



Ringkontrolle 2015

ABSCHLUSSBERICHT

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

in Zusammenarbeit mit dem
Eidgenössischen Institut für Metrologie METAS

und Unterstützung des
Bundesamt für Umwelt BAFU

Bericht Nr. 20151201

Verfasser/in:

Jürg Brunner, Fachbereichsleiter Labor
Noël Rederlechner, wissenschaftlicher Mitarbeiter
Fachbereich Labor

Zürich, Dezember 2015



Impressum

Herausgeberin

Stadt Zürich
Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich UGZ
Abteilung Umwelt
Fachbereich Labor
Walchestrasse 31
Postfach 3251
8021 Zürich

Sachbearbeitung

Jürg Brunner
Noël Rederlechner
Markus Scheller
Thomas von Allmen

INHALTSVERZEICHNIS

Vorwort	1
Zusammenfassung	2
1 Einleitung.....	2
2 Begriffsdefinitionen	3
3 Experimentelles	5
4 Unsicherheitsbetrachtungen	10
5 Resultate	13
6 Ringkontrollen im langjährigen Vergleich	33
7 Auffälligkeiten	34
8 Literatur	38
Anhang	39

Vorwort

Das Bundesgesetz über den Umweltschutz verpflichtet den Bund und die Kantone Erhebungen über die Umweltbelastung durchzuführen und den Erfolg der Massnahmen zu prüfen. Das wichtigste Ziel der Immissionsmessungen ist gemäss diesem gesetzlichen Auftrag eine zuverlässige Überwachung der Luftqualität in der Schweiz im nationalen und lokalen Rahmen. Dazu werden die Messwerte mit den Immissionsgrenzwerten der Luftreinhalte-Verordnung verglichen. Damit ein solcher Vergleich möglich und genügend aussagekräftig ist, müssen die Resultate einerseits in einer guten Qualität vorhanden sein und andererseits muss diese Qualität längerfristig garantiert werden können. Wichtige Elemente sind dabei, neben der laborinternen Qualitätssicherung, Ringkontrollen und Messvergleiche.

Seit 1988 werden in der Schweiz in regelmässigen Abständen Ringkontrollen und Ringversuche durchgeführt. Der nun vorliegende Bericht fasst die Resultate der Kalibrationen und Vergleichsmessungen an 20 Messstationen im Jahr 2015 zusammen und dokumentiert damit den aktuellen Stand der Qualität der Immissionsmessungen in der Schweiz.

Seit den ersten Ringkontrollen Ende der 80er Jahre hat sich die Qualität der Immissionsmessungen für alle Luftschadstoffe laufend und deutlich verbessert. Die Resultate 2015 bestätigen dieses seit Jahren hohe Präzisionsniveau der Immissionsmessungen der Schweizer Fachstellen.

Es konnten aber auch individuelle Fehlerquellen und mögliche neue Problemfelder identifiziert werden. Die langfristige Sicherung der Qualität von Immissionsmessungen bleibt somit auch in Zukunft eine wichtige Daueraufgabe.

Cercl'Air-Arbeitsgruppe „Qualitätssicherung von Immissionsmessungen“

Zusammenfassung

Zwischen März und September 2015 wurde erneut eine nationale Ringkontrolle für Immissionsmessungen durchgeführt. Ähnliche Überprüfungen finden seit 1988 in regelmässigen Abständen als Aufgabe von Prüfgasgemischen, im Turnus ergänzt durch Messvergleiche, statt. Ziel solcher Vergleiche ist es, den aktuellen Stand der Qualität von Immissionsmessungen zu dokumentieren, erkannte Probleme zu beseitigen und allgemein eine langfristige Sicherung und Verbesserung des Qualitätsstands zu erreichen.

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

Die Messresultate bestätigen das hohe Präzisionsniveau der Immissionsmessungen der Schweizer Fachstellen. Seit den ersten Ringkontrollen Ende der 80er Jahre hat sich die Qualität der Immissionsmessungen für alle Luftschadstoffe laufend und deutlich verbessert.

Mit der Entwicklung der diversen Messverfahren, neuen Messgeräten und auch Messmethoden öffnen sich oft auch neue Problemfelder. Trotz allen Bemühungen treten immer wieder Probleme mit Gerätschaften oder Fehlfunktionen auf. Neben den bekannten Problemen, hat sich im Rahmen der aktuellen Ringkontrolle insbesondere die Anfälligkeit verschiedener Gerätetypen auf Änderung des Differenzdrucks (zwischen Aussenluft und Zellendruck des Instruments) als eine bedeutende Einflussgrösse erwiesen.

1 Einleitung

Die schweizerische Gesellschaft der Lufthygieniker „Cerc'l'Air“ beauftragte 2015 den Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich (UGZ) mit der Durchführung der nationalen Ringkontrolle. Die Ringkontrolle soll Aufschluss geben über die Rückverfolgbarkeit der Resultate der teilnehmenden Institutionen auf nationale Normale und Aussagen über systematische Abweichungen von Messgeräten und/oder Kalibrationssystemen liefern.

Im Sommerhalbjahr 2015 wurden Prüfgasaufgaben und Messvergleiche an Aussenluft vor Ort am Standort von 20 Immissionsmessstationen kommunaler, kantonaler und nationaler Messnetze durchgeführt. Dieses Vorgehen bot den Vorteil, die Messgeräte und Immissionsmessungen unter realen Einsatzbedingungen prüfen zu können. Ein kleiner Nachteil dieses Vorgehens mit anschliessendem Messvergleich bestand in der benötigten Zeit für die Durchführung der Ringkontrolle 2015.

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

2 Begriffsdefinitionen

Normal

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

Bezugsnormal

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

Gebrauchsnormal

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

Reisenormal

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

Referenzgerät

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

Prüfling

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

Ringkontrollfaktor (RKF)

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

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

Mittelwert (arithmetischer)

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

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

Messunsicherheit

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

Anmerkungen

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

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

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

Standardabweichung (empirische)

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

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

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

Wiederholstandardabweichung

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

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

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

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

vereinfacht sich die vorhergehende Berechnung der Wiederholstandardabweichung s_r zu:

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

Standardabweichung (zwischen den Laboratorien)

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

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

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

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

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

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

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

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

\bar{N} ist definiert als

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

mit :

$$\bar{N} = n$$

Vergleichsstandardabweichung

Die Vergleichsstandardabweichung ist definiert als:

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

3 Experimentelles

Die Ringkontrolle 2015 wurde von Mitte März bis Ende September vor Ort an 20 Messstationen kommunaler, kantonaler und nationaler Messeinrichtungen durchgeführt. Die Anfahrt erfolgte üblicherweise jeweils am Mittwoch. Nach Inbetriebnahme und Konditionierung (Aufwärmphase) wurden die Referenzgeräte mit den Bezugsnormalen (Stickstoffmonoxid und Ozon) kalibriert.

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

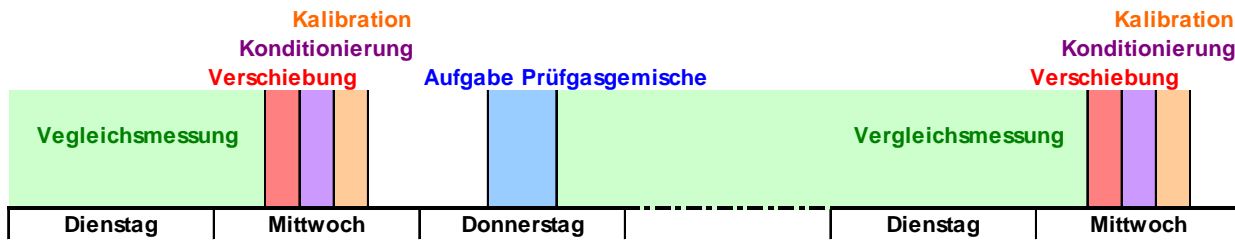


Abb. 1 Ablauf der Ringkontrolle an einem Messort

3.1 Aufbau der Referenzmessstation

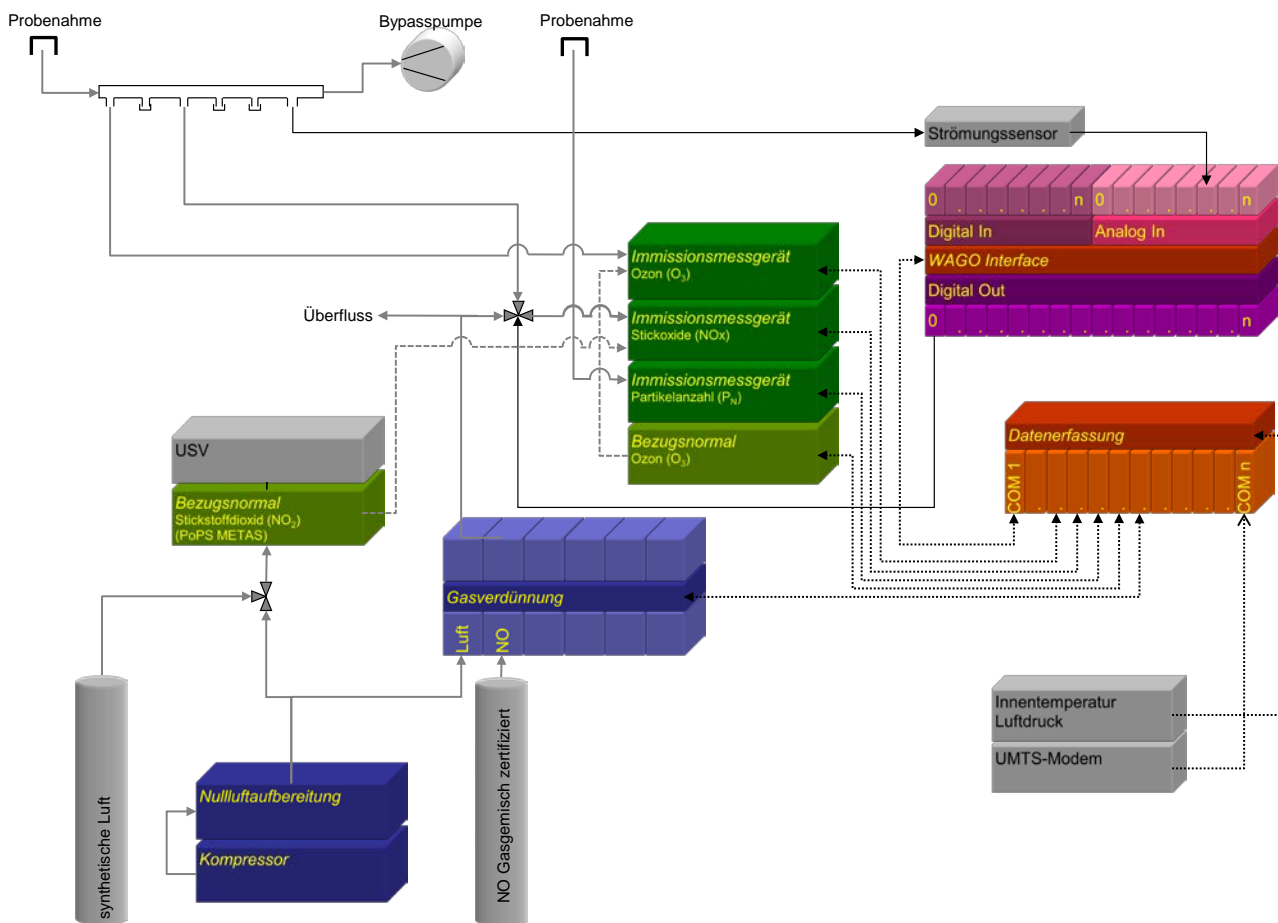


Abb. 2 Aufbau der Referenzmessstation der Cercl'Air Ringkontrolle 2015

Das Kontrollmessfahrzeug zur Durchführung der Ringkontrolle wurde von Grund auf neu aufgebaut und besass die volle Funktionalität einer üblichen Immissionsmessstation gemäss der BAFU-Immissionsmessempfehlung [1, 2]. Zusätzlich zu den Immissionsmessgeräten wurden die Bezugsnormale für die Prüfgasaufgaben in das Messfahrzeug integriert.

Sämtliche Gerätschaften wurden vor Beginn der Ringkontrolle auf ihre korrekte Funktion hin überprüft.

3.2 Referenzgeräte

Es kamen die folgenden Referenzgeräte in Einsatz:

Tab. 1 eingesetzte Referenzgeräte

<i>Parameter</i>	<i>Gerätetyp</i>	<i>Serien-Nr.</i>	<i>Jahrgang</i>
Ozon	Horiba APOA 370	G0100U7S A90UVSUB	2006 2013
Stickoxide	Horiba APNA 370 Horiba APNA 370 Horiba APNA 360CE	3Y3DRKM5 WLMG3AFV 314007	2011 2013 2005
Feinstaub PM10	Digitel HVS DHA-80	322-N	1997
Partikelanzahl	TSI CPC 3775	70745239	2007

3.3 Aufgabe von Prüfgasgemischen

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

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

Die Auswertung der Ergebnisse der Prüfgasaufgaben erfolgte auf der Basis von Mittelwerten aus jeweils zehn 1 Minutenmittelwerten, welche in der Referenzstation und der zu prüfenden Messstation aufgezeichnet wurden.

3.3.1 Stickstoffmonoxid

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

Tab. 2 Bezugsnormal Stickstoffmonoxid

<i>Gerät</i>	<i>Typ/Hersteller</i>	<i>Serie-Nr.</i>	<i>Jahrgang</i>	<i>Bemerkung</i>
Nullluftaufbereitung	UGZ Eigenbau	001	2011	
dyn. Gasverdünnung	Bronkhorst E-7402	M4201816A	2004	
Prüfgasgemisch NO (50 µmol/mol)	Carbagas	A0N6K11	2015	50 µmol/mol NO ₂ < 1%

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

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

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

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

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

3.3.2 Stickstoffdioxid

Das NO₂ Prüfgasgemisch wurde gestaffelt im Stoffmengenanteil von 48.8 nmol/mol direkt auf das Referenzgerät und den entsprechenden Prüfling aufgegeben. Als Normal kam dabei der Prototyp einer mobilen, hoch präzisen Permeationseinheit (NO₂-Permeationsröhrchen) des METAS in Einsatz. Für den Verlauf der gesamten Ringkontrolle wurde mittels einer unterbrechungsfreien Strom- und Gasversorgung dafür gesorgt, dass das Gerät ohne Unterbruch im Betriebszustand verblieb.

Tab. 3 Bezugsnormal Stickstoffdioxid

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

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

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

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

$$RKF\ 2 = \frac{\overline{NO}_2^{\text{Prüfling, Prüfgasaufgabe}} - \overline{NO}_2^{\text{Prüfling, Nullpunkt}}}{\overline{NO}_2^{\text{Referenzgerät, Prüfgasaufgabe}} - \overline{NO}_2^{\text{Referenzgerät, Nullpunkt}}}$$

3.3.3 Ozon

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

Tab. 4 Bezugsnormal Ozon

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

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

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

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

$$O_{3 \text{ Prüfling}} = RKF_{\text{Prüfling}} \cdot O_{3 \text{ Bezugsnormal}}$$

$$O_{3 \text{ Referenzgerät}} = RKF_{\text{Referenzgerät}} \cdot O_{3 \text{ Bezugsnormal}}$$

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

3.4 Flussüberprüfung Digital HVS

Die Flussüberprüfung erfolgte mit einem kalibrierten Turbinenradialradgaszähler [7]. Der Volumenstrom wurde unter Berücksichtigung der aktuellen Druck- und Temperaturbedingungen (Messbedingungen M) auf die von den entsprechenden Institutionen verwendeten mittleren Jahresbedingungen (Bezugsbedingungen B) überführt.

$$\dot{V}_{(T_B, p_B)} = \frac{V}{t} \cdot \frac{T_B \cdot p_M}{p_B \cdot T_M}$$

3.5 Unsicherheiten der eingesetzten Bezugsnormale

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

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

Gerät	Vorgabe	erweiterte Unsicherheit
Inetronic METAS PoPS (Stickstoffdioxid)	48.8 nmol/mol	± 1.0 nmol/mol
Horiba APOA 370 OZGU (Ozon)	25 nmol/mol	± 2.5 nmol/mol
	50 nmol/mol	± 3.1 nmol/mol
	75 nmol/mol	± 4.0 nmol/mol
	100 nmol/mol	± 4.9 nmol/mol
Carbagas (Stickstoffmonoxid)	50 µmol/mol	± 1.1%
Bronkhorst Massenflussregler M4201816B ¹	6564.1 ml/min	± 5 ml/min
Bronkhorst Massenflussregler M4201816C ¹	39.6 ml/min 19.8 ml/min	± 0.2 ml/min ± 0.2 ml/min
Turbinenradialradgaszähler GWF G25	Ablesung	± 0.2%

¹ Volumenstrom bei 273.15 K, 1013.25 hPa

3.6 Vergleichsmessungen an Aussenluft

Für die Messvergleiche der gasförmigen Luftschadstoffe wurden die Probenahme der Referenzstation mit der Probenahme der zu prüfenden Station zusammengeführt. Die Verweilzeit (< 1 s) in der dadurch bedingten langen Probenahmeleitung der Referenzstation überwachte ein Strömungssensor.

Aus technischen Gründen können die Probenahmen für Feinstaub PM10 und die Partikelanzahl von Referenzstation und zu prüfender Station nicht am selben Ort erfolgen. Die Distanz zwischen den Probenahmen betrug im Normalfall ca. 5 m.

Bei der Messung der Partikelanzahl mit dem Referenzgerät (TSI CPC 3775) wurde bewusst auf den Einsatz eines Verdünnungssystems verzichtet. Das Referenzgerät wurde mit dem hohen Probenahmefluss betrieben, die Probenahmeleitung auf kürzestem Weg direkt durch das Dach der Referenzstation nach aussen geführt. Das Referenzgerät wurde in beiden Messmodi (Einzelzähl- und Streulichtmodus) vor Beginn und nach Abschluss der Ringkontrolle durch Kalibration auf das nationale Normal rückgeführt [9, 10].

Die Auswertung der Daten erfolgte für gasförmige Parameter und die Partikelanzahl auf der Basis bereinigter Halbstundenmittelwerte, für Feinstaub PM10 auf der Basis von Tagesmittelwerten.

