
Durchführungsbestimmungen für Ringversuche von § 26-Stellen (gasförmige Emissionskomponenten) Stand Juni 2007

1 Allgemeines

1.1 Durchführungsziel und Grundlagen

Ziel der Ringversuche ist eine Qualitätskontrolle von Stellen, die nach § 26 BImSchG für die Ermittlung von **anorganischen Gasen [A]** und die Ermittlung der Emission **organischer Verbindungen [I]** bekannt gegeben sind. Grundlage für die Durchführungsbestimmungen ist der *„Bericht über Ringversuche mit gasförmigen Emissionskomponenten an der Emissionssimulationsanlage (ESA) zur Qualitätssicherung von Emissionsmessungen“* vom 25. Juni 2003 und der *„Bericht über die Erweiterung des Komponentenspektrums für Ringversuche mit gasförmigen Emissionskomponenten an der Emissionssimulationsanlage (ESA) zur Qualitätssicherung von Emissionsmessungen“* vom 21. Juni 2007 ¹

1.2 Veranstalter

Veranstalter ist das HESSISCHE LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE in Kassel (HLUG) im Auftrag der nach Landesrecht für die Bekanntgabe zuständigen Behörden der Länder.

2 Durchführung

2.1 Häufigkeit, Ort und Dauer

Eine Aufforderung zur Teilnahme der für die entsprechenden Bereiche [A] und [I] bekannt gegebenen Stellen erfolgt einmal alle drei Jahre, bzw. einmal innerhalb des Bekanntgabezeitraumes von 5 Jahren. Bei Stellen mit unterschiedlichen Standorten kann die Aufforderung zur Teilnahme an einem Ringversuch mehrfach innerhalb eines Zeitraumes von 5 Jahren erfolgen um die jeweiligen Standorte adäquat einzubeziehen.

Ort des Ringversuchs ist das:

HESSISCHE LANDESAMT
FÜR UMWELT UND GEOLOGIE (HLUG)

Ludwig-Mond-Str. 33

34121 Kassel

Tel.: 0561/ 2000-137

Fax: 0561/ 2000-225

e-Mail: emission@hlug.de

Ansprechpartner:

Herr Dipl.-Ing. W. Eickhoff: Tel.: -111

Herr Edgar Vogel: Tel.: -141

Die Dauer des Ringversuchs beträgt 3 Tage; Einzelheiten wie z. B. der genaue Zeitplan werden mit der Teilnahmeaufforderung versandt.

¹ Fundstelle: http://www.hlug.de/medien/luft/emisskassel/em_ueberw3.htm

2.2 Teilnahmeaufforderung und Termine

Die nach Landesrecht für die Bekanntgabe zuständigen Behörden der Länder können die Aufforderung zur Teilnahme am Ringversuch an das HLUG delegieren. Die Aufforderung zur Teilnahme erfolgt dann durch das HLUG nach dem Zufallsprinzip auf Basis der aktuellen Version des „Recherchesystems Messstellen und Sachverständige“ (RESYMESSA)

Dabei können dem HLUG auch Stellen aus besonderem Anlass (z. B. Wiederholer oder Stellen, auf deren Prüfung die nach Landesrecht für die Bekanntgabe zuständigen Behörden Wert legen), genannt werden. Der Anteil der nicht nach dem Zufallsprinzip gesetzten Teilnehmer soll kleiner als 50 v.H. sein.

Die Aufforderung zur Teilnahme erfolgt in der Regel drei Monate, spätestens jedoch zwei Monate vor dem Ringversuchstermin. Die Teilnahme ist von der Stelle auf einem beigefügten Antwortformular innerhalb von 10 Werktagen zu bestätigen.

Da die Teilnahme am Ringversuch eine sehr hohe Priorität besitzt, wird eine Absage nur mit Gründen akzeptiert, an die strengste Maßstäbe anzulegen sind. Einer eventuellen Absagen ist die schriftlichen Zustimmung der nach Landesrecht für die Bekanntgabe zuständigen Behörden beizufügen.

Eine fehlende Antwort auf eine Teilnahmeaufforderung wird als unentschuldigtes Fehlen gewertet.

3 Messungen

Gegenstand des Ringversuches sind die anorganischen Untersuchungsparameter Schwefeldioxid (SO₂), Stickoxide (NO+NO₂, anzugeben als NO₂) und die Ermittlung der organischen Stoffe Ethylbenzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol und Propan. Die Bestimmung der Abgasrandbedingungen geht der Ermittlung der vorgenannten Ringversuchskomponenten voraus. Eine Erweiterung des Komponentenspektrums ist prinzipiell möglich.

Für die Komponenten Schwefeldioxid (SO₂) und Stickoxide (NO/NO₂ angegeben als NO₂) sind sowohl eignungsgeprüfte automatisch Messeinrichtungen einzusetzen, als auch diskontinuierlich anzuwendende Standardreferenzmessverfahren (SRM).

Die organischen Verbindungen Ethylbenzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol und Propan sind kontinuierlich als Gesamt-C, mit Hilfe einer eignungsgeprüften automatisch arbeitenden Messeinrichtung (z.B. FID) zu erfassen. Zusätzlich sind die Einzelkomponenten Ethylbenzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol mit einem Referenzverfahren (Xylole als Summe) zu ermitteln.

Ferner ist Propan (anzugeben als Gesamt-C) zusammen mit den anorganischen Untersuchungsparameter Schwefeldioxid (SO₂), Stickoxide (NO+NO₂, anzugeben als NO₂) mit Hilfe einer eignungsgeprüften automatisch arbeitenden Messeinrichtung (z.B. FID) zu messen. Das Ergebnis dient der Überprüfung der Gerätefunktion und geht nicht in die Bewertung ein.

Für den Betrieb von Messwagen ist zu beachten, dass die Entfernung zwischen Probenahmestelle und Messwagen ca. 50 m beträgt.

3.1 Durchführung der Messungen

Jeder Ringversuchsteilnehmer führt die Ermittlung der Massenkonzentrationen der gasförmigen Abgasinhaltsstoffe durch normgerechte Entnahme eines Teilvolumenstromes nach DIN EN 15259 durch.

