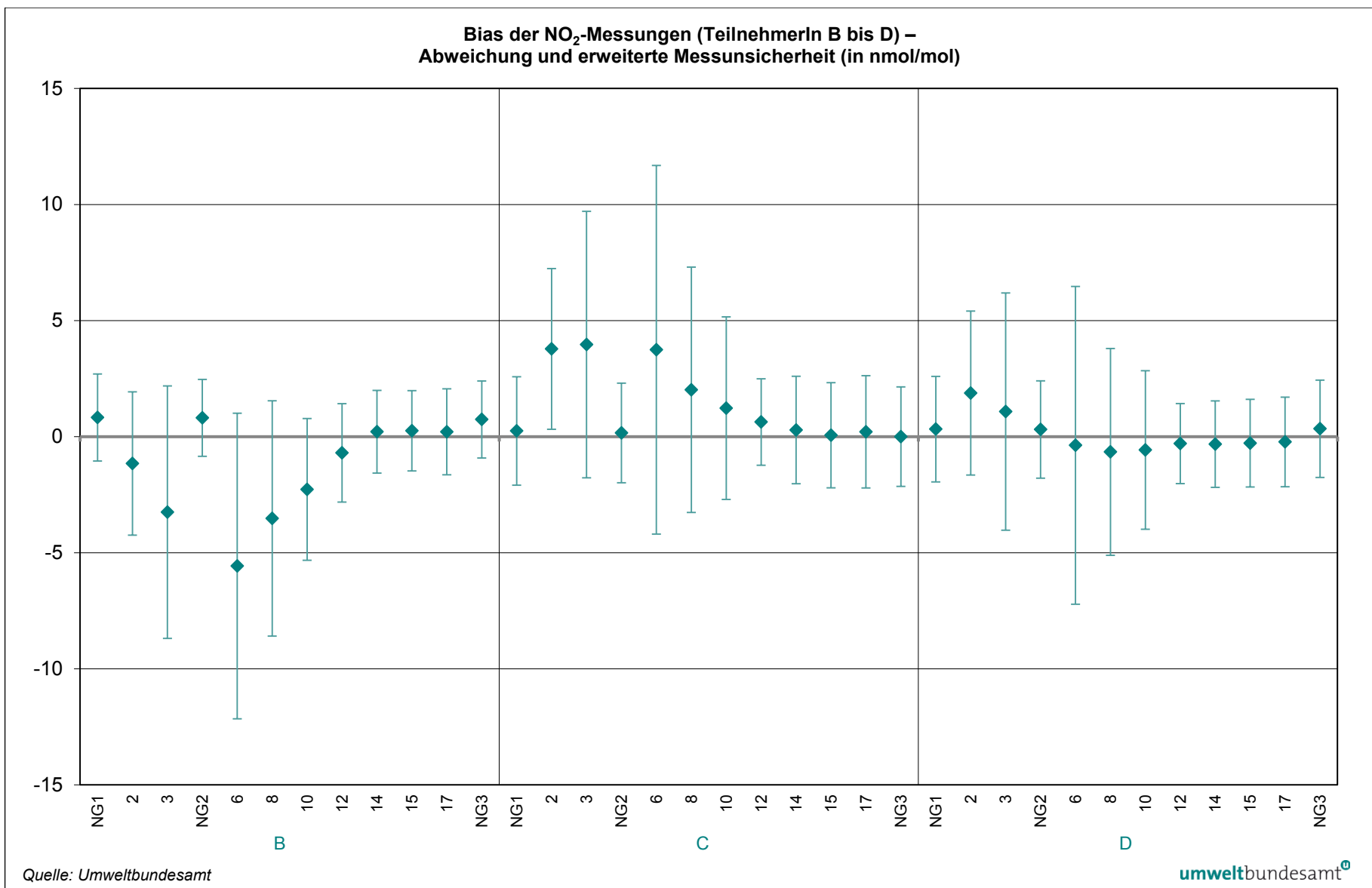


Abbildung 33: Bias der NO<sub>2</sub>-Messungen (TeilnehmerIn B bis D) – Abweichung und erweiterte Messunsicherheit (in nmol/mol).

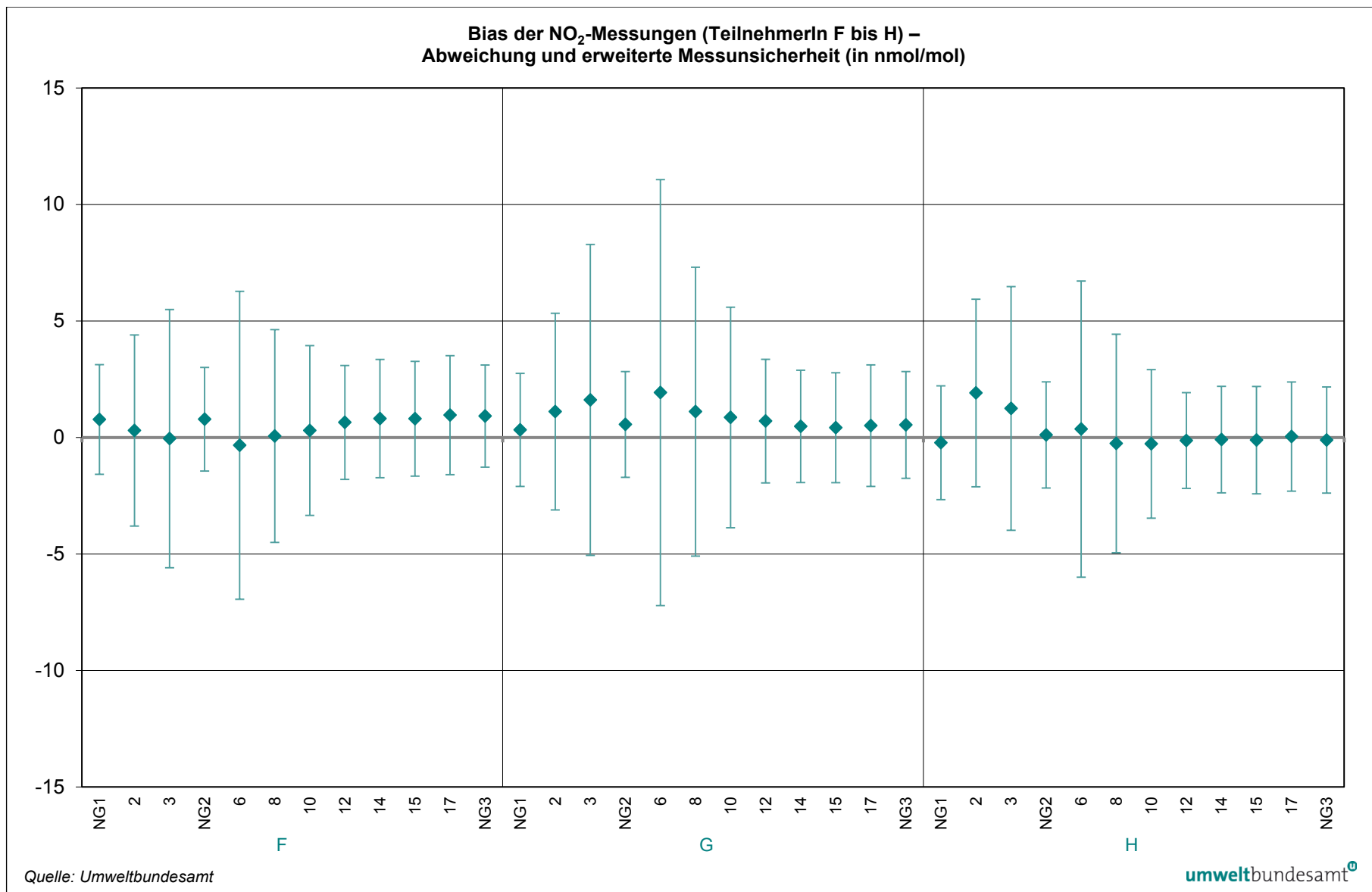


Abbildung 34: Bias der NO<sub>2</sub>-Messungen (TeilnehmerIn F bis H) – Abweichung und erweiterte Messunsicherheit (in nmol/mol).

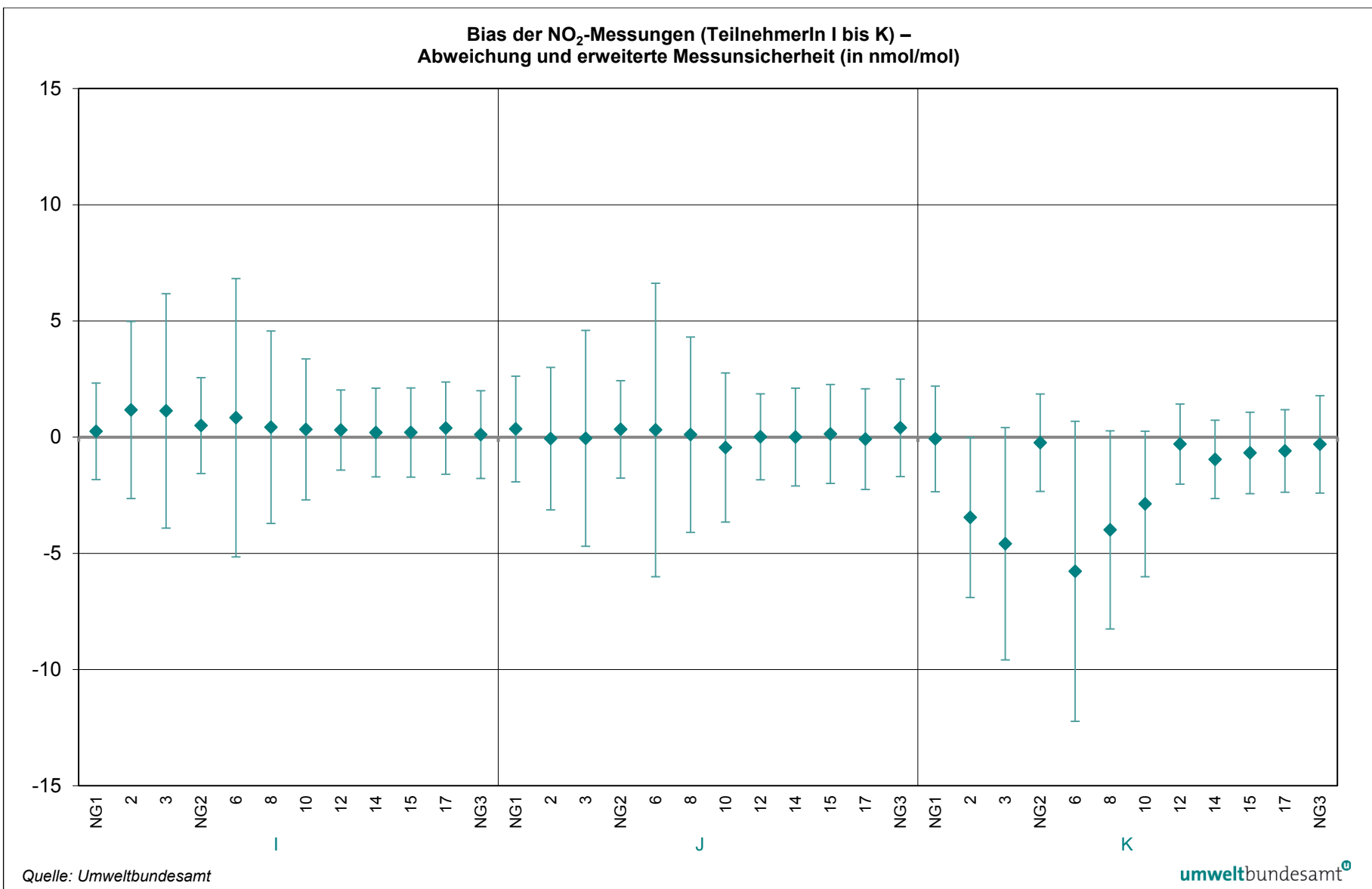


Abbildung 35: Bias der NO<sub>2</sub>-Messungen (TeilnehmerIn I bis K) – Abweichung und erweiterte Messunsicherheit (in nmol/mol).



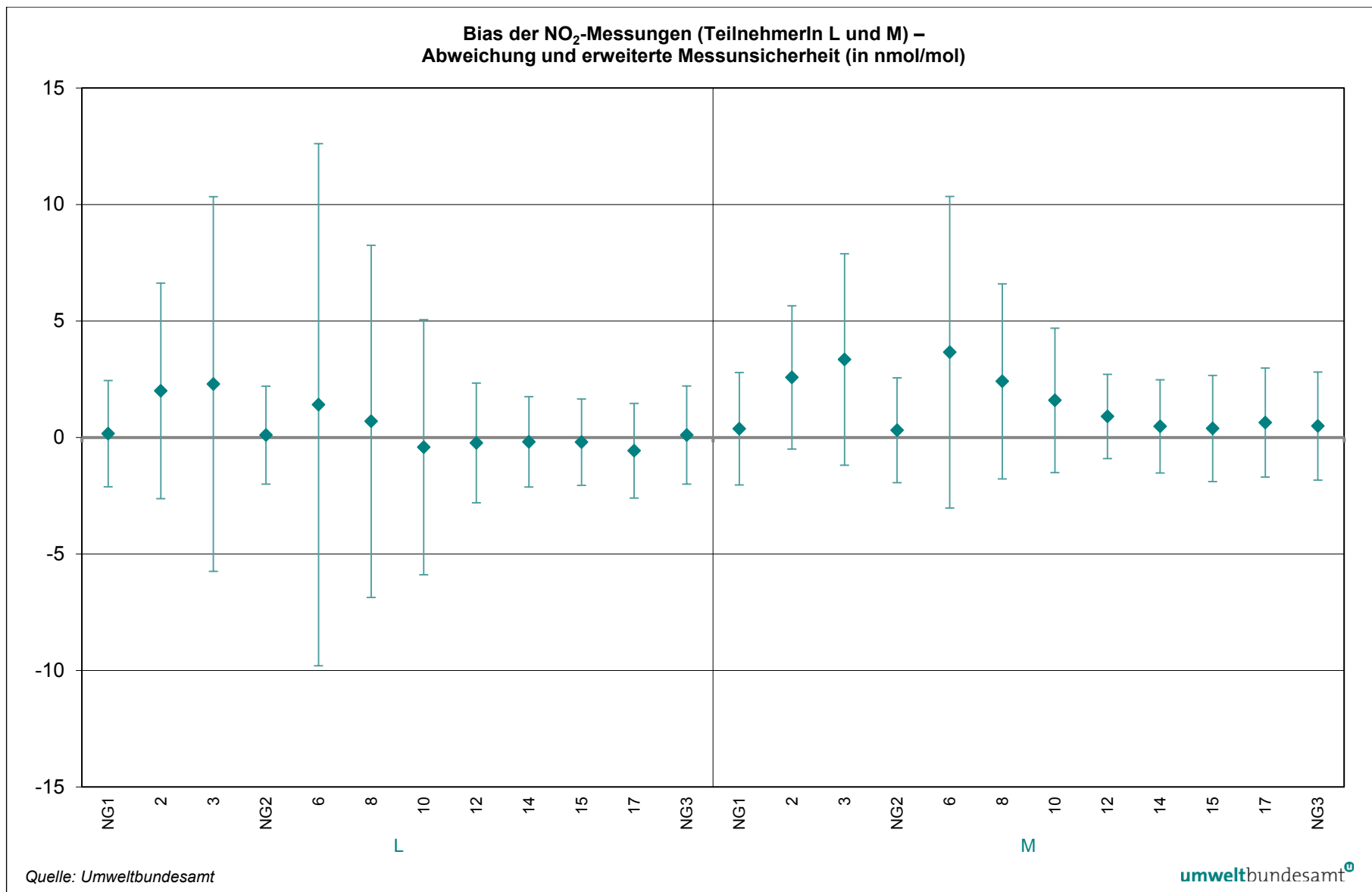


Abbildung 36: Bias der NO<sub>2</sub>-Messungen (TeilnehmerIn L und M) – Abweichung und erweiterte Messunsicherheit (in nmol/mol).

## 6 RÉSUMÉ UND AUSBLICK

### ***sehr zufriedenstellende Ergebnisse***

Die Ergebnisse des Ringversuchs 2017 sind insgesamt sehr zufriedenstellend und geben ein repräsentatives Bild vom Stand der Immissionsmesstechnik der TeilnehmerInnen wieder.

Für die Komponente O<sub>3</sub> wurden die vorgegebenen Leistungskriterien von allen Messgeräten bei allen Stoffmengenanteilen eingehalten; die Ergebnisse waren vollkommen zufriedenstellend bis zufriedenstellend.

Für die Komponente NO wurden die vorgegebenen Leistungskriterien bei allen Stoffmengenanteilen von allen Messgeräten eingehalten; die Ergebnisse waren vollkommen zufriedenstellend bis zufriedenstellend. Bei hohen Stoffmengenanteilen mussten einige a2- und a3-Bewertungen vergeben werden, sowie ein a3 für ein Ergebnis eines Nullgases.

Auch die Ergebnisse von NO<sub>2</sub> waren sehr gut. Für diese Komponente hat der Großteil der Messgeräte vollkommen bis sehr zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Es mussten nur eine a3 und zwei a2-Bewertungen vergeben werden. Eine Verbesserung bei den NO<sub>2</sub>-Ergebnissen gegenüber dem Vorjahr ist deutlich erkennbar.

Im Allgemeinen kann festgehalten werden, dass sich die Qualität der Ergebnisse im Schnitt bei den gasförmigen Ringversuchen seit 2010 stetig verbessert hat, jedoch bei einzelnen TeilnehmerInnen Schwankungen bei den Messergebnissen immer wieder beobachten werden können. Dies unterstreicht die Wichtigkeit einer regelmäßigen Überprüfung der Kompetenz durch Teilnahme an Eignungsprüfungen.

### ***weiterer Ringversuch im Herbst 2018***

Im Oktober 2018 ist ein Ringversuch geplant, bei dem Messungen zu den Luftschadstoffen NO/NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und CO angeboten werden.

## 7 LITERATURVERZEICHNIS

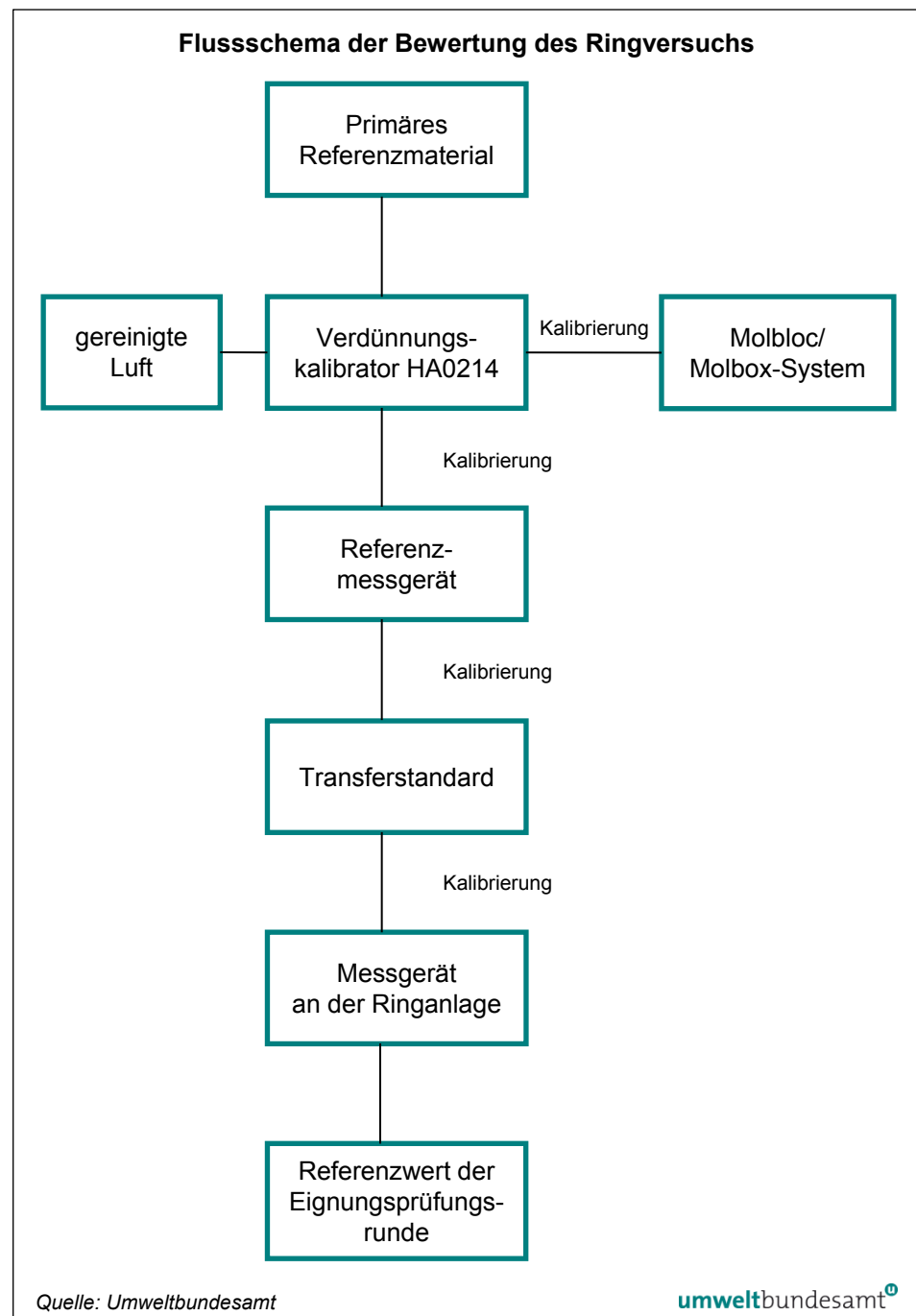
### Rechtsnormen und Leitlinien

- AQUILA N37: 2008: Protocol for intercomparison exercise. Organisation of intercomparison exercise for gaseous air pollution for EU national air quality reference laboratories and laboratories of the WHO EURO region.
- Immissionsschutzgesetz-Luft (IG-L; BGBl. I Nr. 77/2010): Bundesgesetz, mit dem das Immissionsschutzgesetz-Luft und das Bundesluftreinhaltegesetz geändert werden und das Bundesgesetz über ein Verbot des Verbrennens biogener Materialien außerhalb von Anlagen aufgehoben wird.
- ISO 13528: 2005: Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. International Organization for Standardization, Genf.
- ISO/IEC 17043: 2010: Conformity assessment – General requirements for proficiency testing. International Organization for Standardization, Genf.
- Messkonzept-Verordnung zum IG-L (BGBl. II 208/2017 i. d. g. F.): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über das Messkonzept zum Immissionsschutzgesetz-Luft.
- ÖNORM EN 14211: 2005: Luftqualität – Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz. Österreichisches Normungsinstitut, Wien.
- ÖNORM EN 14212: 2005: Luftqualität – Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Schwefeldioxid mit Ultraviolett-Fluoreszenz. Österreichisches Normungsinstitut, Wien.
- ÖNORM EN 14625: 2005: Luftqualität – Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Ozon mit Ultraviolett-Photometrie. Österreichisches Normungsinstitut, Wien.
- ÖNORM EN 14626: 2005: Luftqualität – Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Kohlenmonoxid mit nicht-dispersiver Infrarot-Photometrie. Österreichisches Normungsinstitut, Wien.

