

überholt

Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie  
Ludwig-Mond-Straße 33  
34121 Kassel

Dezernat I 3 (Luftreinhalteung, Emissionen)

Bearbeiter: I3-Wi

Stand: 30.10.2014



Hessisches Landesamt  
für Umwelt und Geologie

*Für eine lebenswerte Zukunft*

## Durchführungsbestimmungen

### Ringversuche mit gasförmigen Emissionskomponenten (Stoffbereich G)

Das Dezernat I3 – Luftreinhalteung, Emissionen – ist akkreditiert nach  
DIN EN ISO/IEC 17025 und DIN EN ISO/IEC 17043.  
Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren.



überholt

## Inhalt

1	Allgemeines .....	3
1.1	Ziel der Ringversuche.....	3
1.2	Veranstalter .....	3
2	Anmeldung, Einladung und Durchführung der Ringversuche .....	3
2.1	Anmeldung zu den Ringversuchen .....	3
2.2	Einladung zu Ringversuchen für Stellen im Sinne von § 29b BImSchG.....	3
3	Messungen.....	4
3.1	Grundsätzliches zur Durchführung der Messungen .....	4
3.2	Ermittlung der Abgasrandbedingungen .....	4
3.3	Komponentenspektrum und anzuwendende Messverfahren.....	5
3.4	Umfang und Dauer der Messungen.....	5
3.5	Betriebszustand der ESA während des Ringversuches .....	6
4	Ergebnisermittlung und -abgabe .....	6
4.1	Messkomponenten mit Probenahme .....	6
4.2	ETX-Referenzstandard.....	6
5	Auswertung des Ringversuchs .....	6
5.1	Komponenten mit Probenahme.....	6
5.2	Analytischer Teil .....	7
6	Bewertung des Ringversuches .....	7
6.1	Komponenten mit Probenahme.....	7
6.2	Analytischer Teil .....	8
7	Ergebnismitteilung.....	9
8	Wiederholung.....	9
9	Widersprüche, Beschwerden .....	9
10	Kosten.....	9
A1.	Vergleich mit den Durchführungsbestimmungen 2007 .....	10
A1.1.	Wegfall der diskontinuierlichen Bestimmung von NO <sub>x</sub> .....	10
A1.2.	Anpassung der Präzisionsvorgaben .....	10
A1.3.	Einführung des analytischen Teils .....	11
A1.4.	Abschaffung der Nachanalyse.....	11
A1.5.	Anpassung der Bewertungskriterien.....	11

## 1 Allgemeines

In diesem Dokument sind die Modalitäten der Teilnahme, der Umfang sowie die Bewertungskriterien für Emissionsringversuche bezüglich gasförmiger Abgaskomponenten an der Emissionssimulationsanlage des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie geregelt.

Details über die genauen Abläufe sind im „Merkblatt für Ringversuchsteilnehmer“ beschrieben und nicht Bestandteil dieses Dokumentes.

### 1.1 Ziel der Ringversuche

Ringversuche sind eine Maßnahme der Qualitätssicherung für nach § 29b BImSchG bekanntgebene Stellen, deren Bekanntgabe den Tätigkeitsbereich Gruppe I in Verbindung mit dem Stoffbereich G\* umfasst.

### 1.2 Veranstalter

Die Ringversuche werden vom Dezernat I3 (Luftreinhaltung, Emissionen) des HESSISCHEN LANDESAMTES FÜR UMWELT UND GEOLOGIE durchgeführt. Ort des Ringversuches ist:

Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie

Ludwig-Mond-Str. 33

34121 Kassel

Tel.: 0561 – 2000 137

Fax: 0561 – 2000 225

Email: [emission@hlug.de](mailto:emission@hlug.de)

Derzeit fachlich verantwortlich für die Durchführung der Ringversuche sind:

ChDir Dr. Ullrich Huckfeldt, Dr. Dominik Wildanger und Dr. Jens Cordes

## 2 Anmeldung, Einladung und Durchführung der Ringversuche

### 2.1 Anmeldung zu den Ringversuchen

Die Ringversuchstermine werden auf den Webseiten des HLUG<sup>†</sup> veröffentlicht. Die Anmeldung zu einem Ringversuch erfolgt über die oben genannten Kontaktdaten.