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

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

Bestimmtheitsmass r^2

4 Unsicherheitsbetrachtungen

4.1 Prüfgasaufgaben

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

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

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

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

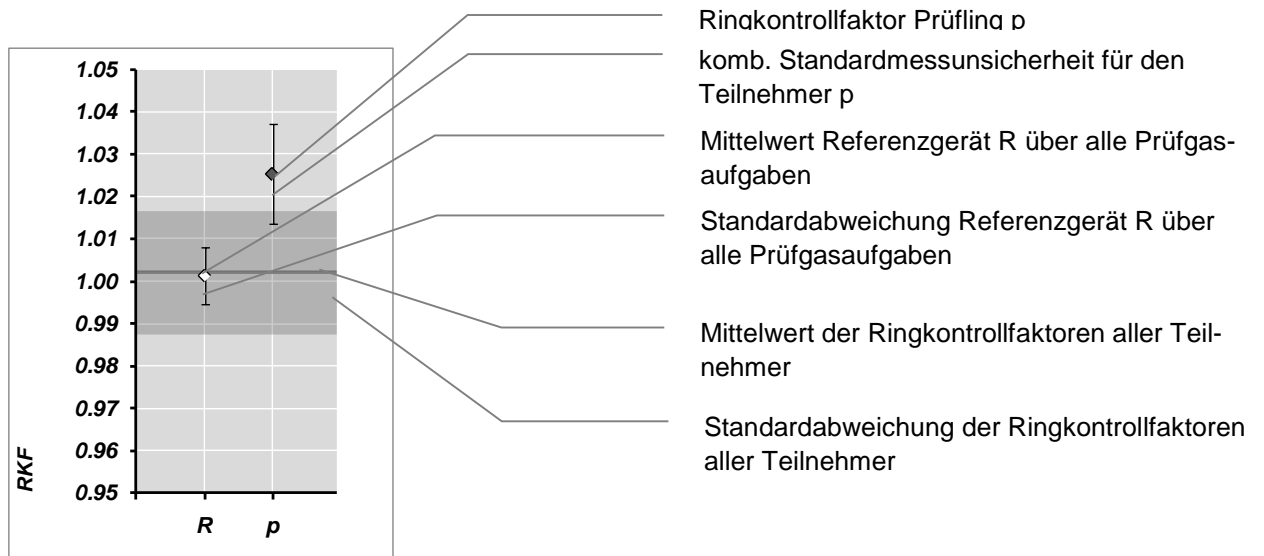


Abb. 3 Erläuterungsschema grafische Darstellung Ringkontrollfaktoren

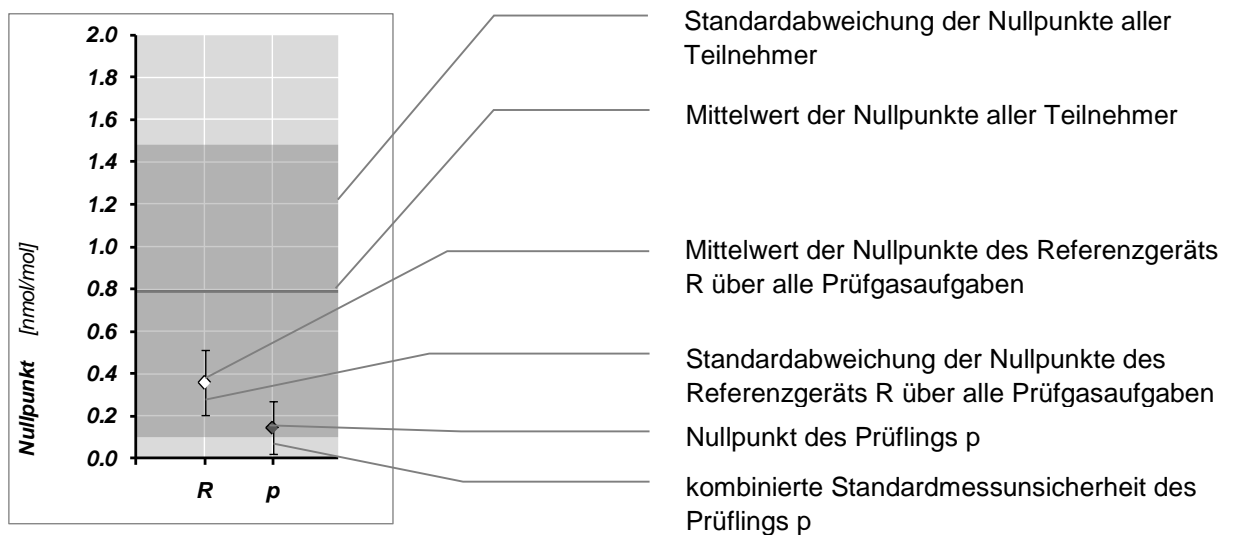


Abb. 4 Erläuterungsschema grafische Darstellung Nullpunkte

4.2 Vergleichsmessungen

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

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

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

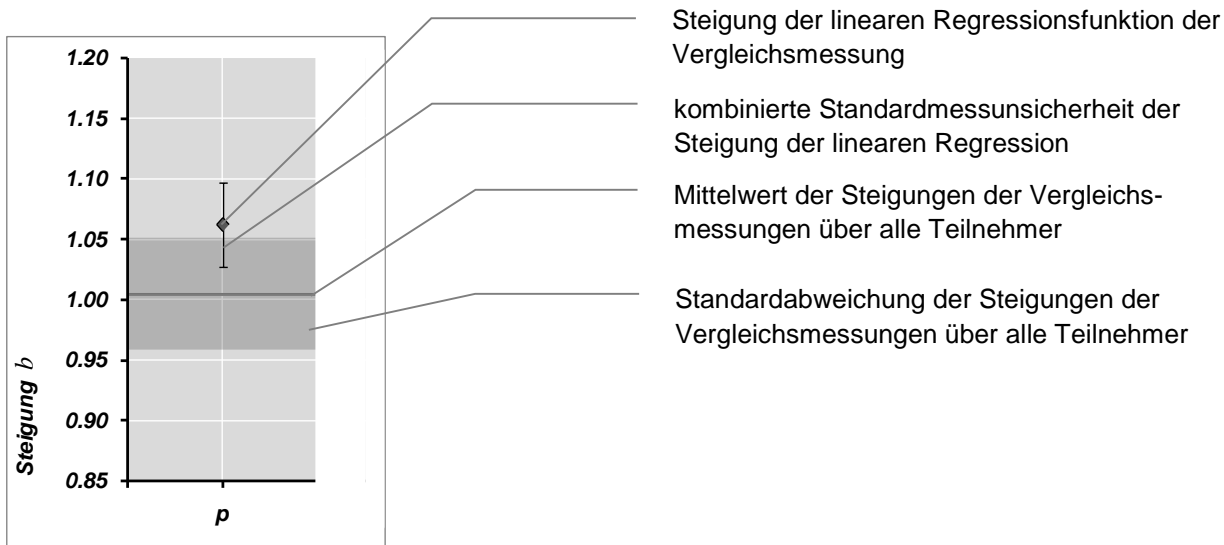


Abb. 5 Erläuterungsschema grafische Darstellung Steigungen der Vergleichsmessungen

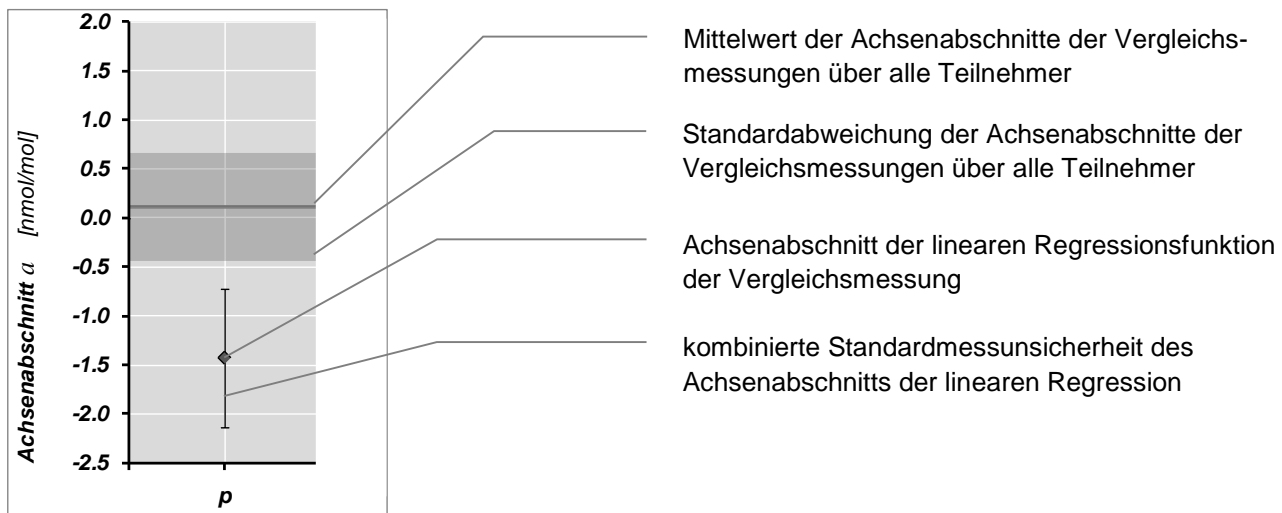


Abb. 6 Erläuterungsschema grafische Darstellung Achsenabschnitte der Vergleichsmessungen

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

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

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

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

5 Resultate

Die Resultate von Prüfgasaufgaben und Vergleichsmessungen wurden einem Ausreissertest unterzogen (Ausreissertest nach Grubbs [11]). Daten, die einen signifikanten ($P > 95\%$) oder hochsignifikanten Unterschied ($P > 99\%$) aufweisen, wurden bei Mittelwertbildungen und Berechnung der Vergleichsstandardabweichung ausgeschlossen und sind kursiv, unterstrichen gekennzeichnet.

5.1 Prüfgasaufgaben

5.1.1 Stickstoffmonoxid

Tab. 6 Resultate der Prüfgasaufgabe Stickstoffmonoxid

Stations- code	Nullpunkt [nmol/mol]	$u_{\text{Nullpunkt}}$ [nmol/mol]	RKF	u_{RKF}
R	0.43	0.16	1.001	0.007
1	1.21	0.50	1.033	0.011
2	0.28	0.60	1.025	0.012
3	0.72	0.62	0.999	0.011
4	0.81	0.53	1.080	0.017
5	0.71	0.50	1.032	0.011
6	0.95	0.50	0.972	0.012
7	0.99	0.59	1.030	0.012
8	0.07	0.55	0.995	0.050 ²
9	0.34	0.54	0.998	0.026
10	1.12	0.55	0.993	0.010
11	0.81	0.51	1.005	0.011
12	1.40	0.57	0.979	0.009
13	0.51	0.55	1.004	0.012
14	0.03	0.50	0.973	0.008
15	0.20	0.50	1.040	0.016
16	0.21	0.50	1.034	0.011
17	-0.16	0.52	1.076	0.011
18	1.30	0.54	0.999	0.012
19	0.15	0.52	0.998	0.012
20	1.35	0.56	1.003	0.010
Mittelwert	0.65		1.013	
<i>Stdabw.</i>	<i>0.49</i>		<i>0.030</i>	

² Der hohe Unsicherheitsbeitrag ist bedingt durch den Unsicherheitsbeitrag des zur Kalibration des Prüflings im Messbetrieb eingesetzten Prüfgasgemischs

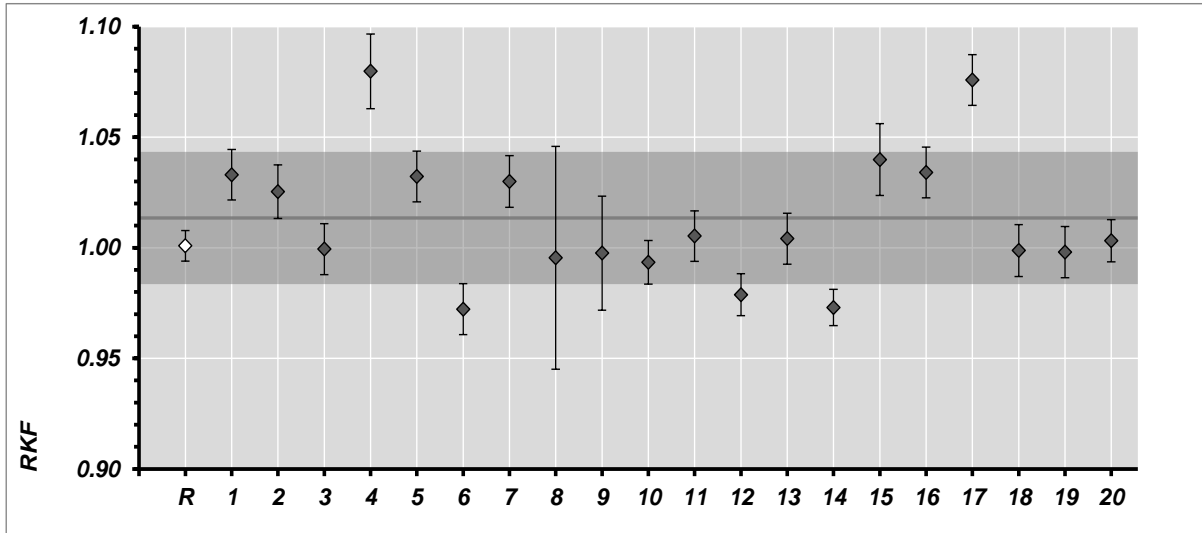


Abb. 7 Ringkontrollfaktoren Stickstoffmonoxid

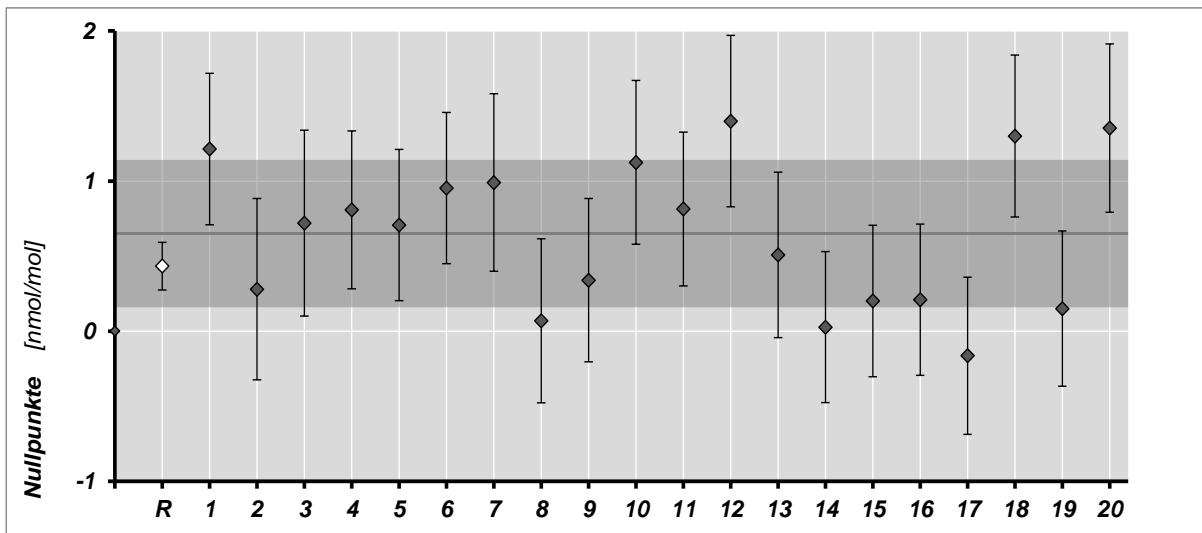


Abb. 8 Nullpunkte der Prüfgasaufgabe Stickstoffmonoxid

Bemerkungen

- Thermo 42i* Die Empfindlichkeit auf Änderung des Differenzdrucks hat zur Folge, dass sämtliche Prüflinge dieses Typs bei der Prüfgasaufgabe systematisch zu hoch liegen
- Prüfling 3* Verdacht auf NO₂ im eingesetzten Kalibriergasgemisch
- Prüfling 4* Verdacht auf NO₂ im eingesetzten Kalibriergasgemisch, Abweichung des Ringkontrollfaktors ausserhalb der Unsicherheit des eingesetzten Kalibrationsmittels
- Prüflinge 6, 12, 14* Abweichung des Ringkontrollfaktors ausserhalb der Unsicherheit des eingesetzten Kalibrationsmittels
- Prüfling 17* undichtetes Umschaltventil zwischen Kalibrier- und Probeneingang, Abweichung des Ringkontrollfaktors ausserhalb der Unsicherheit des eingesetzten Kalibrationsmittels

5.1.2 Stickstoffdioxid

Tab. 7 Resultate der Prüfgasaufgabe Stickstoffdioxid

Stations- code	Nullpunkt [nmol/mol]	$u_{\text{Nullpunkt}}$ [nmol/mol]	RKF 1	$u_{\text{RKF 1}}$	RKF 2	$u_{\text{RKF 2}}$
R	-0.05	0.18	0.957	0.016	-	-
1	0.17	0.50	0.973	0.017	1.023	0.018
2	0.87	0.60	0.981	0.018	1.033	0.018
3	0.60	0.62	0.923	0.018	0.956	0.018
4	0.69	0.53	0.949	0.025	0.988	0.025
5	0.42	0.50	0.981	0.018	1.016	0.018
6	-0.46	0.50	0.920	0.018	0.969	0.018
7	0.12	0.59	0.975	0.018	1.011	0.018
8	0.01	0.55	0.937	0.072 ³	0.976	0.072 ³
9	-0.23	0.54	1.010	0.037	1.039	0.037
10	0.02	0.55	0.969	0.015	1.004	0.016
11	0.10	0.51	0.965	0.017	1.014	0.018
12	-0.25	0.57	0.950	0.015	0.990	0.015
13	-0.34	0.55	0.968	0.018	1.009	0.018
14	-0.59	0.50	0.904	0.013	0.936	0.013
15	-1.07	0.50	0.933	0.024	0.988	0.024
16	-0.13	0.50	0.966	0.018	1.027	0.018
17	-0.65	0.52	1.028	0.018	<u>1.098</u>	0.018
18	0.31	0.54	0.966	0.018	1.010	0.018
19	0.87	0.52	0.967	0.018	1.010	0.018
20	-0.09	0.56	0.970	0.015	1.012	0.015
Mittelwert	0.02		0.962		1.001	
<i>Stdabw.</i>	<i>0.51</i>		<i>0.029</i>		<i>0.027</i>	

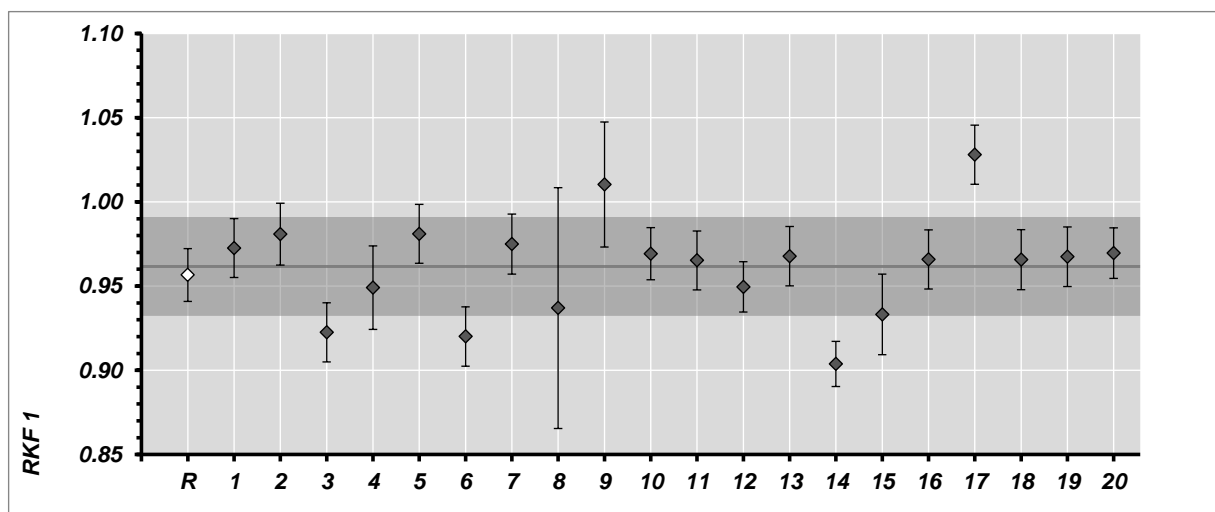


Abb. 9 Ringkontrollfaktoren RKF 1 bezogen auf das Bezugsnormal

³ Der hohe Unsicherheitsbeitrag ist bedingt durch den Unsicherheitsbeitrag des zur Kalibration des Prüflings im Messbetrieb eingesetzten Prüfgasgemischs