## ANHANG A: RÜCKFÜHRUNG DER REFERENZWERTE

Alle eingesetzten Referenzmessgeräte wurden im Vorfeld auf ihre Funktionalität überprüft: Kalibrierung und evtl. Justierung am Referenzstandard, Überprüfung von Linearität und, wo zutreffend, Konverterwirkungsgrad.

Abbildung 37:  
Rückführung bis zu  
den Messgeräten  
an der Anlage.



## A1 Messgeräte zur Ermittlung der Referenzwerte und metrologische Rückführbarkeit

Folgende Messgeräte zur Ermittlung der Referenzwerte wurden am Ringversuch 2017 eingesetzt:

Platz 1			
Komponente	Hersteller	Modell	Seriennummer
O <sub>3</sub>	TEI	49C	64071-341
NO	HORIBA	APNA-370	300DPVAE

*Tabelle 9:  
Messgeräte zur  
Ermittlung der  
Referenzwerte.*

Platz 14			
Komponente	Hersteller	Modell	Seriennummer
O <sub>3</sub>	TEI	49i	1317957903
NO	HORIBA	APNA-370	TLK 34DAG

Zur Kalibrierung der Messgeräte vor Ort wurden folgende Kalibriermittel verwendet:

Komponente	Hersteller/ Flaschennummer	Matrix	Wert	erweiterte Messunsicherheit	Kalibrierschein- nummer
NO	Messer Schweiz/D357699	NO in N <sub>2</sub>	738,0 nmol/mol	11,07 nmol/mol	106/17 ID 0620

*Tabelle 10: Verwendung der Kalibriermittel zur Kalibrierung der Messgeräte für den Ringversuch 2017.*

## A2 Überprüfung der Stabilität und Homogenität der Prüfgasmischungen

Die Überprüfung der Stabilität und Homogenität erfolgt im laufenden Messbetrieb durch regelmäßig wiederkehrende Sichtkontrollen der Momentanwerte. Im Anschluss an den Ringversuch werden die Referenzwerte gebildet und zur Überprüfung der Kriterien zur Einhaltung der Stabilität und Homogenität herangezogen (siehe Anhang E).

Die Kriterien zur Stabilität der Prüfgasmischungen wurden über den gesamten Messzeitraum des Ringversuchs 2017 eingehalten. Die Kriterien der Homogenität für Ozon wurden über den gesamten Zeitraum des Ringversuches eingehalten. Für NO/NO<sub>2</sub> stellt sich die Homogenität folgendermaßen dar: Das Messgerät auf Messplatz 14 detektierte maximal 5,9 nmol/mol NO mehr als das Gerät auf dem Messplatz 1. Somit war das Kriterium für die Homogenität von maximal 5 nmol/mol knapp überschritten. Da es sich bei der Differenz um eine positive Abweichung handelte und das Homogenitätskriterium vom Ozon sehr gut eingehalten wurde, gilt dieses auch für NO/NO<sub>2</sub>.

## ANHANG B: VALIDIERUNG DER REFERENZWERTE

Die Referenzwerte werden ermittelt und sind alle auf international anerkannte Normale rückführbar. Durch die Teilnahme des Umweltbundesamtes an den Ringversuchen für Referenzlaboratorien des ERLAP ist eine direkte Verbindung zu diesen Ringversuchen hergestellt.

Die Referenzwerte werden durch einen Vergleich mit den Ergebnissen einer robusten Datenanalyse aller TeilnehmerInnen nach ISO 13528, Anhang C, validiert.

**Prüfkriterium** Die Ergebnisse der robusten Datenanalyse, der Mittelwert  $x^*$  und die Standardabweichung  $s^*$  werden mit dem Referenzwert  $X$  und dessen Messunsicherheit  $u_x$  verglichen. Formel 3 beschreibt das Prüfkriterium:

$$\frac{|x^* - X|}{\sqrt{\frac{(1,25 s^*)^2}{p} + u_x^2}} < 2 \quad \text{Formel 3}$$

Alle Referenzwerte haben das Prüfkriterium erfüllt (siehe Tabelle 11 bis Tabelle 13).

Tabelle 11:  
Referenzwerte und  
Ergebnisse der robusten  
Datenanalyse für  $O_3$ .

Bezeichnung	Einheit	X	$u_x$	$x^*$	$s^*$	Bewertung
NG1	nmol/mol	0,2	0,78	0,2	0,23	ok
NG2	nmol/mol	0,1	0,78	0,1	0,11	ok
$O_3$ 1	nmol/mol	175,3	2,16	177,8	2,55	ok
$O_3$ 2	nmol/mol	119,8	1,58	121,7	1,95	ok
$O_3$ 3	nmol/mol	89,1	1,29	90,4	1,35	ok
$O_3$ 4	nmol/mol	40,1	0,91	40,4	0,59	ok
$O_3$ 5	nmol/mol	18,2	0,81	18,2	0,40	ok
$O_3$ 6	nmol/mol	10,5	0,79	10,3	0,38	ok
$O_3$ 7	nmol/mol	14,7	0,80	14,7	0,34	ok
NG3	nmol/mol	0,3	0,78	0,2	0,25	ok

Bezeichnung	Einheit	X	$u_x$	$x^*$	$s^*$	Bewertung
NG1	nmol/mol	0,1	0,56	0,3	0,32	ok
NO 1	nmol/mol	517,2	6,54	512,4	5,17	ok
NO 2	nmol/mol	466,0	5,87	462,1	4,71	ok
NO 3	nmol/mol	401,0	5,07	397,7	4,01	ok
NO 4	nmol/mol	517,8	6,52	512,0	7,17	ok
NG2	nmol/mol	0,4	0,46	0,5	0,42	ok
NO 5	nmol/mol	487,2	6,15	483,6	5,27	ok
NO 6	nmol/mol	312,2	3,99	308,9	3,15	ok
NO 7	nmol/mol	269,5	3,40	267,4	2,99	ok
NO 8	nmol/mol	151,3	1,95	149,6	1,66	ok
NO 9	nmol/mol	133,9	1,71	132,9	1,62	ok
NO 10	nmol/mol	47,4	0,67	46,8	0,67	ok
NO 11	nmol/mol	85,0	1,11	84,6	1,17	ok
NO 12	nmol/mol	48,1	0,64	47,8	0,69	ok
NO 13	nmol/mol	41,3	0,57	41,1	0,75	ok
NO 14	nmol/mol	26,4	0,39	26,3	0,53	ok
NO 15	nmol/mol	12,2	0,47	12,3	0,45	ok
NO 16	nmol/mol	19,2	0,57	19,2	0,54	ok
NO 17	nmol/mol	0,3	0,48	0,4	0,38	ok
NG3	nmol/mol	– 0,1	0,45	0,2	0,31	ok

*Tabelle 12:  
Referenzwerte und  
Ergebnisse der robusten  
Datenanalyse für NO.*

Bezeichnung	Einheit	X	$u_x$	$x^*$	$s^*$	Bewertung
NG1	nmol/mol	– 0,3	0,89	0,0	0,13	ok
NO <sub>2</sub> 2	nmol/mol	58,7	1,36	59,8	1,84	ok
NO <sub>2</sub> 3	nmol/mol	123,4	1,93	124,1	2,58	ok
NG2	nmol/mol	– 0,3	0,79	0,0	0,00	ok
NO <sub>2</sub> 6	nmol/mol	178,6	2,53	178,9	2,94	ok
NO <sub>2</sub> 8	nmol/mol	120,1	1,66	120,1	1,93	ok
NO <sub>2</sub> 10	nmol/mol	90,1	1,22	90,0	1,44	ok
NO <sub>2</sub> 12	nmol/mol	40,26	0,61	40,4	0,59	ok
NO <sub>2</sub> 14	nmol/mol	18,02	0,78	18,1	0,44	ok
NO <sub>2</sub> 15	nmol/mol	9,98	0,80	10,1	0,39	ok
NO <sub>2</sub> 17	nmol/mol	21,86	0,82	22,0	0,55	ok
NG3	nmol/mol	– 0,34	0,78	0,0	0,00	ok

*Tabelle 13:  
Referenzwerte und  
Ergebnisse der robusten  
Datenanalyse für NO<sub>2</sub>.*

## ANHANG C: BERICHTETE WERTE

Die Ergebnisse des Ringversuchs für NO/NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> werden in der Einheit nmol/mol angegeben. Für alle Durchgänge werden die Messwerte, der Mittelwert ( $\bar{x}_i$ ) der Messwerte, die kombinierte ( $u_i$ ) und erweiterte Messunsicherheit ( $U_i$ ) sowie die Standardabweichung ( $S_i$ ) der Messungen der untersuchten Komponenten der jeweiligen TeilnehmerInnen angegeben.  $x^*$  ist der aus der robusten Statistik erhaltene Mittelwert, seine Standardabweichung wird als  $s^*$  angegeben.

Der Referenzwert ist bei O<sub>3</sub> der Mittelwert der Messungen des Umweltbundesamtes am Platz 1 der Ringversuchsanlage und bei NO<sub>2</sub> am Platz 14 der Ringversuchsanlage. Die Fehlerindikatoren zeigen die erweiterte Messunsicherheit des Messwertes der TeilnehmerInnen.

### Ergebnisse für O<sub>3</sub>

Tabelle 14: Ergebnisse für O<sub>3</sub> bei Durchgang 0 (Nullgas) (in nmol/mol).

Parameter: O<sub>3</sub>, Durchgang 0 (Nullgas)       $x^* = 0,2$        $s^* = 0,23$

	Teilnehmer												
	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L	M	
$x_{i,1}$	0,2	0,2	0,7	0,0	0,3	0,4	0,0	-0,1	-0,1	0,4	0,3	0,1	
$x_{i,2}$	0,2	0,3	0,7	0,0	0,3	0,4	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,3	0,0	
$\bar{x}_i$	0,2	0,3	0,7	0,0	0,3	0,4	0,0	-0,1	-0,1	0,2	0,3	0,1	
$S_i$	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,3	0,0	0,1	
$u(x_i)$	0,78	0,55	0,73	0,70	0,48	0,53	0,75	0,77	0,37	0,30	0,41	0,38	
$U(x_i)$	1,56	1,10	1,46	1,40	0,96	1,06	1,51	1,54	0,74	0,60	0,82	0,76	

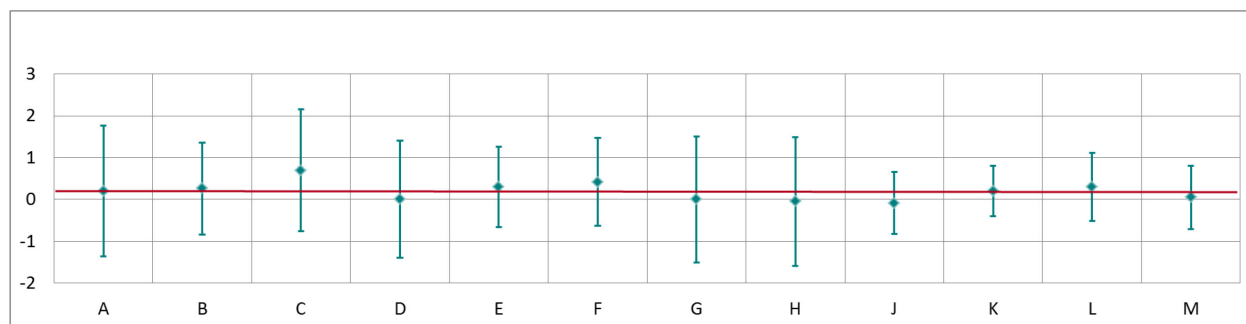
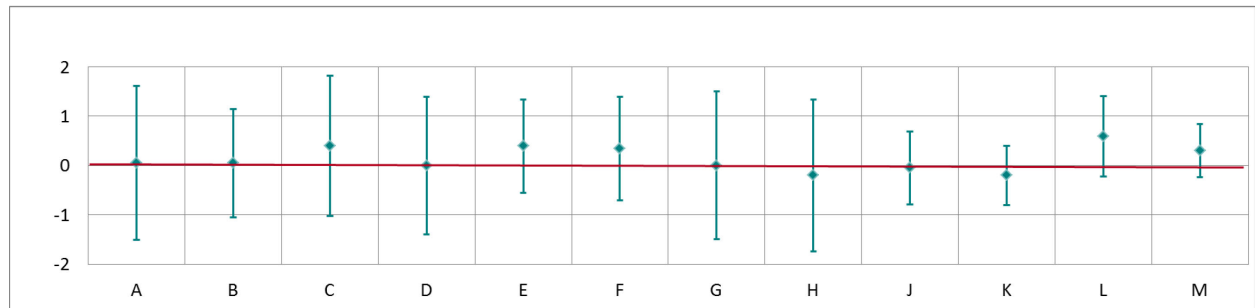


Abbildung 38: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den O<sub>3</sub>-Durchgang Null (Nullgas) (in nmol/mol).



Tabelle 15: Ergebnisse für O<sub>3</sub> bei Durchgang 0 (Nullgas 2) in nmol/mol).Parameter: O<sub>3</sub>, Durchgang 0 (Nullgas 2)       $x^* = 0,1$        $s^* = 0,11$ 

	Teilnehmer												
	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L	M	
$x_{i,1}$	0,1	0,0	0,4	0,0	0,4	0,4	0,0	-0,2	-0,1	-0,2	0,6	0,3	
$x_{i,2}$	0,0	0,1	0,4	0,0	0,4	0,3	0,0	-0,2	0,0	-0,2	0,6	0,3	
$X_i$	0,1	0,1	0,4	0,0	0,4	0,3	0,0	-0,2	-0,1	-0,2	0,6	0,3	
$S_i$	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	
$u(x_i)$	0,78	0,55	0,71	0,70	0,47	0,52	0,75	0,77	0,37	0,30	0,41	0,27	
$U(x_i)$	1,56	1,10	1,43	1,40	0,94	1,04	1,50	1,54	0,74	0,60	0,82	0,54	

Abbildung 39: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den O<sub>3</sub>-Durchgang Null (Nullgas 2) (in nmol/mol).Tabelle 16: Ergebnisse für O<sub>3</sub> bei Durchgang 1 (in nmol/mol).Parameter: O<sub>3</sub>, Durchgang 1       $x^* = 177,8$        $s^* = 2,55$ 

	Teilnehmer											
	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L	M
$x_{i,1}$	175,3	176,6	177,1	174,9	176,5	176,8	174,7	175,6	179,0	180,7	181,0	178,2
$x_{i,2}$	175,3	177,3	177,0	175,1	176,9	176,9	175,0	175,6	179,0	181,6	181,5	178,9
$x_{i,3}$	175,6	178,0	177,5	175,6	177,0	177,4	175,6	176,1	179,5	182,0	182,2	179,6
$X_i$	175,4	177,3	177,2	175,2	176,8	177,0	175,1	175,8	179,2	181,4	181,5	178,9
$S_i$	0,2	0,7	0,2	0,4	0,3	0,3	0,5	0,3	0,3	0,7	0,6	0,7
$u(x_i)$	2,16	1,64	2,24	2,22	2,23	2,23	2,46	2,35	2,64	2,17	2,36	4,24
$U(x_i)$	4,33	3,28	4,47	4,43	4,46	4,46	4,93	4,70	5,28	4,33	4,72	8,48

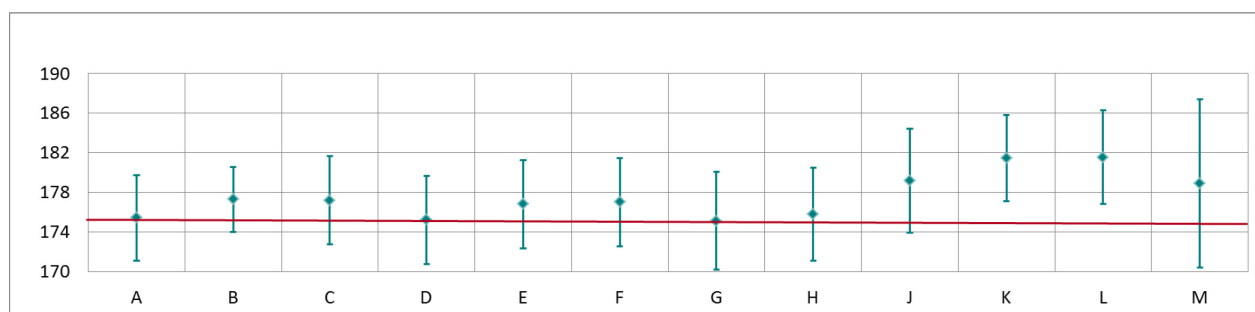
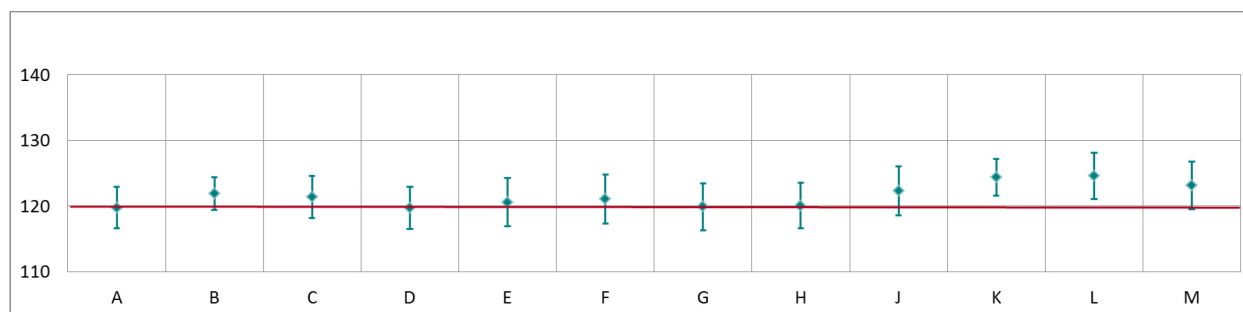
Abbildung 40: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den O<sub>3</sub>-Durchgang 1 (in nmol/mol).

Tabelle 17: Ergebnisse für O<sub>3</sub> bei Durchgang 2 (in nmol/mol).Parameter: O<sub>3</sub>, Durchgang 2 $x^* = 121,7$  $s^* = 1,95$ 

	Teilnehmer											
	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L	M
$x_{i,1}$	119,2	121,3	120,9	119,2	120,0	120,5	119,4	119,5	121,7	123,7	123,9	122,0
$x_{i,2}$	119,8	121,9	121,4	119,7	120,7	121,1	119,9	120,1	122,3	124,4	124,6	122,7
$x_{i,3}$	120,3	122,5	121,9	120,3	121,0	121,6	120,4	120,6	122,9	125,1	125,2	124,8
$\bar{X}_i$	119,8	121,9	121,4	119,7	120,6	121,1	119,9	120,1	122,3	124,4	124,6	123,2
$S_i$	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,7	0,7	1,5
$u(x_i)$	1,58	1,23	1,63	1,62	1,84	1,85	1,78	1,75	1,87	1,39	1,75	1,82
$U(x_i)$	3,17	2,46	3,26	3,25	3,68	3,69	3,56	3,50	3,74	2,79	3,51	3,64

Abbildung 41: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den O<sub>3</sub>-Durchgang 2 (in nmol/mol).Tabelle 18: Ergebnisse für O<sub>3</sub> bei Durchgang 3 (in nmol/mol).Parameter: O<sub>3</sub>, Durchgang 3 $x^* = 90,4$  $s^* = 1,35$ 

	Teilnehmer											
	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L	M
$x_{i,1}$	89,1	90,7	90,2	88,7	89,5	89,7	89,0	89,4	90,5	91,9	92,5	91,3
$x_{i,2}$	89,0	90,8	90,3	88,7	89,7	89,8	89,1	89,2	90,6	91,6	92,7	91,4
$x_{i,3}$	89,2	91,0	90,4	88,9	89,8	90,0	89,2	88,7	90,8	92,1	92,9	91,6
$\bar{X}_i$	89,1	90,8	90,3	88,7	89,5	89,7	89,0	89,4	90,5	91,9	92,7	91,4
$S_i$	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,4	0,1	0,3	0,2	0,2
$u(x_i)$	1,29	1,05	1,30	1,27	1,55	1,55	1,40	1,39	0,84	0,97	1,32	1,34
$U(x_i)$	2,58	2,10	2,59	2,55	3,10	3,10	2,79	2,78	1,67	1,95	2,65	2,68

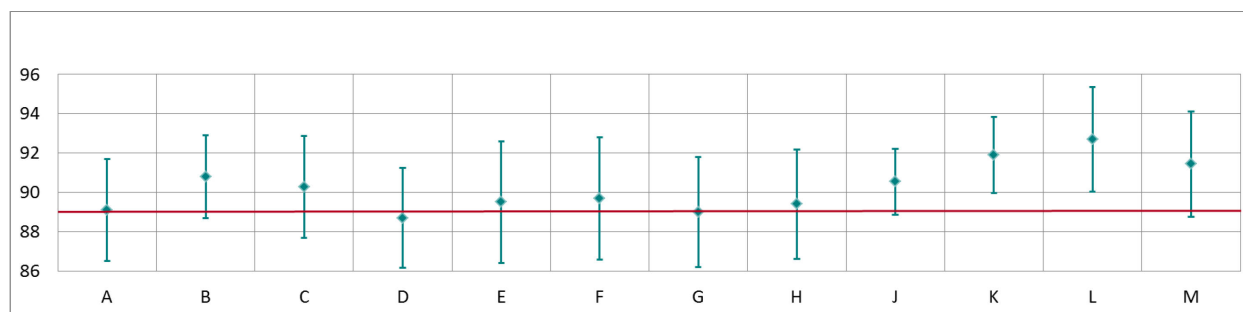
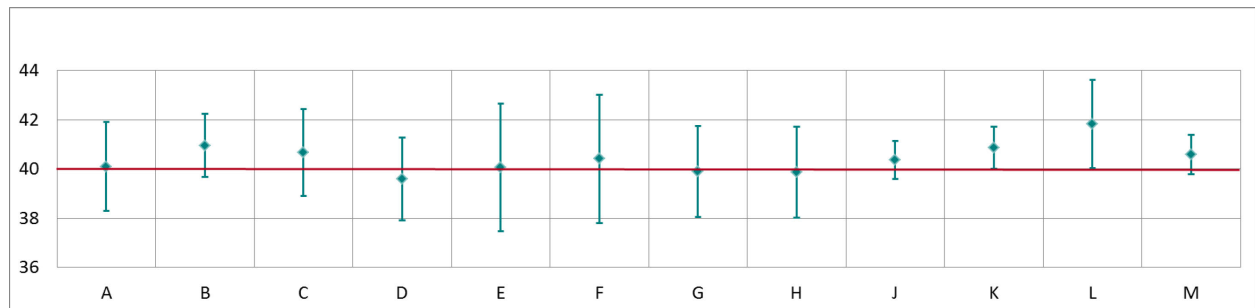
Abbildung 42: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den O<sub>3</sub>-Durchgang 3 (in nmol/mol).

