



# Ringversuche der staatlichen Immissions- messstellen (STIMES) -

PM<sub>2.5</sub> und PM<sub>10</sub> vom 21.01.2020 bis 18.03.2020

LANUV-Fachbericht 128



## Inhalt

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>Bisherige Ringversuche</b> .....	<b>13</b>
<b>4</b>	<b>Untersuchungsbedarf</b> .....	<b>14</b>
<b>5</b>	<b>Robuste Auswerteverfahren</b> .....	<b>15</b>
<b>6</b>	<b>Aktueller Ringversuch des STIMES-Arbeitskreises</b> .....	<b>17</b>
6.1	Messfeld in Wiesbaden .....	18
6.2	Randbedingungen .....	20
6.3	Teilnehmende .....	24
6.4	Datenhandling .....	27
6.5	Zusammenfassung der Messergebnisse .....	28
6.5.1	PM <sub>10</sub> -Referenzverfahren .....	29
6.5.2	PM <sub>2,5</sub> -Referenzverfahren .....	31
6.5.3	Kandidatverfahren .....	33
6.6	Homogenität des Messfeldes .....	35
6.7	Unsicherheit für die Eignungsbeurteilung .....	38
6.8	Ermittlung des zugewiesenen Wertes .....	40
6.9	Ermittlung der Unsicherheit des zugewiesenen Wertes .....	41
6.10	Robuste Auswertung der Daten .....	41
6.11	Bewertung der Ergebnisse: z-score Auswertung .....	48
6.11.1	Gravimetrisches Referenzverfahren .....	49
6.11.2	Kandidatverfahren (Äquivalenzverfahren) .....	59
6.12	Vergleichende Übersicht – Boxplots .....	68
6.13	E <sub>n</sub> -scores .....	70
6.14	Fragen und Antworten .....	71
6.15	Berechnung der Messunsicherheit .....	71
<b>7</b>	<b>Einflussfaktoren Gravimetrie</b> .....	<b>76</b>
7.1	Vergleich von gekühlten und ungekühlten Probenahmegeräten .....	76
7.1.1	Feldblindwerte .....	82
7.1.2	Inhaltsstoffanalytik .....	83
7.2	Einfluss des Filtermaterials .....	85
<b>8</b>	<b>Ergänzende Auswertungen</b> .....	<b>89</b>
8.1	Regressionsvergleich .....	89
8.2	Ergänzende Vergleichsmessungen bis Juli .....	93
8.3	Sensoren zur Schwebstaubmessung .....	95
<b>9</b>	<b>Gastbeitrag von Mathieu Fricker (DWD): Ergebnisse der Wochenmessung mit MiniVS-Sammlern</b> .....	<b>102</b>
<b>10</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>107</b>
10.1	Überblick über die PM <sub>10</sub> -TN-Konzentrationen .....	107
10.2	Überblick über die PM <sub>2,5</sub> -TN-Konzentrationen .....	125
10.3	E <sub>n</sub> -Zahlen .....	145

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b>	Übersicht über die Lage von Wiesbaden.....	18
<b>Abbildung 2:</b>	Lage des Messfeldes in Wiesbaden.....	19
<b>Abbildung 3:</b>	Panorama des Messfeldes.....	20
<b>Abbildung 4:</b>	Verlauf des Tagesmittelwertes der Windgeschwindigkeit.....	21
<b>Abbildung 5:</b>	Häufigkeit der Windrichtung.....	21
<b>Abbildung 6:</b>	Zeitlicher Verlauf des Luftdrucks.....	22
<b>Abbildung 7:</b>	Zeitlicher Verlauf der Temperatur und der relativen Luftfeuchte.....	22
<b>Abbildung 8:</b>	Zeitlicher Verlauf der Stickoxid- und Ozonkonzentration.....	23
<b>Abbildung 9:</b>	Zeitlicher Verlauf der Kohlenmonoxid- und Schwefeldioxid-Konzentration.....	23
<b>Abbildung 10:</b>	Aufbauskizze des Messfeldes.....	24
<b>Abbildung 11:</b>	Beispiel-Labordatei zur Aufnahme der Analysendaten.....	27
<b>Abbildung 12:</b>	Erhebung zusätzlicher Metadaten mit Ringdat.....	28
<b>Abbildung 13:</b>	Verlauf der PM <sub>10</sub> -Konzentration für TN-Verfahren mit dem gravimetrischen Referenzverfahren.....	29
<b>Abbildung 14:</b>	Verlauf der PM <sub>2.5</sub> -Konzentration für TN-Verfahren mit dem gravimetrischen Referenzverfahren.....	31
<b>Abbildung 15:</b>	Zeitlicher Verlauf des PM <sub>2.5</sub> -/PM <sub>10</sub> -Verhältnisses (zugewiesene Werte).....	33
<b>Abbildung 16:</b>	Verlauf der PM <sub>10</sub> -Tagesmittelwerte der kontinuierlichen Kandidatverfahren.....	34
<b>Abbildung 17:</b>	Verlauf der PM <sub>2.5</sub> -Tagesmittelwerte der kontinuierlichen Kandidatgeräte.....	34
<b>Abbildung 18:</b>	Matrix zur Homogenitätsuntersuchung.....	36
<b>Abbildung 19:</b>	Gemessene PM <sub>10</sub> -Konzentration der TN gegen den zugewiesenen Wert.....	42
<b>Abbildung 20:</b>	Verlauf der robusten Standardabweichung in Abhängigkeit von der PM <sub>10</sub> -Konzentration.....	44
<b>Abbildung 21:</b>	Gemessene PM <sub>2.5</sub> -Konzentration der TN gegen den zugewiesenen Wert.....	47
<b>Abbildung 22:</b>	Verlauf der robusten Standardabweichung in Abhängigkeit von der PM <sub>2.5</sub> - z-score Auswertung.....	48
<b>Abbildung 23:</b>	Vergleich der PM <sub>10</sub> -Konzentration mit dem zugewiesenen Wert für einen Messtag (23.01.2020) für das gravimetrische Referenzverfahren.....	49
<b>Abbildung 24:</b>	Vergleich der PM <sub>10</sub> -Konzentration mit dem zugewiesenen Wert für einen Messtag (31.01.2020) für das gravimetrische Referenzverfahren.....	50

<b>Abbildung 25:</b>	z-score Diagramm für das gravimetrische Referenzverfahren für die Komponente PM <sub>10</sub> ; Teil 1/3 .....	51
<b>Abbildung 26:</b>	z-score Diagramm für das gravimetrische Referenzverfahren für die Komponente PM <sub>10</sub> ; Teil 2/3 .....	52
<b>Abbildung 27:</b>	z-score Diagramm für das gravimetrische Referenzverfahren für die Komponente PM <sub>10</sub> ; Teil 3/3 .....	53
<b>Abbildung 28:</b>	Vergleich der PM <sub>2,5</sub> -Konzentration mit dem zugewiesenen Wert für einen Messtag (23.01.2020) für das gravimetrische Referenzverfahren .....	54
<b>Abbildung 29:</b>	Vergleich der PM <sub>2,5</sub> -Konzentration mit dem zugewiesenen Wert für einen Messtag (31.01.2020) für das gravimetrische Referenzverfahren .....	54
<b>Abbildung 30:</b>	z-score Diagramm für das gravimetrische Referenzverfahren für die Komponente PM <sub>2,5</sub> ; Teil 1/3.....	56
<b>Abbildung 31:</b>	z-score Diagramm für das gravimetrische Referenzverfahren für die Komponente PM <sub>2,5</sub> ; Teil 2/3.....	57
<b>Abbildung 32:</b>	z-score Diagramm für das gravimetrische Referenzverfahren für die Komponente PM <sub>2,5</sub> ; Teil 3/3.....	58
<b>Abbildung 33:</b>	Vergleich der Messwerte der Kandidatverfahren für die PM <sub>10</sub> -Fraktion für den Messtag 23.01.2020.....	59
<b>Abbildung 34:</b>	Vergleich der Messwerte nach Typ des Kandidatverfahrens für die PM <sub>10</sub> -Fraktion für den Messtag 05.02.2020 .....	59
<b>Abbildung 35:</b>	Vergleich der Messwerte nach Typ des Kandidatverfahrens für die PM <sub>2,5</sub> -Fraktion für den Messtag 05.02.2020 .....	60
<b>Abbildung 36:</b>	Komprimierte Übersicht der z-scores für die PM <sub>10</sub> -Fraktion mit Zuordnung der Messverfahren .....	61
<b>Abbildung 37:</b>	z-score Diagramm für die kontinuierlich messenden Kandidatverfahren für die Komponente PM <sub>10</sub> ; Teil 1/3.....	62
<b>Abbildung 38:</b>	z-score Diagramm für die kontinuierlich messenden Kandidatverfahren für die Komponente PM <sub>10</sub> ; Teil 2/3.....	63
<b>Abbildung 39:</b>	z-score Diagramm für die kontinuierlich messenden Kandidatverfahren für die Komponente PM <sub>10</sub> ; Teil 3/3.....	64
<b>Abbildung 40:</b>	z-score Diagramm für die kontinuierlich messenden Kandidatverfahren für die Komponente PM <sub>2,5</sub> ; Teil 1/3 .....	65
<b>Abbildung 41:</b>	z-score Diagramm für die kontinuierlich messenden Kandidatverfahren für die Komponente PM <sub>2,5</sub> ; Teil 2/3 .....	66
<b>Abbildung 42:</b>	z-score Diagramm für die kontinuierlich messenden Kandidatverfahren für die Komponente PM <sub>2,5</sub> ; Teil 3/3 .....	67
<b>Abbildung 43:</b>	Boxplot der z-scores aller Messwerte des gravimetrischen Referenzverfahrens für die Fraktion PM <sub>10</sub> .....	68
<b>Abbildung 44:</b>	Boxplot der z-scores aller Messwerte des gravimetrischen Referenzverfahrens für die Fraktion PM <sub>2,5</sub> .....	69

<b>Abbildung 45:</b>	Boxplot der z-scores aller Messwerte der kontinuierlich messenden Kandidatverfahren für die Fraktion PM <sub>10</sub> .....	69
<b>Abbildung 46:</b>	Boxplot der z-scores aller Messwerte der kontinuierlich messenden Kandidatverfahren für die Fraktion PM <sub>2,5</sub> .....	70
<b>Abbildung 47:</b>	Kombinierte relative Standardunsicherheit des Tagesmittelwertes.....	72
<b>Abbildung 48:</b>	Vergleich der robusten rel. Standardabweichung mit der berechneten Unsicherheit des PM <sub>10</sub> -Tagesmittelwertes.....	73
<b>Abbildung 49:</b>	Vergleich der robusten rel. Standardabweichung mit der berechneten Unsicherheit des PM <sub>2,5</sub> -Tagesmittelwertes .....	74
<b>Abbildung 50:</b>	Kombinierte relative Standardunsicherheit des Jahresmittelwertes .....	75
<b>Abbildung 51:</b>	Verlauf der Temperaturmittelwerte .....	77
<b>Abbildung 52:</b>	Verlauf der Mittelwerte der relativen Luftfeuchte .....	77
<b>Abbildung 53:</b>	Differenz (gekühlt - ungekühlt) der Datenlogger für die Temperatur und die relative Luftfeuchte .....	78
<b>Abbildung 54:</b>	Vergleich der PM <sub>10</sub> -Konzentration von gekühlten gegen ungekühlte Digital DHA 80 Probenahmegerät .....	79
<b>Abbildung 55:</b>	Zeitlicher Verlauf der Konzentrationsdifferenz von gekühlten und ungekühlten Digital DHA 80 Probenahmegerät für die PM <sub>10</sub> -Fraktion.....	79
<b>Abbildung 56:</b>	Auftragung der PM <sub>10</sub> -Konzentrationsdifferenz (gekühlt – ungekühlt) gegen die Filterstapeltemperatur des ungekühlten Digital DHA 80 .....	80
<b>Abbildung 57:</b>	Verlauf der PM <sub>2,5</sub> -Konzentrationsdifferenz des Probenahmegerätes SEQ 47/50 gegen die Temperatur am ungekühlten Filterstapel .....	81
<b>Abbildung 58:</b>	Zeitlicher Verlauf der Differenz der Massenkonzentration der Feldblindwerte der Quarzfaserfilter für die PM <sub>10</sub> -Fraktion .....	82
<b>Abbildung 59:</b>	Zeitlicher Verlauf der Differenz der Massenkonzentration der Feldblindwerte der Glasfaserfilter für die PM <sub>2,5</sub> -Fraktion.....	83
<b>Abbildung 60:</b>	Verlauf der Differenz der Konzentration der Nitrat- und Ammonium-Konzentration für gekühlte und ungekühlte Geräte.....	84
<b>Abbildung 61:</b>	Verlauf der BC-Konzentration .....	84
<b>Abbildung 62:</b>	Zeitlicher Verlauf der robusten Mittelwerte in Abhängigkeit vom Filtermaterial für die PM <sub>10</sub> -Fraktion.....	85
<b>Abbildung 63:</b>	Vergleich der robusten PM <sub>10</sub> -Mittelwerte in Abhängigkeit vom Filtermaterial .....	86
<b>Abbildung 64:</b>	Zeitlicher Verlauf der robusten Mittelwerte in Abhängigkeit vom Filtermaterial für die PM <sub>2,5</sub> -Fraktion .....	87
<b>Abbildung 65:</b>	Vergleich der robusten PM <sub>2,5</sub> -Mittelwerte in Abhängigkeit vom Filtermaterial .....	87
<b>Abbildung 66:</b>	Vergleichende Übersicht über die Steigungen der Ausgleichsgeraden der linearen Regression für die PM <sub>10</sub> -Fraktion.....	90
<b>Abbildung 67:</b>	Vergleichende Übersicht über die Achsenabschnitte der Ausgleichsgeraden der linearen Regression für die PM <sub>10</sub> -Fraktion.....	90

<b>Abbildung 68:</b>	Vergleichende Übersicht über die Steigungen der Ausgleichsgeraden der linearen Regression für die PM <sub>2,5</sub> -Fraktion .....	92
<b>Abbildung 69:</b>	Vergleichende Übersicht über die Achsenabschnitte der Ausgleichsgeraden der linearen Regression für die PM <sub>2,5</sub> -Fraktion .....	92
<b>Abbildung 70:</b>	Verlauf der PM <sub>10</sub> -Tagesmittelwerte im Anschlusszeitraum bis Juli .....	93
<b>Abbildung 71:</b>	Vergleich der TN-Verfahren gegen den zugewiesenen Wert für die PM <sub>10</sub> -Fraktion.....	94
<b>Abbildung 72:</b>	Verlauf der PM <sub>2,5</sub> -Tagesmittelwerte im Anschlusszeitraum bis Juli.....	94
<b>Abbildung 73:</b>	Vergleich der TN-Verfahren gegen den zugewiesenen Wert für die PM <sub>2,5</sub> -Fraktion .....	95
<b>Abbildung 74:</b>	Vergleich der PM <sub>10</sub> -Tagesmittelwerte der Sensoren OPC N3 untereinander.....	96
<b>Abbildung 75:</b>	Zeitlicher Verlauf der gemessenen PM <sub>10</sub> -Konzentration der Sensoren vom Typ OPC N3 mit dem zugewiesenen Wert .....	97
<b>Abbildung 76:</b>	Vergleich der PM <sub>10</sub> 24-h-Mittelwerte des Sensors OPCN3 gegen den zugewiesene Wert des gravimetrischen Referenzverfahrens .....	98
<b>Abbildung 77:</b>	Vergleich der Kalibrierten PM <sub>10</sub> 24-h-Mittelwerte des Sensors OPC N3 gegen den zugewiesene Wert des gravimetrischen Referenzverfahrens.....	98
<b>Abbildung 78:</b>	PM <sub>10</sub> -Stundenwerte der als Referenz benutzten Äquivalenzgeräte .....	99
<b>Abbildung 79:</b>	PM <sub>10</sub> -Stundenmittelwerte des Sensors OPC N3 gegen die Stundenwerte von Äquivalenzgeräten.....	99
<b>Abbildung 80:</b>	Vergleich der PM <sub>2,5</sub> -Tagesmittelwerte der Sensoren OPC N3 untereinander.....	100
<b>Abbildung 81:</b>	Vergleich der kalibrierten PM <sub>2,5</sub> 24-h-Mittelwerte des Sensors OPC N3 gegen den zugewiesene Wert des gravimetrischen Referenzverfahrens.....	101
<b>Abbildung 82:</b>	PM <sub>2,5</sub> -Stundenmittelwerte des Sensors OPC N3 gegen die Stundenwerte des Äquivalenzgerätes APDA 372 E .....	101
<b>Abbildung 83:</b>	Ergebnisse (Wochenmittelwerte) der PM <sub>10</sub> -Messung mit Mini-VS-Probensammlern (DWD) und die auf das jeweilige Probenintervall gemittelten Sollwerte.....	103
<b>Abbildung 84:</b>	Ergebnisse (Wochenmittelwerte) der PM <sub>2,5</sub> -Messung mit Mini-VS-Probensammlern (DWD) und die auf das jeweilige Probenintervall gemittelten Sollwerte.....	103
<b>Abbildung 85:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 23.01.2020.....	107
<b>Abbildung 86:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 24.01.2020.....	107
<b>Abbildung 87:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 25.01.2020.....	107
<b>Abbildung 88:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 26.01.2020.....	108
<b>Abbildung 89:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 27.01.2020.....	108
<b>Abbildung 90:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 28.01.2020 .....	108

---

<b>Abbildung 91:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 29.01.2020.....	109
<b>Abbildung 92:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 30.01.2020.....	109
<b>Abbildung 93:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 31.01.2020.....	109
<b>Abbildung 94:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 01.02.2020.....	110
<b>Abbildung 95:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 02.02.2020.....	110
<b>Abbildung 96:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 03.02.2020.....	110
<b>Abbildung 97:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 04.02.2020.....	111
<b>Abbildung 98:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 05.02.2020.....	111
<b>Abbildung 99:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 06.02.2020.....	111
<b>Abbildung 100:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 07.02.2020.....	112
<b>Abbildung 101:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 08.02.2020.....	112
<b>Abbildung 102:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 09.02.2020.....	112
<b>Abbildung 103:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 10.02.2020.....	113
<b>Abbildung 104:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 11.02.2020.....	113
<b>Abbildung 105:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 12.02.2020.....	113
<b>Abbildung 106:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 13.02.2020.....	114
<b>Abbildung 107:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 14.02.2020.....	114
<b>Abbildung 108:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 15.02.2020.....	114
<b>Abbildung 109:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 16.02.2020.....	115
<b>Abbildung 110:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 17.02.2020.....	115
<b>Abbildung 111:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 18.02.2020.....	115
<b>Abbildung 112:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 19.02.2020.....	116
<b>Abbildung 113:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 20.02.2020.....	116
<b>Abbildung 114:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 21.02.2020.....	116
<b>Abbildung 115:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 22.02.2020.....	117
<b>Abbildung 116:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 23.02.2020.....	117
<b>Abbildung 117:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 24.02.2020.....	117
<b>Abbildung 118:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 25.02.2020.....	118
<b>Abbildung 119:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 26.02.2020.....	118
<b>Abbildung 120:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 27.02.2020.....	118
<b>Abbildung 121:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 28.02.2020.....	119
<b>Abbildung 122:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 29.02.2020.....	119
<b>Abbildung 123:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 01.03.2020.....	119
<b>Abbildung 124:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 02.03.2020.....	120

<b>Abbildung 125:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 03.03.2020 .....	120
<b>Abbildung 126:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 04.03.2020.....	120
<b>Abbildung 127:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 05.03.2020.....	121
<b>Abbildung 128:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 06.03.2020.....	121
<b>Abbildung 129:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 07.03.2020 .....	121
<b>Abbildung 130:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 08.03.2020.....	122
<b>Abbildung 131:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 09.03.2020.....	122
<b>Abbildung 132:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 10.03.2020 .....	122
<b>Abbildung 133:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 11.03.2020.....	123
<b>Abbildung 134:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 12.03.2020.....	123
<b>Abbildung 135:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 13.03.2020.....	123
<b>Abbildung 136:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 14.03.2020.....	124
<b>Abbildung 137:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 15.03.2020.....	124
<b>Abbildung 138:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 16.03.2020.....	124
<b>Abbildung 139:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 17.03.2020.....	125
<b>Abbildung 140:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>10</sub> 18.03.2020.....	125
<b>Abbildung 141:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 23.01.2020 .....	125
<b>Abbildung 142:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 24.01.2020 .....	126
<b>Abbildung 143:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 25.01.2020 .....	126
<b>Abbildung 144:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 26.01.2020 .....	126
<b>Abbildung 145:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 27.01.2020 .....	127
<b>Abbildung 146:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 28.01.2020 .....	127
<b>Abbildung 147:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 29.01.2020 .....	127
<b>Abbildung 148:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 30.01.2020 .....	128
<b>Abbildung 149:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 31.01.2020 .....	128
<b>Abbildung 150:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 01.02.2020 .....	128
<b>Abbildung 151:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 02.02.2020 .....	129
<b>Abbildung 152:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 03.02.2020 .....	129
<b>Abbildung 153:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 04.02.2020 .....	129
<b>Abbildung 154:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 05.02.2020 .....	130
<b>Abbildung 155:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 06.02.2020 .....	130
<b>Abbildung 156:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 07.02.2020 .....	130
<b>Abbildung 157:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 08.02.2020 .....	131
<b>Abbildung 158:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 09.02.2020 .....	131

<b>Abbildung 159:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 10.02.2020 .....	131
<b>Abbildung 160:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 11.02.2020 .....	132
<b>Abbildung 161:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 12.02.2020 .....	132
<b>Abbildung 162:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 13.02.2020 .....	132
<b>Abbildung 163:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 14.02.2020 .....	133
<b>Abbildung 164:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 15.02.2020 .....	133
<b>Abbildung 165:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 16.02.2020 .....	133
<b>Abbildung 166:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 17.02.2020 .....	134
<b>Abbildung 167:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 18.02.2020 .....	134
<b>Abbildung 168:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 19.02.2020 .....	134
<b>Abbildung 169:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 20.02.2020 .....	135
<b>Abbildung 170:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 21.02.2020 .....	135
<b>Abbildung 171:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 22.02.2020 .....	135
<b>Abbildung 172:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 23.02.2020 .....	136
<b>Abbildung 173:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 24.02.2020 .....	136
<b>Abbildung 174:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 25.02.2020 .....	136
<b>Abbildung 175:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 26.02.2020 .....	137
<b>Abbildung 176:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 27.02.2020 .....	137
<b>Abbildung 177:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 28.02.2020 .....	137
<b>Abbildung 178:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 29.02.2020 .....	138
<b>Abbildung 179:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 01.03.2020 .....	138
<b>Abbildung 180:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 02.03.2020 .....	138
<b>Abbildung 181:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 03.03.2020 .....	139
<b>Abbildung 182:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 04.03.2020 .....	139
<b>Abbildung 183:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 05.03.2020 .....	139
<b>Abbildung 184:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 06.03.2020 .....	140
<b>Abbildung 185:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 07.03.2020 .....	140
<b>Abbildung 186:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 08.03.2020 .....	140
<b>Abbildung 187:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 09.03.2020 .....	141
<b>Abbildung 188:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 10.03.2020 .....	141
<b>Abbildung 189:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 11.03.2020 .....	141
<b>Abbildung 190:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 12.03.2020 .....	142
<b>Abbildung 191:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 13.03.2020 .....	142
<b>Abbildung 192:</b> Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2.5</sub> 14.03.2020 .....	142

<b>Abbildung 193:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 15.03.2020 .....	143
<b>Abbildung 194:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 16.03.2020 .....	143
<b>Abbildung 195:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 17.03.2020 .....	143
<b>Abbildung 196:</b>	Messergebnisse nach Analysenmethode PM <sub>2,5</sub> 18.03.2020 .....	144
<b>Abbildung 197:</b>	E <sub>n</sub> -Zahlen für das gravimetrische Referenzverfahren; PM <sub>10</sub> -Fraktion .....	145
<b>Abbildung 198:</b>	E <sub>n</sub> -Zahlen für das gravimetrische Referenzverfahren; PM <sub>2,5</sub> -Fraktion.....	146
<b>Abbildung 199:</b>	E <sub>n</sub> -Zahlen für das Kandidatverfahren; PM <sub>10</sub> -Fraktion.....	147
<b>Abbildung 200:</b>	E <sub>n</sub> -Zahlen für das Kandidatverfahren; PM <sub>2,5</sub> -Fraktion .....	148

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b>	Vergleichende Übersicht einiger robuster Statistischer Schätzverfahren; modifiziert nach (DIN ISO 13528).....	16
<b>Tabelle 2:</b>	Randbedingungen des STIMES-Ringversuches .....	19
<b>Tabelle 3:</b>	TN-Organisationen.....	24
<b>Tabelle 4:</b>	Liste der TN-Verfahren und Kodierungen.....	25
<b>Tabelle 5:</b>	PM <sub>10</sub> -Konzentration und statistische Kenndaten des gravimetrischen Referenzverfahrens.....	29
<b>Tabelle 6:</b>	PM <sub>2,5</sub> -Konzentration und statistische Kenndaten des gravimetrischen Referenzverfahrens.....	31
<b>Tabelle 7:</b>	Homogenitätsberechnungen .....	36
<b>Tabelle 8:</b>	Robuster Mittelwert und robuste Standardabweichung der TN als zugewiesene Werte für die Schwebstaubfraktion PM <sub>10</sub> .....	43
<b>Tabelle 9:</b>	Robuster Mittelwert und robuste Standardabweichung der TN als zugewiesene Werte für die Schwebstaubfraktion PM <sub>2,5</sub> .....	45
<b>Tabelle 10:</b>	Zusammenfassung der Antworten der Ringversuchs-TN .....	71
<b>Tabelle 11:</b>	Kombinierte Unsicherheiten nach prEN 12341 für den Tageswert .....	72
<b>Tabelle 12:</b>	Zweistichproben t-Test unter der Annahme unterschiedlicher Varianzen in Abhängigkeit vom Filtermaterial für die PM <sub>10</sub> -Fraktion .....	86
<b>Tabelle 13:</b>	Zweistichproben t-Test unter der Annahme unterschiedlicher Varianzen in Abhängigkeit vom Filtermaterial für die PM <sub>2,5</sub> -Fraktion .....	88
<b>Tabelle 14:</b>	Vergleichende Übersicht über die Regressionskenngößen für die PM <sub>10</sub> -Fraktion.....	89
<b>Tabelle 15:</b>	Vergleichende Übersicht über die Regressionskenngößen für die PM <sub>2,5</sub> -Fraktion .....	91
<b>Tabelle 16:</b>	Probenahmezeiträume der MiniVS-Messung.....	102

## Abkürzungen und Begriffe

Begriff	Erläuterung
GUM	Guide to the expression of uncertainty in measurement
STIMES	<b>S</b> taatliche <b>I</b> mmissions- <b>M</b> ess- und <b>E</b> rhebungs <b>S</b> tellen
Einflussgrößen	Größe im Sinne des GUM, die Einfluss auf die Unsicherheit der Messung hat.
Eingangsgroßen	Größen im Sinne des GUM, die bei der Aufstellung einer Modellgleichung zur Ermittlung der Messunsicherheit verwendet werden.
PM <sub>10</sub>	Thorakal-Konvention; Schwebstaub in der Luft, der einen gröÙenselektiven Lufteinlass passiert, der bei einem aerodynamischen Durchmesser von 10 µm eine Abscheidewirksamkeit von 50 % aufweist
PM <sub>2,5</sub>	Aveolar-Konvention; Schwebstaub in der Luft, der einen gröÙenselektiven Lufteinlass passiert, der bei einem aerodynamischen Durchmesser von 2,5 µm eine Abscheidewirksamkeit von 50 % aufweist.
LVS	Low Volume Sampler
MVS	Medium volume sampler
HVS	High volume sampler
GDE	Guide to the Demonstration of Equivalence of Ambient Air Monitoring Methods
CEN	Comité Européen de Normalisation bzw. Europäisches Komitee für Normung
TC	technical comité technisches Komitee
WG	working group Arbeitsgruppe
UBA	Umweltbundesamt
HLNUG	Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie
aerodynamischer Durchmesser	Der Durchmesser einer Kugel mit einer Dichte von 1 g/m <sup>3</sup> und der gleichen Sinkgeschwindigkeit in ruhender Luft wie die Partikel unter den herrschenden Bedingungen bezüglich Temperatur, Druck und relativer Feuchte.
JRC	Joint Research Centre der EU
TEOM	Tapered Element Oscillating Microbalance
BC	Black Carbon
LANUV NRW	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW
Kandidatverfahren	Messverfahren, das im Sinne des GDE auf Äquivalenz zum Referenzverfahren getestet werden soll
Äquivalenzverfahren	Messverfahren, das im Sinne der EU-Luftqualitätsrichtlinie nach dem GDE geprüft und in Sinne des GDE äquivalent zum Referenzverfahren ist
zugewiesener Wert	Wert, der einem bestimmten Merkmal eines Prüfgegenstandes für die Eignungsprüfung zugewiesen wurde.
robuster Wert	Wert, der mittels eines robusten statistischen Verfahrens ermittelt wurde.
Referenzwert	Wert, der aus einer Messung mit einem Referenzverfahren stammt oder einem Merkmal eines zertifizierten Referenzmaterials zugewiesen wurde.
Expertenlaboratorien	besonders geeignete und ausgesuchte Laboratorien
Ringversuch	Organisation, Durchführung und Bewertung von Messungen oder Prüfungen an denselben oder ähnlichen Gegenständen durch zwei

Begriff	Erläuterung
	oder mehr Laboratorien entsprechend vorher festgelegter Bedingungen.
Eignungsprüfung	Bewertung der Leistung von Teilnehmenden durch Ringversuche nach zuvor aufgestellten Kriterien
Algorithmus A/S	iteratives Verfahren, weniger Rechenschritte als bei Q/Hampel notwendig
TN	Teilnehmende, Teilnehmer*...

## Symbole

$\beta$	Massenkonzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
$\Delta m$	Massendifferenz (Belegung) des Filters in $\mu\text{g}$
$V_a$	Probenahmevolumen unter Umgebungsbedingungen in $\text{m}^3$
nIQR	normierter Interquartilsabstand
MADe	skaliertes Median der absoluten Abweichungen
$s_{QM}$	Standardabweichung des Quadrantenmittels
$s_Q$	Standardabweichung der Quadranten
N	Anzahl der Quadranten ( $N = 4$ )
s	empirische Standardabweichung
$s^*$	robuste Standardabweichung
p	Anzahl der Laboratorien
$n_i$	Anzahl der Messwiederholungen pro Konzentration
$n_j$	Anzahl der Konzentrationsstufen
$\Phi^{-1}(q)$	ist das q-te Quantil der Standardnormalverteilung
$\bar{x}^*$	robuster Mittelwert
$u(x_{pt})$	Unsicherheit des zugewiesenen Wertes [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
z	z-score
x	Konzentration des TN [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
$x_{pt}$	zugewiesener Wert [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
$\sigma_{pt}$	Standardabweichung der Eignungsbeurteilung [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
$U_x$	erweiterte Unsicherheit des TN-Wertes
$U(x_{pt})$	erweiterte Unsicherheit des zugewiesenen Wertes (Sollwert)
$u(c)$	Unsicherheit der Konzentration am Grenzwert in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
$m_l$	Masse Filter belegt in $\mu\text{g}$
$m_u$	Masse Filter leer in $\mu\text{g}$
$u(\varphi)$	relative Unsicherheit des Volumenstroms
$u(t)$	Unsicherheit der Zeit in min
t	Probenahmezeit in min
L	Tagesgrenzwert in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für PM <sub>10</sub> ; $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für PM <sub>2.5</sub> )
$u_{bs}$	Standardabweichung aus Doppelbestimmungen
$m_E$	Masse Filter belegt in g
$m_A$	Masse Filter leer in g
Q	Volumenstrom in $\text{m}^3/\text{h}$
t	Probenahmezeit in h
$F_{cal}$	Kalibrierfaktor Volumenstrom

# 1 Zusammenfassung

Im Zeitraum vom 23.01.2020 bis 18.03.2020 fand auf dem Gelände des HLNUG in Wiesbaden ein Feldringversuch für die Schwebstaubfraktionen PM<sub>10</sub> und PM<sub>2,5</sub> statt. Dieser wurde durch Anschlussmessungen auf freiwilliger Basis im Zeitraum vom 19.03.2020 bis 31.07.2020 ergänzt. Am Ringversuch haben 19 Organisationen mit 73 Messverfahren teilgenommen, darunter 44 Referenzverfahren und 29 Kandidatverfahren (Äquivalenzverfahren). Erfasst und beurteilt wurden 24-h-Mittelwerte der Schwebstaubfraktionen. Der zugewiesene Wert und die Standardabweichung der Eignungsbekanntgabe wurden durch den Hampel-Schätzer und die Q-Methode nach DIN ISO 13528 berechnet. Der Konzentrationsbereich betrug 3,1 bis 40,7 µg/m<sup>3</sup> für die PM<sub>10</sub>-Fraktion und 1,9 bis 32,5 µg/m<sup>3</sup> für die PM<sub>2,5</sub>-Fraktion. Die Homogenität des Messfeldes hinsichtlich der Schwebstaubkonzentration konnte bestätigt werden.

Die Bewertung der TN-Verfahren erfolgte mit dem z-score Verfahren. Um am Ringversuch erfolgreich teilzunehmen, musste ein TN-Verfahren an mindestens 44 von 55 Messtagen (80 %) einen z-score Betrag  $|z| \leq 2$  erzielen. Bis auf zwei TN-Verfahren konnten alle TN-Verfahren erfolgreich am Ringversuch teilnehmen. Die Kandidatverfahren schnitten insgesamt ähnlich gut ab wie die Referenzverfahren. An einzelnen Tagen zeigten sich jedoch deutliche Unterschiede.

Weitere Auswertungen betrafen die Standardabweichung. Es wurde der Verlauf der robusten Standardabweichung gegen die Konzentration ermittelt und im Vergleich zur berechneten Messunsicherheit nach GUM aufgetragen. Neben der hohen Qualität der TN-Verfahren konnten somit Unsicherheitsinformationen nicht nur für die Konzentration am Grenzwert, sondern in Abhängigkeit von der Außenluftkonzentration berechnet werden.

Als zusätzliche Untersuchung wurden Unterschiede zwischen gekühlten und ungekühlten Staubprobensammlern ausgewertet. Es zeigten sich geringe Mehrbefunde der Konzentrationen bei den gekühlten Staubprobensammlern. Die Auswertungen legen nahe, dass diese durch zusätzliche Adsorption von Wasserdampf am Filtermaterial in den gekühlten Sammlern verursacht wurden.

Als weitere Sonderauswertung wurde der Einfluss des verwendeten Filtermaterials (Glas- oder Quarzfaser) betrachtet. Dies hat nur einen sehr geringen Einfluss auf die Konzentrationsermittlung. Dieser Einfluss ist bei den Untersuchungen im Rahmen dieses Ringversuches im statistischen Sinn nicht signifikant.

Ergänzend zum Ringversuch wurden zwei Sensorsysteme vom Typ Alphasense® OPC N3 betrieben. Die Sensorsysteme sind im Sinne des GDE nicht äquivalent. Die erweiterte Unsicherheit des PM<sub>10</sub>-Tagesmittelwertes beträgt nach der Anwendung einer Korrekturfunktion 35,8 %. Stundenmittelwerte liefern eine erweiterte Unsicherheit von mehr als 600 %. Interpretationen der Sensordaten auf der Basis von Stundenmittelwerten sind daher nicht möglich.

Zusätzlich wurde vom DWD die Datenqualität von Wochenmitteln berechnet. Auch die Wochenmittelwerte erzielten bei über 80% der Messwerte z-scores  $|z| \leq 2$ .

## 2 Einleitung

Die Erfassung der Schwebstaubfraktionen PM<sub>10</sub> und PM<sub>2.5</sub> sind seit vielen Jahren fester Bestandteil der Aufgaben zur Luftqualitätsüberwachung. Seit der Zusammenführung der DIN EN 12341 für die Erfassung von PM<sub>10</sub> von 1999 und der DIN EN 14907 für PM<sub>2.5</sub> zur neuen DIN EN 12341 (DIN EN 12341) im Jahre 2014 sind das gravimetrische Verfahren und die Maßnahmen zur Qualitätssicherung fest in den Messnetzen zur Luftqualitätsüberwachung etabliert. Ein weiteres wichtiges Werkzeug zur Überwachung der Ergebnisqualität solcher Messungen sind Ringversuche. Erstmals soll im STIMES-Arbeitskreis die Ergebnisqualität von PM<sub>10</sub> und PM<sub>2.5</sub> gemeinsam in einem Feld-Ringversuch untersucht werden.

An dieser Stelle sei dem HLNUG und den Mitarbeitenden des HLNUG ausdrücklich für die hervorragende Organisation, die Bereitstellung des Ringversuchsgeländes, die Bereitstellung von Umgebungsdaten (Meteorologie und anorganischen Gase), der arbeitstägigen Kontrolle der Messgeräte der TN sowie die Unterstützung und Betreuung vor Ort gedankt.

## 3 Bisherige Ringversuche

Im Jahr 2003 wurde ein erster Feldringversuch des STIMES Arbeitskreises (Beier et al. 2005) für die Messung von PM<sub>10</sub> in der Außenluft nach der damaligen Version der DIN EN 12341 aus dem Jahr 1998 durchgeführt. Als Referenzwerte wurden die Mittelwerte der damaligen Kleinfiltergeräte (LVS) verwendet und grundsätzliche Ergänzungen erarbeitet. Im Auftrag von CEN folgten 2006 im Zuge der Validierung einer damaligen Norm (DIN EN 14907) zur Messung von PM<sub>2.5</sub> umfangreiche Vergleichsmessungen an 8 Standorten (European Commission Directorate-General Joint Research Centre Institute for Environment and Sustainability 2006). Die Vorgaben dieser Norm wurden validiert und die Messunsicherheiten am Grenzwert bestimmt. Weiterhin wurde die Eignung ausgewählter kontinuierlicher Verfahren geprüft.

Mit PM<sub>2.5</sub> beschäftigte sich auch der darauffolgende Ringversuch des STIMES-Arbeitskreises im Jahr 2008 bis 2009 (Pfeffer et al. 2010). Acht Monate lang wurden unter Anderem 19 gravimetrische Messverfahren getestet. Als Referenzwerte dienten zwei streng nach der damaligen Norm DIN EN 14907 (DIN EN 14907) betriebene LVS-Geräte zweier Expertenlaboratorien. Hier wurde auch der Einfluss der damals vorgeschriebenen zweiten Wägung der Filter untersucht. Die Unsicherheit der TN-Verfahren wurde mittels 6 unterschiedlicher Regressionsmodelle vergleichend ermittelt. Sie lag bei 6 % (Referenzgeräte) bis 65 % vom Zielwert.

In 2015 (Lagler et al. 2016) und 2018 (Lagler et al. 2019) wurden Ringversuche auf dem Gelände des europäischen Referenzlabors (JRC) in Ispra (Italien) für PM<sub>10</sub> und PM<sub>2.5</sub> durchgeführt. Die Normen DIN EN 14907 und DIN EN 12341 wurden in der Zwischenzeit zur heute gültigen DIN EN 12341 aus dem Jahr 2014 (DIN EN 12341) zusammengeführt.

## 4 Untersuchungsbedarf

PM<sub>10</sub> und PM<sub>2,5</sub> sind neben Stickstoffdioxid und Ozon die Schadstoffe mit der größten gesundheitlichen Relevanz in der Außenluft, wie auch die aktuellen Empfehlungen der WHO zeigen (Weltgesundheitsorganisation (WHO) 2021). Die letzten Vergleichsmessungen des STIMES-Arbeitskreises für die Schwebstaubfraktionen lagen schon lange zurück. Mit Inkrafttreten der Richtlinie 2015/1480 (Europäische Kommission 29.08.2015) wurden zudem die Anforderungen an die nationalen Referenzlabore erweitert. Der Bedarf zur Durchführung von Vergleichsmessungen war daher groß. Im Vorfeld wurde bei einem Fachgespräch im LANUV der genaue Untersuchungsbedarf festgelegt. Es bestand insbesondere der Wunsch neben den gravimetrischen Referenzverfahren auch Kandidatverfahren zu untersuchen.

Weitere Fragestellungen ergaben sich aus der Normungsarbeit. So wird in der derzeit gültigen DIN EN 12341 das Unsicherheitsbudget für das Referenzverfahren nach Methode B des GUM mit pessimalen Annahmen zu den Unsicherheiten der Einflussgrößen ermittelt. Manche Einflussgrößen werden mehrfach berücksichtigt. Mit diesen in der Praxis unrealistischen Unsicherheitsbeiträgen neigt das bisher in der DIN EN 12341 verwendete Modell zu einer Überschätzung der tatsächlichen Messunsicherheit. Daher wird das Modell zur Unsicherheitsermittlung durch die CEN TC 264 WG 15 im Rahmen der Aktualisierung der DIN EN 12341 überarbeitet.

Ebenfalls eine Frage der CEN TC 264 WG 15 ist, ob eine Kühlung der Filter unmittelbar nach der Probenahme notwendig ist. Hierzu wurden zusätzliche Untersuchungen während der Vergleichsmessungen durchgeführt.

Bei bisherigen Ringversuchen wurde die Unsicherheit der TN mit den Unsicherheitsanforderungen der Luftqualitätsrichtlinie am Jahres- bzw. Tagesgrenzwert verglichen. Der Zusammenhang der Konzentration in der Außenluft mit der zu erwartenden Unsicherheit eines beliebigen Einzelwertes wurde nicht diskutiert.

Im Rahmen dieses Berichtes sollen folgende Fragestellungen untersucht und beantwortet werden:

- Erfüllt das gravimetrische Referenzverfahren die Anforderungen der EU-Luftqualitätsrichtlinie?
- Erfüllen Kandidatverfahren im Sinne des GDE - insbesondere optische Verfahren - diese Anforderungen?
- Zusammenhang der Messunsicherheit in Abhängigkeit von der Konzentration.
- Überarbeitetes Messunsicherheitsbudget mit einem realistischen GUM konformen Model (JCGM 100:2008) zur Schätzung der Messunsicherheit
  - Anhand der robusten Standardabweichungen der TN soll das Messunsicherheitsbudget verifiziert werden.
- Ist eine Kühlung der Filter unmittelbar nach der Probenahme notwendig?
  - Gibt es signifikante Minderbefunde der Masse ohne die Kühlung des Filterstapels?
  - Werden Unterschiede zwischen gekühlten und ungekühlten Geräten durch den Verlust leichtflüchtiger organischer Verbindungen oder Ionen verursacht?
  - Könnten Unterschiede nicht rein durch die Adsorption von Wasserdampf verursacht sein?
- Gibt es einen signifikanten Einfluss des Filtermaterials auf die Messung der Konzentration?

## 5 Robuste Auswerteverfahren

Anders als im idealisierten Modell, in dem Ringversuche unimodale und annähernd symmetrische Daten enthalten, kommen in den meisten realen Datensätzen aus Ringversuchen auch Ergebnisse vor, die unerwartet abseits der Mehrheit der Daten liegen. Solche Ausreißerergebnisse können konventionelle statistische Verfahren wie Mittelwert und Standardabweichung unzuverlässig machen. Daher wird den Anbietern von Eignungsprüfungen (Ringversuchen) empfohlen statistische Verfahren anzuwenden, die gegen Ausreißer robust sind (DIN ISO 13528).

Es gibt eine Vielzahl solcher robuster Verfahren, die sich in ihrer Komplexität und dem damit verbundenen Rechenaufwand sowie in Ihrer Leistungsfähigkeit unterscheiden. Die Leistungsfähigkeit der verschiedenen robusten Verfahren wird im Wesentlichen durch die Parameter Effizienz, Bruchpunkt und Effizienz gegenüber Nebenmodi bestimmt.

Unter dem Bruchpunkt versteht man den Anteil der Werte eines Datensatzes die Ausreißer sein können, ohne dass der Schätzwert nachteilig beeinflusst wird. Der Bruchpunkt ist also ein Maß für die Resistenz gegen Ausreißer (Ausreißerfestigkeit). Je höher der Bruchpunkt liegt, umso resistenter ist das Verfahren gegen Ausreißer.

Sämtliche Schätzwerte haben eine natürliche Stichprobenvarianz. Auch wenn im Rahmen eines Ringversuches sämtliche TN kompetent sind und keine Teilgruppen oder Ausreißer auftreten, unterscheiden sich in einer Wiederholung des Ringversuches die Schätzwerte von Runde zu Runde. Robuste Schätzer modifizieren die übermittelten Ergebnisse, die außergewöhnlich weit von der Mitte der Verteilung der Messwerte entfernt sind, auf der Grundlage theoretischer Annahmen. Daher weisen diese Schätzer eine größere Varianz als die besten erwartungstreuen Schätzer auf (für einen „idealen“, normalverteilten Datensatz). Das Verhältnis der Varianz des jeweiligen Schätzers dividiert durch die Varianz des besten erwartungstreuen Schätzers wird als Effizienz des Schätzers bezeichnet.

Die Resistenz gegenüber Nebenmodi beschreibt die Fähigkeit eines Schätzers gegen eine systematische Abweichungskomponente einer Teilmenge (Teilgruppe von Daten mit ähnlicher Abweichung) von abweichenden Ergebnissen zu sein. Tabelle 1 gibt eine vergleichende Übersicht über Leistungsfähigkeit einiger robuster Verfahren. Von oben nach unten ergibt sich ein steigender Rechenaufwand der Verfahren. Da mit heutiger Computertechnik Berechnungen mit hunderten Iterationsschritten keine Hürde mehr darstellen, sollen der robuste Mittelwert und die robuste Standardabweichung durch Verwendung der Q-Methode und mit dem Hampel-Schätzer berechnet werden, da sich die Auswertung des STIMES-Ringversuches mit diesen Schätzern höchst leistungsfähig durchführen lässt.

**Tabelle 1:** Vergleichende Übersicht einiger robuster Statistischer Schätzverfahren; modifiziert nach (DIN ISO 13528)

Statistischer Schätzer	Geschätzter Parameter der Grundgesamtheit	Bruchpunkt	Resistenz gegen Nebenmodi	Relative Effizienz
Stichprobenmittelwert	Mittelwert	0 %	schlecht	100 %
Stichprobenstandardabweichung	Standardabweichung	0 %	schlecht	100 %
Stichprobenmedian	Mittelwert	50 %	gut	66 %
nIQR	Standardabweichung	25 %	mittel	66 %
MADe	Standardabweichung	50 %	mittel bis gut	66 %
Algorithmus A/S	Mittelwert und Standardabweichung	25 %	mittel	97 %
Q-Methode/Hampel-Schätzer	Mittelwert und Standardabweichung	50 %	mittel bis sehr gut	96 %

nIQR normierter Interquartilsabstand

MADe skalierter Median der absoluten Abweichungen

Algorithmus A/S iteratives Verfahren, weniger Rechenschritte als bei Q/Hampel notwendig.

Auf das Verfahren der Q-Methode in Kombination mit dem Hampel Schätzer wird bei der Auswertung unter Abschnitt 6.7 bis 6.10 näher eingegangen und das Verfahren erläutert.

## 6 Aktueller Ringversuch des STIMES-Arbeitskreises

Im Frühjahr 2020 fanden auf dem Gelände des HLNUG in Wiesbaden umfangreiche Vergleichsmessungen für den STIMES-Arbeitskreis mit 73 TN-Verfahren aus den deutschen Messnetzen statt. Am Ringversuch nahmen fast alle Bundesländer sowie der Bund, vertreten durch das UBA, teil. Gemessen wurden die Schwebstaubfraktionen PM<sub>10</sub> und PM<sub>2,5</sub> sowohl mit gekühlten als auch mit ungekühlten herkömmlich ausgestatteten Probenahmegeräten. Unter den 73 TN-Verfahren waren neben dem Referenzverfahren auch verschiedene Kandidatverfahren bzw. Äquivalenzverfahren beteiligt. Der Ringversuch fand in der Zeit vom 23.01. bis 18.03.2020 statt.

Das Messfeld wurde durch das HLNUG zur Verfügung gestellt. Alle Vorarbeiten und Vorbereitungen sowie die technische Durchführung und Organisation vor Ort wurden vom HLNUG übernommen. Dies beinhaltete auch die Zuweisung des Messplatzes, die tägliche Funktionskontrolle und die Betreuung der TN vor Ort während der Probenwechsel. Das Ringversuchsdesign, das Management der TN-Daten und die Auswertung der Messungen erfolgte durch das LANUV. Zur Abstimmung des konkreten Vorgehens fand im Vorfeld des Ringversuches ein Fachgespräch mit den TN statt.

Für jeden Tag des Ringversuches sollte der 24-h-Mittelwert für jedes TN-Verfahren erfasst und bewertet werden. Anders als bei früheren Ringversuchen des STIMES-Arbeitskreises sollte der zugewiesene Wert und die Standardabweichung mittels robuster Verfahren nach der DIN ISO 13528 ermittelt werden (DIN ISO 13528). Hierzu sollen ausschließlich die Werte des gravimetrischen Referenzverfahrens verwendet werden. Zur Schätzung der robusten Mittelwerte und der Standardabweichungen wurden Q-Methode (siehe 6.7) und Hampel-Schätzer (siehe 6.8) verwendet. Diese so ermittelten Vorgabewerte und Standardabweichungen des Ringversuches wurden auch zur Beurteilung der Kandidatverfahren eingesetzt.

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit der einzelnen TN-Verfahren soll jeweils der z-score (siehe auch 6.11) für jedes TN-Verfahren und jeden Ringversuchstag berechnet werden. Zum Bestehen des Ringversuches müssen mindestens 80 % der Tageswerte einen z-score-Betrag  $|z| \leq 2$  aufweisen.

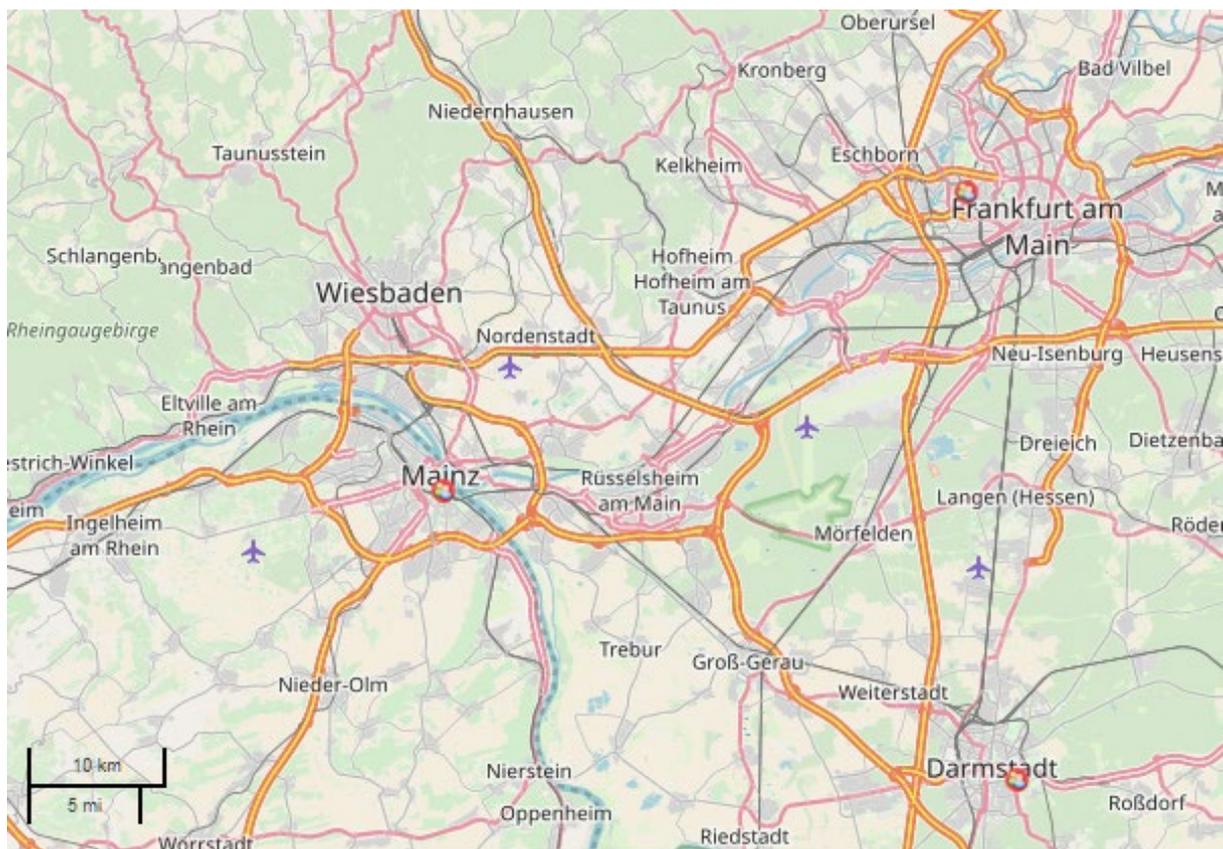
Zusätzlich zur reinen Eignungsprüfung lieferten die TN Angaben zu der von Ihnen geschätzten Messunsicherheit. Zur Beurteilung der Messunsicherheiten sollten E<sub>n</sub>-Zahlen verwendet werden.

Weiterhin lagen sowohl für PM<sub>10</sub> als auch für PM<sub>2,5</sub> parallele Daten im Vergleich von ungekühlten und gekühlten Filtern vor. Anhand dieser Daten sollten die Notwendigkeit zur Kühlung der Filter im Probenahmegerät untersucht werden. Um diese Untersuchungen auch bei hohen Außentemperaturen durchführen zu können, war geplant, dass TN mit einer parallelen gekühlten und ungekühlten Probenahme die Kampagne nach Ablauf des eigentlichen Ringversuches noch bis Ende Juli fortsetzen. Aufgrund des ersten Lockdown der Covid-19-Pandemie ab 17. März 2020 mit Kontaktbeschränkungen und der Vermeidung nicht notwendiger Reisen in der EU war es einem großen Teil der TN nicht möglich, die Messungen fortzuführen. Daher konnten die Anschlussmessungen bis Ende Juli 2020 nur in einem kleinen Kreis von TN fortgeführt werden.

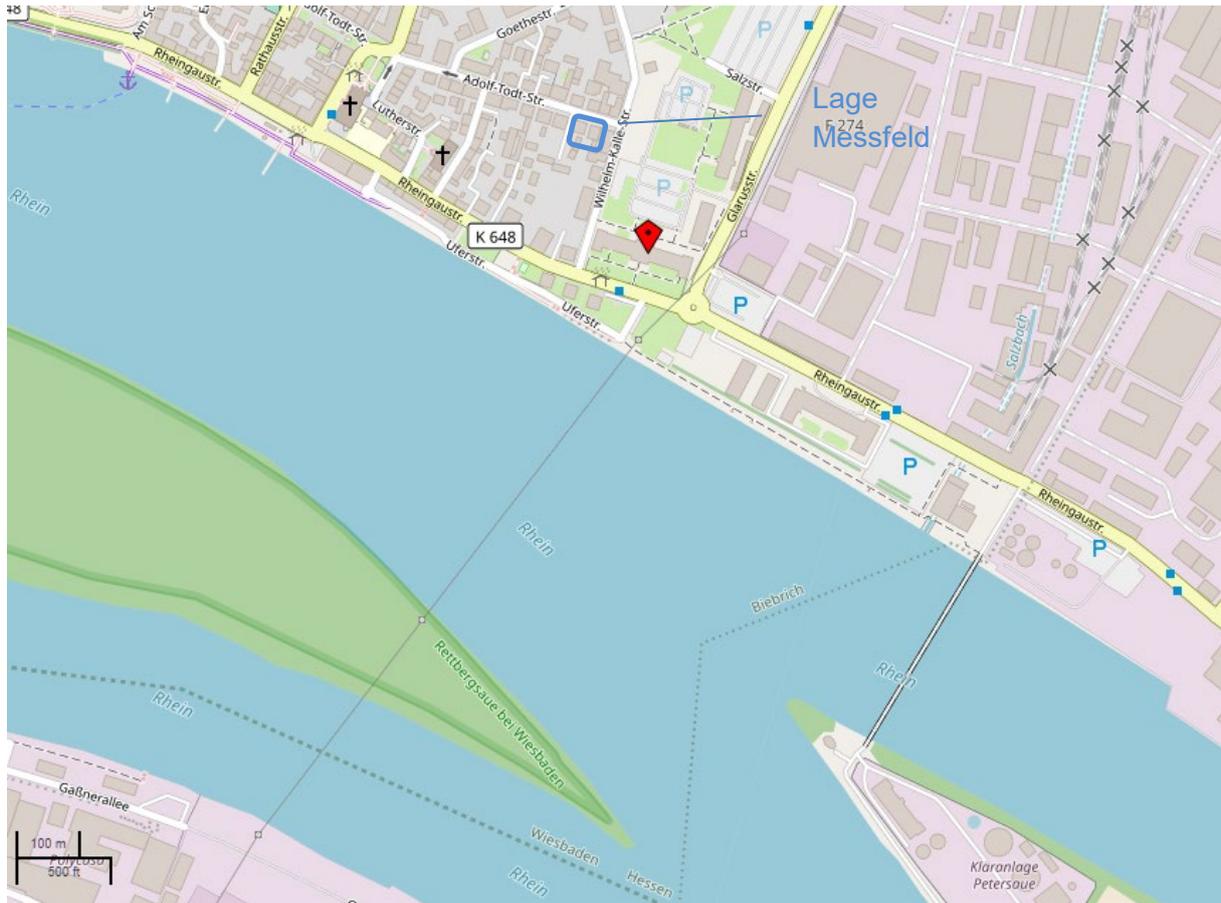
## 6.1 Messfeld in Wiesbaden

Der Ringversuch fand auf einer hierfür abgeäuzten Wiese im Innenhof des Gebäudekomplexes des HLNUG in Wiesbaden (siehe Abbildung 1) statt. Der restliche Innenhof wird als Parkplatz der Liegenschaft genutzt. Die Adresse lautet Rheingaustraße 186, 65203 Wiesbaden. Die geographischen Koordinaten des Messfeldes (siehe Abbildung 2) lauten: N 50.03593° E 8.24338°. Der Standort befindet sich in der Nähe des Rheins. Im direkten Umfeld ist das HLNUG von Wohnbebauung umgeben, im weiteren Umfeld befindet sich ein Gewerbegebiet. In östlicher Richtung sind einige chemische Betriebe ansässig. Die Rheingaustraße ist mit ca. 12500 DTV die nächste mäßig befahrene Straße. An diesem Standort herrschen Immissionsbedingungen wie sie für Messorte im städtischen Hintergrund typisch sind.

Unmittelbar neben dem Versuchsfeld befinden sich zwei Messcontainer des HLNUG. Neben den meteorologischen Größen Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Temperatur, Luftdruck und Luftfeuchte wurden die anorganischen Gase NO, NO<sub>2</sub>, CO und SO<sub>2</sub> kontinuierlich erfasst. In einem zweiten klimatisierten Container am Rande des Messfeldes konnten die kontinuierlich arbeitenden Kandidat- bzw. Äquivalenzverfahren der TN mit entsprechenden Dachdurchführungen montiert und betrieben werden.



**Abbildung 1:** Übersicht über die Lage von Wiesbaden – Karte hergestellt mit OpenStreetMap-Daten  
Lizenzhinweis: [www.openstreetmap.org/copyright](http://www.openstreetmap.org/copyright)



**Abbildung 2:** Lage des Messfeldes in Wiesbaden - Karte hergestellt mit OpenStreetMap-Daten  
Lizenzhinweis: [www.openstreetmap.org/copyright](http://www.openstreetmap.org/copyright)

Die folgende Tabelle 2 gibt einen Überblick über einige Randbedingungen des Ringversuches.

**Tabelle 2:** Randbedingungen des STIMES-Ringversuches

Dauer des Ringversuches:	23.01. bis 18.03.2020
Weitere Vergleichsmessungen:	19.03. bis 31.07.2020
Konzentrationsbereich:	3,1 bis 40,7 µg/m <sup>3</sup> PM <sub>10</sub>
	1,9 bis 32,5 µg/m <sup>3</sup> PM <sub>2.5</sub>
Temperatur (½-h-Werte)	-3,4 bis 18,8 °C
Windgeschwindigkeit	0,4 bis 5,7 m/s
Anzahl der TN-Verfahren PM <sub>10</sub> gravimetrisch	22
Anzahl der TN-Verfahren PM <sub>2.5</sub> gravimetrisch	22
Anzahl der TN-Verfahren PM <sub>10</sub> gesamt	35
Anzahl der TN-Verfahren PM <sub>2.5</sub> gesamt	31

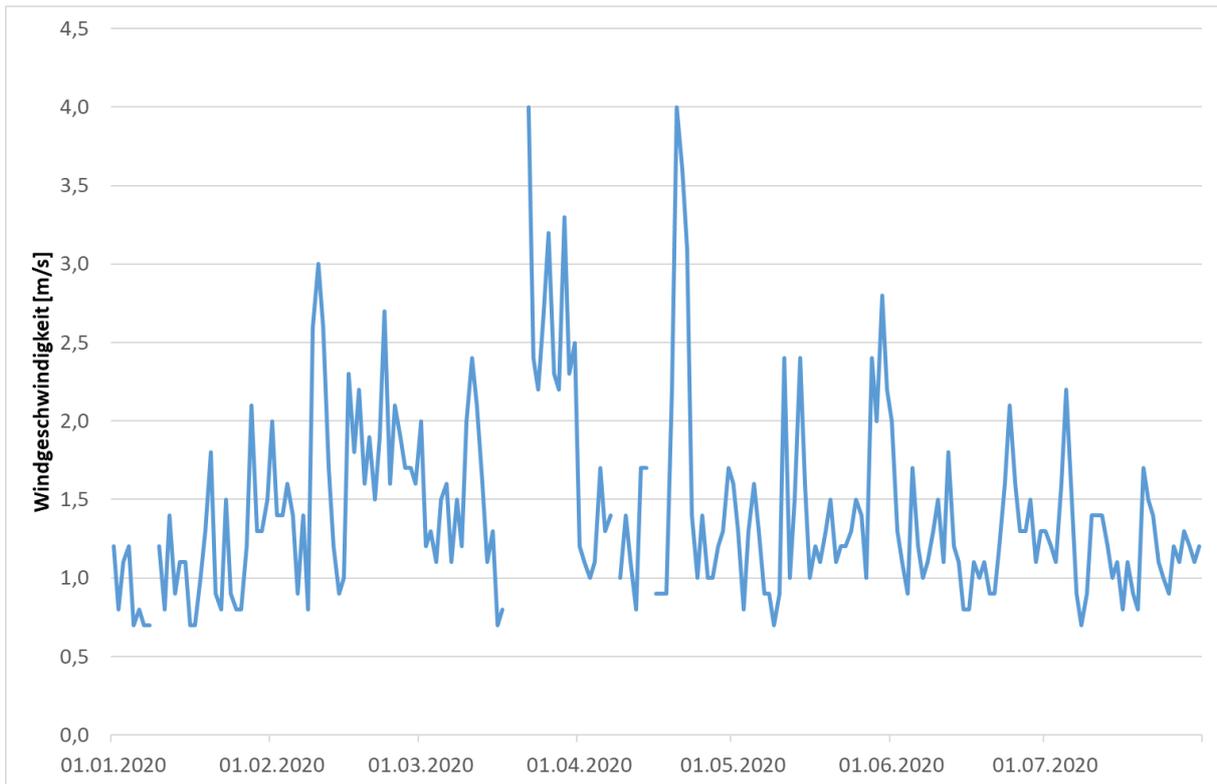


**Abbildung 3:** Panorama des Messfeldes (Bild mit freundlicher Genehmigung des HLNUG)

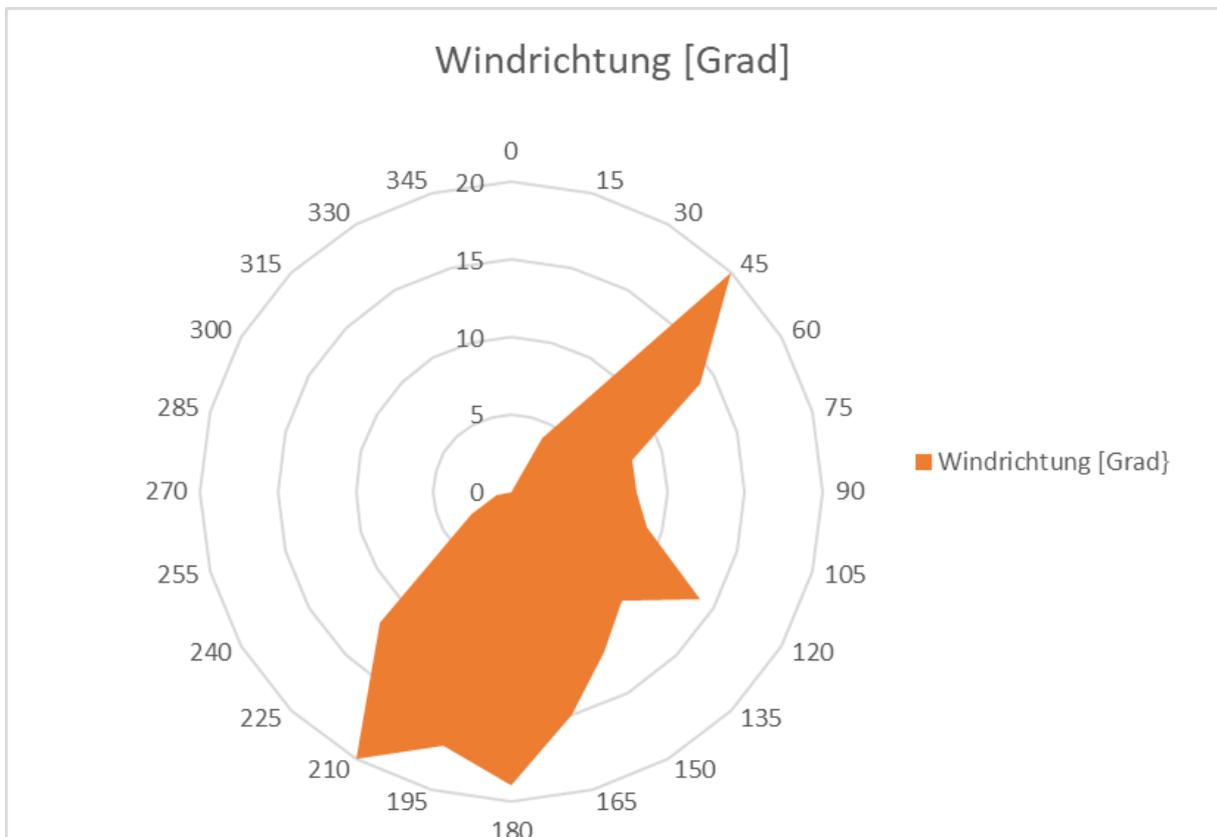
## 6.2 Randbedingungen

Begleitend zum Ringversuch und der anschließenden Vergleichsmessung wurden durch das HLNUG routinemäßig kontinuierlich (als Halbstundenmittelwerte) meteorologische Daten (Temperatur, rel. Feuchte, Luftdruck, Windrichtung und -geschwindigkeit) sowie die Konzentration der anorganischen Gase Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>), Ozon (O<sub>3</sub>), Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) und Kohlenmonoxid (CO) erfasst. Die Daten wurden zu Tagesmittelwerten aggregiert. Die meteorologischen Daten in Abbildung 4 bis Abbildung 7 entsprechen denen eines sehr milden Messjahres. Sie weisen keine zeitlichen Besonderheiten auf.

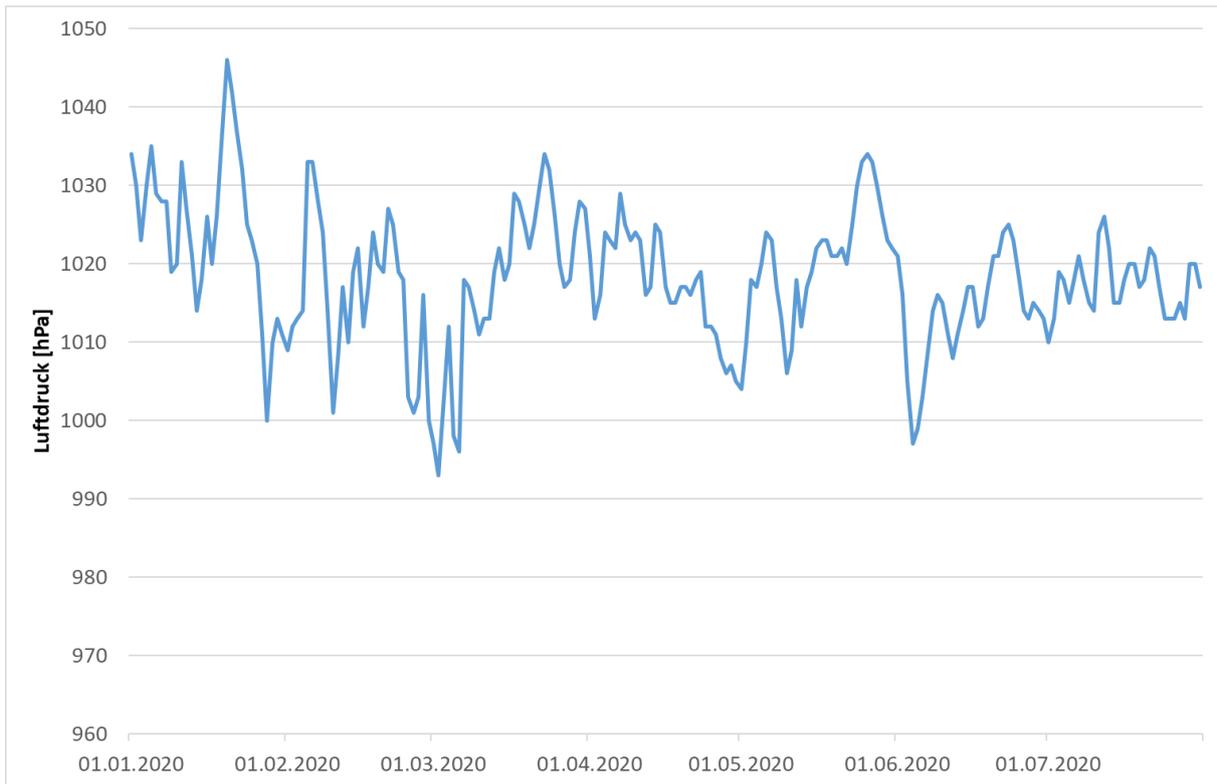
In Abbildung 8 ist der zeitliche Verlauf der Stickoxid- und Ozonkonzentration aufgetragen. Dieser entspricht dem einer typischen Messstation im städtischen Hintergrund. Im Januar 2020 ist eine leichte Erhöhung der Stickoxid-Konzentrationen aufgrund der Witterung (Inversionswetterlage) zu beobachten. Die Schwefeldioxid- und Kohlenmonoxid-Konzentrationen befinden sich auf Hintergrundniveau.



