



Ringkontrolle 2007

ABSCHLUSSBERICHT

in Zusammenarbeit mit dem
Bundesamt für Metrologie METAS

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

und Unterstützung des
Bundesamt für Umwelt BAFU

Verfasser:

Jürg Brunner
Fachbereichsleiter Labor

Zürich, März 2008



Impressum

Herausgeberin

Stadt Zürich
Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich UGZ

Sachbearbeitung

Jürg Brunner
Markus Scheller
Susanne Schlatter
Noël Rederlechner

INHALTSVERZEICHNIS

Vorwort	1
Zusammenfassung	2
1 Einleitung	2
2 Begriffsdefinitionen.....	3
3 Experimentelles	6
4 Resultate.....	10
5 Vergleich mit früheren Ringkontrollen.....	27
6 Weitergehende Auswertungen	28
7 Literatur.....	36
Anhang	37

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 in der Ringkontrolle 2007 Rechnung getragen. Deshalb wurde in die Ringkontrolle, jeweils auch noch eine mehrtägige Vergleichsmessung mit Aussenluft integriert.

Der nun vorliegende Bericht fasst die Resultate dieser Kalibrationen und Vergleichsmessungen an 20 Messstationen zusammen und dokumentiert damit den aktuellen Stand der Immissionsmessqualität in der Schweiz.

Cercl'Air-Arbeitsgruppe „Qualitätssicherung von Immissionsmessungen“

Zusammenfassung

Zwischen Mai und Oktober 2007 fand eine Ringkontrolle für Immissionsmessungen statt. 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 Messqualität zu dokumentieren, erkannte Probleme zu beseitigen und allgemein eine langfristige Sicherung und Verbesserung des Qualitätsstands zu erreichen.

Erstmals wurde im Rahmen der aktuellen Ringkontrolle ein neues Konzept angewandt. Im Gegensatz zu früheren Ringkontrollen, an denen jeweils mobile, vereinzelt extra für diesen Einsatz zusammengestellte, Messeinheiten an einem Ort zu einer Ringkontrolle versammelt wurden, wurde für die aktuelle Ringkontrolle ein umgekehrtes Konzept angewandt. Eine mobile Messstation führte die Aufgabe von Prüfgasgemischen mit anschliessenden Messvergleichen vor Ort an den Messstationen der Teilnehmer durch. 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. 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

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

Erstmals wurden Prüfgasaufgabe und Messvergleiche mit 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 des Vorgehens mit anschliessendem Messvergleich bestand in der benötigten Zeit für die Durchführung der Ringkontrolle 2007.

Im Sommerhalbjahr 2007 wurde im Rahmen der Ringkontrolle Aufgaben von Prüfgasgemischen und Messvergleiche mit Aussenluft an 20 Messstationen kommunaler, kantonaler und nationaler Messinstanzen durchgeführt. 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

Bezugsnormal

Standard 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).

Kontrollgerät

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

Messunsicherheit

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

Anmerkungen

- Der Parameter kann beispielsweise eine Standardabweichung (oder ein gegebenes Vielfaches davon), oder die halbe Weite eines Bereichs sein, der ein festgelegtes Vertrauensniveau hat.
- 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.

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.

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

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.

Prüfgerät

Als Prüfgerät wird das jeweils zu prüfende Messgerät bezeichnet (Prüfling). Dieses befindet sich in der Messtation und wird vom Gebrauchsnormal mit der Messgrösse versorgt.

Reisenormal

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

Ringkontrollfaktor (RKF)

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

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

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 dem Ergebnis der i -ten Messung und \bar{x}_j dem arithmetische Mittelwert der n_j Ergebnisse.

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:

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

Wiederholstandardabweichung

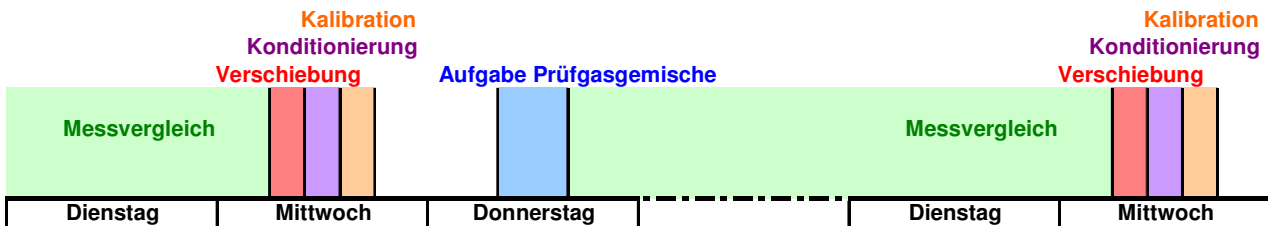
Die Wiederholstandardabweichung beschreibt die Streuung von Messungen, welche unter Wiederholbedingungen durchgeführt werden und ist wie folgt definiert:

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

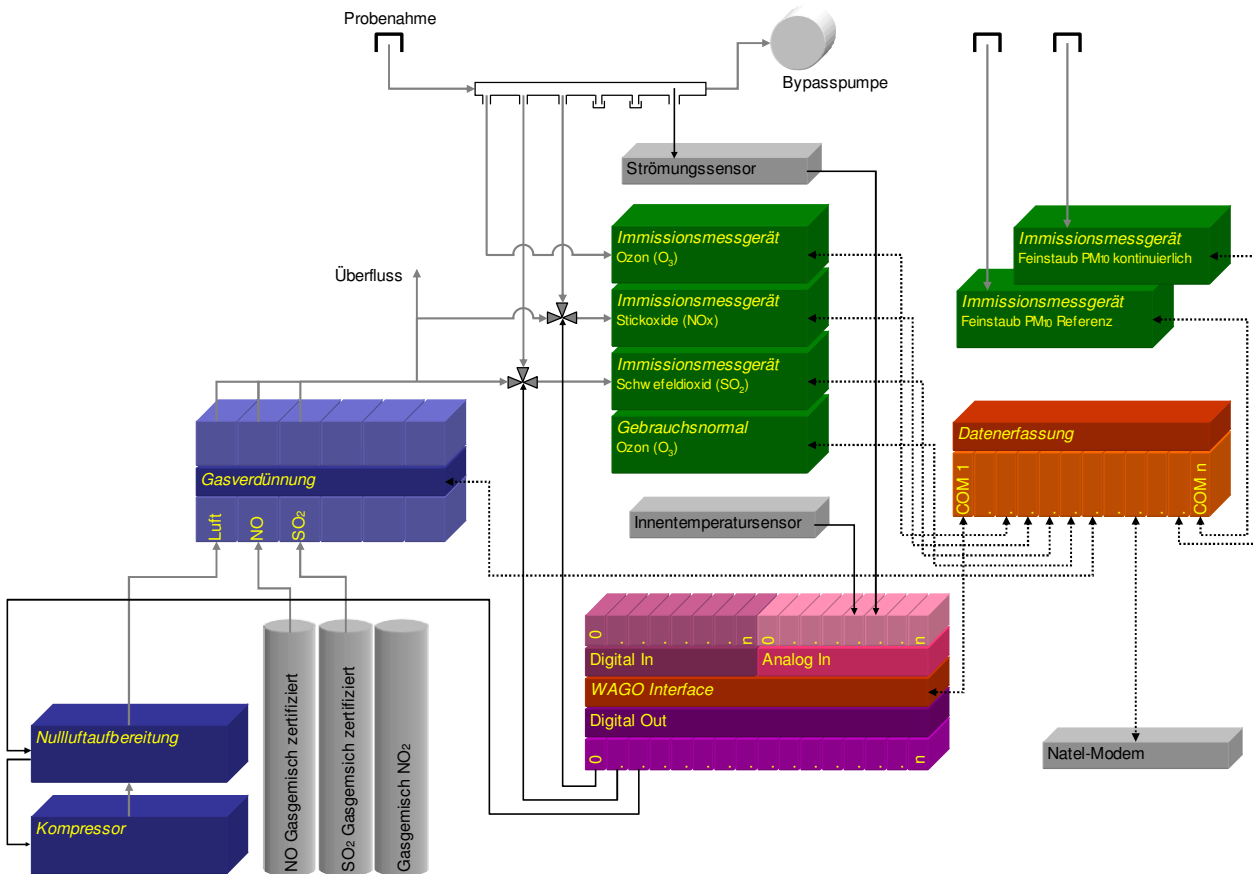
mit p der Anzahl der teilnehmenden Laboratorien.

3 Experimentelles

Die Ringkontrolle 2007 wurde von Anfang Mai bis Mitte Oktober vor Ort an 20 Messstationen mit kommunalen, kantonalen und nationalen Messeinrichtungen durchgeführt. Die Anfahrt erfolgte üblicherweise jeweils am Mittwoch. Nach Inbetriebnahme und Konditionierung (Aufwärmphase) wurden die Kontrollmessgeräte kalibriert. Am Donnerstag erfolgte die Aufgabe des Prüfgasgemisches. Dabei wurde das zu überprüfende Gasgemisch gleichzeitig auf die zu prüfenden Messgeräte (Prüfgeräte) und die Kontrollgeräte aufgegeben. Im Anschluss an die Aufgabe des Prüfgasgemisches erfolgte ein Messvergleich mit Aussenluft bis zum Abbau der Kontrollmessstation am folgenden Mittwoch.



3.1 Aufbau des Kontrollmessfahrzeugs



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]. Mit einzelnen Ausnahmen (Ozon-Reisenormal, HiVol Digital DHA 80) kamen nur Geräte neuester Bauart in den Einsatz.

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

3.2 Kontrollgeräte

Als Kontrollgeräte kamen folgende Messgeräte bei der Ringkontrolle in Einsatz:

<i>Parameter</i>	<i>Gerätetyp</i>	<i>Seriennummer</i>	<i>Jahrgang</i>
Ozon	Horiba APOA 370	G0100U75	12.2006
Stickoxide	Horiba APNA 370	G0300L0L	12.2006
Schwefeldioxid	Horiba APSA 370	EHPT0000	12.2006
Feinstaub PM10	Digitel DHA 80	322-N	modif. 1997

3.3 Aufgabe der Prüfgasgemische

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

Die Prüfgasgemische wurden vor Ort in der Kontrollstation erzeugt und mit PTFE-Schläuchen den zu überprüfenden Messgeräten zugeführt. Die Verluste in Folge der langen Aufgabeleitungen (Ozon und Schwefeldioxid), wurden durch Rückführung auf das Kontrollgerät ermittelt und in der Auswertung berücksichtigt. Für die einzelnen Parameter kam jeweils immer dieselbe Aufgabeleitung in den Einsatz.

Zur Berechnung der Ringkontrollfaktoren wurde jeweils der Nullpunkt von den Messwerten abgezogen und die so erhaltenen Datenpunkte mittels linearer Regression ausgewertet.

3.3.1 Ozon

Die Prüfgasaufgabe erfolgte mittels einem METAS-kalibrierten Ozon-Reisenormal [2] mit Analysarteil über 5 Stufen (Nullpunkt und 4 Stoffmengenanteile an Ozon im Bereich 22 – 110 nmol/mol).

<i>Gerät</i>	<i>Gerätetyp</i>	<i>Seriennummer</i>	<i>Jahrgang</i>
Ozon-Reisenormal	Horiba APOA 360 OZGU	4004	2000

3.3.2 Stickstoffmonoxid und Schwefeldioxid

Die aufzugebenden Prüfgasgemische wurden durch dynamische Verdünnung [3] von zertifizierten Prüfgasgemischen [4, 5] vor Ort erzeugt und in 3 Stufen (Nullpunkt und 2 Stoffmengenanteile) auf Prüfgerät und Kontrollgerät gleichzeitig aufgegeben.

Gerät	Gerätetyp	Seriennummer	Jahrgang	Bemerkung
Nullluftaufbereitung	TECAN Zero 001	G0100U75	2000 ¹	
Dyn. Gasverdünnung	Bronkhorst E-7402	M4208162A	2004	
NO (50 µmol/mol)	Carbagas	Fl.-Nr. 5252	03.2007	NO 30 in N ₂ 60 NO ₂ < 1%
SO₂ (5 µmol/mol)	Carbagas	Fl.-Nr. 8669	03.2007	SO ₂ 30 in N ₂ 57

Bei den SO₂-Prüfgasgemischaufgaben wurde eine systematische Abweichung des Kontrollgeräts zu den Prüfgeräten von +5% festgestellt. Nach der Kalibrierung des SO₂-Kontrollgeräts mit dem nationalen Normal wurden die Daten rückwirkend korrigiert [6].

3.3.3 Stickstoffdioxid

Die NO₂ Prüfgasgemische wurden in den Stoffmengenanteilen 35 – 60 nmol/mol direkt auf die Prüfgeräte aufgegeben. Unmittelbar darauf erfolgte eine Aufgabe auf das Kontrollgerät, um eine Änderung des Gehalts an NO₂ im Gasgemisch verfolgen zu können.

Zur Berechnung der Ringkontrollfaktoren wurde für Prüfgerät und Kontrollgerät der Nullpunkt von den Messwerten abgezogen und die so erhaltenen Datenpunkte der Prüfgeräte auf den Mittelwert der Bestimmungen jeder Prüfgasflasche mit dem Kontrollgerät bezogen.

$$RKF = \frac{NO_2^{Prüfgerät}}{NO_2^{Kontrollgerät}}$$

3.3.4 Flussüberprüfung HiVol Digital DHA 80

Die Flussüberprüfung wurde mit einem kalibrierten Turbinenradialradgaszähler [7] durchgeführt. Der Volumenstrom wurde unter Berücksichtigung der aktuellen Druck- und Temperaturbedingungen auf die Schweizer Mittelland Bedingungen von 9° C und 950 mbar umgerechnet.

$$\dot{V}_{(T_M \cdot P_M)} = \frac{V}{t} \cdot \frac{T_M \cdot P_{aktuell}}{P_M \cdot T_{aktuell}}$$

¹ Modifikation UGZ mit neuer Generatorkammer

3.3.5 Unsicherheiten der Betriebsmittel

Geräte, Betriebsmittel	Vorgabe	Unsicherheit ¹
Horiba APOA 360 OZGU	25 ppb	1.2 ppb
(Ozon Reisenormal)	50 ppb	1.4 ppb
	75 ppb	1.7 ppb
	100 ppb	2.0 ppb
Prüfgasgemisch NO in N₂	48.9 ppm	1.0 %
Prüfgasgemisch SO₂ in N₂	4.97 ppm	3.4 %
Bronkhorst E-7402		
Massenflussregler M4208162B	6000 ml/min	20 ml/min
Massenflussregler M4208162C Stufe 1	40.15 ml/min	0.22 ml/min
Massenflussregler M4208162C Stufe 2	20.05 ml/min	0.16 ml/min
Massenflussregler M4208162D Stufe 1	40.10 ml/min	0.22 ml/min
Massenflussregler M4208162D Stufe 2	20.04 ml/min	0.16 ml/min
Radialradgaszähler GWF G25	Ablesung	0.2 %

3.4 Messvergleich mit Aussenluft

Für die Messvergleiche wurden die Probenahme der Kontrollstation mit der Probenahme der Prüfstation zusammengeführt. Die Verweilzeit (< 3 s) in der dadurch bedingten langen Probenahmeleitung der Kontrollmessstation überwachte ein Strömungssensor.