Tabelle 19: Ergebnisse für O<sub>3</sub> bei Durchgang 4 (in nmol/mol).Parameter: O<sub>3</sub>, Durchgang 4 $x^* = 40,4$  $s^* = 0,59$ 

	Teilnehmer											
	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L	M
$x_{i,1}$	39,9	40,9	40,6	39,5	40,0	40,3	39,8	39,8	40,3	40,8	41,7	40,6
$x_{i,2}$	40,1	41,0	40,6	39,6	40,0	40,4	39,9	39,8	40,3	40,9	41,9	40,6
$x_{i,3}$	40,3	41,0	40,7	39,7	40,2	40,5	40,0	40,0	40,5	40,9	41,9	40,6
$\bar{X}_i$	40,1	41,0	40,7	39,6	40,1	40,4	39,9	39,9	40,4	40,9	41,8	40,6
$S_i$	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
$u(x_i)$	0,91	0,64	0,88	0,84	1,30	1,31	0,92	0,92	0,39	0,43	0,90	0,40
$U(x_i)$	1,81	1,28	1,77	1,68	2,60	2,61	1,84	1,84	0,77	0,85	1,79	0,80

Abbildung 43: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den O<sub>3</sub>-Durchgang 4 (in nmol/mol).Tabelle 20: Ergebnisse für O<sub>3</sub> bei Durchgang 5 (in nmol/mol).Parameter: O<sub>3</sub>, Durchgang 5 $x^* = 18,2$  $s^* = 0,40$ 

	Teilnehmer											
	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L	M
$x_{i,1}$	18,2	18,7	18,5	17,7	17,9	18,3	17,9	17,8	17,8	18,3	19,1	18,0
$x_{i,2}$	18,2	18,7	18,5	17,7	18,2	18,4	18,0	17,9	17,9	18,4	19,2	18,2
$x_{i,3}$	18,2	18,8	18,5	17,8	18,3	18,4	18,0	18,0	18,0	18,3	19,3	18,1
$\bar{X}_i$	18,2	18,7	18,5	17,7	18,1	18,4	18,0	17,9	17,9	18,3	19,2	18,1
$S_i$	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
$u(x_i)$	0,81	0,45	0,76	0,74	1,25	1,25	0,79	0,80	0,22	0,24	0,77	0,36
$U(x_i)$	1,62	0,90	1,52	1,47	2,50	2,50	1,58	1,60	0,44	0,47	1,54	0,72

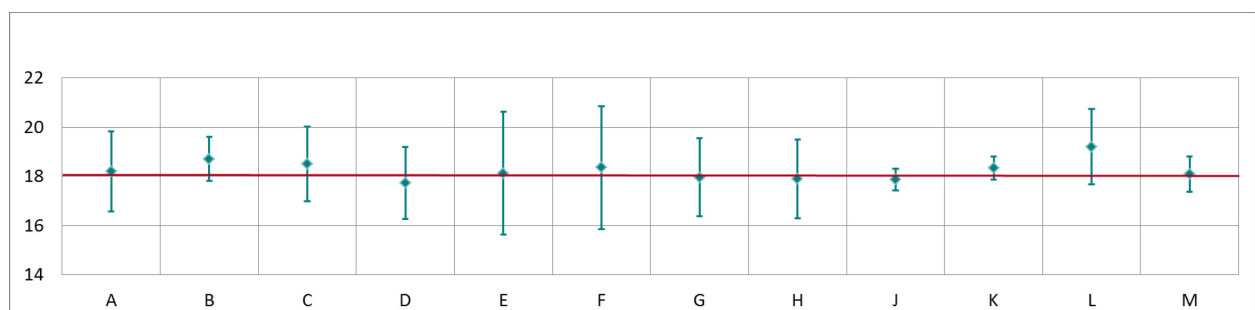
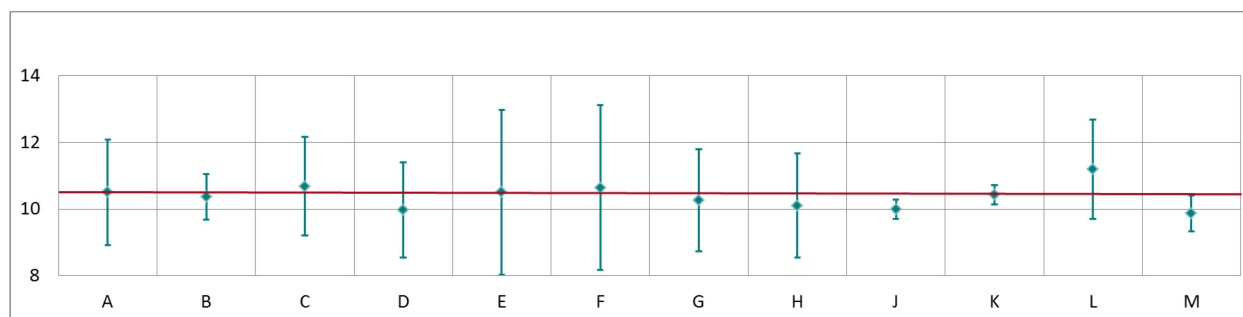
Abbildung 44: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den O<sub>3</sub>-Durchgang 5 (in nmol/mol).

Tabelle 21: Ergebnisse für O<sub>3</sub> bei Durchgang 6 (in nmol/mol).Parameter: O<sub>3</sub>, Durchgang 6 $x^* = 10,3$  $s^* = 0,38$ 

	Teilnehmer											
	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L	M
$x_{i,1}$	10,5	10,3	10,7	9,9	10,4	10,6	10,2	10,1	9,9	10,4	11,1	9,8
$x_{i,2}$	10,5	10,4	10,7	10,0	10,5	10,6	10,3	10,1	10,0	10,5	11,2	9,9
$x_{i,3}$	10,5	10,4	10,7	10,0	10,6	10,7	10,3	10,1	10,0	10,4	11,2	9,9
$\bar{X}_i$	10,5	10,4	10,7	10,0	10,5	10,6	10,3	10,1	10,0	10,4	11,2	9,9
$S_i$	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
$u(x_i)$	0,79	0,34	0,74	0,72	1,24	1,24	0,77	0,78	0,15	0,14	0,75	0,27
$U(x_i)$	1,58	0,68	1,48	1,43	2,48	2,48	1,53	1,56	0,30	0,29	1,49	0,54

Abbildung 45: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den O<sub>3</sub>-Durchgang 6 (in nmol/mol).Tabelle 22: Ergebnisse für O<sub>3</sub> bei Durchgang 7 (in nmol/mol).Parameter: O<sub>3</sub>, Durchgang 7 $x^* = 14,7$  $s^* = 0,34$ 

	Teilnehmer											
	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L	M
$x_{i,1}$	14,7	14,6	14,9	14,2	14,7	14,9	14,5	14,3	14,3	14,7	15,5	14,3
$x_{i,2}$	14,7	14,6	14,9	14,2	14,7	14,9	14,5	14,3	14,3	14,7	15,5	14,3
$x_{i,3}$	14,7	14,6	14,9	14,2	14,7	14,9	14,5	14,3	14,3	14,7	15,5	14,3
$\bar{X}_i$	14,7	14,6	14,9	14,2	14,7	14,9	14,5	14,3	14,3	14,7	15,5	14,3
$S_i$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$u(x_i)$	0,80	0,40	0,76	0,73	1,24	1,24	0,78	0,83	0,20	0,18	0,77	0,31
$U(x_i)$	1,60	0,80	1,51	1,45	2,48	2,49	1,56	1,66	0,40	0,37	1,53	0,62

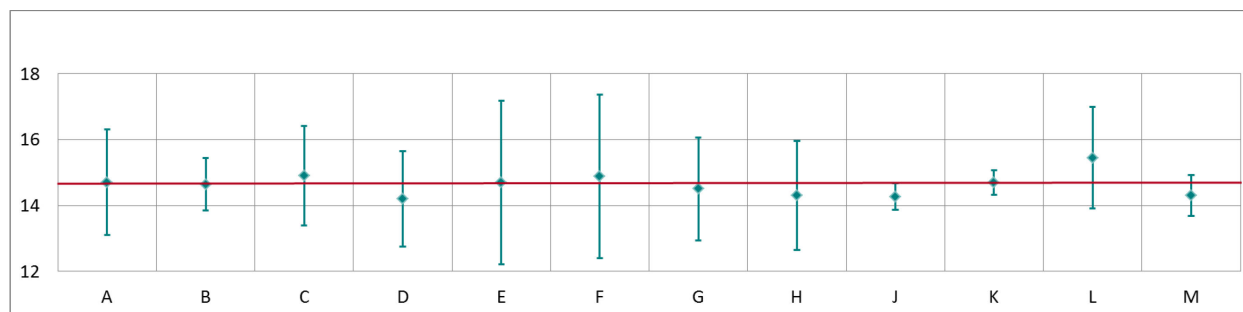
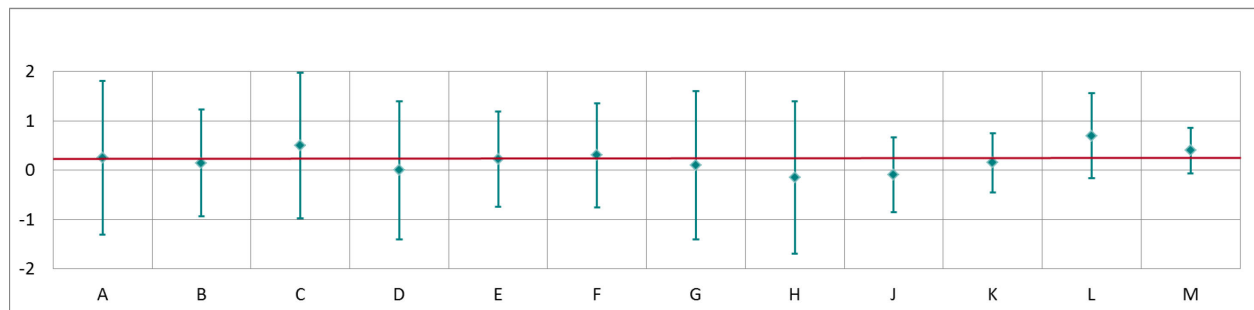
Abbildung 46: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den O<sub>3</sub>-Durchgang 7 (in nmol/mol).

Tabelle 23: Ergebnisse für O<sub>3</sub> bei Durchgang 0 (Nullgas 3) (in nmol/mol).Parameter: O<sub>3</sub>, Durchgang 0 (Nullgas 3)       $x^* = 0,2$        $s^* = 0,25$ 

	Teilnehmer												
	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L	M	
$x_{i,1}$	0,2	0,1	0,3	0,0	0,3	0,3	0,1	-0,1	0,0	0,2	0,7	0,4	
$x_{i,2}$	0,3	0,2	0,7	0,0	0,2	0,3	0,1	-0,2	-0,2	0,1	0,7	0,4	
$X_i$	0,3	0,1	0,5	0,0	0,2	0,3	0,1	-0,2	-0,1	0,2	0,7	0,4	
$u(x_i)$	0,78	0,54	0,74	0,70	0,48	0,53	0,75	0,77	0,38	0,30	0,43	0,23	
$U(x_i)$	1,56	1,08	1,47	1,40	0,96	1,06	1,51	1,54	0,76	0,60	0,86	0,46	

Abbildung 47: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den O<sub>3</sub>-Durchgang Null (Nullgas 3) (in nmol/mol).

## Ergebnisse für NO/NO<sub>2</sub>

Tabelle 24: Ergebnisse für NO bei Durchgang 0 (Nullgas) (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 0       $x^* = 0,3$        $s^* = 0,32$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	0,3	-0,1	0,0	0,9	0,2	0,5	-0,1	0,4	0,8	0,2	0,0	0,0
$x_{i,2}$	0,2	0,0	0,0	1,1	0,4	0,5	0,1	0,5	0,7	0,2	0,2	0,2
$X_i$	0,25	-0,02	0,00	1,04	0,30	0,50	0,03	0,44	0,75	0,22	0,10	0,11
$S_i$	0,07	0,10	0,00	0,13	0,14	0,00	0,17	0,06	0,07	0,01	0,14	0,14
$u(x_i)$	0,28	0,49	0,40	0,46	0,83	0,65	0,40	0,22	0,40	0,41	0,43	0,56
$U(x_i)$	0,56	0,98	0,80	0,92	1,65	1,30	0,80	0,44	0,80	0,82	0,86	1,11

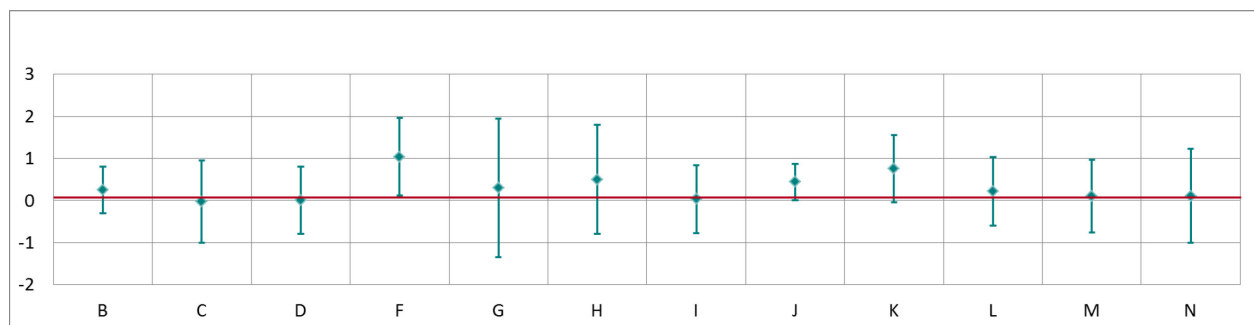


Abbildung 48: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO-Durchgang bei Nullgas (in nmol/mol).

Tabelle 25: Ergebnisse für NO bei Durchgang 1 (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 1  $x^* = 512,4$   $s^* = 5,17$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	498,0	512,2	509,4	512,7	514,3	511,7	512,7	515,9	504,4	513,6	519,8	516,7
$x_{i,2}$	498,3	513,0	510,0	513,4	514,8	512,3	513,2	517,2	505,3	513,5	520,4	517,6
$x_{i,3}$	498,6	513,4	510,1	513,6	514,8	512,3	513,3	517,0	514,8	514,5	520,7	517,2
$\bar{X}_i$	498,3	512,9	509,8	513,3	514,6	512,1	513,1	516,7	508,2	513,9	520,3	517,2
$S_i$	0,30	0,58	0,38	0,47	0,29	0,35	0,34	0,68	5,76	0,58	0,46	0,42
$u(x_i)$	5,20	8,50	5,79	5,30	6,01	3,62	4,86	4,12	5,09	13,85	4,03	6,54
$U(x_i)$	10,40	16,99	11,57	10,59	12,01	7,24	9,71	8,25	10,18	27,71	8,06	13,08

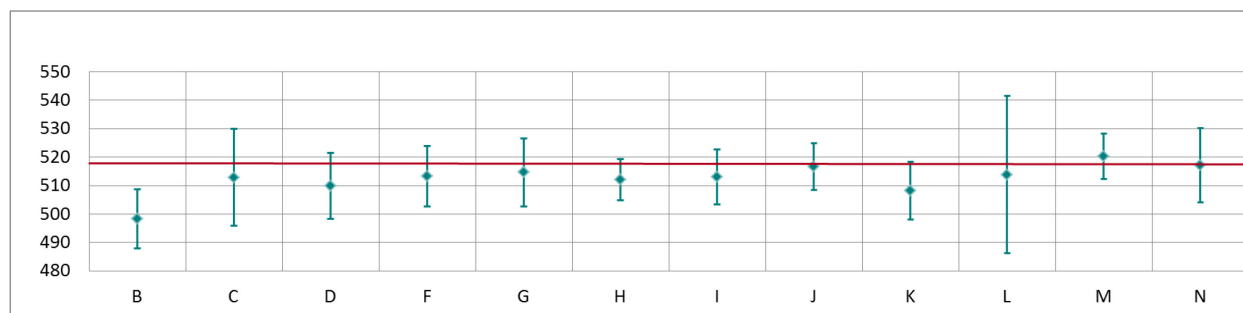


Abbildung 49: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO-Durchgang 1 (in nmol/mol).

Tabelle 26: Ergebnisse für NO bei Durchgang 2 (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 2  $x^* = 462,1$   $s^* = 4,71$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	449,2	463,7	460,1	463,3	463,6	461,6	462,6	466,0	455,8	463,7	470,2	466,1
$x_{i,2}$	449,2	463,2	459,5	462,7	463,4	461,8	462,6	465,8	455,1	463,8	469,7	465,8
$x_{i,3}$	449,1	463,2	459,6	462,6	463,2	461,3	463,1	466,2	455,4	464,1	469,7	466,1
$\bar{X}_i$	449,2	463,4	459,7	462,9	463,4	461,6	462,7	466,0	455,4	463,9	469,9	466,0
$S_i$	0,06	0,28	0,32	0,39	0,20	0,25	0,27	0,29	0,35	0,24	0,29	0,20
$u(x_i)$	5,10	7,68	5,20	4,77	5,42	3,26	4,38	3,71	4,60	12,50	3,64	5,87
$U(x_i)$	10,20	15,35	10,40	9,54	10,85	6,52	8,75	7,43	9,21	25,00	7,28	11,74

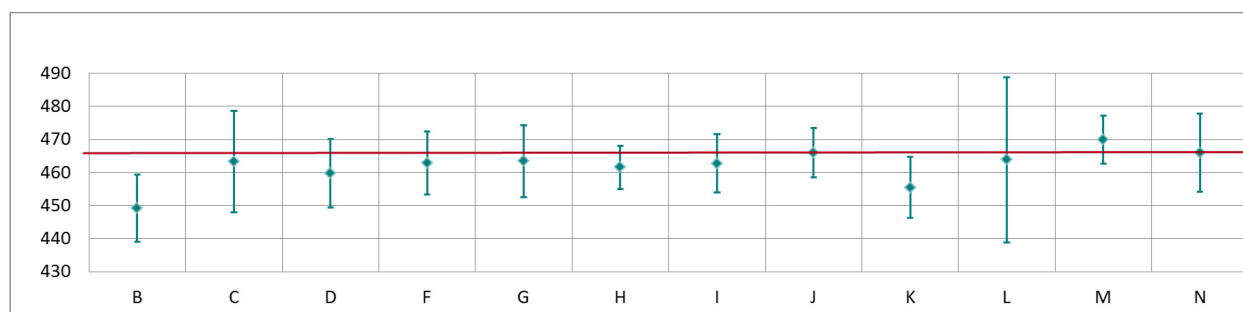


Abbildung 50: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für die NO-Durchgang 2 (in nmol/mol).

Tabelle 27: Ergebnisse für NO bei Durchgang 3 (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 3

 $x^* = 397,7$  $s^* = 4,01$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	387,8	399,1	396,2	398,9	399,4	397,1	399,4	402,0	393,2	400,3	405,1	401,4
$x_{i,2}$	387,3	398,4	395,5	398,2	398,8	396,1	398,4	401,2	392,6	399,4	404,3	401,1
$x_{i,3}$	386,6	398,3	395,3	397,7	397,8	395,5	-	400,8	391,8	398,8	404,4	400,4
$X_i$	387,2	398,6	395,7	398,3	398,7	396,2	398,9	401,3	392,5	399,5	404,6	401,0
$S_i$	0,60	0,46	0,47	0,62	0,81	0,81	230,30	0,62	0,70	0,74	0,44	0,51
$u(x_i)$	4,01	6,61	4,50	4,18	4,69	2,90	3,79	3,31	3,98	10,79	3,17	5,07
$U(x_i)$	8,02	13,22	8,99	8,36	9,37	5,80	7,59	6,63	7,97	21,57	6,34	10,14

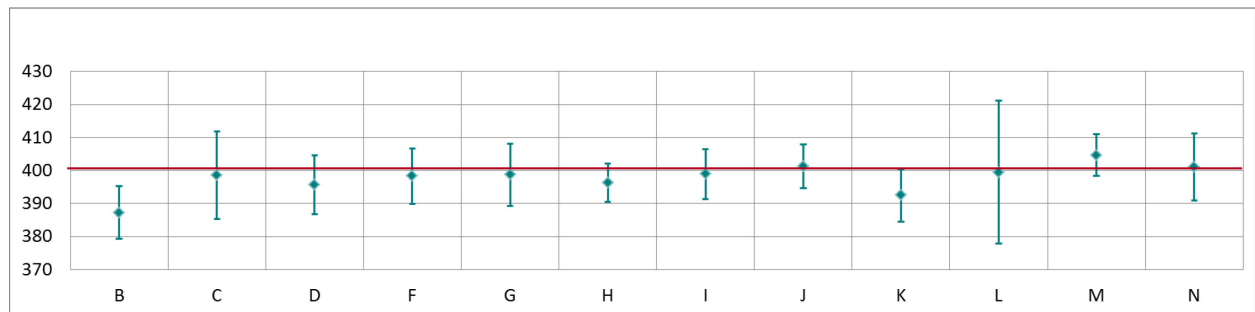


Abbildung 51: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO-Durchgang 3 (in nmol/mol).

Tabelle 28: Ergebnisse für NO bei Durchgang 4 (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 4

 $x^* = 512,0$  $s^* = 7,17$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	499,5	513,9	508,8	513,1	514,5	511,1	514,2	517,8	506,2	515,6	521,3	517,5
$x_{i,2}$	499,8	514,3	509,3	513,8	515,1	511,5	515,0	518,8	506,9	515,4	521,5	518,0
$x_{i,3}$	500,4	515,1	510,0	514,4	515,9	512,3	515,5	518,9	507,8	515,9	522,1	517,9
$X_i$	499,9	514,4	509,4	513,8	515,2	511,6	514,9	518,5	507,0	515,6	521,6	517,8
$S_i$	0,46	0,64	0,60	0,63	0,70	0,61	0,62	0,62	0,80	0,22	0,42	0,24
$u(x_i)$	5,20	8,51	5,78	5,29	6,00	3,58	4,85	4,13	5,11	13,90	4,01	6,52
$U(x_i)$	10,40	17,02	11,56	10,59	12,00	7,16	9,71	8,26	10,23	27,79	8,02	13,04

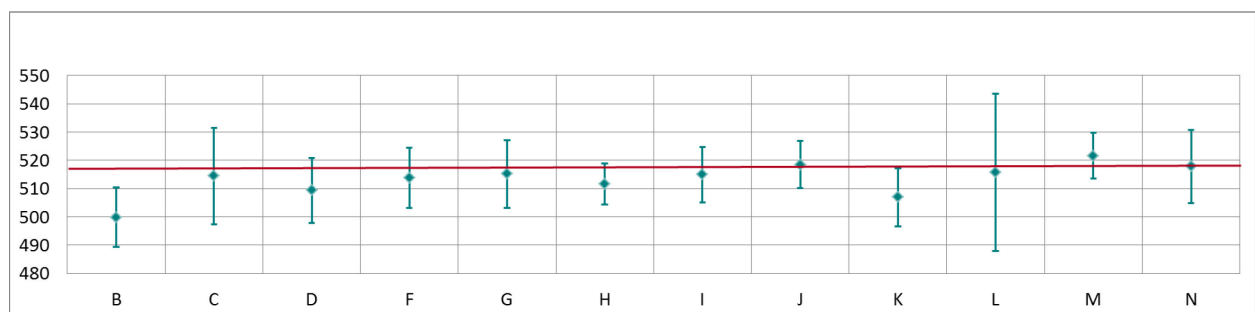


Abbildung 52: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO-Durchgang 4 (in nmol/mol).