Dabei bestimmt jeder Ringversuchsteilnehmer die Massenkonzentrationen der o.g. Komponenten mit seiner eigenen Ausrüstung. Der Probennameaufbau muss so beschaffen sein und auch so betrieben werden, dass es möglich ist, auch Abgase mit höheren Wasserdampfgehalten zu beproben.

Vor Beginn des Ringversuches sind folgende Randbedingungen zu erfassen:

- normgerechte Auswahl der Messpunkte
- Ermittlung des Abgasgeschwindigkeitsprofils im Querschnitt durch Messen des dynamischen und statischen Druckes auf zwei Messachsen;
Anzahl der Messpunkte: 2 je Achse
- Luftdruck in Höhe der Messebene
- Temperatur im Messkanal
- Wasserdampfanteil im Messkanal
- Berechnung des Abgasvolumenstromes

Die Messergebnisse für die Abgasrandbedingungen sind von den Teilnehmern des Ringversuches im Rahmen der Ergebnismitteilung abzugeben. Diese Daten gehen nicht in die Bewertung ein. Sie haben rein informellen Charakter.

Der Ringversuch wird von allen Teilnehmern zeitgleich durchgeführt.

Zur normkonformen Anwendung des vollständigen Messverfahrens verwenden die Ringversuchsteilnehmer ausschließlich Einrichtungen/Geräte aus dem eigenen Gerätebestand.

Die mit eignungsgeprüften automatischen Messeinrichtungen erhaltenen Ergebnisse (Rohdaten) sind nach erfolgter Messung am Ringversuchstag als Sicherungsdaten auf geeigneten Datenträgern beim Ringversuchveranstalter zu hinterlegen.

Den Ringversuchsteilnehmern werden vom HLUG zum Abschluss des Ringversuches zertifizierte Standards mit dem HLUG bekanntem Gehalt an Ethylbenzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol übergeben, die zusammen mit den diskontinuierlich genommen organischen Proben zu untersuchen sind. Die Ergebnisse sind bei der Ergebnisübermittlung mit anzugeben.

3.1.1 Kontinuierliche Ermittlung der Untersuchungsparameter

Zur kontinuierlichen Messung der Emissionen von SO₂, NO/NO₂, Gesamt-C (C₃H₈) sind eignungsgeprüfte Messeinrichtungen einzusetzen. Hierbei werden vor der Messwertermittlung zunächst mit eigenen zertifizierten Prüfgasen die automatisch arbeitenden Messgeräte justiert und die Anlagenrandbedingungen erfasst. Die Probegasentnahme für die kontinuierlichen Messungen wird von allen Teilnehmern zeitgleich vorgenommen. Je Komponente wer-

den drei unterschiedliche Konzentrationen angeboten. In den jeweiligen Konzentrationsbereichen sind die Massenkonzentrationen dreimal zu bestimmen.

Zusätzlich wird vor den Versuchen täglich eine Einführungsmessung ohne Dosierung durchgeführt. Etwaige Blindwerte für Gesamt-C hervorgerufen durch äußere Einflüsse können hierbei erkannt werden. Die Dauer der kontinuierlichen Einzelmessung soll eine halbe Stunde nicht überschreiten. Sie kann versuchsbedingt auch weniger als eine halbe Stunde betragen. In diesem Falle erfolgt eine Absprache mit den Ringversuchsteilnehmern vor Beginn der Messungen.

Folglich sind 10 Messungen (3x3 Messungen je Komponente und eine Einführungsmessung ohne Dosierung) je Komponente durchzuführen.

Die am ersten Ringversuchstag zusammen mit SO₂ und NO/NO₂ im Rahmen der kontinuierlichen Ermittlungen erhalten Ergebnisse für Propan (anzugeben als Gesamt-C) sind bei der Ergebnisabgabe anzugeben, werden aber nicht in die Bewertung mit einbezogen. Die Ergebnisse für die reine Propanuntersuchung sollen zur Lokalisierung eventueller Fehler bei der Untersuchung mit dem organischen Komponentengemisch herangezogen werden. Hierzu werden diese Ergebnisse ebenfalls dem Sollwert gegenübergestellt. Das Resultat wird den Ringversuchsteilnehmern im Ergebnisbericht mitgeteilt.

Ergänzend können die Ringversuchsteilnehmer ihre eingesetzten Prüfgase vom HLUG untersuchen lassen.

Dazu wird nacheinander mit folgenden Prüfgasen „extremer Genauigkeit“ (Primärstandard, externer Bezug bzw. eigene Herstellung)

SO₂ in N₂

NO in N₂

C₃H₈ in synth. Luft (!)²

die eignungsgeprüfte automatische Messeinrichtung (Sekundärstandard) des HLUG kalibriert.

Die Teilnehmer erhalten hierdurch zusätzliche Informationen zur Einschätzung ihrer Messergebnisse und ob ggf. die Qualität ihrer Prüfgase kritisch zu überprüfen ist.

3.1.2 Diskontinuierliche Ermittlung von anorganischen Untersuchungsparametern

Für die anorganischen Komponenten SO₂, NO/NO₂ werden zusätzlich diskontinuierlich betriebene Standardreferenzmessverfahren (SRM) eingesetzt.

Die Probegasentnahme für die diskontinuierlichen Messungen wird von allen Teilnehmern zeitgleich vorgenommen. Je Komponente werden drei unterschiedliche Konzentrationen angeboten. In den jeweiligen Konzentrationsbereichen ist die Massenkonzentration dreimal

² Für diesen Parameter ist es dringend erforderlich, Prüfgas in der angegebenen Zusammensetzung, d.h. mit synthetischer Luft als Grundgas einzusetzen, da nur hierdurch vergleichbare Ergebnisse erhalten werden können.

zu bestimmen. Täglich wird eine Einführungsmessung, d.h. eine Messungen ohne gleichzeitige Dosierung der Komponenten vor Beginn der Dosierungen in der ESA angeboten.

Folglich sind 10 Messungen (3x3 Messungen je Komponente und eine Einführungsmessung ohne Dosierung) je Komponente durchzuführen.

Die Dauer der Einzelmessung für Schwefeldioxid (SO₂) und Stickoxiden (NO/NO₂) soll eine halbe Stunde nicht überschreiten. Die Probeentnahme erfolgt hierbei gemäß DIN EN 15259.