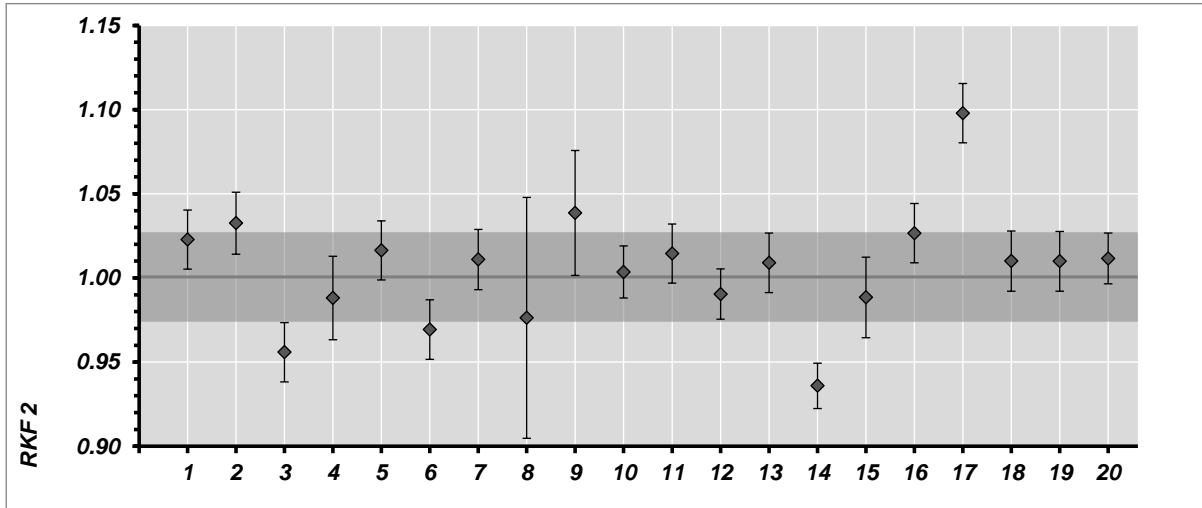


Abb. 10 Ringkontrollfaktoren RKF 2 in Bezug zum Referenzgerät

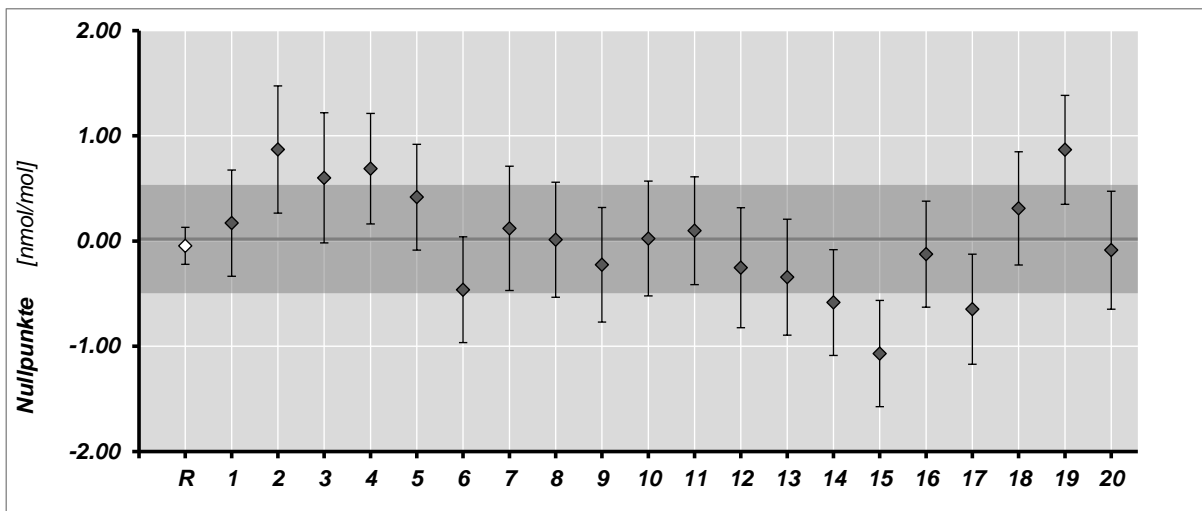


Abb. 11 Nullpunkte der Prüfgasaufgabe Stickstoffdioxid

Bemerkungen

- Allgemein** Sämtliche Prüflinge und das Referenzgerät liegen systematisch tiefer als das Normal (Ringkontrollfaktor 1), Ursache nicht bekannt.
- Prüfling 3** Abweichung des Ringkontrollfaktors 2 ausserhalb der Unsicherheiten der eingesetzten Kalibrationsmittel
- Prüfling 14** Abweichung des Ringkontrollfaktors 2 ausserhalb der Unsicherheiten der eingesetzten Kalibrationsmittel
- Prüfling 17** Abweichung des Ringkontrollfaktors 2 ausserhalb der Unsicherheiten der eingesetzten Kalibrationsmittel

5.1.3 Ozon

Tab. 8 Resultate der Prüfgasaufgabe Ozon

Stations- code	Nullpunkt [nmol/mol]	$u_{\text{Nullpunkt}}$ [nmol/mol]	RKF	u_{RKF}
R	0.35	0.29	0.998	0.016
1	1.13	0.51	0.992	0.022
2	-	-	-	-
3	-0.34	0.52	1.018	0.020
4	-0.33	0.61	1.010	0.022
5	0.13	0.52	1.008	0.020
6	0.68	0.66	0.986	0.020
7	0.22	0.51	0.995	0.020
8	0.32	0.52	1.015	0.022
9	-0.49	0.53	1.029	0.020
10	0.85	0.51	0.981	0.020
11	0.34	0.53	1.005	0.020
12	0.26	0.51	1.023	0.020
13	-0.05	0.52	1.032	0.022
14	1.55	0.53	0.988	0.020
15	0.62	0.52	0.989	0.020
16	0.46	0.51	0.986	0.020
17	0.87	0.51	<u>1.089</u>	<u>0.020</u>
18	0.10	0.51	1.009	0.015
19	-0.19	0.54	0.999	0.015
20	-	-	-	-
Mittelwert	0.34		1.004	
Stdabw.	0.54		0.016	

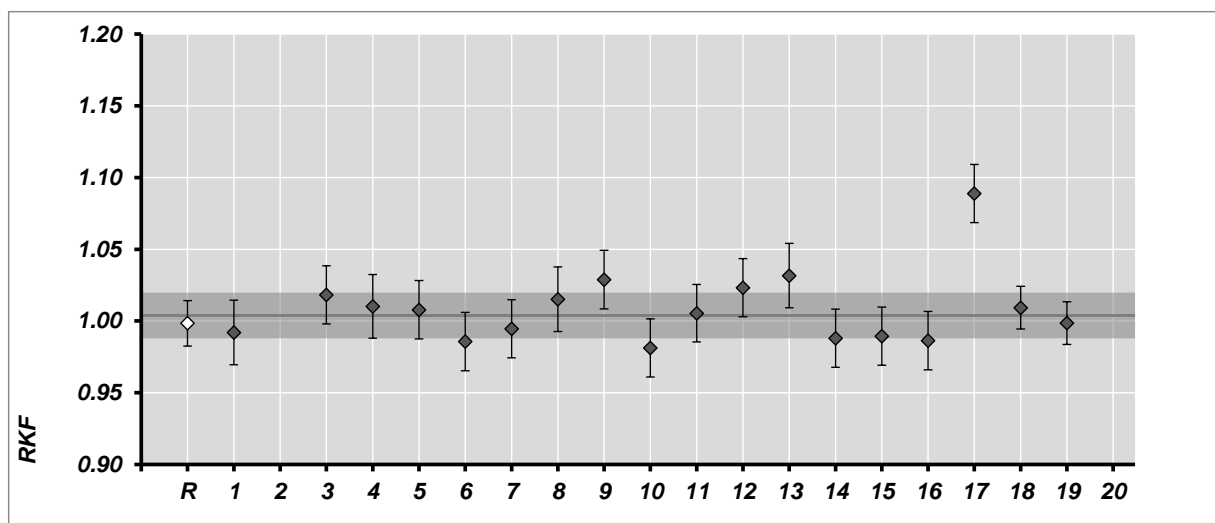


Abb. 12 Ringkontrollfaktoren RKF im Vergleich zum Bezugsnormal

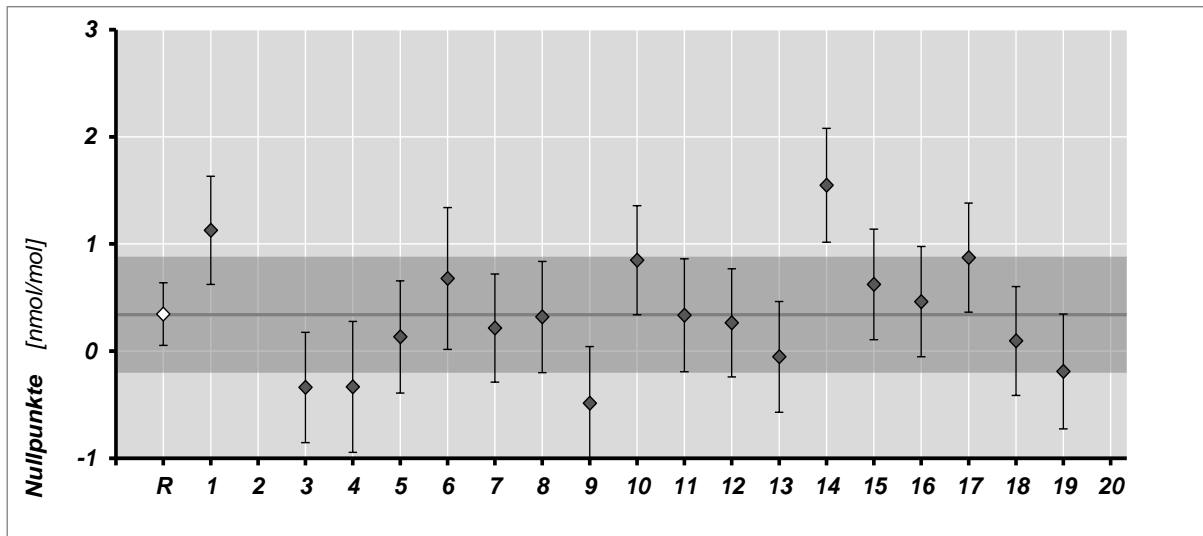


Abb. 13 Nullpunkte der Ozon Prüfgasaufgabe

Bemerkungen

Prüfling 1 hoher Nullpunkt

Prüfling 14 hoher Nullpunkt

Prüfling 17 Undichter Filterhalter, als Folge wurde das Gerät bei der Kalibrierung zu hoch justiert.

5.2 Flussüberprüfung Digital HVS

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

Stations- code	Fluss ⁴ [l/min]	u_{Fluss} [l/min]	RKF	u_{RKF}
1	497.7	0.8	0.995	0.010
2	502.2	0.3	1.004	0.009
3	499.8	0.2	1.000	0.009
4	-	-	-	-
5	509.0	0.5	1.018	0.010
6	508.5	0.3	1.017	0.009
7	488.0	0.4	0.976	0.009
8	-	-	-	-
9	489.5	1.8	0.979	0.012
10	506.0	0.5	1.012	0.010
11	525.4	0.8	1.051	0.010
12	494.5	0.2	0.989	0.009
13	508.9	0.6	1.018	0.010
14	500.8	0.2	1.002	0.009
15	504.5	0.2	1.009	0.009
16	504.6	0.7	1.009	0.010
17	488.6	0.6	0.977	0.010
18	515.3	0.3	1.031	0.009
19	508.6	0.3	1.017	0.009
20	491.4	0.1	0.983	0.009
Mittelwert	502.4		1.005	
<i>Stdabw.</i>	9.9		0.020	

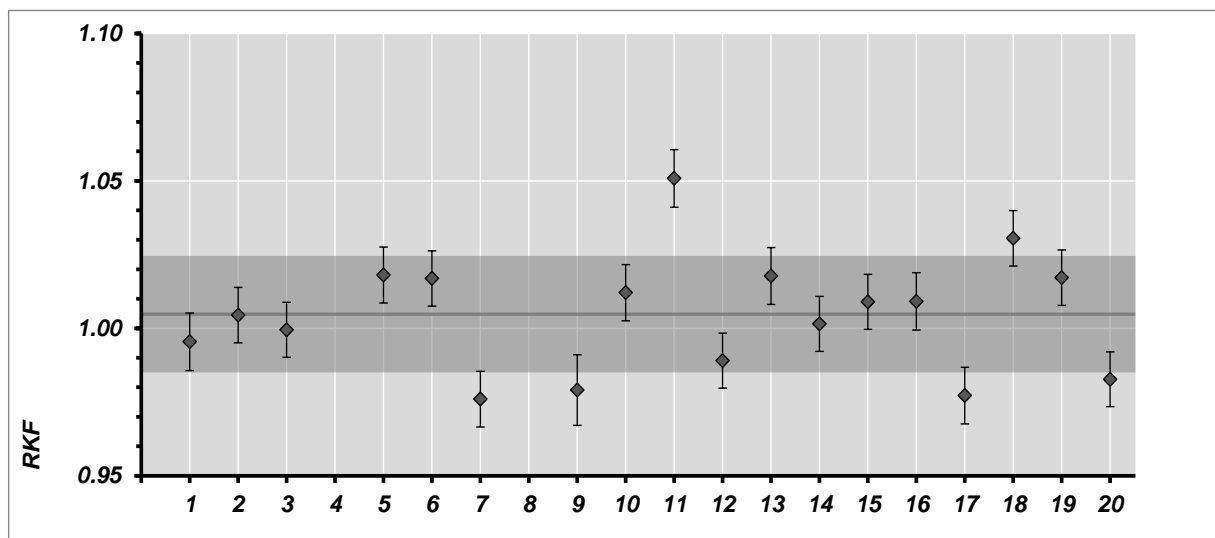


Abb. 14 Ringkontrollfaktoren RKF der Flussüberprüfungen Digital HVS

⁴ Unter den Temperatur- und Druckbedingungen, welche von den Teilnehmern zur Berechnung des Probenahmevolumens verwendet werden

Bemerkungen

<i>Prüflinge 5, 18, 19</i>	leichte Abweichung des Ringkontrollfaktors zum Soll, bedingt durch Flusskalibration mit einem Glasfaserfilter, im Gegensatz zum Messbetrieb mit Quarzfaserfiltern
<i>Prüfling 7</i>	leichte Abweichung des Ringkontrollfaktors zum Soll
<i>Prüfling 9</i>	leichte Abweichung des Ringkontrollfaktors zum Soll
<i>Prüfling 11</i>	deutliche Abweichung des Ringkontrollfaktors zum Soll
<i>Prüfling 17</i>	leichte Abweichung des Ringkontrollfaktors zum Soll
<i>Prüfling 20</i>	leichte Abweichung des Ringkontrollfaktors zum Soll

5.3 Zusammenfassung und Vergleichsstandardabweichungen

5.3.1 Stickstoffmonoxid ($n=10$, $p=20$)

Soll Stoffmengenanteil	nmol/mol	0.00	150.40	299.80
Standardunsicherheit	nmol/mol	0.50	0.95	1.89
rel. Standardunsicherheit	%	-	0.63	0.63
Mittelwert Referenzgerät	nmol/mol	0.43	151.06	299.81
Standardabweichung	nmol/mol	0.16	0.66	1.29
Minimalwert	nmol/mol	-0.01	149.82	297.20
Maximalwert	nmol/mol	0.57	152.35	301.90
Mittelwert Prüflinge	nmol/mol	0.65	151.61	304.27
Standardabweichung	nmol/mol	0.49	4.31	9.14
Minimalwert	nmol/mol	-0.16	145.51	291.74
Maximalwert	nmol/mol	1.40	162.19	325.62
s_r	nmol/mol	0.20	0.38	0.48
s_L	nmol/mol	0.49	4.30	9.13
Vergleichsstdabweichung s_R	nmol/mol	0.53	4.32	9.15
in % des Mittelwerts Prüflinge	%	-	2.85	3.01
Vertrauensbereich 95% (t_{p,α^*s_R})	nmol/mol	1.05	8.64	18.29
in % des Mittelwerts Prüflinge	%	-	5.70	6.01

5.3.2 Stickstoffdioxid ($n=10$, $p=19$) (Details bez. Differenzen zum Bezugsnormale siehe A4)

Soll Stoffmengenanteil	nmol/mol	0.00	48.80
Standardunsicherheit	nmol/mol	0.50	0.50
rel. Unsicherheit	%	-	1.02
Mittelwert Referenzgerät	nmol/mol	-0.05	46.68
Standardabweichung	nmol/mol	0.18	0.44
Minimalwert	nmol/mol	-0.24	45.73
Maximalwert	nmol/mol	0.45	47.30
Mittelwert Prüflinge	nmol/mol	0.05	46.76
Standardabweichung	nmol/mol	0.50	1.21
Minimalwert	nmol/mol	-1.07	44.17
Maximalwert	nmol/mol	0.87	49.13
s_r	nmol/mol	0.30	0.43
s_L	nmol/mol	0.49	1.20
Vergleichsstdabweichung s_R	nmol/mol	0.58	1.28
in % des Mittelwerts Prüflinge	%	-	2.74
Vertrauensbereich 95% (t_{p,α^*s_R})	nmol/mol	1.15	2.56
in % des Mittelwerts Prüflinge	%	-	5.48