Die Auswertung der Daten erfolgte für gasförmige Parameter auf der Basis bereinigter Halbstundenmittelwerte, für Feinstaub PM10 auf der Basis von Tagesmittelwerten gemäss

$$X_{PG} = a \cdot X_{KG} + b$$

PG: Prüfgerät

KG: Kontrollgerät

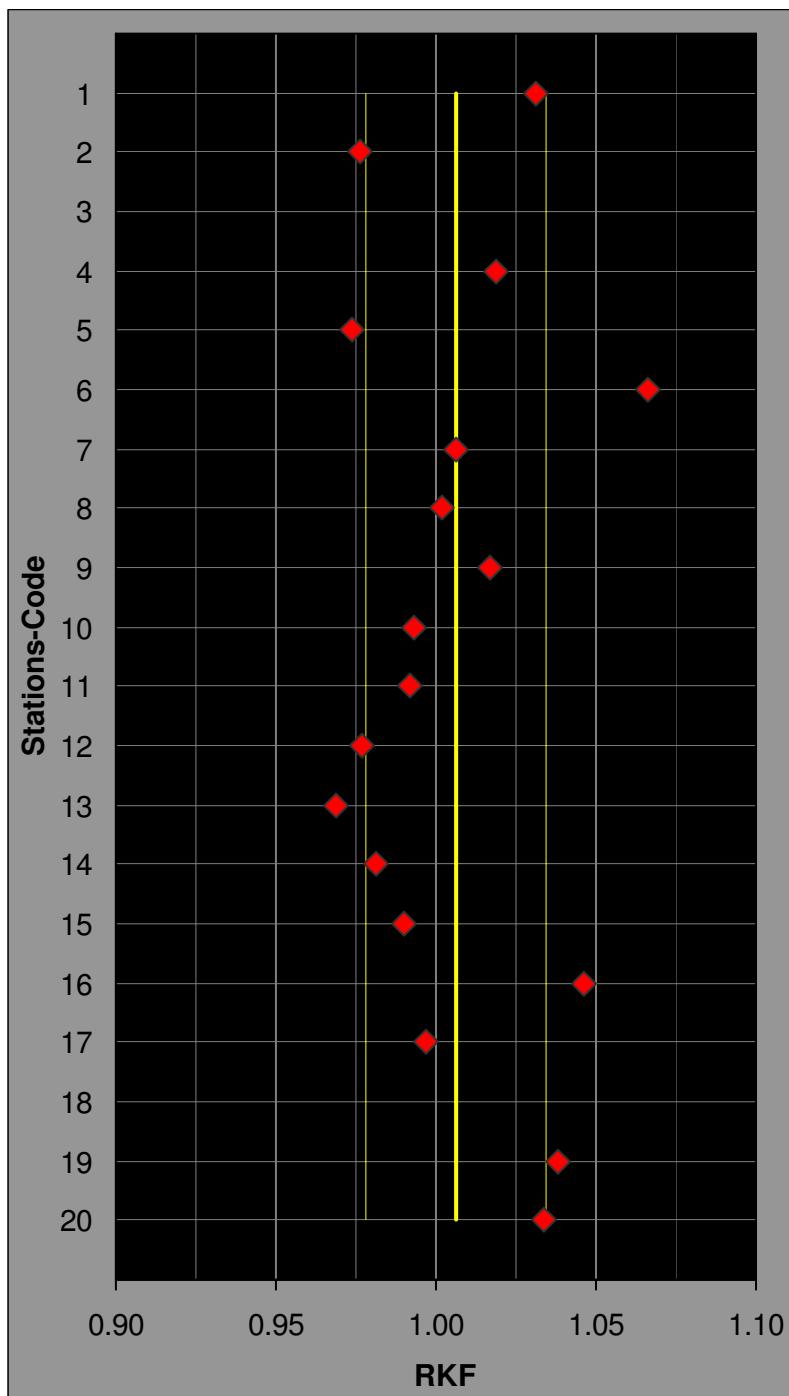
¹ Erweiterte Unsicherheiten aus Hersteller- und Kalibrierzertifikaten

4 Resultate

4.1 Aufgabe der Prüfgasgemische

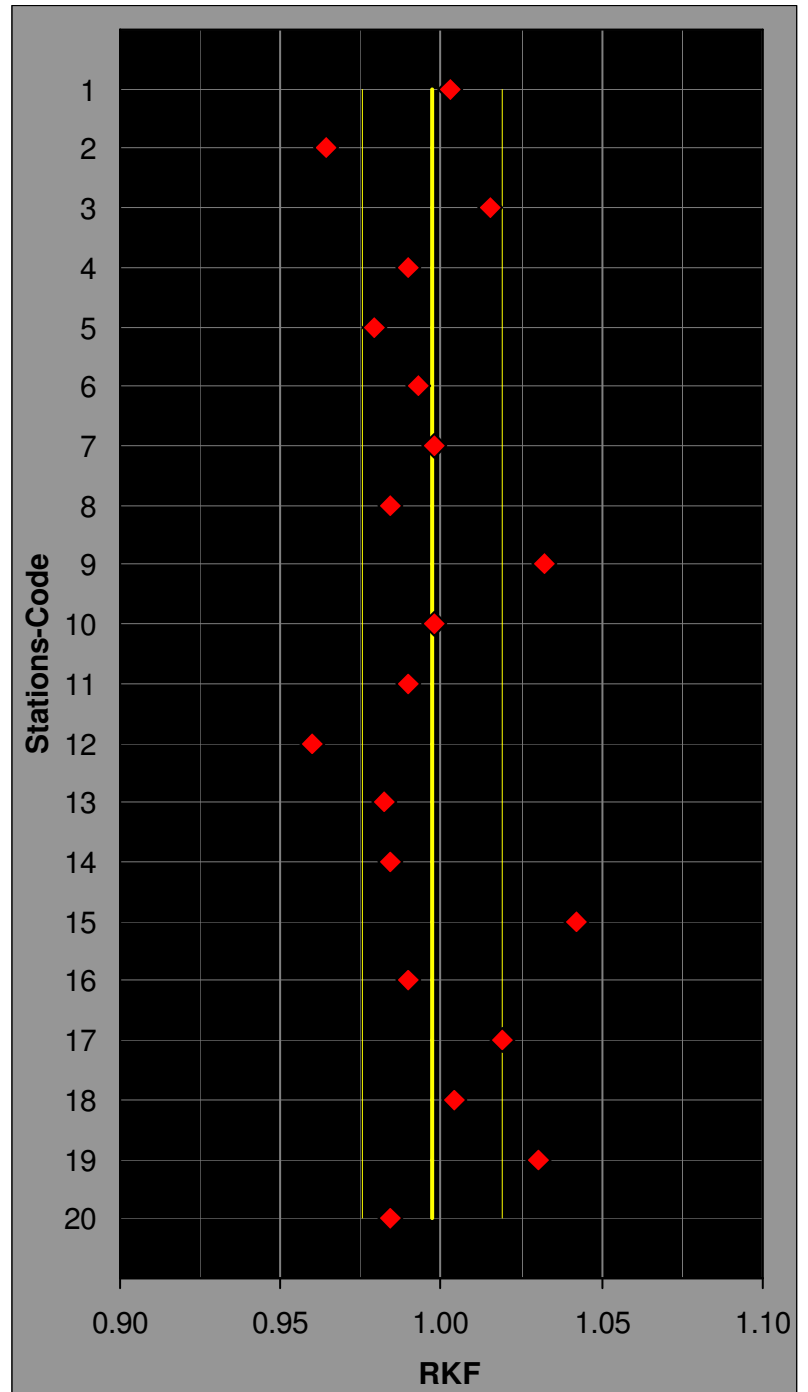
4.1.1 Ozon

Stations- code	Nullpunkt [ppb]	RKF
1	-0.7	1.031
2	0.7	0.976
3		
4	0.0	1.019
5	-0.5	0.974
6	-0.4	1.066
7	-0.1	1.006
8	0.0	1.002
9	1.7	1.017
10	-1.0	0.993
11	-0.1	0.992
12	-0.4	0.977
13	0.7	0.969
14	0.1	0.981
15	0.2	0.990
16	0.6	1.046
17	0.0	0.997
18		
19	0.2	1.038
20	0.4	1.034
Mittelwert	0.1	1.006
Stdabw.	0.6	0.028



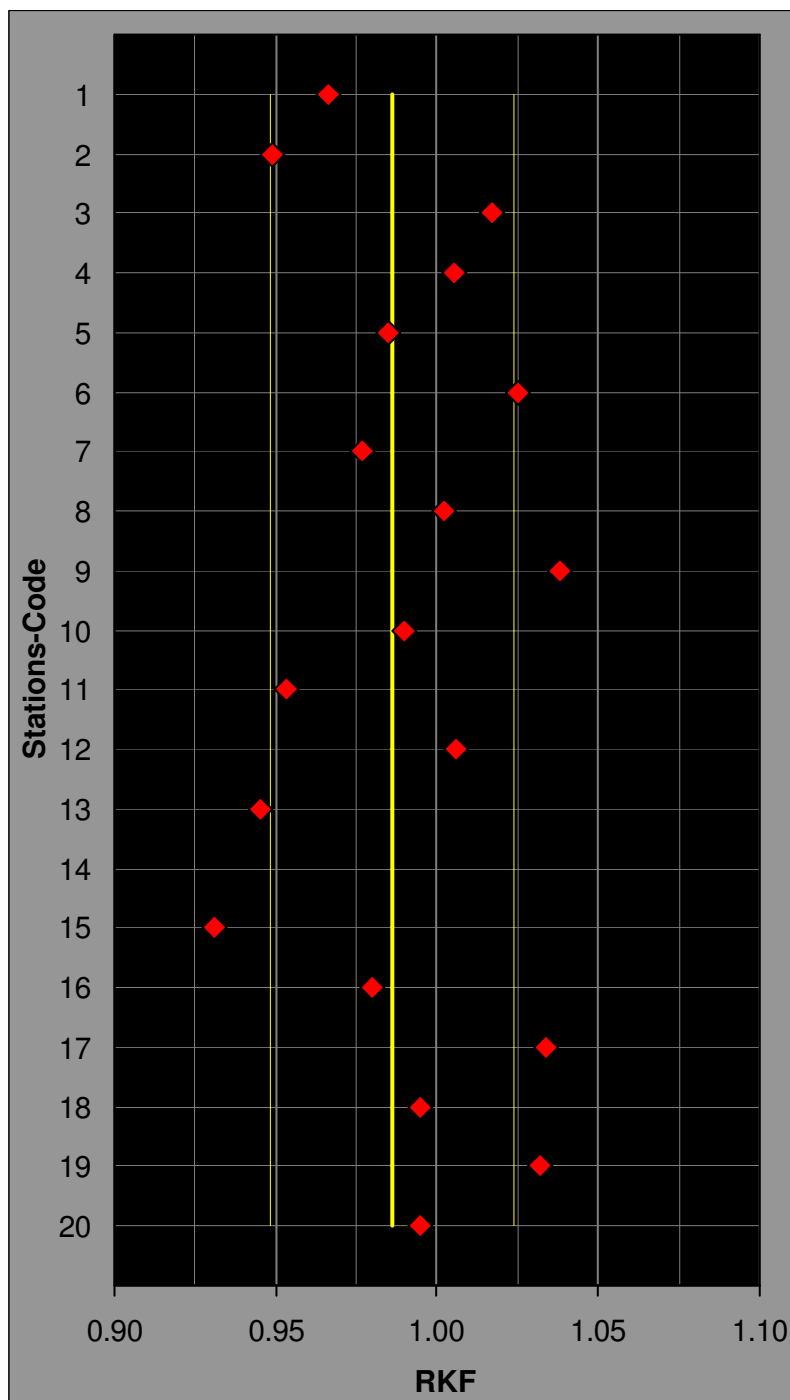
4.1.2 Stickstoffmonoxid

Stations- code	Nullpunkt [ppb]	RKF
1	0.4	1.003
2	0.9	0.964
3	0.7	1.015
4	0.2	0.990
5	-0.2	0.979
6	0.2	0.993
7	0.0	0.998
8	0.3	0.984
9	-0.3	1.032
10	0.2	0.998
11	0.4	0.990
12	0.4	0.960
13	1.2	0.982
14	-0.3	0.984
15	0.7	1.042
16	0.5	0.990
17	-0.1	1.019
18	-0.1	1.004
19	-0.1	1.030
20	0.1	0.984
Mittelwert	0.3	0.997
Stdabw.	0.4	0.022



4.1.3 Stickstoffdioxid

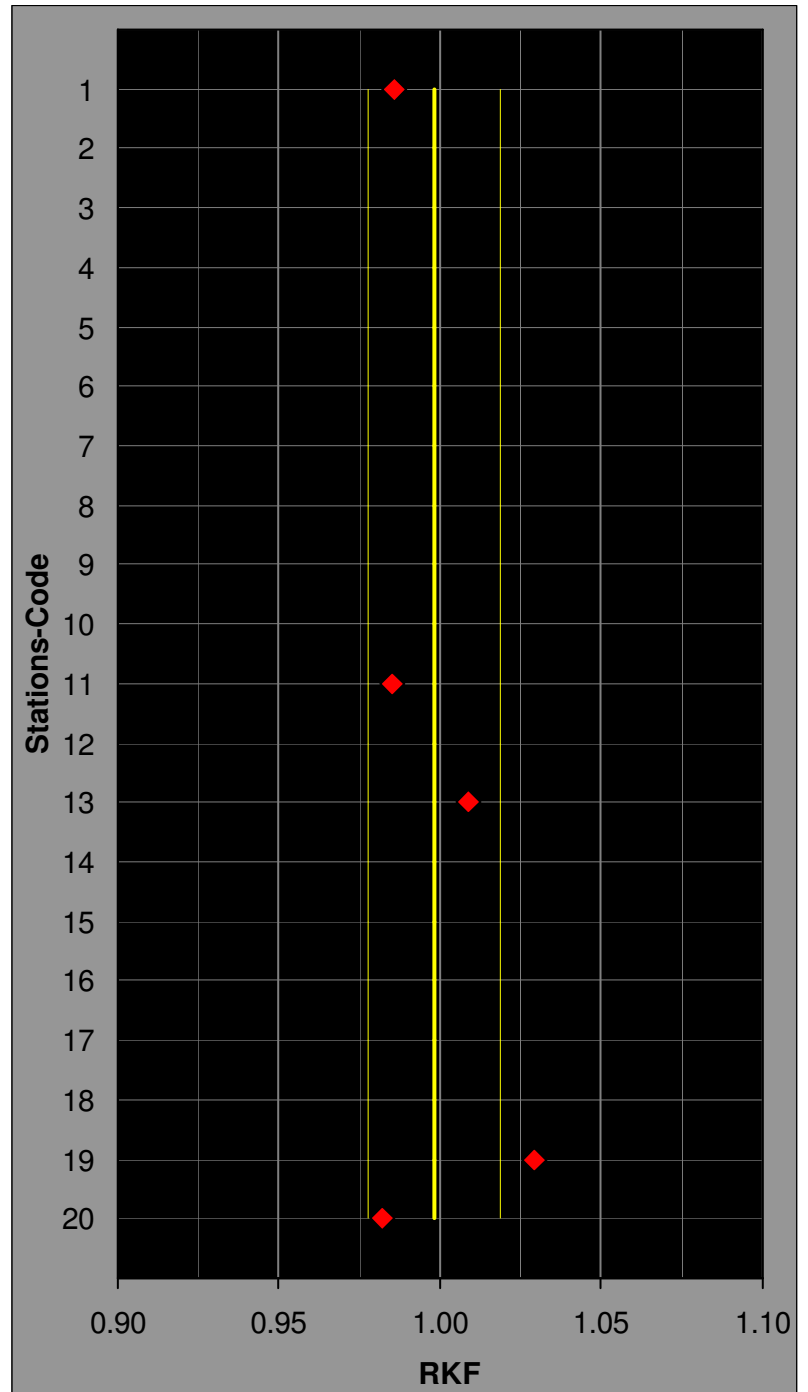
Stations- code	Nullpunkt [ppb]	RKF
1	-0.1	0.966
2	2.2 ¹	0.949
3	3.5 ¹	1.017
4	-0.1	1.005
5	0.1	0.985
6	-0.3	1.025
7	0.2	0.977
8	-0.1	1.002
9	0.3	1.038
10	0.4	0.990
11	-0.1	0.953
12	-0.7	1.006
13	0.9	0.945
14	0.1	0.894
15	4.4 ¹	0.931
16	2.1 ¹	0.980
17	1.8 ¹	1.034
18	0.2	0.995
19	0.4	1.032
20	0.1	0.995
Mittelwert	0.8	0.986
Stdabw.	1.3	0.038



¹ hohe NO_x-Werte bei der Nullluftaufgabe, welche bei der Zugabe von NO verschwanden (vgl. auch 6.2)