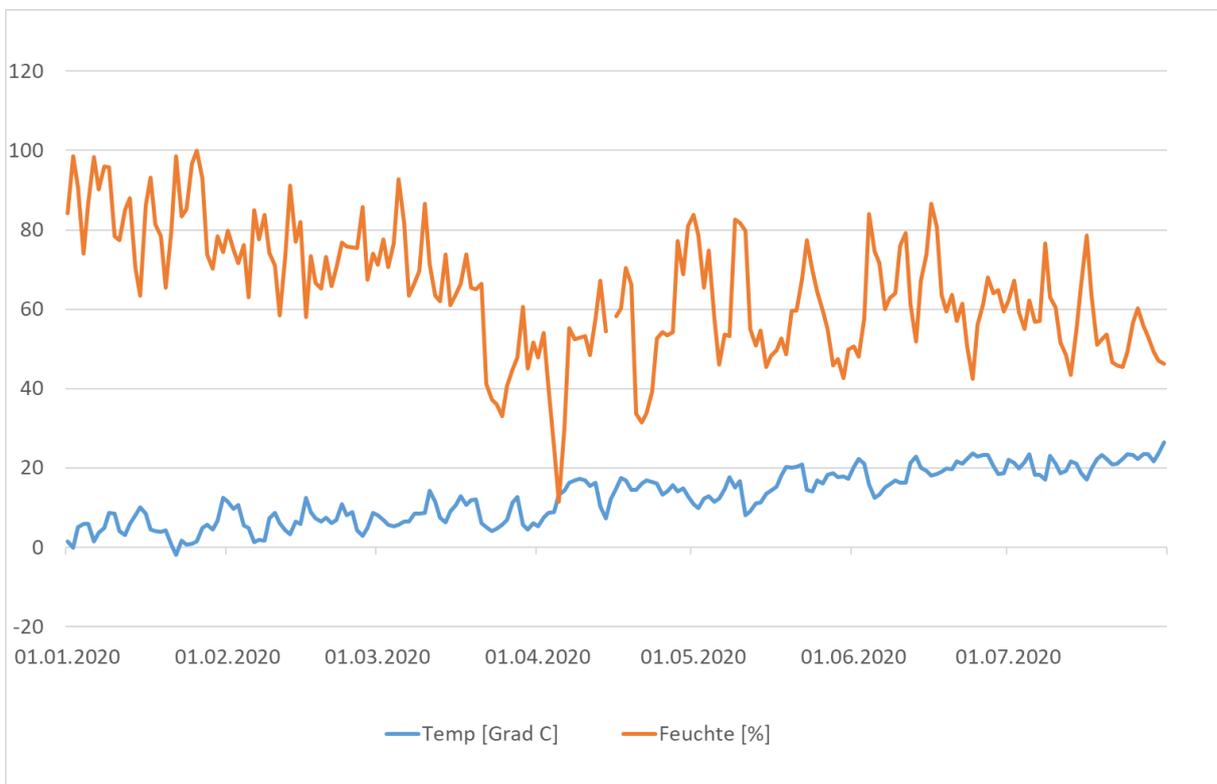
**Abbildung 4:** Verlauf des Tagesmittelwertes der Windgeschwindigkeit



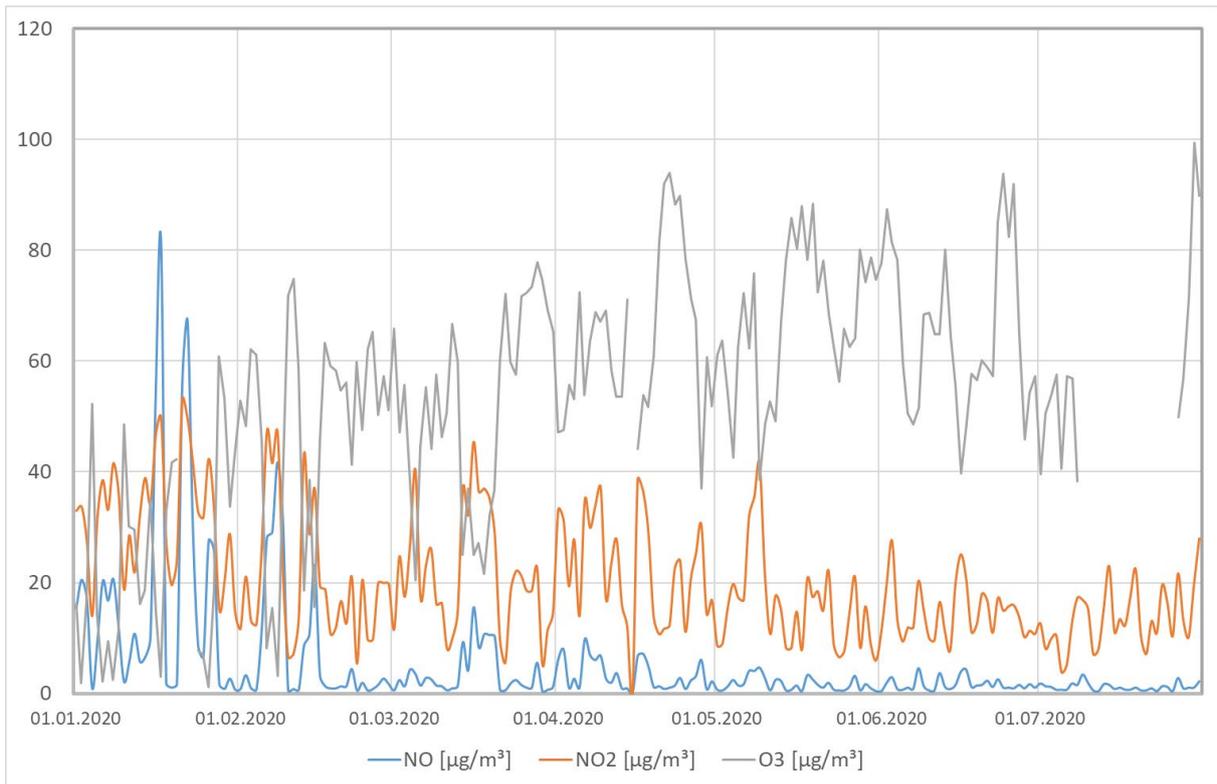
**Abbildung 5:** Häufigkeit der Windrichtung



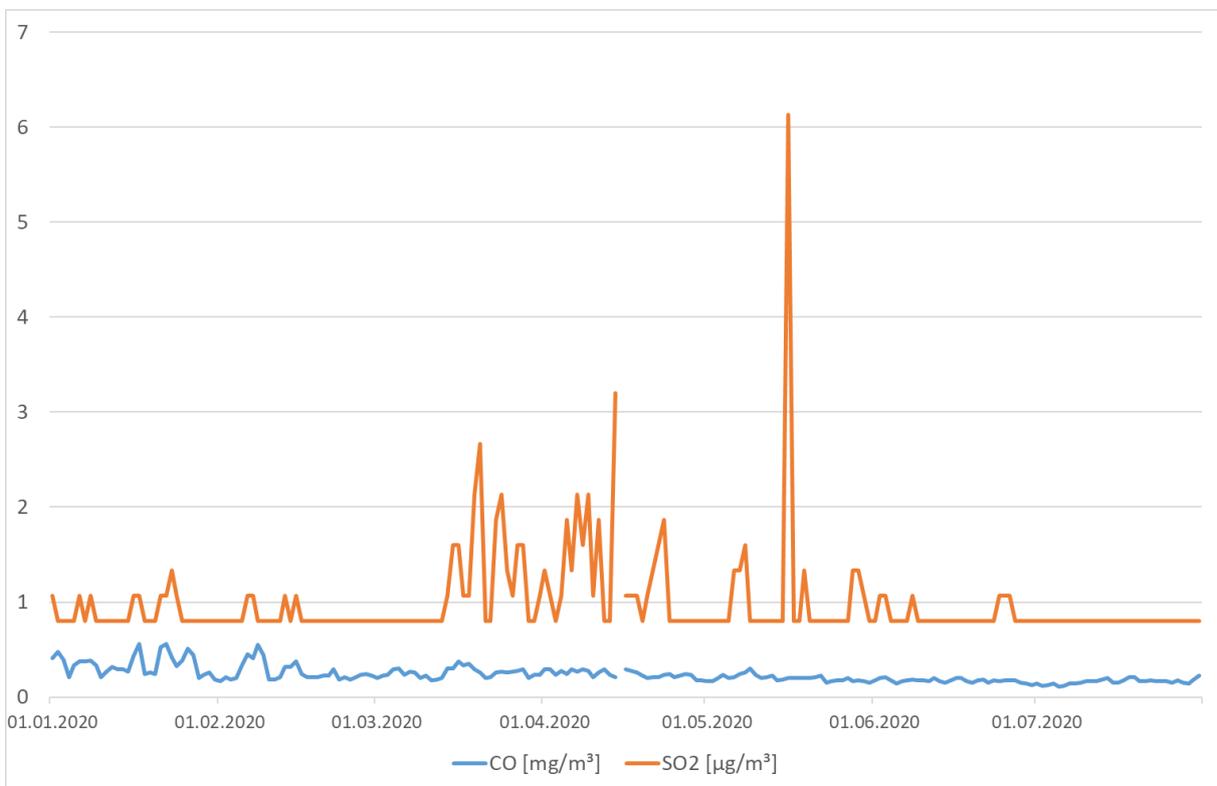
**Abbildung 6:** Zeitlicher Verlauf des Luftdrucks



**Abbildung 7:** Zeitlicher Verlauf der Temperatur und der relativen Luftfeuchte



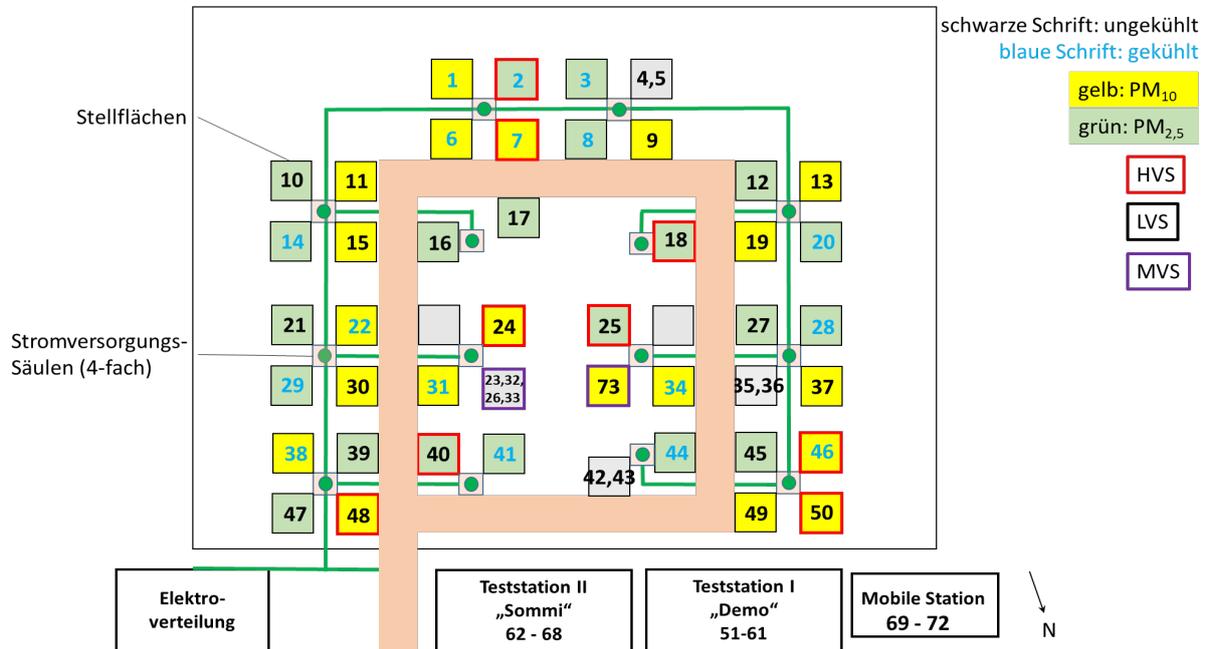
**Abbildung 8:** Zeitlicher Verlauf der Stickoxid- und Ozonkonzentration



**Abbildung 9:** Zeitlicher Verlauf der Kohlenmonoxid- und Schwefeldioxid-Konzentration

### 6.3 Teilnehmende

Die Positionen der TN-Messgeräte wurden durchnummeriert und die Position sowie der Messgerätetyp festgehalten (siehe Abbildung 10), um die räumliche Position der Messgeräte zu dokumentieren.



**Abbildung 10:** Aufbauskizze des Messfeldes (mit freundlicher Genehmigung des HLNUG)

Für jedes Verfahren der TN wurde eine TN-Kodierung mittels eines Zufallsgenerators (durch die Software PROLab Plus©) erzeugt. Die TN-Kodierungen wurden nur den TN mitgeteilt. Sie dienen zur Anonymisierung der TN-Verfahren. Am Ringversuch haben folgende Messnetze/Organisationen teilgenommen:

**Tabelle 3:** TN-Organisationen

TN-Organisationen	Beschreibung
Baden-Württemberg	Landesanstalt für Umwelt
Bayern	Bayerisches Landesamt für Umwelt
Berlin	Senatsverwaltung für Umwelt, Verkehr und Klimaschutz
Brandenburg	Landesamt für Umwelt
Bund	Deutscher Wetterdienst
Hamburg	Institut für Hygiene und Umwelt
Hessen	Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co. im Auftrag des HLNUG
Luxemburg	Luxemburger Umweltamt (AEV)
Mecklenburg-Vorpommern	Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie
Niedersachsen	Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim
Nordrhein-Westfalen	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz
Rheinland-Pfalz	Landesamt für Umwelt
Saarland	Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz

TN-Organisationen	Beschreibung
Sachsen	Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft
Sachsen-Anhalt	Landesamt für Umweltschutz
Schleswig-Holstein	Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume
Thüringen	Thüringer Landesamt für Umwelt, Bergbau und Naturschutz
Bund	Umweltbundesamt Langen

Die TN haben mit den in Tabelle 4 genannten Verfahren am Ringversuch teilgenommen. Die Tabelle enthält neben der Bezeichnung des Verfahrens auch die Nummer des Messplatzes und den zugewiesenen Laborcode.

**Tabelle 4:** Liste der TN-Verfahren und Kodierungen

Laborcode	Messplatz	Fraktion	TN-Verfahren	Typ	Probenahme-kühlung
LC0001	5	PM <sub>2,5</sub>	Palas Fidas 200 S	Streulicht	
LC0002	70	PM <sub>2,5</sub>	Leckel SEQ	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0003	67	PM <sub>2,5</sub>	Palas Fidas 200 E	Streulicht	
LC0004	17	PM <sub>2,5</sub>	Digitel LVS	Gravimetrie	
LC0005	49	PM <sub>10</sub>	Leckel SEQ	Gravimetrie	
LC0006	37	PM <sub>10</sub>	Leckel SEQ	Gravimetrie	
LC0007	19	PM <sub>10</sub>	Leckel SEQ	Gravimetrie	
LC0008	29	PM <sub>2,5</sub>	Leckel SEQ	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0009	38	PM <sub>10</sub>	Comde-Derenda PNS T-DM-3.1	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0010	53	PM <sub>10</sub>	Horiba APDA 372 E	Streulicht	
LC0011	59	PM <sub>2,5</sub>	Palas Fidas 200	Streulicht	
LC0013	66	PM <sub>10</sub>	Palas Fidas 200 E	Streulicht	
LC0014	51	PM <sub>10</sub>	Horiba APDA 372 E	Streulicht	
LC0015	13	PM <sub>10</sub>	Leckel SEQ	Gravimetrie	
LC0016	71	PM <sub>10</sub>	Horiba APDA 372	Streulicht	
LC0017	52	PM <sub>2,5</sub>	Horiba APDA 372 E	Streulicht	
LC0018	63	PM <sub>10</sub>	Grimm EDM 180	Streulicht	
LC0019	2	PM <sub>2,5</sub>	Digitel DHA	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0020	56	PM <sub>10</sub>	Thermo Teom 1405-F	oszillierende Mikrowaage	
LC0021	40	PM <sub>2,5</sub>	Digitel DHA	Gravimetrie	
LC0022	42	PM <sub>10</sub>	Comde-Derenda APM-2	Streulicht	
LC0023	64	PM <sub>2,5</sub>	Grimm EDM 180	Streulicht	
LC0024	69	PM <sub>10</sub>	Leckel SEQ, 19 Zoll 1 m <sup>3</sup> /h	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0026	18	PM <sub>10</sub>	Digitel DHA	Gravimetrie	
LC0027	46	PM <sub>10</sub>	Digitel DHA	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0028	6	PM <sub>10</sub>	Leckel SEQ	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0029	60	PM <sub>10</sub>	Horiba APDA 372 E	Streulicht	
LC0030	9	PM <sub>10</sub>	Leckel SEQ	Gravimetrie	

Laborcode	Messplatz	Fraktion	TN-Verfahren	Typ	Probenahme- kühlung
LC0031	4	PM10	Palas Fidas 200 S	Streulicht	
LC0032	24	PM10	Digitel DHA	Gravimetrie	
LC0033	36	PM2,5	Palas Fidas 200 S	Streulicht	
LC0034	12	PM2,5	Leckel SEQ	Gravimetrie	
LC0035	15	PM10	Leckel SEQ	Gravimetrie	
LC0036	25	PM2,5	Digitel DHA	Gravimetrie	
LC0037	65	PM10	Leckel SEQ	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0038	28	PM2,5	Comde-Derenda PNS 16T-3.1	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0040	68	PM2,5	Leckel SEQ	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0041	11	PM10	Leckel SEQ	Gravimetrie	
LC0042	35	PM10	Palas Fidas 200 S	Streulicht	
LC0043	10	PM2,5	Leckel SEQ	Gravimetrie	
LC0044	21	PM2,5	Leckel SEQ	Gravimetrie	
LC0046	3	PM2,5	Leckel SEQ	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0047	58	PM10	Palas Fidas 200	Streulicht	
LC0048	48	PM10	Digitel DHA	Gravimetrie	
LC0049	27	PM2,5	Leckel SEQ	Gravimetrie	
LC0050	1	PM10	Leckel SEQ	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0051	61	PM2,5	Horiba APDA 372 E	Streulicht	
LC0052	30	PM10	Leckel SEQ	Gravimetrie	
LC0053	55	PM2,5	Horiba APDA 371	Beta- Absorption	
LC0055	50	PM10	Digitel DHA	Gravimetrie	
LC0056	43	PM2,5	Comde-Derenda APM-2	Streulicht	
LC0057	34	PM10	Comde-Derenda AFC18T DM	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0058	8	PM2,5	Leckel SEQ	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0059	7	PM2,5	Digitel DHA	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0060	14	PM2,5	Leckel SEQ	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0061	41	PM2,5	Comde-Derenda AFC18T DM	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0062	20	PM2,5	Comde-Derenda PNS T- DM.3.1	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0063	45	PM2,5	Leckel SEQ	Gravimetrie	
LC0064	47	PM2,5	Leckel SEQ	Gravimetrie	
LC0065	22	PM10	Comde-Derenda PNS 16T-3.1	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0066	16	PM2,5	Leckel SEQ	Gravimetrie	
LC0067	39	PM2,5	Leckel SEQ	Gravimetrie	
LC0069	54	PM2,5	Horiba APDA 372 E	Streulicht	
LC0070	44	PM2,5	Leckel SEQ	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt
LC0071	62	PM10	Thermo Sharp 5030	Streulicht/Beta- Absorption	

Laborcode	Messplatz	Fraktion	TN-Verfahren	Typ	Probenahme-kühlung
LC0073	31	PM10	Leckel SEQ	Gravimetrie, gekühlt	gekühlt

## 6.4 Datenhandling

Die Daten der TN sollten in vorgegebener Form hinsichtlich Angaben, Formaten und Nachkommastellen erfasst werden um ein einheitliches Datenformat sicherzustellen. Die TN erhielten daher für jedes angemeldete Verfahren eine separate sog. Labordatei. Diese wurde mit Hilfe des Programms PROLabPlus© erstellt und konnte von den TN mittels des frei verfügbaren Programmes RingDat© bearbeitet und gespeichert werden. Sie diente zur Eingabe des Konzentrationswertes samt Einheit und zur Eingabe über die vom TN ermittelte Messunsicherheit für jeden Ringversuchstag.

Um Fehlern vorzubeugen und die Angaben einheitlich zu halten, wurden Datum, Einheit, Probenvorbereitung und die Bezeichnung der Probenahmegeräte (Analyseverfahren) vorgegeben. In einer zusätzlichen Spalte konnten Bemerkungen zu jeder Probe eingetragen werden (siehe Abbildung 11). Die TN wurden zu einer abschließenden Prüfung ihrer Eingaben aufgefordert. Nach erfolgter Prüfung durch die TN wurden die Analysendaten in RingDat© abgeschlossen. Sie konnten somit nicht irrtümlich nachträglich verändert werden.

Ringversuch: PM-Feldringversuch 2020  
Die Eingabe der Messwerte wurde abgeschlossen. Das Protokoll kann nun ausgedruckt werden.

Probe	Analyt	Maßeinheit	Probenvorbereitung	Analysenverfahren	Wert	u(x)	Bemerkung
23.01.2020	PM2,5	µg/m³	Die Filter werden nach DIN EN 12341 konditioniert.	Digitel HVS DHA-80	26,4	2,0	
24.01.2020	PM2,5	µg/m³	Die Filter werden nach DIN EN 12341 konditioniert.	Digitel HVS DHA-80	30,5	2,1	
25.01.2020	PM2,5	µg/m³	Die Filter werden nach DIN EN 12341 konditioniert.	Digitel HVS DHA-80	18,7	1,7	
26.01.2020	PM2,5	µg/m³	Die Filter werden nach DIN EN 12341 konditioniert.	Digitel HVS DHA-80	19,8	1,8	
27.01.2020	PM2,5	µg/m³	Die Filter werden nach DIN EN 12341 konditioniert.	Digitel HVS DHA-80	14,8	1,6	
28.01.2020	PM2,5	µg/m³	Die Filter werden nach DIN EN 12341 konditioniert.	Digitel HVS DHA-80	2,3	1,3	
29.01.2020	PM2,5	µg/m³	Die Filter werden nach DIN EN 12341 konditioniert.	Digitel HVS DHA-80	3,9	1,3	
30.01.2020	PM2,5	µg/m³	Die Filter werden nach DIN EN 12341 konditioniert.	Digitel HVS DHA-80	5,1	1,4	
31.01.2020	PM2,5	µg/m³	Die Filter werden nach DIN EN 12341 konditioniert.	Digitel HVS DHA-80	1,6	1,3	
01.02.2020	PM2,5	µg/m³	Die Filter werden nach DIN EN 12341 konditioniert.	Digitel HVS DHA-80	2,9	1,3	
02.02.2020	PM2,5	µg/m³	Die Filter werden nach DIN EN 12341 konditioniert.	Digitel HVS DHA-80	3,2	1,3	
03.02.2020	PM2,5	µg/m³	Die Filter werden nach DIN EN 12341 konditioniert.	Digitel HVS DHA-80			Ausfall
04.02.2020	PM2,5	µg/m³	Die Filter werden nach DIN EN 12341 konditioniert.	Digitel HVS DHA-80	4,2	1,3	
05.02.2020	PM2,5	µg/m³	Die Filter werden nach DIN EN 12341 konditioniert.	Digitel HVS DHA-80	7,8	1,4	
06.02.2020	PM2,5	µg/m³	Die Filter werden nach DIN EN 12341 konditioniert.	Digitel HVS DHA-80	15,6	1,6	
07.02.2020	PM2,5	µg/m³	Die Filter werden nach DIN EN 12341 konditioniert.	Digitel HVS DHA-80	20,3	1,8	
08.02.2020	PM2,5	µg/m³	Die Filter werden nach DIN EN 12341 konditioniert.	Digitel HVS DHA-80	31,5	2,2	
09.02.2020	PM2,5	µg/m³	Die Filter werden nach DIN EN 12341 konditioniert.	Digitel HVS DHA-80	17,2	1,7	
10.02.2020	PM2,5	µg/m³	Die Filter werden nach DIN EN 12341 konditioniert.	Digitel HVS DHA-80	3,2	1,3	

Hinweise:  
Bitte die Unsicherheit als Standardunsicherheit u(x) eingeben.

Anzahl Datensätze: 57    Laborcode: LC0021    Version 2017.1.13.0

Abbildung 11: Beispiel-Labordatei zur Aufnahme der Analysendaten

Neben den eigentlichen Daten zu den gemessenen Konzentrationen konnten mittels des Programmes weitere, auswertungsrelevante Daten wie z. B. die verwendete Filtersorte erfasst und dokumentiert werden. Dies erfolgte über das Register „Fragen und Antworten“ (siehe Abbildung 12).

Nr.	Stichwort	Frage	Antwort
1	Akkreditierung	Sind Sie für die Messung nach DIN EN 12341 akkreditiert?	Ja
2	Volumenstromkalibrierung	Wie führen Sie die Volumenstromkalibrierung durch?	Durchflussmesser Mobrey
3	Softwareversion	Welche Softwareversion ist in Ihrem Gerät installiert?	60.94
4	Baujahr	Wann wurde ihr Messgerät produziert? Bitte ein Datum eingeben.	30.06.2002
5	Filtermaterial	Hersteller und Typ des verwendeten Filtermaterials	Macherey-Nagel; MN 86/90 BF
6	kontinuierlich	Handelt es sich um ein kontinuierliches Messgerät?	Nein
7	Feldgerät	Ist ihr Probennehmer ein Feldgerät?	ja
9	Filterbefeuchtung	Werden die eingesetzten Filter vor der Verwendung vorbefeuchtet? Wie werden die Filter befeuchtet?	nein
10	mittlere Wägeraumtemperatur	Welche mittlere Temperatur wurde während der Wägung der Filter im Wägeraum erreicht? Angaben bitte in °C	20,0
11	mittlere Feuchte Wägeraum	Welche mittlere Feuchte wurde im Wägeraum während der Filterwägungen erfasst? Angaben bitte in rel. Feuchte.	46
12	Sonderheizung	Sind ihre Probenahmeköpfe beheizt? Wenn ja, wie und mit welcher Einstellung.	
13	Fettung	Wie und womit fetten Sie ihre Impaktoren?	automatische Prallplattendrehung, Wechsel 14täglich, Reinigungsmittel (Ballistol);

Anzahl Datensätze: 12    Laborcode: LC0021    Version 2017.1.13.0

**Abbildung 12:** Erhebung zusätzlicher Metadaten mit Ringdat

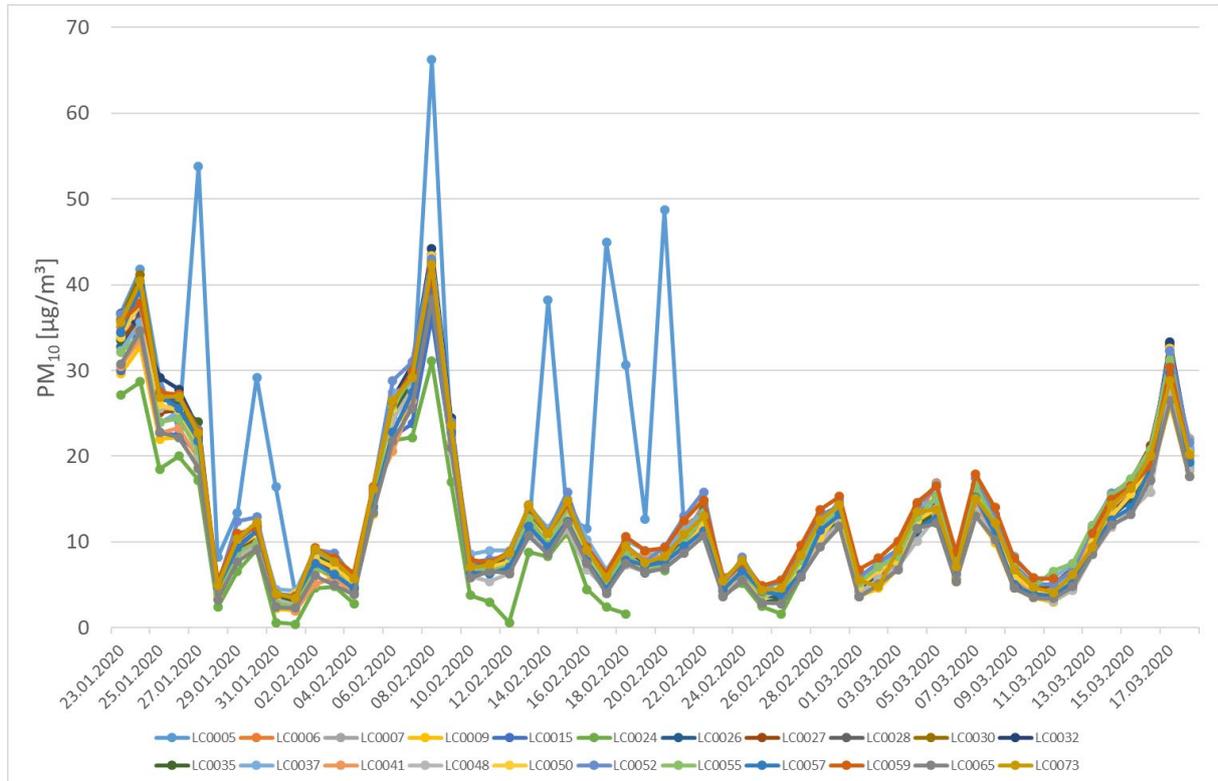
Nach Abschluss der Labordatei in RingDat© sendeten die TN ihre Labordatei an das LANUV NRW. Die E-Mail mit den Labordateien wurden auf dem LANUV-Server für den Arbeitsbereich Ringversuche abgelegt, nach vollständigem Eingang aller Daten einzeln gesichtet und anschließend in das Programm PROLabPlus© importiert.

## 6.5 Zusammenfassung der Messergebnisse

Die Messwerte der TN wurden, wie zuvor in 6.4 beschrieben, aus den von den TN zugesandten Labordateien in die Datenbank des Programms PROLabPlus© importiert. Während des Importprozesses wurden die Daten auf Plausibilität und fehlende Messwerte, jedoch nicht auf Ausreißer geprüft. Eine Entfernung von Ausreißern ist bei der geringen TN-Anzahl von knapp über 20 bei den gravimetrischen Referenzverfahren eher kritisch zu sehen. Daher erfolgte die Beurteilung der TN-Werte mittels robust ermittelter zugewiesener Werte.

## 6.5.1 PM<sub>10</sub>-Referenzverfahren

Abbildung 13 zeigt den Verlauf der Messwerte der TN für die Fraktion PM<sub>10</sub>.



**Abbildung 13:** Verlauf der PM<sub>10</sub>-Konzentration für TN-Verfahren mit dem gravimetrischen Referenzverfahren

Abgesehen von zwei Ausnahmen, lässt sich ein paralleler Verlauf der mit den Referenzverfahren gemessenen PM<sub>10</sub>-Konzentration erkennen. Die TN LC0005 und LC0024 haben phasenweise von den Restdaten sehr stark abweichende Daten gemessen. Sie wurden nach möglichen Ursachen hierzu (Filter vertauscht, Auswertefehler, ...) befragt. TN LC0024 gab an, dass Filter nach der Beprobung teilweise hinuntergefallen seien. TN LC0005 konnte keine Ursache für die höhere Abweichung benennen. Tabelle 5 gibt einen Überblick über aus den TN-Daten für die gravimetrisch bestimmte Schwebstaubfraktion PM<sub>10</sub> berechneten statistischen Eckdaten für jeden Messtag des Ringversuches.

**Tabelle 5:** PM<sub>10</sub>-Konzentration und statistische Kenndaten des gravimetrischen Referenzverfahrens

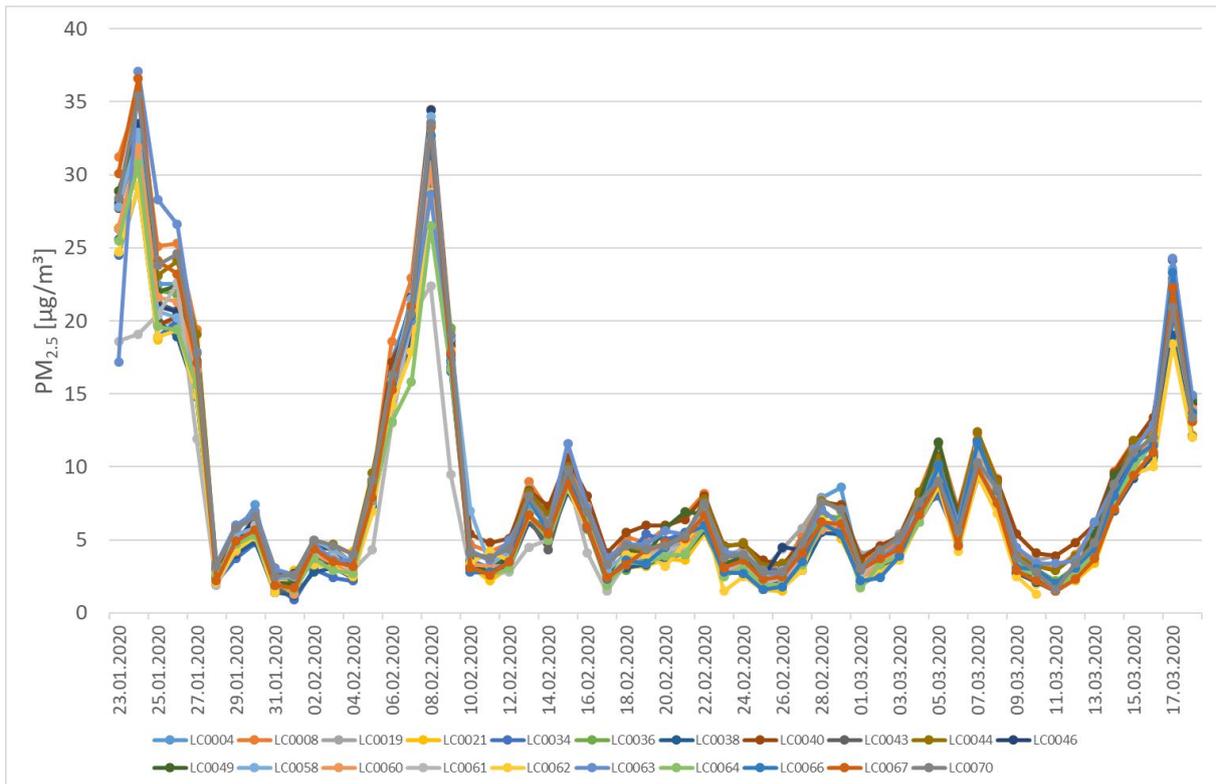
Datum	Einheit	Mittelwert	Median	s	Max	Min	Spannweite
23.01.2020	µg/m <sup>3</sup>	33,4	34,1	2,6	36,6	27,1	9,5
24.01.2020	µg/m <sup>3</sup>	36,9	37,2	3,1	41,8	28,7	13,1
25.01.2020	µg/m <sup>3</sup>	25,4	25,9	2,5	29,2	18,5	10,7
26.01.2020	µg/m <sup>3</sup>	25,0	25,6	2,0	27,8	20,0	7,8
27.01.2020	µg/m <sup>3</sup>	22,8	21,6	7,1	53,8	17,2	36,6
28.01.2020	µg/m <sup>3</sup>	4,4	4,3	1,1	8,2	2,4	5,8
29.01.2020	µg/m <sup>3</sup>	9,6	9,4	1,5	13,4	6,6	6,8
30.01.2020	µg/m <sup>3</sup>	11,7	11,2	4,1	29,2	9,1	20,1
31.01.2020	µg/m <sup>3</sup>	3,9	3,5	2,9	16,4	0,6	15,8
01.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	3,0	3,4	0,9	4,3	0,4	3,9

Datum	Einheit	Mittelwert	Median	s	Max	Min	Spannweite
02.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	7,7	7,7	1,3	9,3	4,6	4,7
03.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	6,7	6,7	1,0	8,7	4,8	3,9
04.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	5,0	5,2	0,8	6,3	2,8	3,5
05.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	14,9	15,0	0,9	16,4	13,2	3,2
06.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	24,9	25,3	2,1	28,8	20,6	8,2
07.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	27,9	28,5	2,2	31,0	22,2	8,8
08.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	41,5	40,7	6,2	66,2	31,1	35,1
09.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	22,6	23,4	1,7	24,5	17,0	7,5
10.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	6,7	6,8	0,9	8,6	3,8	4,8
11.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	6,9	7,1	1,1	9,0	3,0	6,0
12.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	7,3	7,6	1,7	9,0	0,6	8,4
13.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	12,5	12,5	1,3	14,3	8,8	5,5
14.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	11,2	10,0	6,1	38,2	8,3	29,9
15.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	13,4	13,5	1,2	15,8	10,9	4,9
16.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	8,6	8,8	1,4	11,6	4,5	7,1
17.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	6,9	5,1	8,5	44,9	2,4	42,5
18.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	9,3	8,5	5,0	30,6	1,6	29,0
19.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	7,6	7,3	1,4	12,7	6,4	6,3
20.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	9,8	8,0	8,7	48,7	6,7	42,0
21.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	10,4	10,2	1,1	13,0	8,7	4,3
22.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	12,8	12,7	1,3	15,8	10,7	5,1
23.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	4,7	4,8	0,7	5,9	3,6	2,3
24.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	6,8	7,0	0,8	8,2	5,2	3,0
25.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	3,9	4,2	0,7	4,9	2,5	2,4
26.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	4,0	4,1	0,8	5,6	1,6	4,0
27.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	7,5	7,5	1,0	9,6	5,9	3,7
28.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	11,5	11,5	1,1	13,8	9,4	4,4
29.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	13,5	13,6	1,0	15,3	11,8	3,5
01.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	5,0	5,1	0,8	6,8	3,6	3,2
02.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	6,5	6,8	0,9	8,1	4,6	3,5
03.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	8,2	8,2	0,9	10,1	6,8	3,3
04.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	12,6	12,5	1,2	14,6	10,1	4,5
05.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	14,3	13,9	1,4	16,9	12,2	4,7
06.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	6,8	6,5	1,0	8,8	5,4	3,4
07.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	15,4	15,5	1,4	17,9	13,0	4,9
08.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	11,6	11,5	1,0	14,0	9,9	4,1
09.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	6,1	6,1	1,0	8,3	4,6	3,7
10.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	4,4	4,4	0,7	5,8	3,5	2,3
11.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	4,2	3,9	0,9	6,6	3,0	3,6
12.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	5,8	5,7	0,9	7,5	4,4	3,1
13.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	10,3	10,1	1,1	11,9	8,5	3,4
14.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	14,0	14,0	1,2	15,7	11,7	4,0
15.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	15,7	16,1	1,2	17,4	13,2	4,2
16.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	19,3	19,4	1,4	21,2	15,8	5,4
17.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	30,4	30,7	2,2	33,3	26,1	7,2
18.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	19,9	20,1	1,2	22,1	17,6	4,5

Beim Mittelwert der Tabelle 5 handelt es sich um den arithmetischen Mittelwert der TN-Daten. Ergänzend wurde für jeden Messtag der Median, die einfache empirische Standardabweichung sowie der höchste und niedrigste Konzentrationswert und die Spannweite daraus berechnet.

### 6.5.2 PM<sub>2,5</sub>-Referenzverfahren

Abbildung 14 zeigt den Verlauf der von den TN mit dem gravimetrischen Referenzverfahren ermittelten PM<sub>2,5</sub>-Konzentrationen.



**Abbildung 14:** Verlauf der PM<sub>2,5</sub>-Konzentration für TN-Verfahren mit dem gravimetrischen Referenzverfahren

Auch hier zeigt sich ein paralleler Verlauf der Konzentrationen. Lediglich an einzelnen Messtagen gibt es einige wenige Ausreißer. Analog zur Tabelle 5 wurden ausgewählte deskriptive statistische Daten für die PM<sub>2,5</sub>-Messung berechnet. Diese sind in der Tabelle 6 aufgelistet.

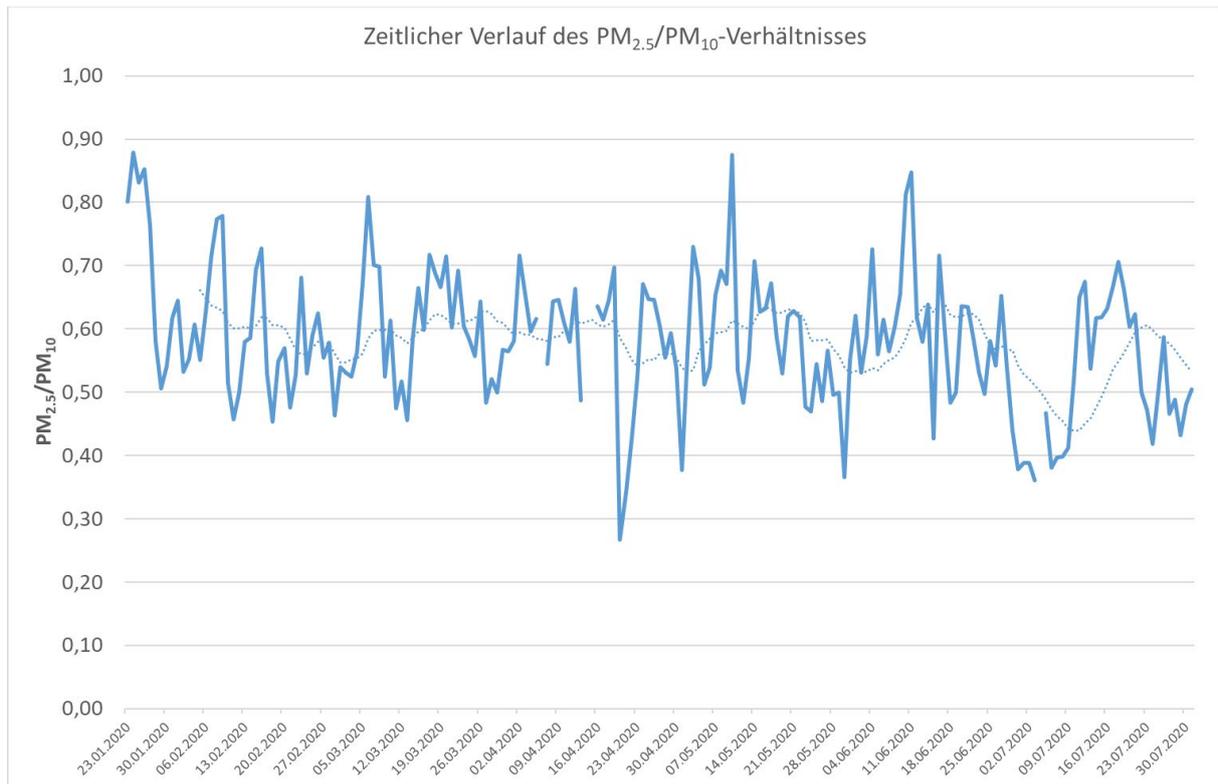
**Tabelle 6:** PM<sub>2,5</sub>-Konzentration und statistische Kenndaten des gravimetrischen Referenzverfahrens

Datum	Einheit	Mittelwert	Median	s	Max	Min	Spannweite
23.01.2020	µg/m <sup>3</sup>	26,4	27,7	3,5	31,2	17,2	14,0
24.01.2020	µg/m <sup>3</sup>	31,9	32,6	3,7	37,1	19,1	18,0
25.01.2020	µg/m <sup>3</sup>	21,5	21,0	2,4	28,3	18,7	9,6
26.01.2020	µg/m <sup>3</sup>	21,6	20,7	2,2	26,6	18,9	7,7
27.01.2020	µg/m <sup>3</sup>	16,2	16,3	1,7	19,4	11,9	7,5
28.01.2020	µg/m <sup>3</sup>	2,5	2,3	0,5	3,4	1,9	1,5
29.01.2020	µg/m <sup>3</sup>	4,8	4,7	0,7	6,0	3,7	2,3
30.01.2020	µg/m <sup>3</sup>	5,9	5,7	0,8	7,4	4,8	2,6

Datum	Einheit	Mittelwert	Median	s	Max	Min	Spannweite
31.01.2020	µg/m <sup>3</sup>	2,1	2,0	0,6	3,1	1,0	2,1
01.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	2,0	2,0	0,5	2,9	0,9	2,0
02.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	4,1	4,1	0,7	5,0	2,8	2,2
03.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	3,7	3,7	0,6	4,7	2,4	2,3
04.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	3,1	3,2	0,6	4,2	2,2	2,0
05.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	8,0	8,0	1,1	9,6	4,3	5,3
06.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	15,5	15,8	1,4	18,6	13,0	5,6
07.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	19,9	20,2	1,6	22,9	15,8	7,1
08.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	31,1	31,5	2,8	34,5	22,4	12,1
09.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	17,5	17,9	2,1	19,5	9,5	10,0
10.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	3,7	3,4	1,0	7,0	2,1	4,9
11.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	3,3	3,2	0,6	4,8	2,2	2,6
12.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	3,8	3,7	0,7	5,1	2,8	2,3
13.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	7,2	7,3	1,0	9,0	4,5	4,5
14.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	5,8	5,9	0,7	7,3	4,3	3,0
15.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	9,4	9,2	0,8	11,6	8,3	3,3
16.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	6,3	6,3	0,8	8,0	4,1	3,9
17.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	2,7	2,5	0,7	4,1	1,5	2,6
18.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	4,0	3,8	0,7	5,5	2,9	2,6
19.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	4,1	3,9	0,7	6,0	3,2	2,8
20.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	4,5	4,4	0,7	6,0	3,2	2,8
21.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	5,0	4,9	0,8	6,9	3,6	3,3
22.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	6,7	6,6	0,8	8,2	5,5	2,7
23.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	3,2	2,9	0,7	4,6	1,5	3,1
24.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	3,6	3,6	0,6	4,8	2,5	2,3
25.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	2,3	2,4	0,6	3,6	1,5	2,1
26.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	2,6	2,4	0,8	4,5	1,5	3,0
27.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	4,1	4,1	0,8	5,8	2,9	2,9
28.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	6,6	6,2	0,8	7,9	5,5	2,4
29.02.2020	µg/m <sup>3</sup>	6,3	6,2	0,8	8,6	5,1	3,5
01.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	2,7	2,9	0,6	4,0	1,7	2,3
02.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	3,5	3,6	0,6	4,6	2,4	2,2
03.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	4,3	4,2	0,5	5,4	3,6	1,8
04.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	7,1	7,1	0,7	8,3	6,2	2,1
05.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	9,7	9,3	1,0	11,7	8,0	3,7
06.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	5,5	5,5	0,9	7,1	3,9	3,2
07.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	10,8	10,7	0,9	12,4	9,3	3,1
08.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	8,1	8,1	0,7	9,2	6,8	2,4
09.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	3,4	3,1	0,7	5,4	2,5	2,9
10.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	2,7	2,6	0,6	4,1	1,3	2,8
11.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	2,2	1,9	0,8	3,9	1,5	2,4
12.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	3,0	2,9	0,6	4,8	2,2	2,6
13.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	4,7	4,8	0,7	6,2	3,4	2,8
14.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	8,2	8,3	0,8	9,7	7,0	2,7
15.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	10,5	10,6	0,7	11,8	9,2	2,6
16.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	11,5	11,7	1,1	13,4	7,7	5,7

Datum	Einheit	Mittelwert	Median	s	Max	Min	Spannweite
17.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	21,8	21,8	1,5	24,3	18,4	5,9
18.03.2020	µg/m <sup>3</sup>	13,6	13,6	0,9	14,9	12,0	2,9

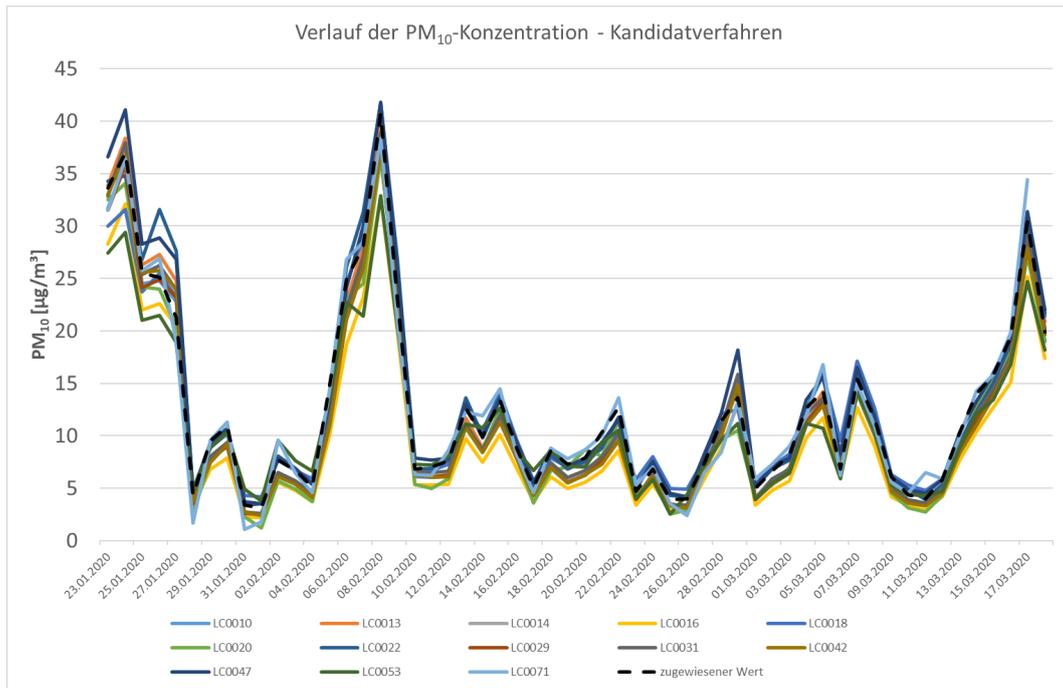
Abbildung 15 zeigt den Verlauf des PM<sub>2.5</sub>-/PM<sub>10</sub>-Verhältnisses für die zugewiesenen Tagesmittelwerte für beide Schwebstaubfraktionen. Dieses liegt im Mittel bei 0,61 und damit in einer für städtischen Hintergrund üblichen Höhe (Bruckmann et al. 2010). Die zweite punktierte Linie zeigt den Verlauf des gleitenden 14-Tage-Mittelwertes.



**Abbildung 15:** Zeitlicher Verlauf des PM<sub>2.5</sub>-/PM<sub>10</sub>-Verhältnisses (zugewiesene Werte)

### 6.5.3 Kandidatverfahren

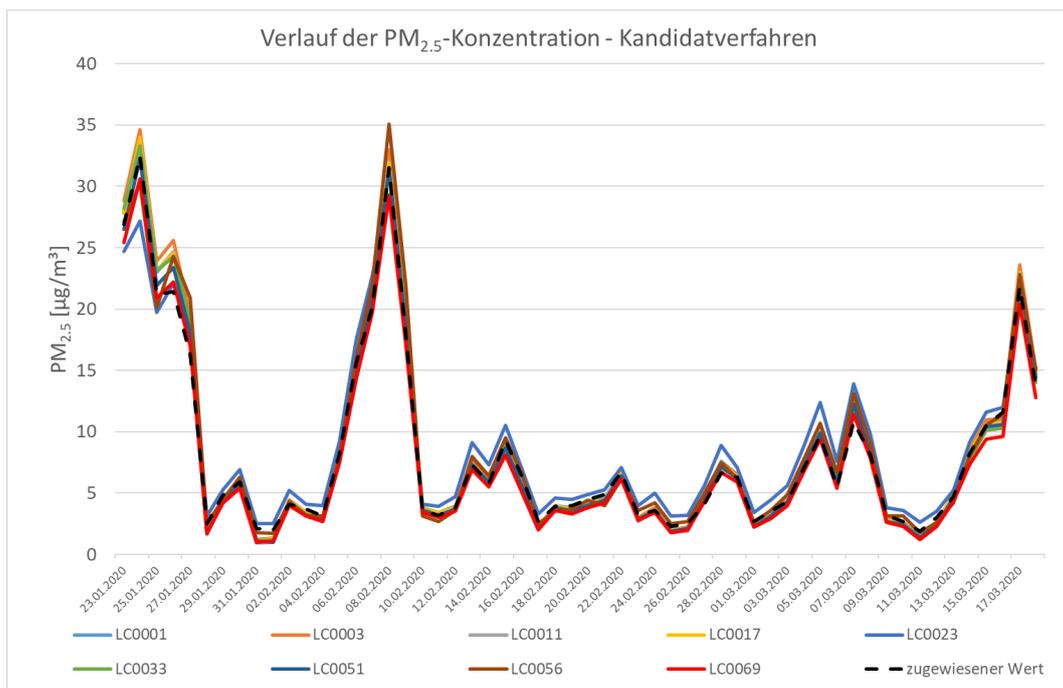
Neben dem gravimetrischen Referenzverfahren wurden verschiedene kontinuierlich arbeitende Kandidat- bzw. Äquivalenzverfahren (siehe Tabelle 4) betrieben. Die 24-h-Mittelwerte dieser Verfahren wurden anhand der robusten Kenngrößen des gravimetrischen Referenzverfahrens beurteilt. Sie sollten ebenfalls mittels einer z-score Auswertung bewertet werden. Abbildung 16 zeigt den Verlauf der Tagesmittelwerte im Vergleich mit dem zugewiesenen Wert des gravimetrischen Referenzverfahrens aus Abschnitt 6.10.



**Abbildung 16:** Verlauf der PM<sub>10</sub>-Tagesmittelwerte der kontinuierlichen Kandidatverfahren

Neben Phasen größerer Streuungen (z. B. 23.01.2020 bis 27.01.2020) zeigen sich zeitliche Intervalle mit sehr ruhig und parallel verlaufenden Konzentrationskurven.

Analog wurde für die Kandidatverfahren der PM<sub>2.5</sub>-Fraktion vorgegangen. Auch hier wurden 24-h-Mittelwerte (Tagesmittelwerte) berechnet und die Konzentration zusammen mit dem zugewiesenen Wert aus den gravimetrischen Verfahren verglichen. Abbildung 17 zeigt die vergleichende Darstellung der Konzentrationsverläufe. Auch hier ein ähnliches Bild wie zuvor bei den kontinuierlichen PM<sub>10</sub>-Geräten.



**Abbildung 17:** Verlauf der PM<sub>2.5</sub>-Tagesmittelwerte der kontinuierlichen Kandidatgeräte

## 6.6 Homogenität des Messfeldes

Das Messfeld befindet sich, wie schon unter 6.1 ausgeführt auf einer Rasenfläche im Innenhof des HLNUG. Der Parkplatz des HLNUG ist asphaltiert. In der Nähe des Messfeldes befinden sich keine Emittenten, die eine kleinräumige, das Messfeld beeinflussende Quelle darstellen. Lediglich ein Eintrag einer bisher nicht erkannten Quelle könnte, z. B. durch eine Abgasfahne, einen Teil des Messfeldes mit einer zusätzlichen Konzentration beaufschlagen. Eine Reinluftfahne ist nicht denkbar. Die Homogenität des Messfeldes soll, soweit zutreffend, nach der DIN ISO 13528 (DIN ISO 13528) untersucht und dokumentiert werden.

Die Methoden der DIN ISO 13528 befinden sich im Anhang B der Norm. Sie beziehen sich ausschließlich auf die Untersuchung von festem oder flüssigem Probenmaterial. Hier wird die Auswahl und Verwendung eines Verfahrens zur Homogenitätsuntersuchung gefordert, dass eine um mindestens Faktor 2 kleinere Wiederholstandardabweichung aufweist als die Standardabweichung zur Eignungsprüfung. Die Vorgehensweise der Norm DIN ISO 13528 ist zur Charakterisierung einer großen homogenen Probenmenge gedacht, die jeweils vielfach hintereinander beprobt werden kann. Diese Anforderungen lassen sich auf Feldringversuche an der Außenluft in keiner Weise übertragen.

Die Homogenität des Messfeldes muss daher alternativ untersucht werden. Hierzu müssen folgende Randbedingungen berücksichtigt werden:

- Der Ringversuch wird für zwei unterschiedliche Schwebstaubfraktionen (PM<sub>10</sub> und PM<sub>2,5</sub>) ausgewertet. Die PM<sub>2,5</sub>-Fraktion ist in der PM<sub>10</sub>-Fraktion enthalten.
- Untersucht wird Außenluft, daher müssen alle Untersuchungen in situ erfolgen.
- Teilweise gab es Perioden mit Konzentrationen, die nur wenig über der Bestimmungsgrenze des Verfahrens lagen.
- Einträge von Abgasfanen verursachen Mehrbefunde einer Gruppe räumlich benachbarter Probenahmegeräte. Ein sehr lokalisierter Mehrbefund nur eines TN ist ausgeschlossen.
- Die TN nehmen mit unterschiedlichen Probenahmegeräten verschiedener Hersteller mit und ohne Kühlung der belegten Filter teil. Auch werden unterschiedliche Filtermaterialien eingesetzt.
- Hierdurch entstehen lokale, teilweise auch systematische, Unterschiede im Feld, die durch Unterschiede in der Ausführung des Verfahrens und nicht durch Inhomogenitäten der Außenluft verursacht werden.
- Im Feld war keine Ermittlung der Wiederholstandardabweichung möglich, da die TN aufgrund begrenzter Geräte-Ressourcen keine Doppelbestimmungen durchführten.
- Die Geräte der TN sind aus logistischen Gründen (begrenzte Anzahl von Digitalgeräten an einem Stromkreis, leichter Wechsel der Proben durch die TN) nicht zufällig verteilt.

Aus diesen genannten Überlegungen wurde wie folgt vorgegangen:

- Zur Untersuchung der Homogenität wurden nur Referenzgeräte für die Fraktion PM<sub>10</sub> verwendet.
- Die Position der Messgeräte (siehe Abbildung 10) auf dem Messfeld wurde in eine 10 x 10-Matrix eingeteilt. Die Kodierung der TN-Messwerte (siehe 6.3) wurde für diese

räumliche Anordnung ausgelesen und einer Position dieser Matrix (siehe Abbildung 18) zugeordnet.

	Spalte									
Zeile	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1				LC0050						
2					LC0028	LC0059	LC0030			
3		LC0041								LC0015
4		LC0035					LC0026		LC0007	
5										
6		LC0065			LC0032					
7		LC0052		LC0073			LC0057			LC0006
8	LC0009									LC0027
9		LC0048								LC0055
10					LC0037					LC0024

Abbildung 18: Matrix zur Homogenitätsuntersuchung

- Die Werte wurden in vier Quadranten aufgeteilt und die TN-Werte für jeden Tag und für jeden Quadranten gemittelt.
- Aus den täglichen Quadranten-Mittelwerten wurde die Standardabweichung für den Quadranten-Mittelwert bestimmt. Sie charakterisiert mögliche Unterschiede in den Messfeldquadranten durch Inhomogenität.

Die Standardabweichung der Quadrantenmittel wurde berechnet mit:

$$s_{QM} = \frac{s_Q}{\sqrt{N}}$$

mit

$s_{QM}$  Standardabweichung des Quadrantenmittels

$s_Q$  Standardabweichung der Quadranten

$N$  Anzahl der Quadranten ( $N = 4$ )

$s^*$  robuste Standardabweichung (siehe 6.7)

Tabelle 7: Homogenitätsberechnungen

Datum	PM <sub>10</sub> pro Quadrant [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]				$s_{QM}$	$s^*$	$s_{QM}/s^*$	Bewertung
	I	II	III	IV				
23.01.2020	33,1	33,7	33,7	32,5	0,3	2,6	0,10	OK
24.01.2020	37,7	37,5	36,5	36,8	0,2	3,4	0,07	OK
25.01.2020	25,6	26,0	25,3	25,4	0,1	2,5	0,05	OK
26.01.2020	25,2	25,8	25,3	25,3	0,1	1,9	0,07	OK
27.01.2020	21,5	22,1	21,1	20,5	0,3	2,0	0,14	OK
28.01.2020	4,1	4,6	4,4	3,9	0,1	0,8	0,17	OK
29.01.2020	9,3	9,7	9,6	9,4	0,1	1,4	0,06	OK
30.01.2020	10,8	11,3	10,9	10,5	0,1	1,3	0,11	OK
31.01.2020	3,4	3,5	3,4	3,5	0,0	0,8	0,03	OK
01.02.2020	3,2	3,2	3,1	3,0	0,0	0,7	0,07	OK

Datum	PM <sub>10</sub> pro Quadrant [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]				s <sub>QM</sub>	s*	s <sub>QM</sub> /s*	Bewertung
	I	II	III	IV				
02.02.2020	7,4	8,2	8,0	7,3	0,2	1,2	0,16	OK
03.02.2020	6,7	7,1	6,9	6,43	0,1	1,0	0,12	OK
04.02.2020	5,4	5,4	5,1	4,8	0,1	0,8	0,15	OK
05.02.2020	15,0	15,3	14,7	14,7	0,1	1,0	0,13	OK
06.02.2020	25,6	24,9	25,6	24,6	0,2	2,2	0,10	OK
07.02.2020	28,6	27,8	28,3	28,6	0,2	2,1	0,08	OK
08.02.2020	42,0	40,0	40,9	40,5	0,4	2,7	0,13	OK
09.02.2020	23,0	23,2	22,6	23,1	0,1	0,9	0,12	OK
10.02.2020	6,6	7,0	6,9	6,8	0,1	0,8	0,09	OK
11.02.2020	6,9	7,1	7,3	6,9	0,1	0,7	0,11	OK
12.02.2020	7,6	7,8	7,6	7,3	0,1	0,9	0,10	OK
13.02.2020	12,5	13,0	12,7	12,6	0,1	1,2	0,08	OK
14.02.2020	9,9	10,1	10,1	9,4	0,1	1,1	0,12	OK
15.02.2020	13,5	13,7	13,4	13,0	0,1	1,3	0,09	OK
16.02.2020	8,7	9,1	8,5	8,6	0,1	1,0	0,11	OK
17.02.2020	5,1	5,5	5,3	4,7	0,1	0,9	0,15	OK
18.02.2020	8,3	9,0	8,6	8,5	0,1	1,1	0,12	OK
19.02.2020	7,4	7,5	7,4	7,3	0,0	0,7	0,06	OK
20.02.2020	8,0	8,2	7,9	7,7	0,1	0,9	0,11	OK
21.02.2020	10,0	10,6	10,3	10,4	0,1	1,2	0,09	OK
22.02.2020	12,2	13,4	12,6	12,5	0,2	1,5	0,15	OK
23.02.2020	4,5	5,1	4,6	4,5	0,1	0,8	0,17	OK
24.02.2020	6,8	7,0	6,9	6,4	0,1	0,8	0,13	OK
25.02.2020	3,7	4,1	3,8	4,2	0,1	0,7	0,14	OK
26.02.2020	4,0	4,1	3,9	3,6	0,1	0,6	0,18	OK
27.02.2020	7,1	7,9	7,4	7,3	0,2	1,2	0,13	OK
28.02.2020	10,8	12,1	11,2	11,6	0,2	1,3	0,19	OK
29.02.2020	13,5	13,8	13,3	13,5	0,1	1,0	0,10	OK
01.03.2020	4,7	5,4	4,8	4,8	0,1	0,8	0,18	OK
02.03.2020	6,70	6,9	6,0	6,8	0,2	0,9	0,19	OK
03.03.2020	7,5	8,8	8,0	8,3	0,2	1,0	0,23	OK
04.03.2020	12,5	12,9	12,5	12,7	0,1	1,3	0,06	OK
05.03.2020	13,8	15,2	13,9	14,6	0,3	1,5	0,19	OK
06.03.2020	6,1	7,2	6,8	6,8	0,2	1,2	0,16	OK
07.03.2020	15,3	15,7	15,0	15,7	0,1	1,6	0,09	OK
08.03.2020	11,2	12,1	11,5	11,6	0,2	1,2	0,13	OK
09.03.2020	6,0	6,5	6,1	5,9	0,1	1,2	0,09	OK
10.03.2020	4,2	4,7	4,4	4,2	0,1	0,7	0,15	OK
11.03.2020	3,9	4,4	4,1	4,6	0,1	0,6	0,22	OK
12.03.2020	5,6	5,8	5,7	6,1	0,1	0,9	0,10	OK
13.03.2020	10,1	10,3	9,9	10,9	0,2	1,2	0,15	OK
14.03.2020	13,5	14,0	13,7	14,6	0,2	1,3	0,17	OK
15.03.2020	15,6	15,7	15,3	16,3	0,2	1,3	0,15	OK
16.03.2020	19,0	19,4	18,7	20,2	0,3	1,2	0,24	OK
17.03.2020	31,3	30,4	29,4	30,7	0,3	2,4	0,15	OK
18.03.2020	20,4	20,2	19,6	19,7	0,2	1,4	0,12	OK

Übersteigt der Quotient aus  $s_{QM}/s^* > 0,3$ , so ist von einem signifikanten Beitrag (DIN ISO 13528) der Inhomogenität zur Standardabweichung der Eignungsbekanntgabe auszugehen. Dies ist hier an keinem Tag der Fall und das Messfeld ist als homogen anzusehen.

## 6.7 Unsicherheit für die Eignungsbeurteilung

Die Unsicherheit der Eignungsprüfung kann neben den Schätzverfahren aus der Tabelle 1 auch individuell als Mindestanforderungen definiert werden oder nach dem GUM (JCGM 100:2008) berechnet werden. Im vorliegenden Ringversuch soll für die Standardabweichung der Eignungsbekanntgabe  $\sigma_p$  die robuste Standardabweichung  $s^*$  des Ringversuches verwendet werden.

Diese wird durch die Q-Methode (DIN ISO 13528) geschätzt. Die Berechnung beruht auf der Verwendung von paarweisen Differenzen im Datensatz und ist daher nicht abhängig von einem Schätzer des Mittelwertes oder des Median. Hierzu wird wie folgt vorgegangen:

Die Ergebnisse der TN werden zunächst nach den teilnehmenden Laboren gruppiert:

$$\underbrace{y_{11}, \dots, y_{1n_1}}_{\text{Labor 1}} \quad \underbrace{y_{21}, \dots, y_{2n_2}}_{\text{Labor 2}} \quad \underbrace{y_{p1}, \dots, y_{pn_p}}_{\text{Labor p}}$$

Die Messwerte werden aufsteigend sortiert und alle absoluten Differenzen zwischen den Laboratorien berechnet. Für die absoluten Differenzen wird dann die kumulative Verteilungsfunktion (Uhlig 1997) berechnet:

$$H_1(x) = \frac{2}{p \cdot (p-1)} \sum_{1 \leq i < j \leq p} \frac{1}{n_i \cdot n_j} \cdot \sum_{k=1}^{n_i} \sum_{m=1}^{n_j} I\{|y_{ik} - y_{jm}| \leq x\}$$

mit

$p$  = Anzahl der Laboratorien

$n_i$  = Anzahl der Messwiederholungen pro Konzentration

$n_j$  = Anzahl der Konzentrationsstufen

$H_1(0) = 0$  wenn es keine exakten Übereinstimmungen im Datensatz gibt

Der Term  $I\{|y_{ik} - y_{jm}| \leq x\} = \begin{cases} 1 & \text{falls } |y_{ik} - y_{jm}| \leq x \\ 0 & \text{anderenfalls} \end{cases}$  wird Indikatorfunktion

genannt. Die Sprungstellen von  $H_1(x)$  werden bezeichnet als:

$x_1, \dots, x_r$  mit  $x_1 < x_2 < \dots < x_r$

$r$  = Anzahl der Sprungstellen

Für alle positiven Sprungstellen wird die stetigkeitskorrigierte Verteilungsfunktion  $G_1(x_i)$  berechnet:

$$G_1(x_i) = \begin{cases} 0,5 \cdot (H_1(x_i) + H_1(x_{i-1})) & \text{falls } i \geq 2 \\ 0,5 \cdot H_1(x_1) & \text{falls } i = 1; x_1 > 0 \end{cases}$$

mit der Randbedingung

$$G_1(0) = 0$$

Die Funktion  $G_1(x)$  wird für alle  $x$  aus dem Intervall  $[0, x_r]$  durch lineare Interpolation zwischen den Sprungstellen berechnet. Die robuste Standardabweichung  $s^*$  wird dann berechnet durch:

$$s^* = \frac{G_1^{-1}(0,25 + 0,75 \cdot H_1(0))}{\sqrt{2} \cdot \Phi^{-1}(0,625 + 0,375 \cdot H_1(0))}$$

$\Phi^{-1}(q)$  ist das  $q$ -te Quantil der Standardnormalverteilung

$s^*$  ist die robuste Standardabweichung

Die Q-Methode liefert so die nach der Größe sortierten absoluten Differenzen der Messwerte unterschiedlicher Laboratorien und ordnet diesen eine Verteilungsfunktion zu. Die Standardabweichung wird dann mit dieser empirischen Verteilungsfunktion geschätzt (mit einer Reihe theoretischer Annahmen).

Die DIN 38402-45 (DIN 38402-45) enthält ein Zahlenbeispiel zum Nachrechnen. Weitere theoretische Informationen und Überlegungen speziell zum Bruchpunkt der Q-Methode kann der Literatur (Uhlig und Müller 2001) entnommen werden.

## 6.8 Ermittlung des zugewiesenen Wertes

Bei dem zugewiesenen Wert  $x_{pt}$  handelt es sich um den Wert, der einem (Prüf)-Merkmal (z. B. der PM<sub>10</sub>-Konzentration) einer Probe (z. B. eines Messtages) zur Eignungsprüfung zugewiesen wurde. Umgangssprachlich wird dieser Wert als Sollwert bezeichnet. Dieser kann durch unterschiedliche Methoden ermittelt werden:

- Bekannte Werte aus der Probenherstellung  
Die Probe wird aus bekannten Materialien künstlich hergestellt. Der Gehalt ist rechnerisch ermittelbar. Beispiel: Dynamische Verdünnung von Gasen
- Zertifiziertes Referenzmaterial  
Die TN erhalten ein zertifiziertes Referenzmaterial. Der zugewiesene Wert wird dem Zertifikat entnommen.
- Ergebnisse eines (ausgesuchten) Labors  
Ein Labor ermittelt den zugewiesenen Wert. Beispiel: Nationales Referenzlabor der EU
- Konsenswerte von Expertenlaboratorien  
Der Veranstalter und die TN bestimmen gemeinsam eine Gruppe von besonders qualifizierten Laboratorien. Aus deren Werten wird dann der zugewiesene Wert mit einem geeigneten Schätzer (siehe Tabelle 1) ermittelt
- Konsenswert aus TN-Ergebnissen  
Wie oben, aber der zugewiesene Wert wird aus allen TN-Werten ermittelt.

Die ersten zwei Verfahren scheiden bei Feldringversuchen von vorn herein aus. Im vorliegenden Ringversuch hatten sich Veranstalter und die TN vor Beginn auf den Konsenswert aller TN-Ergebnisse geeinigt. Der zugewiesene Wert soll jeweils durch die Q-Methode mit dem Hampel-Schätzer berechnet werden. Die Berechnungen hierzu erfolgen durch das Programm PROLabPlus©. Die Iteration erfolgt nach folgendem Schema.

Die Daten werden mit  $x_1$  bis  $x_p$  bezeichnet. Als Startwerte werden der Median  $\tilde{x}$  und die robuste Standardabweichung  $s^*$  der TN berechnet. Für jeden Datenpunkt  $x_i$  wird die Normierung  $q_i$  berechnet:

$$q_i = \left| \frac{x_i - x^*}{s^*} \right|$$

$x^*$  = robuster Mittelwert

nun erfolgt die Berechnung der Gewichtungen  $w_i$

$$w_i = \begin{cases} 0 & |q| > 4,5 \\ (4,5 - q)/q & 3 < |q| \leq 4,5 \\ 1,5/q & 1,5 < |q| \leq 3,0 \\ 1 & |q| \leq 1,5 \end{cases}$$

jetzt erfolgt die Neuberechnung des robusten Mittelwertes  $x^*$

$$x^* = \frac{\sum_{i=1}^p w_i \cdot x_i}{\sum_{i=1}^p w_i}$$

Die Messwerte werden also bis zu einem  $q_i$  von 1,5 voll und danach gewichtet berücksichtigt. Ab einem  $q_i$  von 4,5 gehen die Messwerte überhaupt nicht mehr in die Berechnung des robusten Mittelwertes ein.

Die letzten drei Schritte (ab der Berechnung von  $q_i$ ) werden so oft wiederholt bis die Näherung für  $x^*$  konvergiert. Bei einer Änderung zwischen den Iterationsschritten von weniger als  $0,01s^*/\sqrt{p}$  darf Konvergenz angenommen werden. Hierzu können im Einzelfall sehr viele Schritte notwendig werden; das Verfahren ist rechenintensiv.

## 6.9 Ermittlung der Unsicherheit des zugewiesenen Wertes

Die Berechnung der Unsicherheit des zugewiesenen Wertes aus der robusten Standardauswertung der TN-Messwerte erfolgt dann nach DIN ISO 13528 durch

$$u(x_{pt}) = 1,25 \cdot \frac{s^*}{\sqrt{p}}$$

$u(x_{pt})$  Unsicherheit des zugewiesenen Wertes [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]

$s^*$  robuste Standardabweichung der TN-Werte [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]

$p$  Anzahl der TN-Werte für den Schätzwert

## 6.10 Robuste Auswertung der Daten

Aus den Daten der TN wurden mittels der Q-Methode und des Hampel-Schätzers der robuste Mittelwert  $x^*$  und die robuste Standardabweichung  $s^*$  berechnet. Der robuste Mittelwert wurde jeweils für jeden Messtag als zugewiesener Wert  $x_{pt}$  festgelegt. Die robuste Standardabweichung für jeden Messtag wurde als Standardabweichung der Eignungsbekanntgabe  $\sigma_{pt}$  festgelegt. Mit ihnen erfolgte die Eignungsbeurteilung mit Hilfe einer z-score-Auswertung (siehe 6.11). Sie wurden auch, in der Funktion von Referenzwerten, in der Eignungsbeurteilung der Kandidatverfahren verwendet. Zusätzlich wurde die Unsicherheit des zugewiesenen Wertes nach 6.9 ermittelt. Tabelle 8 gibt eine Übersicht über die robust ermittelten Daten bzw. die zugewiesenen Werte. In Abbildung 19 wurde der gemessene Wert der PM<sub>10</sub>-Konzentration gegen den zugewiesenen Wert aufgetragen. Sie gibt einen ersten Überblick über die Verteilung der TN-Daten.

