



# PM<sub>2,5</sub>-Vergleichsmessungen der deutschen Bundesländer im Rahmen der STIMES-Arbeitsgruppe

LANUV-Fachbericht 26





#### **IMPRESSUM**

Herausgeber Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW)

Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen

Telefon 02361 305-0, Telefax 02361 305-3215, E-Mail: poststelle@lanuv.nrw.de

und

Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG)

Rheingaustraße 186, 65203 Wiesbaden

Telefon 0611 6939-0, Telefax 0611 6939-555, www.hlug.de

Verfasserinnen und

Verfasser

Dr. Ulrich Pfeffer<sup>1</sup>, Thorsten Zang<sup>1</sup>, Dr. Reinhold Beier<sup>1</sup>, Wilma Travnicek Pagaimo<sup>2</sup>, Gerhard Köhler<sup>3</sup>, Dr. Andreas Hainsch<sup>4</sup>, Dr. Thomas Draheim<sup>5</sup>, Dr. Heike Kaupp<sup>6</sup>,

Michaela Preuß<sup>6</sup>, Ernst Ulrich<sup>6</sup>, Dr. Stefan Jacobi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>LANUV NRW; <sup>2</sup>HLUG; <sup>3</sup>Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume, Itzehoe; <sup>4</sup>Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim, Zentrale Unterstützungsstelle Luftreinhaltung und Gefahrstoffe; <sup>5</sup>Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern, Güstrow;

<sup>6</sup> Senatsverwaltung für Gesundheit, Umwelt und Verbraucherschutz, Berlin

Redaktion Dr. Ulrich Pfeffer (LANUV NRW)

Fotos HLUG Wiesbaden, Titelfoto: Messfeld beim HLUG Wiesbaden

ISSN 1864-3930 LANUV-Fachberichte

Informations-

dienste:

Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und

Verbraucherschutz unter • www.lanuv.nrw.de

Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im • WDR-Videotext Tafeln 177 bis 179

Bereitschaftsdienst:

Nachrichtenbereitschaftszentrale des LANUV NRW

(24-Std.-Dienst): Telefon 0201 714488

Nachdruck – auch auszugsweise – ist nur unter Quellenangaben und Überlassung von

Belegexemplaren nach vorheriger Zustimmung des Herausgebers gestattet.

Die Verwendung für Werbezwecke ist grundsätzlich untersagt.

# Inhaltsverzeichnis

1		Zusan	nmenfassung/Abstract	5
2		Einfüh	rung und Motivation	9
3		Versu	chsdesign – Aufbau des Messfeldes - Messverfahren	11
	3.1	Stand	ort Wiesbaden	11
	3.2	Anord	nung der Geräte	14
	3.3	Messy	verfahrenverfahren	17
4		Techr	ische Durchführung und Qualitätssicherung	19
5		Metec	rologische Verhältnisse	20
6		Festle	gung der Referenzwerte	23
7		Auswe	ertung der Ergebnisse	25
	7.1	Metho	dik der Unsicherheitsanalyse	25
	7.2	Ergeb	nisse der Unsicherheitsanalyse	35
	7.2	1 Üb	ersicht	35
	7.2	2 Wa	lld Regression und Explorative Regression	37
	7.2	3 Ha	uptachsen-Regression und Einfache Lineare Regression	38
	7.2	4 Au	swertung nach DIN ISO 20988	39
	7.3	Auswe	ertungen nach dem EU-Leitfaden zur Aquivalenzprüfung	40
	7.4	Sonde	erauswertungen	44
	7.4	1 Sta	ubinhaltsstoffe/lonen	44
	7.4		nditionierung von Quarzfaserfiltern für die Probenahme	
			dem Sequential S5	
	7.4	3 Ve	gleich von Einzelwägungen und Doppelwägungen	50
	7.4	4 Fel	dblindwerte	52
			rgleich von Einzelfilterbetrieb und Wechslerbetrieb	
	7.4	6 Ve	gleich von Filtermaterialien	55
	7.4		1-Maßnahmen	
8			ssion und Zusammenfassung	
9			nge	
	9.1	Tabell	en der Messergebnisse	69
	9.2	Zusan	nmenfassung der Kenngrößen aus der Auswertung	
			dem EU-Leitfaden zur Äquivalenzprüfung	
	9.2		kontinuierliche Verfahren	
	9.2		ntinuierliche Messgeräte	
	9.3		ertung zur Ermittlung der Messunsicherheit	
	9.4		uendiagramme der Filteruntersuchungen	
	9.5	•	en zu den Probenahmeköpfen	
			lwerte	
			mmdaten der Teilnehmer	
	9.5		messungen Teilnehmer	
	9.6	•	eder der Arbeitsgruppe	
1(	)	Litera	urangaben	134

eamt für Natur I Imv	 	

PM<sub>2.5</sub>-Vergleichsmessungen der deutschen Bundesländer

# 1 Zusammenfassung/Abstract

# Zusammenfassung

Unter Federführung des Nationalen Referenzlabors LANUV NRW wurde in Wiesbaden auf dem Gelände des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie (HLUG) in den Jahren 2008/2009 ein achtmonatiger Feldversuch mit gravimetrischen und verschiedenen kontinuierlich arbeitenden PM<sub>2,5</sub>-Messverfahren durchgeführt. Hauptziel der Untersuchungen war die Ermittlung der Datenqualität der in den Ländern eingesetzten gravimetrischen Messverfahren. Darüber hinaus sollten Informationen über kontinuierlich nach verschiedenen Messprinzipien arbeitende Geräte gewonnen werden.

Die PM<sub>2,5</sub>-Vergleichsmessungen wurden mit insgesamt 28 Staubmessgeräten durchgeführt, davon 19 gravimetrische Sammler (low und high volume, Einzelfiltergeräte, Filterwechsler) und 9 automatische Geräte (TEOM FDMS, SHARP Monitor, FH62 IR, optische Geräte). Die Vergleichsmessungen dauerten 8 Monate vom 1. Juli 2008 bis 2. März 2009.

Als Referenzwerte für alle Auswertungen dienten die gemittelten Daten zweier SEQ 47/50-Geräte, die streng nach den Vorgaben der Norm DIN EN 14907 vom LANUV NRW und dem HLUG betrieben wurden. Die Standardunsicherheit der Referenzwerte betrug 0,5 µg/m³.

Auswertungen von Versuchsergebnissen der hier diskutierten Art basieren in der Regel auf Regressionsmodellen. Am bekanntesten ist die sog. Einfache Lineare Regression, wie sie z.B. auch in kommerzieller Software wie Microsoft Excel® benutzt wird. Vorliegend finden neben der Einfachen Linearen Regression verschiedene andere Regressionsmodelle Anwendung, um Fehlschätzungen durch Unsicherheiten in beiden Variablen und Ausreißer in den Daten zu vermeiden. Dies beinhaltet auch die mathematischen Ansätze der internationalen Norm DIN EN ISO 20988. Die Validität der Ergebnisse der durchgeführten Regressionsrechnungen wird anhand statistischer Kriterien bewertet.

Zentraler Punkt aller Auswertungen der Vergleichsmessungen ist die Frage, ob Messverfahren, die nicht dem Referenzverfahren nach DIN EN 14907 entsprechen, als äquivalent, d.h. gleichwertig zum Referenzverfahren im Sinne des Anhangs VI B der Richtlinie 2008/50/EG anzusehen sind. Zur Prüfung dieser Frage war im Jahr 2005 ein Leitfaden publiziert worden, der von einer europaweiten Arbeitsgruppe erstellt worden war. Eine aktualisierte, überarbeitete Fassung wurde im Januar 2010 von der EU-Kommission veröffentlicht. Sowohl die EU-Kommission wie auch das Netzwerk der nationalen Referenzlaboratorien der EU (AQUILA) empfehlen dringend die Anwendung dieses Leitfadens, um eine EU-weit einheitliche Bewertung von Messverfahren sicher zu stellen. Der Leitfaden basiert mathematisch auf der sog. orthogonalen Regression.

Die ermittelten Messunsicherheiten der HighVol-Sammler (Typ Digitel DHA-80) und der LowVol-Sammler (Typ LVS bzw. SEQ) unterscheiden sich nicht prinzipiell voneinander. Bei den nicht kalibrierten Daten liegt die niedrigste, erweiterte Messunsicherheit bei ca. 7 %. Mehrere Teilnehmer erreichen Werte im Bereich von ca. 9 bis 15 %, eine weitere Gruppe

Werte von rund 20 % bis 25 %. Drei Geräte haben das Datenqualitätsziel der EU-Richtlinie 2008/50/EG in Höhe von 25 % - zum Teil deutlich - überschritten. In zweien dieser drei Fälle lag die Ursache in der Verwendung ungeeigneter Filtermaterialien bzw. einer nicht sachgerechten Korrektur von Feldblindwerten. Nach Aussonderung der mit ungeeigneten Filtern erhobenen Daten und Weglassen der unpassenden Blindwertkorrektur konnte die geforderte Messunsicherheit klar eingehalten werden.

In den meisten Fällen kann die 95%-Messunsicherheit durch eine Kalibrierung mithilfe der Algorithmen des EU-Äquivalenztests verbessert werden. Dies gilt aber nicht in allen Fällen.

Auch für die kontinuierlichen Messgeräte sind viele sehr zufrieden stellende Ergebnisse zu verzeichnen. Drei Geräte (TEOM FDMS, SHARP) haben ohne Kalibrierung 95%-Messunsicherheiten von weniger als 20 % erzielt. Durch eine Kalibrierung werden bei den beiden TEOM FDMS sogar Werte um 11 % erreicht. Verschiedene weitere Kandidaten weisen erweiterte Unsicherheiten im Bereich von 20 bis 25 % auf (SHARP, ein FH62 IR mit messnetzspezifischem Kalibrierfaktor). Ein Gerät nach dem Prinzip der Streulichtmessung kann das Datenqualitätsziel mit einer Unsicherheit von 24,6 % gerade einhalten; ein anderes nach diesem Verfahren arbeitendes Gerät erreicht ohne Kalibrierung nur eine Messunsicherheit von 57 %. Eine Kalibrierung kann diesen Wert auf 30 % senken – was immer noch deutlich über den zulässigen 25 % liegt. Der gleiche Wert - 30 % - ergibt sich bei Verwendung eines messnetzspezifischen Kalibrierfaktors.

Entsprechend den Anforderungen der Norm DIN EN 14907 für das PM<sub>2,5</sub>-Referenzverfahren müssen alle leeren und belegten Filter jeweils zweimal gewogen werden, was insbesondere in größeren Messnetzen einen beträchtlichen Arbeitsaufwand bedeutet, zumal die gleiche Anforderung bei PM<sub>10</sub> besteht. Anhand von 2255 Datensätzen aus insgesamt 14 verschiedenen Länderlaboratorien konnte eindrucksvoll belegt werden, dass in erfahrenen und sorgfältig arbeitenden Laboratorien die Zweitwägung auf stichprobenartige Kontrollen beschränkt werden kann. Der Verzicht auf die zweite Wägung liefert unter günstigen Bedingungen nur einen Beitrag von etwa 2 % zur erweiterten Messunsicherheit des gesamten Verfahrens.

#### **Abstract**

Under the lead of the German Reference Laboratory LANUV NRW a field measurement campaign was performed in Wiesbaden in the years 2008/2009 over eight months in order to compare gravimetric and continuous monitoring methods for PM<sub>2.5</sub>. The main objective was the evaluation of data quality of gravimetric methods used in German networks. In addition, information should be gathered about continuous methods based on different principles.

28 PM<sub>2.5</sub> monitors joined the measurement campaign. These were 19 gravimetric devices (low and high volume, single filter instruments, sequential samplers) and 9 automatic monitors (TEOM FDMS, SHARP Monitor, FH62 IR, optical devices). The measurements lasted 8 months from July, 1<sup>st</sup>, 2008 until March 2<sup>nd</sup>, 2009.

Averaged values of two SEQ 47/50 samplers operated strictly following EN 14907 by LANUV NRW and HLUG were taken as reference values. The standard uncertainty of these reference values is  $0.5 \,\mu\text{g/m}^3$ .

Evaluations of measurement as discussed in this report are often based on regression models. Very common is the simple linear regression model as used also in commercial software like Microsoft Excel<sup>®</sup>. In this report, further models were applied in order to avoid inappropriate results due to outliers and uncertainties in both variables. These models include the mathematical approaches of the international standard EN ISO 20988. The validity of the results was tested using statistical criteria.

It is a central point of all evaluations of this inter-comparison campaign to decide whether a monitoring method which does not meet the EN 14907 standard is equivalent to the reference method as intended by Annex VI B of Directive 2008/60/EC. In 2005, the European Commission published a guidance document on demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods; an update was issued in January 2010. The European Commission as well as the network of national reference laboratories for air quality (AQUILA) strongly recommend the application of this guide in order to achieve an harmonised assessment of equivalence throughout the EU.

Expanded uncertainties of high volume samplers (Digitel DHA-80) and low volume samplers (LVS, SEQ) were found not to be generally different. For uncalibrated data the lowest values of expanded uncertainties are about 7 %. Other participants reached values in the range from 9 to 15 %, others again found values of about 20 % to 25 %. Three samplers exceeded the data quality objective of 25 % of Directive 2008/50/EC, partly clearly. In two of three cases these results were due to the use of unsuitable filter material or an inappropriate correction of field blanks. After discarding these values the data quality objective could clearly be met. In some but not all cases the expanded uncertainties could be lowered by a calibration using the algorithms of the European equivalence test procedure.

Also for automated monitoring systems (AMS) good results could be achieved. The expanded uncertainties for three monitors (TEOM FDMS, SHARP) were found to be below 20 %. Uncertainties of calibrated data of two TEOM FDMS were lowered to 11 %. Other AMS showed uncertainties of 20 % to 25 % (SHARP, FH62 IR with network calibration factor). One AMS using light scattering could scantly meet the data quality objective with 24.6 %; another AMS based on the same principle only reached an expanded uncertainty of 57 %. This value could be lowered by a calibration to 30 % which is also clearly above the allowed value of 25 %. The same value - 30 % - was found using a network specific calibration factor.

According to the standard EN 14907 all blank filters and loaded filters have to be weighed twice which implies a considerable work load especially for large networks bearing in mind that the same procedure applies for all  $PM_{10}$  measurements as well. Using 2255 data sets from 14 different laboratories it could be impressively demonstrated that experienced and very carefully working networks can restrict the second weighing to random checks. Under favourable conditions the abandonment of the second weighing contributes only about 2 % to the total uncertainty budget.

eamt für Natur I Imv	 	

PM<sub>2.5</sub>-Vergleichsmessungen der deutschen Bundesländer

# 2 Einführung und Motivation

Grenzwert Stufe 1

Indikativer Grenzwert Stufe 2

Mit dem Erscheinen der neuen "Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft in Europa" [1] erlangte die Überwachung der PM<sub>2,5</sub>-Fraktion des Schwebstaubs in den Mitgliedstaaten der Europäischen Gemeinschaft besondere Bedeutung. So wurden auch Ziel- bzw. Grenzwerte sowie ein sog. nationales Ziel für die Reduzierung der Exposition eingeführt. Die Mindestanforderungen für die Datenqualitätsziele zur Beurteilung der Immissionssituation wurden ebenfalls fixiert. Als Referenzverfahren wurde die Partikelsammlung auf Filtern für festgelegte Sammler-Typen mit PM<sub>2,5</sub>-Probenahmekopf und die anschließende gravimetrische Bestimmung der Partikelmasse im Labor gemäß der Norm DIN EN 14907 [2] vorgegeben. Gleichwertige Messverfahren können auch zur Anwendung kommen.

Art	Wert	Einzuhalten ab
Verpflichtung in Bezug auf die	20 μg/m³	2015
Expositionskonzentration (AEI)		(Mittelwerte über die Jahre 2013 bis 2015)
Zielwert	25 μg/m³	1.01.2010

**Tab. 2.1:** PM<sub>2.5</sub>-Beurteilungsmaßstäbe (siehe Anhang XIV in [1])

Der sogenannte "indikative Grenzwert Stufe 2" steht unter dem Vorbehalt einer Überarbeitung der EU-Richtlinie, die für 2013 vorgesehen ist. Erst im Lichte dieser Überarbeitung wird über eine mögliche Absenkung des Grenzwerts für  $PM_{2,5}$  zu entscheiden sein. Dementsprechend tritt keine "automatische" Grenzwertänderung in 2020 in Kraft.

25 μg/m<sup>3</sup>

20 μg/m<sup>3</sup>

1.01.2015

1.01.2020

Die angegebenen Ziel- und Grenzwerte sind Mittelwerte über ein Kalenderjahr. Für ortsfeste Messungen gilt eine Mindestdatenerfassung von 90 %. Die maximale Messunsicherheit für Einzelmessungen beträgt 25 % bei einem Vertrauensbereich von 95 %.

Die messtechnischen Anforderungen der Norm DIN EN 14907 zur Messung von  $PM_{2,5}$  sind erheblich detaillierter als die Vorschriften der (fachlich überholten) Norm DIN EN 12341 zur Messung von  $PM_{10}$ . Neben umfangreichen Ausführungen zur Qualitätssicherung sind auch Angaben zur Messunsicherheit enthalten. Sie machen deutlich, dass bei Anwendung des Referenzverfahrens die EU-Datenqualitätsziele klar einhaltbar sein sollten.

Obwohl nach der Richtlinie 2008/50/EG eine zeitnahe Information der Öffentlichkeit für PM<sub>2,5</sub> nicht gefordert wird (wie dies bei PM<sub>10</sub> der Fall ist), so werden doch aus verschiedenen Gründen verbreitet kontinuierlich arbeitende Geräte zur Messung von PM<sub>2,5</sub> eingesetzt (z. B. TEOM, TEOM FDMS, SHARP Monitor, FH62 IR, optische Geräte). Von der PM<sub>10</sub>-Messung ist seit Jahren bekannt, dass alle automatisierten Messverfahren über Vergleichmessungen mit dem Referenzverfahren kalibriert werden müssen, um gleichwertige Ergebnisse liefern zu

können. Dies gilt in noch höherem Maße für  $PM_{2,5}$ : Zum einen sind die  $PM_{2,5}$ -Konzentrationen niedriger als die PM10-Werte (in der Regel beträgt der  $PM_{2,5}$ -Anteil am  $PM_{10}$ -Staub im Mittel rund 60-80 %), zum anderen spielen flüchtige Staubbestandteile, die die Messung besonders erschweren, eine größere Rolle.

Hinzu kommt, dass mit Einführung des "Indikators für die durchschnittliche Exposition (AEI) für  $PM_{2.5}$  in der Richtlinie 2008/50/EG eine besondere, messtechnische Herausforderung entstanden ist, da hier über einen langen Zeitraum von zehn Jahren ggf. nur geringe Veränderungen der mittleren  $PM_{2.5}$ -Belastung verlässlich zu erfassen und zu beurteilen sind [3].

