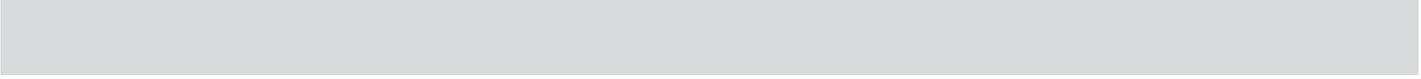




Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES)

Organische Stoffe vom 07.11. bis 09.11.2005

[LANUV-Fachbericht 4](#)



Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES)

STIMES-Ringversuch – Organische Stoffe vom 07.11. bis 09.11.2005

Fachbericht 4

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
Recklinghausen 2007

IMPRESSUM

Herausgeber: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NordrheinWestfalen (LANUV NRW)
Leibnitzstr. 10, 45659 Recklinghausen
Telefon (0 23 61) 30 50
Telefax (0 23 61) 30 52 15
E-Mail: poststelle@lanuv.nrw.de

Bearbeitung: Thorsten Zang, Ludger Breuer, Alfred Wagner und Dr. Ulrich Pfeffer

ISSN: 1864-3930 Fachberichte

Informations-
dienste: Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und
Verbraucherschutz unter

- www.lanuv.nrw.de

Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im

- Telefonansagedienst (02 01) 1 97 00
- WDR-Videotext Tafeln 177 bis 179

Bereitschafts-
dienst: Nachrichtenbereitschaftszentrale des LANUV NRW
(24-Std.-Dienst): Telefon (02 01) 71 44 88

Nachdruck – auch auszugsweise – ist nur unter Quellenangaben und Überlassung von Belegexemplaren nach vorheriger Zustimmung des Herausgebers gestattet.
Die Verwendung für Werbezwecke ist grundsätzlich untersagt.

Inhalt

Impressum	2
Inhalt	3
1 Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse	5
1.1 Einleitung	5
1.2 Ziele des Ringversuches	5
1.3 Zeitplan	5
1.4 Teilnehmerliste	6
1.5 Übersicht über die eingesetzten Kalibrierverfahren	7
1.6 Ergebnisse	8
1.6.1 Benzol	8
1.6.2 Toluol	8
1.6.3 Ethylbenzol	9
1.6.4 m/p-Xylol	9
1.6.5 o-Xylol	10
1.7 Spezielle Auswertungen	10
1.7.1 Bewertung nach dem z-Score Verfahren	10
1.7.2 Prüfung der Querempfindlichkeit nach DIN EN 14662	10
1.7.3 Linearität der Messgeräte	11
1.7.4 Ermittlung einer Kalibrierfunktion in Bezug auf die Vorgabewerte	12
1.7.5 Ermittlung von Vorgabewerten mit bekannter Messunsicherheit	13
1.8 Diskussion	15
2 Auswertungen im Detail	17
2.1 Z-Score Auswertung Benzol	17
2.2 Ergänzende Prüfgasangebote	19
2.2.1 Angebot 1	19
2.2.2 Angebot 2	21
2.2.3 Angebot 3	23
2.2.4 Angebot 4	25
2.2.5 Angebot 5	27
2.2.6 Angebot 6	29
2.2.7 Angebot 7	31
2.2.8 Angebot 8	33
2.2.9 Angebot 9	35
2.2.10 Angebot 10	37
2.2.11 Angebot 11	39
2.2.12 Angebot 12	41
2.2.13 Angebot 13	43
2.3 Kalibrierfunktionen der Teilnehmer – Linearität	45
2.3.1 Benzol	45
2.3.2 Toluol	46
2.3.3 Ethylbenzol	47
2.3.4 m/p-Xylol	48
2.3.5 o-Xylol	49
2.4 Querempfindlichkeit nach DIN EN 14662	50
2.4.1 Ozon	50
2.4.2 Organische Störkomponenten	51
2.4.3 Wasserdampf	52

2.5 Ermittlung der Sollkonzentration und der Messunsicherheit.....	53
3 Anhang	59
3.1 Linearitätsprüfung Benzol - Residuenplot Benzol	59

1 Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse

1.1 Einleitung

In der Zeit vom 7. bis 9. November 2005 fand im Landesumweltamt NRW ein Ringversuch der staatlichen Immissionsmessstellen der Bundesländer (STIMES) statt. Messobjekte waren Benzol und weitere organische Kohlenwasserstoffe. Insgesamt waren 19 verschiedene Verfahren beteiligt:

Anzahl der Teilnehmer	Verfahren	Anzahl
14	Kontinuierlich/BTEX-Monitor	16
	Diskontinuierlich/Absorptionsröhrchen	3

1.2 Ziele des Ringversuches

- Vergleich der Messergebnisse für verschiedene Prüfgaskonzentrationen im Bereich der Grenzwerte und typischer Außenluftbedingungen
- Überprüfung der Linearität der Messgeräte
- Ermittlung einer Kalibrierfunktion in Bezug auf die Vorgabewerte
- Prüfung der Messgeräte auf Einhaltung der Anforderungen der neuen CEN-Normen hinsichtlich Querempfindlichkeiten
- Vorgabe von Referenzwerten mit definierter Unsicherheit

1.3 Zeitplan

Montag, den 7.11.2005

08:00 - 15:00	Aufbau der Messgeräte , Kontrollkalibrierungen durch die Teilnehmer, Volumenstromkontrollen gleichzeitig Nullgas an der Ringleitung
15:00 - 15:30	Besprechung
16:30 - 08:00	Prüfgasangebot N1 für Automaten, Nachtmessung Prüfgase im Wechsel mit Nullgas 1 und 30 µg/m ³ B, T, mX, oX, EB

Dienstag, den 8.11.2005

08:00 - 09:00	Kalibrierzeit gleichzeitig Nullgas an der Ringleitung
09:00 - 11:00	Prüfgasangebot PG4 ca. 30 µg/m ³ B, T, mX, oX, EB
11:30 - 13:30	Prüfgasangebot PG5 ca. 3 µg/m ³ B, T, mX, oX, EB
12:00 - 13:00	Mittagspause
14:00 - 16:00	Prüfgasangebot PG6 ca. 10 µg/m ³ B, T, mX, oX, EB
16:30 - 08:00	Prüfgasangebot N2 Nachtmessung Prüfgase 0.5, 3, 5, 10, 30 µg/m ³ B, T, mX, oX, EB

Mittwoch, den 9.11.2005

08:00 - 10:00	Prüfgasangebot ca. 30µg/m ³ ; B, T, mX, oX, EB + 180 µg/m ³ Ozon
10:30 - 12:30	Prüfgasangebot ca. 30µg/m ³ ; B, T, mX, oX, EB + ca. 80% rel. Feuchte
12:00 - 13:00	Mittagspause
13:00 - 15:00	(optional) Prüfgas mit Benzol, Toluol, m-Xylol, o-Xylol, Ethylbenzol jeweils ca. 30 µg/m ³ + org. Störkomponenten jeweils ca. 10 µg/m ³ : Methylcyclopentan, 2,2,3-Trimethylbutan, 2,4-Dimethylpentan, Tetra- chlormethan, Cyclohexan, 2,3-Dimethylpentan, 2-Methylhexan, Trich- lorethylen, n-Heptan
15:00 - 15:30	Abschlussbesprechung
15:30 - 17:00	Abbau der Geräte und Abreise

Verwendete Abkürzungen:

B	=	Benzol
T	=	Toluol
oX	=	o-Xylol
mX	=	m-Xylol
pX	=	p-Xylol
EB	=	Ethylbenzol

1.4 Teilnehmerliste

Name	Land	PLZ	Stadt	Straße
LUA NRW FB43	NW	45133	Essen	Wallneyer Straße 6
Staatliches Umweltamt Itzehoe	SH	25524	Itzehoe	Oelixdorfer Str. 2
UMEG	BW	76135	Karlsruhe	Großoberfeld 3
Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern	MV	18273	Güstrow	Goldberger Str. 12
Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt, Außenstelle Magdeburg	ST	39009	Magdeburg	Postfach 1923
Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie	HE	65203	Wiesbaden	Rheingastr. 186
Staatliche Umweltbetriebsgesellschaft, Messnetzbetrieb Luft	SN	01445	Radebeul	Altwahnsdorf 12
RIVM	NL	NL-3720	BA Bilthoven	P.O. Box 1
Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim, Außenstelle Hannover	NI	30449	Hannover	Göttinger Str. 14
Bayerisches Landesamt für Umweltschutz	BA	86179	Augsburg	Bürgermeister-Ulrich-Straße 160

Name	Land	PLZ	Stadt	Straße
Behörde für Wissenschaft und Gesundheit; Institut für Hygiene und Umwelt	HH	20539	Hamburg	Marckmannstr. 129b Haus 6
Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz (LUWG)	RP	55118	Mainz	Rheinallee 97-101
Senatsverwaltung für Stadtentwicklung	BE	10179	Berlin	Brückenstraße 6
Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie	TH	7745	Jena	Prüssingstraße 25

1.5 Übersicht über die eingesetzten Kalibrierverfahren

Teilnehmer	RL	Messstelle	Messverfahren	Kalibrierverfahren
		Bayerisches LfU	CP7001	Permeation / Diffusion
		Bayerisches LfU	Chromosorb 106 / Thermodesorption	Standardlösungen
		GAA Hildesheim	GC 855 (PID)	Permeation
		HLUG Wiesbaden	HC1000	statische Injektion / Permeation
		Hygiene und Umwelt Hamburg	CP7001 (FID)	Permeation
		LAU Sachsen-Anhalt	VOC 71M	Prüfgas
		LAU Sachsen-Anhalt	CP7001	Prüfgas
		LUA NRW	Aktivkohle	Diffusion
		LUA NRW	CP7001	Diffusion
		LUNG M/V	GC 955	Permeation
		LUWG Mainz	HC1000	kontinuierliche Injektion
		LUWG Mainz	Chromosorb 106 / Thermodesorption (FID/MS)	kontinuierliche Injektion
		RIVM		
		Senat Berlin	AMA GC5000 (FID)	Prüfgas
		Senat Berlin	HC1010	Prüfgas
		Senat Berlin	AMA GC5000 (PID)	Prüfgas
		StUA Itzehoe	PGC102	kontinuierliche Injektion / Permeation
		Thüringer LfU	CP7001 (FID)	Permeation
		UBG Sachsen	CP7001	statische Injektion / Permeation
		UMEG	GC955 (PID)	kontinuierliche Injektion

1.6 Ergebnisse

Die Referenzwerte (Sollwerte) wurden vom LUA ermittelt und vorgegeben. Die Unsicherheit der Sollwerte wird bei den Auswertungen berücksichtigt (vergleiche hierzu Abschnitt 2.5). Alle Konzentrationsangaben sind auf 20°C und 1013hPa normiert.

1.6.1 Benzol

Angebot PG	Sollwert [µg/m³]	Teilnehmer		
		Median [µg/m³]	Standardab- weichung [µg/m³]	rel.
1	1,33	1,40	0,11	8,05%
2	6,22	6,30	0,16	2,62%
3	19,93	20,20	0,79	3,98%
4	28,30	28,55	1,32	4,65%
5	4,82	5,00	0,44	9,12%
6	11,53	11,70	0,58	5,04%
7	2,55	2,50	0,16	6,08%
8	7,25	7,30	0,35	4,90%
9	14,37	14,50	0,60	4,18%
10	24,12	24,00	0,98	4,06%
11	28,30	28,20	1,95	6,89%
12	27,84	27,50	2,63	9,45%
13	28,30	27,70	3,23	11,41%

1.6.2 Toluol

Angebot PG	Sollwert [µg/m³]	Teilnehmer		
		Median [µg/m³]	Standardab- weichung [µg/m³]	rel.
1	1,72	2,00	0,35	20,48%
2	8,07	8,05	0,40	4,90%
3	25,86	25,90	1,08	4,18%
4	36,71	37,00	1,90	5,18%
5	4,95	5,30	0,37	7,49%
6	14,95	15,10	0,48	3,21%
7	3,31	3,35	0,30	9,00%
8	9,40	9,40	0,29	3,12%
9	18,65	18,50	0,54	2,89%
10	31,29	30,70	0,97	3,11%
11	36,71	36,20	1,88	5,11%
12	36,11	35,70	2,56	7,10%
13	36,71	36,60	1,92	5,24%

1.6.3 Ethylbenzol

Angebot PG	Sollwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Teilnehmer		
		Median [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Standardab- weichung [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	rel. %
1	1,57	1,60	0,20	12,91%
2	7,34	7,20	0,51	6,89%
3	23,54	23,45	1,57	6,65%
4	33,42	33,70	1,67	5,01%
5	3,80	4,30	0,39	10,17%
6	13,61	13,60	1,01	7,44%
7	3,01	3,30	0,32	10,65%
8	8,56	8,55	0,74	8,64%
9	16,98	16,60	0,92	5,40%
10	28,48	27,90	1,57	5,51%
11	33,42	32,70	2,46	7,35%
12	36,11	31,85	3,01	8,33%
13	33,42	32,75	2,19	6,56%

1.6.4 m/p-Xylol

Angebot PG	Sollwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Teilnehmer		
		Median [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Standardab- weichung [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	rel. %
1	1,03	1,18	0,36	34,86%
2	4,84	4,60	0,46	9,44%
3	15,52	15,40	1,33	8,55%
4	22,04	21,90	1,71	7,77%
5	4,57	4,70	0,48	10,41%
6	8,98	8,80	0,86	9,57%
7	1,99	2,10	0,26	13,08%
8	5,64	5,50	0,55	9,78%
9	11,20	10,90	0,96	8,58%
10	18,79	18,60	1,73	9,23%
11	22,04	21,65	1,53	6,93%
12	21,68	21,20	2,05	9,47%
13	22,04	21,75	1,54	6,97%

1.6.5 o-Xylol

Angebot PG	Sollwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Teilnehmer		
		Median [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Standardab- weichung [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	rel. %
1	1,38	1,50	0,30	21,62%
2	6,48	6,50	0,55	8,41%
3	20,78	20,50	1,77	8,53%
4	29,51	29,80	2,72	9,23%
5	4,33	4,70	0,43	10,01%
6	12,02	12,05	1,14	9,48%
7	2,66	2,70	0,35	13,14%
8	7,56	7,50	0,78	10,36%
9	14,99	14,65	1,60	10,65%
10	25,15	24,65	3,11	12,37%
11	29,51	28,70	2,44	8,25%
12	29,03	28,20	2,96	10,20%
13	29,51	29,00	2,20	7,46%

1.7 Spezielle Auswertungen

1.7.1 Bewertung nach dem z-Score Verfahren

Die Prüfgasangebote 4,5 und 6 wurden für die Komponente Benzol mit einer z-Score-Auswertung ausgewertet. Die Unsicherheit des Vorgabewertes (Referenzwertes) wurde wie unter 2.5 beschrieben ermittelt. Von 19 Teilnehmern hat ein Teilnehmer (TN 10) die Anforderungen nicht bestanden. Bei einer nachträglichen Überprüfung dieses Messgerätes wurde jedoch ein Defekt in Form einer Undichtigkeit gefunden. Daher war eine korrekte Funktion des Messgerätes nicht gegeben. Aus diesem Grund wurden die Messergebnisse des betroffenen Messgerätes nicht im Sinne einer z-Score Auswertung bewertet. Bei dem Messgerät zeigten sich insbesondere bei der kleinen Prüfgaskonzentration des Angebotes PG5 Abweichungen. Die hohe Streuung des Gerätes zeigt sich auch im Vergleich der Residuen der Teilnehmermesswerte zum Vorgabewert unter 3.1 .

1.7.2 Prüfung der Querempfindlichkeit nach DIN EN 14662

Leistungskenngröße	Kriterium
180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Ozon	< 5%
Organische Störkomponenten	< 5%
Wasserdampf	< 5%

Bei der Dosierung von Ozon werden die Anforderungen von 2 der 19 Teilnehmer nicht eingehalten. Bei den organischen Störkomponenten sind es 5 und bei Wasserdampf

3 Teilnehmer, die die Anforderungen der DIN EN 14662 nicht erfüllen. Hauptursache scheint hier mangelnde Selektivität der Messverfahren zu sein.

1.7.3 Linearität der Messgeräte

Die Linearität der Messwerte wurde durch Auftragen der Abweichung der Teilnehmermesswerte zum Vorgabewert in Abhängigkeit von der dosierten Konzentration beurteilt (Residuenplot). Sind die Messwerte eines Teilnehmers zufällig um die Sollwerte herum verteilt und ist diese Verteilung nicht abhängig von der dosierten Konzentration, so sind die Residuen zufällig um den Nullpunkt verteilt. Zeigt sich eine Abhängigkeit dieser Abweichung von der Konzentration, so ist dies ein Indikator für einen nichtlinearen Zusammenhang.

Alle Residuenplots unter 3.1 zeigen keine Anhaltspunkte für Nichtlinearität. Eine Maßzahl für die Übereinstimmung von Mess- und Vorgabewert ist unter anderem die Residualsumme, also die Summe der quadrierten Abweichungen der Messwerte vom Vorgabewert.

$$SS_{RESID} = \sum (y_i - \hat{y})^2$$

TN	SS _{RESID}
1	4,45
2	0,19
3	0,36
4	1,66
5	0,11
6	0,14
7	0,09
8	0,17
9	2,27
10	19,79
11	1,14
12	0,03
13	0,11
14	1,30
15	0,05
16	0,25
17	0,00
18	0,87
19	0,02

Auffällig ist hier die hohe Residualsumme des Teilnehmers 10. Da keine Abweichung vom linearen Verhalten festzustellen ist, und die Steigung der Kalibrierfunktion gegen die Vorgabewerte mit 1,019 nicht auffällig ist, ist die hohe Abweichungssumme durch eine hohe Messwertstreuung des Verfahrens zu erklären. Die äußert sich auch im relativ schlechten Bestimmtheitsmaß im Vergleich mit den anderen Teilnehmern, wie der Tabelle unter 2.3.1 zu entnehmen ist.

1.7.4 Ermittlung einer Kalibrierfunktion in Bezug auf die Vorgabewerte

Mittels linearer Regression der Messwerte der Teilnehmer gegen die Vorgabewerte wurden aus den Angeboten 1 bis 10 die Kalibrierfunktionen, das Bestimmtheitsmaß, sowie die Standardfehler der Koeffizienten der Kalibrierfunktionen ermittelt. Die Ergebnisse sind unter 2.3 tabelliert.

Für die Komponenten Benzol, Toluol und Ethylbenzol wird im Mittel eine Steigung von 1,00 erzielt mit einer Standardabweichung von 3,5%. Das Bestimmtheitsmaß beträgt im Mittel 0,99.

Für die Komponenten o-,m- und p-Xylol beträgt die Steigung im Mittel 1,03 mit einer Standardabweichung von 8 %. Die Abweichung der mittleren Steigung ist hier auf einzelne Ausreisser zurückzuführen.

Zunächst wurde untersucht, ob die Abweichung der ermittelten Steigung von 1 und des Achsenabschnittes von 0 durch Zufall erklären lassen, oder ob diese Abweichungen nicht zufällig sind. Hierzu berechnet man die Prüfgrößen:

Für die Steigung

$$PG_s = \frac{m-1}{s_m}$$

m = Steigung der Kalibriergeraden

s_m = Standardfehler der Steigung

und für den Achsenabschnitt

$$PG_b = \frac{b-0}{s_b}$$

b = Achsenabschnitt

s_b = Standardfehler des Achsenabschnittes

Erreicht oder übersteigt die Prüfgröße den Wert der Student-Verteilung so ist die Null-Hypothese, die Abweichung ist zufällig, abzulehnen.