Tabelle 29: Ergebnisse für NO bei Durchgang 0 (Nullgas 2) (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 0 (Nullgas 2)

 $x^* = 0,5$  $s^* = 0,42$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	0,8	1,1	0,0	0,8	0,7	0,4	-0,1	0,6	0,9	0,2	0,6	0,4
$x_{i,2}$	0,8	1,0	0,0	0,8	0,6	0,2	0,0	-0,1	0,9	0,3	0,6	0,4
$x_{i,3}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$X_i$	0,5	0,7	0,0	0,5	0,4	0,2	0,0	0,2	0,6	0,2	0,4	0,3
$S_i$	0,46	0,61	0,00	0,46	0,38	0,20	0,06	0,40	0,52	0,15	0,35	0,23
$u(x_i)$	0,28	0,46	0,40	0,46	0,80	0,66	0,40	0,56	0,40	0,41	0,41	0,46
$U(x_i)$	0,56	0,91	0,80	0,91	1,65	1,32	0,80	1,13	0,80	0,82	0,82	0,92

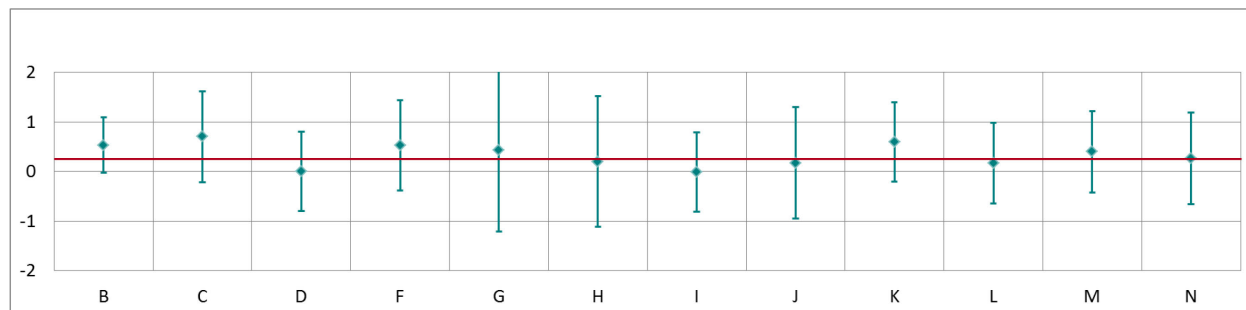


Abbildung 53: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO-Durchgang 0 (Nullgas 2) (in nmol/mol).

Tabelle 30: Ergebnisse für NO bei Durchgang 5 (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 5

 $x^* = 483,6$  $s^* = 5,27$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	471,0	485,4	480,2	484,5	485,9	482,3	485,6	490,0	478,5	484,8	492,1	487,9
$x_{i,2}$	471,4	484,9	479,5	483,9	485,2	481,9	485,9	488,9	477,7	484,4	491,8	487,3
$x_{i,3}$	469,8	484,2	479,2	483,3	484,9	480,9	485,6	487,9	477,4	484,7	491,0	486,4
$X_i$	470,7	484,8	479,6	483,9	485,3	481,7	485,7	489,0	477,9	484,6	491,6	487,2
$S_i$	0,83	0,59	0,51	0,63	0,51	0,72	0,15	1,05	0,57	0,20	0,57	0,77
$u(x_i)$	5,15	8,02	5,45	5,01	5,67	3,43	4,58	4,01	4,83	13,07	3,81	6,15
$U(x_i)$	10,30	16,05	10,91	10,02	11,34	6,86	9,16	8,02	9,67	26,13	7,62	12,30

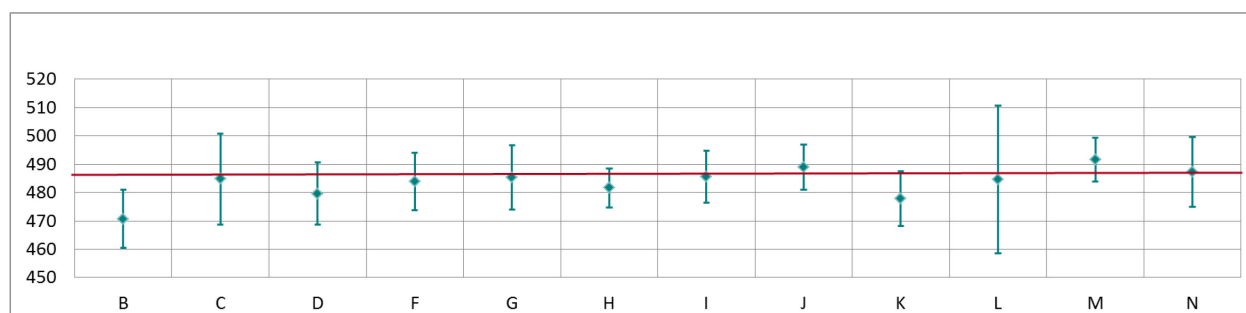


Abbildung 54: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO-Durchgang 5 (in nmol/mol).



Tabelle 31: Ergebnisse für NO bei Durchgang 6 (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 6

 $x^* = 308,9$  $s^* = 3,15$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	302,8	309,9	307,5	309,7	310,2	308,0	310,6	312,2	305,4	309,1	314,8	312,0
$x_{i,2}$	302,0	309,4	307,0	309,1	309,9	307,5	309,6	312,0	305,1	308,0	314,3	312,0
$x_{i,3}$	302,1	309,8	307,3	309,4	310,4	307,5	309,9	312,8	305,5	308,6	314,4	312,7
$X_i$	302,3	309,7	307,3	309,4	310,2	307,7	310,0	312,3	305,3	308,6	314,5	312,2
$S_i$	0,44	0,30	0,25	0,26	0,25	0,29	0,52	0,45	0,21	0,58	0,26	0,39
$u(x_i)$	2,81	5,15	3,58	3,26	3,72	2,36	2,97	2,44	3,16	8,35	2,68	3,99
$U(x_i)$	5,62	10,31	7,16	6,52	7,43	4,72	5,94	4,88	6,32	16,71	5,36	7,99

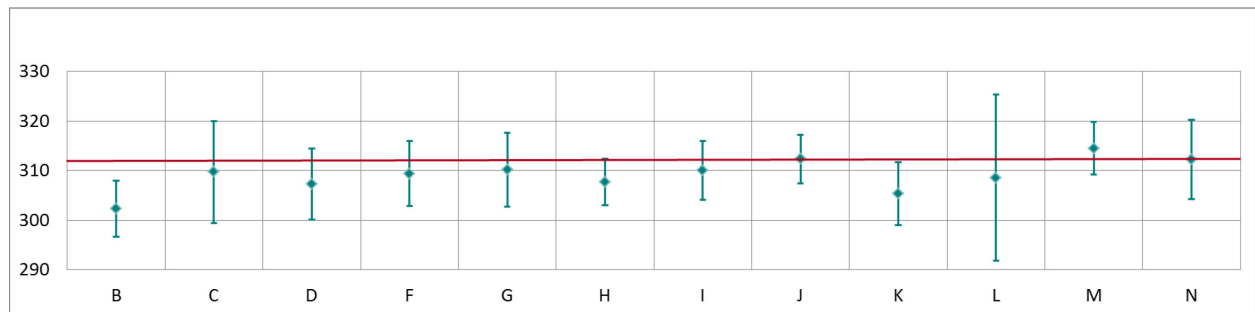


Abbildung 55: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO-Durchgang 6 (in nmol/mol).

Tabelle 32: Ergebnisse für NO bei Durchgang 7 (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 7

 $x^* = 267,4$  $s^* = 2,99$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	260,7	269,2	265,5	268,1	269,1	266,8	267,0	270,9	264,8	266,5	272,1	269,9
$x_{i,2}$	260,6	269,2	265,6	267,9	268,8	266,8	267,1	270,9	264,9	266,3	272,2	269,7
$x_{i,3}$	260,1	268,5	265,0	267,5	268,4	266,0	267,2	270,4	264,4	265,9	271,7	269,0
$X_i$	260,5	269,0	265,4	267,8	268,8	266,5	267,1	270,7	264,7	266,2	272,0	269,5
$S_i$	0,32	0,37	0,32	0,30	0,35	0,46	0,10	0,25	0,26	0,29	0,26	0,45
$u(x_i)$	2,51	4,46	2,98	2,94	3,21	1,99	2,54	2,11	2,68	7,19	2,29	3,40
$U(x_i)$	5,02	8,91	5,96	5,88	6,43	3,98	5,07	4,22	5,36	14,38	4,58	6,79

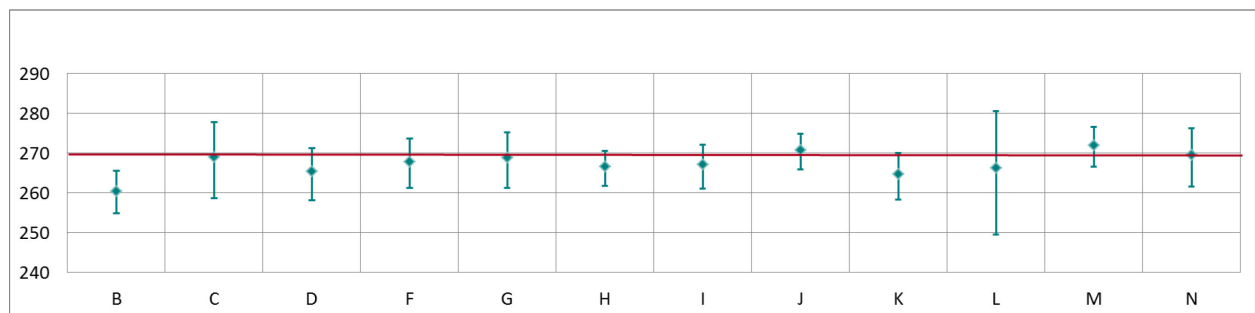


Abbildung 56: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO-Durchgang 7 (in nmol/mol).

Tabelle 33: Ergebnisse für NO bei Durchgang 8 (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 8  $x^* = 149,6$   $s^* = 1,66$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	148,0	151,3	149,9	150,7	151,2	149,9	150,7	152,5	149,0	150,2	153,5	152,0
$x_{i,2}$	146,4	149,9	148,6	149,4	150,0	148,2	149,3	151,2	147,7	148,9	152,2	151,0
$x_{i,3}$	146,2	149,7	148,3	149,1	149,7	148,0	149,3	151,3	147,5	148,6	151,7	150,9
$X_i$	146,9	150,3	148,9	149,7	150,3	148,7	149,8	151,7	148,1	149,2	152,5	151,3
$S_i$	1,0	0,9	0,9	0,9	0,8	1,0	0,8	0,7	0,8	0,9	0,9	0,6
$u(x_i)$	1,58	2,52	1,74	1,76	1,96	1,56	1,44	1,44	1,56	4,10	1,47	1,95
$U(x_i)$	3,16	5,03	3,48	3,53	3,92	3,12	2,89	2,88	3,13	8,20	2,94	3,90

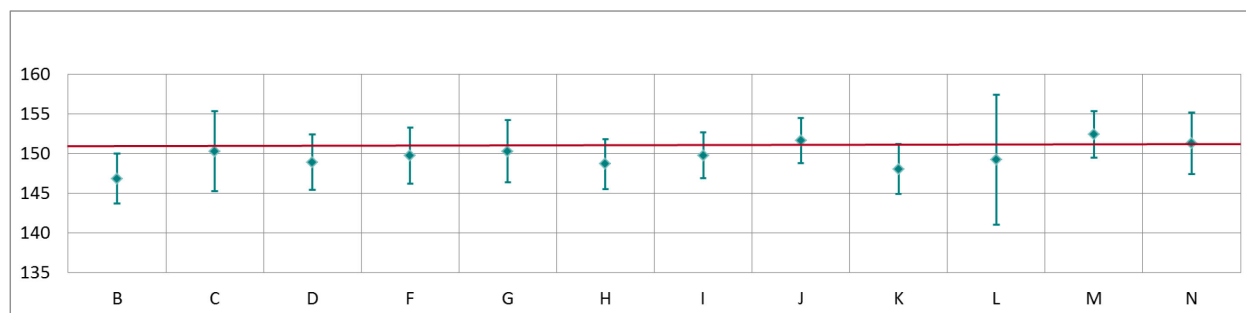


Abbildung 57: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO-Durchgang 8 (in nmol/mol).

Tabelle 34: Ergebnisse für NO bei Durchgang 9 (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 9  $x^* = 132,9$   $s^* = 1,62$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	129,9	134,2	131,8	132,9	133,7	132,1	132,3	134,4	131,5	131,6	134,8	133,8
$x_{i,2}$	130,0	134,4	132,2	133,3	133,9	132,6	132,5	134,6	132,0	132,0	135,3	134,0
$x_{i,3}$	130,3	134,6	132,1	133,2	134,2	132,5	132,5	134,6	132,1	131,9	135,4	133,9
$X_i$	130,1	134,4	132,0	133,2	133,9	132,4	132,4	134,5	131,9	131,8	135,2	133,9
$S_i$	0,21	0,21	0,21	0,20	0,25	0,26	0,10	0,11	0,32	0,21	0,32	0,13
$u(x_i)$	1,51	2,23	1,53	1,62	1,76	1,13	1,27	1,14	1,36	3,57	1,12	1,71
$U(x_i)$	3,02	4,47	3,06	3,25	3,53	2,26	2,54	2,28	2,73	7,14	2,24	3,43

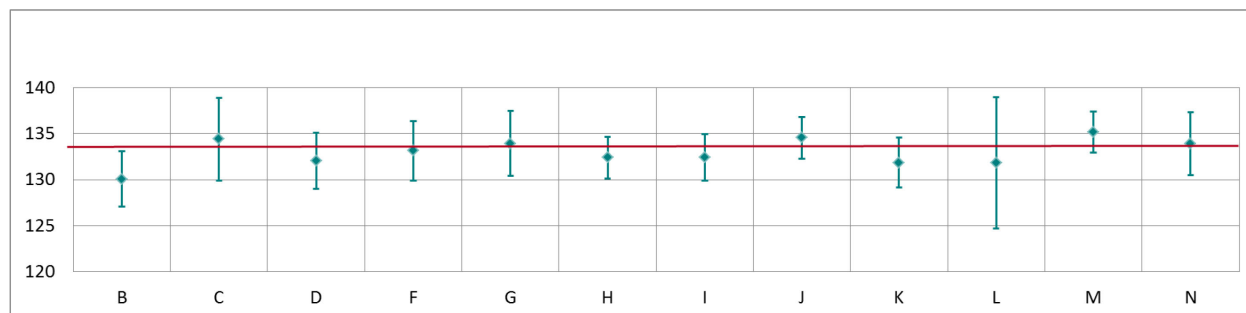


Abbildung 58: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO-Durchgang 9 (in nmol/mol).

Tabelle 35: Ergebnisse für NO bei Durchgang 10 (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 10

 $x^* = 46,8$  $s^* = 0,67$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	46,6	47,9	46,8	47,0	47,4	46,5	46,4	47,5	46,8	46,3	48,0	47,6
$x_{i,2}$	46,3	47,7	46,6	46,7	47,2	46,2	46,2	47,3	46,6	46,1	47,7	47,3
$x_{i,3}$	46,2	47,6	46,6	46,7	47,1	46,2	46,2	47,3	46,6	45,9	47,6	47,2
$X_i$	46,4	47,7	46,7	46,8	47,2	46,3	46,3	47,4	46,7	46,1	47,8	47,4
$S_i$	0,21	0,15	0,12	0,13	0,15	0,17	0,13	0,12	0,12	0,19	0,21	0,19
$u(x_i)$	1,01	0,83	0,72	1,05	1,00	0,79	0,49	0,64	0,58	1,27	0,53	0,67
$U(x_i)$	2,02	1,67	1,45	2,10	2,00	1,58	0,97	1,28	1,16	2,54	1,06	1,34

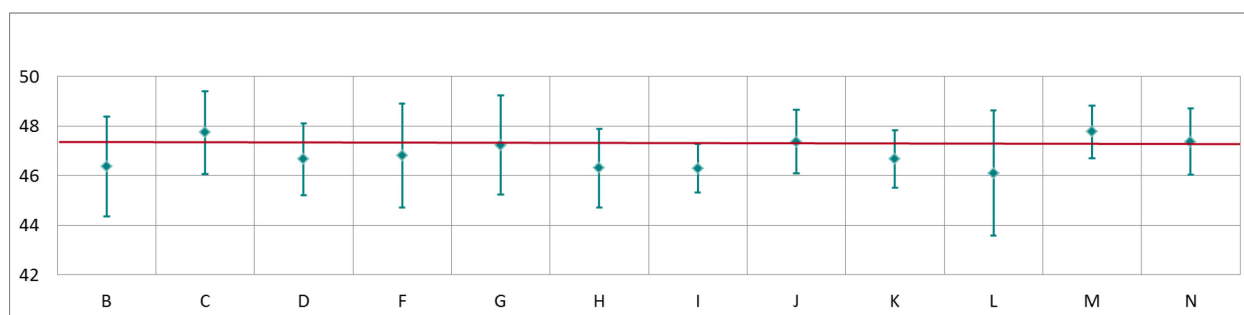


Abbildung 59: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO-Durchgang 10 (in nmol/mol).

Tabelle 36: Ergebnisse für NO bei Durchgang 11 (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 11

 $x^* = 84,6$  $s^* = 1,17$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	82,9	85,8	83,6	84,5	85,2	84,0	83,6	85,7	84,1	83,5	85,8	85,0
$x_{i,2}$	83,0	85,8	83,9	84,7	85,3	84,3		85,8	84,2	83,9	86,0	85,1
$x_{i,3}$	83,1	86,2	83,9	84,7	85,5	84,2	83,6	85,8	84,4	83,8	85,9	85,0
$X_i$	83,0	86,0	83,8	84,6	85,3	84,2	83,6	85,8	84,2	83,7	85,9	85,0
$S_i$	0,10	0,23	0,17	0,13	0,15	0,15	0,02	0,08	0,15	0,23	0,10	0,05
$u(x_i)$	1,00	0,88	1,02	1,25	1,29	0,89	0,83	0,83	0,88	2,28	0,71	1,11
$U(x_i)$	2,00	1,76	2,04	2,50	2,57	1,78	1,67	1,66	1,76	4,56	1,42	2,21

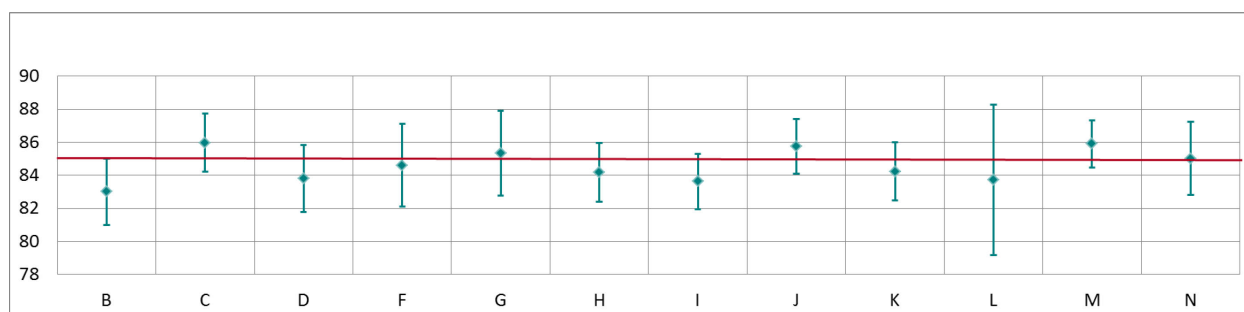


Abbildung 60: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO-Durchgang 11 (in nmol/mol).

Tabelle 37: Ergebnisse für NO bei Durchgang 12 (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 12  $x^* = 47,8$   $s^* = 0,69$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	47,2	49,0	47,5	47,7	48,2	47,5	47,4	48,7	47,8	47,1	48,4	48,2
$x_{i,2}$	47,0	48,9	47,4	47,7	48,2	47,3	47,2	48,5	47,7	47,0	48,3	48,1
$x_{i,3}$	47,1	48,9	47,4	47,7	48,2	47,4	47,1	48,5	47,8	47,2	48,3	48,0
$X_i$	47,1	49,0	47,4	47,7	48,2	47,4	47,2	48,6	47,8	47,1	48,3	48,1
$S_i$	1,01	0,84	0,61	1,05	1,01	0,73	0,48	0,64	0,54	1,29	0,48	0,64
$u(x_i)$	1,01	0,84	0,61	1,05	1,01	0,73	0,48	0,64	0,54	1,29	0,48	0,64
$U(x_i)$	2,02	1,69	1,22	2,10	2,01	1,46	0,96	1,28	1,09	2,59	0,96	1,29

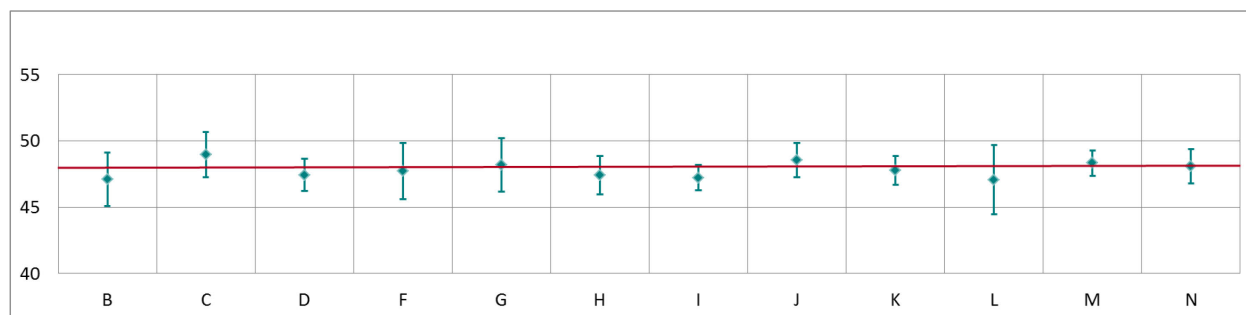


Abbildung 61: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO-Durchgang 12 (in nmol/mol).

Tabelle 38: Ergebnisse für NO bei Durchgang 13 (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 13  $x^* = 41,1$   $s^* = 0,75$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	40,2	42,2	40,5	40,9	41,4	40,4	40,0	41,5	40,9	39,8	41,1	41,0
$x_{i,2}$	40,5	42,5	40,7	41,3	41,7	40,8	40,5	41,9	41,2	40,1	41,4	41,3
$x_{i,3}$	40,5	42,5	40,8	41,3	41,7	41,0	40,5	41,9	41,3	40,4	41,4	41,3
$X_i$	40,4	42,4	40,7	41,1	41,6	40,7	40,3	41,8	41,1	40,1	41,3	41,2
$S_i$	0,17	0,20	0,15	0,23	0,17	0,31	0,28	0,23	0,21	0,28	0,17	0,17
$u(x_i)$	0,87	0,73	0,55	0,99	0,97	0,76	0,40	0,65	0,47	1,11	0,45	0,57
$U(x_i)$	1,74	1,46	1,09	1,97	1,93	1,52	0,80	1,30	0,94	2,23	0,90	1,14

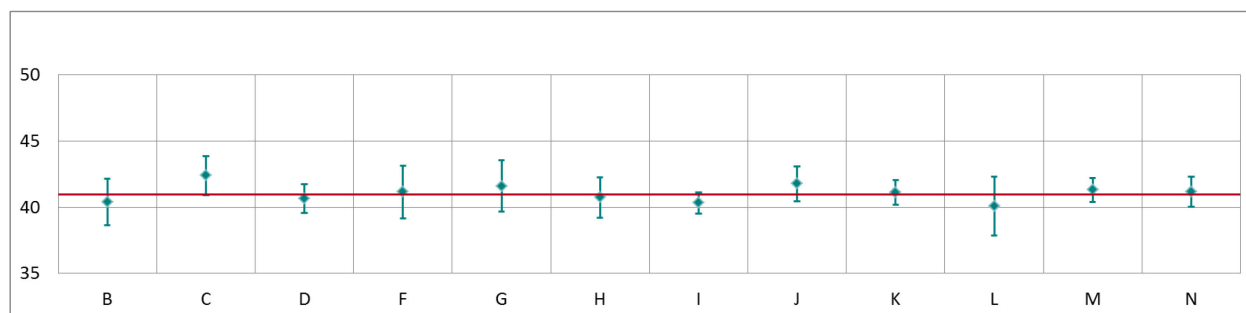


Abbildung 62: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO-Durchgang 13 (in nmol/mol).