Im Bereich gasförmiger Luftschadstoffe haben sich seit fast 30 Jahren Ringversuche als ein wichtiges Instrument zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle bewährt [4], zum Beispiel die sog. STIMES-Ringversuche für die Messnetze in Deutschland (siehe z.B. [5]). Da sich vergleichbare Experimente an einer zentralen Dosieranlage für Partikel nicht realisieren lassen, bleibt hier nur die Möglichkeit, Vergleichsmessungen im Feld durchzuführen. Erstmalig wurde ein solcher Versuch seitens der Immissionsmessnetze in Deutschland im Jahr 2003 in Wiesbaden für PM<sub>10</sub> realisiert [6] [7]. Auch grenzüberschreitend wurden derartige Vergleichsmessungen bereits durchgeführt [8] [9].

Gerade die guten Erfahrungen des Projektes in Wiesbaden im Jahr 2003 sollten nun genutzt werden, um auch für die Komponente  $PM_{2.5}$  belastbare Informationen über die Messqualität in den deutschen Messnetzen zu gewinnen.

Da gerade im Jahr 2008 europaweit erhebliche, technische Probleme mit Geräten bestimmter Hersteller aufgetreten sind, die zum Beispiel in NRW zum Ausfall kompletter Messreihen führten, sind die Ergebnisse der hier vorgestellten Vergleichsmessungen von besonderem Interesse.

# 3 Versuchsdesign – Aufbau des Messfeldes- Messverfahren

# 3.1 Standort Wiesbaden

Die Messungen wurden auf dem Gelände des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie (HLUG, Rheingaustraße 186, Wiesbaden) durchgeführt. Das Messfeld selbst lag auf dem weitläufigen Hof hinter dem Hauptgebäude des HLUG. Das Gelände ist teils Rasenfläche, teils asphaltiert. Der asphaltierte Teil wird als Belegschaftsparkplatz genutzt. Bodenabrieb als Partikelquelle aus dem direkten Umfeld hat an dieser Stelle eine eher untergeordnete Bedeutung. Der Standort liegt am südlichen Stadtrand von Wiesbaden (Rheinufer). Das Gebiet ist durch die benachbarte Nutzung als Industriegebiet und das im direkten Umfeld gelegene Wohngebiet mit ausgeprägtem Kleingewerbe und Handel als städtischer Hintergrund mit leichtem industriellen Einfluss zu charakterisieren.

In östlicher Richtung befindet sich in direkter Nachbarschaft ein größerer Komplex verschiedener chemischer Betriebe. Ungefähr 2 km weiter in östlicher Richtung liegt ein Zementwerk. Die nächstgelegene, mäßig befahrene Straße (DTV: 10.000 – 15.000 Kfz/d) liegt ca. 100 m in südlicher Richtung auf der Vorderseite des Hauptgebäudes des HLUG. Auf dem Gelände stehen vereinzelt höhere Bäume (max. 25 m hoch); der Abstand des Messfeldes zum nächstgelegenen Baum beträgt ca. 30 m. Zur einen Seite des Geländes, in westlicher Richtung, schließt sich im Abstand von ca. 15 m ein Streifen mit strauch- und baumartigem Bewuchs (ca. 20 m breit und 100 m lang) an. Eine direkte Beeinflussung der Staubprobenahme durch die Vegetation konnte bislang nicht festgestellt werden. Der Standort ist bezüglich der Partikelbelastung als überwiegend gering belastet einzustufen.

Die Rechts/Hochwerte des Standortes sind: 344583/554465, die geographische Höhe beträgt 89 m über NN.

Abbildung 3.1 zeigt eine Übersichtskarte der Region Wiesbaden, Abbildung 3.2 die genaue Lage des Versuchsfeldes.

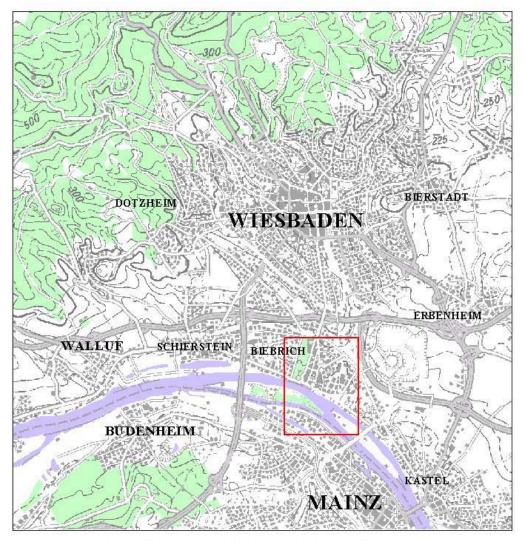
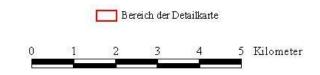


Abb. 3.1: Geographische Lage des Versuchsfeldes, Übersichtskarte der Region Wiesbaden



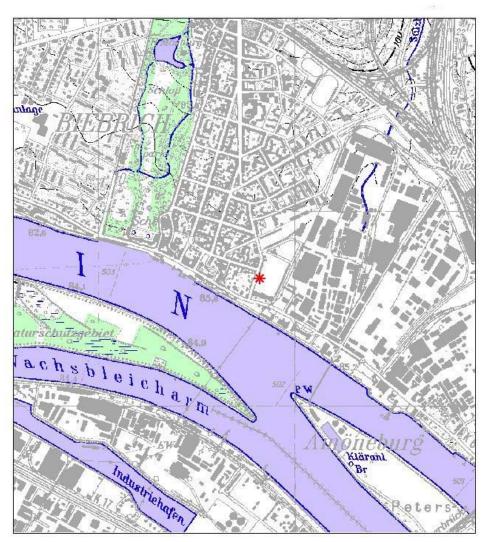
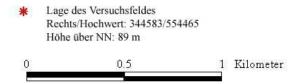


Abb. 3.2: Geographische Lage des Versuchsfeldes, detailierter Lageplan



Kartengrundlage: TK 25 Nr. 5915 des Hessischen Landesvermessungsamtes

# 3.2 Anordnung der Geräte

Das Messfeld wurde auf der Rasenfläche in der Mitte des Geländes aufgebaut. Dort installierten die vierzehn teilnehmenden Bundesländer

- ➤ Baden-Württemberg (BW)
- Bayern (BY)
- > Berlin (BE)
- Brandenburg (BB)
- ➤ Hamburg (HH)
- > Hessen (HE)
- Mecklenburg-Vorpommern (MV)
- Niedersachsen (NI)
- Nordrhein-Westfalen (NW)
- Rheinland-Pfalz (RP)
- > Sachsen (SN)
- Sachsen-Anhalt (ST)
- Schleswig-Holstein (SH)
- ➤ Thüringen (TH)

sowie das Umweltbundesamt (UBA) ihre Staubprobenahmegeräte bzw. Staubmonitore (Abb. 3.3).

Die Messstation stand auf der Asphaltfläche am nördlichen Rand des Messfeldes und wurde zusätzlich von verschiedenen Teilnehmern für den parallelen Betrieb von folgenden Staubmonitoren genutzt:

SHARP (Hessen, Niedersachsen, Berlin) TEOM FDMS (Hamburg, Schleswig-Holstein)

FH62-IR (Thüringen)

An der Messstation wurden auch klassische meteorologische Parameter kontinuierlich gemessen (Windrichtung und -geschwindigkeit, Temperatur, rel. Feuchte, Druck).

#### вв NW SEQ diverse NW DHA-80 (Referenz) (siehe Tab. 3.1) BW UBA DHA-80 DHA-80 BW TH SEQ SEQ Partisol ΗE RP SEQ SEQ Referenz) HH NI DHA-80 DHA-80 BY RP SHARP SEQ SH ΗE DHA-80 SEQ ΜV ΒE SN DHA-80 SEQ SEQ **HLUG-Messstation** SHARP (HE, NI, BE) TEOM FDMS (HH, SH) FH62-IR (TH) Meteorologische Parameter

## Aufbau des Messfeldes

**Abb. 3.3:** Schematischer Aufbau der Vergleichsmessungen: Anordnung der Probenahmegeräte und Monitore auf dem Messfeld und Lage der Messstation

Das Messfeld sowie eine Detailaufnahme der Messstation sind in der folgenden Abbildung 3.4 dargestellt.





Abb. 3.4: Das Messfeld und die Messstation auf dem Gelände des HLUG in Wiesbaden

#### 3.3 Messverfahren

Bei den PM<sub>2,5</sub>-Vergleichsmessungen wurden insgesamt 28 Geräte verwendet: 19 Staubprobenahmegeräte für die gravimetrische Erhebung und 9 kontinuierlich aufzeichnende Staubmonitore.

Zwei SEQ-Geräte wurden in Anlehnung an das Referenzverfahren (beschrieben in DIN EN 14907) betrieben. Sie waren gleichmäßig über das Messfeld verteilt und wurden von den Laboren der Länder Hessen und Nordrhein-Westfalen betreut. Bei diesen Geräten wurden die beaufschlagten Filter zeitnah, das heißt in der Regel am Tag nach der Probenahme, aus den Geräten herausgenommen und im Wägeraum des HLUG unter konstanten Bedingungen (20°C, 50%) bis zur nächsten Wartung der Labore gelagert. Die Proben des Referenzgeräts aus Nordrhein-Westfalen wurden im Rahmen der regelmäßigen Wartungsarbeiten (ca. alle 4 Wochen) abgeholt.

Als LVS kamen Filterwechsler (SEQ der Fa. Leckel, Partisol Plus der Fa. ThermoFisher und Probenahmesysteme (PNS) der Fa. Derenda) zum Einsatz. Im High-Volume-Bereich wurde ausschließlich der Gerätetyp DHA-80 der Fa. Digitel verwendet.

Es wurden auch vier Staubmonitore des Typs SHARP (Fa. ThermoFisher) eingesetzt. Bei diesem Monitor wird die Staubmasse im Wesentlichen mittels Streulichtmessung (Nephelometer) ermittelt. Mit einer zusätzlichen C<sup>14</sup>-Strahler-Detektoreinheit wird das Nephelometersignal rückwirkend kalibriert. Darüber hinaus nahm ein Teilnehmer mit einem Radiometer Typ FH62 I-R (Fa. ThermoFisher) teil. Die Geräte sind mit unterschiedlichen Probenahmeheizungen ausgestattet. Die Kalibrierung und Konfigurierung entspricht den Konditionen der einzelnen Ländermessnetze.

Weiterhin eingesetzt wurden zwei TEOM-FDMS-Geräte, Version C (Fa. ThermoFisher).

Ein Messgerät der Fa. Grimm (EDM 180) war ebenfalls vertreten. Dieses Gerät klassifiziert die Staubpartikel in einer Messkammer durch Laser-Streulichtmessung nach Größe und Anzahl. Das Messgerät ist in der Lage, die Staubfraktionen PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> und PM<sub>1</sub> quasi-zeitgleich zu analysieren. In diesem Bericht werden jedoch ausschließlich die PM<sub>2,5</sub>-Werte betrachtet. Letztlich wurde ein weiteres Streulichtphotometer verwendet, das APM 2 der Firma Derenda.

In Tabelle 3.1 sind alle Teilnehmer mit ihren Geräten aufgelistet.

**Tab. 3.1:** Versuchsteilnehmer und teilnehmende Messsysteme

Teilnehmer	Diskont. Geräte	Anzahl	Standort	Kont. Geräte	Anzahl	Standort
Hessen (HE)	SEQ (+Referenz)	2	Messfeld	SHARP	1	HLUG-Station
Umweltbundes- amt (UBA)	DHA-80	1	Messfeld			
Schleswig-Hol- stein (SH)	DHA-80	1	Messfeld	TEOM FDMS	1	HLUG-Station
Sachsen (SN)	DHA-80	1	Messfeld			
Hamburg (HH)	DHA-80	1	Messfeld	TEOM FDMS	1	HLUG-Station
Mecklenburg- Vorpommern (MV)	SEQ	1	Messfeld			
Berlin (BE)	SEQ	1	Messfeld	SHARP	1	HLUG-Station
Niedersachsen (NI)	DHA-80	1	Messfeld	SHARP	1	HLUG-Station
Brandenburg	SEQ	1	Messfeld	EDM 180	1	Messfeld
(BB)	PNS 3.1-15	1	Messfeld	APM 2	1	Messfeld
Rheinland-Pfalz (RP)	SEQ	2	Messfeld			
Thüringen (TH)	SEQ	1	Messfeld	FH62 IR	1	HLUG-Station
Sachsen-Anhalt (ST)	Partisol Plus	1	Messfeld			
Nordrhein-	SEQ (Referenz)	1	Messfeld			
Westfalen (NW) DHA-80		1	Messfeld			
Baden-Würt-	DHA-80	1	Messfeld			
temberg (BW)	SEQ	1	Messfeld			
Bayern (BY)			Messfeld	SHARP	1	Messfeld

In allen Auswertungen wurden die einzelnen Geräte und Auswertevarianten codiert. Die Codierliste ist für die Teilnehmer separat verfügbar.

# 4 Technische Durchführung und Qualitätssicherung

Die Vergleichsmessung dauerte 8 Monate. Versuchsstart war der 1. Juli 2008, Versuchsende der 2. März 2009. Die Probenahme erfolgte 2-täglich (Probenahme von 00:00 bis 24:00 Uhr MEZ). Die Vor-Ort-Betreuung des Projektes wurde von den Mitarbeitern des HLUG übernommen. Betrieb, Wartung und Kalibrierung der Geräte erfolgten nach den Konditionen der einzelnen Messnetze und wurden von den jeweiligen Messnetzbetreibern selbst vorgenommen. Die Filterwechsel der Referenzsammler führte das HLUG an den messfreien Tagen durch. Mindestens einmal im Monat kamen Kollegen der teilnehmenden Bundesländer nach Wiesbaden, um ihre Geräte zu überprüfen, die notwendigen Wartungs- und Kalibrierarbeiten durchzuführen und die Proben zur Analyse ins jeweilige Labor zu überführen. An jedem Messtag prüften die Mitarbeiter des HLUG, ob die Geräte ordnungsgemäß arbeiteten. Bei Problemen gaben sie den entsprechenden Teilnehmern sogleich Nachricht und leisteten, wenn möglich, Soforthilfe.

Monatlich übermittelten die Teilnehmer ihre Daten an das LANUV NRW. Die gravimetrischen Rohdaten sowie die Ergebnisse der Feldblindwerte wurden ebenfalls zusammengetragen.

# 5 Meteorologische Verhältnisse

Das Jahr 2008 war in Deutschland fast überall markant zu warm und zu trocken, die Sonne schien meist überdurchschnittlich viel gegenüber der klimatologischen Referenzperiode 1961-1990. Das zeigt die Auswertung der Messdaten des DWD (Deutscher Wetterdienst). Die Niederschlagsbilanz für Deutschland belegt, dass 2008 zu trocken war. In Hessen konnten lediglich 89 % im Vergleich zum Referenzzeitraum registriert werden. Auch während des Versuchszeitraumes herrschten außergewöhnliche Witterungsbedingungen.

Die folgenden Tabellen dienen zur Charakterisierung der Witterung. Die meteorologischen Größen Temperatur, atmosphärischer Luftdruck, Windgeschwindigkeit sowie die relative Feuchte wurden an der Messstation am Rand des Messfeldes (siehe Abb. 3.3) gemessen.

**Tab. 5.1:** Monatsmittelwerte sowie der maximale und minimale Tagesmittelwert der meteorologischen Parameter im Versuchszeitraum (01.07.2008 – 8.02.2009), Datenbasis: Tagesmittelwerte, Quelle: HLUG

Monat	Temperatur (°C)	Relative Feuchte ( %)	Luftdruck (hPa)	Windgeschw. (m/s)
Juli	20,5	68,3	1016	1,1
August	19,6	71,7	1015	1,0
September	14,2	75,2	1019	1,2
Oktober	10,3	85,8	1018	0,8
November	7,0	84,4	1015	1,0
Dezember	2,5	85,9	1019	1,2
Januar	-1,3	85,4	1017	1,0
Februar	3,0	80,7	1015	1,2
Max. Tages- mittelwert	26,7	100,0	1037	3,5
Min. Tages- mittelwert	-8,5	53,7	981	0,0

Die Angaben in Tabelle 5.2 wurden an den Stationen Frankfurt/Main (Flughafen) und Geisenheim/Rheingau ermittelt (Quelle: DWD).

**Tab. 5.2:** Angaben zur Charakterisierung der allgemeinen Wetterlage während des Versuchszeitraums (01.07.2008 – 02.03.2009), Stationen Frankfurt/Main (Flughafen) / Geisenheim/Rheingau; Quelle: DWD [10]

Monat	Sommer- tage	Heiße Tage	Frost tage	Eis tage	Nebel tage	Sonnen- schein (h)	Nieder schlag (mm)
Juli	16/16	9/6	-/-	-/-	-/-	217/214	45/64
August	12/12	1/-	-/-	-/-	1/-	177/174	67/56
September	2/2	-/-	-/-	-/-	2/-	121/121	46/27
Oktober	-/-	-/-	-/-	-/-	9/-	75/73	56/42
November	-/-	-/-	9/8	-/-	1/-	31/44	14/24
Dezember	-/-	-/-	18/16	1/2	3/-	51/53	34/34
Januar	-/-	-/-	26/27	11/8	6/9	95/69	35/37
Februar	-/-	-/-	17/15	-/-	1/-	56/55	47/38

Erläuterung: Sommertage (Max. ≥ 25,0°C); Heiße Tage (Max. ≥ 30,0°C); Frosttage (Min. < 0,0°C); Eistage (Max. < 0,0°C); Nebeltage (Sicht < 1000 m)

Der Juli zeichnete sich durch heftige Gewitter aus. Es herrschte große Hitze mit den höchsten Temperaturen des Jahres. Generell waren die Sommermonate wärmer als der langjährige Durchschnitt. Der Herbst war relativ sonnenscheinarm (ca. 13 % weniger als in der Referenzperiode). Der Dezember zeigte sich am Anfang nasskalt mit ergiebigen Schneefällen. Den Traum einer "Weißen Weihnacht" zerstörte ein Warmlufteinbruch kurz vor den Weihnachtsfeiertagen.

Besonders hervorzuheben ist die Witterung im Januar 2009. Polare Kaltluft aus Osteuropa sorgte in der ersten Hälfte des Monats für eine intensive Kältewelle. Es war sonnig und sehr trocken mit strengen Nachtfrösten. Eine Hochdruckwetterlage mit klaren, windschwachen Nächten sowie eine geschlossene Schneedecke bildeten neben der einströmenden Kaltluft zusätzlich gute Voraussetzungen für die eisige Kälte, die sich in der Zeit vom 01. bis 15. Januar in Deutschland einstellte. Die tiefsten Temperaturen herrschten am 07.01.09. Am Messfeld wurde an diesem Tag eine Tiefstemperatur von -12,1°C (Halbstundenmittelwert) gemessen. Es handelte sich um eine ausgeprägte Inversionswetterlage. Während dieser Zeit war die Durchmischung bzw. der Transport in der Atmosphäre offensichtlich stark eingeschränkt und es wurden die höchsten Schwebstaubkonzentrationen des gesamten Versuchszeitraumes gemessen. So wurden mit dem gravimetrischen Messverfahren für die Fraktion  $PM_{2,5}$  Tagesmittelwerte von bis zu 130  $\mu$ g/m³ ermittelt. Der höchste Tagesmittelwert für  $PM_{10}$  betrug in dieser Episode 144  $\mu$ g/m³. Im hessischen Luftmessnetz wurden Spitzenkonzentrationen von 240  $\mu$ g/m³ (1 h-Mittelwert) registriert.