Weiterhin wurde ein einfacher Ausreissertest nach Tuckey durchgeführt. Dieser ist unabhängig von der Art der Verteilung der Messwerte. Hierzu berechnet man die Interquartilsdistanz s_F.

$$s_F = Q_{3/4} - Q_{1/4}$$

Q_{3/4} = 75%-Wert, d.h. 75 % oder ¾ der Daten liegen unterhalb dieses Wertes

Q_{1/4} = 25%-Wert, d.h. 25 % oder ¼ der Daten liegen unterhalb dieses Wertes

Erreicht oder überschreitet der Betrag der Differenz die 1,5-fache Interquartilsdistanz, so ist der Wert als Ausreisser zu werten:

$$|x_i - \tilde{x}| \geq 1,5 \cdot s_F$$

x_i = i-ter Messwert

\tilde{x} = Median

Die Ergebnisse sind unter 2.3 aufgelistet.

1.7.5 Ermittlung von Vorgabewerten mit bekannter Messunsicherheit

Die Vorgabewerte (Sollwerte) und die zugeordneten Messunsicherheiten wurden wie unter 2.5 erläutert berechnet. Für die einzelnen Komponenten ergibt sich zusammen gefasst:

Benzol:

Prüfgasangebot	Vorgabewert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	s [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	U_{ref} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	U_{lab} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	U_{Vorgabe} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	σ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	1,33	0,11	0,03	0,50	0,50	0,25
2	6,22	0,16	0,14	0,78	0,79	0,40
3	19,93	0,79	0,46	2,49	2,53	1,27
4	28,30	1,32	0,65	3,54	3,60	1,80
5	4,82	0,44	0,12	0,60	0,61	0,31
6	11,53	0,58	0,26	1,44	1,46	0,73
7	2,55	0,16	0,06	0,50	0,50	0,25
8	7,25	0,35	0,17	0,91	0,92	0,46
9	14,37	0,60	0,33	1,80	1,83	0,91
10	24,12	0,98	0,55	3,02	3,06	1,53
11	28,30	1,95	0,65	3,54	3,60	1,80
12	27,84	2,63	0,64	3,48	3,54	1,77
13	28,30	3,23	0,65	3,54	3,60	1,80

Toluol

Prüfgasangebot	Vorgabewert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	s [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	U_{ref} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	U_{lab} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	U_{Vorgabe} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	σ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	1,72	0,35	0,04	0,50	0,50	0,25
2	8,07	0,40	0,17	1,01	1,02	0,51
3	25,86	1,08	0,55	3,23	3,28	1,64
4	36,71	1,90	0,78	4,59	4,65	2,33
5	4,95	0,37	0,12	0,62	0,63	0,32
6	14,95	0,48	0,32	1,87	1,90	0,95
7	3,31	0,30	0,07	0,50	0,51	0,25
8	9,40	0,29	0,20	1,18	1,19	0,60
9	18,65	0,54	0,40	2,33	2,37	1,18
10	31,29	0,97	0,67	3,91	3,97	1,98
11	36,71	1,88	0,78	4,59	4,65	2,33
12	36,11	2,56	0,77	4,51	4,58	2,29
13	36,71	1,92	0,78	4,59	4,65	2,33

Ethylbenzol

Prüfgasangebot	Vorgabewert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	s [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	U_{ref} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	U_{lab} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	U_{Vorgabe} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	σ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	1,57	0,20	0,04	0,50	0,50	0,25
2	7,34	0,51	0,18	0,92	0,93	0,47
3	23,54	1,57	0,57	2,94	3,00	1,50
4	33,42	1,67	0,81	4,18	4,26	2,13
5	3,80	0,39	0,21	0,50	0,54	0,27
6	13,61	1,01	0,33	1,70	1,73	0,87
7	3,01	0,32	0,07	0,50	0,51	0,25
8	8,56	0,74	0,21	1,07	1,09	0,55
9	16,98	0,92	0,41	2,12	2,16	1,08
10	28,48	1,57	0,69	3,56	3,63	1,81
11	33,42	2,46	0,82	4,18	4,26	2,13
12	32,88	3,01	0,80	4,11	4,19	2,09
13	33,42	2,19	0,82	4,18	4,26	2,13

m-Xylol

Prüfgasangebot	Vorgabewert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	s [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	U_{ref} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	U_{lab} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	U_{Vorgabe} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	σ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	1,03	0,36	0,03	0,50	0,50	0,25
2	4,84	0,46	0,12	0,61	0,62	0,31
3	15,52	1,33	0,39	1,94	1,98	0,99
4	22,04	1,71	0,55	2,76	2,81	1,40
5	4,57	0,48	0,22	0,57	0,61	0,31
6	8,98	0,86	0,22	1,12	1,14	0,57
7	1,99	0,26	0,05	0,50	0,50	0,25
8	5,64	0,55	0,14	0,71	0,72	0,36
9	11,20	0,96	0,28	1,40	1,43	0,71
10	18,79	1,73	0,47	2,35	2,40	1,20
11	22,04	1,53	0,55	2,76	2,81	1,40
12	21,68	2,05	0,54	2,71	2,76	1,38
13	22,04	1,54	0,55	2,76	2,81	1,40

o-Xylol

Prüfgasangebot	Vorgabewert [µg/m³]	s [µg/m³]	U _{ref} [µg/m³]	U _{lab} [µg/m³]	U _{Vorgabe} [µg/m³]	σ [µg/m³]
1	1,38	0,30	0,05	0,50	0,50	0,25
2	6,48	0,55	0,21	0,81	0,84	0,42
3	20,78	1,77	0,67	2,60	2,68	1,34
4	29,51	2,72	0,96	3,69	3,81	1,91
5	4,33	0,43	0,22	0,54	0,58	0,29
6	12,02	1,14	0,39	1,50	1,55	0,78
7	2,66	0,35	0,09	0,50	0,51	0,25
8	7,56	0,78	0,25	0,95	0,98	0,49
9	14,99	1,60	0,49	1,87	1,94	0,97
10	25,15	3,11	0,82	3,14	3,25	1,62
11	29,51	2,44	0,96	3,69	3,81	1,91
12	29,03	2,96	0,94	3,63	3,75	1,87
13	29,51	2,20	0,96	3,69	3,81	1,91

1.8 DiskussionVergleich von Sollwerten und Medianen

Der Vergleich Referenzwerte (Sollwerte) mit den Medianen der Teilnehmer zeigt eine gute Übereinstimmung. Es zeigt sich kein systematischer Unterschied zwischen den Vorgabenwerten und den Medianen, wie die Steigung von 1,003 und einem Achsenabschnitt von 0,06 beweist. Diese sind im statistischen Sinne nicht von 1 bzw. 0 unterscheidbar wie die folgenden Tests zeigen:

$$PG_s = \frac{m-1}{s_m} = 0,94$$

m = Steigung der Kalibriergeraden

s_m = Standardfehler der Steigung

und für den Achsenabschnitt

$$PG_b = \frac{b-0}{s_b} = 0,74$$

b = Achsenabschnitt

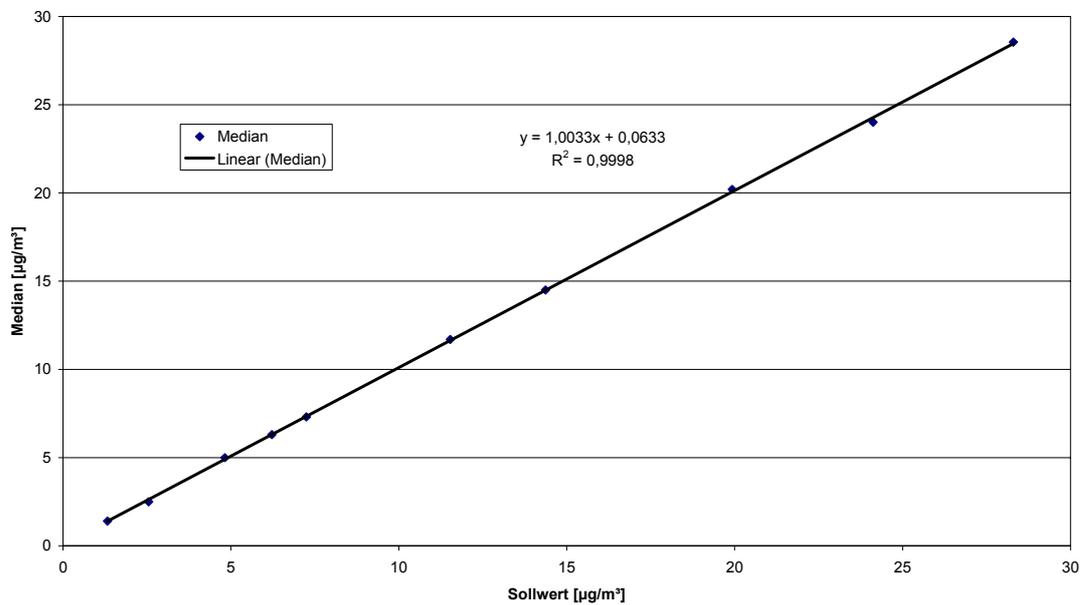
s_b = Standardfehler des Achsenabschnittes

t=2,31

Erreicht oder übersteigt die Prüfgröße den Wert der Student-Verteilung so ist die Null-Hypothese, die Abweichung ist zufällig, abzulehnen.

Angebot	Sollwert	Median
	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	1,33	1,40
2	6,22	6,30
3	19,93	20,20
4	28,30	28,55
5	4,82	5,00
6	11,53	11,70
7	2,55	2,50
8	7,25	7,30
9	14,37	14,50
10	24,12	24,00

Vergleich der Sollwerte mit den Medianen der Teilnehmer



Die Reststandardabweichung von $0,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ spricht für die geringe Streuung der Vorgabewerte. Die Vorgabewerte sind also in allen Punkten als plausibel und belastbar.

2 Auswertungen im Detail

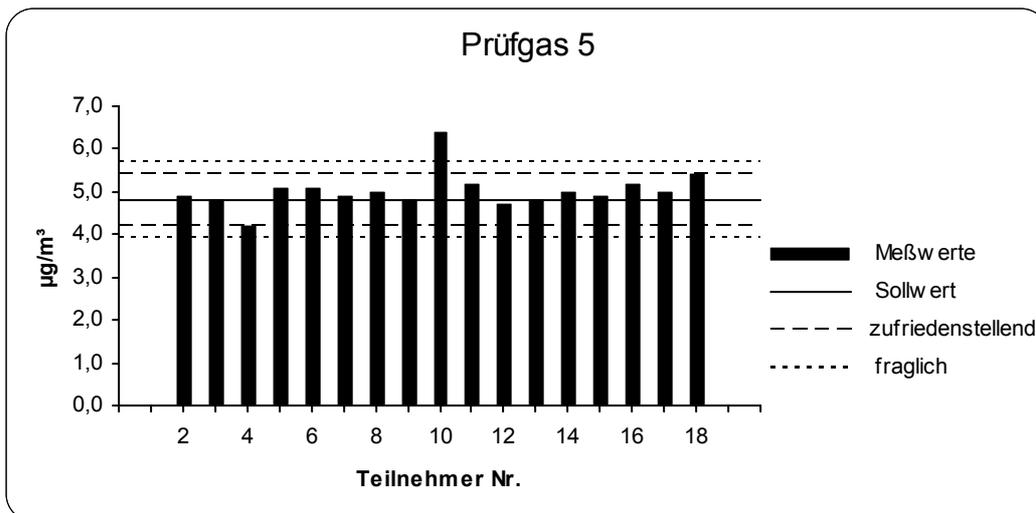
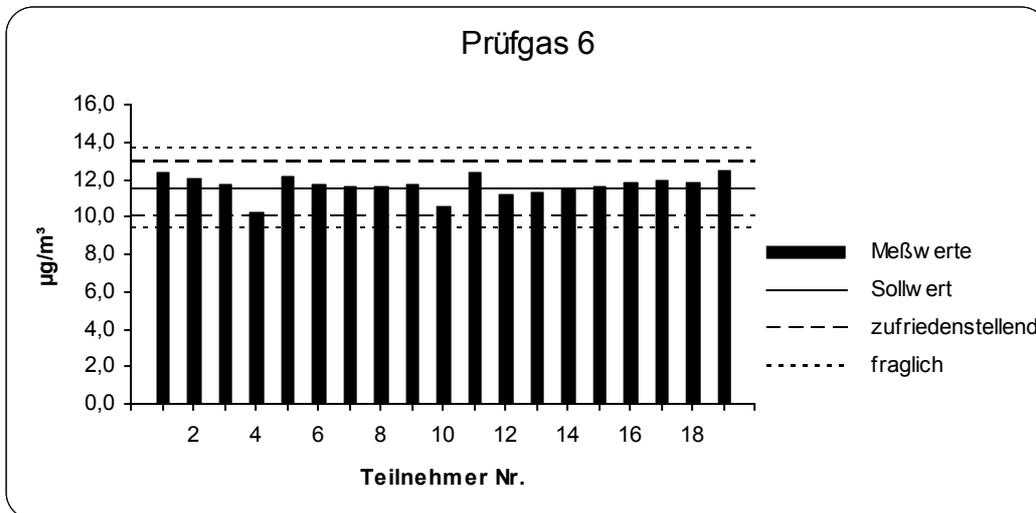
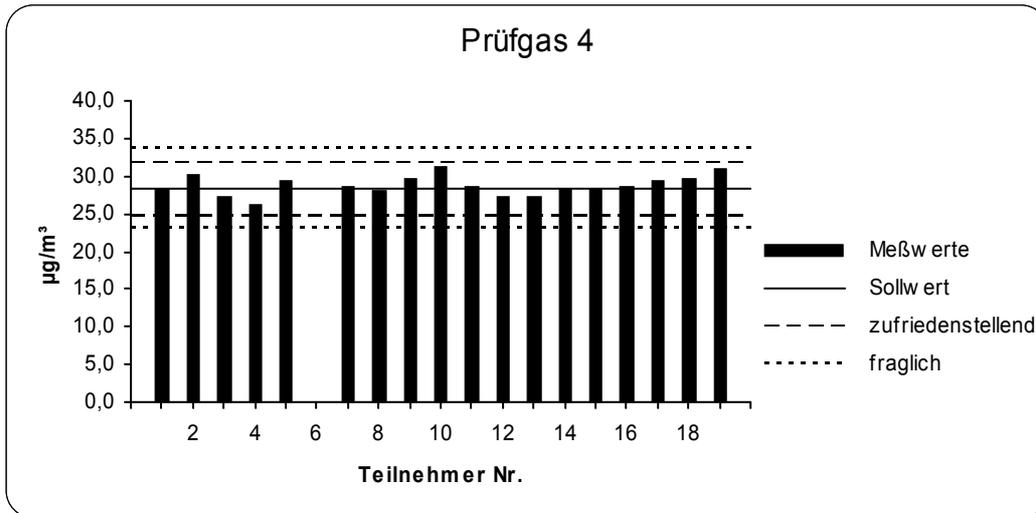
2.1 Z-Score Auswertung Benzol

$$U_{\text{LAB}} = 12,5\%$$

$$U_0 = 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

- A = Anerkannter Ausfall
- + = Ergebnis zufriedenstellend
- ~ = Ergebnis fraglich
- = Ergebnis unzureichend

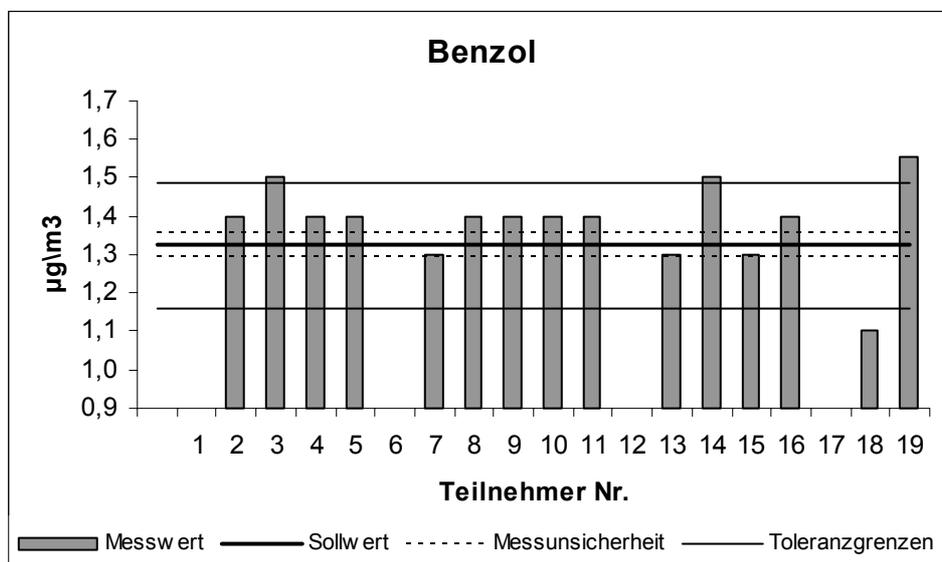
	PG4		PG6		PG5		Bewertung
	Sollwert	28,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sollwert	11,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sollwert	4,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	u_{Lab}	3,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	u_{Lab}	1,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	u_{Lab}	0,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	u_{ref}	0,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	u_{ref}	0,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	u_{ref}	0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	σ	1,78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	σ	0,72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	σ	0,30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
TN	Messwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Z_i	Messwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Z_i	Messwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Z_i	Teilnahme erfolgreich
1	28,3	0,00 +	12,4	1,25 +	A		ja
2	30,1	1,01 +	12,1	0,83 +	4,9	0,33 +	ja
3	27,3	-0,56 +	11,7	0,28 +	4,8	0,00 +	ja
4	26,2	-1,18 +	10,2	-1,81 +	4,2	-2,00 +	ja
5	29,5	0,67 +	12,2	0,97 +	5,1	1,00 +	ja
6			11,7	0,28 +	5,1	1,00 +	ja
7	28,6	0,17 +	11,6	0,14 +	4,9	0,33 +	ja
8	28,0	-0,17 +	11,6	0,14 +	5,0	0,67 +	ja
9	29,6	0,73 +	11,7	0,28 +	4,8	0,00 +	ja
10	31,3	1,69 +	10,6	-1,25 +	6,4	5,33 -	
11	28,5	0,11 +	12,4	1,25 +	5,2	1,33 +	ja
12	27,2	-0,62 +	11,2	-0,42 +	4,7	-0,33 +	ja
13	27,4	-0,51 +	11,3	-0,28 +	4,8	0,00 +	ja
14	28,4	0,06 +	11,5	0,00 +	5,0	0,67 +	ja
15	28,4	0,06 +	11,6	0,14 +	4,9	0,33 +	ja
16	28,6	0,17 +	11,8	0,42 +	5,2	1,33 +	ja
17	29,3	0,56 +	12,0	0,69 +	5,0	0,67 +	ja
18	29,7	0,79 +	11,8	0,42 +	5,4	2,00 +	ja
19	30,9	1,46 +	12,5	1,39 +			ja