Tabelle 39: Ergebnisse für NO bei Durchgang 14 (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 14

 $x^* = 26,3$  $s^* = 0,53$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	26,1	27,6	26,1	26,3	26,6	26,0	25,7	26,8	26,5	25,6	26,3	26,3
$x_{i,2}$	26,0	27,5	26,1	26,2	26,6	26,0	25,6	26,9	26,6	25,6	26,4	26,5
$x_{i,3}$	26,2	27,6	26,1	26,3	26,7	26,0	25,8	26,9	26,4	25,4	26,3	26,4
$\bar{X}_i$	26,1	27,6	26,1	26,2	26,6	26,0	25,7	26,9	26,5	25,5	26,3	26,4
$S_i$	0,10	0,08	0,00	0,05	0,06	0,00	0,08	0,03	0,10	0,09	0,06	0,10
$u(x_i)$	0,45	0,63	0,50	0,96	0,89	0,68	0,40	0,56	0,32	0,72	0,38	0,39
$U(x_i)$	0,90	1,27	1,00	1,91	1,78	1,36	0,80	1,12	0,64	1,44	0,76	0,78

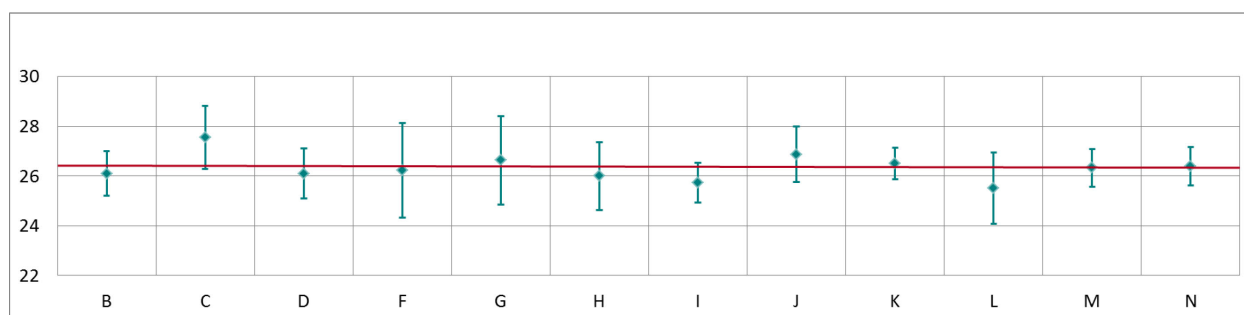


Abbildung 63: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO-Durchgang 14 (in nmol/mol).

Tabelle 40: Ergebnisse für NO bei Durchgang 15 (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 15

 $x^* = 12,3$  $s^* = 0,45$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	12,2	13,4	11,9	11,9	12,4	11,8	11,5	12,5	12,4	11,5	11,8	12,0
$x_{i,2}$	12,3	13,6	12,1	12,2	12,6	12,0	11,8	12,7	12,7	11,9	12,0	12,2
$x_{i,3}$	12,5	13,7	12,2	12,3	12,7	12,1	12,0	12,9	12,9	12,0	12,1	12,3
$\bar{X}_i$	12,3	13,5	12,1	12,1	12,6	12,0	11,7	12,7	12,7	11,8	12,0	12,2
$S_i$	0,15	0,17	0,15	0,21	0,15	0,15	0,26	0,20	0,25	0,26	0,15	0,14
$u(x_i)$	0,41	0,56	0,50	0,90	0,85	0,70	0,40	0,31	0,26	0,41	0,43	0,39
$U(x_i)$	0,82	1,12	1,00	1,80	1,69	1,40	0,80	0,61	0,52	0,82	0,86	0,94

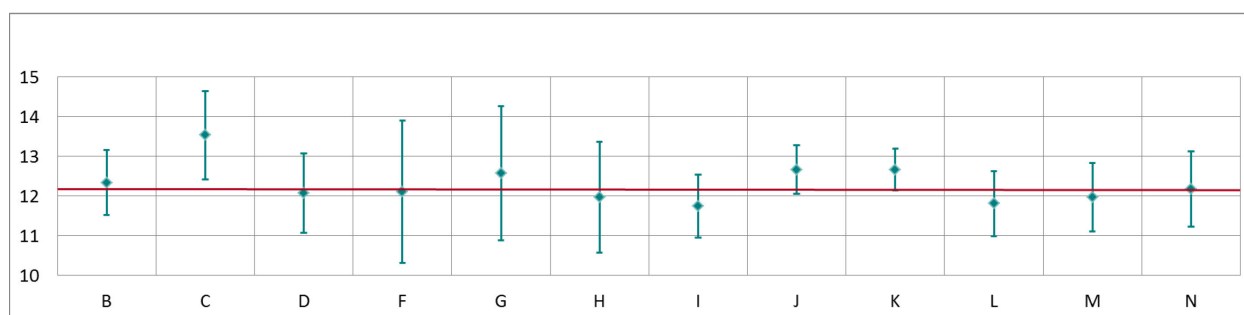


Abbildung 64: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO-Durchgang 15 (in nmol/mol).

Tabelle 41: Ergebnisse für NO bei Durchgang 16 (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 16  $x^* = 19,2$   $s^* = 0,54$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	18,5	20,3	18,7	18,9	19,4	18,5	18,3	19,5	19,3	18,3	18,7	19,0
$x_{i,2}$	18,9	20,6	19,0	19,3	19,6	19,1	18,7	19,7	19,7	18,6	19,0	19,3
$x_{i,3}$	19,1	20,6	19,3	19,4	19,8	19,2	18,8	19,9	19,8	18,7	19,0	19,4
$\bar{x}_i$	18,8	20,5	19,0	19,2	19,6	18,9	18,6	19,7	19,6	18,5	18,9	19,2
$S_i$	0,31	0,19	0,30	0,22	0,20	0,38	0,31	0,19	0,26	0,24	0,17	0,22
$u(x_i)$	0,42	0,61	0,50	0,93	0,87	0,75	0,40	0,32	0,44	0,58	0,48	0,57
$U(x_i)$	0,84	1,21	1,00	1,87	1,73	1,50	0,80	0,64	0,89	1,15	0,96	1,14

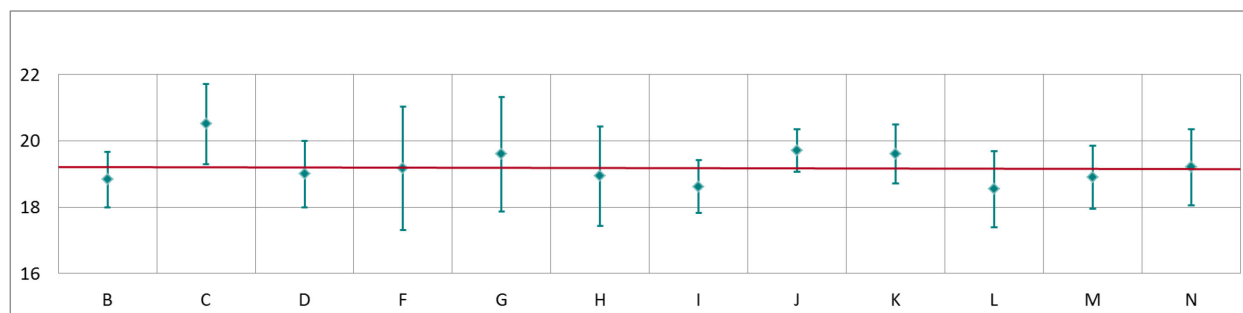


Abbildung 65: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO-Durchgang 16 (in nmol/mol).

Tabelle 42: Ergebnisse für NO bei Durchgang 17 (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 17  $x^* = 0,4$   $s^* = 0,38$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	0,7	1,5	0,3	0,1	0,5	-0,1	0,1	0,6	0,8	0,4	0,2	0,2
$x_{i,2}$	0,8	1,5	0,3	0,2	0,6	0,0	0,1	0,6	0,8	0,4	0,0	0,2
$x_{i,3}$	0,7	1,5	0,4	0,3	0,8	0,0	0,1	0,6	0,8	0,4	0,1	0,4
$\bar{x}_i$	0,7	1,5	0,3	0,2	0,6	0,0	0,1	0,6	0,8	0,4	0,1	0,3
$S_i$	0,06	0,02	0,06	0,09	0,15	0,06	0,03	0,01	0,00	0,03	0,10	0,09
$u(x_i)$	0,28	0,45	0,40	0,49	0,87	0,66	0,40	0,21	0,17	0,41	0,42	0,48
$U(x_i)$	0,56	0,89	0,80	0,98	1,75	1,32	0,80	0,42	0,34	0,81	0,84	0,96

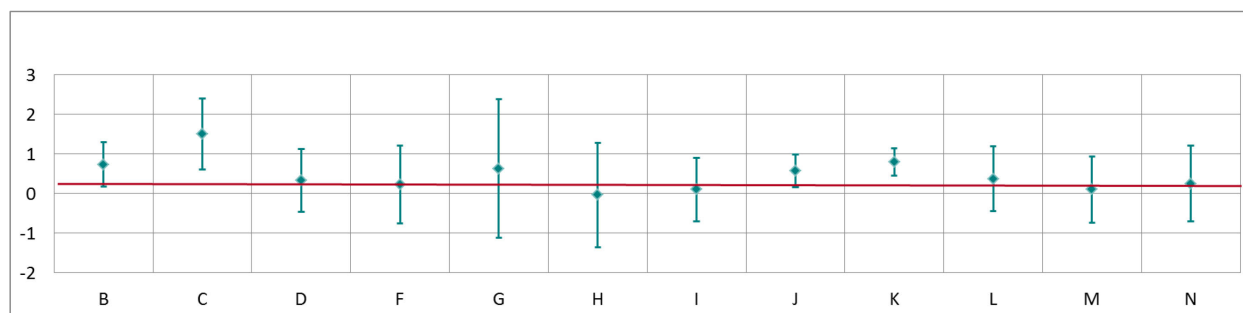


Abbildung 66: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO-Durchgang 17 (in nmol/mol).

Tabelle 43: Ergebnisse für NO bei Durchgang 0 (Nullgas 3) (in nmol/mol).

Parameter: NO, Durchgang 0 (Nullgas 3)  $x^* = 0,2$   $s^* = 0,31$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	0,7	1,4	0,0	0,0	0,6	0,1	-0,1	0,4	0,7	0,3	-0,2	-0,1
$x_{i,2}$	0,5	1,5	0,0	0,1	0,5	-0,1	-0,1	0,4	0,8	0,1	0,1	0,0
$X_i$	0,60	1,46	0,00	0,08	0,55	0,00	-0,06	0,41	0,75	0,20	-0,05	-0,05
$S_i$	0,09	0,03	0,00	0,05	0,07	0,14	0,01	0,01	0,07	0,13	0,21	0,01
$u(x_i)$	0,28	0,46	0,40	0,46	0,83	0,67	0,40	0,21	0,40	0,41	0,52	0,45
$U(x_i)$	0,56	0,91	0,80	0,92	1,66	1,34	0,80	0,42	0,80	0,82	1,04	0,91

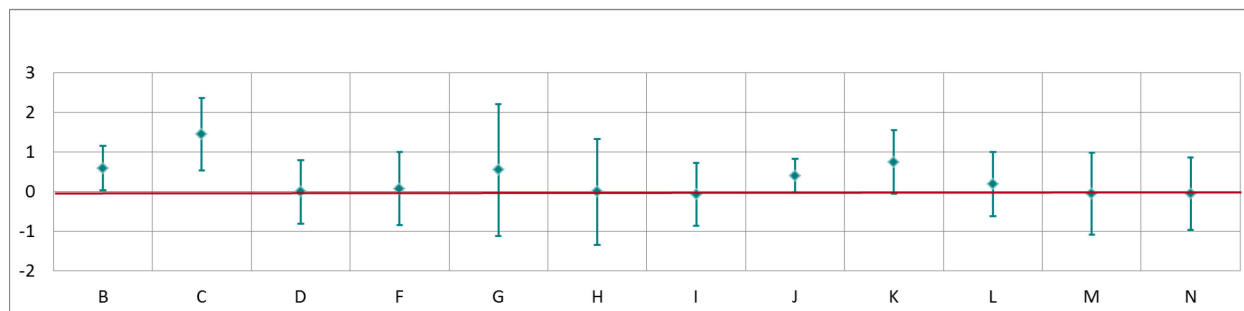


Abbildung 67: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO-Durchgang 0 (Nullgas 3) (in nmol/mol).

## Ergebnisse für NO<sub>2</sub>

Tabelle 44: Ergebnisse für NO<sub>2</sub> bei Durchgang 0 (Nullgas) (in nmol/mol).Parameter: NO<sub>2</sub>, Durchgang 0  $x^* = 0,0$   $s^* = 0,13$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	0,4	0,0	0,0	0,5	0,0	-0,5	-0,1	0,0	-0,6	-0,1	0,1	-0,3
$x_{i,2}$	0,6	-0,2	0,0	0,4	0,0	-0,6	0,2	-0,1	-0,2	-0,2	0,0	-0,4
$X_i$	0,50	-0,08	0,00	0,45	0,00	-0,55	0,03	-0,08	-0,40	-0,16	0,05	-0,33
$S_i$	0,14	0,15	0,00	0,02	0,00	0,07	0,23	0,05	0,28	0,04	0,07	0,11
$u(x_i)$	0,28	0,75	0,70	0,76	0,82	0,83	0,70	0,53	0,70	0,71	0,81	0,89
$U(x_i)$	0,56	1,50	1,40	1,53	1,64	1,66	1,40	1,05	1,40	1,42	1,62	1,79

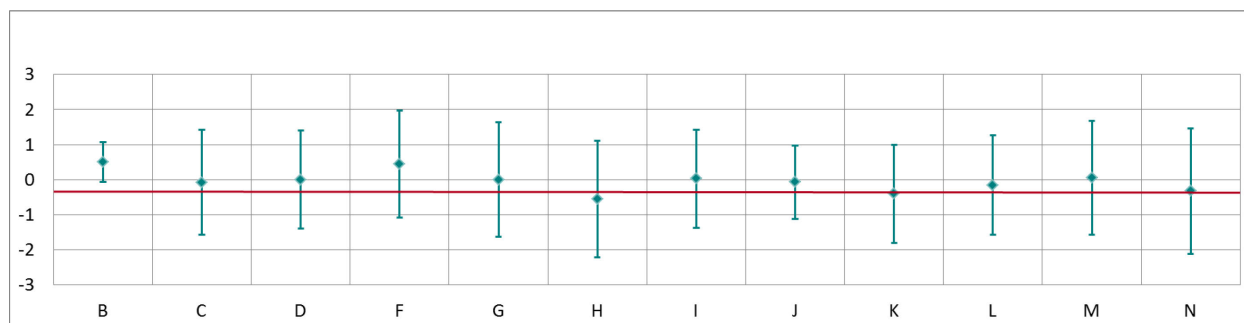
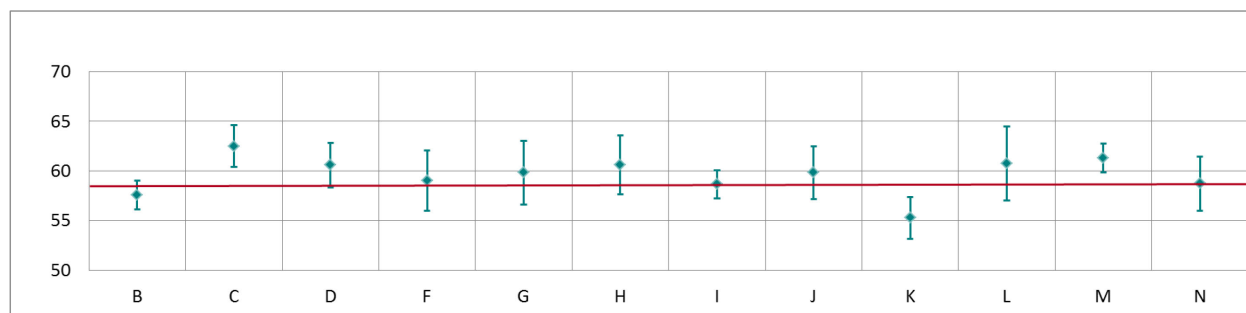
Abbildung 68: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO<sub>2</sub>-Durchgang 0 (Nullgas) (in nmol/mol).

Tabelle 45: Ergebnisse für NO<sub>2</sub> bei Durchgang 2 (in nmol/mol).Parameter: NO<sub>2</sub>, Durchgang 2       $x^* = 59,8$        $s^* = 1,84$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	57,4	62,5	60,6	58,8	59,7	60,5	58,7	60,0	55,5	60,9		58,6
$x_{i,2}$	57,5	62,4	60,6	59,0	59,7	60,7	58,3	59,7	55,7	60,7	61,1	58,8
$x_{i,3}$	57,8	62,6	60,6	59,2	60,1	60,7	59,0	59,9	54,6	60,6	61,5	58,8
$X_i$	57,6	62,5	60,6	59,0	59,8	60,6	58,7	59,8	55,3	60,7	61,3	58,7
$S_i$	0,21	0,10	0,00	0,19	0,23	0,12	0,34	0,16	0,59	0,15	0,28	0,15
$u(x_i)$	0,72	1,06	1,12	1,53	1,61	1,48	0,70	1,33	1,05	1,87	0,71	1,36
$U(x_i)$	1,44	2,13	2,24	3,06	3,22	2,96	1,40	2,66	2,10	3,73	1,42	2,73

Abbildung 69: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO<sub>2</sub>-Durchgang 2 (in nmol/mol).Tabelle 46: Ergebnisse für NO<sub>2</sub> bei Durchgang 3 (in nmol/mol).Parameter: NO<sub>2</sub>, Durchgang 3       $x^* = 124,1$        $s^* = 2,58$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	120,1	126,9	124,0	122,7	124,4	124,1	123,1	124,0	118,7	125,2	126,1	123,0
$x_{i,2}$	120,2	127,6	124,8	123,7	125,4	125,0	123,6	125,0	119,6	126,0	127,0	123,7
$x_{i,3}$	120,1	127,6	124,6	123,6	125,2	124,8		124,6	118,1	125,9	127,1	123,5
$X_i$	120,1	127,4	124,5	123,3	125,0	124,6	123,3	124,5	118,8	125,7	126,7	123,4
$S_i$	0,06	0,41	0,42	0,55	0,53	0,47	0,36	0,50	0,75	0,43	0,55	0,32
$u(x_i)$	1,92	2,13	1,68	1,99	2,72	1,77	1,30	1,63	1,60	3,53	1,20	1,93
$U(x_i)$	3,84	4,26	3,36	3,99	5,45	3,54	2,60	3,26	3,19	7,06	2,40	3,85

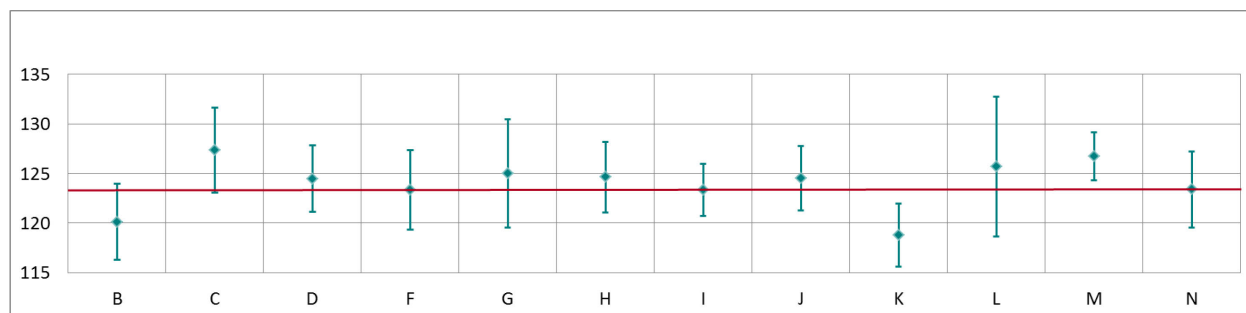
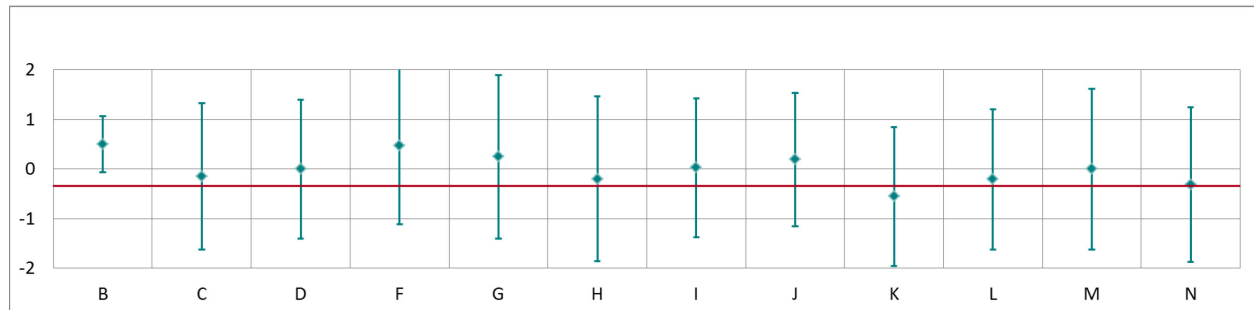
Abbildung 70: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO<sub>2</sub>-Durchgang 3 (in nmol/mol).



