



Ringkontrolle 2011

ABSCHLUSSBERICHT

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

in Zusammenarbeit mit dem
Bundesamt für Metrologie METAS

und Unterstützung des
Bundesamts für Umwelt BAFU

Bericht Nr. 20111219

Verfasser/in:

Jürg Brunner, Fachbereichsleiter Labor
Noël Rederlechner, wissenschaftl. Mitarbeiter

Zürich, Dezember 2011



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

Nina Meyer

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|---|----|
| Vorwort | 1 |
| Zusammenfassung | 2 |
| 1 Einleitung | 2 |
| 2 Begriffsdefinitionen | 3 |
| 3 Experimentelles | 6 |
| 4 Unsicherheitsbetrachtungen | 11 |
| 5 Resultate..... | 14 |
| 6 Ringkontrollen im langjährigen Vergleich..... | 34 |
| 7 Auffälligkeiten | 35 |
| 8 Literatur..... | 40 |
| Anhang | 42 |

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 dieser Qualitätssicherung sind Ringkontrollen und Messvergleiche.

Seit 1988 werden in der Schweiz in regelmässigen Abständen Ringkontrollen und Ringversuche durchgeführt. Aufgrund der immer weniger zur Verfügung stehenden mobilen Messstationen, war es bei den Ringversuchen zunehmend schwierig, ein repräsentatives Kollektiv an Messstationen zusammenzubringen, um eine statistisch abgestützte Auswertung vornehmen zu können. Diesen veränderten Rahmenbedingungen wurde ab der Ringkontrolle 2007 mit der Integration einer mehrtägigen Vergleichsmessung an Aussenluft Rechnung getragen. Dieses Konzept wurde auch in der Ringkontrolle 2011 weitergeführt.

Der nun vorliegende Bericht fasst die Resultate dieser Kalibrationen und Vergleichsmessungen an 21 Messstationen zusammen und dokumentiert damit den aktuellen Stand der Qualität der Immissionsmessungen in der Schweiz.

Cercl'Air-Arbeitsgruppe „Qualitätssicherung von Immissionsmessungen“

Zusammenfassung

Zwischen April und September 2011 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 Ringkontrolle 2007 - 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 können immer wieder Probleme mit Gerätschaften oder Fehlfunktionen auftreten. So konnten auch im Rahmen dieser Ringkontrolle einige Problemfelder aufgedeckt werden.

1 Einleitung

Nach 2007 beauftragte die schweizerische Gesellschaft der Lufthygieniker „Cerc'l'Air“ auch 2011 den Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich (UGZ) mit der Durchführung der nationalen Ringkontrolle. Die Ringkontrolle soll Aufschluss geben über die Rückverfolgbarkeit der Resultate auf nationale Normale der teilnehmenden Institutionen und Aussagen über systematische Abweichungen von Messgeräten und/oder Kalibrationssystemen liefern.

Im Sommerhalbjahr 2011 wurden Prüfgasaufgaben und Messvergleiche an Aussenluft vor Ort am Standort von 21 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 2011.

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 Bezugsnormalen stammen.

Standardabweichung (empirische)

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

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

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

Wiederholstandardabweichung

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

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

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

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

vereinfacht sich die vorhergehende Berechnung der Wiederholstandardabweichung s_r zu:

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

Standardabweichung (zwischen den Laboratorien)

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

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

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

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

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

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

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

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

\bar{N} ist definiert als

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

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

$$\bar{N} = n$$

Vergleichsstandardabweichung

Die Vergleichsstandardabweichung ist definiert als:

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

3 Experimentelles

Die Ringkontrolle 2011 wurde von Mitte April bis Mitte September vor Ort an 21 Messstationen kommunaler, kantonaler und nationaler Messeinrichtungen durchgeführt. Die Anfahrt erfolgte üblicherweise jeweils am Mittwoch. Nach Inbetriebnahme und Konditionierung (Aufwärmphase) wurden die Referenzgeräte mit den entsprechenden 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.

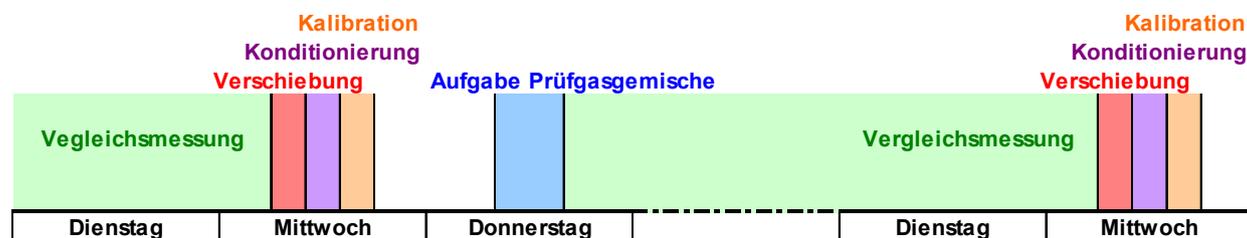


Abb. 1 Ablauf der Ringkontrolle an einem Messort

3.1 Aufbau der Referenzmessstation

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

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

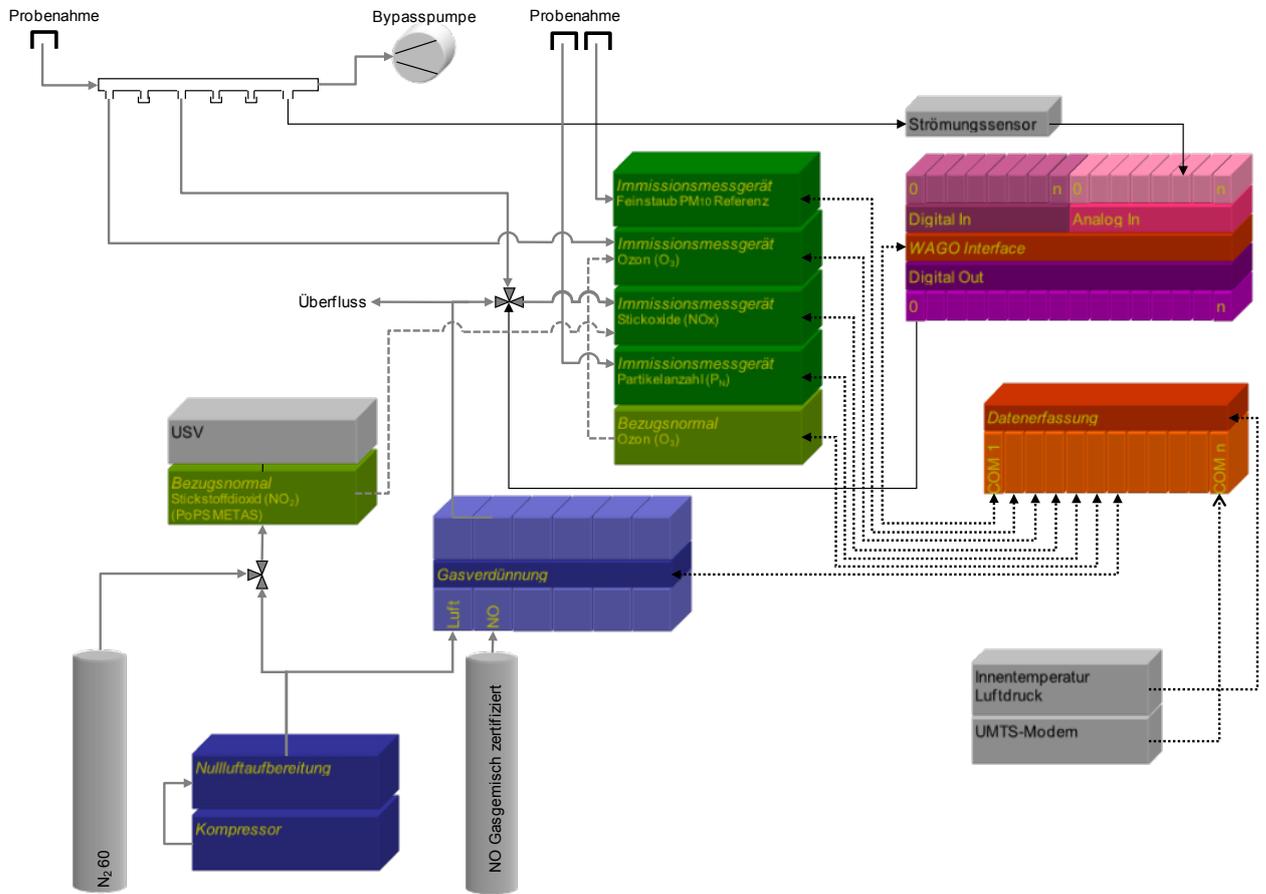


Abb. 2 Aufbau der Referenzmessstation der Cercl'Air Ringkontrolle 2011

3.2 Referenzgeräte

Es kamen die folgenden Referenzgeräte in Einsatz:

Tab. 1 eingesetzte Referenzgeräte

| Parameter | Gerätetyp | Serien-Nr. | Jahrgang |
|------------------|--------------------|----------------------|-----------------|
| Ozon | Horiba APOA 370 CE | G0100U7S | 2006 |
| Stickoxide | Horiba APNA 370 CE | G0300L0L V1LSRUCU | 2006 2008 |
| Feinstaub PM10 | Digitel HVS DHA-80 | 1211 | 2009 |
| 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 Aufgabeleitung 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.

Stickstoffmonoxid

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

Tab. 2 Bezugsnormal Stickstoffmonoxid

| Gerät | Typ/Hersteller | Serie-Nr. | Jahrgang | Bemerkung |
|---------------------------------|-------------------|--------------|----------|-------------------------------------|
| Nullluftaufbereitung | Tecan Zero 001 | 5704 | 1987 | Mod. UGZ 2000 |
| dyn. Gasverdünnung | Bronkhorst E-7402 | M4201816F | 2004 | |
| Prüfgasgemisch NO (50 µmol/mol) | Carbagas | Flasche 3737 | 2011 | 50 µmol/mol NO ₂ < 1% |

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

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

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

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

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

Stickstoffdioxid

Das NO₂ Prüfgasgemisch wurde gestaffelt im Stoffmengenanteil von 48.3 nmol/mol direkt auf das Referenzgerät und den entsprechenden Prüfling aufgegeben. Erstmals 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 | Inetronic / METAS PoPS | 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 Prüflinge, sowie Referenzgerät zum Bezugsnormal wurden die Daten der Prüflinge zusätzlich bezüglich denjenigen des Referenzgeräts ausgewertet (*RKF 2*):

$$RKF\ 2 = \frac{\overline{NO_2}^{\text{Prüfling, Prüfgasaufgabe}} - \overline{NO_2}^{\text{Prüfling, Nullpunkt}}}{\overline{NO_2}^{\text{Referenzgerät, Prüfgasaufgabe}} - \overline{NO_2}^{\text{Referenzgerät, Nullpunkt}}}$$

Ozon

Die Prüfgasaufgabe erfolgte mittels einem METAS-kalibrierten Ozon-Bezugsnormal [5] mit Analysatorteil über 5 Stufen (Nullpunkt und 4 Stoffmengenanteile an Ozon im Bereich 22 – 110 nmol/mol).

Tab. 4 Bezugsnormal Ozon

| Gerät | Gerätetyp | Serien-Nr. | Jahrgang |
|-------------------|-------------------------|------------|----------|
| Ozon-Bezugsnormal | Horiba APOA 370 CE OZGU | CHTTF316 | 2009 |

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

$$O_{3\ \text{Stufe } i}^{\text{Referenzgerät}} = \overline{O_3}^{\text{Referenzgerät, Stufe } i} - \overline{O_3}^{\text{Referenzgerät, Nullpunkt}}$$

$$O_{3\ \text{Stufe } i}^{\text{Prüfling}} = \overline{O_3}^{\text{Prüfling, Stufe } i} - \overline{O_3}^{\text{Prüfling, Nullpunkt}}$$

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

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

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

3.4 Flussüberprüfung Digital HVS

Die Flussüberprüfung erfolgte mit einem kalibrierten Turbinenradialradgaszähler [6]. 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 [3-7].

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

| Gerät | Vorgabe | erweiterte Unsicherheit |
|--|----------------|-------------------------|
| Inetronic PoPS (Stickstoffdioxid) | 48.3 nmol/mol | ± 0.7 nmol/mol |
| Horiba APOA 370 CE 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 M4201816G | 6015.2 Nml/min | ± 36.0 Nml/min |
| Bronkhorst Massenflussregler M4201816H | 20.04 Nml/min | ± 0.18 Nml/min |
| Bronkhorst Massenflussregler M4201816H | 40.14 Nml/min | ± 0.28 Nml/min |
| Turbinenradialradgaszähler GWF G25 | Ablesung | ± 0.2% |

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 (< 3 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 andernorts üblichen 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 [8, 9].

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

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

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 der Regressionsgeraden b) und der Unsicherheiten des Bezugsnormals und des zur Kalibration des Prüflings verwendeten Normals.

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

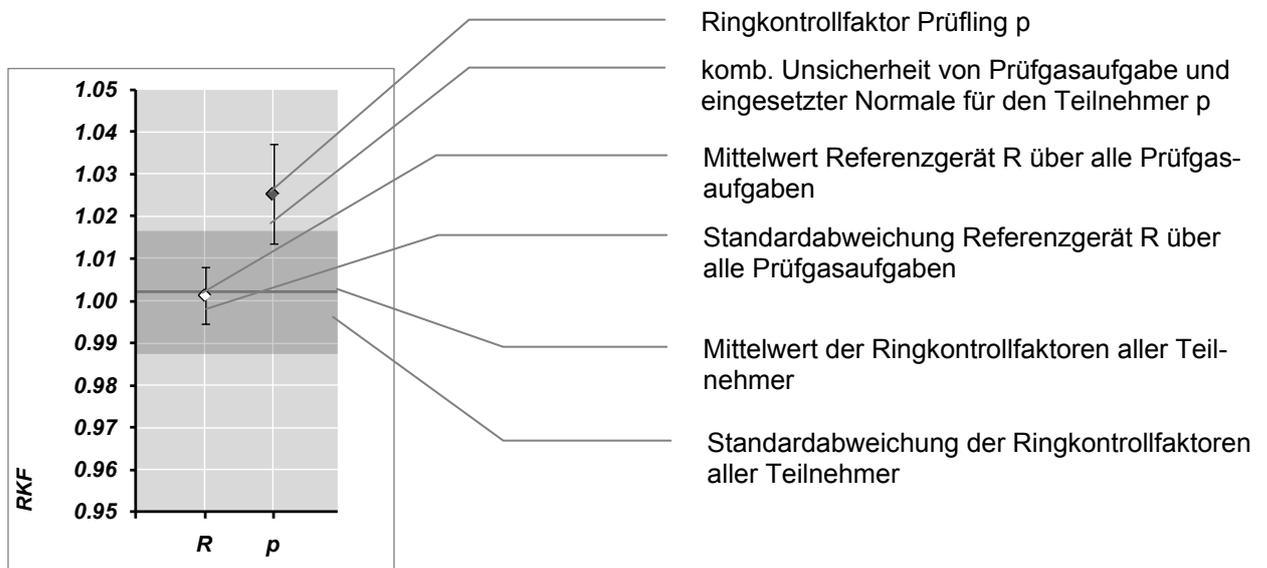


Abb. 3 Erläuterungsschema grafische Darstellung Ringkontrollfaktoren

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 ($u_{Null} = 0.5 \text{ nmol/mol}$), beim Referenzgerät die Standardabweichung der Nullpunkte aller Prüfgasaufgaben.

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

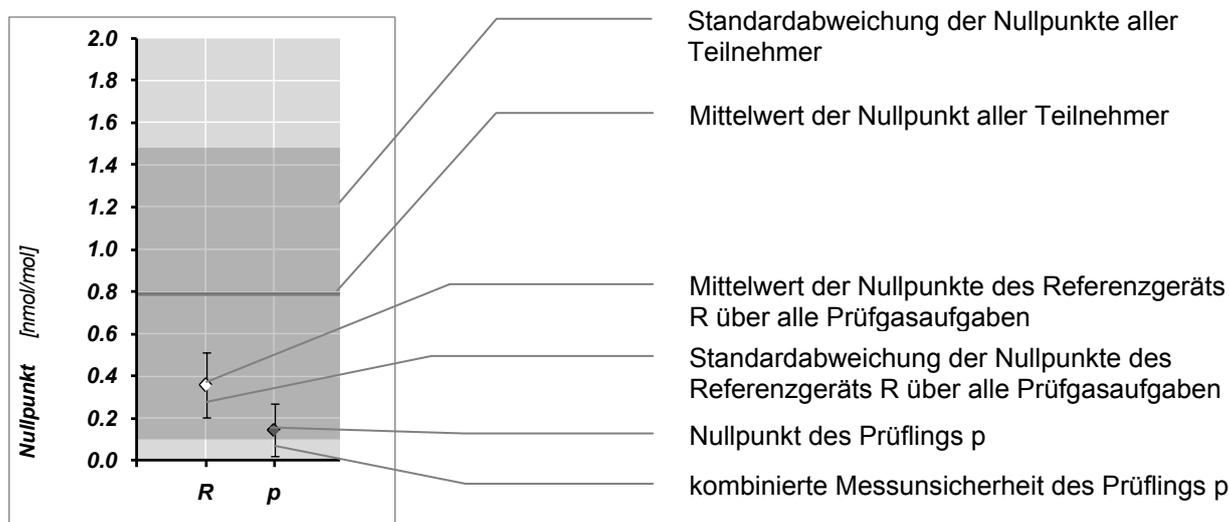


Abb. 4 Erläuterungsschema grafische Darstellung Nullpunkte

4.2 Vergleichsmessungen

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

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

Bestimmtheitsmass r^2

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.