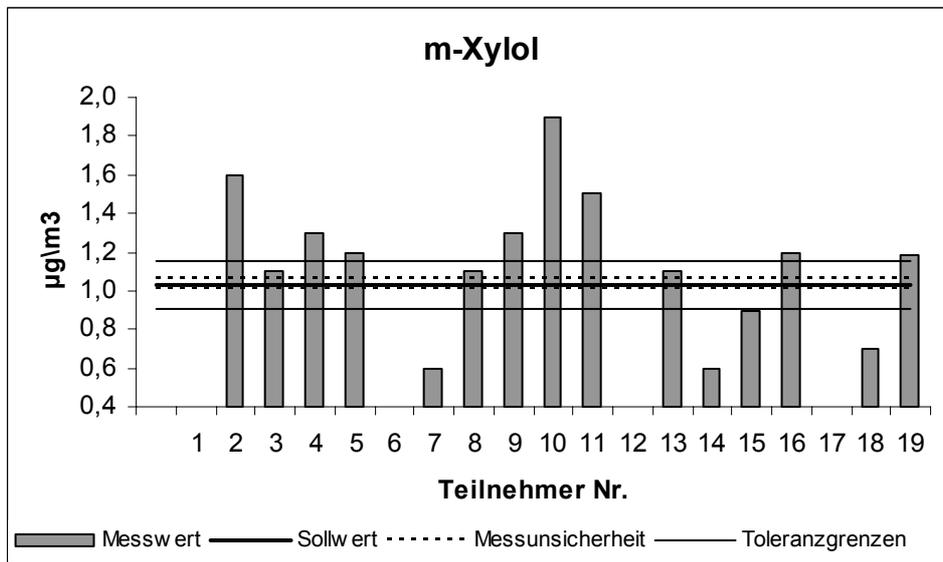
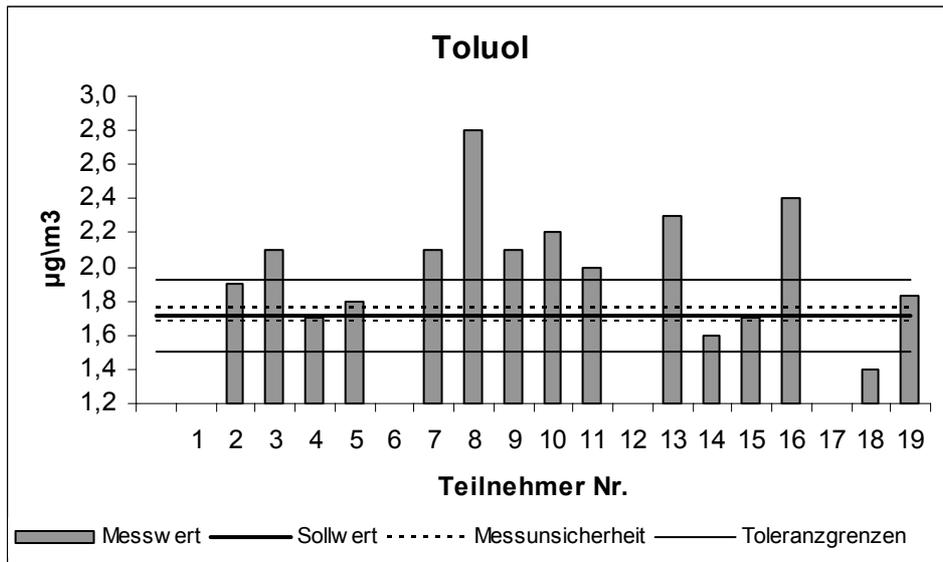


2.2 Ergänzende Prüfgasangebote

2.2.1 Angebot 1

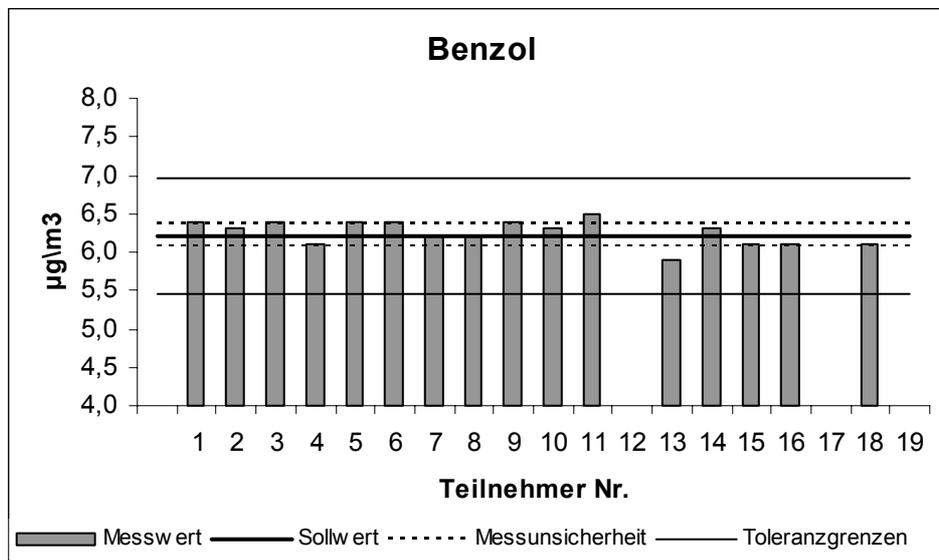
Teilnehmer Nr.	Benzol [µg/m³]	Toluol [µg/m³]	Ethylbenzol [µg/m³]	m-Xylol [µg/m³]	o-Xylol [µg/m³]
1	A	A	A	A	A
2	1,4	1,9	1,6	1,6	1,7
3	1,5	2,1	1,6	1,1	1,9
4	1,4	1,7		1,3	
5	1,4	1,8		1,2	1,5
6					
7	1,3	2,1	1,3	0,6	0,7
8	1,4	2,8	1,6	1,1	1,4
9	1,4	2,1	1,6	1,3	1,4
10	1,4	2,2	1,9	1,9	1,7
11	1,4	2	1,9	1,5	1,4
12					
13	1,3	2,3	1,5	1,1	1,5
14	1,5	1,6		0,6	
15	1,3	1,7	1,4	0,9	1,2
16	1,4	2,4	1,8	1,2	1,5
17					
18	1,1	1,4	1,3	0,7	
19	1,6	1,8	1,6	1,2	1,6

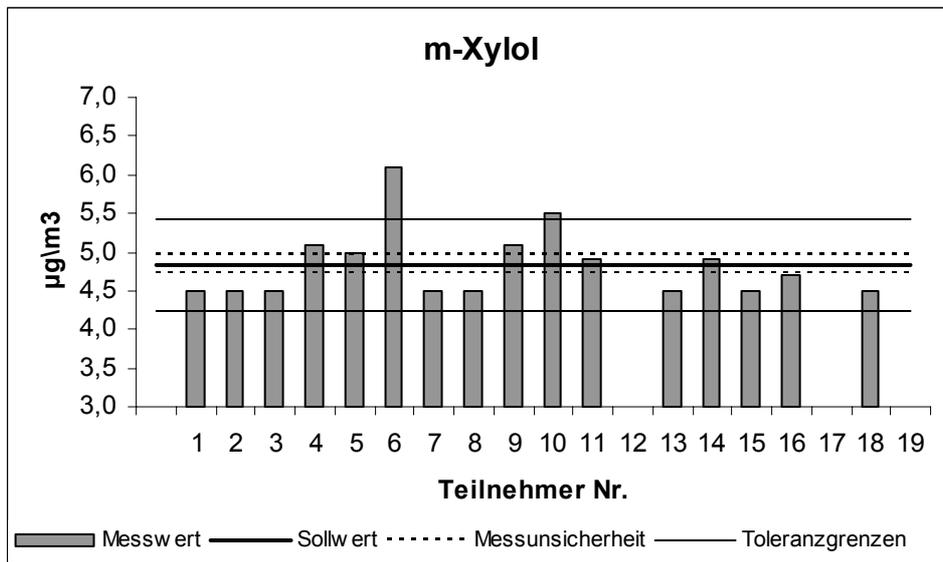
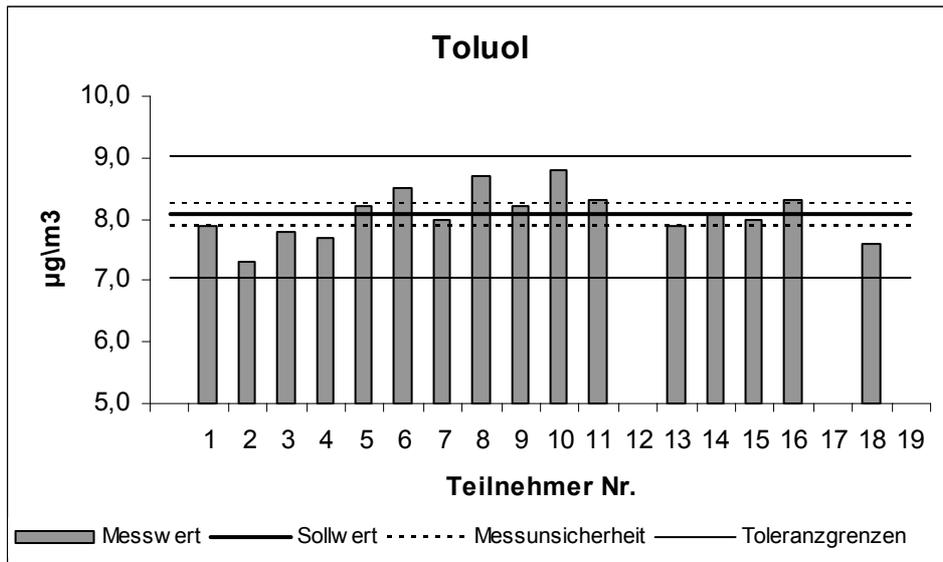




2.2.2 Angebot 2

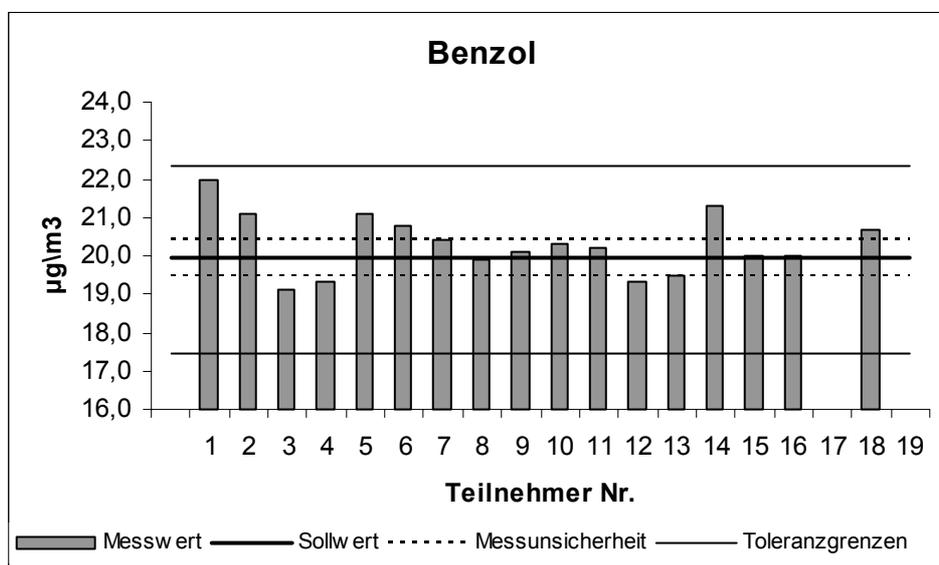
Teilnehmer Nr.	Benzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Toluol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Ethylbenzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	m-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	o-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	6,4	7,9	A	4,5	A
2	6,3	7,3	7,3	4,5	6,4
3	6,4	7,8	7	4,5	6,6
4	6,1	7,7		5,1	
5	6,4	8,2		5	6,8
6	6,4	8,5	8,1	6,1	8
7	6,2	8	6,8	4,5	6
8	6,2	8,7	7,3	4,5	6,2
9	6,4	8,2	7,4	5,1	6,8
10	6,3	8,8	8,4	5,5	6,6
11	6,5	8,3	7,6	4,9	6,8
12					
13	5,9	7,9	6,7	4,5	6,2
14	6,3	8,1		4,9	
15	6,1	8	7,1	4,5	6,1
16	6,1	8,3	7,1	4,7	6,1
17					
18	6,1	7,6	7	4,5	
19					

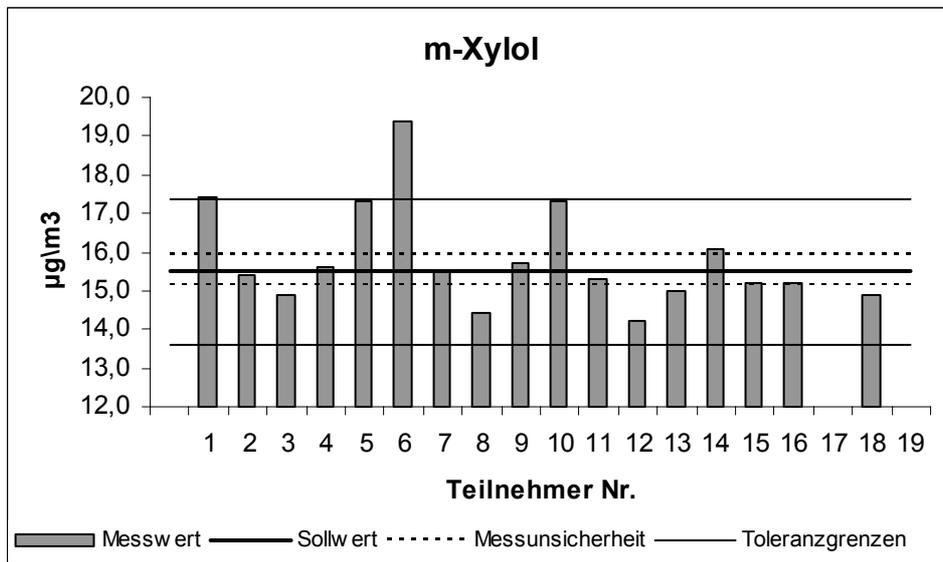
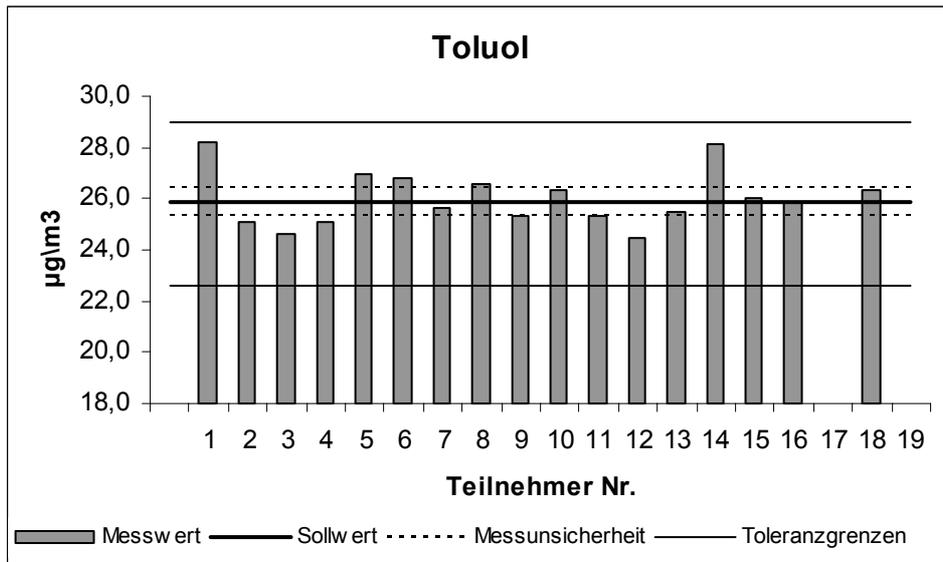




2.2.3 Angebot 3

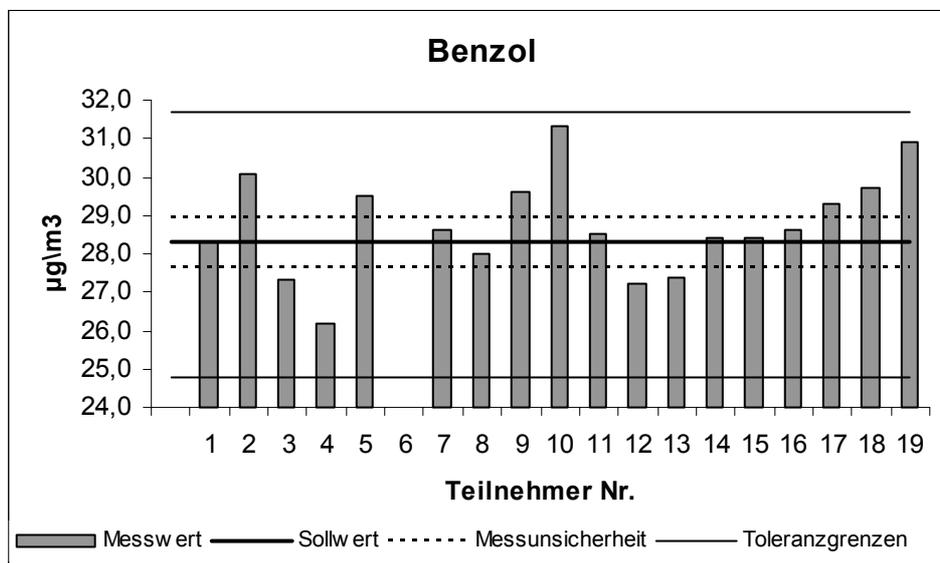
Teilnehmer Nr.	Benzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Toluol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Ethylbenzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	m-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	o-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	22	28,2	A	17,4	A
2	21,1	25,1	25	15,4	21,6
3	19,1	24,6	22,8	14,9	21,1
4	19,3	25,1		15,6	
5	21,1	27		17,3	22,8
6	20,8	26,8	26,5	19,4	26,2
7	20,4	25,6	23	15,5	20,2
8	19,9	26,6	23,7	14,4	19,9
9	20,1	25,3	22,8	15,7	21,1
10	20,3	26,3	27,1	17,3	20,5
11	20,2	25,3	23,6	15,3	21,2
12	19,3	24,5		14,2	19,2
13	19,5	25,5	22	15	20,2
14	21,3	28,1		16,1	
15	20	26	23,4	15,2	20,4
16	20	25,9	22,7	15,2	20,1
17					
18	20,7	26,3	23,5	14,9	
19					