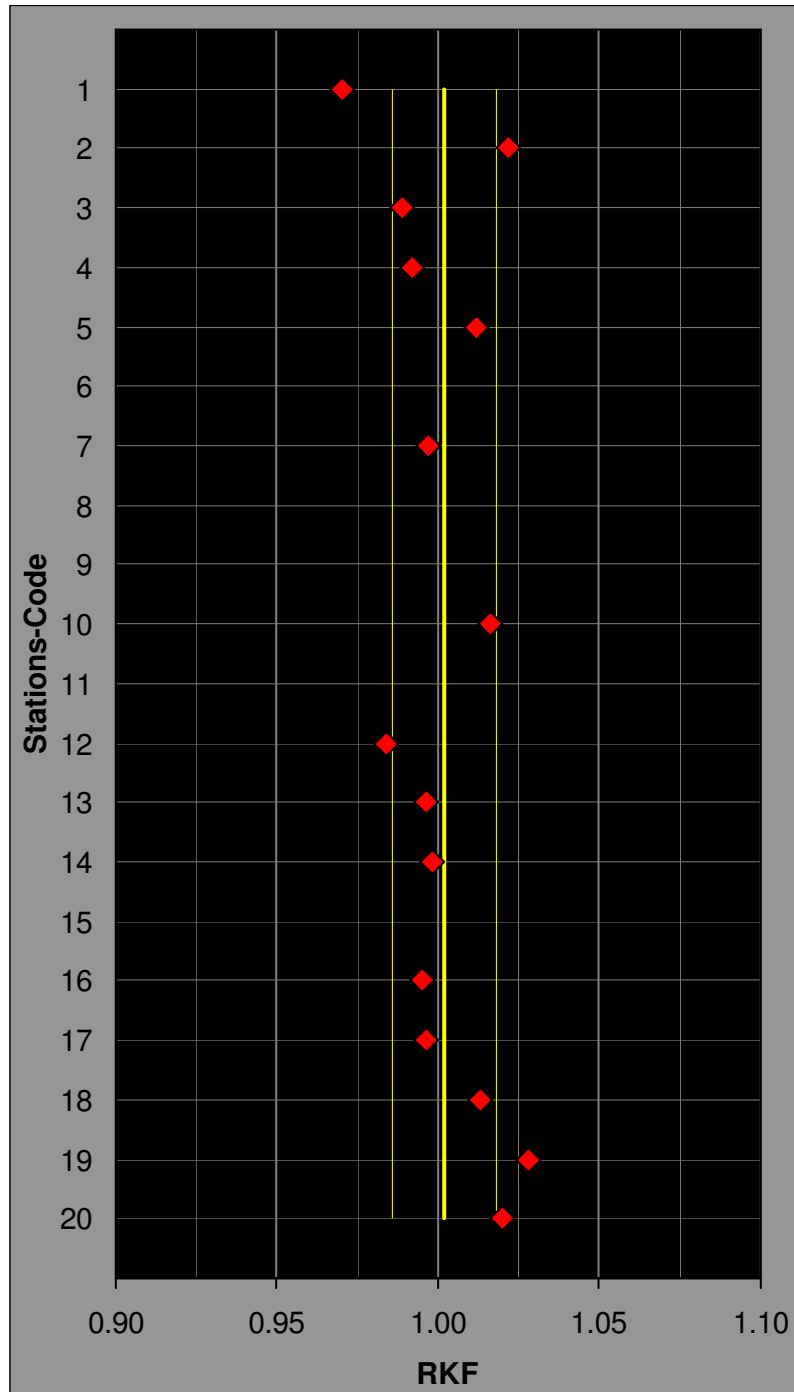
4.1.4 Schwefeldioxid

Stations- code	Nullpunkt [ppb]	RKF
1	0.4	0.986
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11	-0.2	1.009
12		
13	0.8	0.985
14		
15		
16		
17		
18		
19	0.1	1.029
20	0.0	0.982
Mittelwert	0.2	0.998
Stdabw.	0.4	0.020



4.1.5 Flussüberprüfung HiVol Digital DHA 80

Stations- code	RKF
1	0.970
2	1.022
3	0.989
4	0.992
5	1.012
6	
7	0.997
8	
9	
10	1.016
11	
12	0.984
13	0.996
14	0.998
15	
16	0.995
17	0.996
18	1.013
19	1.028
20	1.020
Mittelwert	1.002
Stdabw.	0.016



4.1.6 Zusammenfassung und Vergleichsstandardabweichungen

Ozon O₃ ¹							n=10, p=18	
Soll-Stoffmengenanteil	[ppb]	0.0	26.4	52.8	77.6	101.4		
Unsicherheit ²	[ppb]	1.1	1.2	1.4	1.7	2.1		
rel. Unsicherheit		-	4.5%	2.7%	2.3%	2.1%		
Mittelwert der Teilnehmer	[ppb]	0.1	26.2	52.9	77.9	101.6		
Minimalwert Teilnehmer		-1.0	25.2	51.0	75.4	97.1		
Maximalwert Teilnehmer		1.7	27.4	56.1	81.6	105.8		
Wiederholstandardabweichung s _r	[ppb]	0.17	0.21	0.19	0.23	0.24		
Standardabweichung zw. den Teilnehmern s _L	[ppb]	0.68	0.68	1.37	1.95	2.62		
Vergleichsstandardabweichung s_R	[ppb]	0.70	0.71	1.38	1.96	2.63		
in % des Mittelwerts		-	2.7%	2.6%	2.5%	2.6%		
VB (95%) (t·s _R)	[ppb]	1.47	1.49	2.90	4.12	5.53		
in % des Mittelwerts		-	5.7%	5.5%	5.3%	5.4%		

Stickoxide		Stickstoffmonoxid NO			Stickstoffdioxid NO₂			
	n=10	p=20			p=20	p=6	p=8	p=6
Soll-Stoffmengenanteil [8]	[ppb]	0.0	162.9	325.0	0.0	53.7	56.1	36.9
Mittelwert Kontrollgerät	[ppb]	-	-	-	0.0	49.1	53.3	37.3
Unsicherheit ²	[ppb]	0.5	2.2	3.9	0.2	0.9	0.7	0.7
rel. Unsicherheit		-	1.3%	1.2%	-	1.3%	1.8%	1.3%
Mittelwert der Teilnehmer	[ppb]	0.3	161.4	324.6	0.8	49.3	52.1	36.8
Minimalwert Teilnehmer		-0.3	156.2	311.8	-0.7	47.8	48.1	34.9
Maximalwert Teilnehmer		1.2	168.1	339.4	4.4	51.4	56.7	38.2
Wiederholstandardabweichung s _r	[ppb]	0.10	0.21	0.58	0.35	0.12	0.12	0.08
Standardabweichung zw. den Teilnehmern s _L	[ppb]	0.40	3.70	7.04	1.34	1.29	2.66	1.09
Vergleichsstandardabweichung s_R	[ppb]	0.41	3.70	7.07	1.39	1.30	2.66	1.10
in % des Mittelwerts		-	2.3%	2.2%	-	2.7%	5.0%	2.9%
VB (95%) (t·s _R)	[ppb]	0.86	7.74	14.77	2.90	3.19	6.14	2.69
in % des Mittelwerts		-	4.8%	4.5%	-	6.5%	11.8%	7.3%

¹ Auf Grund der je nach Standort leicht variierenden Soll-Stoffmengenanteile wurden die Daten auf den mittleren Soll-Stoffmengenanteil über die gesamte Ringkontrolle normiert

² erweiterte Unsicherheit

Schwefeldioxid SO₂		n=10, p=5		
Soll-Stoffmengenanteil	[ppb]	0.0	15.6	31.3
Unsicherheit ¹	[ppb]	0.1	0.5	1.1
rel. Unsicherheit		-	3.5%	3.5%
Mittelwert der Teilnehmer	[ppb]	0.2	15.3	31.4
Minimalwert Teilnehmer		-0.2	15.0	30.9
Maximalwert Teilnehmer		0.8	15.8	32.4
Wiederholstandard- abweichung s _r	[ppb]	0.01	0.04	0.04
Standardabweichung zw. den Teilnehmern s _L	[ppb]	0.39	0.31	0.66
Vergleichsstandard- abweichung s_R	[ppb]	0.39	0.32	0.66
in % des Mittelwerts		-	2.0%	2.1%
VB (95%) (t·s _R)		1.00	0.81	1.70
in % des Mittelwerts		-	5.3%	5.4%

Durchfluss Digital DHA 80 ²		n=5, p=15	
Sollwert	[l/min]	500.0	
Mittelwert der Teilnehmer	[l/min]	500.9	
Minimalwert Teilnehmer		484.9	
Maximalwert Teilnehmer		514.1	
Wiederholstandard- abweichung s _r	[l/min]	0.5	
Standardabweichung zw. den Teilnehmern s _L	[l/min]	8.1	
Vergleichsstandard- abweichung s_R	[l/min]	8.1	
in % des Mittelwerts		1.6%	
VB (95%) (t·s _R)	[l/min]	17.3	
in % des Mittelwerts		3.4%	

¹ erweiterte Unsicherheit

² Referenzbedingungen 9 °C, 950 mbar

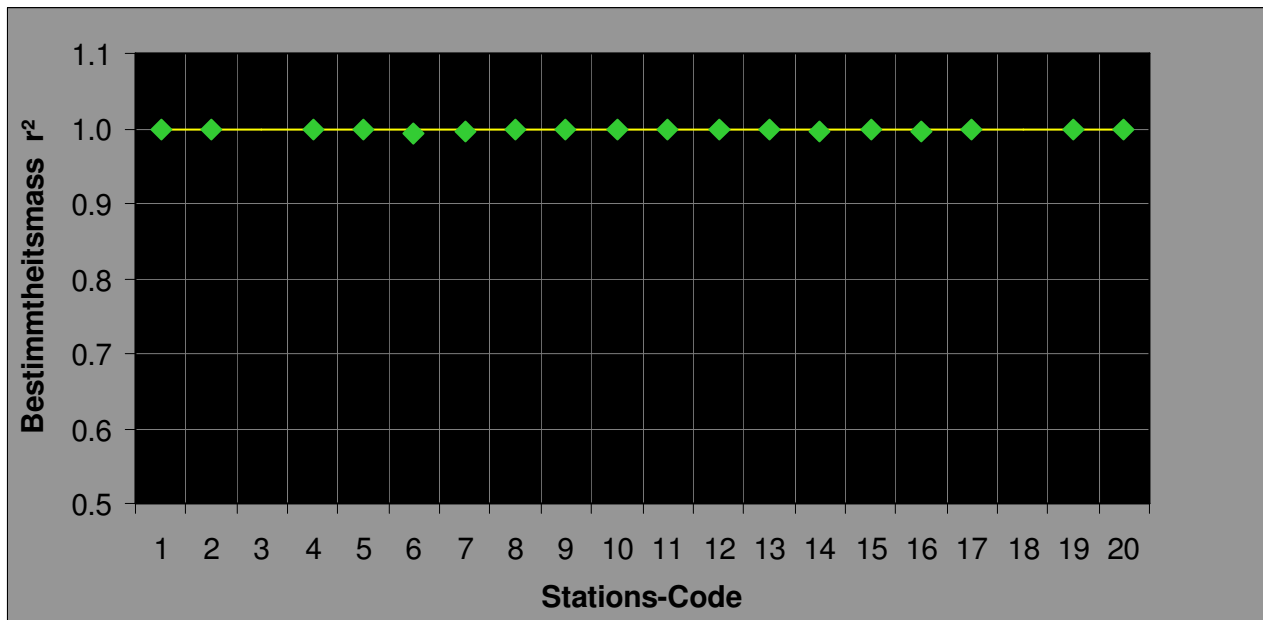
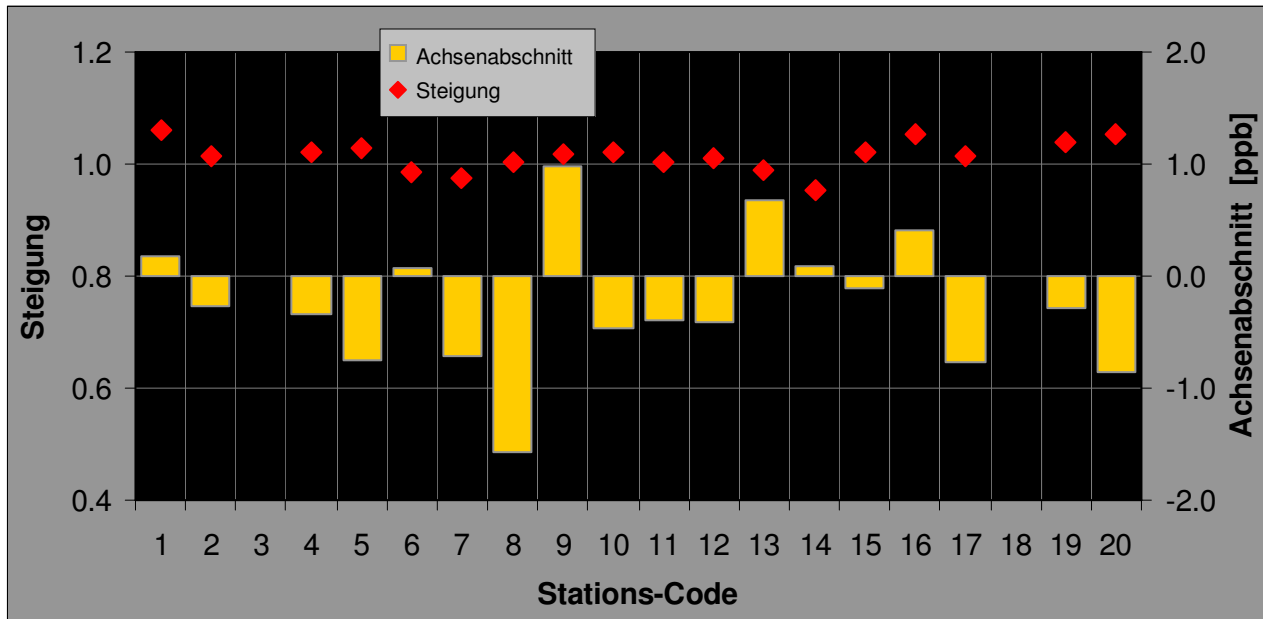
4.2 Messvergleiche mit Aussenluft

4.2.1 Ozon

Stations- code	Steigung a		Achsenabschnitt b [ppb]		Bestimmtheitsmass r^2
1 ¹	1.062	± 0.002	0.177	± 0.045	0.999
2	1.013	± 0.001	-0.259	± 0.035	1.000
3					
4	1.021	± 0.001	-0.340	± 0.024	1.000
5	1.029	± 0.002	-0.752	± 0.029	0.999
6	0.984	± 0.004	0.063	± 0.104	0.993
7	0.975	± 0.003	-0.723	± 0.102	0.997
8 ²	1.003	± 0.003	-1.564	± 0.100	0.998
9	1.019	± 0.001	0.981	± 0.029	1.000
10	1.022	± 0.001	-0.465	± 0.024	1.000
11	1.005	± 0.003	-0.387	± 0.100	0.998
12	1.009	± 0.001	-0.408	± 0.020	1.000
13	0.990	± 0.002	0.674	± 0.054	0.999
14 ¹	0.952	± 0.004	0.084	± 0.115	0.997
15	1.021	± 0.007	-0.116	± 0.120	0.998
16 ¹	1.052	± 0.003	0.416	± 0.107	0.997
17	1.013	± 0.001	-0.762	± 0.042	1.000
18					
19 ¹	1.038	± 0.002	-0.293	± 0.039	0.999
20 ¹	1.053	± 0.002	-0.853	± 0.037	0.999

¹ signifikante Abweichung des Prüfgeräts gegenüber dem Kontrollgerät (Steigung)