Nach den sehr trockenen Wintermonaten zeichnete sich der Februar 2009 durch eine erhöhte Niederschlagsmenge aus. Am 10.02. zog der Orkan "Quinten" über Deutschland und sorgte für eine nördliche bis nordwestliche Luftströmung mit weiterem Niederschlag. In Folge dessen waren wieder wesentlich niedrigere Staubbelastungen zu verzeichnen.

# 6 Festlegung der Referenzwerte

In Abstimmung mit allen Teilnehmern wurden die Daten zweier SEQ-Geräte zur Bildung der Referenzwerte herangezogen. Diese Geräte wurden streng nach den Regelungen der Norm DIN EN 14907 vom HLUG Wiesbaden und dem LANUV NRW betrieben. Abbildung 6.1 zeigt den gemessenen Konzentrationsverlauf für beide Geräte. Schon diese Darstellung unterstreicht, dass die von den zwei Teilnehmern gemessenen Daten kaum unterscheidbar sind. Besonders deutlich wird dies auch bei den bemerkenswert hohen Konzentrationen oberhalb von 100  $\mu$ g/m³ im Januar 2009.

# 140 -R1 120 R2 100 PM<sub>2,5</sub> [µg/m³] 80 60 40 20 0 01 07 2008 29 09 2008 29 10 2008 28 11 2008 28 12 2008 27 01 2009

### Verlauf der PM<sub>2,5</sub>-Konzentration der Referenzgeräte

**Abb. 6.1**: Konzentrationsverlauf der Referenzgeräte

Abbildung 6.2 zeigt die Daten der beiden einzelnen Geräte im Vergleich zu ihrem Mittelwert. Die hervorragende Übereinstimmung ist auch hier anschaulich zu erkennen. Die Steigungen der Geraden bzw. die Ordinatenabschnitte sind praktisch nicht von Eins bzw. Null zu unterscheiden; das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  beträgt jeweils 1,00. Die Standardunsicherheit der Referenzwerte beträgt 0,5  $\mu$ g/m³.

Weitere Hinweise zu den Referenzwerten finden sich in Abschnitt 7.1.

# Vergleich der SEQ-Referenzgeräte zu ihrem Mittelwert

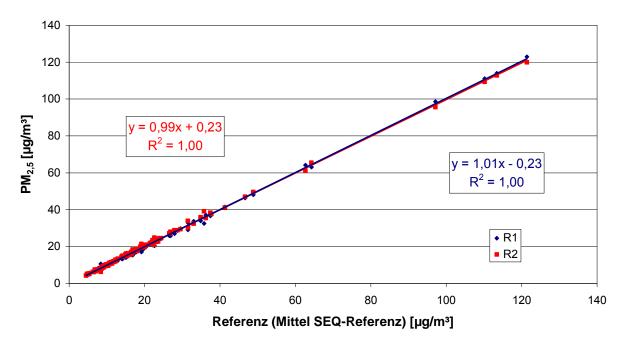


Abb. 6.2: Referenzwerte für die Auswertung

# 7 Auswertung der Ergebnisse

Für die Auswertung der PM<sub>2.5</sub>-Messungen wurden im Wesentlichen folgende Verfahren gewählt:

- Vergleich verschiedener Regressionsmodelle
- Auswertungen nach DIN EN ISO 20988
- Auswertungen nach dem EU-Leitfaden zur Äquivalenzprüfung

Ergänzend wurden verschiedene Sonderauswertungen vorgenommen.

# 7.1 Methodik der Unsicherheitsanalyse

Ausgewertet wurden 34 Messreihen von  $PM_{2.5}$ -Tagesmittelwerten y(j) aus dem Zeitraum 01. Juli 2008 bis zum 02. März 2009. Als Referenzwerte x(j) dienten dabei die arithmetischen Mittelwerte der  $PM_{2.5}$ -Tagesmittel  $y_1(j)$  und  $y_2(j)$  der Kleinfiltergeräte R1 und R2.

$$x(j) = [y_1(j) + y_2(j)]/2$$

Tabelle 7.1 enthält einige statistische Kenngrößen der Kleinfiltergeräte R1, R2 und R3, die zunächst als Referenzgeräte vorgesehen waren. Man erkennt, dass die Wiederholstandardabweichung  $s(y_i)$  des Gerätes R3 wesentlich größer ausfällt als diejenige der Geräte R1 und R2. Ähnliches gilt für den Bias  $d(y_i)$ . Aus diesem Grund wurde das Messgerät R3 bei der Ermittlung der Referenzwerte x(j) nicht berücksichtigt.

**Tab. 7.1:** Messunsicherheiten der Kleinfitergeräte R1, R2 und R3

	R1	R2	R3	
s(y <sub>i</sub> ) in µg/m³	0,62	0,62	1,48	$\sqrt{\frac{2}{3}} \sum_{j=1}^{n_i} [y_i(j) - x(j)]^2 / [n_i - 1]$
d(y <sub>i</sub> ) in μg/m³	-0,12	0,12	2,02	Bias $\overline{y_i} - \overline{x}$
u(y <sub>i</sub> ) in μg/m³	0,63	0,63	2,50	$\sqrt{s^2(y_i) + d^2(y_i)}$
n <sub>i</sub>	123	123	121	Anzahl

Für die Standard-Unsicherheit der Referenzwerte x(j) erhält man die Abschätzung

$$u(x) = u(y_1)/\sqrt{2} = u(y_2)/\sqrt{2} = 0.45 \,\mu g/m^3$$

Im Weiteren findet der aufgerundete Wert  $u(x) = 0.5 \,\mu\text{g/m}^3$  Anwendung. Für die 95%-Unsicherheit ergibt dies  $U_{95}(x) = 1.0 \,\mu\text{g/m}^3$ , entsprechend 4,0 % bei  $x = 25 \,\mu\text{g/m}^3$ .

Die Umsetzung des in Abschnitt 8 des *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen* [11] beschriebenen Ablaufes zur Ermittlung der Messunsicherheit der Messwerte *y(j)* stellt sich im vorliegenden Fall folgendermaßen dar:

#### Schritt 1: Aufstellen einer statistischen Modellgleichung

Ausgangspunkt ist die mathematische Beziehung zwischen einer zu bewertenden Messreihe y(j) und der Reihe der Referenzwerte x(j) mit j = 1 bis N gegeben durch

$$y(j) = a + b \cdot x(j) + e(j)$$

Betrachtet werden nur vollständige Wertepaare y(j), x(j), in denen beide Werte als gültig gekennzeichnet sind. Die Größe e(j) beschreibt die Residualabweichung des Datenpunktes  $\{x(j), y(j)\}$  von der durch die Parameter a und b bestimmten Ausgleichsgerade. Als notwendige Bedingung gilt in jedem Fall  $\sum_{j=1}^{N} e(j) = 0$ .

## Schritt 2: Ermitteln von Schätzwerten der Eingangsgrößen

Aus den Messreihen x(j) und y(j) mit j=1 bis N sind die Parameter a und b sowie die Residualabweichungen  $e(j) = y(j) - a - b \cdot x(j)$  zu ermitteln. Dazu ist eine geeignete Regressionsmethode zu wählen.

Anstelle der Einfachen Linearen Regression (SLR) [12, 13, 15, 19] werden gelegentlich sogenannte "orthogonale" Regressionsmethoden [14, 15, 21] empfohlen, um den Einfluss von Unsicherheiten in x(j) zu korrigieren. Es zeigt sich jedoch, dass orthogonale Regressionsmethoden nur dann eine erkennbare Korrektur der Einfachen Linearen Regression liefern, wenn das Bestimmtheitsmaß  $B = (r_{xy})^2$  geringer als 0,9 ausfällt. Der Wert B = 0,9 wird bei den ausgewerteten 34 Datensätzen nur einmal unterschritten (siehe unten).

Wesentlich störender als Unsicherheiten in x(j) sind für die Einfache Lineare Regression (SLR) Ausreißer in den Residuen und isolierte Daten (= influential data). Ausreißer sind auffällig große Residuen, die bei einer Normalverteilung der Residuen sehr unwahrscheinlich wären. Isolierte Daten sind seltene Ereignisse, die bei einer Normalverteilung der x-Werte sehr unwahrscheinlich wären. Schon einzelne Ausreißer, aber auch einzelne isolierte Datenpunkte können die Anwendung der Einfachen Linearen Regression massiv stören, was sich zuerst in verzerrten Schätzungen der Steigung b äußert. In Anwesenheit von Ausreißern oder von isolierten Daten ist deshalb nicht a-priori sichergestellt, dass die Einfache Lineare Regression eine belastbare (= valide) Ausgleichsgerade liefert. Aus diesem Grund betreiben Lehrbücher, beispielsweise [19], einen großen Aufwand zur Identifikation und Elimination von Ausreißern und isolierten Datenpunkten. Vorliegend ist nicht vorgesehen, isolierte Daten und Ausreißer aus den Datensätzen zu eliminieren, da sonst wichtige und qualitätsrelevante Informationen unberücksichtigt blieben. Anstelle einer Ausreißerprüfung wird jedoch eine sorgfältige Prüfung der Eignung (= Validität) der ermittelten Ausgleichsgeraden durchgeführt. Näheres findet sich unter Schritt 9.

Die beschriebene Störanfälligkeit der Einfachen Linearen Regression durch Ausreißer und isolierte Daten gilt in gleicher Weise auch für die betrachteten orthogonalen Regressionsmethoden [14, 15, 21].

Insgesamt kommen folgende Regressionsmethoden zum Einsatz:

- Einfache Lineare Regression (SLR) [12, 13, 15, 19],
- Hauptachsen-Regression (GMR) [13,14,15],
- Wald-Regression (WALD) [13, 19],
- Explorative Regression (EXP) [16],
- Zero Offset Line (ISO-B4) [12] und
- Slope One Line (ISO-B7) [12].

Die Einfache Lineare Regression (SLR), die Zero Offset Line (ISO-B4) und die Slope One Line (ISO-B7) sind unter anderem in der Norm DIN EN ISO 20988 [12] beschrieben.

Die Hauptachsen-Regression (GMR) wird von der IUPAC [14] im Fall von Unsicherheiten in der Steuergröße als eine Variante der Orthogonalen Regression empfohlen. Im englischen Sprachraum wird die Hauptachsen-Regression als Geometric Mean Regression, Reduced-Major-Axis Regression oder Organic Regression [15] bezeichnet. Wie Tabelle 7.2 zeigt, ist die Steigung  $b_{\rm G}$  der Hauptachsen Regression (GMR) mit der Steigung b der Einfachen Linearen Regression (SLR) verknüpft durch die einfache Relation  $b_{\rm G} = b/r_{\rm xy}$ , wobei  $r_{\rm xy}$  den Korrelationskoeffizienten der Messreihen x(j) und y(j) bezeichnet. Mit  $r_{\rm xy} > 0.95$ , respektive  $B = (r_{\rm xy})^2 > 0.90$ , gilt folglich  $b_{\rm G} < 1.05 \cdot b$ . Die Korrektur des Steigungsmaßes durch die Hauptachsen Regression (GMR) beträgt folglich im Fall B > 0.90 maximal 5 Prozent. Neben der Hauptachsen Regression als der hier bevorzugten Variante der orthogonalen Regression kommt in Abschnitt 7.3 die Variante der Orthogonalen Regression aus dem EU-Leitfaden zur Äquivalenzprüfung [21] zur Anwendung.

Bei der Regressionsmethode nach Wald (WALD) [13, 19] handelt es sich um eine einfache Methode zur Berücksichtigung von Unsicherheiten in x(j), die sich zugleich als wenig empfindlich gegen Ausreißer in den Daten erweist. Die Explorative Regression (EXP) [16] liefert eine vereinfache Form der robusten Kendall-Theil Regression [15].

Im Folgenden wird eine kurze Beschreibung der Wald Regression [13, 19] gegeben. Zunächst werden die N auszuwertenden Datenpunkte x(j), y(j) in aufsteigender Reihenfolge von x indiziert, so dass gilt  $x(j) \le x(j+1)$  für j=1 bis N-1. Anschließend werden die Daten auf drei (möglichst) gleichmächtige Teilmengen verteilt. Als teilende Grenzen werden hier der 33%-Wert  $P_{33}(x)$  und der 66%-Wert  $P_{66}(x)$  der x-Werte gewählt. Für die drei Teilmengen werden die Schwerpunkte wie folgt bestimmt:

$$\overline{x_1} = \frac{1}{n_1} \sum_{j=1}^{n_1} x(j) \quad \text{und } \overline{y_1} = \frac{1}{n_1} \sum_{j=1}^{n_1} y(j)$$

$$\overline{x_2} = \frac{1}{n_2 - n_1} \sum_{j=n_1+1}^{n_2} x(j) \quad \text{und } \overline{y_2} = \frac{1}{n_2 - n_1} \sum_{j=n_1+1}^{n_2} y(j)$$

$$\overline{x_3} = \frac{1}{(N - n_2)} \sum_{j=n_2+1}^{N} x(j)$$
 und  $\overline{y_3} = \frac{1}{(N - n_2)} \sum_{j=n_2+1}^{N} y(j)$ 

Hier gilt  $n_1 = \#\{x(j) | x(j) < P_{33}(x)\}$  und  $n_2 = \#\{x(j) | x(j) < P_{66}(x)\}$ . Die Steigung b der Ausgleichsgerade nach Wald wird berechnet gemäß der Vorschrift  $b = \frac{\overline{y_3} - \overline{y_1}}{\overline{x_3} - \overline{x_1}}$ . Für den Achsenabschnitt a erhält man wegen der allgemeinen Bedingung  $\sum_{j=1}^N e(j) = 0$  die Lösung  $a = \overline{y} - b \cdot \overline{x}$ , wobei  $\overline{x}$  und  $\overline{y}$  die Mittelwerte aller N Werte x(j) respektive aller N Werte y(j) angeben. So wird eine Ausgleichsgerade ermittelt, die auch im Fall von (unbekannten) Fehlern in beiden Variablen eine erwartungstreue Lösung liefert. Damit ist der Kern der Wald Regression beschrieben.

Für eine spätere Bewertung der Varianzhomogenität werden die Varianzen der Residuen gesondert für die Teilmengen 1 bis 3 errechnet:

$$\begin{split} s_1^2 &= \sum_{j=1}^{n_1} [y(j) - a - b \cdot x(j)]^2 / [n_1 - p] \\ s_2^2 &= \sum_{j=n_1+1}^{n_2} [y(j) - a - b \cdot x(j)]^2 / [n_2 - n_1 - p] \\ s_3^2 &= \sum_{j=n_2+1}^{N} [y(j) - a - b \cdot x(j)]^2 / [N - n_2 - p] \end{split}$$

Der Parameter p gibt die Anzahl der Parameter in der Ausgleichsgerade an. Es gilt also p = 1 im Fall der Zero Offset Line und der Slope One Line. Für die Wald Regression gilt p = 2.

Die Standardabweichungen s(y) und s(x) sind gegeben durch

$$s(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} [y(j) - y]^2 / [N-1]} \text{ und } s(x) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} [x(j) - x]^2 / [N-1]}$$

mit den arithmetischen Mittelwerten  $\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} x(j)$  und  $\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} y(j)$ .

Der (Pearson'sche) Korrelationskoeffizient  $r_{xy}$  wird errechnet gemäß

$$r_{xy} = \frac{\sum_{j=1}^{N} (x(j) - \overline{x})(y(j) - \overline{y})}{\sqrt{\sum_{j=1}^{N} (x(j) - \overline{x})^2 \cdot \sum_{j=1}^{N} (y(j) - \overline{y})^2}}$$

Das Bestimmtheitsmaß *B* erhält man durch die Rechenvorschrift  $B = 1 - s^2(e)/s^2(y)$ .

Eine Zusammenfassung aller benutzten Rechenvorschriften findet sich in Tabelle 7.2.

Tab. 7.2:	Modellgleichung $y(j) = a + b x(j) + e(j)$
-----------	--

Methode	b	а	u(b)
SLR	$=\frac{s(y)}{s(x)}\cdot r_{xy}$	$= \overline{y} - b \cdot \overline{x}$	$=\frac{s(e)}{s(x)\cdot\sqrt{N}}$
GMR	$=\frac{s(y)}{s(x)}$	$= \overline{y} - b \cdot \overline{x}$	$=\frac{s(e)}{\overline{x}\cdot\sqrt{N}}$
EXP	$= med\{b(j) j=1;N\}$ $b(j) = \frac{y(j) - \overline{y}}{x(j) - \overline{x}}$	$= \overline{y} - b \cdot \overline{x}$	$=\frac{s(e)}{x\cdot\sqrt{N}}$
WALD	$=\frac{\overline{y_3}-\overline{y_1}}{\overline{x_3}-\overline{x_1}}$	$=\overline{y}-b\cdot\overline{x}$	$=\frac{\sqrt{3\cdot(s_1^2+s_3^2)/N}}{x_3-x_1}$
ISO-B4	$=\frac{\frac{-}{y}}{x}$	= 0,0	$=\frac{s(e)}{\overline{x}\cdot\sqrt{N}}$
ISO-B7	= 1,0	$=\overline{y}-\overline{x}$	= 0,0

# Schritt 3: Ermittlung der Standardunsicherheiten der ermittelten Schätzwerte der Eingangsgrößen

Die benutzten Rechenvorschriften zur Ermittlung der Standard-Unsicherheiten u(b) der Steigungswerte b sind in der Tabelle 7.2 zu finden. Dabei steht s(e) für die Standardabweichung der Residuen gegeben durch

$$s(e) = \sqrt{\sum_{j=1}^{N} [y(j) - a - b \cdot x(j)]^{2} / [N - p]}$$

Der Buchstabe p gibt hier die Anzahl der aus den beobachteten Daten geschätzten Parameter an. Bei den Rechenverfahren SLR, GMR und EXP gilt p=2, andernfalls gilt p=1. Es wird vorausgesetzt, dass gilt  $s^2(e)>2\cdot b^2\cdot u^2(x)$ .

Für die Standardunsicherheit des Achsenabschnittes a gilt in jedem Fall die Relation

$$u(a) = \sqrt{(u(b) \cdot y)^2 + s^2(e)/N}$$

Für die Slope One Line (ISO-B7) erhält man so  $u(a) = s(e)/\sqrt{N}$ .

#### Schritt 4: Berechnen von Kovarianzen

Korreliert sind die Schätzwerte der Eingangsgrößen a und b.

$$cov(a,b) = -x \cdot u^2(b)$$

# Schritt 5: Schätzwert y für ein (zukünftiges) Messergebnis

$$y = a + b \cdot x$$

# Schritt 6: Ermittlung der kombinierten Standardunsicherheit u(y) für das Messergebnis y

Anwendung der Regel der Unsicherheitsfortpflanzung auf die statistische Modellgleichung gemeinsam mit der Annahme der Varianzhomogenität (siehe Schritt 9) liefert folgende Relation für das Quadrat der Standardunsicherheit u(y).

$$u^{2}(y) = \left[s^{2}(e) - b^{2} \cdot u^{2}(x)\right] \cdot \left(1 + \frac{1}{N}\right) + \left(\frac{u(b)}{b}\right)^{2} \cdot \left(y - \frac{1}{y}\right)^{2} + \left[a + \frac{b - 1}{b}(y - a)\right]^{2}$$

Der Term  $[a + \frac{b-1}{b}(y-a)]^2$  beschreibt den systematischen Beitrag (Bias), der für ein

Messergebnis y aus der Abweichung der Parameter von den Erwartungswerten a=0 und b=1,0 resultiert. Dieser Term ist notwendig bei der Auswertung von Vergleichsexperimenten. In Anhang B6 der Norm ISO 20988 ist dieser Bias-Term nicht zu finden, da dort die Auswertung eines Kalibrierexperimentes beschrieben wird.