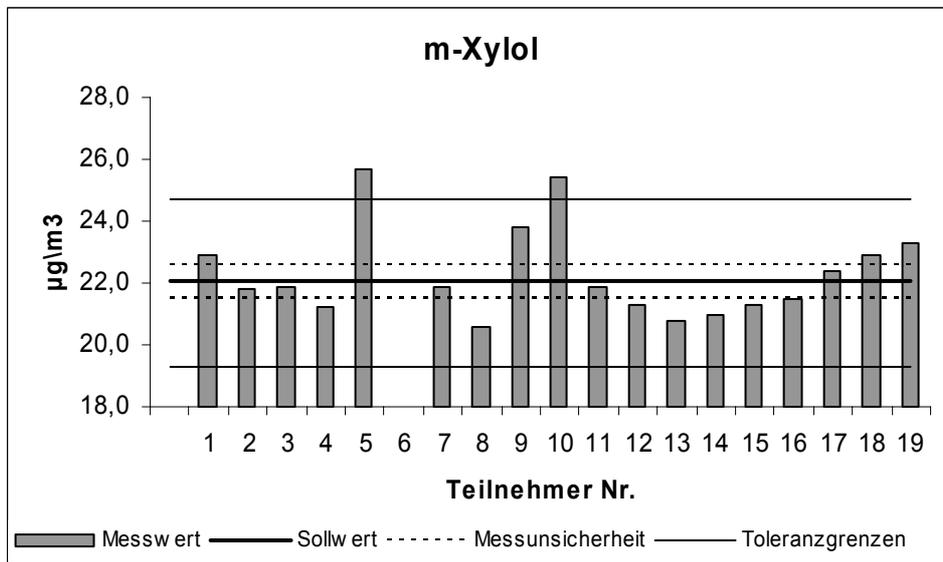
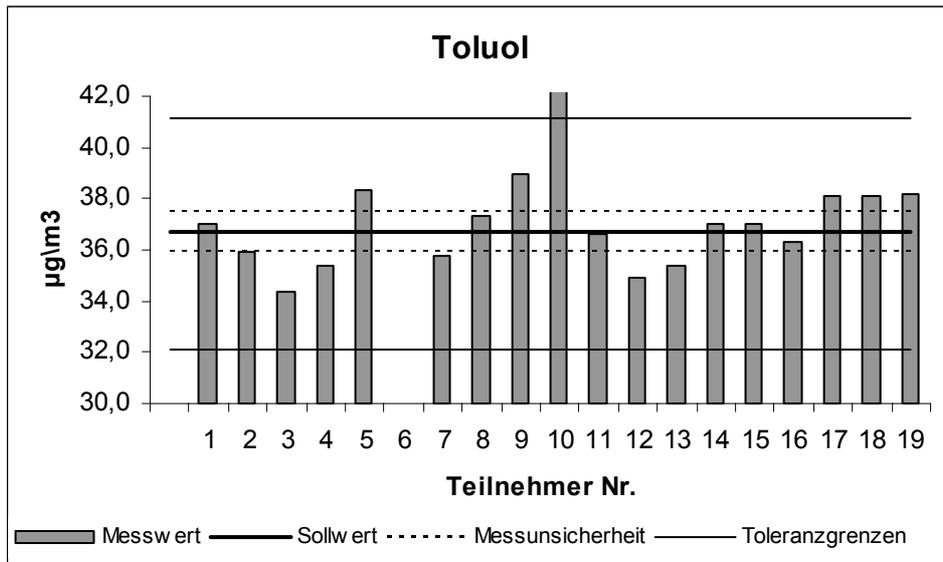




2.2.4 Angebot 4

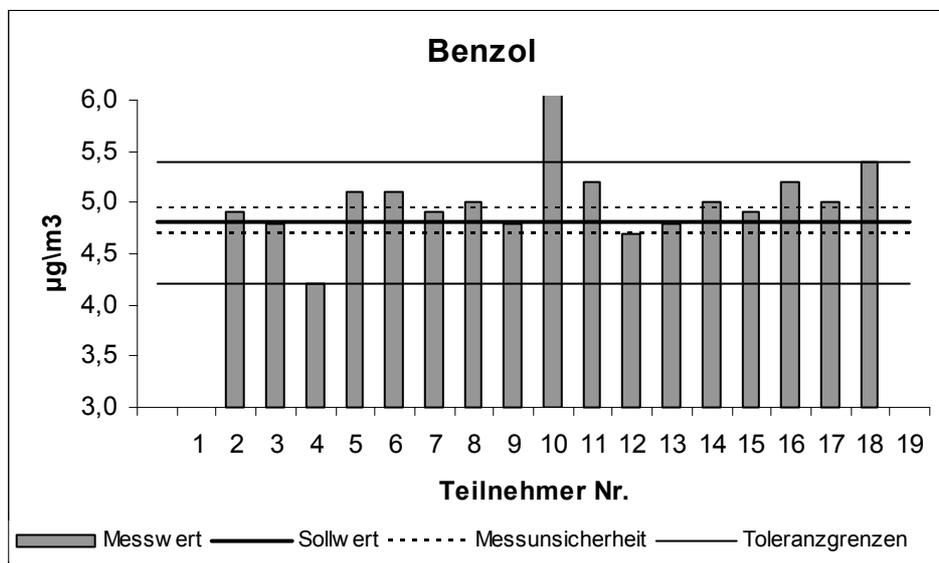
Teilnehmer Nr.	Benzol [µg/m³]	Toluol [µg/m³]	Ethylbenzol [µg/m³]	m-Xylol [µg/m³]	o-Xylol [µg/m³]
1	28,3	37	A	22,9	A
2	30,1	35,9	35,5	21,8	30,8
3	27,3	34,4	32,4	21,9	30,1
4	26,2	35,4		21,2	
5	29,5	38,3		25,7	32,1
6					
7	28,6	35,8	32,4	21,9	28,7
8	28	37,3	33,7	20,6	28,3
9	29,6	39	34,9	23,8	30,2
10	31,3	42,7	36,2	25,4	31,8
11	28,5	36,6	33,2	21,9	29,8
12	27,2	34,9		21,3	28,1
13	27,4	35,4	30,7	20,8	27,7
14	28,4	37		21	
15	28,4	37	32,8	21,3	28,6
16	28,6	36,3	32	21,5	28,5
17	29,3	38,1	35	22,4	31,3
18	29,7	38,1	35	22,9	
19	30,9	38,2	35,5	23,3	31,8

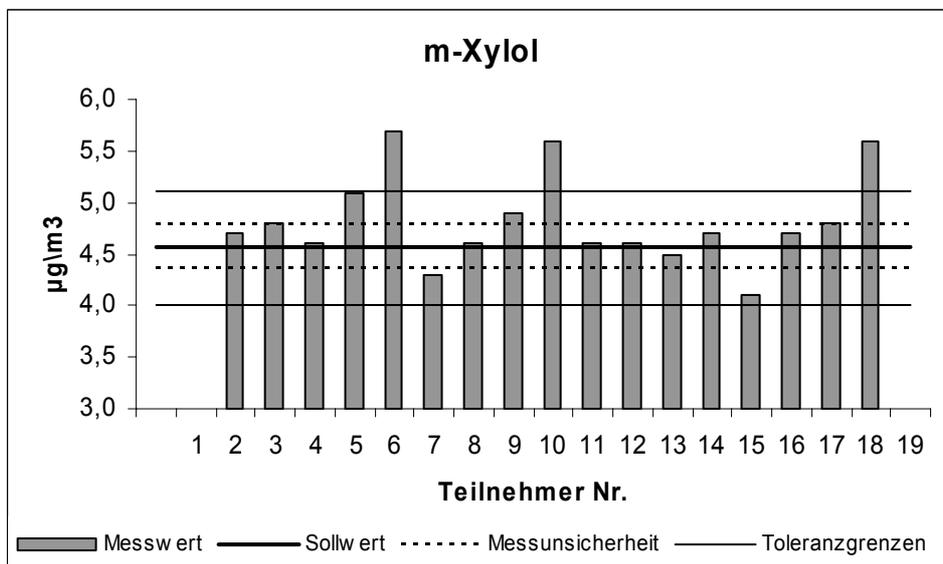
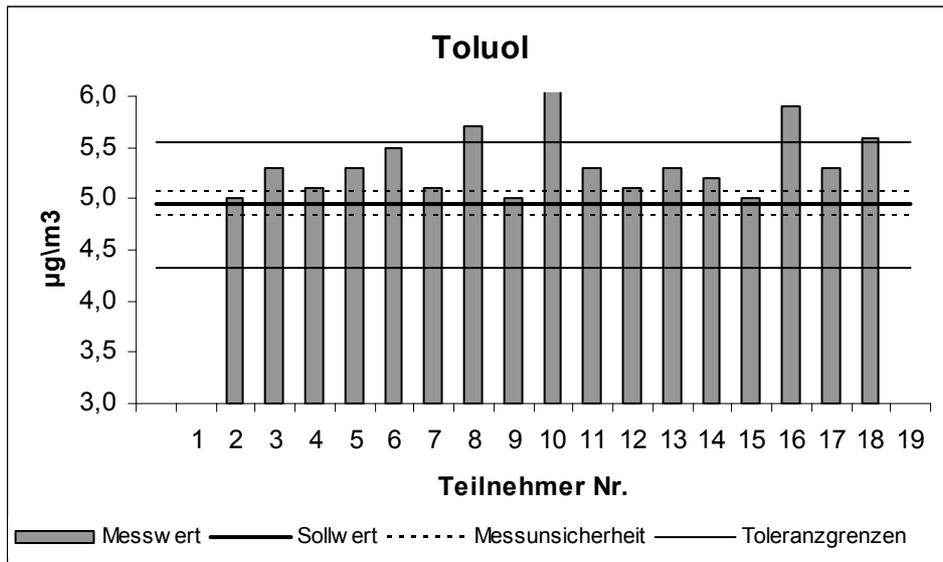




2.2.5 Angebot 5

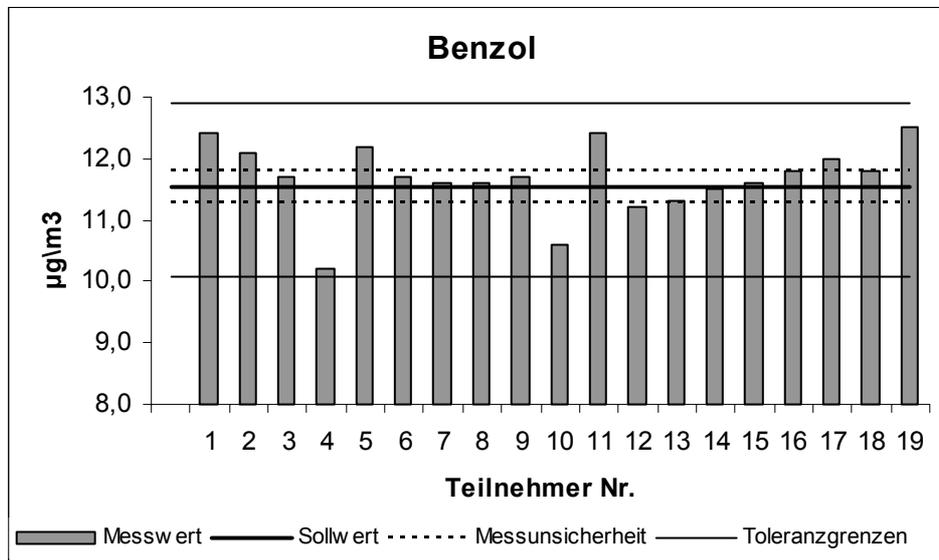
Teilnehmer Nr.	Benzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Toluol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Ethylbenzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	m-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	o-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	A	A	A	A	A
2	4,9	5	4,4	4,7	4,7
3	4,8	5,3	4,4	4,8	5,2
4	4,2	5,1		4,6	
5	5,1	5,3		5,1	4,9
6	5,1	5,5	4,5	5,7	5,7
7	4,9	5,1	3,6	4,3	4,1
8	5	5,7	4,3	4,6	4,5
9	4,8	5	4	4,9	4,6
10	6,4	6,4	4,7	5,6	5,1
11	5,2	5,3	4,7	4,6	4,7
12	4,7	5,1		4,6	4,7
13	4,8	5,3	3,9	4,5	5
14	5	5,2		4,7	
15	4,9	5	3,5	4,1	3,9
16	5,2	5,9	4,4	4,7	4,6
17	5	5,3	4,12	4,8	4,5
18	5,4	5,6	3,9	5,6	
19	-	-	-	-	-

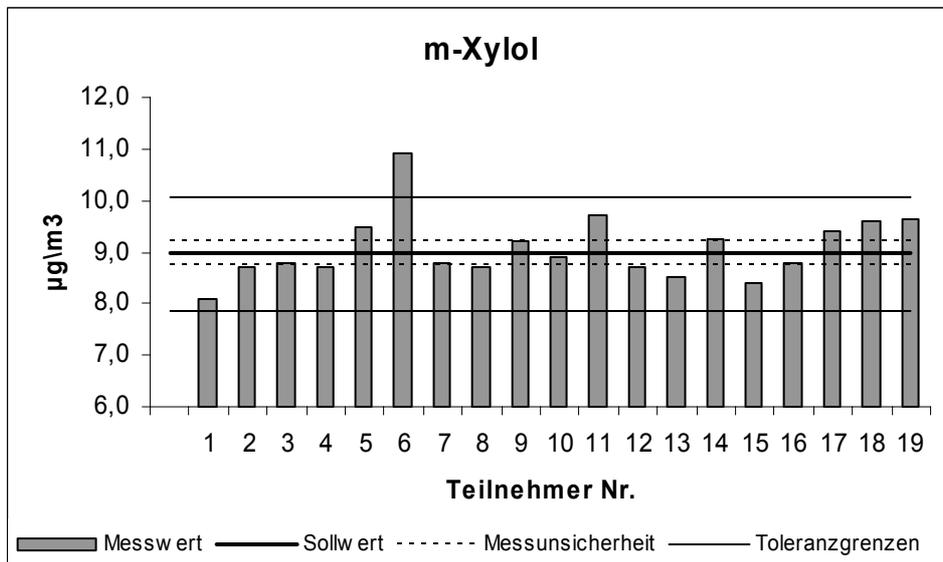
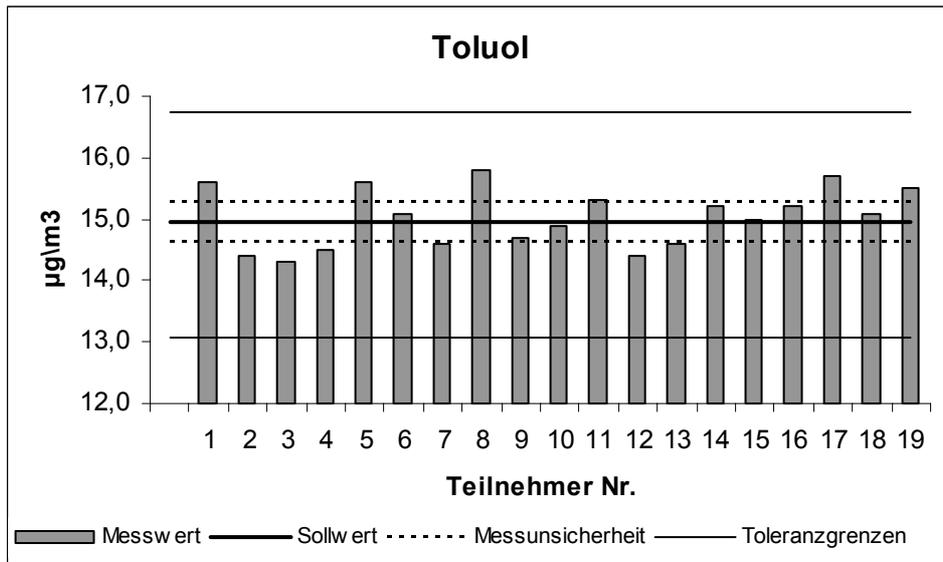




2.2.6 Angebot 6

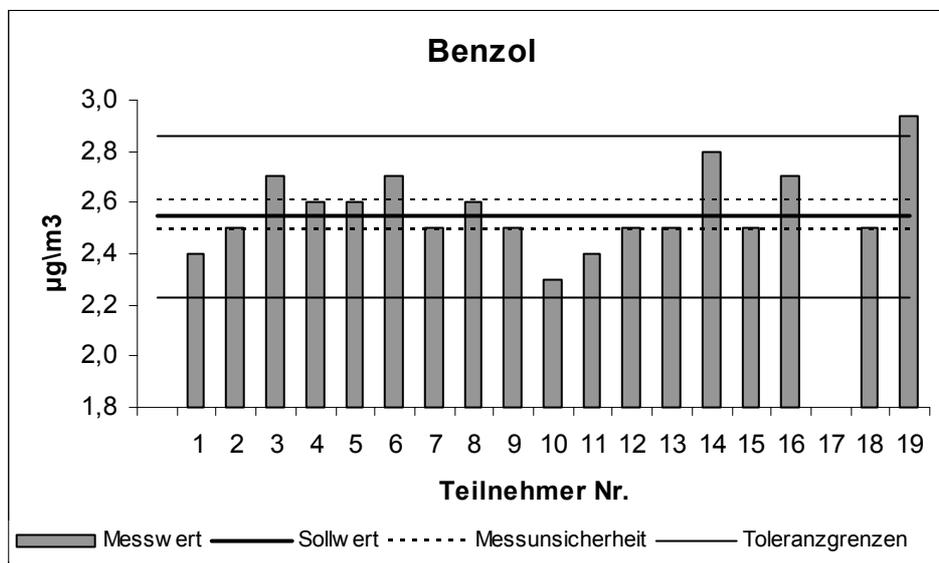
Teilnehmer Nr.	Benzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Toluol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Ethylbenzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	m-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	o-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	12,4	15,6	A	8,1	A
2	12,1	14,4	14,4	8,7	12,3
3	11,7	14,3	13,4	8,8	12,5
4	10,2	14,5		8,7	
5	12,2	15,6		9,5	13,1
6	11,7	15,1	14,7	10,9	14,7
7	11,6	14,6	12,9	8,8	11,4
8	11,6	15,8	14,2	8,7	11,9
9	11,7	14,7	13,5	9,2	12,2
10	10,6	14,9	16,5	8,9	11,9
11	12,4	15,3	13,7	9,7	12,7
12	11,2	14,4		8,7	11,7
13	11,3	14,6	12,8	8,5	11,7
14	11,5	15,2		9,2	
15	11,6	15	13	8,4	11,3
16	11,8	15,2	13,3	8,8	11,7
17	12	15,7	14,2	9,4	12,8
18	11,8	15,1	12,8	9,6	
19	12,5	15,5	14,6	9,7	12,9