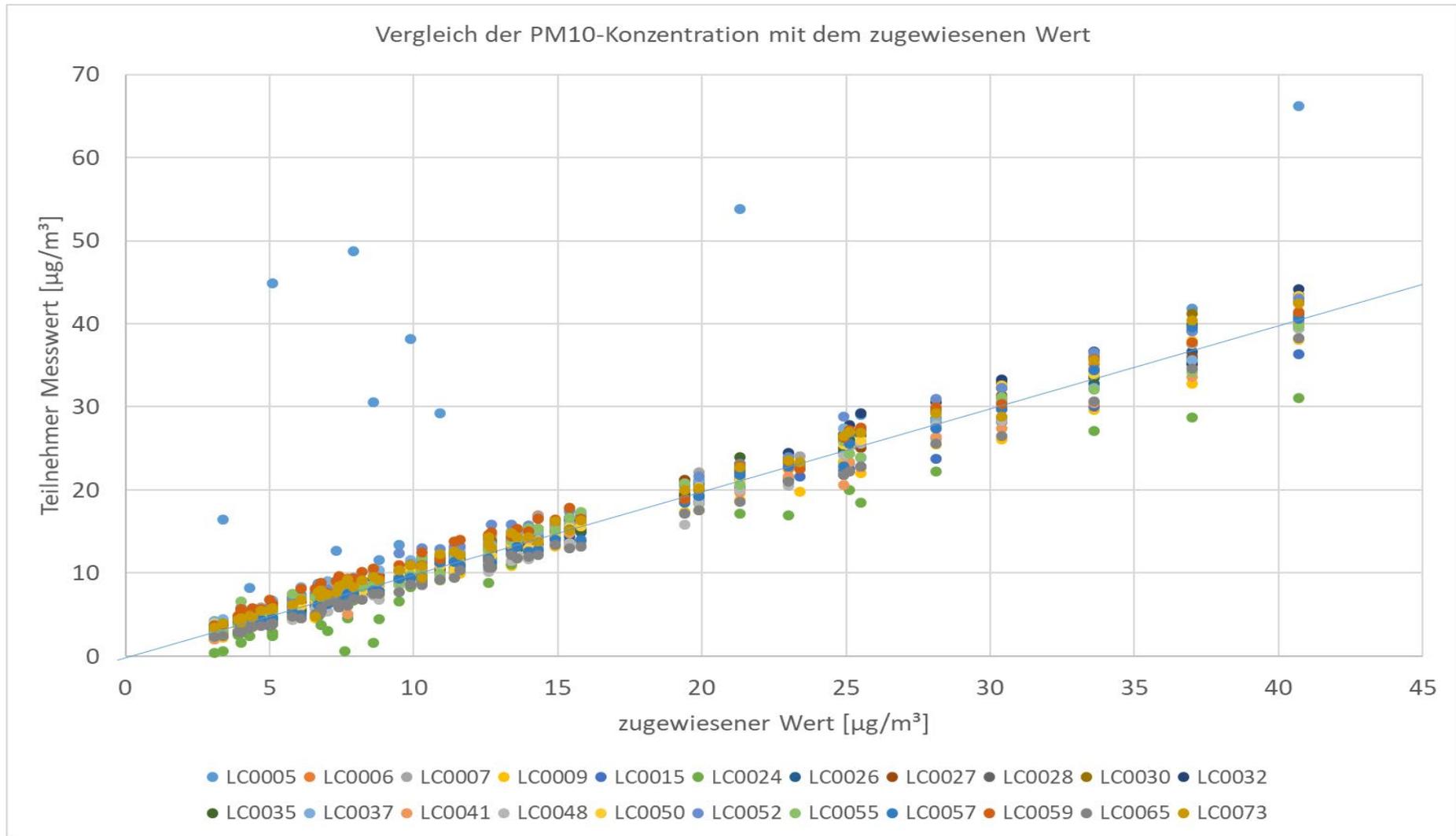


Abbildung 19: Gemessene PM<sub>10</sub>-Konzentration der TN gegen den zugewiesenen Wert

Die Linie ist die Winkelhalbierende. Abgesehen von zwei TN mit einer größeren Zahl von Ausreißern zeigen sich über den gesamten Konzentrationsbereich sowohl Minder- als auch Mehrbefunde. Diese sind zufällig zu höheren und niedrigen Konzentrationen verteilt.

Abbildung 20 zeigt den Verlauf der robusten Standardabweichung gegen die Konzentration.

**Tabelle 8:** Robuster Mittelwert und robuste Standardabweichung der TN als zugewiesene Werte für die Schwebstaubfraktion PM<sub>10</sub>

Datum	zugewiesener Wert $x_{pt} = x^*$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$s^* = \sigma_{pt}$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$s^* \text{ rel}$ [%]	$u(x_{pt})$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben
23.01.2020	33,6	2,6	7,7	0,6	22
24.01.2020	37,0	3,4	9,2	0,7	22
25.01.2020	25,5	2,5	9,8	0,5	22
26.01.2020	25,1	1,9	7,6	0,4	22
27.01.2020	21,3	2,0	9,4	0,4	22
28.01.2020	4,3	0,8	18,6	0,2	22
29.01.2020	9,5	1,4	14,7	0,3	22
30.01.2020	10,9	1,3	11,9	0,3	22
31.01.2020	3,4	0,8	23,5	0,2	22
01.02.2020	3,1	0,7	22,6	0,2	22
02.02.2020	7,7	1,2	15,6	0,3	22
03.02.2020	6,7	1,0	14,9	0,2	22
04.02.2020	5,1	0,8	15,7	0,2	22
05.02.2020	14,9	1,0	6,7	0,2	21
06.02.2020	24,9	2,2	8,8	0,5	22
07.02.2020	28,1	2,1	7,5	0,5	22
08.02.2020	40,7	2,7	6,6	0,6	22
09.02.2020	23,0	0,9	3,9	0,2	22
10.02.2020	6,8	0,8	11,8	0,2	22
11.02.2020	7,0	0,7	10,0	0,1	22
12.02.2020	7,6	0,9	11,8	0,2	22
13.02.2020	12,6	1,2	9,5	0,3	22
14.02.2020	9,9	1,1	11,1	0,2	22
15.02.2020	13,4	1,3	9,7	0,3	22
16.02.2020	8,8	1,0	11,4	0,2	22
17.02.2020	5,1	0,9	17,6	0,2	22
18.02.2020	8,6	1,1	12,8	0,2	22
19.02.2020	7,3	0,7	9,6	0,2	20
20.02.2020	7,9	0,9	11,4	0,2	22
21.02.2020	10,3	1,2	11,7	0,3	22
22.02.2020	12,7	1,5	11,8	0,3	22
23.02.2020	4,7	0,8	17,0	0,2	22
24.02.2020	6,8	0,8	11,8	0,2	22
25.02.2020	3,9	0,7	17,9	0,1	22
26.02.2020	4,0	0,6	15,0	0,1	21
27.02.2020	7,4	1,2	16,2	0,3	22
28.02.2020	11,4	1,3	11,4	0,3	22

Datum	zugewiesener Wert $x_{pt} = x^*$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$s^* = \sigma_{pt}$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$s^* \text{ rel}$ [%]	$u(x_{pt})$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben
29.02.2020	13,6	1,0	7,4	0,2	22
01.03.2020	5,0	0,8	16,0	0,2	21
02.03.2020	6,6	0,9	13,6	0,2	21
03.03.2020	8,2	1,0	12,2	0,2	21
04.03.2020	12,6	1,3	10,3	0,3	21
05.03.2020	14,3	1,5	10,5	0,3	21
06.03.2020	6,8	1,2	17,6	0,3	22
07.03.2020	15,4	1,6	10,4	0,3	22
08.03.2020	11,6	1,2	10,3	0,3	22
09.03.2020	6,1	1,2	19,7	0,2	22
10.03.2020	4,4	0,7	15,9	0,1	22
11.03.2020	4,0	0,6	15,0	0,1	22
12.03.2020	5,8	0,9	15,5	0,2	21
13.03.2020	10,3	1,2	11,7	0,3	22
14.03.2020	14,0	1,3	9,3	0,3	22
15.03.2020	15,8	1,3	8,2	0,3	22
16.03.2020	19,4	1,2	6,2	0,2	22
17.03.2020	30,4	2,4	7,9	0,5	22
18.03.2020	19,9	1,4	7,0	0,3	21

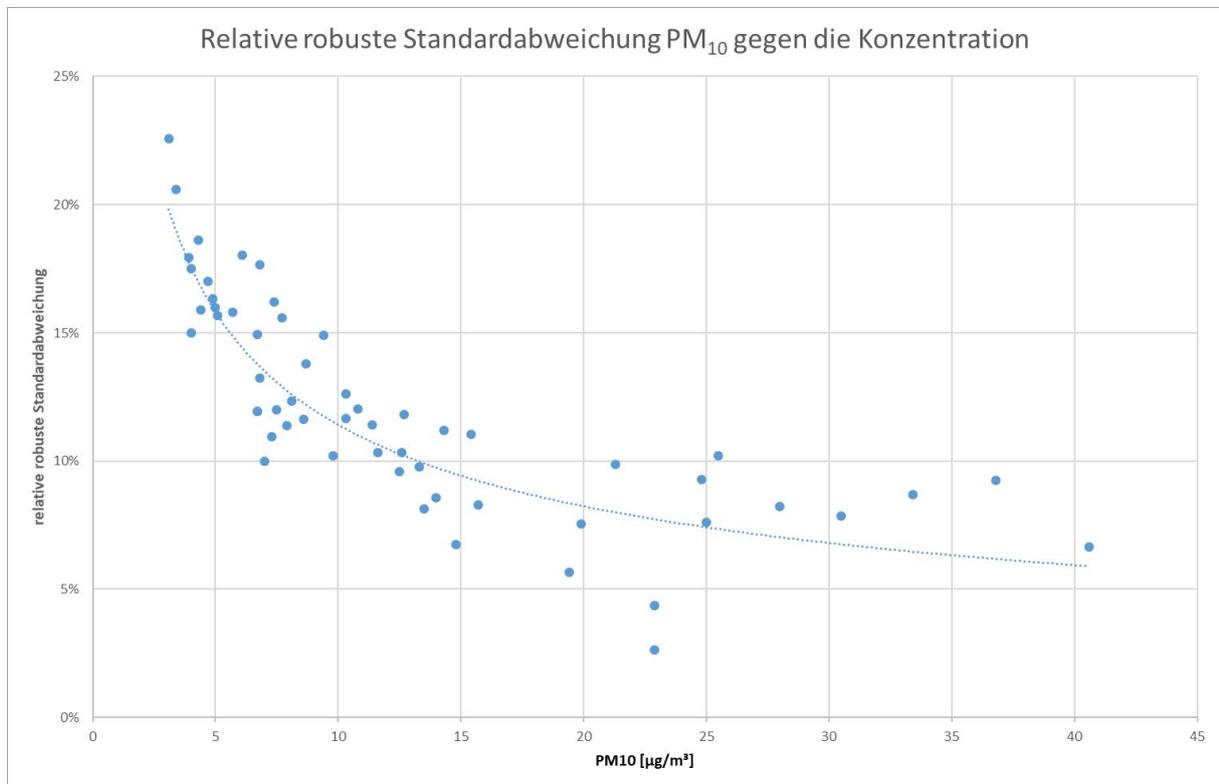


Abbildung 20: Verlauf der robusten Standardabweichung in Abhängigkeit von der PM<sub>10</sub>-Konzentration

Auch für die PM<sub>2.5</sub>-Fraktion wurden aus den TN-Werten mit der Q-Methode und dem Hampel-Schätzer die robuste Standardabweichung und der robuste Mittelwert errechnet. Analog dem Vorgehen bei der PM<sub>10</sub>-Fraktion wurde der robuste Mittelwert  $\hat{x}$  als zugewiesener Wert  $x_{pt}$  und die robuste Standardabweichung  $s^*$  als Standardabweichung der Eignungsprüfung  $\sigma_{pt}$  verwendet. Die Tabelle 9 fasst die Ergebnisse für die Fraktion PM<sub>2.5</sub> zusammen. In der Abbildung 21 sind die Messwerte der TN gegen den zugewiesenen Wert aufgetragen. Die Linie markiert die 1:1-Gerade. Bis auf einige wenige Ausreißer streuen die TN-Werte jeweils um den zugewiesenen Wert. In Abbildung 22 ist der Verlauf der robusten Standardabweichung gegen die PM<sub>2.5</sub>-Konzentration aufgetragen.

**Tabelle 9:** Robuster Mittelwert und robuste Standardabweichung der TN als zugewiesene Werte für die Schwebstaubfraktion PM<sub>2.5</sub>

Datum	zugewiesener Wert $x_{pt} = \hat{x}$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$s^* = \sigma_{pt}$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$s^*$ rel [%]	$u(x_{pt})$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben
23.01.2020	26,4	2,7	8,6	0,6	21
24.01.2020	32,5	2,8	10,8	0,6	21
25.01.2020	21,2	2,3	8,9	0,5	21
26.01.2020	21,4	1,9	10,4	0,4	21
27.01.2020	16,3	1,7	16,0	0,4	21
28.01.2020	2,5	0,4	16,7	0,1	21
29.01.2020	4,8	0,8	15,3	0,2	21
30.01.2020	5,9	0,9	38,1	0,2	21
31.01.2020	2,1	0,8	30,0	0,2	21
01.02.2020	2,0	0,6	19,5	0,1	20
02.02.2020	4,1	0,8	18,9	0,2	21
03.02.2020	3,7	0,7	19,4	0,2	20
04.02.2020	3,1	0,6	9,8	0,1	21
05.02.2020	8,2	0,8	7,1	0,2	20
06.02.2020	15,6	1,1	6,0	0,2	22
07.02.2020	20,1	1,2	7,6	0,2	22
08.02.2020	31,5	2,4	7,3	0,5	22
09.02.2020	17,9	1,3	20,0	0,3	22
10.02.2020	3,5	0,7	21,9	0,2	22
11.02.2020	3,2	0,7	18,4	0,2	22
12.02.2020	3,8	0,7	13,7	0,2	22
13.02.2020	7,3	1,0	15,5	0,2	22
14.02.2020	5,8	0,9	9,7	0,2	21
15.02.2020	9,3	0,9	10,9	0,2	22
16.02.2020	6,4	0,7	29,6	0,1	22
17.02.2020	2,7	0,8	17,9	0,2	22
18.02.2020	3,9	0,7	15,0	0,2	22
19.02.2020	4,0	0,6	13,3	0,1	21
20.02.2020	4,5	0,6	16,3	0,1	22
21.02.2020	4,9	0,8	11,9	0,2	22
22.02.2020	6,7	0,8	18,8	0,2	22
23.02.2020	3,2	0,6	22,2	0,1	21

Datum	zugewiesener Wert $x_{pt} = x^*$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$s^* = \sigma_{pt}$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$s^* \text{ rel}$ [%]	$u(x_{pt})$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben
24.02.2020	3,6	0,8	30,4	0,2	22
25.02.2020	2,3	0,7	32,0	0,2	22
26.02.2020	2,5	0,8	24,4	0,2	22
27.02.2020	4,1	1,0	9,1	0,2	21
28.02.2020	6,6	0,6	9,5	0,1	22
29.02.2020	6,3	0,6	22,2	0,1	22
01.03.2020	2,7	0,6	17,1	0,1	22
02.03.2020	3,5	0,6	14,0	0,1	22
03.03.2020	4,3	0,6	12,7	0,1	22
04.03.2020	7,1	0,9	9,4	0,2	21
05.03.2020	9,6	0,9	20,0	0,2	21
06.03.2020	5,5	1,1	10,2	0,2	22
07.03.2020	10,8	1,1	8,6	0,2	22
08.03.2020	8,1	0,7	12,5	0,2	22
09.03.2020	3,2	0,4	25,9	0,1	22
10.03.2020	2,7	0,7	21,1	0,1	22
11.03.2020	1,9	0,4	16,7	0,1	22
12.03.2020	3,0	0,5	17,0	0,1	21
13.03.2020	4,7	0,8	11,0	0,2	22
14.03.2020	8,2	0,9	7,6	0,2	22
15.03.2020	10,5	0,8	8,6	0,2	22
16.03.2020	11,6	1,0	7,8	0,2	22
17.03.2020	21,8	1,7	6,6	0,4	22
18.03.2020	13,7	0,9	8,6	0,2	21

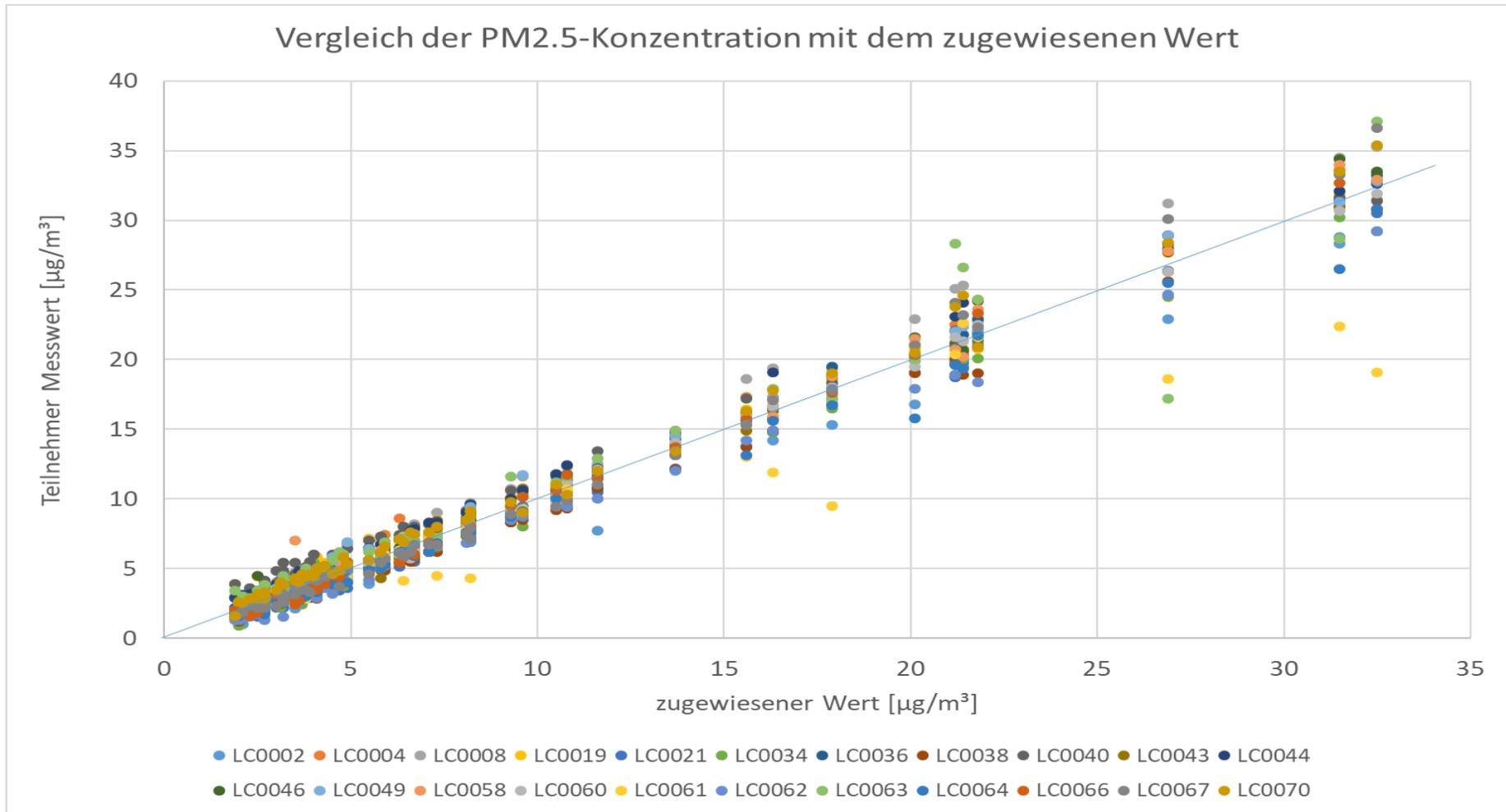
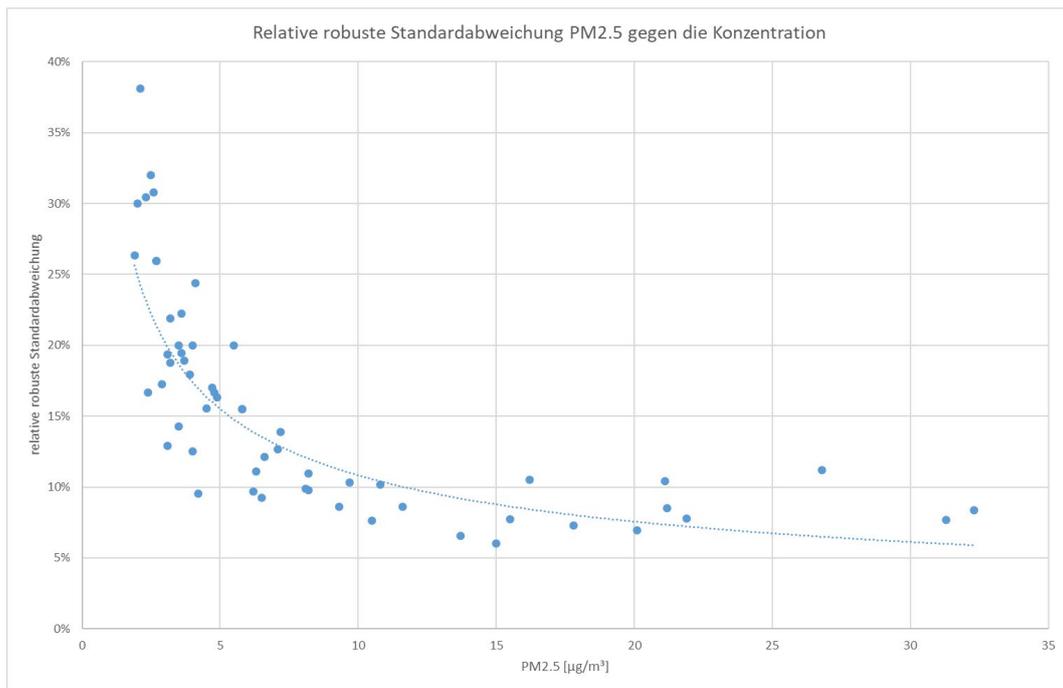


Abbildung 21: Gemessene PM<sub>2.5</sub>-Konzentration der TN gegen den zugewiesenen Wert



**Abbildung 22:** Verlauf der robusten Standardabweichung in Abhängigkeit von der PM<sub>2.5</sub>- z-score Auswertung

Ein Vergleich der Tabelle 8 mit Tabelle 5 bzw. Tabelle 9 mit Tabelle 6 zeigt die Vorteile der Q-Methode. Während die statistischen Parameter in Tabelle 5 und Tabelle 8 an vielen Tagen gut übereinstimmen, zeigen sich an den Tagen mit Ausreißern (erkennbar an der großen Spannweite in Tabelle 5 und Tabelle 6) deutliche Unterschiede. So liegt die Standardabweichung  $s$  in Tabelle 5 am 27.01. bei  $7,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und wird damit deutlich von den Ausreißern beeinflusst. Die robuste Standardabweichung  $s^*$  in Tabelle 8 liegt am 27.01. bei  $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und damit im Bereich dessen, was bei dieser Konzentration zu erwarten ist. Ein Einfluss der Ausreißer ist nicht erkennbar. Da der Wert für  $s^*$  für die Auswertung des Ringversuchs entscheidende Bedeutung hat, ist es wichtig, dass dieser Wert möglichst robust ist. Dies trifft, wie gezeigt, für die Q-Methode zu (vgl. Tabelle 1).

## 6.11 Bewertung der Ergebnisse: z-score Auswertung

Alle Angebote werden zunächst robust ausgewertet und auf Plausibilität geprüft. Hiernach erfolgt die Berechnung des z-scores für jeden Tagesmittelwert.

$$z = \frac{x - x_{pt}}{\sigma_{pt}}$$

$z$  z-score

$x$  Konzentration des TN [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]

$x_{pt}$  zugewiesener Wert [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]

$\sigma_{pt}$  Standardabweichung der Eignungsbeurteilung [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]

Durch die Normierung auf die Präzisionsvorgabe gibt es für die z-scores ein allgemeines Bewertungsschema:

$|z| \leq 2$  Ergebnis zufriedenstellend

$2 < |z| < 3$  Ergebnis fraglich

$|z| \geq 3$  Ergebnis unzureichend

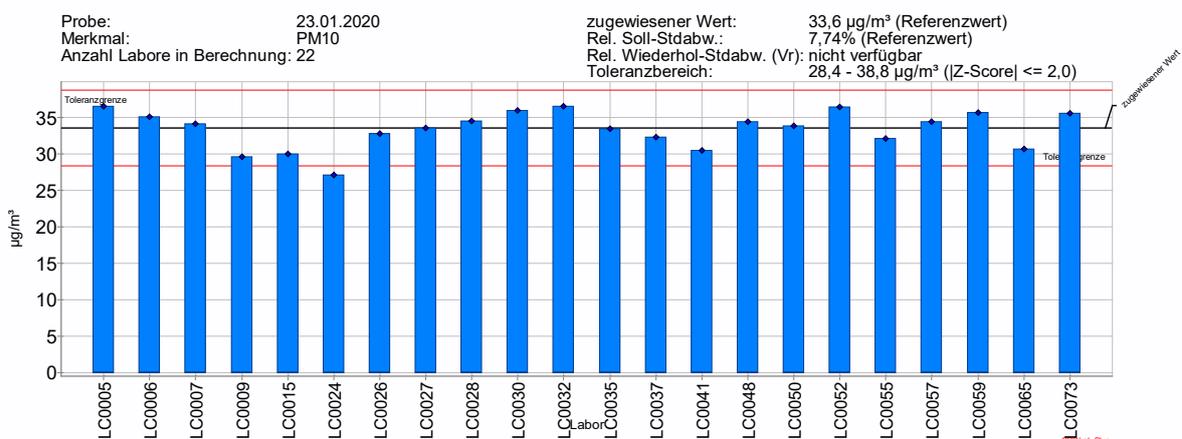
Grundsätzlich wird allen TN, die z-score-Beträge größer als 2 erzielt haben, empfohlen, ihr Analysenverfahren zu überprüfen. Um für eine Ringversuchskomponente die Bewertung "erfolgreiche Teilnahme" zu erhalten, müssen mindestens 80 % der abgegebenen Werte als zufriedenstellend bewertet sein. Der eigentliche Ringversuch mit z-score-Auswertung wurde vom 23.01.2020 bis zum 18.03.2020 durchgeführt. Er dauerte also 55 Tage. Daraus folgt, dass an mindestens 44 Tagen ein z-score-Betrag von  $|z| \leq 2$  erzielt werden muss, um die Anforderungen zu bestehen.

Für jeden Tagesmittelwert wurde nun mit den zugewiesenen Werte aus 6.10 für jeden TN-Messwert der z-score berechnet. Die TN erhielten zusätzlich zur Gesamtübersicht eine vergleichende graphische Übersicht für jeden Messtag.

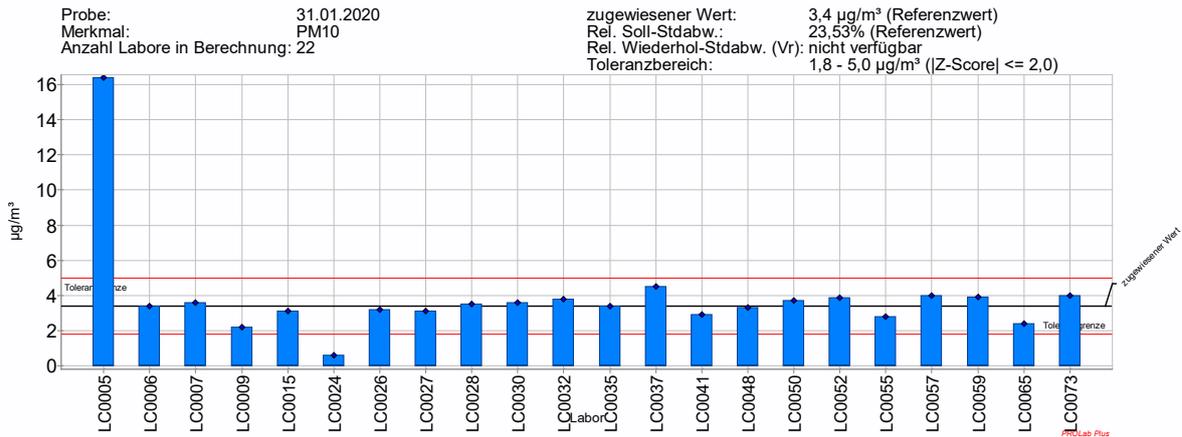
### 6.11.1 Gravimetrisches Referenzverfahren

Die Abbildung 23 zeigt eine solche Darstellung für einen typischen Messtag. Die Messwerte der TN sind als blaue Balken dargestellt. Die durchgezogene schwarze Linie zeigt den zugewiesenen Wert und die roten Linien den Toleranzbereich (zugewiesener Wert  $\pm 2 \sigma_p$ ) in dem ein z-score-Betrag von  $|z| \leq 2$  erzielt wird. Lediglich ein TN verfehlt am 23.01.2020 diese Anforderung für die PM<sub>10</sub>-Fraktion.

Der zweite exemplarisch ausgewählte Messtag ist der 31.01.2020. Dieser ist in Abbildung 24 dargestellt. Hier handelt es sich um einen Messtag mit niedrigen Konzentrationen. Der zugewiesene Wert liegt hier bei  $3,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  für PM<sub>10</sub>. Bis auf zwei TN werden an diesem Messtag die Anforderungen von allen TN erfüllt.



**Abbildung 23:** Vergleich der PM<sub>10</sub>-Konzentration mit dem zugewiesenen Wert für einen Messtag (23.01.2020) für das gravimetrische Referenzverfahren

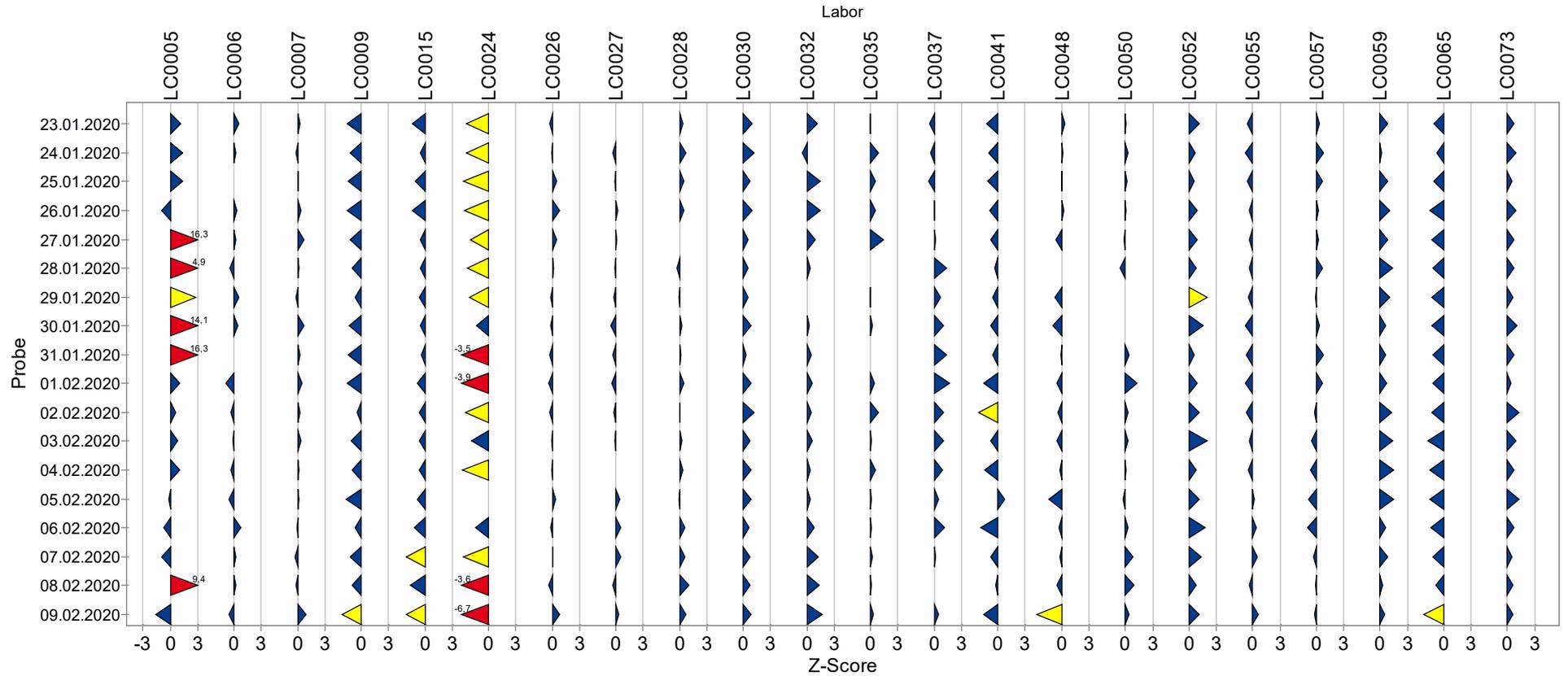


**Abbildung 24:** Vergleich der PM<sub>10</sub>-Konzentration mit dem zugewiesenen Wert für einen Messtag (31.01.2020) für das gravimetrische Referenzverfahren

Abbildung 25 bis Abbildung 27 zeigen die grafische Darstellung aller z-score-Werte für die PM<sub>10</sub>-Fraktion für alle TN und Messtage. Aus Gründen der Lesbarkeit wurden die Messtage in drei aufeinanderfolgende Abbildungen aufgeteilt. Blaue dreieckige Markierungen zeigen einen z-score-Betrag von  $|z| \leq 2$  an. Gelbe dreieckige Markierungen stehen für fragliche Ergebnisse mit einem z-score Betrag zwischen 2 und 3 und rote dreieckige Markierungen für unzureichende Ergebnisse (z-score-Betrag  $|z| > 3$ ). Nach links zeigende Dreiecke stehen für Minderbefunde und nach rechts weisende Dreiecke zeigen Mehrbefunde gegenüber dem zugewiesenen Wert an.

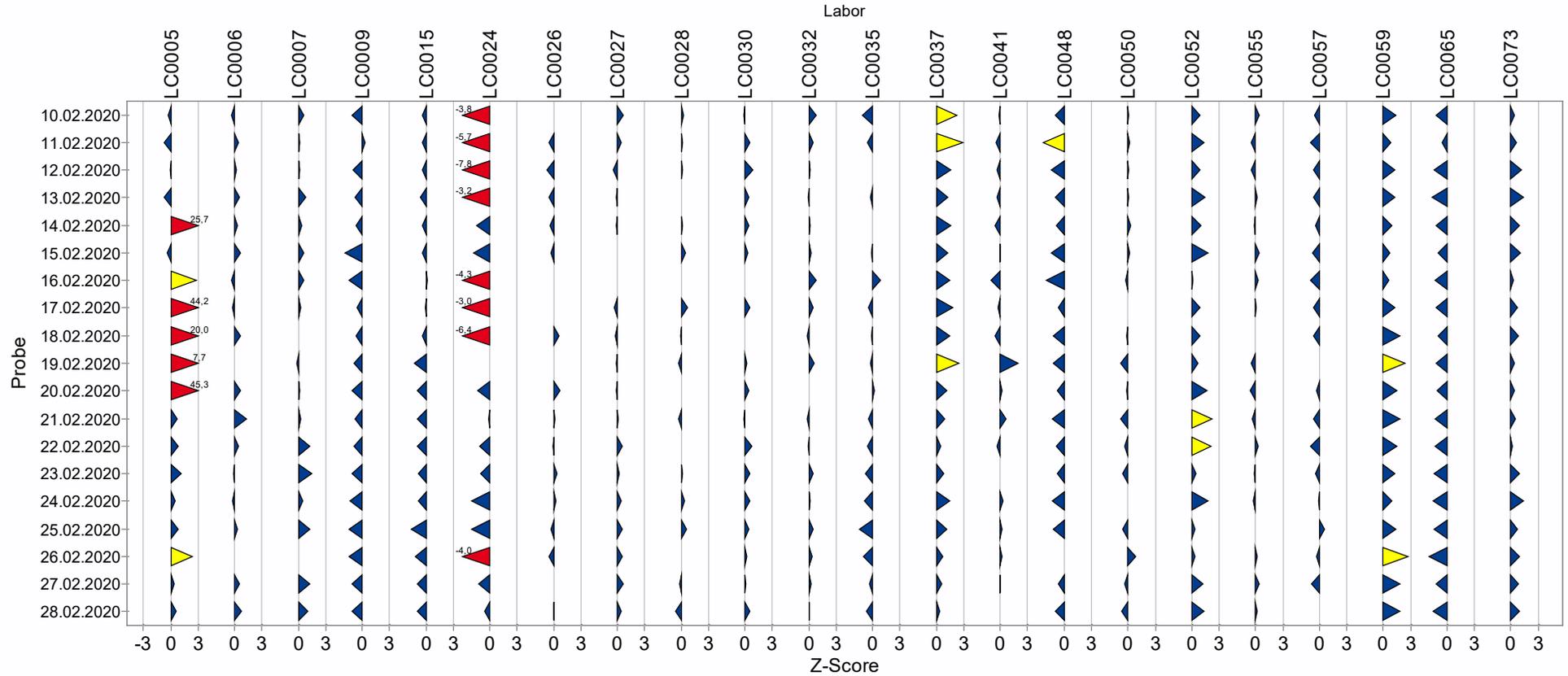
Neben der Beurteilung von Einzelwerten und der Bewertung anhand von z-score-Kriterien lassen sich auch Rückschlüsse über Lage und Verteilung der Messwerte der TN ziehen. Die TN LC0005 und LC0024 erreichen nicht die zum Bestehen erforderliche Anzahl von 44 z-score-Werten von  $|z| \leq 2$ . Sie haben somit die Anforderungen des Ringversuches nicht erfüllt und diesen nicht bestanden.

TN wie z. B. LC0027, LC0032, LC0057, deren Werte mit einem z-score-Betrag unter 1 um den zugewiesenen Wert streuen, zeigen ideale Ergebnisse. Die Daten weisen eine geringe Streuung ohne systematische Abweichung auf. Eine weitere Gruppe der TN (z. B. LC0041, LC0052, LC0065) zeigt vereinzelt Auftreten von z-score-Beträgen  $|z| > 2$  mit überwiegend systematischen Abweichungen zum zugewiesenen Wert. Insbesondere bei TN, die zwar formal alle z-score-Anforderungen erfüllen, aber systematische Mehr- bzw. Minderbefunde (z. B. LC0009, LC0048) von einem z-score-Betrag  $|z|$  von mehr als 1 aufweisen, sollten die Ursache für diese Abweichungen weiter verfolgen. Außerdem kommt es bei einzelnen TN zu Änderungen/Sprüngen im z-score (z. B. LC0024), die nahe an den Wechselterminen der Filter (23.01. + 28 Tage = 20.02.2020) liegen. Mit Wechsel am 20.02.2020 treten plötzlich (mit einer Ausnahme) keine Abweichungen mehr auf. Die Ursache der Abweichungen scheint also mit diesem Filterwechsel behoben zu sein.



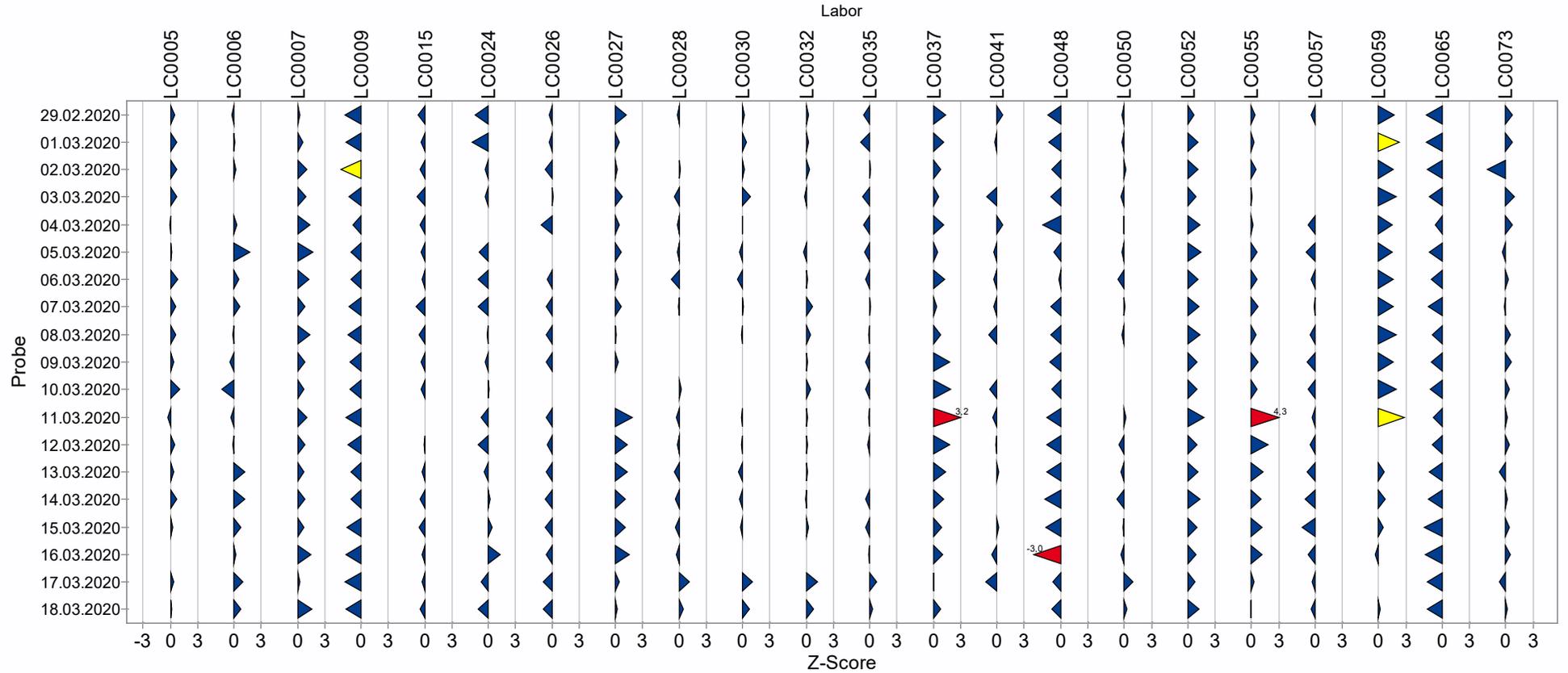
PROLab Plus

Abbildung 25: z-score Diagramm für das gravimetrische Referenzverfahren für die Komponente PM<sub>10</sub>; Teil 1/3



PROLab Plus

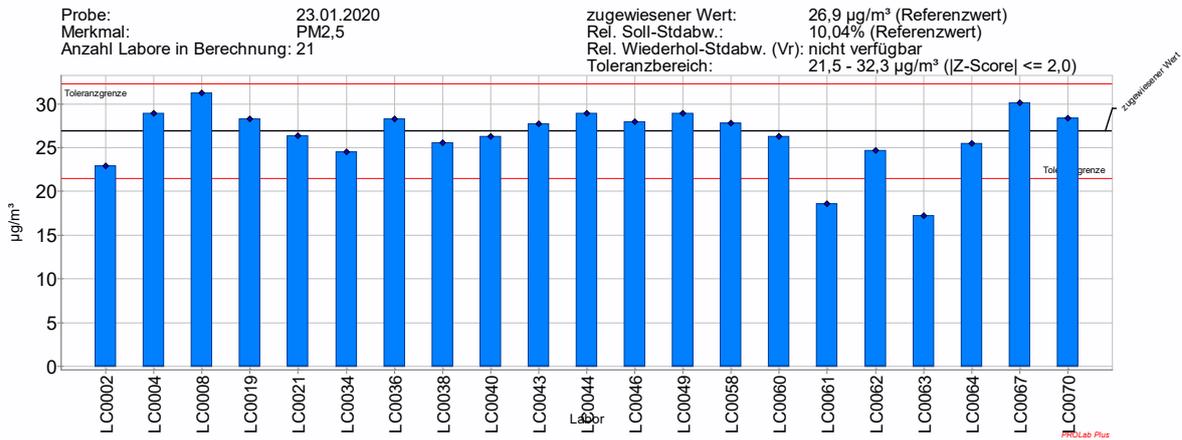
Abbildung 26: z-score Diagramm für das gravimetrische Referenzverfahren für die Komponente PM<sub>10</sub>; Teil 2/3



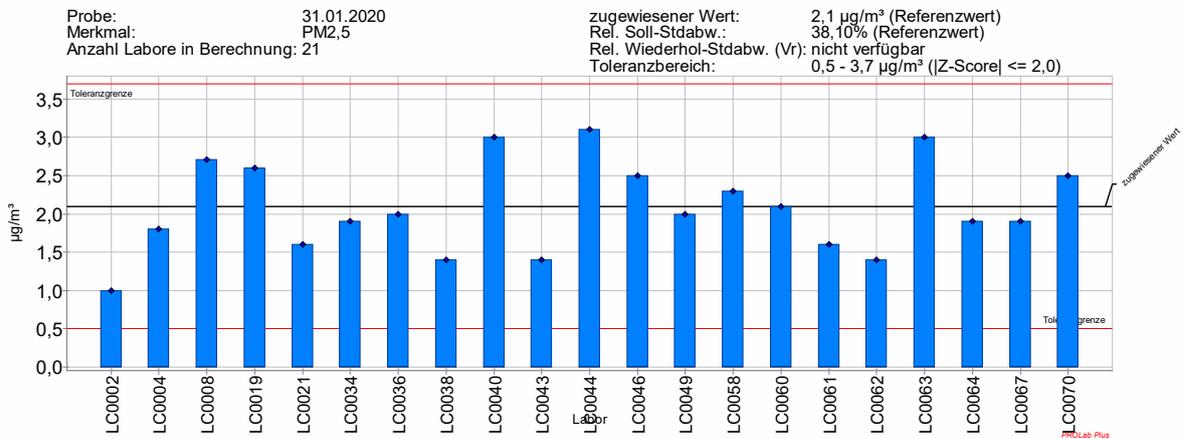
PROLab Plus

**Abbildung 27:** z-score Diagramm für das gravimetrische Referenzverfahren für die Komponente PM<sub>10</sub>; Teil 3/3

Abbildung 28 zeigt den Vergleich der PM<sub>2.5</sub>-Konzentration für einen typischen Messtag. Analog der Betrachtung von PM<sub>10</sub>-Messwerten enthält die Abbildung Angaben zum zugewiesenen Wert und zum Toleranzbereich von  $\pm 2 \sigma_{pt}$ . Zwei Labore erfüllen die Anforderungen an diesem Messtag nicht. Abbildung 29 zeigt einen typischen Messtag einer Periode mit niedrigen Konzentrationen. Trotz der geringen Konzentration in der Außenluft nahe der Bestimmungsgrenze des Verfahrens, liefert die Q-Methode eine realistische robuste Standardabweichung. Für diesen Tag erfüllen alle TN die Anforderungen.



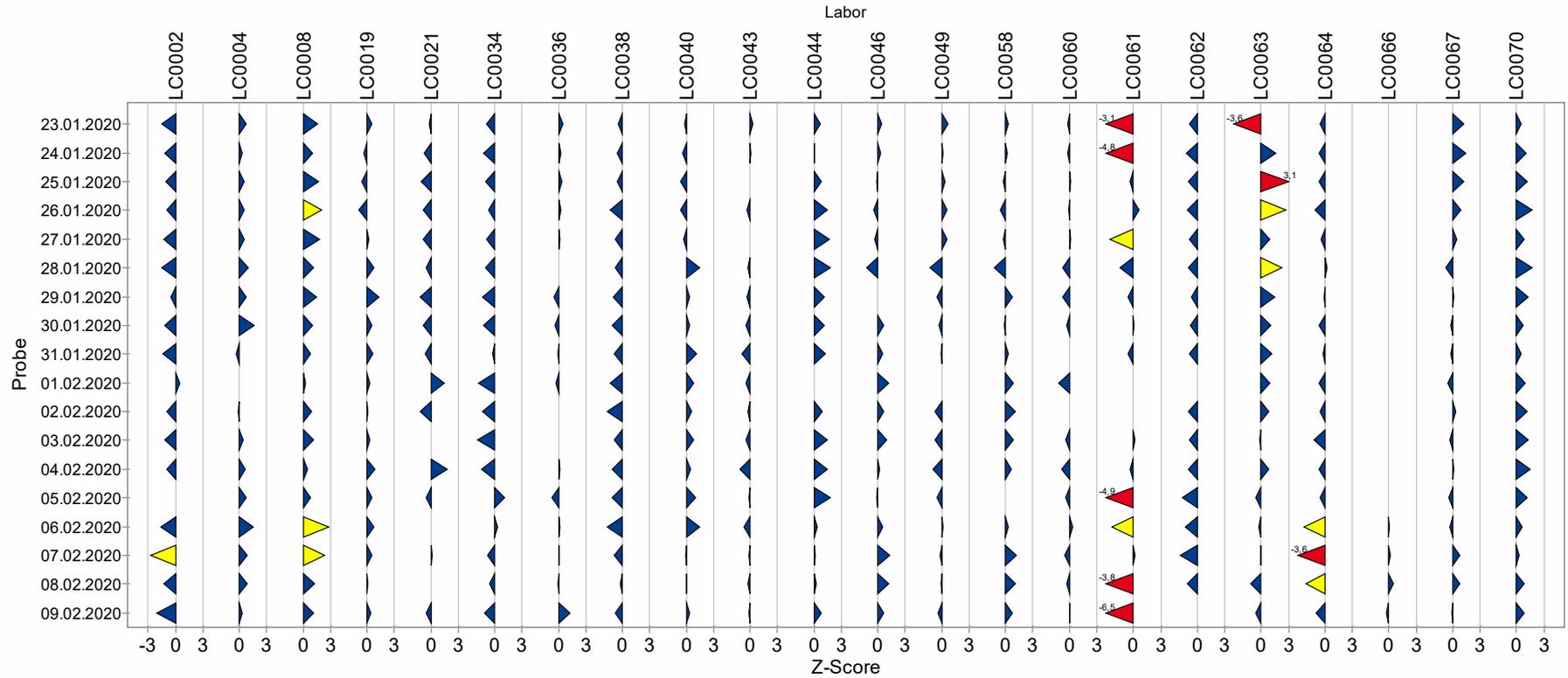
**Abbildung 28:** Vergleich der PM<sub>2.5</sub>-Konzentration mit dem zugewiesenen Wert für einen Messtag (23.01.2020) für das gravimetrische Referenzverfahren



**Abbildung 29:** Vergleich der PM<sub>2.5</sub>-Konzentration mit dem zugewiesenen Wert für einen Messtag (31.01.2020) für das gravimetrische Referenzverfahren

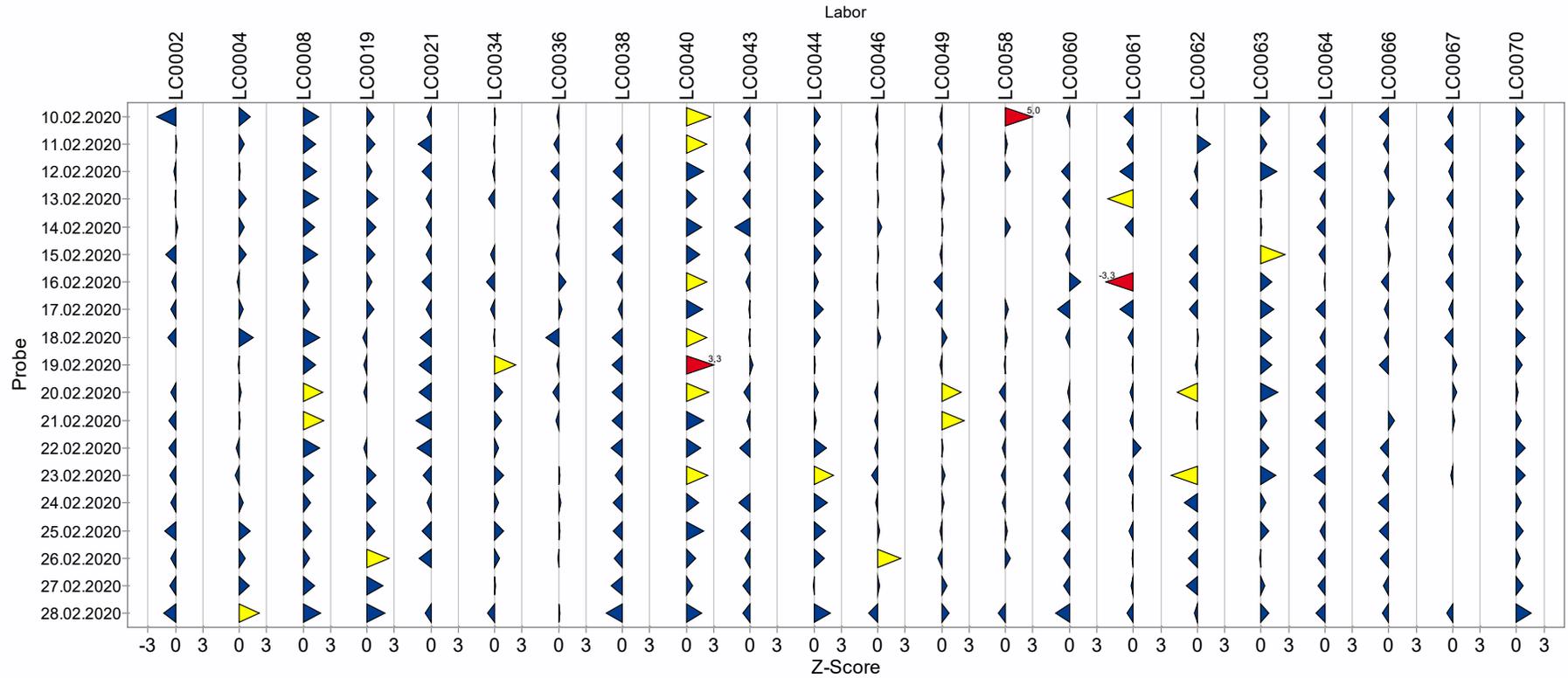
Abbildung 30 bis Abbildung 32 zeigen die z-scores für die PM<sub>2.5</sub>-Fraktion der gravimetrischen Referenzverfahren. Auch hier wurde die grafische Darstellung aus Gründen der Übersichtlichkeit in drei aufeinander folgende Abbildungen aufgeteilt. Für die PM<sub>2.5</sub>-Fraktion haben alle TN die Anforderung von mindestens 44 Tagesmittelwerten mit z-score-Beträgen von  $|z| \leq 2$ . bestanden. TN LC0066 konnte aus logistischen Gründen erst verspätet ab Anfang Februar teilnehmen.

TN wie z. B. LC0036, LC0043, LC0060, deren Werte mit einem z-score-Betrag  $|z|$  unter 1 um den zugewiesenen Wert streuen, zeigen ideale Ergebnisse. Die Daten weisen eine geringe Streuung ohne systematische Abweichung auf. Eine weitere Gruppe der TN (z. B. LC0004, LC0019, LC0049) zeigt vereinzelt Auftreten von z-score-Beträgen  $|z| > 2$ . Hier zeigt sich zwar kein systematisches Problem, aber offensichtlich etwas erhöhte Streuungen. Bei TN, die zwar formal alle z-score-Anforderungen erfüllt haben, aber systematische Mehr- bzw. Minderbefunde (z. B. LC0008, LC0048) von einem z-score-Betrag  $|z|$  von mehr als 1 aufweisen, sollten die Ursache für diese Abweichungen weiter verfolgen.



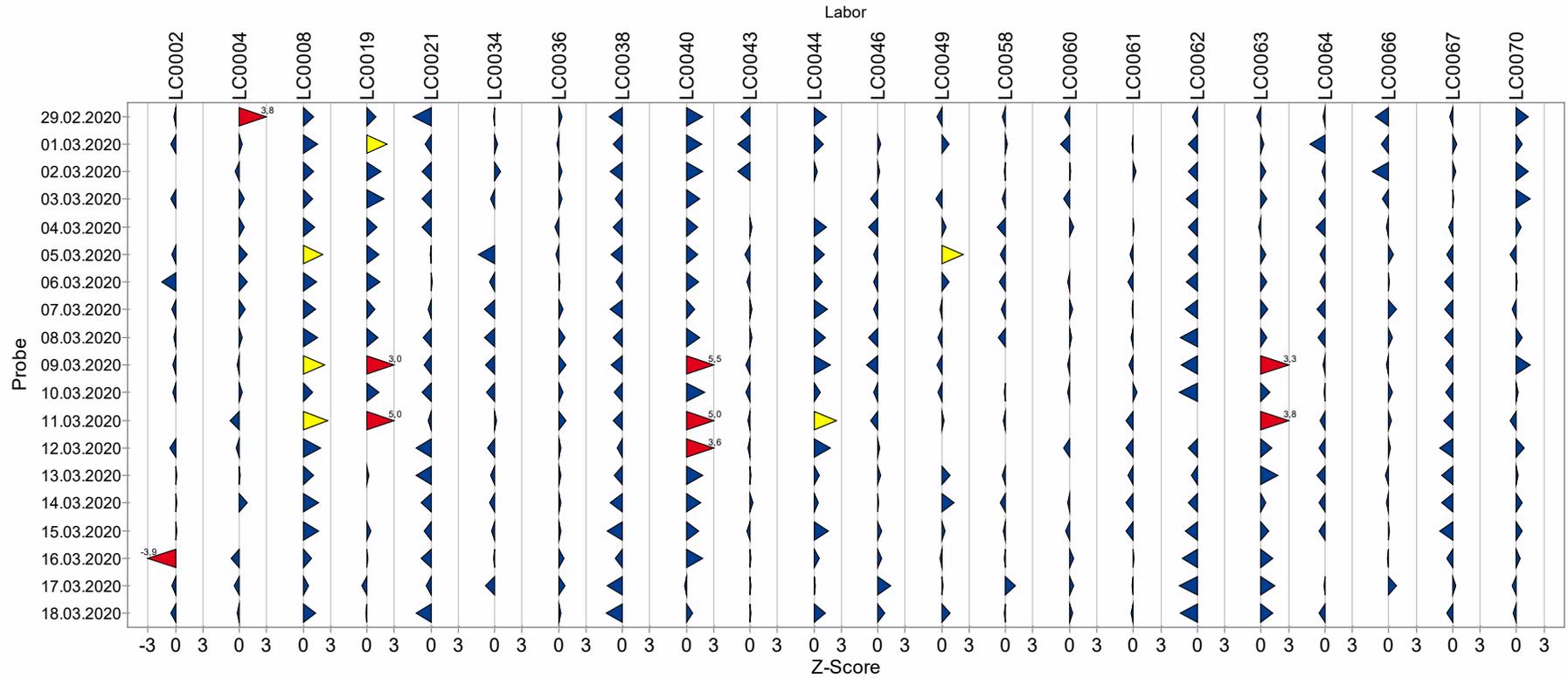
PROLab Plus

Abbildung 30: z-score Diagramm für das gravimetrische Referenzverfahren für die Komponente PM<sub>2.5</sub>; Teil 1/3



PROLab Plus

Abbildung 31: z-score Diagramm für das gravimetrische Referenzverfahren für die Komponente PM<sub>2.5</sub>; Teil 2/3



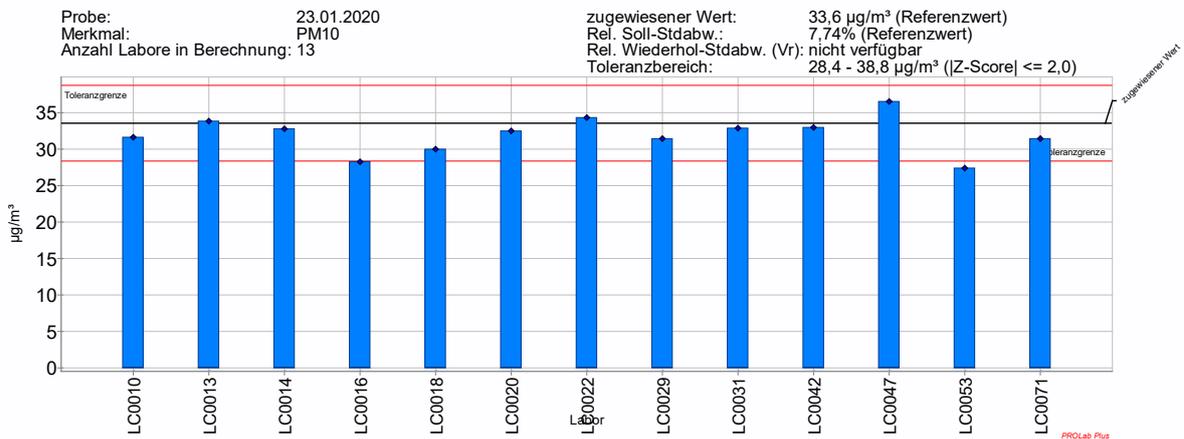
PROLab Plus

Abbildung 32: z-score Diagramm für das gravimetrische Referenzverfahren für die Komponente PM<sub>2.5</sub>; Teil 3/3

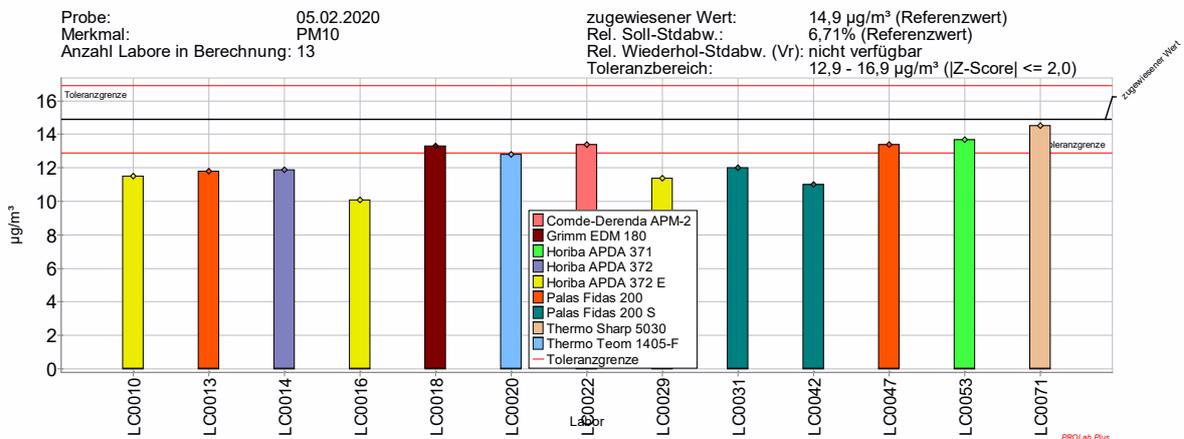
### 6.11.2 Kandidatverfahren (Äquivalenzverfahren)

Analog der Betrachtung des gravimetrischen Referenzverfahrens unter 6.11.1 wurden auch für die Kandidatverfahren die einzelnen Messtage verglichen. Der zugewiesene Wert  $x_{pt}$  und die Standardabweichung der Eignungsprüfung wurden, wie schon unter 6.7 und 6.8 erläutert, aus der robusten Auswertung der Messwerte des gravimetrischen Referenzverfahrens bestimmt. Abbildung 33 zeigt den Vergleich der Kandidatverfahren für den Messtag 23.01.2020. Nur ein TN (LC0063) erfüllt an diesem Messtag die Anforderungen knapp nicht. Diese gute Übereinstimmung der Kandidatverfahren ist allerdings nicht an allen Messtagen gegeben.

Betrachtet man beispielsweise den Messtag 05.02.2020 (siehe Abbildung 34), so erfüllt mehr als die Hälfte der Verfahren die Anforderungen durch Minderbefunde im Bereich von 25 % nicht. Ordnet man den Verfahrenskennungen nun die Gerätetypen zu (siehe farbliche Kennzeichnung in Abbildung 34), so zeigen hier überwiegend optische, auf der Messung von Streulicht basierende, Verfahren (Pallas Fidas 200 und das baugleiche Horiba APDA 372), signifikante Minderbefunde für die PM<sub>10</sub>-Fraktion.

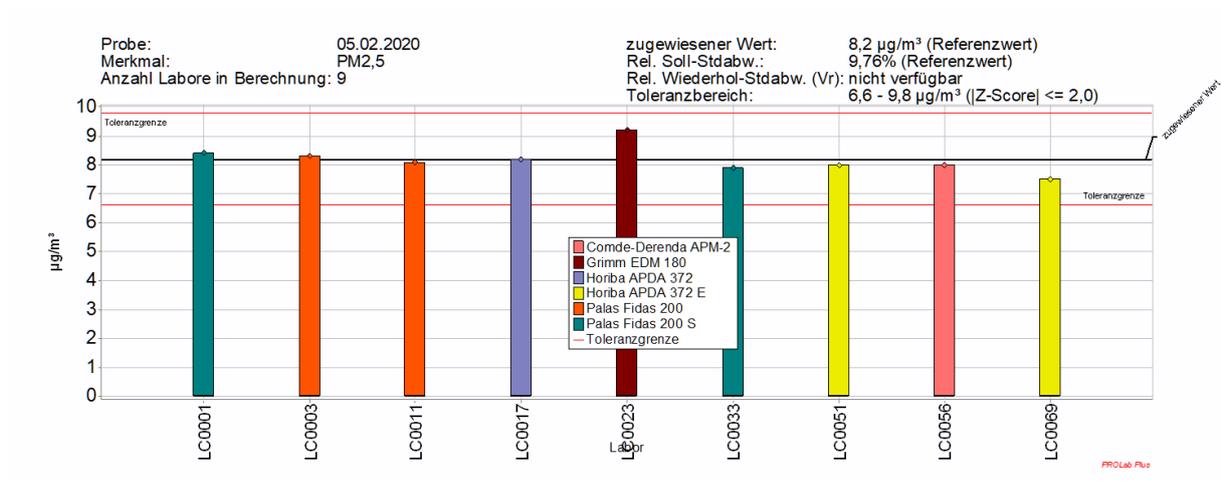


**Abbildung 33:** Vergleich der Messwerte der Kandidatverfahren für die PM<sub>10</sub>-Fraktion für den Messtag 23.01.2020



**Abbildung 34:** Vergleich der Messwerte nach Typ des Kandidatverfahrens für die PM<sub>10</sub>-Fraktion für den Messtag 05.02.2020

Die Geräte vom Typ Fidas 200/APDA 372 ermitteln parallel im selben Messgerät die Konzentrationen der Fraktionen PM<sub>10</sub> und PM<sub>2,5</sub>. Untersucht man für den selben Messtag die Konzentrationen für die PM<sub>2,5</sub>-Fraktion, so zeigt sich ein anderes Bild. Die Messwerte der Kandidatverfahren zeigen nur sehr geringe Abweichungen vom zugewiesenen Wert. Auch die Streulichtverfahren zeigen eine hervorragende Übereinstimmung wie Abbildung 35 zeigt.



**Abbildung 35:** Vergleich der Messwerte nach Typ des Kandidatverfahrens für die PM<sub>2,5</sub>-Fraktion für den Messtag 05.02.2020

Der Effekt eines Minderbefundes an PM<sub>10</sub> tritt häufig und nicht nur an einzelnen Messtagen auf, wie Abbildung 36, aufgelistet nach Messverfahren, sowie Abbildung 37 bis Abbildung 39 zeigen. Dies deutet darauf hin, dass der Effekt des Minderbefundes von der Zusammensetzung des Aerosols abhängt. Insgesamt erfüllen jedoch alle Kandidatverfahren die Anforderungen der z-score-Bewertung.

Abbildung 40 bis Abbildung 42 zeigen die z-score-Diagramme für PM<sub>2,5</sub>.