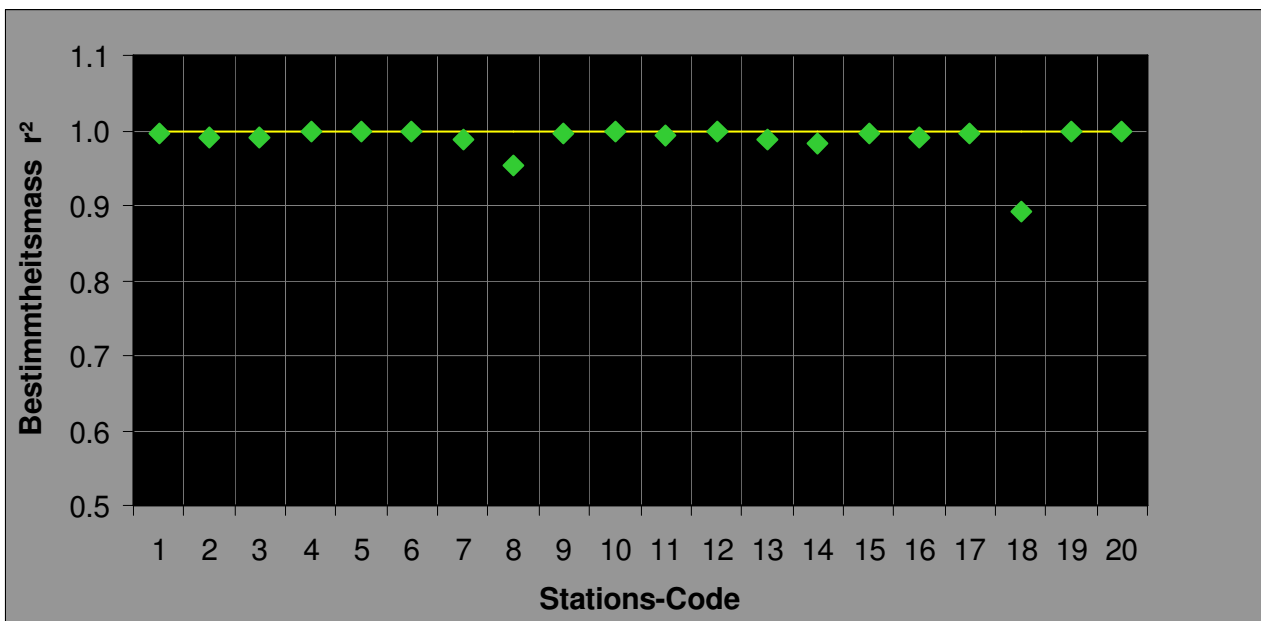
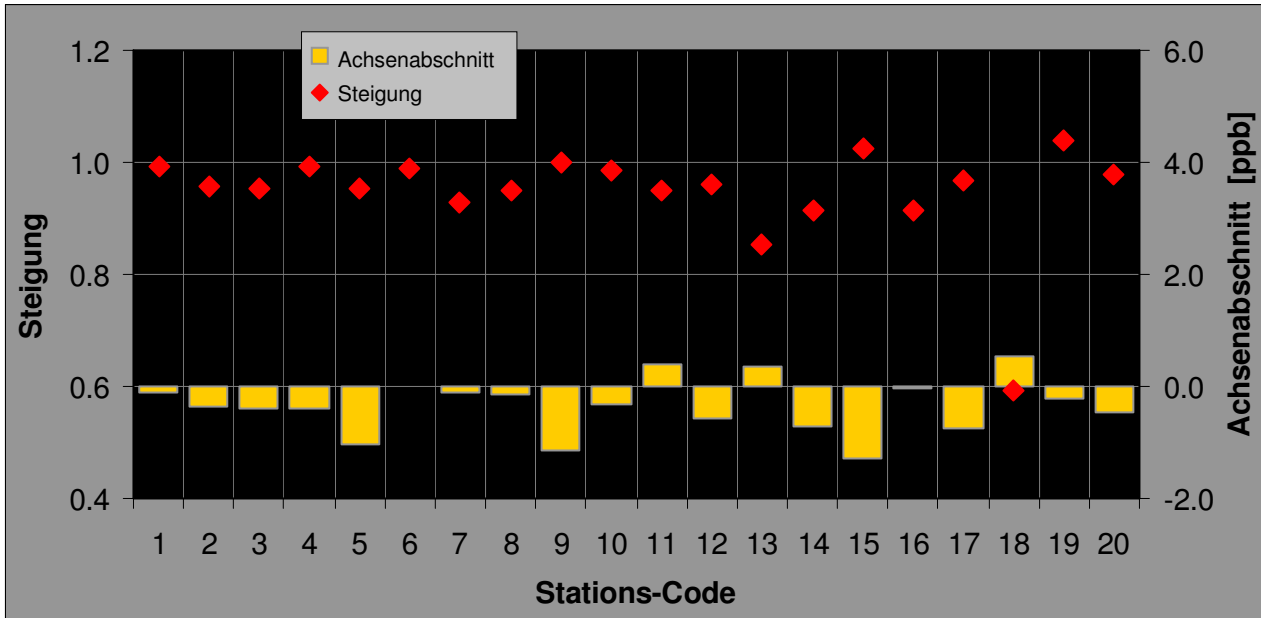
² signifikante Abweichung des Prüfgeräts gegenüber dem Kontrollgerät (Offset)



4.2.2 Stickstoffmonoxid

Stations- code	Steigung a		Achsenabschnitt b [ppb]		Bestimmtheitsmass r^2
1	0.992	± 0.003	-0.106	± 0.038	0.997
2	0.958	± 0.005	-0.374	± 0.029	0.992
3	0.955	± 0.005	-0.384	± 0.166	0.991
4	0.993	± 0.002	-0.385	± 0.035	0.999
5	0.953	± 0.003	-1.046	± 0.035	0.998
6	0.990	± 0.001	-0.014	± 0.031	0.999
7	0.928	± 0.007	-0.116	± 0.156	0.987
8	0.949	± 0.013	-0.146	± 0.032	0.954
9	1.001	± 0.003	-1.160	± 0.066	0.997
10	0.987	± 0.001	-0.316	± 0.007	0.999
11	0.951	± 0.005	0.393	± 0.019	0.993
12	0.959	± 0.002	-0.567	± 0.019	0.999
13	0.853	± 0.005	0.342	± 0.023	0.989
14	0.916	± 0.009	-0.710	± 0.023	0.982
15	1.024	± 0.011	-1.272	± 0.323	0.996
16	0.913	± 0.006	-0.039	± 0.027	0.990
17	0.968	± 0.004	-0.756	± 0.022	0.995
18 ¹	0.592	± 0.012	0.553	± 0.755	0.893
19	1.038	± 0.002	-0.202	± 0.040	0.999
20	0.980	± 0.002	-0.449	± 0.085	0.999

¹ Defekt der Probenahme-Bypasspumpe



4.2.3 Stickstoffdioxid

Stations- code	Steigung a		Achsenabschnitt b [ppb]		Bestimmtheitsmass r^2
1	0.927	± 0.003	0.309	± 0.037	0.998
2 ¹	0.899	± 0.006	1.571	± 0.058	0.988
3	0.953	± 0.004	0.288	± 0.079	0.994
4	1.007	± 0.004	-0.205	± 0.046	0.997
5	1.012	± 0.003	0.211	± 0.036	0.998
6	0.977	± 0.002	0.103	± 0.031	0.998
7 ²	0.973	± 0.017	0.794	± 0.341	0.926
8	0.996	± 0.003	0.177	± 0.017	0.997
9	1.035	± 0.003	-0.145	± 0.042	0.998
10	1.005	± 0.002	0.592	± 0.014	0.999
11 ³	0.906	± 0.003	0.365	± 0.030	0.998
12	0.976	± 0.002	-0.225	± 0.021	0.999
13 ^{2,3}	0.910	± 0.016	-0.192	± 0.161	0.902
14 ^{2,3}	0.925	± 0.012	0.937	± 0.053	0.965
15	0.995	± 0.018	0.309	± 0.292	0.989
16 ⁴	0.948	± 0.018	1.954	± 0.164	0.925
17	0.985	± 0.007	0.034	± 0.086	0.987
18 ⁵	0.709	± 0.013	1.033	± 0.286	0.921
19	1.023	± 0.003	1.019	± 0.063	0.997
20	1.024	± 0.004	0.229	± 0.088	0.997

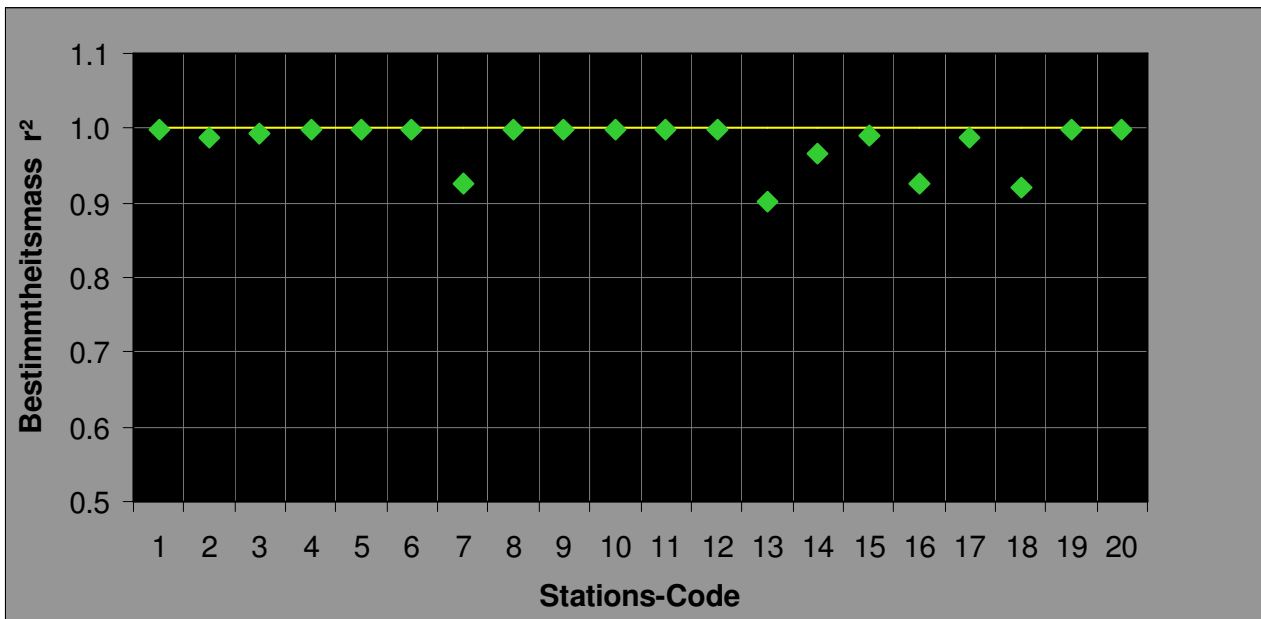
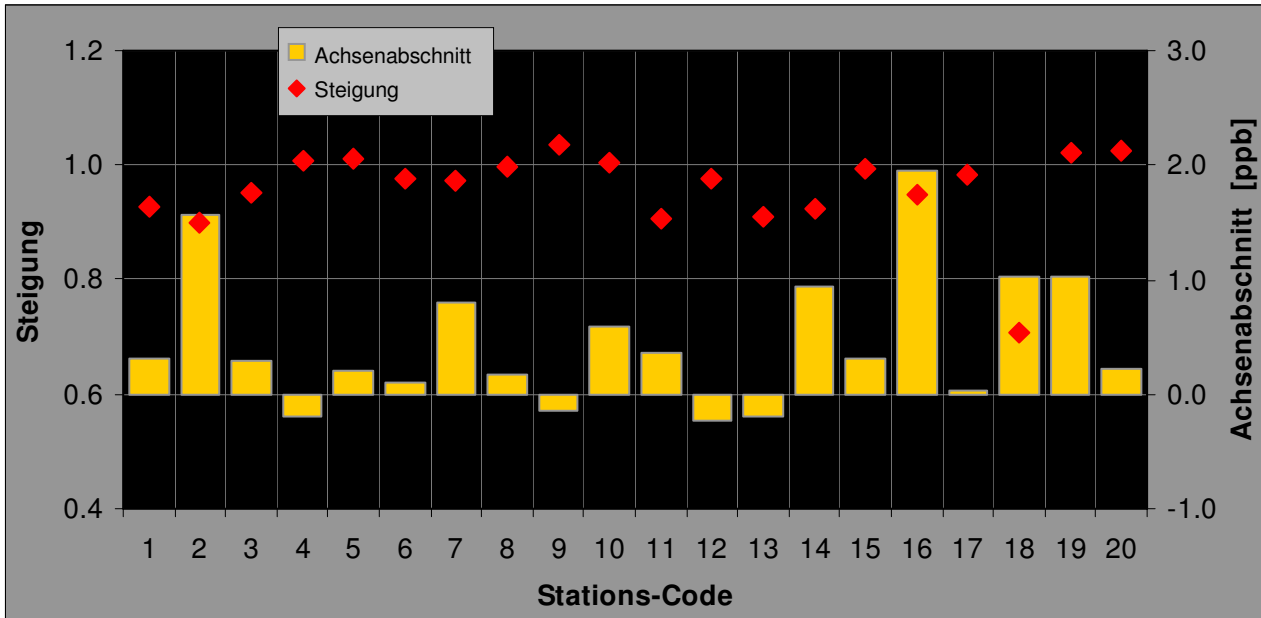
¹ leichte Nichtlinearität bei Messwerten → 0

² übermässige Streuung der Messresultate des Prüfgeräts gegenüber dem Kontrollgerät

³ signifikante Abweichung des Prüfgeräts gegenüber dem Kontrollgerät (Steigung)

⁴ Prüfgerät defekt

⁵ Defekt der Probenahme-Bypasspumpe

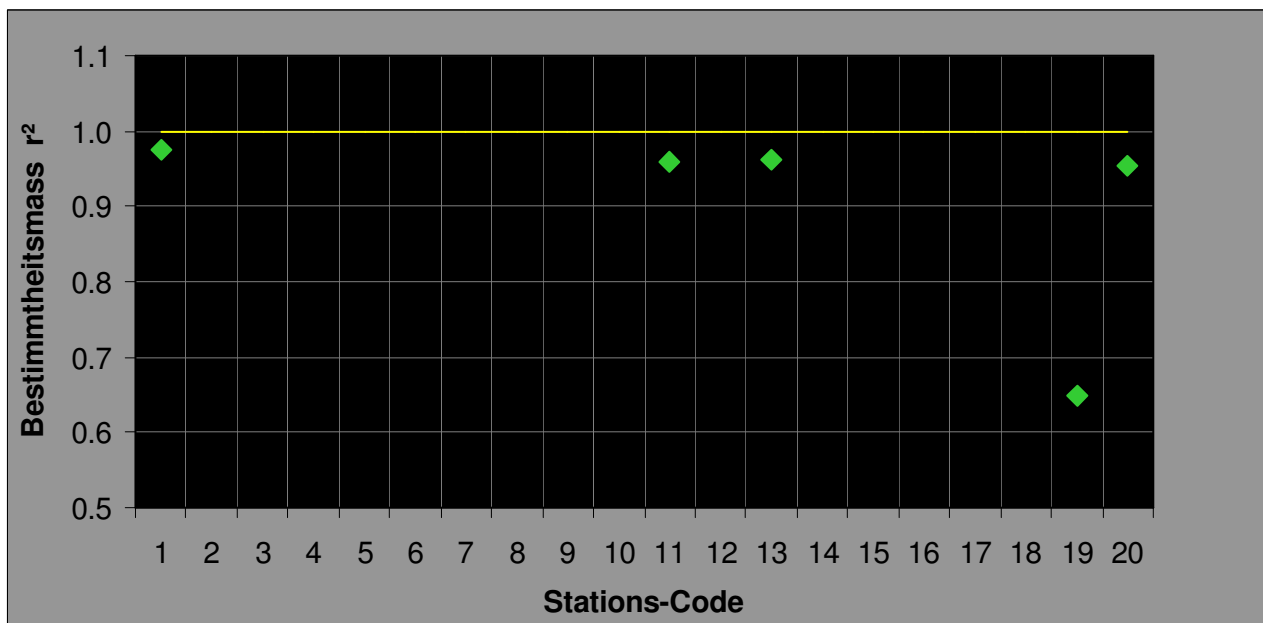
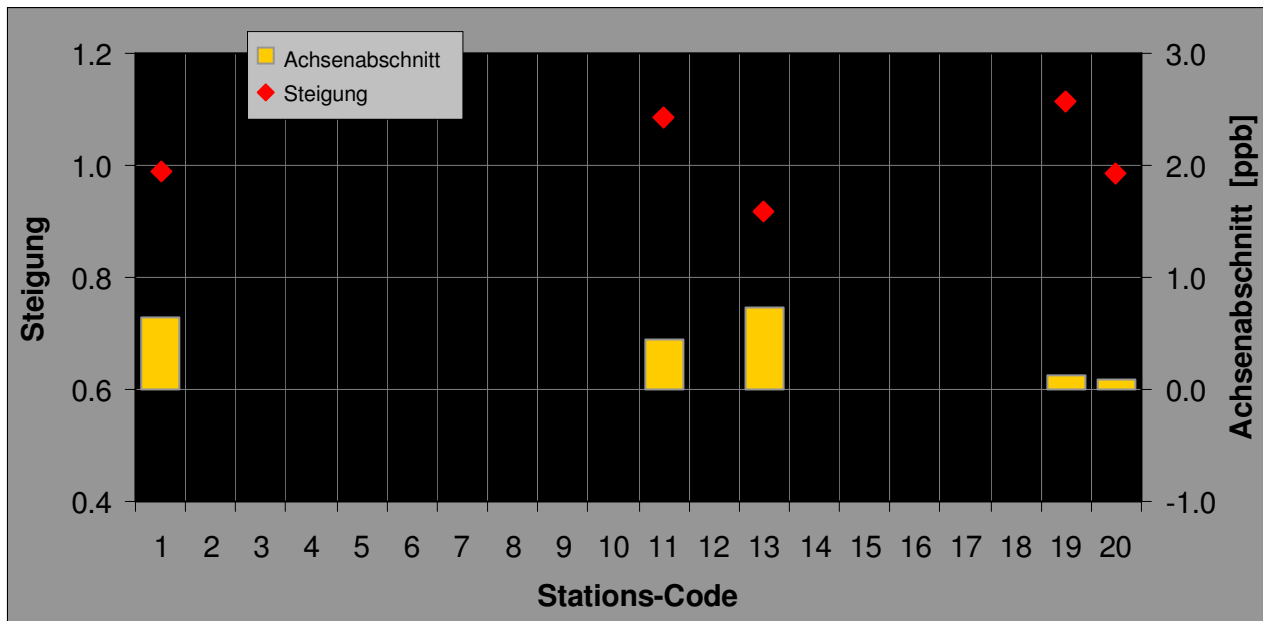