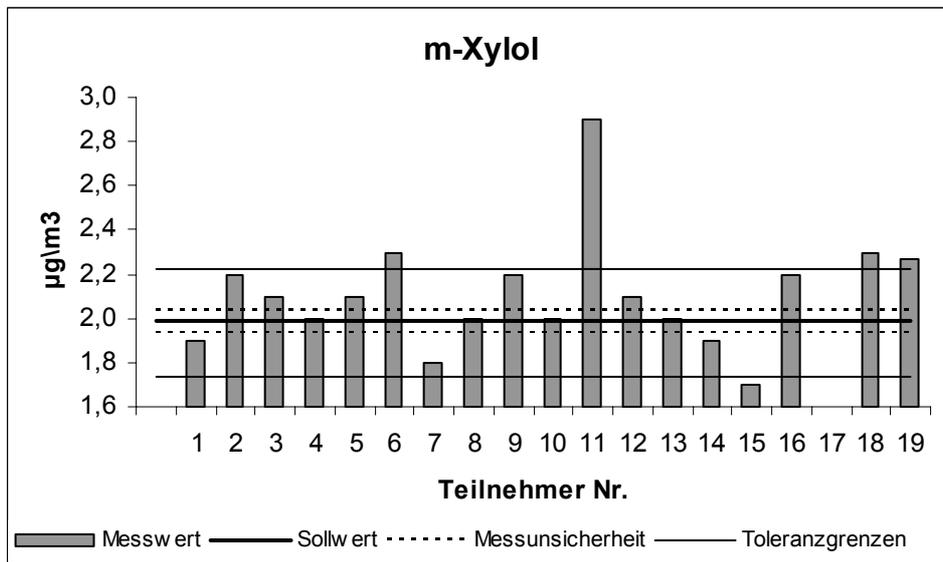
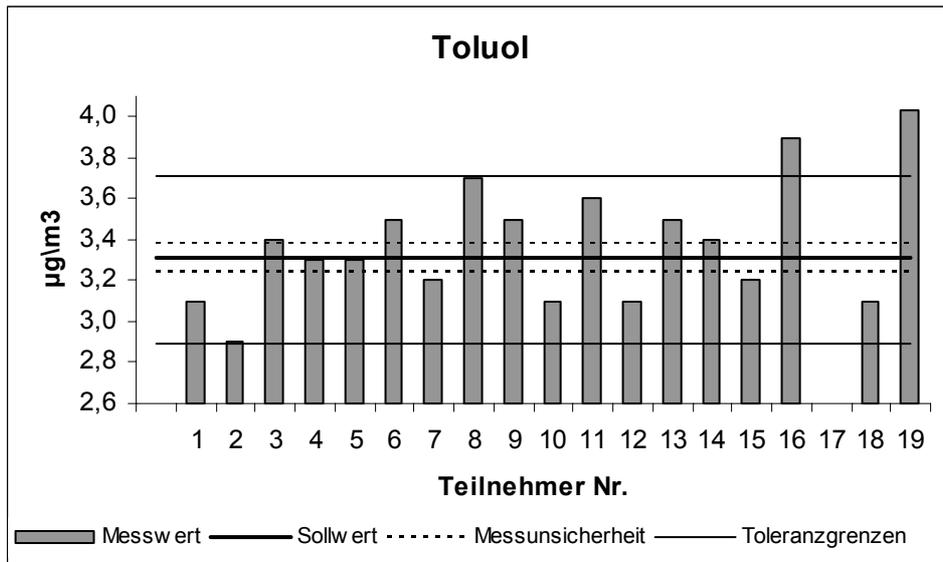




2.2.7 Angebot 7

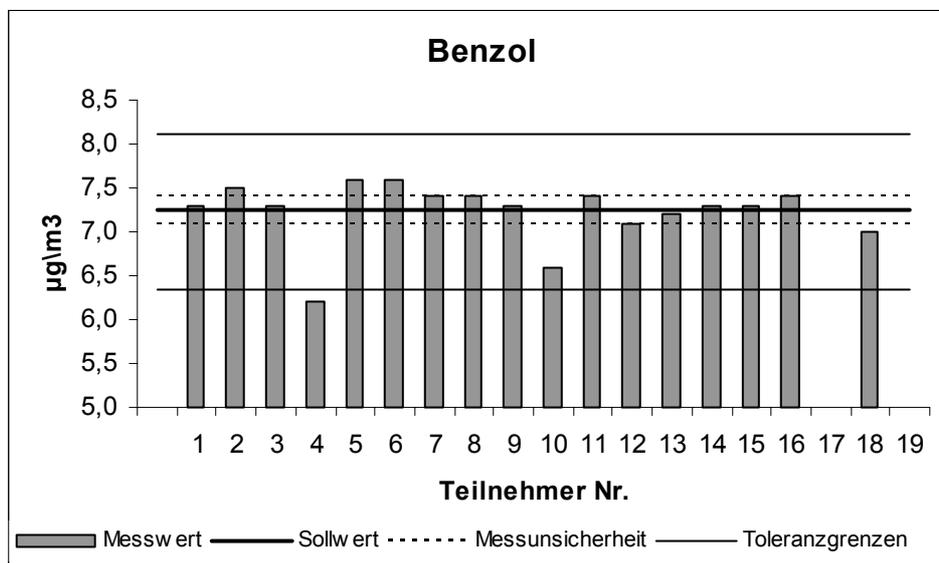
Teilnehmer Nr.	Benzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Toluol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Ethylbenzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	m-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	o-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	2,4	3,1	A	1,9	A
2	2,5	2,9	3,3	2,2	2,4
3	2,7	3,4	3,3	2,1	3,1
4	2,6	3,3		2	
5	2,6	3,3		2,1	2,9
6	2,7	3,5	3,3	2,3	3,3
7	2,5	3,2	2,7	1,8	2,3
8	2,6	3,7	3,2	2	2,7
9	2,5	3,5	3	2,2	2,8
10	2,3	3,1	3,6	2	2,4
11	2,4	3,6	3,5	2,9	2,7
12	2,5	3,1		2,1	2,6
13	2,5	3,5	3	2	2
14	2,8	3,4		1,9	
15	2,5	3,2	2,7	1,7	2,3
16	2,7	3,9	3,3	2,2	2,8
17					
18	2,5	3,1	2,7	2,3	
19	2,9	4,0	3,6	2,3	2,9

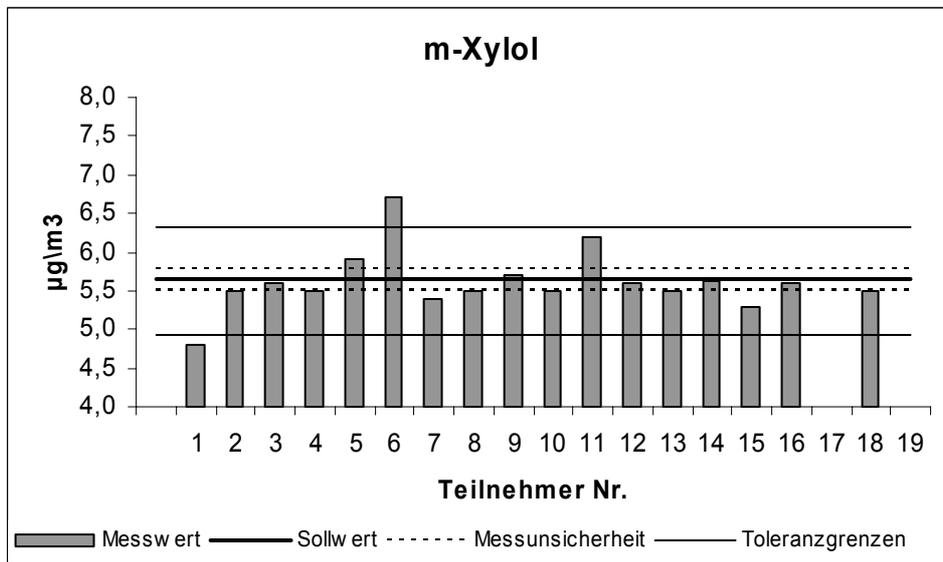
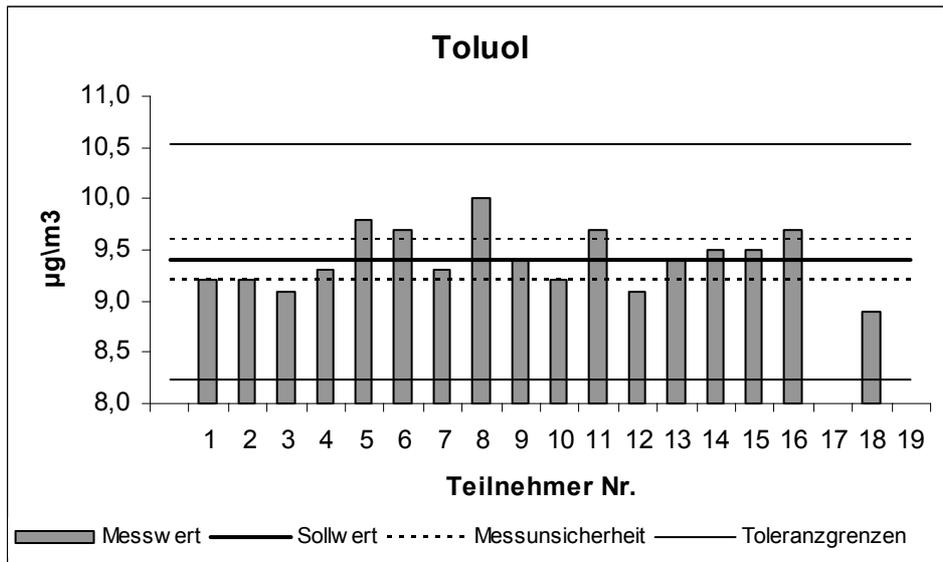




2.2.8 Angebot 8

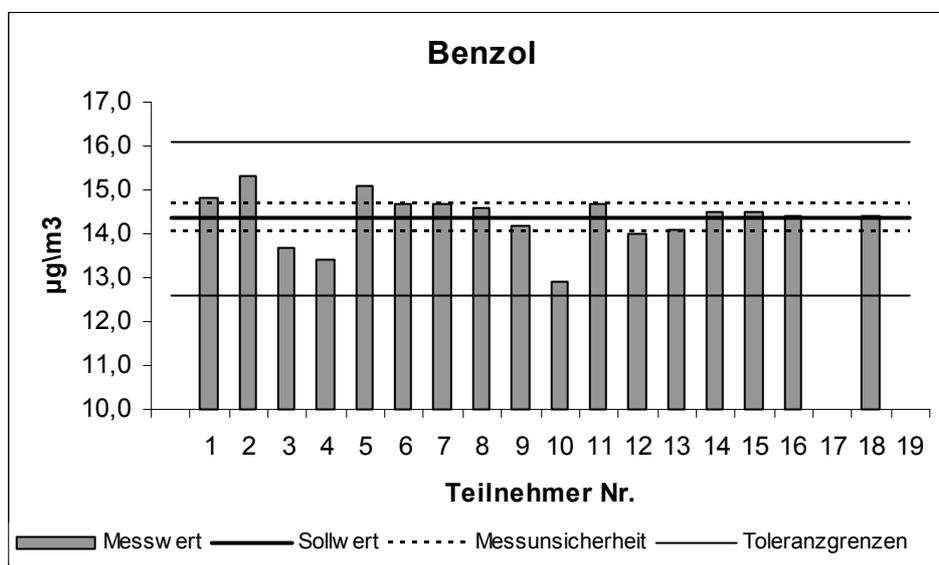
Teilnehmer Nr.	Benzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Toluol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Ethylbenzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	m-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	o-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	7,3	9,2	A	4,8	A
2	7,5	9,2	9,1	5,5	7,8
3	7,3	9,1	8,5	5,6	7,9
4	6,2	9,3		5,5	
5	7,6	9,8		5,9	8,2
6	7,6	9,7	9,4	6,7	9,1
7	7,4	9,3	8,2	5,4	7,2
8	7,4	10	9	5,5	7,5
9	7,3	9,4	8,6	5,7	7,9
10	6,6	9,2	10,6	5,5	6,9
11	7,4	9,7	8,6	6,2	8,1
12	7,1	9,1		5,6	7,5
13	7,2	9,4	8,1	5,5	7,5
14	7,3	9,5		5,6	
15	7,3	9,5	8,3	5,3	7,2
16	7,4	9,7	8,5	5,6	7,3
17					
18	7	8,9	7,8	5,5	
19					

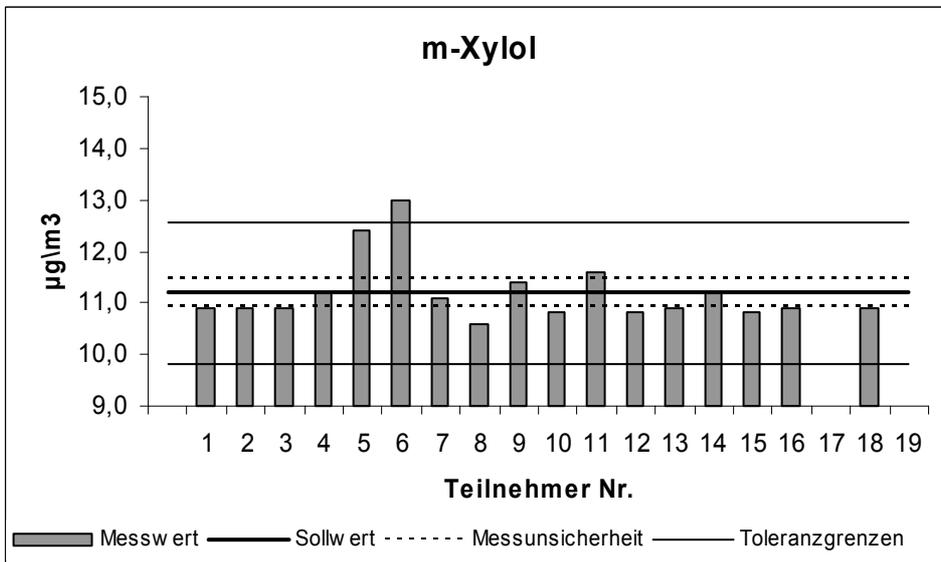
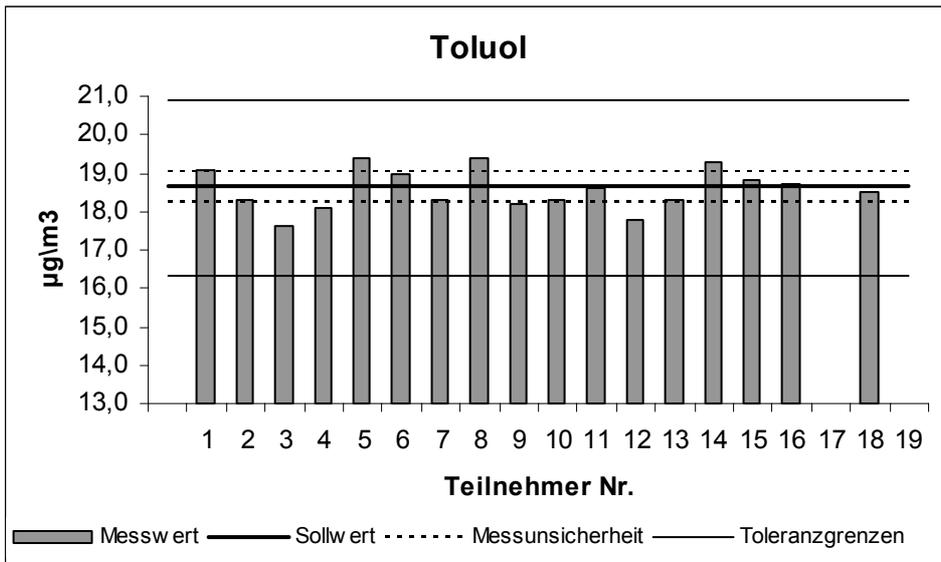




2.2.9 Angebot 9

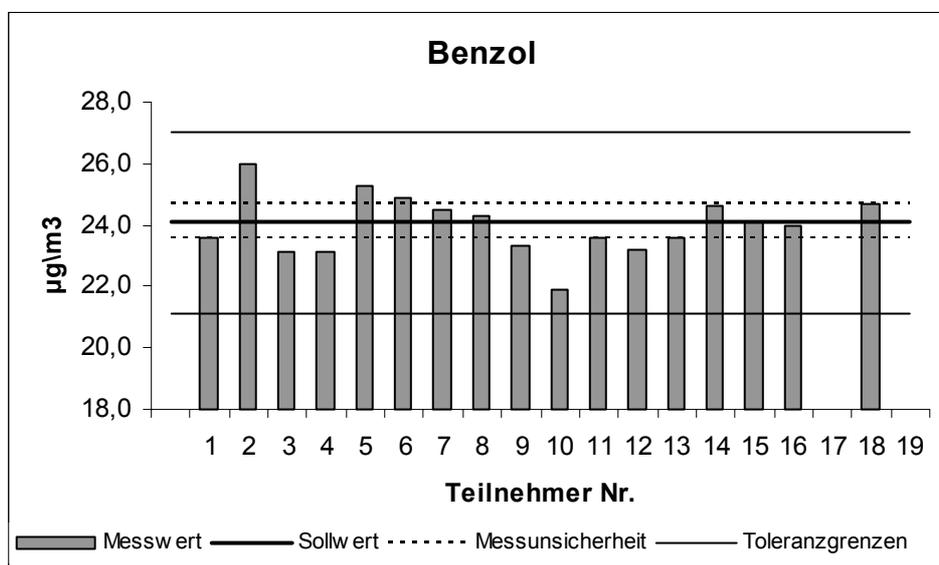
Teilnehmer Nr.	Benzol [µg/m³]	Toluol [µg/m³]	Ethylbenzol [µg/m³]	m-Xylol [µg/m³]	o-Xylol [µg/m³]
1	14,8	19,1	A	10,9	A
2	15,3	18,3	18,1	10,9	15,5
3	13,7	17,6	16,7	10,9	15,4
4	13,4	18,1		11,2	
5	15,1	19,4		12,4	16,3
6	14,7	19	18,4	13	18,3
7	14,7	18,3	16,5	11,1	14,5
8	14,6	19,4	17,5	10,6	14,7
9	14,2	18,2	16,1	11,4	15,5
10	12,9	18,3	15,3	10,8	12,9
11	14,7	18,6	17,2	11,6	15,2
12	14	17,8		10,8	14,6
13	14,1	18,3	15,9	10,9	14,4
14	14,5	19,3		11,2	
15	14,5	18,8	16,7	10,8	14,5
16	14,4	18,7	16,3	10,9	14,4
17					
18	14,4	18,5	16,1	10,9	
19					

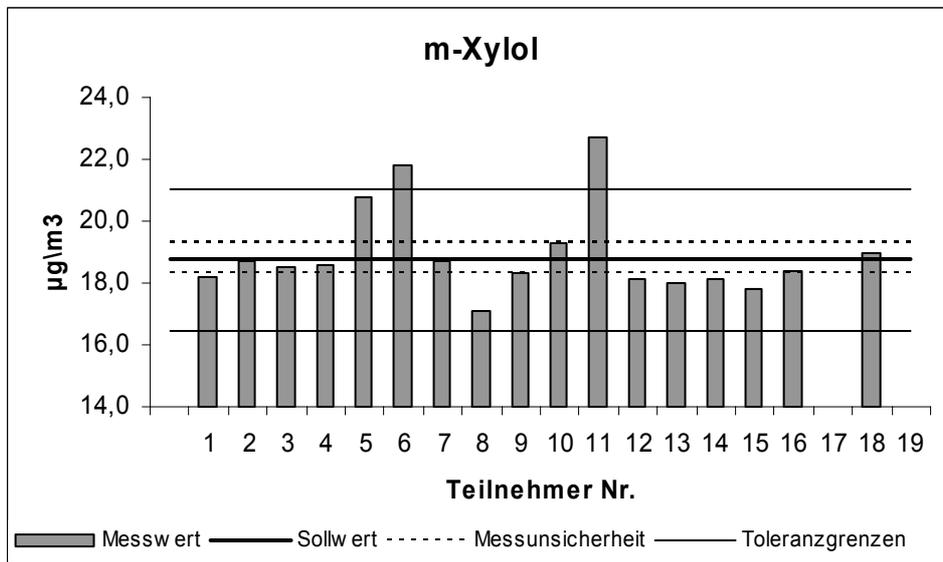
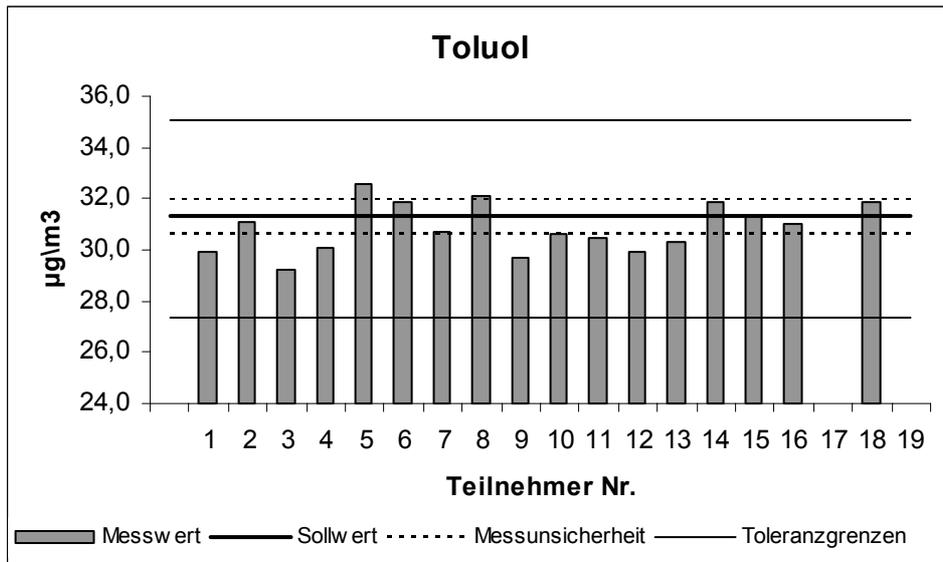