Für die Zero Offset Gerade (ISO-B4) erhält man die Varianzgleichung

$$u^{2}(y) = \left[s^{2}(e) - b^{2} \cdot u^{2}(x)\right] \cdot \left(1 + \frac{1}{N}\right) + \left[\left(\frac{u(b)}{b}\right)^{2} + \left(\frac{b-1}{b}\right)^{2}\right] \cdot y^{2}$$

Hier beschreibt der Term  $(\frac{b-1}{b})^2 \cdot y^2$  den systematischen Beitrag (Bias), der aus der Abwei-

chung der Steigung vom Erwartungswert b = 1,0 resultiert. Dieser Term ist notwendig zur Auswertung eines Vergleichsexperiments. In Anhang B4 der Norm ISO 20988 ist dieser Bias-Term nicht zu finden, da dort die Auswertung eines Kalibrierexperimentes beschrieben wird.

Für die Slope One Line (ISO-B7) lässt sich die allgemeine Varianzgleichung in guter Näherung in diejenige des Anhanges B7 der Norm ISO 20988 überführen.

$$u^{2}(y) = [s^{2}(e) - u^{2}(x)] \cdot (1 + \frac{1}{N}) + a^{2} \cong \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} [y(j) - x(j)]^{2} - u^{2}(x)$$

Anhang B7 der Norm ISO 20988 beschreibt die Auswertung eines Vergleichsexperimentes mit Hilfe der Modellgleichung y = a + x.

Die vorstehenden Rechenvorschriften sind sicher anwendbar, wenn für die Standardunsicherheit u(x) der Referenzwerte gilt  $u(x) < 0.5 \cdot s(e)$ . Sollte dies im Einzelfall nicht erfüllt sein, so ist der Schätzwert u(x) zu überprüfen und gegebenenfalls nach unten zu korrigieren. Mit u(x) = 0 liegt man in jedem Fall auf der sicheren Seite.

#### Schritt 7: Angabe einer erweiterten Unsicherheit $U = k \cdot u(y)$

Gesucht ist die erweiterte Unsicherheit  $U_{95}(y)$  zu einem Vertrauensgrad von 95 %. Da der Stichprobenumfang der Vergleichsmessungen 20 deutlich überschreitet, gilt k = 2,0.

## Schritt 8: Berichterstattung

Im Kapitel 7.2 werden die Ergebnisse einschließlich der ermittelten Unsicherheitsmaße vorgestellt.

## Schritt 9: Prüfung der Modelleignung

Zur Prüfung der Modelleignung ist eine Untersuchung der Residuen (examination of residuals) der betrachteten Ausgleichsgerade durchzuführen [19]. Dazu werden statistische Merkmale benötigt, die es gestatten, die Eignung einer Ausgleichsgerade für Zwecke der Ermittlung der Messunsicherheit objektiv zu beurteilen. Naheliegenderweise sollten diese Merkmale möglichst unabhängig von spezifischen Konstruktionsmerkmalen einzelner Regressionsmethoden sein. Damit scheiden sowohl das Bestimmtheitsmaß *B* als auch die Summe der (vertikalen) Abstandsquadrate unmittelbar aus. Aus demselben Grund scheidet auch die Summe der Quadrate der kürzesten (lotrechten) Abstände aus, ebenso wie jede andere Abstandssumme. Auch der Grad der Übereinstimmung der Verteilung der Residuen mit einer Normalverteilung ist als Gütemerkmal hier nicht von Nutzen, da Ausreißer und isolierte Daten als zulässige Bestandteile des Datensatzes betrachtet werden.

Vorliegend gibt es zwei Voraussetzungen, die unbedingt zu erfüllen sind, was anhand der vorliegenden Daten (allein) jedoch nicht objektiv überprüfbar ist: Die auszuwertenden Vergleichsmessungen müssen (1.) unter Bedingungen durchgeführt worden sein, die den Routineeinsatz umfassend abbilden, und die benutzten Referenzwerte x(j) dürfen (2.) keine systematische Abweichung (von den wahren Werten) aufweisen. Sofern ein (subjektiver) Zweifel an der Erfüllung dieser Voraussetzungen besteht, ist der Nutzen der durchgeführten Vergleichsmessungen fraglich, weil nicht bewertbar.

Folgende Erwartungen werden für die Prüfung der Modelleignung zugrunde gelegt:

- (a) Die gemeinsame Verteilung der Residuen e(j) mit j = 1 bis N hat den Erwartungswert Null [19].
- (b) Die Residuen e(j) mit j = 1 bis N sind unabhängig voneinander, mithin zufällig, verteilt [19].
- (c) Die Varianz der Residuen *e*(*j*) ist konstant entlang der Ausgleichsgerade (= Varianzhomogenität) [19].
- (d) Die Ausgleichsgerade teilt die Datenmenge in zwei möglichst gleichmächtige Teile (schwache Symmetrie).
- (e) Die Ausgleichsgerade weist keinen signifikanten Modellfehler (lack of fit) auf.
- (f) Mindestens 95% der Residuen e(j) sind nicht größer als  $2 \cdot u(y(j))$ , wobei u(y(j)) die Standardunsicherheit des Wertes y(j) bezeichnet.

Wird jede dieser Erwartungen erfüllt, so wird die zugehörige Ausgleichsgerade aus statistischer Sicht als geeignetes (= valides) Modell betrachtet. Umgekehrt reicht die Nichterfüllung

einer Erwartung, um eine Ausgleichsgerade als geeignetes Modell zu verwerfen. Dies gilt unabhängig von der angewandten Regressionsmethode, unabhängig davon, ob die Steuergröße Unsicherheiten enthält, und auch unabhängig davon, ob Ausreißer oder isolierte Datenpunkte vorhanden sind.

Der in (a) geforderte Erwartungswert Null der Residuen wird von den betrachteten Regressionsmethoden durch Erfüllung der Randbedingung  $\sum_{j=1}^n e(j) = 0$  erreicht. Eine gesonderte Prüfung wird deshalb hier nicht durchgeführt. Es ist jedoch jederzeit möglich, die Summe der Residuen rechnerisch auszuweisen und mit dem Wert Null zu vergleichen.

Die in (b) geforderte Unabhängigkeit, respektive die Zufälligkeit der Residuen wird durch einen sogenannten Iterationstest [18, 19] geprüft und durch einen z-score  $z_{re}$  bewertet.

Die mit (c) geforderte Varianzhomogenität wird mit Hilfe des Levene-Tests [20] überprüft und durch einen z-score  $z_c$  bewertet.

Die in (d) geforderte schwache Symmetrie wird mit Hilfe eines Chi-Quadrat Tests [15] geprüft und durch einen z-score  $z_{WS}$  bewertet.

Die mit (e) geforderte Prüfung des Modellfehlers (lack-of-fit) wird implizit erbracht mit den Bewertungen zu (c) und (d).

Die in (f) geforderte Überdeckung von 95 % wird durch Abzählen überprüft und durch einen z-score  $z_{cov}$  bewertet.

Eine zusammenfassende Bewertung der Modelleignung wird durch den maximalen Wert  $z_{\text{max}}$  der ermittelten Einzelwerte  $z_{re}$ ,  $z_c$ ,  $z_{WS}$  und  $z_{cov}$  angegeben. Die zulässigen Werte von  $z_{\text{max}}$  für eine valide Ausgleichsgerade liegen zwischen 0,0 als Bestwert und 2,0 als äußerstem Wert. Das Risiko einer fälschlichen Ablehnung der Modelleignung (= Validität) im Fall  $z_{\text{max}} > 2,0$  beträgt dabei maximal 5 Prozent.

Anmerkung: Wer sich nicht für die statistischen Details der Eignungsprüfung interessiert, kann den Rest des Abschnittes 7.1 überspringen.

Im Folgenden werden die benutzten Bewertungsmethoden im einzelnen beschrieben. Die Ausführungen beschränken sich auf wesentliche Angaben zur praktischen Durchführung. Die Auswahl der Methoden orientierte sich an den Kriterien Einfachheit und Nachvollziehbarkeit.

Der in (a) geforderte Erwartungswert Null der Residuen wird bei den betrachteten Regressionsmethoden konstruktionsbedingt erreicht.

Zur Prüfung der in (b) geforderten Zufälligkeit der Residuen wird ein Iterationstest [18, 19] durchgeführt. Dazu werden die Residuen  $e(j) = y(j) - a - b \cdot x(j)$  zunächst in aufsteigender Reihenfolge der x-Werte gekennzeichnet, so dass gilt  $x(j+1) \ge x(j)$  für j = 1 bis N-1. Anschließend wird die Reihe e(1), e(2), ... e(N), ..., e(N) in Abschnitte (= Iterationen) mit gleichem

Vorzeichen zerlegt. Die Anzahl R dieser Iterationen wird ausgezählt. Sie ist gegeben durch Eins plus Anzahl der Vorzeichenwechsel zwischen aufeinander folgenden Werten e(j+1), formal ausgedrückt durch

$$R = 1 + \#\{e(j) \cdot e(j-1) < 0 | j = 2 \text{ bis } N\}$$
. (# = Anzahl)

Im Fall einer zufälligen Verteilung der Residuen e(j) gehorcht die Zahl der Iterationen R für  $N \ge 20$  in guter Näherung einer Normalverteilung mit Erwartungswert E(R) und Standardabweichung  $\sigma(R)$  gegeben durch [18]:

$$E(R) = 2 \cdot N \cdot \alpha (1 - \alpha)$$
  
$$\sigma(R) = 2 \cdot \alpha \cdot (1 - \alpha) \cdot \sqrt{N}$$

Hier bezeichnet  $\alpha$  den Anteil positiver Residuen. Die Anzahl positiver Residuen ist also gegeben durch  $n_1 = \alpha \cdot N$ .

$$\text{Mit } z_{re} = \frac{\left|R - 2 \cdot N \cdot \alpha \cdot (1 - \alpha)\right|}{2 \cdot \alpha \cdot (1 - \alpha) \cdot \sqrt{N}} \text{ erhält man eine Prüfgröße der Zufälligkeit der Residuen, de-$$

ren Eigenschaften nicht von der speziellen Verteilung der Residuen abhängen. Für  $N \ge 20$  gehorcht die Prüfgröße  $(z_{re})^2$  einer Chi-Quadrat Verteilung mit df = 1 Freiheitsgrad. Die Zufälligkeit (respektive die Unabhängigkeit) der Residuen e(j) kann folglich mit einem Irrtumsrisiko  $\alpha = 5\%$  verneint werden, wenn  $z_{re} > 2,0$ .

Zur Prüfung der in (c) geforderten Varianzhomogenität wird ein Levene-Test durchgeführt [20]. Der Levene-Test wird dem Durbin-Watson Test [19] aus Gründen der Einfachheit vorgezogen. Die Prüfgröße *W* im Levene-Test ist gegeben durch

$$W = \frac{(N - K) \cdot \sum_{k=1}^{K} m_k \cdot (\overline{e_k})^2}{(K - 1) \cdot \sum_{k=1}^{K} (m_k - 1) \cdot s_k^2}$$

Zur Ermittlung werden die N Wertepaare x(j), y(j) ebenfalls in aufsteigender Reihenfolge von x gekennzeichnet, so dass gilt  $x(j) \le x(j+1)$  für j=1 bis N-1. Anschließend werden die N Wertepaare in K=3 (möglichst) gleichmächtige Mengen geteilt. Als teilende Grenzen werden, wie bei der Wald-Regression (siehe Schritt 2), der 33%-Wert  $P_{33}(x)$  und der 66%-Wert  $P_{66}(x)$  der x-Werte gewählt. Benötigt werden neben den Varianzen  $s_k^2$  der Residuen auch die Mittelwerte  $\overline{e_k}$  der Residuen und die Besetzungshäufigkeiten  $m_k$  in den betrachteten Teilmengen.

$$\begin{split} & \overline{e_1} = \sum_{j=1}^{n_1} [y(j) - a - b \cdot x(j)] / n_1 \\ & \overline{e_2} = \sum_{j=n_1+1}^{n_2} [y(j) - a - b \cdot x(j)] / [n_2 - n_1] \\ & \overline{e_3} = \sum_{j=n_2+1}^{N} [y(j) - a - b \cdot x(j)] / [N - n_3] \end{split}$$

Für die Besetzungshäufigkeiten gilt  $m_1 = n_1$ ,  $m_2 = n_2 - n_1$  und  $m_3 = N - n_2$ .

Der Levene-Test verwirft die Hypothese der Varianzhomogenität mit Irrtumsrisiko  $\alpha$ , wenn  $W>F_{(\alpha;K-1;N-K)}$ , wobei  $F_{(\alpha;K-1;N-K)}$  den oberen kritischen Wert der F-Verteilung mit K- 1 und N-K Freiheitsgraden auf dem Signifikanzniveau  $\alpha$  angibt [19] . Als Bewertungsgröße findet im Folgenden der score Wert  $z_c=2\cdot W/F$  Anwendung. Die geforderte Varianzhomogenität ist folglich mit Irrtumsrisiko  $\alpha$ = 5% nicht gegeben, wenn  $z_c>2,0$ . Mangelnde Varianzhomogenität kann auch durch einen signifikanten Modellfehler (lack of fit) hervorgerufen werden. Insofern wird durch den Levene-Test implizit auch die Erwartung (e) bewertet.

Zur Prüfung der in (d) geforderten schwachen Symmetrie der Verteilung der Residuen wird ein Chi-Quadrat Test [17] durchgeführt. Dazu werden die Residuen  $e(j) = y(j) - a - b \cdot x(j)$  mit positiven Vorzeichen und diejenigen mit negativen Vorzeichen gesondert "gezählt", und zwar zum einen im Halbraum  $x(j) \le \overline{x}$  und zum anderen im Halbraum  $x(j) \ge \overline{x}$ .

$$\begin{split} N_1 = &\#\{e(j) \ge 0; x(j) \le \overset{-}{x}\}\\ N_2 = &\#\{e(j) \ge 0; x(j) \ge \overset{-}{x}\}\\ N_3 = &\#\{e(j) < 0; x(j) \le \overset{-}{x}\}\\ N_4 = &\#\{e(j) < 0; x(j) \ge \overset{-}{x}\} \end{split}$$

Die Bedingung schwacher Symmetrie der Verteilung der Residuen wird bestmöglich erfüllt, wenn gilt  $N_1=N_3$  und  $N_2=N_4$ . Dies setzt zugleich voraus, dass kein erkennbarer Modellfehler (lack of fit) vorliegt. Beides wird gemeinsam anhand der folgenden Prüfgröße  $T^2$  bewertet.

$$T^2 = \frac{(N_1 - N_3)^2}{N_1 + N_3} + \frac{(N_2 - N_4)^2}{N_2 + N_4}$$

Die Prüfgröße  $T^2$  gehorcht im Fall der Erfüllung der Erwartungen (d) und (f) einer Chi-Quadrat Verteilung mit df=2 Freiheitsgraden. Dies gilt in guter Näherung, wenn die Besetzungszahlen  $N_i$  nicht kleiner sind als fünf [17]. Die best-mögliche Erfüllung wird durch  $T^2=0$  angezeigt. Die Wahrscheinlichkeit, dass  $T^2$  zufallsbedingt den Wert 6,0 übertrifft, liegt bei 5 %. Im Fall  $T^2>6,0$  wird die untersuchte Ausgleichsgerade als ungeeignet verworfen, wobei ein Irrtumsrisiko  $\alpha \le 5\%$  in Kauf genommen wird. Als Bewertungsgröße findet im Folgenden der score Wert  $z_{WS}=T^2/3$  Anwendung. Die geforderte schwache Symmetrie der Residuen ist folglich mit Irrtumsrisiko  $\alpha=5\%$  nicht gegeben, wenn  $z_{WS}>2,0$ .

Die Prüfung des in (f) geforderten Übereckungsgrades erfolgt durch Auszählung des Anteiles  $p_{cov}$  der Residuen, die in das errechnete 95%-Unsicherheitsband entlang der Ausgleichsgerade fallen. Dieser Anteil sollte zumindest nicht signifikant kleiner sein als 95 %. Geprüft wird dies durch den z-Score

$$z_{\text{cov}} = \frac{p_{\text{cov}} - 0.95}{\sqrt{0.05 \cdot 0.95 / N}}$$

Im Vergleich zum Umfang der beschriebenen Methoden zur Untersuchung der Residuen [19] beschränkt sich die hier beschriebene Vorgehensweise zur Prüfung der Modelleignung auf ein notwendiges Minimum.

Kommt es zu einer Ablehnung der Validität einer erzeugten Ausgleichsgerade wegen  $z_{max}$  > 2,0, so sind die Ursachen im Einzelnen nachvollziehbar. Dies zeigen die in Anhang 9.3 dargestellten Einzelergebnisse.

#### 7.2 Ergebnisse der Unsicherheitsanalyse

#### 7.2.1 Übersicht

Tabelle 7.3 enthält eine Zusammenstellung der ermittelten 95%-Unsicherheiten  $U_{95}(y)$  und dazu jeweils eine Kennung für die Modelleignung respektive für die Validität der Ausgleichsgerade. Eine geeignete, also valide Ausgleichsgerade ist durch "+" oder durch "+" gekennzeichnet, wobei "++" die beste Bewertung in der Vergleichsgruppe bezeichnet. Die Kennung "-" zeigt dagegen an, dass die betreffende Ausgleichsgerade wegen  $z_{\rm max} > 2,0$  als nichtgeeignet, also als nicht-valide eingestuft wird. Das benutzte MS-Excel®-Rechenprogramm AUSWERT\_V17 wird auf Wunsch gerne bereitgestellt.

Vergleicht man die Zahl der validen Ausgleichsgeraden mit den Kennungen "++" und "+", so weist die Wald-Regression (WALD) mit 34 (= 100 %) die höchste Erfolgsquote auf. Es folgt die Explorative Regression (EXP) mit 31 (= 91 %) validen Anwendungen. Die Hauptachsen Regression (GMR) zeigt mit 18 (= 53 %) validen Ausgleichsgeraden eine nur geringfügig bessere Erfolgquote als die Einfache Lineare Regression (SLR) mit 16 (= 47 %) validen Ausgleichsgeraden. Die Regressionsmethoden ISO-B4 und ISO-B7 sind wegen ihrer Restriktionen (auf einen Parameter) nur bedingt mit den übrigen Regressionsmethoden vergleichbar.