### 2.2 Einladung zu Ringversuchen für Stellen im Sinne von § 29b BImSchG

Bekanntgebene Messstellen des Stoffbereichs G werden vom HLUG im Auftrag der nach Landesrecht für die Bekanntgabe zuständigen Behörden der Bundesländer gemäß den Anforderungen des § 16 (4) Nr. 7 der 41. BImSchV zu den Ringversuchen eingeladen.

Die Einladung zur Teilnahme erfolgt in der Regel drei Monate, spätestens jedoch zwei Monate vor dem Ringversuchstermin. Die Teilnahme ist durch die Stelle binnen zwei Wochen

---

\* Gemäß Anlage 1 der 41. BImSchV

† <http://www.hlug.de/start/luft/emissionsueberwachung/ringversuche.html>

nach Zugang der Aufforderung zu bestätigen oder abzusagen. Eine Absage der Teilnahme bedarf der schriftlichen Zustimmung der nach Landesrecht für die Bekanntgabe zuständigen Behörde. Eine unentschuldigte Nicht-Teilnahme wird wie ein nicht bestandener Ringversuch gewertet.

### **3 Messungen**

#### **3.1 Grundsätzliches zur Durchführung der Messungen**

Jeder Teilnehmer führt die Ermittlung der Massenkonzentrationen der gasförmigen Abgasinhaltsstoffe durch normgerechte Entnahme eines Teilvolumenstromes nach DIN EN 15259 und gemäß den Anforderungen der für das jeweilige Messverfahren einschlägigen Normen durch. Dazu werden den Teilnehmern normkonforme Messöffnungen an der Emissionssimulationsanlage (2- und 3-Zoll Innengewinde) zur Verfügung gestellt.

Die Ringversuchsteilnehmer müssen die Probenahme mit eigener Messausrüstung durchführen. Der Probenahmeaufbau ist so zu gestalten, dass auch die Probenahme von Abgasen mit hohen Wasserdampfgehalten möglich ist.

Die Messungen werden von allen Teilnehmern gleichzeitig durchgeführt.

Die Rohdaten der kontinuierlichen Messgeräte sind als digitale Kopie auf geeigneten Datenträgern dem HLUg vor Ende des Ringversuches auszuhändigen.

#### **3.2 Ermittlung der Abgasrandbedingungen**

Neben den im Folgenden genannten Komponenten sind vor Beginn des Ringversuches auch die folgenden Randbedingungen zu erfassen:

- Luftdruck in Höhe der Messebene
- Temperatur des Abgases
- Wasserdampfgehalt des Abgases
- Druck im Abgaskanal
- Ermittlung des Strömungsprofils durch Geschwindigkeitsmessungen (2 Achsen mit je zwei Messpunkten)
- Berechnung des Abgasvolumenstroms

Die oben genannten Abgasrandbedingungen sind zusammen mit den Ergebnissen (s. hierzu S. 6) einzureichen.

überholt

### 3.3 Komponentenspektrum und anzuwendende Messverfahren

Im Rahmen des Ringversuches sind die folgenden Komponenten mit Hilfe der folgenden Messverfahren zu ermitteln:

Nr. (k)	Komponente	Art der Ermittlung	Einzusetzendes Messverfahren	Konzentrationsbereich [mg/m <sup>3</sup> ]
1	SO <sub>2</sub>	diskontinuierlich	DIN EN 14791	20 bis 150
2	SO <sub>2</sub> ‡	kontinuierlich	Mit einem eignungsgeprüften Messgerät	20 bis 150
3	NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub>	kontinuierlich	DIN EN 14792	60 bis 450
4	Toluol	diskontinuierlich	DIN EN 13649	4 bis 100 (Summe der Komponenten 4-6)
5	Ethylbenzol	diskontinuierlich	DIN EN 13649	
6	o-, m-, p-Xylol§	diskontinuierlich	DIN EN 13649	
7	Formaldehyd	diskontinuierlich	VDI 3862 Blatt 2,3 oder 4	4 bis 40
8	Gesamt-C**	kontinuierlich	DIN EN 12619	4 bis 100
9	Gesamt-C††	kontinuierlich	DIN EN 12619	5 bis 100

Je nach Art des Ringversuchs sind die folgenden Probenahmen gemeinsam durchzuführen:

#### Eigenständiger Ringversuch Gas:

Am ersten Ringversuchstag sind die Komponenten 2, 3 und 9, am zweiten Ringversuchstag die Komponenten 1, 4, 5, 6, 8 gemeinsam und am dritten Ringversuchstag die Komponente 7 zu bestimmen.

#### Ringversuchsteil Gas eines gemeinsamen Ringversuches Staub und Gas:

Am ersten Ringversuchstag ist die Komponente 7 einzeln zu bestimmen. Am zweiten Tag sind die Komponenten 1, 4, 5, 6 und 8 gemeinsam zu bestimmen. Am dritten Tag sind die Komponenten 2, 3 und 9 gemeinsam zu bestimmen.

#### Analytischer Teil

Neben den durch Probenahme zu ermittelnden Massenkonzentrationen ist die analytische Bestimmung eines Standards, bestehend aus Ethylbenzol, Toluol und Xylolen, Teil des Ringversuches. Dazu erhalten die Teilnehmer am letzten Tag eine entsprechende Probe zur Analyse.

### 3.4 Umfang und Dauer der Messungen

Von jeder Komponente sind 9 Messungen, die sich auf drei Konzentrationsstufen verteilen durchzuführen. Zusätzlich wird an jedem Ringversuchstag eine Messung ohne Dosierung zur Bestimmung von Blindwerten angeboten.

‡ Nicht mehr Bestandteil des Ringversuches, falls nach Aktualisierung der Richtlinie VDI 4220 für die Kompetenzfeststellung nicht mehr erforderlich.

§ Die einzelnen Xylolisomere werden als Summe bestimmt.

\*\* Es ist der Gesamt-C Messwert einer Mischung aus Ethylbenzol, Toluol, Xylolen und Propan zu bestimmen.

†† Es ist der Gesamt-C Messwert einer reinen Propandosierung zu bestimmen.

Die Probenahmedauer bzw. Integrationszeit beträgt generell 30 Minuten. Kommen ausschließlich kontinuierliche Messverfahren zum Einsatz, so kann die Dauer der Messung auf 15 Minuten verkürzt werden.

### **3.5 Betriebszustand der ESA während des Ringversuches**

Die ESA wird im Frischluftbetrieb mit Vorwärmung der Außenluft betrieben. Die Temperatur des Abgases liegt zwischen 20 und 40 °C. Der Volumenstrom wird in einem Bereich zwischen 2000 und 3500 m<sup>3</sup>/h (Betriebszustand) eingestellt. Die Anlagenparameter werden während des ganzen Ringversuchs – soweit möglich – konstant gehalten.

## **4 Ergebnisermittlung und -abgabe**

Sämtliche einzureichende Ergebnisse müssen spätestens vier Wochen nach dem letzten Ringversuchstag dem HLUG übermittelt worden sein. Später eingereichte Ergebnisse werden – sofern nicht das HLUG den verspäteten Eingang zu verantworten hat – nicht berücksichtigt. Der Ringversuch gilt in diesem Fall als nicht bestanden.