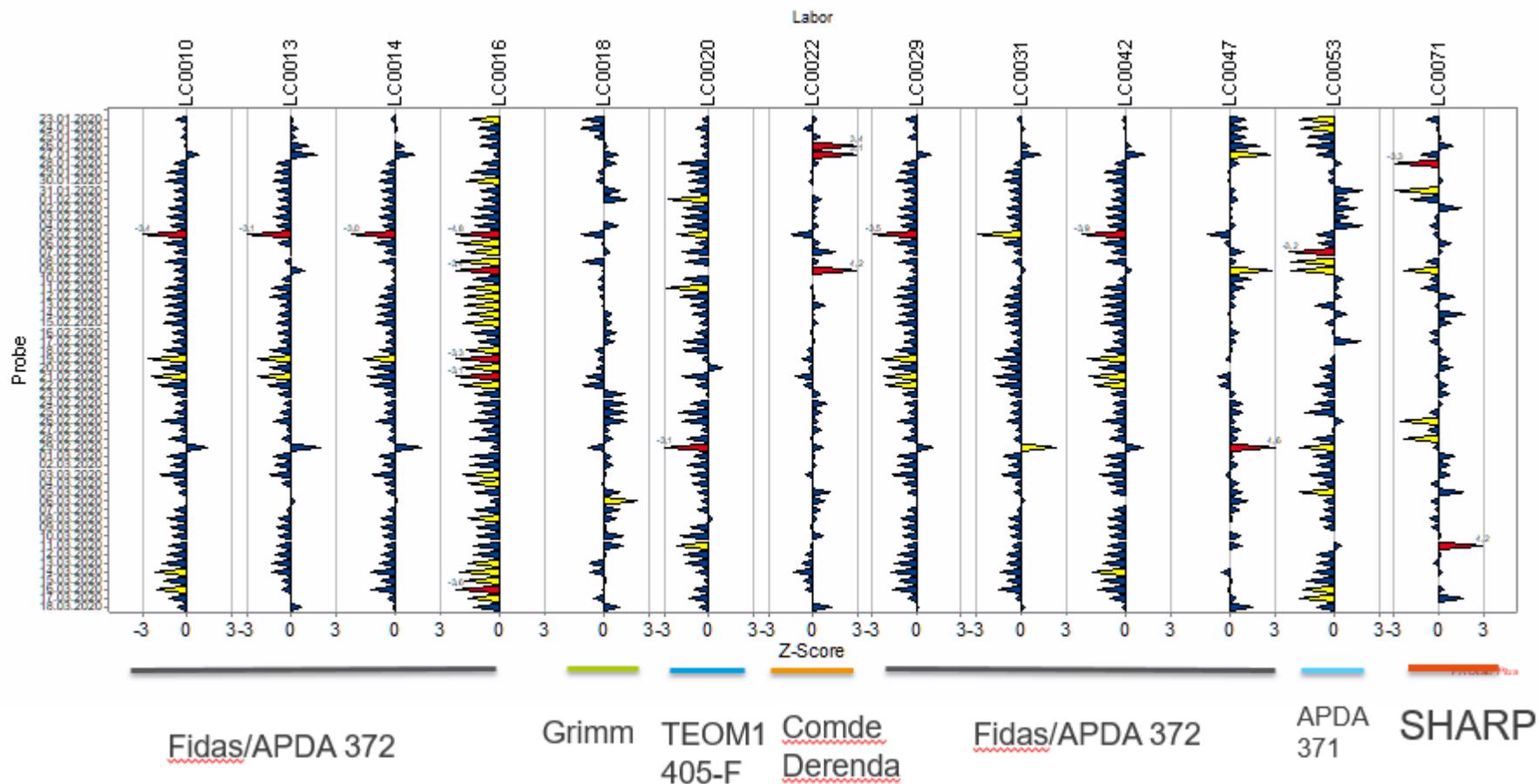
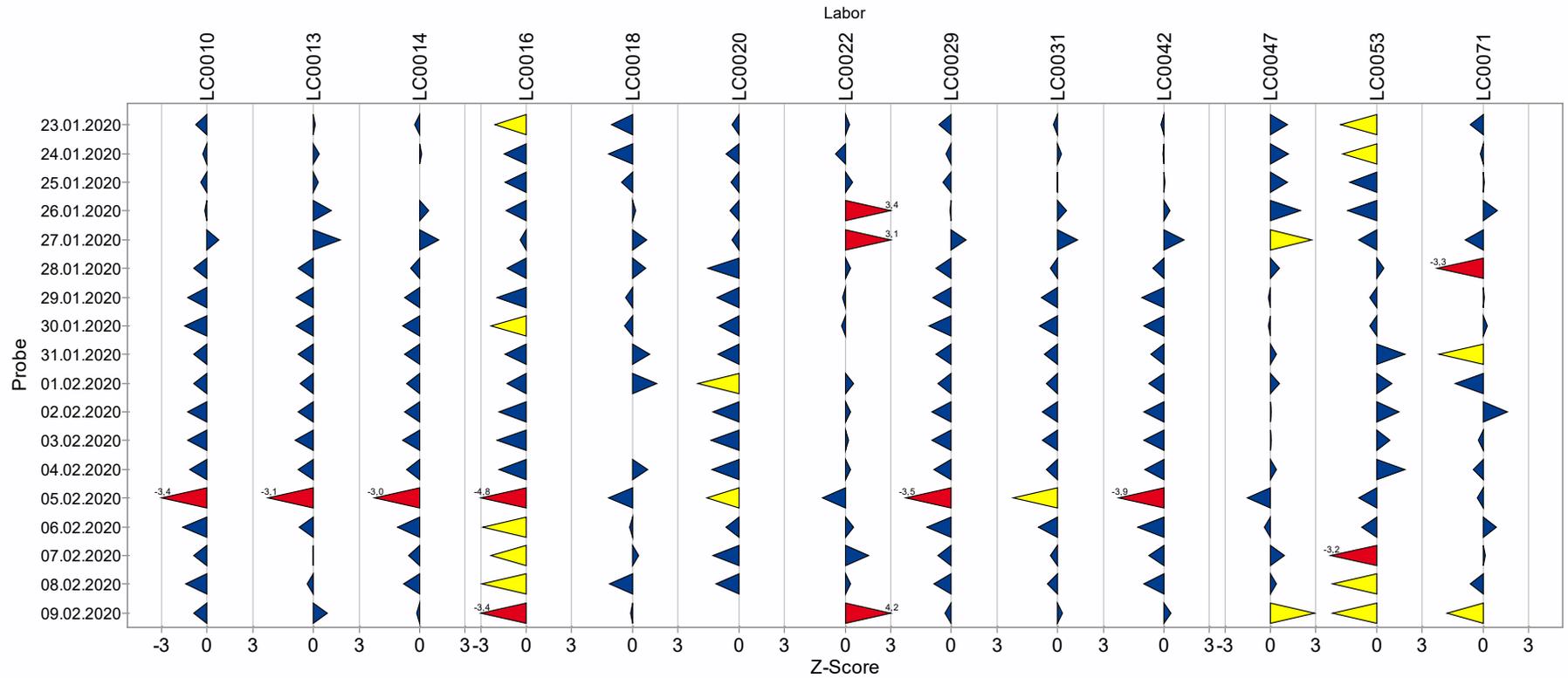
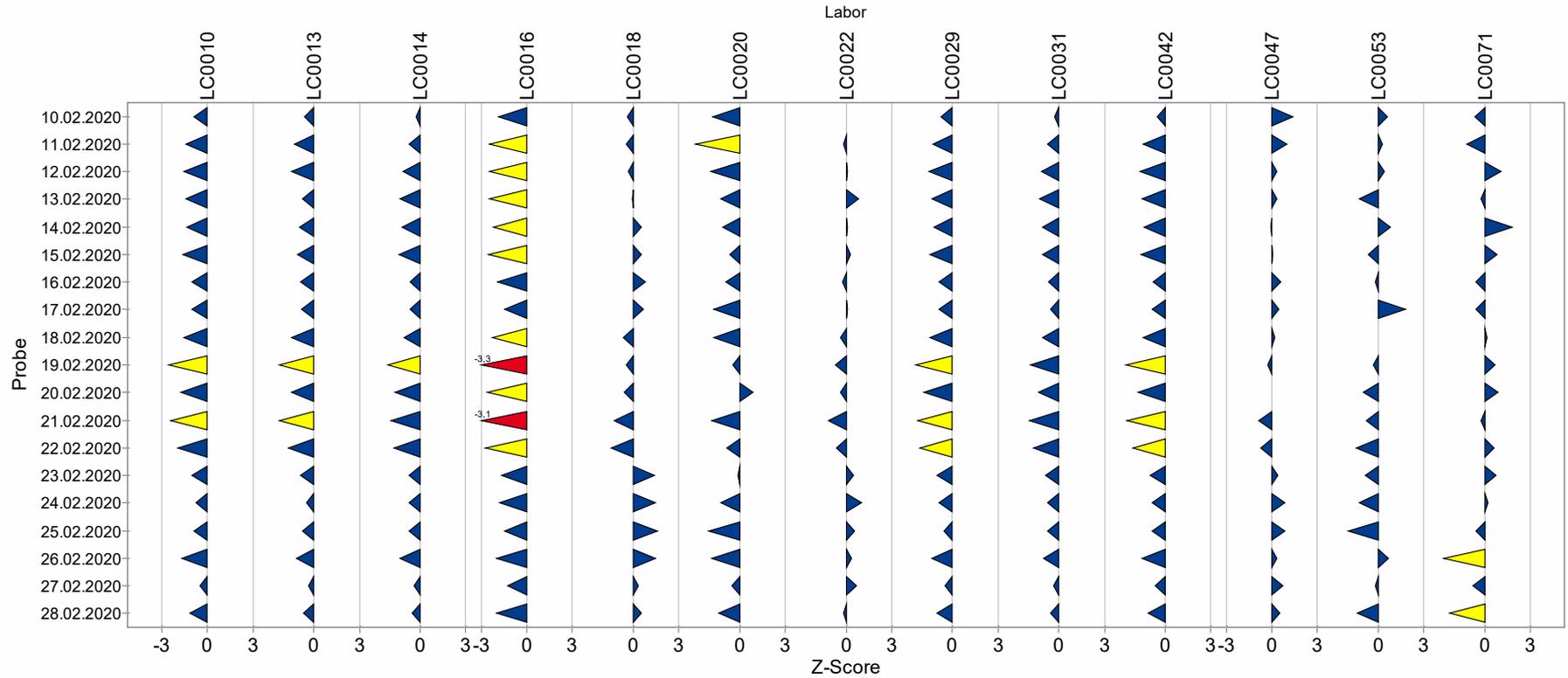


Abbildung 36: Komprimierte Übersicht der z-scores für die PM<sub>10</sub>-Fraktion mit Zuordnung der Messverfahren



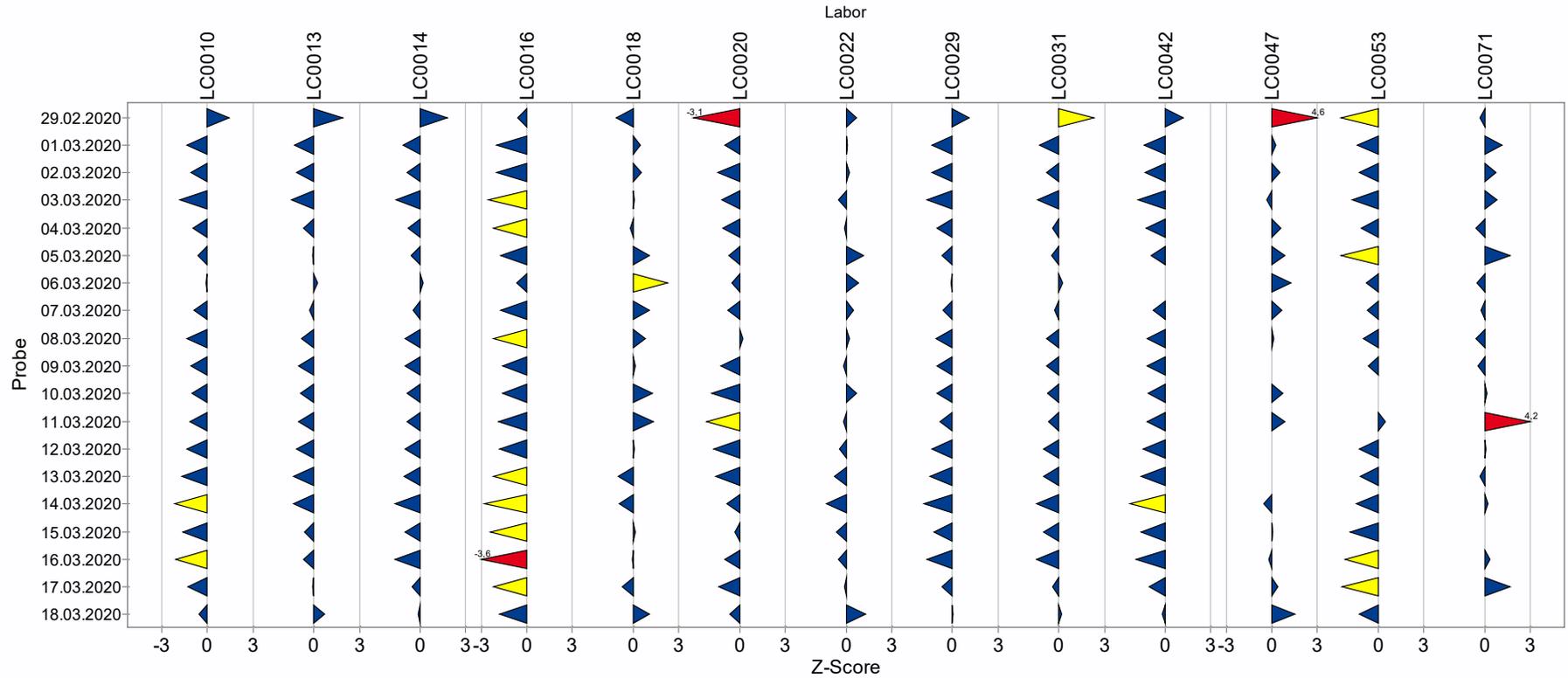
PROLab Plus

Abbildung 37: z-score Diagramm für die kontinuierlich messenden Kandidatverfahren für die Komponente PM<sub>10</sub>; Teil 1/3

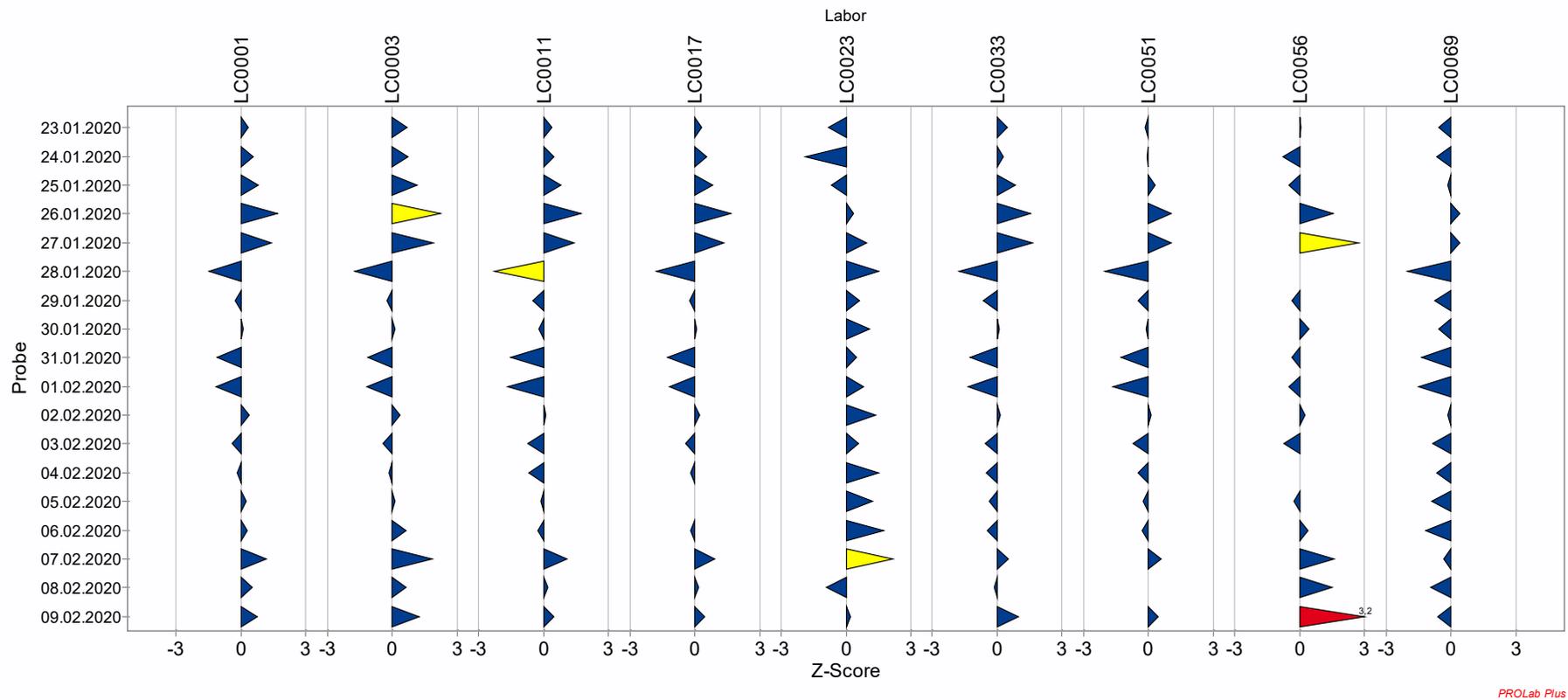


PROLab Plus

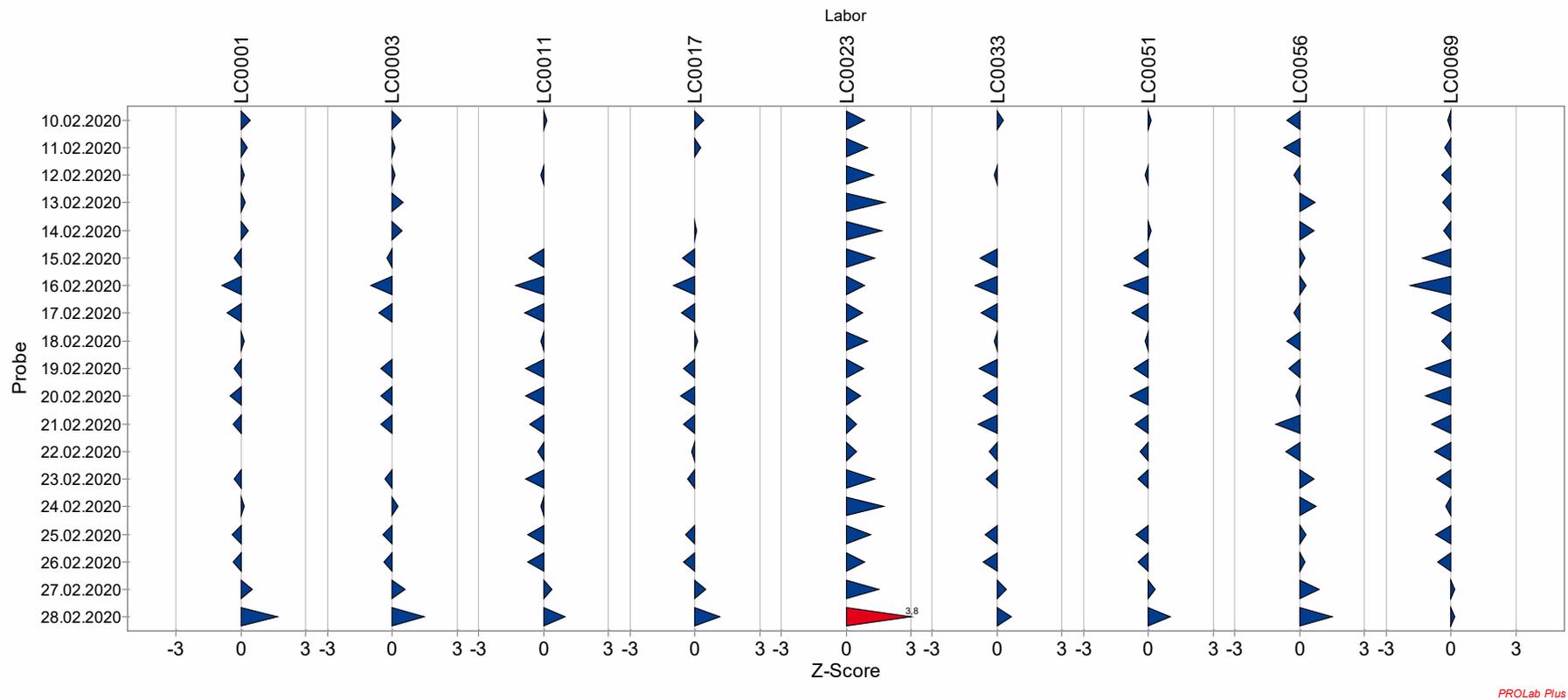
**Abbildung 38:** z-score Diagramm für die kontinuierlich messenden Kandidatverfahren für die Komponente PM<sub>10</sub>; Teil 2/3



**Abbildung 39:** z-score Diagramm für die kontinuierlich messenden Kandidatverfahren für die Komponente PM<sub>10</sub>; Teil 3/3

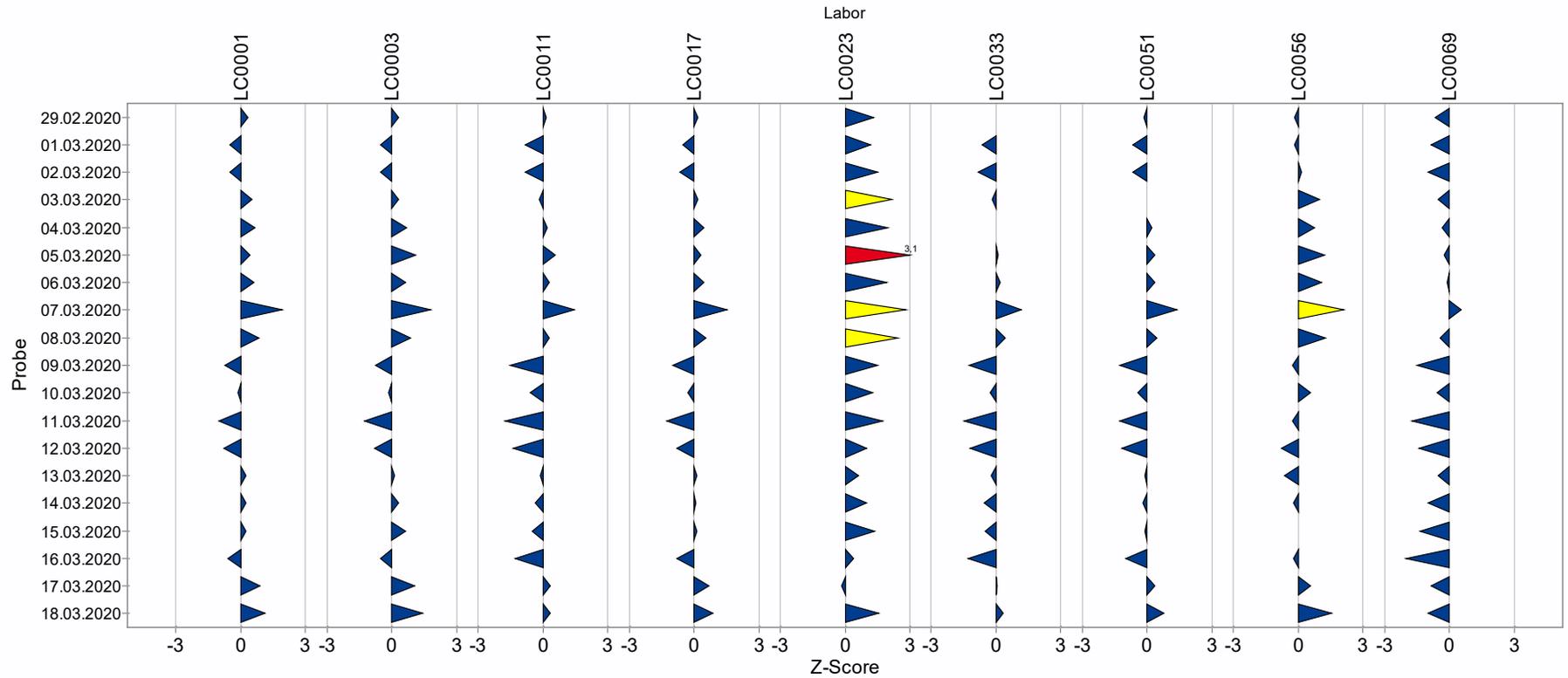


**Abbildung 40:** z-score Diagramm für die kontinuierlich messenden Kandidatverfahren für die Komponente PM<sub>2.5</sub>; Teil 1/3



PROLab Plus

**Abbildung 41:** z-score Diagramm für die kontinuierlich messenden Kandidatverfahren für die Komponente PM<sub>2.5</sub>; Teil 2/3



PROLab Plus

**Abbildung 42:** z-score Diagramm für die kontinuierlich messenden Kandidatverfahren für die Komponente PM<sub>2.5</sub>; Teil 3/3

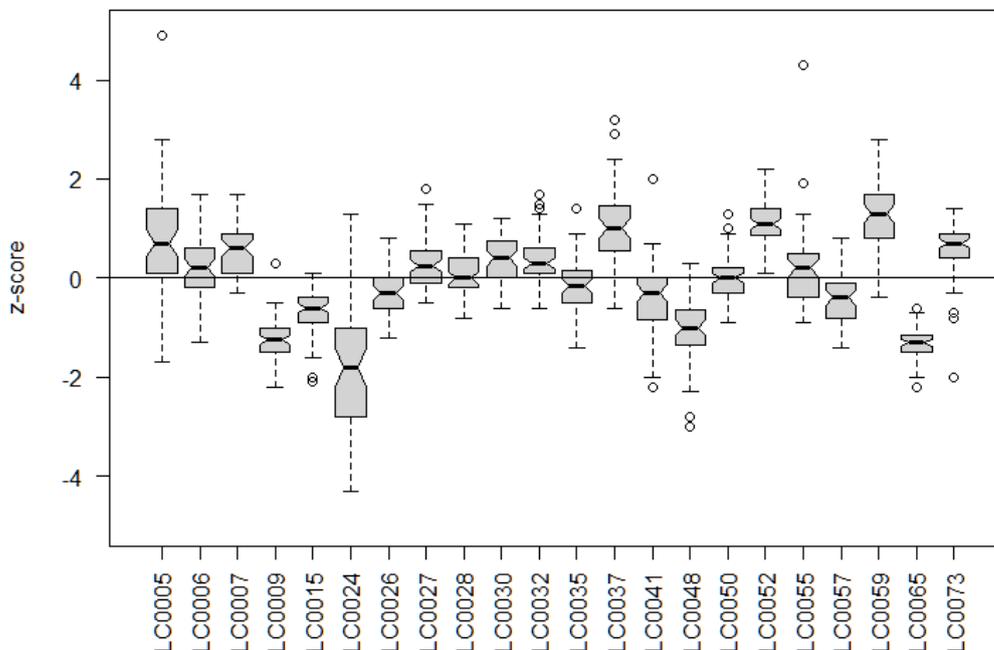
Bei der Beurteilung der Kandidatverfahren für die PM<sub>2.5</sub>-Fraktion erfüllen alle Verfahren die z-score Kriterien. An einzelnen Messtagen wird der z-score-Betrag von 2 überschritten. Die meisten Verfahren (z. B. LC0031, LC0011, LC0066) weisen positive wie negative Streuungen um den zugewiesenen Wert auf. Zwei Verfahren (LC0023 (Grimm EDM 180) und LC0069 (Horiba APDA 372 E)) weichen in der überwiegenden Anzahl der Tagesmittelwerte systematisch ab.

## 6.12 Vergleichende Übersicht – Boxplots

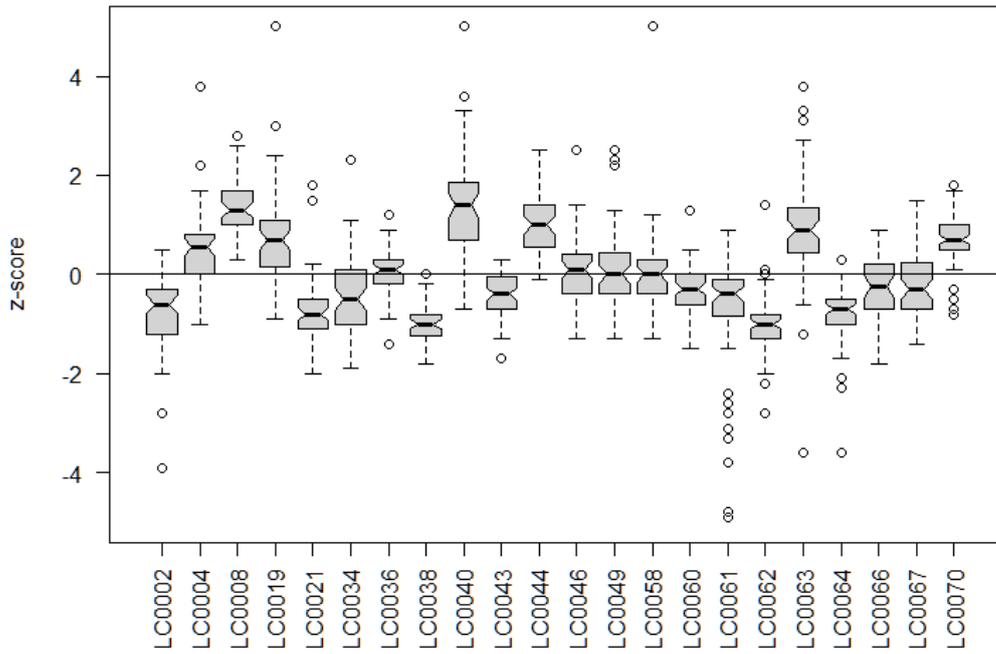
Um sich einen Überblick über die Lage der z-scores insgesamt zu machen, wurden die z-scores für jedes TN-Verfahren als sog. Boxplot nebeneinander dargestellt. Der Boxplot gibt neben der Lage des Median aller z-scores eines TN Auskunft über die Verteilung der z-scores.

Die Mittellinie markiert den Median der Daten, während oberer und unterer Rand der Box (des Rechtecks) das obere und untere Quartil der Daten anzeigt. Die Grenzen der Einkerbung der Box markieren den Vertrauensbereich des Median. Die Whisker (Linien) markieren die Grenzen des 1,5-fachen Interquartilsabstandes und sind somit ein Indikator für mögliche Ausreißer. Ausreißer werden als Punkte dargestellt.

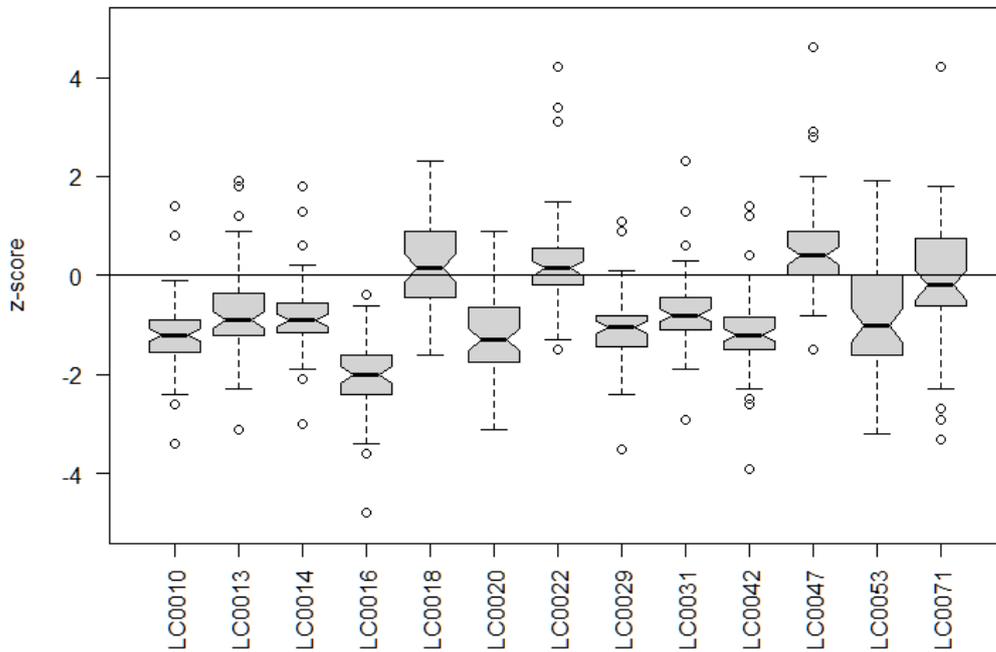
Der Boxplot ermöglicht somit einen vergleichenden Überblick über die Richtigkeit, Lage, Verteilung und Präzision der Daten. In den nachfolgenden Abbildungen 43 bis 46 sind die Boxplots sowohl für die gravimetrischen Referenzverfahren als auch für die Kandidatverfahren dargestellt.



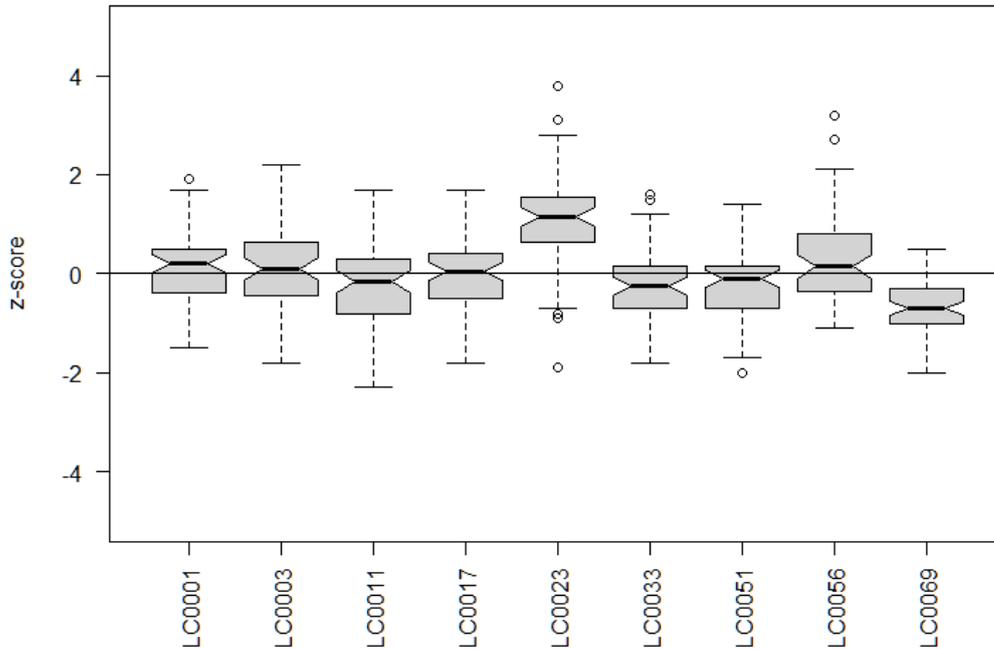
**Abbildung 43:** Boxplot der z-scores aller Messwerte des gravimetrischen Referenzverfahrens für die Fraktion PM<sub>10</sub>



**Abbildung 44:** Boxplot der z-scores aller Messwerte des gravimetrischen Referenzverfahrens für die Fraktion PM<sub>2.5</sub>



**Abbildung 45:** Boxplot der z-scores aller Messwerte der kontinuierlich messenden Kandidatverfahren für die Fraktion PM<sub>10</sub>



**Abbildung 46:** Boxplot der z-scores aller Messwerte der kontinuierlich messenden Kandidatverfahren für die Fraktion PM<sub>2.5</sub>

### 6.13 E<sub>n</sub>-scores

Die Ermittlung der Messunsicherheit und die Angabe der erweiterten Messunsicherheit zu jedem Messergebnis sind Bestandteil der europäischen Richtlinien zur Bestimmung der Staubfraktionen PM<sub>10</sub> und PM<sub>2.5</sub>. Die Messunsicherheiten der TN wurden daher ebenfalls abgefragt, erfasst und, wo sie vorlagen, bewertet. Für die Beurteilung der Unsicherheit des Messwertes wird die sog. E<sub>n</sub>-Zahl berechnet:

$$E_n = \frac{x - x_{pt}}{\sqrt{U_x^2 + U(x_{pt})^2}}$$

x      Konzentration des TN

x<sub>pt</sub>    zugewiesener Wert (Sollwert)

U<sub>x</sub>    erweiterte Unsicherheit des TN-Wertes

U(x<sub>pt</sub>) erweiterte Unsicherheit des zugewiesenen Wertes (Sollwert)

Da zur Berechnung der E<sub>n</sub>-scores erweiterte Unsicherheiten verwendet werden, ist hier die Grenze von 1 für kritische Werte üblich. Die Abbildungen Abbildung 197 bis Abbildung 200 im Anhang zeigen die berechneten E<sub>n</sub>-Zahlen der teilnehmenden Verfahren. E<sub>n</sub>-Zahlen über |1| werden mit roten Dreiecken dargestellt, Werte unter einem Betrag von 1 als blaue Dreiecke. E<sub>n</sub>-Zahlen beinhalten neben der Abweichung vom zugewiesenen Wert zusätzlich auch die Beurteilung der Messunsicherheit der TN. Somit sind sie allein wenig aussagekräftig und mit

Vorsicht zu interpretieren. Sie gehen daher auch nicht in die Bewertung des Ringversuchs ein. Die E<sub>n</sub>-Zahlen dienen jedoch zur Orientierung, ob die Angabe der Messunsicherheit und die zu Grunde liegende Messunsicherheitsberechnung realistisch ist.

## 6.14 Fragen und Antworten

In Kapitel 6.4 in Abbildung 12 sind die Fragen erkennbar, die die TN zusätzlich beantworten sollten. Die Antworten der TN lassen sich wie folgt zusammenfassen.

**Tabelle 10:** Zusammenfassung der Antworten der Ringversuchs-TN

Frage	Antwort
Akkreditierung	Ja 60 %; Nein 40 %
Volumenstromkalibrierung	Ja 96,26 %; Nein 3,74 %
Baujahr	Bis 1 J. 38 %; 1-9 J. 38 % über 9 J. 24 %
Filtermaterial	GF 44,9 % QF 33,7 % Teflon 2,0 % Cellulose 2 %
kontinuierliches Messverfahren	Ja 27,8 % Nein oder keine Angabe 72,2 %
Feldgerät	Ja 76,9 %; Nein oder keine Angabe 23,1 %
Vorbefeuchtung der Filter	Ja 22,3 %; Nein oder keine Angabe 77,7 %
mittlere Wägeraumtemperatur	2 % lagen beim Mittel von 21,7°C (15 % keine Temperierung od.k.a.)
mittlere Feuchte im Wägeraum	95,1 % sind im Normbereich
Fettung der Prallplatten	Ja 85,7 %

## 6.15 Berechnung der Messunsicherheit

Die Formeln zur Berechnung der Messunsicherheit werden wie eingangs erwähnt durch die CEN TC 264 WG 15 im Rahmen der Aktualisierung der DIN EN 12341 (DIN EN 12341) überarbeitet. In den nachfolgenden Betrachtungen erfolgte die Berechnung der Messunsicherheit bereits nach der aktuellen Entwurfsversion (prEN 12341) der Norm.

$$u_c^2 = \left( \frac{u_m}{m_1 - m_2} \right)^2 + (u_f)^2 + \left( \frac{u_{bs}}{L} \right)^2$$

mit

$u_c$  Unsicherheit der Konzentration am Grenzwert in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$u_m$  kombinierte Unsicherheit der Staubmasse = 47  $\mu\text{g}$

$m_1$  Masse Filter belegt in  $\mu\text{g}$

$m_2$  Masse Filter leer in  $\mu\text{g}$

$u_f$  relative kombinierte Unsicherheit Probenahmevolumen 1,3 %

$u_{bs}$  Standardabweichung aus Doppelbestimmungen (between sampler uncertainty) in  $\mu\text{g}/\text{m}^3 = 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$

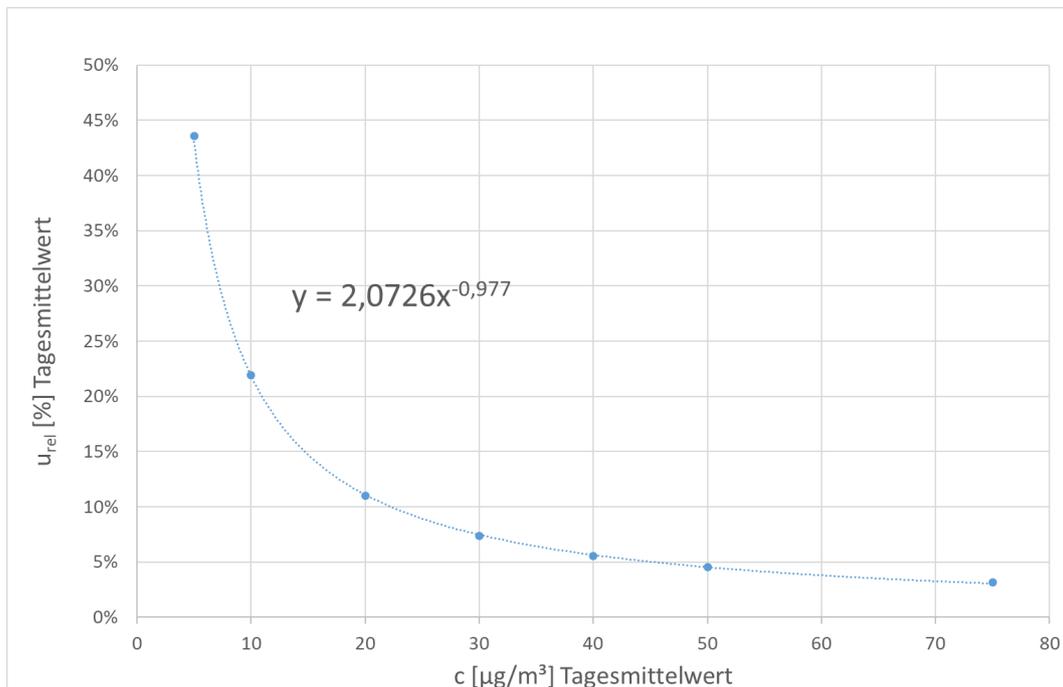
$L$  Tagesgrenzwert in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  für PM<sub>10</sub>; 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  für PM<sub>2,5</sub>)

Dieser neue Ansatz ermöglicht die Berechnung der kombinierten Unsicherheit für eine beliebige Konzentration des Tagesmittelwertes, wenn statt des Tagesgrenzwertes der jeweilige Wert der Konzentration verwendet wird. Weiterhin vermeidet dieser Ansatz die mehrfache Berücksichtigung (sog. doublecounting) jeweils pessimal ermittelter Einflussgrößen auf die Messunsicherheit. Die theoretische Forderung des GUM, alle Einflussgrößen zu randomisieren, lässt sich in der Praxis nicht immer experimentell realisieren. Der Term  $u_{BS}$  der Standardabweichung aus Doppelbestimmungen enthält alle zufällig verteilten Einflussgrößen auf die Unsicherheit der Konzentration. Die systematischen Anteile des Volumenstroms  $u_f$  und der Masse  $u_m$  enthalten die systematischen Anteile an der kombinierten Unsicherheit. Mit den Unsicherheiten der Einflussgrößen nach prEN 12341 berechnet sich für den Tagesmittelwert:

**Tabelle 11:** Kombinierte Unsicherheiten nach prEN 12341 für den Tageswert

c [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$u_c$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	u rel
5	2,18	43,6 %
10	2,19	21,9 %
20	2,20	11,0 %
30	2,21	7,4 %
40	2,23	5,6 %
50	2,26	4,5 %
75	2,36	3,1 %

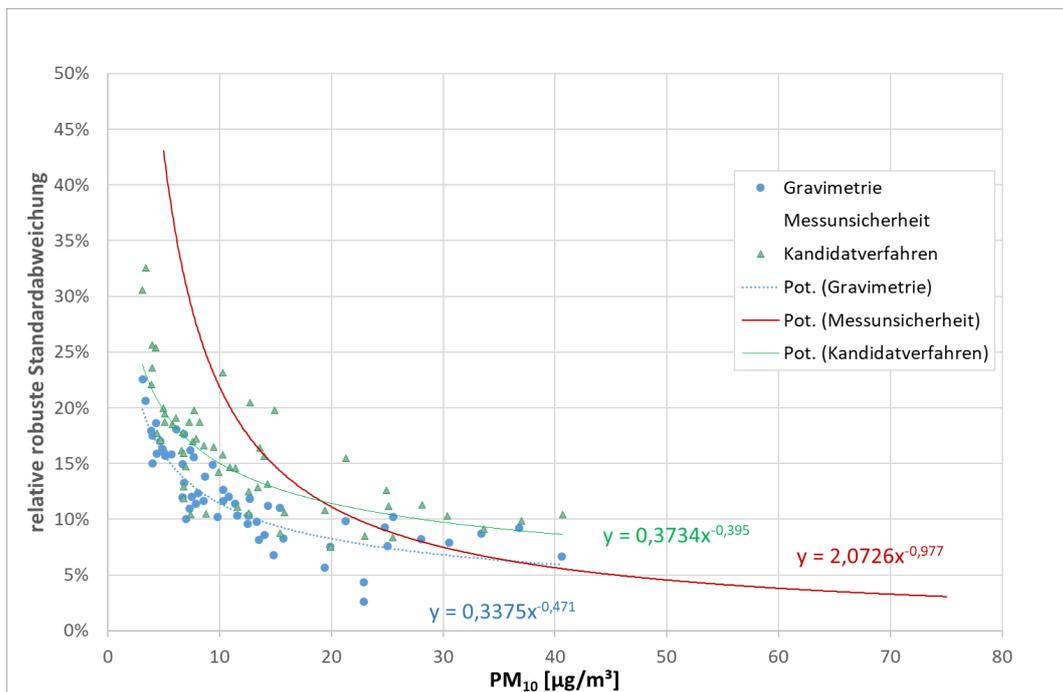
Die berechneten Werte aus Tabelle 11 sind in Abbildung 47 grafisch aufgetragen.



**Abbildung 47:** Kombinierte relative Standardunsicherheit des Tagesmittelwertes

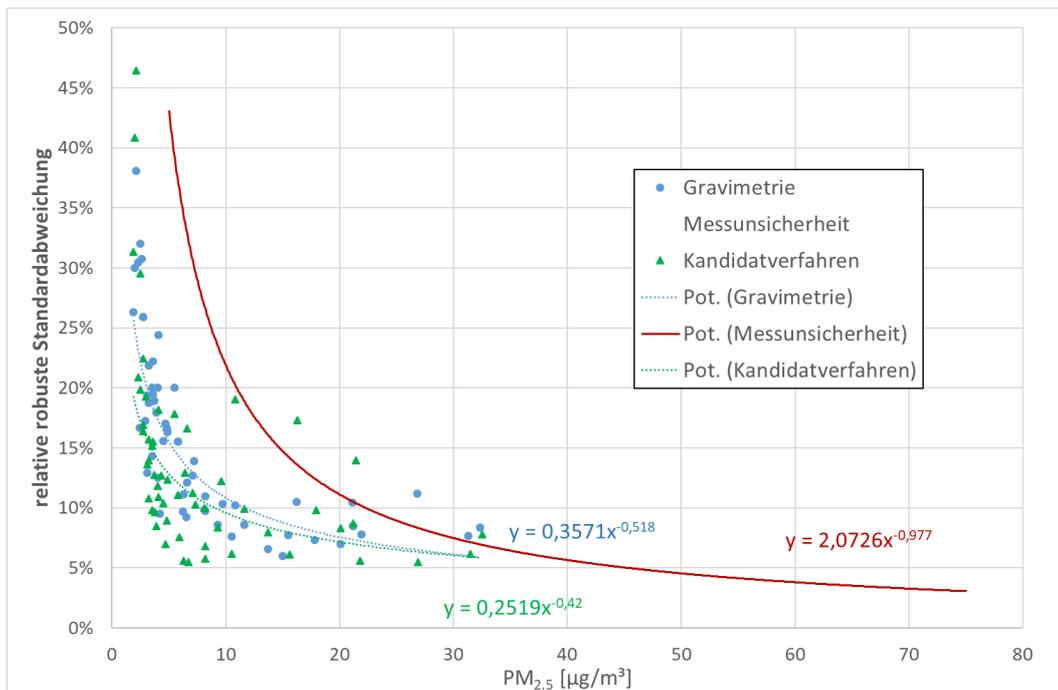
Vergleicht man die so berechneten relativen Unsicherheiten des Tagesmittelwertes aus Abbildung 47 mit den robust ermittelten Standardunsicherheiten der TN-Messwerte für PM<sub>10</sub> in Abbildung 48, so ergibt sich ein paralleler Verlauf. Für die PM<sub>10</sub>-Fraktion liegt die berechnete

theoretische relative Standardunsicherheit bei niedrigen Konzentrationen (unterhalb von 20 µg/m<sup>3</sup>) höher als die in der Praxis ermittelte robuste Standardabweichung der gravimetrischen Referenzverfahren in Abbildung 48, d. h. dass die Messunsicherheiten in der Praxis niedriger liegen als theoretisch berechnet. Eine Ursache liegt darin, dass für die theoretische Berechnung von einem konstanten Wert von 2 µg/m<sup>3</sup> für die Standardabweichung aus Doppelbestimmungen  $u_{BS}$  (between sampler uncertainty) ausgegangen wird. Dieser Wert wird von einigen TN durchaus unterschritten (z. B. für die TN LC0027 und LC0055 eines Messnetzes beträgt  $u_{BS} = 0,78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Da es sich bei den TN des STIMES-Arbeitskreises durchgehend um qualifizierte Laboratorien handelt, ist eine niedrigere Standardabweichung durchaus plausibel. Die Standardabweichungen der Kandidatverfahren- bzw. Äquivalenzverfahren sind deutlich höher als die des Referenzverfahrens.



**Abbildung 48:** Vergleich der robusten rel. Standardabweichung mit der berechneten Unsicherheit des PM<sub>10</sub>-Tagesmittelwertes

Einen ähnlichen Verlauf zeigt Abbildung 49 für die PM<sub>2,5</sub>-Tagesmittelwerte. Auch hier liegen die in der Praxis bei niedrigen Konzentrationen (unterhalb von 20 µg/m<sup>3</sup>) ermittelten Standardunsicherheiten unter den theoretisch berechneten. Die Standardunsicherheiten für die Kandidatverfahren liegen bei PM<sub>2,5</sub> teilweise sogar unter den Standardunsicherheiten des Referenzverfahrens. Allerdings ist die Streuung bei den Kandidatverfahren höher.



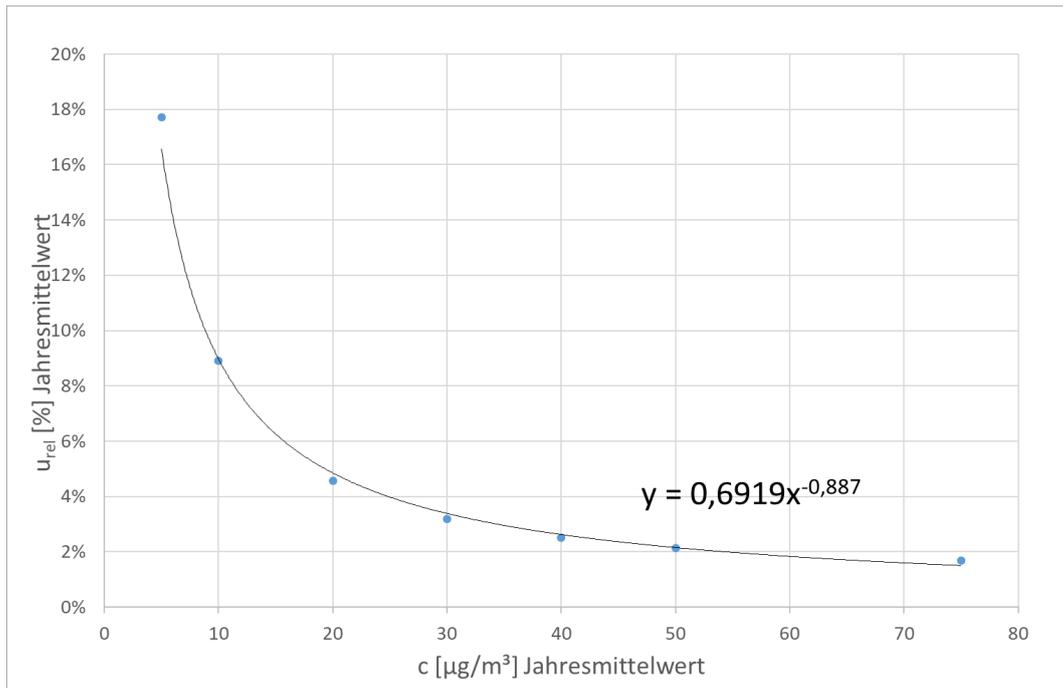
**Abbildung 49:** Vergleich der robusten rel. Standardabweichung mit der berechneten Unsicherheit des PM<sub>2.5</sub>-Tagesmittelwertes

Für die Berechnung des Jahresmittelwertes können die zufälligen Anteile, also  $u_{BS}$ , durch die Anzahl der Einzelwerte dividiert werden:

$$u_c^2 = \left( \frac{u_m}{m_1 - m_2} \right)^2 + (u_f)^2 + \left[ \left( \frac{u_{BS}}{L} \right)^2 \frac{1}{365 \times 0,9} \right]$$

L Jahresgrenzwert in µg/m<sup>3</sup> (40 µg/m<sup>3</sup> für PM<sub>10</sub>; 20 µg/m<sup>3</sup> für PM<sub>2.5</sub>)

Die grafische Darstellung der so berechneten Standardunsicherheit für verschiedene Jahresmittelwerte ist in Abbildung 50 dargestellt. Die berechneten Unsicherheiten für die Jahresmittelwerte liegen somit niedriger als die der Tagesmittelwerte für die gleiche Konzentration.



**Abbildung 50:** Kombinierte relative Standardunsicherheit des Jahresmittelwertes

## **7 Einflussfaktoren Gravimetrie**

### **7.1 Vergleich von gekühlten und ungekühlten Probenahmegeräten**

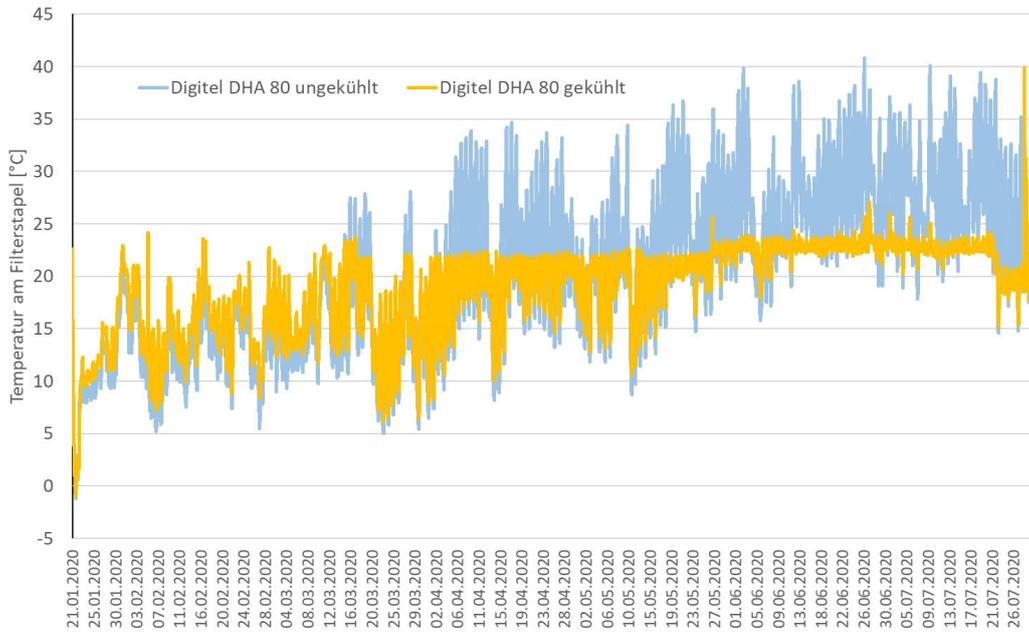
Die Frage, ob eine Kühlung der Filter unmittelbar nach der Probenahme notwendig ist, wird in der Normungsarbeit der CEN TC 264 WG 15 immer wieder gestellt. Einerseits sollen flüchtige Verbindungen nach der Probenahme nicht durch hohe Temperaturen vom Filter verschwinden – und damit zu Masseverlusten führen, andererseits sind zusätzliche Effekte wie z. B. Kondensationseffekte durch die Kühlung ebenfalls zu vermeiden.

Bisherige Vergleichsmessungen konnten die Frage nach Verlusten flüchtiger Verbindungen nach der Probenahme von den bereits belegten Filtern aufgrund der Lagerung im Gerät nicht eindeutig beantworten. Daher sollte im Rahmen des STIMES-Ringversuchs diese Frage nochmals untersucht werden. Es zeigte sich, dass baugleiche Geräte mit und ohne Kühlung anteilig relativ gleichmäßig im Ringversuch vertreten waren (siehe Tabelle 4).

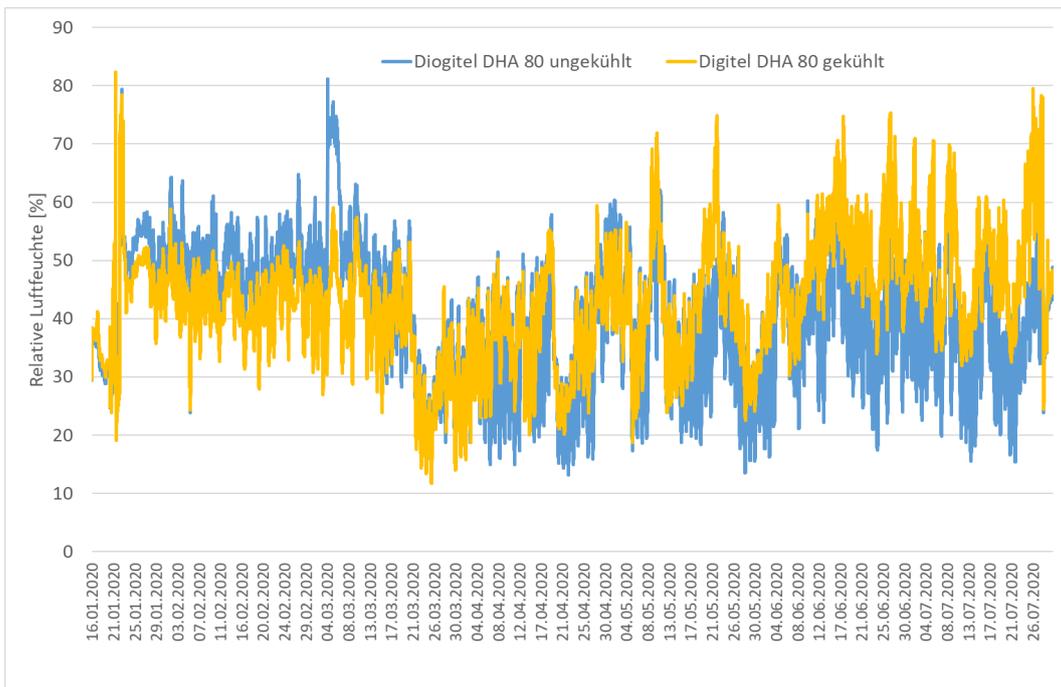
Nach Ablauf des Ringversuches war die Fortführung der Vergleichsmessungen zu gekühlten und ungekühlten Probenahmegeräten von einigen dieser TN fest geplant. Durch die Regelungen aufgrund der Covid-19-Pandemie mussten jedoch fast alle TN die Messungen nach dem Ringversuchszeitraum beenden. Das LANUV war als einziger TN in der Lage über den gesamten Zeitraum bis Ende Juli Daten für den Vergleich gekühlt/ungekühlt zu erheben.

Das LANUV hat am Ringversuch mit je einem gekühlten und ungekühlten Gerät pro Schwebstaubfraktion teilgenommen. Zur Erfassung der PM<sub>10</sub>-Fraktion werden im LANUV routinemäßig sogenannte High-Volume-Sampler vom Typ Digital DHA 80 mit Quarzfaserfilter eingesetzt, da auch Staubinhaltsstoffe im PM<sub>10</sub> gemessen werden. Im PM<sub>2.5</sub> werden keine Inhaltsstoffe gemessen, daher kommen für die PM<sub>2.5</sub>-Fraktion sogenannte Low-Volume-Sampler vom Typ Leckel SEQ 47/50 mit Glasfaserfiltern zum Einsatz.

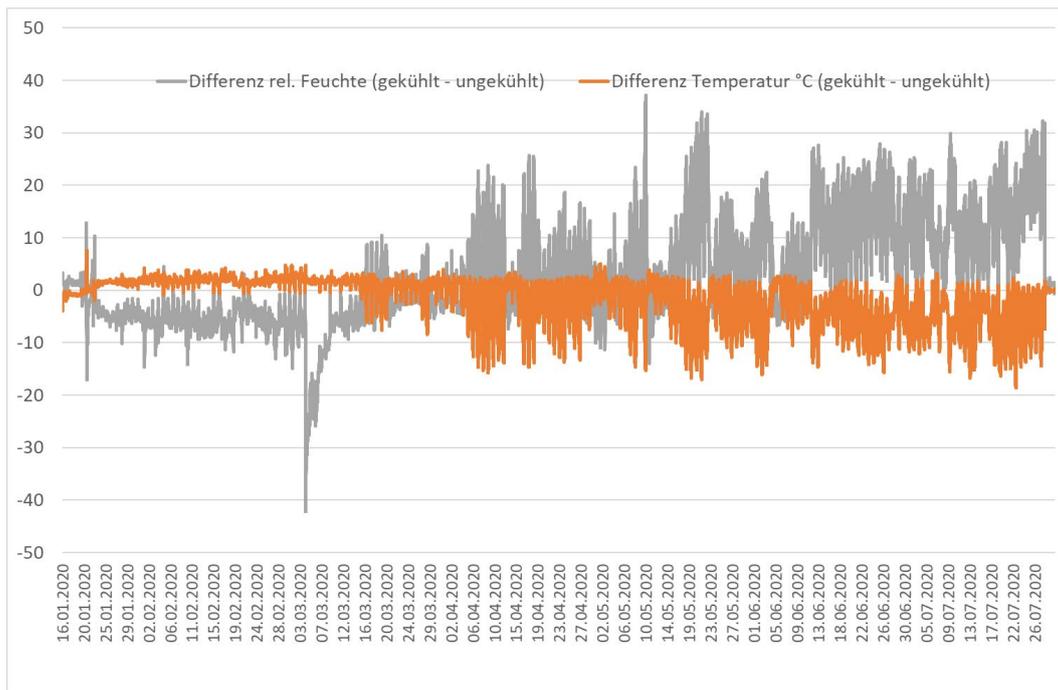
Für diese Sonderauswertung hatte das LANUV die Probenahmegeräte zusätzlich mit Miniaturdatenloggern zur Erfassung der Temperaturen und der Feuchten am Filterstapel ausgestattet. In Abbildung 51 bis 53 sind die Ergebnisse der Datenlogger für die Temperatur, die Luftfeuchte so wie die Differenz (ungekühlt – gekühlt) dieser beiden Größen für die Digital-Geräte gezeigt.



**Abbildung 51:** Verlauf der Temperaturmittelwerte, die alle 15 min gemittelt von den Temperatur-Loggern in den beiden Digital-Geräten aufgezeichnet wurden



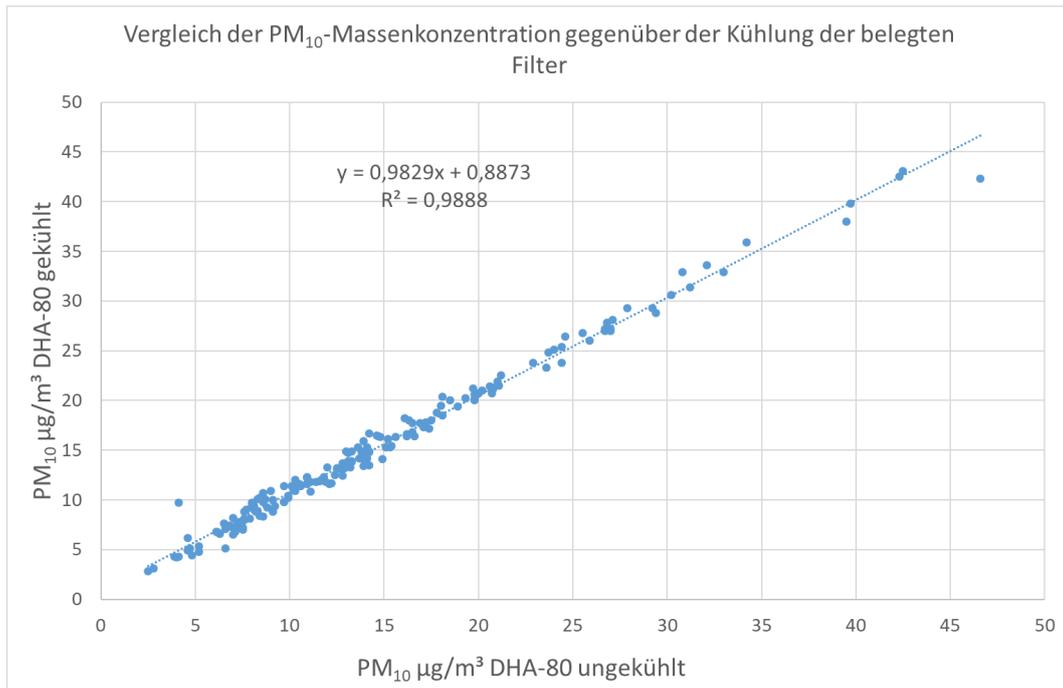
**Abbildung 52:** Verlauf der Mittelwerte der relativen Luftfeuchte, die alle 15 min gemittelt von den Loggern für die relative Luftfeuchte in den beiden Digital-Geräten aufgezeichnet wurden



**Abbildung 53:** Differenz (gekühlt - ungekühlt) der Datenlogger für die Temperatur und die relative Luftfeuchte

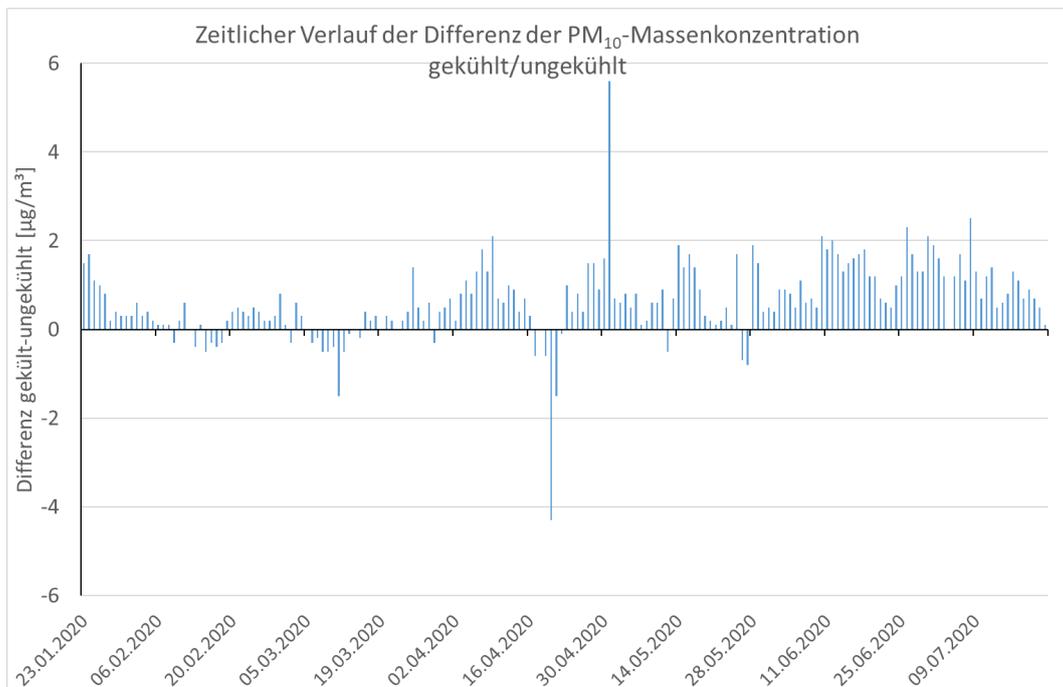
Abbildung 51 zeigt deutlich, dass die Kühlung gut funktioniert hat. Bis etwa Anfang April ist die Kühlung nur selten aktiv, es gibt kaum Unterschiede in der Temperaturaufzeichnung (siehe auch Abbildung 53). Während die Temperaturmittelwerte im ungekühlten Gerät danach bis zu ca. 40 °C erreichen, liegen die Temperaturmittelwerte im gekühlten Gerät relativ konstant zwischen 22 und 23 °C. Bei der relativen Luftfeuchte laufen die Geräte bis etwa Anfang April ebenfalls weitgehend parallel (siehe Abbildung 52 und Abbildung 53). Danach nimmt die relative Luftfeuchte im gekühlten Gerät im Vergleich zum ungekühlten Gerät deutlich zu. Die Datenlogger für die SEQ-Geräte ergeben ein ähnliches Bild. Auch beim SEQ-Gerät hat die Kühlung gut funktioniert. Die Differenzen bei Temperatur und relativer Luftfeuchte sind tendenziell etwas größer als beim Digital-Gerät.

Die Auswertungen für die PM<sub>10</sub>-Konzentrationen ergeben folgendes Bild: In Abbildung 54 wurden zunächst die PM<sub>10</sub>-Konzentrationen für das gekühlte Digital gegen das ungekühlte aufgetragen. Aus der Abbildung lässt sich zunächst einmal kein signifikanter Unterschied gekühltes/ungekühltes Gerät herauslesen. Lediglich ein geringer Achsenabschnitt von 0,9 µg/m<sup>3</sup> ist zu verzeichnen.



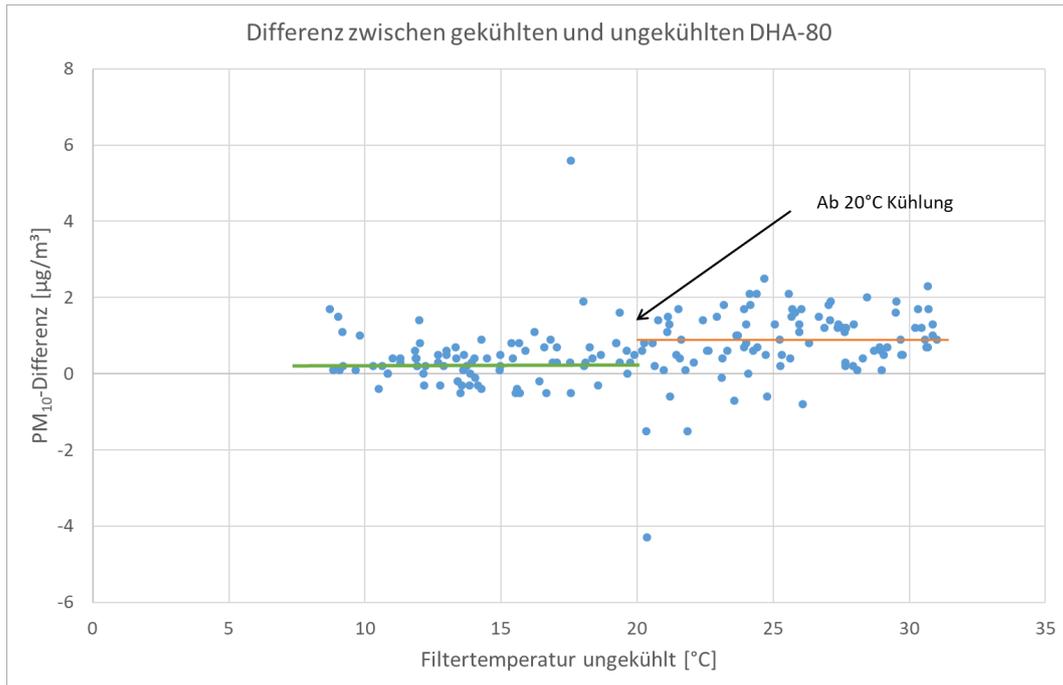
**Abbildung 54:** Vergleich der PM<sub>10</sub>-Konzentration von gekühlten gegen ungekühlte Digital DHA 80 Probenahmegerät

In einem zweiten Schritt wurde nun die Differenz der Sammler gegen die Zeit aufgetragen (siehe Abbildung 55). Im Zeitraum des eigentlichen Ringversuches bis zum 18.03. lassen sich Zeiträume mit Mehr- wie auch Minderbefunden des gekühlten Sammlers beobachten. Im Gegensatz hierzu sind insbesondere im Sommerzeitraum mit Außentemperaturen (siehe Abbildung 7) von bis zu 26,5 °C mittlerer Tagestemperatur im Juli, nur noch Mehrbefunde der Schwebstaubkonzentration mit dem am Filterstapel gekühlten Sammlers zu beobachten.



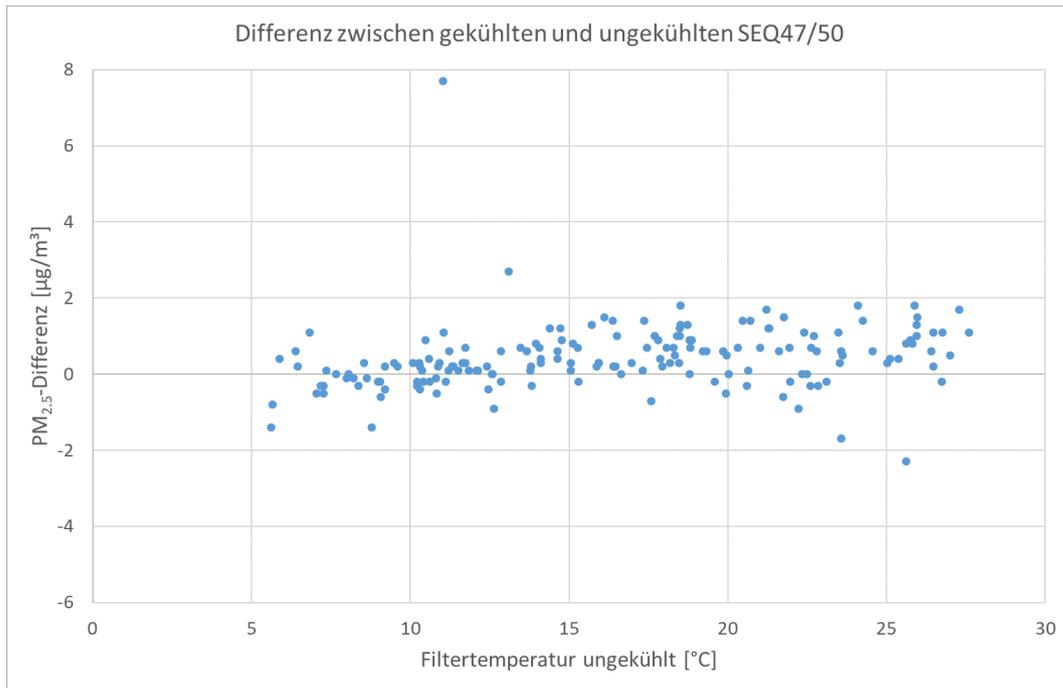
**Abbildung 55:** Zeitlicher Verlauf der Konzentrationsdifferenz von gekühlten und ungekühlten Digital DHA 80 Probenahmegerät für die PM<sub>10</sub>-Fraktion

Die Kühlung des Digital DHA 80 wird mittels Peltier-Elementen realisiert. Sie wird ab einer Filterstapeltemperatur von  $> 20^{\circ}\text{C}$  eingeschaltet, bis die Temperatur wieder die  $20^{\circ}\text{C}$ -Marke unterschreitet. Ab Anfang April überschreitet die Filterstapeltemperatur (Tagesmittel) im ungekühlten Gerät die  $20^{\circ}\text{C}$ . Dies passt zum Verlauf in Abbildung 55. Der Verlauf der Differenz der Sammler in Abhängigkeit von der Temperatur am Filterstapel ist in Abbildung 56 aufgetragen. Mit Einschalten der Kühlung kommt es zu einer erhöhten Differenz zwischen den Sammlern. Im Zeitraum von Januar bis Ende März beträgt die mittlere Differenz der Tagesmittelwerte ca.  $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Mit Betrieb der Filterstapelkühlung von April bis Juli steigt diese sprunghaft auf eine Konzentration von  $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{PM}_{10}$  an.



**Abbildung 56:** Auftragung der PM<sub>10</sub>-Konzentrationsdifferenz (gekühlt – ungekühlt) gegen die Filterstapeltemperatur des ungekühlten Digital DHA 80

Beim SEQ 47/50 wird der Filterstapel auf eine Temperatur von  $< 23^{\circ}\text{C}$  gehalten. Laut Herstellerangaben funktioniert diese Regelung bis zu einer Außentemperatur von  $35^{\circ}\text{C}$ . In Abbildung 57 ist die Differenz der PM<sub>2,5</sub>-Konzentration gegen die Filterstapeltemperatur aufgetragen. Beim SEQ 47/50 ist kein sprunghafter Anstieg der Differenzen zu beobachten. Es lässt sich aber auch hier ein Anstieg der Differenzen ablesen. Im Zeitraum von Januar bis Ende März beträgt die mittlere Differenz der Tagesmittelwerte ca.  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Mit Betrieb der Filterstapelkühlung von April bis Juli erhöht sich diese Differenz im Mittel auf eine Konzentration von  $0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{PM}_{2,5}$ .



**Abbildung 57:** Verlauf der PM<sub>2.5</sub>-Konzentrationsdifferenz des Probenahmeegerätes SEQ 47/50 gegen die Temperatur am ungekühlten Filterstapel

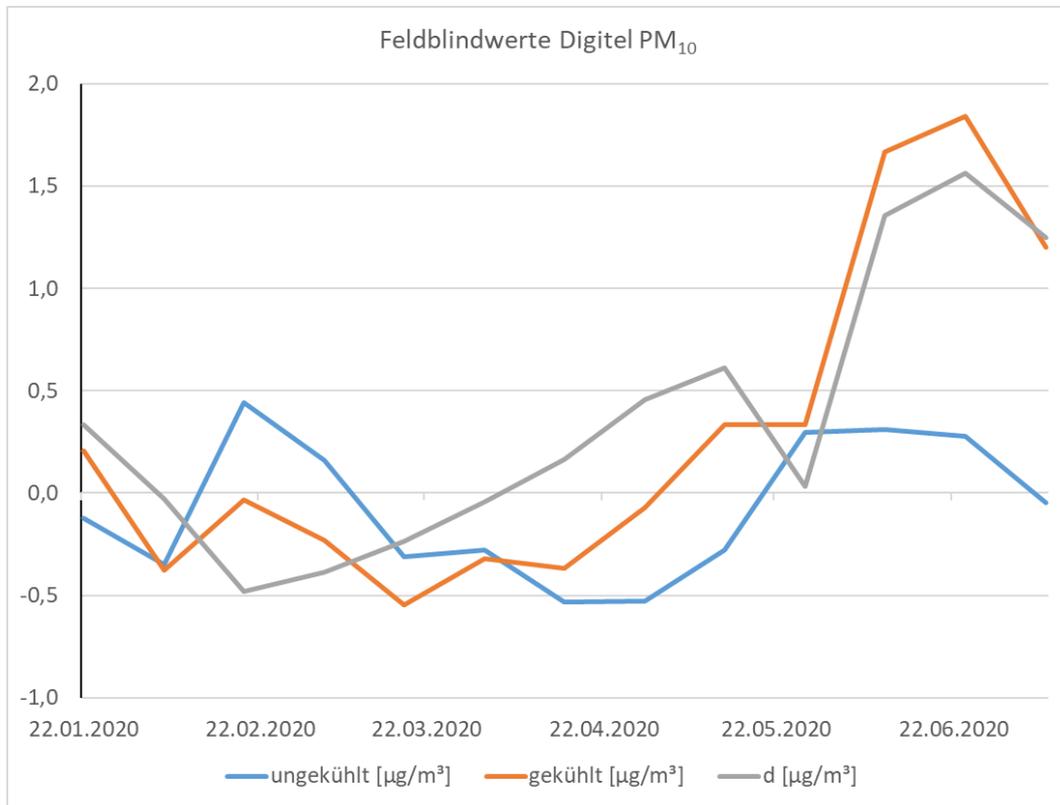
Zur Erklärung der Differenzen zwischen gekühlt und ungekühlt wird im nächsten Schritt das Filtermaterial betrachtet. Die Filter werden vor und nach der Probenahme mindestens für 48 Stunden bei  $20\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$  und 45 % bis 50 % relativer Feuchte konditioniert und dann jeweils gewogen. Aus der Differenz dieser Wägungen wird die Masse des Schwebstaubes berechnet. Die Konditionierung soll die immer gleiche Lage des Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichtes des Wasserdampfes mit Filtermaterial und der Masse des abgeschiedenen Schwebstaubes bewirken.