**Tab. 7.3:** 95%-Unsicherheit der Messreihen PM<sub>2.5</sub>

			U <sub>95</sub> (y	) in 🤋	% für y =	= 25µ	g/m³ ur	nd Va	alidität			
Messreihe	SLF	₹	GM	R	WAL	.D	EXI	Р	ISO-E	34	ISO-	B7
R1	6,0	-	6,1	-	6,7	+	6,4	+	6,4	++	6,1	+
R2	6,0	-	6,1	-	6,7	+	6,4	+	6,4	++	6,1	+
R3	21,8		22,0		23,4	++	24,7	++	25,6	+	21,3	-
L1	16,3	+	16,4	+	17,2	++	17,2	++	18,4	-	21,7	-
L2	12,0	+	12,0	+	12,5	++	12,5	++	12,1	+	12,9	-
D1	19,9	-	19,8	-	19,7	+	22,0	-	21,4	-	19,7	++
D2	21,4	-	21,2	-	25,0	++	23,9	-	24,5	+	20,6	-
D3	15,4	++	15,4	++	15,6	++	15,5	++	15,4	++	15,4	++
D4	8,9	+	8,9	+	9,1	++	9,9	+	10,9	-	10,1	-
D5	11,5	++	11,8	++	11,3	+	11,2	+	11,3	+	11,8	+
D6	14,6	++	14,6	+	14,8	+	14,9	+	18,4	-	15,9	-
D7	63,2	-	64,1	++	63,6	++	64,4	++	65,7	+	67,1	-
D8	40,6	-	40,3	-	44,2	++	43,2	+	63,0	-	37,4	-
S1	7,1	-	7,1	+	7,2	++	7,2	+	7,6	+	7,2	-
S2	42,8	-	42,2	-	50,9	+	55,8	+	51,3	++	41,8	-
S3	10,8	-	10,7	-	11,0	++	12,8	+	13,3	-	11,2	-
S4	10,5	+	10,5	++	10,7	+	10,6	+	12,6	-	10,7	+
S5	19,3	+	19,4	++	19,4	+	19,4	+	20,0	+	19,5	+
S6	22,1	-	22,3	-	23,7	++	25,5	++	26,8	-	21,6	-
S7	18,8	+	18,7	+	20,3	++	19,1	+	19,1	-	18,7	-
S8	14,7	-	14,8	-	16,3	++	18,6	+	15,5	+	14,4	-
S9	14,2	-	14,4	-	15,9	++	19,4	-	14,6	-	14,1	-
S10	12,7	+	12,9	+	14,0	+	14,0	++	13,1	-	13,8	+
K1	16,4	+	16,5	+	16,4	++	16,5	++	19,8	-	16,4	+
K2	22,9	-	22,8	-	25,9	++	24,9	++	22,6	-	23,8	-
K3	16,9	++	17,0	++	17,0	++	17,1	++	21,0	-	16,8	+
K4	22,7	-	22,9	-	22,8	++	22,8	+	22,9	+	25,4	-
K5	24,5	+	24,4	+	24,8	++	24,5	+	29,6	-	24,6	+
K6	22,4	+	22,3	+	23,4	+	24,3	++	25,8	+	22,1	-
K7	53,0	-	53,2	-	57,2	+	56,8	++	59,5	+	55,4	-
K8	44,1	-	44,3	-	44,4	++	45,5	+	47,0	-	63,0	-
K9	18,9	+	18,9	+	19,0	+	19,3	++	18,8	+	19,8	-
K10	25,8	+	26,0	+	25,8	+	25,8	+	25,8	++	27,7	-
K11	29,3		29,7		35,8	+	35,2	++	38,7	+	31,9	
	SLI	₹	GM	R	WAL	D	EXI	Р	ISO-E	34	ISO-	В7
Doote Dower	4				Valida				Nichty	- 12 .1 -		

Beste Bewertung: ++ Valide: + Nicht valide: -

Vergleicht man die Ergebnisse und die Validität aller betrachteten Regressionsmethoden, so findet man beste Übereinstimmung für den Datensatz D3. Wie die detailliertere Darstellung in Anhang 9.3 zeigt, unterscheidet sich für diesen Datensatz der Achsenabschnitt a nicht signifikant von Null und die Steigung b nicht signifikant vom Wert Eins. Deshalb gilt für den Datensatz D3 die perfekte Übereinstimmung nicht nur für die allgemeinen Regressionsmethoden SLR, GMR, WALD und EXP, sondern auch für die speziellen Modelle ISO-B4 (mit a = 0) und ISO-B7 (mit b = 1,0).

Gut übereinstimmende valide Ergebnisse zeigen die allgemeinen Regressionsmethoden SLR, GMR, WALD und EXP zudem für folgende Datensätze: L1, L2, D4, D5, D6, S4, S5, S7,

S10, K1, K3, K4, K5, K6, K9 und K10. Unter diesen Datensätzen enthalten nur die Datensätze L1, D5, D6, S5 und S10 keine Ausreißer.

Ausreißer sind offensichtlich nicht notwendigerweise ein Knockout-Kriterium für die Einfache Lineare Regression (SLR) oder die Hauptachsen Regression (GMR). Um dies jedoch im Einzelfall zu erkennen, ist es erforderlich, die Modelleignung einer objektiven Prüfung zu unterwerfen.

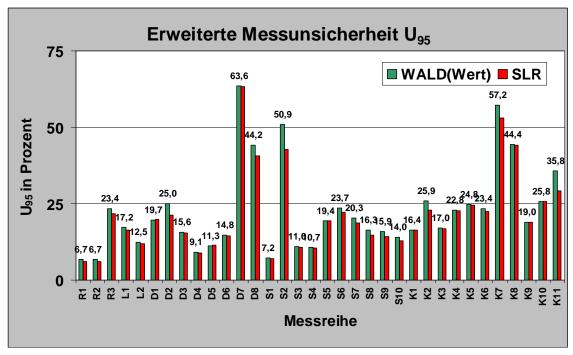
In Anhang 9.3 findet sich für jeden der 34 Datensätze eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse einschließlich der Prüfung der Modelleignung. Anhand dieser Darstellungen können die Gründe für eine gute oder weniger gute Bewertung der Modelleignung im Einzelfall nachvollzogen werden.

#### 7.2.2 Wald Regression und Explorative Regression

Wie die vorliegenden Ergebnisse zeigen, ist die Wald Regression die beste Methode zur Erzeugung valider Schätzwerte für die erweiterte 95%-Unsicherheit durch Auswertung von Vergleichsmessungen. Sie erzeugt für alle 34 (= 100 %) ausgewerteten Datensätze valide Ausgleichsgeraden mit Gütemaßen  $z_{\text{max}}$  im Intervall  $0,0 \le z_{\text{max}} \le 2,0$ . Von den 34 untersuchten Datensätzen erfüllen nach der Wald Regression 27 das Datenqualitätsziel der EU-Richtlinie 2008/50/EG [1] mit  $U_{95}(y) \le 25\%$  bei  $y = 25\mu\text{g/m}^3$ . Nicht erfüllt wird dieses Datenqualitätsziel von den Filtersammlern D7, D8 und S2 sowie von den Automaten K2, K7, K8, K10 und K11.

Die Explorative Regression (EXP) liefert für 31 (= 91 %) der ausgewerteten Datenreihen valide Ausgleichsgeraden und schneidet damit nach der Wald-Regression als zweitbeste unter den betrachteten Regressionsmethoden ab.

Eine grafische Übersicht der Ergebnisse der Wald Regression (WALD) im Vergleich mit der Einfachen Linearen Regression (SLR) vermittelt Abbildung 7.1.



**Abb. 7.1:** Erweiterte Messunsicherheit  $U_{95}$  berechnet mit Einfacher Linearer Regression (SLR) und Wald Regression (WALD)

Die in Abbildung 7.1 angegebenen Zahlenwerte wurden mit der Wald Regression gewonnen. Man erkennt, dass die Wald Regression (WALD) im Vergleich mit der Einfachen Linearen Regression (SLR) in der Mehrzahl der Fälle höhere Werte für die erweiterte Messunsicherheit  $U_{95}$  liefert.

#### 7.2.3 Hauptachsen-Regression und Einfache Lineare Regression

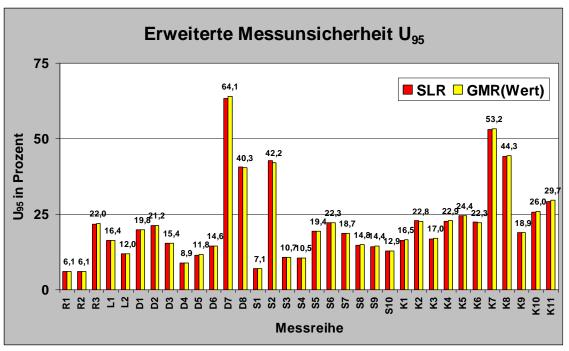
Die Ergebnisse der Hauptachsen Regression (GMR) und der Einfachen Linearen Regression unterscheiden sich, wie Tabelle 7.3 zeigt, nur unwesentlich. Die Korrektur der Steigung durch die Hauptachsen Regression (GMR) beträgt im Vergleich zur Einfachen Linearen Regression im Mittel weniger als 1 %. Ursächlich hierfür sind hohe Bestimmtheitsmaße B > 0,90. Eine Ausnahme bildet die Messreihe D7 mit einem Bestimmtheitsmaß B = 0,84 und einer Korrektur der Steigung um 9,2 %.

Hinsichtlich der Validität unterscheiden sich die Ergebnisse der Hauptachsen Regression und der Einfachen Linearen Regression ebenfalls nur geringfügig. Für 16 (= 47 %) der Datensätze liefern beide Regressionsmethoden valide Ausgleichsgeraden. Zusätzlich liefert die Hauptachsen Regression für die Datensätze D7 und S1 valide Ausgleichsgeraden, während dies für die Einfache Lineare Regression nicht der Fall ist.

Die vorstehenden Ausführungen zur Hauptachsen Regression (GMR) gelten auch für andere Varianten der orthogonalen Regression, so auch für die Variante aus dem EU-Leitfaden zur Äquivalenzprüfung [21]. Die in Abschnitt 7.3 dargestellten Auswertungen nach dem EU-Leitfaden zur Äquivalenzprüfung stehen überwiegend in der erwarteten guten Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Hauptachsen Regression (GMR). Abweichungen treten jedoch für die Messreihen K7 und K8 auf.

Die Bewertung der Eignung der Regressionsmethoden GMR und SLR ist für alle ausgewerteten Datensätze im einzelnen nachvollziehbar (siehe Anhang 9.3). So ist beispielsweise die mangelnde Eignung der Methoden SLR und GMR für die Datensätze R1 und R2 erkennbar auf eine Nichterfüllung der Bedingung der Varianzhomogenität zurückzuführen. Durch die robusteren Methoden WALD und EXP wird diese Bedingung dagegen erfüllt. Es ist zu vermuten, dass diese Fehlfunktion der Methoden SLR und GMR auf die in Datensätzen R1 und R2 vorhandenen isolierten Datenpunkte zurückzuführen ist. Im Bedarfsfall könnte diese Vermutung durch weitere Untersuchungen überprüft werden, beispielsweise durch Wiederholung der Auswertung nach Eliminierung der verdächtigen Datenpunkte. Derartig detaillierte Betrachtungen würden vorliegend jedoch den Rahmen sprengen.

Eine grafische Übersicht der Ergebnisse der Hauptachsen Regression (GMR) im Vergleich mit der Einfachen Linearen Regression (SLR) vermittelt Abbildung 7.2. Die angegebenen Zahlenwerte wurden mit der Hauptachsen Regression (GMR) gewonnen.



**Abb. 7.2:** Erweiterte Messunsicherheit  $U_{95}$  berechnet mit Einfacher Linearer Regression(SLR) und Hauptachsen Regression (GMR)

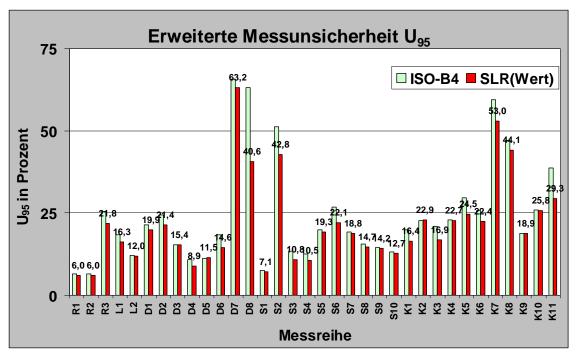
#### 7.2.4 Auswertung nach DIN ISO 20988

In der DIN EN ISO 20988 finden sich Rechenvorschriften für die Anwendung der Einfachen Lineare Regression (SLR) in Anhang B6, für die Zero Offset Line (ISO-B4) in Anhang B4 und für die Slope One Line (ISO-B7) in Anhang B7. Die Ergebnisse der Einfachen Lineare Regression wurden bereits in 7.2.3 vorgestellt.

Hinsichtlich der Validität unterscheiden sich die Ergebnisse der Einfachen Linearen Regression (SLR), der Zero Offset Line (ISO-B4) und der Slope One Line (ISO-B7) teilweise deutlich (siehe Tabelle 7.3). Während die Einfache Lineare Regression für 16 (= 47 %) der Da-

tensätze valide Ausgleichsgeraden liefert, erzeugt die Zero Offset Line (ISO-B4) für 18 (= 53 %) der ausgewerteten Datensätze valide Ausgleichsgeraden. Die Slope One Line (ISO-B7) erzeugt für 11 der 34 ausgewerteten Datensätze (= 32 %) Ausgleichsgeraden, die als valide gelten.

Eine grafische Übersicht der Ergebnisse der Zero Offset Line (ISO-B4) und der Einfachen Linearen Regression (SLR) vermittelt Abbildung 7.3. Die angegebenen Zahlenwerte wurden mit der Einfachen Linearen Regression (SLR) gewonnen.



**Abb. 7.3:** Erweiterte Messunsicherheit  $U_{95}$  berechnet mit Zero Offset Line (ISO-B4) und Einfacher Linearer Regression (SLR)

## 7.3 Auswertungen nach dem EU-Leitfaden zur Aquivalenzprüfung

Der EU-Leitfaden zur Äquivalenzprüfung wurde im Jahr 2005 erstmalig veröffentlicht und ist nach Überarbeitung 2010 in neuer Form erschienen. Die statistischen Grundlagen wurden dabei nur in Detailpunkten verändert. Basis der gesamten Statistik ist die sog. orthogonale Regression.

Dieser Leitfaden wird von der EU-Kommission und dem Netzwerk der nationalen Referenzlaboratorien der EU (AQUILA) dringend zur Anwendung empfohlen.

Die für diesen Bericht maßgeblichen Auswertungen sind in Kapitel 9 des Leitfadens beschrieben (Testprogramm 3 für Staubmessverfahren). Für Einzelheiten muss an dieser Stelle auf den Leitfaden verwiesen werden. Bei allen Auswertungen nach diesem Leitfaden wurde eine Standardunsicherheit der Referenzwerte von 0,5 μg/m³ berücksichtigt (vergl. 7.1). Als wesentliche Ergebnisse werden im Folgenden die erweiterten 95 %-Messunsicherheiten der

verschiedenen Kandidatverfahren diskutiert. Die nachfolgend beschriebenen Auswertungen wurden mit dem Excel-Spreadsheet RIVM\_PM\_equivalenve\_v2.7 durchgeführt. Dieses Rechenblatt wurde freundlicherweise von Herrn Ruben Beijk vom RIVM Bilthoven (NL) zur Verfügung gestellt.

Abbildung 7.4 zeigt die Ergebnisse für alle  $PM_{2,5}$ -Filtriersammler. Die linke Säule zeigt jeweils die erweiterte 95 %-Messunsicherheit der von den Teilnehmern gelieferten Werte. Diese sind auch als Zahlenwerte in der Grafik angegeben. Den rechten Säulen liegt jeweils die im Leitfaden beschriebene Kalibrierprozedur zugrunde. Das heißt, dass die Teilnehmerdaten auf Grundlage der Ergebnisse der orthogonalen Regression korrigiert wurden. Sofern die gefundenen Ordinatenabschnitte statistisch nicht von Null unterscheidbar waren, wurden die Ausgleichsgeraden durch den Koordinatennullpunkt gezwungen. Einzelheiten können dem Anhang 9.2 entnommen werden.

#### 80% 70% Erweiterte Unsicherheit [%] 60% 50% ■ Urel (95%) 42.4% ■ Urel.nach Kalibrierung 38.8% 40% 30% 20,6% 23.1% 22,7% 19,6% 19.5% 18,8% 14,6% 12,1% = 20% 16.9% 12,3% 11,2%10,6% 10% 0% &<sub>€</sub> 0 0 0 0 0 0 0 5 5 5 5 4 5 5 6 Sammler

Vergleich der Unsicherheiten der diskontinuierlichen PM<sub>2.5</sub>-Filtriersammler

**Abb. 7.4:** Erweiterte Messunsicherheiten von PM<sub>2.5</sub>-Filtriersammlern

Man erkennt, dass sich die Unsicherheiten der HighVol-Sammler (Dx) und der LowVol-Sammler (Lx bzw. Sx) nicht prinzipiell voneinander unterscheiden. Bei den <u>nicht korrigierten Daten</u> hat Teilnehmer S1 mit 7,2 % die geringste erweiterte 95 %-Messunsicherheit. Mehrere Teilnehmer erreichen Werte im Bereich von ca. 9 bis 15 % (L2, D4, D5, D6, S3, S4). Auf die Daten der Verfahren S8 bis S10 wird weiter unten im Text eingegangen.

Eine weitere Gruppe von Teilnehmer hat erweiterte 95 %-Messunsicherheiten der Rohwerte (wie geliefert) im Bereich von etwa 20 bis 25 % (D1, D2, S5, S6, S7, R3). Auch diese Kandidaten halten das von der EU geforderte Datenqualitätsziel von 25 % ein. Nicht erfüllt wird diese Anforderung von den Kandidaten D7, D8 und S2.

In den meisten Fällen kann die 95 %-Messunsicherheit durch eine Kalibrierung verbessert werden. Dies gilt aber nicht in allen Fällen, vor allem nicht bei Gerät D7.

In Absprachen mit den jeweiligen Teilnehmern wurden vom LANUV einige neue Datensätze durch eine Modifikation der Teilnehmerdaten erzeugt:

Ein Teilnehmer hatte seine Daten einer Feldblindwertkorrektur unterzogen (D8), da beim verwendeten Filtermaterial eine Zunahme der Filtermasse mit der Zeit beobachtet wurde. Für diesen Datensatz wurde allerdings eine erweiterte Messunsicherheit von 39 % ermittelt. Ohne eine Blindwertkorrektur, wie sie auch bei den meisten Teilnehmern nicht vorgenommen wurde, hält der Teilnehmer mit einer für diesen Datensatz (D2) berechneten erweiterten Messunsicherheit von 21 % das geforderte Datenqualitätsziel der EU von 25 % ein.

In zwei anderen Fällen konnten leichte Verbesserungen der Messunsicherheit durch die Berücksichtigung von Blindwerten erzielt werden: S8 repräsentiert die Daten des Teilnehmers R3 mit Blindwertkorrektur; S9 wurde durch Blindwertkorrektur aus S6 erhalten. Die Sinnhaftigkeit von Blindwertkorrekturen wird auch bei CEN im Rahmen der Revision der Normen EN 12341 bzw. EN 14907 kontrovers diskutiert. Die Mehrheit der Experten lehnt derartige Korrekturen ab, da sich die Randbedingungen der Ermittlung von Blindwerten nicht auf die konkreten Messbedingungen im Einzelfall übertragen lassen.