3.1.3 Ermittlung von organischen Untersuchungsparametern

Die organischen Komponenten Ethylbenzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol und Propan werden zeitgleich als Gemisch in drei unterschiedlichen Konzentrationen angeboten. Diese Komponenten sind sowohl diskontinuierlich (außer Propan) als Einzelkomponenten (Xylole als Summe) mit einem Standardreferenzmessverfahren (SRM) zu ermitteln, als auch kontinuierlich mit einer eignungsgeprüften automatischen Messeinrichtung (z.B FID) als Summe C zu bestimmen.

Es sind 3 Einzelmessungen je Konzentrationsbereich und Komponente durchzuführen. Zusätzlich wird eine Einführungsmessung, d.h. eine Messungen ohne gleichzeitige Dosierung der Komponenten vor Beginn der Dosierungen in der ESA angeboten.

Es sind somit 10 Messungen (3x3 Messungen je Komponente und eine Einführungsmessung ohne Dosierung) je Komponente durchzuführen.

3.1.4 Angebotene Stoffkonzentrationen:

Es werden drei Konzentrationsstufen innerhalb der nachfolgend angegebenen Bereiche angeboten.

Schwefeldioxid	c = 20 bis 150 mg/m³
Stickoxide (angegeben als NO₂)	c = 60 bis 450 mg/m³
Propan (angegeben als Gesamt-C)	c = 5 bis 100 mg/m³.
Toluol, Ethylbenzol, o-, m-, p-Xylol (Summe der Komponenten)	c = 4 bis 100 mg/m³.

3.2 Betriebszustand der ESA während des Ringversuches

Die ESA wird im Fortluftbetrieb (Außenluftbetrieb) mit Partikelabscheidefilter G3 (EU3 Abscheidegrad nach EN 779/DIN 24185 89 %), G4 (EU4 Abscheidegrad nach EN 779/DIN 24185 92 %) und F7 (EU7 Abscheidegrad nach EN 779/DIN 24185 99 %) und mit Vorwärmung der angesaugten Luft betrieben. Der Volumenstrom wird im Bereich von 2000 m³/h bis 3500 m³/h im Betriebszustand eingestellt. Die Anlagenparameter (außer Luftfeuchte und Luftdruck) werden an allen Messtagen, soweit technisch möglich, konstant gehalten.

3.3 Ermittlung und Angabe von Ergebnissen (kontinuierliche und diskontinuierliche Ermittlung)

Je Konzentrationsstufe und Komponente sind vom Ringversuchsteilnehmer drei Werte zu ermitteln und abzugeben.

Die Messergebnisse mit der Dimension **mg/m³** müssen auf Normalbedingungen (273 K, 1013 hPa, trocken) bezogen sein. Für SO₂ und NO₂ haben die Angaben keine, für Gesamt-C, Ethylbenzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol (Xylol als Summe) eine Nachkommastelle.

Die Rundung der Ergebnisse erfolgt gemäß Nr. 4.5.1 der DIN 1333 Bl. 2/1992.

Die Ergebnisse werden via Internet übersandt. Hierzu erhält jeder Teilnehmer vom Veranstalter einen PIN Code, mit dem die Eingabemaske der HLUG-Internetseite freigeschaltet wird. Der PIN Code wird im Abschlussgespräch in einen geschlossenen Umschlag an die Teilnehmer verteilt.

Die Ergebnisse müssen spätestens 4 Wochen nach Abschluss des Ringversuches dem HLUG übermittelt werden.

4 Auswertung des Ringversuchs

Die Auswertung erfolgt nach dem z-score-Verfahren.

Danach wird für jedes Mess- und Analysenergebnis eines i-ten Teilnehmers ein z-score-Wert z_{ij} nach der Gleichung (1) berechnet.

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - X}{\sigma} \quad (\text{Gleichung 1})$$

Legende:

x_{ij} = einzelner Mess-/Analysenwert eines Konzentrationsniveaus

X = Schätzwert für das wahre Ergebnis (Sollwert)

σ = Präzisionsvorgabe

Der Schätzwert (X) für das „wahre Ergebnis“ einer Stoffkonzentration wird aus den Messdaten der Dosieranlage und den Kenndaten der ESA (gemessener ESA-Volumenstrom) als Vorgabe berechnet.

Die Präzisionsvorgabe σ (Abweichungstoleranz vom Sollwert) wird als Qualitätsanforderung vorgegeben.

Sie beträgt jeweils auf den Sollwert bezogen:

• kont. Schwefeldioxidmessung:	$\sigma = 3,3 \text{ v.H.}$
• diskont. Schwefeldioxidbestimmung:	$\sigma = 2,9 \text{ v.H.}$
• kont. Stickstoffdioxidmessung:	$\sigma = 2,5 \text{ v.H.}$
• diskont. Stickstoffdioxidbestimmung:	$\sigma = 3,7 \text{ v.H.}$
• kont. Propanmessung (Angabe als C) ³ :	$\sigma = 2,5 \text{ v.H.}$

• kont. Gesamt-C Bestimmung	$\sigma = 2,5 \text{ v.H.}$
• diskont. Toluolbestimmung:	$\sigma = 3,8 \text{ v.H.}$
• diskont. Ethylbenzolbestimmung	$\sigma = 4,5 \text{ v.H.}$
• diskont. Xylolbestimmung (Summe)	$\sigma = 3,9 \text{ v.H.}$

4.1 Weitere Auswertung

Für jedes einzelne Messergebnis eines i-ten Teilnehmers wird ein z-Score z_i nach Gleichung (1) berechnet, das eine Kommastelle mehr als das dazugehörige Ergebnis x_i hat. Für jede Konzentrationsstufe werden dann die Beträge der drei einzelnen z-Scorewerte zu einem arithmetischen Mittelwert zusammengefasst. Dieser stellt im Weiteren den z-Scorewert für die jeweilige Konzentrationsstufe dar.

5. Bewertung und Mitteilung der Ergebnisse

5.1 Bewertung allgemein

Durch die Normierung auf die Präzisionsvorgabe ergibt sich für die z-Scorewerte folgendes Bewertungsschema:

$ z_i \leq 2$	Ergebnis zufriedenstellend
$2 < z_i < 3$	Ergebnis fraglich
$ z_i \geq 3$	Ergebnis unzureichend

Grundsätzlich wird allen Teilnehmern, die z-score-Beträge > 2 erzielt haben, empfohlen, ihre Messverfahren bzw. Analysenverfahren zu überprüfen.