4.2.4 Schwefeldioxid

Stations- code	Steigung a		Achsenabschnitt b [ppb]		Bestimmtheitsmass r^2
1	1.034	± 0.010	0.641	± 0.048	0.976
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11 ¹	1.134	± 0.015	0.447	± 0.066	0.959
12					
13	0.961	± 0.010	0.914	± 0.014	0.961
14					
15					
16					
17					
18					
19 ²	1.164	± 0.053	0.385	± 0.054	0.650
20	1.045	± 0.014	-0.077	± 0.013	0.954

¹ Prüfgerät zeigt deutliches Driftverhalten gegenüber dem Kontrollgerät

² Prüfgerät zeigt Bereiche mit deutlichen Abweichungen, die nicht mit der NO Querempfindlichkeit erklärt werden können



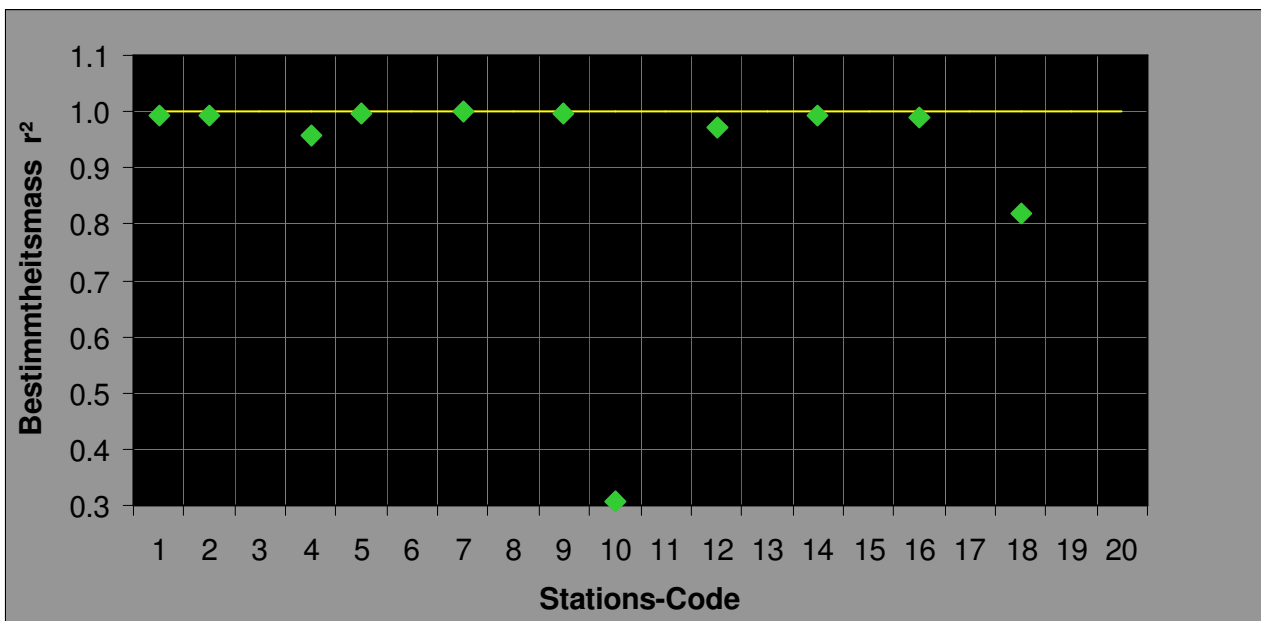
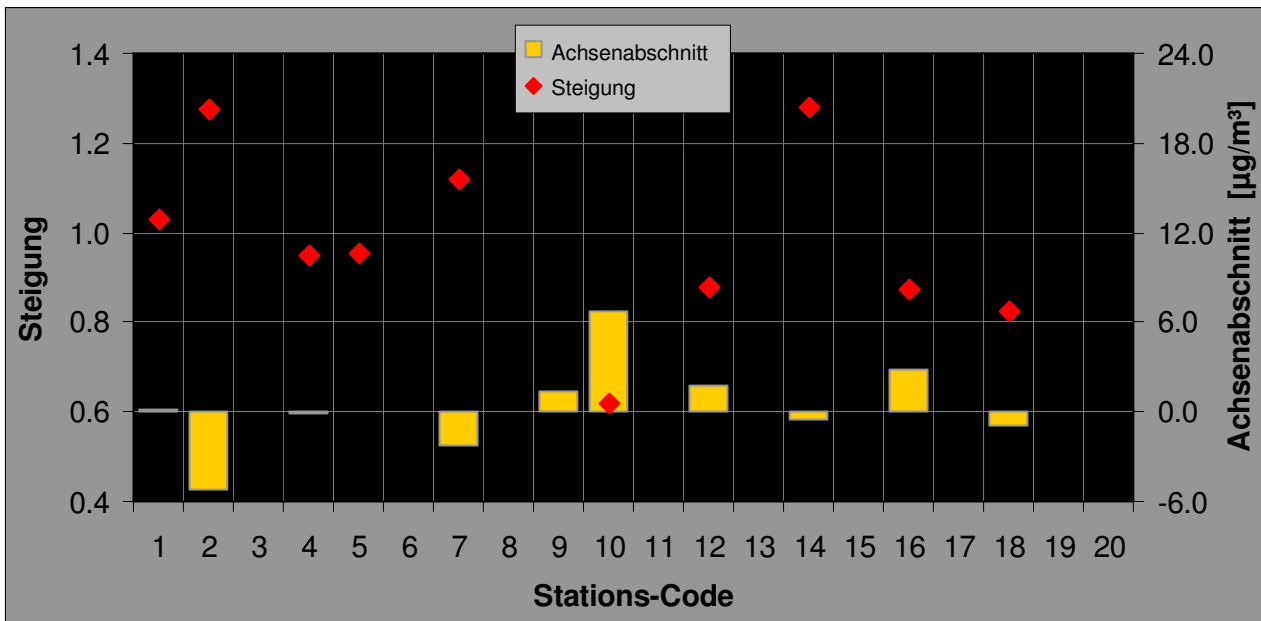
4.2.5 Feinstaub PM10 gravimetrisch

Stations- code	Steigung a		Achsenabschnitt b [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		Bestimmtheitsmass r^2
1	1.030	± 0.054	0.215	± 1.226	0.992
2 ¹	1.145	± 0.035	-5.153	± 0.470	0.997
3					
4	0.949	± 0.114	-0.137	± 1.666	0.958
5	0.952	± 0.026	-0.026	± 0.321	0.998
6					
7	1.118	± 0.022	-2.271	± 0.555	0.999
8					
9 ²	0.375	± 0.020	1.353	± 0.295	0.997
10 ³	0.619	± 0.932	6.661	± 14.154	0.306
11					
12	0.878	± 0.088	1.771	± 0.976	0.971
13					
14 ²	1.279	± 0.069	-0.531	± 0.762	0.994
15					
16	0.872	± 0.053	2.867	± 0.904	0.989
17					
18 ²	0.826	± 0.225	-0.943	± 4.072	0.818
19					
20					

¹ deutliche signifikante Abweichungen (Steigung und Achsenabschnitt)

² deutliche signifikante Abweichungen (Steigung)

³ In Folge eines Ausfalls des Prüfgeräts nur 3 sehr nahe beieinander liegende Datenpunkte verfügbar. Korrelation wenig aussagekräftig.



5 Vergleich mit früheren Ringkontrollen

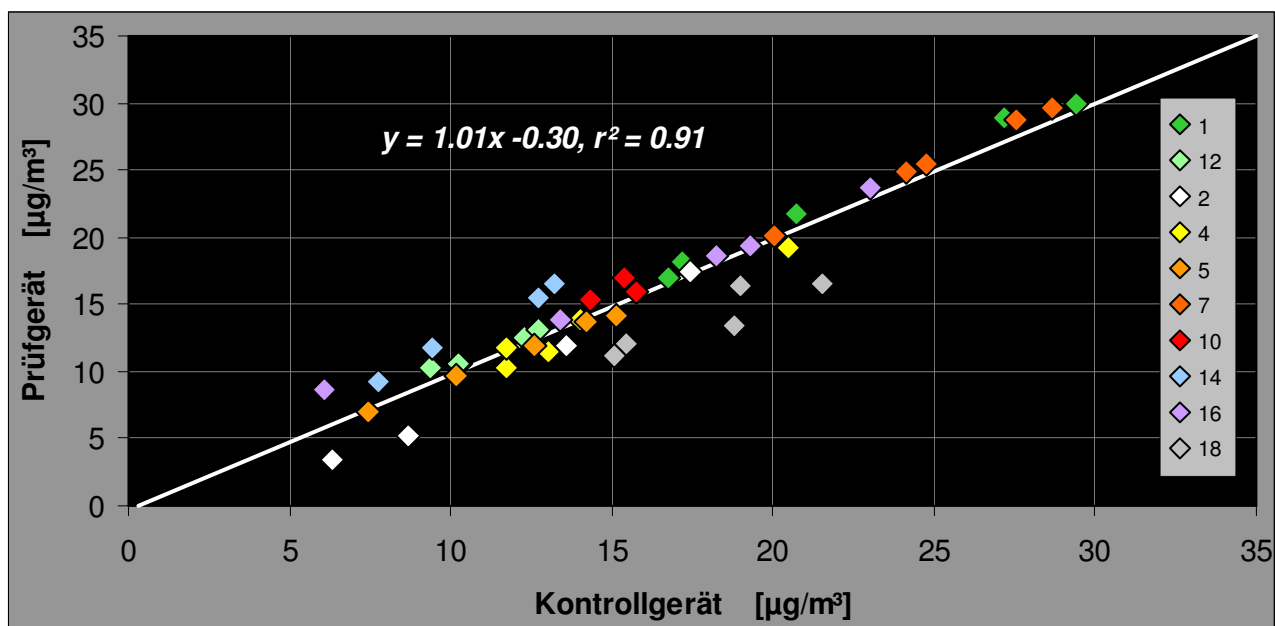
Vergleichstandardabweichungen in % der Prüfgasaufgaben 1988 bis 2007

<i>Jahr</i>	<i>O₃</i>	<i>NO</i>	<i>NO₂</i>	<i>SO₂</i>	
1988	14.0	8.1		11.0	[9]
1990	9.1	5.7		5.5	[9]
1992	8.6	4.5		4.3	[10]
1994	6.4	4.9		7.6	[11]
1996	3.7	3.9	4.5		[12]
1998	3.3	4.0	3.5	6.8	[13]
2000	2.6	5.2	7.1	11.7	[14]
2003	1.4	4.8	3.1	1.5	[15]
2007	2.6	2.3	3.7	2.1	

6 Weitergehende Auswertungen

6.1 Vergleich der PM10-Messungen mit dem Digital DHA 80 über alle Messorte

Ein Vergleich der Tagesmittelwerte der PM10-Messungen mit dem Digital HiVol Sammler zeigt im Grossen und Ganzen eine gute Übereinstimmung der Daten. Einzelne Messstationen weisen jedoch systematische Abweichungen gegenüber dem Kontrollgerät auf. Die Ursache wird in erster Linie bei der Filterkonditionierung vor der gravimetrischen Messung vermutet, da durch die Überprüfung des Probenahmeinflusses Abweichungen in der festgestellten Grössenordnung ausgeschlossen werden können und Fehler in der Gravimetrie kaum zu erwarten sind.

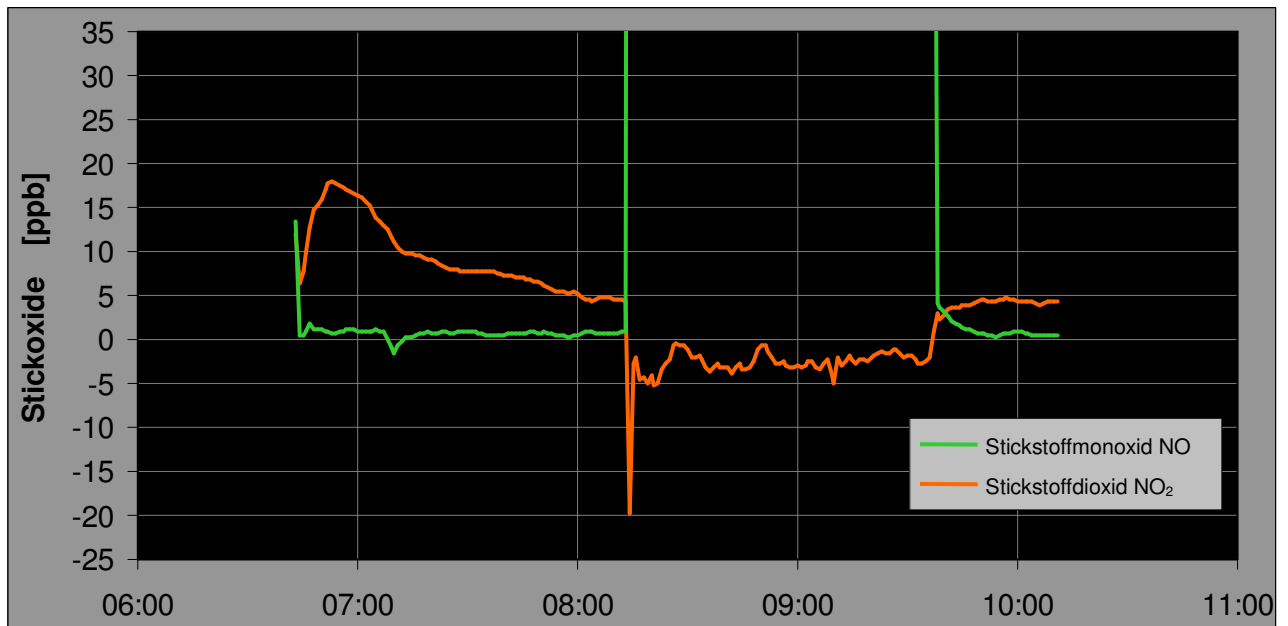


6.2 NO_x, resp. NO₂-Nullpunkte der Messgeräte des Typs Monitor Labs 9841A im Verlauf der Prüfgasaufgabe

Im Verlauf der Ringkontrolle konnte bei sämtlichen im Einsatz stehenden NO_x-Monitoren des Typs Monitor Labs ML 9841A während der Prüfgasaufgabe ein reproduzierbares Phänomen beobachtet werden.

Im Verlauf der Nullluftaufgabe erreichen die NO-Messwerte, im Gegensatz zu den NO_x- und somit auch den NO₂-Messwerten, sehr rasch den Bereich der Sollwerte. Die NO_x-Werte steigen jedoch zuerst an, fallen im weiteren Verlauf allmählich ab und stabilisieren sich erst nach über einer Stunde auf erhöhtem Niveau. Wird nun die NO-Beimengung gestartet, fallen die NO_x-Messwerte unmittelbar deutlich ab und bleiben stabil bis die NO-Beimengung beendet wird, worauf sie wieder ansteigen und das ursprüngliche Niveau erreichen.

Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten konnte bisher nicht gefunden werden. Einerseits tritt dieses Phänomen bei den stationseigenen Kalibrationssystemen nicht auf, andererseits spricht dieses Verhalten gegen eine Verunreinigung der Nullluft der Kontrollstation, da sich allfällige Verunreinigungen auch während der NO-Beimengung hätten manifestieren müssen.



Dieses Verhalten konnte bei allen Prüfgasaufgaben auf Messgeräte des Typs ML 9841A beobachtet werden. Unterschiede bestanden nur im Ausmass der NO₂-Differenzen zwischen Nullluftaufgabe und NO-Beimengung. Beim Lizenzbau Ecotech EC9841 konnte ein derartiges Verhalten nicht beobachtet werden.