Zur Messung der PM<sub>2.5</sub>-Fraktion werden Glasfaserfilter verwendet. Die Fasern werden mit einem organischen Bindemittel und durch Adhäsionskräfte zusammengehalten. Anders sieht die Situation bei der Verwendung der Quarzfaserfilter bei der PM<sub>10</sub>-Bestimmung aus. Da neben der Bestimmung der Partikelmasse auch Inhaltsstoffe bestimmt werden sollen, wird keinerlei Bindemittel verwendet. Die Filter bestehen aus reiner Quarzfaser, also aus Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>) und werden bei wesentlich höheren Temperaturen thermisch behandelt (Glühen). Diese thermische Behandlung führt vermehrt zur Bildung von nicht ungesättigten Stellen an der Oberfläche der Quarzfaser (sog. „aktive Zentren“).

Eine Annahme ist, dass es durch das Glühen der Filter bzw. der Fasern beim Produktionsprozess zur Ausbildung einer Adsorptionshysterese kommt. Durch die Kühlung der Filter kommt es zur Kondensation von Wasserdampf am Filterstapel. Erst durch diese hohen Feuchten werden die aktiven Zentren an der Oberfläche der Faser abgesättigt. Bei der anschließenden erneuten Konditionierung im Wägeraum bei  $47,5\% \pm 2,5\%$  relativer Feuchte wird durch die Adsorptionshysterese nicht mehr die gleiche Oberflächenbeladung mit Wassermolekülen wie bei der Einwaage erzielt. Ein Teil des Wassers verbleibt auf der Filteroberfläche und führt so zu einer Massenzunahme.

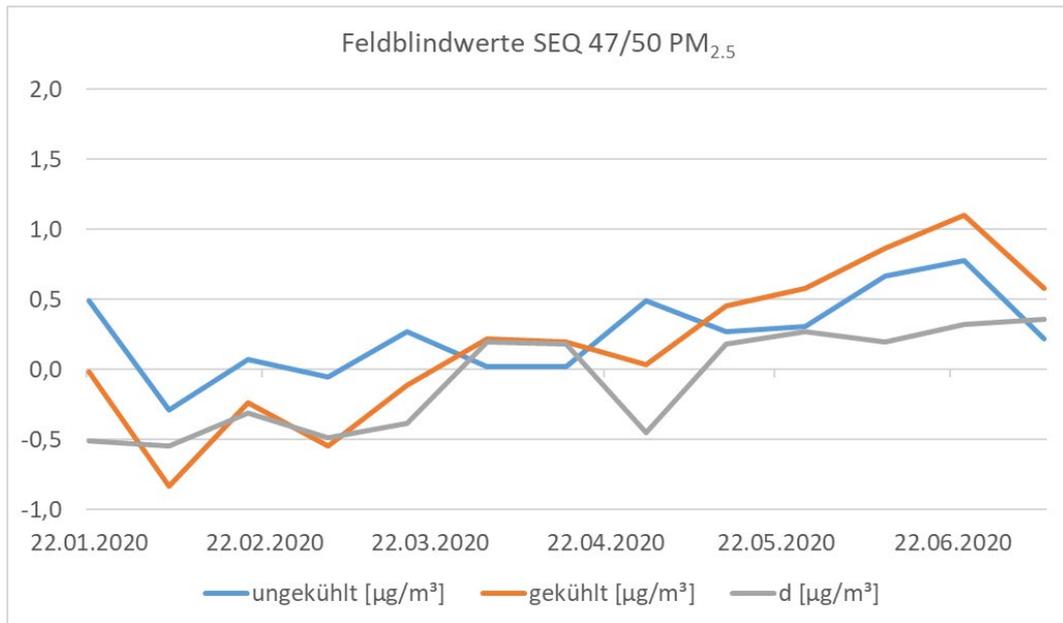
### 7.1.1 Feldblindwerte

Wenn diese These stimmt, so müsste sich ein solcher Effekt auch bei Filtern zeigen, die gar nicht belegt wurden. Im Filterstapel wird zusätzlich ein Filter eingelegt, der als Blindwert dient und nicht beprobt wird, aber ansonsten alle Schritte der Probenahme und Analyse durchläuft. Bei jedem 14-tägigen Wechsel wurde jeweils ein Blindwertfilter mit eingelegt.



**Abbildung 58:** Zeitlicher Verlauf der Differenz der Massenkonzentration der Feldblindwerte der Quarzfaserfilter für die PM<sub>10</sub>-Fraktion

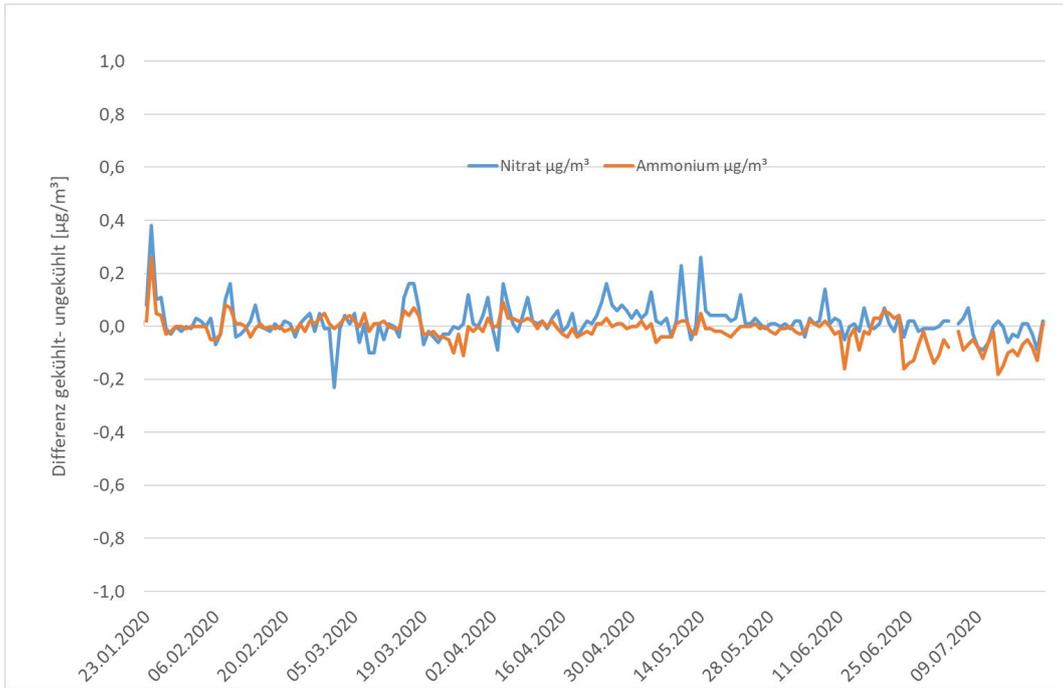
In der Abbildung 58 ist der zeitliche Verlauf der Feldblindwerte in Einheiten der nominellen (unter Annahme des Probenahmevolumens von 720 m<sup>3</sup>) Konzentration abgebildet. Auch sie steigt ab April an und beträgt im Zeitraum April bis Juli 0,7 µg/m<sup>3</sup> im Vergleich zu - 0,2 µg/m<sup>3</sup> im Zeitraum bis Ende März (ohne Kühlung). Dies passt zur Differenz in Abbildung 56. Bei den Feldblindwerten der Glasfaserfilter wurde ein Probenahmevolumen von 55,17 m<sup>3</sup> zu Grunde gelegt. Der Verlauf der Konzentrationen in Abbildung 59 ist ebenfalls plausibel. Der Mittelwert der Feldblindwerte im Zeitraum April bis Juli liegt bei 0,2 µg/m<sup>3</sup>. Im Vergleich hierzu liegt der Mittelwert der Feldblindwerte im Zeitraum bis Ende März (ohne Kühlung) bei -0,5 µg/m<sup>3</sup>. Auch diese Zahl passt zur Zunahme der Masse im gekühlten Probenahmegerät.



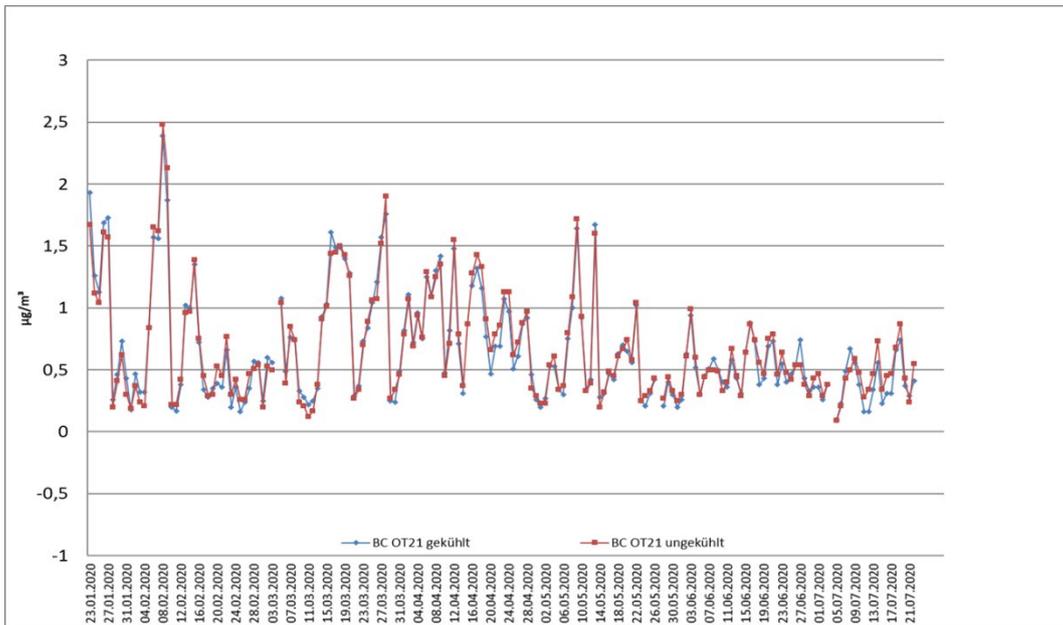
**Abbildung 59:** Zeitlicher Verlauf der Differenz der Massenkonzentration der Feldblindwerte der Glasfaserfilter für die PM<sub>2.5</sub>-Fraktion

### 7.1.2 Inhaltsstoffanalytik

Eine weitere These für die Massendifferenz zwischen gekühlten und ungekühlten Geräten ist der Verlust von leichtflüchtigen Substanzen. In der Literatur (Ashbaugh und Eldred 2004) wird der Verlust von Nitrat auf Filtermaterialien beschrieben. Hierbei handelt es sich jedoch um Verluste von Filtern eines kontinuierlich arbeitenden Kandidatverfahrens, des sog. TEOM. Um dies zu überprüfen, wurden während des Ringversuchs Filter der PM<sub>10</sub>-Fraktion für beide Probenahmegeräte (gekühlt und ungekühlt) mit der Ionenchromatographie auf die Gehalte der wasserlöslichen Ionen hin untersucht. Wie Abbildung 60 zu entnehmen ist, finden sich keinerlei signifikante Unterschiede in den Konzentrationen des Nitrat-Anions und des Ammonium-Kations. Die Differenzen sind stets kleiner als 0,1 µg/m<sup>3</sup>. Auch die Messung von Black Carbon (BC) gibt keine Hinweise auf Verluste (siehe Abbildung 61). Dies stützt die in den vorigen Kapiteln aufgestellte These, dass die Massendifferenz zwischen gekühlten und ungekühlten Geräten durch die Aufnahme von Kondenswasser im gekühlten Gerät resultiert und nicht im Verlust von flüchtigen Substanzen im ungekühlten Gerät begründet ist.



**Abbildung 60:** Verlauf der Differenz der Konzentration der Nitrat- und Ammonium-Konzentration für gekühlte und ungekühlte Geräte



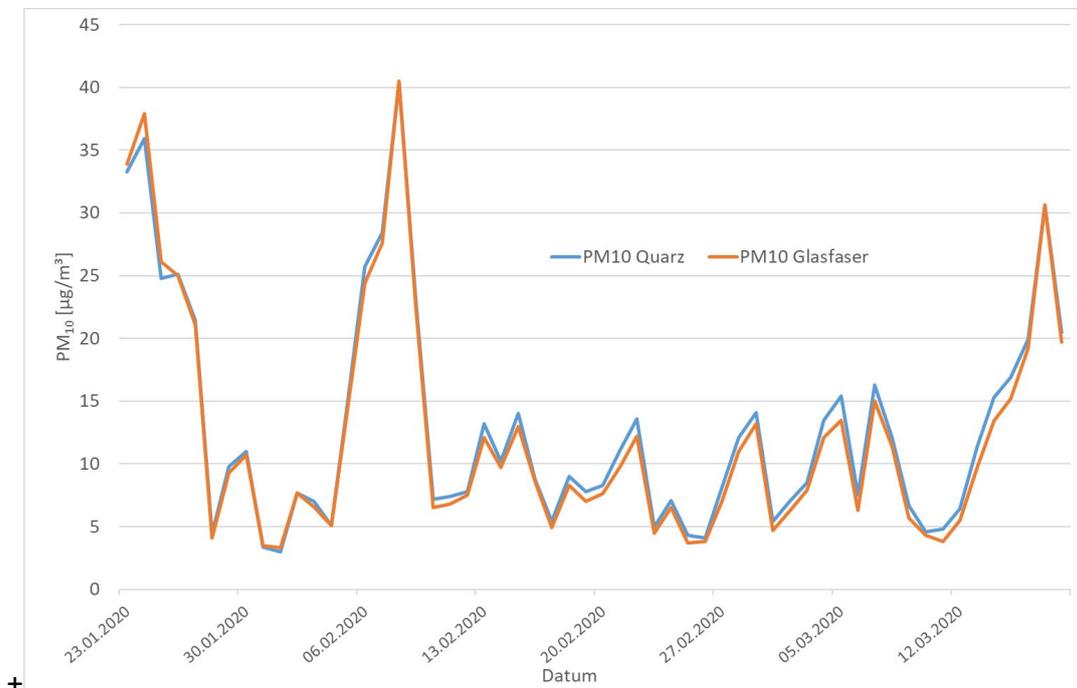
**Abbildung 61:** Verlauf der BC-Konzentration

Zusammenfassend lässt sich kein Verlust von flüchtigen Verbindungen des Schwebstaubs bei der ungekühlten Lagerung der Filter im Gerät feststellen. Mehrbefunde bei der Kühlung der belegten Filter im Gerät werden mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die Anlagerung zusätzlichen Wasserdampfes an das Filtermaterial verursacht. Eine Kühlung der belegten Filter im Probenahmegerät bedingt also bei den typischen Außenluftbedingungen in Deutschland keine Vorteile gegenüber Probenahmegeräten ohne eine Kühlung des Filterstapels.

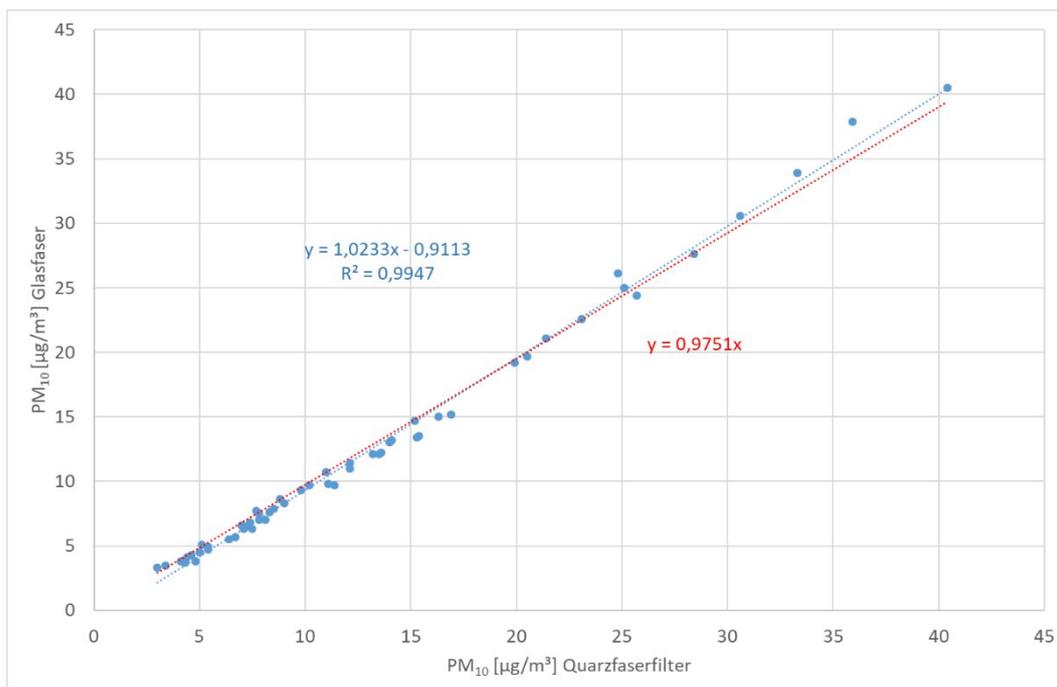
## 7.2 Einfluss des Filtermaterials

Im Rahmen dieses Ringversuches sollte auch der Einfluss des Filtermaterials auf das Messergebnis der Gravimetrie betrachtet werden. Hierzu wurden die TN nach den von ihnen verwendeten Filtermaterialien befragt. Die Filter wurden dann in Quarz- und Glasfasermaterial gruppiert. Für beide Filterarten wurde für jeden Messtag und für beide untersuchten Staubfraktionen jeweils ein separater robuster Mittelwert (siehe 6.8) berechnet. Der zeitliche Verlauf für die PM<sub>10</sub>-Fraktion ist in Abbildung 62 dargestellt. Es zeigt sich ein paralleler Verlauf mit zeitweilig geringen Mehrbefunden bei der Verwendung von Quarzfaserfiltern.

Dies wird in der Auftragung der Konzentrationen gegeneinander (siehe Abbildung 63) ebenfalls sichtbar. Die Glasfaserfilter liefern etwa 2,5 % (oder durchschnittlich 0,6 µg/m<sup>3</sup>) niedrigere Konzentrationen als die Quarzfaserfilter. Dieser Unterschied ist jedoch statistisch nicht signifikant (auf 95 % Signifikanzniveau), wie die Ergebnisse des t-Test in Tabelle 12 belegen. Der berechnete Wert liegt jeweils deutlich unter dem kritischen Wert in der Tabelle.



**Abbildung 62:** Zeitlicher Verlauf der robusten Mittelwerte in Abhängigkeit vom Filtermaterial für die PM<sub>10</sub>-Fraktion

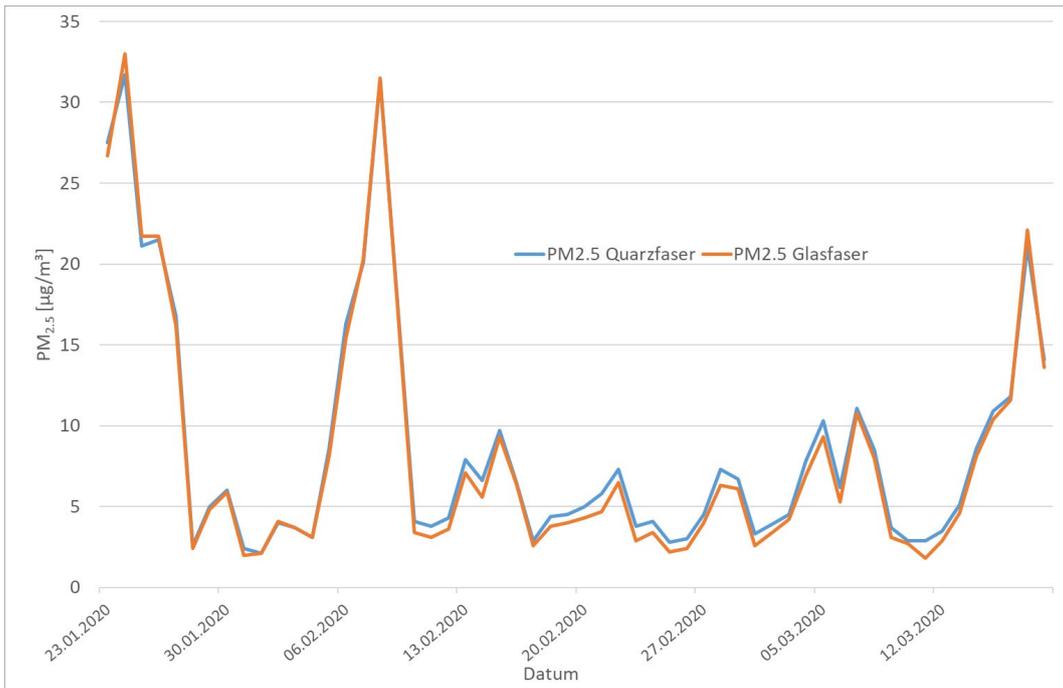


**Abbildung 63:** Vergleich der robusten PM<sub>10</sub>-Mittelwerte in Abhängigkeit vom Filtermaterial

**Tabelle 12:** Zweistichproben t-Test unter der Annahme unterschiedlicher Varianzen in Abhängigkeit vom Filtermaterial für die PM<sub>10</sub>-Fraktion

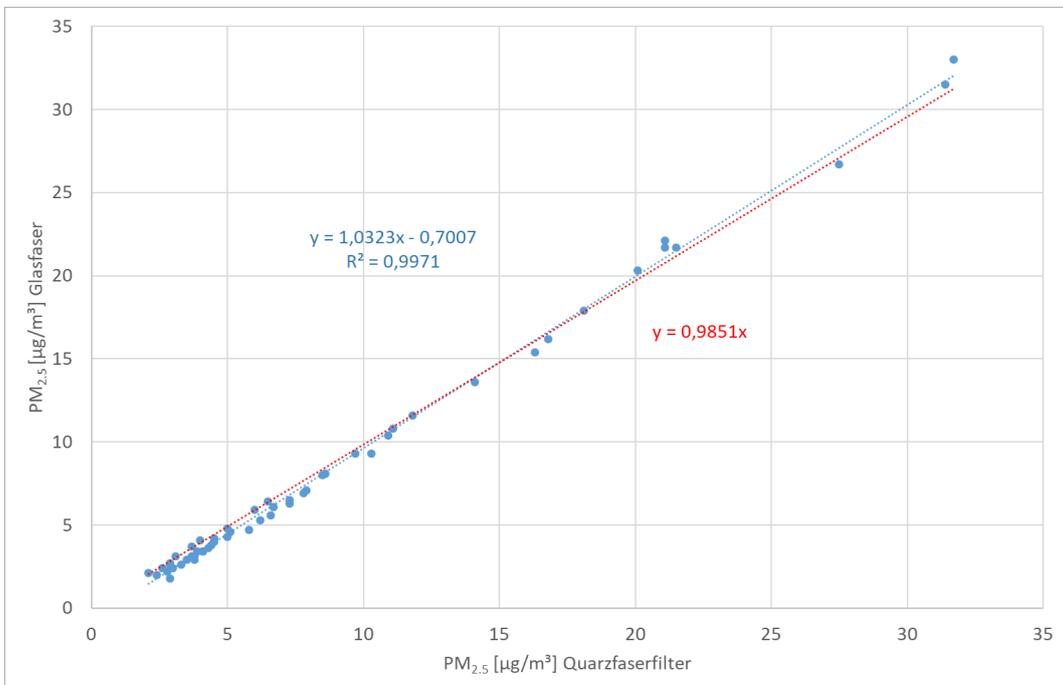
	<b>PM<sub>10</sub> Quarzfaser</b>	<b>PM<sub>10</sub> Glasfaser</b>
Mittelwert	12,9678571	12,3589286
Varianz	78,168039	82,2908279
Beobachtungen	56	56
Hypothetische Differenz der Mittelwerte	0	
Freiheitsgrade (df)	110	
t-Statistik	0,35973153	
P(T<=t) einseitig	0,35986881	
Kritischer t-Wert bei einseitigem t-Test	1,65882419	
P(T<=t) zweiseitig	0,71973762	
Kritischer t-Wert bei zweiseitigem t-Test	1,98176528	

Für die PM<sub>2.5</sub>-Fraktion ist der zeitliche Verlauf der Konzentrationen in Abbildung 64 aufgetragen. Wie schon bei der PM<sub>10</sub>-Fraktion ist der Verlauf der Konzentrationen parallel. Im Zeitraum von Mitte Februar bis Mitte März lassen sich Mehrbefunde bei den verwendeten Quarzfaserfiltern erkennen.



**Abbildung 64:** Zeitlicher Verlauf der robusten Mittelwerte in Abhängigkeit vom Filtermaterial für die PM<sub>2.5</sub>-Fraktion

Dies zeigt sich auch bei der Auftragung der Konzentrationen gegeneinander (siehe Abbildung 65). Hier beträgt der Mehrbefund bei der Verwendung von Quarzfaserfiltern ca. 1,5 % (etwa 0,4 µg/m<sup>3</sup> im Durchschnitt). Auch bei der PM<sub>2.5</sub>-Fraktion ist dieser Unterschied statistisch nicht signifikant (siehe Tabelle 13).



**Abbildung 65:** Vergleich der robusten PM<sub>2.5</sub>-Mittelwerte in Abhängigkeit vom Filtermaterial

**Tabelle 13:** Zweistichproben t-Test unter der Annahme unterschiedlicher Varianzen in Abhängigkeit vom Filtermaterial für die PM<sub>2.5</sub>-Fraktion

	<i>PM<sub>2.5</sub></i> <b>Quarzfaser</b>	<i>PM<sub>2.5</sub></i> <b>Glasfaser</b>
Mittelwert	8,7	8,28035714
Varianz	54,4938182	58,2401526
Beobachtungen	56	56
Hypothetische Differenz der Mittelwerte	0	
Freiheitsgrade (df)	110	
t-Statistik	0,29576477	
P(T<=t) einseitig	0,38398366	
Kritischer t-Wert bei einseitigem t-Test	1,65882419	
P(T<=t) zweiseitig	0,76796733	
Kritischer t-Wert bei zweiseitigem t-Test	1,98176528	

## 8 Ergänzende Auswertungen

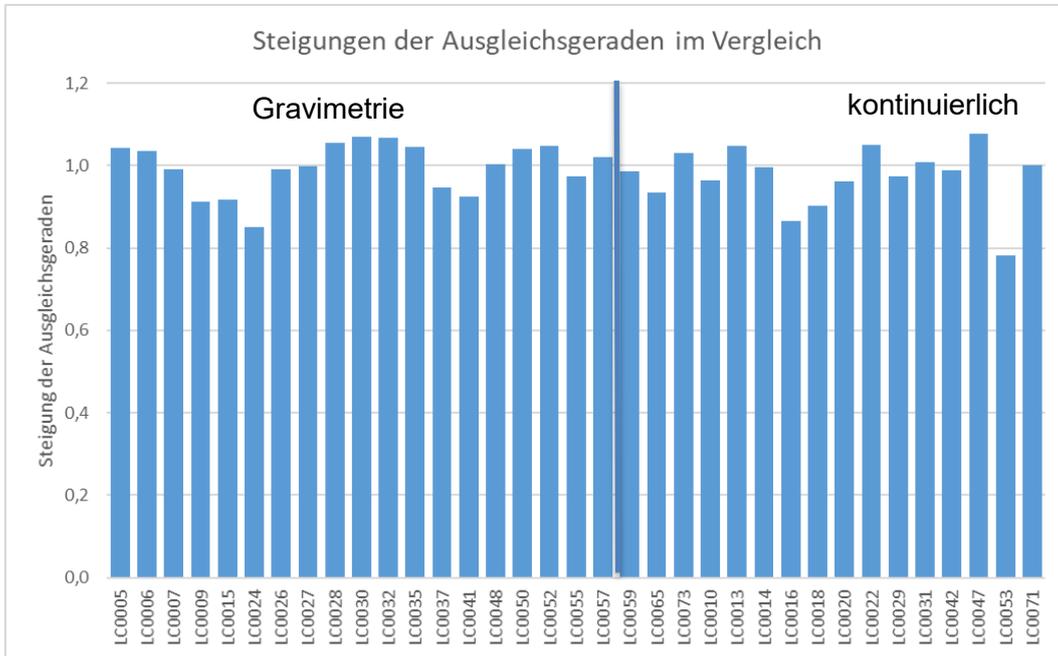
### 8.1 Regressionsvergleich

Um den linearen Zusammenhang der TN-Messwerte vom zugewiesenen Wert zu untersuchen, wurde mittels der linearen Regression für jedes TN-Messverfahren eine Ausgleichsgerade berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 aufgelistet. Die Steigungen sind in Abbildung 66, die Achsenabschnitte in Abbildung 67 dargestellt.

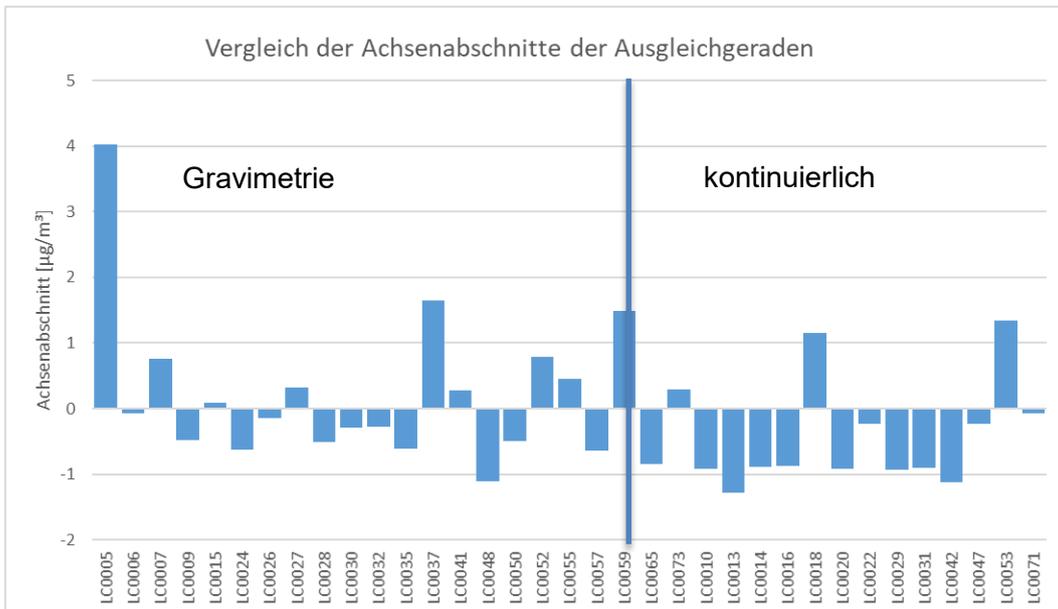
**Tabelle 14:** Vergleichende Übersicht über die Regressionskenngrößen für die PM<sub>10</sub>-Fraktion

TN	m	b	r
LC0005	1,044	4,03	0,677
LC0006	1,036	-0,07	0,998
LC0007	0,991	0,77	0,997
LC0009	0,913	-0,48	0,998
LC0015	0,917	0,08	0,997
LC0024	0,850	-0,63	0,970
LC0026	0,991	-0,14	0,998
LC0027	0,999	0,32	0,998
LC0028	1,056	-0,51	0,999
LC0030	1,070	-0,30	0,998
LC0032	1,068	-0,28	0,996
LC0035	1,045	-0,61	0,998
LC0037	0,946	1,65	0,997
LC0041	0,925	0,27	0,995
LC0048	1,003	-1,11	0,996
LC0050	1,042	-0,49	0,998
LC0052	1,048	0,79	0,998
LC0055	0,974	0,46	0,995
LC0057	1,020	-0,65	0,997
LC0059	0,987	1,49	0,997
LC0065	0,935	-0,84	0,999
LC0073	1,031	0,30	0,997
LC0010	0,964	-0,92	0,994
LC0013	1,047	-1,28	0,994
LC0014	0,997	-0,89	0,994
LC0016	0,865	-0,87	0,994
LC0018	0,904	1,15	0,990
LC0020	0,961	-0,92	0,996
LC0022	1,051	-0,23	0,988
LC0029	0,974	-0,93	0,994
LC0031	1,010	-0,90	0,994
LC0042	0,988	-1,13	0,992
LC0047	1,077	-0,23	0,993
LC0053	0,782	1,34	0,991
LC0071	1,001	-0,07	0,989
<b>Mittelwert</b>	0,986	-0,05	0,986
<b>Median</b>	0,997	-0,28	0,996

Wie Tabelle 14 zeigt, gibt es sowohl TN mit Steigungen größer als auch kleiner 1. Bei der überwiegenden Anzahl der TN ist die Abweichung der Steigung kleiner als 7,5 % (siehe Abbildung 66). Nur ein TN-Verfahren (siehe Abbildung 67) hat einen Achsenabschnitt von mehr als  $\pm 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Der Korrelationskoeffizient  $r$  (nach Pearson) ist bis auf einen Fall größer als 0,95.



**Abbildung 66:** Vergleichende Übersicht über die Steigungen der Ausgleichsgeraden der linearen Regression für die PM<sub>10</sub>-Fraktion

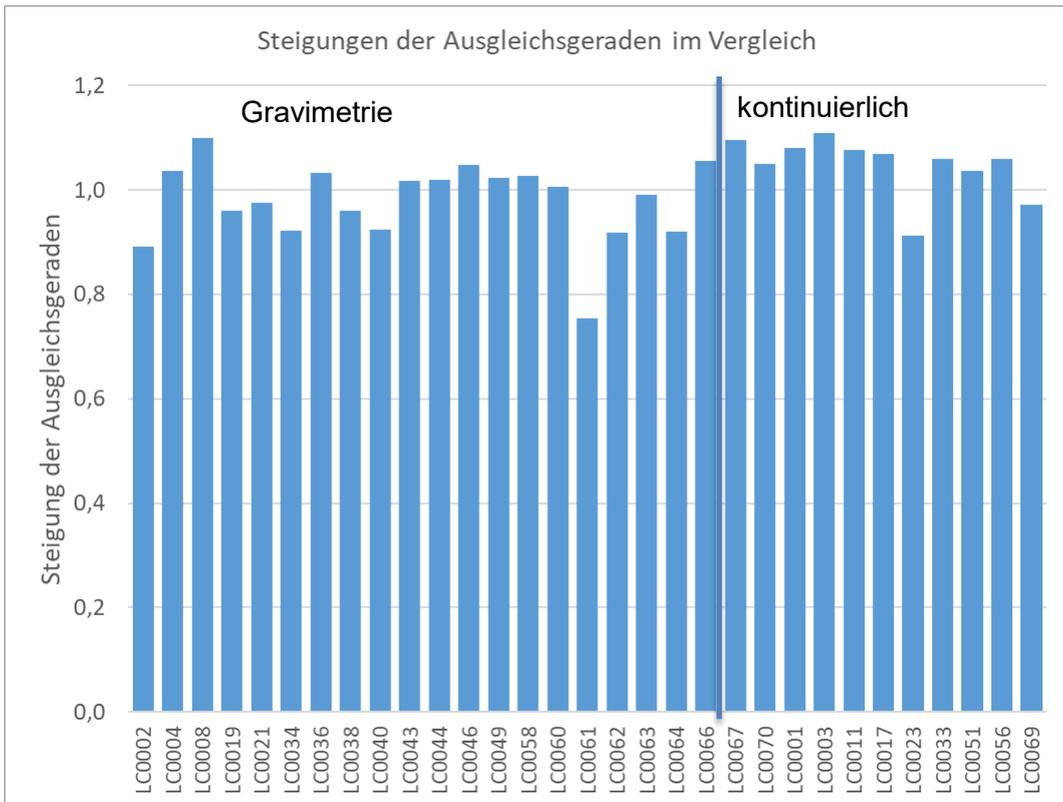


**Abbildung 67:** Vergleichende Übersicht über die Achsenabschnitte der Ausgleichsgeraden der linearen Regression für die PM<sub>10</sub>-Fraktion

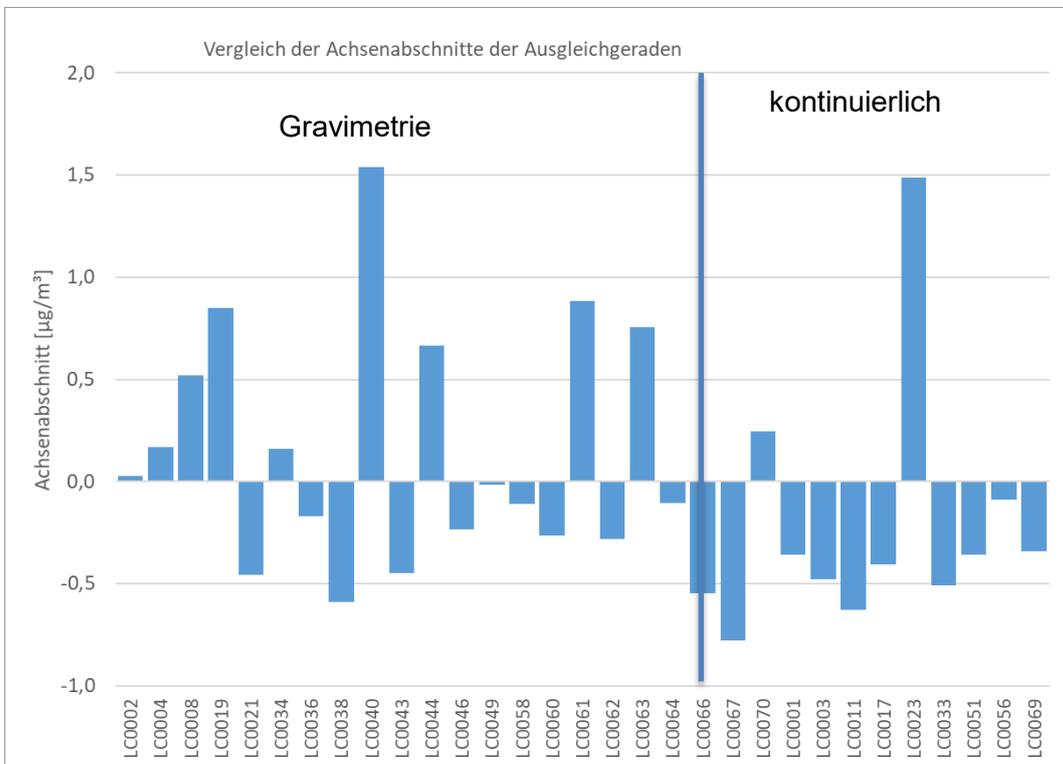
Die Ergebnisse Regressionsvergleich für PM<sub>2,5</sub> sind in Tabelle 13 sowie in Abbildung 68 und Abbildung 69 gezeigt. Ähnlich wie bei der PM<sub>10</sub>-Fraktion sind die Steigungen der TN-Verfahren gegenüber dem Vorgabewert um den idealen Wert von 1 verteilt. Abgesehen von einzelnen Ausreißern (siehe Abbildung 68) beträgt die Abweichung im Mittel ca.  $\pm 8$  %. Die Achsenabschnitte streuen um  $\pm 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , wie Abbildung 69 zeigt.

**Tabelle 15:** Vergleichende Übersicht über die Regressionskenngrößen für die PM<sub>2,5</sub>-Fraktion

<b>TN</b>	<b>m</b>	<b>b</b>	<b>r</b>
LC0002	0,892	0,03	0,995
LC0004	1,037	0,17	0,997
LC0008	1,099	0,52	0,998
LC0019	0,960	0,85	0,996
LC0021	0,976	-0,46	0,997
LC0034	0,922	0,16	0,996
LC0036	1,032	-0,17	0,999
LC0038	0,959	-0,59	0,999
LC0040	0,925	1,54	0,997
LC0043	1,017	-0,45	0,999
LC0044	1,020	0,67	0,997
LC0046	1,048	-0,24	0,997
LC0049	1,023	-0,01	0,997
LC0058	1,027	-0,11	0,995
LC0060	1,006	-0,26	0,999
LC0061	0,754	0,88	0,947
LC0062	0,918	-0,28	0,997
LC0063	0,991	0,75	0,966
LC0064	0,920	-0,11	0,995
LC0066	1,056	-0,55	0,998
LC0067	1,096	-0,78	0,997
LC0070	1,050	0,25	0,997
LC0001	1,080	-0,36	0,998
LC0003	1,110	-0,48	0,997
LC0011	1,077	-0,63	0,997
LC0017	1,070	-0,41	0,997
LC0023	0,912	1,49	0,988
LC0033	1,060	-0,51	0,997
LC0051	1,036	-0,36	0,998
LC0056	1,060	-0,09	0,990
LC0069	0,971	-0,34	0,997
<b>Mittelwert</b>	1,003	0,004	0,994
<b>Median</b>	1,023	-0,168	0,997



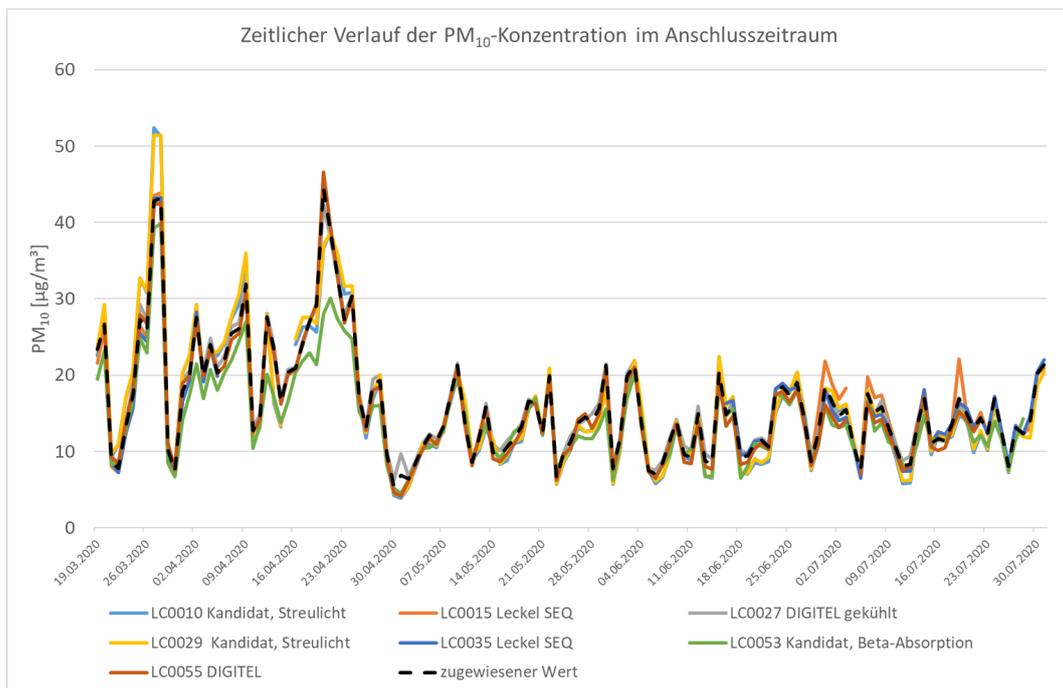
**Abbildung 68:** Vergleichende Übersicht über die Steigungen der Ausgleichsgeraden der linearen Regression für die PM<sub>2.5</sub>-Fraktion



**Abbildung 69:** Vergleichende Übersicht über die Achsenabschnitte der Ausgleichsgeraden der linearen Regression für die PM<sub>2.5</sub>-Fraktion

## 8.2 Ergänzende Vergleichsmessungen bis Juli

Im Anschluss an den offiziellen Ringversuchszeitraum war die Fortführung der Vergleichsmessungen von einigen der TN fest geplant. Wie schon unter 7 ausgeführt, konnten durch die Covid-19-Pandemie nur einige wenige TN die Messungen nach dem Ringversuchszeitraum bis Ende Juli weiterführen. Für die PM<sub>10</sub>-Fraktion konnten die Messungen mit vier gravimetrischen und drei kontinuierlichen Kandidatverfahren fortgeführt werden. Bei der PM<sub>2.5</sub>-Fraktion waren es vier gravimetrische und zwei kontinuierlichen Kandidatverfahren, mit denen die Messungen im Anschlusszeitraum fortgeführt wurden. Der zugewiesene Wert wurde durch den robusten bzw. einfachen Mittelwert der gravimetrischen Referenzverfahren berechnet.



**Abbildung 70:** Verlauf der PM<sub>10</sub>-Tagesmittelwerte im Anschlusszeitraum bis Juli

Bei den TN-Verfahren LC0010 und LC0029 handelt es sich um Geräte vom Typ Horiba APDA 372 (Streulichtmessung) und beim TN-Verfahren LC0053 um ein Horiba APDA 371 (Radiometrie). Bei diesen kontinuierlichen TN-Verfahren kommt es an einzelnen Messtagen zu höheren Abweichungen vom zugewiesenen Wert, wie die Abbildung 70 zeigt. Die gravimetrischen Verfahren zeigen im Anschlusszeitraum eine sehr gute Vergleichbarkeit gegen den zugewiesenen Wert (siehe Abbildung 71).

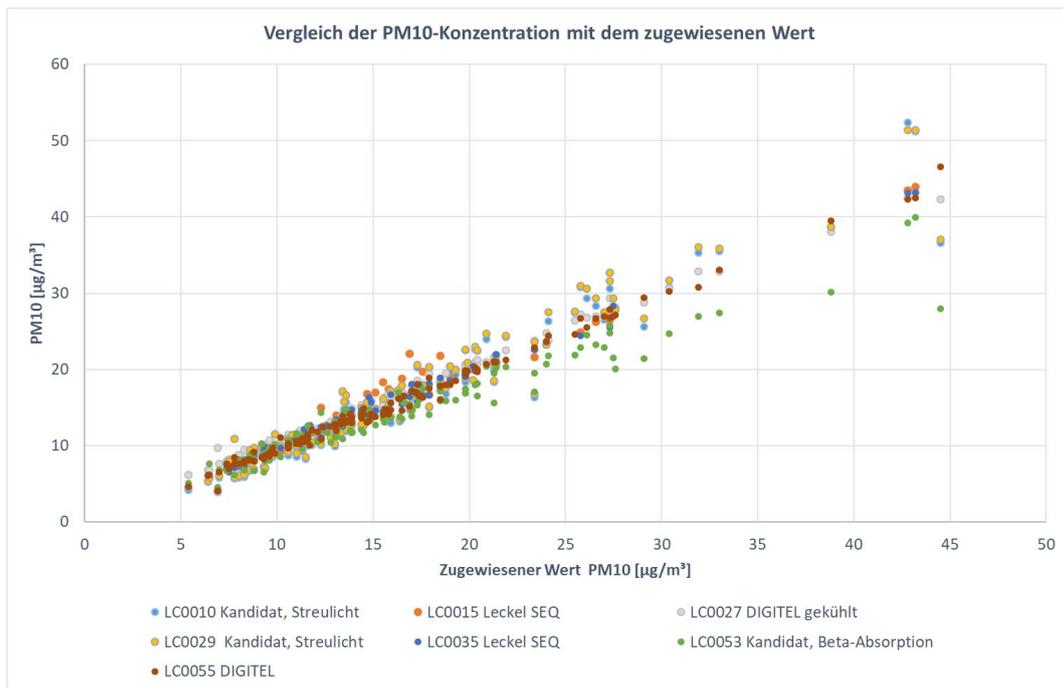


Abbildung 71: Vergleich der TN-Verfahren gegen den zugewiesenen Wert für die PM<sub>10</sub>-Fraktion

Bei der PM<sub>2.5</sub>-Fraktion handelt es sich bei den TN-Verfahren LC0051 und LC0069 um Geräte vom Typ Horiba APDA 372 (Streulichtmessung). Hier gibt es nur wenige Messtage mit Abweichungen zum Vorgabewert (siehe Abbildung 72) der gravimetrischen Verfahren.

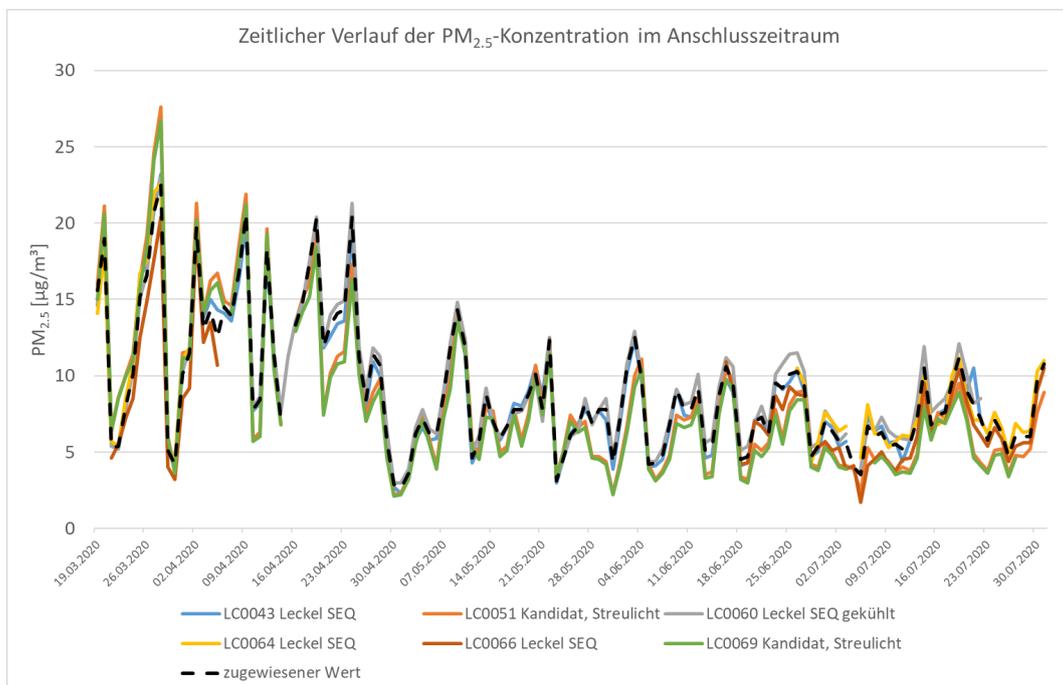
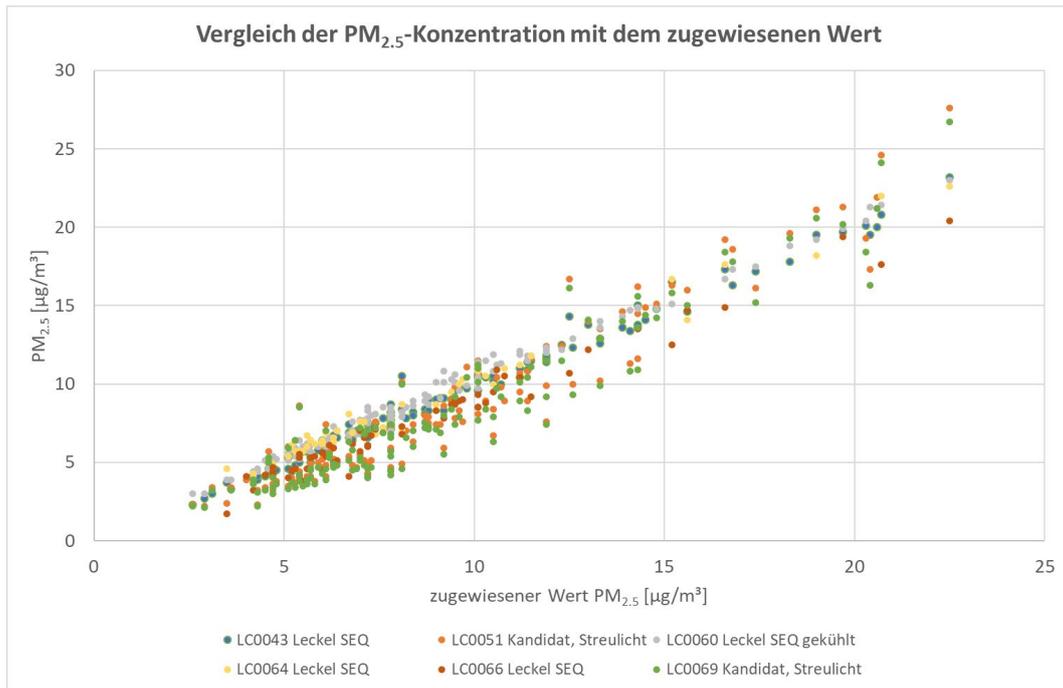


Abbildung 72: Verlauf der PM<sub>2.5</sub>-Tagesmittelwerte im Anschlusszeitraum bis Juli

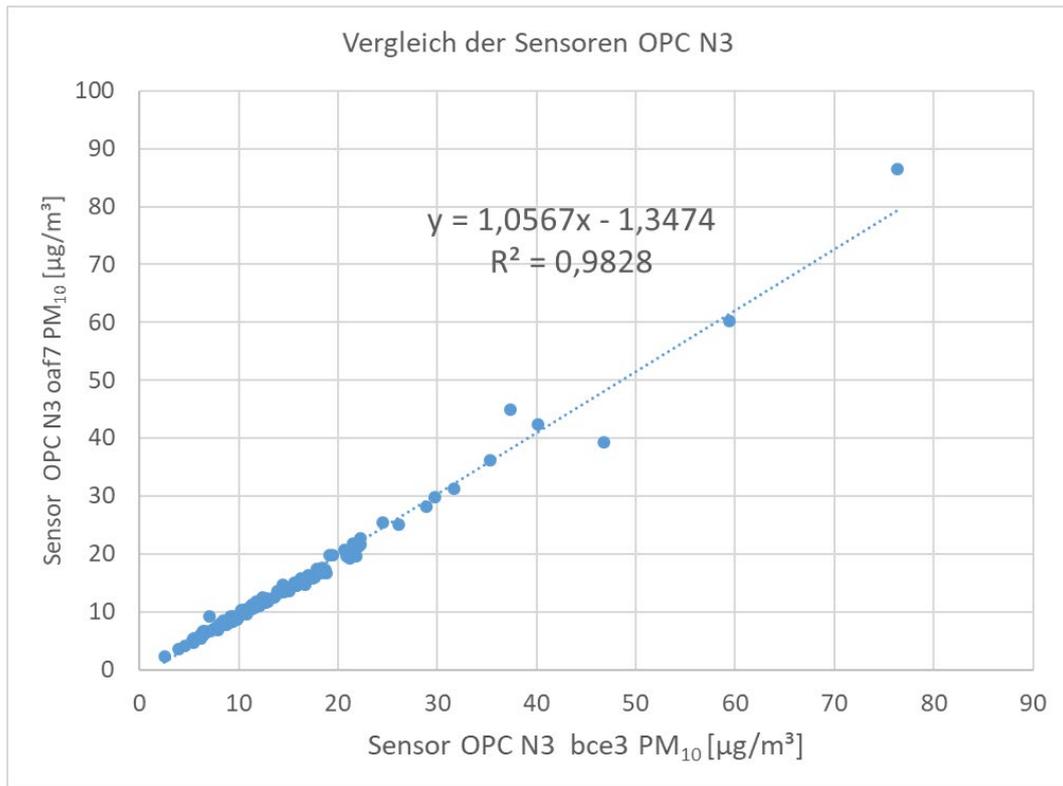
Bei den Abweichungen kommt es überwiegend zu Minderbefunden gegenüber dem zugewiesenen Wert, wie Abbildung 73 zeigt.



**Abbildung 73:** Vergleich der TN-Verfahren gegen den zugewiesenen Wert für die PM<sub>2.5</sub>-Fraktion

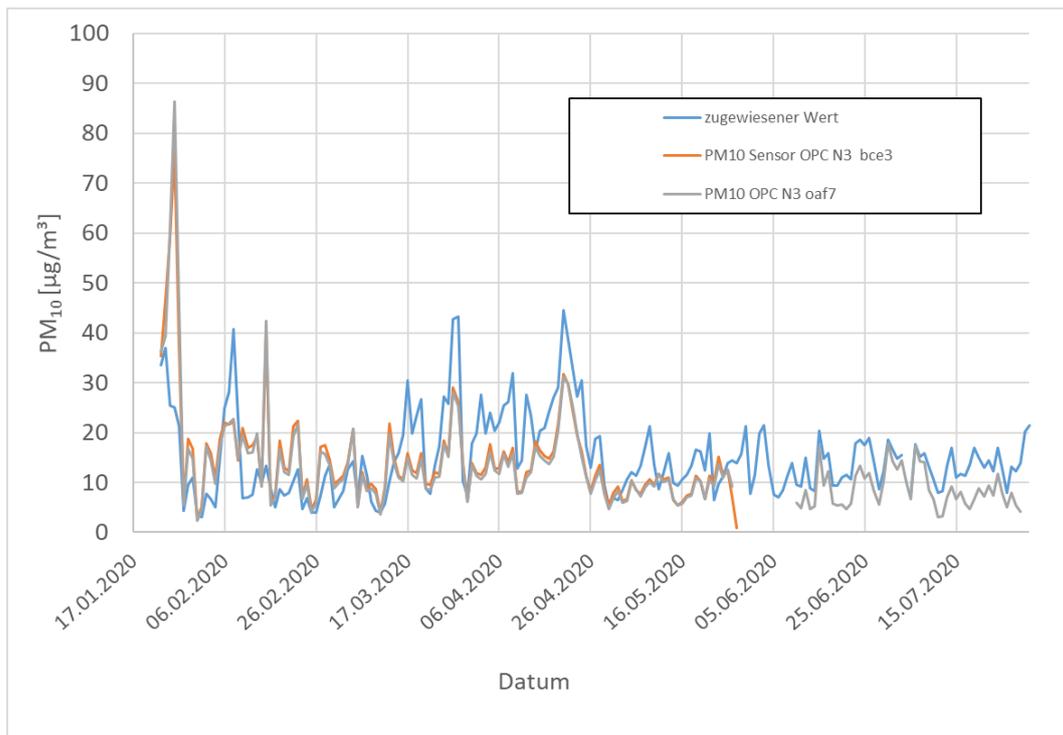
### 8.3 Sensoren zur Schwebstaubmessung

Zusätzlich zu den „offiziellen“ Vergleichsmessungen wurden auf dem Dach der Messstation zwei Sensorsysteme installiert. Als Sensor wurden zwei baugleiche Alphasense OPC N3 verwendet. Diese wurden jeweils in ein AirSenseur-System installiert. Der Sensor liefert, neben der Anzahlkonzentration in 24 Größenklassen des aerodynamischen Durchmessers im Bereich von 0,35 bis 40 µm, direkt die Massenkonzentration der Fraktionen PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> und PM<sub>10</sub>. Laut Hersteller ist der Sensor für den Einsatz in stark belasteten urbanen Umgebungen („For use in high pollution urban environments“) geeignet. Aufgrund der Nachfrage nach geeigneten kompakten Sensorsystemen zur Erfassung von PM<sub>10</sub> bzw. PM<sub>2.5</sub> wurde der Sensor parallel zum Ringversuch getestet. Das verwendete System zeichnete etwa alle 10 Sekunden einen Messwert auf. Die Messwerte wurden über ein selbst erstelltes R-Script ausgelesen und zu 1-Stunden- und Tagesmittelwerten aggregiert. Abbildung 74 zeigt die gute Vergleichbarkeit der PM<sub>10</sub>-Tagesmittelwerte der Sensoren untereinander. Ähnlich gute Übereinstimmungen der OPC N3-Sensoren zeigten sich auch bei der Erfassung von PM<sub>2.5</sub> (siehe Abbildung 80).



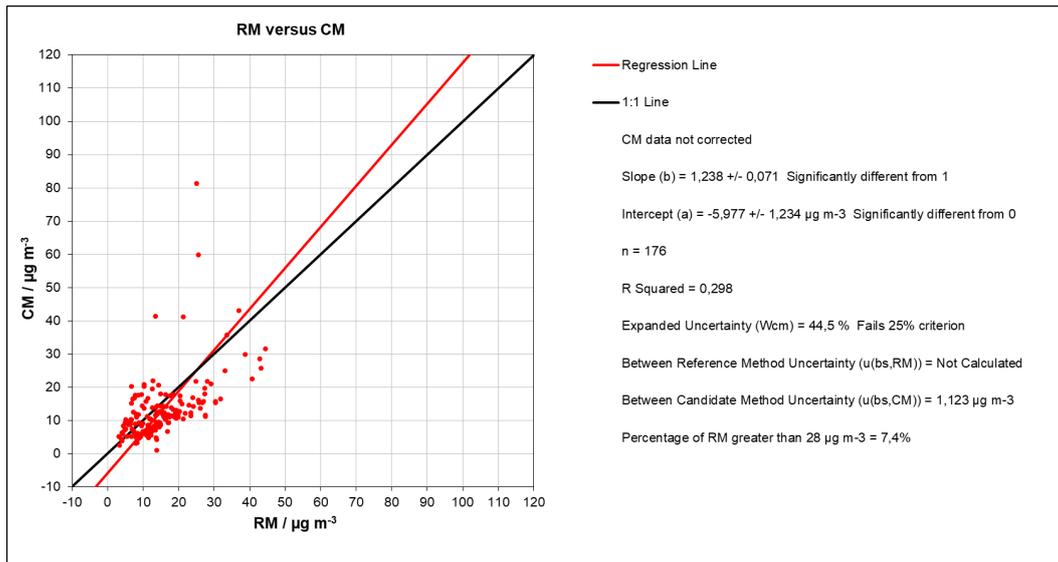
**Abbildung 74:** Vergleich der PM<sub>10</sub>-Tagesmittelwerte der Sensoren OPC N3 untereinander

Der zeitliche Verlauf gegenüber dem zugewiesenen Wert kann der Abbildung 75 entnommen werden. Hier zeigen sich Abweichungen gegenüber dem Referenzverfahren mit einigen deutlichen Abweichungsspitzen an einzelnen Tagen.



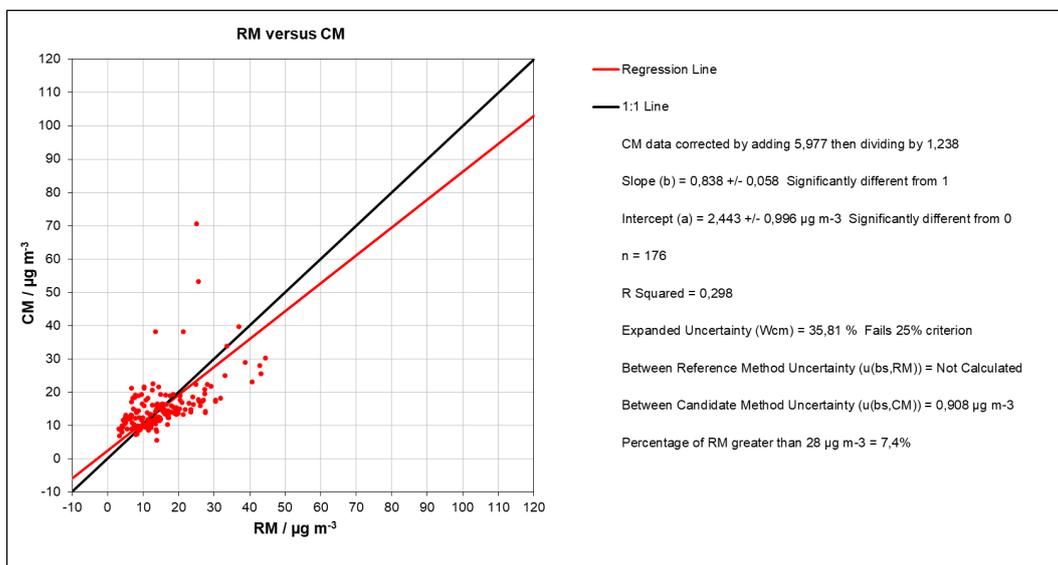
**Abbildung 75:** Zeitlicher Verlauf der gemessenen PM<sub>10</sub>-Konzentration der Sensoren vom Typ OPC N3 mit dem zugewiesenen Wert

Die schon im zeitlichen Verlauf sichtbaren höheren Streuungen zeigten sich auch in der Auftragung der Tagesmittelwerte der Sensoren (CM) gegen den zugewiesenen Wert, wie Abbildung 76 zu entnehmen ist. Die PM<sub>10</sub>-Tagesmittelwerte der Sensoren wurden gemäß dem EU-Leitfaden zur Gleichwertigkeitsprüfung (GDE, (Europäische Kommission 2010)) von Messverfahren gegen den zugewiesenen Tagesmittelwert aufgetragen und die Referenz-Äquivalenzfunktion mit der orthogonalen Regression berechnet. Hierzu wurde das EU-Spreadsheet in der Version 3.1 verwendet.



**Abbildung 76:** Vergleich der PM<sub>10</sub> 24-h-Mittelwerte des Sensors OPCN3 gegen den zugewiesene Wert des gravimetrischen Referenzverfahrens

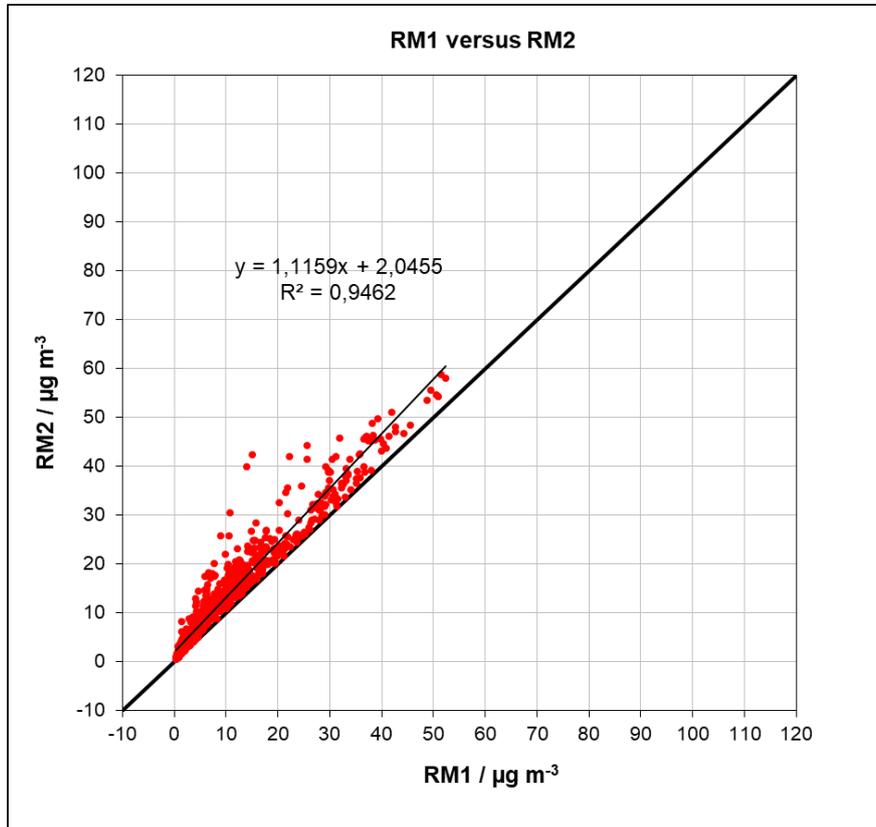
Die Steigung beträgt 1,238 bei einem Achsenabschnitt von rund - 6 µg/m<sup>3</sup>. Daher wurde versucht, die Daten mit den Ergebnissen der orthogonalen Regression zu korrigieren. Die korrigierten Daten sind in Abbildung 77 dargestellt. Die erneute orthogonale Regression liefert nun eine Steigung von 0,838 bei einem Achsenabschnitt von 2,4. Das Bestimmtheitsmaß wurde mit rund 0,3 errechnet. Die erweiterte Unsicherheit beträgt 35,8 %. Damit liegt die erweiterte Messunsicherheit deutlich über der geforderten Mindestanforderung von 25 % der EU-Richtlinie. Das System ist somit nicht äquivalent und nicht zur Überwachung von Grenzwerten geeignet.



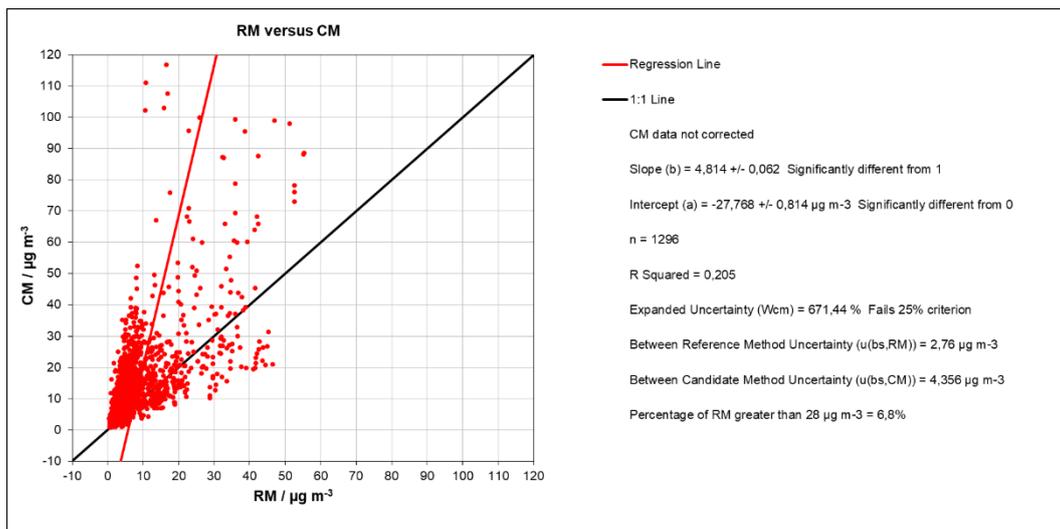
**Abbildung 77:** Vergleich der Kalibrierten PM<sub>10</sub> 24-h-Mittelwerte des Sensors OPC N3 gegen den zugewiesene Wert des gravimetrischen Referenzverfahrens

Eine weitere Fragestellung ist die Vergleichbarkeit von 1-h-Mittelwerten. Da für den Vergleich von Stundenmittelwerten keine gravimetrischen Werte zur Verfügung stehen, wurden für diesen orientierenden Vergleich die 1-h-Mittelwerte der Äquivalenzgeräte APDA 372E und APDA 371 des LANUV herangezogen. Diese wurden zusammen mit den Stundenmittelwerten

der Sensoren, wie zuvor bei den Tagesmittelwerten, in das EU-Spreadsheet zur Prüfung nach dem GDE verwendet. Die Unsicherheit  $u_{bs}$  der beiden „Referenzgeräte“ beträgt  $2,76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Die Stundenwerte der beiden Referenzgeräte sind in Abbildung 78 gegeneinander aufgetragen. Die Korrelation der Stundenwerte der beiden Geräte ist mit einem  $R^2$  von 0,946 sehr gut, angesichts der Tatsache, dass die PM<sub>10</sub>-Bestimmung auf ganz anderen Messprinzipien beruht.



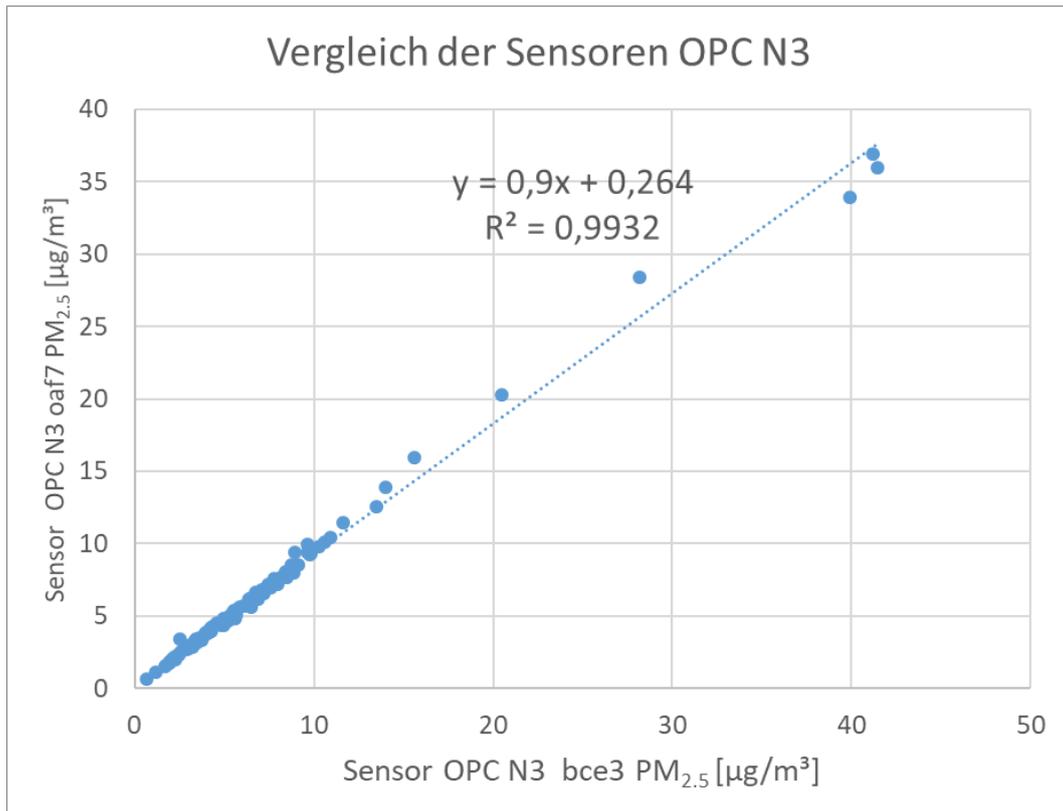
**Abbildung 78:** PM<sub>10</sub>-Stundenwerte der als Referenz benutzten Äquivalenzgeräte



**Abbildung 79:** PM<sub>10</sub>-Stundenmittelwerte des Sensors OPC N3 gegen die Stundenwerte von Äquivalenzgeräten

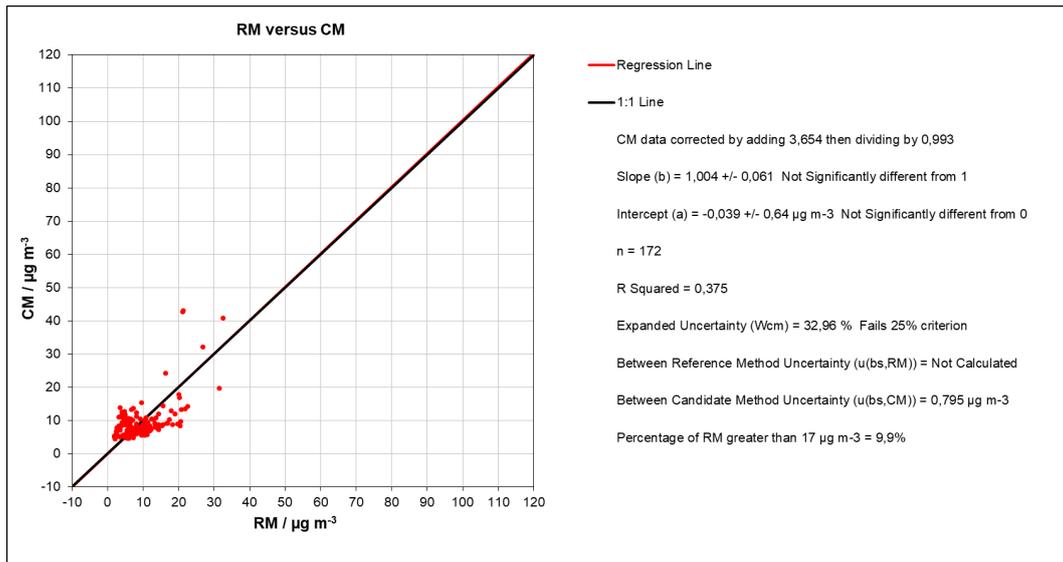
Abbildung 79 zeigt die Auftragung der Stundenwerte der Referenzgeräte und der Sensoren gegeneinander. Der lineare Zusammenhang ist hier noch deutlich schlechter als bei den Tagesmittelwerten in Abbildung 77. Die Steigung beträgt 4,8 bei einem Achsenabschnitt von - 27,8 und einer erweiterten Unsicherheit von über 600 %. Somit ist der Einsatz im Bereich von Stundenmittelwerten und die Ableitung von Aussagen aus diesen Werten sehr fraglich.