³ Die Untersuchungen am 1. RV Tag mit Propan als Vorlage werden nicht in die Bewertungen einbezogen.

Für die Bewertung des Ringversuches wird jedem z-score-Wert einer Konzentrationsstufe eine Klassenzahl zugeteilt:

$ z_i \leq 2$	Klassenzahl 1
$2 < z_i < 3$	Klassenzahl 2
$ z_i \geq 3$	Klassenzahl 3

Für jeden Untersuchungsparameter mit jeweils 3 Konzentrationsstufen gilt:

Die Summe der drei Klassenzahlen darf maximal **5** betragen, anderenfalls wird die Bestimmung des Untersuchungsparameters als „**nicht erfolgreich**“ gewertet.

Stehen in begründeten Einzelfällen nur die Ergebnisse für zwei Konzentrationsstufen für eine Auswertung zur Verfügung, so soll die Bestimmung dann als erfolgreich bewertet werden, wenn die Summe der Klassenzahlen ≤ 4 beträgt und zusätzlich die Summe der z-Scorewerte $\leq 5,2$ ist.

Nach Durchführung des Ringversuches gibt es zwei Ergebnisteile:

- "Ermittlung der Emission anorganischer Gase" [A]
- "Ermittlung der Emission organischer Verbindungen" [I]

die unabhängig voneinander bewertet werden.

Der Ergebnisteil "Ermittlung der Emission organischer Verbindungen" [I] ist zusätzlich unterteilt in die Bereiche:

- „Ermittlung von Gesamtkohlenstoff“
- „Ermittlung von organischen Einzelkomponenten“

die getrennt bewertet werden.

5.2 Bewertung für den Bekanntgabebereich "Ermittlung der Emission anorganischer Gase" [A]

Für den Bekanntgabebereich "Ermittlung der Emission anorganischer Gase" werden die Ergebnisse der SO₂- und NO₂- Bestimmungen gemeinsam bewertet:

Eine erfolgreiche Teilnahme für den Bekanntgabebereich „Ermittlung der Emissionen von anorganischen Gasen“ [A], ist dann gegeben, wenn mindestens 3 von 4 SO₂-/ NO₂-Ermittlungen (Erfolgsquote = 75 v.H.) mit Erfolg durchgeführt wurden, siehe tabellarische Darstellung im Anhang.

5.3 Bewertung für den Bekanntgabebereich "Ermittlung der Emission organischer Verbindungen" [I]

Für den Bekanntgabebereich „Ermittlung der Emission organischer Verbindungen“ [I], werden die Ergebnisse die als Gesamt-C, mit Hilfe einer eignungsgeprüften automatisch arbeitenden Messeinrichtung (z.B. FID) erhalten werden und die Ergebnisse der zeitgleich diskontinuierlich ermittelten Komponenten Ethylbenzol, Toluol und o-, m-, p-Xylol (angegeben als Summe Xylol) getrennt bewertet.

5.3.1 Bewertung für den Teilbereich „Gesamt-C“

Für eine erfolgreiche Teilnahme im Bekanntgabebereich „Ermittlung der Emission organischer Verbindungen“ [I], Teilbereich „Gesamt-C“ muss eine Klassenzahl ≤ 5 erreicht sein.

5.3.2 Bewertung für den Teilbereich „organische Einzelkomponenten“

Für eine erfolgreiche Teilnahme im Bekanntgabebereich „Ermittlung der Emission organischer Verbindungen“ [I], Teilbereich „organische Einzelkomponenten“ müssen mindestens 2 von 3 Komponenten (Ethylbenzol, Toluol und Summe Xylole) mit Erfolg (Klassenzahlen ≤ 5) bestimmt worden sein (Erfolgsquote bezogen auf die Parameterzahl = 67 v.H.) um diesen Teil des Ringversuches bestanden zu haben.

5.4 Wiederholungstermine

Ringversuchsteilnehmer, die einen oder beide Ringversuchsteile „Bestimmung der Emission anorganischer Gase“ und „Bestimmung der Emission organischer Verbindungen“ Teilbereich „Ermittlung von Gesamtkohlenstoff“ „nicht erfolgreich“ abschließen konnten, werden zu einem Wiederholungstermin eingeladen.

Ringversuchsteilnehmer, die die Ringversuchsteile „Bestimmung der Emission anorganischer Gase“ und „Bestimmung der Emission organischer Verbindungen“ mit dem Teilbereich „Ermittlung von Gesamtkohlenstoff“ erfolgreich bestanden haben, jedoch den Teilbereich „Ermittlung von organischen Einzelkomponenten“ „nicht erfolgreich“ abschließen konnten, bekommen Proben zugesandt bei denen die Komponenten Ethylbenzol, Toluol und Summe Xylole erneut zu analysieren sind. Eine Bewertung erfolgt nach dem oben genannten Schema.

5.6 Ergebnismitteilung durch den Veranstalter

Die Mitteilung der Ergebnisse an die Ringversuchsteilnehmer erfolgt in Form einer Gesamtübersicht bis spätestens 6 Wochen nach Ablauf der Abgabefrist für die Ergebnisse der Teilnehmer.

Diese Ergebnismitteilung ergeht ebenfalls durchschriftlich an die nach Landesrecht für die Bekanntgabe zuständigen Behörden.

Die für die nach Landesrecht für die Bekanntgabe zuständigen Behörden werden im Rahmen der Ergebnismitteilung gebeten, bei akkreditierten Stellen, den jeweiligen Akkreditierer über das Ergebnis zu unterrichten oder die Stelle zu einer Mitteilung zu veranlassen.

Die Ergebnisse der den Teilnehmern vom Veranstalter übergebenen zertifizierten Standards erlauben Rückschlüsse auf etwaige grundsätzliche Fehler bei der analytischen Auswertung der Teilnehmer. Auffälligkeiten in diesem Zusammenhang werden im Ergebnisbericht mitgeteilt.

6. Maßnahmen

Bei zweimaliger „nicht erfolgreichen Teilnahme“ am Ringversuch wird der nach Landesrecht für die Bekanntgabe zuständigen Behörden empfohlen, die entsprechende Bekanntgabe („Ermittlung der Emissionen anorganischer Gase“ und / oder „Ermittlung der Emissionen organischer Verbindungen“) der betreffenden Stelle für die betroffenen Bereiche zu entziehen, bis eine „erfolgreiche Teilnahme“ an einem Ringversuch für die in Frage kommenden Untersuchungsparameter nachgewiesen wird. Der Stelle wird hierzu innerhalb eines Jahres Gelegenheit gegeben.