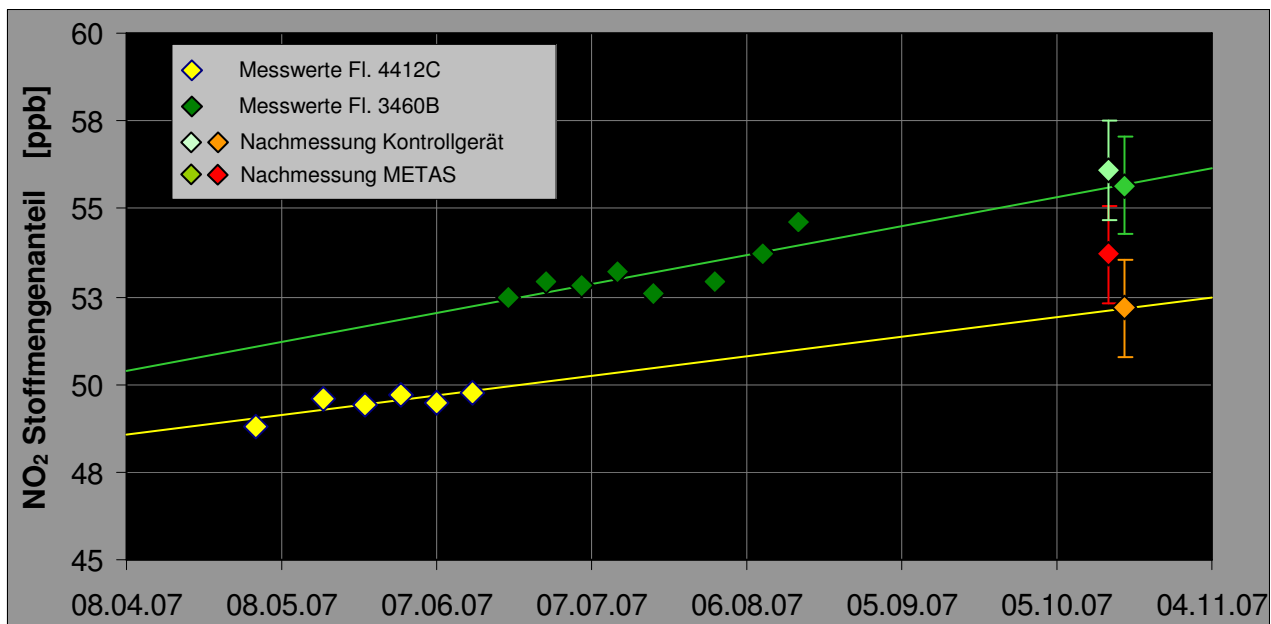
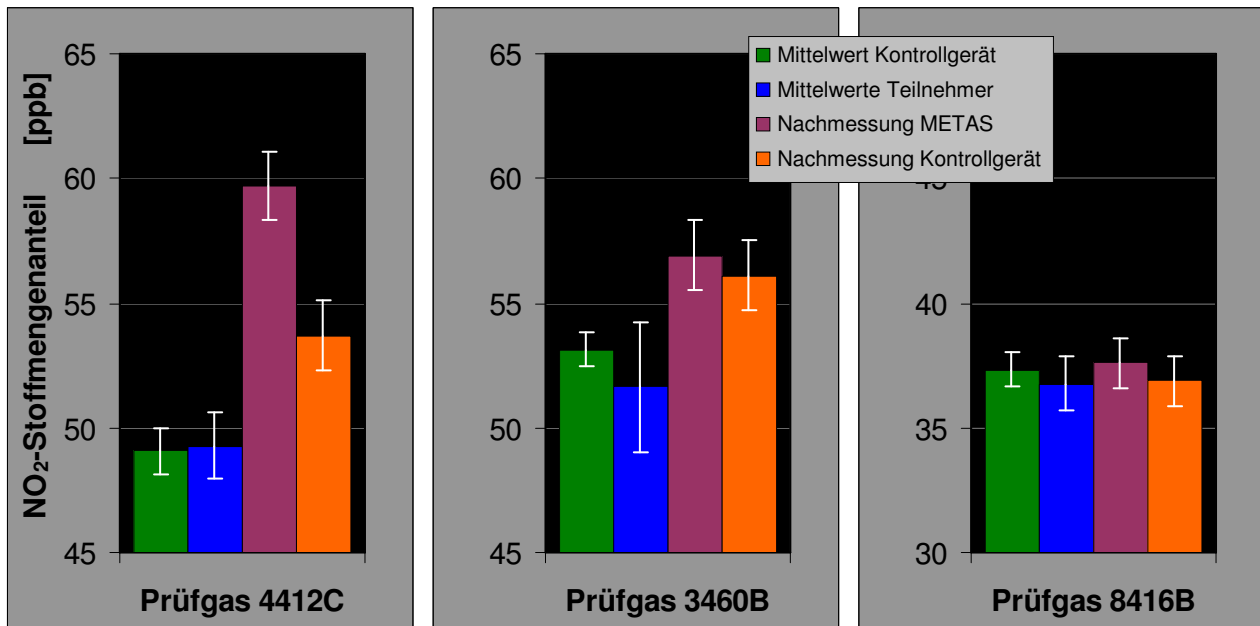
6.3 Stickstoffdioxid Prüfgasgemische

Im Verlauf der Aufgaben des Prüfgasgemisches von NO₂ konnte bei den ersten zwei eingesetzten Gasflaschen ein Ansteigen der mit dem Kontrollgerät gemessenen Stoffmengenanteile beobachtet werden. Wird der zeitliche Anstieg auf den Zeitpunkt der Nachmessungen extrapoliert, ergibt sich eine Übereinstimmung mit den Nachmessungen innerhalb deren Unsicherheit.

Ursache für den allmählichen Anstieg des Stoffmengenanteils der Prüfgase dürfte in der Art und Weise der Herstellungen dieser Gasgemische liegen. Diese werden vorgängig zur Herstellung mit dem Analyt konditioniert. Wahrscheinlich wird dieser an den Flaschenwänden angelagert und im Verlauf des Gebrauchs des Prüfgases allmählich wieder in dieses abgegeben.

Zusätzlich fällt die Differenz der Nachmessungen des Gasgemischs 4412C auf. Die Ursache ist nicht bekannt, vermutet wird eine Verunreinigung des Gasgemischs, auf die das Gerät von METAS im Gegensatz zum Kontrollgerät anspricht. Untersuchungen diesbezüglich sind im Gang.

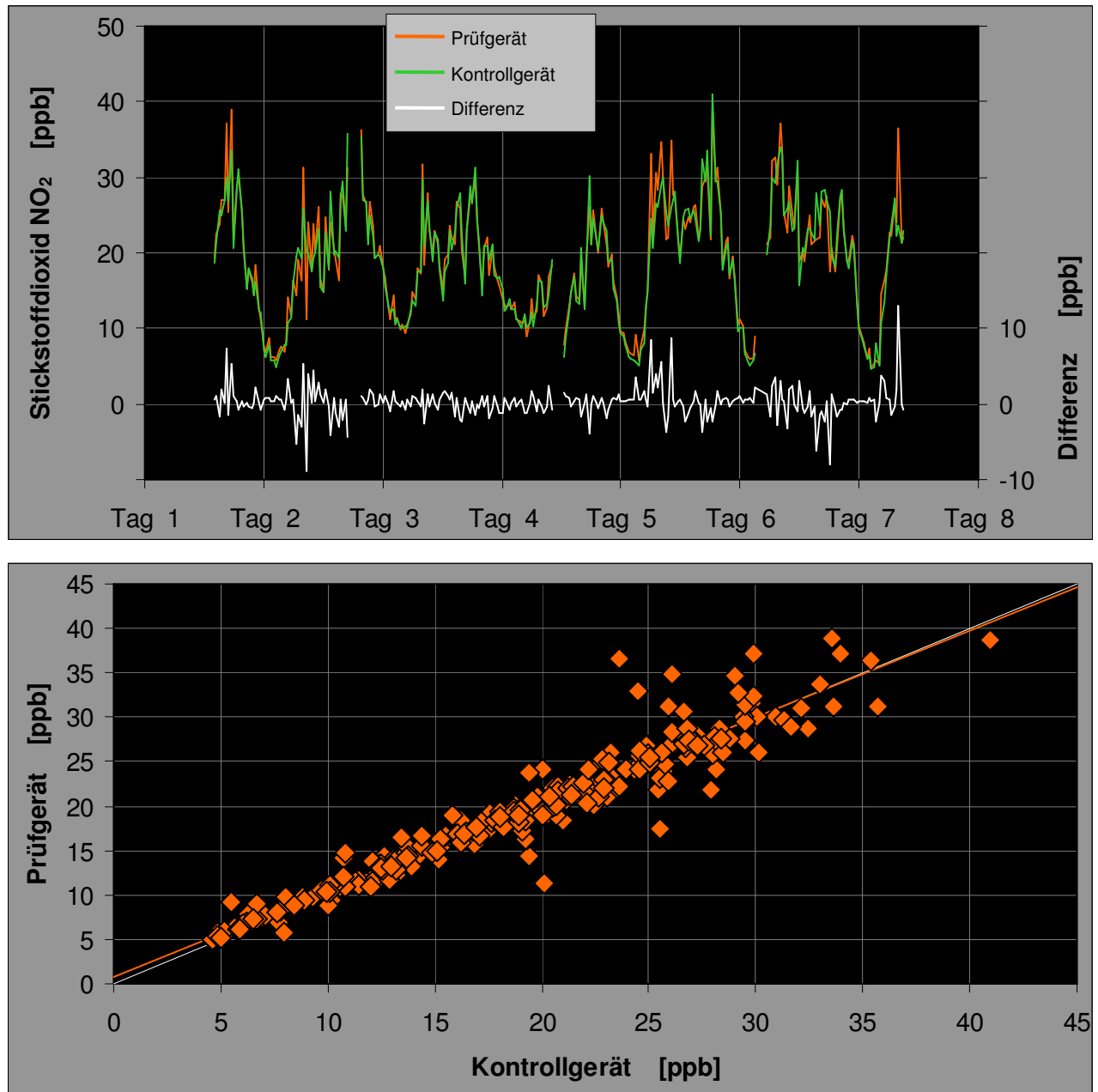
Angesichts der Schwierigkeiten mit den NO₂-Prüfgasgemischen, wäre es sinnvoll, in Zukunft eine alternative Methode zur NO₂-Prüfgasaufgabe, z.B. eine mobiles Permeationssystem (bei METAS in Vorbereitung), einzusetzen.



6.4 Differenzen in der Stickstoffdioxid-Messung

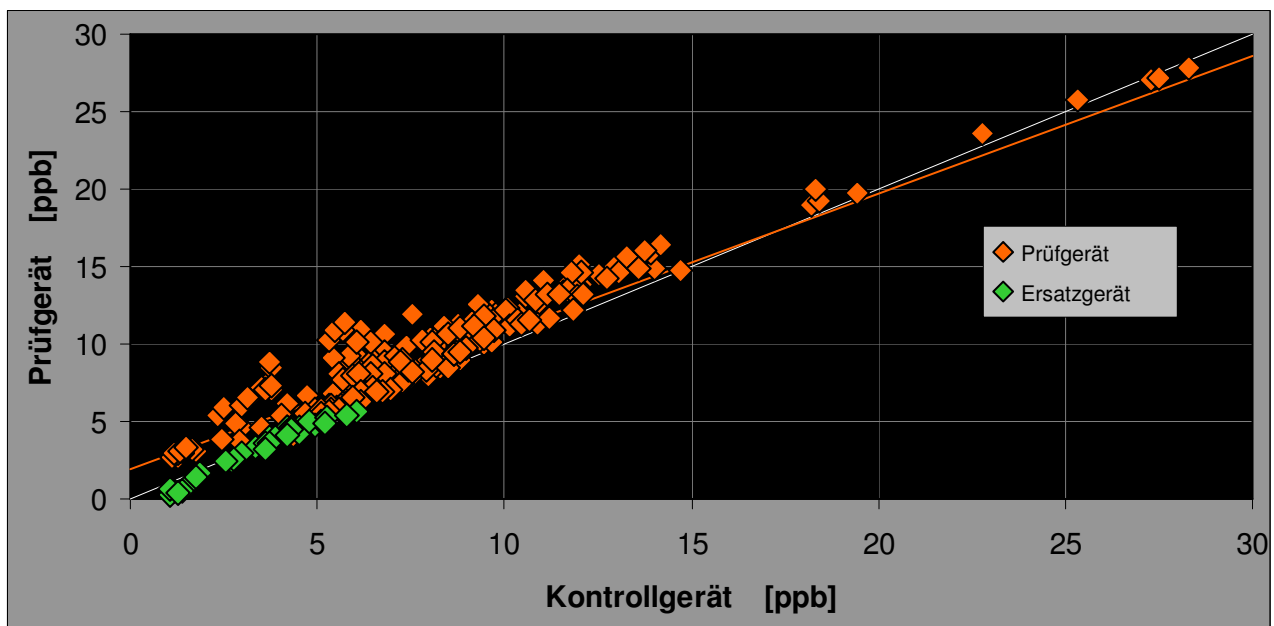
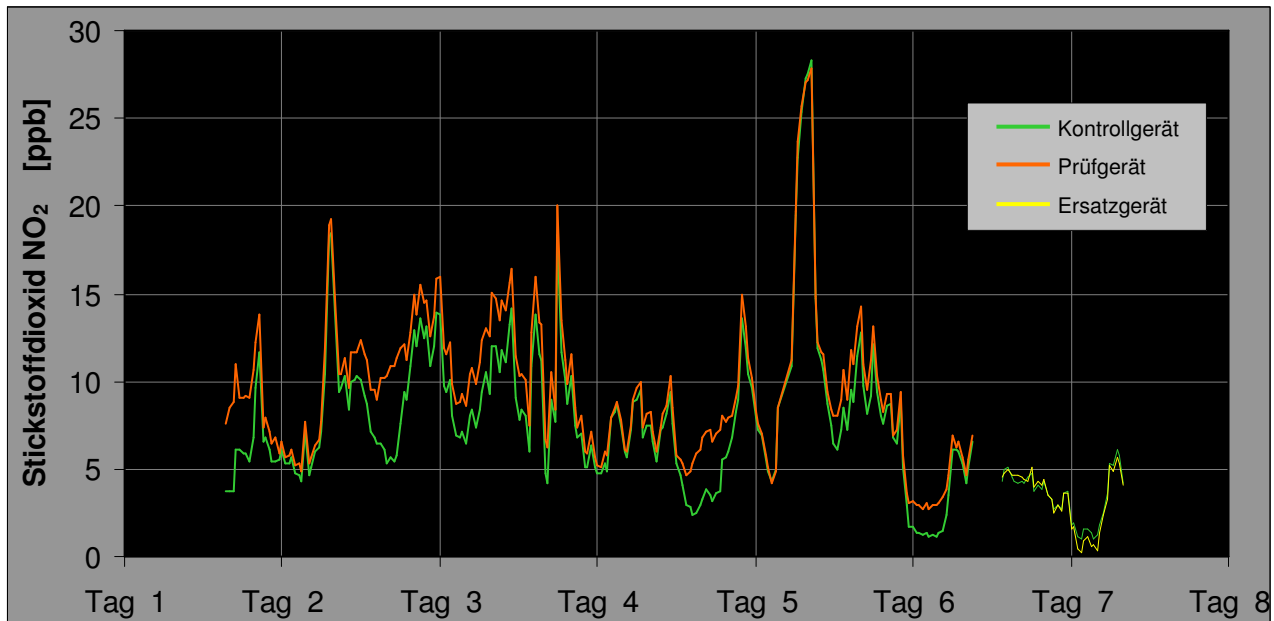
Der Messvergleich zeigte für NO₂ zwischen Kontroll- und Prüfgerät (Teledyne API 200E) auffällige Differenzen in einigen Datenpaaren, die zu einer deutlich schlechteren Korrelation zwischen den Geräten führen. Diese Differenzen traten zeitlich immer bei den NO_x-Spitzenbelastungen auf. Die

Ursache ist nicht klar, möglicherweise jedoch bedingt durch unterschiedliches Ansprechverhalten zwischen NO_x- und NO-Messung.



6.5 Gerätedefekt eines Stickoxidanalysators

Der Messvergleich zeigte für NO₂ länger anhaltende Differenzen zwischen Kontroll- und Prüfgerät (ML 9841A) in Zeiten mit tiefer Belastung. Das Prüfgerät lag dabei jeweils deutlich höher als das Kontrollgerät. Wahrscheinlich handelte es sich dabei um einen Gerätedefekt. Nach dem Ersatz des Prüfgeräts verbesserte sich die Korrelation auch bei tiefsten Messwerten deutlich.