Analoge Ergebnisse für den Vergleich von Tagesmittelwerten werden für die PM<sub>2.5</sub>-Fraktion erzielt. Auch hier zeigt der Vergleich der beiden Sensoren untereinander (siehe Abbildung 80) eine sehr gute Übereinstimmung.

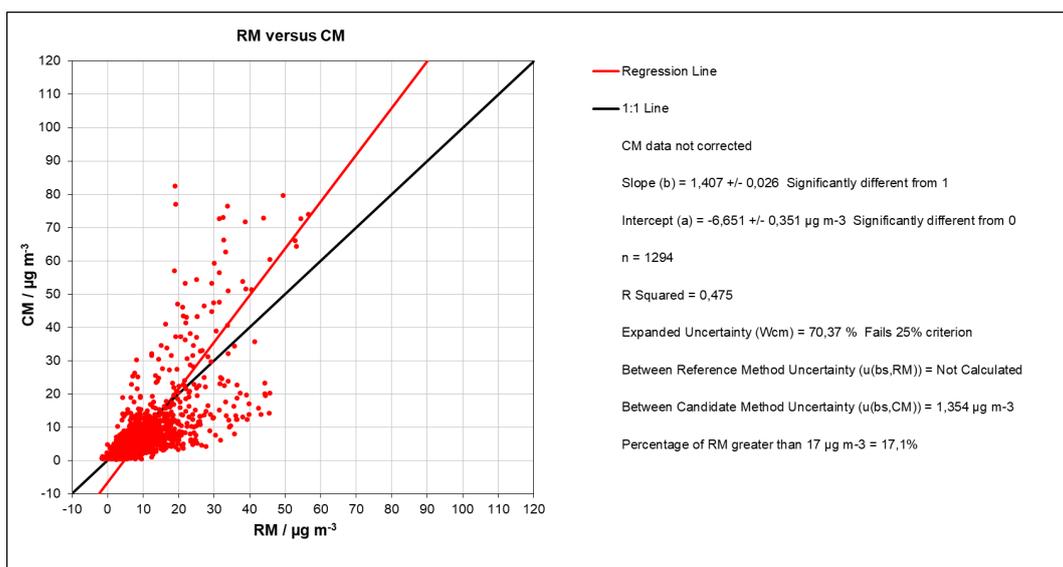


**Abbildung 80:** Vergleich der PM<sub>2.5</sub>-Tagesmittelwerte der Sensoren OPC N3 untereinander

Im Vergleich zu den Referenzverfahren (siehe Abbildung 81 und Abbildung 82) sehen die Daten zwar besser aus als bei PM<sub>10</sub>; sie sind mit einer erweiterten Messunsicherheit von fast 33 % (nach Korrektur) bei den Tagesmittelwerten aber ebenfalls nicht im Bereich von Äquivalenzgeräten. Bei den Stundenmittelwerten liegen die erweiterten Messunsicherheiten sogar bei über 70 %.



**Abbildung 81:** Vergleich der kalibrierten PM<sub>2.5</sub> 24-h-Mittelwerte des Sensors OPC N3 gegen den zugewiesene Wert des gravimetrischen Referenzverfahrens



**Abbildung 82:** PM<sub>2.5</sub>-Stundenmittelwerte des Sensors OPC N3 gegen die Stundenwerte des Äquivalenzgerätes APDA 372 E

## 9 Gastbeitrag von Mathieu Fricker (DWD): Ergebnisse der Wochenmessung mit MiniVS-Sammlern

Der Deutsche Wetterdienst führt im Rahmen der Prädikatisierung von Kurorten u. a. Feinstaubmessungen durch. Probenahme und Analytik erfolgt nach den Begriffsbestimmungen des Deutschen Heilbäderverbandes bzw. nach VDI 3787 Blatt 10, die zurzeit aktualisiert wird. Die Probenahme erfolgt mittels Mini-Volumen-Sammler (MiniVS) der Fa. Leckel, Berlin (<https://www.leckel.de/de/devices/minivs-c/>).

Vom Prinzip her sind MiniVS aufgebaut wie Standard-Referenz-Probenahmegeräte für PM<sub>10</sub> und PM<sub>2,5</sub>, der wöchentliche, händische Probenwechsel erfolgt jedoch auf 25-mm-Filter, bei einem Volumenstrom von 200 l/h. Das gravimetrische Messverfahren erfolgt in Anlehnung an CEN EN 12341.

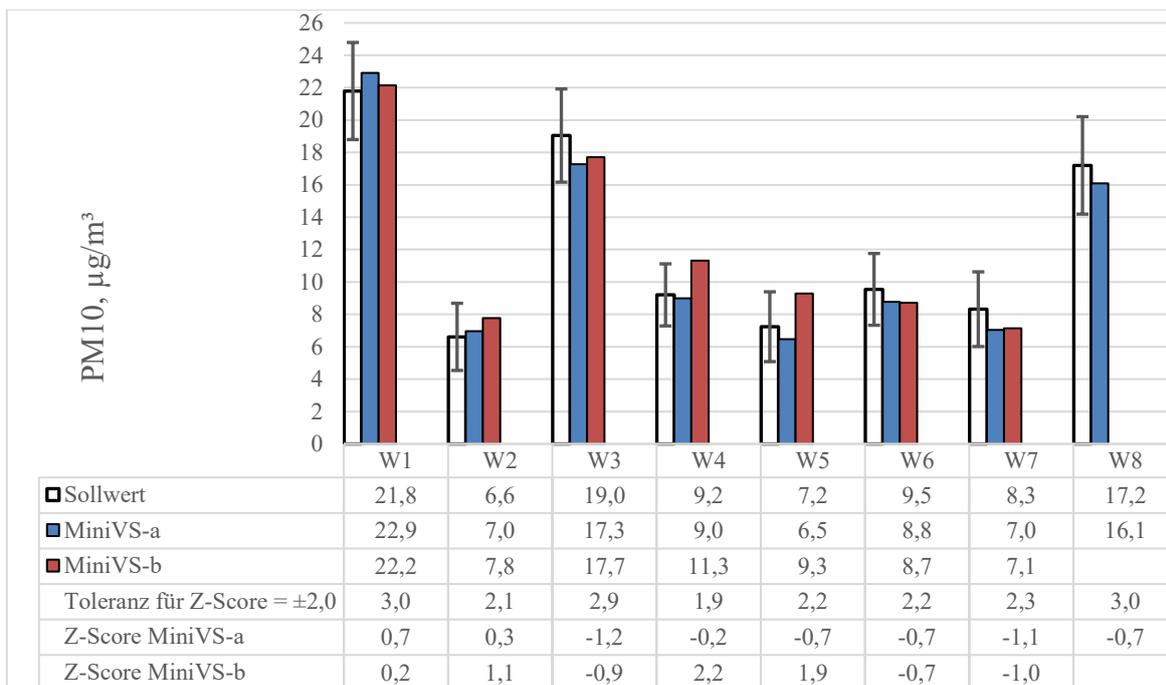
Zur Beurteilung, ob die MiniVS-Messungen vergleichbare Ergebnisse zu den Tagessammlern des Ringversuches liefern, wurden die Tageswerte der einzelnen Labore auf die Wechselzeiten der wöchentlichen MiniVS-Messung (Tabelle 16) gemittelt.

**Tabelle 16:** Probenahmezeiträume der MiniVS-Messung

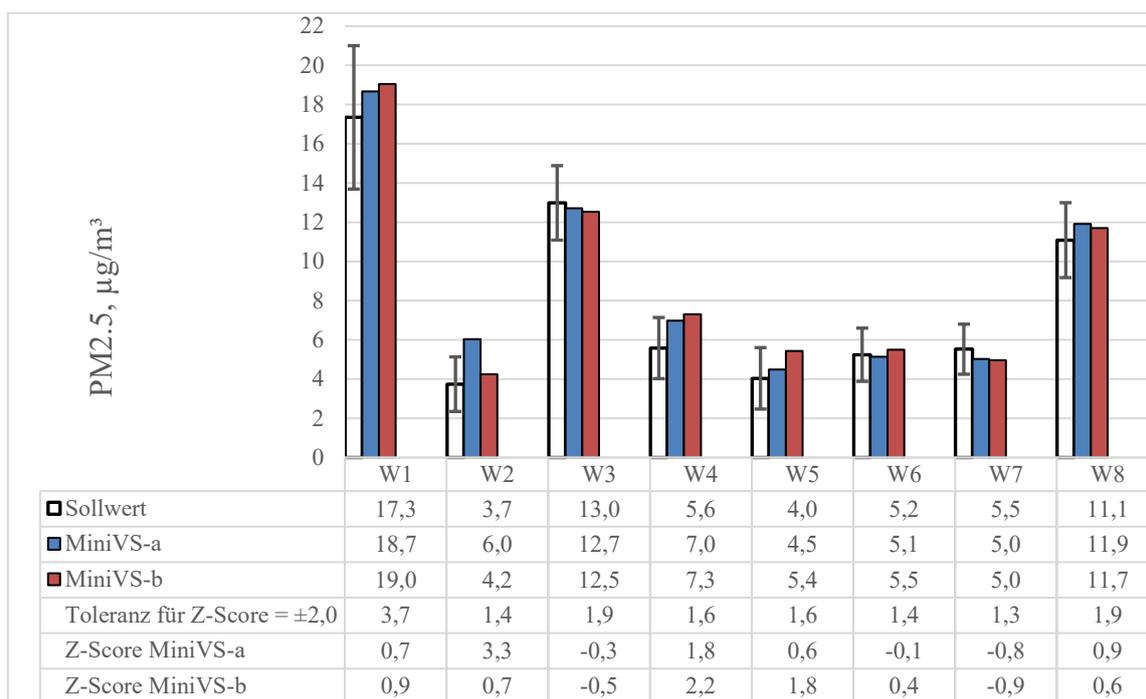
Messwoche	Probenahmebeginn/-ende der MiniVS-Messung	Probenahmedauer in Tagen
W 1	22.1.2020, 11:00	8
W 2	30.1.2020, 10:15	6
W 3	5.2.2020, 11:55	8
W 4	13.2.2020, 9:15	7
W 5	20.2.2020, 11:15	7
W 6	27.2.2020, 10:00	7
W 7	5.3.2020, 10:00	7
W 8	12.3.2020, 10:00 - 19.3.2020, 10:00	7

Die Berechnung der robusten Sollwerte und deren Standardabweichung erfolgte nach der MiQ Hampel-Methode gemäß ISO 13528 (PROLab) <https://quodata.de/content/hampel-schaetzer#0>.

In Abbildung 83 und Abbildung 84 sind die Mittelwerte der a(blau)- und b(orange)-Proben (Doppelbestimmung) den Sollwerten (weiß) gegenübergestellt. Bei den Sollwerten ist als senkrechte Linie jeweils der Toleranzbereich markiert, der eingehalten werden muss, damit die z-score-Beträge  $\leq 2$  erreicht werden. Von der Gesamtzahl der gültigen Proben müssen mindestens 80 % z-score-Beträge von  $\leq 2$  (z-score=2: Ergebnis zufriedenstellend) erreichen um den Ringversuch erfolgreich zu bestehen.



**Abbildung 83:** Ergebnisse (Wochenmittelwerte) der PM<sub>10</sub>-Messung mit Mini-VS-Probensammlern (DWD) und die auf das jeweilige Probenintervall gemittelten Sollwerte



**Abbildung 84:** Ergebnisse (Wochenmittelwerte) der PM<sub>2.5</sub>-Messung mit Mini-VS-Probensammlern (DWD) und die auf das jeweilige Probenintervall gemittelten Sollwerte.

Damit ergeben sich folgende Bewertungen für z-score-Beträge  $\leq 2,0$ :

**PM<sub>10</sub>:**

MiniVS-a: 8 von 8 Ergebnissen (100 %) zufriedenstellend

MiniVS-b: 6 von 7 Ergebnissen (86 %) zufriedenstellend

In Woche 8 hatte sich am Gerät b beim täglichen Routinecheck der Probenahmeschlauch beim Verschließen der Türe verklemmt. Diese Probe war damit nicht mehr repräsentativ und wurde auf Ausfall gesetzt.

**PM<sub>2.5</sub>:**

MiniVS-a: 7 von 8 Ergebnissen (88 %) zufriedenstellend

MiniVS-b: 7 von 8 Ergebnissen (88 %) zufriedenstellend

Die Berechnung der Wochen-Sollwerte durch gewichtete Mittelung der Tages-Sollwerte (Überschneidung der Wechselintervalle, zwischen 0 und 24 Uhr der Tagesmessung (automatische Wechsler) und 9 bis 11 Uhr der Wochenmessung (manueller Probenwechsel) bedingt natürlich eine Erhöhung der Unsicherheit, da das Probenintervall der Wochenwerte nicht stundengenau abgebildet werden kann. Somit ist diese Abschätzung konservativ.

Trotzdem wurde das Kriterium für die erfolgreiche Teilnahme am Ringversuch, nämlich, dass mind. 80 % der Proben einen z-score von  $\leq 2,0$  aufweisen, bei allen vier Probenahmereinheiten (PM<sub>10</sub> und PM<sub>2.5</sub>, jeweils a- und b-Proben) erreicht. Damit ist die Teilnahme des DWD mit seiner wöchentlichen Erfassung von PM<sub>2.5</sub>- und PM<sub>10</sub>-Proben mit Mini-VS-Geräten erfolgreich.

Somit erfüllen die wöchentlichen Feinstaubmessungen des DWD die gleichen Qualitätsstandards, die auch an die Messungen der Landesumweltämter gestellt werden.

## Literaturverzeichnis

- prEN 12341, 12.11.2021: Ambient air — Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM<sub>10</sub> or PM<sub>2,5</sub> mass concentration of suspended particulate matter.
- Ashbaugh, Lowell L.; Eldred, Robert A. (2004): Loss of particle nitrate from teflon sampling filters: effects on measured gravimetric mass in California and in the IMPROVE network. In: *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)* 54 (1), S. 93–104. DOI: 10.1080/10473289.2004.10470878.
- DIN EN 12341, August 2014: Außenluft – Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM<sub>10</sub>- oder PM<sub>2,5</sub>-Massenkonzentration des Schwebstaubes.
- Beier, Reinhold; Bunzel, Frank; Klasmeier, Erich; Laskus, Lothar; Löschau, Gunther; Lohberger, Michael, Lumpp, Ralph et al. (2005): PM<sub>10</sub>-Vergleichsmessungen der deutschen Bundesländer. Im Rahmen der STIMES-Arbeitsgruppe PM<sub>10</sub>. Hg. v. Landesumweltamt NRW (LUA NRW), Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) und Umweltbundesamt (UBA). Essen (LUA Materialien, Band 66).
- Bruckmann, Peter; Gehrig, Robert; Kuhlbusch, Thomas A. J.; Sträter, Ellen; Nickel, Carmen (2010): Vorkommen von Feinstäuben und die Maßstäbe ihrer Bewertung. In: Klaus-Gerhard Schmidt und Reinhard Zellner (Hg.): Statuspapier Feinstaub. Frankfurt am Main: DECHEMA, S. 11–37.
- DIN 38402-45, Juni 2014: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A).
- Europäische Kommission (Hg.) (2010): Guide to the Demonstration of Equivalence of Ambient Air Monitoring Methods. Report by an EC Working Group on Guidance for the Demonstration of Equivalence. Online verfügbar unter <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/equivalence.pdf>.
- Europäische Kommission (29.08.2015): Richtlinie (EU) 2015/1480 der Kommission vom 28. August 2015 zur Änderung bestimmter Anhänge der Richtlinien 2004/107/EG und 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates betreffend Referenzmethoden, Datenvalidierung und Standorte für Probenahmestellen zur Bestimmung der Luftqualität. Richtlinie (EU) 2015/1480 der Kommission. In: *Amtsblatt der Europäischen Union* (L 226), S. 4–10. Online verfügbar unter <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015L1480&rid=1>.
- European Commission Directorate-General Joint Research Centre Institute for Environment and Sustainability (Hg.) (2006): Field test experiments to validate the CEN standard measurement method for PM<sub>2,5</sub>. Final Report. Air Quality Ambient Air CEN/TC 264/WG 15 PM<sub>2,5</sub>. CEN (EUR 22341 EN). Online verfügbar unter <http://europa.eu.int>.
- JCGM 100:2008, September 2008: Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. Online verfügbar unter <https://www.iso.org/sites/JCGM/GUM-introduction.htm>, zuletzt geprüft am 04.06.2020.

- Lagler, Friedrich; Barbieri, Maurizio; Borowiak, Annette; Putaud, Jean-Philippe (2016): Evaluation of the Field Comparison Exercise for PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>. Ispra, February 13th – April 9th, 2015. Luxembourg: Publications Office of the European Union (JRC Technical Reports, EUR 28107 EN). Online verfügbar unter <https://ec.europa.eu/jrc>.
- Lagler, Friedrich; Barbieri, Maurizio; Borowiak, Annette; Putaud, Jean-Philippe (2019): Evaluation of the field comparison exercise for PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>, Ispra, January 18th - March 14th, 2018. European Commission harmonization program for Air Quality Measurements. Luxembourg: Publications Office of the European Union (JRC Technical Reports, EUR 29939 EN). Online verfügbar unter <https://ec.europa.eu/jrc>.
- DIN EN 14907, November 2005: Luftbeschaffenheit – Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM<sub>2,5</sub>-Massenfraktion des Schwebstaubs.
- Pfeffer, Ulrich; Zang, Thorsten; Beier, Reinhold; Travnicel-Pagaimo, Wilma; Köhler, Gerhard, Hainsch, Andreas; Draheim, Thomas et al. (2010): PM<sub>2,5</sub>-Vergleichsmessungen der deutschen Bundesländer im Rahmen der STIMES-Arbeitsgruppe. Hg. v. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) und Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG). Recklinghausen (LANUV-Fachbericht, 26).
- DIN ISO 13528, September 2020: Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche.
- Uhlig, Steffen (1997): Robust Estimation of Variance Components with High Breakdown Point in the 1-Way Random Effect Model. In: C. P. Kitos und L. Edler (Hg.): Industrial Statistics. Heidelberg: Physica-Verlag, S. 65–73.
- Uhlig, Steffen; Müller, Christine H. (2001): Estimation of variance components with high breakdown point an high efficiency. In: *Biometrika* (88), S. 353–366.
- Weltgesundheitsorganisation (WHO) (2021): WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide.

# 10 Anhang

## 10.1 Überblick über die PM<sub>10</sub>-TN-Konzentrationen

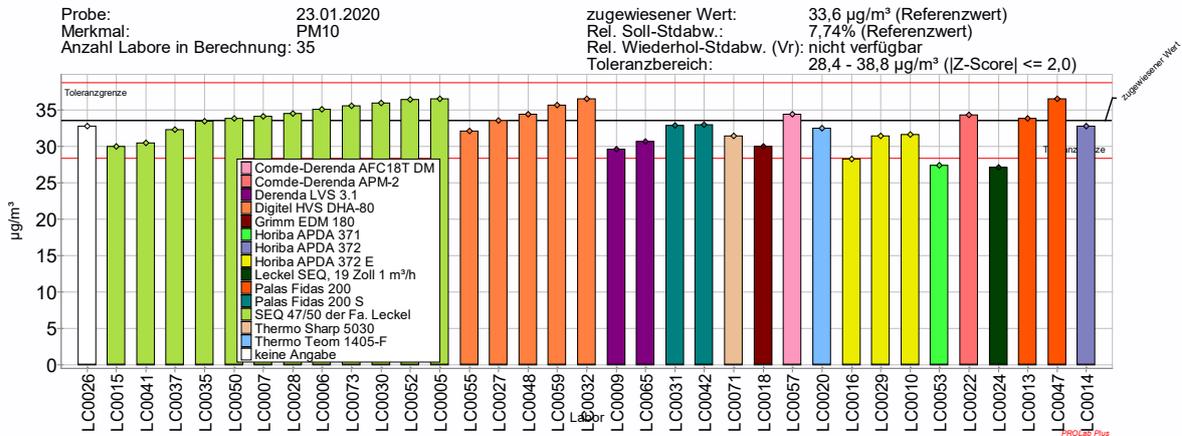


Abbildung 85: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>10</sub> 23.01.2020

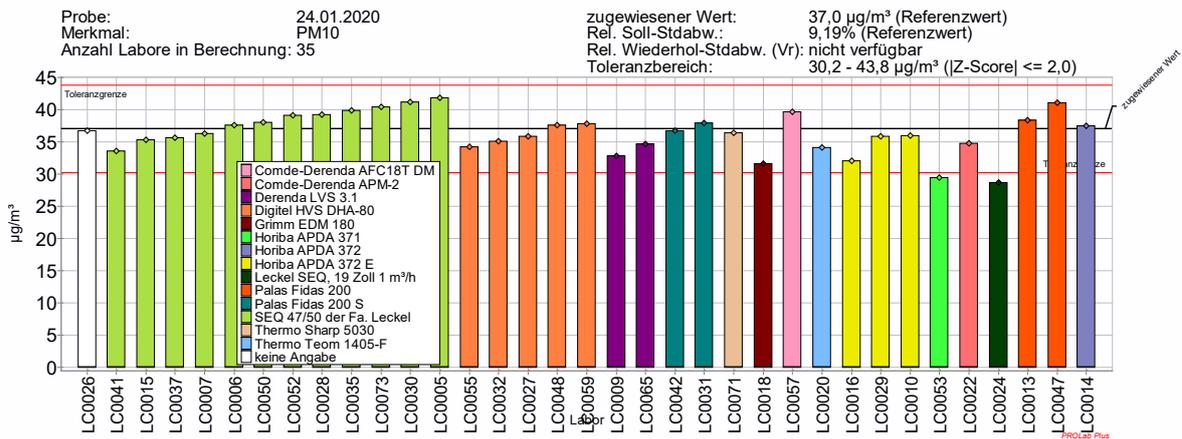


Abbildung 86: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>10</sub> 24.01.2020

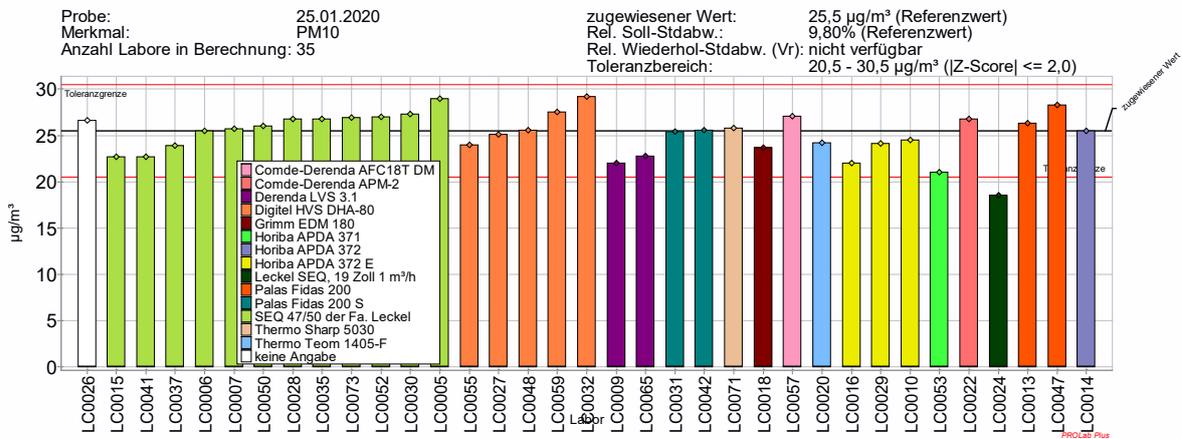


Abbildung 87: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>10</sub> 25.01.2020

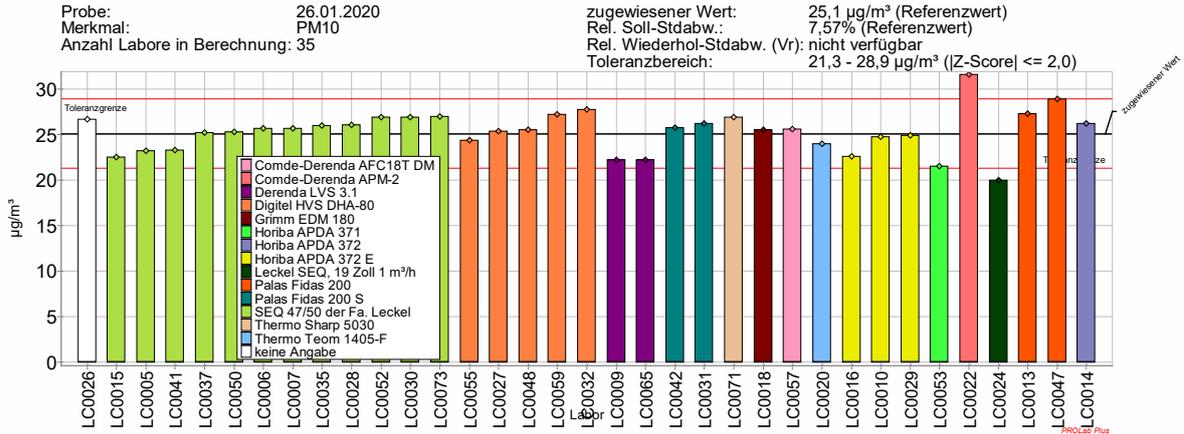


Abbildung 88: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 26.01.2020

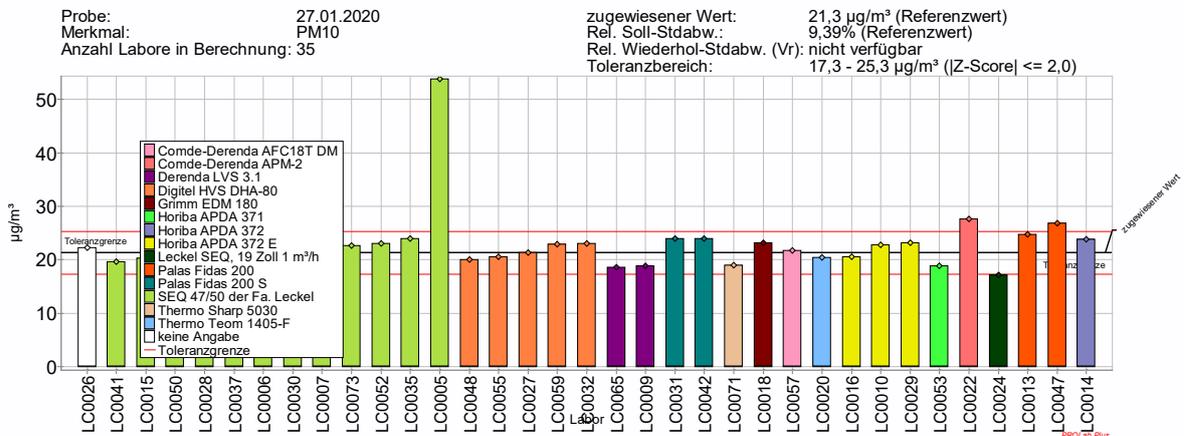


Abbildung 89: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 27.01.2020

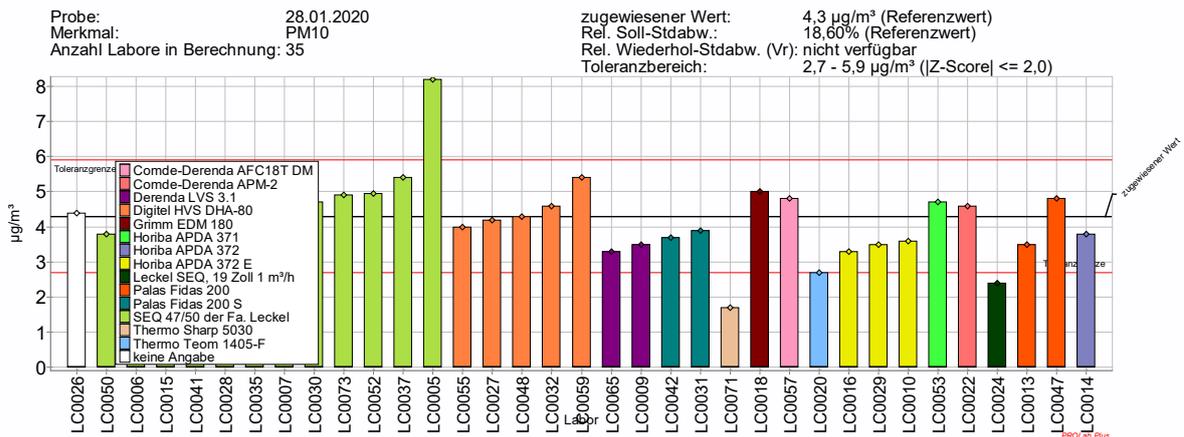


Abbildung 90: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 28.01.2020

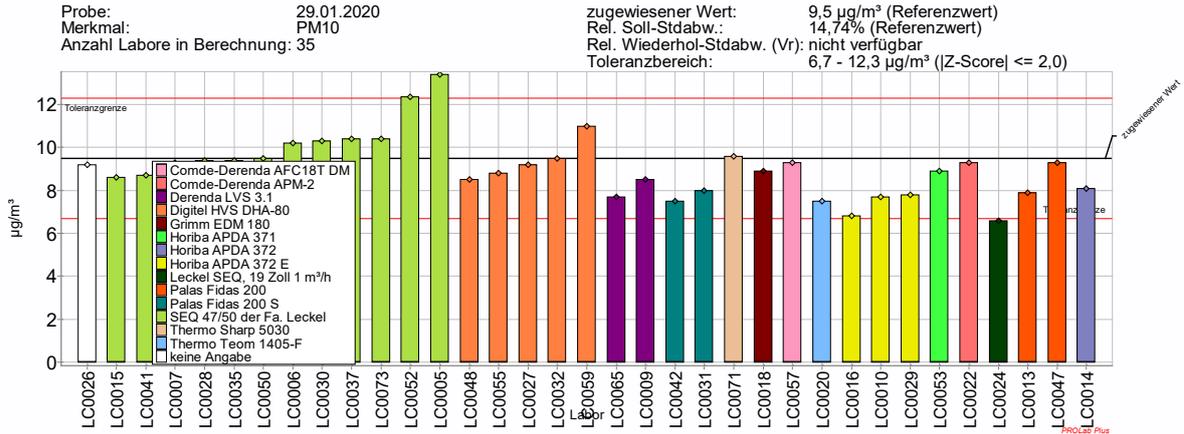


Abbildung 91: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>10</sub> 29.01.2020

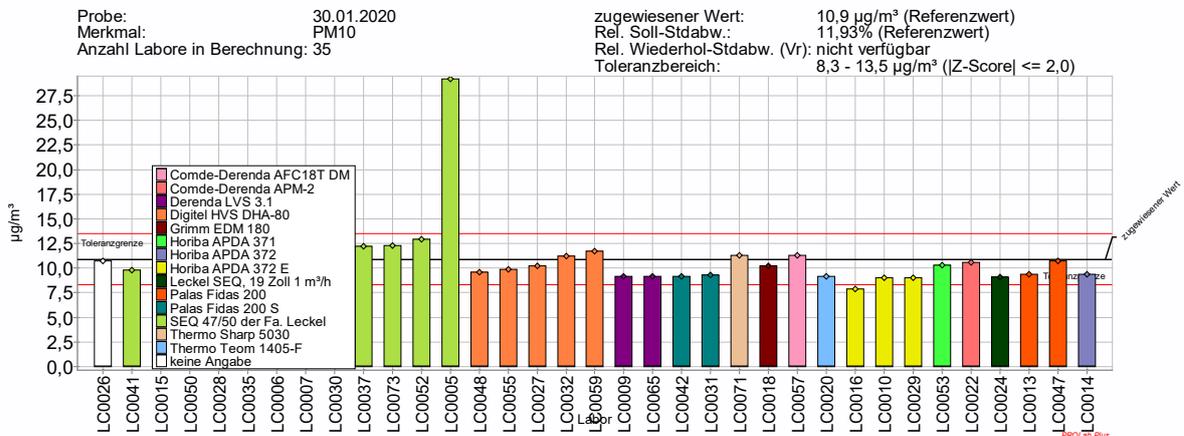


Abbildung 92: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>10</sub> 30.01.2020

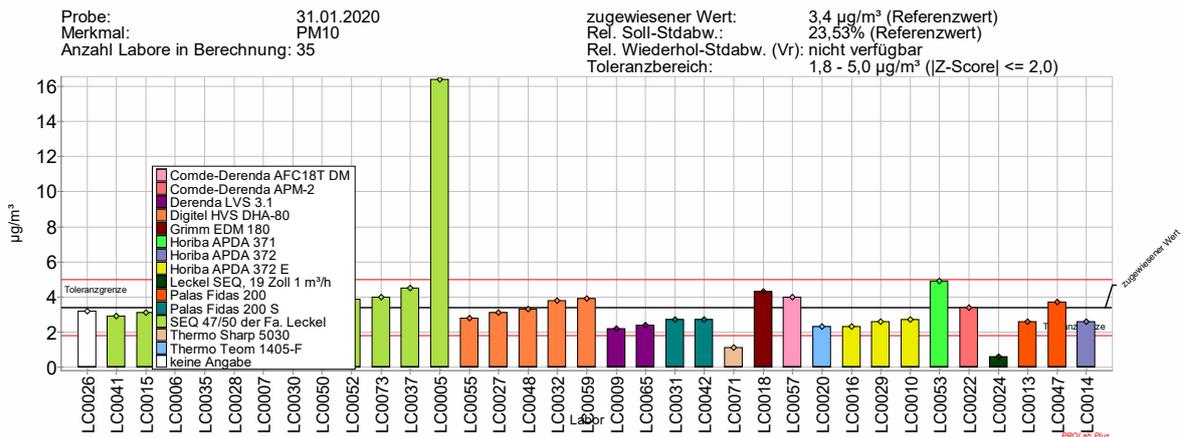


Abbildung 93: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>10</sub> 31.01.2020

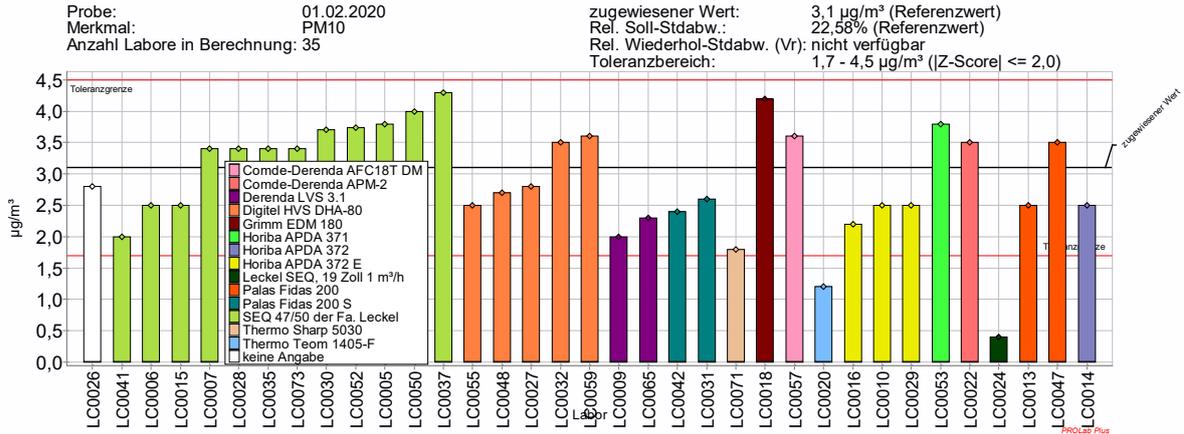


Abbildung 94: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 01.02.2020

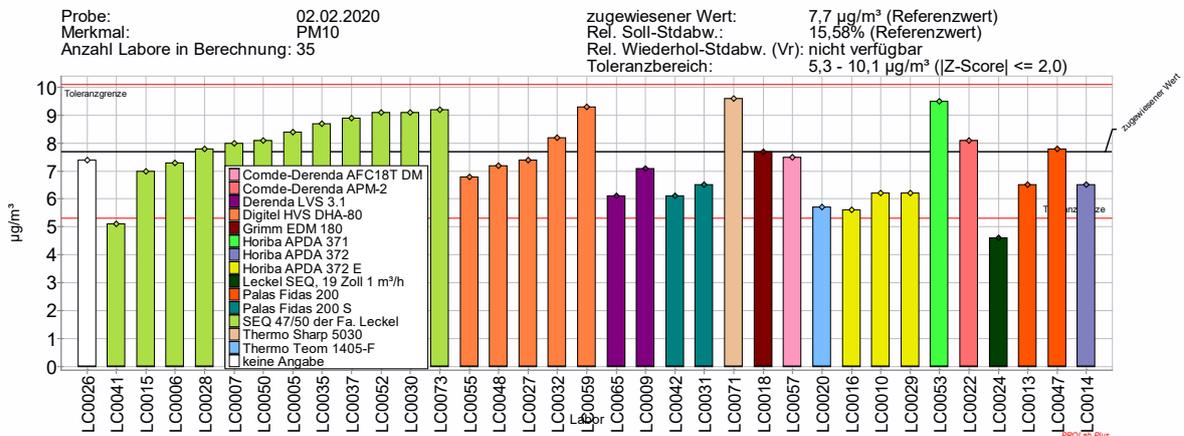


Abbildung 95: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 02.02.2020

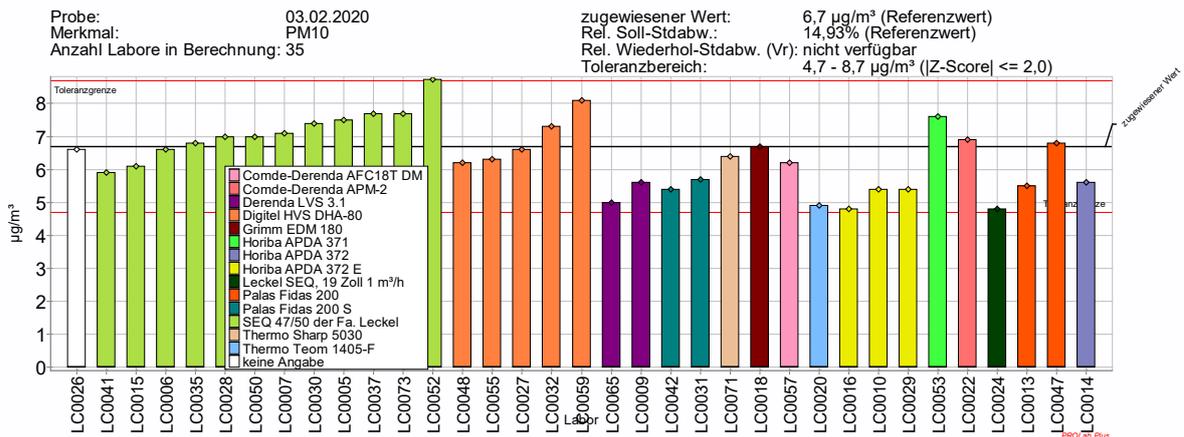


Abbildung 96: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 03.02.2020

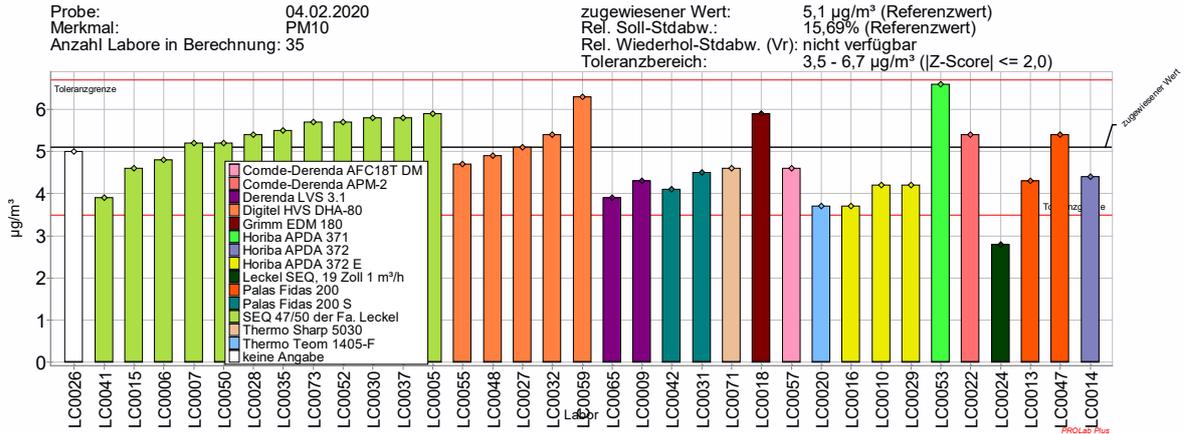


Abbildung 97: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 04.02.2020

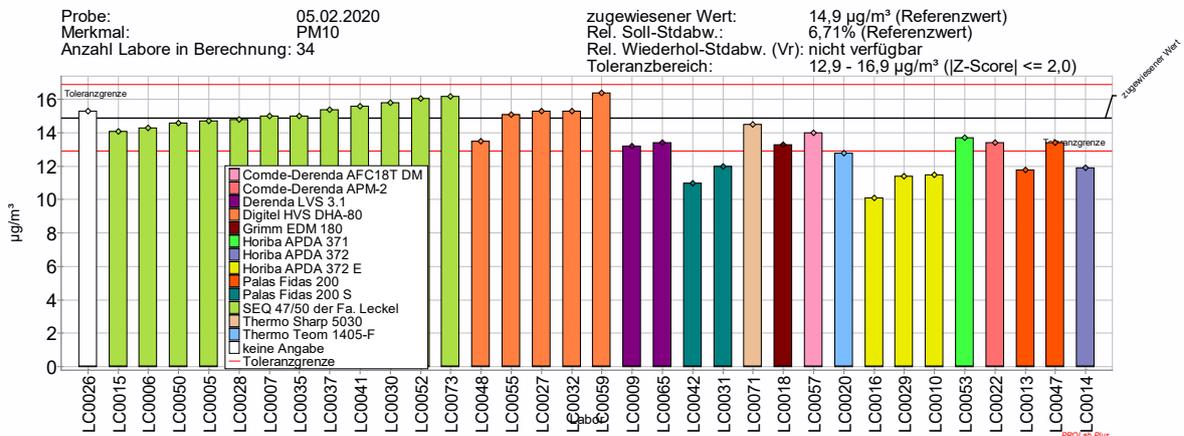


Abbildung 98: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 05.02.2020

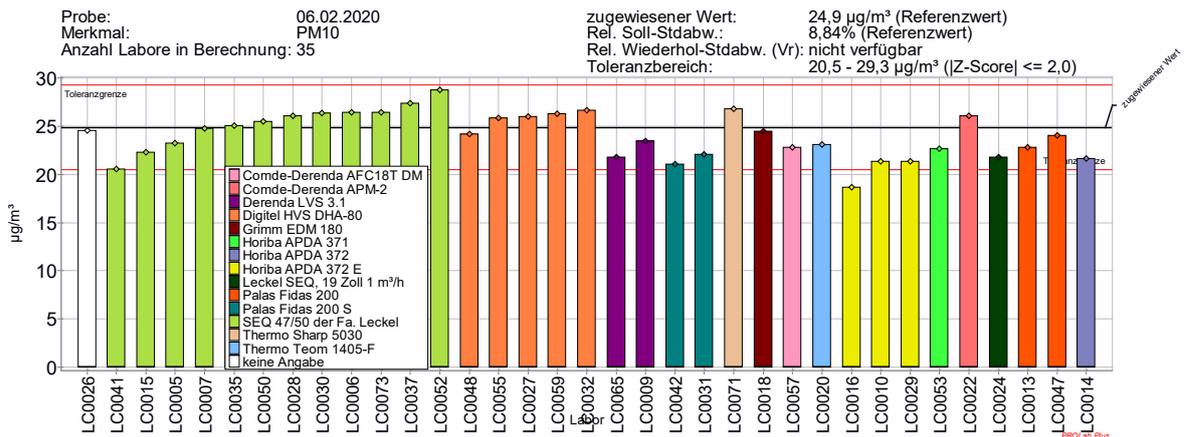


Abbildung 99: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 06.02.2020

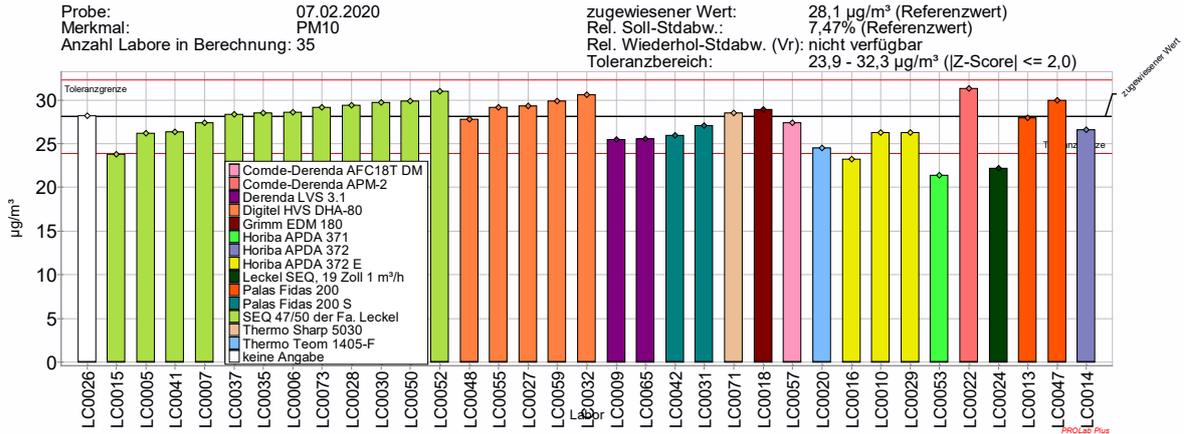


Abbildung 100: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 07.02.2020

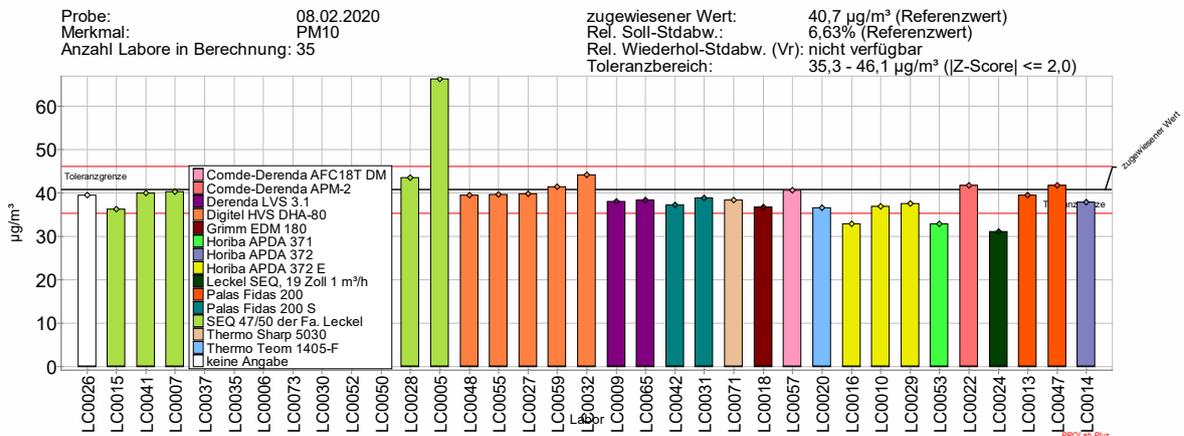


Abbildung 101: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 08.02.2020

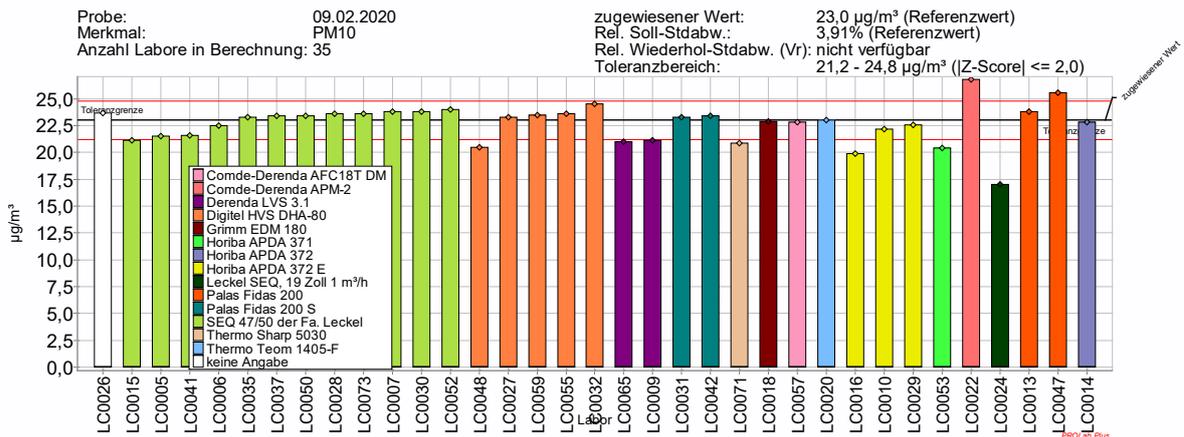


Abbildung 102: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 09.02.2020

STIMES-Ringversuch PM<sub>2.5</sub> und PM<sub>10</sub> 2020

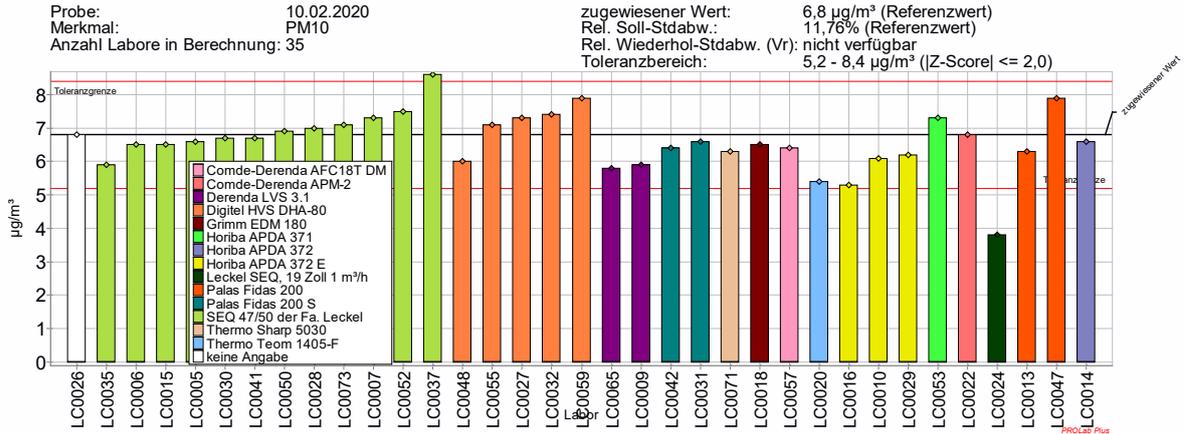


Abbildung 103: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 10.02.2020

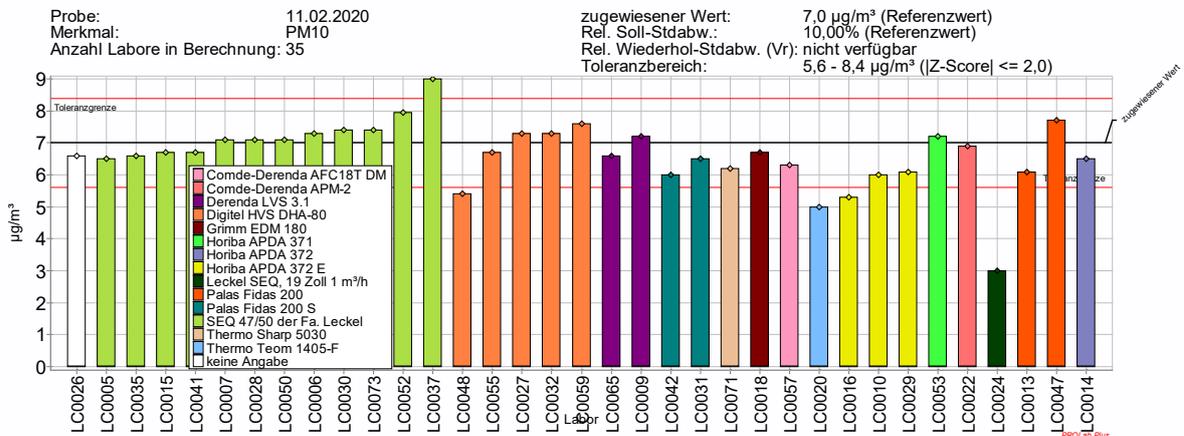


Abbildung 104: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 11.02.2020

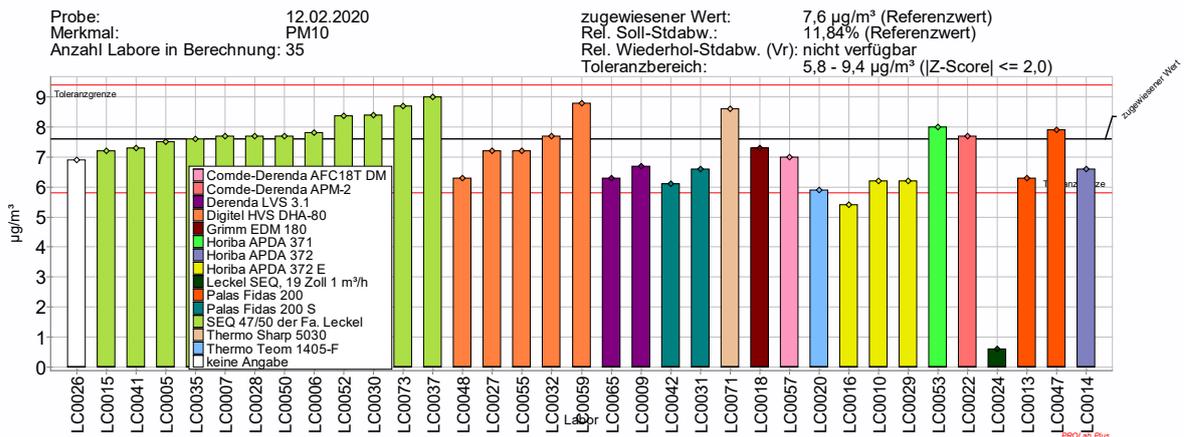


Abbildung 105: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 12.02.2020

STIMES-Ringversuch PM<sub>2.5</sub> und PM<sub>10</sub> 2020

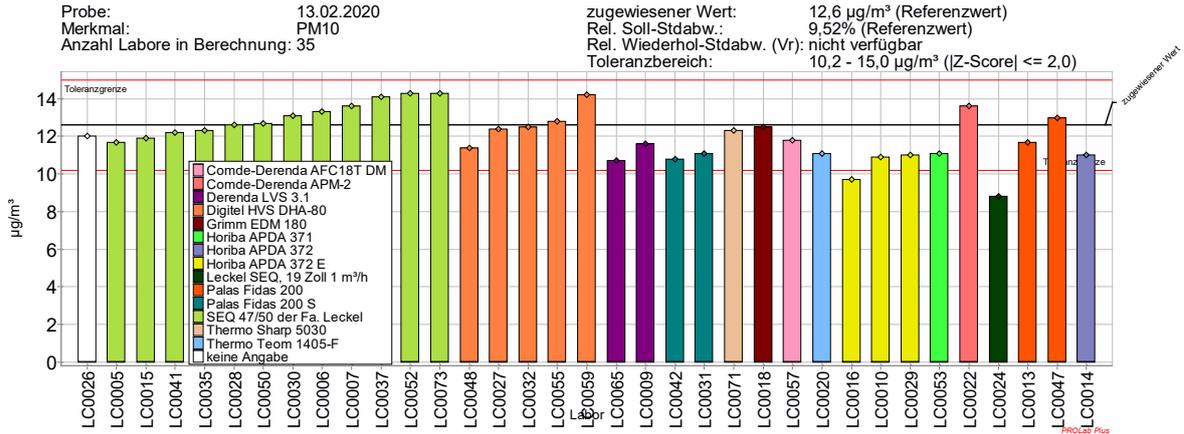


Abbildung 106: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>10</sub> 13.02.2020

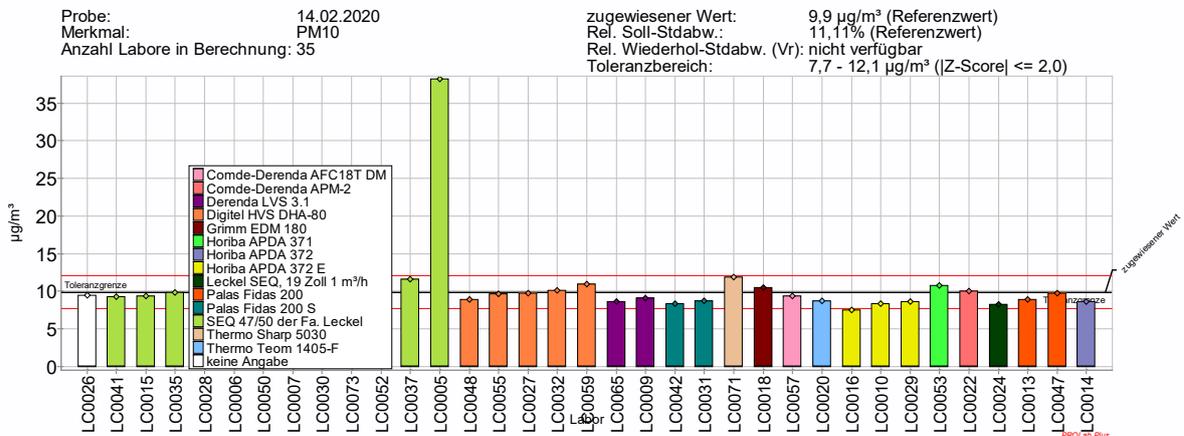


Abbildung 107: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>10</sub> 14.02.2020

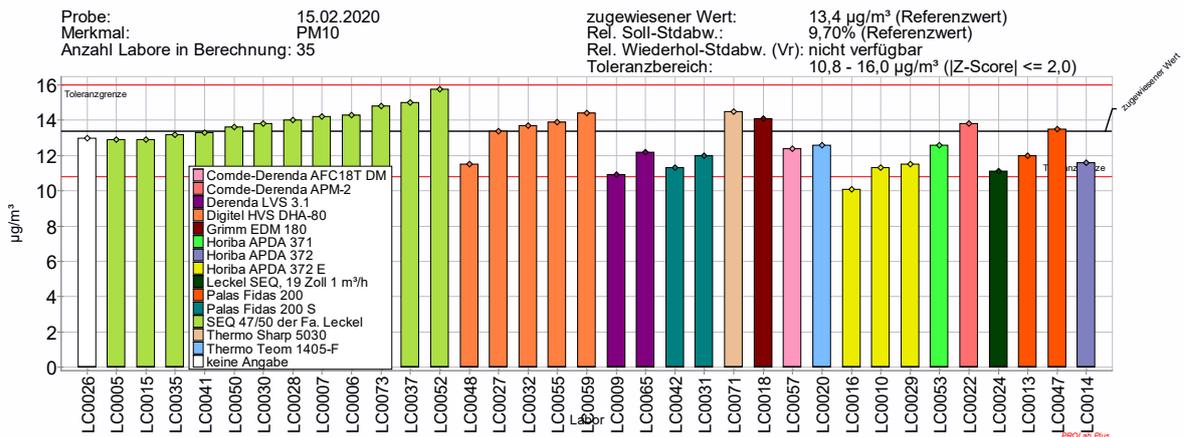


Abbildung 108: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>10</sub> 15.02.2020

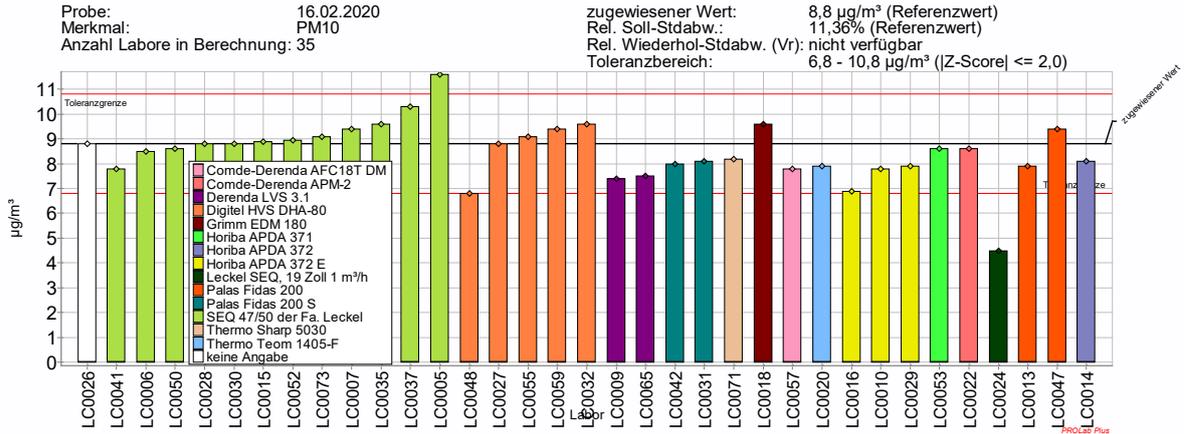


Abbildung 109: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>10</sub> 16.02.2020

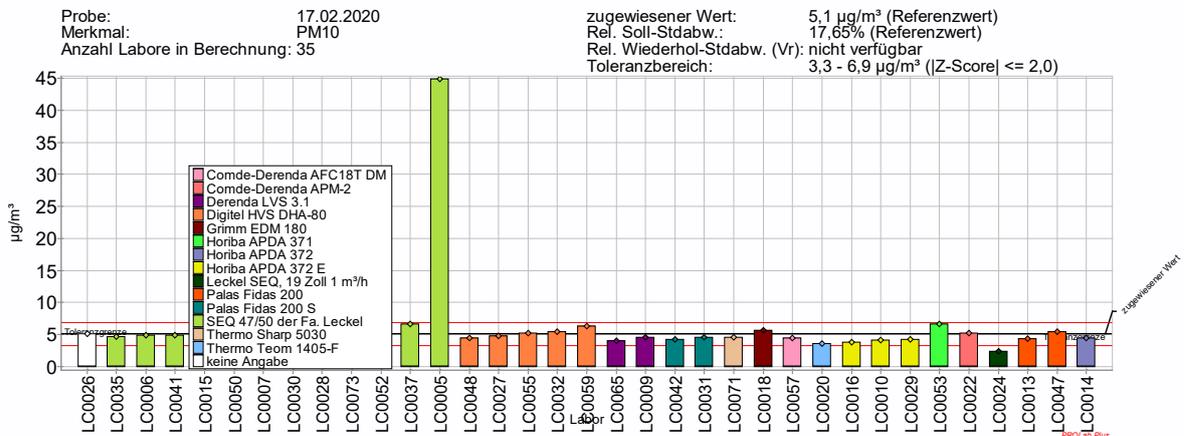


Abbildung 110: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>10</sub> 17.02.2020

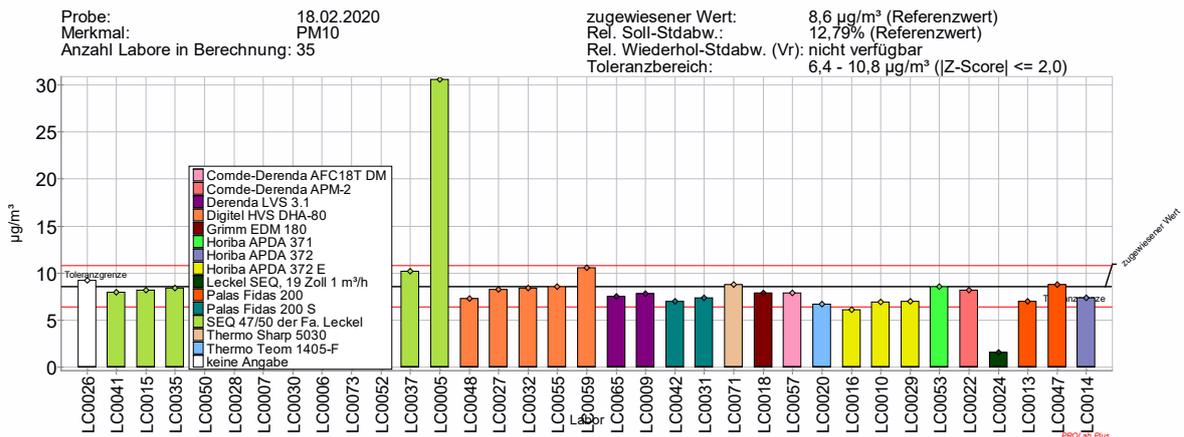


Abbildung 111: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>10</sub> 18.02.2020

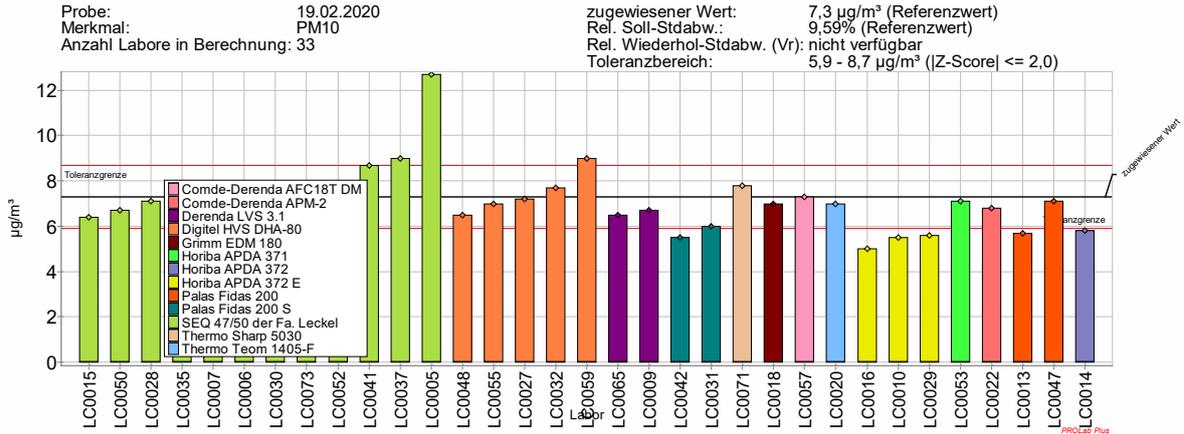


Abbildung 112: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>10</sub> 19.02.2020

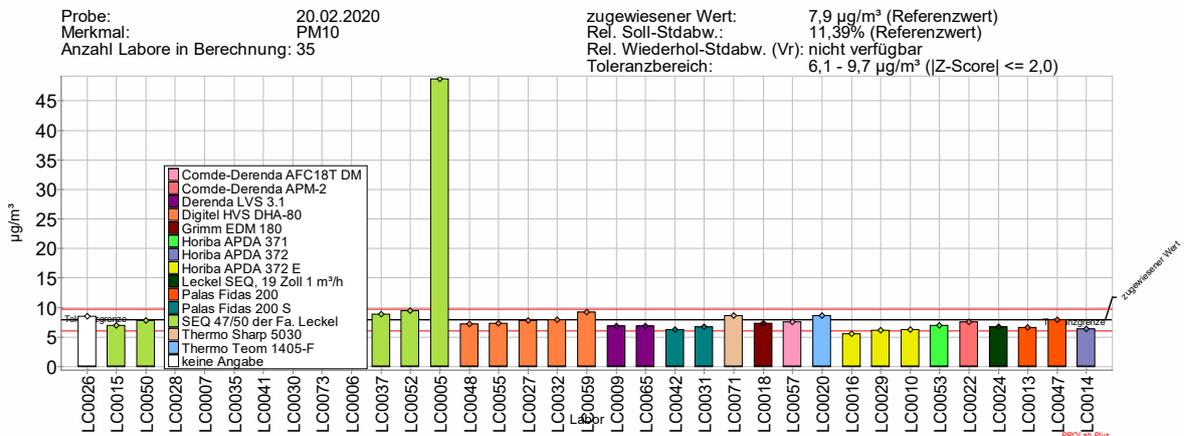


Abbildung 113: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>10</sub> 20.02.2020

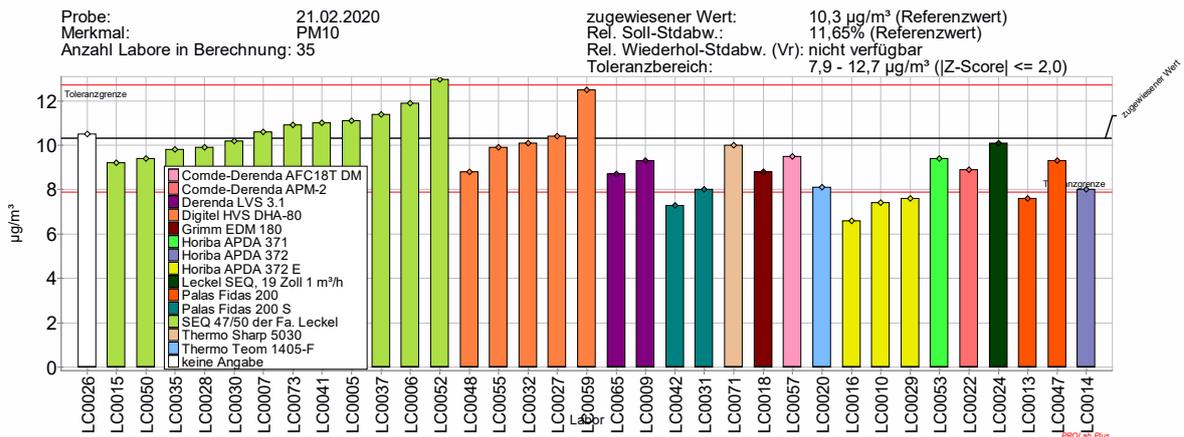


Abbildung 114: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>10</sub> 21.02.2020

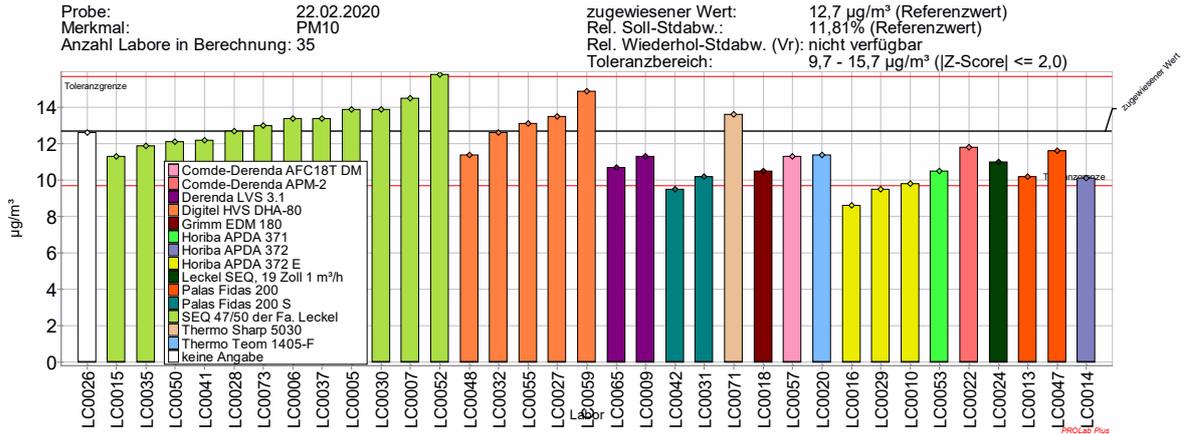


Abbildung 115: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>10</sub> 22.02.2020