Ein unentschuldigtes Fehlen am der Ringversuchsteilnahme wird als „nicht erfolgreiche“ Teilnahme gewertet.

7. Widersprüche, Beschwerden

Widersprüche und Beschwerden sind sofern sie sich gegen die Einladung, die Durchführung des Ringversuches, die Ergebnismitteilung sowie die Ergebnisse selbst richten an den Ausrichter des Ringversuches, das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG), Ludwig-Mond-Str. 33, 34121 Kassel, Dezernat I 3, sofern sie sich auf aus den Ergebnissen abgeleitete Maßnahmen (z.B. eine Aufforderung zur Wiederholung, den Widerruf der Bekanntgabe etc.) beziehen, jeweils an die für die nach Landesrecht für die Bekanntgabe zuständige Behörde zu richten. Die Widerspruchsfristen werden in den jeweiligen Bescheiden / Mitteilungen geregelt.

8. Kosten

Die Teilnehmergebühr wird gemäß der jeweils gültigen Verwaltungskostenordnung für den Geschäftsbereich des Hessischen Ministeriums für Umwelt, Ländlichen Raum und Verbraucherschutz erhoben. Der hiernach aktuelle Betrag wird mit der Teilnahmeaufforderung genannt.

Anhang

1. zu Punkt 4 „Auswertung des Ringversuches“

1.1 Schätzwert für das wahre Ergebnis (Sollwert)

Der Schätzwert X (Sollwert) für das "wahre Ergebnis" einer Komponentenkonzentration wird aus den Kenndaten der ESA als feste Vorgabe berechnet. Zu diesen Kenndaten zählen der exakt bestimmbare Trägergas-Volumenstrom, die Gasdosier-Rate für die Komponenten, die über eine mit DKD-kalibrierten Trommelgaszählern ausgerüstete Dosieranlage der ESA zugeführt werden und die gravimetrisch bestimmten Werte der organischen Einzelkomponenten.

Der Trägergas-Volumenstrom wird mit einer Ringkammermessblende nach dem Differenzdruckverfahren bestimmt. Die Ringkammermessblende wurde gegen ein Betz-Manometer Typ Miniskop, Fa. Debro, Meerbusch kalibriert. Die Kalibrierung wird im Rahmen der jährlichen Verifizierung der ESA überprüft.

Die angebotenen Konzentrationen werden mit Hilfe komponentenspezifischer eignungsgeprüfter Messsysteme, die nach DIN EN 14181 kalibriert sind, überwacht. Die gemessene Abgaskonzentration wird neben den Dosierdaten, emissionstechnischen Randbedingungen und den Volumenstromdaten mit dem Messdatenerfassungssystem TRENDOWS® erfasst und für die Ringversuchsauswertung dauerhaft nachvollziehbar vom HLOG dokumentiert.

Die automatisch arbeitenden komponentenspezifischen eignungsgeprüften Messsysteme werden arbeitstäglich gegen ein Prüfgas „extremer Genauigkeit“ (Primärstandard) justiert.

1.2 Präzisionsvorgaben

1.2.1 Präzisionsvorgaben für die bisher angebotenen Ringversuchskomponenten (siehe „Ergebnisbericht über Ringversuche mit gasförmigen Emissionskomponenten an der Emissionssimulationsanlage (ESA) zur Qualitätssicherung von Emissionsmessungen vom 25.6.2003“)

Bei der **Festlegung der Präzisionsanforderung σ** sowohl für die anorganischen Komponenten als auch für Propan ist eine Ermittlung der Werte aus den Teilnehmerergebnissen eines Ringversuchsdurchganges (max. 4 Teilnehmer) allein deshalb problematisch, weil sich hierdurch die Anforderung für jede Teilnehmergruppe – je nach deren Ergebnissen – ändert. Eine einheitliche Bewertung aller Teilnehmer kann so nicht gewährleistet werden. Darüber hinaus besteht hierbei, wie bei der Festlegung des Sollwertes, das Problem der zu geringen Kollektivstärke für eine statistische Auswertung.

Die Präzisionsanforderung σ wurde mit einer bestimmten Anzahl staatlicher Untersuchungsstellen und Stellen nach § 26 ermittelt. Die Präzisionsvorgaben wurden aus den relativen Abweichungen der einzelnen Teilnehmerergebnisse vom Sollwert für die einzelnen anorganischen- und die jeweiligen organischen Komponenten berechnet. Alle Ausreißer, ermittelt nach dem Grubbs-Test gem. DIN 38402 Teil 42 wurden eliminiert.

Für die einzelnen Untersuchungsparameter und ihre Konzentrationsstufen ergaben sich die nachfolgend zusammengestellten relativen Vergleichsstandardabweichungen:

Parameter	Konz. 1	Konz. 1	Konz. 2	Konz. 2	Konz. 3	Konz. 3
	kont. Messung	diskont. Messung	kont. Messung	Diskont. Messung	kont. Messung	Diskont. Messung
SO ₂ v.H.	6,79	6,82	6,96	5,07	6,01	5,57
NO _x v.H.	4,25	10,62	5,93	6,17	3,91	5,21
C ₃ H ₈ v.H.	4,31		3,08		3,63	

Tabelle 1: Angaben zu den ermittelten relativen Standardabweichungen*

Aus der Tabelle 1 ergeben sich folgende gemittelte relative Vergleichsstandardabweichungen⁴ vom Sollwert (gerundet):

kont. Schwefeldioxidmessung	6,6 v.H.
diskont. Schwefeldioxidbestimmung	5,8 v.H.
kont. Stickstoffdioxidmessung	4,7 v.H.
diskont. Stickstoffdioxidbestimmung	7,3 v.H.
kont. Propanmessung	3,6 v.H.

Ein Messergebnis innerhalb der Grenzen Sollwert ± Standardabweichung soll die Bewertung "zufriedenstellend" erhalten, was einem z-score = 2 entspricht.