Tabelle 47: Ergebnisse für NO<sub>2</sub> bei Durchgang 0 (Nullgas 2) (in nmol/mol).Parameter: NO<sub>2</sub>, Durchgang 0 (Nullgas 2)       $x^* = 0,0$        $s^* = 0,00$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	0,5	-0,1	0,0	0,5	0,3	-0,2	0,0	0,5	-0,6	-0,2	0,0	-0,3
$x_{i,2}$	0,5	-0,2	0,0	0,5	0,2	-0,2	0,1	-0,1	-0,5	-0,2	0,0	-0,3
$X_i$	0,5	-0,1	0,0	0,5	0,3	-0,2	0,0	0,2	-0,6	-0,2	0,0	-0,3
$S_i$	0,00	0,08	0,00	0,01	0,07	0,00	0,07	0,42	0,07	0,04	0,00	0,01
$u(x_i)$	0,28	0,74	0,70	0,79	0,80	0,83	0,70	0,67	0,70	0,70	0,81	0,78
$U(x_i)$	0,56	1,47	1,40	1,59	1,65	1,66	1,40	1,35	1,40	1,41	1,62	1,56

Abbildung 71: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO<sub>2</sub>-Durchgang 0 bei Nullgas 2 (in nmol/mol).Tabelle 48: Ergebnisse für NO<sub>2</sub> bei Durchgang 6 (in nmol/mol).Parameter: NO<sub>2</sub>, Durchgang 6       $x^* = 178,9$        $s^* = 2,94$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	172,9	181,8	178,0	177,6	179,9	178,6	178,3	178,8	171,2	179,8	181,8	178,0
$x_{i,2}$	173,0	182,4	178,4	178,4	180,7	178,8	179,4	179,5	173,2	180,9	182,2	178,8
$x_{i,3}$	173,3	182,9	178,4	178,9	181,1	179,6	179,2	180,2	174,2	179,5	182,9	179,1
$X_i$	173,1	182,4	178,3	178,3	180,6	179,0	178,9	179,5	172,9	180,0	182,3	178,6
$S_i$	0,21	0,56	0,23	0,65	0,61	0,53	0,60	0,71	1,53	0,72	0,56	0,60
$u(x_i)$	2,11	3,06	2,31	2,13	3,81	1,93	1,90	1,61	2,01	5,00	2,19	2,53
$U(x_i)$	4,22	6,13	4,62	4,26	7,62	3,86	3,79	3,22	4,02	10,00	4,38	5,05

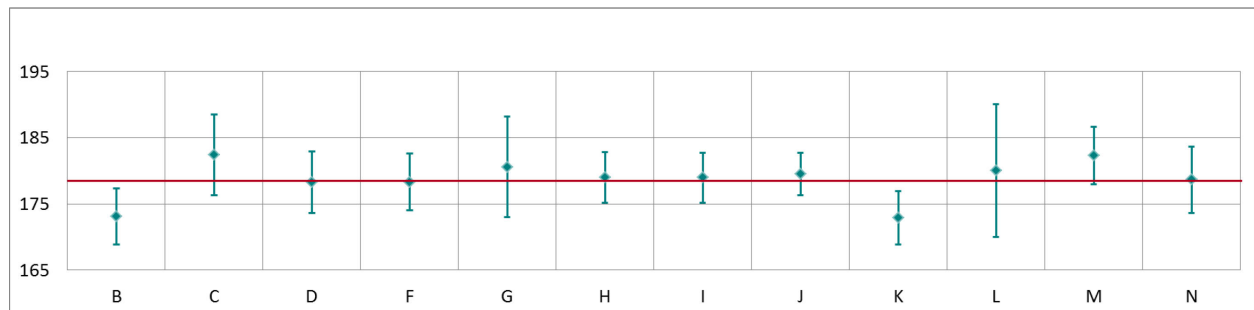
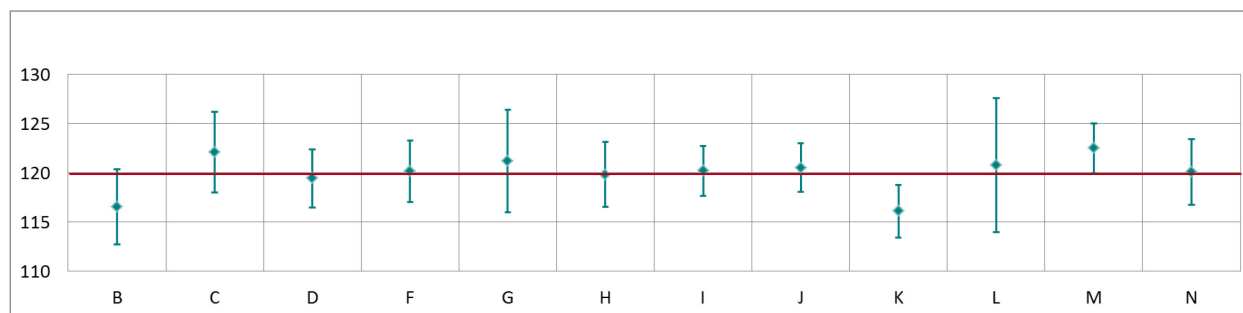
Abbildung 72: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO<sub>2</sub>-Durchgang 6 (in nmol/mol).

Tabelle 49: Ergebnisse für NO<sub>2</sub> bei Durchgang 8 (in nmol/mol).Parameter: NO<sub>2</sub>, Durchgang 8       $x^* = 120,1$        $s^* = 1,93$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	116,1	121,5	118,9	119,4	120,4	119,4	119,1	119,8	114,8	119,7	121,8	119,3
$x_{i,2}$	116,8	122,3	119,6	120,4	121,4	120,0	120,7	120,8	116,0	121,1	122,7	120,4
$x_{i,3}$	116,8	122,5	119,8	120,7	121,8	120,1	120,9	121,0	117,5	121,5	123,0	120,6
$X_i$	116,6	122,1	119,4	120,2	121,2	119,8	120,2	120,5	116,1	120,8	122,5	120,1
$S_i$	0,4	0,5	0,5	0,6	0,7	0,4	1,0	0,7	1,4	1,0	0,6	0,7
$u(x_i)$	1,91	2,05	1,48	1,56	2,61	1,65	1,28	1,23	1,33	3,39	1,27	1,66
$U(x_i)$	3,82	4,10	2,96	3,12	5,23	3,30	2,56	2,46	2,66	6,79	2,54	3,33

Abbildung 73: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO<sub>2</sub>-Durchgang 8 (in nmol/mol).Tabelle 50: Ergebnisse für NO<sub>2</sub> bei Durchgang 10 (in nmol/mol).Parameter: NO<sub>2</sub>, Durchgang 10       $x^* = 90,0$        $s^* = 1,44$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	87,5	91,0	89,3	90,1	90,7	89,6	89,2	90,2	86,9	89,4	91,5	89,8
$x_{i,2}$	88,0	91,4	89,7	90,6	91,1	90,0	89,7	90,6	87,5	89,9	91,8	90,3
$x_{i,3}$	88,1	91,7	89,7	90,6	91,2	90,0	90,2	90,7	87,4	90,0	91,9	90,4
$X_i$	87,9	91,4	89,6	90,4	91,0	89,9	89,7	90,5	87,3	89,7	91,7	90,1
$S_i$	0,32	0,32	0,23	0,33	0,26	0,23	0,48	0,26	0,32	0,31	0,21	0,30
$u(x_i)$	0,91	1,54	1,19	1,35	2,02	1,02	1,04	0,89	0,98	2,45	0,95	1,22
$U(x_i)$	1,82	3,07	2,38	2,70	4,05	2,04	2,08	1,79	1,95	4,89	1,90	2,45

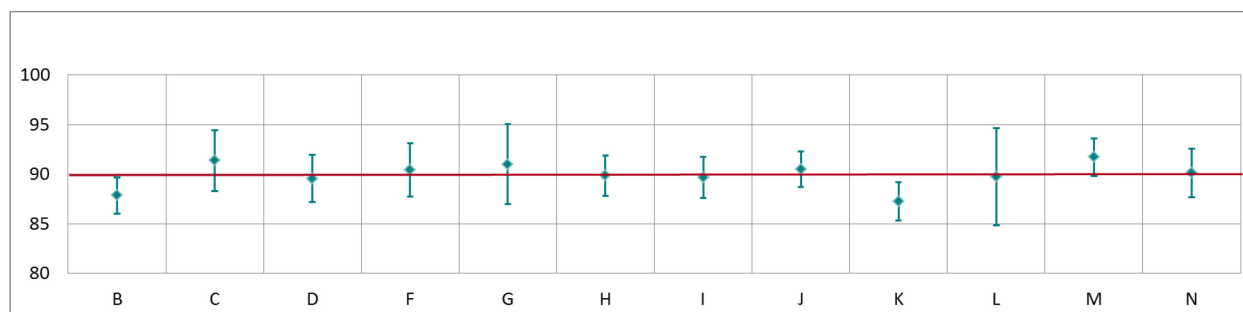
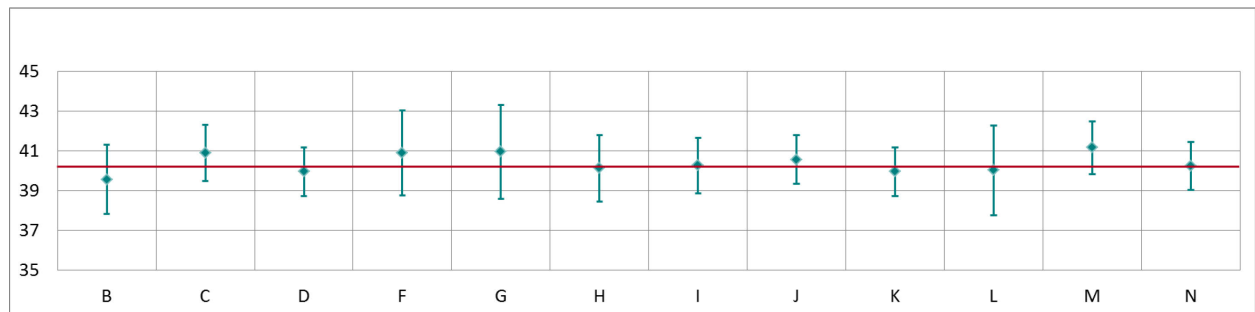
Abbildung 74: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO<sub>2</sub>-Durchgang 10 (in nmol/mol).

Tabelle 51: Ergebnisse für NO<sub>2</sub> bei Durchgang 12 (in nmol/mol).Parameter: NO<sub>2</sub>, Durchgang 12       $x^* = 40,4$        $s^* = 0,59$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	39,5	40,8	39,9	40,9	40,9	40,1	40,1	40,5	39,9	40,0	41,1	40,2
$x_{i,2}$	39,6	40,9	40,0	40,9	41,0	40,1	40,4	40,6	40,0	40,0	41,2	40,3
$x_{i,3}$	39,6	40,9	40,0	41,0	41,0	40,2	40,4	40,7	40,0	40,1	41,2	40,3
$\bar{X}_i$	39,6	40,9	40,0	40,9	41,0	40,1	40,3	40,6	40,0	40,0	41,2	40,3
$S_i$	0,87	0,71	0,62	1,06	1,18	0,83	0,70	0,61	0,62	1,13	0,67	0,61
$u(x_i)$	0,87	0,71	0,62	1,06	1,18	0,83	0,70	0,61	0,62	1,13	0,67	0,61
$U(x_i)$	1,74	1,42	1,23	2,13	2,36	1,66	1,40	1,23	1,23	2,27	1,34	1,21

Abbildung 75: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO<sub>2</sub>-Durchgang 12 (in nmol/mol).Tabelle 52: Ergebnisse für NO<sub>2</sub> bei Durchgang 14 (in nmol/mol).Parameter: NO<sub>2</sub>, Durchgang 14       $x^* = 18,1$        $s^* = 0,44$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	18,2	18,3	17,7	18,8	18,5	17,9	18,0	18,2	17,2	17,7	18,6	18,0
$x_{i,2}$	18,3	18,3	17,7	18,8	18,5	18,0	18,1	18,2	16,9	17,8	18,4	18,0
$x_{i,3}$	18,2	18,3	17,7	18,8	18,5	17,9	18,0	18,3	17,1	18,0	18,5	18,1
$\bar{X}_i$	18,2	18,3	17,7	18,8	18,5	17,9	18,0	18,2	17,1	17,8	18,5	18,0
$S_i$	0,06	0,03	0,00	0,01	0,00	0,06	0,04	0,06	0,15	0,16	0,10	0,08
$u(x_i)$	0,42	0,85	0,50	1,00	0,92	0,83	0,70	0,54	0,30	0,57	0,62	0,78
$U(x_i)$	0,84	1,70	1,00	2,00	1,83	1,66	1,40	1,09	0,61	1,14	1,24	1,57

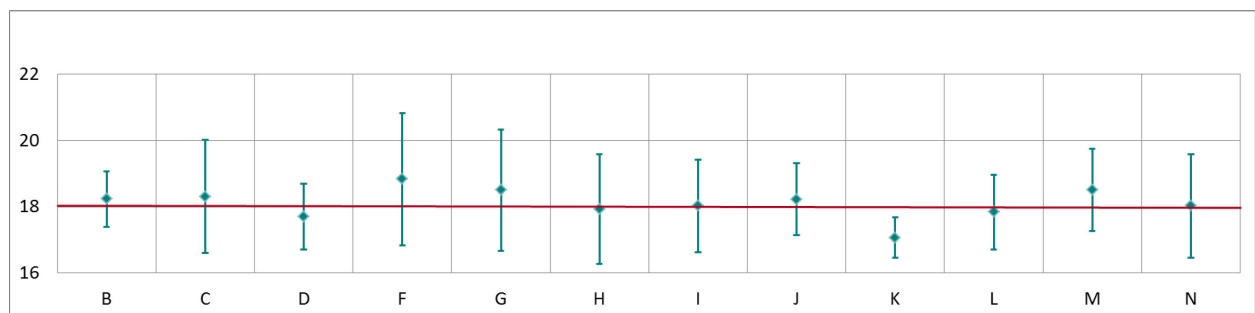
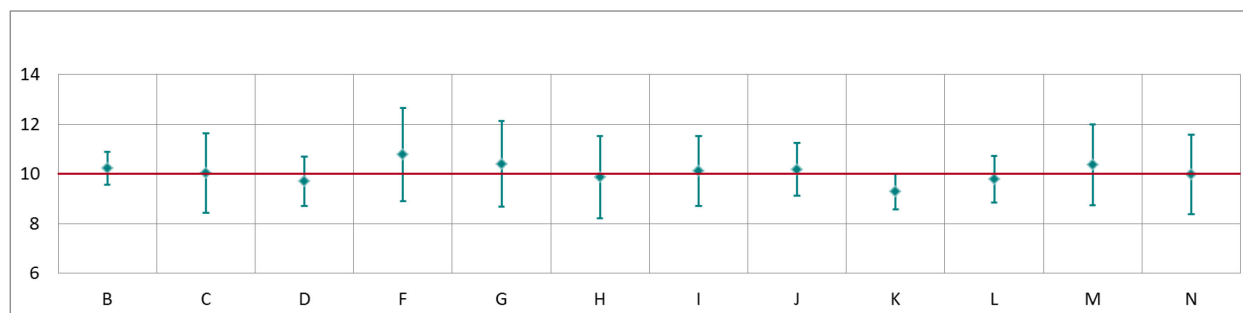
Abbildung 76: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für die NO<sub>2</sub>-Durchgang 14 (in nmol/mol).

Tabelle 53: Ergebnisse für NO<sub>2</sub> bei Durchgang 15 (in nmol/mol).Parameter: NO<sub>2</sub>, Durchgang 15       $x^* = 10,1$        $s^* = 0,39$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	10,3	10,0	9,6	10,7	10,4	9,9	10,2	10,2	9,5	9,8	10,5	10,0
$x_{i,2}$	10,3	10,1	9,7	10,8	10,4	9,9	10,0	10,2	9,4	9,8	10,3	10,0
$x_{i,3}$	10,1	10,0	9,8	10,8	10,4	9,8	10,1	10,2	9,0	9,8	10,3	9,9
$X_i$	10,2	10,0	9,7	10,8	10,4	9,9	10,1	10,2	9,3	9,8	10,4	10,0
$S_i$	0,12	0,05	0,10	0,05	0,00	0,06	0,08	0,01	0,26	0,04	0,12	0,03
$u(x_i)$	0,33	0,80	0,50	0,94	0,87	0,83	0,70	0,53	0,36	0,47	0,81	0,80
$U(x_i)$	0,66	1,60	1,00	1,87	1,73	1,66	1,40	1,06	0,72	0,94	1,62	1,60

Abbildung 77: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO<sub>2</sub>-Durchgang 15 (in nmol/mol).Tabelle 54: Ergebnisse für NO<sub>2</sub> bei Durchgang 17 (in nmol/mol).Parameter: NO<sub>2</sub>, Durchgang 17       $x^* = 22,0$        $s^* = 0,55$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	22,1	22,0	21,6	22,8	22,4	21,9	21,8	22,3	21,4	21,3	22,4	21,9
$x_{i,2}$	22,0	22,1	21,7	22,9	22,4	21,9	21,8	22,2	21,2	21,3	22,5	21,9
$x_{i,3}$	22,1	22,1	21,6	22,8	22,3	21,9	21,8	22,3	21,2	21,3	22,6	21,8
$X_i$	22,1	22,1	21,6	22,8	22,4	21,9	21,8	22,2	21,3	21,3	22,5	21,9
$S_i$	0,06	0,02	0,06	0,09	0,06	0,00	0,02	0,04	0,12	0,02	0,10	0,05
$u(x_i)$	0,42	0,88	0,50	0,97	1,01	0,83	0,70	0,55	0,33	0,59	0,83	0,82
$U(x_i)$	0,84	1,77	1,00	1,95	2,02	1,66	1,40	1,10	0,66	1,18	1,66	1,65

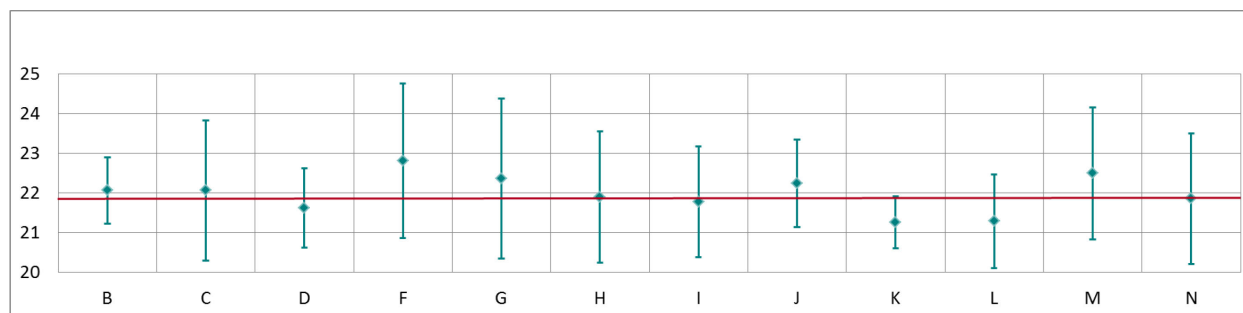
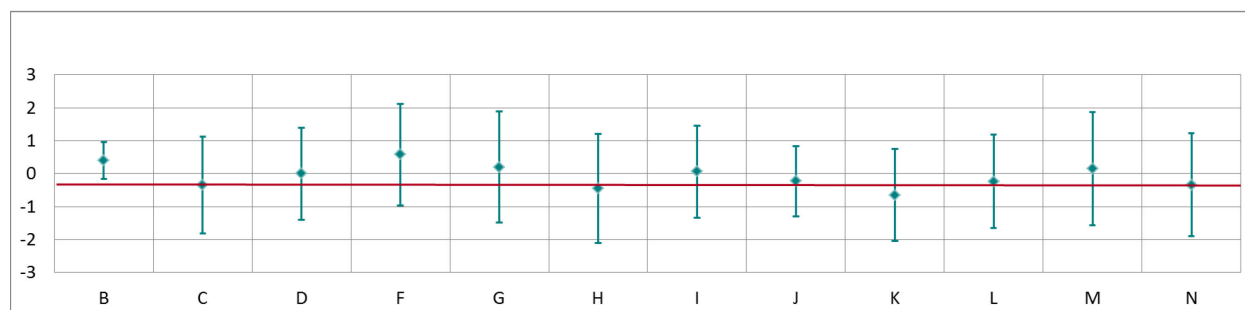
Abbildung 78: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO<sub>2</sub>-Durchgang 17 (in nmol/mol).

Tabelle 55: Ergebnisse für NO<sub>2</sub> bei Durchgang 0 (Nullgas 3) (in nmol/mol).Parameter: NO<sub>2</sub>, Durchgang 0 (Nullgas 3)       $x^* = 0,00$        $s^* = 0,00$ 

	Teilnehmer											
	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N
$x_{i,1}$	0,4	-0,4	0,0	0,6	0,2	-0,5	0,1	-0,2	-0,5	-0,3	0,3	-0,3
$x_{i,2}$	0,4	-0,3	0,0	0,6	0,2	-0,4	0,0	-0,3	-0,8	-0,2	0,0	-0,3
$X_i$	0,40	-0,34	0,00	0,58	0,20	-0,45	0,06	-0,23	-0,65	-0,24	0,15	-0,34
$S_i$	0,03	0,04	0,00	0,04	0,00	0,07	0,02	0,08	0,21	0,04	0,21	0,00
$u(x_i)$	0,28	0,73	0,70	0,77	0,84	0,83	0,70	0,53	0,70	0,71	0,86	0,78
$U(x_i)$	0,56	1,47	1,40	1,54	1,68	1,66	1,40	1,06	1,40	1,42	1,72	1,56

Abbildung 79: Mittelwert und erweiterte Messunsicherheit für den NO<sub>2</sub>-Durchgang 0 (Nullgas 3) (in nmol/mol).

## Anhang D: FRAGEBÖGEN ZUM RINGVERSUCH

Die Fragebögen, die vor dem Ringversuch von jedem Teilnehmer/jeder Teilnehmerin zwecks Dokumentation der eingesetzten Messgeräte und Kalibriermittel ausgefüllt wurden, sind nachfolgend wiedergegeben.