Die Messreihe S10 ist eine Teilmenge der Messreihe S2. Der Teilnehmer S2 stellte während des laufenden Versuchs erhebliche Probleme in Form von Minderbefunden fest. Die Probleme traten bei der Verwendung einer bestimmten Filtercharge auf, es handelte sich dabei um Glasfaserfilter mit anorganischem Binder (GF9). Infolgedessen wurde nach längerer Beobachtung auf ein anderes Material, Glasfaser mit organischem Binder (GF10), umgestellt, das dieses Problem nicht zeigte. Aufgrund der fehlerhaften Befunde auf GF9 liegt die Reihe S2 nicht innerhalb des tolerablen Bereichs der erweiterten Messunsicherheit. Ab der Umstellung auf GF10 (Reihe S10) werden die Kriterien dann sicher erfüllt (s. auch Kapitel 7.4.6).

Trotz der in den meisten Fällen guten Ergebnisse muss auf eine Einschränkung hingewiesen werden: nur bei zwei Geräten (D3 und S7) weichen die in der orthogonalen Regression gefundenen Steigungen und Ordinatenabschnitte für die Einzelgeräte nicht statistisch signifikant von 1,0 bzw. 0,0 ab. Nach den Regelungen des EU-Äquivalenzleitfadens ist in allen anderen Fällen formal eine Kalibrierung erforderlich, auch wenn die Messunsicherheit unter 25 % liegt.

Fasst man jedoch alle HighVol-Sammler (Digitel DHA-80; ohne Teilnehmer D7) zusammen, so ergibt sich bei der orthogonalen Regression folgende Beziehung:

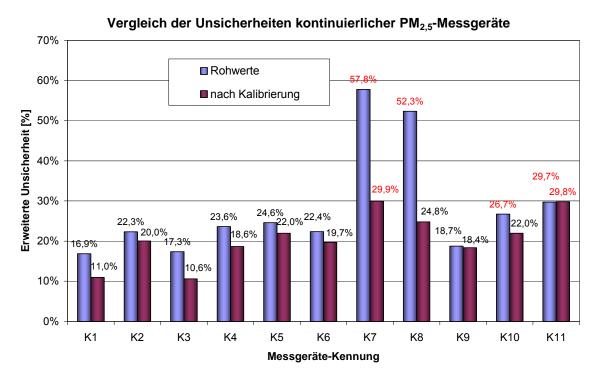
HighVol = 
$$1,00 * Referenz - 0,69 (\mu g/m^3)$$

Für alle LowVol-Geräte (SEQ, LVS; ohne Teilnehmer S2) ergibt sich:

LowVol = 
$$1,02 * Referenz + 0,04 (\mu g/m^3)$$

Die Ordinatenabschnitte sind kleiner als die Nachweisgrenze der Messverfahren. Die Steigung für die HighVol-Geräte beträgt 1,00, die für die LowVol-Geräte zeigt nur eine geringe Abweichung von 2 %.

Abbildung 7.5 zeigt in analoger Form die Ergebnisse für die kontinuierlich messenden Geräte.



**Abb. 7.5:** Erweiterte 95 %-Messunsicherheiten von kontinuierlich abreitenden PM<sub>2,5</sub>Messgeräten

Auch für die kontinuierlichen Messgeräte sind viele sehr zufrieden stellende Ergebnisse zu verzeichnen. Die Geräte K1 und K3 (TEOM FDMS) sowie K9 (SHARP) haben ohne Kalibrierung 95 %-Messunsicherheiten von weniger als 20 %. Durch eine Kalibrierung werden bei den beiden TEOM FDMS sogar Werte um 11 % erreicht. Verschiedene weitere Kandidaten weisen erweiterte Unsicherheiten im Bereich von 20 bis 25 % auf (SHARP, ein FH62 IR mit messnetzspezifischem Kalibrierfaktor). Auch ein Nephelometer (K5) kann das Datenqualitätsziel mit einer Unsicherheit von 24,6 % gerade einhalten.

Dies gilt nicht für eine andere Gerätevariante der Streulichtmessung (K7). Die 95 %-Messunsicherheit für dieses Gerät beträgt 57 %, nach Kalibrierung etwa 30 % und liegt damit in jedem Falle deutlich über den zulässigen 25 %.

Der Betreiber dieses Gerätes wies darauf hin, dass das Gerät im Messnetz mit einem Kalibrierfaktor von 0,85 betrieben werde. Allerdings wurde diese Mitteilung erst <u>nach</u> Versand der Messergebnisse an die Teilnehmer gemacht. Eine solche Vorgehensweise war nach den Regeln der Versuchsplanung nicht vorgesehen. Gleichwohl wurden diese mit dem Kalibrierfaktor von 0,85 verrechneten Daten als Kandidat K11 in die Darstellung aufgenommen. Die 95 %-Messunsicherheit liegt bei 30 % und bleibt – erwartungsgemäß – bei einer erneuten Kalibrierung über die Algorithmen der Äquivalenzprüfung unverändert. Das Ergebnis ist ferner identisch mit dem, was durch Kalibrierung der Rohdaten als K7 erhalten wurde.

Besonderes erwähnenswert sind die Ergebnisse des Teilnehmers K8. Es handelt sich um ein SHARP-Gerät, dessen Messergebnisse vom Betreiber mit einem selbst entwickelten Algorithmus korrigiert wurden, um Einflüsse der Lufttemperatur und der Luftfeuchte zu verringern. Dieser Algorithmus wurde vom Teilnehmer nur für das Messgerät FH62 IR erstellt, und im Rahmen des Ringversuches sollte seine Verwendbarkeit für das SHARP-Gerät untersucht werden. Die 95 %-Messunsicherheit liegt bei 52 %, nach Kalibrierung über den Äquivalenztest bei 25 %. Der Teilnehmer erkannte schon während des Ringversuches, dass der Korrekturalgorithmus für die SHARP-Geräte nicht herangezogen werden kann. Daher wurde nach Mitteilung des Teilnehmers die anwenderspezifische Korrektur für Temperatur- und Feuchteeinflüsse vom LANUV rückgängig gemacht und die so erhaltenen Daten als Kandidat K10 in die Auswertung einbezogen. Die so rückgerechneten Ergebnisse haben eine erheblich geringere 95%-Messunsicherheit von etwa 27 %, ein Wert, der sich durch Kalibrierung auf 22 % verringern lässt. Dies ist ein weiteres, gutes Beispiel dafür, dass von Anwendern vorgenommene Datenkorrekturen mit dem Ziel der Verringerung der Messunsicherheit ohne ausreichende vorhergehende Überprüfung den gegenteiligen Effekt haben können.

Die bei den Staubsammlern gegebenen Hinweise hinsichtlich Steigung und Ordinatenabschnitt gelten auch für die kontinuierlich messenden Geräte: in allen Fällen weichen Steigung und/oder Ordinatenabschnitt der einzelnen Geräte signifikant von 1,0 bzw. von 0,0 ab.

#### 7.4 Sonderauswertungen

#### 7.4.1 Staubinhaltsstoffe/lonen

Bei den Planungsgesprächen im Vorfeld der Vergleichsmessungen erklärten sich einige Bundesländer bereit, die  $PM_{2,5}$ -Proben auf Nitrat, Sulfat, Chlorid, Ammonium, EC und OC zu analysieren. Es bestand Konsens, dass diese Inhaltsstoffanalysen mehr als Nebenprodukt der  $PM_{2,5}$ -Vergleichsmessungen zu werten seien.

Im weiteren Verlauf der Vergleichsmessungen stellte sich in einigen Fällen der geplante Umfang der Analysen von EC und OC als nicht durchführbar heraus. Daten zu Chlorid wurden nur von einem Teilnehmer übermittelt.

Für die Auswertung standen letztendlich Daten für die massenrelevanten Ionen Nitrat, Sulfat und Ammonium von drei Teilnehmern zur Verfügung.

#### Datenumfang und Methodik

Nitrat, Sulfat und Ammonium wurden in den Proben der Geräte D1, S4 und S5 analysiert. Aufgrund von anfänglich vorliegenden Blindwertproblemen für die Bestimmung der  $PM_{2,5}$ -Massenkonzentration beim Betreiber von S5 sowie einzelnen sonstigen Datenausfällen wurden von den Teilnehmern zwischen 77 und 120 Datensätze geliefert.

Die Probenahme erfolgte für das Digitel DHA-80 und eines der Sequential-Geräte auf Glasfaserfiltern (D1: Machery & Nagel MN 85/70; S4: MGG Sartorius), bei dem anderen Sequential-Gerät auf Quarzfaserfiltern (S5: Pall Tissuequartz 2500 QAT-UP).

Die Proben wurden in deionisiertem Wasser (S4) bzw. wässriger Lösung (D1; S5) im Ultraschallbad (S4; S5) bzw. mit einem Schüttelgerät (D1) extrahiert. Die Analyse erfolgte mittels lonenchromatografie (D1; S4 für die Anionen; S5) bzw. Fließinjektionsanalyse (S4 für Ammonium).

#### Vergleichbarkeit der Daten

Tabelle 7.4 gibt einen Überblick über die Vergleichbarkeit der Messergebnisse für die drei lonen. Dazu wurden die absolute und prozentuale Standardabweichung der Analysenwerte von ihrem Mittelwert berechnet. Die Zeiträume bis zum und nach dem 19.09.2008 wurden getrennt ausgewertet, da im ersten Zeitraum nur Daten der beiden Geräte D1 und S4 zur Verfügung standen.

In den Abbildungen 7.4 bis 7.6 sind jeweils die aus den Proben der drei Geräte abgeleiteten Zeitreihen für ein Ion dargestellt.

		Nitrat	Sulfat	Ammonium
Mittelwert D1 und S4 (01.0719.09.08)	(µg/m³)	1,25	2,16	0,10
Standardabweichung	(µg/m³)	0,26	0,27	0,12
	%	21	12	123
Mittelwert D1, S4, S5 (21.09.08 – 26.02.09)	(µg/m³)	4,78	3,44	1,41
Standardabweichung	(µg/m³)	0,75	0,65	0,72
	%	16	19	51

**Tab. 7.4:** Vergleichbarkeit der Ionenanalysen

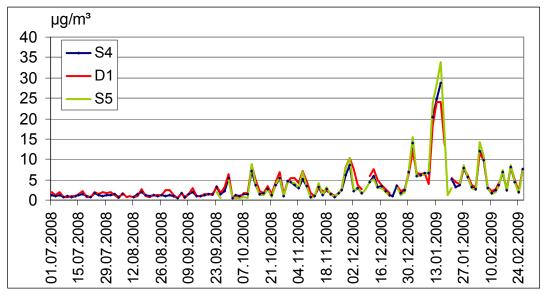
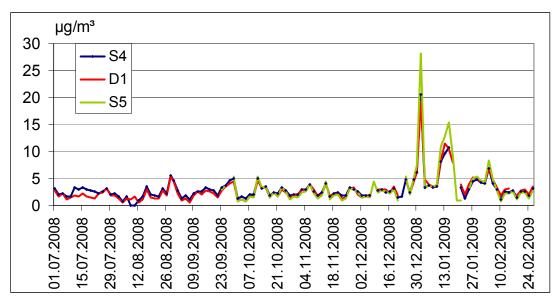
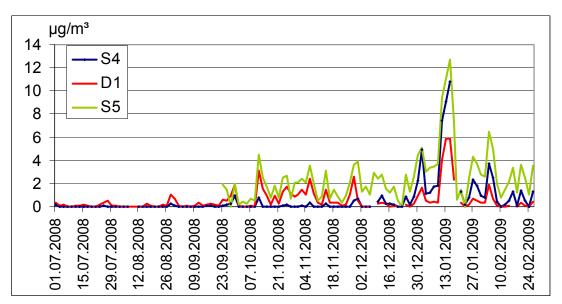


Abb. 7.4: Zeitreihen für Nitrat



**Abb. 7.5:** Zeitreihen für Sulfat



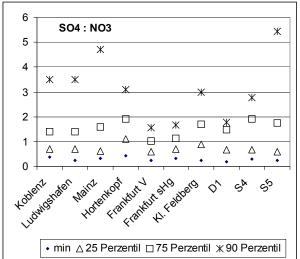
**Abb. 7.6:** Zeitreihen für Ammonium

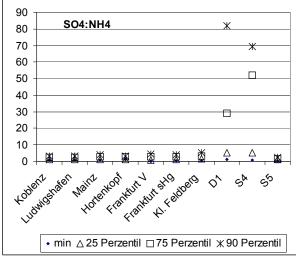
Für Nitrat und Sulfat wurde eine recht gute Übereinstimmung der Daten aus den verschiedenen Laboratorien beobachtet, wobei sich für S5 ein Trend zu höheren Werten bei hohen Konzentrationen andeutete. Im Gegensatz dazu waren die Daten für Ammonium deutlich uneinheitlicher und mit sehr hohen Abweichungen behaftet.

Da für die Analysen ein wahrer Wert (Referenzmaterial, Standard) nicht existierte und die Teilnehmerzahl sehr klein war, wurden insbesondere für eine Einschätzung der Ammoniumdaten weitere Daten aus der Region herangezogen. Diese wurden von den Kollegen des Landesamtes für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz und des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie zur Verfügung gestellt. Die Daten aus RP wurden im Rahmen des Projektes SUSI in den Jahren 2002/2003 an Standorten in Mainz, Ludwigshafen und Koblenz sowie am Hortenkopf ermittelt [22]. Die Daten aus Hessen wurden im Rahmen einer Studie zur Quellenzuordnung von PM<sub>10</sub>-Immissionen im Jahr 2007 an einer Verkehrsmessstation, einer urbanen Hintergrundstation und einer regionalen Hintergrundstation erhoben [23].

Für die weitere Auswertung wurde davon ausgegangen, dass das Verhältnis von jeweils zwei der hier betrachteten Ionen in einem bestimmten Gebiet typische Werte annehmen bzw. in typischen Bereichen liegen wird und deutliche quantitative oder qualitative Abweichungen davon als Hinweis auf Störungen z.B. bei Probenahme oder Analytik gewertet werden können. Die erste Annahme wurde an Hand der Datensätze aus RP und HE überprüft und traf für diese zu: Für jeden Quotienten gab es einen typischen Wertebereich, und Abweichungen hiervon traten zwar sporadisch für zusammenhängende Zeiträume auf, aber nur äußerst selten für einzelne Tage.

Auch bei den  $PM_{2.5}$ -Vergleichsmessungen lagen die Verhältnisse zwischen Sulfat und Nitrat, für deren Konzentrationen zwischen den verschiedenen Geräten eine gute Übereinstimmung beobachtet wurde, jeweils in einem relativ engen Bereich, der gut mit den Literaturwerten übereinstimmte. Im Gegensatz dazu wurden bei den Proben von D1 und S4 für die Verhältnisse, in die  $NH_4^+$  eingeht, gehäuft auch kurzzeitig stark schwankende Werte ermittelt, die z.B. für  $SO_4^{2-}/NH_4^+$  im Bereich von ca. 2 bis weit über 100 lagen. Diese Befunde verdeutlicht Abbildung 7.7, in der für alle verwendeten Datensätze die Minima sowie die 25-, 75- und 90-Perzentile für die Verhältnisse  $SO_4^{2-}/NO_3^-$  und  $SO_4^{2-}/NH_4^+$  dargestellt sind.





**Abb. 7.7:** Minima sowie 25-, 75- und 90 Perzentile für die Quotienten  $SO_4^{2-}/NO_3^{-}$  und  $SO_4^{2-}/NH_4^{+}$  berechnet für die Datensätze aus RP, HE und den STIMES Vergleichsmessungen für  $PM_{2.5}$  (Frankfurt V = Verkehr, sHg = städtischer Hintergrund)

Für Nitrat lag in allen Fällen ein guter Zusammenhang zur  $PM_{2.5}$ -Massenkonzentration vor ( $R^2$  um 0,9), für Sulfat war dieser etwas schlechter ausgeprägt ( $R^2$  0,72 – 0,8). Diese Werte liegen im Erwartungsbereich: Ein nennenswerter Anteil der Partikelfraktion  $PM_{2.5}$  stammt nicht aus thermischen, sondern aus mechanischen Prozessen, und insgesamt sind die Quellen der betrachteten Komponenten nicht identisch. Ein Beispiel hierfür ist das Silvesterfeuerwerk: In allen Proben vom 1. Januar 2009 lagen bei für den Neujahrstag typischen hohen  $PM_{2.5}$ -Konzentrationen die Anteile von Nitrat deutlich unter, die von Sulfat dagegen deutlich über den sonst üblichen Werten.

# 7.4.2 Konditionierung von Quarzfaserfiltern für die Probenahme mit dem Sequential S5

Für die Probenahme mit dem Gerät S5 wurden Quarzfaserfilter der Firma Pall Tissuequartz 2500 QAT-UP eingesetzt. Die Filter werden sowohl für die gravimetrische Partikelbestimmung als auch für die Inhaltstoffanalyse verwendet. Der Vorteil besteht darin, dass sowohl lonen, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (beispielsweise Benzo[a]pyren) und Schwermetalle als auch organischer Kohlenstoff und Ruß in Form von elementarem Kohlenstoff von einem einzigen Filter bestimmt werden können. Um die Blindwerte bei der Bestimmung von elementarem Kohlenstoff zu minimieren, werden die Quarzfaserfilter bei 850°C für 4 Stunden geglüht.

Während des ersten Probenahmeintervalls zeigte sich, dass Transport und Lagerung durch die damit verbundenen längeren Intervalle zwischen Netto- und Brutto-Wägungen erhebliche Auswirkungen auf die gravimetrische Bestimmung hatten. Es wurden Feldblindwerte von  $130~\mu g/Filter$  bis  $650~\mu g/Filter$  festgestellt.

Zusätzlich lagen deutliche Abweichungen zwischen den ohne Filtervorkonditionierung gefundenen Partikelmassen und den Werten der Referenzgeräte vor.

Aus diesen Gründen wurde zusätzlich zur thermischen Vorbehandlung eine Vorkonditonierung der Filter eingeführt. Hierbei wurde speziell darauf geachtet, dass die gesamte Vorkonditionierung sehr zeitnah zur Vorwägung (Netto Filtergewicht) durchgeführt wurde.

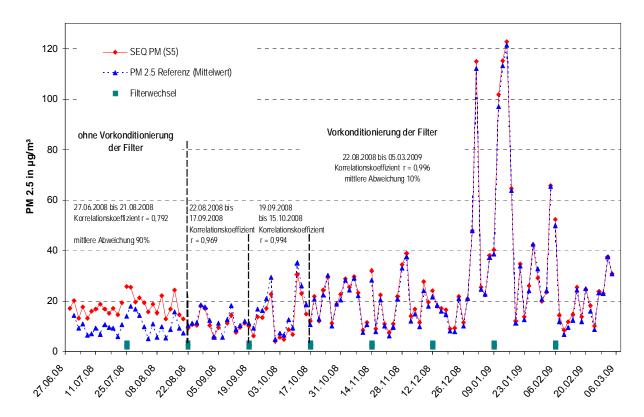
**Tab. 7.5:** Vorkonditionierung von Quarzfaserfiltern für die Partikelprobenahme

Maßnahme	Dauer	Gerät
Thermische Vorbehandlung Glühen bei 850°C	4 Stunden	Muffelofen
Konditionierung in Wasserdampf gesättigter Luft > 95 % rel. Feuchte bei 20°C	48 h	Exsikkator

Die vorkonditionierten Quarzfilter wurden entsprechend der Richtlinie DIN EN 14907: 2005 [2] weiter bearbeitet und im Wägeraum vor der Wägung unter kontrollierten Bedingungen für Lufttemperatur ( $20^{\circ}$ C  $\pm$   $1^{\circ}$ C) und Luftfeuchte ( $50\% \pm 5\%$  rel. Feuchte) für mindestes 48 h gelagert.