5.3.3 Ozon ($n=10, p=17$)

Soll Stoffmengenanteil	nmol/mol	0.00	25.05	50.48	76.04	100.82
Standardunsicherheit	nmol/mol	0.50	0.62	0.78	1.00	1.24
rel. Standardunsicherheit	%	-	2.46	1.55	1.32	1.23
Mittelwert Referenzgerät	nmol/mol	0.35	24.90	50.33	75.91	100.72
Standardabweichung	nmol/mol	0.29	0.20	0.36	0.50	0.67
Minimalwert	nmol/mol	-0.30	24.60	49.85	75.19	99.76
Maximalwert	nmol/mol	0.90	25.33	51.12	77.03	102.26
Mittelwert Prüflinge	nmol/mol	0.34	25.22	50.85	76.63	101.78
Standardabweichung	nmol/mol	0.54	0.69	1.29	1.90	2.57
Minimalwert	nmol/mol	-0.49	24.34	49.37	74.43	98.97
Maximalwert	nmol/mol	1.55	27.27	54.91	82.68	109.91
s_R	nmol/mol	0.18	0.27	0.27	0.29	0.28
s_L	nmol/mol	0.54	0.47	0.82	1.18	1.63
Vergleichsstdabweichung s_R	nmol/mol	0.57	0.54	0.87	1.22	1.65
in % des Mittelwerts Prüflinge	%	-	2.16	1.71	1.59	1.63
Vertrauensbereich 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$)	nmol/mol	1.14	1.09	1.74	2.44	3.31
in % des Mittelwerts Prüflinge	%	-	4.32	3.41	3.18	3.25

5.3.4 Durchfluss HVS ($n=5, p=18$)

Sollfluss	l/min	500.00
Standardunsicherheit	l/min	-
rel. Standardunsicherheit	%	-
Mittelwert Prüflinge	l/min	502.40
Standardabweichung	l/min	9.87
Minimalwert	l/min	487.99
Maximalwert	l/min	525.41
s_R	l/min	0.64
s_L	l/min	9.87
Vergleichsstdabweichung s_R	l/min	9.89
in % des Mittelwerts Prüflinge	%	1.97
Vertrauensbereich 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$)	l/min	19.78
in % des Mittelwerts Prüflinge	%	3.94

5.4 Vergleichsmessungen

5.4.1 Stickstoffdioxid

Tab. 10 Regressionsdaten und Mittelwerte der Vergleichsmessungen Stickstoffdioxid

Stations-code	<i>b</i>	<i>u_b</i>	<i>a</i> [nmol/mol]	<i>u_a</i> [nmol/mol]	<i>r</i> ²	Referenz [nmol/mol]	Prüfling [nmol/mol]	Differenz [nmol/mol]
1	1.031	0.036	0.11	0.71	0.998	9.2	9.6	0.4
2	1.096	0.095	-0.05	0.71	0.999	22.2	24.3	2.1
3	1.001	0.017	0.45	0.71	0.998	14.4	14.8	0.5
4	1.024	0.026	-0.02	0.71	0.997	5.5	5.6	0.1
5	1.048	0.048	-0.05	0.71	0.999	10.5	10.9	0.4
6	1.044	0.040	-0.25	0.71	<u>0.980</u>	5.9	5.9	0.0
7	1.078	0.073	-0.23	0.71	0.999	3.6	3.7	0.1
8	1.019	0.019	-0.14	0.71	0.999	6.9	6.9	0.0
9	1.075	0.085	0.40	0.72	<u>0.983</u>	17.0	18.6	1.7
10	1.058	0.061	0.08	0.71	0.999	6.9	7.3	0.5
11	0.987	0.018	<u>1.10</u>	<u>0.71</u>	0.995	15.3	16.1	0.9
12	1.041	0.041	-0.08	0.71	0.991	4.2	4.3	0.1
13	1.035	0.036	-0.03	0.71	0.998	11.3	11.7	0.4
14	0.959	0.048	-0.22	0.71	0.989	6.3	5.9	-0.5
15	0.982	0.022	-0.04	0.71	0.989	4.9	4.8	-0.1
16	1.062	0.070	0.27	0.71	0.998	10.2	11.1	0.9
17	1.023	0.020	-0.25	0.72	0.994	20.9	21.1	0.2
18	1.000	0.014	0.34	0.71	0.999	16.0	16.3	0.3
19	1.061	0.074	0.48	0.71	0.998	8.7	9.7	1.0
20	1.048	0.052	0.10	0.71	0.998	28.3	29.8	1.5
Mittelwert	1.034		0.045					
Stdabw.	0.035		0.239					

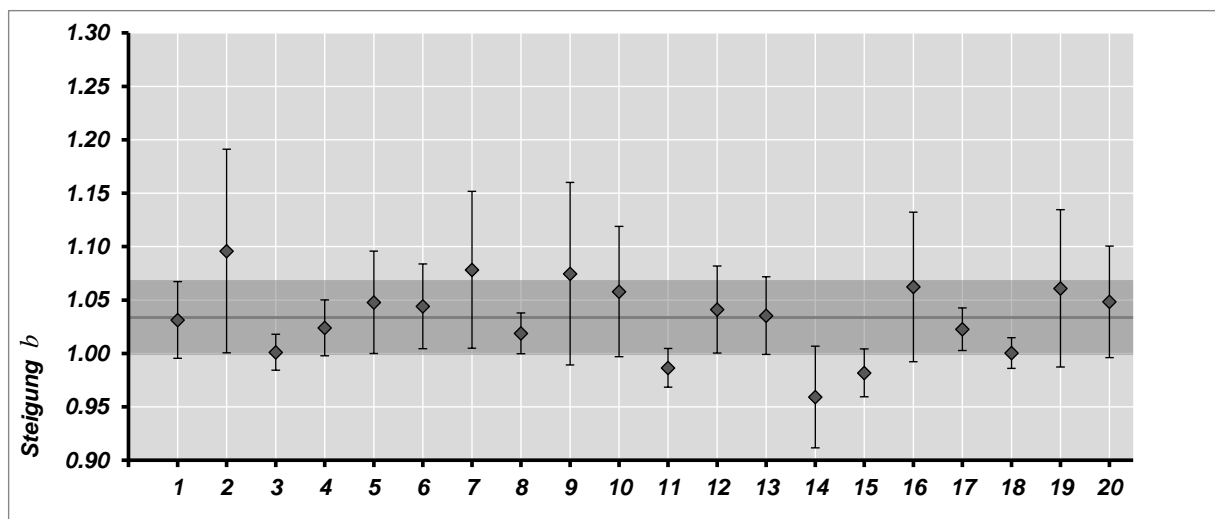


Abb. 15 Steigungen der Regressionsgeraden

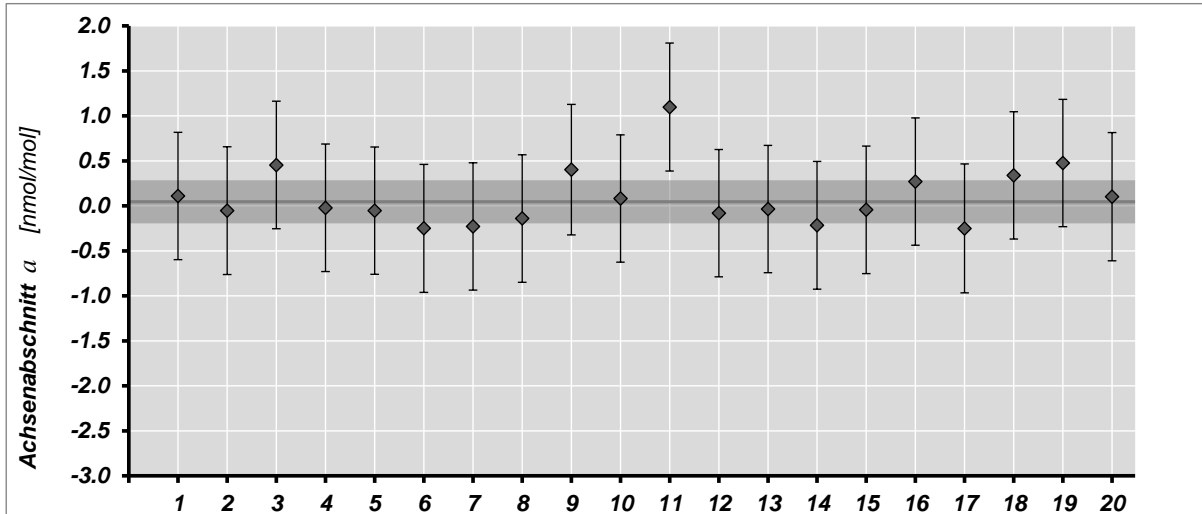


Abb. 16 Achsenabschnitte der Regressionsgeraden

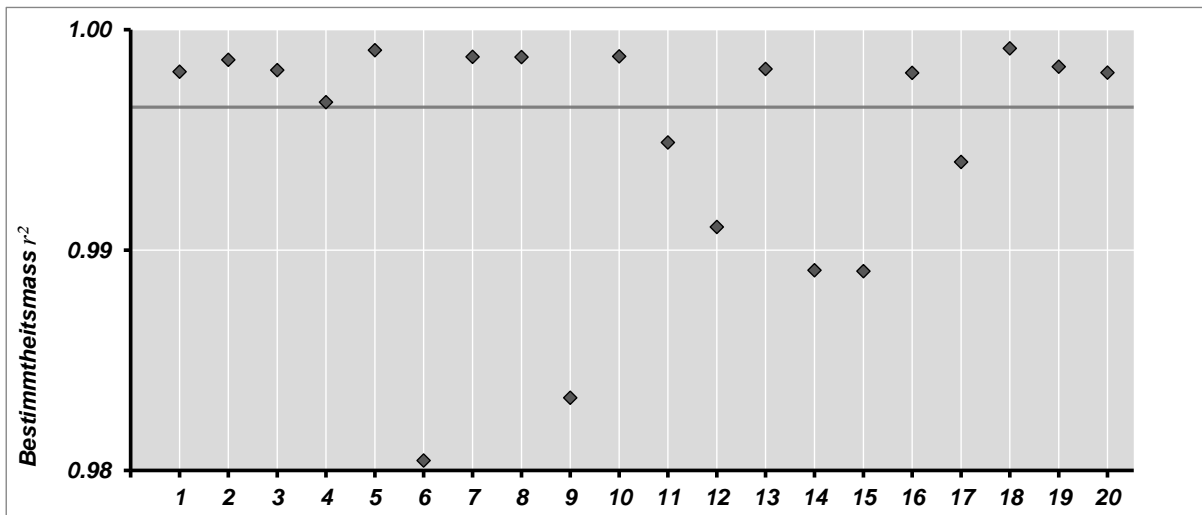


Abb. 17 Bestimmtheitsmasse der Korrelationsfunktionen

Bemerkungen

- Prüfling 2* Hinweise auf einen ungenügenden Probenahmedurchsatz
- Prüfling 6* einzelne Datenpunkte mit übermässig hohen Differenzen zum Referenzgerät (Gerätestörungen?)
- Prüfling 9* deutlich erhöhte Streuung der Datenpunkte (NO_2 und Ozon) weist auf ungenügenden Probenahmedurchsatz hin
- Prüfling 11* leicht erhöhte Streuung der Datenpunkte weist auf ungenügenden Probenahmedurchsatz hin
- Prüfling 12* erhöhte Streuung der Datenpunkte
- Prüfling 14* erhöhte Streuung der Datenpunkte
- Prüfling 15* erhöhte Streuung der Datenpunkte
- Prüfling 17* einzelne Datenpunkte mit übermässig hohen Differenzen zum Referenzgerät (Gerätestörungen?)

5.4.2 Ozon

Tab. 11 Regressionsdaten und Mittelwerte der Vergleichsmessungen Ozon

Stations-code	b	u_b	a [nmol/mol]	u_a [nmol/mol]	r^2	Referenz [nmol/mol]	Prüfling [nmol/mol]	Differenz [nmol/mol]
1	0.980	0.027	0.08	0.71	1.000	28.6	28.1	-0.5
2	-	-	-	-	-	-	-	-
3	0.907	0.138	<u>-2.61</u>	<u>0.79</u>	<u>0.970</u>	33.5	27.8	-5.7
4	1.020	0.037	0.69	0.72	0.998	39.6	41.0	1.5
5	1.030	0.028	-0.65	0.72	0.998	36.6	37.1	0.5
6	0.997	0.023	-0.51	0.71	1.000	42.3	41.7	-0.6
7	1.013	0.020	-0.83	0.71	0.999	38.7	38.4	-0.3
8	1.008	0.020	-0.46	0.71	1.000	19.9	19.6	-0.3
9	0.942	0.095	<u>-2.11</u>	<u>0.73</u>	<u>0.994</u>	39.9	35.5	-4.4
10	0.985	0.031	-0.50	0.71	0.999	49.4	48.2	-1.2
11	0.983	0.027	-0.04	0.71	0.997	19.1	18.8	-0.4
12	1.048	0.053	0.05	0.71	0.999	41.2	43.2	2.0
13	0.990	0.029	-0.69	0.71	0.998	23.7	22.8	-0.9
14	0.986	0.022	0.29	0.71	0.999	29.6	29.4	-0.1
15	1.021	0.075	<u>-5.59</u>	<u>0.96</u>	<u>0.941</u>	40.6	35.7	-4.8
16	0.983	0.031	-0.40	0.71	1.000	26.7	25.8	-0.9
17	1.067	0.078	0.47	0.71	0.999	30.7	33.2	2.5
18	0.986	0.027	-0.21	0.71	1.000	30.6	29.9	-0.6
19	0.999	0.024	-0.70	0.71	0.999	29.8	29.1	-0.7
20	-	-	-	-	-	-	-	-
Mittelwert	0.997		-0.229					
Stdabw.	0.036		0.465					

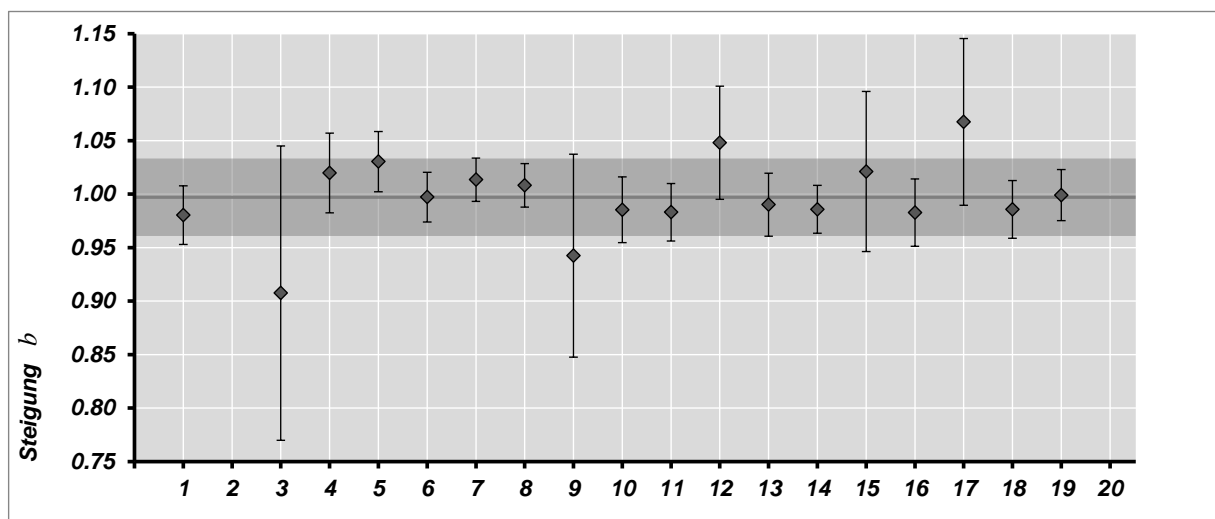


Abb. 18 Steigungen der Regressionsgeraden

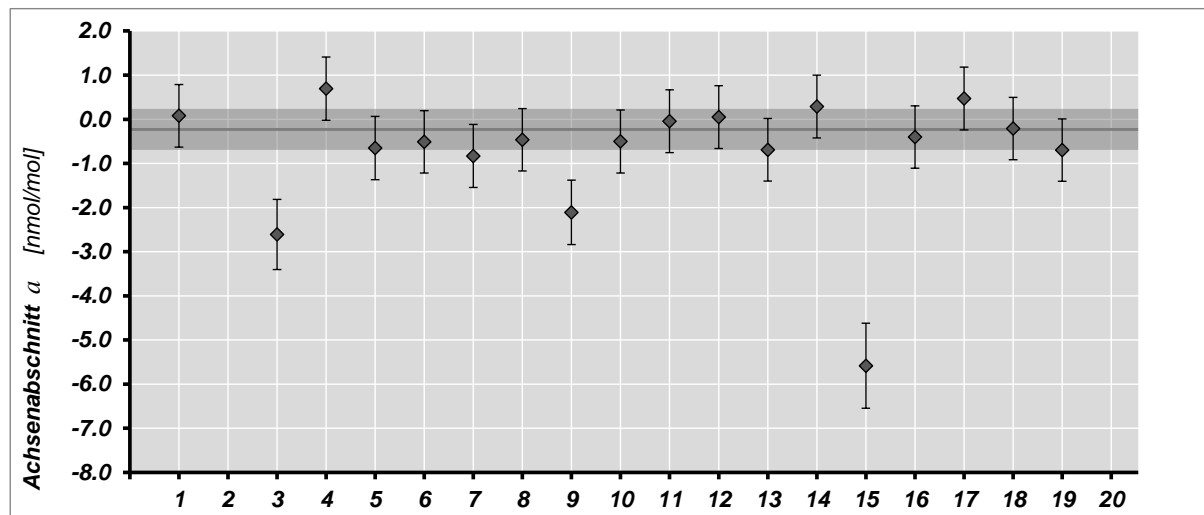


Abb. 19 Achsenabschnitte der Regressionsgeraden

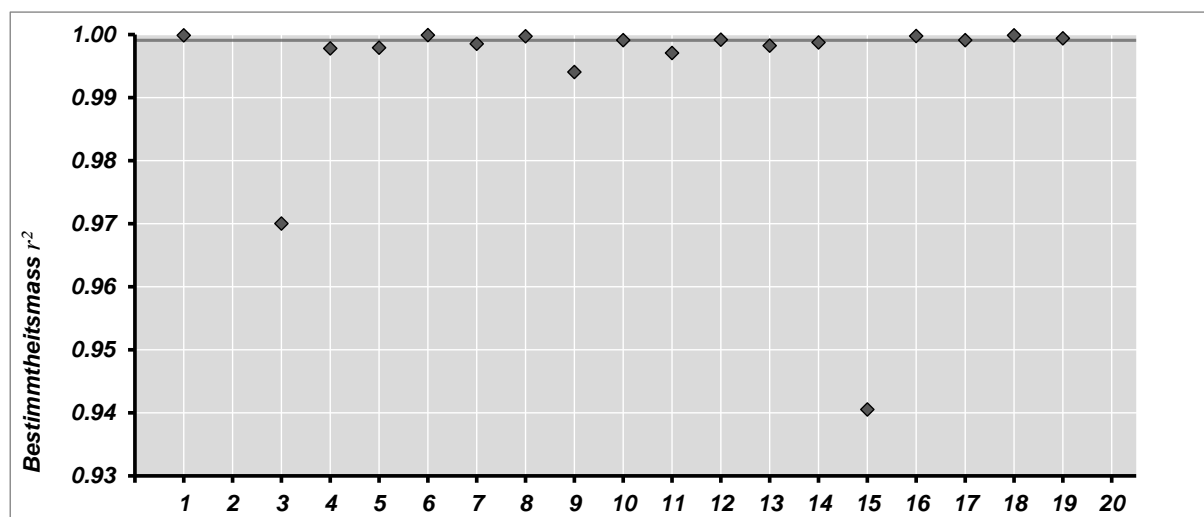


Abb. 20 Bestimmtheitsmasse der Korrelationsfunktionen

Bemerkungen

- Prüfling 3* möglicher Gerätedefekt
- Prüfling 9* deutlich erhöhte Streuung der Datenpunkte (NO_2 und Ozon) weist auf ungenügenden Probenahmedurchsatz hin
- Prüfling 11* Hinweise auf ungenügenden Probenahmedurchsatz
- Prüfling 15* Probenahme nicht an demselben Ort, systematischer Versatz (Offset) zum Referenzgerät
- Prüfling 17* Systematisch höhere Ozon-Werte des Prüflings, auf Grund der Justierung des Geräts (vgl. 5.1.3) in Folge defekten Filterhalters