### Ringversuch für NO/NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> 16. bis 19. Oktober 2017

#### Fragebogen zu Messgeräten und Kalibrierstandards

**Organisation:** Amt der Burgenländischen Landesregierung

**Name des Teilnehmers:** Fericsak Michael

**Kontakt:** Amt der Burgenländischen Landesregierung, Abteilung 4,  
Hauptreferat Natur-, Klima- und Umweltschutz (Luftgütemessnetz)

**Telefonnummer:** 02682 600 2834

**E-Mail:** [michael.fericsak@bglld.gv.at](mailto:michael.fericsak@bglld.gv.at)

#### 1 NO/NO<sub>2</sub>

##### 1.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt?

Für Mehrpunkt-Kalibrierungen bitte die Tabelle entsprechend kopieren (siehe 1.4):

Konzentration (NO/NO <sub>x</sub> in nmol/mol)	765
Erweiterte Unsicherheit (U) in nmol/mol od. %	11,48 nmol/mol
Hersteller	Horiba
Konzentration zertifiziert durch: (Umweltbundesamt Wien oder anderweitig)	UBA Wien
Verdünnungsmethode (wenn ja welche/nein)	Gasflasche+Nullluft

Angabe der Rückführbarkeit bis auf nationale Standards bzw.  
auf SI-Einheiten (Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.):

Umweltbundesamt, Kalibrierschein 018/17 vom 6.2.2017

Verwendetes Nullgas: Silikagel, Aktivkohle, Natronkalk, Molekularsieb

##### 1.2 Vorgehen beim Ringversuch

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch	x	
Kalibrierung des NO-Kanals mit NO	x	
Kalibrierung des NO <sub>x</sub> -Kanals mit NO	x	
Überprüfung mit NO <sub>2</sub>		x
GPT	x	
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?		x

**1.3 Welcher Analysator wurde verwendet?**

Hersteller: Horiba

Modell: APNA-370

Baujahr: 2011

**1.4 Auswertung der Ergebnisse**

Anzahl der Kalibrierpunkte: 2

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

Erfahrungswerte der letzten Ringversuche

**2 O<sub>3</sub>****2.1. Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt:**

Hersteller: Thermo

Modell: 49C PS, API T703

Baujahr: 2005

**2.2 Vorgehen beim Ringversuch**

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch	x	
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?		x

Angabe der Rückführbarkeit bis auf nationale Standards bzw.  
auf SI-Einheiten (Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.):  
Umweltbundesamt, Kalibrierschein 019/17 vom 7.2.2017

Verwendetes Nullgas: Silikagel, Aktivkohle, Natronkalk, Molekularsieb

**2.3 Welcher Analysator wurde verwendet?**

Hersteller: Thermo

Modell: 49C

Baujahr: 1999

**2.4 Auswertung der Ergebnisse**

Anzahl der Kalibrierpunkte: 2

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

Erfahrungswerte der letzten Ringversuche

**Ringversuch für NO/NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub>  
16. bis 19. Oktober 2017**

**Fragebogen zu Messgeräten und Kalibrierstandards**

**Organisation:** Land Salzburg

**Namen des Teilnehmers:** Ing. Martin Loibichler

**Kontakt:** Ing. Martin Loibichler

**Telefonnummer:** 0662/8042 DW 4721 und Mobil: 0664/440 64 53

**E-Mail:** [martin.loibichler@salzburg.gv.at](mailto:martin.loibichler@salzburg.gv.at)

**1 NO/NO<sub>2</sub>**

**1.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt?**

Für Mehrpunkt-Kalibrierungen bitte die Tabelle entsprechend kopieren (siehe 1.4):

Konzentration (NO/NO <sub>x</sub> in nmol/mol)	NO: 631,8 ppb, NO <sub>x</sub> : 635,4 ppb
Erweiterte Unsicherheit (U) in nmol/mol od. %	3 %
Hersteller	Air Liquide #DD285
Konzentration zertifiziert durch: (Umweltbundesamt Wien oder anderweitig)	EU Referenzlabor Oberösterreich
Verdünnungsmethode (wenn ja welche/nein)	keine

Angabe der Rückführbarkeit bis auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten  
(Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.): **Kalibrierschein Linz vom  
26.07.2017, Primärstandard #98023, Referenzgerät APNA #3059**

Verwendetes Nullgas: Nullluftkoffer 2, Silicagel-Purafil-Aktivkohle

**1.2 Vorgehen beim Ringversuch**

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch	x	
Kalibrierung des NO-Kanals mit NO	x	
Kalibrierung des NO <sub>x</sub> -Kanals mit NO	x	
Überprüfung mit NO <sub>2</sub>		x
GPT		x
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?	x	

**1.3 Welcher Analysator wurde verwendet?**

Hersteller: HORIBA

Modell: APNA-370, SNr.: #3FUR3U10

Baujahr: 2014



**1.4 Auswertung der Ergebnisse**

Anzahl der Kalibrierpunkte: 2 Punkte, Null und Span

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

laut PowerPoint Vortrag UBA 2017

**2 O<sub>3</sub>****2.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt?**

Hersteller: API

Modell: 703E, #164

Baujahr: 2008

**2.2 Vorgehen beim Ringversuch**

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch?	x	
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?		x

Angabe der Rückführbarkeit bis auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten (Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.):

**Kalibrierschein UBA vom 09.02.2017 #029/17**

Verwendetes Nullgas: über Kalibrator API 703E #164

**2.3 Welcher Analysator wurde verwendet?**

Hersteller: API

Modell: 400E, SNr.: #2371

Baujahr: 2010

**2.4 Auswertung der Ergebnisse**

Anzahl der Kalibrierpunkte: 2 Punkte, Null und Span

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

laut PowerPoint Vortrag UBA 2017

## Ringversuch für NO/NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> 16. bis 19. Oktober 2017

### Fragebogen zu Messgeräten und Kalibrierstandards

**Organisation:** Amt der NÖ Landesregierung

**Namen des Teilnehmers:** Ing. Stefan Haslinger

**Kontakt:** Amt der NÖ Lrg, BD4 Anlagentechnik, Landhausplatz 1, 3109 St. Pölten

**Telefonnummer:** +43 2742 9005 14163

**email:** [stefan.haslinger@noel.gv.at](mailto:stefan.haslinger@noel.gv.at)

#### 1 NO/NO<sub>2</sub>

##### 1.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt:

Für Mehrpunkt-Kalibrierungen bitte die Tabelle entsprechend kopieren (siehe 1.4):

Konzentration (NO/NO <sub>x</sub> in nmol/mol)	Transferkalibrator (HA0603) 832/843 ppb
Erweiterte Unsicherheit (U) in nmol/mol od. %	1,8 % (k=2)
Hersteller	Horiba, Flasche Messer
Konzentration zertifiziert durch: (Umweltbundesamt Wien oder anderweitig)	Eigener Referenzstandard
Verdünnungsmethode (wenn ja welche/nein)	Kalibrator mit 200 ppm NO (in N <sub>2</sub> ) Flasche

Angabe der Rückführbarkeit auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten  
(Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.): Umweltbundesamt GmbH Wien  
Kalibrierschein 045/2017

Verwendetes Nullgas: Vorlagenbehälter Silikagel, Aktivkohle,  
Natronkalk, Molekularsieb

##### 1.2 Vorgehen beim Ringversuch:

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch?	x	
Kalibrierung des NO-Kanals mit NO	x	
Kalibrierung des NO <sub>x</sub> -Kanals mit NO	x	
Überprüfung mit NO <sub>2</sub>		x
GPT	x	
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?	x	

##### 1.3 Welcher Analysator wurde verwendet:

Hersteller: Horiba

Modell: APNA 370

Baujahr: 2007

**1.4 Auswertung der Ergebnisse:**

Anzahl der Kalibrierpunkte: 2

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

NO:  $u_i = \text{Wurzel}(u_{\text{kal}}^2 + u_{\text{lin}}^2 + u_{\text{r(NO)}}^2)$ NO<sub>2</sub>:  $u_i = \text{Wurzel}(u_{\text{kal}}^2 + u_{\text{lin}}^2 + u_{\text{r(NO)}}^2 + u_{\text{r(NO}_x)}^2)$ **2 O<sub>3</sub>****2.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt:**

Hersteller: Thermo

Modell: 49CPS

Baujahr: 2005

**2.2 Vorgehen beim Ringversuch:**

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch?	x	
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?	x	

Angabe der Rückführbarkeit bis auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten  
(Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.): Umweltbundesamt GmbH Wien  
Kalibrierschein 038/2017

Verwendetes Nullgas: Vorlagenbehälter Silikagel, Aktivkohle

**2.3 Welcher Analysator wurde verwendet:**

Hersteller: Horiba

Modell: APOA-370

Baujahr: 2013

**2.4 Auswertung der Ergebnisse:**

Anzahl der Kalibrierpunkte: 2

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

Kalibrierschein 038/2017

 $u_i = \text{Wurzel}((0,702 + 0,0115^2 \text{ mal } i^2 + u_r)$

**Ringversuch für NO/NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub>  
16. bis 19. Oktober 2017**

**Fragebogen zu Messgeräten und Kalibrierstandards**

**Organisation:** Amt der Kärntner Landesregierung.

**Name des Teilnehmers:** Ing. Franz Hohenwarter

**Kontakt:** 0463/53618072

**Telefonnummer:**

**E-Mail:** [franz.hohenwarter@ktn.gv.at](mailto:franz.hohenwarter@ktn.gv.at)

**1 NO/NO<sub>2</sub>**

**1.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt?**

Für Mehrpunkt-Kalibrierungen bitte die Tabelle entsprechend kopieren (siehe 1.4):

Konzentration (NO/NO <sub>x</sub> in nmol/mol)	Gerät defekt
Erweiterte Unsicherheit (U) in nmol/mol od. %	Gerät defekt
Hersteller	Gerät defekt
Konzentration zertifiziert durch (Umweltbundesamt Wien oder anderweitig)	Gerät defekt
Verdünnungsmethode (wenn ja welche/nein)	Gerät defekt

Angabe der Rückführbarkeit auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten:  
(Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.):

Verwendetes Nullgas:

**1.2 Vorgehen beim Ringversuch**

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch		
Kalibrierung des NO-Kanals mit NO		
Kalibrierung des NO <sub>x</sub> -Kanals mit NO		
Überprüfung mit NO <sub>2</sub>		
GPT		
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?		

**1.3 Welcher Analysator wurde verwendet?**

Hersteller:

Modell:

Baujahr:

**1.4 Auswertung der Ergebnisse**

Anzahl der Kalibrierpunkte:

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung):

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

**2. O<sub>3</sub>****2.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt:**

Hersteller: Thermo Elektron

Modell: 49C-PS

Baujahr: 2002

**2.2 Vorgehen beim Ringversuch:**

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch?	x	
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?	x	

Angabe der Rückführbarkeit bis auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten  
(Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.): Umweltbundesamt / 055/17

Verwendetes Nullgas: Kompressor mit Trocknung und Vorlage  
(Silikagel und Aktivkohle)

**2.3 Welcher Analysator wurde verwendet:**

Hersteller: Thermo Elektron

Modell: 49I

Baujahr: 2006

**2.4 Auswertung der Ergebnisse:**

Anzahl der Kalibrierpunkte:2

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung):linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

$$u_i = \text{Wurzel}(u_{\text{kal}}^2 + u_{\text{lin}}^2 + u_{\text{r}}^2)$$

**Ringversuch für NO/NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub>  
16. bis 19. Oktober 2017**

**Fragebogen zu Messgeräten und Kalibrierstandards**

**Organisation:** MA22 Wiener Umweltschutzabteilung

**Namen der Teilnehmerin:** Ing. Christina Kellner

**Kontakt:** 0676 8118 73777

**Telefonnummer:** 0676 8118 73777

**E-Mail:** [christina.kellner@wien.gv.at](mailto:christina.kellner@wien.gv.at)

**1. NO/NO<sub>2</sub>**

**1.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt?**

Für Mehrpunkt-Kalibrierungen bitte die Tabelle entsprechend kopieren (siehe 1.4):

Konzentration (NO/NO <sub>x</sub> in nmol/mol)	900,8 nmol/mol / 905,7 nmol/mol
Erweiterte Unsicherheit (U) in nmol/mol od. %	0,75 %
Hersteller	Horiba
Konzentration zertifiziert durch: (Umweltbundesamt Wien oder anderweitig)	Umweltbundesamt Wien
Verdünnungsmethode (wenn ja welche/nein)	Ja, interne Nullluft

Angabe der Rückführbarkeit bis auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten  
(Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.): Umweltbundesamt 104/17

Verwendetes Nullgas: Interne Nullluft

**1.2 Vorgehen beim Ringversuch**

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch	x	
Kalibrierung des NO-Kanals mit NO	x	
Kalibrierung des NO <sub>x</sub> -Kanals mit NO	x	
Überprüfung mit NO <sub>2</sub>	x	
GPT	x	
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?		x

**1.3 Welcher Analysator wurde verwendet?**

Hersteller: Horiba

Modell: APNA-370

Baujahr: 2009

**1.4 Auswertung der Ergebnisse**

Anzahl der Kalibrierpunkte: 2

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

$$u_i = \text{Wurzel}(u_{\text{kal}}^2 + u_{\text{lin}}^2 + u_{\text{r}}^2)$$

**2 O<sub>3</sub>****2.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt:**

Hersteller: Thermo

Modell: 49i-PS

Baujahr: 2009

**2.2 Vorgehen beim Ringversuch:**

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch?	x	
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?		x

Angabe der Rückführbarkeit bis auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten  
(Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.): Umweltbundesamt 051/17

Verwendetes Nullgas: Kompressor mit Trocknung und Vorlage  
(Aktivkohle+ Silicagel)

**2.3 Welcher Analysator wurde verwendet:**

Hersteller: API

Modell: T400

Baujahr: 2010

**2.4 Auswertung der Ergebnisse:**

Anzahl der Kalibrierpunkte: 2

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

$$u_i = \text{Wurzel}(u_{\text{kal}}^2 + u_{\text{lin}}^2 + u_{\text{r}}^2)$$

**Ringversuch für NO/NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub>  
16. bis 19. Oktober 2017**

**Fragebogen zu Messgeräten und Kalibrierstandards**

**Organisation:** Landesagentur für Umwelt – Labor für physikalische Chemie 29.8

**Namen der Teilnehmer:** Günther Kerschbaumer, Oswald Vigl

**Kontakt:** Amba Alagi Straße 5 – 39100 Bozen (I)

**Telefonnummer:** +39 0471 417140

**E-Mail:** [guenther.kerschbaumer@provinz.bz.it](mailto:guenther.kerschbaumer@provinz.bz.it), [oswald.vigl@provinz.bz.it](mailto:oswald.vigl@provinz.bz.it)

**1. NO/NO<sub>2</sub>**

**1.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt?**

Für Mehrpunkt-Kalibrierungen bitte die Tabelle entsprechend kopieren (siehe 1.4):

Konzentration (NO/NO <sub>x</sub> in nmol/mol)	796,0/797,0 nmol/mol
Erweiterte Unsicherheit (U) in nmol/mol od. %	+/- 11,94 nmol/mol
Hersteller	Messer Schweiz
Konzentration zertifiziert durch (Umweltbundesamt Wien oder anderweitig)	Umweltbundesamt Wien
Verdünnungsmethode (wenn ja welche/nein)	nein

Angabe der Rückführbarkeit bis auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten  
(Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.): UBA Wien,  
Kalibrierschein 070/17 ÖKD 30 vom 04.04.2017

Verwendetes Nullgas:

- 1) Nullluftflasche: Air Liquide AL SN AE218K4 vom 03.09.2014
- 2) Kompressor MCZ mit angeschlossenen Nullluftkartuschen und  
Messung des Taupunktes (ca. -48°C)

**1.2 Vorgehen beim Ringversuch**

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch	x	
Kalibrierung des NO-Kanals mit NO	x	
Kalibrierung des NO <sub>x</sub> -Kanals mit NO	x	
Überprüfung mit NO <sub>2</sub>		x
GPT	x	
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?	x	



**1.3 Welcher Analysator wurde verwendet?**

Hersteller: HORIBA

Modell: APNA 370 – sn WXW99A82 nr.30

Baujahr: 2015

**1.4 Auswertung der Ergebnisse**

Anzahl der Kalibrierpunkte: Zero / Span

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

**für NO:**  $\sqrt{((\text{dev.std})^2 + (u \text{ Prüfgasflasche})^2 + (u \text{ Kurzzeit Drift})^2 + (u \text{ LoF})^2 + (\text{Auflösung des Analysators})^2)}$

**für NO<sub>2</sub>:**  $\sqrt{((\text{dev.std})^2 + (u \text{ Prüfgasflasche})^2 + (u \text{ Kurzzeit Drift})^2 + (u \text{ LoF})^2 + (\text{Auflösung des Analysators})^2 + (u \text{ Konvertereffizienz})^2 + (u \text{ NO}_2\text{-Gehalt in der Prüfgasflasche})^2)}$

**2 O<sub>3</sub>****2.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt:**

Hersteller: THERMO

Modell: 49C-PS – sn. 78983-390

Baujahr: 2003

**2.2 Vorgehen beim Ringversuch:**

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch?	x	
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?	x	

Angabe der Rückführbarkeit bis auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten  
(Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.):

Verwendetes Nullgas:

- 1) Nullluftflasche: Air Liquide AL SN AE218K4 vom 03.09.2014
- 2) Kompressor MCZ mit angeschlossenen Nullluftkartuschen und Messung des Taupunktes (ca. -48 °C)

**2.3 Welcher Analysator wurde verwendet:**

Hersteller: THERMO

Modell: 49i sn. 620817664

Baujahr: 2008

## 2.4 Auswertung der Ergebnisse:

Anzahl der Kalibrierpunkte: Zero / Span

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

**für O3:**  $\sqrt{((\text{dev.std})^2 + (u \text{ Ozonkalibrator})^2 + (u \text{ Kurzzeit Drift})^2 + (u \text{ LoF})^2 + (\text{Auflösung des Analysators})^2)}$

## Ringversuch für NO/NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> 16. bis 19. Oktober 2017

### Fragebogen zu Messgeräten und Kalibrierstandards

**Organisation:** Amt der Oö. LReg

**Namen der Teilnehmer:** Göweil Roland, Gabrysch Mario

**Kontakt:** siehe Teilnehmer

**Telefonnummer:** 0732/7720-13602 (Labor)

**E-Mail:** [roland.göweil@ooe.gv.at](mailto:roland.göweil@ooe.gv.at); [mario.gabrysch@ooe.gv.at](mailto:mario.gabrysch@ooe.gv.at)

#### 1. NO/NO<sub>2</sub>

##### 1.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt?

Für Mehrpunkt-Kalibrierungen bitte die Tabelle entsprechend kopieren (siehe 1.4):

Konzentration (NO/NO <sub>x</sub> in nmol/mol)	PGG NO/NO <sub>x</sub> 914/919 ppb Flasche NO/NO <sub>x</sub> 805/810 ppb
Erweiterte Unsicherheit (U) in nmol/mol od. %	PGG im Kalibrierpunkt 12,0 ppb
Hersteller	Horiba, Linde
Konzentration zertifiziert durch (Umweltbundesamt Wien oder anderweitig)	Land Oö.
Verdünnungsmethode (wenn ja welche/nein)	dynamische Verdünnung

Angabe der Rückführbarkeit auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten  
(Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.):

**Bezugsnormal Statische Injektion Nr: 98023** (Stickstoff 5.0, NO 2.5)

**Crosscheck Dynamische Verdünnung Nr: 98060**

(NO/N<sub>2</sub> Primärgas VSL Nr: 5603895)

**ÖKD-Zertifikat UBA-Wien: 032/17**

Verwendetes Nullgas: Nullluftaufbereitung mit Silikagel, Natronkalk,  
Molekularsieb und Aktivkohle

##### 1.2 Vorgehen beim Ringversuch

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch	x	
Kalibrierung des NO-Kanals mit NO	x	
Kalibrierung des NO <sub>x</sub> -Kanals mit NO	x	
Überprüfung mit NO <sub>2</sub>		x
GPT	x	
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?		x

### 1.3 Welcher Analysator wurde verwendet?

Hersteller: Horiba

Modell: APNA-370

Baujahr: 2009

### 1.4 Auswertung der Ergebnisse

Anzahl der Kalibrierpunkte: 2

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

ISO 6144, EUROLAB Leitfaden, QMSOP-GA-001/LG

## 2 O<sub>3</sub>

### 2.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt:

Hersteller: Thermo Electron

Modell: 49C-PS

Baujahr: 2004

### 2.2 Vorgehen beim Ringversuch:

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch?	x	
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?		x

Angabe der Rückführbarkeit bis auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten  
(Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.):

**ÖKD-Zertifikat UBA-Wien: 037/17**

Verwendetes Nullgas: Nullluftaufbereitung mit Silikagel und Aktivkohle

### 2.3 Welcher Analysator wurde verwendet:

Hersteller: Thermo Electron

Modell: 49i

Baujahr: 2005

### 2.4 Auswertung der Ergebnisse:

Anzahl der Kalibrierpunkte: 2

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

QMSOP-GA-001/LG

## Ringversuch für NO/NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> 16. bis 19. Oktober 2017

### Fragebogen zu Messgeräten und Kalibrierstandards

**Organisation:** iC consulenten

**Name des Teilnehmers:** Martin Koller

**Kontakt:** Schönbrunnerstraße 297, 1120 Wien

**Telefonnummer:** 0664 60169217

**E-Mail:** [m.koller@ic-group.org](mailto:m.koller@ic-group.org)

#### 1. NO/NO<sub>2</sub>

##### 1.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt?

Für Mehrpunkt-Kalibrierungen bitte die Tabelle entsprechend kopieren (siehe 1.4):

Konzentration (NO/NO <sub>x</sub> in nmol/mol)	0   782,0 nmol/mol
Erweiterte Unsicherheit (U) in nmol/mol od. %	0   11,73 nmol/mol
Hersteller	MCZ
Konzentration zertifiziert durch: (Umweltbundesamt Wien oder anderweitig)	Umweltbundesamt Wien 03.–04.10.2017
Verdünnungsmethode (wenn ja welche/nein)	

Angabe der Rückführbarkeit auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten

(Name des Labors, das Kalibrierschein ausgestellt hat;

z. B. nationale Referenzlabor des Umweltbundesamts).

Bezugsnormal:

PRM: NO in N<sub>2</sub>, VSK # 289212, Zertifikat Nr. 3223126.02

Verwendetes Nullgas: Nullgasversorgung des CMK 5T

##### 1.2 Vorgehen beim Ringversuch

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch	x	
Kalibrierung des NO-Kanals mit NO	x	
Kalibrierung des NO <sub>x</sub> -Kanals mit NO	x	
Überprüfung mit NO <sub>2</sub>		
GPT	x	
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?	x	

### 1.3 Welcher Analysator wurde verwendet?

Hersteller: API

Modell: T200 S/N 2256

Baujahr: 2016

### 1.4 Auswertung der Ergebnisse

Anzahl der Kalibrierpunkte: 2 (0 | 782,0 nmol/mol)

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

Erweiterte Messunsicherheit NO:

$$U_{c.NO} = 2 \times u_{c.NO} \quad u_{c.NO} = \sqrt{(u_{(rep.NO)})^2 + u_{(cal)}^2 + u_{(lin.NO)}^2 + u_{(technik)}^2}$$

Erweiterte Messunsicherheit NO<sub>2</sub>:

$$U_{c.NO_2} = 2 \times u_{c.NO_2}$$

$$u_{c.NO_2} = \sqrt{(u_{(rep.NO)})^2 + u_{(rep.NOx)}^2 + u_{(cal)}^2 + u_{(lin.NO)}^2 + u_{(lin.NOx)}^2 + u_{(technik)}^2}$$

$u_{(rep.NO)}$  ..... Messunsicherheit des jeweiligen NO HMW

$u_{(rep.NOx)}$  ..... Messunsicherheit des jeweiligen NO<sub>x</sub> HMW

$u_{(cal)}$  ..... Messunsicherheit Kalibrator (siehe Prüfschein) ..... 0,75 %

$u_{(lin.NO)}$  ..... max. Einzelwertmessunsicherheit bei Linearitätsüberprüfung ..... NO0,27 %

$u_{(lin.NOx)}$  ..... max. Einzelwertmessunsicherheit bei Linearitätsüberprüfung ..... NO0,45 %

$u_{(technik)}$  ..... Messunsicherheit Techniker und restliche Umwelteinflüsse ..... 0,5 %

Minimale Messunsicherheit (unter anderem für den Nullpunkt) wurde mit 0,4 nmol/mol für NO und 0,7 nmol/mol NO<sub>2</sub> angenommen.