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

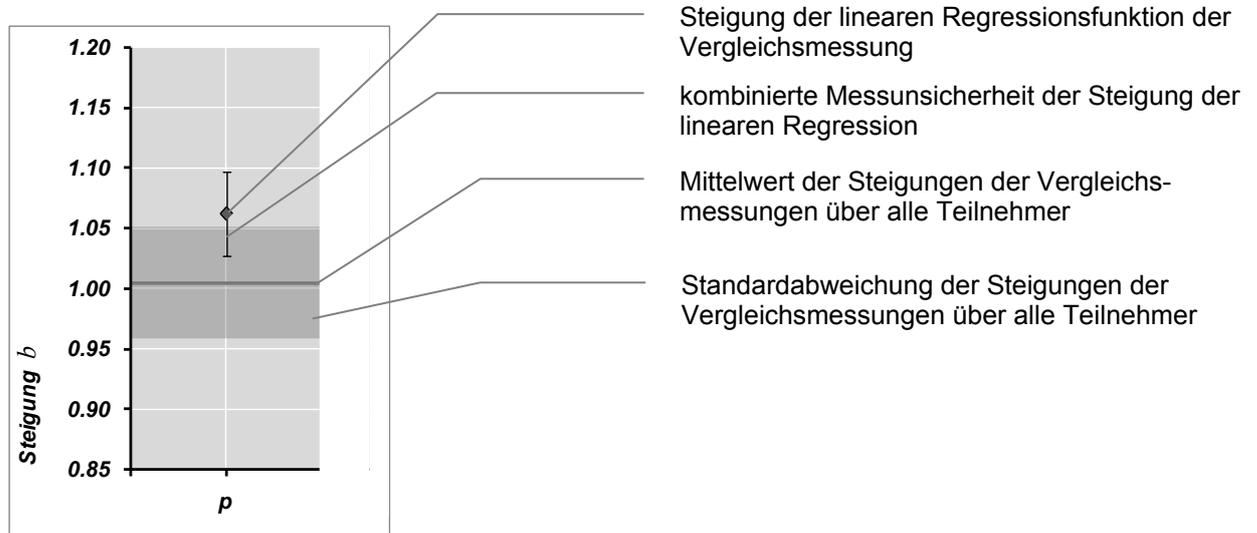


Abb. 5 Erläuterungsschema grafische Darstellung Steigungen der Vergleichsmessungen

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

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

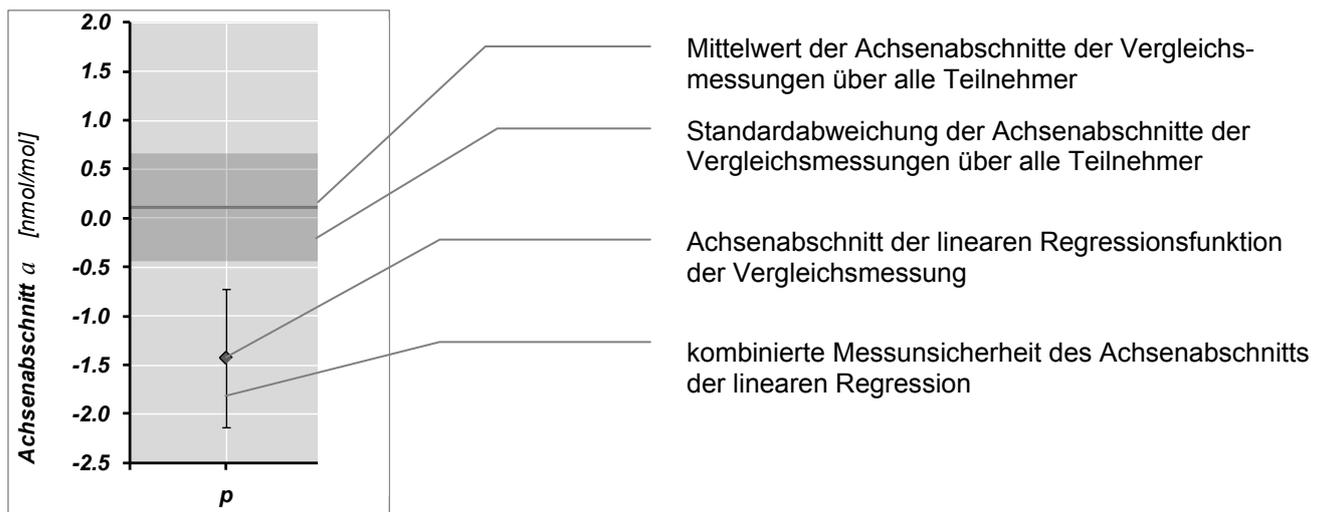


Abb. 6 Erläuterungsschema grafische Darstellung Achsenabschnitte der Vergleichsmessungen

5 Resultate

5.1 Prüfgasaufgaben

Stickstoffmonoxid

Tab. 6 Resultate der Prüfgasaufgabe Stickstoffmonoxid

| Stations- code | Nullpunkt [nmol/mol] | $u_{\text{Nullpunkt}}$ [nmol/mol] | RKF | u_{RKF} |
|---------------------------|---------------------------------|---|--------------|------------------------------------|
| R | 0.36 | 0.15 | 1.001 | 0.007 |
| 1 | 0.14 | 0.52 | 1.025 | 0.012 |
| 2 | 0.32 | 0.51 | 1.009 | 0.012 |
| 3 | 0.66 | 0.50 | 1.013 | 0.012 |
| 4 | 0.48 | 0.51 | 1.018 | 0.012 |
| 5 | 1.75 | 0.65 | 1.007 | 0.026 |
| 6 | 1.05 | 0.60 | 1.026 | 0.012 |
| 7 | 0.37 | 0.52 | 1.018 | 0.012 |
| 8 | 0.63 | 0.56 | 0.990 | 0.011 |
| 9 | 0.52 | 0.51 | 0.997 | 0.011 |
| 10 | 0.60 | 0.51 | 1.000 | 0.012 |
| 11 | 0.49 | 0.53 | 0.989 | 0.011 |
| 12 | 0.84 | 0.52 | 0.964 | 0.011 |
| 13 | 3.07 | 0.91 | 0.995 | 0.013 |
| 14 | 0.57 | 0.52 | 1.000 | 0.010 |
| 15 | 0.64 | 0.59 | 0.998 | 0.009 |
| 16 | 0.15 | 0.58 | 1.006 | 0.012 |
| 17 | 0.41 | 0.62 | 0.987 | 0.012 |
| 18 | 0.38 | 0.51 | 1.009 | 0.011 |
| 19 | 0.53 | 0.54 | 1.005 | 0.009 |
| 20 | 0.72 | 0.57 | 0.989 | 0.012 |
| 21 | 1.81 | 0.67 | 0.996 | 0.012 |
| Mittelwert | 0.77 | | 1.002 | |
| Stdabw. | 0.68 | | 0.014 | |

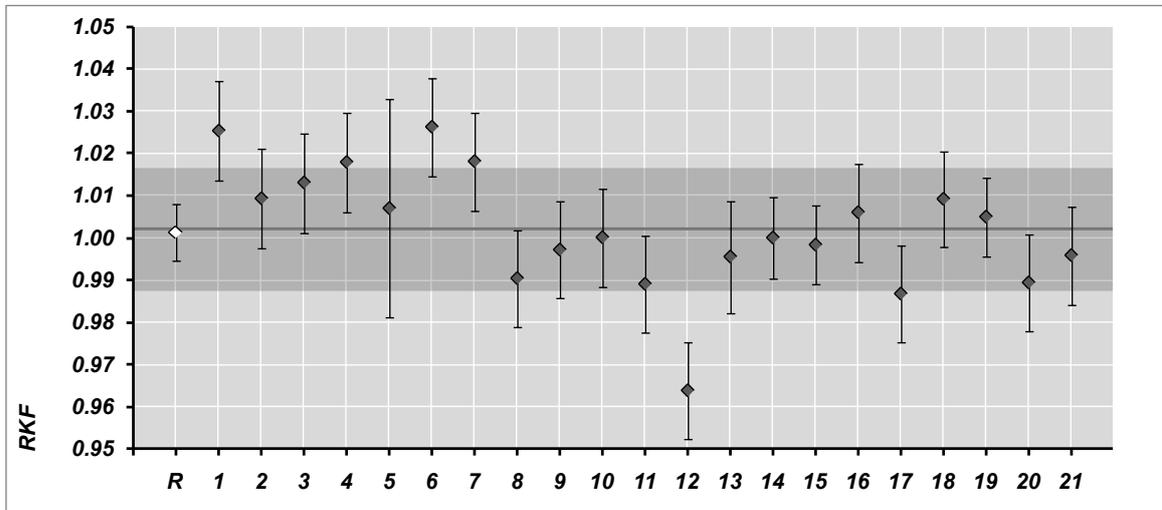


Abb. 7 Ringkontrollfaktoren Stickstoffmonoxid

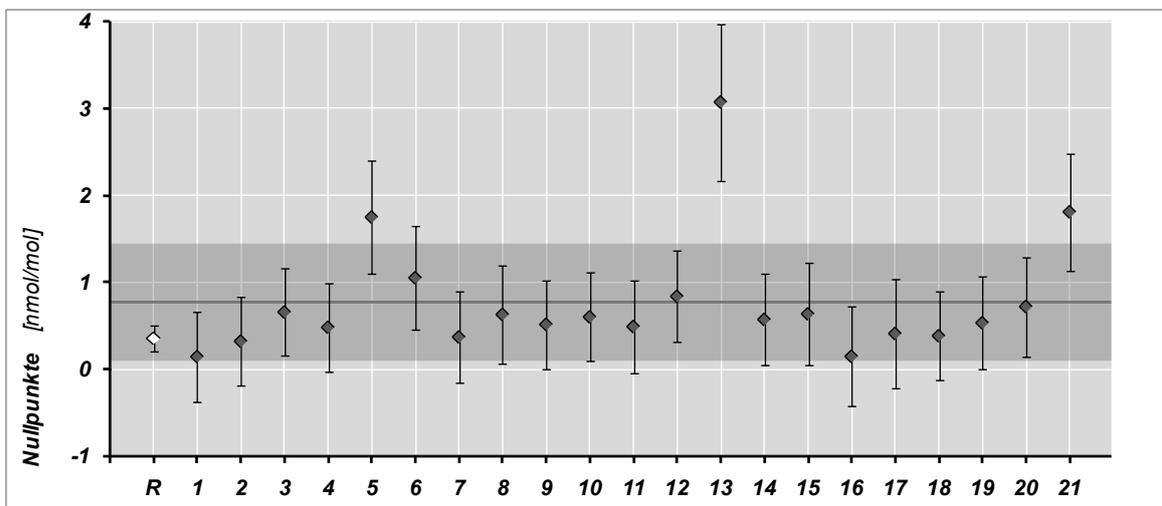


Abb. 8 Nullpunkte der Prüfgasaufgabe Stickstoffmonoxid

Bemerkungen:

- Prüfling 5* erhöhte Unsicherheit des Ringkontrollfaktors bedingt durch das auf der Messstation eingesetzte Normal.
relativ hoher Nullpunkt
- Prüfling 12* Abweichung des Ringkontrollfaktors ausserhalb der Toleranzen der eingesetzten Kalibrationsmittel
- Prüfling 13* hoher Nullpunkt mit aussergewöhnlich stark streuenden Daten
- Prüfling 21* relativ hoher Nullpunkt

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 | -0.10 | 0.27 | 0.974 | 0.013 | - | - |
| 1 | -2.14 | 0.54 | 1.056 | 0.015 | 1.041 | 0.015 |
| 2 | -0.14 | 0.51 | 0.983 | 0.013 | 1.012 | 0.014 |
| 3 | -0.28 | 0.51 | 0.944 | 0.015 | 0.981 | 0.015 |
| 4 | -0.01 | 0.52 | 0.996 | 0.014 | 1.022 | 0.015 |
| 5 | -0.06 | 0.65 | 0.986 | 0.031 | 1.016 | 0.031 |
| 6 | 0.60 | 0.53 | 0.968 | 0.014 | 1.013 | 0.015 |
| 7 | -0.48 | 0.53 | 1.021 | 0.009 | 1.037 | 0.010 |
| 8 | -0.09 | 0.57 | 0.959 | 0.014 | 0.976 | 0.015 |
| 9 | -0.45 | 0.52 | 0.998 | 0.014 | 1.031 | 0.015 |
| 10 | 0.17 | 0.51 | 0.967 | 0.013 | 1.006 | 0.014 |
| 11 | -0.29 | 0.52 | 0.962 | 0.013 | 0.984 | 0.014 |
| 12 | -0.03 | 0.52 | 0.924 | 0.013 | 0.942 | 0.014 |
| 13 | 2.22 | 0.72 | 0.904 | 0.020 | 0.976 | 0.021 |
| 14 | 0.34 | 0.52 | 0.946 | 0.012 | 0.981 | 0.013 |
| 15 | 0.21 | 0.56 | 0.964 | 0.014 | 0.996 | 0.014 |
| 16 | 0.97 | 0.56 | 0.963 | 0.014 | 1.009 | 0.015 |
| 17 | 0.42 | 0.64 | 0.962 | 0.020 | 0.997 | 0.021 |
| 18 | -0.32 | 0.50 | 0.959 | 0.013 | 0.981 | 0.014 |
| 19 | 0.41 | 0.50 | 0.951 | 0.011 | 0.981 | 0.012 |
| 20 | -0.50 | 0.59 | 0.975 | 0.015 | 0.994 | 0.016 |
| 21 | 0.53 | 0.52 | 0.973 | 0.013 | 0.999 | 0.014 |
| Mittelwert | 0.05 | | 0.970 | | 0.999 | |
| Stdabw. | 0.79 | | 0.032 | | 0.024 | |

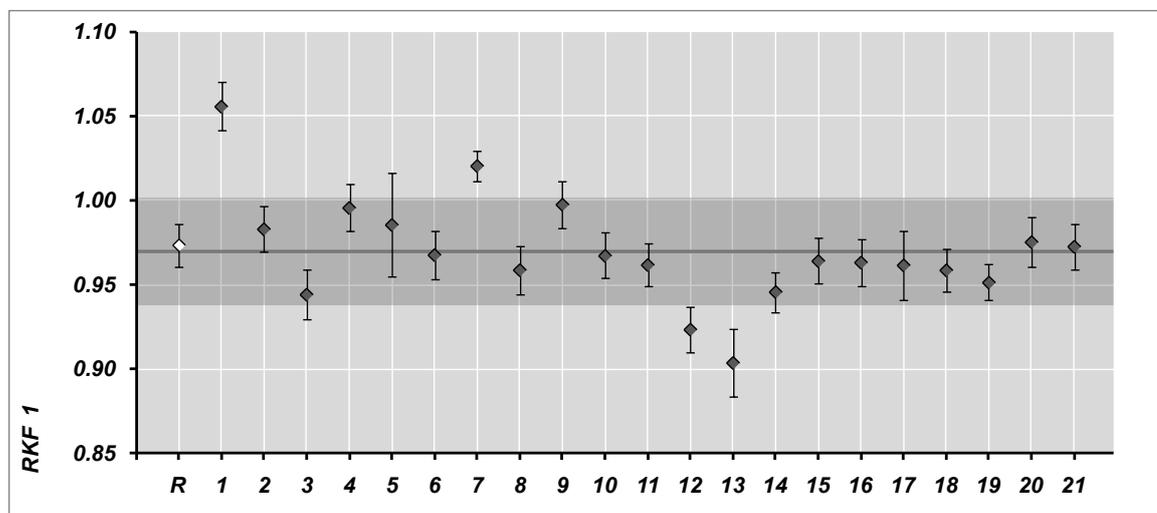


Abb. 9 Ringkontrollfaktoren RKF bezogen auf das Bezugsnormal

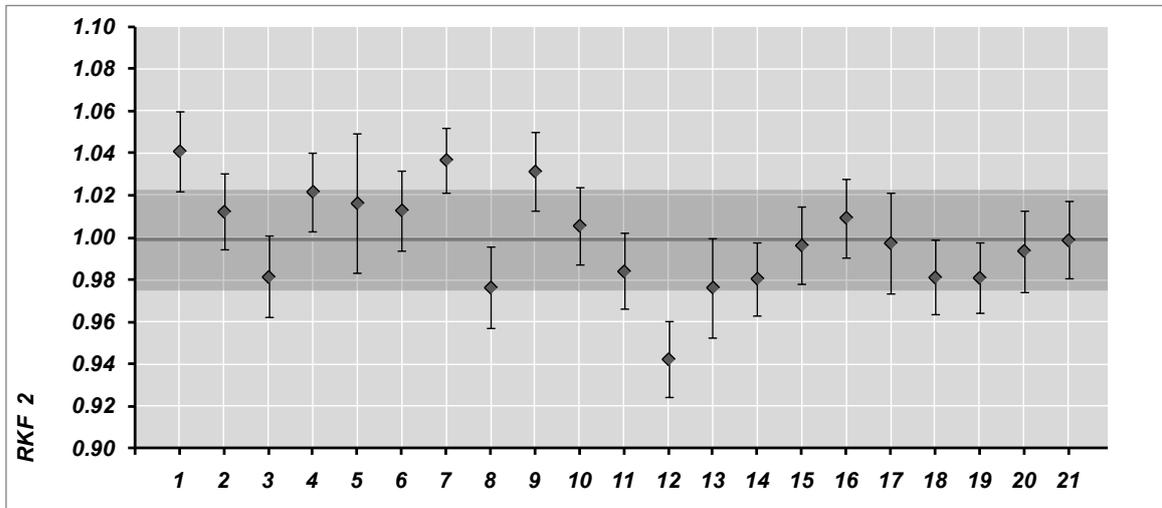


Abb. 10 Ringkontrollfaktoren RKF in Bezug zum Referenzgerät

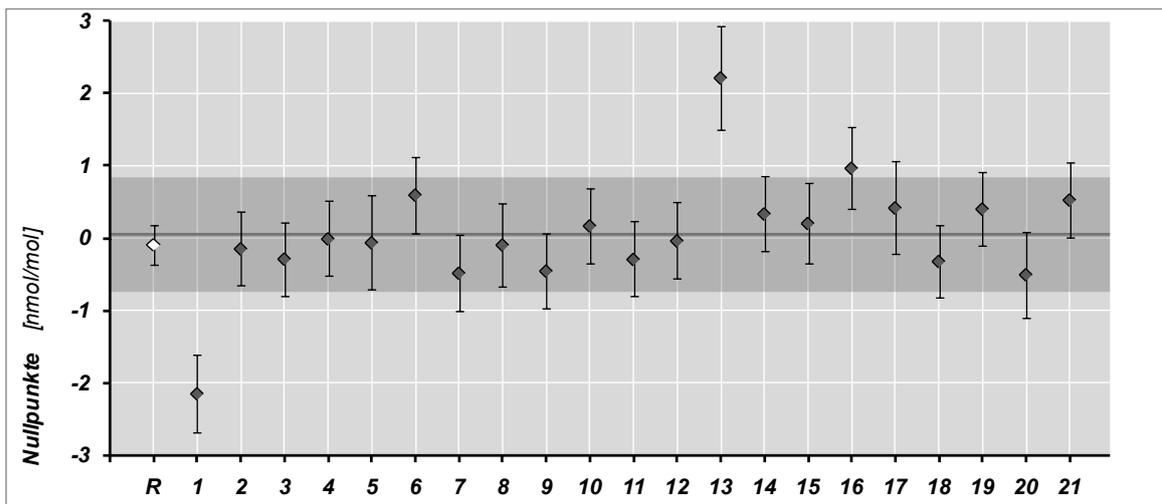


Abb. 11 Nullpunkte der Prüfgasaufgabe Stickstoffdioxid

Bemerkungen

- Prüfling 1* deutlich negativer Nullpunkt. Möglicherweise geringer Anteil Stickstoffdioxid im Gebrauchsnorm der Messstation
- Prüfling 5* erhöhte Unsicherheit des Ringkontrollfaktors bedingt durch das auf der Messstation eingesetzte Normal
- Prüfling 12* Abweichung des Ringkontrollfaktors ausserhalb der Toleranzen der eingesetzten Kalibrationsmittel
- Prüfling 13* hoher Nullpunkt

Ozon

Tab. 8 Resultate der Prüfgasaufgabe Ozon

| Stations- code | Nullpunkt [nmol/mol] | $u_{\text{Nullpunkt}}$ [nmol/mol] | RKF | u_{RKF} |
|-------------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------|------------------|
| R | 0.16 | 0.19 | 0.999 | 0.015 |
| 1 | 0.14 | 0.53 | 1.023 | 0.020 |
| 2 | 0.50 | 0.54 | 1.032 | 0.020 |
| 3 | 0.18 | 0.51 | 1.025 | 0.020 |
| 4 | -0.31 | 0.51 | 1.019 | 0.020 |
| 5 | -0.25 | 0.50 | 1.059 | 0.020 |
| 6 | 0.88 | 0.55 | 1.009 | 0.022 |
| 7 | -0.59 | 0.50 | 0.982 | 0.020 |
| 8 | -0.23 | 0.51 | 1.005 | 0.022 |
| 9 | 0.39 | 0.66 | 1.011 | 0.022 |
| 10 | 0.40 | 0.51 | 1.016 | 0.020 |
| 11 | - | - | - | - |
| 12 | 0.21 | 0.51 | 1.036 | 0.020 |
| 13 | 1.23 | 0.72 | 1.018 | 0.022 |
| 14 | - | - | - | - |
| 15 | 0.17 | 0.51 | 1.000 | 0.020 |
| 16 | 0.06 | 0.51 | 1.012 | 0.016 |
| 17 | -0.58 | 0.53 | 1.038 | 0.017 |
| 18 | 0.50 | 0.52 | 1.000 | 0.020 |
| 19 | 0.53 | 0.52 | 1.010 | 0.020 |
| 20 | 0.06 | 0.51 | 0.994 | 0.022 |
| 21 | 0.55 | 0.52 | 1.013 | 0.023 |
| Mittelwert | 0.20 | | 1.016 | |
| Stdabw. | 0.47 | | 0.018 | |