5.4.3 Feinstaub PM10 (HVS)

Tab. 12 Regressionsdaten und Mittelwerte der Vergleichsmessungen Feinstaub PM10

Stations-code	<i>b</i>	<i>u_b</i>	<i>a</i> [µg/m³]	<i>u_a</i> [µg/m³]	<i>r</i> ²	Referenz [µg/m³]	Prüfling [µg/m³]	Differenz [µg/m³]
1	1.296	0.290	-0.30	2.11	0.905	9.2	11.6	2.4
2	0.734	0.189	3.88	5.53	<u>0.472</u>	14.0	14.1	0.2
3	1.106	0.113	0.36	0.99	0.995	17.0	19.1	2.2
4	-	-	-	-	-	-	-	-
5	0.906	0.098	-0.21	1.28	0.978	15.2	13.5	-1.6
6	1.029	0.047	0.92	2.17	0.912	12.6	13.9	1.3
7	1.030	0.067	1.81	0.86	0.989	8.2	10.3	2.1
8	-	-	-	-	-	-	-	-
9	0.982	0.015	1.64	1.53	0.969	15.3	16.7	1.4
10	1.162	0.098	-3.21	2.55	0.981	30.4	32.1	1.7
11	1.262	0.167	-4.76	4.16	<u>0.803</u>	13.1	11.8	-1.3
12	0.988	0.013	-0.02	0.98	0.966	7.0	6.9	-0.1
13	0.978	0.002	1.10	1.11	0.984	12.9	13.7	0.8
14	0.992	0.005	0.18	0.77	0.996	8.1	8.2	0.1
15	-	-	-	-	-	-	-	-
16	0.979	0.027	-0.28	0.76	0.997	8.2	7.8	-0.5
17	0.986	0.037	-1.17	0.76	0.996	10.0	8.7	-1.3
18	0.826	0.164	0.51	0.98	0.991	16.4	14.1	-2.3
19	0.833	0.140	1.35	1.53	0.922	10.8	10.3	-0.4
20	0.603	0.224	<u>8.67</u>	<u>6.85</u>	<u>0.418</u>	18.8	20.0	1.2
Mittelwert	0.982		0.112					
Stdabw.	0.174		1.994					

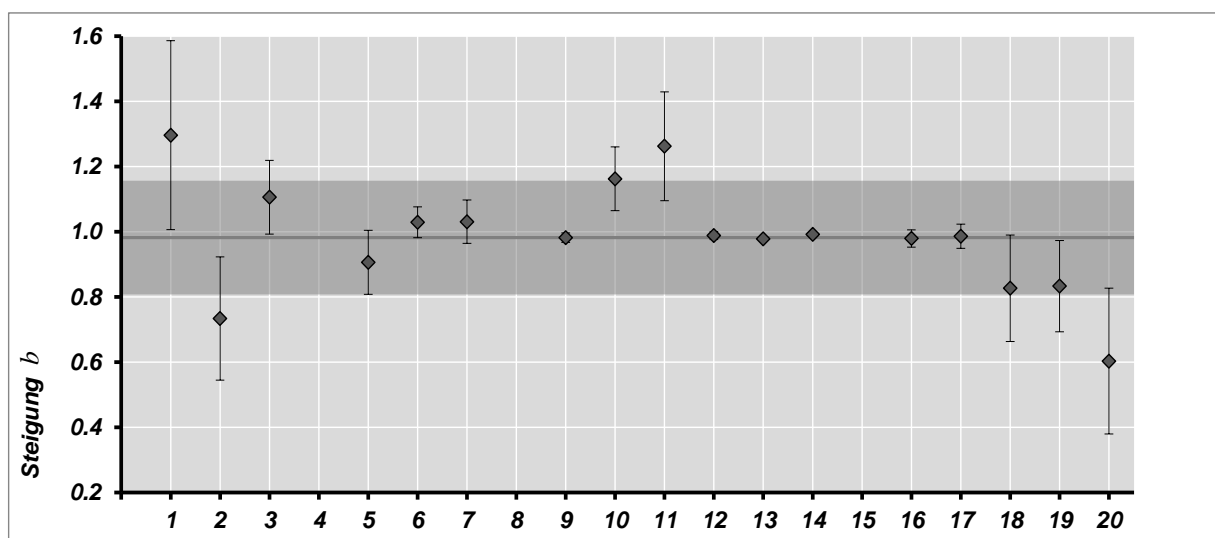


Abb. 21 Steigungen der Regressionsgeraden

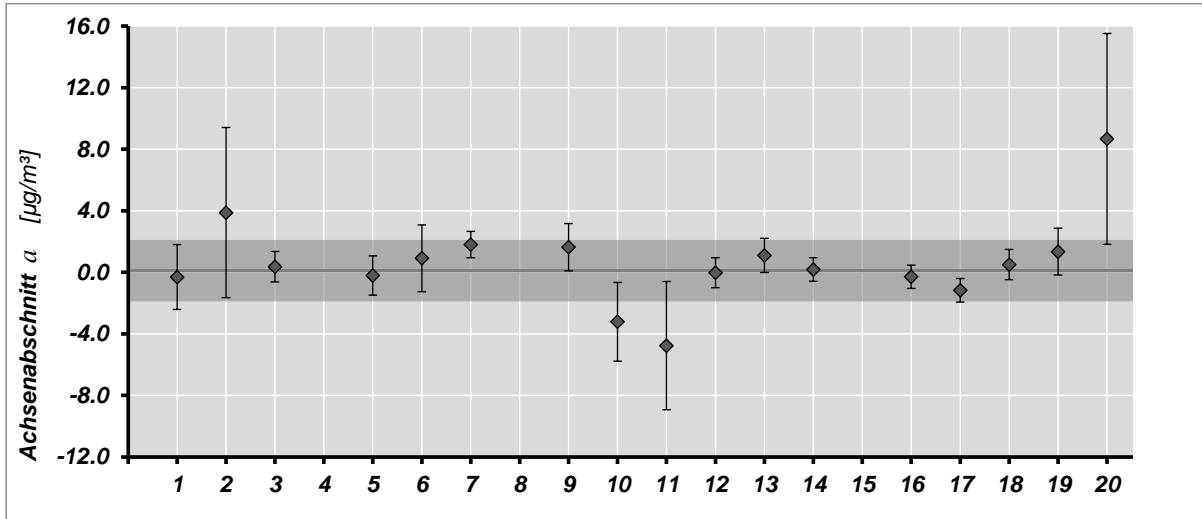


Abb. 22 Achsenabschnitte der Regressionsgeraden

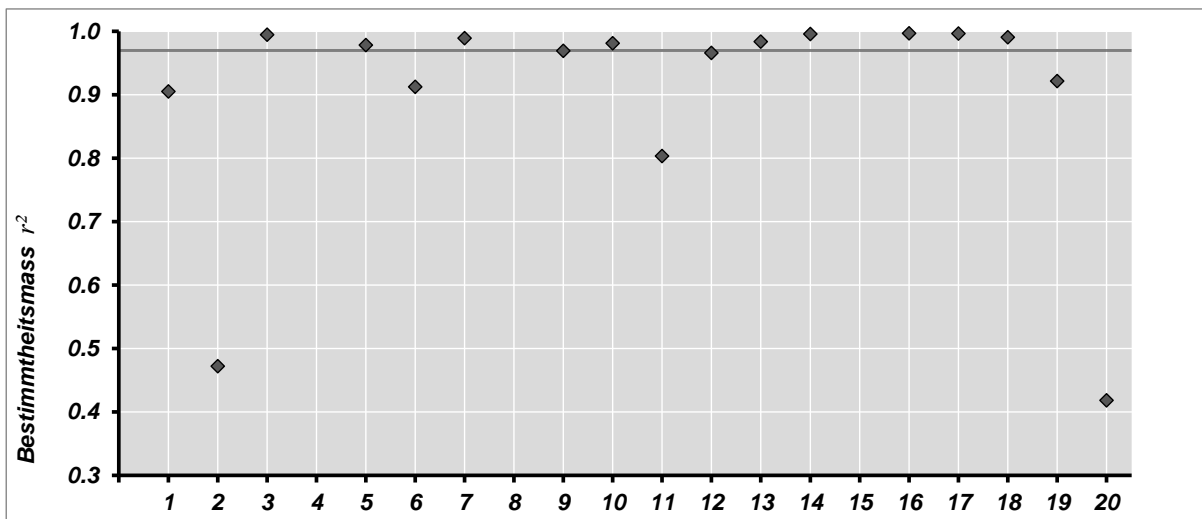


Abb. 23 Bestimmtheitsmasse der Korrelationsfunktionen

Bemerkungen

- Allgemein* Die geringe Probenanzahl (6 Datenpunkte je Messort) erschwert eindeutige Aussagen
- Prüfling 1* systematische höhere Messwerte (Faktor)
- Prüfling 2* sehr nahe beieinander liegende Datenpunkte \Rightarrow wenig aussagekräftig
- Prüfling 10* sehr nahe beieinander liegende Datenpunkte \Rightarrow wenig aussagekräftig
- Prüfling 11* sehr nahe beieinander liegende Datenpunkte, tiefe Messwerte \Rightarrow wenig aussagekräftig
- Prüfling 20* mögliche Filterverwechslung?

5.4.4 Partikelanzahl

Tab. 13 Regressionsdaten und Mittelwerte der Vergleichsmessungen Partikelanzahl

Stations-code	b	u_b	a [10 ³ #/cm ³]	u_a [10 ³ #/cm ³]	r^2	Referenz [10 ³ #/cm ³]	Prüfling [10 ³ #/cm ³]	Differenz [10 ³ #/cm ³]
1	0.774	0.087	1.55	0.14	0.974	15.85	13.82	-2.03
2	0.671	0.105	1.45	0.39	0.960	28.08	20.28	-7.80
3	0.727	0.163	1.76	0.49	0.729	16.32	13.62	-2.70
19	0.474	0.134	-0.26	0.23	0.719	11.08	4.99	-6.09
Mittelwert	0.661		1.12					
Stdabw.	0.132		0.93					

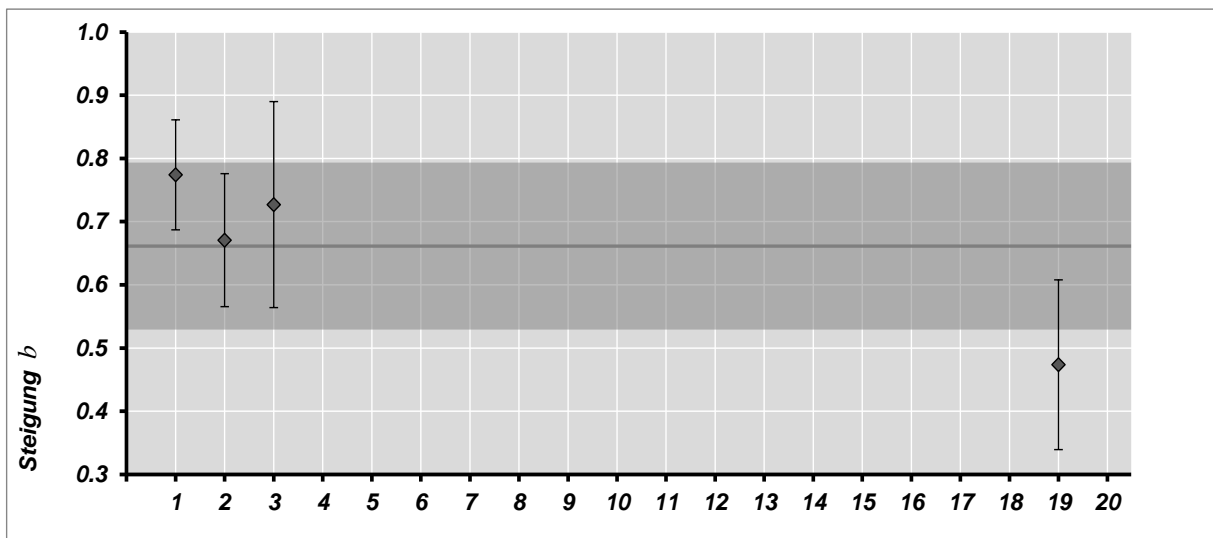


Abb. 24 Steigungen der Regressionsgeraden

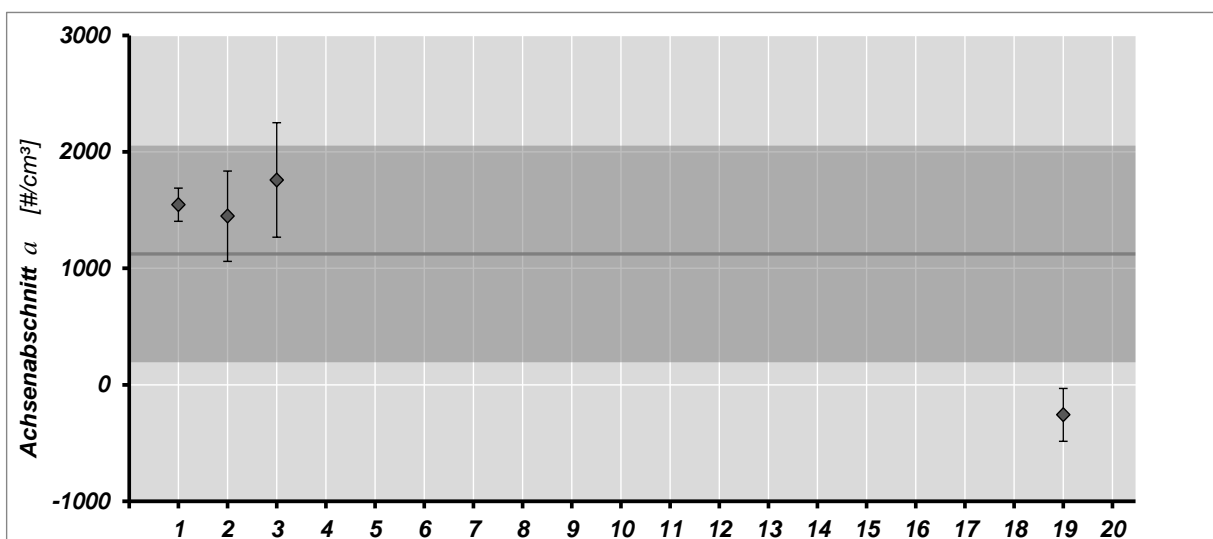


Abb. 25 Achsenabschnitte der Regressionsgeraden

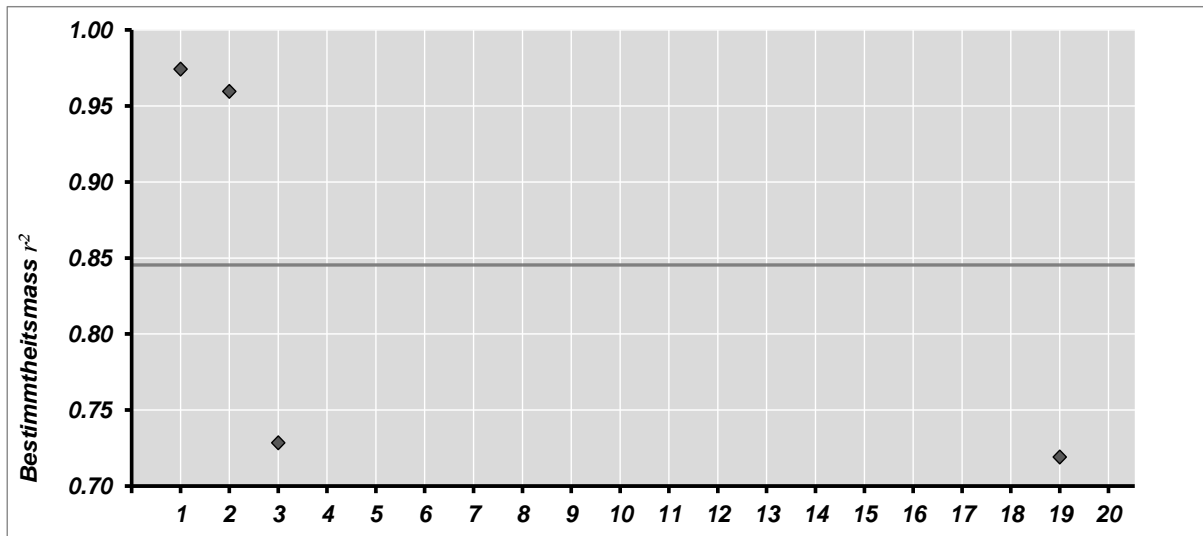


Abb. 26 Bestimmtheitsmasse der Korrelationsfunktionen

Bemerkungen

- Allgemein* Die Kalibration der Partikelzähler beim METAS bezieht sich seit letztem Jahr auf ein Elektrometer.
- Prüfling 3* Einzelne Datenpunkte mit atypischen Differenzen (Gerätestörungen?)
- Prüfling 19* SMPS mit zu erwartenden Minderbefund gegenüber der Messung der Gesamtpartikelanzahl