Hieraus leiten sich folgende Zusammenhänge ab:

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - X}{\sigma}; \quad \text{aus } z = 2 = \frac{|s|}{\sigma} \quad \text{folgt: } \sigma = \frac{|s|}{2} \quad (\text{Gleichung 2})$$

Legende:

z_{ij} = z-score für den einzelnen Mess-/Analysenwert eines Konzentrationsniveaus

x_{ij} = einzelner Mess-/ Analysenwert eines Konzentrationsniveaus

X = Schätzwert für das wahre Ergebnis (Sollwert)

s = Vergleichsstandardabweichung

σ = Präzisionsvorgabe

Aus den Werten der relativen Vergleichsstandardabweichungen ergeben sich nach Gleichung 2 nachfolgende Anforderungen an die Präzision bezogen auf den Sollwert:

kont. Schwefeldioxidmessung:	$\sigma = 3,3$ v.H.
diskont. Schwefeldioxidbestimmung:	$\sigma = 2,9$ v.H.
kont. Stickstoffdioxidmessung:	$\sigma = (2,4) 2,5$ v.H.
diskont. Stickstoffbestimmung:	$\sigma = 3,7$ v.H.
organische Verbindungen (Propanmessung):	$\sigma = (1,8) 2,5$ v.H.

⁴ Berechnete Werte gemäß „Ergebnisbericht über Ringversuche mit gasförmigen Emissionskomponenten an der Emissionssimulationsanlage (ESA) zur Qualitätssicherung von Emissionsmessungen- 25.6.2003“, Eickhoff et al.

Für die kontinuierlich registrierende Ermittlung von NO₂ und Gesamt-C (Vorlage: Propan) ergeben sich mit $\sigma = 2,4$ v.H. bzw. 1,8 v.H. sehr strenge Anforderungen, insbesondere unter folgenden Aspekten:

- die Herstellerzertifikate der Prüfgase zur Einstellung der Messeinrichtung besitzen in der Regel bereits eine Unsicherheitsangabe von ± 2 v.H.
- mit $\sigma = 3,7$ v.H. ist die Anforderung für das NO₂-Standardreferenzmessverfahren deutlich geringer
- Im Mittel wichen die Teilnehmerergebnisse für Propan bei den bisher durchgeführten Ringversuchen um mehr als +2 v.H. vom Sollwert ab.

Aus diesen Gründen wird eine Anhebung der sich rechnerisch ergebenden Werte von 2,4 für die kont. Stickstoffdioxidmessung bzw. 1,8 v.H. für die Messung organischer Verbindungen (Vorlage: Propan) auf jeweils **2,5 v.H.** für richtig gehalten. Für die anderen Komponenten und Ermittlungsarten werden die errechneten Werte als Präzisionsvorgaben übernommen.

1.2.2 Präzisionsvorgaben für die Erweiterung der „Ermittlung der Emissionen organischer Verbindungen“

(siehe „Ergebnisbericht über die „Erweiterung des Komponentenspektrums für Ringversuche mit gasförmigen Emissionskomponenten an der Emissionssimulationsanlage (ESA) zur Qualitätssicherung von Emissionsmessungen“ vom 21. Juni 2007)

Der Bekanntgabebereich „Ermittlung der Emissionen organischer Verbindungen“ [I] wurde in der Vergangenheit nur mit Hilfe der kontinuierlichen Ermittlung von organisch gebundenem Kohlenstoff (Propan als Gesamt-C) über Ringversuche abgedeckt.

Um das Komponentenspektrum mit dem Ziel einer differenzierteren Bewertungsmöglichkeit zu erweitern wurde es erforderlich einzelne organische Verbindungen dem Spektrum hinzuzufügen.

Die Komponenten **Ethylbenzol, Toluol und o-, m-, p-Xylol** wurden insofern dem Spektrum hinzugefügt, zusätzlich Propan als Matrixoffset. Diese neu hinzugenommenen Komponenten werden gleichzeitig als Gemisch in unterschiedlichen Konzentrationen angeboten und sind sowohl diskontinuierlich (außer Propan) als Einzelkomponenten (Xylole als Summe) zu ermitteln, als auch kontinuierlich (inklusive Propan) als Summe C zu bestimmen.

Um ein statistisch belastbares Datenkollektiv zur Berechnung der Abweichungstoleranzen zum Sollwert (Präzisionsvorgabe) zu erhalten waren bei Ringversuchen an der ESA zunächst 7 Landesanstalten/-ämter beteiligt. Zur Erhöhung des Datenkollektives wurden sodann die Ergebnisse von 13 Stellen nach § 26 BImSchG hinzugenommen.

Aus den Ringversuchen mit den vorgenannten Stellen ergibt sich folgendes Datenkollektiv:

- | | |
|--|-------------------------|
| • Gesamt-C | 162 Einzelwerten |
| • Toluol | 162 Einzelwerten |
| • Ethylbenzol | 158 Einzelwerten |
| • m-,p-,o-Xylole (Σ Xylole) | 159 Einzelwerten |

Mit diesem Datenkollektiv wurden getrennt nach Konzentrationsbereichen weitere Berechnungen durchgeführt.

Die relativen Abweichungen der Einzelergebnisse zum Dosier-Sollwert wurden berechnet und daraus die relative Vergleichsstandardabweichung [s] gebildet.

Die Vergleichsstandardabweichung berechnet sich wie folgt:

$$s = [(n \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2) / (n(n-1))]^{0,5} \quad \text{(Gleichung 3)}$$

Die angegebenen Summen laufen jeweils von i bis n.

i = der einzelne Messwert

n = die Anzahl aller Messwerte

Der zur Berechnung der **Präzisionsvorgabe** σ (Abweichungstoleranz zum Sollwert) erforderliche Sollwert wurde als Massenkonzentration berechnet. Die sich aus der Differenz von Ein- und Auswage ergebende, während der Zeit t_d [s] dosierte Masse m_d [mg], ergibt, bei Verknüpfung mit dem erfassten Volumenstrom V_{ESA} [m³/h], den Sollwert c_{soll} [mg/m³] der Dosierkonzentration.

$$c_{soll} = \frac{m_d}{V_{ESA}} \cdot \frac{3600}{t_d} \quad \text{(Gleichung 4)}$$

Die zur Berechnung verwendete relative Vergleichsstandardabweichung wurde jeweils mit und ohne Ausreißertest nach Grubbs betrachtet.