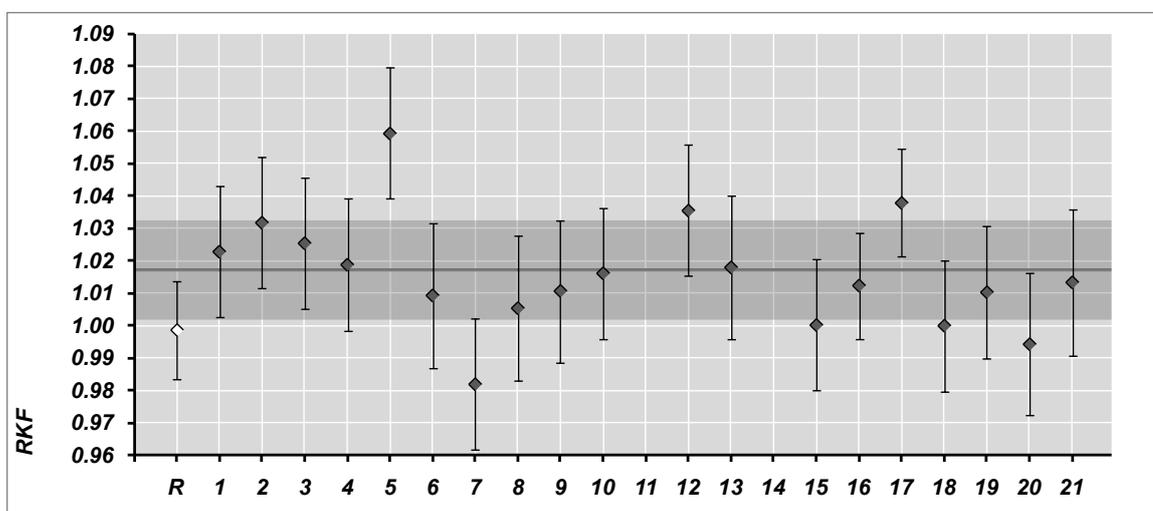


Abb. 12 Ringkontrollfaktoren RKF im Vergleich zum Bezugsnormal

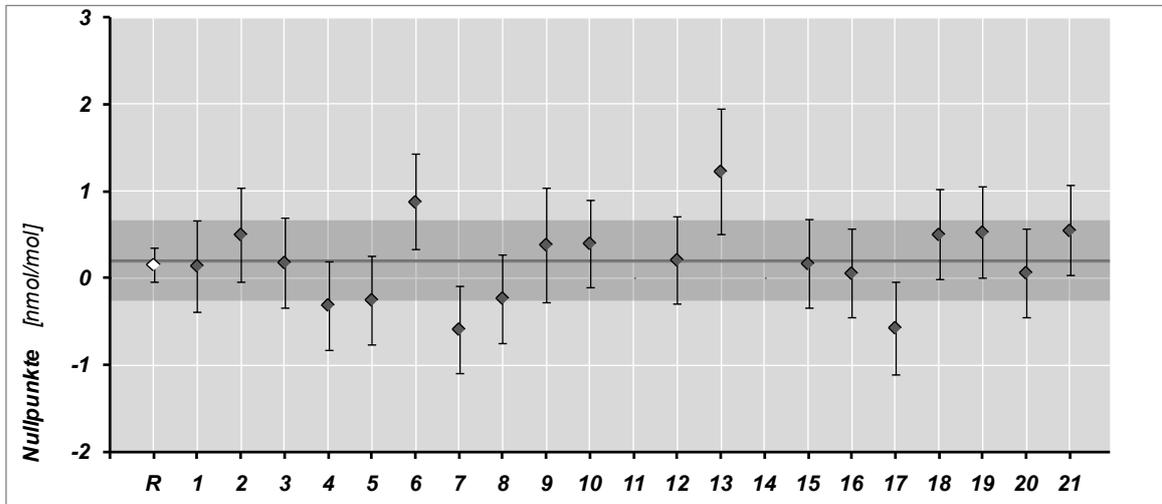


Abb. 13 Nullpunkte der Ozon Prüfgasaufgabe

Bemerkungen

- Allgemein* systematische Abweichung zwischen Bezugsnormal der Ringkontrolle und den ermittelten Ringkontrollfaktoren. Die Ursache ist unklar und mögliche weitergehende Abklärungen sind zu diskutieren.
- Prüfling 5* deutliche Abweichung des Ringkontrollfaktors zum Soll
- Prüfling 7* tiefer Nullpunkt
- Prüfling 9* starke Streuung der Daten des Nullpunkts
- Prüfling 13* starke Streuung der Daten des Nullpunkts
- Prüfling 17* tiefer Nullpunkt

5.2 Flussüberprüfung Digital HVS

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

| Stations-code | Fluss [l/min] | u_{Fluss} [l/min] | RKF | u_{RKF} |
|-------------------|---------------|---------------------|--------------|-----------|
| 1 | 499.4 | 1.3 | 0.999 | 0.011 |
| 2 | - | - | - | - |
| 3 | 494.9 | 0.4 | 0.990 | 0.009 |
| 4 | 502.2 | 0.5 | 1.004 | 0.009 |
| 5 | - | - | - | - |
| 6 | - | - | - | - |
| 7 | - | - | - | - |
| 8 | 497.9 | 2.2 | 0.996 | 0.013 |
| 9 | 494.3 | 0.2 | 0.989 | 0.009 |
| 10 | 501.0 | 0.5 | 1.002 | 0.010 |
| 11 | 500.0 | 0.4 | 1.000 | 0.009 |
| 12 | 508.4 | 0.2 | 1.017 | 0.009 |
| 13 | - | - | - | - |
| 14 | 496.5 | 0.3 | 0.993 | 0.009 |
| 14b | 490.2 | 0.3 | 0.980 | 0.009 |
| 15 | 494.8 | 0.9 | 0.990 | 0.010 |
| 16 | 509.5 | 0.6 | 1.019 | 0.010 |
| 17 | 512.4 | 0.7 | 1.025 | 0.010 |
| 18 | 496.3 | 0.6 | 0.993 | 0.010 |
| 19 | 510.1 | 1.3 | 1.020 | 0.011 |
| 20 | 493.9 | 0.7 | 0.988 | 0.010 |
| 21 | 500.2 | 0.5 | 1.000 | 0.010 |
| Mittelwert | 500.1 | | 1.000 | |
| Stdabw. | 6.5 | | 0.013 | |

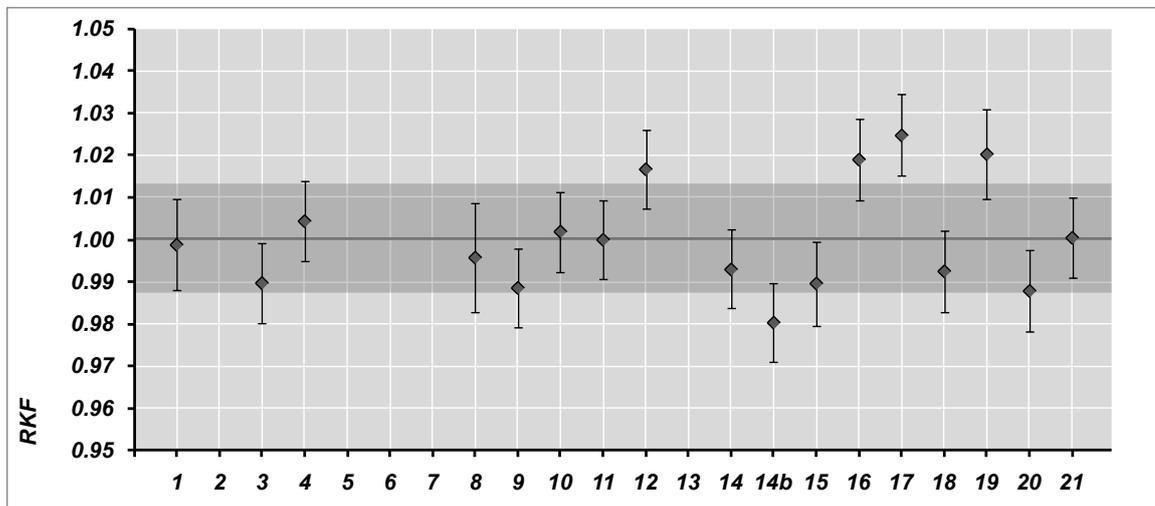


Abb. 14 Ringkontrollfaktoren RKF der Flussüberprüfungen Digital HVS

Bemerkungen

| | |
|---------------------|---|
| <i>Prüfling 12</i> | leichte Abweichung des Ringkontrollfaktors zum Soll |
| <i>Prüfling 14b</i> | leichte Abweichung des Ringkontrollfaktors zum Soll |
| <i>Prüfling 16</i> | leichte Abweichung des Ringkontrollfaktors zum Soll |
| <i>Prüfling 17</i> | leichte Abweichung des Ringkontrollfaktors zum Soll |
| <i>Prüfling 19</i> | leichte Abweichung des Ringkontrollfaktors zum Soll |

5.3 Zusammenfassung und Vergleichsstandardabweichungen

Stickstoffmonoxid ($n=10, p=21$)

| | | | | |
|--|----------|-------------|---------------|---------------|
| Soll Stoffmengenanteil | nmol/mol | 0.00 | 166.40 | 331.40 |
| Standardunsicherheit | nmol/mol | 0.50 | 0.92 | 1.83 |
| rel. Standardunsicherheit | % | - | 0.55 | 0.55 |
| Mittelwert Referenzgerät | nmol/mol | 0.36 | 166.94 | 331.74 |
| Standardunsicherheit | nmol/mol | 0.15 | 0.75 | 1.21 |
| Minimalwert | nmol/mol | -0.04 | 165.94 | 330.07 |
| Maximalwert | nmol/mol | 0.59 | 168.49 | 334.23 |
| Mittelwert Prüflinge | nmol/mol | 0.77 | 166.44 | 332.28 |
| Stdabweichung Prüflinge | nmol/mol | 0.68 | 2.54 | 4.81 |
| Minimalwert | nmol/mol | 0.14 | 160.02 | 319.64 |
| Maximalwert | nmol/mol | 3.07 | 170.22 | 340.49 |
| s_r | nmol/mol | 0.33 | 0.42 | 0.57 |
| s_L | nmol/mol | 0.67 | 2.53 | 4.81 |
| Vergleichsstdabweichung s_R | nmol/mol | 0.75 | 2.57 | 4.85 |
| in % des Mittelwerts Prüflinge | % | - | 1.54 | 1.46 |
| Vertrauensbereich 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$) | nmol/mol | 1.56 | 5.34 | 10.08 |
| in % des Mittelwerts Prüflinge | % | - | 3.21 | 3.03 |

Stickstoffdioxid ($n=10, p=21$) (Details bez. Differenzen zum Bezugsnormale siehe A4)

| | | | |
|--|----------|--------------|--------------|
| Soll Stoffmengenanteil | nmol/mol | 0.00 | 48.33 |
| Standardunsicherheit | nmol/mol | 0.50 | 0.36 |
| rel. Unsicherheit | % | - | 0.75 |
| Mittelwert Referenzgerät | nmol/mol | -0.10 | 46.96 |
| Standardunsicherheit | nmol/mol | 0.27 | 0.32 |
| Minimalwert | nmol/mol | -0.53 | 46.22 |
| Maximalwert | nmol/mol | 0.44 | 47.60 |
| Mittelwert Prüflinge | nmol/mol | 0.05 | 46.91 |
| Stdabweichung Prüflinge | nmol/mol | 0.79 | 1.08 |
| Minimalwert | nmol/mol | -2.14 | 44.60 |
| Maximalwert | nmol/mol | 2.22 | 48.89 |
| s_r | nmol/mol | 0.26 | 0.38 |
| s_L | nmol/mol | 0.79 | 1.07 |
| Vergleichsstdabweichung s_R | nmol/mol | 0.83 | 1.14 |
| in % des Mittelwerts Prüflinge | % | - | 2.42 |
| Vertrauensbereich 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$) | nmol/mol | 1.73 | 2.36 |
| in % des Mittelwerts Prüflinge | % | - | 5.04 |

Ozon (n=10, p=19)

| | | | | | | |
|--|----------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Soll Stoffmengenanteil | nmol/mol | 0.00 | 23.65 | 47.72 | 72.21 | 96.20 |
| Standardunsicherheit | nmol/mol | 0.50 | 1.22 | 1.52 | 1.93 | 2.39 |
| rel. Standardunsicherheit | % | - | 5.15 | 3.19 | 2.68 | 2.48 |
| Mittelwert Referenzgerät | nmol/mol | 0.16 | 23.83 | 47.65 | 72.25 | 96.13 |
| Standardunsicherheit | nmol/mol | 0.19 | 0.16 | 0.25 | 0.40 | 0.47 |
| Minimalwert | nmol/mol | -0.16 | 23.50 | 47.29 | 71.64 | 95.49 |
| Maximalwert | nmol/mol | 0.61 | 24.21 | 48.14 | 73.00 | 96.98 |
| Mittelwert Prüflinge | nmol/mol | 0.20 | 24.12 | 48.46 | 73.30 | 97.78 |
| Stdabweichung Prüflinge | nmol/mol | 0.47 | 0.53 | 0.86 | 1.29 | 1.65 |
| Minimalwert | nmol/mol | -0.59 | 23.18 | 47.01 | 70.87 | 94.42 |
| Maximalwert | nmol/mol | 1.23 | 25.21 | 50.59 | 76.51 | 101.84 |
| s_r | nmol/mol | 0.20 | 0.29 | 0.28 | 0.29 | 0.30 |
| s_L | nmol/mol | 0.46 | 0.53 | 0.85 | 1.29 | 1.64 |
| Vergleichsstdabweichung s_R | nmol/mol | 0.50 | 0.60 | 0.90 | 1.32 | 1.67 |
| in % des Mittelwerts Prüflinge | % | - | 2.48 | 1.86 | 1.80 | 1.71 |
| Vertrauensbereich 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$) | nmol/mol | 1.05 | 1.25 | 1.87 | 2.74 | 3.48 |
| in % des Mittelwerts Prüflinge | % | - | 5.17 | 3.86 | 3.74 | 3.56 |

Durchfluss HVS (n=5, p=17)

| | | |
|--|-------|---------------|
| Sollfluss | l/min | 500.00 |
| Standardunsicherheit | l/min | 1.00 |
| rel. Standardunsicherheit | % | 0.20 |
| Mittelwert Prüflinge | l/min | 500.12 |
| Standardunsicherheit | l/min | 6.49 |
| Minimalwert | l/min | 490.17 |
| Maximalwert | l/min | 512.39 |
| s_r | l/min | 0.87 |
| s_L | l/min | 6.51 |
| Vergleichsstdabweichung s_R | l/min | 6.56 |
| in % des Mittelwerts Prüflinge | % | 1.31 |
| Vertrauensbereich 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$) | l/min | 13.61 |
| in % des Mittelwerts Prüflinge | % | 2.72 |

5.4 Vergleichsmessungen

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] |
|-------------------|--------------|----------------------|------------------------|------------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| 1 | 1.062 | 0.029 | -1.43 | 0.71 | 0.989 | 4.8 | 3.7 |
| 2 | 0.978 | 0.020 | 0.21 | 0.71 | 0.992 | 14.1 | 14.0 |
| 3 | 1.043 | 0.046 | 0.07 | 0.72 | 0.965 | 7.8 | 8.2 |
| 4 | 0.946 | 0.046 | 0.37 | 0.71 | 0.991 | 12.4 | 12.1 |
| 5 | 1.048 | 0.048 | -0.07 | 0.71 | 0.996 | 7.1 | 7.4 |
| 6 | 1.094 | 0.095 | -0.01 | 0.71 | 0.988 | 4.1 | 4.4 |
| 7 | 1.070 | 0.063 | -0.30 | 0.71 | 0.977 | 6.7 | 6.9 |
| 8 | 0.992 | 0.013 | 0.05 | 0.71 | 1.000 | 13.5 | 13.5 |
| 9 | 1.034 | 0.036 | 0.01 | 0.71 | 0.997 | 13.4 | 13.9 |
| 10 | 0.954 | 0.041 | 0.29 | 0.71 | 0.997 | 19.8 | 19.2 |
| 11 | 0.966 | 0.043 | -0.30 | 0.71 | 1.000 | 22.3 | 21.3 |
| 12 | 0.938 | 0.054 | 0.38 | 0.71 | 0.999 | 11.8 | 11.4 |
| 13 | 0.956 | 0.024 | 0.92 | 0.71 | 0.985 | 6.6 | 7.2 |
| 14 | 0.973 | 0.012 | 1.00 | 0.72 | 0.996 | 25.0 | 25.4 |
| 15 | 0.985 | 0.011 | 0.63 | 0.71 | 0.998 | 21.4 | 21.7 |
| 16 | 1.028 | 0.035 | 0.21 | 0.71 | 0.999 | 13.0 | 13.6 |
| 17 | 1.053 | 0.052 | -0.09 | 0.71 | 0.999 | 18.3 | 19.2 |
| 18 | 1.036 | 0.022 | -0.71 | 0.71 | 0.989 | 7.1 | 6.6 |
| 19 | 0.965 | 0.018 | 0.85 | 0.71 | 0.995 | 6.8 | 7.4 |
| 20 | 1.003 | 0.012 | 0.05 | 0.71 | 0.996 | 13.1 | 13.2 |
| 21 | 0.980 | 0.019 | 0.19 | 0.71 | 0.996 | 11.7 | 11.7 |
| Mittelwert | 1.005 | | 0.11 | | | | |
| Stdabw. | 0.046 | | 0.55 | | | | |