Sind bei der Probennahme oder dem anschließenden Probenhandling Probleme aufgetreten, die im Normalfall zu einem Verwerfen der Ergebnisse geführt hätten, so kann der Ringversuchsteilnehmer eine Streichung einzelner Ergebnisse beim HLUG beantragen. Ein solcher Antrag muss spätestens mit der Ergebnisabgabe beim HLUG eingehen und darf nicht mehr als drei der abgelieferten Messwerte betreffen. Das HLUG entscheidet, ob die Messergebnisse aus der Wertung genommen werden.

### **4.1 Messkomponenten mit Probenahme**

Je Konzentrationsstufe und Komponente sind vom Ringversuchsteilnehmer drei Werte zu ermitteln und abzugeben. Alle Messwerte sind als Massenkonzentrationen in der Einheit mg/m<sup>3</sup> bezogen auf Normbedingungen ( $p_0 = 1013,25$  mbar,  $T_0 = 273,15$  K) anzugeben.

Die Ergebnisse für die Komponenten 1, 2, 3, 8 und 9 sind mit einer, die Ergebnisse für die anderen Komponenten mit zwei Nachkommastellen anzugeben.

Die Details der Ergebnisübermittlung werden den Teilnehmern im Rahmen der Ringversuchsvorbesprechung mitgeteilt.

### **4.2 ETX-Referenzstandard**

Die Analysenergebnisse des ETX-Referenzstandards sind in µg/ml mit zwei Nachkommastellen anzugeben. Wie auch bei der Probenahme ist die Konzentration der Xylole als Summe der drei Isomere anzugeben.

## **5 Auswertung des Ringversuchs**

### **5.1 Komponenten mit Probenahme**

Die Auswertung des Ringversuchs erfolgt in Anlehnung an das z-score Verfahren.

überholt

Dazu wird für den  $i$ -ten Messwert der  $j$ -ten Konzentrationsstufe der  $k$ -ten Komponente  $x_{ijk}$  ein z-score-Wert  $z_{ijk}$  ermittelt:

$$z_{ijk} = \frac{x_{ijk} - X_{ijk}}{\sigma_k}$$

Hierbei ist  $X_{ijk}$  der Schätzwert für den wahren Wert der entsprechenden Dosierung und  $\sigma_k$  die Präzisionsvorgabe. Der Schätzwert für den wahren Wert wird aus den Messdaten der Dosieranlage sowie dem Volumenstrom hergeleitet.

Die Präzisionsvorgaben  $\sigma$  betragen für die einzelnen Komponenten:

Nr. (k)	Komponente	Art der Bestimmung	Präzisionsvorgabe $\sigma_k$ in % vom Sollwert
1	SO <sub>2</sub>	diskontinuierlich	3,1
2	SO <sub>2</sub>	kontinuierlich	3,9
3	NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub>	kontinuierlich	3,1
4	Toluol	diskontinuierlich	5,6
5	Ethylbenzol	diskontinuierlich	5,8
6	o-, m-, p-Xylol <sup>##</sup>	diskontinuierlich	5,3
7	Formaldehyd	diskontinuierlich	3,5
8	Gesamt-C <sup>§§</sup>	kontinuierlich	3,3
9	Gesamt-C <sup>***</sup>	kontinuierlich	3,3

## 5.2 Analytischer Teil

Analog den obigen Ausführungen wird für die Bestandteile der zu analysierenden ETX-Mischung ein z-score auf Grundlage der folgenden Präzisionsvorgaben berechnet:

Komponente	Art der Bestimmung	Präzisionsvorgabe $\sigma$ in % vom Sollwert
Toluol	Standard für Analytik	4,5
Ethylbenzol	Standard für Analytik	4,5
o-, m-, p-Xylol <sup>+++</sup>	Standard für Analytik	4,5

## 6 Bewertung des Ringversuches

### 6.1 Komponenten mit Probenahme

Nach Normierung auf die Präzisionsvorgaben gilt für die Interpretation der ermittelten z-score Werte folgendes Schema:

$$z_{ijk} \leq 2 \quad \text{Ergebnis zufriedenstellend}$$

$$2 < z_{ijk} < 3 \quad \text{Ergebnis fraglich}$$

<sup>##</sup> Die einzelnen Xylolisomere werden als Summe bestimmt.