# <u>Auswirkung der Filterkonditionierung auf die Bestimmung der Partikelmassenkonzentration</u>

Die Abbildung 7.8 zeigt den Verlauf der mit dem Gerät S5 ermittelten Partikelmassekonzentrationen im Vergleich zum Mittelwert der Referenzgeräte. Zeitpunkte von Änderungen bei der Filterkonditionierung und Zeiträume mit besonderen Bedingungen sind in der Abbildung markiert (Details hierzu siehe Tabelle 7.6).



**Abb. 7.8:** Vergleich der mit dem SEQ S5 bei unterschiedlicher Filterkonditionierung ermittelten PM<sub>2,5</sub>-Konzentrationen mit dem Mittelwert der Referenzgeräte

**Tab. 7.6:** Auswirkung der Filterkonditionierung auf die Partikelmasse

Zeitraum		Pearson Korrelati- onskoeff.	Stichpro- benumfang	Bemerkungen
von	bis	r	N	
27.06.08	21.08.08	0,792	27	ohne spezielle Vorkonditionierung, Feldblindwerte 130 µg/Filter bis 650 µg/Filter
22.08.08	17.09.08	0,969	13	Einführung der speziellen Vorkonditio- nierung, Feldblindwerte bei 75 μg/Filter und 80 μg/Filter
19.09.08	15.10.08	0,994	14	Filter beim Transport sehr feucht, mehrmals konditioniert bis Feldblind- werte unter 40 µg/Filter
22.08.08	05.03.09	0,996	97	Filter mit spezieller Vorkonditionierung

Für die Probenahme wurden ab dem 22.08.2009 Filter mit spezieller Vorkonditionierung verwendet. Damit wurden die Feldblindwerte von etwa 130  $\mu$ g/Filter bis 650  $\mu$ g/Filter auf etwa 80  $\mu$ g/Filter reduziert. In der Tab. 7.6 sind die Korrelationskoeffizienten nach Pearson für vergleichbare Stichprobengrößen aufgetragen. Es wird deutlich, dass durch die Einführung der Vorkonditionierung sowohl eine gute Korrelation als auch eine deutlich verbesserte Übereinstimmung mit den Referenzgeräten erzielt wurde. Dies wird durch den Korrelationskoeffizient nach Pearson von R = 0,996 illustriert.

Diese spezielle Vorkonditionierung von Quarzfiltern wurde bereits früher in verschiedenen nationalen und internationalen Forschungsvorhaben eingesetzt ([24] bis [28]). Erstmalig konnten im Rahmen der STIMES-Vergleichsmessungen die Vorteile dieser Vorbehandlung von Quarzfaserfiltern unter praxisnahen Bedingungen gezeigt werden. Auch unter sehr schwierigen Bedingungen, wie z.B. Wechsel der Filter bei Regen oder Feuchtigkeit im Transportbehälter, konnten die Quarzfaserfilter erfolgreich zurückgewogen werden.

#### 7.4.3 Vergleich von Einzelwägungen und Doppelwägungen

Im Rahmen der hier beschriebenen Vergleichsmessungen wurden von vielen Ländermessnetzen sowie dem UBA eine Vielzahl von Filterwägungen vorgenommen. Folgende Bundesländer waren beteiligt:

BB, BE, BW, HE, HH, MV, NI, NW, RP, SH, SN, ST und TH

Im Vorfeld des Ringversuches war vereinbart worden, dass alle Wägungen streng nach den Vorgaben der DIN EN 14907 durchgeführt werden sollten. Die bedeutet unter anderem, dass alle Filter vor und nach der Probenahme jeweils zweimal zu wiegen sind. Hinsichtlich der Einzelheiten sei auf die Norm verwiesen [2]. In großen Messnetzen sind für  $PM_{2.5}$  und/oder  $PM_{10}$  oft mehr als 8000 Filter pro Jahr zu wiegen, so dass die Frage, ob Doppelwägungen notwendig sind, eine erhebliche Bedeutung für den Betrieb von Messnetzen hat.

Diese Frage wurde untersucht, indem die Ergebnisse der Doppelwägungen (Mittelwert) mit den Ergebnissen der <u>ersten Wägung</u> verglichen wurden. Es wurde praktisch so getan, als hätte die zweite Wägung nicht stattgefunden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.9 wegen der besseren Anschaulichkeit in Konzentrationseinheiten (µg/m³) dargestellt.

# 140 120 100 100 80 60 40 N = 2255

#### Vergleich von Doppel- und Einfachwägung

**Abb. 7.9:** Ergebnisse von Doppelwägungen von PM<sub>2.5</sub>-Filtern im Vergleich zu Einfachwägungen

60

20

Das Ergebnis ist außerordentlich beeindruckend. Der Grafik liegen 2255 Wertepaare zugrunde, die aus insgesamt 14 verschiedenen Laboratorien stammen. Es sind praktisch keinerlei Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Doppelwägungen und der jeweils ersten Wägung zu erkennen. Die Steigung der Geraden ist 1,00, der Ordinatenabschnitt  $0,02~\mu g/m^3$ ,  $R^2$  ist 1,00. Besonders hervorzuheben ist, dass aufgrund der hohen  $PM_{2.5}$ -Konzentrationen im Januar 2009 auch außergewöhnlich hohe Massen gewogen wurden.

Doppelwägung nach DIN EN 14907 [µg/m³]

120

140

Auswertungen auf Basis der Äquivalenzprüfungsprozedur zeigen, dass ein Verzicht auf die Doppelwägung einen Beitrag von nur ca. 2 % zum Budget der erweiterten (!) Messunsicherheit liefert.

Die in der DIN EN 14907 vorgegebenen Grenzwerte für die Abweichungen von Doppelwägungen von mehr als 500  $\mu$ g (HiVol)/40  $\mu$ g (LVS) für unbelegte Filter, bzw. 800  $\mu$ g (HiVol)/60 $\mu$ g(LVS) für belegte Filter, werden fast immer eingehalten. Lediglich 0,81 % (19 Stück) der unbelegten und 1,02 % (24 Stück) der belegten Filter zeigten eine Überschreitung der zulässigen Grenzen. Dies unterstreicht noch einmal die hohe Qualität der Wägungen bei den Teilnehmern des Ringversuches.

#### 7.4.4 Feldblindwerte

Parallel zu den Routineproben wurden von den Teilnehmern mit diskontinuierlichen Verfahren Filter als Feldblindwerte gemäß der DIN EN 14907 in den Sammlern exponiert. Diese wurden wie die Routineproben konditioniert und gewogen. Die so ermittelten Massendifferenzen wurden mit dem fiktiven Probenahmevolumen (z.B. 720 m³ für Digitel DHA-80) in Konzentrationen umgerechnet. Folgendes Histogramm (Abb. 7.10) gibt eine Übersicht über die Verteilung der Feldblindwerte auf die einzelnen Konzentrationsklassen.

#### 40 100,00% 90,00% 35 80,00% 30 70,00% ■ Häufigkeit 25 Kumuliert % 60,00% Häufigkeit 20 50,00% 40,00% 15 30.00% 10 20,00% 5 10,00% 0.00% 0, 0 V 0 2 Ý

Histogramm - Feldblindwert in Konzentrationseinheiten

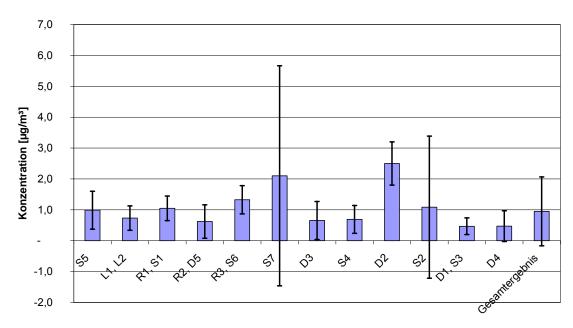
**Abb. 7.10:** Verteilung der fiktiven PM<sub>2.5</sub>-Konzentration von Feldblindwerten aus den Massendifferenzen

PM<sub>2.5</sub> [µg/m<sup>3</sup>]

Im Mittel kommt es zu einer deutlichen Massenzunahme der Filter von 1  $\mu$ g/m³ (Abb. 7.11). Auffällig ist die fast ausnahmslose Zunahme der Masse und damit der Konzentration. Rund ein Drittel aller Feldblindwerte (34,7 %) hält die Qualitätskriterien der DIN EN 14907 an die maximal zulässige Massenzunahme (800  $\mu$ g für HVS bzw. 60  $\mu$ g für LVS) von Feldblindwerten nicht ein. Dies deutet auf eines der Hauptprobleme bei der Bestimmung von PM<sub>2.5</sub> hin, die Massenzunahme der Filter, z.B. durch die irreversible Aufnahme von Wasser. Die mittleren Feldblindwerte der Referenzgeräte betragen 1,05  $\mu$ g/m³ (R1) bzw. 0,62  $\mu$ g/m³ (R2).

Anmerkung: Die hier verwendeten Grenzen der zulässigen Massenzunahme von 800 µg bzw. 60 µg stammen aus der aktuellen Entwurfsfassung im Rahmen der Revision der DIN EN 14907.

#### Feldblindwerte der Teilnehmer

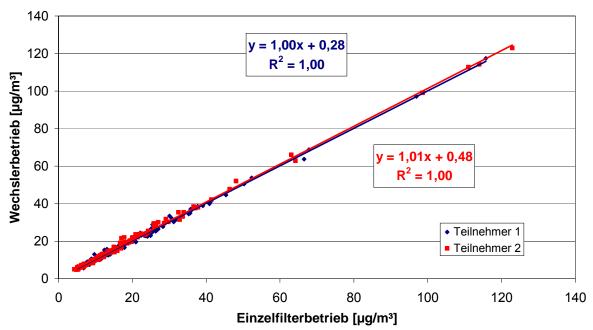


**Abb. 7.11:** Verteilung der fiktiven PM<sub>2.5</sub>-Konzentration von Feldblindwerten nach Teilnehmern

#### 7.4.5 Vergleich von Einzelfilterbetrieb und Wechslerbetrieb

Als Referenzverfahren sieht die DIN EN 14907 streng genommen nur den Einzelfilterbetrieb vor. Aufgrund der praktischen Anforderungen der Ländermessnetze werden die Staubprobensammler aber überwiegend als Probenwechsler betrieben. Insgesamt wurden von drei Teilnehmern Geräte des Typs SEQ 47/50 mit Einzelfilterbestaubung betrieben. Die Proben wurden von den Kollegen der HLUG arbeitstäglich entnommen und unter Konditionierungsbedingungen im Wägeraum des HLUG gelagert. Zwei dieser Teilnehmer haben zusätzlich ein baugleiches SEQ 47/50-Gerät als Wechsler eingesetzt. Anhand dieser Daten soll der Einfluss des Wechslerbetriebes diskutiert werden.

# Vergleich von Einzelfilter und Wechslerbetrieb für PM<sub>2,5</sub> beim SEQ 47/50



**Abb. 7.12:** Vergleich der PM<sub>2:5</sub>-Konzentration des Staubprobensammlers SEQ 47/50 für Einzelfilter- und Wechslerbetrieb

Die einfache lineare Regression zeigt für beide Teilnehmer keinen signifikanten Einfluss des Wechslerbetriebes. Die Steigungen zeigen nur eine geringe Abweichung von 1 und die Achsenabschnitte sind kleiner als  $0,5~\mu g/m^3$  (Abb. 7.12).

Die Datensätze beider Teilnehmer wurden zusammengeführt und gemäß dem Leitfaden "Guide to the Demonstration of Equivalence of Ambient Air Monitoring Methods" auf Gleichwertigkeit mit dem Einzelfilterbetrieb hin untersucht. Auch hier zeigte sich ein geringer Achsenabschnitt von 0,33 µg/m³. Eine mögliche systematische Abweichung wird auf 0,48 µg/m³ geschätzt. Die kombinierte erweiterte relative Unsicherheit liegt mit 8,1 % an der unteren Grenze der Teilnehmerergebnisse. Zusammenfassend kann also kein signifikanter Einfluss des Wechslerbetriebes festgestellt werden.

**Tab. 7.7:** Ergebnis der Äquivalenzprüfung des Wechselerbetriebes für den Staubprobensammler SEQ47/50

RAW DATA					
Regression	0.99x + -0.3				
Regression (i=0)	0,99x				
N	247	n			
Outliers	12	n			
Outliers	4,9%	%			
Mean CM	20,42	μg/m³			
Mean RM	19,98	μg/m³			
Number of RM >0.5LV	138	n			
Number of RM > LV	54	n			
REGRESSION RES	ULTS (RAW)				
slope b	1,01				
uncertainty of b	0,00				
intercept a	0,33	significant			
uncertainty of a	0,10				
r^2	1,00				
slope b (forced trough origin)	1,01	significant			
uncertainty of b (forced)	0,00260				
EQUIVALENCE T	EST (RAW)				
x <sub>i</sub> u(b) + u(a)	0,14	μg/m³			
x <sub>i</sub> u(b_forced)	0,06	μg/m³			
random term	0,90	μg/m³			
bias at LV	0,48	μg/m³			
combined uncertainty	1,02	μg/m³			
expanded relative uncertainty	8,1%	pass			
ref between-sampler uncertainty	0,60	μg/m³			
limit value	25	μg/m³			

#### 7.4.6 Vergleich von Filtermaterialien

In Schleswig-Holstein werden bei der gravimetrischen Schwebstaubbestimmung zwei verschiedene Filtermaterialien eingesetzt. Der standardmäßig verwendete Filter ist zurzeit ein Glasfaserfilter der Fa. Macherey & Nagel vom Typ MN85/70. Dieser Filter ist problemlos handhabbar und zeigt in Bezug auf die Bestimmung von PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> niedrige Blindwerte mit einer geringen Streuung. Er ist jedoch ungeeignet für die weitere Untersuchung der Inhaltsstoffe des Schwebstaubs. Für diesen Zweck werden in Schleswig-Holstein Quarzfaserfilter, zurzeit von der Fa. Pall, Typ XP56, eingesetzt. Diese sind jedoch in der Handhabung empfindlicher und zeigen in Bezug auf die Bestimmung von PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> höhere Blindwerte mit einer höheren Streuung als die Glasfaserfilter.

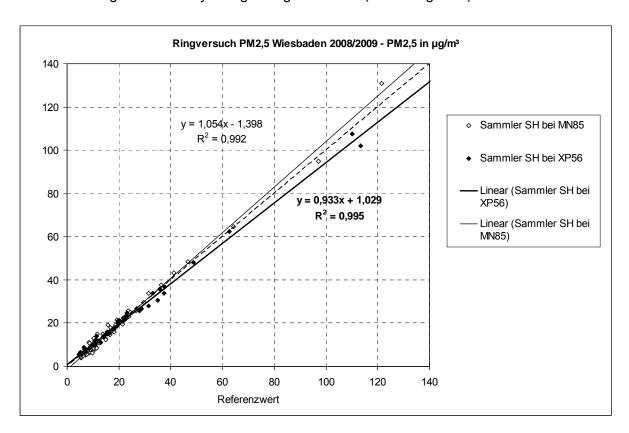
Bei dem PM<sub>2.5</sub>-Ringversuch in Wiesbaden sollten beide Filtersorten im Vergleich getestet werden und wurden deshalb im Sammler Digitel DHA 80 im täglichen Wechsel eingesetzt.

**Tab. 7.8:** Nach Filtersorten getrennte Auswertung der Ergebnisse

	Sammler SH wenn MN85	Referenz- wert bei Sammler SH wenn MN85	Differenz Sammler SH – Refe- renzwert wenn MN85	Sammler SH wenn XP56	Referenz- wert bei Sammler SH wenn XP56	Differenz Sammler SH – Refe- renzwert wenn XP56
Mittelwert µg/m³	18,8	19,2	-0,4	21,1	21,5	-0,4
Anzahl	10,0	10,2	, <del>,</del>	<b>~</b> 1, 1	21,0	0,4
Werte	59	59	59	59	59	59

Die Abweichungen der Mittelwerte beider Filtersorten zum jeweils zugehörigen Referenzwert sind identisch, d.h. hier ist kein Unterschied im Ergebnis zwischen diesen beiden Filtersorten festzustellen.

Die lineare Regressionsanalyse ergibt folgendes Bild (Abbildung 7.13):



**Abb. 7.13:** Vergleich von Filtersorten bei identischer Betriebsweise (gleiches Gerät)

Bei Gegenüberstellung der Einzelwerte beider Filtertypen weist der Quarzfaserfilter XP56 einen positiven Achsenabschnitt von 1,03  $\mu$ g/m³ auf. Bei einer Steigung von 0,93 führt dies insbesondere bei den höheren Werten zu Minderbefunden. Der Glasfaserfilter MN85 zeigt dagegen durch den negativen Achsenabschnitt von 1,4  $\mu$ g/m³ Minderbefunde im kleineren Konzentrationsbereich auf, während höhere Werte eher überbewertet werden (Steigung von 1,05).

Insgesamt wurden über die Dauer des Ringversuches mit beiden Filtersorten trotz der vorgenannten, filterabhängigen Verhaltensweisen gute Übereinstimmungen mit den zugehörigen Referenzwerten erzielt.

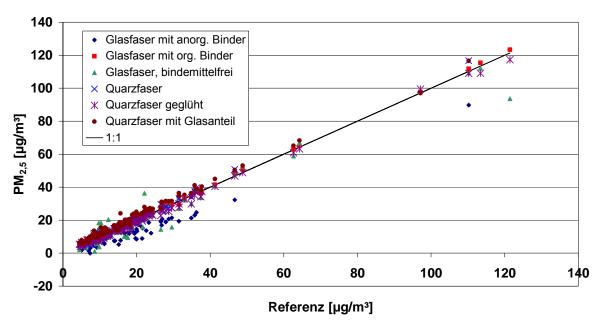
Zur weiteren Untersuchung einer Abhängigkeit der ermittelten PM<sub>2.5</sub>-Konzentration vom verwendeten Filtermaterial wurden zunächst die von den Teilnehmern verwendeten Filter erfasst und nach der Art des Filtermaterials klassifiziert.