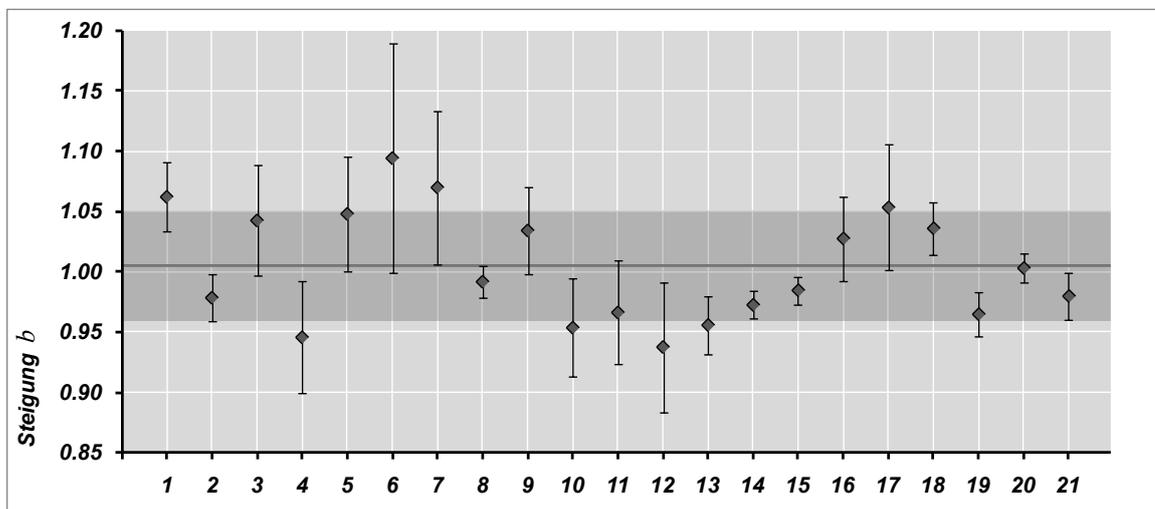


Abb. 15 Steigungen der Regressionsgeraden

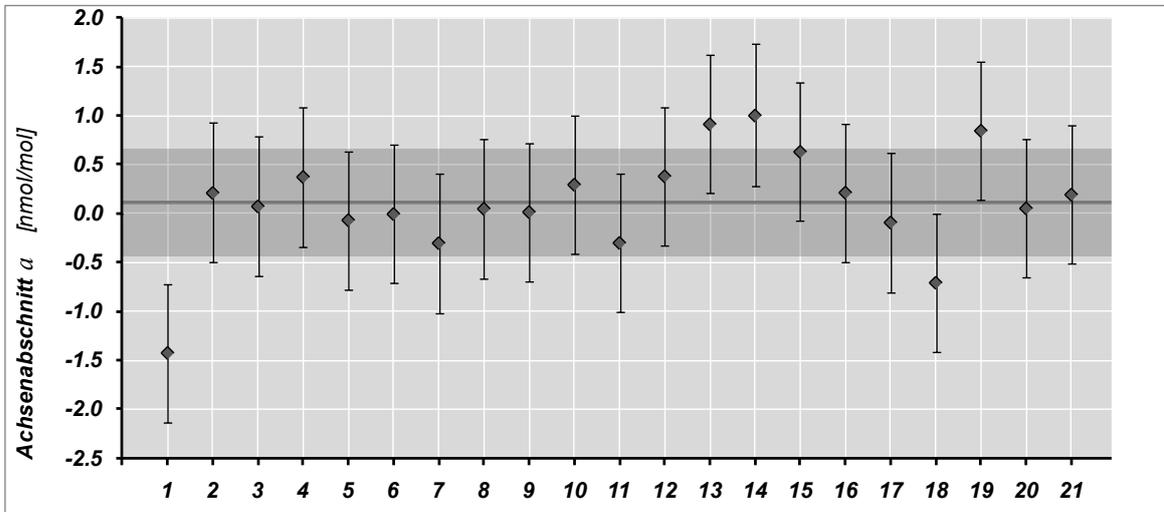


Abb. 16 Achsenabschnitte der Regressionsgeraden

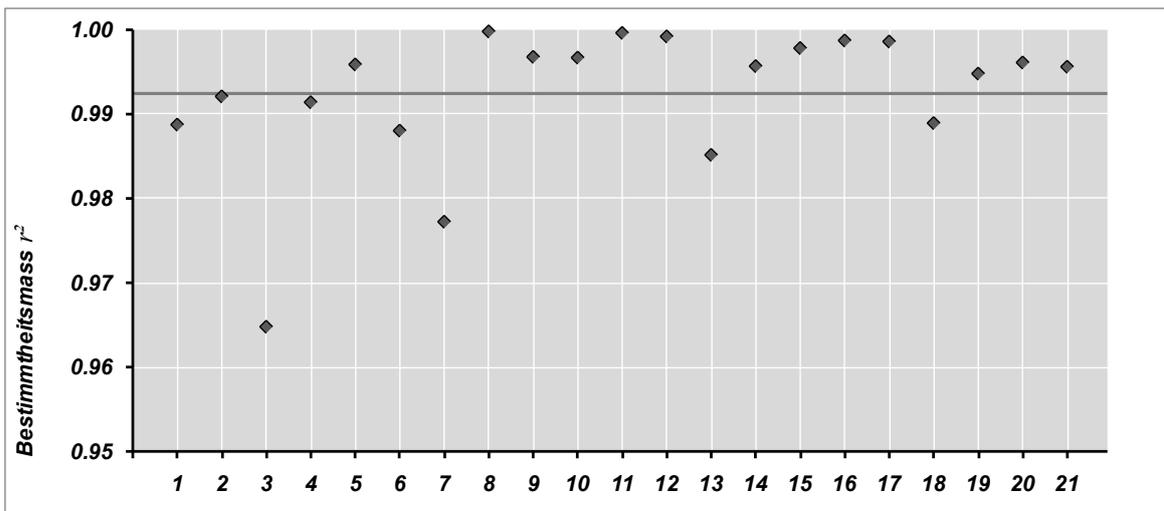


Abb. 17 Bestimmtheitsmasse der Korrelationsfunktionen

Bemerkungen

- Prüfling 1* deutlich negativer Achsenabschnitt (siehe Prüfgasaufgabe Stickstoffdioxid)
- Prüfling 3* übermäßig starke Streuung der Regressionsdaten
- Prüfling 7* übermäßig starke Streuung der Regressionsdaten

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] |
|-------------------|--------------|-------|-------------------|---------------------|-------|------------------------|------------------------|
| 1 | 1.037 | 0.038 | -0.30 | 0.71 | 0.999 | 25.5 | 26.1 |
| 2 | 1.035 | 0.052 | 0.79 | 0.71 | 0.998 | 17.2 | 18.6 |
| 3 | 1.010 | 0.021 | -0.93 | 0.71 | 0.999 | 24.7 | 24.0 |
| 4 | 0.953 | 0.067 | -1.04 | 0.71 | 0.996 | 26.0 | 23.7 |
| 5 | 1.029 | 0.048 | 0.84 | 0.71 | 0.999 | 29.6 | 31.3 |
| 6 | 1.027 | 0.032 | -0.15 | 0.72 | 0.996 | 34.0 | 34.7 |
| 7 | 1.022 | 0.038 | 0.58 | 0.71 | 0.996 | 23.5 | 24.6 |
| 8 | 0.990 | 0.029 | -0.61 | 0.71 | 1.000 | 41.0 | 39.9 |
| 9 | 0.992 | 0.020 | 0.36 | 0.71 | 1.000 | 28.8 | 28.9 |
| 10 | 1.012 | 0.032 | 0.77 | 0.71 | 0.998 | 17.1 | 18.1 |
| 11 | - | - | - | - | - | - | - |
| 12 | 1.034 | 0.032 | -0.54 | 0.71 | 0.999 | 34.4 | 35.0 |
| 13 | 1.027 | 0.042 | 0.60 | 0.71 | 0.999 | 27.4 | 28.8 |
| 14 | - | - | - | - | - | - | - |
| 15 | 0.993 | 0.021 | 0.15 | 0.71 | 1.000 | 33.8 | 33.7 |
| 16 | 1.011 | 0.023 | -0.01 | 0.71 | 1.000 | 42.4 | 42.9 |
| 17 | 1.024 | 0.024 | -0.66 | 0.71 | 0.999 | 33.7 | 33.9 |
| 18 | 1.033 | 0.037 | -0.12 | 0.72 | 0.997 | 38.4 | 39.5 |
| 19 | 1.018 | 0.034 | 0.52 | 0.71 | 0.999 | 36.6 | 37.8 |
| 20 | 1.005 | 0.028 | -1.43 | 0.71 | 0.999 | 23.8 | 22.5 |
| 21 | 1.007 | 0.021 | -0.07 | 0.71 | 0.998 | 29.7 | 29.8 |
| Mittelwert | 1.014 | | -0.07 | | | | |
| Stdabw. | 0.021 | | 0.67 | | | | |

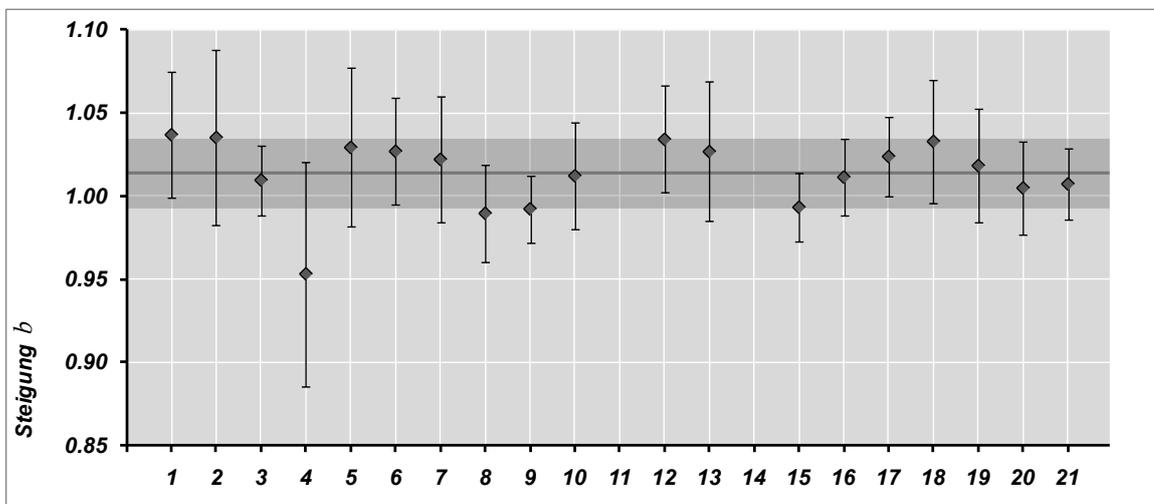


Abb. 18 Steigungen der Regressionsgeraden

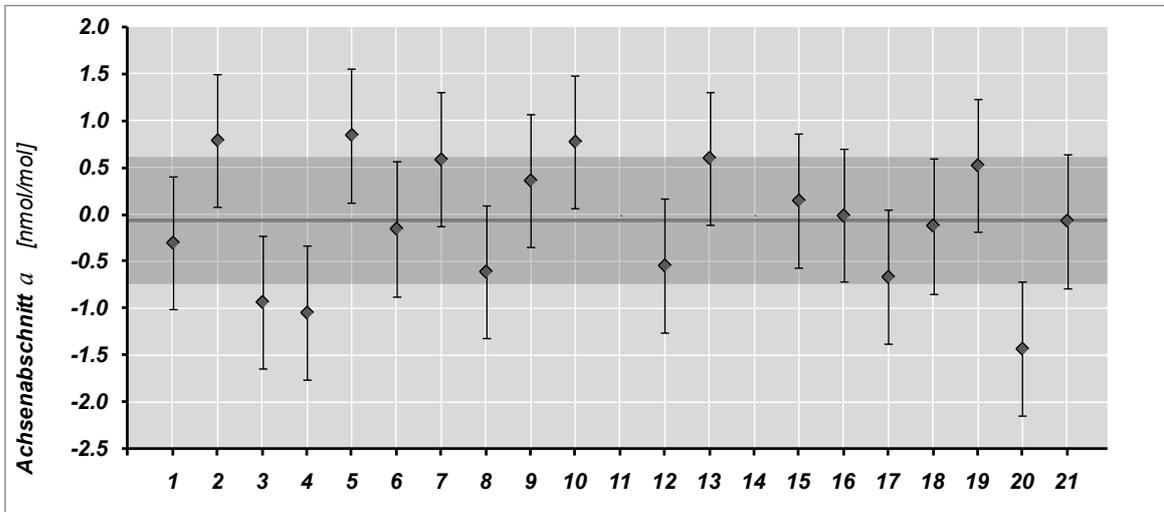


Abb. 19 Achsenabschnitte der Regressionsgeraden

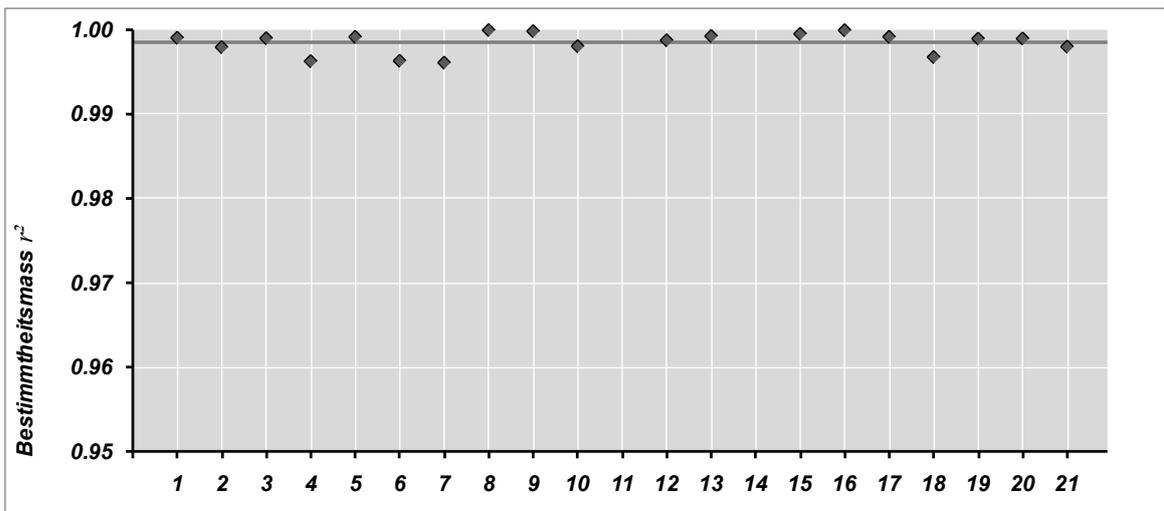


Abb. 20 Bestimmtheitsmasse der Korrelationsfunktionen

Bemerkungen

Allgemein im Mittel systematische Abweichung zwischen Referenzgerät und Prüflingen

Prüfling 4 übermäßig starke Streuung der Regressionsdaten und Minderbefund des Prüflings wahrscheinlich bedingt durch eine zu hohe Aufenthaltsdauer im Probenahmesystem

Feinstaub PM10

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] |
|-------------------|--------------|----------------------|---------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 1.023 | 0.016 | -1.91 | 0.95 | 0.990 | 12.0 | 10.4 |
| 2 | - | - | - | - | - | - | - |
| 3 | 0.518 | 0.441 | 2.04 | 2.23 | 0.530 | 8.5 | 6.4 |
| 4 | 1.078 | 0.055 | -1.17 | 1.43 | 0.967 | 12.2 | 12.0 |
| 5 | - | - | - | - | - | - | - |
| 6 | - | - | - | - | - | - | - |
| 7 | - | - | - | - | - | - | - |
| 8 | 1.359 | 0.329 | -1.50 | 3.63 | 0.973 | 15.6 | 19.7 |
| 9 | 0.979 | 0.018 | 0.13 | 0.81 | 0.998 | 15.9 | 15.7 |
| 10 | 0.759 | 0.170 | 3.52 | 2.06 | 0.896 | 13.1 | 13.2 |
| 11 | 0.585 | 0.353 | 3.08 | 1.57 | 0.935 | 17.6 | 13.4 |
| 12 | 1.028 | 0.043 | 0.72 | 0.74 | 0.999 | 16.6 | 17.8 |
| 13 | - | - | - | - | - | - | - |
| 14 | 0.900 | 0.086 | 0.74 | 2.16 | 0.943 | 18.3 | 17.2 |
| 15 | 1.135 | 0.114 | -1.05 | 2.54 | 0.937 | 15.6 | 16.6 |
| 16 | 1.046 | 0.029 | -3.79 | 3.18 | 0.958 | 24.5 | 21.8 |
| 17 | 0.862 | 0.150 | -0.59 | 1.11 | 0.985 | 15.9 | 13.1 |
| 18 | 0.968 | 0.019 | 0.68 | 1.30 | 0.989 | 21.2 | 21.2 |
| 19 | 0.998 | 0.023 | -1.05 | 1.57 | 0.978 | 15.6 | 14.5 |
| 20 | 0.856 | 0.140 | 0.18 | 2.73 | 0.947 | 18.3 | 15.9 |
| 21 | - | - | - | - | - | - | - |
| Mittelwert | 0.940 | | 0.00 | | | | |
| Stdabw. | 0.210 | | 1.92 | | | | |

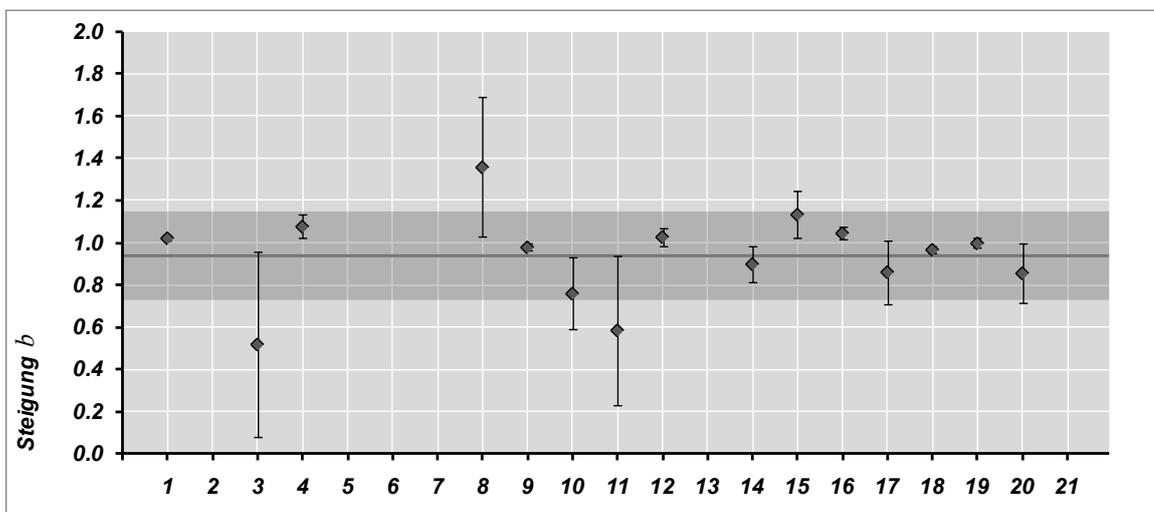


Abb. 21 Steigungen der Regressionsgeraden

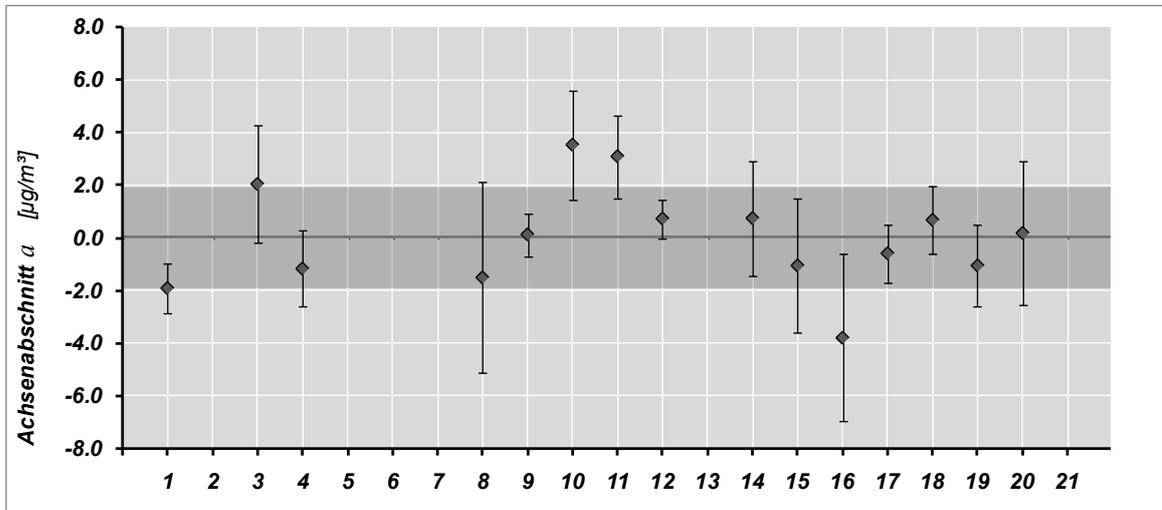


Abb. 22 Achsenabschnitte der Regressionsgeraden

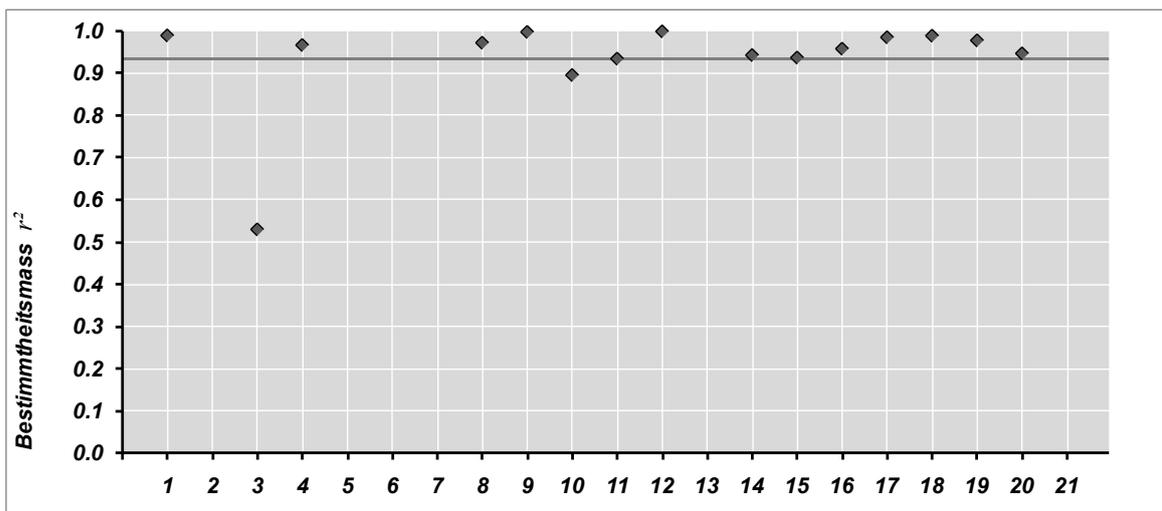


Abb. 23 Bestimmtheitsmasse der Korrelationsfunktionen

Bemerkungen

- Prüfling 3* sehr nahe beieinander liegende Datenpunkte \Rightarrow wenig aussagekräftig
- Prüfling 8* nur 3 Datenpunkte in Folge Fehlprogrammierung des Referenzgeräts \Rightarrow wenig aussagekräftig
- Prüfling 10* systematische Abweichungen zwischen Referenzgerät und Prüfling (Offset)
- Prüfling 11* systematische Abweichungen zwischen Referenzgerät und Prüfling (Offset und Steigung)
- Prüfling 16* systematische Abweichungen zwischen Referenzgerät und Prüfling (Offset)