2.2.10 Angebot 10

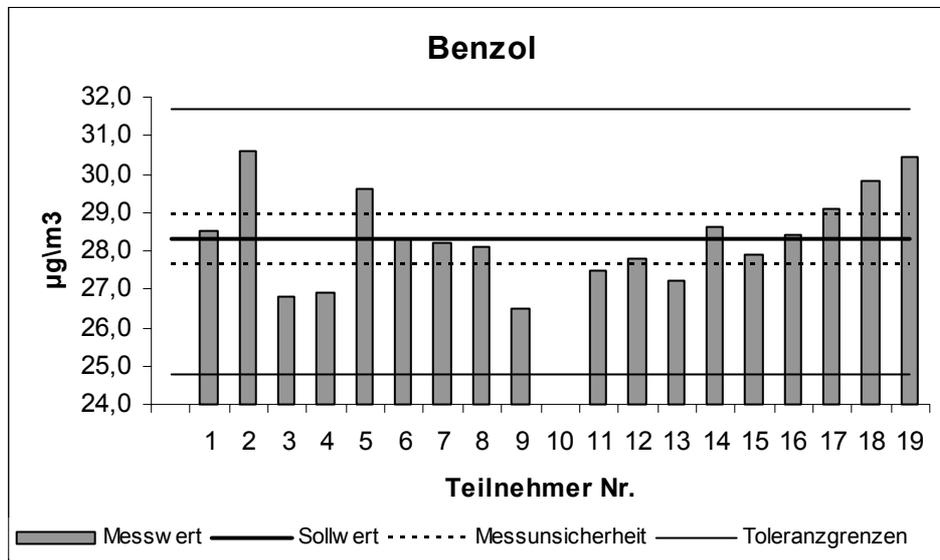
Teilnehmer Nr.	Benzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Toluol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Ethylbenzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	m-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	o-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	23,6	29,9	A	18,2	A
2	26	31,1	30,7	18,7	26,5
3	23,1	29,2	28	18,5	25,6
4	23,1	30,1		18,6	
5	25,3	32,6		20,8	27,7
6	24,9	31,9	30,8	21,8	30,4
7	24,5	30,7	27,8	18,7	24,6
8	24,3	32,1	29,1	17,1	24,5
9	23,3	29,7	26,7	18,3	24,7
10	21,9	30,6	27,6	19,3	26,2
11	23,6	30,5	30,7	22,7	30,8
12	23,2	29,9		18,1	24
13	23,6	30,3	26,4	18	24
14	24,6	31,9		18,1	
15	24,1	31,3	27,6	17,8	23,5
16	24	31	27,2	18,4	24,1
17					
18	24,7	31,9	28,8	19	
19					

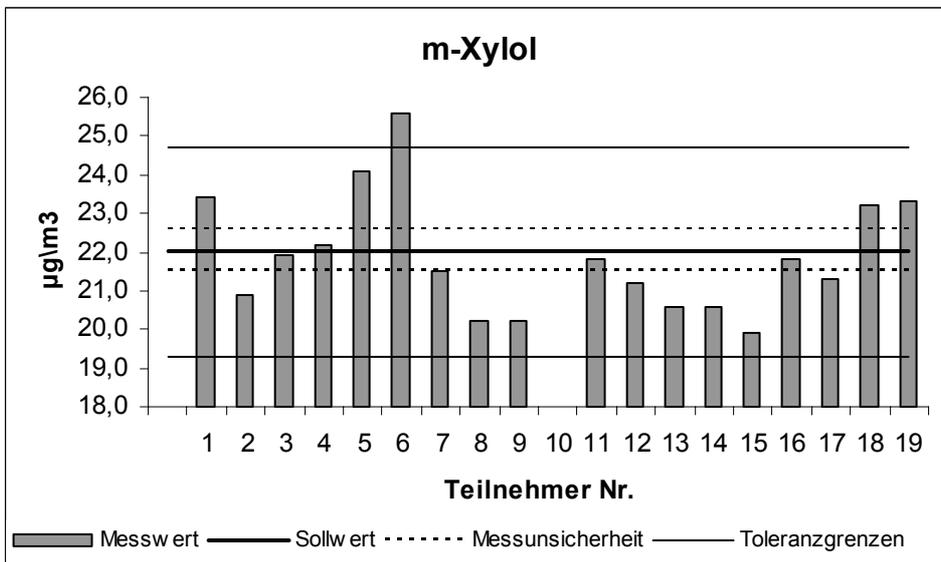
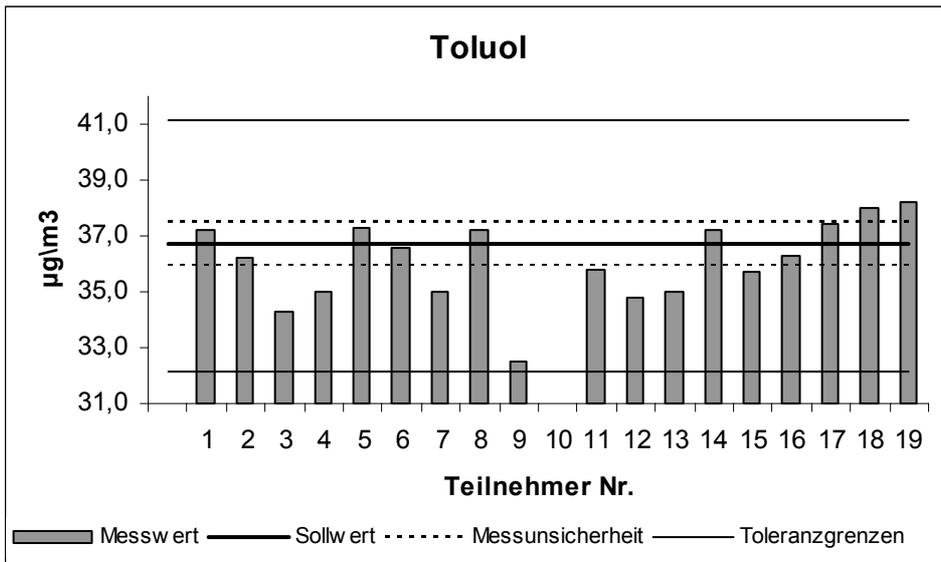




2.2.11 Angebot 11

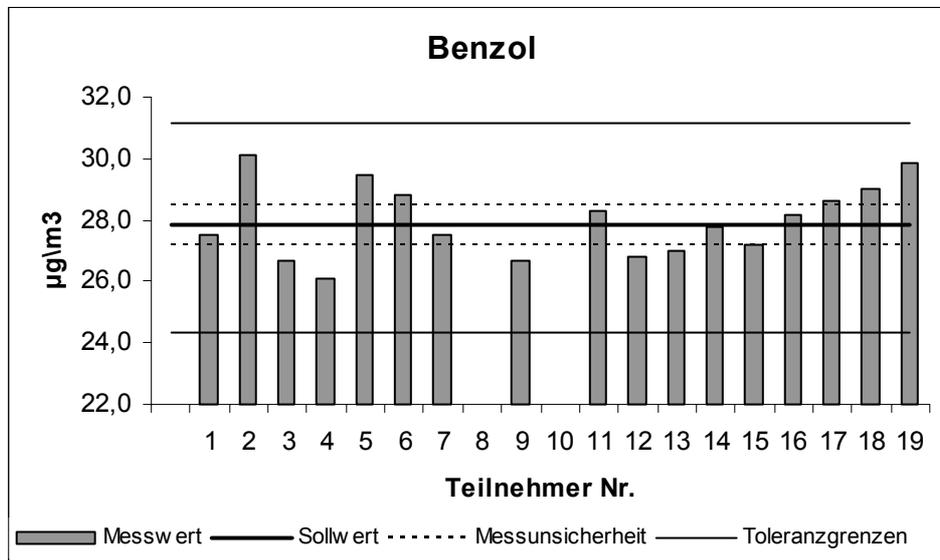
Teilnehmer Nr.	Benzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Toluol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Ethylbenzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	m-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	o-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	28,5	37,2		23,4	
2	30,6	36,2	34	20,9	30,3
3	26,8	34,3	32,8	21,9	30,1
4	26,9	35		22,2	
5	29,6	37,3		24,1	31,9
6	28,3	36,6	35,2	25,6	35,1
7	28,2	35	31,7	21,5	28,2
8	28,1	37,2	33,2	20,2	27,8
9	26,5	32,5	28,9	20,2	26,4
10	21,5	30,8	26,6		25,9
11	27,5	35,8	32,3	21,8	30,5
12	27,8	34,8		21,2	28,7
13	27,2	35	30,3	20,6	27,6
14	28,6	37,2		20,6	
15	27,9	35,7	30,1	19,9	26,3
16	28,4	36,3	32,6	21,8	28,3
17	29,1	37,4	33	21,3	29,9
18	29,8	38	34,8	23,2	
19	30,4	38,2	34,8	23,3	30,9

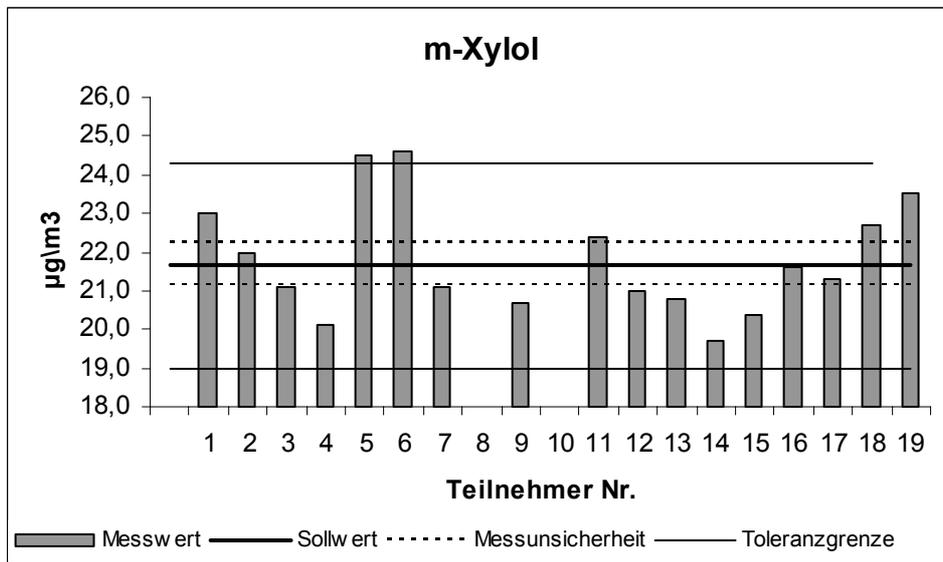
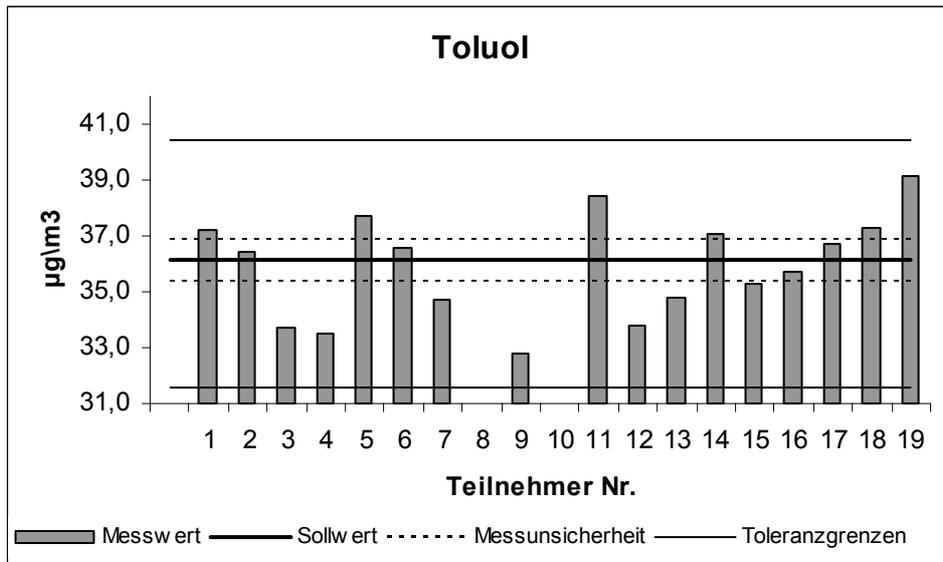




2.2.12 Angebot 12

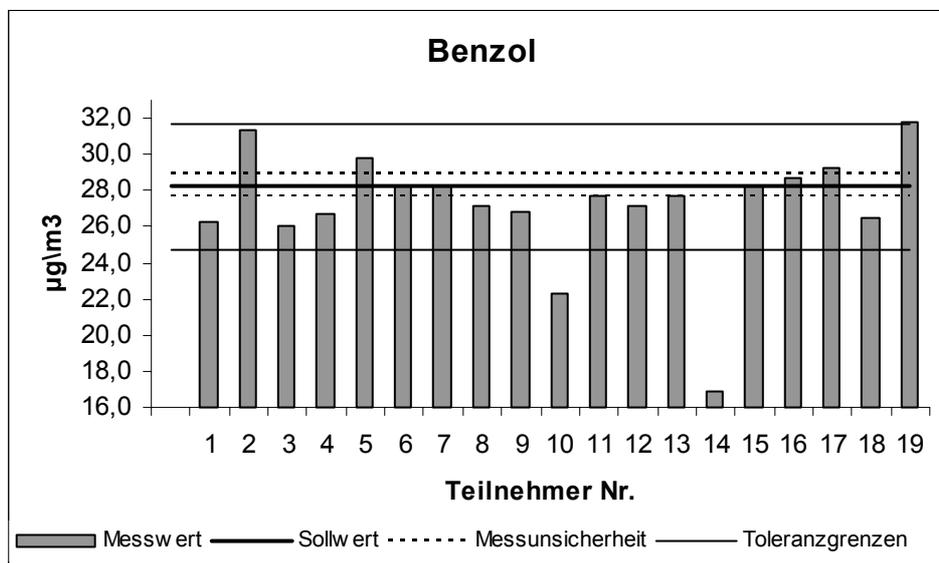
Teilnehmer Nr.	Benzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Toluol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Ethylbenzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	m-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	o-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	27,5	37,2		23	
2	30,1	36,4	35,7	22	31,3
3	26,7	33,7	31,8	21,1	29,8
4	26,1	33,5		20,1	
5	29,5	37,7		24,5	32,2
6	28,8	36,6	34,9	24,6	33,9
7	27,5	34,7	31,5	21,1	27,6
8	20,2	30,8	25,4	15,5	21,8
9	26,7	32,8	29,9	20,7	28,1
10	20,7	29,2	27,5		25,9
11	28,3	38,4	35,4	22,4	32,3
12	26,8	33,8		21	27,8
13	27	34,8	30,4	20,8	28
14	27,8	37,1		19,7	
15	27,2	35,3	31,6	20,4	27
16	28,2	35,7	31,9	21,6	28,2
17	28,6	36,7	33,4	21,3	29,8
18	29	37,3	34	22,7	
19	29,8	39,1	34,6	23,5	29,2

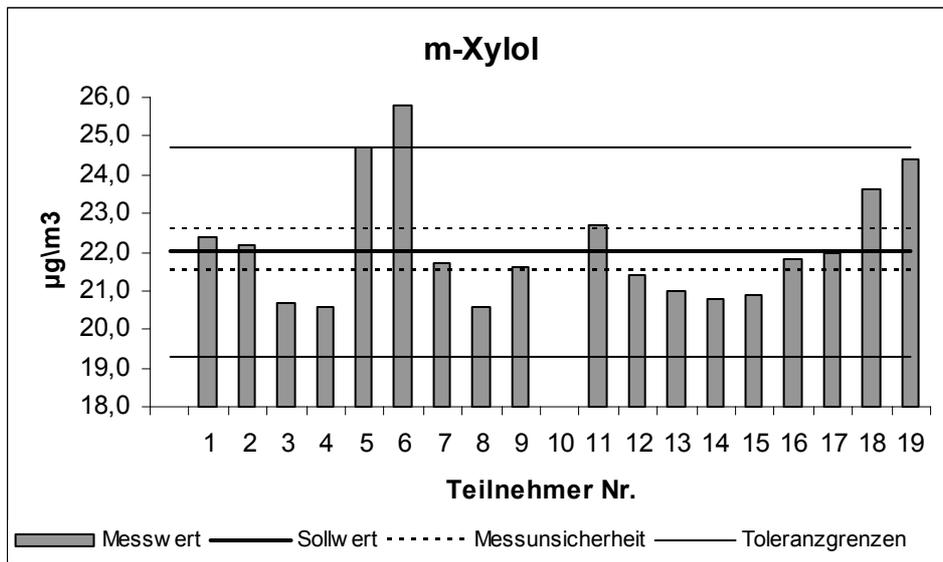
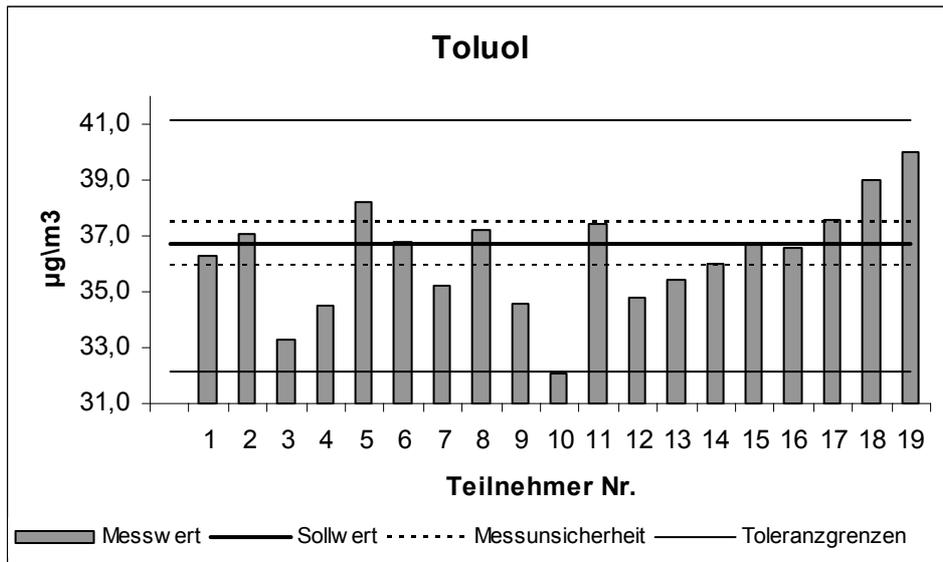