5.5 Mittelwerte der Vergleichsmessungen

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

5.5.1 Stickstoffdioxid

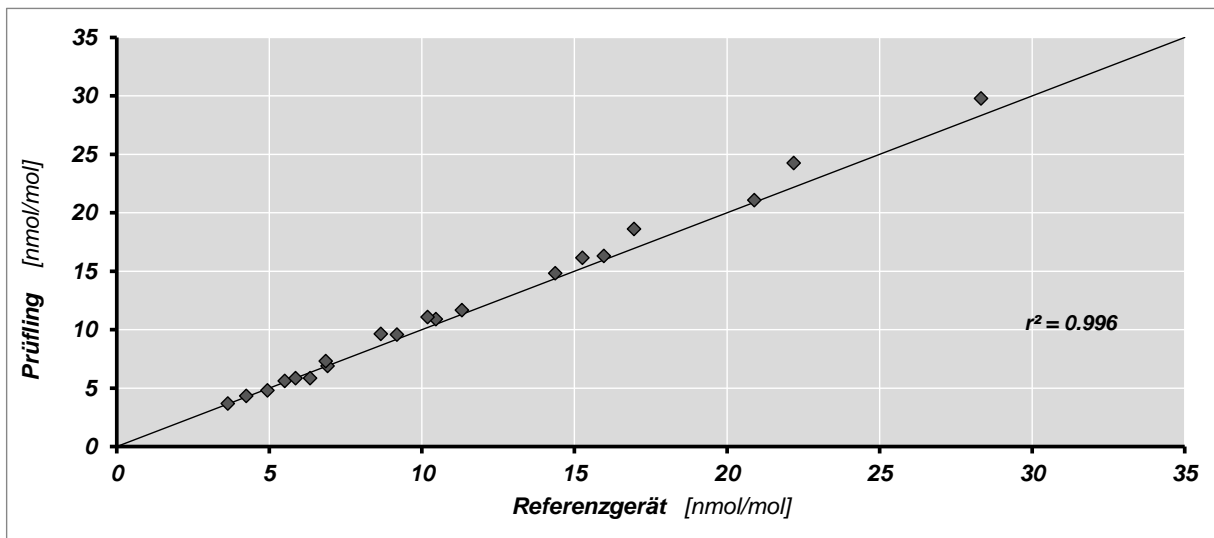


Abb. 27 Gegenüberstellung der Mittelwerte Stickstoffdioxid von Prüflingen und Referenzgerät aller Vergleichsmessungen

5.5.2 Ozon

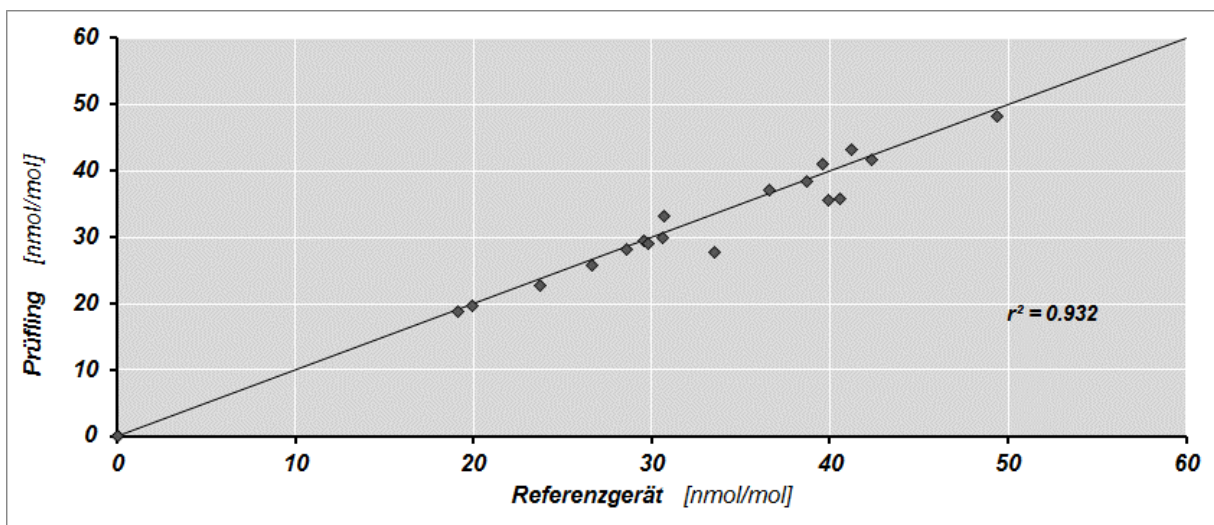


Abb. 28 Gegenüberstellung der Mittelwerte Ozon von Prüflingen und Referenzgerät aller Vergleichsmessungen

5.5.3 Feinstaub PM10

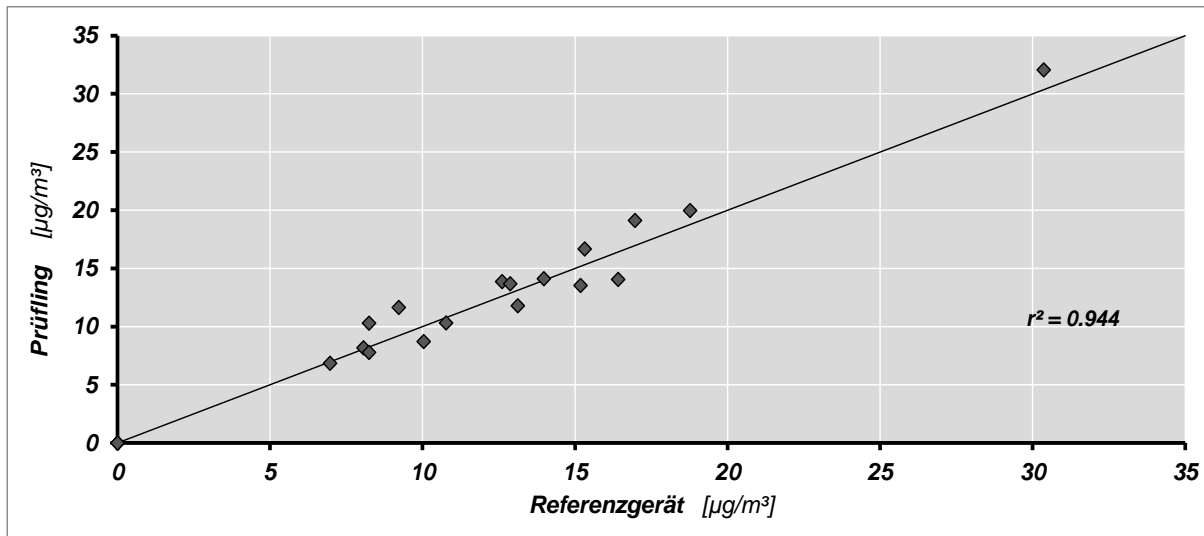


Abb. 29 Gegenüberstellung der Mittelwerte Feinstaub PM10 von Prüflingen und Referenzgerät aller Vergleichsmessungen

5.5.4 Partikelanzahl

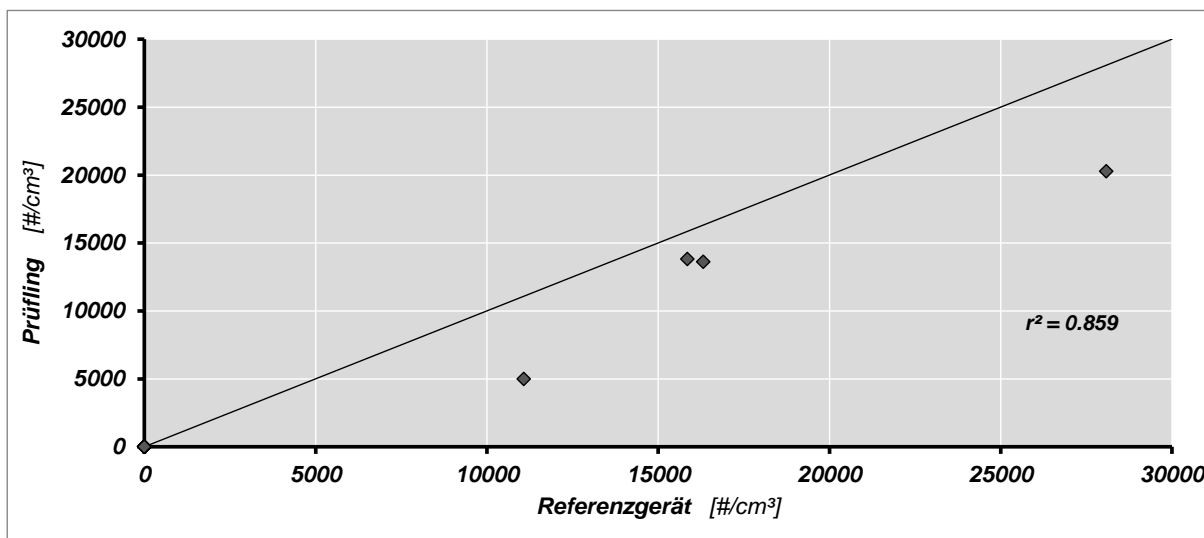


Abb. 30 Gegenüberstellung der Mittelwerte Partikelanzahl von Prüflingen und Referenzgerät aller Vergleichsmessungen

6 Ringkontrollen im langjährigen Vergleich

Tab. 14 relative Vergleichsstandardabweichungen seit Beginn der regelmässig durchgeführten Ringkontrollen

<i>Jahr</i>	<i>Stickstoffmonoxid</i>	<i>Stickstoffdioxid</i>	<i>Ozon</i>	<i>Fluss HVS</i>
1988	8.1%	-	14.0%	
1990	5.7%	-	9.1%	
1992	4.6%	-	6.1%	
1994	4.9%	-	4.5%	
1996	3.9%	4.5%	3.4%	
1998	4.0%	3.5%	2.7%	
2000	5.2%	7.0%	3.0%	
2003	4.8%	3.1%	1.4%	
2007	2.3%	3.7%	2.6%	1.6%
2011 ⁵	1.5%	2.4%	2.0%	1.3%
2015	2.9%	2.7%	1.6%	2.0%

[12]

[12]

[13]

[14]

[15]

[16]

[17]

[18]

[19, 20]

[21]

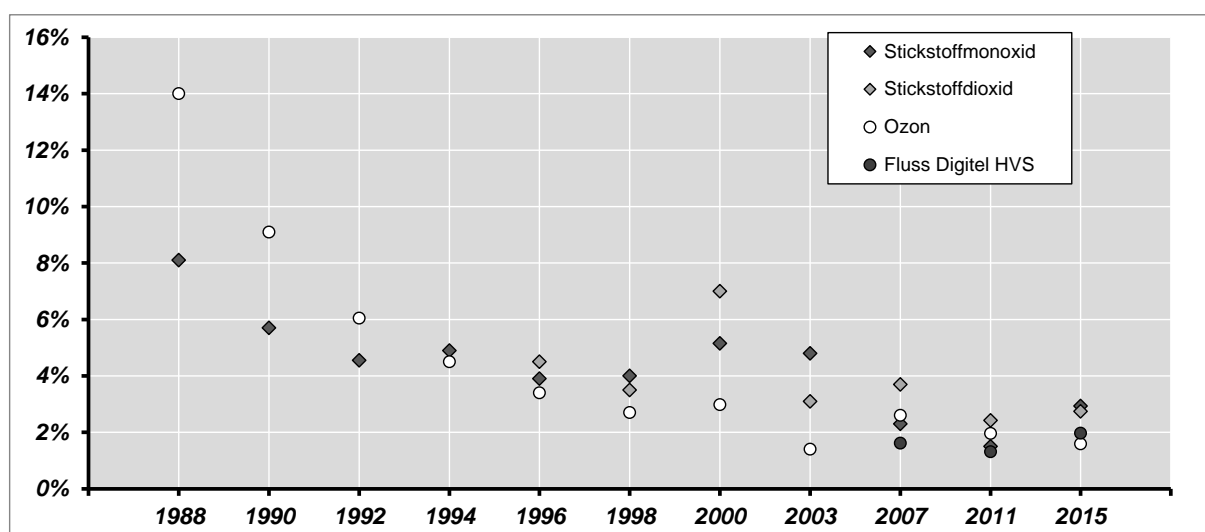


Abb. 31 Verlauf der relativen Vergleichsstandardabweichungen 1988 bis 2015

Der Verlauf der Vergleichsstandardabweichungen zeigt, dass das qualitativ hohe Niveau der Immissionsmessungen in der Schweiz in den letzten 12 Jahren gehalten werden konnte.

⁵ Im Verlauf der Auswertungen wurde festgestellt, dass für 2011 ursprünglich an Stelle der Vergleichsstandardabweichungen, die erweiterte Vergleichsstandardabweichung kommuniziert wurde. Die Daten wurden entsprechend korrigiert.

7 Auffälligkeiten

7.1 Ozonverlust im Probenahmesystem

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

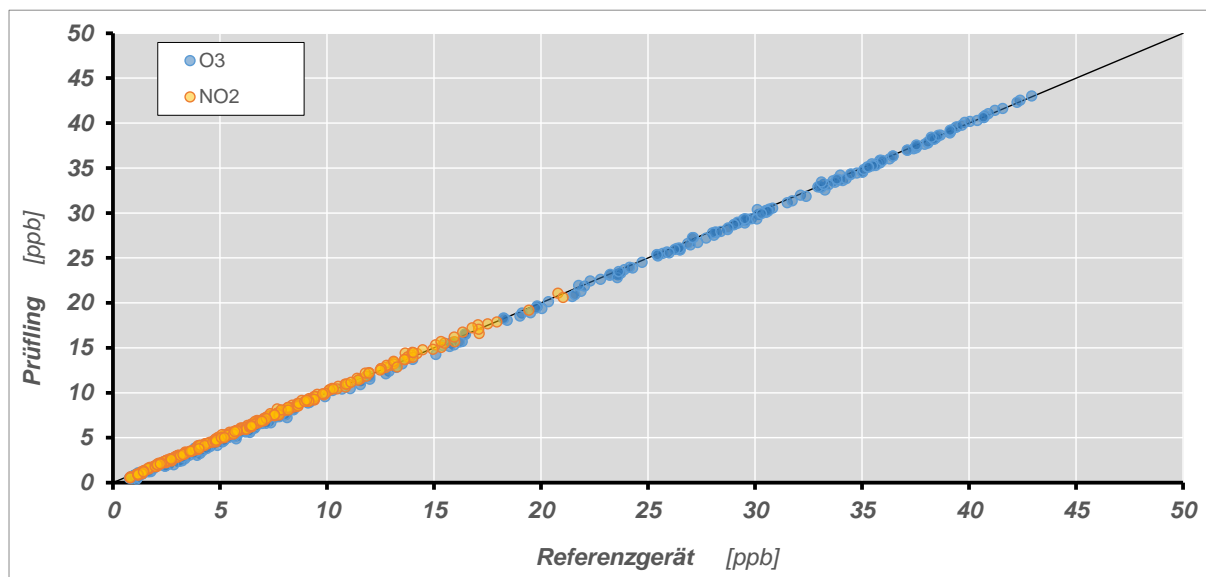
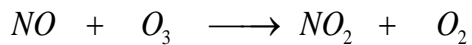


Abb. 32 Korrelation von Ozon und Stickstoffdioxid im Idealfall

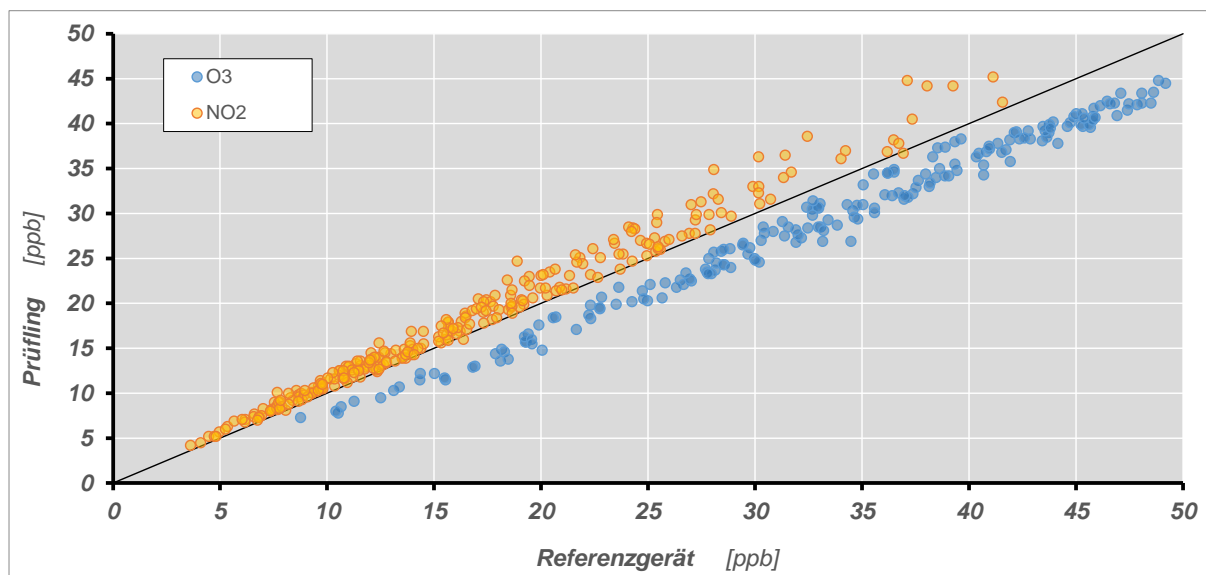


Abb. 33 Korrelation von Ozon und Stickstoffdioxid mit eindeutigen Anzeichen für einen zu langen Aufenthalt im Probenahmesystem

Ozon-Messwerte werden tendenziell unter-, Stickstoffdioxid-Messwerte überschätzt.

7.2 Differenzdruck-Probleme

Im Lauf der Ringkontrolle hat sich gezeigt, dass einige Gerätetypen sehr empfindlich auf Änderungen des Differenzdrucks reagieren. Dies kann dann zum Problem werden, wenn sich bei der Kalibration der Geräte der Differenzdruck als Folge des hohen Gasflusses verringert und/oder eine lange Probenahmeleitung mit einer leistungsfähigen Pumpe eingesetzt wird.

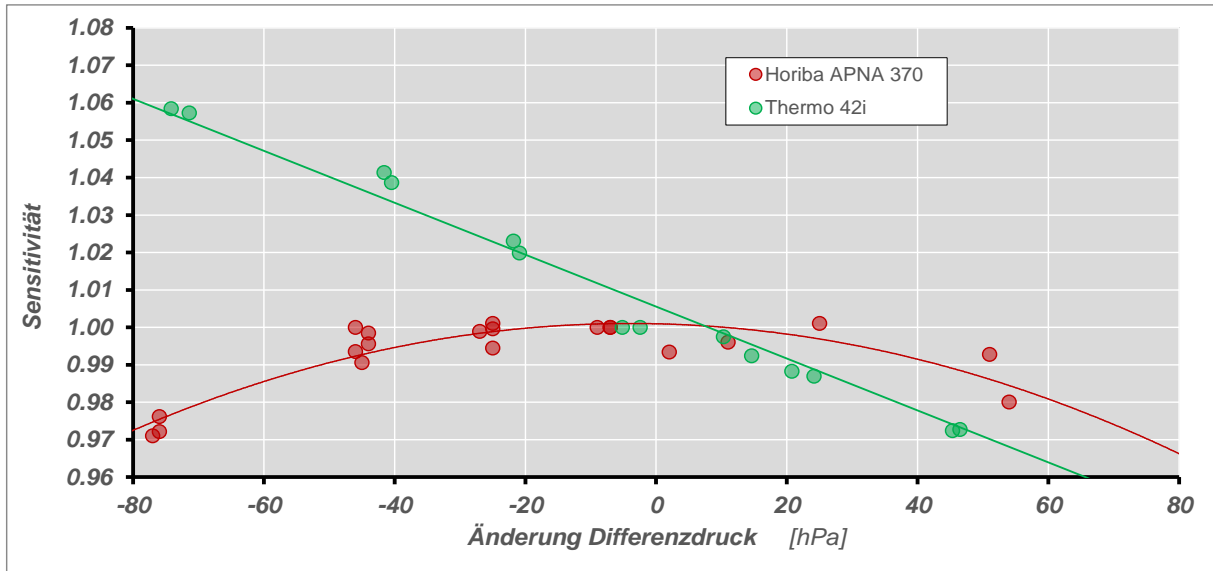


Abb. 34 Abhängigkeit der Empfindlichkeit der NO-Messung von zwei Stickoxid-Analysatoren von der Änderung des Differenzdrucks

Im Verlauf der Ringkontrolle hat sich zudem auch der Verdacht erhärtet, dass die als Referenzgerät eingesetzten Ozon-Analysatoren des Typs Horiba APOA 370 auf Änderungen des Differenzdrucks empfindlich reagieren (Details vgl. A3.2).