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 [\#/cm^3] | Prüfling [\#/cm^3] |
|-------------------|--------------|-------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1 | - | - | - | - | - | - | - |
| 2 | - | - | - | - | - | - | - |
| 3 | - | - | - | - | - | - | - |
| 4 | - | - | - | - | - | - | - |
| 5 | - | - | - | - | - | - | - |
| 6 | - | - | - | - | - | - | - |
| 7 | - | - | - | - | - | - | - |
| 8 | 0.608 | 0.306 | 0.26 | 0.74 | 0.971 | 18147 | 11293 |
| 9 | - | - | - | - | - | - | - |
| 10 | - | - | - | - | - | - | - |
| 11 | 0.688 | 0.109 | 0.62 | 0.88 | 0.966 | 36831 | 25974 |
| 12 | 0.619 | 0.271 | 3.27 | 0.78 | 0.786 | 14205 | 12067 |
| 13 | - | - | - | - | - | - | - |
| 14 | 0.698 | 0.223 | 0.88 | 0.78 | 0.944 | 27536 | 20087 |
| 15 | - | - | - | - | - | - | - |
| 16 | - | - | - | - | - | - | - |
| 17 | 0.906 | 0.079 | -0.76 | 0.81 | 0.990 | 29171 | 25654 |
| 18 | - | - | - | - | - | - | - |
| 19 | - | - | - | - | - | - | - |
| 20 | - | - | - | - | - | - | - |
| 21 | 0.570 | 0.313 | 0.16 | 0.72 | 0.952 | 14350 | 8343 |
| Mittelwert | 0.681 | | 0.74 | | | | |
| Stdabw. | 0.120 | | 1.36 | | | | |

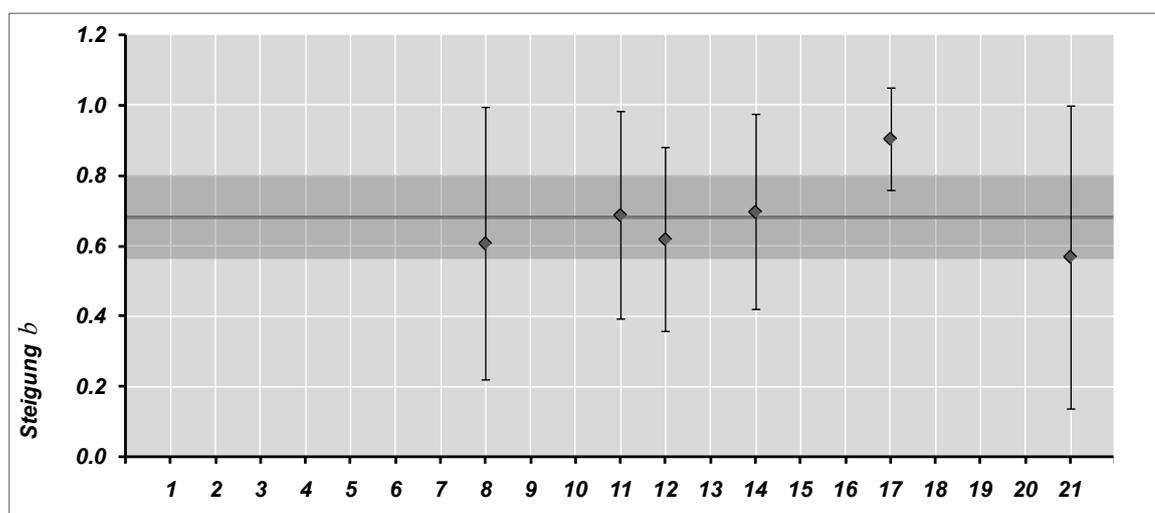


Abb. 24 Steigungen der Regressionsgeraden

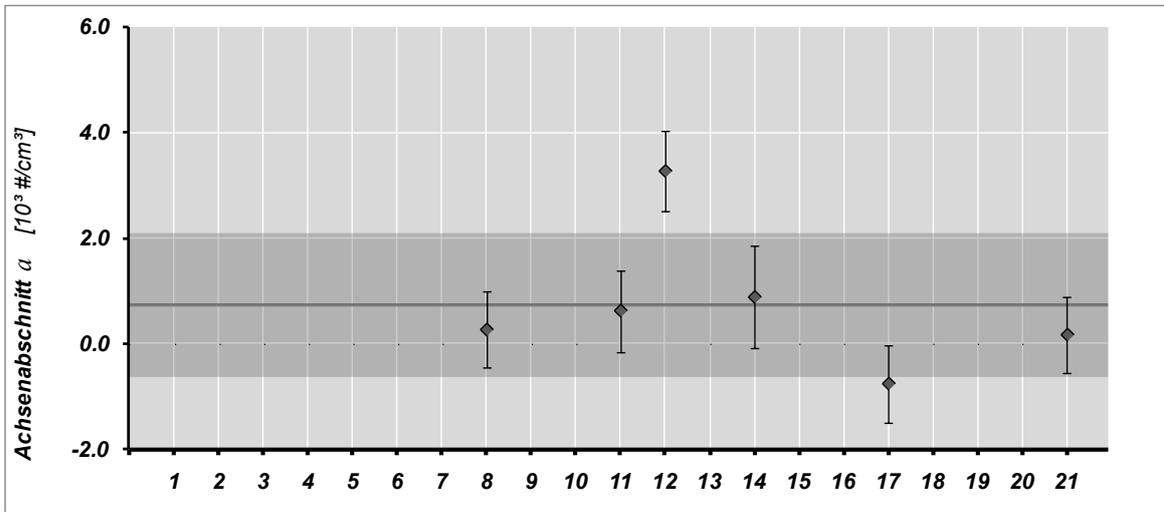


Abb. 25 Achsenabschnitte der Regressionsgeraden

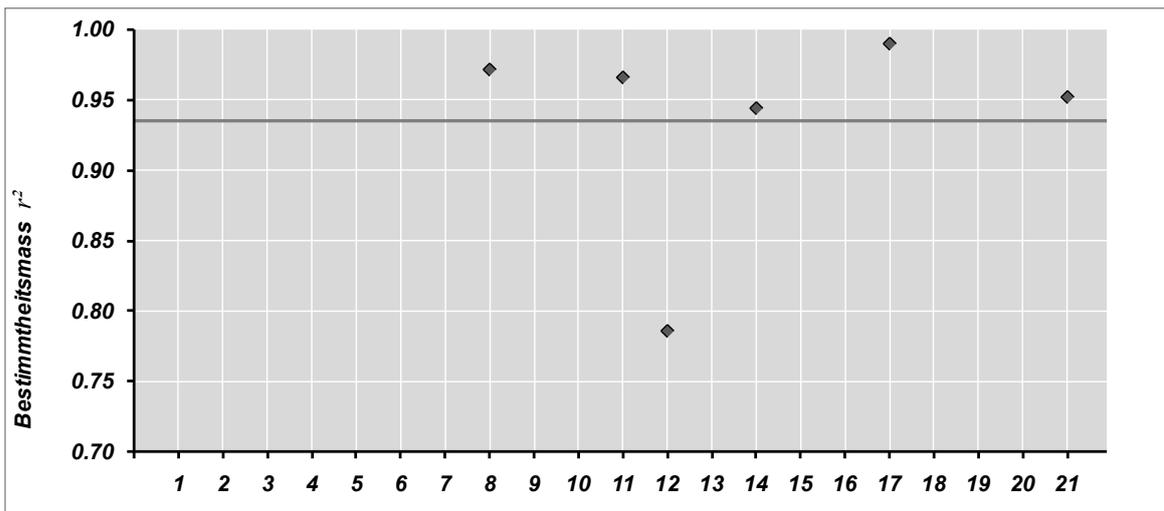


Abb. 26 Bestimmtheitsmasse der Korrelationsfunktionen

Bemerkungen

- Prüfling 8* deutliche systematische Abweichungen zwischen Referenzgerät und Prüfling
- Prüfling 11* deutliche systematische Abweichungen zwischen Referenzgerät und Prüfling
- Prüfling 12* deutliche systematische Abweichungen zwischen Referenzgerät und Prüfling
übermäßige Streuung der Messresultate, möglicherweise Gerätefehlfunktion
- Prüfling 14* deutliche systematische Abweichungen zwischen Referenzgerät und Prüfling
- Prüfling 21* deutliche systematische Abweichungen zwischen Referenzgerät und Prüfling

5.5 Mittelwerte der Vergleichsmessungen

Werden die Mittelwerte der Vergleichsmessungen an Aussenluft von Referenzgeräten und Prüflingen betrachtet ergeben sich für die gasförmigen Parameter eine sehr gute Übereinstimmung. 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.

Stickstoffdioxid

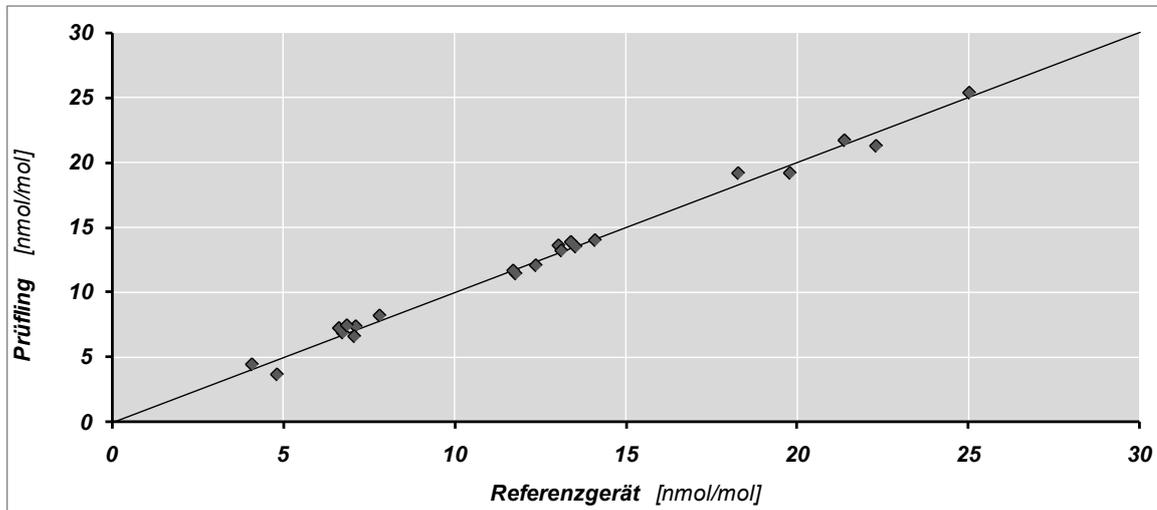


Abb. 27 Gegenüberstellung der Mittelwerte Stickstoffdioxid von Prüflingen und Referenzgerät aller Vergleichsmessungen

Ozon

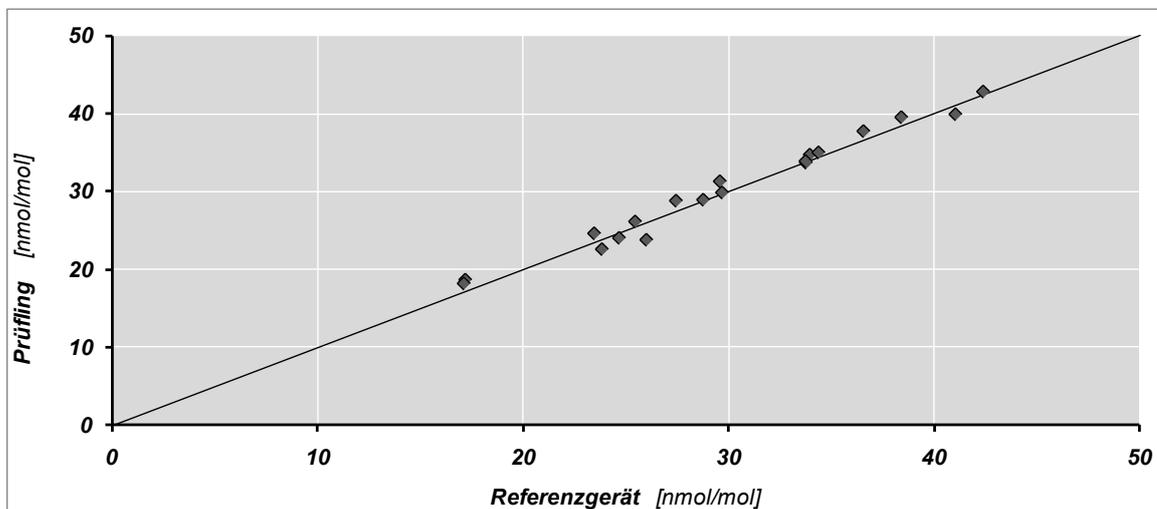


Abb. 28 Gegenüberstellung der Mittelwerte Ozon von Prüflingen und Referenzgerät aller Vergleichsmessungen

Feinstaub PM10

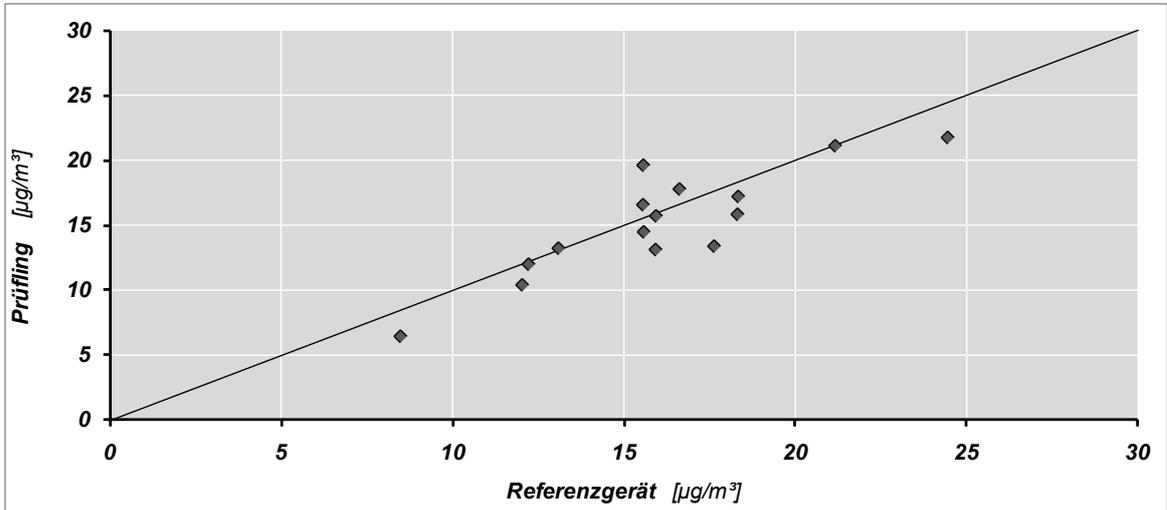


Abb. 29 Gegenüberstellung der Mittelwerte Feinstaub PM10 von Prüflingen und Referenzgerät aller Vergleichsmessungen

Partikelanzahl

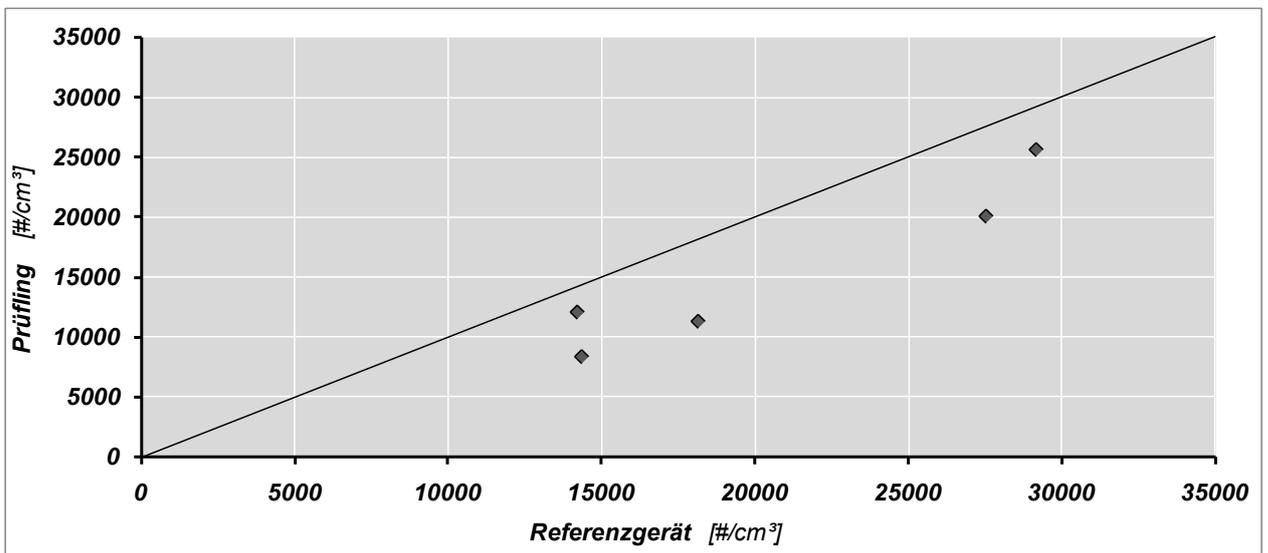


Abb. 30 Gegenüberstellung der Mittelwerte Partikelanzahl von Prüflingen und Referenzgerät aller Vergleichsmessungen

6 Ringkontrollen im langjährigen Vergleich

Tab. 14 relative Vergleichsstandardabweichungen seit Beginn der regelmässig durchgeführten Ringkontrollen

| Jahr | Stickstoffmonoxid | Stickstoffdioxid | Ozon | Fluss HVS |
|-------------|-------------------|------------------|-------------|-------------|
| 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 | 3.1% | 5.0% | 4.1% | 1.3% |

[10]

[10]

[11]

[12]

[13]

[14]

[15]

[16]

[17, 18]

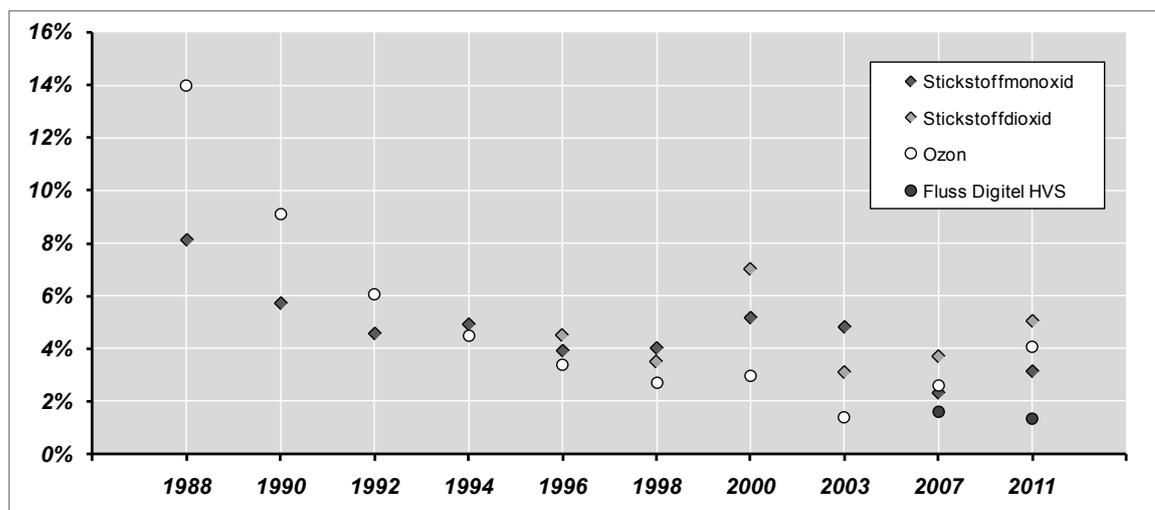


Abb. 31 Verlauf der relativen Vergleichsstandardabweichungen 1988 bis 2011

Der Verlauf der Vergleichsstandardabweichungen zeigt, dass das qualitativ hohe Niveau der Immissionsmessungen in der Schweiz in den letzten 10 Jahren gehalten werden konnte. Einzig im Falle der Ozon-Messungen scheint sich ein Trend zu einer geringen Verschlechterung zu manifestieren.