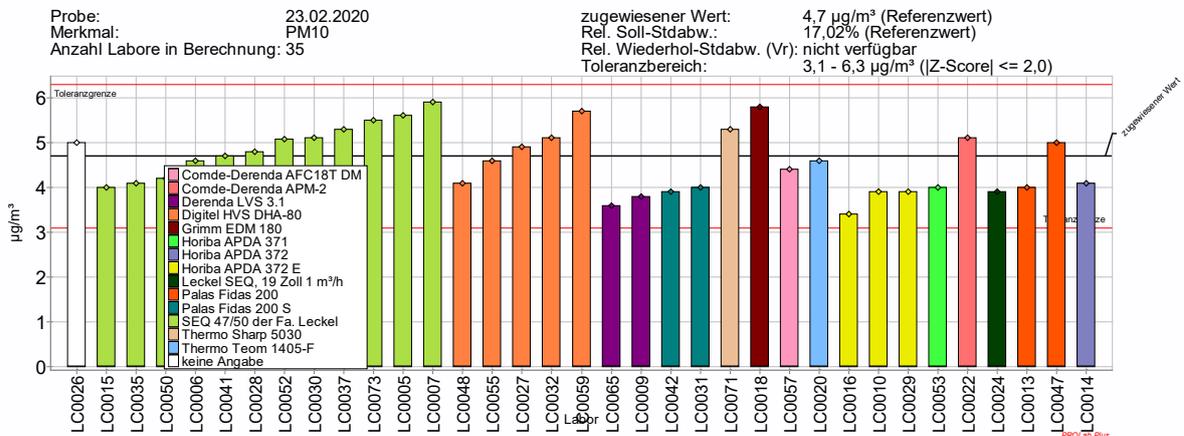


Abbildung 116: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>10</sub> 23.02.2020

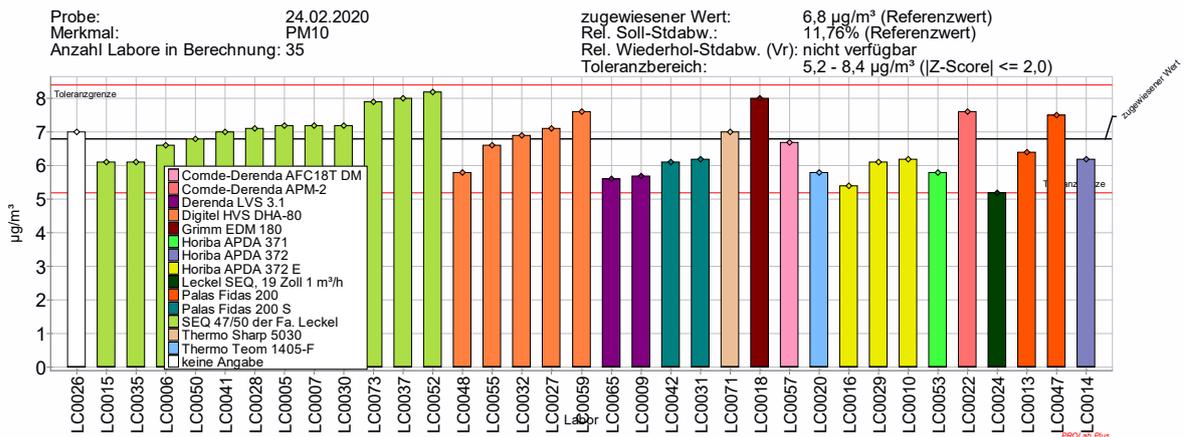


Abbildung 117: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>10</sub> 24.02.2020

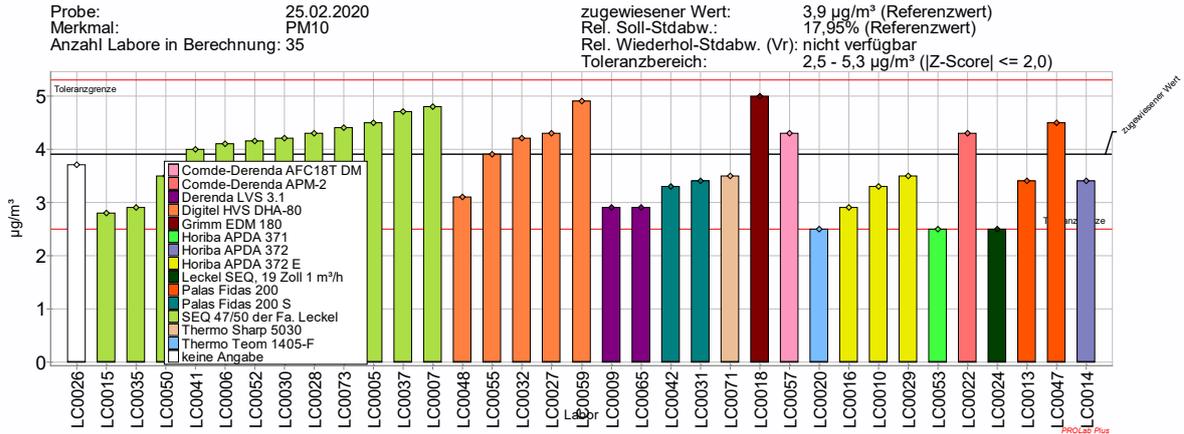


Abbildung 118: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 25.02.2020

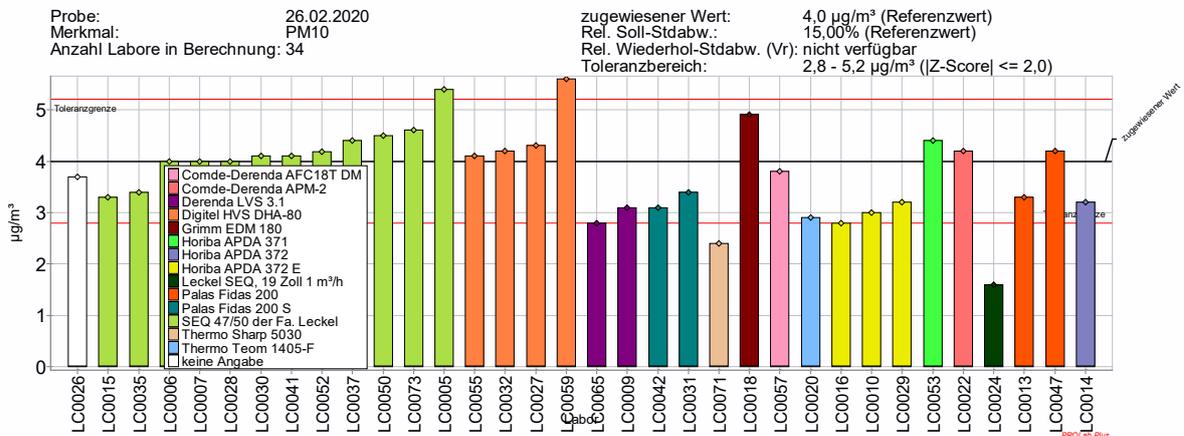


Abbildung 119: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 26.02.2020

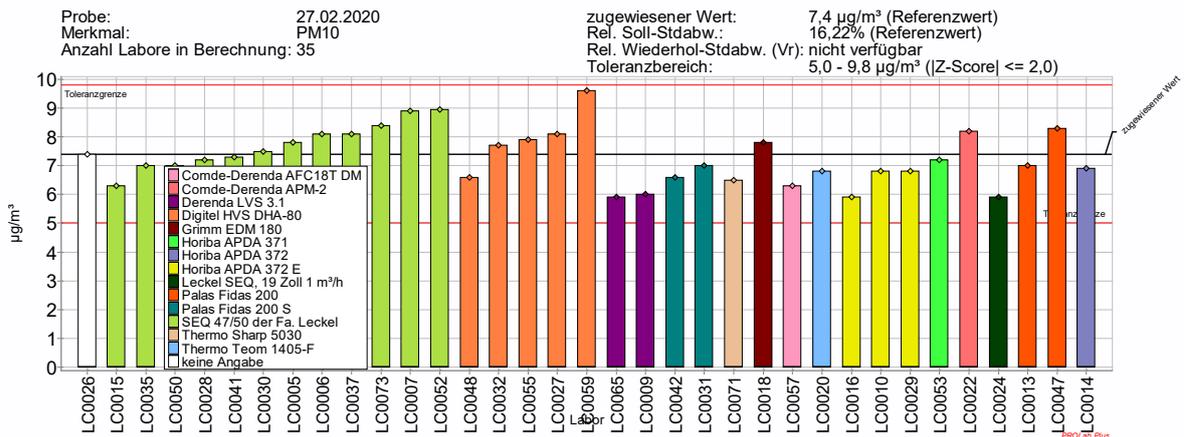


Abbildung 120: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 27.02.2020

STIMES-Ringversuch PM<sub>2.5</sub> und PM<sub>10</sub> 2020

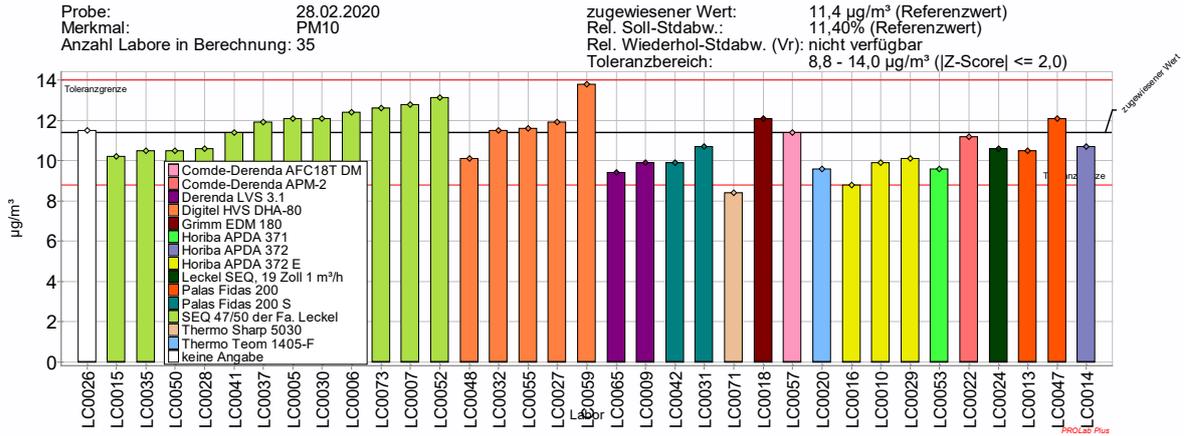


Abbildung 121: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 28.02.2020

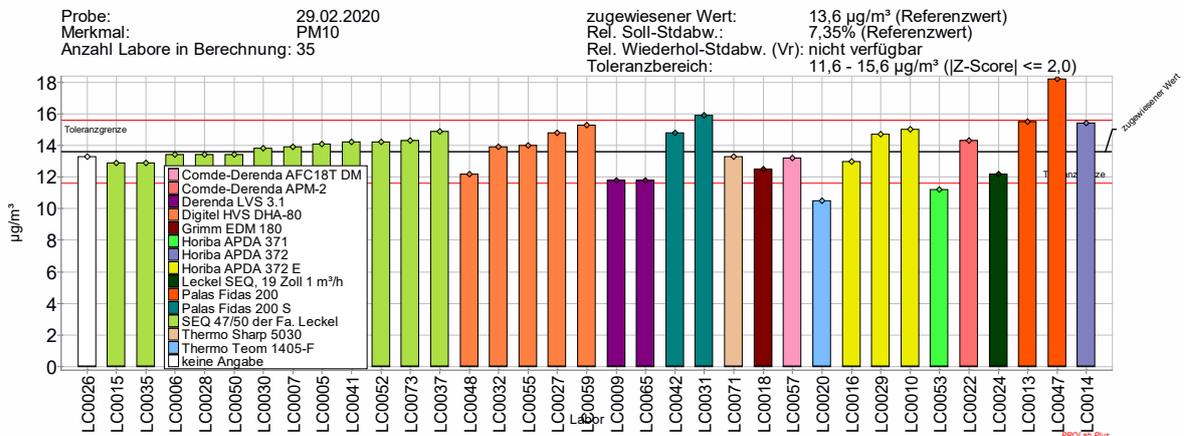


Abbildung 122: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 29.02.2020

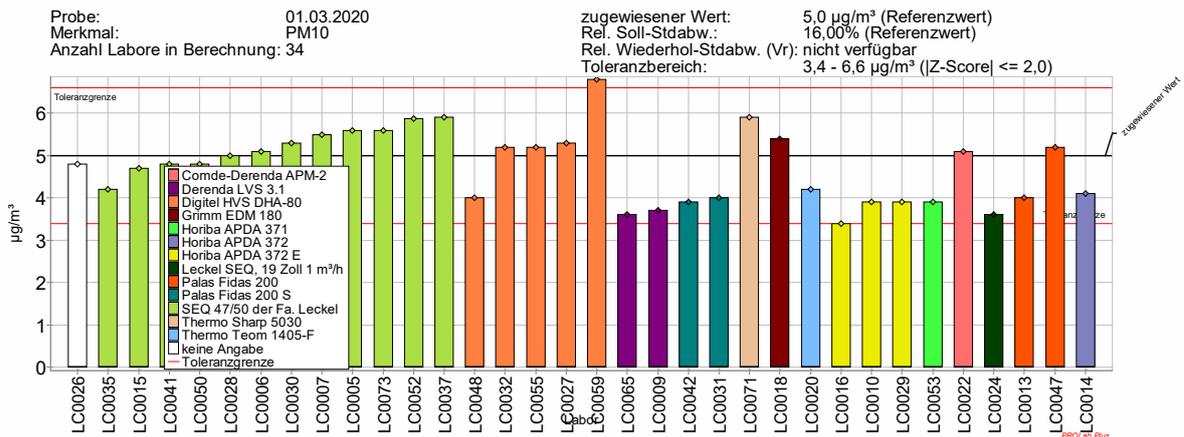


Abbildung 123: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 01.03.2020

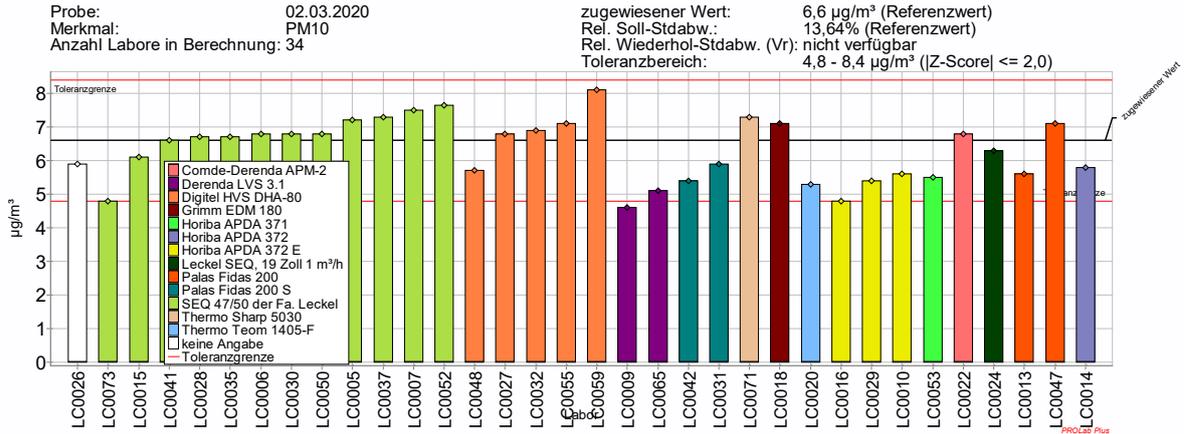


Abbildung 124: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>10</sub> 02.03.2020

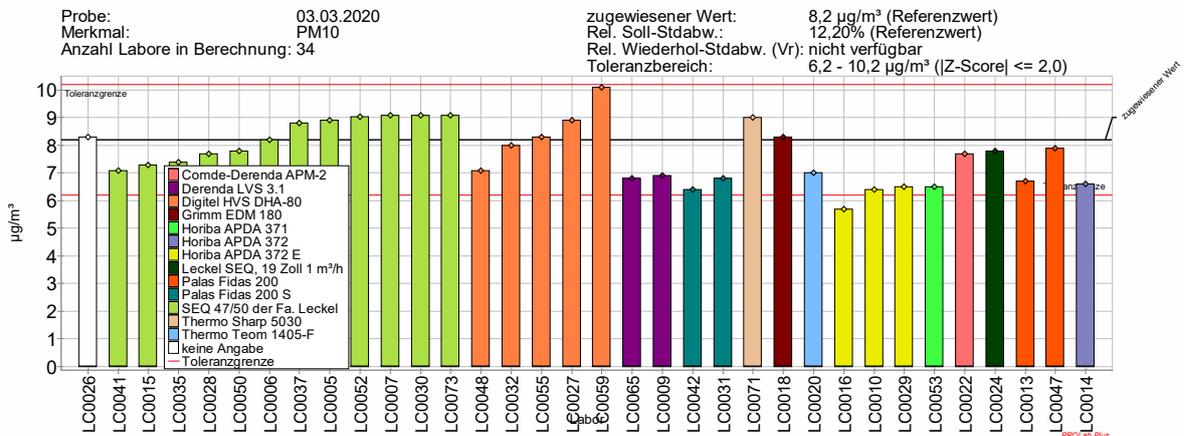


Abbildung 125: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>10</sub> 03.03.2020

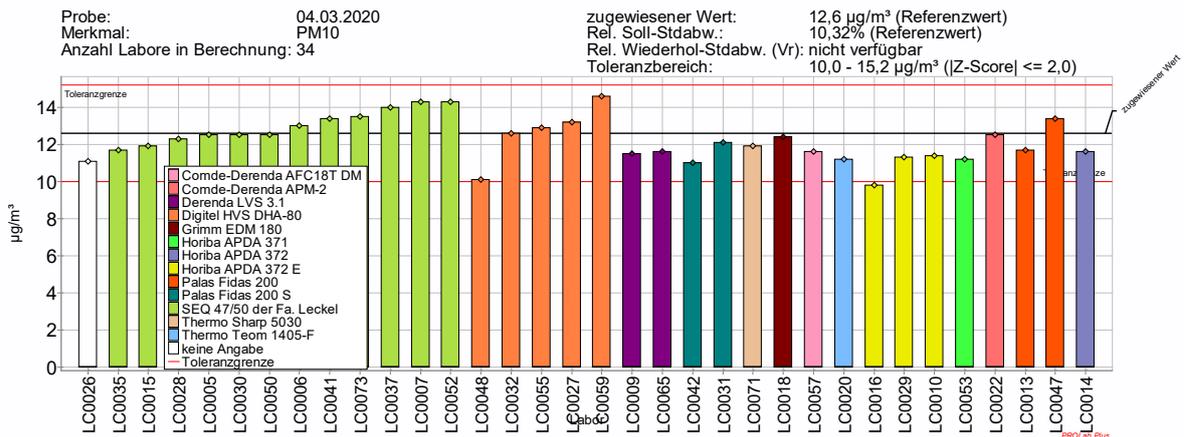


Abbildung 126: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>10</sub> 04.03.2020

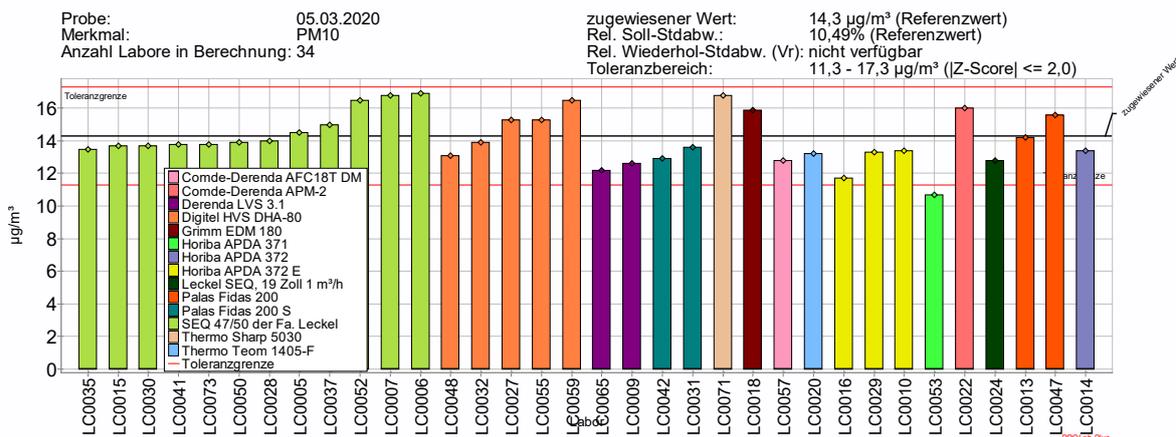


Abbildung 127: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>10</sub> 05.03.2020

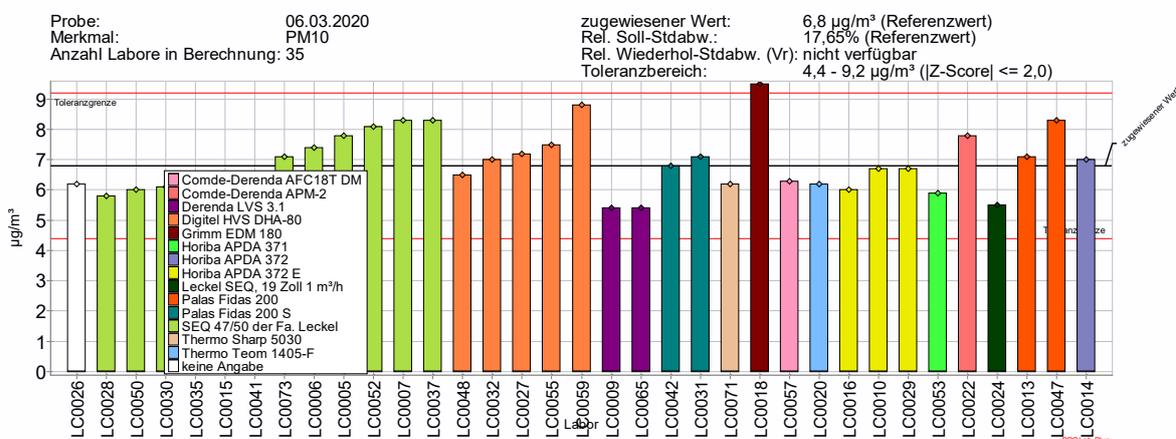


Abbildung 128: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>10</sub> 06.03.2020

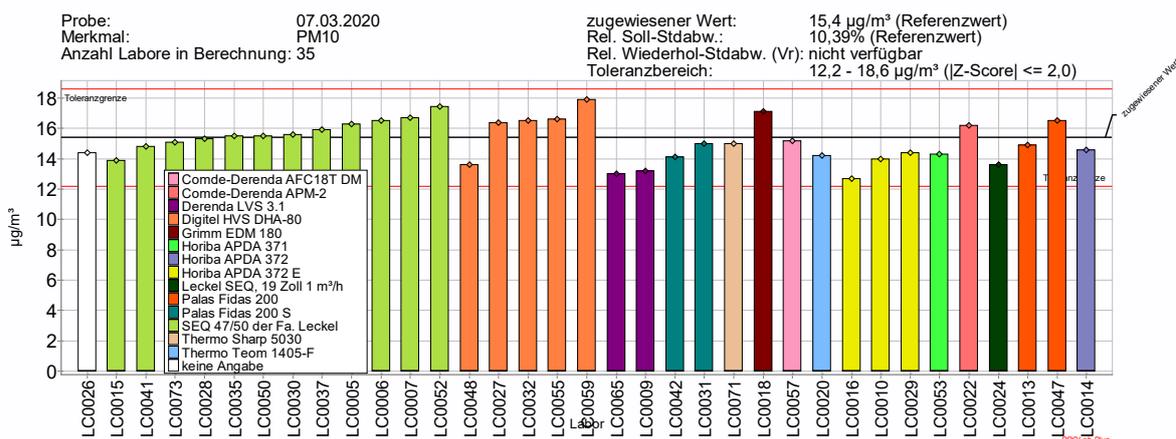


Abbildung 129: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>10</sub> 07.03.2020

STIMES-Ringversuch PM<sub>2.5</sub> und PM<sub>10</sub> 2020

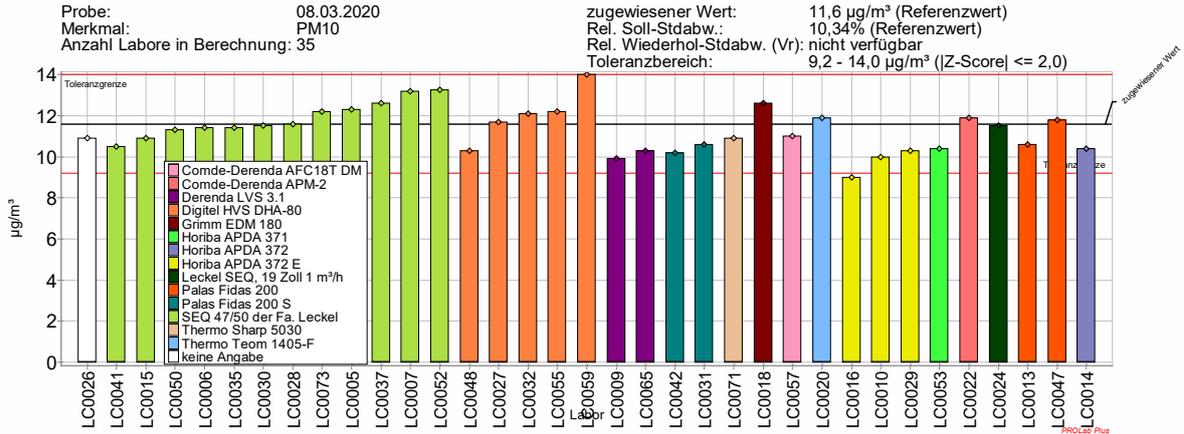


Abbildung 130: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 08.03.2020

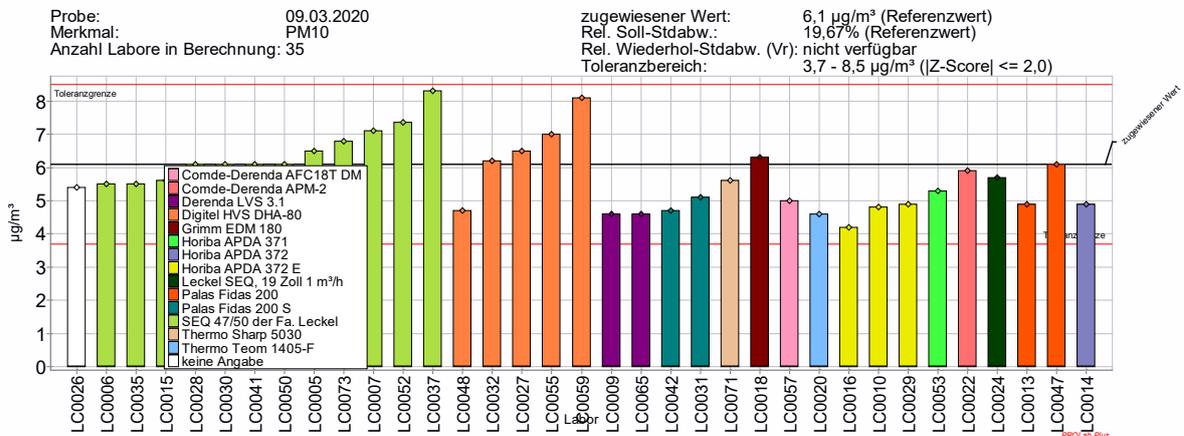


Abbildung 131: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 09.03.2020

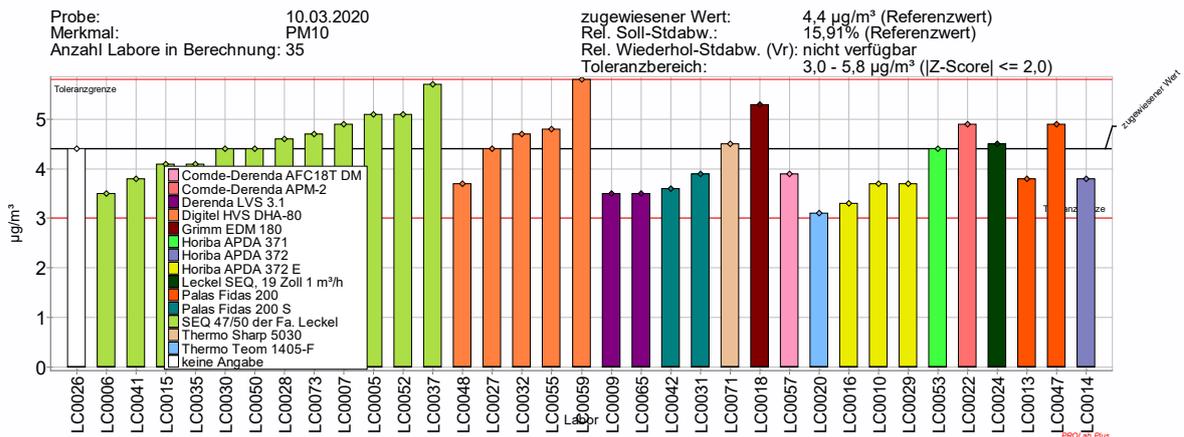


Abbildung 132: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>10</sub> 10.03.2020

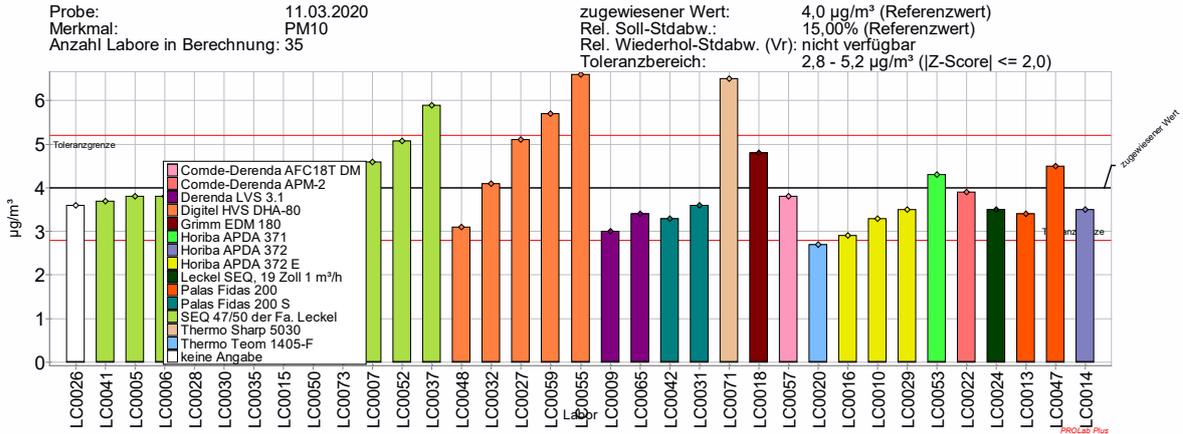


Abbildung 133: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>10</sub> 11.03.2020

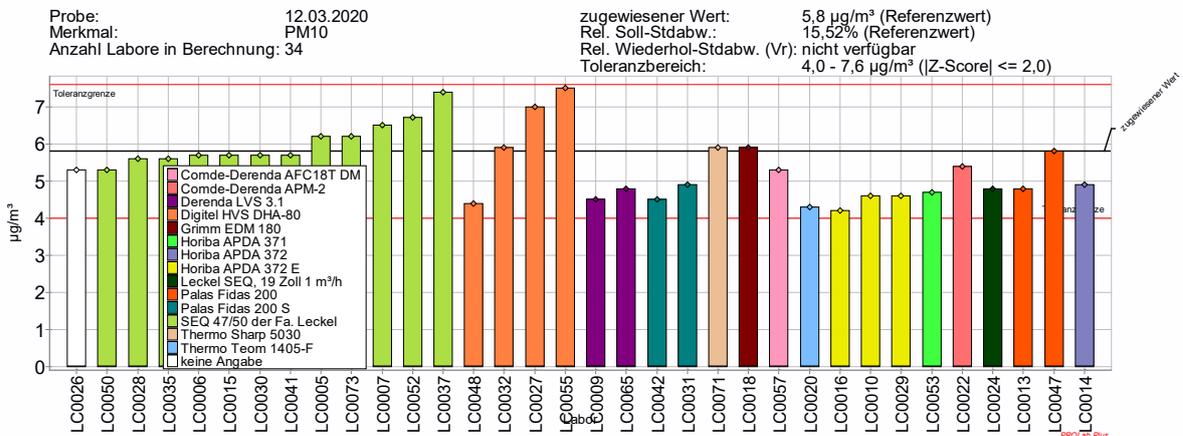


Abbildung 134: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>10</sub> 12.03.2020

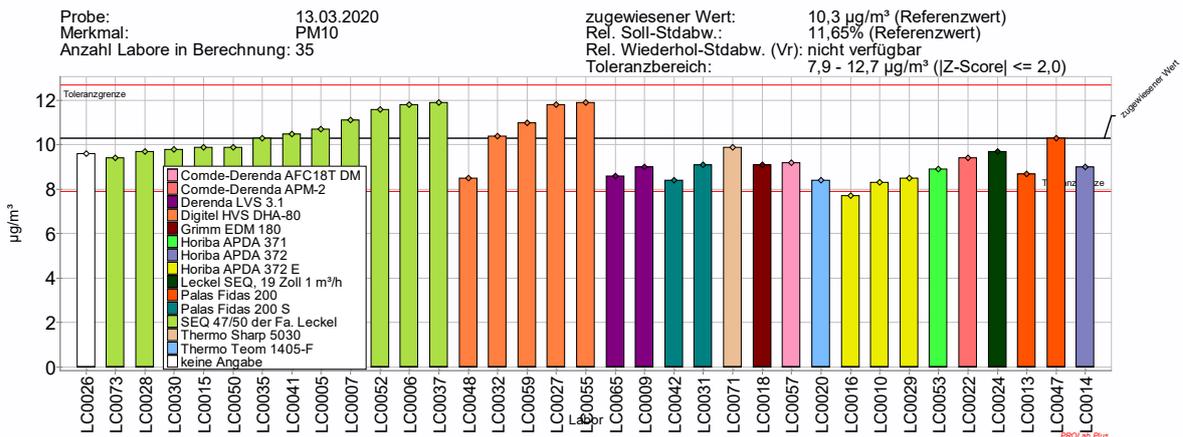


Abbildung 135: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>10</sub> 13.03.2020

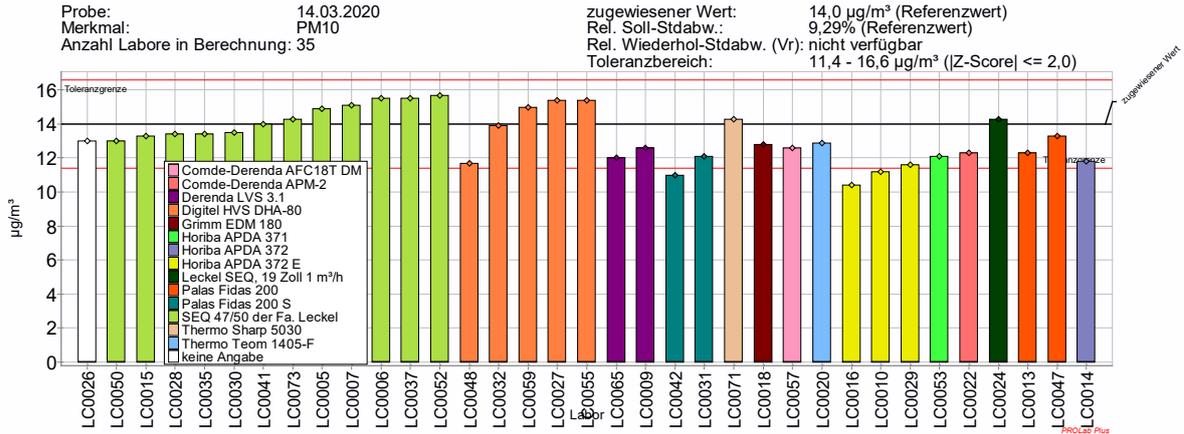


Abbildung 136: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>10</sub> 14.03.2020

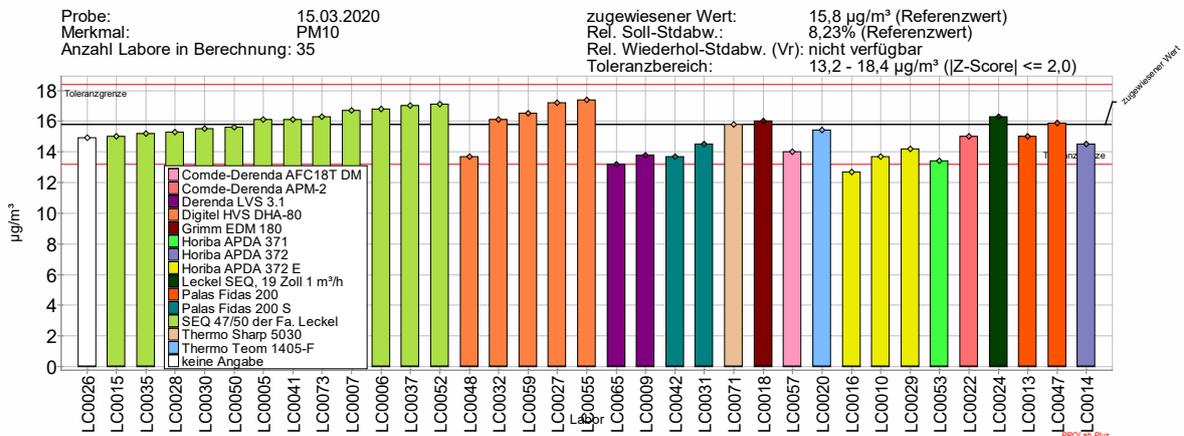


Abbildung 137: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>10</sub> 15.03.2020

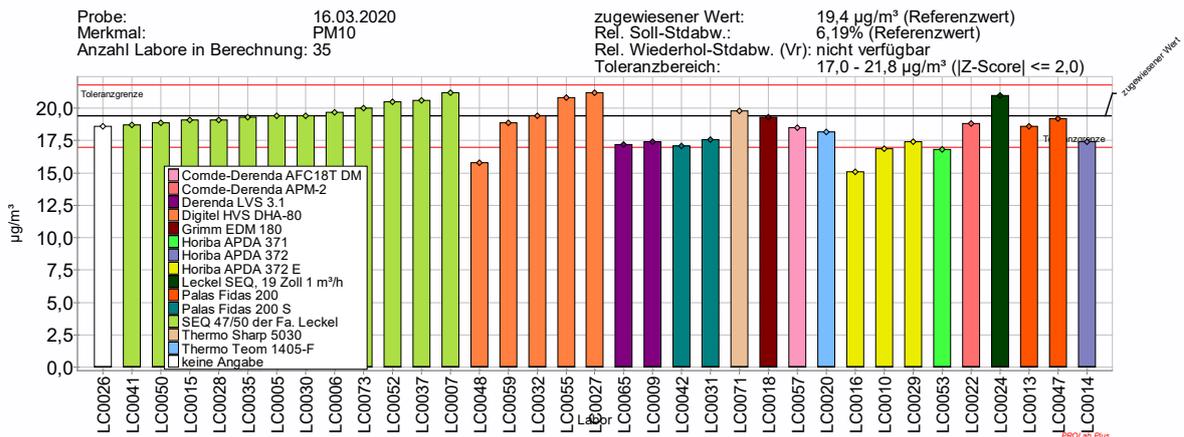


Abbildung 138: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>10</sub> 16.03.2020

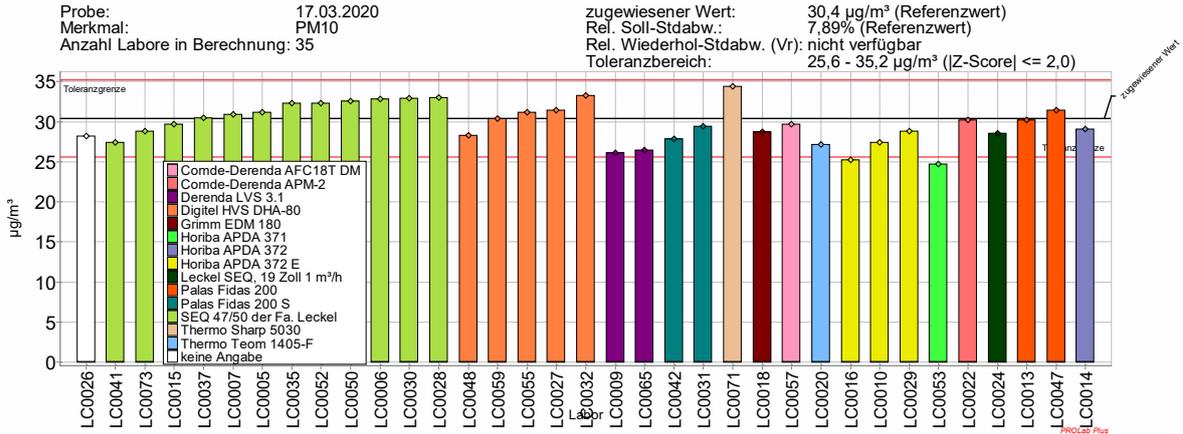


Abbildung 139: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>10</sub> 17.03.2020

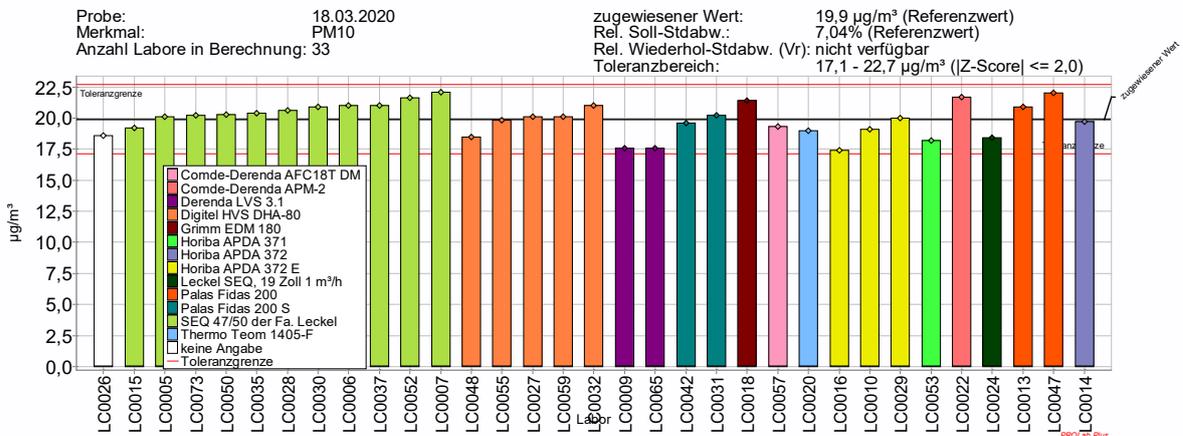


Abbildung 140: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>10</sub> 18.03.2020

## 10.2 Überblick über die PM<sub>2.5</sub>-TN-Konzentrationen

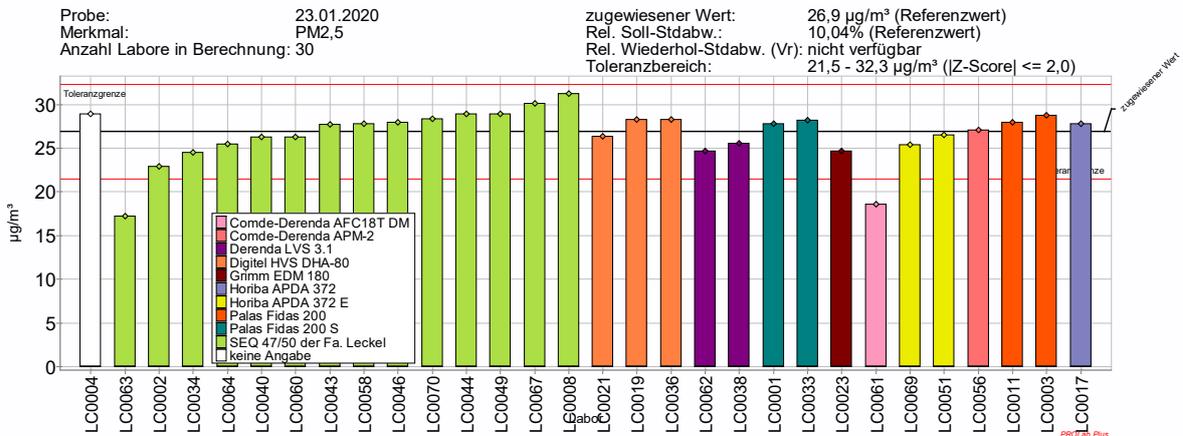


Abbildung 141: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 23.01.2020

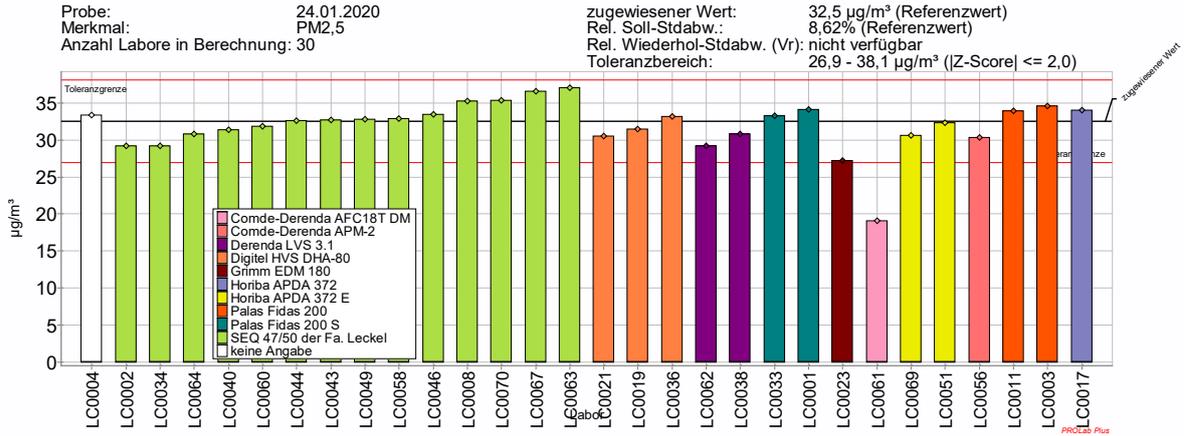


Abbildung 142: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 24.01.2020

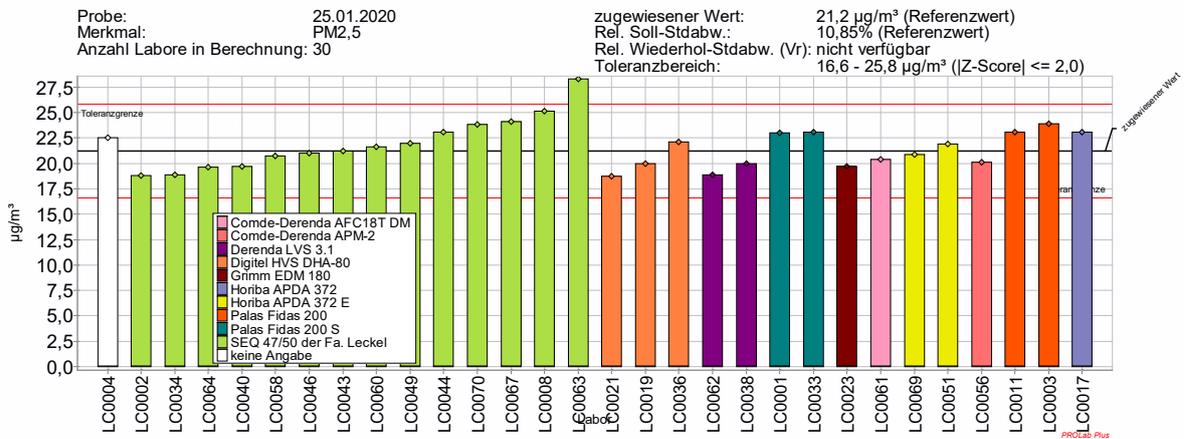


Abbildung 143: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 25.01.2020

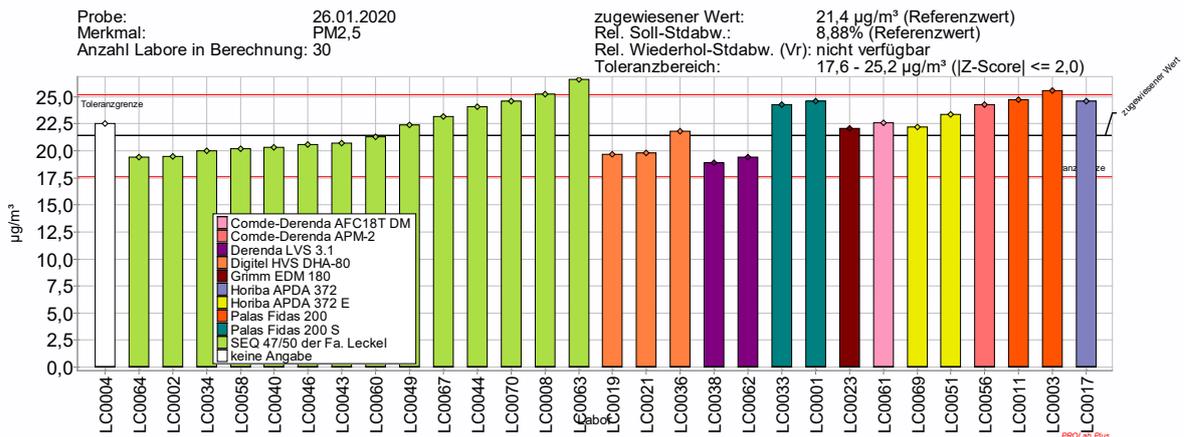


Abbildung 144: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 26.01.2020

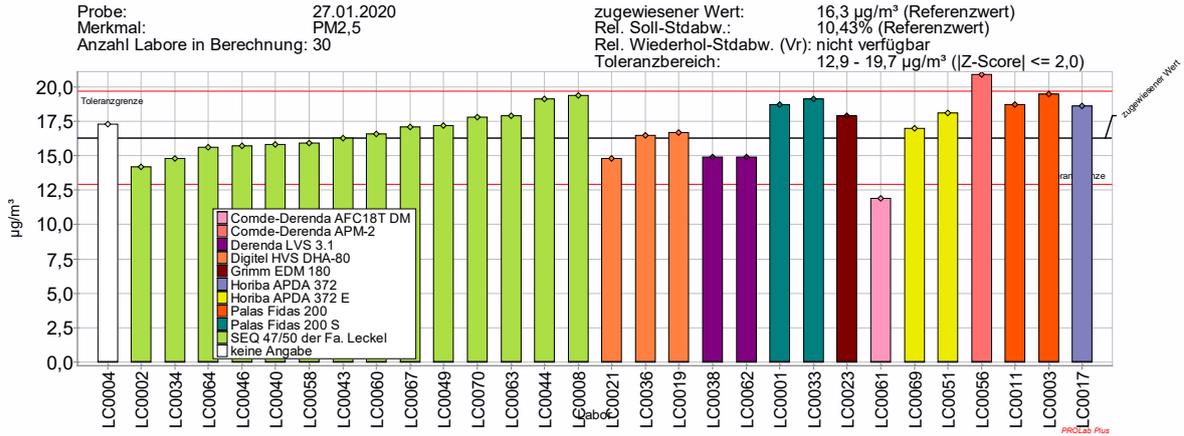


Abbildung 145: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 27.01.2020

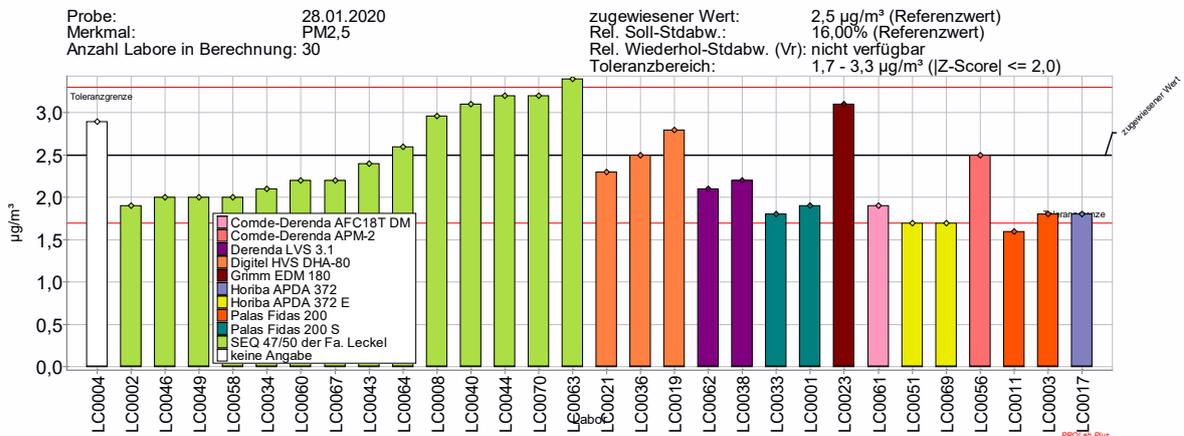


Abbildung 146: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 28.01.2020

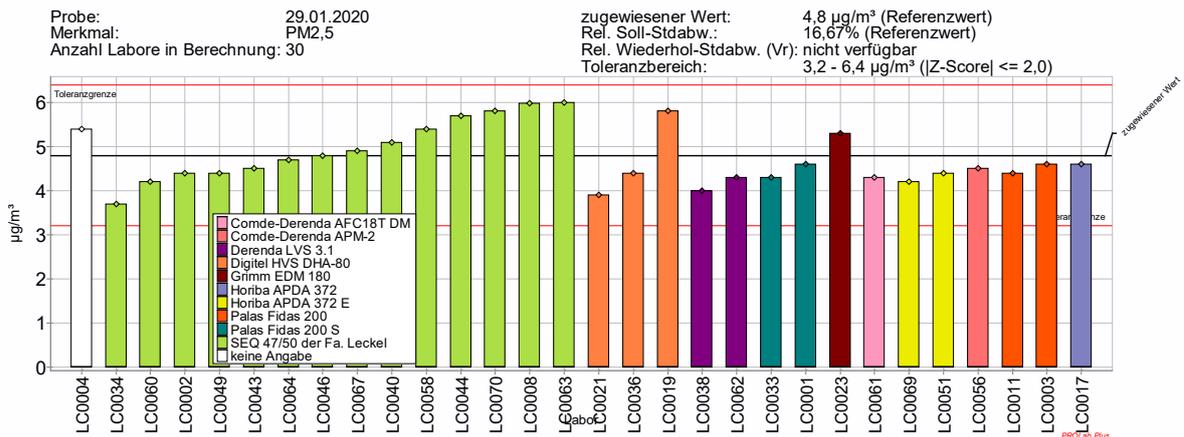


Abbildung 147: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 29.01.2020

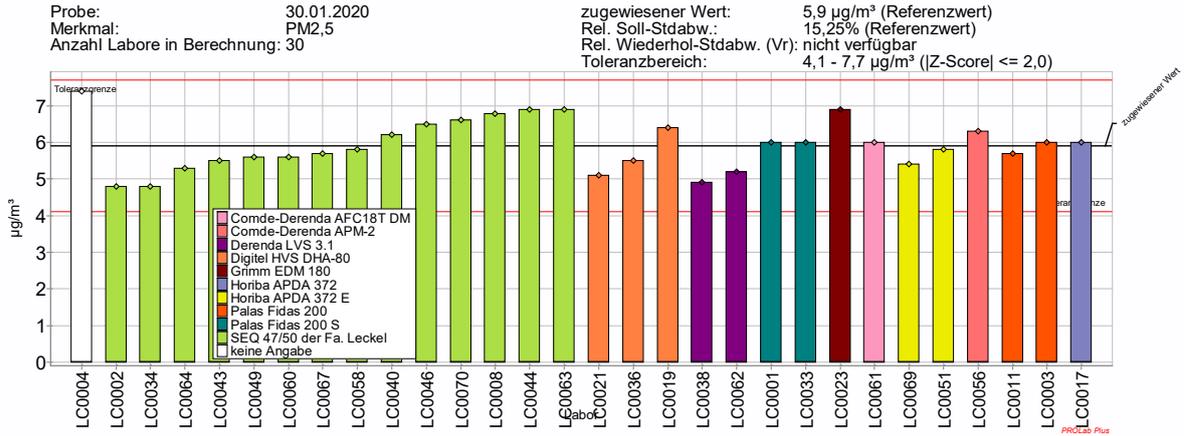


Abbildung 148: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 30.01.2020

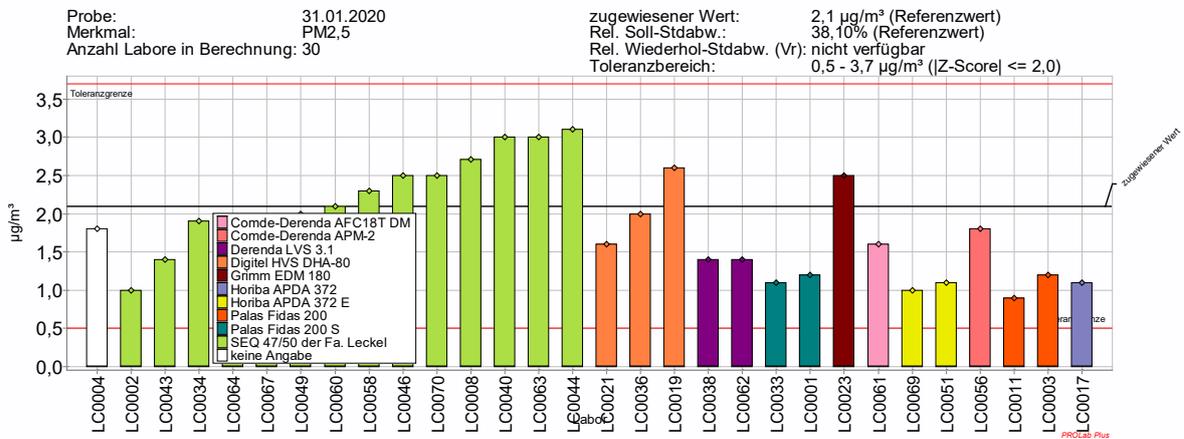


Abbildung 149: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 31.01.2020

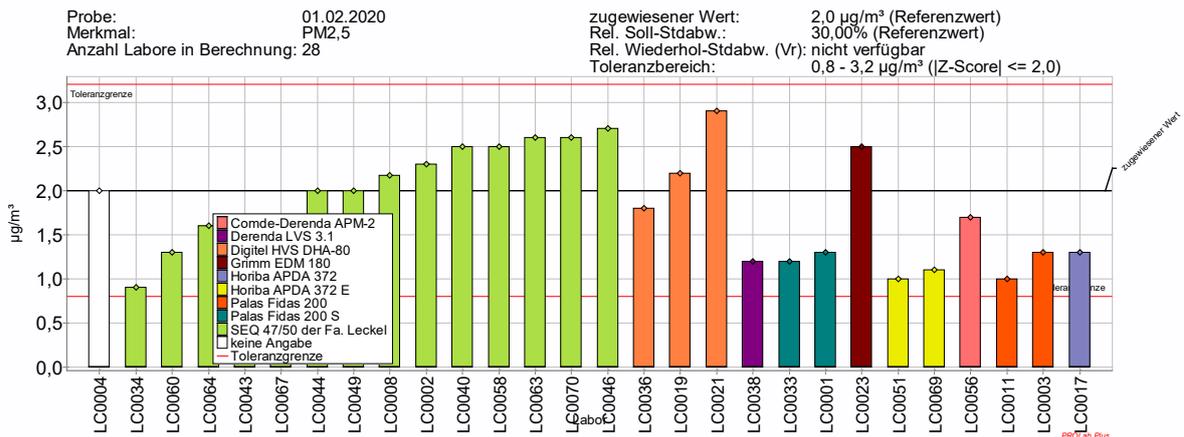


Abbildung 150: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 01.02.2020

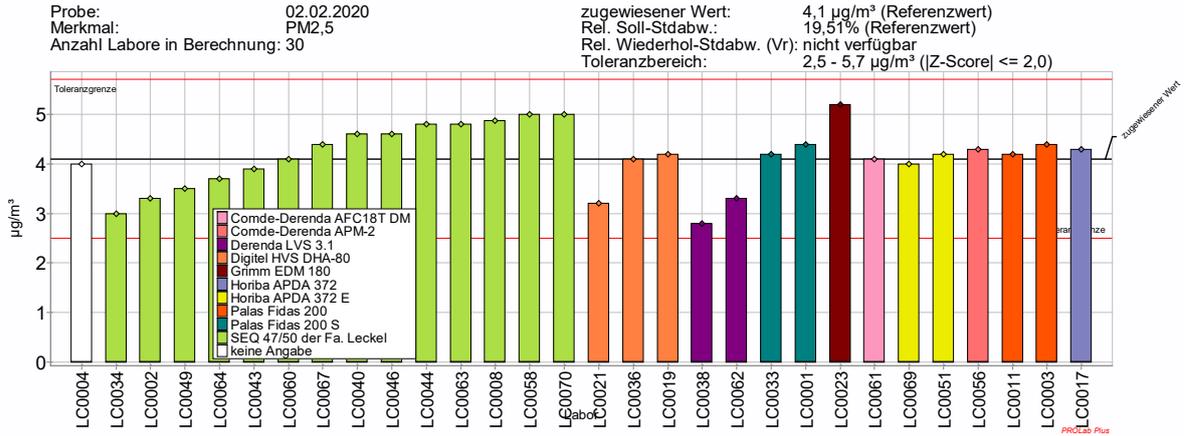


Abbildung 151: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 02.02.2020

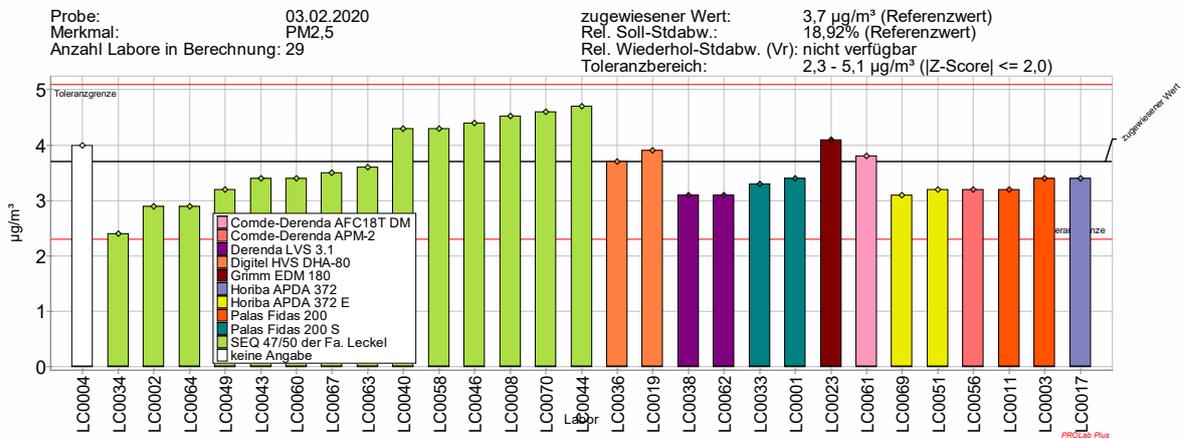


Abbildung 152: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 03.02.2020

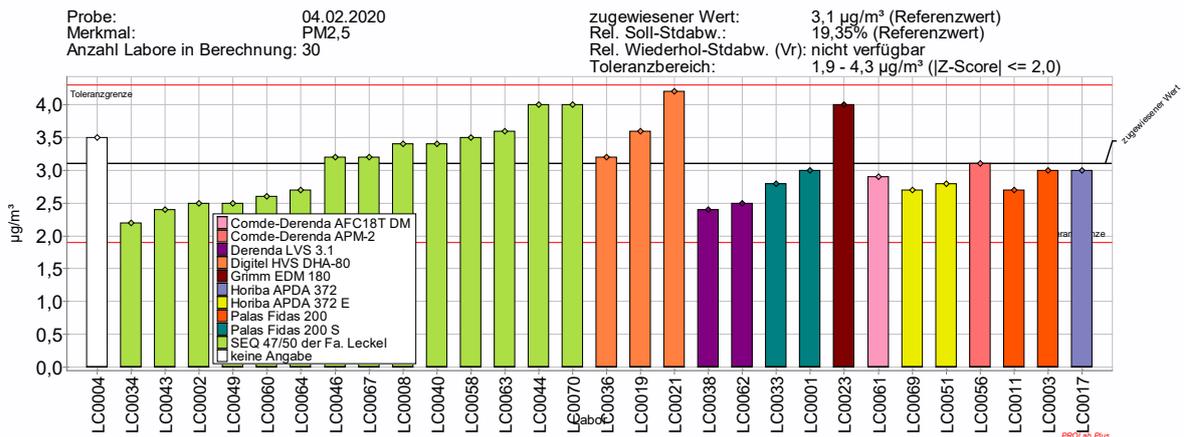


Abbildung 153: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 04.02.2020

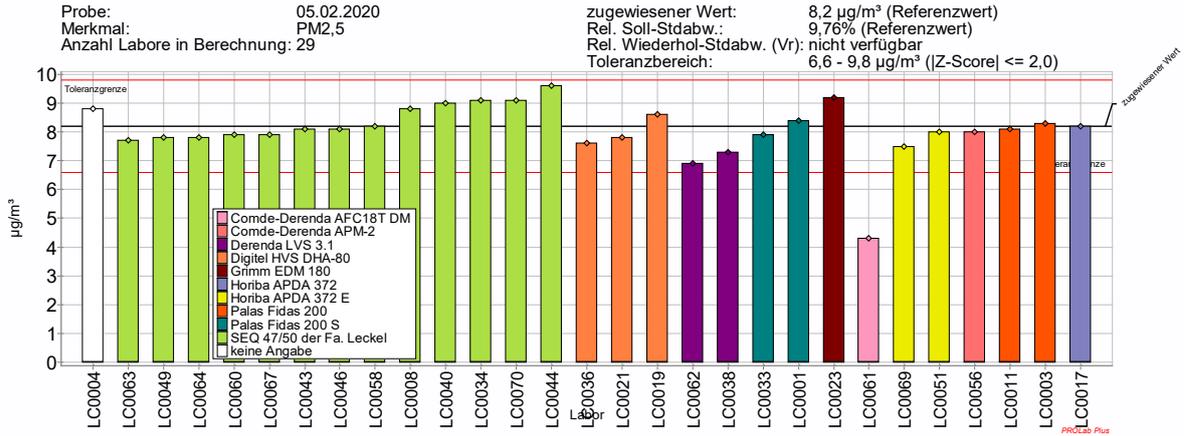


Abbildung 154: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 05.02.2020

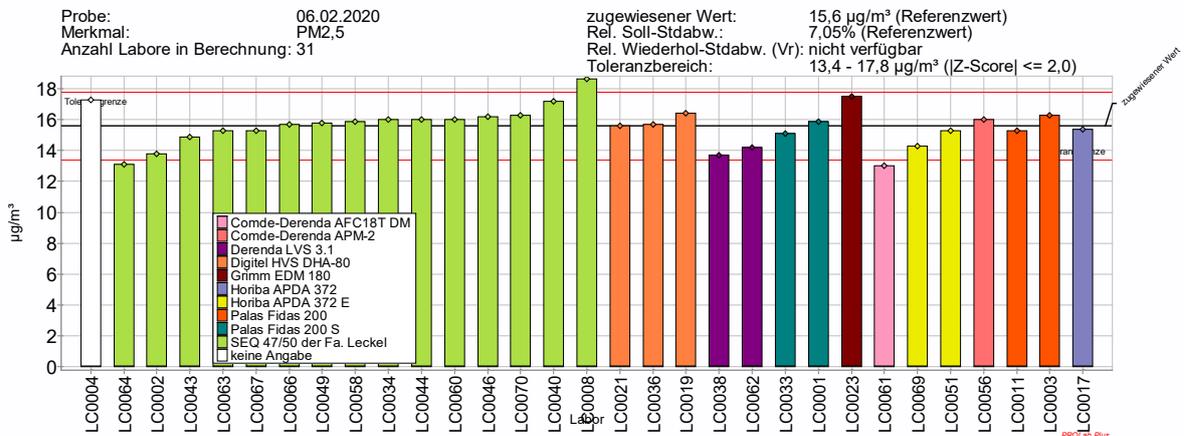


Abbildung 155: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 06.02.2020

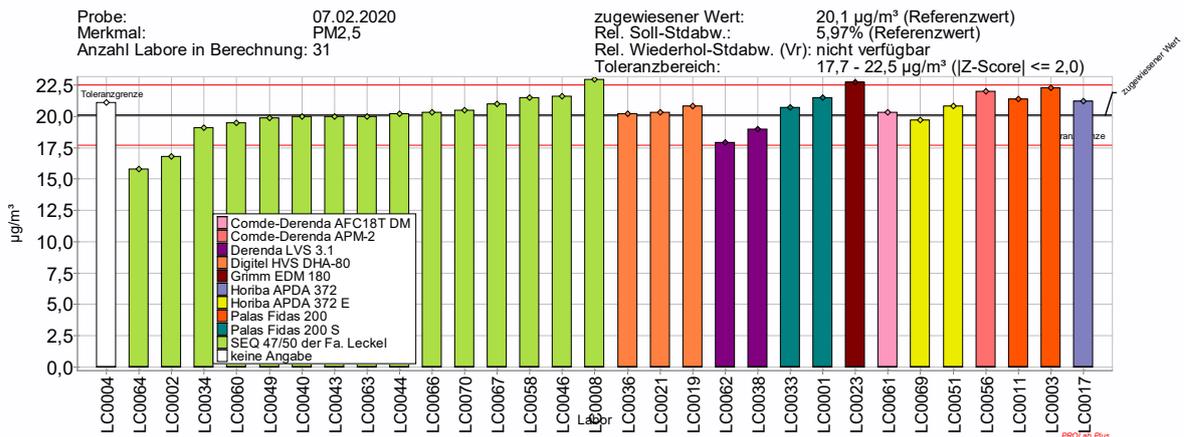


Abbildung 156: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 07.02.2020

STIMES-Ringversuch PM<sub>2.5</sub> und PM<sub>10</sub> 2020

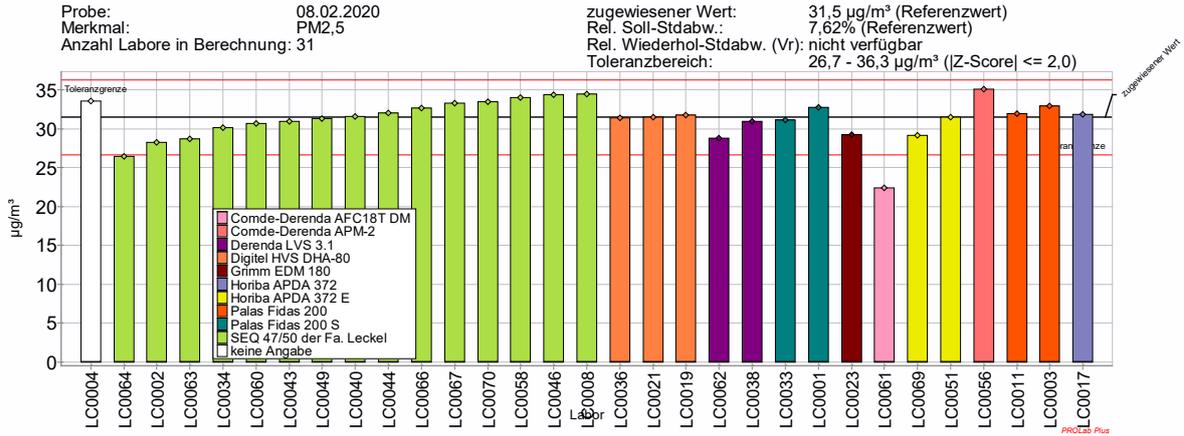


Abbildung 157: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 08.02.2020

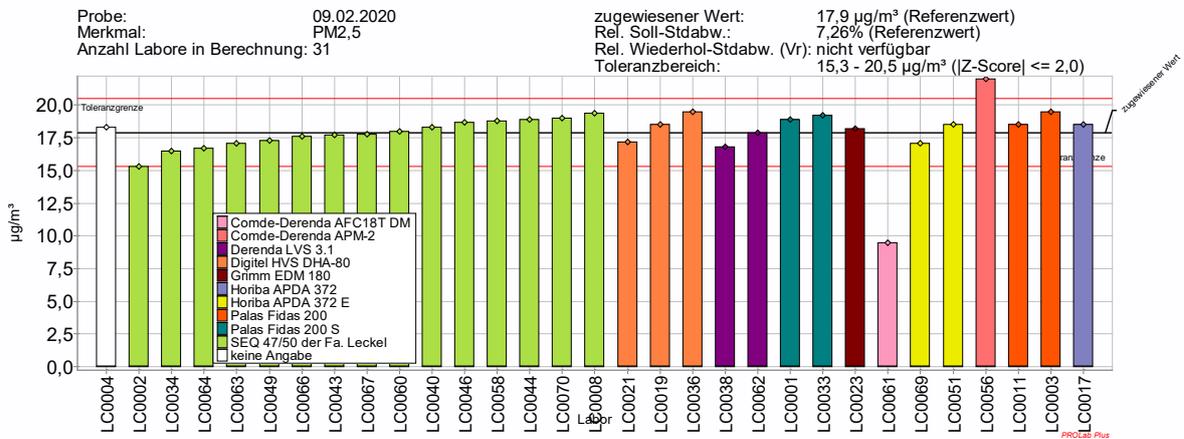


Abbildung 158: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 09.02.2020

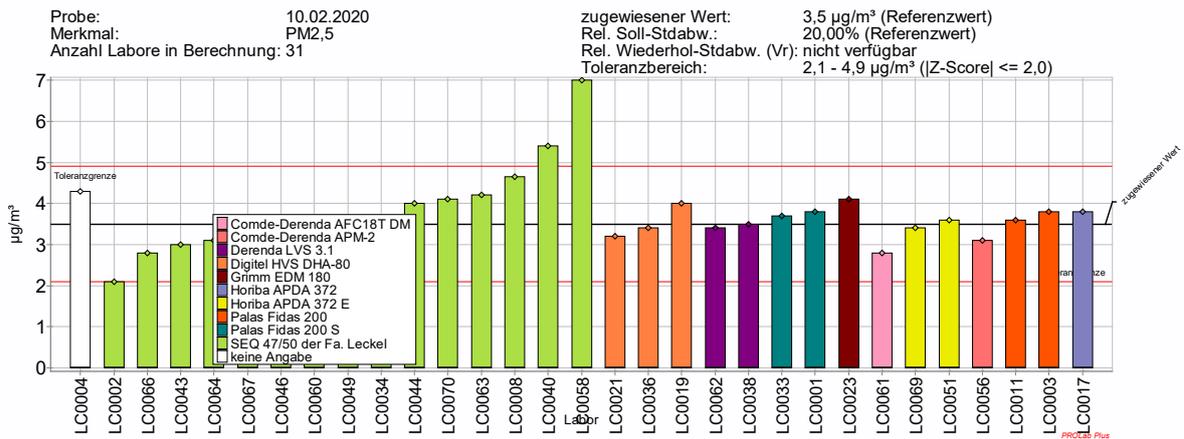


Abbildung 159: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 10.02.2020

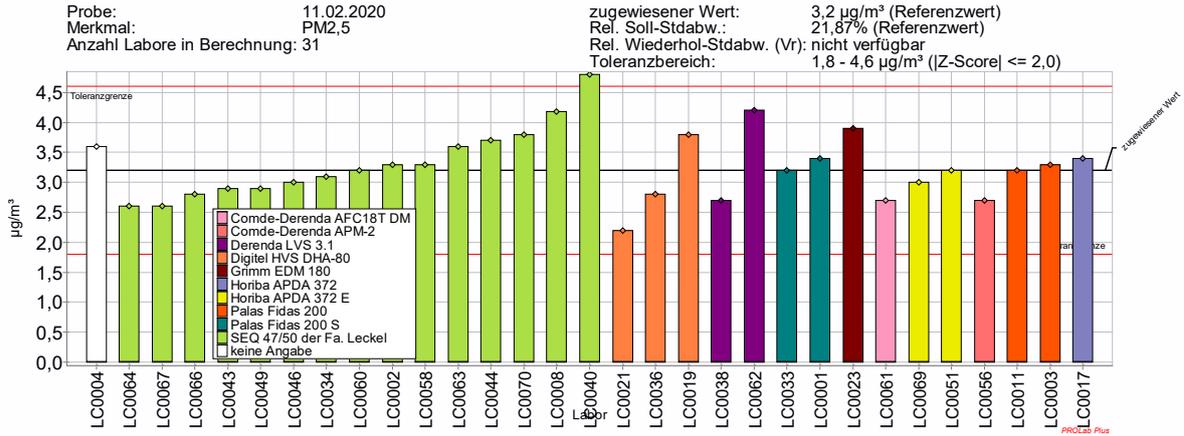


Abbildung 160: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>2.5</sub> 11.02.2020