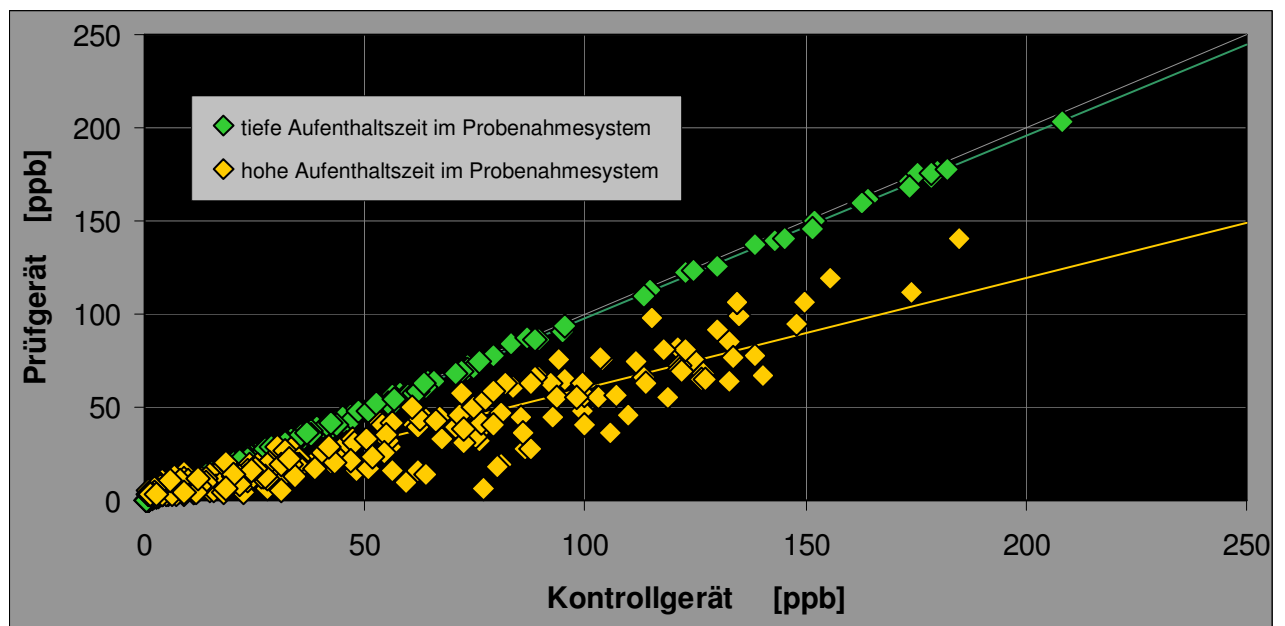
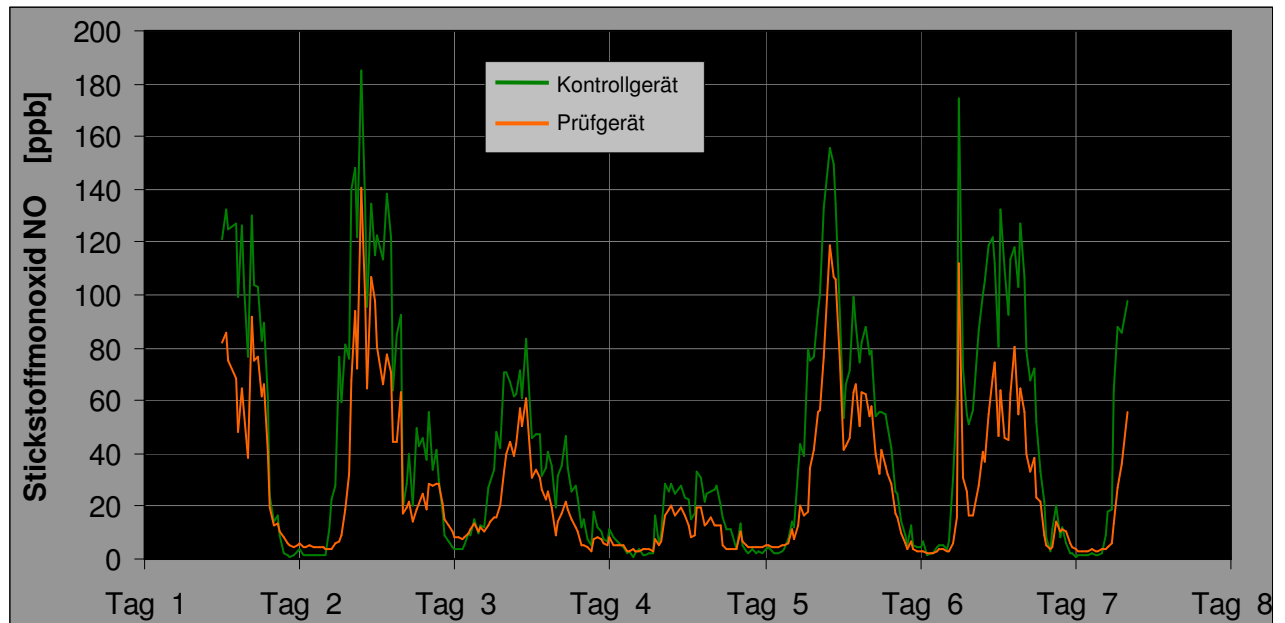


6.6 Auswirkungen des Defekts einer Probenahme-Bypasspumpe

Die klassischen Auswirkungen einer zu hohen Aufenthaltsdauer der zu analysierenden Aussenluft im Probenahmesystem sind in den folgenden zwei Grafiken für Stickstoffmonoxid zu sehen. Deutlich verzögerter Anstieg in den Morgenspitzen, begleitet von der Umsetzung von Stickstoffmonoxid mit Ozon über die sehr lange Aufenthaltsdauer im Probenahmesystem.

In diesem Fall wurde der Effekt durch den Ausfall der Probenahme-Bypasspumpe verursacht. Obwohl das Probenahmesystem mit einer Flussüberwachung ausgestattet war, wurde der Defekt nicht bemerkt, da unglücklicherweise die Flussüberwachung fehlerhaft kalibriert wurde. Zusätzlich wird Ozon nicht gemessen, was möglicherweise bei der Interpretation der Ozon-Daten zu einem

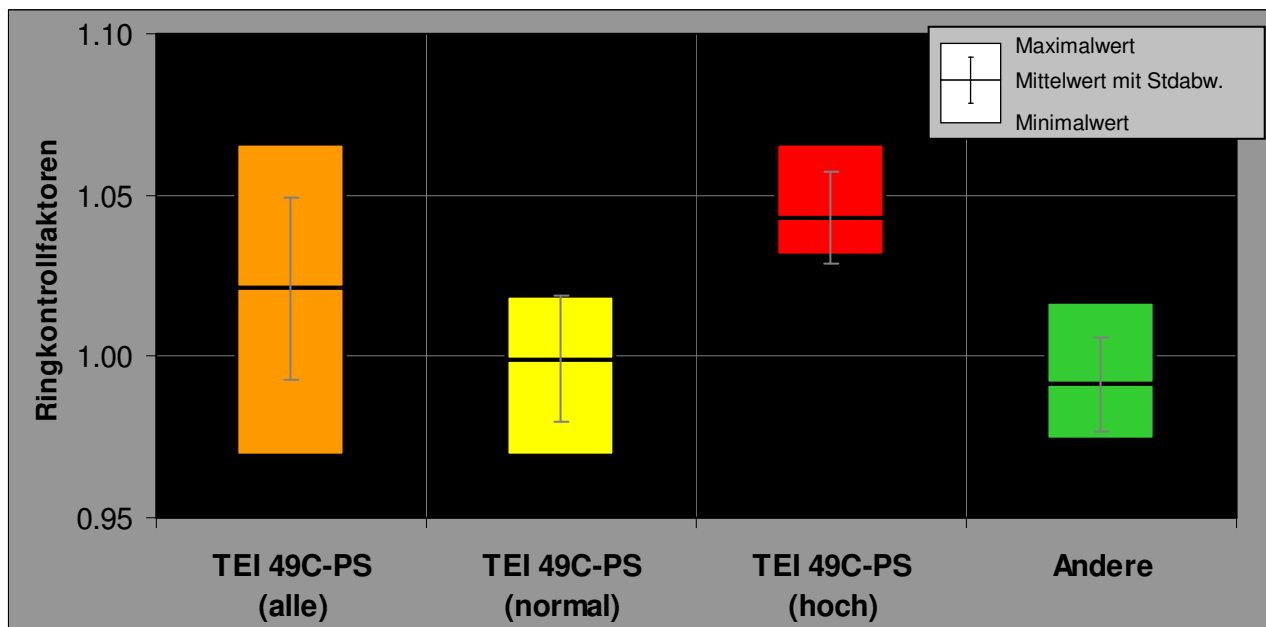
früheren Einschreiten veranlasst hätte.



6.7 Ringkontrollfaktoren in Abhängigkeit vom Gerätetyp des Ozon-Gebrauchsnorm

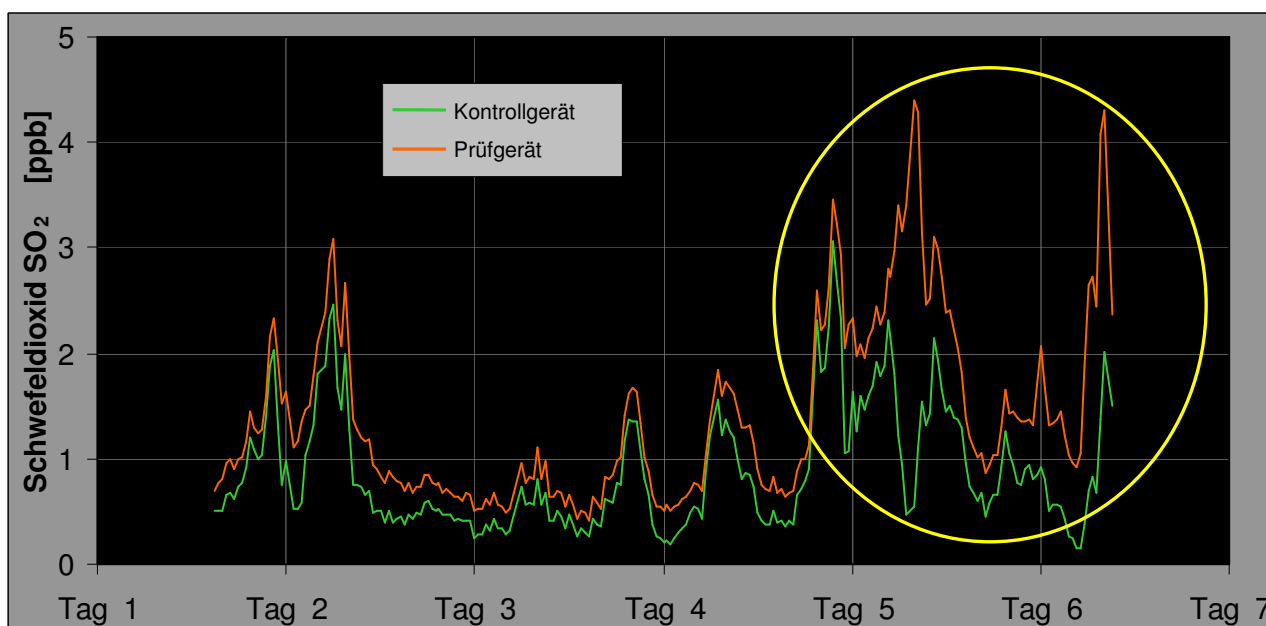
Im Verlauf der Prüfgasaufgaben für Ozon fiel auf, dass die Hälfte derjenigen Prüfgeräte, welche mit einem Ozon-Normal des Typs TEI 49C-PS kalibriert worden sind, bei Aufgabe der Prüfgasgemische und Messvergleichen deutlich höhere Faktoren aufwiesen als die übrigen Prüfgeräte (unabhängig vom Gerätetyp des Prüfgeräts). Über die Ursache kann nur spekuliert werden, sie müss-

te mit weiteren Ermittlungen eruiert werden. Eine Unterteilung nach den Ringkontrollfaktoren (normal < 1.025 und hoch > 1.025) zeigt dies anschaulich.



6.8 Deutliche Differenzen bei der Schwefeldioxid Messung

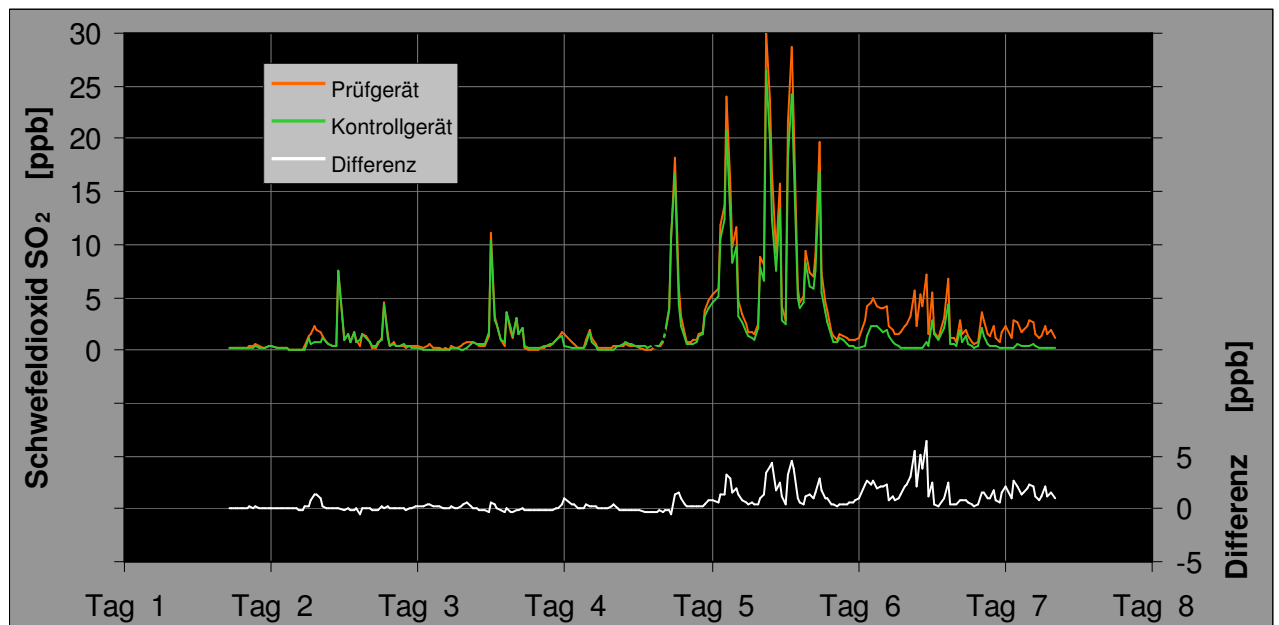
Während des Messvergleichs sind, abgesehen von den systematisch leicht höhern Messwerten, Bereiche vorhanden in denen Prüf- (TEI 43C-TL) und Kontrollgerät voneinander abweichen.



Die Differenzen können nicht auf die NO-Querempfindlichkeit zurückgeführt werden (beim Kontrollgerät berücksichtigt). Möglicherweise kommen hier weiter Querempfindlichkeiten (VOC, Feuchte) oder eine Gerätestörung ins Spiel. Der Effekt ist jedoch auf Grund der tiefen Messwerte gering.

6.9 Drift eines Schwefeldioxidmessgeräts

Mit zunehmender Dauer des Messvergleichs werden die Differenzen zwischen Prüf- (Teledyne API 100E) und Kontrollgerät grösser. Die Gerätekenlinien des Prüfgeräts driften ab. Zusätzlich tritt ein verstärktes Rauschen auf. Mögliche Ursache: Abnahme und Schwankungen der Lichtintensität der UV-Lampe.