7 Auffälligkeiten

7.1 Prüfgasaufgaben Monitor Labs 9841A

Analog der Ringkontrolle 2007 konnte bei sämtlichen im Einsatz stehenden Stickoxid-Monitoren des Typs Monitor Labs ML 9841A während der Prüfgasaufgabe ein reproduzierbares Phänomen beobachtet werden [17] (Abb. 32).

Im Verlauf der Nullluftaufgabe erreichen die Stickstoffmonoxid-Messwerte, im Gegensatz zu den Stickoxid- und somit auch den Stickstoffdioxid-Messwerten, sehr rasch den Bereich der Sollwerte. Die Stickoxid-Werte steigen jedoch zuerst an, fallen im weiteren Verlauf allmählich ab und stabilisieren sich erst nach weit über einer Stunde auf erhöhtem Niveau. Wird nun die Beimengung von Stickstoffmonoxid gestartet, fallen die Stickstoffdioxid-Messwerte unmittelbar deutlich ab und bleiben stabil bis die Stickstoffmonoxid-Beimengung beendet wird, worauf sie in kurzer Zeit wieder ansteigen und das ursprüngliche Niveau erreichen.

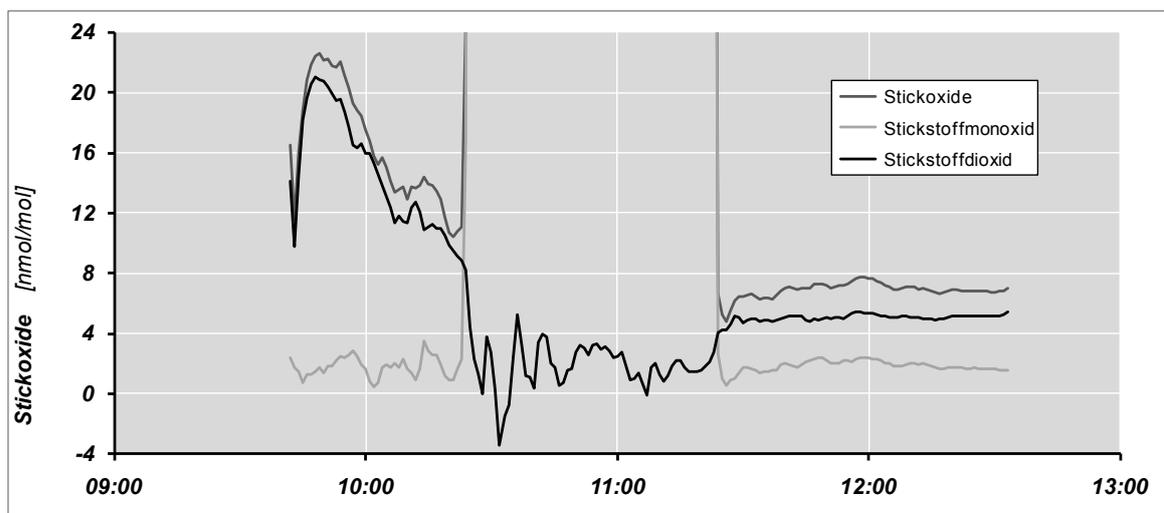


Abb. 32 Stickstoffmonoxid Prüfgasaufgabe eines ML 9841A

Dieses Verhalten konnte bei allen Prüfgasaufgaben auf Messgeräte des Typs ML 9841A beobachtet werden. Unterschiede bestanden nur im Ausmass der Stickstoffdioxid-Differenzen zwischen Nullluftaufgabe und der Beimengung von Stickstoffmonoxid.

Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten konnte bisher nicht gefunden werden. Einerseits tritt dieses Phänomen bei den stationeigenen Kalibrationssystemen nicht auf, andererseits spricht dieses Verhalten gegen eine Verunreinigung der Nullluft der Kontrollstation, da sich allfällige Verunreinigungen auch während der Beimengung von Stickstoffmonoxid hätten manifestieren müssen.

7.2 Gerätefehlfunktionen Monitor Labs 9841A

Die Messvergleiche zeigten für Stickstoffdioxid länger anhaltende Differenzen zwischen Referenzgerät und Prüflingen (ML 9841A) in Zeiten mit tiefer Belastung. Das Prüfgerät lag dabei jeweils deutlich höher als das Kontrollgerät. Wahrscheinlich handelte es sich dabei um eine Gerätefehlfunktion. Dieses Verhalten konnte bei zwei von drei Prüflingen des Typs ML 9841A in unterschiedlichem Ausmass beobachtet werden.

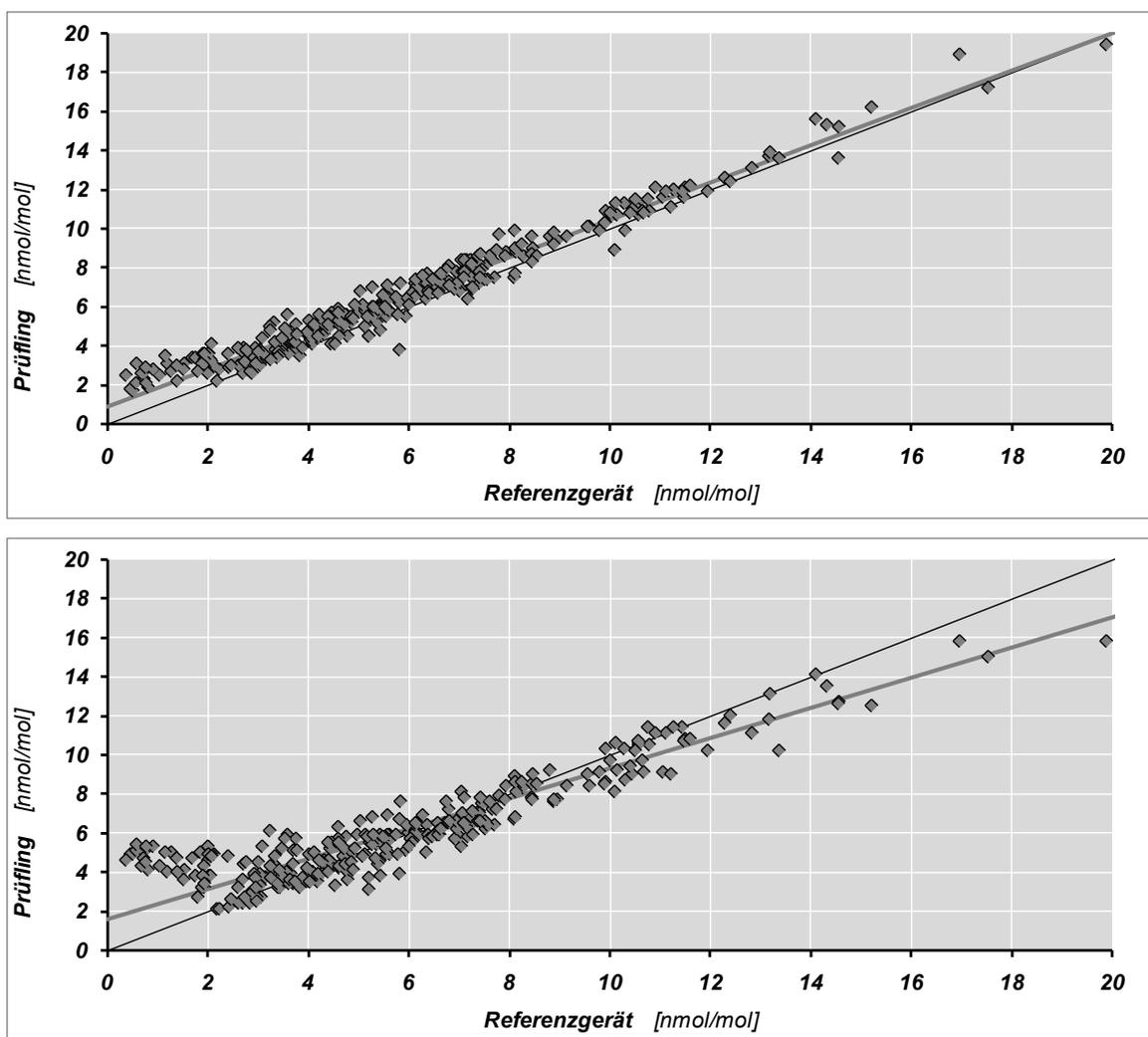


Abb. 33 Vergleichsmessungen mit Gerätefehlfunktionen bei Geräten des Typs ML 9841A

7.3 Ozonverlust im Probenahmesystem

Ein Problem, welches immer wieder einmal angetroffen wird, ist ein Ozonabbau im Probenahmesystem. Ursache ist üblicherweise ein zu geringer Luftdurchsatz und in der Folge eine zu hohe Aufenthaltszeit der zu analysierenden Luft im Probenahmesystem. Bei erhöhten Stickstoffmonoxid-Messwerten können Gasphasentitrationseffekte zu Differenzen in der Vergleichsmessung führen.

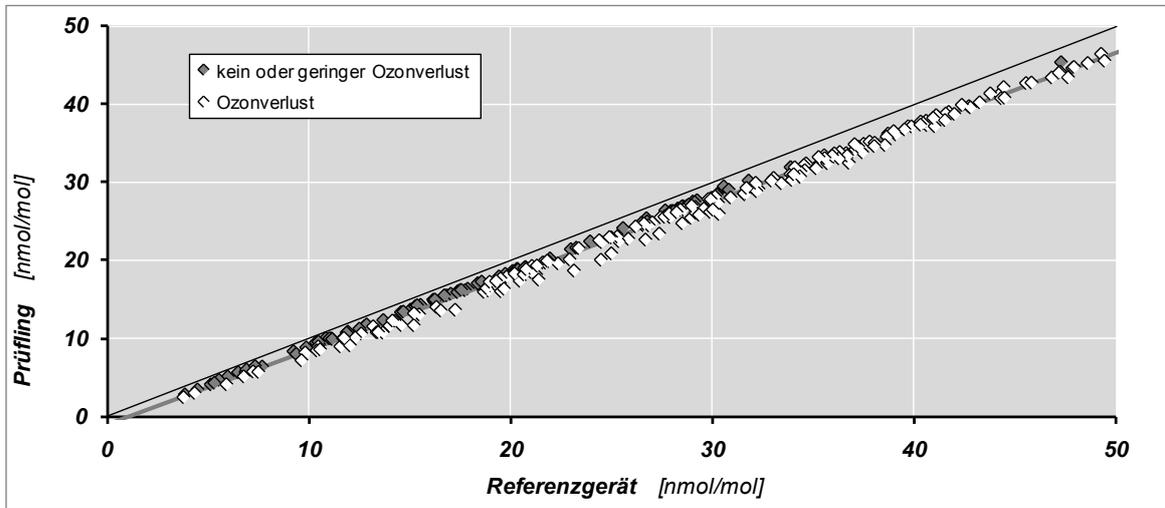


Abb. 34 Korrelation der Ozon Vergleichsmessung bei Gasphasentrationseffekten im Probenahmesystem

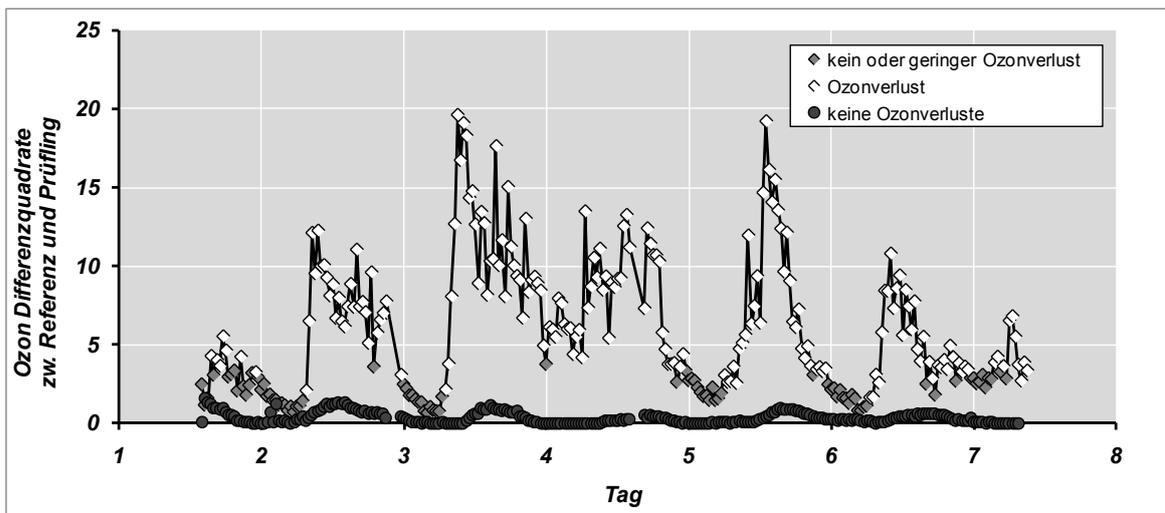


Abb. 35 Vergleich der quadrierten Differenzen zweier Ozon-Vergleichsmessungen mit und ohne Ozonverluste

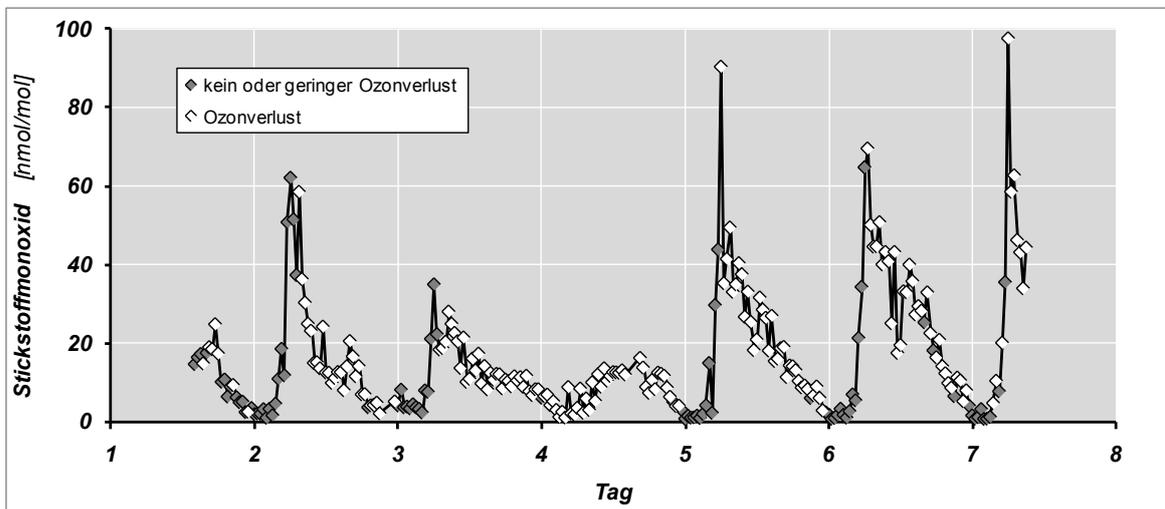


Abb. 36 Verlauf der Stickstoffmonoxid-Messdaten im Verlauf der Vergleichsmessung

Werden die Quadrate der Differenzen zwischen Referenzgerät und Prüfling betrachtet so zeigen diese im Gegensatz zu einer Vergleichsmessung ohne Ozonabbau einen ausgeprägten Verlauf mit deutlichen Variationen (Abb. 35), welcher dem Verlauf der Stickstoffmonoxid-Messungen (Abb. 36) folgt. Ozonabbau-Phänomene sind besonders ausgeprägt bei hohen Ozon-Belastungen und gleichzeitig vorhandenen Stickstoffmonoxid (weisse Datenpunkte). Bereits relativ geringe Stickstoffmonoxid-Stoffmengenanteile führen dabei zu teils beträchtlichen Differenzen in der Ozon-Messung zwischen Referenzgerät und Prüfling.

7.4 Verdünnungssystem CPC

Sämtliche Prüflinge der Partikelanzahlmessungen wurden mit einem Verdünnungssystem betrieben, welches einen ausschliesslichen Betrieb der Messgeräte im Einzelzählmodus gewährleistet. Sie wurden analog den Messgeräten für gasförmige Luftschadstoffe mit Stichelung an die Glasverteiler der Messstationen betrieben. Im Gegensatz dazu wurde das Referenzgerät ohne Verdünnungssystem, mit hohem Fluss und einer möglichst kurzen Probenahme, welche direkt nach aussen geführt wurde, betrieben.

Bereits nach den ersten Vergleichsmessungen wurden deutliche systematische Minderbefunde der Prüflinge offensichtlich. Aus diesem Grund wurde eine weitere Vergleichsmessung durchgeführt, bei der Referenzgerät und Prüfling (ohne Verdünnungssystem) an den Glasverteiler der Messstation angeschlossen wurden. Die beiden Vergleichsmessungen belegten, dass die Ursache für die deutlichen systematischen Minderbefunde der Prüflinge in den eingesetzten Verdünnungssystemen zu suchen ist (Abb. 37).