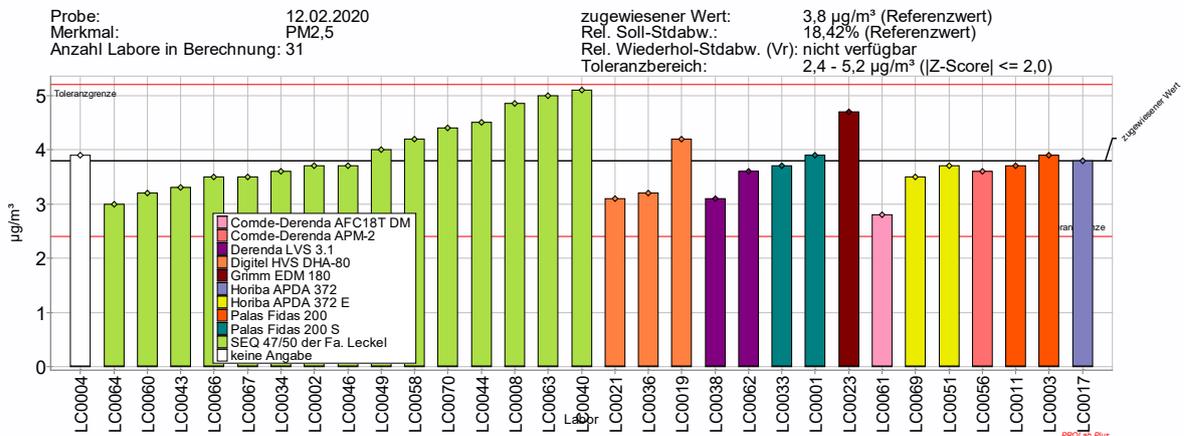


Abbildung 161: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>2.5</sub> 12.02.2020

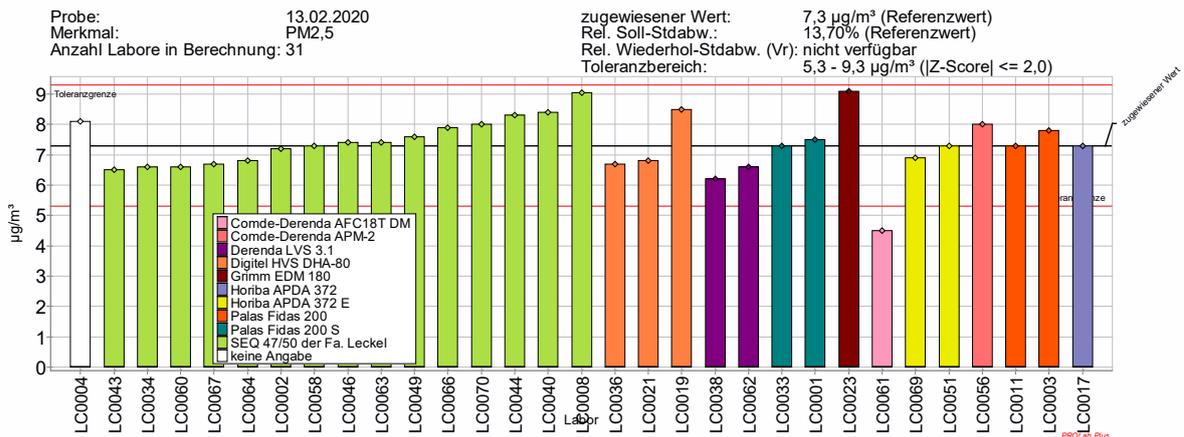


Abbildung 162: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>2.5</sub> 13.02.2020

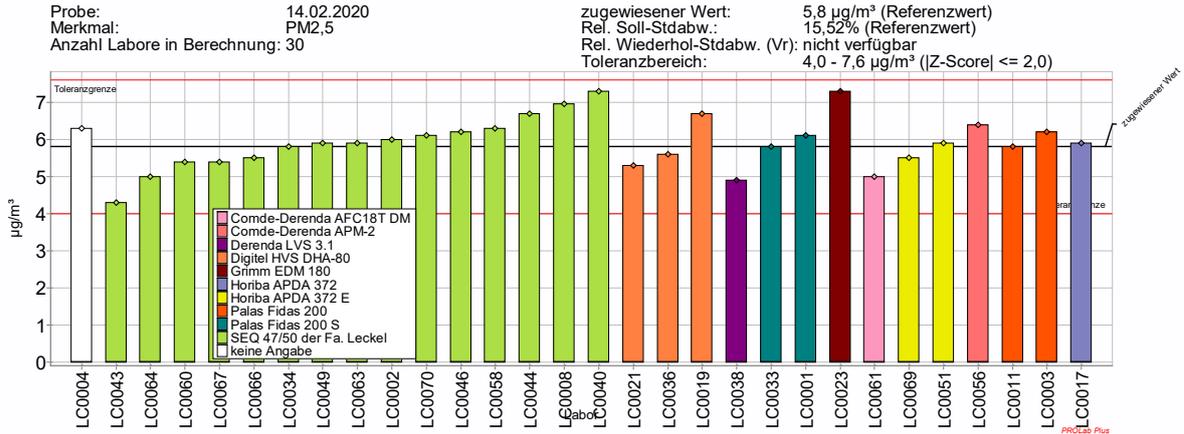


Abbildung 163: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 14.02.2020

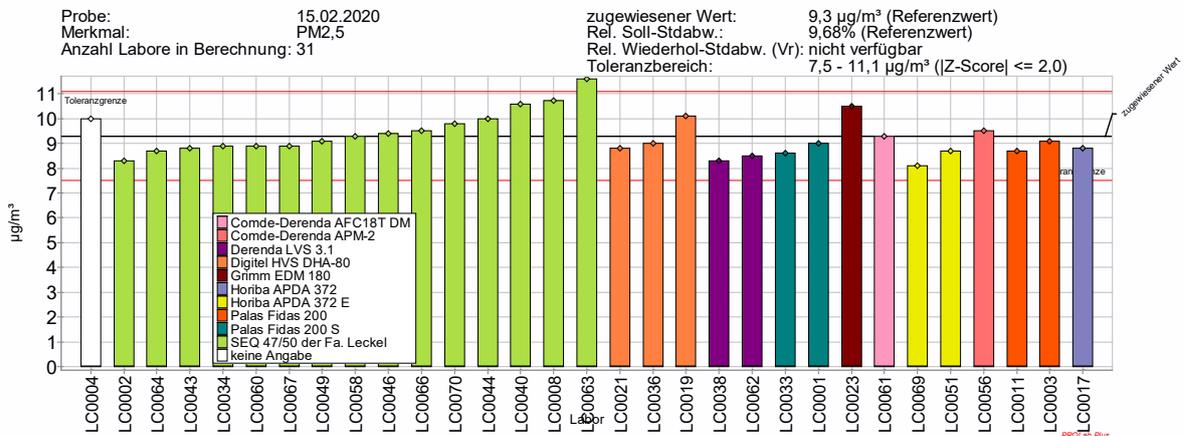


Abbildung 164: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 15.02.2020

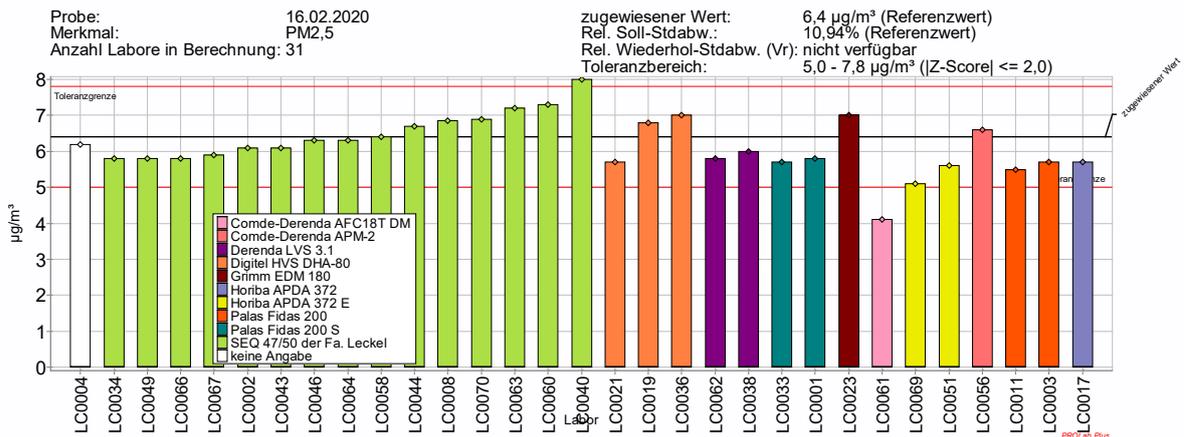


Abbildung 165: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 16.02.2020

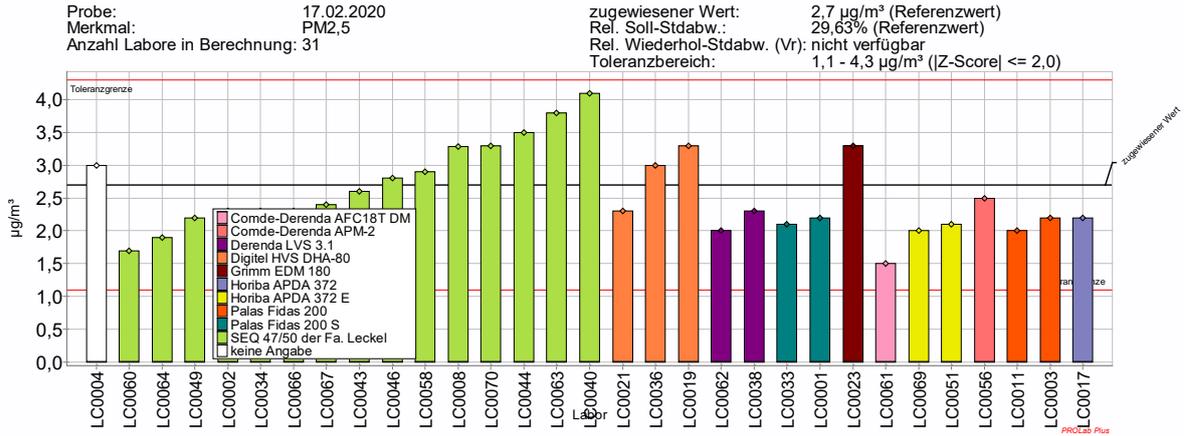


Abbildung 166: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 17.02.2020

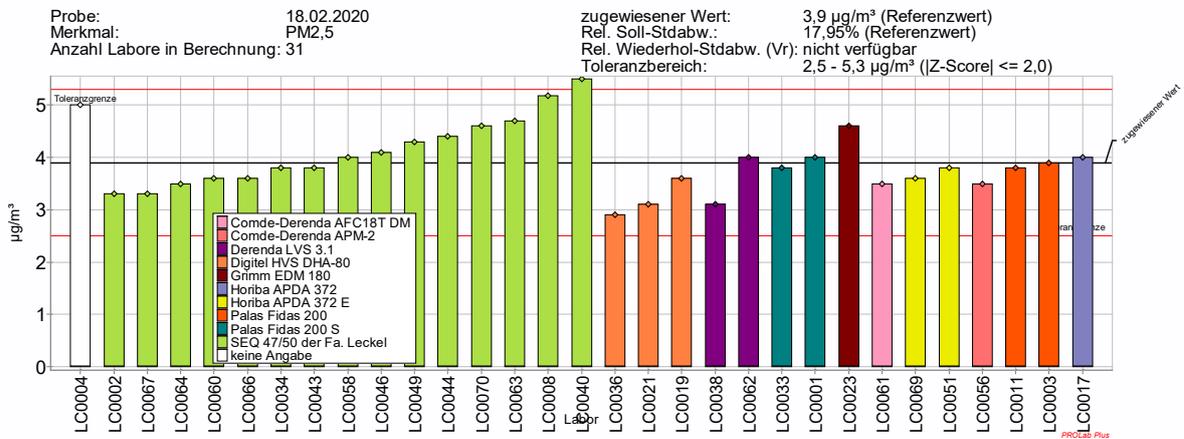


Abbildung 167: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 18.02.2020

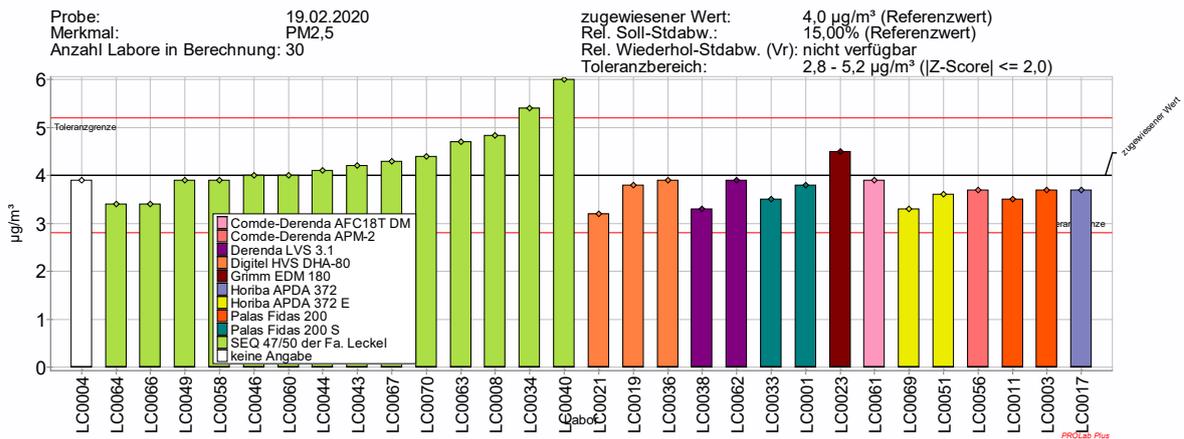


Abbildung 168: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 19.02.2020

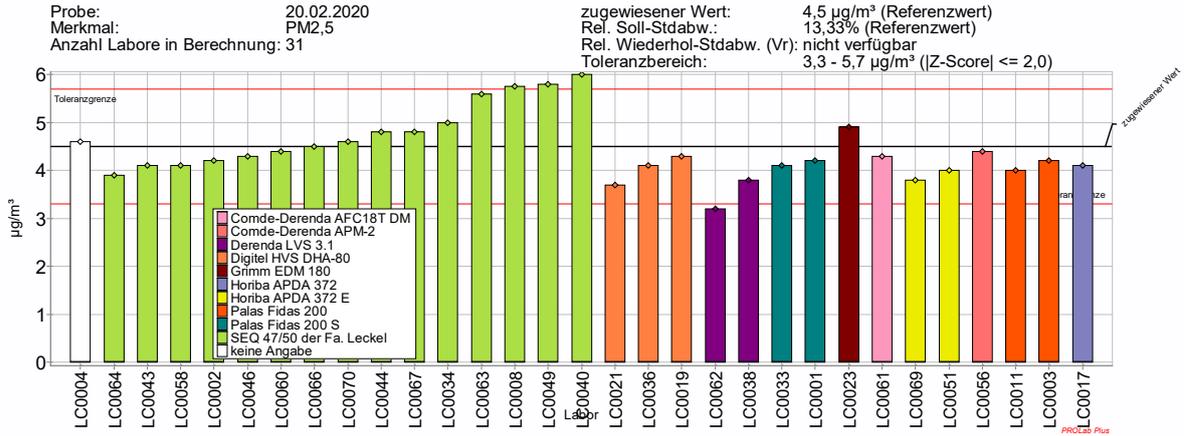


Abbildung 169: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 20.02.2020

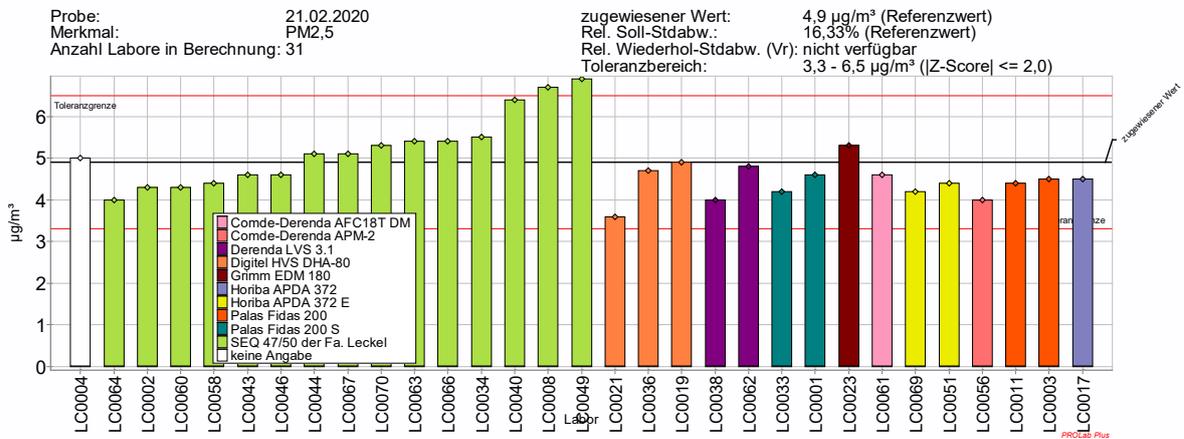


Abbildung 170: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 21.02.2020

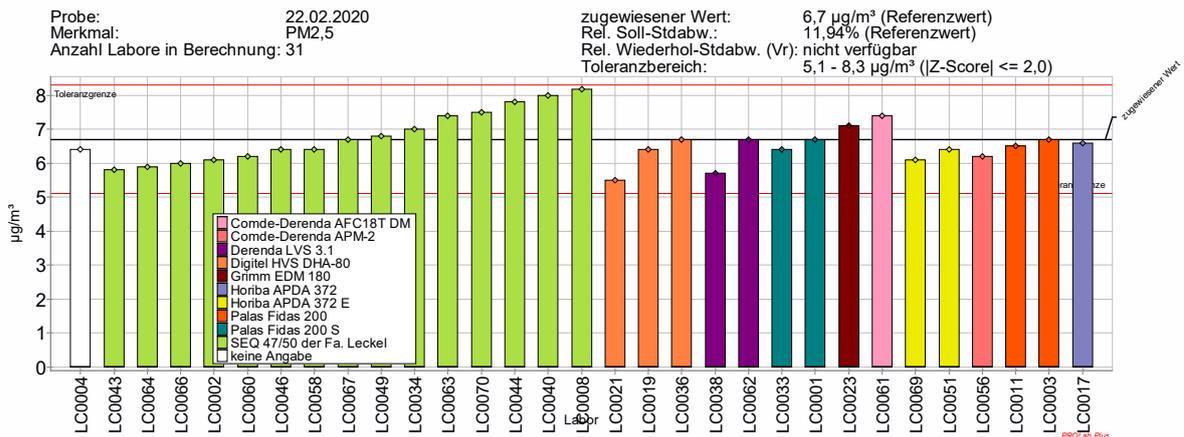


Abbildung 171: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 22.02.2020

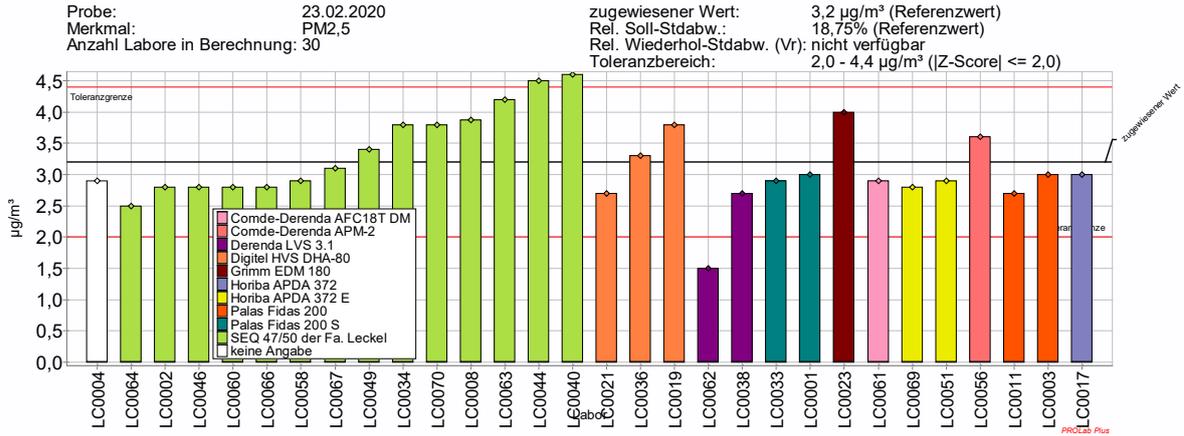


Abbildung 172: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>2.5</sub> 23.02.2020

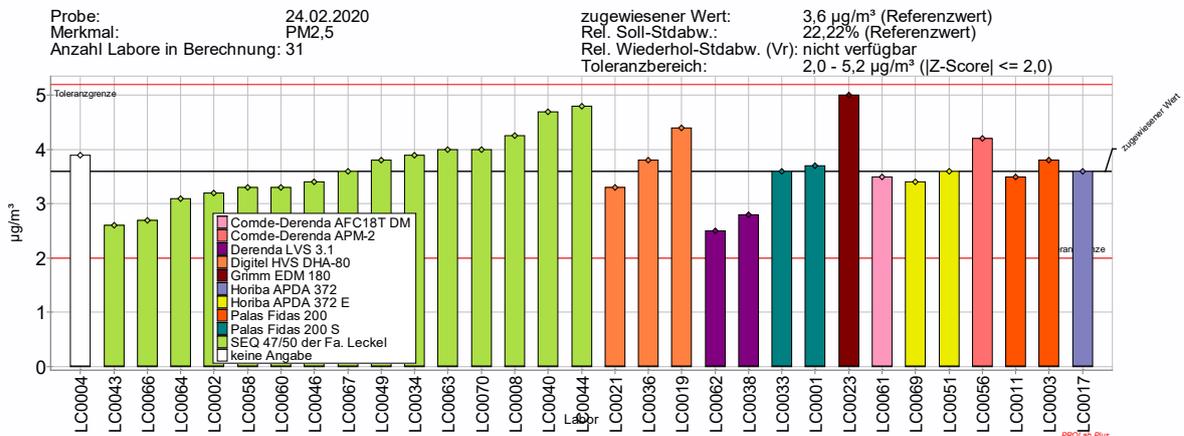


Abbildung 173: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>2.5</sub> 24.02.2020

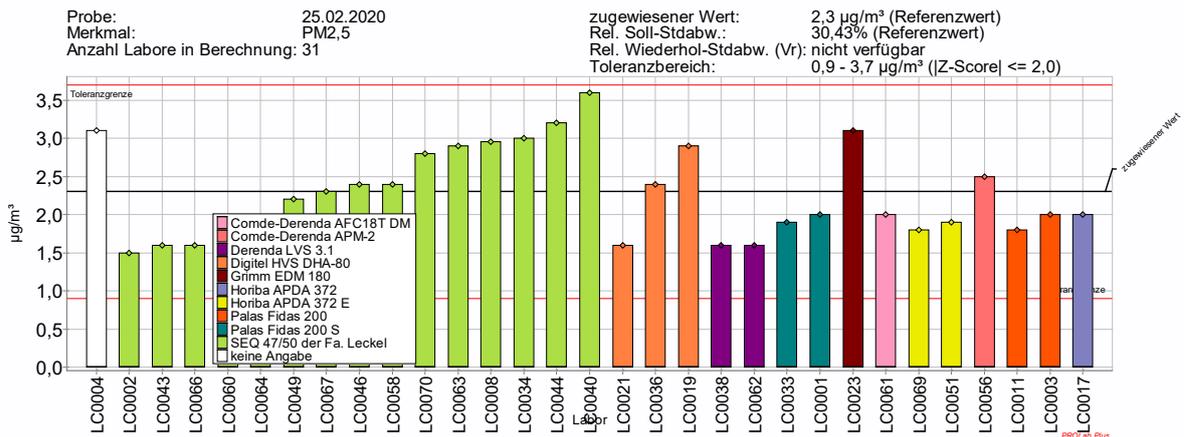


Abbildung 174: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>2.5</sub> 25.02.2020

STIMES-Ringversuch PM<sub>2.5</sub> und PM<sub>10</sub> 2020

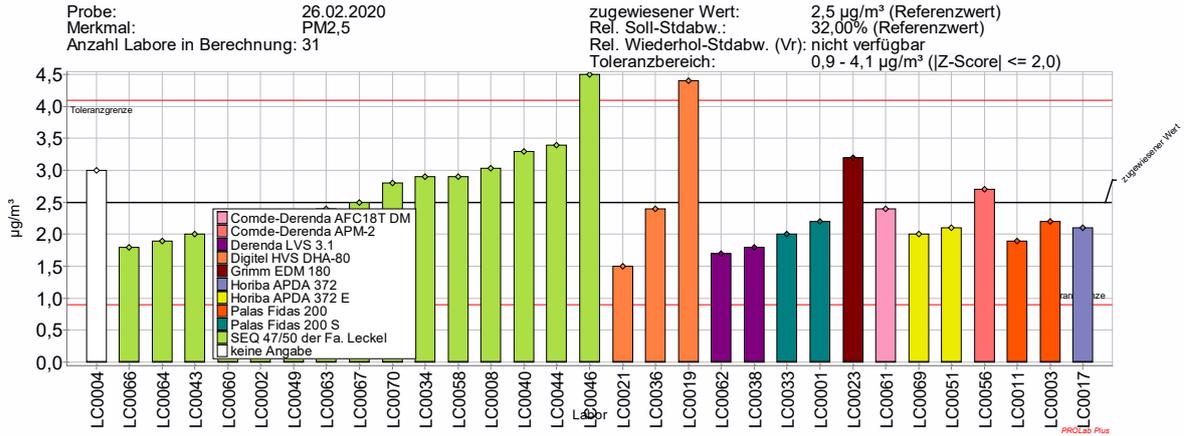


Abbildung 175: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>2.5</sub> 26.02.2020

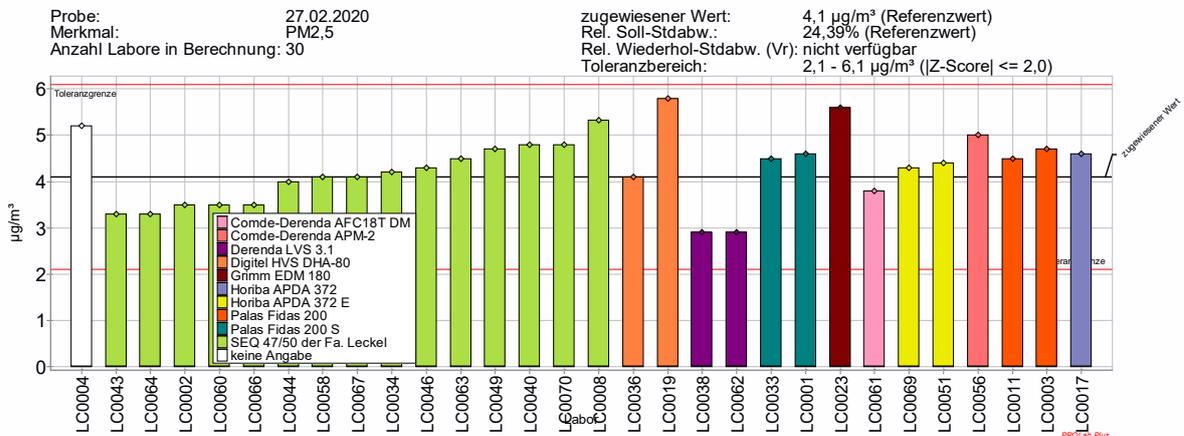


Abbildung 176: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>2.5</sub> 27.02.2020

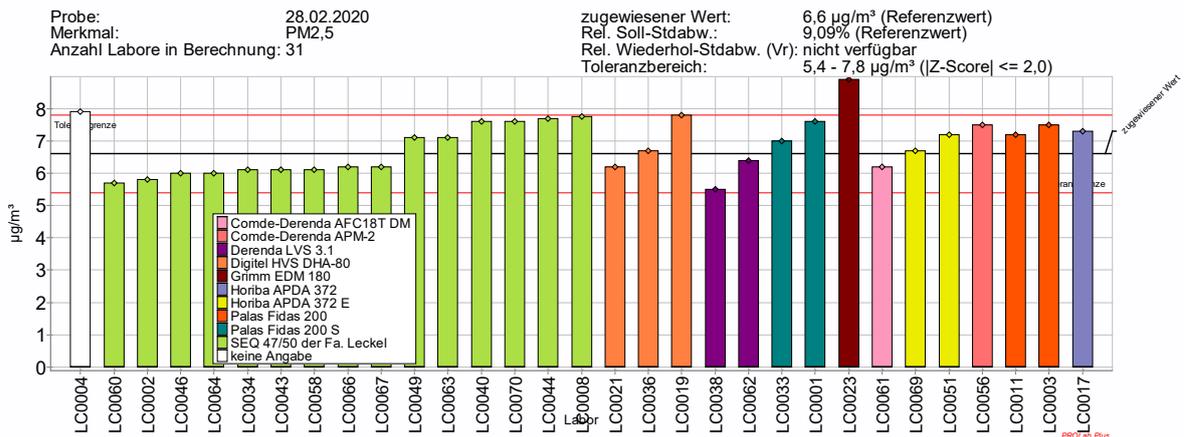


Abbildung 177: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>2.5</sub> 28.02.2020

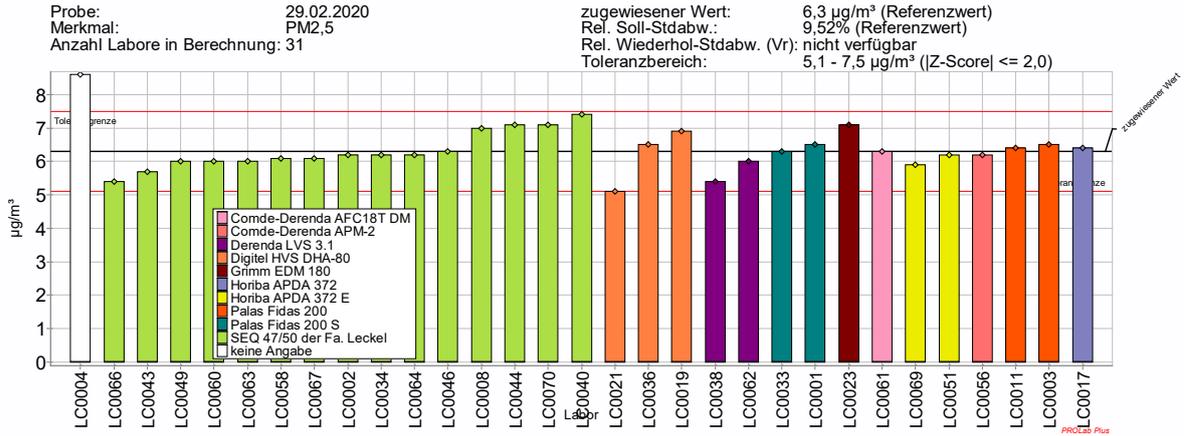


Abbildung 178: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>2.5</sub> 29.02.2020

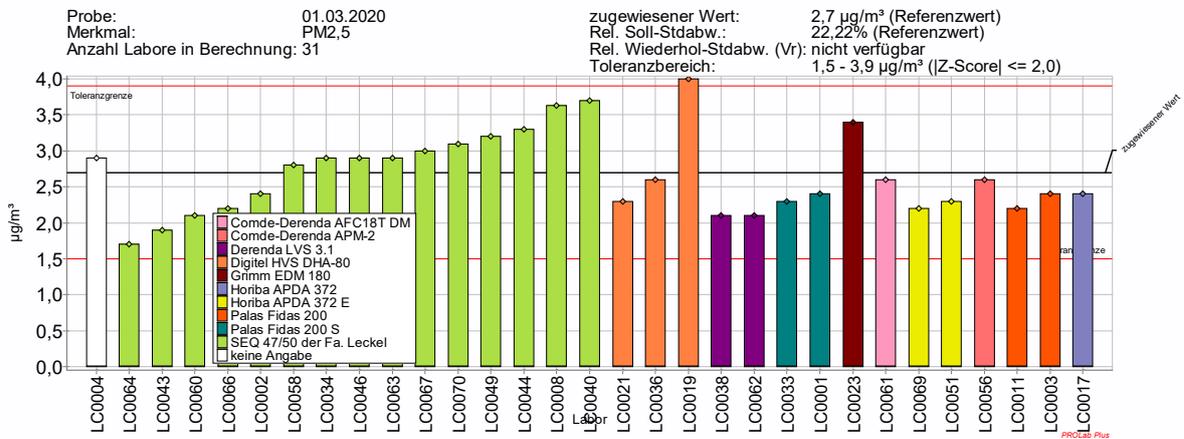


Abbildung 179: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>2.5</sub> 01.03.2020

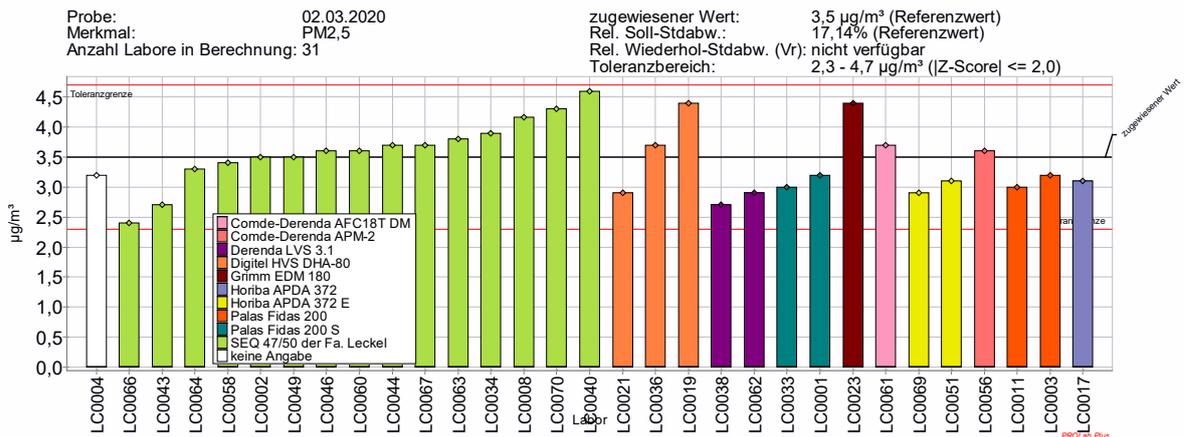


Abbildung 180: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>2.5</sub> 02.03.2020

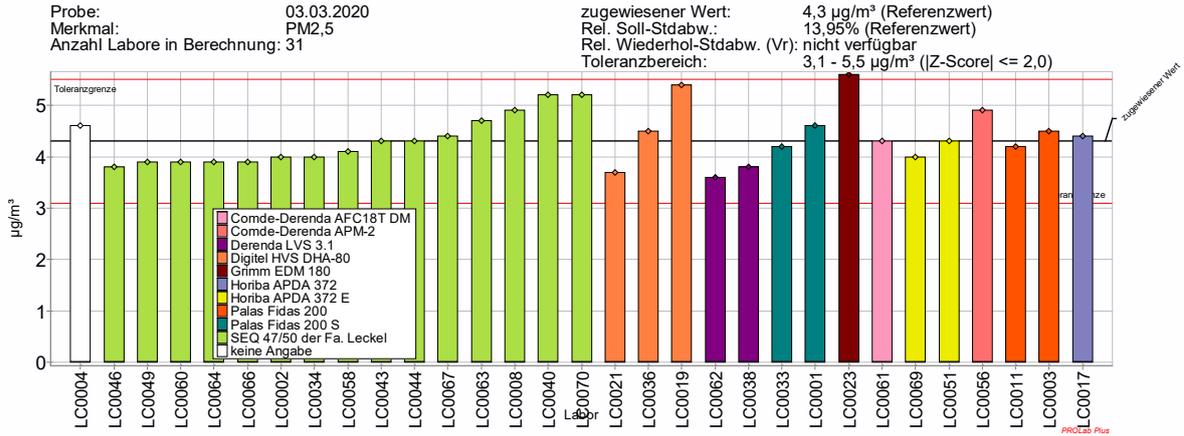


Abbildung 181: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>2.5</sub> 03.03.2020

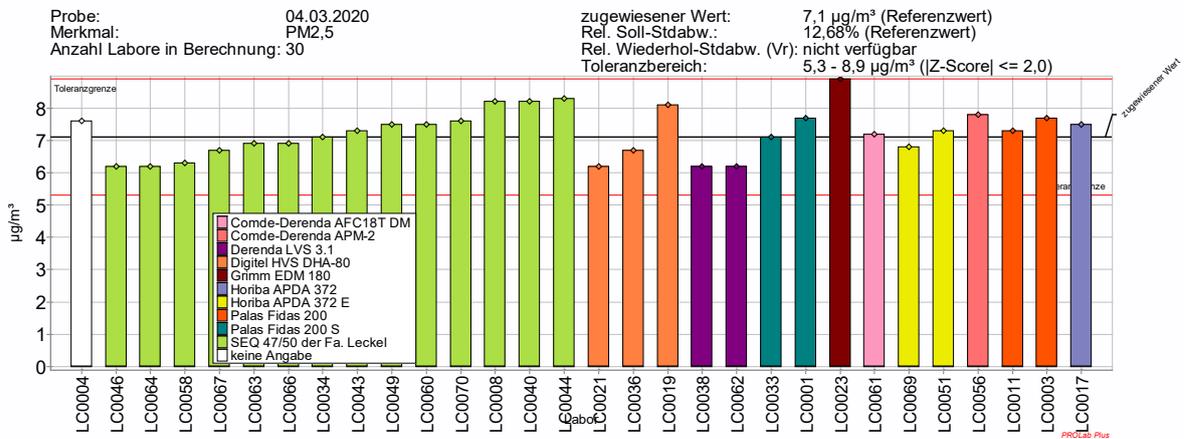


Abbildung 182: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>2.5</sub> 04.03.2020

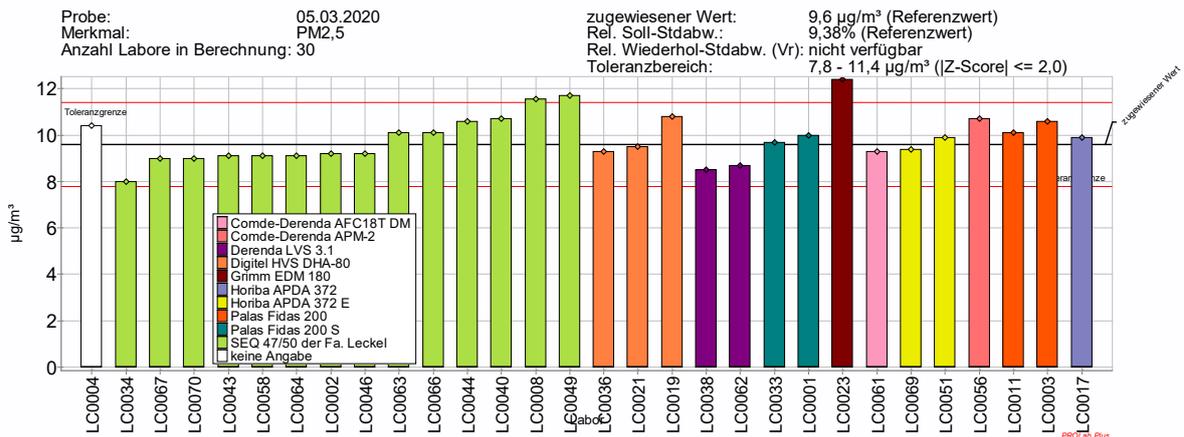


Abbildung 183: Messergebnisse nach Analysemethode PM<sub>2.5</sub> 05.03.2020

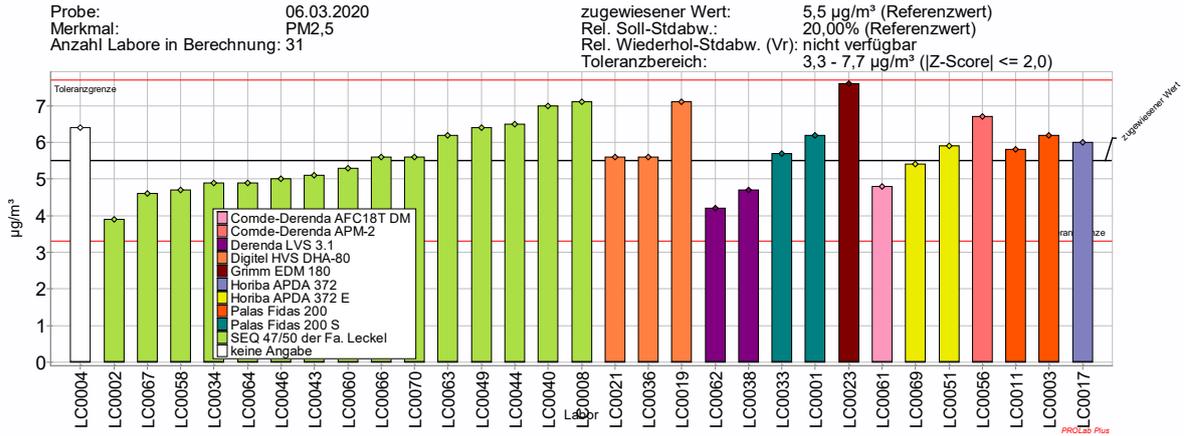


Abbildung 184: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 06.03.2020

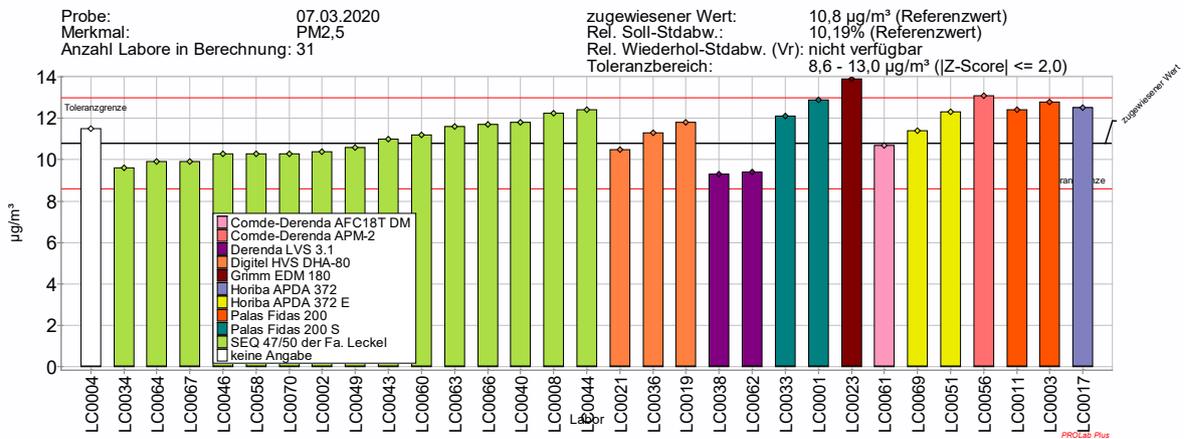


Abbildung 185: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 07.03.2020

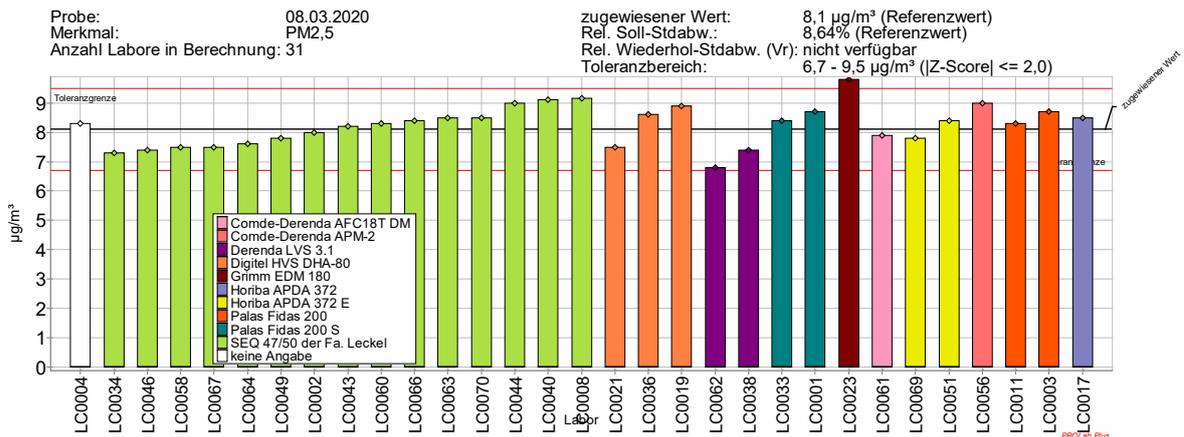


Abbildung 186: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 08.03.2020

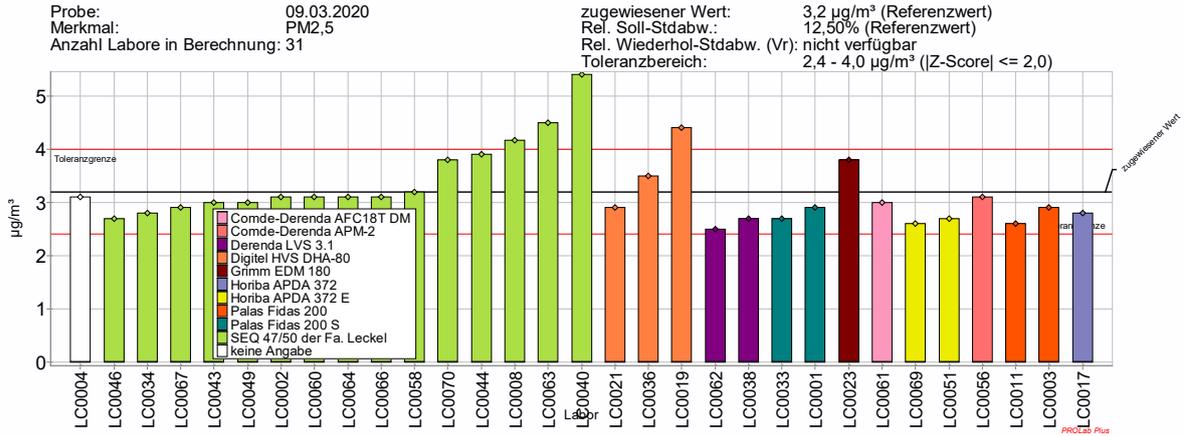


Abbildung 187: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 09.03.2020

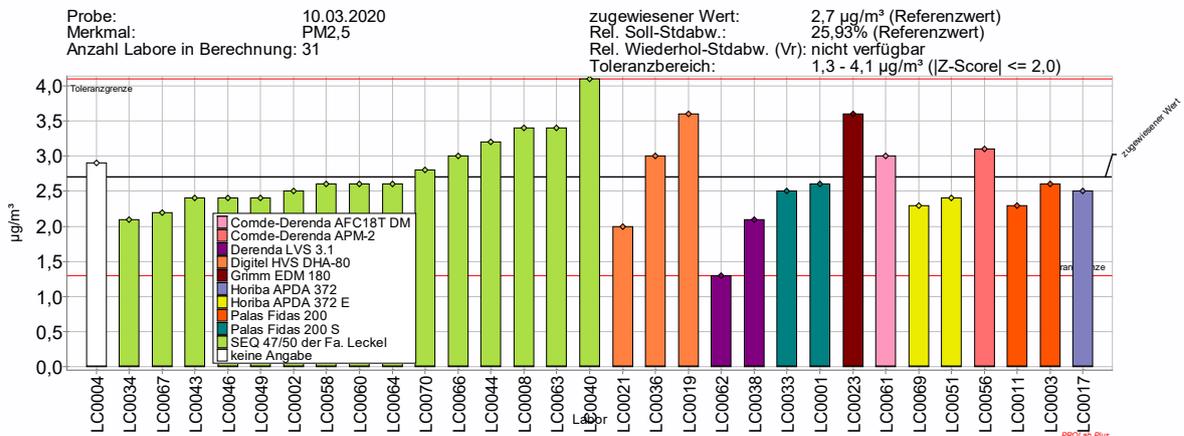


Abbildung 188: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 10.03.2020

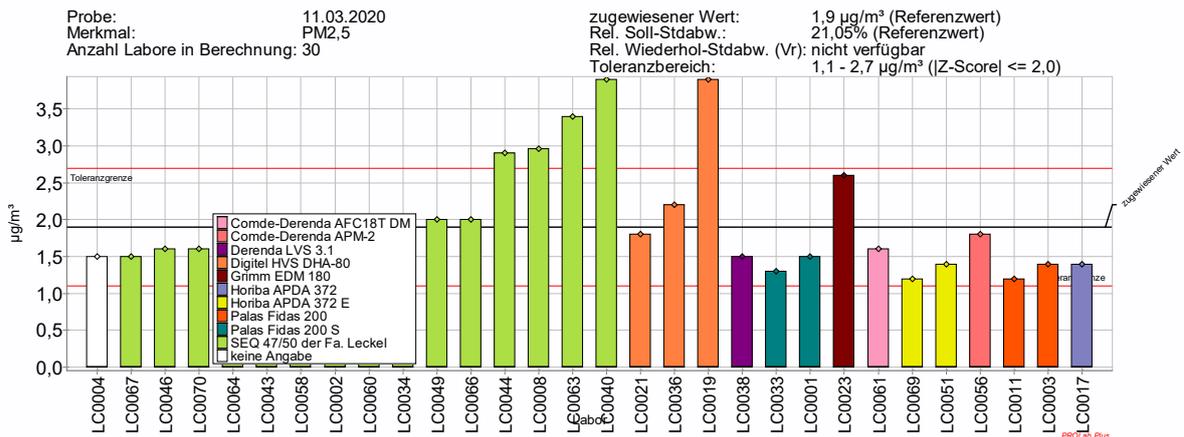


Abbildung 189: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 11.03.2020

STIMES-Ringversuch PM<sub>2.5</sub> und PM<sub>10</sub> 2020

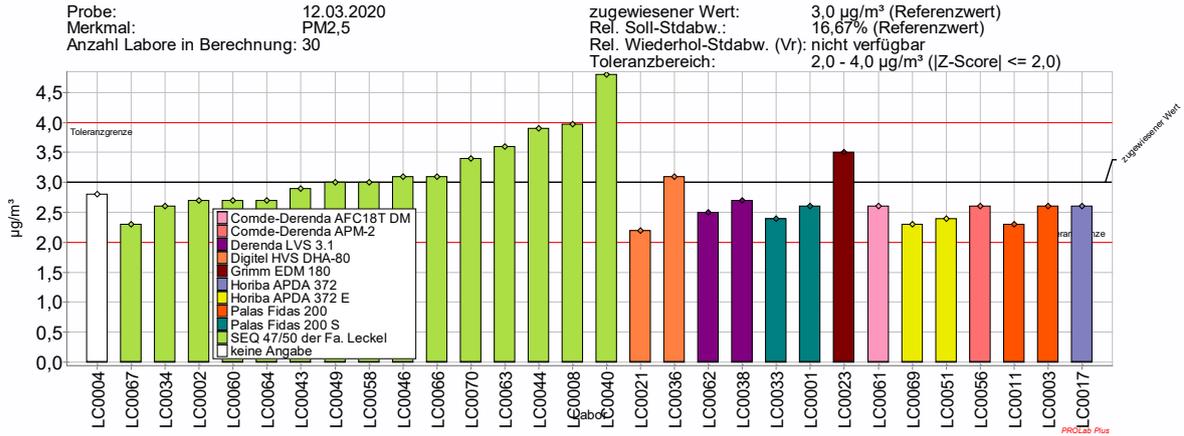


Abbildung 190: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 12.03.2020

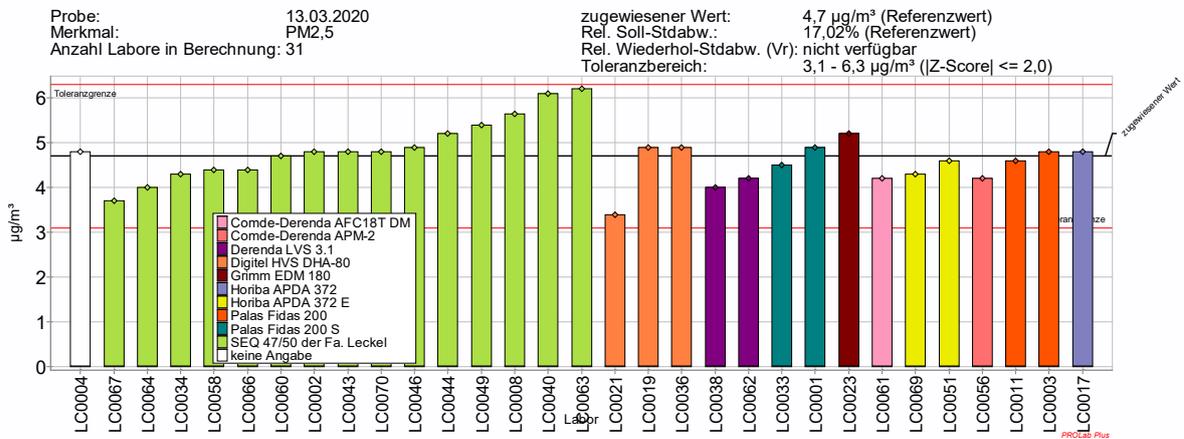


Abbildung 191: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 13.03.2020

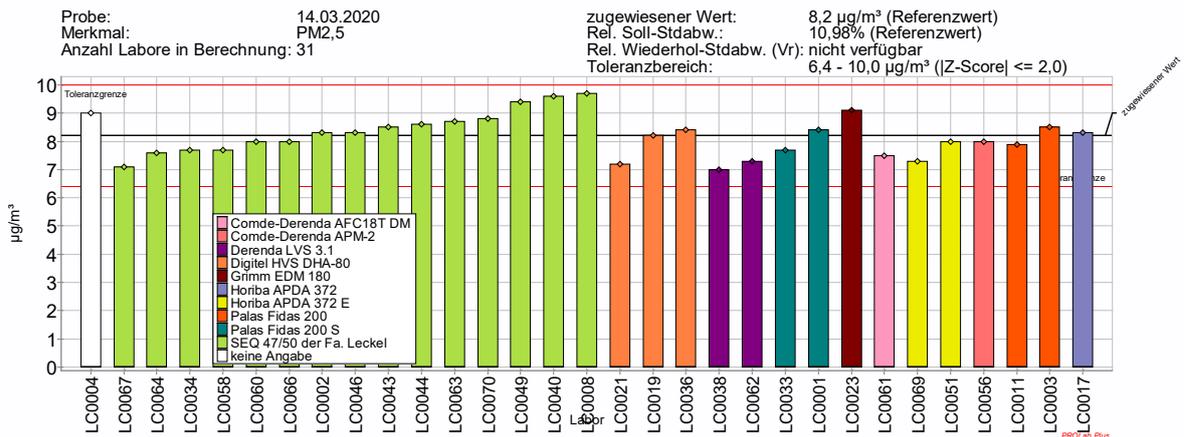


Abbildung 192: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 14.03.2020

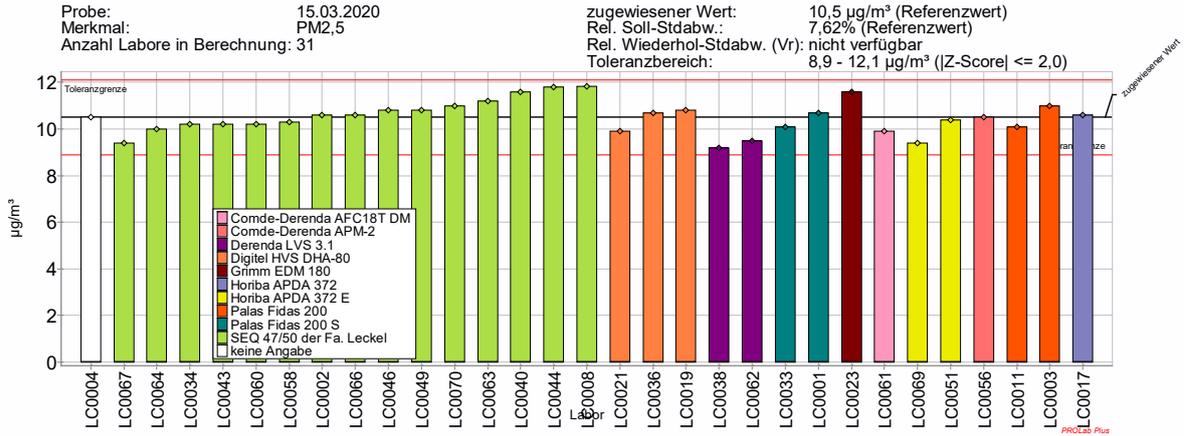


Abbildung 193: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 15.03.2020

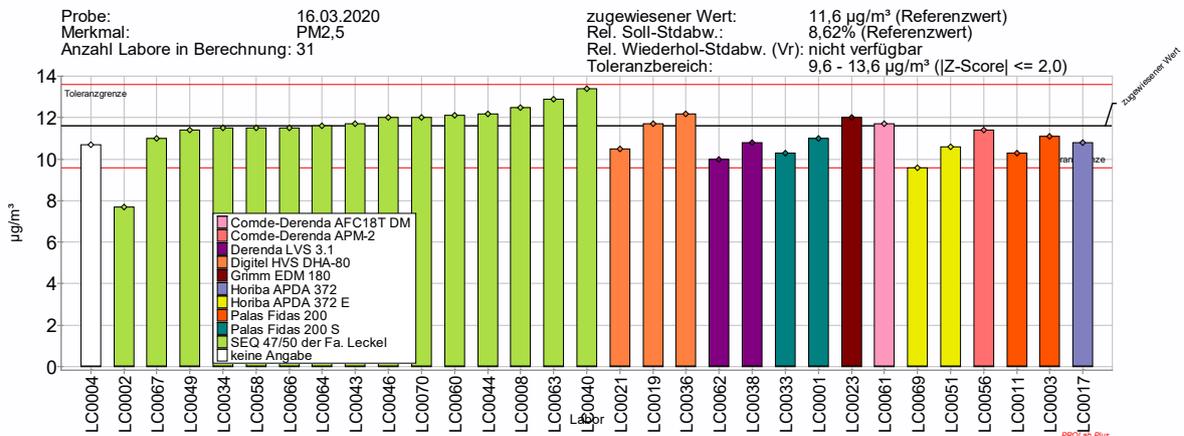


Abbildung 194: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 16.03.2020

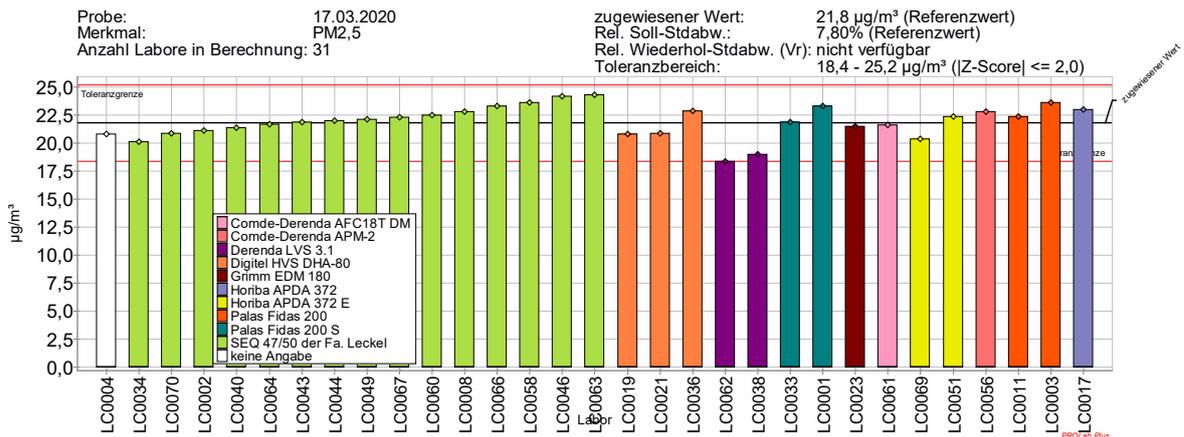


Abbildung 195: Messergebnisse nach Analyseverfahren PM<sub>2.5</sub> 17.03.2020

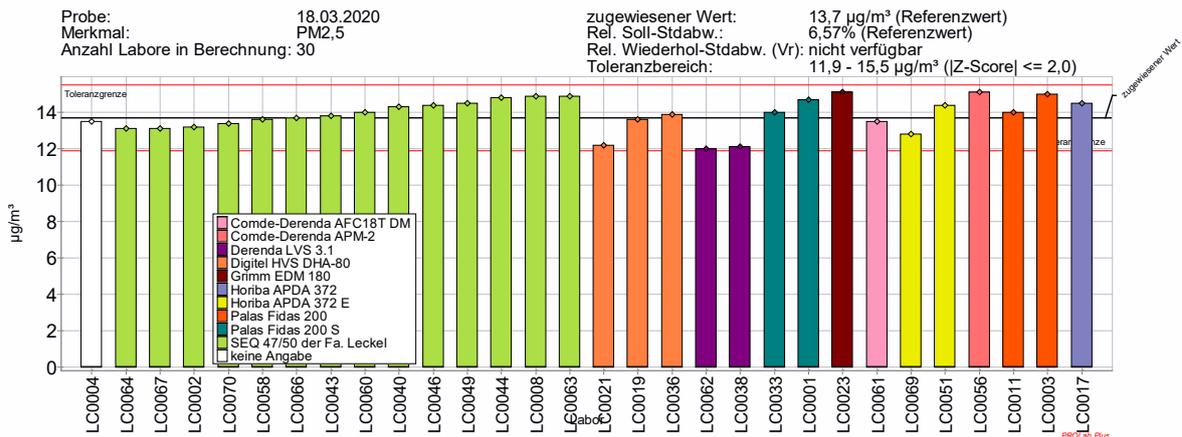
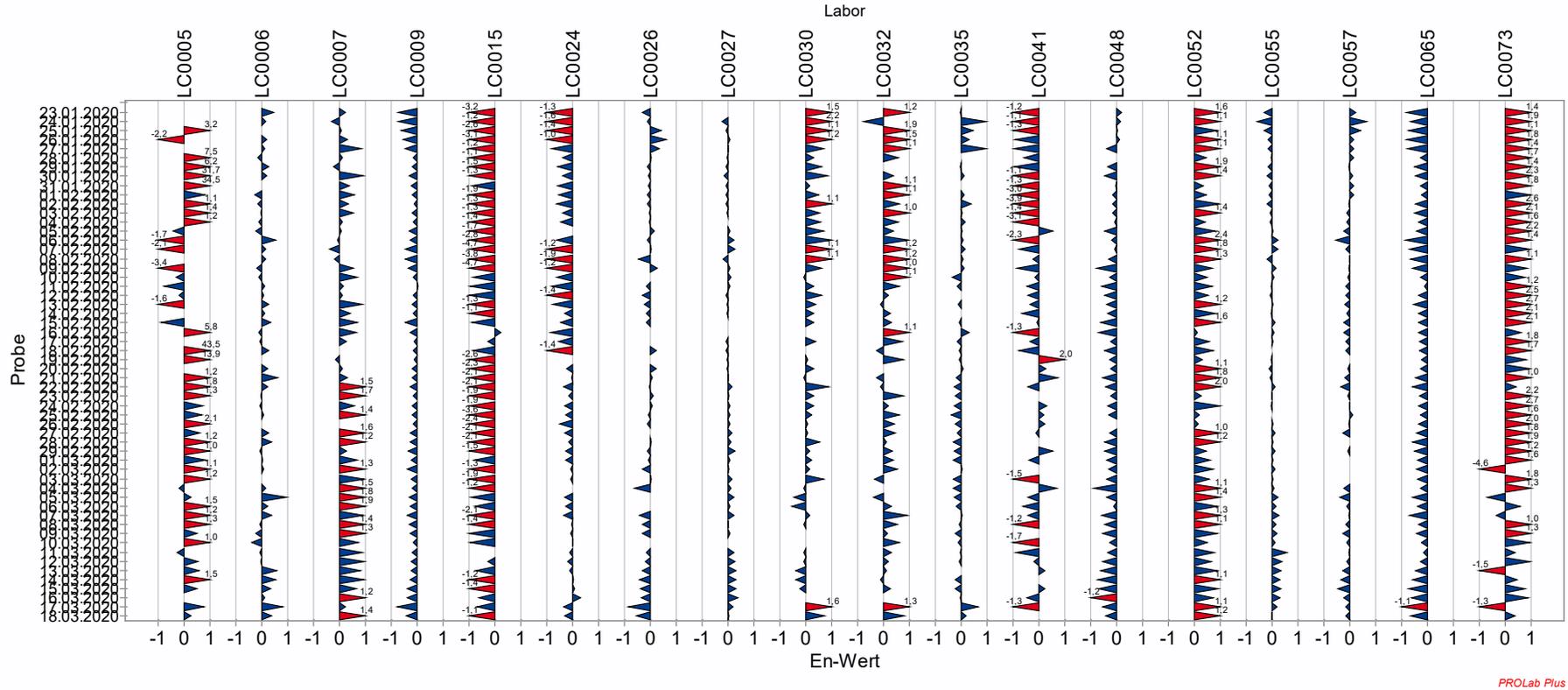


Abbildung 196: Messergebnisse nach Analysenmethode PM<sub>2.5</sub> 18.03.2020

### 10.3 E<sub>n</sub>-Zahlen

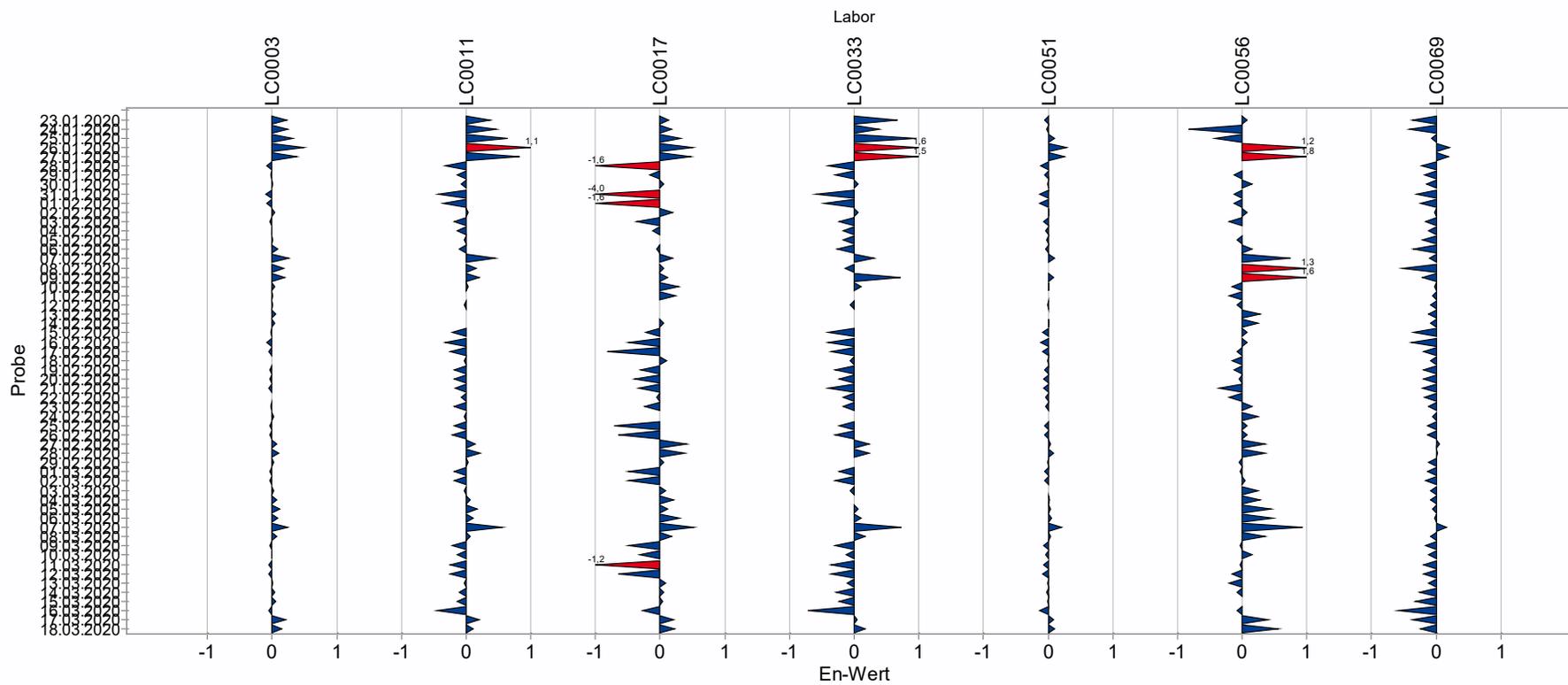


PROLab Plus

Abbildung 197: E<sub>n</sub>-Zahlen für das gravimetrische Referenzverfahren; PM<sub>10</sub>-Fraktion







PROLab Plus

**Abbildung 200:** E<sub>n</sub>-Zahlen für das Kandidatverfahren; PM<sub>2.5</sub>-Fraktion

# IMPRESSUM

Herausgeber	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen Telefon 02361 305-0 Telefax 02361 305-3215 E-Mail: <a href="mailto:poststelle@lanuv.nrw.de">poststelle@lanuv.nrw.de</a>
Bearbeitung	Thorsten Zang, Dr. Jutta Geiger, Marion Hesse (alle LANUV), Dr. Diana Rose (HLNUG), Wilma Travnicek-Pagaimo (UBA), Mathieu Fricker (DWD)
Bildnachweis	Thorsten Zang (LANUV) Ein besonderer Dank gilt dem HLNUG für die Zusammenarbeit bei der Bildauswahl
Stand	Juli 2022
ISSN	1864-3930 (Print), 2197-7690 (Internet), LANUV-Fachbericht
Informationsdienste	Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und Verbraucherschutz unter • <a href="http://www.lanuv.nrw.de">www.lanuv.nrw.de</a> Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im • WDR-Videotext
Bereitschaftsdienst	Nachrichtenbereitschaftszentrale des LANUV (24-Std.-Dienst) Telefon 0201 714488

---

Landesamt für Natur, Umwelt und  
Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

Leibnizstraße 10  
45659 Recklinghausen  
Telefon 02361 305-0  
poststelle@lanuv.nrw.de

[www.lanuv.nrw.de](http://www.lanuv.nrw.de)