## 2 O<sub>3</sub>

### 2.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt:

Hersteller: -

Modell: -

Baujahr: -

### 2.2 Vorgehen beim Ringversuch:

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch?	-	-
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?	-	-

Angabe der Rückführbarkeit auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten:

Verwendetes Nullgas: -

**2.3 Welcher Analysator wurde verwendet:**

Hersteller: -

Modell: -

Baujahr: -

**2.4 Auswertung der Ergebnisse:**

Anzahl der Kalibrierpunkte: -

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): -

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse: -

**Ringversuch für NO/NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub>  
16. bis 19. Oktober 2017**

**Fragebogen zu Messgeräten und Kalibrierstandards**

**Organisation:** Amt der Steiermärkischen Landesregierung

**Namen der Teilnehmer:** Gerhard Schrempf, Adolf Roth

**Kontakt:** Dipl.-Ing.(FH) Andreas Murg

**Telefonnummer:** 03168774167 oder 067686664167

**E-Mail:** [andreas.murg@stmk.gv.at](mailto:andreas.murg@stmk.gv.at)

**1. NO/NO<sub>2</sub>**

**1.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt?**

Konzentration (NO/NO <sub>x</sub> in nmol/mol)	678/683
Erweiterte Unsicherheit (U) in nmol/mol od. %	10,17 nmol/mol NO
Hersteller	MCZ
Konzentration zertifiziert durch (Umweltbundesamt Wien oder anderweitig)	Umweltbundesamt Wien
Verdünnungsmethode (wenn ja welche/nein)	Massendurchflussregler

Angabe der Rückführbarkeit auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten  
(Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.): Umweltbundesamt Wien  
Kalibrierschein Nr. 047/17

Verwendetes Nullgas: Silicagel, Aktivkohle, Purafill

**1.2 Vorgehen beim Ringversuch**

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch	x	
Kalibrierung des NO-Kanals mit NO	x	
Kalibrierung des NO <sub>x</sub> -Kanals mit NO	x	
Überprüfung mit NO <sub>2</sub>		x
GPT	x	
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?		x

**1.3 Welcher Analysator wurde verwendet?**

Hersteller: Horiba

Modell: APNA 370 / SN CRF53MEK

Baujahr: 2012



**1.4 Auswertung der Ergebnisse**

Anzahl der Kalibrierpunkte: 2

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:  
gemäß Vorgabe UBA-Wien**2 O<sub>3</sub>****2.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt?**

Hersteller: API

Modell: T 703 / SN 207

Baujahr: 2013

**2.2 Vorgehen beim Ringversuch:**

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch?	x	
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?		x

Angabe der Rückführbarkeit bis auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten  
(Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.): Umweltbundesamt 28.02.2017  
Kalibrierschein Nr. 046/17

Verwendetes Nullgas: intern Aktivkohle + Silikagel

**2.3. Welcher Analysator wurde verwendet:**

Hersteller: HORIBA

Modell: APOA 370 / SN WNEDWGE0

Baujahr: 2012

**2.4 Auswertung der Ergebnisse:**

Anzahl der Kalibrierpunkte: 2

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:  
gemäß Vorgabe UBA-Wien

**Ringversuch für NO/NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub>  
16. bis 19. Oktober 2017**

**Fragebogen zu Messgeräten und Kalibrierstandards**

**Organisation:** Infraserv GmbH & Co. Höchst KG

**Namen der Teilnehmer:** Lars Keller, Daniel Rohn

**Kontakt:** Katja Pöllmann

**Telefonnummer:** +49 69 305 23948

**E-Mail:** [katja.poellmann@infraserv.com](mailto:katja.poellmann@infraserv.com)

**1. NO/NO<sub>2</sub>**

**1.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt?**

Für Mehrpunkt-Kalibrierungen bitte die Tabelle entsprechend kopieren (siehe 1.4):

Konzentration (NO/NO <sub>x</sub> in nmol/mol)	164 ppb /163 ppb
Erweiterte Unsicherheit (U) in nmol/mol od. %	
Hersteller	Ansyco
Konzentration zertifiziert durch (Umweltbundesamt Wien oder anderweitig)	
Verdünnungsmethode (wenn ja welche/nein)	Permeation, dynamische Verdünnung

Angabe der Rückführbarkeit auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten

(Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.):

Rückführung über NO Prüfgas mit Kalibrierzertifikat (DKD)

Verwendetes Nullgas: internes Nullgas, Purafil, Silicagel, Aktivkohle

**1.2 Vorgehen beim Ringversuch**

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch	x	
Kalibrierung des NO-Kanals mit NO	x	
Kalibrierung des NO <sub>x</sub> -Kanals mit NO	x	
Überprüfung mit NO <sub>2</sub>	x	
GPT		x
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?		x

**1.3 Welcher Analysator wurde verwendet?**

Hersteller: Horiba

Modell: APNA-370

Baujahr: 2016

**1.4 Auswertung der Ergebnisse**

Anzahl der Kalibrierpunkte: 2

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

Berechnung aus Standardabweichung der Kurzzeitwerte und Unsicherheit des Prüfgases

**2. O<sub>3</sub>****2.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt?**

Hersteller: Ansyco

Modell: KT-O3/PM2

Baujahr: 2003

**2.2 Vorgehen beim Ringversuch:**

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch?	x	
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?	x	

Angabe der Rückführbarkeit bis auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten (Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.): Rückführung über NO-Prüfgas mit Kalibrierzertifikat (DKD) und GPT zur Bestimmung des O<sub>3</sub>-Prüfgases

Verwendetes Nullgas: internes Nullgas, Silicagel, Aktivkohle

**2.5 Welcher Analysator wurde verwendet:**

Hersteller: Thermo

Modell: 49i

Baujahr: 2011

**2.4 Auswertung der Ergebnisse:**

Anzahl der Kalibrierpunkte: 2

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

Berechnung aus Standardabweichung der Kurzzeitwerte und Unsicherheiten der Prüfgaserzeugung

## Ringversuch für NO/NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> 16. bis 19. Oktober 2017

### Fragebogen zu Messgeräten und Kalibrierstandards

**Organisation:** Forschungsgesellschaft für Verbrennungskraftmaschinen  
und Thermodynamik mbH, Inffeldgasse 19, 8010 Graz

**Namen der Teilnehmer:** Thomas Nöst, Carina Harringer

**Kontakt:** Thomas Nöst

**Telefonnummer:** 0316 873 – 30205

**E-Mail:** [noest@jvt.tugraz.at](mailto:noest@jvt.tugraz.at)

#### 1. NO/NO<sub>2</sub>

##### 1.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt:

Für Mehrpunkt-Kalibrierungen bitte die Tabelle entsprechend kopieren (siehe 1.4):

Konzentration (NO/NO <sub>x</sub> in nmol/mol)	832 ppb
Erweiterte Unsicherheit (U) in nmol/mol od. %	5 %
Hersteller	Air Liquide
Konzentration zertifiziert durch (Umweltbundesamt Wien oder anderweitig)	Air Liquide
Verdünnungsmethode (wenn ja welche/nein)	nein

Angabe der Rückführbarkeit bis auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten  
(Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.): Prüfgas von Air Liquide,  
Crystal- Gemisch, Flaschen Nr. D0TG8  
832 ± 42 ppb

Verwendetes Nullgas: Nullluft-Generator mit Purafil/Aktivkohle

##### 1.2 Vorgehen beim Ringversuch

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch	ja	
Kalibrierung des NO-Kanals mit NO	ja	
Kalibrierung des NO <sub>x</sub> -Kanals mit NO	ja	
Überprüfung mit NO <sub>2</sub>		nein
GPT		nein
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?		nein

##### 1.3 Welcher Analysator wurde verwendet?

Hersteller: Teledyne Advanced Pollution Instruments

Modell: T200

Baujahr: 2017

**1.4 Auswertung der Ergebnisse:**

Anzahl der Kalibrierpunkte: 2

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

NO:

$$u_x = \sqrt{(u_{Kal}^2 + u_{repeat}^2 + u_{LoF}^2)}$$

NO<sub>2</sub>:

$$u_x = \sqrt{(u_{Kal}^2 + u_{repeat}^2 + u_{repeatNOx}^2 + u_{LoF}^2)}$$

u<sub>Kal</sub>: 2,5 % (erweiterte Messunsicherheit / 2)u<sub>lin</sub>: 0,78 ppb Standardabweichung (größte Abweichung beim letzten LoF)u<sub>r</sub>: Standardabweichung ermittelt aus den Minutenmittelwerten

Beim/Um Nullpunkt:

$$u_{Null} = \sqrt{(u_{NWG}^2 + u_{repeat}^2)}$$

Formeln und Vorgaben gemäß Präsentation UBA (Messunsicherheitsberechnung  
– Ergebnisse von Ringversuchen gasförmiger Luftschadstoffe)

**2 O<sub>3</sub>****2.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt?**

Hersteller: Teledyne Advanced Pollution Instruments

Modell: T 703

Baujahr: 2013

**2.2 Vorgehen beim Ringversuch:**

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch?	ja	
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?		nein

Angabe der Rückführbarkeit bis auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten  
(Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.):

ÖKD Schein Umweltbundesamt Wien, 046/17, ÖKD 30 vom 28.02.2017

Verwendetes Nullgas: Nullluft-Generator mit Aktivkohle

### 2.3 Welcher Analysator wurde verwendet:

Hersteller: Thermo Scientific

Modell: 49i

Baujahr: 2008

### 2.4 Auswertung der Ergebnisse:

Anzahl der Kalibrierpunkte: 2

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

Formel gemäß ÖKD Schein 046/17 „Angabe der Messunsicherheit“ Seite 2:

$$\sqrt{(0,72^2 + 0,0115^2 * x^2 + u_{repeat}^2)}$$

$u_r$ : Standardabweichung ermittelt aus den Minutenmittelwerten

Beim/Um Nullpunkt:

$$u_{Null} = \sqrt{(u_{NWG}^2 + u_{repeat}^2)}$$

## Ringversuch für NO/NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> 16. bis 19. Oktober 2017

### Fragebogen zu Messgeräten und Kalibrierstandards

**Organisation:** Amt der Tiroler Landesregierung, Abt. Waldschutz, FB Luftgüte

**Namen der Teilnehmer:** Thomas Oberhauser, Andreas Pöllmann

**Kontakt:** Bürgerstraße 36, 6020 Innsbruck

**Telefonnummer:** +43 676 885084622, +43 676 8850894621

**E-Mail:** [thomas.oberhauser@tirol.gv.at](mailto:thomas.oberhauser@tirol.gv.at); [andreas.poellmann@tirol.gv.at](mailto:andreas.poellmann@tirol.gv.at)

#### 1. NO/NO<sub>2</sub>

##### 1.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt:

Für Mehrpunkt-Kalibrierungen bitte die Tabelle entsprechend kopieren (siehe 1.4):

Konzentration (NO/NO <sub>x</sub> in nmol/mol)	644,7 / 651,0 nmol/mol
Erweiterte Unsicherheit (U) in nmol/mol od. %	9,32 nmol/mol
Hersteller	Tiroler Landesregierung
Konzentration zertifiziert durch (Umweltbundesamt Wien oder anderweitig)	UBA-Wien Nr.41/17 + Transferabgleich Land Tirol
Verdünnungsmethode (wenn ja welche/nein)	TMD

Angabe der Rückführbarkeit bis auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten  
(Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.): Transfer-Abgleich Land Tirol  
22.08.2017 -> Referenz-Abgleich UBA Wien Nr. 41/17

Verwendetes Nullgas: Filterung mit Chromoxid, Purafil,  
Aktivkohle und Molekularsieb

##### 1.2 Vorgehen beim Ringversuch

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch	x	
Kalibrierung des NO-Kanals mit NO	x	
Kalibrierung des NO <sub>x</sub> -Kanals mit NO	x	
Überprüfung mit NO <sub>2</sub>		x
GPT		x
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?	x	

##### 1.3 Welcher Analysator wurde verwendet?

Hersteller: Horiba

Modell: APNA 370

Baujahr: 2011

#### 1.4 Auswertung der Ergebnisse:

Anzahl der Kalibrierpunkte: 2

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

Messunsicherheitsberechnung – Ergebnisse von Ringversuchen gasförmiger Luftschadstoffe

## 2 O<sub>3</sub>

### 2.1 Welcher Kalibrierstandard wurde für den Ringversuch benutzt?

Hersteller: EAS-Envimet

Modell: API T 703

Baujahr: 2010

### 2.2 Vorgehen beim Ringversuch:

	ja	nein
Kalibrierung des Messgerätes vor bzw. nach dem Ringversuch?	x	
Ergebnis der Kalibrierung zur Datenkorrektur verwendet?	x	

Angabe der Rückführbarkeit bis auf nationale Standards bzw. auf SI-Einheiten  
(Name der Kalibrierstelle, Kalibrierschein Nr.): Transfer-Abgleich Land Tirol  
13.10.2017 -> Referenz-Abgleich UBA Wien Nr. 39/17

Verwendetes Nullgas: Filterung mit Purafil, Aktivkohle und Silicagel

### 2.3 Welcher Analysator wurde verwendet:

Hersteller: Horiba

Modell: APOA 370

Baujahr: 2009

### 2.4 Auswertung der Ergebnisse:

Anzahl der Kalibrierpunkte: 2

Art der Kalibrierfunktion (linear, nicht-linear, Eingabelung): linear

Wie erfolgt die Berechnung der Unsicherheit der Ergebnisse:

Lt. dem Vortrag des UBA-Wien am 18.10.2017: Messunsicherheitsberechnung –  
Ergebnisse von Ringversuchen gasförmiger Luftschadstoffe



## ANHANG E: VORBEREITUNG DER RINGVERSUCHSANLAGE FÜR GASFÖRMIGE LUFTSCHADSTOFFE

Die Prüfgegenstände O<sub>3</sub> und NO<sub>x</sub> wurden mit der Gasmischanlage der Ringversuchsanlage erzeugt und über die Ringleitung aus Borosilikatglas an die TeilnehmerInnen des Ringversuchs verteilt.

### E1 Eingesetzte Referenzmessgeräte

- O<sub>3</sub>: (auch zur Überprüfung der Ringleitung vor dem Ringversuch):  
Platz 1: TEI 49 C, S/N: 64071-341,  
Platz 14: TEI 49 i, S/N: 1317957903
- NO: Platz 1: Horiba APNA 370, S/N: 300DPVAE  
Platz 14: Horiba APNA 370, S/N: TLK34DAG,

### E2 Herstellung der Prüfgegenstände

Folgende Verdünnungsgase wurden für den Ringversuch 2017 eingesetzt:

Tabelle 66: Eingesetzte Verdünnungsgase beim Ringversuch 2017.

	Hersteller	Stoffmengenanteil	Analysetoleranz des Herstellers	Trägergas
<b>NO</b>	Messer	53,4 µmol/mol	+/- 2 %	N <sub>2</sub>

### E3 Dokumentation der Umgebungsbedingungen

Während des Ringversuchs wurden die Temperaturwerte im Messraum und im Raum der Gasmischanlage gemessen und aufgezeichnet. Zusätzlich wurden der barometrische Luftdruck und die Taupunkttemperatur des Trägergases im Raum der Gasmischanlage gemessen und dokumentiert.

### E4 Überprüfung von Homogenität und Stabilität

Homogenität bzw. Stabilität von Prüfgegenständen können an einer Ringversuchsanlage nur durch Messungen am Beginn und am Ende der Leitung sichergestellt werden.

Die Überprüfung der Ringleitung auf Verunreinigungen erfolgt mit Ozon, da diese Komponente am empfindlichsten auf Verunreinigungen reagiert. Dazu wird über einen bestimmten Zeitraum (zumindest 2 Stunden) ein Stoffmengenanteil in der

Größenordnung von 150–200 nmol/mol Ozon erzeugt und mit den kalibrierten Messgeräten auf Platz 1 und auf Platz 14 gemessen. Diese Messwerte werden als Minutenmittelwerte aufgezeichnet und über den gesamten Zeitraum der Messung verglichen. Der absolute Verlust von Ozon darf einen Wert von kleiner gleich 1 nmol/mol nicht übersteigen.

Bei der Überprüfung der Ringleitung auf Verunreinigungen am 12. Oktober 2017 wurden keine Verunreinigungen festgestellt und die Anforderungen wurden eingehalten.

Die Anforderungen an die Homogenität und an die Stabilität erfolgen anhand von Halbstundenmittelwerten am Anfang und am Ende der Ringleitung vor und am Ende des Ringversuchs.

*Homogenität:* Differenz der Messwerte am Beginn und am Ende der Ringleitung:

< 1,5 nmol/mol für O<sub>3</sub>, NO

< 2,5 nmol/mol für NO<sub>2</sub> und NO in Mischungen

*Stabilität:* Der Verlauf des Stoffmengenanteils des Prüfgegenstandes darf keine Schwankungen aufweisen, die die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Position an der Ringleitung beeinflussen.

Veränderungen der Stoffmengenanteile, deren Einfluss nicht positionsabhängig ist, haben keinen Einfluss auf die Bewertung, da die Erfassung der Referenzwerte unter den gleichen Bedingungen erfolgt. Allerdings erhöhen sie die kombinierte Messunsicherheit sowohl der Referenzwerte als auch der Messwerte der TeilnehmerInnen. Daher sollten diese so gering wie möglich gehalten werden.

Folgende Veränderungen der Stoffmengenanteile über die 3 Halbstundenmittelwerte sind für die Anlage typisch, es gilt der jeweils höhere Wert:

O<sub>3</sub>: < 1 % oder 2,5 nmol/mol

NO, NO<sub>2</sub>: < 1 % oder 5,0 nmol/mol

Die Kriterien zur Stabilität der Prüfgasmischungen wurden über den gesamten Messzeitraum des Ringversuchs 2017 eingehalten. Die Kriterien der Homogenität für Ozon wurden über den gesamten Zeitraum des Ringversuches sehr gut eingehalten. Die maximale Differenz betrug 0,3 nmol/mol.

Für NO zeigte das Messgerät auf Platz 1 während der Durchgänge c3 bis c8 zu geringe Stoffmengenanteile von NO im Vergleich zu Platz 14. Die Differenz betrug maximal – 5,9 nmol/mol bei einem Stoffmengenanteil von 394 und wurde von c3 zu c8 laufend geringer. Damit wurden in dieser Phase die Homogenitätskriterien nicht eingehalten. Gleichzeitig wurden die Homogenitätskriterien für NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> jedoch eingehalten!

Da dieses Verhalten also nicht durch eine Veränderung des Gleichgewichts zwischen NO, NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> auf dem Weg durch die Ringleitung in Prüfmittel zurückzuführen war, wurde die Konvertereffizienz der beiden Geräte während dieser Phase verglichen. Dabei zeigte sich eine Instabilität in der Konvertereffizienz des Messgerätes auf Platz 1. Daher kann die Homogenität für die Durchgänge c3 bis c8 nicht beurteilt werden.

Als Referenzwerte für NO und NO<sub>2</sub> wurden die Ergebnisse des Messgerätes auf Platz 14 verwendet, das keine Auffälligkeiten in der Konvertereffizienz zeigte.

Bemerkenswert ist, dass dieses Verhalten des Messgerätes auf Platz 1 außerhalb einer Eignungsprüfungsrunde, bei der NO/NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> gleichzeitig gemessen wurden, nicht erkannt werden konnte.

Für NO<sub>2</sub> wurden während der gesamten Eignungsprüfungsrunde die Homogenitätskriterien eingehalten.

## E5 Berechnung der Messunsicherheit der Referenzwerte

Für die Berechnung der Messunsicherheit der Referenzwerte bzw. der Ergebnisse im Rahmen von Eignungsprüfungsrunden wurden folgende Beiträge berücksichtigt:

- *Beitrag Messunsicherheit Kalibrierigas NO/NO<sub>2</sub> –  $u_{\text{Kal}}$*   
Der Beitrag der verwendeten Kalibriergasgemische zur Messunsicherheit ergibt sich aus dem gültigen Kalibrierschein der Gasmischung (Gasflasche oder Kalibrator). Im Allgemeinen werden Kalibriergasgemische mit einer erweiterten Messunsicherheit < 2 % eingesetzt.
- *Beitrag Messunsicherheit der Streuung des Messsignal –  $u_{\text{repeat}}$*   
Während der aktuellen Messung: Als Beitrag der Streuung des eingesetzten Analysators wird die Standardabweichung der Einzelwerte, die zur Berechnung des Halbstundenmittelwertes verwendet werden, herangezogen. Im Allgemeinen handelt es sich dabei um Einminuten(mittel)werte, aus denen ein Halbstundenmittelwert gebildet wird.
- *Beitrag Messunsicherheit Abweichung von der Linearität (LoF) –  $u_{\text{LoF}}$*   
Der Beitrag der Linearität der Messgeräte ergibt sich aus dem Ergebnis der vorangegangenen LoF-Überprüfung derselben. Die LoF-Überprüfung erfolgt im Allgemeinen im Nullpunkt und in 20 %, 40 %, 60 %, 80 % und 95 % des Zertifizierungsbereiches (oder des definierten Arbeitsbereiches) der jeweiligen Komponente. Die Auswertung einer LoF-Überprüfung erfolgt gemäß den anzuwendenden Normen. Für jeden der Stoffmengenanteile wird ein Wert errechnet, die höchste Abweichung wird für die Berechnung herangezogen. Die maximal zulässige Abweichung beträgt 1 %.

Für Stoffmengenanteile im Nullpunkt bzw. nahe des Nullpunktes erfolgt die Berechnung der Messunsicherheit ( $u_{\text{Null}}$ ) wie folgt:

Für NO und NO<sub>2</sub> wird der Messunsicherheitsbeitrag der Nachweisgrenze ( $u_{\text{NWG}}$ ) und der Streuung der aktuellen Messwerte ( $u_{\text{repeat}}$ ) kombiniert:

$$u_{\text{Null}} = \sqrt{(u_{\text{NWG}}^2 + u_{\text{repeat}}^2)} \quad \text{Formel 4}$$

Beispiele für Nachweisgrenzen von Messgeräten mit Eignungsprüfungen gemäß ÖNORM EN 14211 und ÖNORM EN 14212 (Ausgaben 2005) sind:

Komponente	Nachweisgrenze
NO	0,4 nmol/mol
NO <sub>2</sub>	0,7 nmol/mol

Für den Stoffmengenanteil  $x$  von NO und NO<sub>2</sub> ergibt sich für die Messunsicherheit:

$$u_x = \sqrt{(u_{Kal}^2 + u_{repeat}^2 + u_{LoF}^2)} \quad \text{Formel 5}$$

Für die Messunsicherheit von Stoffmengenanteilen von NO<sub>2</sub> wird, da es aus (NO<sub>x</sub>–NO) gebildet wird, die doppelte Streuung des NO<sub>2</sub>-Signals als zufälliger Beitrag herangezogen.

$$u_x = \sqrt{(u_{Kal}^2 + (4u_{repeatNO2})^2 + u_{LoF}^2)} \quad \text{Formel 6}$$

Für die Berechnung der erweiterten Messunsicherheit wird die kombinierte Messunsicherheit mit dem Faktor 2 multipliziert (95 % Vertrauensniveau).

$$U_x = 2u_x \quad \text{Formel 7}$$

Die Messunsicherheiten für Ozon können direkt mit der im Kalibrierschein angegebenen Funktion errechnet werden.

Die vom Umweltbundesamt ermittelten Referenzwerte werden mit den Ergebnissen der TeilnehmerInnen nach ISO 13582:2015 überprüft und den berechneten robusten Mittelwerten und ihren Standardabweichungen gegenübergestellt.



**Umweltbundesamt GmbH**

Spittelauer Lände 5  
1090 Wien/Österreich

Tel.: +43-(0)1-313 04

Fax: +43-(0)1-313 04/5400

[office@umweltbundesamt.at](mailto:office@umweltbundesamt.at)

[www.umweltbundesamt.at](http://www.umweltbundesamt.at)

Im Report „Ringversuch zur Immissionsmessung 2017“ sind die Resultate dieses Ringversuchs zusammengefasst. Getestet wurde die Kompetenz bei der Messung von Ozon (O<sub>3</sub>) und Stickoxide (NO und NO<sub>2</sub>). Die Messergebnisse aller 12 teilnehmenden Organisationen wurden den gleichen statistischen Auswerteverfahren unterzogen wie dies für die Ringversuche der europäischen Referenzlaboratorien vorgesehen ist: gemäß dem „Protocol for intercomparison exercises“, AQUILA Dokument N37.

Seit Februar 2010 bietet das Umweltbundesamt in regelmäßigen Abständen den BetreiberInnen von nationalen und internationalen Luftgütemessnetzen, sowie Messgeräte-HerstellerInnen, ZivilingenieurInnen und Labors für Immissionsmessungen die Gelegenheit, die Messgenauigkeit ihrer Anlagen zu unterschiedlichen Luftschadstoffen in Ringversuchen zu überprüfen.