2.2.13 Angebot 13

Teilnehmer Nr.	Benzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Toluol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Ethylbenzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	m-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	o-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	26,3	36,3		22,4	
2	31,3	37,1	36,6	22,2	31,5
3	26,1	33,3	31,2	20,7	29
4	26,7	34,5		20,6	
5	29,8	38,2		24,7	32,7
6	28,3	36,8	35,8	25,8	35,3
7	28,2	35,2	32,2	21,7	28,6
8	27,2	37,2	33,6	20,6	28,3
9	26,8	34,6	31,4	21,6	29,2
10	22,3	32,1	29,4		28,2
11	27,7	37,4	33,1	22,7	32,1
12	27,1	34,8		21,4	27,9
13	27,7	35,4	30,9	21	28
14	16,9	36		20,8	
15	28,2	36,7	32,3	20,9	27,9
16	28,7	36,6	32,4	21,8	28,7
17	29,2	37,6	34,6	22	30,8
18	26,5	39	35,5	23,6	
19	31,8	40,0	35,9	24,4	31,0





2.3 Kalibrierfunktionen der Teilnehmer – Linearität

2.3.1 Benzol

Teilnehmer	n	F	Steigung	Ordinatenabschnitt	Bestimmtheitsmaß	Standardfehler Steigung	Standardfehler Ordinatenabschnitt
1	8	6	1,0071	0,26	0,9926	0,04	0,59
2	10	8	1,0764	-0,24	0,9998	0,01	0,08
3	10	8	0,9480	0,34	0,9995	0,01	0,11
4	10	8	0,9444	-0,10	0,9977	0,02	0,24
5	10	8	1,0484	0,01	0,9999	0,00	0,06
6	8	6	1,0317	0,03	0,9997	0,01	0,10
7	10	8	1,0170	-0,04	0,9999	0,00	0,06
8	10	8	0,9929	0,14	0,9998	0,01	0,08
9	10	8	1,0134	-0,07	0,9972	0,02	0,28
10	10	8	1,0186	-0,27	0,9765	0,06	0,84
11	10	8	0,9936	0,26	0,9986	0,01	0,20
12	8	6	0,9589	0,12	1,0000	0,00	0,05
13	10	8	0,9725	0,05	0,9999	0,00	0,06
14	10	8	1,0155	0,09	0,9984	0,01	0,21
15	10	8	1,0036	-0,01	0,9999	0,00	0,04
16	10	8	0,9987	0,13	0,9997	0,01	0,09
17	3	1	1,0343	0,04	1,0000	0,00	0,05
18	10	8	1,0459	-0,25	0,9990	0,01	0,18

Teilnehmer	Prüfgröße		t	Abweichung vom Soll ist		Ausreissertest	
	Steigung	Ordinatenabschnitt		Steigung	Ordinatenabschnitt	Steigung	Ordinatenabschnitt
1	0,20	0,45	2,45	zufällig	zufällig		
2	13,94	2,94	2,31	Unterscheidbar	Unterscheidbar	Auffällig	
3	6,91	3,06	2,31	Unterscheidbar	Unterscheidbar	Auffällig	Auffällig
4	3,44	0,42	2,31	Unterscheidbar	zufällig	Auffällig	
5	11,78	0,09	2,31	Unterscheidbar	zufällig		
6	4,19	0,29	2,45	Unterscheidbar	zufällig		
7	4,55	0,65	2,31	Unterscheidbar	zufällig		
8	1,37	1,85	2,31	zufällig	zufällig		
9	0,71	0,26	2,31	zufällig	zufällig		
10	0,33	0,32	2,31	zufällig	zufällig		Auffällig
11	0,48	1,32	2,31	zufällig	zufällig		
12	14,87	2,63	2,45	Unterscheidbar	Unterscheidbar		
13	6,74	0,82	2,31	Unterscheidbar	zufällig		
14	1,08	0,43	2,31	zufällig	zufällig		
15	1,34	0,37	2,31	zufällig	zufällig		
16	0,21	1,43	2,31	zufällig	zufällig		
17	13,29	0,86	12,71	Unterscheidbar	zufällig		
18	3,92	1,45	2,31	Unterscheidbar	zufällig		
1,5s_F	0,05	0,29					
Q3/4	1,03	0,13					
Q1/4	0,99	-0,06					

2.3.2 Toluol

Teilnehmer	n	F	Steigung	Ordinaten- abschnitt	Bestimmt- heitsmaß	Standardfehler Steigung	Standardfehler Ordinaten- abschnitt
1	8	6	1,0093	0,05	0,9923	0,04	0,78
2	10	8	0,9853	-0,15	0,9994	0,01	0,16
3	10	8	0,9233	0,48	0,9998	0,00	0,08
4	10	8	0,9604	0,15	0,9999	0,00	0,07
5	10	8	1,0443	-0,05	0,9999	0,00	0,05
6	8	6	1,0148	0,22	0,9996	0,01	0,15
7	10	8	0,9731	0,20	0,9998	0,00	0,08
8	10	8	0,9993	0,73	0,9998	0,01	0,10
9	10	8	1,0054	-0,06	0,9938	0,03	0,54
10	10	8	1,0707	-0,34	0,9829	0,05	0,97
11	10	8	0,9738	0,43	0,9996	0,01	0,14
12	8	6	0,9458	0,19	0,9998	0,00	0,10
13	10	8	0,9552	0,45	0,9998	0,01	0,10
14	10	8	1,0280	0,01	0,9979	0,02	0,33
15	10	8	1,0068	-0,05	1,0000	0,00	0,05
16	10	8	0,9684	0,73	0,9998	0,00	0,09
17	3	1	1,0322	0,22	1,0000	0,00	0,06
18	10	8	1,0366	-0,41	0,9990	0,01	0,23

Teilnehmer	Prüfgröße		t	Abweichung vom Soll ist		Ausreissertest	
	Steigung	Ordinaten- abschnitt		Steigung	Ordinaten- abschnitt	Steigung	Ordinaten- abschnitt
1	0,26	0,06	2,45	zufällig	zufällig		
2	1,73	0,93	2,31	zufällig	zufällig		
3	17,83	5,73	2,31	Unterscheidbar	Unterscheidbar		
4	11,48	2,28	2,31	Unterscheidbar	zufällig		
5	15,91	0,87	2,31	Unterscheidbar	zufällig		
6	1,74	1,52	2,45	zufällig	zufällig		
7	6,15	2,31	2,31	Unterscheidbar	Unterscheidbar		
8	0,14	7,13	2,31	zufällig	Unterscheidbar		
9	0,19	0,12	2,31	zufällig	zufällig		
10	1,42	0,35	2,31	zufällig	zufällig		
11	3,64	3,12	2,31	Unterscheidbar	Unterscheidbar		
12	11,46	1,90	2,45	Unterscheidbar	zufällig		
13	8,64	4,50	2,31	Unterscheidbar	Unterscheidbar		
14	1,67	0,02	2,31	zufällig	zufällig		
15	2,85	0,99	2,31	Unterscheidbar	zufällig		
16	6,64	7,90	2,31	Unterscheidbar	Unterscheidbar		
17	12,77	3,82	12,71	Unterscheidbar	zufällig		
18	3,11	1,79	2,31	Unterscheidbar	zufällig		
1,5s_F	0,08	0,64					
Q3/4	1,02	0,38					
Q1/4	0,97	-0,05					

2.3.3 Ethylbenzol

Teilnehmer	n	F	Steigung	Ordinatenabschnitt	Bestimmtheitsmaß	Standardfehler Steigung	Standardfehler Ordinatenabschnitt
1							
2	10	8	1,0674	-0,04	0,9996	0,01	0,14
3	10	8	0,9635	0,29	0,9995	0,01	0,13
4							
5							
6	8	6	1,0902	0,11	0,9988	0,02	0,24
7	10	8	0,9812	-0,25	0,9999	0,00	0,07
8	10	8	1,0065	0,24	0,9996	0,01	0,12
9	10	8	0,9916	-0,05	0,9944	0,03	0,47
10	10	8	1,0270	0,78	0,9799	0,05	0,92
11	10	8	1,0073	0,34	0,9963	0,02	0,38
12							
13	10	8	0,9179	0,22	0,9998	0,00	0,09
14							
15	10	8	0,9868	-0,20	0,9997	0,01	0,10
16	10	8	0,9419	0,44	0,9997	0,01	0,09
17	3	1	1,0436	0,09	1,0000	0,01	0,12
18	10	8	1,0393	-0,69	0,9976	0,02	0,32

Teilnehmer	Prüfgröße		t	Abweichung vom Soll ist		Ausreissertest	
	Steigung	Ordinatenabschnitt		Steigung	Ordinatenabschnitt	Steigung	Ordinatenabschnitt
1							
2	8,62	0,26	2,31	Unterscheidbar	zufällig		
3	4,94	2,24	2,31	Unterscheidbar	zufällig		
4							
5							
6	5,92	0,46	2,45	Unterscheidbar	zufällig		
7	4,73	3,51	2,31	Unterscheidbar	Unterscheidbar		
8	0,92	1,91	2,31	zufällig	zufällig		
9	0,32	0,11	2,31	zufällig	zufällig		
10	0,52	0,85	2,31	zufällig	zufällig		Auffällig
11	0,34	0,88	2,31	zufällig	zufällig		
12							
13	16,91	2,58	2,31	Unterscheidbar	Unterscheidbar	Auffällig	
14							
15	2,23	1,87	2,31	zufällig	zufällig		
16	10,85	4,71	2,31	Unterscheidbar	Unterscheidbar		
17	7,88	0,79	12,71	zufällig	zufällig		
18	2,19	2,18	2,31	zufällig	zufällig		Auffällig
1,5s_F	0,09	0,52					
Q3/4	1,04	0,29					
Q1/4	0,98	-0,05					

2.3.4 m/p-Xylol

Teilnehmer	n	F	Steigung	Ordinaten- abschnitt	Bestimmt- heitsmaß	Standardfehler Steigung	Standardfehler Ordinaten- abschnitt
1	8	6	1,0635	-0,74	0,9880	0,05	0,62
2	10	8	0,9791	0,14	0,9988	0,01	0,14
3	10	8	0,9799	0,04	0,9992	0,01	0,12
4	10	8	0,9685	0,22	0,9990	0,01	0,13
5	10	8	1,1501	-0,38	0,9980	0,02	0,22
6	8	6	1,1809	0,18	0,9958	0,03	0,33
7	10	8	1,0128	-0,32	0,9999	0,00	0,05
8	10	8	0,9146	0,26	0,9992	0,01	0,10
9	10	8	1,0254	0,06	0,9949	0,03	0,30
10	10	8	1,0894	-0,09	0,9866	0,04	0,52
11	10	8	1,0432	0,26	0,9771	0,06	0,66
12	8	6	0,9449	0,19	0,9983	0,02	0,21
13	10	8	0,9478	0,11	0,9996	0,01	0,08
14	10	8	1,1995	-0,22	0,9870	0,05	0,57
15	10	8	0,9736	-0,21	0,9995	0,01	0,09
16	10	8	0,9668	0,17	0,9999	0,00	0,05
17	3	1	1,0047	0,28	0,9999	0,01	0,13
18	10	8	1,0121	0,02	0,9942	0,03	0,32

Teilnehmer	Prüfgröße		t	Abweichung vom Soll ist		Ausreissertest	
	Steigung	Ordinaten- abschnitt		Steigung	Ordinaten- abschnitt	Steigung	Ordinaten- abschnitt
1	1,33	1,20	2,45	zufällig	zufällig		Auffällig
2	1,78	1,00	2,31	zufällig	zufällig		
3	1,99	0,34	2,31	zufällig	zufällig		
4	2,88	1,71	2,31	Unterscheidbar	zufällig		
5	8,15	1,76	2,31	Unterscheidbar	zufällig	Auffällig	
6	5,76	0,54	2,45	Unterscheidbar	zufällig	Auffällig	
7	3,16	6,78	2,31	Unterscheidbar	Unterscheidbar		
8	9,57	2,47	2,31	Unterscheidbar	Unterscheidbar		
9	0,98	0,20	2,31	zufällig	zufällig		
10	1,99	0,16	2,31	zufällig	zufällig		
11	0,77	0,40	2,31	zufällig	zufällig		
12	3,44	0,94	2,45	Unterscheidbar	zufällig		
13	7,82	1,46	2,31	Unterscheidbar	zufällig		
14	4,11	0,38	2,31	Unterscheidbar	zufällig	Auffällig	
15	3,36	2,28	2,31	Unterscheidbar	zufällig		
16	7,95	3,56	2,31	Unterscheidbar	Unterscheidbar		
17	0,49	2,09	12,71	zufällig	zufällig		
18	0,45	0,05	2,31	zufällig	zufällig		
1,5s_F	0,13	0,55					
Q3/4	1,06	0,19					
Q1/4	0,97	-0,18					

2.3.5 o-Xylol

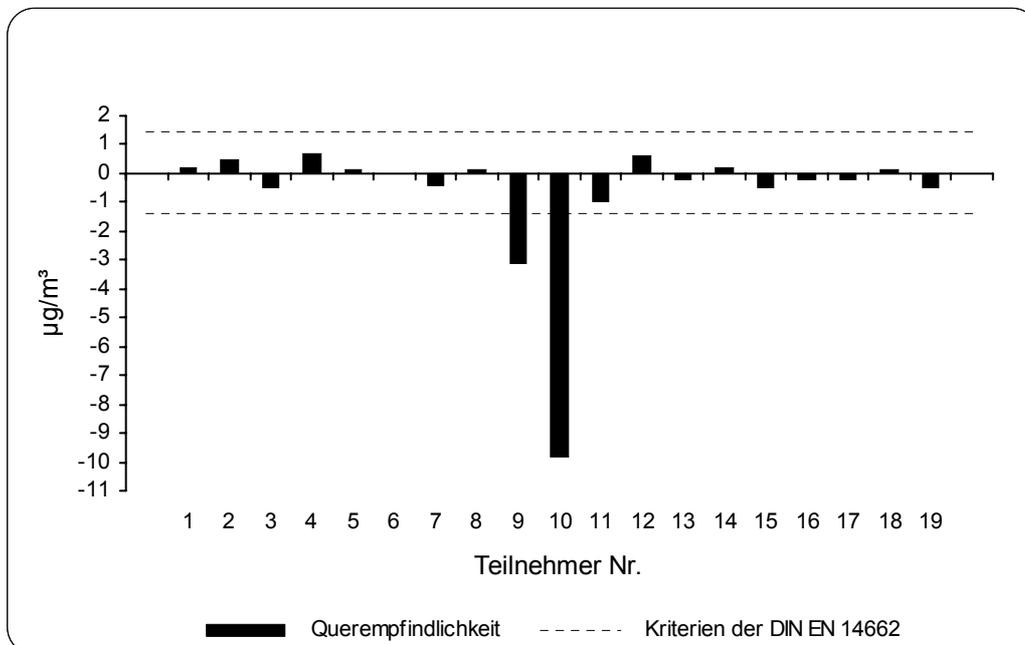
Teilnehmer	n	F	Steigung	Ordinaten- abschnitt	Bestimmt- heitsmaß	Standardfehler Steigung	Standardfehler Ordinaten- abschnitt
1							
2	10	8	1,0485	-0,12	0,9995	0,01	0,13
3	10	8	0,9996	0,46	0,9996	0,01	0,11
4							
5	10	8	1,0946	-0,04	0,9998	0,01	0,08
6	8	6	1,2208	0,12	0,9987	0,02	0,25
7	10	8	0,9899	-0,39	0,9998	0,00	0,08
8	10	8	0,9578	0,20	0,9997	0,01	0,09
9	10	8	1,0029	0,20	0,9991	0,01	0,17
10	10	8	1,0459	-0,46	0,9896	0,04	0,59
11	10	8	1,0826	-0,18	0,9808	0,05	0,83
12	8	6	0,9338	0,39	0,9990	0,01	0,21
13	10	8	0,9429	0,25	0,9983	0,01	0,22
14							
15	10	8	0,9687	-0,20	0,9990	0,01	0,17
16	10	8	0,9555	0,18	0,9997	0,01	0,09
17	3	1	1,0632	-0,05	1,0000	0,01	0,09
18							

Teilnehmer	Prüfgröße		t	Abweichung vom Soll ist		Ausreissertest	
	Steigung	Ordinaten- abschnitt		Steigung	Ordinaten- abschnitt	Steigung	Ordinaten- abschnitt
1							
2	5,89	0,95	2,31	Unterscheidbar	zufällig		
3	0,06	4,21	2,31	zufällig	Unterscheidbar		
4							
5	18,08	0,46	2,31	Unterscheidbar	zufällig		
6	12,41	0,50	2,45	Unterscheidbar	zufällig	Auffällig	
7	2,04	5,02	2,31	zufällig	Unterscheidbar		
8	6,97	2,12	2,31	Unterscheidbar	zufällig		
9	0,27	1,16	2,31	zufällig	zufällig		
10	1,21	0,78	2,31	zufällig	zufällig		
11	1,54	0,21	2,31	zufällig	zufällig		
12	5,48	1,88	2,45	Unterscheidbar	zufällig		
13	4,11	1,14	2,31	Unterscheidbar	zufällig		
14							
15	2,95	1,18	2,31	Unterscheidbar	zufällig		
16	8,03	2,07	2,31	Unterscheidbar	zufällig		
17	12,56	0,57	12,71	zufällig	zufällig		
18							
1,5s_F	0,15	0,54					
Q3/4	1,06	0,20					
Q1/4	0,96	-0,16					