In Tabelle 1 sind die relativen Vergleichsstandardabweichungen [s] für das Datenkollektiv der Ringversuche nicht Ausreißer (Grubbs-Test) bereinigt dargestellt.

Parameter	S		S		S	
	Konz 1 [%]	[Anzahl der Einzelwerte]	Konz 2 [%]	[Anzahl der Einzelwerte]	Konz 3 [%]	[Anzahl der Einzelwerte]
Gesamt-C	5,12	54	4,19	54	3,76	54
Toluol	8,32	54	7,05	57	8,63	52
Ethylbenzol	10,78	54	8,58	54	9,87	52
Xylole	10,25	52	7,00	54	7,63	54

Tabelle 2: Relative Vergleichsstandardabweichung der Daten **vor** Durchführung des **Ausreißertests** (Grubbs-Test)

In Tabelle 2 sind die relativen Vergleichsstandardabweichungen [s] für das Datenkollektiv der Ringversuche Ausreißer (Grubbs-Test) bereinigt dargestellt.

Parameter	S		S		S	
	Konz 1 [%]	(Anzahl Werte)	Konz 2 [%]	(Anzahl Werte)	Konz 3 [%]	(Anzahl Werte)
Gesamt-C	5,12	54	4,19	54	3,76	54
Toluol	8,32	54	7,05	57	7,47	51
Ethylbenzol	9,74	53	8,58	54	8,74	51
Xylole	8,98	51	7,00	54	7,63	54

Tabelle 3: Relative Vergleichsstandardabweichung der Daten **nach** Durchführung des **Ausreißertests** (Grubbs-Test)

Die Werte der Tabelle 2 zeigen, dass

- keine Abhängigkeit der relativen Vergleichsstandardabweichung von der Konzentrationsstufe vorliegt;
- die Vergleichsstandardabweichungen für die diskontinuierlichen Bestimmungen von Toluol, Ethylbenzol und Summe Xylole in der gleichen Größenordnung liegen;

Die relativen Vergleichsstandardabweichungen werden daher über die Konzentrationsstufen zu einem Mittelwert zusammengefasst.

Aus der Tabelle 2 ergeben sich folgende relative gemittelte Vergleichsstandardabweichungen:

Parameter	relative Vergleichsstandardabweichungen vom Sollwert [%]	[Anzahl der Einzelwerte]
Gesamt-C	4,4	162
Toluol	7,6	162
Ethylbenzol	9,0	158
Xylole	7,9	159

Tabelle 4: gemittelte relative Vergleichsstandardabweichung vom Sollwert (gerundet) für das Wertekollektiv **nach** Durchführung des **Ausreißertests**

1.2.3 Berechnung der Präzisionsvorgaben δ

Ein Messergebnis innerhalb der Grenzen Sollwert \pm Standardabweichung soll laut Definition die Bewertung "zufriedenstellend" erhalten, was einem z-score = 2 entspricht. In Gleichungen dargestellt:

$$z_i = \frac{x_i - X_i}{\sigma} ; \quad \text{aus} \quad z_i = 2 = \frac{|s|}{\sigma} \quad \text{folgt:} \quad \sigma = \frac{s}{2}$$

Legende:

x_i = einzelner Mess-/ Analysenwert eines Konzentrationsniveaus

(Gleichung 5)

X_i = Schätzwert für das wahre Ergebnis (Sollwert)

s = Vergleichsstandardabweichung

δ = Präzisionsvorgabe

Nach Gleichung 5 leiten sich aus dem Datenkollektiv folgende Präzisionsvorgaben [δ] vom Sollwert für die Bewertung der Ringversuche ab:

- **kont. Gesamt-C Bestimmung** $\delta = (2,2) \mathbf{2,5 \text{ v.H.}}$
- **diskont. Toluolbestimmung:** $\delta = \mathbf{3,8 \text{ v.H.}}$
- **diskont. Ethylbenzolbestimmung** $\delta = \mathbf{4,5 \text{ v.H.}}$
- **diskont. Xylolbestimmung (Summe)** $\delta = \mathbf{3,9 \text{ v.H.}}$

Im Rahmen der Beschlussfassung wurde eine Anhebung des sich rechnerisch ergebenden Wertes von 2,2 auf **2,5 v.H.** für die Messkomponente Gesamt-C (organische Einzelkomponenten plus Propan) aus den bereits unter Ziffer 1.2 des Anhangs genannten Gründen für richtig gehalten. Für die anderen Komponenten werden die errechneten Werte als Präzisionsvorgaben übernommen.

2. zu Punkt 5.1 „Bewertung“

2.1 Bewertung „allgemeine Einführung“

Für die Bewertung des Ringversuches wird jedem (aus drei einzelnen z-score-Beträgen z_{ij} gemittelten) z-score-Wert eine Klassenzahl zugeteilt, die dem grundsätzlichen Bewertungsschema für z-score folgt:

$|z_i| \leq 2$ Klassenzahl 1 (Ergebnis zufriedenstellend)

$2 < |z_i| < 3$ Klassenzahl 2 (Ergebnis fraglich)

$|z_i| \geq 3$ Klassenzahl 3 (Ergebnis unzureichend)

Bei jeweils drei geprüften Konzentrationsstufen pro Ringversuchskomponente ergeben sich für die Klassenzahlen der drei z-score-Werte die folgenden Kombinationsmöglichkeiten:

Ifd. Nr. der Kombination	Ergebnis als Klassenzugehörigkeit			Summe der Klassen
	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	
1.	1	1	1	3
2.	2	1	1	4
3.	2	2	1	5
4.	3	1	1	5
5.	2	2	2	6
6.	3	2	1	6
7.	3	2	2	7
8.	3	3	1	7
9.	3	3	2	8
10.	3	3	3	9

Für das Gesamtergebnis für eine Komponente und Ermittlungsart wird jeweils die Summe der drei Klassen jedes Teilnehmers so bewertet, dass einerseits ein "unzureichendes" Ergebnis (Klassenzahl 3) durch zwei "zufrieden stellende" Ergebnisse (Klassenzahl jeweils 1) ausgeglichen werden kann (Klassensumme 5); andererseits sollen drei "fragliche" Ergebnisse (Klassenzahl jeweils 2, Summe 6) nicht mehr als "erfolgreiche Bestimmung" bewertet werden.