7 Literatur

- [1] BAFU, Immissionsmessung von Luftfremdstoffen - Messempfehlungen - Vollzug Umwelt, VU-5003-D, Dokumentationsdienst BAFU, Bern, 2004
- [2] METAS, Kalibrierzertifikat Ozon Nr. 232-10227, Bundesamt für Metrologie, 2007
- [3] METAS, Kalibrierzertifikat Massenfluss Nr. 232-10245, Bundesamt für Metrologie, 2007
- [4] Carbagas, Kalibrierzertifikat NO Prüfgas Nr. 5098, SCS, Akkreditierungs-Nr. 009, 2007
- [5] Carbagas, Kalibrierzertifikat SO₂ Prüfgas Nr. 5050, SCS, Akkreditierungs-Nr. 009, 2007
- [6] METAS, Kalibrierzertifikat Schwefeldioxid Nr. 232-10291, Bundesamt für Metrologie, 2007
- [7] METAS, Kalibrierzertifikat Nr. 136-2488, Bundesamt für Metrologie, 2001
- [8] METAS, Technischer Bericht NO_x-Messgerät Nr. 232-10278, Bundesamt für Metrologie, 2007
- [9] INFRAS, Ringversuche und Ringkalibrationen als Mittel der Qualitätssicherung, im Auftrag Cercl'Air/EMPA, Bericht Nr. B-383.10-4, 1993
- [10] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly, Ringkalibrationen in der Schweiz, Sommer 1992, im Auftrag BUWAL, Zürich/Chur, 1992
- [11] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly und Hanspeter Lötscher, Bericht Ringkontrolle 1994 in der Schweiz, im Auftrag BUWAL, Bericht Nr. 104472, Zürich/Chur, 1995
- [12] INFRAS, Ringversuch Immissionsmessungen 1996 in Bern, im Auftrag BUWAL, Zürich, 1997
- [13] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly et al., Ringkontrolle 1998 in der Schweiz, im Auftrag BUWAL, Zürich/Brugg/Chur, 1999
- [14] INFRAS, Ringversuch Immissionsmessungen 2000 in Basel, im Auftrag BUWAL, Zürich/Bern, 2000
- [15] R. Kull et al., Ringkontrolle 2003 in der Schweiz, im Auftrag Cercl'Air, Oftringen, 2004

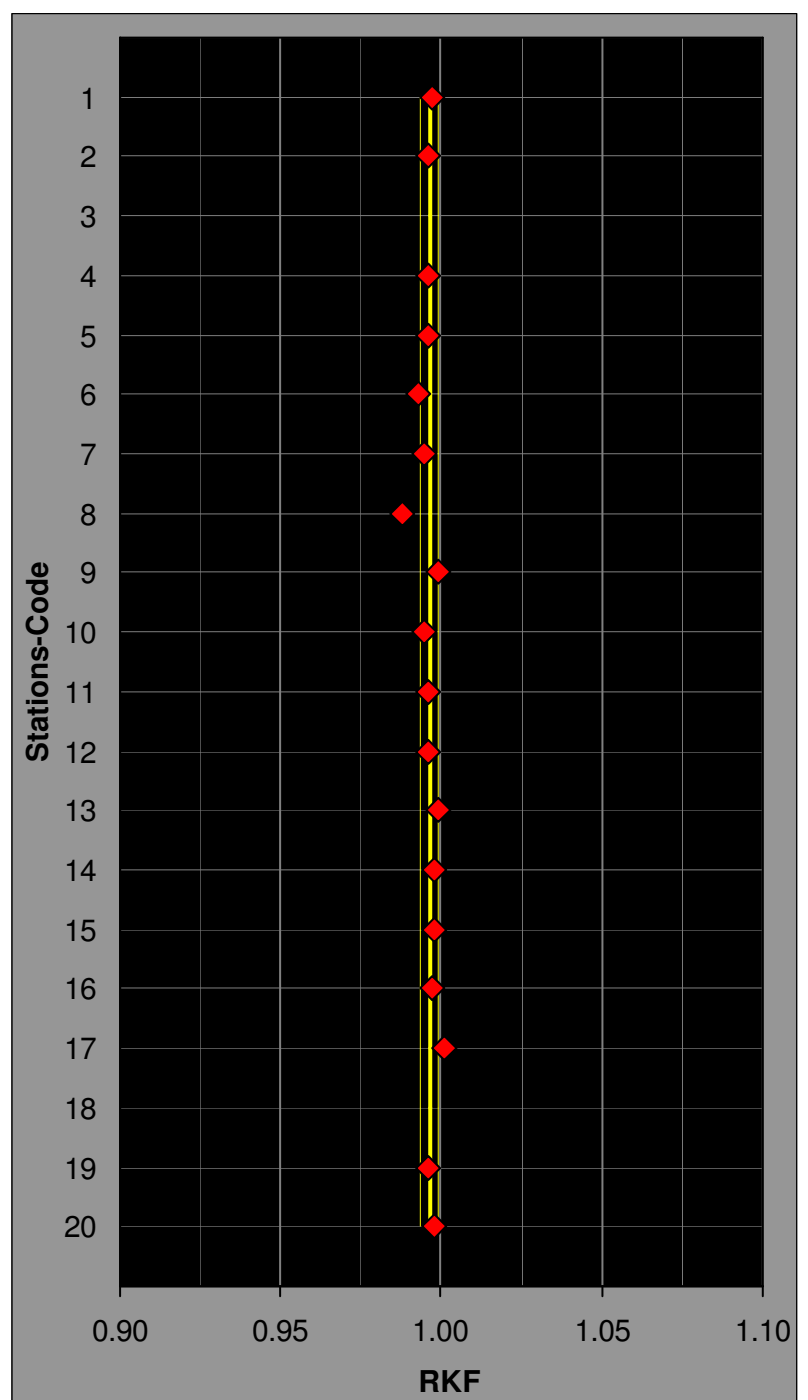
Anhang

Anhang 1 Faktoren Kontrollgeräte

Gleichzeitige Aufgabe auf Prüf- und Kontrollgerät

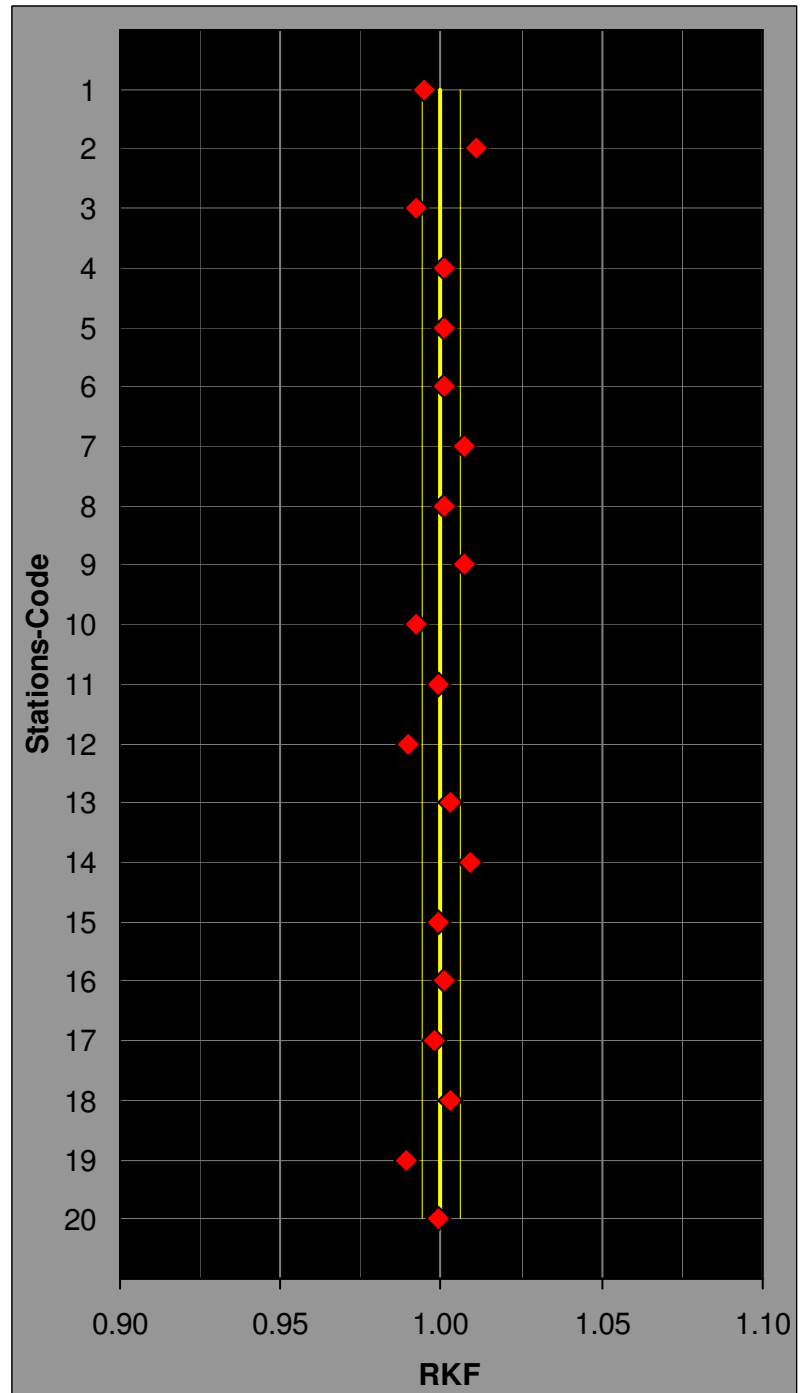
Ozon

Stations- code	Nullpunkt [ppb]	RKF
1	-0.1	0.997
2	0.1	0.996
3		
4	-0.3	0.996
5	0.0	0.996
6	0.0	0.993
7	-0.9	0.995
8	0.0	0.988
9	0.1	0.999
10	0.2	0.995
11	0.0	0.996
12	-0.1	0.996
13	-0.1	0.999
14	0.1	0.998
15	0.1	0.998
16	0.0	0.997
17	-0.2	1.001
18		
19	0.1	0.996
20	0.3	0.998
Mittelwert	0.0	0.996
Stdabw.	0.3	0.003



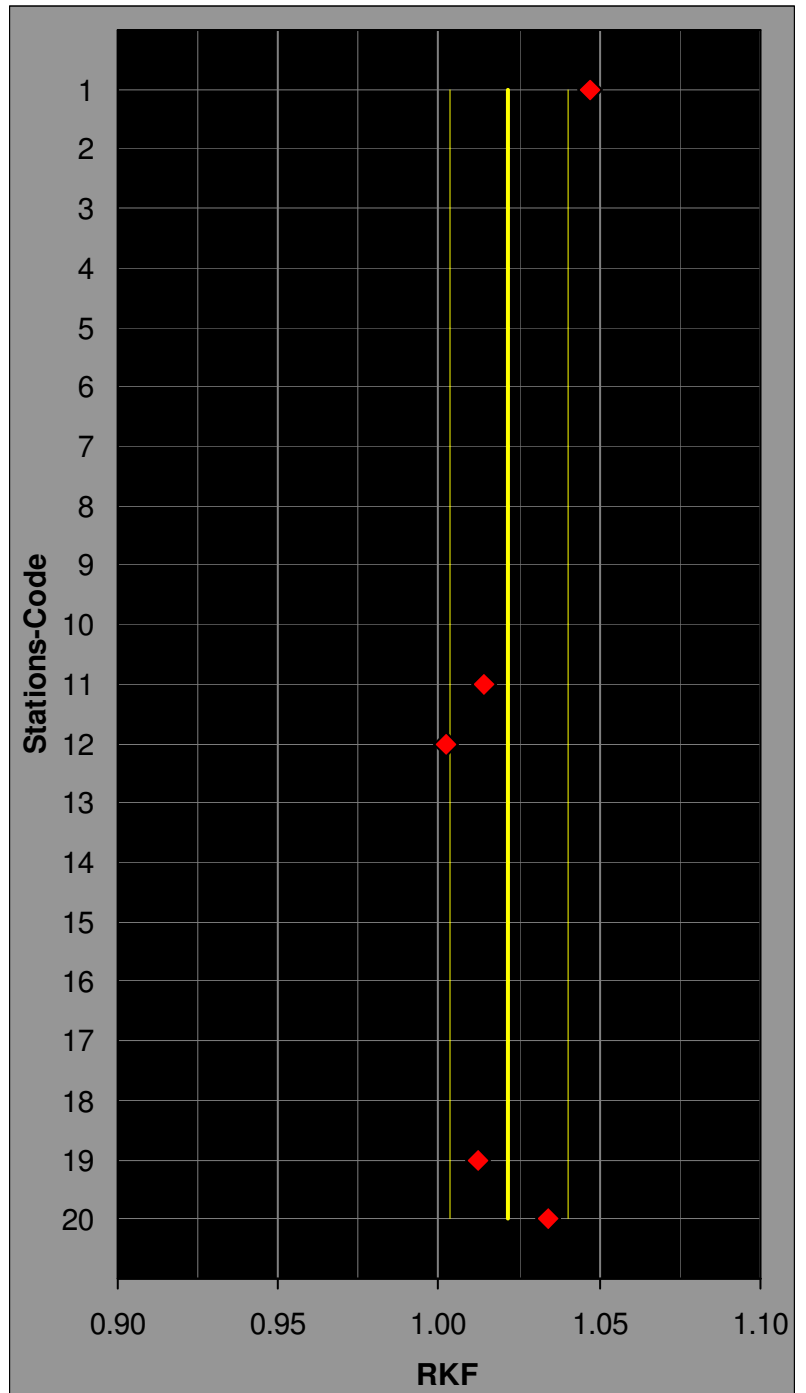
Stickstoffmonoxid

<i>Stations- code</i>	<i>Nullpunkt [ppb]</i>	<i>RKF</i>
1	0.3	0.995
2	0.8	1.011
3	0.4	0.992
4	0.5	1.001
5	0.4	1.001
6	0.3	1.001
7	0.2	1.007
8	0.3	1.001
9	0.7	1.007
10	0.4	0.992
11	0.5	0.999
12	0.4	0.990
13	0.7	1.003
14	-0.3	1.009
15	0.6	0.999
16	-0.1	1.001
17	0.4	0.998
18	0.6	1.003
19	0.7	0.989
20	0.7	0.999
Mittelwert	0.4	1.000
Stdabw.	0.3	0.006



Schwefeldioxid

Stations- code	Nullpunkt [ppb]	RKF
1	-0.1	1.047
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11	0.0	1.014
12	-0.1	1.002
13		
14		
15		
16		
17		
18		
19	-0.1	1.012
20	0.0	1.034
Mittelwert	-0.1	1.022
Stdabw.	0.1	0.018



Anhang 2 Vergleichsstandardabweichungen Kontrollgeräte

Ozon O₃ ¹		n=10, p=18				
Soll-Stoffmengenanteil	[ppb]	0.0	26.4	52.8	77.6	101.4
Unsicherheit	[ppb]	1.1	1.2	1.4	1.7	2.1
rel. Unsicherheit		-	4.5%	2.7%	2.3%	2.1%
Mittelwert Kontrollgeräte	[ppb]	-0.1	26.2	52.5	77.3	101.1
Minimalwert		-0.9	26.0	52.0	76.6	100.3
Maximalwert		0.3	26.4	52.7	77.6	101.7
Wiederholstandardabweichung s _r	[ppb]	0.07	0.08	0.12	0.14	0.15
Standardabweichung zw. den Teilnehmern s _L	[ppb]	0.27	0.10	0.17	0.22	0.30
Vergleichsstandardabweichung s_R	[ppb]	0.28	0.13	0.20	0.27	0.33
in % des Mittelwerts		-	0.5%	0.4%	0.3%	0.3%
VB (95%) (t·s _R)	[ppb]	0.58	0.28	0.43	0.56	0.70
in % des Mittelwerts		-	1.1%	0.8%	0.7%	0.7%

Stickoxide		Stickstoffmonoxid NO			Stickstoffdioxid NO₂			
n=10		p=20			p=20	p=6	p=8	p=6
Soll-Stoffmengenanteil [8]	[ppb]	0.0	162.9	325.0	0.0	53.7	56.1	36.9
Mittelwert Kontrollgerät	[ppb]	-	-	-	0.0	49.1	53.1	37.3
Unsicherheit	[ppb]	0.5	2.2	3.9	0.2	0.9	0.7	0.7
rel. Unsicherheit		-	1.3%	1.2%	-	1.3%	1.8%	1.3%
Mittelwert Kontrollgeräte	[ppb]	0.5	163.7	324.6	0.0	49.1	53.1	37.3
Minimalwert		-0.1	161.9	321.0	-0.3	47.4	52.5	36.9
Maximalwert		0.8	165.4	328.1	0.3	49.7	54.6	38.6
Wiederholstandardabweichung s _r	[ppb]	0.05	0.10	0.25	0.21	0.12	0.13	0.06
Standardabweichung zw. den Teilnehmern s _L	[ppb]	0.22	1.02	1.98	0.15	0.89	0.69	0.68
Vergleichsstandardabweichung s_R	[ppb]	0.23	1.02	1.99	0.26	0.90	0.70	0.68
in % des Mittelwerts		-	0.6%	0.6%	-	1.8%	1.3%	1.8%
VB (95%) (t·s _R)	[ppb]	0.47	2.14	4.16	0.55	2.20	1.62	1.67
in % des Mittelwerts		-	1.3%	1.3%	-	4.5%	3.0%	4.5%

¹ Auf Grund der je nach Standort leicht variierenden Soll-Stoffmengenanteile wurden die Daten auf die mittleren Soll-Stoffmengenanteile über die gesamte Ringkontrolle normiert

Schwefeldioxid SO₂		n=10, p=5		
Soll-Stoffmengenanteil	[ppb]	0.0	15.6	31.3
Unsicherheit	[ppb]	0.1	0.5	1.1
rel. Unsicherheit		-	3.5%	3.5%
Mittelwert Kontrollgeräte	[ppb]	-0.1	15.6	32.1
Minimalwert		-0.2	15.3	31.5
Maximalwert		0.0	16.1	32.9
Wiederholstandardabweichung s _r	[ppb]	0.00	0.04	0.04
Standardabweichung zw. den Teilnehmern s _L	[ppb]	0.08	0.31	0.57
Vergleichsstandardabweichung s_R	[ppb]	0.08	0.32	0.57
in % des Mittelwerts		-	2.0%	1.8%
VB (95%) (t·s _R)		0.22	0.81	1.47
in % des Mittelwerts		-	5.2%	4.6%