2.4 Querempfindlichkeit nach DIN EN 14662

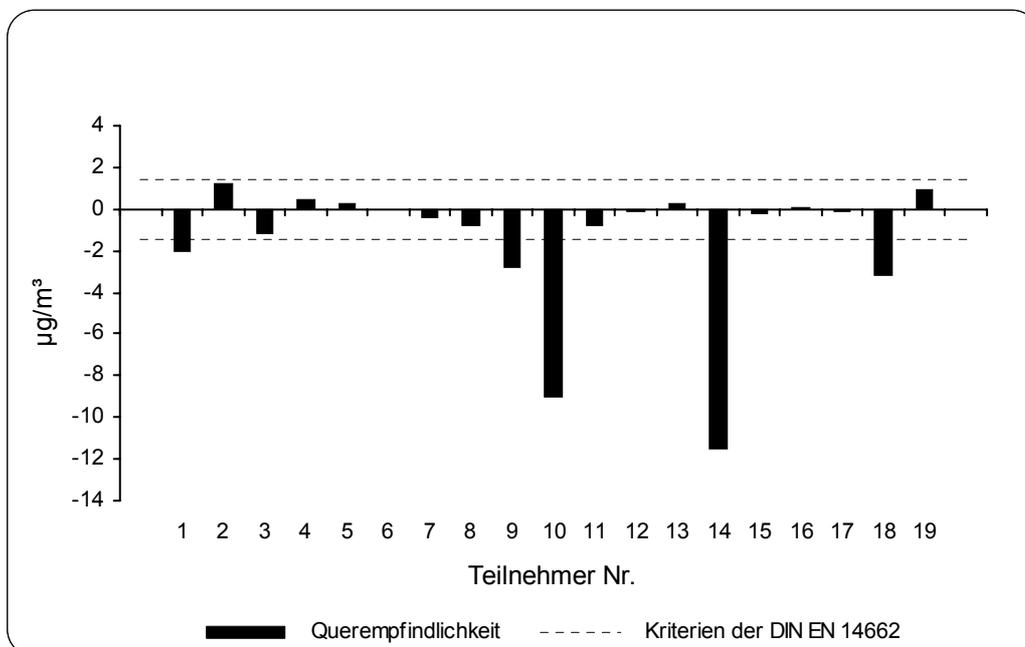
2.4.1 Ozon

TN	ohne Ozon	mit Ozon	Querempfindlichkeiten		Kriterien der DIN EN 14662 erfüllt
	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	ppb	
1	28,3	28,5	0,2	0,1	ja
2	30,1	30,6	0,5	0,2	ja
3	27,3	26,8	-0,5	-0,2	ja
4	26,2	26,9	0,7	0,2	ja
5	29,5	29,6	0,1	0,0	ja
6		28,3			
7	28,6	28,2	-0,4	-0,1	ja
8	28,0	28,1	0,1	0,0	ja
9	29,6	26,5	-3,1	-1,0	nein
10	31,3	21,5	-9,8	-3,0	nein
11	28,5	27,5	-1,0	-0,3	ja
12	27,2	27,8	0,6	0,2	ja
13	27,4	27,2	-0,2	-0,1	ja
14	28,4	28,6	0,2	0,1	ja
15	28,4	27,9	-0,5	-0,2	ja
16	28,6	28,4	-0,2	-0,1	ja
17	29,3	29,1	-0,2	-0,1	ja
18	29,7	29,8	0,1	0,0	ja
19	30,9	30,4	-0,5	-0,2	ja



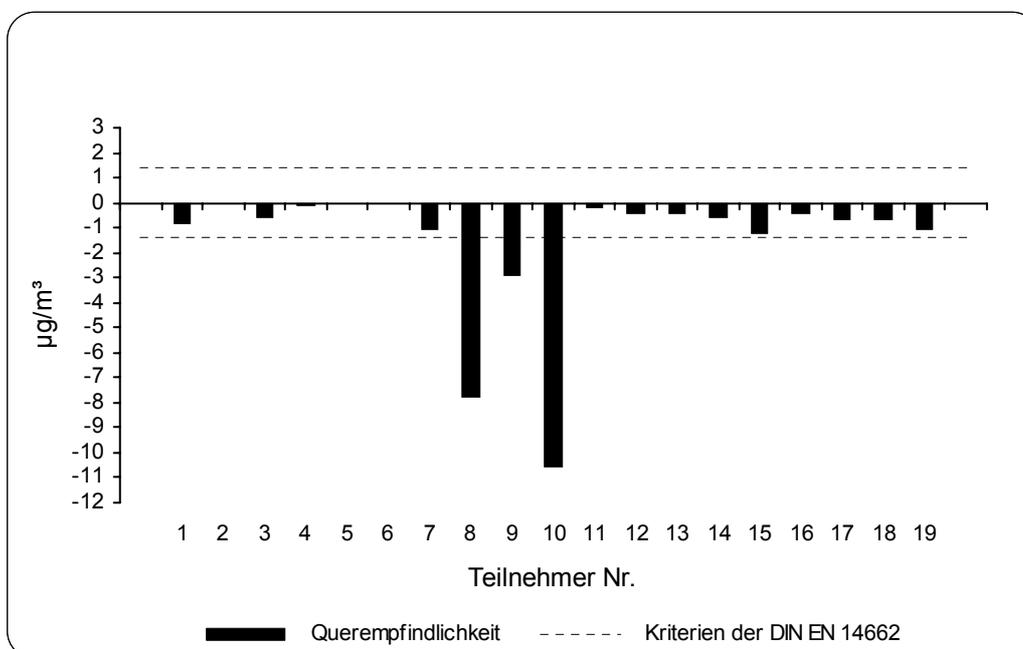
2.4.2 Organische Störkomponenten

TN	ohne Stör [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	mit Stör [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Querempfindlichkeiten		Kriterien der DIN EN 14662 erfüllt
			[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	ppb	
1	28,3	26,3	-2,0	-0,6	nein
2	30,1	31,3	1,2	0,4	ja
3	27,3	26,1	-1,2	-0,4	ja
4	26,2	26,7	0,5	0,2	ja
5	29,5	29,8	0,3	0,1	ja
6		28,3			
7	28,6	28,2	-0,4	-0,1	ja
8	28,0	27,2	-0,8	-0,2	ja
9	29,6	26,8	-2,8	-0,9	nein
10	31,3	22,3	-9,0	-2,8	nein
11	28,5	27,7	-0,8	-0,2	ja
12	27,2	27,1	-0,1	0,0	ja
13	27,4	27,7	0,3	0,1	ja
14	28,4	16,9	-11,5	-3,5	nein
15	28,4	28,2	-0,2	-0,1	ja
16	28,6	28,7	0,1	0,0	ja
17	29,3	29,2	-0,1	0,0	ja
18	29,7	26,5	-3,2	-1,0	nein
19	30,9	31,8	0,9	0,3	ja



2.4.3 Wasserdampf

TN	ohne H ₂ O	mit H ₂ O	Querempfindlichkeiten		Kriterien der DIN EN 14662 erfüllt
	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	ppb	
1	28,3	27,5	-0,8	-0,2	ja
2	30,1	30,1	0,0	0,0	ja
3	27,3	26,7	-0,6	-0,2	ja
4	26,2	26,1	-0,1	0,0	ja
5	29,5	29,5	0,0	0,0	ja
6		28,8			
7	28,6	27,5	-1,1	-0,3	ja
8	28,0	20,2	-7,8	-2,4	nein
9	29,6	26,7	-2,9	-0,9	nein
10	31,3	20,7	-10,6	-3,3	nein
11	28,5	28,3	-0,2	-0,1	ja
12	27,2	26,8	-0,4	-0,1	ja
13	27,4	27,0	-0,4	-0,1	ja
14	28,4	27,8	-0,6	-0,2	ja
15	28,4	27,2	-1,2	-0,4	ja
16	28,6	28,2	-0,4	-0,1	ja
17	29,3	28,6	-0,7	-0,2	ja
18	29,7	29,0	-0,7	-0,2	ja
19	30,9	29,8	-1,1	-0,3	ja



2.5 Ermittlung der Sollkonzentration und der Messunsicherheit

Die Schätzung der Messunsicherheit soll hier exemplarisch anhand der Prüfgaskonzentration 1 erläutert werden. Die Unsicherheiten der anderen Prüfgase wurden analog ermittelt. Die kombinierte Unsicherheit des Referenzwertes wird gemäß dem Leitfaden zur Unsicherheit beim Messen bestimmt.

Zunächst wurden alle Einflussgrößen der Messunsicherheit ermittelt und die Eingangsgrößen in einer geeigneten Modellgleichung zur Berechnung der Konzentration verknüpft. Die Unsicherheiten der Eingangsgrößen wurde entweder experimentell (GUM-Methode A) oder durch geeignete Expertenschätzung (GUM-Methode B) ermittelt. Die Unsicherheitsbeiträge sowie die kombinierte Unsicherheit des Referenzwertes wurden mit dem Programm GUM-Workbench berechnet.

Als Prüfgasquelle wurden Diffusionsdosierer nach ISO 6145 Blatt 8 bzw. VDI 2100 Blatt 4 eingesetzt. Die Konzentrationen errechnen sich aus den Massenverlusten der Substanzen, die monatlich ermittelt wurden, und den anliegenden Verdünnungsgasströmungen. Die Messunsicherheiten wurden mit der GUM-Workbench aus den Einzelbeiträgen berechnet.

Als Beispiel ist hier die Berechnung von Prüfgas PG1 ausgegeben.

Modell Gleichung:

$$\beta_{PG B} = (V_{PGKonz} / V_G * \beta_{PGKonz B});$$

$$\beta_{PG T} = (V_{PGKonz} / V_G * \beta_{PGKonz T});$$

$$\beta_{PG EB} = (V_{PGKonz} / V_G * \beta_{PGKonz EB});$$

$$\beta_{PG mX} = (V_{PGKonz} / V_G * \beta_{PGKonz mX});$$

$$\beta_{PG OX} = (V_{PGKonz} / V_G * \beta_{PGKonz OX});$$

Liste der Größen:

Größe	Einheit	Definition
$\beta_{PG B}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	Konzentration Prüfgas Benzol
V_{PGKonz}	Nml/min	Prüfgasvolumenstrom
V_G	Nl/min	Grundgasvolumenstrom
$\beta_{PGKonz B}$	mg/m^3 (T=20)	Konzentration Prüfgaskonzentrat Benzol
$\beta_{PG T}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	Konzentration Prüfgas Toluol
$\beta_{PGKonz T}$	mg/m^3 (T=20)	Konzentration Prüfgaskonzentrat Toluol
$\beta_{PG EB}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	Konzentration Prüfgas Ethylbenzol
$\beta_{PGKonz EB}$	mg/m^3 (T=20)	Konzentration Prüfgaskonzentrat Ethylbenzol
$\beta_{PG mX}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	Konzentration Prüfgas m-Xylol

Größe	Einheit	Definition
$\beta_{\text{PGKonz mX}}$	mg/m ³ (T=20)	Konzentration Prüfgaskonzentrat m-Xylol
β_{PGOX}	µg/m ³ (T=20)	Konzentration Prüfgas o-Xylol
β_{PGKonzOX}	mg/m ³ (T=20)	Konzentration Prüfgaskonzentrat o-Xylol

V_{PGKonz}:

Typ B Rechteckverteilung

Wert: 45.49 Nml/min

Halbbreite der Grenzen: 0.5 Nml/min

Der Prüfgasvolumenstrom wurde mit dem Massenflussregler RV_{MFC}15 dosiert. Die Strömung wurde mit dem DKD-zertifiziertem BROOKS-Meter bestimmt. (MESS-ID: 617). Die Messunsicherheit wurde hier auf +/- 0,5 Nml/min mit einer Rechteckverteilung angesetzt um etwaige Langzeitschwankungen des MFC's zu berücksichtigen. Die erw. Messunsicherheit (95%) des BROOKS-Meters beträgt bei dieser Strömung 0,08ml/min.

V_G:

Typ B Normalverteilung

Wert: 97.756 Nl/min

Erweiterte Messunsicherheit: 0.6 Nl/min

Erweiterungsfaktor: 1

Grundgas gemessen mit DKD-zertifizierte Gasuhr BGZ₈. Messung vom 14.11.05 12:06 Die Standardabweichung dieser Messungen beträgt 0,135 Nl/min. Die erw. Messunsicherheit wird hier mit 0,6 Nl/min höher eingeschätzt weil mit einer Kalibrierung über 2 Stunden nicht alle Einflussgrößen erfasst werden können. Die erw. Messunsicherheit der Gasuhr ist mit 0,3% zertifiziert.

β_{PGKonzB}:

Import

Dateiname: ..\..\..\..\Programme\GUM Workbench

Pro\Budgets\Breuer\DiffDos2_11.05.smu

Größe: β_{nBenzol}

Konzentration des Diffusionsdosierers DIFFDOS₂ wurde durch monatliche Wägungen und Strömungsmessungen ermittelt. Die Messunsicherheit ist mit Stand 5.1.06 mit der GUM-Workbench berechnet worden.

β_{PGKonzT}:

Import

Dateiname: ..\..\..\..\Programme\GUM Workbench

Pro\Budgets\Breuer\DiffDos2_11.05.smu

Größe: β_{nToluol}

Konzentration des Diffusionsdosierers DIFFDOS₂ wurde durch monatliche Wägungen und Strömungsmessungen ermittelt. Die Messunsicherheit ist mit Stand 5.1.06 mit der GUM-Workbench berechnet worden.

$\beta_{PGKonzEB}$:

Import

Dateiname: ..\..\..\..\Programme\GUM Workbench

Pro\Budgets\Breuer\DiffDos2_11.05.smu

Größe: β_{nEB}

Konzentration des Diffusionsdosierers DIFFDOS₂ wurde durch monatliche Wägungen und Strömungsmessungen ermittelt. Die Messunsicherheit ist mit Stand 5.1.06 mit der GUM-Workbench berechnet worden.

$\beta_{PGKonzmX}$:

Import

Dateiname: ..\..\..\..\Programme\GUM Workbench

Pro\Budgets\Breuer\DiffDos2_11.05.smu

Größe: β_{nmX}

Konzentration des Diffusionsdosierers DIFFDOS₂ wurde durch monatliche Wägungen und Strömungsmessungen ermittelt. Die Messunsicherheit ist mit Stand 5.1.06 mit der GUM-Workbench berechnet worden.

$\beta_{PGKonzoX}$:

Import

Dateiname: ..\..\..\..\Programme\GUM Workbench

Pro\Budgets\Breuer\DiffDos2_11.05.smu

Größe: β_{noX}

Konzentration des Diffusionsdosierers DIFFDOS₂ wurde durch monatliche Wägungen und Strömungsmessungen ermittelt. Die Messunsicherheit ist mit Stand 5.1.06 mit der GUM-Workbench berechnet worden.

Messunsicherheits-Budgets:

β_{PGB} :

Konzentration Prüfgas Benzol

Größe	Wert	Standard-unsicherheit	Freiheitsgrad	Verteilung	Sensitivitätskoeffizient	Unsicherheitsbeitrag	Index
V_{PGKonz}	45.490 Nml/min	0.289 Nml/min	∞	Rechteck	0.029	$8.4 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	25.7 %
V_G	97.756 Nl/min	0.600 Nl/min	50	Normal	-0.014	$-8.1 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	24.0 %
$\beta_{PGKonzB}$	2.8496 mg/m ³ (T=20)	0.0253 mg/m ³ (T=20)	15		0.47	0.012 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	50.3 %
β_{PGB}	1.3261 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	0.0166 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	55				

β_{PGT} :

Konzentration Prüfgas Toluol

Größe	Wert	Standard-unsicherheit	Freiheitsgrad	Verteilung	Sensitivitätskoeffizient	Unsicherheitsbeitrag	Index
V_{PGKonz}	45.490 Nml/min	0.289 Nml/min	∞	Rechteck	0.038	$0.011 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	29.2 %
V_G	97.756 NI/min	0.600 NI/min	50	Normal	-0.018	$-0.011 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	27.3 %
$\beta_{PGKonzT}$	$3.6966 \text{ mg}/\text{m}^3$ (T=20)	$0.0287 \text{ mg}/\text{m}^3$ (T=20)	11		0.47	$0.013 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	43.6 %
β_{PGT}	$1.7202 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	$0.0202 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	53				

 β_{PGEb} :

Konzentration Prüfgas Ethylbenzol

Größe	Wert	Standard-unsicherheit	Freiheitsgrad	Verteilung	Sensitivitätskoeffizient	Unsicherheitsbeitrag	Index
V_{PGKonz}	45.490 Nml/min	0.289 Nml/min	∞	Rechteck	0.034	$9.9 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	23.4 %
V_G	97.756 NI/min	0.600 NI/min	50	Normal	-0.016	$-9.6 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	21.9 %
$\beta_{PGKonzEB}$	$3.3654 \text{ mg}/\text{m}^3$ (T=20)	$0.0326 \text{ mg}/\text{m}^3$ (T=20)	16		0.47	$0.015 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	54.7 %
β_{PGEb}	$1.5661 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	$0.0205 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	50				

 β_{PGmX} :

Konzentration Prüfgas m-Xylol

Größe	Wert	Standard-unsicherheit	Freiheitsgrad	Verteilung	Sensitivitätskoeffizient	Unsicherheitsbeitrag	Index
V_{PGKonz}	45.490 Nml/min	0.289 Nml/min	∞	Rechteck	0.023	$6.6 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	23.0 %
V_G	97.756 NI/min	0.600 NI/min	50	Normal	-0.011	$-6.3 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	21.5 %
$\beta_{PGKonzmX}$	$2.2196 \text{ mg}/\text{m}^3$ (T=20)	$0.0219 \text{ mg}/\text{m}^3$ (T=20)	15		0.47	$0.010 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	55.5 %
β_{PGmX}	$1.0329 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	$0.0137 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	46				

β_{PGOX} :

Konzentration Prüfgas o-Xylol

Größe	Wert	Standard-unsicherheit	Freiheitsgrad	Verteilung	Sensitivitätskoeffizient	Unsicherheitsbeitrag	Index
V_{PGKonz}	45.490 Nml/min	0.289 Nml/min	∞	Rechteck	0.030	$8.8 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	15.5 %
V_G	97.756 Nl/min	0.600 Nl/min	50	Normal	-0.014	$-8.5 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	14.5 %
$\beta_{PGKonzOX}$	2.9712 mg/m ³ (T=20)	0.0401 mg/m ³ (T=20)	11		0.47	0.019 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	70.0 %
β_{PGOX}	1.3826 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	0.0223 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	22				

Ergebnisse:

Größe	Wert	Erw.-Messunsicherheit	Erweiterungsfaktor	Überdeckungswahrscheinlichkeit
β_{PGB}	1.326 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	0.033 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	2.0	95% (t-Tabelle 95.45%)
β_{PGT}	1.720 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	0.040 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	2.0	95% (t-Tabelle 95.45%)
β_{PGEb}	1.566 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	0.041 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	2.0	95% (t-Tabelle 95.45%)
β_{PGmX}	1.033 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	0.028 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	2.1	95% (t-Tabelle 95.45%)
β_{PGOX}	1.383 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	0.047 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (T=20)	2.1	95% (t-Tabelle 95.45%)

Die zulässige Unsicherheit eines Teilnehmermesswertes erfolgt in Anlehnung an die Durchführungsbestimmung für Messstellen im Sinne des § 26 BImSchG. Die Unsicherheit $U_{Vorgabe}$ setzt sich zusammen aus der Unsicherheit des Referenzwertes und der zulässigen Unsicherheit des Teilnehmermesswertes U_{Lab} , bzw. in der Nähe des Nullpunktes der Unsicherheit des Nullpunktes U_0 .

Die zulässige Unsicherheit U_{lab} des Teilnehmermesswertes leitet sich von den Qualitätszielen der EU-Tocherrichtlinien ab. Sie beträgt für die Komponente Benzol 12,5% des Sollwertes. Dies entspricht der Hälfte der Präzisionsvorgabe der EU-Tochterrichtlinie.

Für Messungen in der Nähe des Nullpunktes wird die Unsicherheit als beste Schätzung angenommen mit:

Komponente	U_0
Benzol	0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Die erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes wird berechnet nach für $U_{lab} > U_0$

$$U_{Vorgabe} = \sqrt{U_{ref}^2 + U_{lab}^2}$$

und für $U_{lab} \leq U_0$

$$U_{Vorgabe} = \sqrt{U_{ref}^2 + U_0^2}$$

Die zulässige Standardunsicherheit des Teilnehmermesswertes beträgt dann:

$$\sigma = U_{Vorgabe} / 2$$

3 Anhang

3.1 Linearitätsprüfung Benzol - Residuenplot Benzol