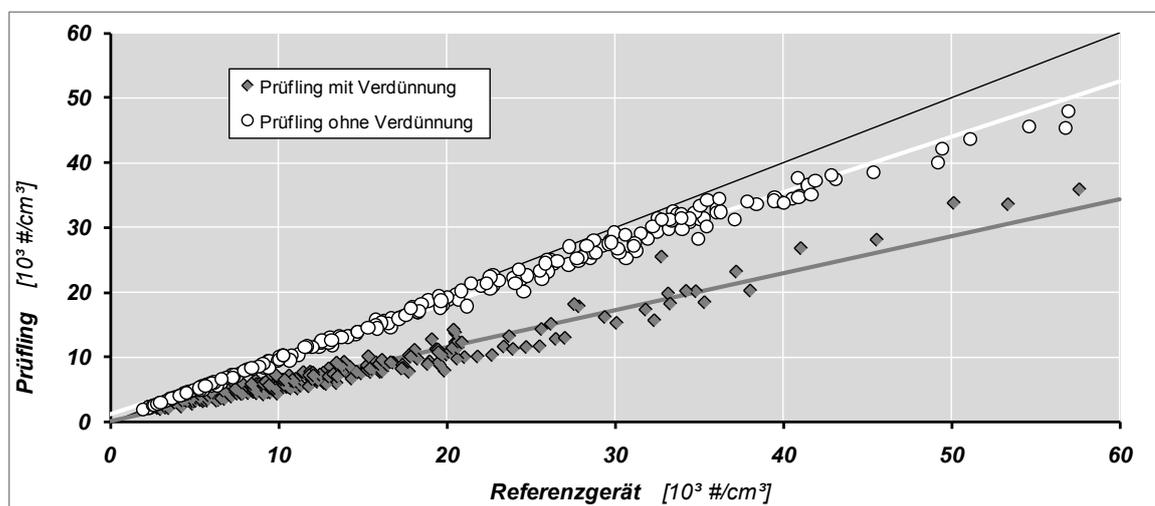


Abb. 37 Korrelationen der Messvergleiche der Partikelmessungen mit und ohne Verdünnungssystem

Dass ein Verdünnungssystem nicht zwingend zu einem Minderbefund führen muss, zeigen die Vergleichsmessungen der Partikelanzahl an einer weiteren Messstation, bei der die Übereinstimmung von Prüfling und Referenzgerät ausserordentlich gut ist (Abb. 38). Die systematische Abweichung dürfte in diesem Fall darauf zurückzuführen sein, dass die Probenahme für das Referenzgerät deutlich näher zur Strasse und somit zur Quelle erfolgte.

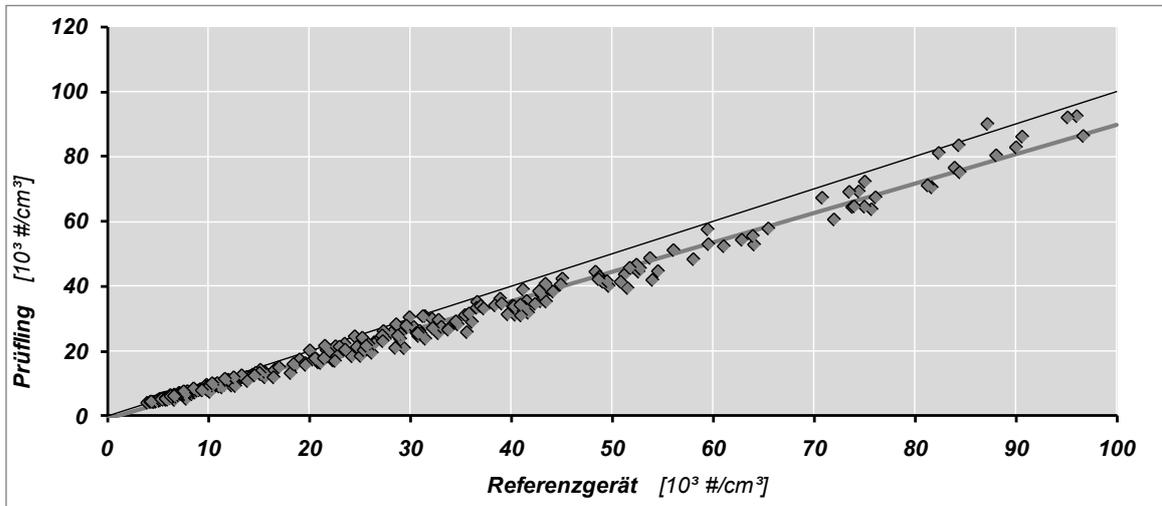


Abb. 38 Vergleichsmessung der Partikelanzahl im Optimalfall

7.5 Gerätestörungen eines Partikelzählers

Ein Partikelzähler fiel durch mehrere Halbstundenmittelwerte mit massiven Differenzen zum Referenzgerät auf (Abb. 39). Bei der elektronischen Datenerfassung mit TSI CPC 3022 können immer wieder Übertragungsfehler auftreten, welche zu extrem hohen Peaks in einzelnen Messwerten (Sekundenwerte) führen [19]. Dies führt entsprechend in Halbstundenwerten zu teils deutlich erhöhten Daten.

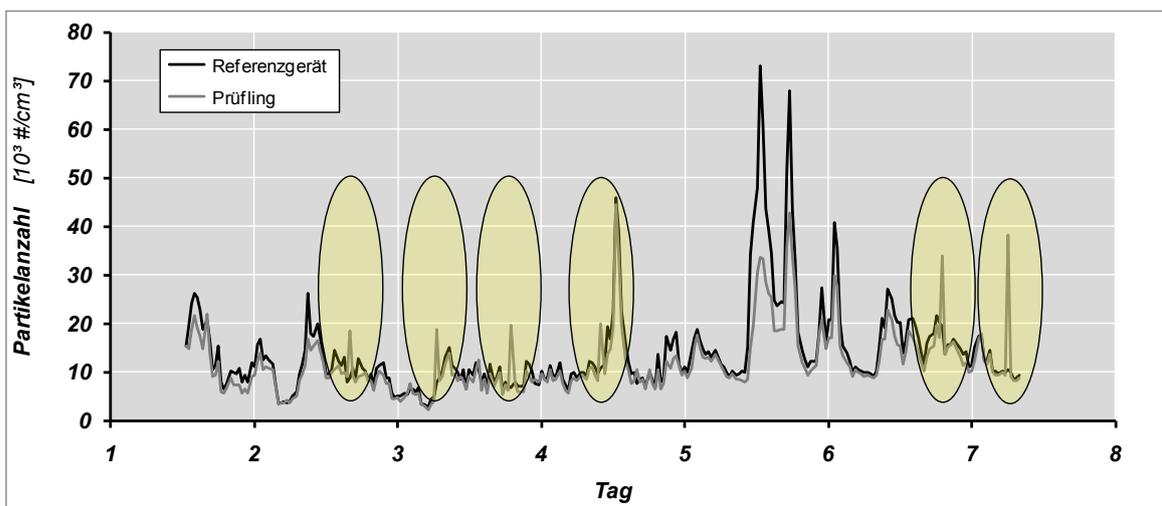


Abb. 39 auffällige Einzelereignisse im Verlauf des Messvergleichs der Partikelanzahl

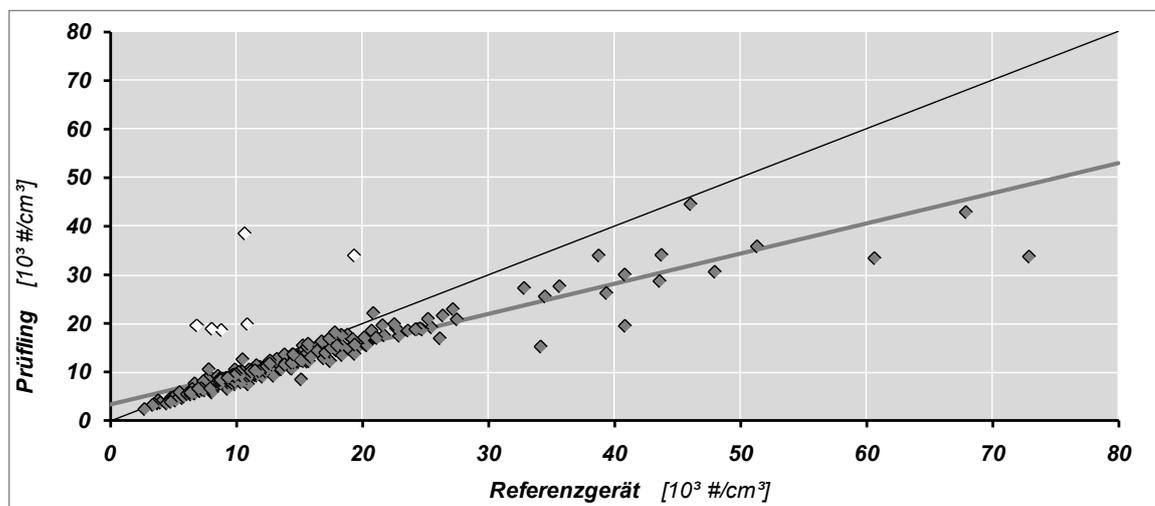


Abb. 40 Datenpunkte der auffälligen Ereignisse in der Korrelation von Referenzgerät und Prüfling

Der Prüfling scheint zudem bei hohen Anzahlkonzentrationen deutlich zu wenig Partikel zu messen (Abb. 40).

8 Literatur

- [1] BAFU, Immissionsmessung von Luftfremdstoffen - Messempfehlungen, *Vollzug Umwelt, VU-5003-D*, 2004
- [2] BAFU und EMPA, Bezugsbedingungen bei Immissionsmessungen - Präzisierung und Erläuterung zu den Immissionsmessempfehlungen für Schwebstaubmessungen, 2004
- [3] METAS, Kalibrierzertifikat Brooks Vol-U-Meter Calibrator Nr. 232-10498, Bundesamt für Metrologie, 2009
- [4] Carbagas, Kalibrierzertifikat Prüfgas NO Nr. 7859, SCS, Akkreditierungs-Nr. 009, 2011
- [5] METAS, Kalibrierzertifikat Ozon Nr. 232-10639, Bundesamt für Metrologie, 2011
- [6] METAS, Kalibrierzertifikat Nr. 136-2488, Bundesamt für Metrologie, 2001
- [7] C. Pascale, METAS, persönliche Mitteilung in Bezug auf Vorgabe und Unsicherheit PoPS, 2011
- [8] METAS, Kalibrierzertifikat TSI CPC 3775 Nr. 235-10267, Bundesamt für Metrologie, 2010
- [9] METAS, Kalibrierzertifikat TSI CPC 3775 Nr. 235-10321, Bundesamt für Metrologie, 2011
- [10] INFRAS, Ringversuche und Ringkalibrationen als Mittel der Qualitätssicherung, im Auftrag BUWAL, Zürich, 1993
- [11] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly, Ringkalibrationen in der Schweiz, Sommer 1992, im Auftrag BUWAL, Zürich/Chur, 1992
- [12] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly und Hanspeter Lötscher, Bericht Ringkontrolle 1994 in der Schweiz, im Auftrag BUWAL, Zürich/Chur, 1995

- [13] INFRAS, Ringversuch Immissionsmessungen 1996 in Bern, im Auftrag BUWAL, Zürich, 1997
- [14] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly et al., Ringkontrolle 1998 in der Schweiz, im Auftrag BUWAL, Zürich/Brugg/Chur, 1999
- [15] INFRAS, Ringversuch Immissionsmessungen 2000 in Basel, im Auftrag BUWAL, Zürich/Bern, 2000
- [16] R. Kull et al., Ringkontrolle 2003 in der Schweiz, im Auftrag Cercl'Air, Oftringen, 2004
- [17] UGZ, Ringkontrolle 2007, im Auftrag Cercl'Air, Zürich, 2008
- [18] J. Brunner, Field Intercomparison of Air Quality Measurements in Switzerland, *Chimia*, **63**, (10), 661 - 664, 2009
- [19] J. Schlatter, METAS, persönliche Mitteilung in Bezug auf Störungen bei der Datenausgabe des TSI CPC 3022, 2011

Anhang

A1 Überprüfung des eingesetzten Ozon-Normal nach der Ringkontrolle

Das eingesetzte Ozon-Bezugsnormal wurde im Anschluss an die Ringkontrolle mit den Labornormalen des UGZ und Deltatech verglichen. Die Differenzen zwischen den Normalen waren minimal.

Tab. 15 Vergleich des Bezugsnormal mit den Labornormalen UGZ und Deltatech

| | Bezugsnormal Ringkontrolle [nmol/mol] | Labornormal UGZ [nmol/mol] |
|--------------------------|---|--------------------------------------|
| Nullpunkt | 0.30 | 0.25 |
| Kalibrationspunkt | 98.16 | 98.08 |
| Differenz | 97.86 | 97.83 |

| | Bezugsnormal Ringkontrolle [nmol/mol] | Labornormal Deltatech [nmol/mol] |
|--------------------------|---|--|
| Nullpunkt | 0.00 | -0.54 |
| Kalibrationspunkt | 97.75 | 97.43 |
| Differenz | 97.75 | 97.97 |

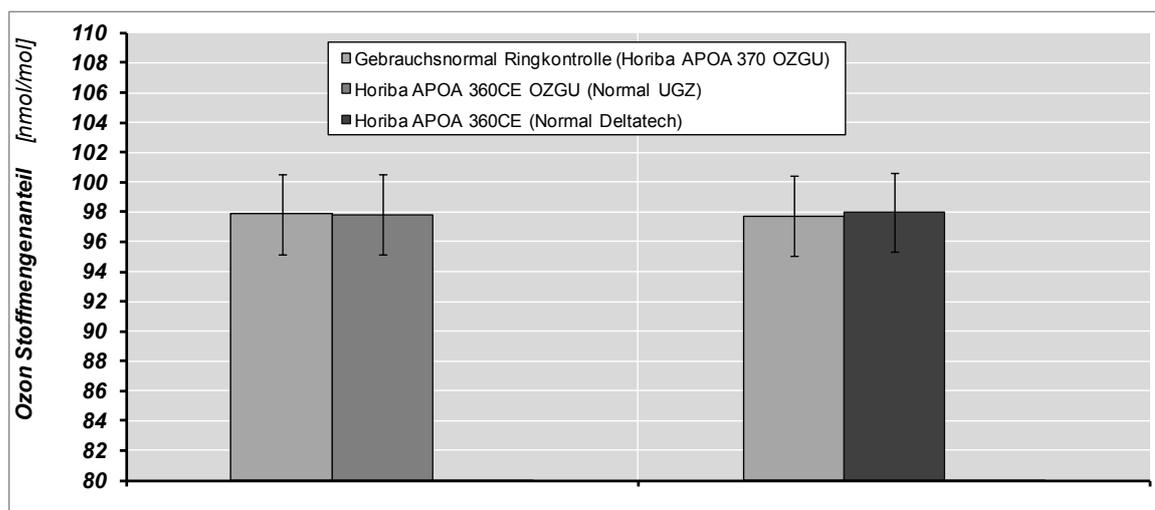


Abb. 41 Vergleich des Ozon-Bezugsnormal mit den Labornormalen UGZ und Deltatech im Anschluss an die Ringkontrolle. Die angegebenen Messunsicherheiten beinhalten Beiträge der METAS-Kalibration der Normale.

A2 Ozonverluste der Ozon-Prüfgasaufgabe

In Folge der langen Aufgabelitung (15 m) bei der Prüfgasaufgabe von Ozon und einem entsprechenden Ozonverlust wurde dieser für die Auswertung jedes Prüflings entsprechend berücksichtigt.

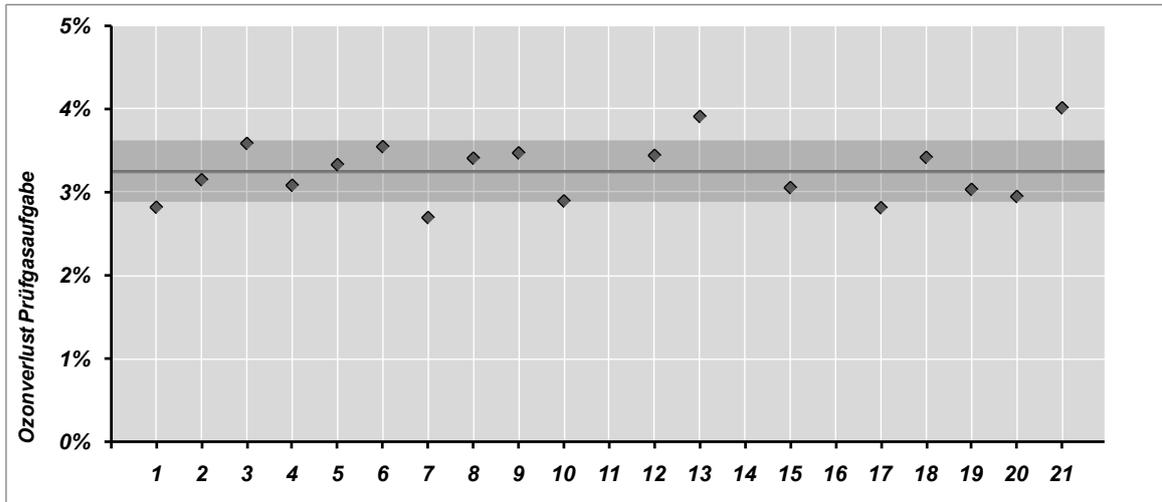


Abb. 42 Ozonverluste der Prüfgasaufgaben

A3 Vergleichsstandardabweichungen der Referenzgeräte

Stickstoffmonoxid ($n=10, p=21$)

| | | | | |
|--|----------|-------------|---------------|---------------|
| Soll Stoffmengenanteil | nmol/mol | 0.00 | 166.40 | 331.40 |
| Standardunsicherheit | nmol/mol | 0.50 | 0.92 | 1.83 |
| rel. Standardunsicherheit | % | - | 0.55 | 0.55 |
| Mittelwert Referenzgerät | nmol/mol | 0.36 | 166.94 | 331.74 |
| Stdabweichung Referenzgerät | nmol/mol | 0.15 | 0.75 | 1.21 |
| Minimalwert | nmol/mol | -0.04 | 165.94 | 330.07 |
| Maximalwert | nmol/mol | 0.59 | 168.49 | 334.23 |
| s_r | nmol/mol | 0.22 | 0.34 | 0.39 |
| s_L | nmol/mol | 0.14 | 0.74 | 1.20 |
| Vergleichsstdabweichung s_R | nmol/mol | 0.26 | 0.82 | 1.27 |
| in % des Mittelwerts | % | - | 0.49 | 0.38 |
| Vertrauensbereich 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$) | nmol/mol | 0.54 | 1.70 | 2.63 |
| in % des Mittelwerts | % | - | 1.02 | 0.79 |

Stickstoffdioxid (n=10, p=21)

| | | | |
|---|----------|--------------|--------------|
| Soll Stoffmengenanteil | nmol/mol | 0.00 | 48.33 |
| Standardunsicherheit | nmol/mol | 0.50 | 0.36 |
| rel. Standardunsicherheit | % | - | 0.75 |
| Mittelwert Referenzgerät | nmol/mol | -0.10 | 46.96 |
| Stdabweichung Referenzgerät | nmol/mol | 0.27 | 0.32 |
| Minimalwert | nmol/mol | -0.53 | 46.22 |
| Maximalwert | nmol/mol | 0.44 | 47.60 |
| s_r | nmol/mol | 0.23 | 0.34 |
| s_L | nmol/mol | 0.26 | 0.30 |
| Vergleichsstdabweichung s_R | nmol/mol | 0.34 | 0.46 |
| in % des Mittelwerts | % | - | 0.97 |
| Vertrauensbereich 95% ($t_{p,a} \cdot s_R$) | nmol/mol | 0.71 | 0.95 |
| in % des Mittelwerts | % | - | 2.02 |

Ozon (n=10, p=19)

| | | | | | | |
|---|----------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Soll Stoffmengenanteil | nmol/mol | 0.00 | 23.65 | 47.72 | 72.21 | 96.20 |
| Unsicherheit | nmol/mol | 0.50 | 1.22 | 1.52 | 1.93 | 2.39 |
| rel. Standardunsicherheit | % | - | 5.15 | 3.19 | 2.68 | 2.48 |
| Mittelwert Referenzgerät | nmol/mol | 0.16 | 23.83 | 47.65 | 72.25 | 96.13 |
| Stdabweichung Referenzgerät | nmol/mol | 0.19 | 0.16 | 0.25 | 0.40 | 0.47 |
| Minimalwert | nmol/mol | -0.16 | 23.50 | 47.29 | 71.64 | 95.49 |
| Maximalwert | nmol/mol | 0.61 | 24.21 | 48.14 | 73.00 | 96.98 |
| s_r | nmol/mol | 0.13 | 0.15 | 0.16 | 0.16 | 0.18 |
| s_L | nmol/mol | 0.19 | 0.15 | 0.25 | 0.39 | 0.46 |
| Vergleichsstdabweichung s_R | nmol/mol | 0.23 | 0.22 | 0.30 | 0.43 | 0.50 |
| in % des Mittelwerts | % | - | 0.90 | 0.62 | 0.59 | 0.52 |
| Vertrauensbereich 95% ($t_{p,a} \cdot s_R$) | nmol/mol | 0.48 | 0.45 | 0.62 | 0.88 | 1.03 |
| in % des Mittelwerts | % | - | 1.88 | 1.30 | 1.22 | 1.07 |

A4 METAS Bezugsnormale Stickstoffdioxid (PoPS)

Der Vergleich der Permeationsraten für Stickstoffdioxid des PoPS vor und nach der Ringkontrolle zeigte eine geringe Abnahme der Permeationsrate (Abb. 43). Die Resultate der Prüfgasaufgaben lassen beim Referenzgerät eine geringe Abwärtstendenz erahnen, bei den Resultaten der Prüflinge lässt sich ein Abwärtstrend nicht beobachten (Abb. 44).