<sup>§§</sup> Es ist der Gesamt-C Messwert einer Mischung aus Ethylbenzol, Toluol, Xylolen und Propan zu bestimmen.

<sup>\*\*\*</sup> Es ist der Gesamt-C Messwert einer reinen Propandosierung zu bestimmen.

<sup>+++</sup> Die einzelnen Xylolisomere werden als Summe bestimmt.

$$z_{ijk} \geq 3 \quad \text{Ergebnis unzureichend}$$

Generell sollte bei jedem Ergebnis, das mit einem z-Score von mehr als zwei bewertet wurde, eine Ursachenforschung betrieben werden.

Im nächsten Schritt werden die Beträge der z-Scores der Ergebnisse einer Konzentrationsstufe einer Komponente gemittelt

$$z_{jk} = \sum_{i=1}^3 \frac{|z_{ijk}|}{3}$$

und jeder Konzentrationsstufe in Abhängigkeit vom diesem mittleren z-Score eine Klassenzahl  $K_{jk}$  nach folgenden Schema zugeordnet:

$$z_{jk} \leq 2 \quad \text{ergibt } K_{jk} = 1$$

$$2 < z_{jk} < 3 \quad \text{ergibt } K_{jk} = 2$$

$$z_{jk} \geq 3 \quad \text{ergibt } K_{jk} = 3$$

Im nächsten Schritt wird für jede Komponente  $k$  die Summe der Klassenzahlen  $K_k$  über alle Konzentrationsstufen gebildet:

$$K_k = \sum_{j=1}^3 K_{jk}$$

Eine Komponente wurde dann erfolgreich bestimmt, wenn die zugehörige Summe der Klassenzahlen kleiner als oder gleich 6 ist.\*\*\*

Der Ringversuch gilt als erfolgreich bestanden, wenn die Komponenten 1-8 erfolgreich bestimmt wurden.

## 6.2 Analytischer Teil

Eine der Komponenten der Mischung wurde erfolgreich bestimmt, wenn

$$z_k < 3$$

gilt. Für ein erfolgreiches Abschneiden im analytischen Teil müssen alle 3 Komponenten erfolgreich bestimmt werden. Das Abschneiden im analytischen Teil des Ringversuchs hat keinen Einfluss auf die Bewertung des Gesamtringversuches. Der analytische Teil dient primär dazu eventuelle Fehler in der Probenahme oder der Probenaufbereitung zu identifizieren.

---

\*\*\* 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  $\leq 4$  ist.

## **7 Ergebnismitteilung**

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. Auf die Pflicht der bekanntgegebenen Messstellen, die für sie zuständige Bekanntgabebehörde unmittelbar über das Ringversuchsergebnis zu unterrichten (§ 16 (4) Nr. 7 der 41. BImSchV) wird hingewiesen.

## **8 Wiederholung**

Der Ringversuch für gasförmige Emissionskomponenten kann bezüglich der Komponenten, deren Bestimmung die Probenahme beinhalten, nur als Ganzes wiederholt werden. Eine Wiederholung einzelner Komponenten ist nicht möglich.

## **9 Widersprüche, Beschwerden**

Widersprüche und Beschwerden sind an den Veranstalter des Ringversuches zu richten, sofern sie sich auf die Einladung, die Durchführung des Ringversuches, die Ergebnismitteilung sowie die Ergebnisse selbst beziehen.

Widersprüche und Beschwerden sind an die für die nach Landesrecht für die Bekanntgabe zuständige Behörde zu richten, sofern sie sich auf aus den Ergebnissen abgeleitete Maßnahmen (z.B. eine Aufforderung zur Wiederholung, den Widerruf der Bekanntgabe etc.) beziehen.

Die Widerspruchsfristen werden in den jeweiligen Bescheiden / Mitteilungen geregelt.