Sollten in begründeten Einzelfällen nur die Ergebnisse für zwei Konzentrationsstufen (6 Messwerte) für eine Auswertung zur Verfügung stehen, dann sollte die Summe der z-score-Beträge zweidrittel der maximal möglichen Summe der z-score-Beträge der Kombination 3 der obigen Tabelle ($2,9 + 2,9 + 2,0 = 7,8$) betragen, d. h. $5,2$. ($7,8 \cdot \frac{2}{3} = 5,2$)

Hieraus ergibt sich:

Die Bestimmung soll in begründeten Fällen dann als erfolgreich bewertet werden, wenn die Summe der Klassenzahlen ≤ 4 oder weniger beträgt und zusätzlich die Summe der z-score-Beträge $\leq 5,2$ ist.

2.2 Bewertung der Bereiche „anorganischer Gase“ und „organischer Verbindungen“

2.2.1 Bekanntgabebereich „Ermittlung der Emission anorganischer Gase“ [A]

Für den Bekanntgabebereich „Ermittlung der Emission anorganischer Gase“ [A] werden die Ergebnisse der SO₂- und NO₂- Bestimmungen gemeinsam bewertet. Für eine "erfolgreiche" Teilnahme sollen 75 v.H. der Untersuchungen den o. g. Erfolgskriterien entsprechen, d. h. 3 von 4 Ermittlungen erfolgreich durchgeführt worden sein.

2.2.2 Bekanntgabebereich „Ermittlung der Emission organischer Verbindungen“ [I]

Für den Bekanntgabebereich „Ermittlung der Emission organischer Verbindungen“ [I], werden die Ergebnisse die als Gesamt-C, mit Hilfe einer eignungsgeprüften automatisch arbeitenden Messeinrichtung (z.B. FID) erhalten werden und die Ergebnisse der zeitgleich diskontinuierlich ermittelten Komponenten Ethylbenzol, Toluol und o-, m-, p-Xylol (angegeben als Summe Xylol) getrennt bewertet.

2.2.3 Tabellarische Zusammenfassung der Ringversuchsbewertung

Zur besseren Übersicht ist nachfolgend die Bewertung der gasförmigen Ringversuche in einer Tabelle zusammengestellt.

	Komponente	Klassenzahl der Konz. 1	Klassenzahl der Konz. 2	Klassenzahl der Konz. 3	Klassen-zahl	Klassen-zahl	Klassen-zahl
[A]	SO ₂ kont. (a)	a ₁	a ₂	a ₃	Σa = 5	Σa = 5	Σa = 5
	SO ₂ diskont. (b)	b ₁	b ₂	b ₃	Σb = 5	Σb = 5	Σb = 5
	NO/NO ₂ kont. (c)	c ₁	c ₂	c ₃	Σc = 5	Σc = 5	Σc > 5 *
	NO/NO ₂ diskont. (d)	d ₁	d ₂	d ₃	Σd = 5	Σd > 5 *	Σd > 5 *
	Ergebnisteil I	RV Teil anorganische Gase [A] =			bestanden	bestanden	nicht bestanden **
	Propan kont. (e)	e ₁	e ₂	e ₃	Σe = 5	keine Bewertung	

[I]	Gesamt-C kont. (f)	f ₁	f ₂	f ₃	Σf = 5	Σf > 5	
	Ergebnisteil II	RV Teil organische Verbindungen [I], Teil Gesamt Kohlenstoff =			bestanden	nicht bestanden **	
	Ethylbenzol diskont. (g)	g ₁	g ₂	g ₃	Σg = 5	Σg > 5 *	Σg > 5 *
	Toluol diskont. (h)	h ₁	h ₂	h ₃	Σh = 5	Σh = 5	Σh > 5 *
	Xylole (Summe) diskont. (i)	i ₁	i ₂	i ₃	Σi = 5	Σi = 5	Σi = 5
Ergebnisteil III	RV Teil organische Verbindungen [I], Teil organische Verbindungen =			bestanden	bestanden	nicht bestanden **	

* Beispiel, hier kann es sich auch um eine andere der gemessenen Komponenten handeln!

** Der Ringversuch ist zu wiederholen

*** Für den Bereich "organische Verbindungen" sind Nachuntersuchungen durchzuführen wenn a bis d und f bestanden wurden

Erläuterung:

- Um den Ringversuchsteil [A] „anorganische Gase“ zu bestehen müssen die Σ der Klassenzahlen von 3 der 4 Komponenten a, b, c und $d \leq 5$ betragen.
- Um den Ringversuchsteil [I] „organische Verbindungen“ zu bestehen muss die Σ der Klassenzahl der Komponenten f und die Σ der Klassenzahlen von 2 der 3 Komponenten g, h, und $i \leq 5$ betragen.

2.3 Anmerkung zu der nicht in die Bewertung einbezogenen Gesamt-C Messung (Vorlage: Propan)

Die am ersten Ringversuchstag zusammen mit SO_2 und NO/NO_2 im Rahmen der kontinuierlichen Ermittlungen erhaltenen Gesamt-C Ergebnisse werden nicht in die Bewertung mit einbezogen. Da während dieses Ringversuchsteiles nur Propan als organische Komponente angeboten wird ist eine Betrachtung und somit auch Bewertung mit dem Bezug zu realen Messungen weniger gegeben als bei der Durchführung am zweiten Ringversuchstag, an dem sowohl Propan als auch organische Einzelkomponenten angeboten werden. Dies aus dieser Bestimmung resultierende Ergebnis dient bei auftretenden Fehlern bei der Ermittlung des Gesamt-C Wertes einer möglichen Ursachenanalyse.

3. zu Punkt 3.1.1

Die Anwendung eignungsgeprüfter automatischer Messeinrichtungen bedingt den Einsatz zertifizierter Prüfgasmischungen. Diese dienen dazu vor und während des Messeinsatzes Null- und Referenzpunkt der Messeinrichtung zu überprüfen.

Da bei Ermittlungen mit eignungsgeprüften automatischen Messeinrichtungen die Ergebnisse unmittelbar durch die Qualität der zur Geräteeinstellung eingesetzten Prüfgase beeinflusst werden, können und sollen diese an einem speziellen Messgerätstand des HLUg verglichen werden. Hierbei erhalten die Teilnehmer Zusatzinformationen, ob ggf. eine verbesserte Überprüfung der Prüfgasqualität angezeigt ist.