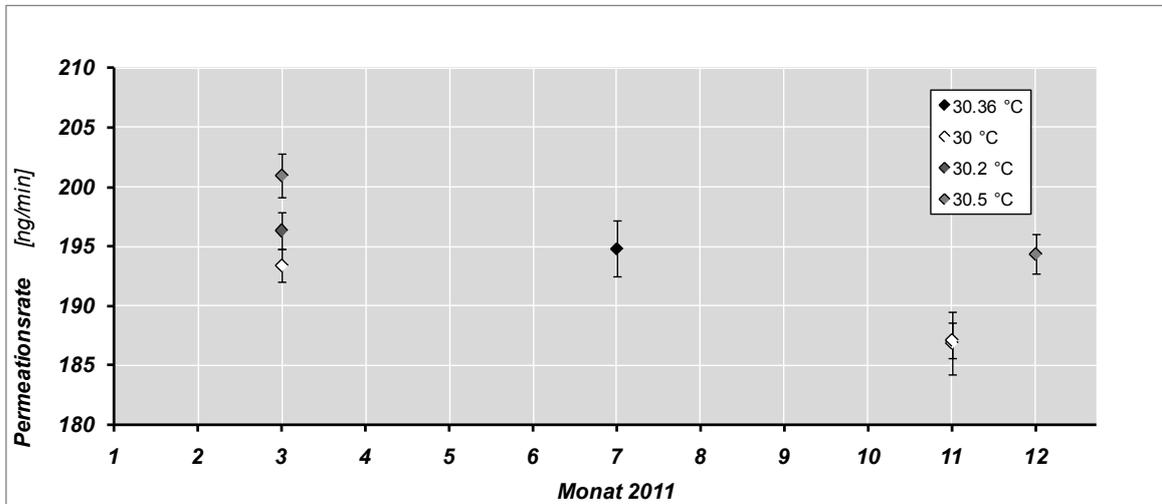


Abb. 43 Permeationsraten PoPS 2011 gemäss Bestimmungen des METAS

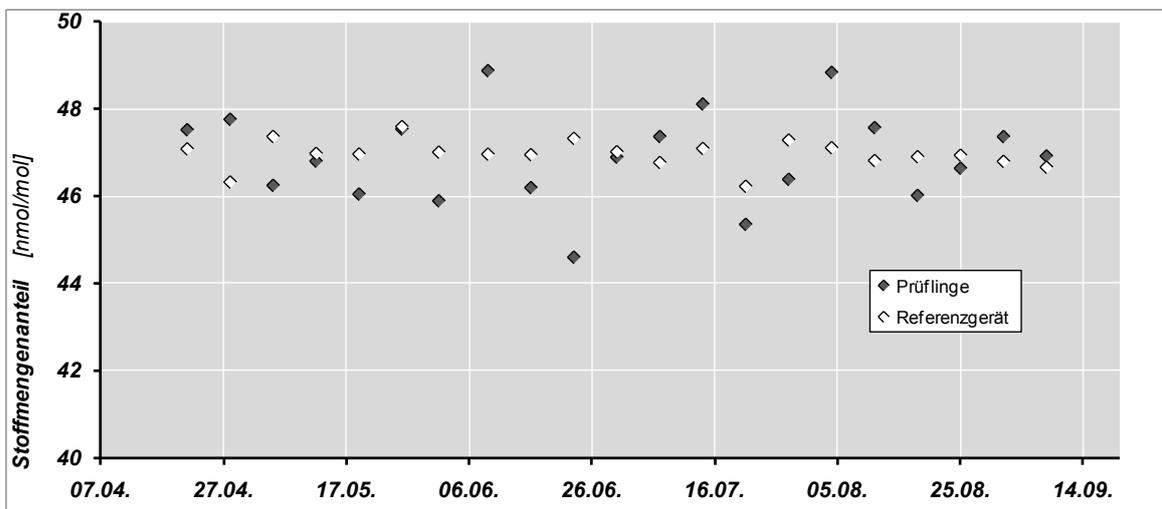


Abb. 44 gemessene Stoffmengenanteile Stickstoffdioxid von Referenzgerät und Prüflingen im Verlauf der Ringkontrolle

Zur Auswertung wurde die mittlere Permeationsrate aus den Bestimmungen vor und nach der Ringkontrolle verwendet und die Abnahme der Permeationsrate als zusätzlichen Beitrag zur Unsicherheit des Bezugsnormals berücksichtigt [7].

A5 Korrektur Probenahme für Ozon

Im Verlauf der Ringkontrolle wurde festgestellt, dass sich die Differenzen der Ozon-Messung zwischen Referenzgerät und Prüflingen zunehmend vergrösserten. Im letzten Drittel der Ringkontrolle wurde deshalb ein zusätzliches Ozon-Messgerät in der Referenzstation installiert, dessen Probenahme direkt nach draussen gezogen wurde. Die Daten belegten einen Ozonverlust im Probenahmeschlauch der Referenzstation, welcher im Anschluss an die Ringkontrolle in mehrtägigen Vergleichsmessungen genauer untersucht wurde.

Beide Messgeräte wurden frisch kalibriert und die folgenden Vergleichsmessungen durchgeführt:

- beide Ozon-Messgeräte am Probenahmesystem der Referenzstation (Messung 1)
- Referenzgerät am Probenahmesystem der Referenzstation, Zweitgerät mit kurzem Probenahmeschlauch, welcher direkt nach draussen geführt wurde (Messung 2)
- Reinigung der Probenahme der Referenzstation und anschliessende Vergleichsmessung gemäss vorhergehendem Punkt (Messung 3)

Tab. 16 Faktoren der Ozon-Vergleichsmessungen zur Ermittlung von Probenahmeverlusten

| | <i>Verhältnis Vergleichsgerät/Referenzgerät</i> |
|------------------|---|
| Messung 1 | 1.005 |
| Messung 2 | 1.048 |
| Messung 3 | 1.031 |

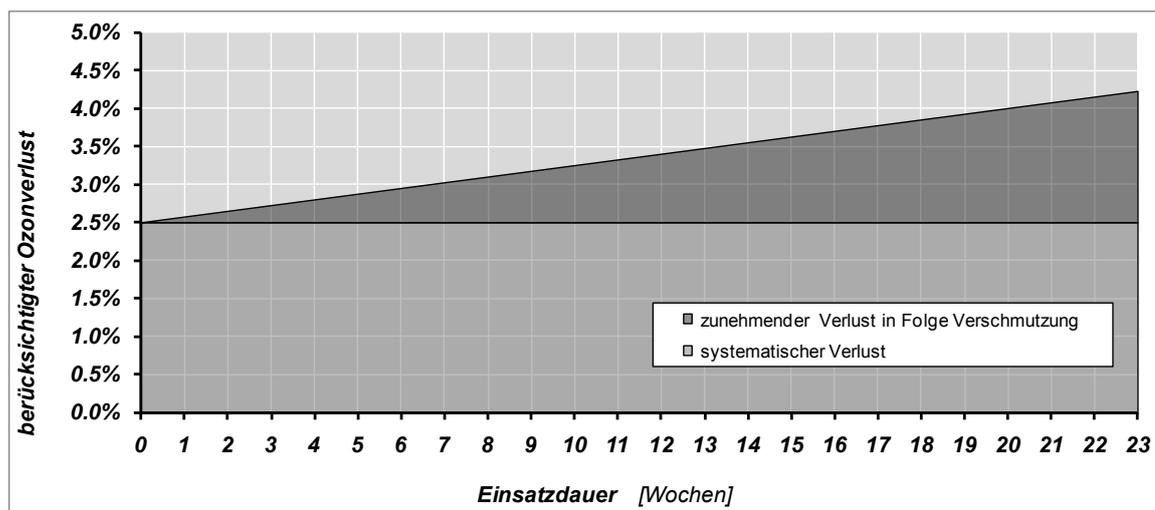


Abb. 45 berücksichtigter Ozonverlust in Funktion der Einsatzdauer des Probenahmesystems der Referenzstation

Überraschenderweise wurde beim extra für die Ringkontrolle neu angeschafften, 15 m langen PFA-Probenahmeschlauch, trotz Ozonkonditionierung vor der Ringkontrolle, ein systematischer Verlust von bereits 2.5% festgestellt. Hinzu kommt, dass er mit zunehmender Einsatzdauer ungewohnt empfindlich, mit zunehmendem Ozonverlust bei steigender Einsatzdauer, reagierte. Dies obwohl die Verschmutzung sich in einem mässigen Rahmen bewegte. Die Messdaten des Referenzgeräts wurden entsprechend korrigiert (Abb. 45).

A6 Kalibration und Korrektur Referenzgerät Partikelzähler TSI CPC 3775

Der als Referenzgerät eingesetzte Partikelzähler wurde im Vorfeld und im Anschluss an die Ringkontrolle (vor und nach dem Geräteservice) beim METAS kalibriert [8, 9].

Während die Resultate im Einzelzählmodus über alle drei Kalibrationen konsistent waren, ergeben sich beim Streulichtmodus Interpretationsprobleme (Abb. 46). Der im Rahmen des

METAS Partikel Kalibrier-Workshops 2010 gefundene Minderbefund bestätigte sich in grösserem Ausmass in den Vergleichsmessungen (Abb. 47).

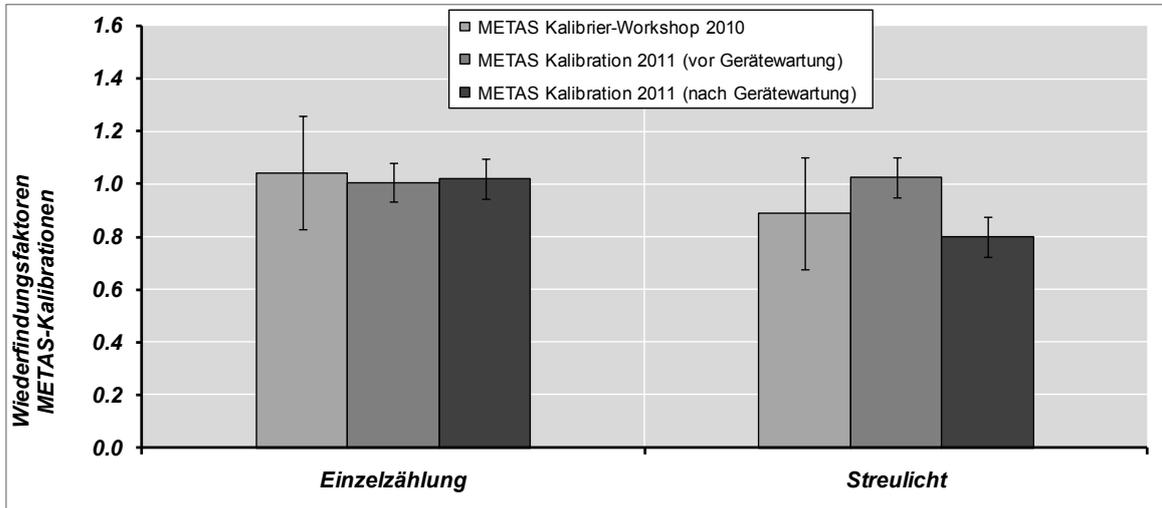


Abb. 46 Kalibrationen TSI CPC 3775 vor und nach der Ringkontrolle

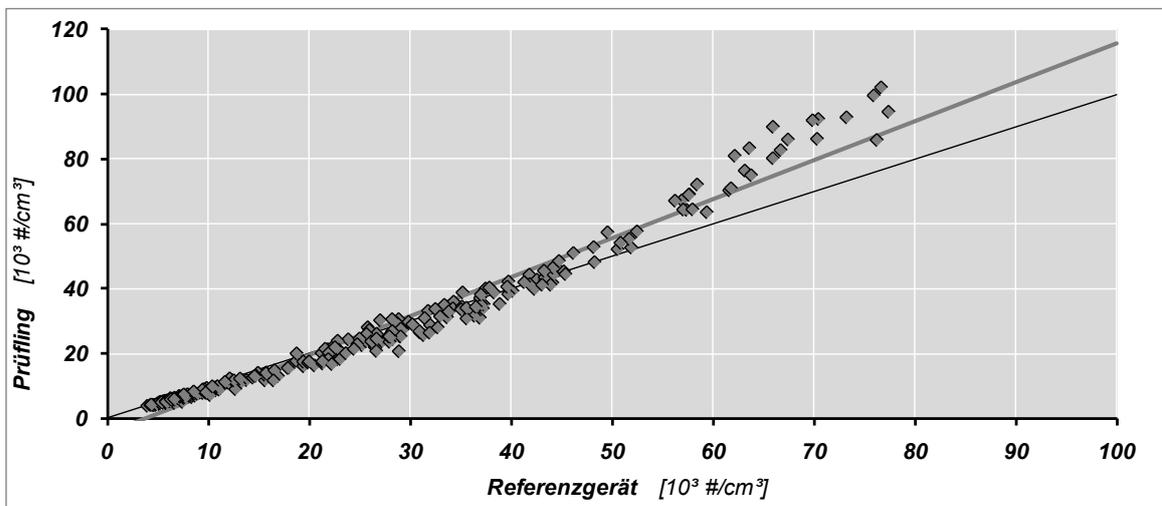


Abb. 47 deutlich sichtbarer Minderbefund des Referenzgeräts

Dies wurde entsprechend auch erwartet - die zunehmende Verschmutzung des Messgeräts im fortwährenden Einsatz sollte sich in einer verminderten Detektionseffizienz äussern. Die Kalibration des Messgeräts im Anschluss an die Ringkontrolle (vor der Gerätewartung) bescheinigt dem Gerät jedoch eine Wiederfindungsrate von 103% und somit ergeben sich widersprechende Aussagen aus den Resultaten der Vergleichsmessungen und der METAS Abschlusskalibration.

Der Minderbefund des Referenzgeräts wurde unter Verzicht der Anwendung der METAS-Kalibrationsdaten aus den Daten sämtlicher Vergleichsmessungen ermittelt. Auf der Basis der Minutenmittelwerte des Referenzgeräts (separate Aufzeichnung der Daten im Einzelzähl- und Streulicht-Modus) wurde die Gesamtpartikelanzahl P wie folgt neu bestimmt:

$$P = P_{\text{Einzelzähl-Modus}} + \frac{P_{\text{Streulicht-Modus}}}{q}$$

Anschliessend erfolgten die Neuberechnung der Halbstundenmittelwerte des Referenzgeräts und der Vergleich mit dem entsprechenden Prüfling. Der Faktors q wurde anschliessend so variiert, dass das Bestimmtheitsmass der Korrelation zwischen Referenzgerät und Prüfling ein Maximum erreicht. Dieses Vorgehen wurde auf alle Partikelzähler desselben Gerätetyps angewandt. Die resultierenden Korrekturfaktoren liegen alle sehr nahe beieinander (Tab. 17).

Tab. 17 Korrekturfaktoren für den Streulicht-Modus des Referenzgeräts

| Stationscode | Gerätetyp | Korrekturfaktor q |
|---------------|--------------|----------------------|
| 8 | TSI CPC 3775 | 0.701 |
| 14 | TSI CPC 3775 | 0.684 |
| 21 | TSI CPC 3775 | 0.721 |
| 11 | TSI CPC 3775 | 0.734 |
| 12 | TSI CPC 3022 | nicht berücksichtigt |
| 17 | TSI CPC 3775 | 0.628 |
| Median | | 0.701 |

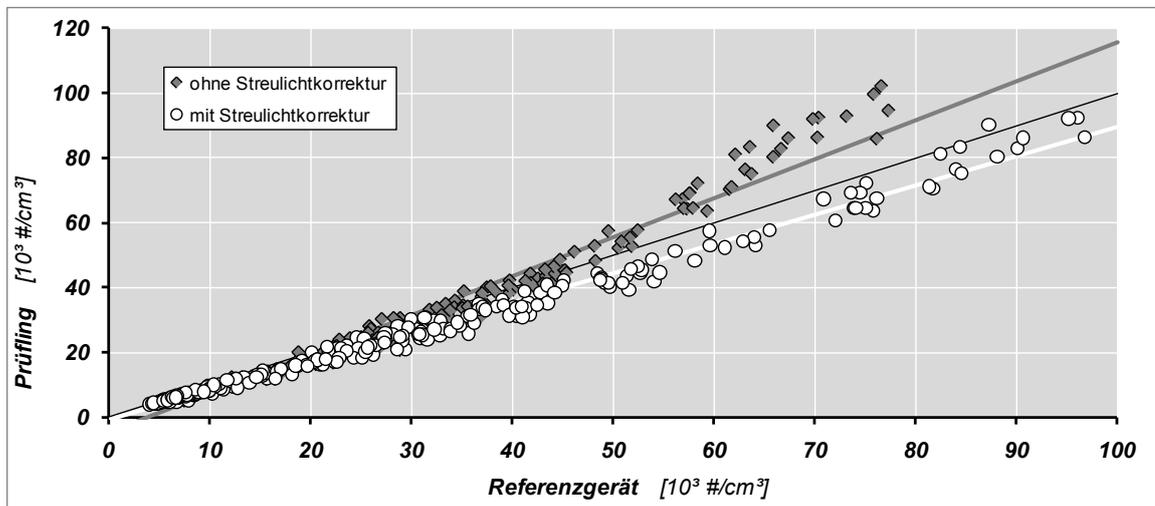


Abb. 48 Korrelation zwischen Referenzgerät und Prüfling vor und nach der Streulicht-Korrektur des Referenzgeräts

Die Daten des Referenzgeräts wurden mit dem Median der Korrekturfaktoren neu berechnet und die Vergleichsmessungen entsprechend neu ausgewertet.

A7 Stoffmengenanteile der Prüfgasaufgaben

| | | |
|-------------------|-----------|--------------------------------|
| Stickstoffmonoxid | Nullpunkt | 0.0 ± 1.0 nmol/mol |
| | Stufe 1 | 166.4 ± 4.1 nmol/mol |
| | Stufe 2 | 331.4 ± 8.1 nmol/mol |
| Stickstoffdioxid | Nullpunkt | 0.0 ± 1.0 nmol/mol |
| | Stufe 1 | 48.3 ± 0.7 nmol/mol |
| Ozon | Nullpunkt | 0.0 ± 2.2 nmol/mol |
| | Stufe 1 | $23.2 - 25.2 \pm 2.5$ nmol/mol |
| | Stufe 2 | $47.0 - 49.8 \pm 3.1$ nmol/mol |
| | Stufe 3 | $71.3 - 73.0 \pm 4.0$ nmol/mol |
| | Stufe 4 | $94.6 - 98.0 \pm 4.9$ nmol/mol |