7.3 Stickstoffdioxid im Kalibriergas

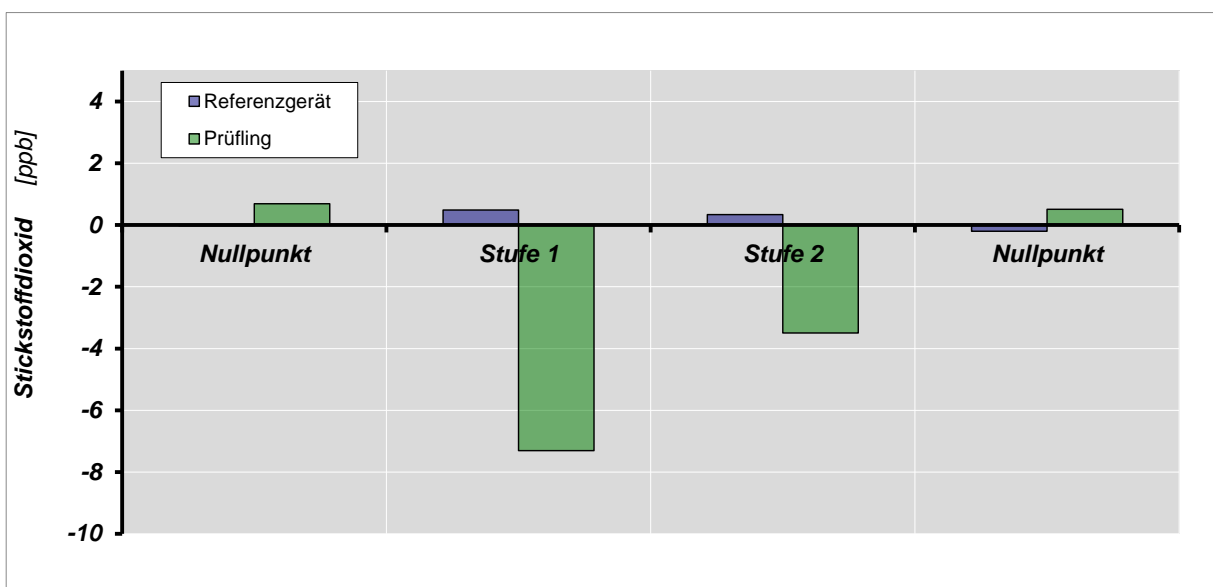


Abb. 35 „Wegkalibriertes“ Stickstoffdioxid des Kalibriergasgemischs der zu prüfenden Messstation

Negative NO₂-Messwerte bei der Prüfgasaufgabe von Stickstoffmonoxid sind ein Hinweis auf das Vorhandensein von Stickstoffdioxid im Kalibrierungsgasgemisch, das zur Kalibration des Prüflings eingesetzt wird. Die Ursache lag darin, dass der Druckminderer nach einem Flaschenwechsel zu wenig lang gespült wurde.

7.4 Magnetventile

Magnetventile sind in jedem Messgerät Bauteile, die entweder sehr stark (Umschaltventile für die Messung) oder sehr wenig (Umschaltventile zur Kalibration) beansprucht werden. In ersterem Fall werden diese im Rahmen der Gerätewartung routinemässig ersetzt, trotzdem können auch hier bei ungünstigen Druckverhältnissen Probleme entstehen (vgl. A3.1).

Undichtheiten im Umschaltventil zwischen Kalibrier- und Probeneingang führen dazu, dass das eingesetzte Kalibrierungsgas mehr oder weniger verdünnt wird und allenfalls auch Probleme mit den Nullpunkten entstehen können. Ersteres hat zur Folge, dass die Messgeräte zu hoch einjustiert werden (vgl. 5.1.1).

7.5 Gerätefilterhalter

Ein defekter und undichter externer Filterhalter führt dazu, dass das Kalibrierungsgas etwas verdünnt wird, das Messgerät zu wenig anzeigt und in der Folge auf den Sollwert nachjustiert wird. Mit jeder Manipulation am Filterhalter (Filterwechsel, Kalibrationen und Prüfgasaufgaben im Rahmen von Ringkontrollen) besteht die Möglichkeit einer Änderung des Filterzustands. Es ist im Nachhinein sehr schwierig derartig verfälschte Daten zu validieren.

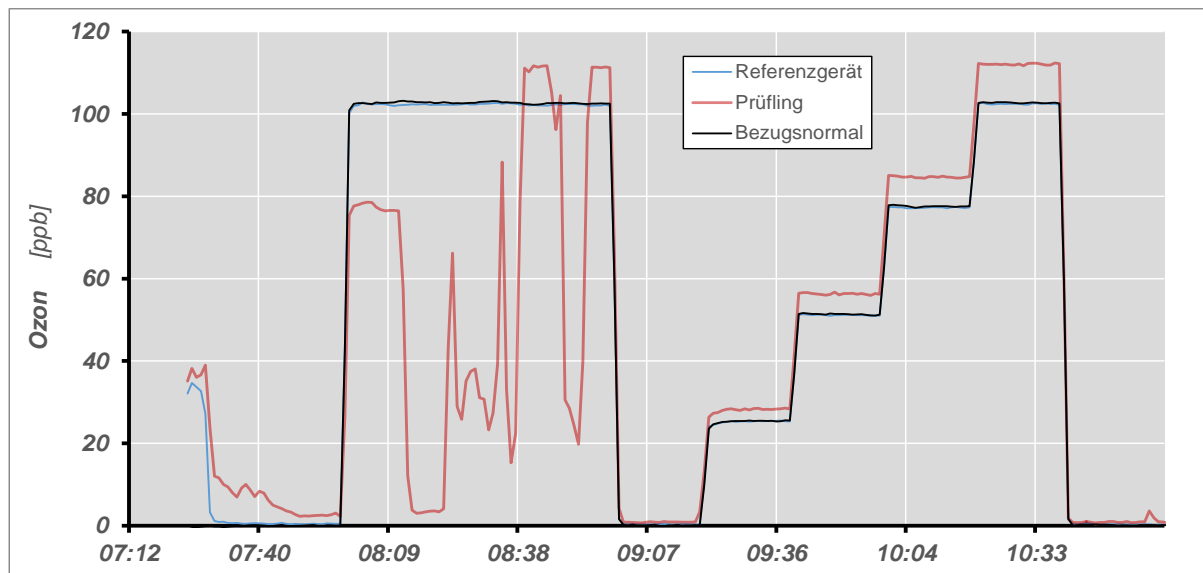


Abb. 36 Verlauf der Ozon-Prüfgasaufgabe mit einem zu Beginn undichten und defekten Gerätefilterhalter

Durch die Manipulation zu Beginn der Prüfgasaufgabe (Anschliessen des Aufgabeschlauchs) werden sowohl Nullpunkt wie auch Kalibrierpunkt nicht erreicht. Durch Überbrücken des Filterhalters wurde das Problem behoben. Die Daten der anschliessenden Stufen der Ozon-Aufgabe zeigen jedoch, dass das Messgerät mit einem bereits undichten Gerätefilterhalter kalibriert und entsprechend zu hoch einjustiert worden ist.

7.6 Gerätestörungen

Bei verschiedenen Geräte treten bei den Vergleichsmessungen bei einzelnen Halbstundenwerten deutliche Abweichungen zwischen Prüfling und Referenzgerät auf. Als mögliche Ursache kommen Gerätestörungen in Frage.

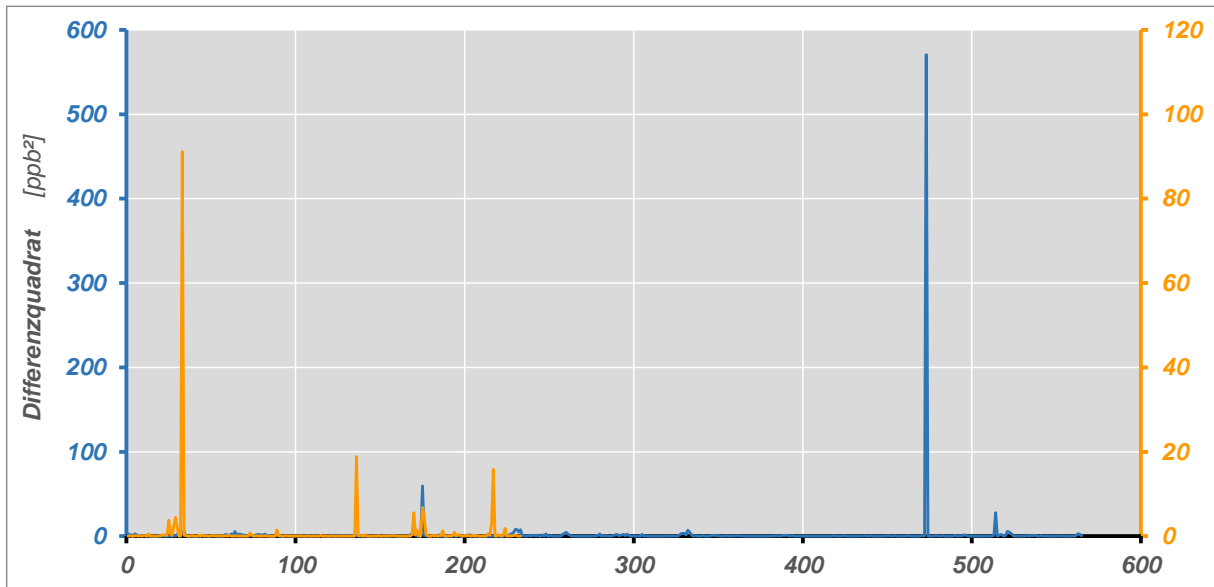


Abb. 37 Quadrierte Differenzen der Halbstunden-Messwerte zweier Prüflinge zum Referenzgerät

Derartige Effekte können einerseits vom Messgerät oder andererseits durch externe Ursache (z.B. defekter Thermostat) über die Netzversorgung verursacht werden.

7.7 Auslesen eines falschen Datenkanals in die zentrale Datenbank

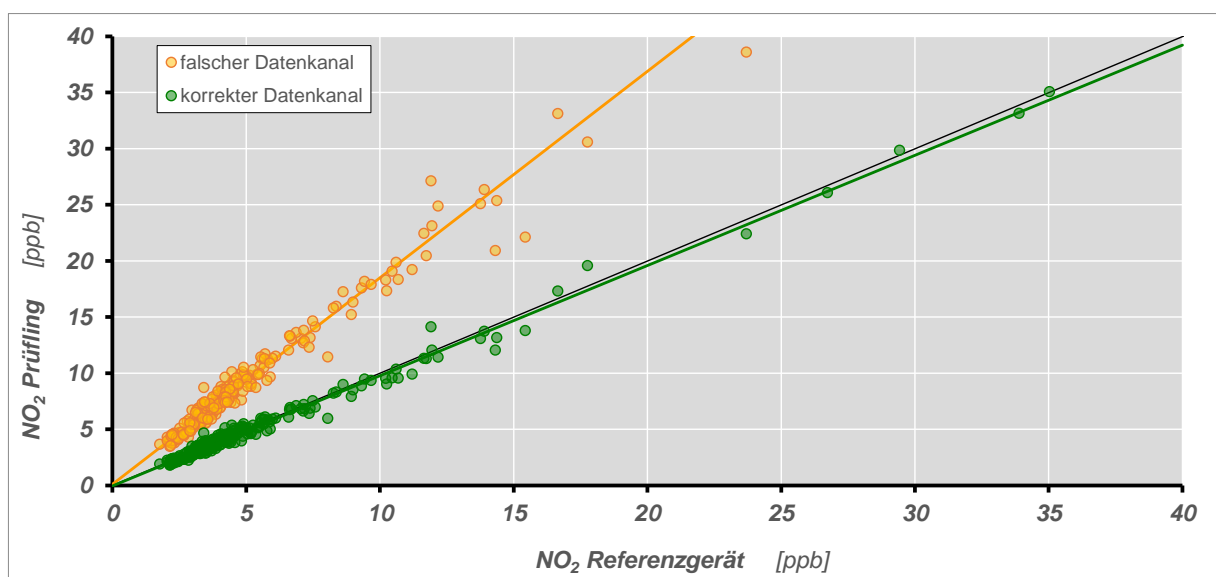


Abb. 38 Ausgelesene Stickstoffdioxid-Daten in Funktion des Referenzgeräts

Im Rahmen der Auswertungen wurde an einer Messstation eine massive systematische Differenz der Stickstoffdioxid-Messwerte festgestellt. Es stellte sich heraus, dass bei der Abfrage der Messdaten aus dem Gerät ein falscher Datenkanal exportiert wurde. Nach Behebung des Problems erfolgte die Auswertung der Daten mit dem korrekten Datenkanal.

8 Literatur

- [1] BAFU, Immissionsmessung von Luftfremdstoffen - Messempfehlungen, *Vollzug Umwelt, VU-5003-D*, 2004
- [2] BAFU und EMPA, Bezugsbedingungen bei Immissionsmessungen - Präzisierung und Erläuterung zu den Immissionsmessempfehlungen für Schwebestaubmessungen, 2004
- [3] METAS, Kalibrierzertifikat Vol-U-Meter, Nr. 232-22291, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2015
- [4] Carbagas, Kalibrierzertifikat Prüfgas NO Nr. 10724, SCS, Akkreditierungs-Nr. 009, 2015
- [5] METAS, Kalibrierzertifikat Ozon, Nr. 232-20059, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2015
- [6] METAS, Kalibrierzertifikat Ozon, Nr. 232-20060, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2015
- [7] METAS, Kalibrierzertifikat, Nr. 136-2488, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2001
- [8] METAS, Zusammenfassung Resultate PoPS, 2015
- [9] METAS, Kalibrierzertifikat TSI CPC 3775, Nr. 235-10533, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2015
- [10] METAS, Kalibrierzertifikat TSI CPC 3775, Nr. 235-10561, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2015
- [11] W. Funk et al., Statistische Methoden in der Wasseranalytik, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-Weinheim, 1985
- [12] INFRAS, Ringversuche und Ringkalibrationen als Mittel der Qualitätssicherung, Zürich, 1993
- [13] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly, Ringkalibrationen in der Schweiz, Sommer 1992, Zürich/Chur, 1992
- [14] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly und Hanspeter Lötscher, Bericht Ringkontrolle 1994 in der Schweiz, Zürich/Chur, 1995
- [15] INFRAS, Ringversuch Immissionsmessungen 1996 in Bern, Zürich, 1997
- [16] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly et al., Ringkontrolle 1998 in der Schweiz, Zürich/Brugg/Chur, 1999
- [17] INFRAS, Ringversuch Immissionsmessungen 2000 in Basel, Zürich/ Bern, 2001
- [18] René Kull et al., Ringkontrolle 2003 in der Schweiz, Oftringen, 2004
- [19] UGZ, Ringkontrolle 2007, Zürich, 2008
- [20] Jürg Brunner, Field Intercomparison of Air Quality Measurements in Switzerland, *Chimia*, **63**, (10), 661 - 664, 2009
- [21] UGZ, Ringkontrolle 2011, Zürich, 2011

Anhang

A1 Überprüfung der eingesetzten Ozon-Normale vor und nach der Ringkontrolle

Die eingesetzten Ozon-Bezugsnormale wurden vor der Ringkontrolle untereinander und im Anschluss an die Ringkontrolle mit dem Labornormal Deltatech verglichen. Die Differenzen zwischen den Normalen waren minimal.