## **10 Kosten**

Die Teilnehmergebühr wird gemäß der jeweils gültigen Verwaltungskostenordnung für den Geschäftsbereich des Hessischen Ministeriums für Umwelt, Energie, Landwirtschaft und Verbraucherschutz erhoben.

überholt

## Anhang

### A1. Vergleich mit den Durchführungsbestimmungen 2007

Gegenüber den Durchführungsbestimmungen von 2007 wurden die folgenden Punkte geändert:

#### A1.1. Wegfall der diskontinuierlichen Bestimmung von NO<sub>x</sub>

Mit der Chemilumineszenz steht ein kontinuierliches Standardreferenzverfahren zur Verfügung, das die diskontinuierliche Bestimmung von NO<sub>x</sub> im Messalltag verdrängt hat. Damit besteht keine Notwendigkeit für die Überprüfung der diskontinuierlichen Bestimmung von NO<sub>x</sub> mehr.

#### A1.2. Anpassung der Präzisionsvorgaben

Die Präzisionsvorgaben wurden auf Grundlage der Ergebnisse (seit 2007) der bekanntgegebenen Messstellen komplett neu berechnet. Dabei wurden folgende Änderungen gegenüber den vorherigen Bestimmungen durchgeführt:

- Die Daten wurden nicht um Ausreißer bereinigt.
- Für die Bestimmung der Präzisionsvorgabe wurde nicht der Mittelwert der Standardabweichung über alle drei Konzentrationsstufen, sondern der Maximalwert der Standardabweichungen der drei Konzentrationsstufen genommen.
- Lag der Wert der aus den Teilnehmerdaten bestimmten Präzisionsvorgabe unter dem Dreifachen der Unsicherheit des wahren Wertes, so wurde die Präzisionsvorgabe auf das dreifache der Unsicherheit des wahren Wertes angehoben.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die alten und neuen Präzisionsvorgaben:

Nr (k).	Komponente	Art der Bestimmung	Präzisionsvorgabe $\sigma_k$ in % vom Sollwert	
			neu	alt
1	SO <sub>2</sub>	diskontinuierlich	3,1	2,9
2	SO <sub>2</sub>	kontinuierlich	3,9	3,3
3	NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub>	kontinuierlich	3,1	2,5
4	Toluol	diskontinuierlich	5,6	3,8
5	Ethylbenzol	diskontinuierlich	5,8	4,5
6	o-, m-, p-Xylol <sup>§§§</sup>	diskontinuierlich	5,3	3,9
7	Formaldehyd	diskontinuierlich	3,5	-
8	Gesamt-C <sup>****</sup>	kontinuierlich	3,3	2,5
9	Gesamt-C <sup>†††</sup>	kontinuierlich	3,3	2,5

§§§ Die einzelnen Xylolisomere werden als Summe bestimmt.

\*\*\*\* Es ist der Gesamt-C Messwert einer Mischung aus Ethylbenzol, Toluol, Xylole und Propan zu bestimmen.

††† Es ist der Gesamt-C Messwert einer reinen Propandosierung zu bestimmen.

überholt

### **A1.3. Einführung des analytischen Teils**

Die Analyse eines ETX-Referenzstandards ist jetzt Teil des Ringversuchs. Das Ergebnis des analytischen Teils geht jedoch nicht in die Gesamtbewertung ein.

### **A1.4. Abschaffung der Nachanalyse**

Die Möglichkeit, den Ringversuch bezüglich der Komponenten 4, 5 und 6 durch Nachanalyse eines Referenzstandards zu bestehen, existiert nicht mehr.

### **A1.5. Anpassung der Bewertungskriterien**

Der Ringversuch gilt bezüglich einer Komponente als bestanden, wenn die Summe der Klassenzahlen kleiner oder gleich sechs ist. Bisher musste die Klassenzahl kleiner oder gleich fünf sein.

Ein Ringversuch gilt nur als bestanden, wenn alle Komponenten als bestanden gewertet wurden.