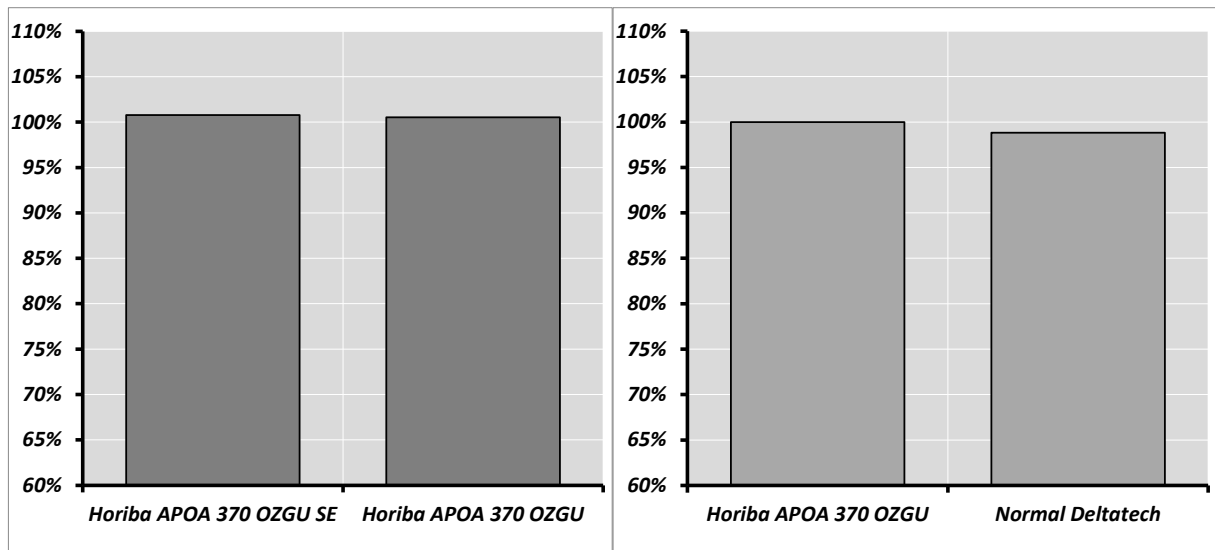


Abb. 39 Vergleich der Ozonaufgabe der beiden in der Ringkontrolle eingesetzten Normale untereinander (vor der Ringkontrolle) und im Vergleich mit dem Normal Deltatech (nach der Ringkontrolle)

A2 Vergleichsstandardabweichungen der Referenzgeräte

Stickstoffmonoxid ($n=10$, $p=20$)

Soll Stoffmengenanteil	nmol/mol	0.00	150.40	299.80
Standardunsicherheit	nmol/mol	0.50	0.95	1.89
rel. Standardunsicherheit	%	-	0.57	0.57
Mittelwert Referenzgerät	nmol/mol	0.43	151.06	299.81
Standardabweichung	nmol/mol	0.16	0.66	1.29
Minimalwert	nmol/mol	-0.01	149.82	297.20
Maximalwert	nmol/mol	0.57	152.35	301.90
s_r	nmol/mol	0.17	0.25	0.35
s_L	nmol/mol	0.15	0.65	1.29
Vergleichsstdabweichung s_R	nmol/mol	0.23	0.70	1.34
in % des Mittelwerts	%	-	0.46	0.45
Vertrauensbereich 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$)	nmol/mol	0.45	1.40	2.67
in % des Mittelwerts	%	-	0.93	0.89

Stickstoffdioxid ($n=10, p=20$)

Soll Stoffmengenanteil	nmol/mol	0.00	48.80
Standardunsicherheit	nmol/mol	0.50	0.50
rel. Standardunsicherheit	%	-	1.02
Mittelwert Referenzgerät	nmol/mol	-0.05	46.68
Standardabweichung	nmol/mol	0.18	0.44
Minimalwert	nmol/mol	-0.24	45.73
Maximalwert	nmol/mol	0.45	47.30
s_r	nmol/mol	0.18	0.24
s_L	nmol/mol	0.17	0.45
Vergleichsstdabweichung s_R	nmol/mol	0.24	0.51
in % des Mittelwerts	%	-	1.10
Vertrauensbereich 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$)	nmol/mol	0.49	1.02
in % des Mittelwerts	%	-	2.19

Ozon ($n=10, p=18$)

Soll Stoffmengenanteil	nmol/mol	0.00	25.05	50.48	76.04	100.82
Unsicherheit	nmol/mol	0.50	0.62	0.78	1.00	1.24
rel. Standardunsicherheit	%	-	2.46	1.55	1.32	1.23
Mittelwert Referenzgerät	nmol/mol	0.35	24.90	50.33	75.91	100.72
Standardabweichung	nmol/mol	0.29	0.20	0.36	0.50	0.67
Minimalwert	nmol/mol	-0.30	24.60	49.85	75.19	99.76
Maximalwert	nmol/mol	0.90	25.33	51.12	77.03	102.26
s_r	nmol/mol	0.15	0.22	0.19	0.21	0.21
s_L	nmol/mol	0.29	0.19	0.36	0.52	0.69
Vergleichsstdabweichung s_R	nmol/mol	0.32	0.29	0.41	0.56	0.72
in % des Mittelwerts	%	-	1.16	0.81	0.73	0.71
Vertrauensbereich 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$)	nmol/mol	0.65	0.58	0.82	1.11	1.44
in % des Mittelwerts	%	-	2.32	1.62	1.46	1.43

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

In den ersten Wochen der Ringkontrolle wurde bei den Stickstoffdioxid-Vergleichsmessungen deutliche Differenzen zwischen Prüflingen und Referenzgerät festgestellt. Um eine Fehlfunktion des Referenzgeräts ausschliessen zu können, wurde ein Vergleichsgerät installiert. Es zeigte sich, dass bei den NO_x-Daten systematische Abweichungen auftraten, die NO-Messung war nicht betroffen (vgl. Abb. 41). Ursache für die Abweichung war ein Umschaltventil zwischen NO_x- und NO-Messung im Referenzgerät, welches bei dem hohen Differenzdruck an der Probenahme nicht mehr richtig funktionierte (siehe auch Probleme mit Änderungen des Differenzdrucks unter 7.2 und A3.2).

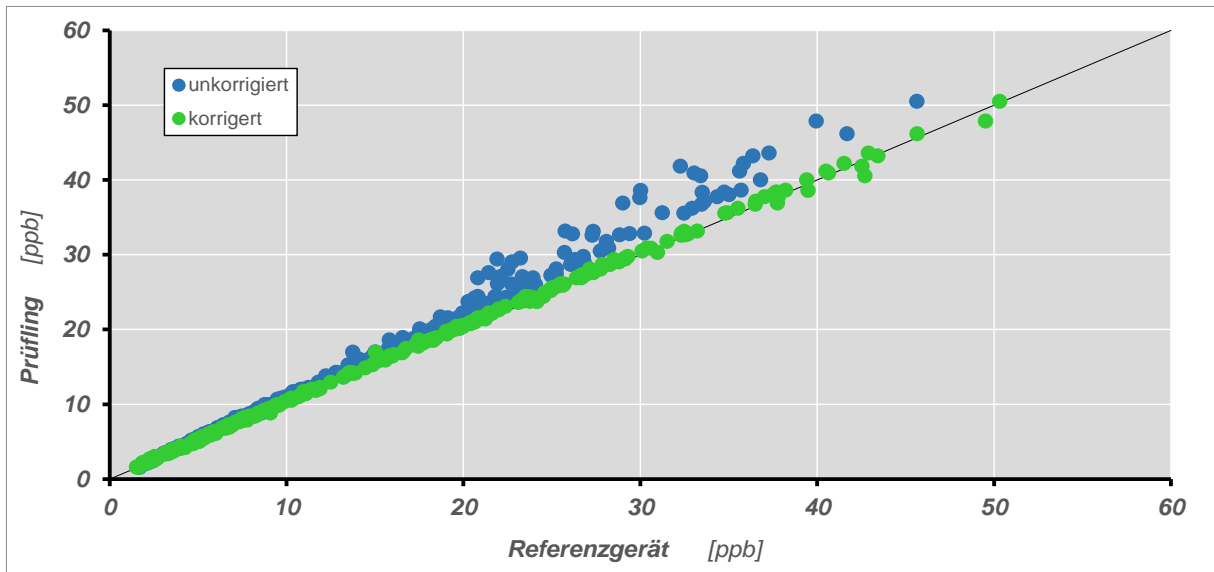


Abb. 40 Korrelation der NO_2 -Werte einer Vergleichsmessung vor und nach der Korrektur.

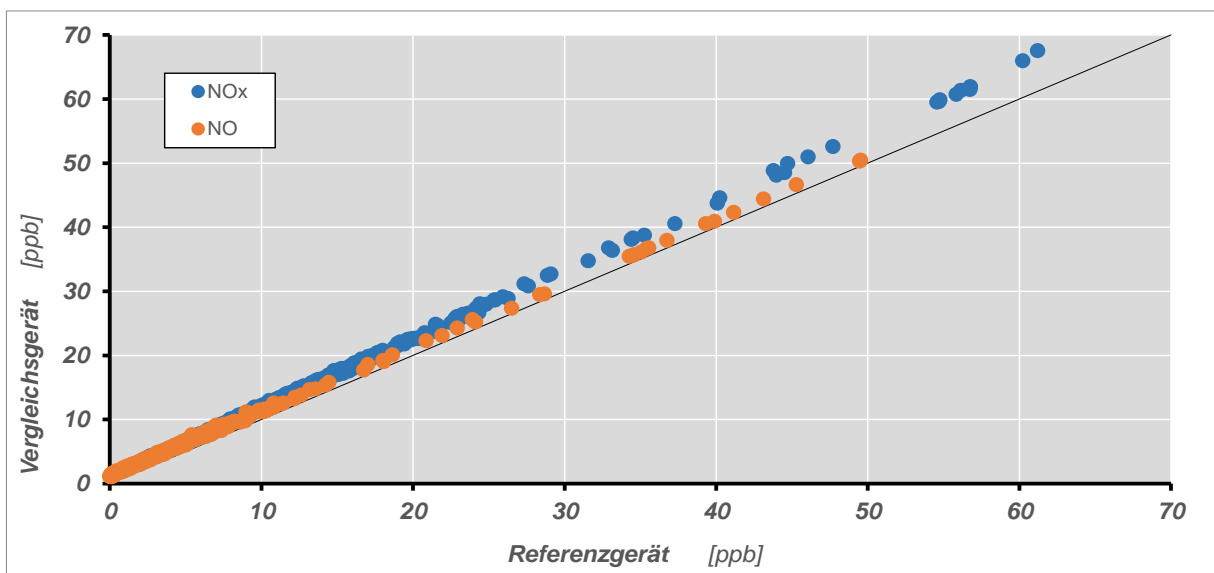


Abb. 41 Korrelation von NO_x - und NO -Daten von Vergleichsgerät und Referenzgerät (Basis für die Korrektur)

Auf der Basis der Ergebnisse dieses Vergleichs wurden die Messwerte des Referenzgeräts der bis dahin durchgeführten Vergleichsmessungen wie folgt korrigiert (vgl. Abb. 40):

$$\text{NO}_{x_{\text{korr}}} = 1.0747 \cdot \text{NO}_x + 1.1546$$

$$\text{NO}_{\text{korr}} = 0.9991 \cdot \text{NO} + 1.3216$$

$$\text{NO}_2 = \text{NO}_{x_{\text{korr}}} - \text{NO}_{\text{korr}}$$

Das Vergleichsgerät wurde anschliessend für den Rest der Ringkontrolle als Referenzgerät eingesetzt.

A3.2 Ozon (Horiba APOA 370)

Im Verlauf der Ringkontrolle kam der Verdacht auf, dass verschiedene Gerätetypen empfindlich auf Änderungen des Differenzdrucks zwischen Zellen- und Aussendruck reagieren. Untersuchungen während und nach der Ringkontrolle bestätigten diesen Verdacht (vgl. auch 7.2).

Tab. 15 Änderung des Differenzdrucks

	Änderung Differenzdruck [hPa]	Korrekturfaktor q
Prüfgasaufgabe (Rückführung)	16	0.982
Vergleichsmessung (Probenahme)	49	0.946

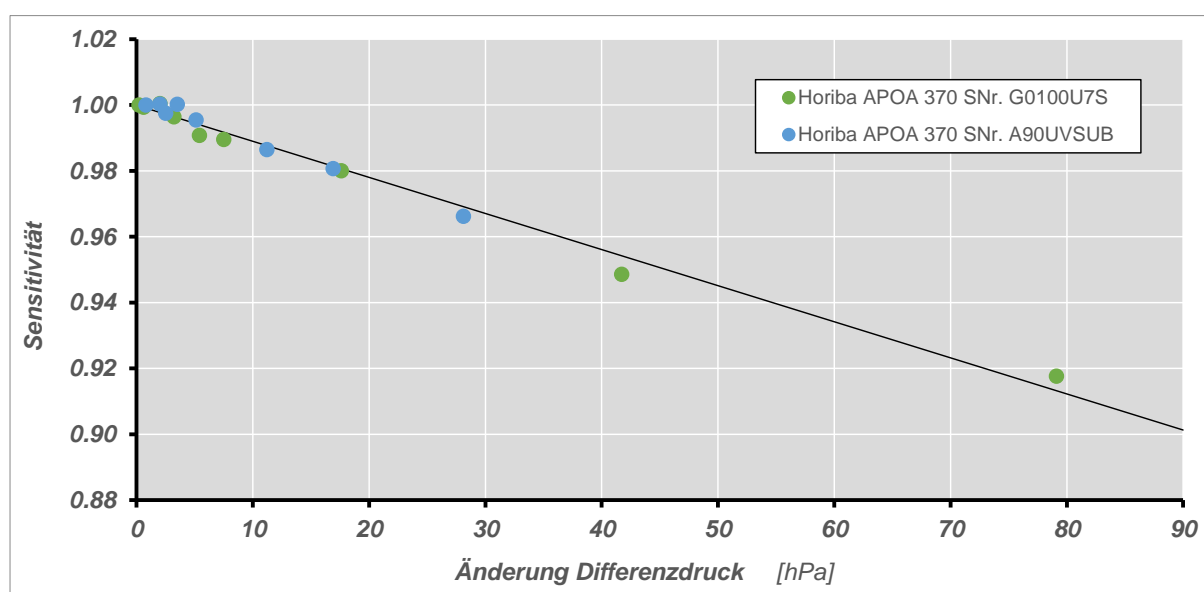


Abb. 42 Einfluss der Änderung des Differenzdrucks auf das Messsignal beim Ozon-Analysator Horiba APOA 370

Die Daten der Rückführung und der Vergleichsmessung wurden entsprechend korrigiert:

$$O_{3,korr} = \frac{O_3}{q}$$

Damit könnten auch systematische Abweichungen der Ozon-Resultate in der Prüfgasaufgabe und den Vergleichsmessungen der Ringkontrolle 2011 erklärt werden.

A4 Ozonverluste der Ozon-Prüfgasaufgabe

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

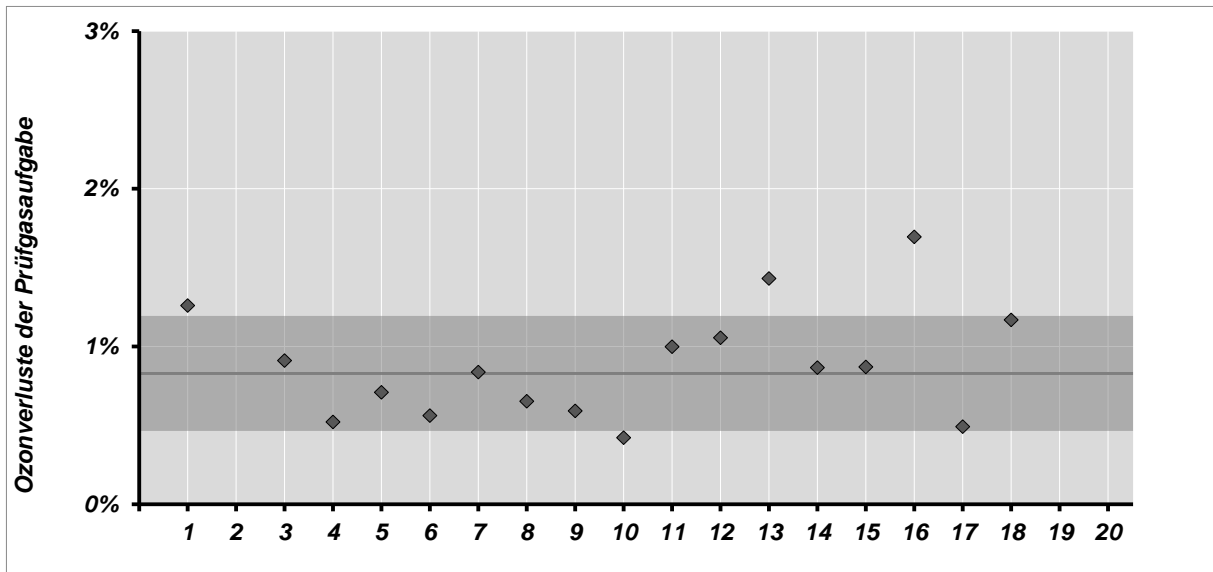


Abb. 43 Ozonverluste der Prüfgasaufgaben

A5 Datenaufzeichnung und Kalibration Referenzgerät Partikelzähler TSI CPC 3775

Der als Referenzgerät eingesetzte Kondensationskernzähler wurde ohne Verdünnungssystem, mit hohem Probenahmefluss (1.5 l/min) eingesetzt. Die Datenerfassung erfolgte nach folgendem Schema:

	<i>Einzelzählmodus</i>	<i>Streulichtmodus</i>
$p_N \leq 50'000$	$\frac{p_N}{q_{\text{Einzelzählmodus}}}$	0
$p_N > 50'000$	0	$\frac{p_N}{q_{\text{Streulichtmodus}}}$

Für jeden Messwert wurde in der Datenerfassung die Fallunterscheidung auf Einzelzähl- und Streulichtmodus implementiert die resultierenden Datenkanäle mit dem entsprechenden Kalibrationsfaktor der METAS-Kalibration korrigiert und die Summe der resultierenden korrigierten Datenkanäle als Endwert aufgezeichnet.

Der Kondensationskernzähler wurde vor und nach der Ringkontrolle beim METAS kalibriert [9, 10]. Eine Gegenüberstellung der Kalibrationsdaten zeigt, dass sich das Zählverhalten des Partikelzählers im Zeitraum der Ringkontrolle nur unwesentlich verändert hat. Eine Korrektur der Messdaten war somit nicht angebracht.

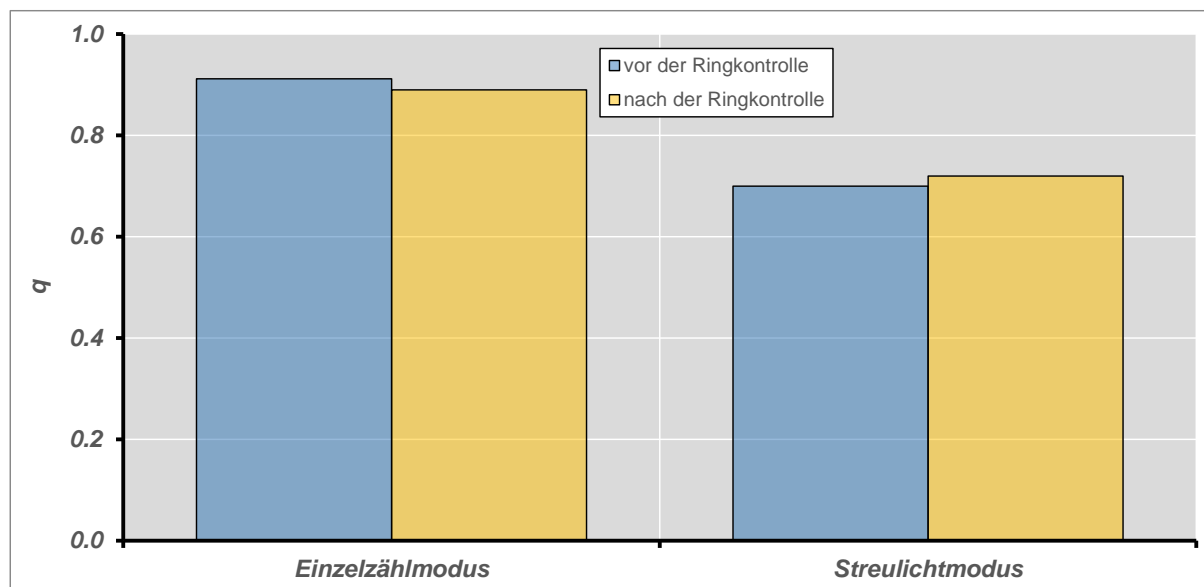


Abb. 44 Wiederfindungsraten der METAS-Kalibrationen vor und nach der Ringkontrolle

A6 Stoffmengenanteile der Prüfgasaufgaben

Stickstoffmonoxid	Nullpunkt	0.0 ± 0.5 nmol/mol
	Stufe 1	150.4 ± 1.9 nmol/mol
	Stufe 2	299.8 ± 3.6 nmol/mol
Stickstoffdioxid	Nullpunkt	0.0 ± 0.5 nmol/mol
	Stufe 1	48.8 ± 0.5 nmol/mol
Ozon	Nullpunkt	0.0 ± 2.2 nmol/mol
	Stufe 1	$24.5 - 27.1 \pm 1.2$ nmol/mol
	Stufe 2	$49.5 - 54.8 \pm 1.6$ nmol/mol
	Stufe 3	$74.6 - 79.0 \pm 2.0$ nmol/mol
	Stufe 4	$99.2 - 104.3 \pm 2.5$ nmol/mol