**Tab. 7.9:** Klassifizierung der eingesetzten Filterarten nach Material

Filterart	Filtermaterial
Whatman GF10	Glasfaser mit org. Binder
Millipore AQUA	Quarzfaser
Whatman QMA	Quarzfaser mit Glasanteil
Macherey & Nagel MN85/70	Glasfaser mit org. Binder
Pall Tissuequarz 2500 QAT-UP	Quarzfaser geglüht
Pall Tissuequarz XP56	Quarzfaser geglüht
Whatman GF9	Glasfaser mit anorg. Binder
Munktel MGG	Glasfaser, bindemittelfrei
Macherey & Nagel MN85/90 BF	Glasfaser, bindemittelfrei

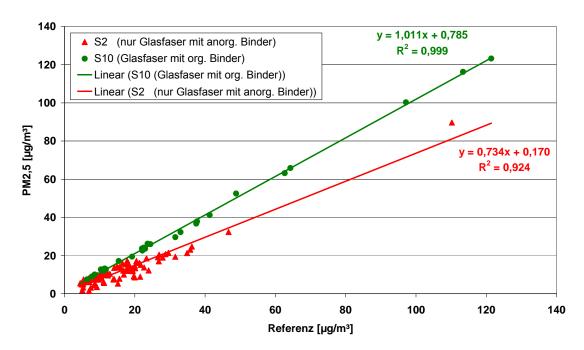
Die Tagesmittelwerte der Teilnehmermesswerte wurden für jedes Filtermaterial separat gemittelt. Diese Mittelwerte wurden dann gegen die Referenzwerte aufgetragen. Die nachfolgende Abbildung 7.14 zeigt den Vergleich der PM<sub>2.5</sub>-Konzentration für die verschiedenen Filtermaterialien.

# Vergleich der PM<sub>2,5</sub>-Konzentrationen mit dem Referenzverfahren gegliedert nach Filtermaterialien



**Abb. 7.14:** Vergleich der PM<sub>2.5</sub>-Konzentration gegliedert nach Art des Filtermaterials

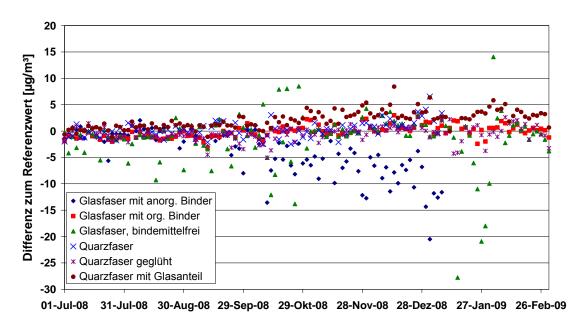
Glasfaserfilter mit anorganischem Binder zeigen hier deutliche Minderbefunde gegenüber den anderen Materialien. Besonders deutlich wird dies bei einem Teilnehmer, der das von ihm verwendete Filtermaterial während der Messkampagne nach Feststellung von deutlichen Minderbefunden wechseln musste. Wurde zunächst ein Glasfasermaterial mit anorganischem Binder eingesetzt, so wurde später auf ein Glasfasermaterial mit organischem Bindemittel umgestellt, ohne dass ansonsten an dem "Gesamtverfahren" (Äquilibrierung, Wägung, Lagerung, Transport etc.) irgendetwas verändert wurde. Die Abbildung 7.15 veranschaulicht die im Vergleich zur Referenz festgestellten Minderbefunde für das Glasfasermaterial mit anorganischem Bindemittel (S2\_nur anorg. Binder) sowie die sehr gute Übereinstimmung mit der Referenz bei Verwendung von Glasfasermaterial mit organischem Bindemittel (S10) dieses Teilnehmers.



**Abb. 7.15:** Ermittelte PM<sub>2.5</sub>-Konzentration eines Teilnehmers im Vergleich zur Referenz bei Verwendung unterschiedlicher Glasfaserfilter (S2: Glasfaser mit anorg. Binder; S10: Glasfaser mit organ. Binder)

Quarzfasermaterial mit Glasanteil scheint demgegenüber zu einem systematischen Mehrbefund zu führen (s. Abbildung 7.16). Bindemittelfreie Glasfaser scheint zu höheren Streuungen zu führen. Glasfasermaterialien mit org. Binder und Quarzfaserfilter (geglüht und ungeglüht) liefern hier mit dem Referenzwerten gut vergleichbare Ergebnisse.

#### Verlauf der Differenz zum Referenzverfahren nach Filtermaterialien



**Abb. 7.16:** Differenz der PM<sub>2.5</sub>-Konzentration zum Referenzverfahren gegliedert nach Art des Filtermaterials

Diese Befunde treten bei Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Differenzen besonders hervor. Dies könnte auf eine Abhängigkeit der Differenz zum Referenzverfahren von der Feuchte hindeuten. Eine <u>ausschließliche</u> Konzentrationsabhängigkeit der Abweichungen scheint es hier nicht zu geben. Dies wird bei Betrachtung des reinen zeitlichen Verlaufes der Konzentrationen deutlich Die in Abb. 7.16 dargestellten Differenzen müssten ansonsten in Zusammenhang mit der in Abb. 7.17 gezeigten Konzentration stehen.

#### 140 Glasfaser mit anorg. Binder Glasfaser mit org. Binder 120 Glasfaser, bindemittelfrei Quarzfaser 100 Quarzfaser geglüht Quarzfaser mit Glasanteil 80 PM<sub>2,5</sub> [µg/m³] Referenz [µg/m³] 60 40 20 0 31-Jul-08 30-Aug-08 29-Okt-08 28-Nov-08 28-Dez-08 27-Jan-09 01 80-ایا 29-Sep-08 26-Feb-09 -20

#### Verlauf der PM<sub>2.5</sub> Konzentration nach Filtermaterial

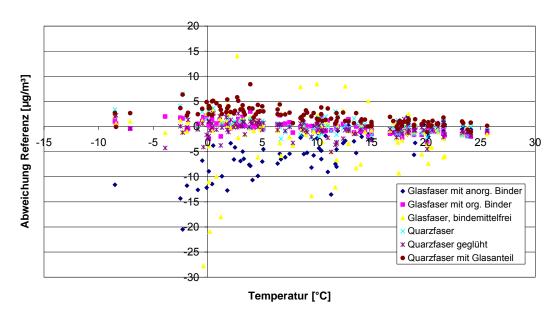
**Abb. 7.17:** Zeitlicher Verlauf der PM<sub>2.5</sub>-Konzentration nach Art des Filtermaterials

Dieser Befund wird durch die Auftragung der Residuen für die einzelnen Filtermaterialien gegenüber dem Referenzwert (siehe Anhang 9.4) weiter unterstrichen.

Hinweise auf mögliche Einflüsse der Umgebungsbedingungen auf einige Filtermaterialien werden gestützt durch die Abhängigkeit der Differenz zum Referenzverfahren einiger Filterarten von der Außentemperatur am Tag der Probenahme.

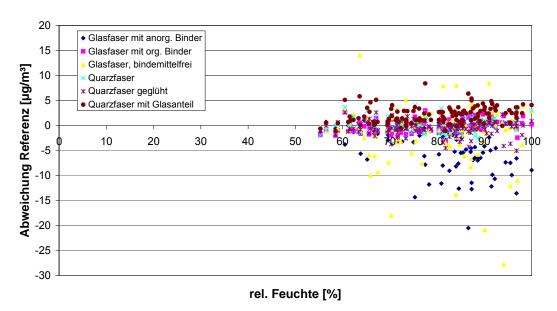
Die Untersuchung des Feuchteeinflusses lässt sich <u>nicht</u> durch einfachen Vergleich ausführen. Zur systematischen Untersuchung des Feuchteeinflusses auf die Filtermaterialien müsste, neben den Außenbedingungen, die Umgebungsbedingungen während der gesamten Lagerung und dem gesamten Handling des Filters erfasst werden. Mit diesen integralen Daten könnte dann eine Untersuchung zur Feuchte versucht werden, wenn entsprechende Absorptionsisothermen für die Materialien zur Verfügung ständen.

# Zusammenhang zwischen Probenahmetemperatur und der Abweichung zum Referenzverfahren für verschiedene Filtermaterielien



**Abb. 7.18:** Abweichung zum Referenzwert für verschiedene Filtermaterialien in Abhängigkeit von der Außentemperatur

# Zusammenhang zwischen rel. Luftfeuchte und der Abweichung zum Referenzverfahren für verschiedene Filtermaterielien



**Abb. 7.19:** Abweichung zum Referenzwert für verschiedene Filtermaterialien in Abhängigkeit von der relativen Feuchte

#### 7.4.7 QM-Maßnahmen

Zur Erfassung weiterer Informationen zu den QM-Maßnahmen der Teilnehmer wurde an die Teilnehmer ein Fragebogen versand. Nachfolgend sind die Ergebnisse der Umfrage zusammengefasst.

Besitzen Sie eine Akkreditierung nach 17025	ja	nein	
Doored one one runnounding nation 17020	6 Teilnehmer	7 Teilnehmer	
Wie lange wird das Messgerät schon	O Telliferiffier	7 Telliferiffier	
eingesetzt?	1 Jahr bis 25 Jahre	(Mittelwert: 3,6 Jahre)	
	Vaseline	1	
Womit erfolgt die Fettung der Prallpaltten?		Siliconfett	
	2 Teilnehmer	9 Teilnehmer	
Womit erfolgt die Rückführung des	Kalibrier- oder	Herstellerzertifikat	
Volumenstroms?	Eichschein		
	9 Teilnehmer	3 Teilnehmer	
Womit erfolgt die Volumenstromkalibrierung?	Gasuhr	Rotameter	Drycal
	5 Teilnehmer	8 Teilnehmer	3 Teilnehmer
Wie oft kalibrieren Sie den Volumenstrom?	12 Monate	6 Monate	3 Monate
	4 Teilnehmer	5 Teilnehmer	5 Teilnehmer
Werden die Proben gekühlt transportiert?	Ja	Nein	
	3 Teilnehmer	9 Teilnehmer	
Wie lange lagern Sie die Filter vor der Wägung?	Mindestens 48h		
	12 Teilnehmer		
Wie lange werden die Filter maximal vor der			
Wägung gelagert?	4 bis 48 Tage	(Mittelwert 6,5 Tage)	
	Kalibrier- oder	zertifizierte	
Wie erfolgt die Rückführung der Waage?	Eichschein	Gewichtssätze	
	9 Teilnehmer	8 Teilnehmer	
Wie oft wird die Waage mit externen Gewichten	arbeitstägig bis		
geprüft?	52 Wochen	(Mittelwert 2,5 Tage)	
Wird arbeitstägig ein Referenzleerfilter		(	
gewogen?	12 Teilnehmer		
geoge	12 Telliferinter		
Werden die Anforderungen der DIN EN 14907 an			
das Referenzleerfilter eingehalten?	12 Teilnehmer		
das Keierenzieerinter eingenatien:	12 Telliletililet		
	Kalibrier- oder	Herstellerzertifikat	Sonstiges
Pückführung der Wägereumhedingungen	Eichschein	i iei stellei Zei tillikat	Julianyes
Rückführung der Wägeraumbedingungen		4 Toilnohmar	4 Toilnahmar
Kontinuiarlicha Massaaräta	3 Teilnehmer	4 Teilnehmer	4 Teilnehmer
Kontinuierliche Messgeräte			
Verfügt das Gerät über eine	- T " . I		
Probenahmeheizung?	5 Teilnehmer		
Wie lang ist die beheizte Strecke	30 bis 250 cm	(Mittelwert 120cm)	
Rückführung der Masse	Herstellerzertifikat	Externe Kalibrierung	
	3 Teilnehmer	3 Teilnehmer	

Die Probenahmeköpfe wurden von den Ringversuchsteilnehmern nachträglich vermessen um eventuelle Unterschiede zu erkennen. Insbesondere sollten Informationen über die Übereinstimmung der üblicherweise verwendeten Probenahmeköpfe mit der Angaben der Norm betrachtet werden. Einzelheiten zu den Ergebnissen dieser Abfrage finden sich in Anhang 9.5.

## 8 Diskussion und Zusammenfassung

Mit dem Erscheinen der neuen "Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft in Europa" erlangte die Überwachung der PM<sub>2.5</sub>-Fraktion des Schwebstaubs in den Mitgliedstaaten der Europäischen Gemeinschaft besondere Bedeutung. So wurden auch Ziel- bzw. Grenzwerte sowie ein sog. nationales Ziel für die Reduzierung der PM<sub>2,5</sub>-Exposition eingeführt. Die Mindestanforderungen für die Datenqualitätsziele zur Beurteilung der Immissionssituation wurden ebenfalls fixiert. Als Referenzverfahren wurde die Partikelsammlung auf Filtern für festgelegte Sammler-Typen mit PM<sub>2,5</sub>-Probenahmekopf und die anschließende gravimetrische Bestimmung der Partikelmasse im Labor gemäß der Norm DIN EN 14907 vorgegeben. Gleichwertige Messverfahren können auch zur Anwendung kommen.

Im Jahr 2003 haben die Messnetze der deutschen Bundesländer und das Umweltbundesamt sehr erfolgreich eine Feldmesskampagne für PM<sub>10</sub> durchgeführt und wichtige Informationen über die Datenqualität gravimetrischer, manueller Messungen wie auch kontinuierlicher, automatischer Messungen erlangt.

Diese positiven Erfahrungen wurden aufgegriffen, um nun auch entsprechende Kenntnisse für die noch anspruchsvollere Messung von PM<sub>2.5</sub> zu gewinnen.

Unter Federführung des Nationalen Referenzlabors LANUV NRW wurde in Wiesbaden auf dem Gelände des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie (HLUG) in den Jahren 2008/2009 ein achtmonatiger Feldversuch mit gravimetrischen und verschiedenen kontinuierlich arbeitenden PM<sub>2.5</sub>-Messverfahren durchgeführt. Hauptziel der Untersuchungen war die Ermittlung der Datenqualität der in den Ländern eingesetzten gravimetrischen Messverfahren und der kontinuierlich nach verschiedenen Messprinzipien arbeitende Geräte.

Die  $PM_{2.5}$ -Vergleichsmessungen wurden mit insgesamt 28 Staubmessgeräten durchgeführt, davon 19 gravimetrische Sammler (low und high volume, Einzelfiltergeräte, Filterwechsler) und 9 automatische Geräte (TEOM FDMS, SHARP Monitor, FH62 IR, optische Geräte). In allen Fällen sind dies Geräte, die in den Messnetzen der Länder in großem Umfang eingesetzt werden. Die Vergleichsmessungen dauerten 8 Monate vom 1. Juli 2008 bis 2 März 2009. Durch eine ausgeprägte Inversionswetterlage im Januar 2009 konnten auch ungewöhnlich hohe  $PM_{2.5}$ -Konzentrationen bis über 120  $\mu$ g/m³ gemessen und in die Auswertung einbezogen werden. Dadurch konnte durch die Evaluation ein ungewöhnlich großer Messbereich abgedeckt werden.

Als Referenzwerte für alle Auswertungen dienten die gemittelten Daten zweier SEQ 47/50-Geräte, die streng nach den Vorgaben der Norm DIN EN 14907 vom LANUV NRW und dem HLUG betrieben wurden. Die Standardunsicherheit der Referenzwerte betrug 0,5 µg/m³.

Auswertungen von Versuchsergebnissen der hier diskutierten Art basieren in der Regel auf Regressionsmodellen. Am bekanntesten ist die sog. Einfache Lineare Regression, wie sie z.B. auch in kommerzieller Software wie Microsoft Excel<sup>®</sup> benutzt wird. Im vorliegenden Bericht fanden neben der Einfachen Linearen Regression verschiedene andere Regressi-

onsmodelle Anwendung, um Fehlschätzungen durch Unsicherheiten in beiden Variablen und Ausreißer in den Daten zu vermeiden. Dies beinhaltete auch die mathematischen Ansätze der internationalen Norm DIN EN ISO 20988. Die Validität der Ergebnisse der durchgeführten Regressionsrechnungen wurde anhand statistischer Kriterien bewertet.

Zentraler Punkt aller Auswertungen der Vergleichsmessungen war die Frage, ob Messverfahren, die nicht dem Referenzverfahren nach DIN EN 14907 entsprechen, als äquivalent, d.h. gleichwertig zum Referenzverfahren im Sinne des Anhangs VIB der Richtlinie 2008/50/EG anzusehen sind. Zur Prüfung dieser Frage war im Jahr 2005 ein Leitfaden publiziert worden, der von einer europaweiten Arbeitsgruppe erstellt worden war. Eine aktualisierte, überarbeitete Fassung wurde im Januar 2010 von der EU-Kommission veröffentlicht. Sowohl die EU-Kommission wie auch das Netzwerk der nationalen Referenzlaboratorien der EU (AQUILA) empfehlen dringend die Anwendung dieses Leitfadens, um eine EU-weit einheitliche Bewertung von Messverfahren sicher zu stellen. Die Auswertungen mithilfe dieses Leitfadens, der mathematisch auf der so genannten orthogonalen Regression basiert, bilden daher einen zentralen Teil dieses Berichtes.

Die ermittelten Messunsicherheiten der HighVol-Sammler (Typ Digitel DHA-80) und der LowVol-Sammler (Typ LVS bzw. SEQ) unterscheiden sich nicht prinzipiell voneinander. Bei den nicht korrigierten Daten liegt die niedrigste, erweiterte Messunsicherheit bei ca. 7 %. Mehrere Teilnehmer erreichen Werte im Bereich von ca. 9 bis 15 %, eine weitere Gruppe Werte von rund 20 % bis 25 %. Drei Geräte haben das Datenqualitätsziel der EU-Richtlinie 2008/50/EG in Höhe von 25 % - zum Teil deutlich - überschritten. In zweien dieser drei Fälle lag die Ursache in der Verwendung ungeeigneter Filtermaterialien bzw. einer entgegen der Verfahrensweise der meisten Teilnehmer durchgeführten Feldblindwertkorrektur. Nach Aussonderung der mit ungeeigneten Filtern erhobenen Daten und Weglassen der Blindwertkorrektur konnte die geforderte Messunsicherheit klar eingehalten werden.

In den meisten Fällen kann die 95 %-Messunsicherheit durch eine Kalibrierung mithilfe der Algorithmen des EU-Äquivalenztests verbessert werden. Dies gilt aber nicht in allen Fällen.

Auch für die kontinuierlichen Messgeräte sind viele sehr zufrieden stellende Ergebnisse zu verzeichnen. Drei Geräte (TEOM FDMS, SHARP) haben ohne Kalibrierung 95%-Messunsicherheiten von weniger als 20 %. Durch eine Kalibrierung werden bei den beiden TEOM FDMS sogar Werte um 11 % erreicht. Verschiedene weitere Kandidaten weisen erweiterte Unsicherheiten im Bereich von 20 bis 25 % auf (SHARP, ein FH62 IR mit messnetzspezifischem Kalibrierfaktor). Ein Gerät nach dem Prinzip der Streulichtmessung kann das Datenqualitätsziel mit einer Unsicherheit von 24,6 % gerade einhalten; ein anderes nach diesem Verfahren arbeitendes Gerät erreicht ohne Kalibrierung nur eine Messunsicherheit von 57 %. Eine Kalibrierung kann diesen Wert auf 30 % senken – was immer noch deutlich über den zulässigen 25 % liegt. Der gleiche Wert - 30 % - ergibt sich bei Verwendung eines messnetzspezifischen Kalibrierfaktors.

Sowohl für die Staubsammler, als auch für die kontinuierlich messenden Geräte muss einschränkend auf Folgendes hingewiesen werden: In der großen Mehrzahl der Fälle weichen die bei der orthogonalen Regression gefundenen Steigungen und/oder Ordinatenabschnitte

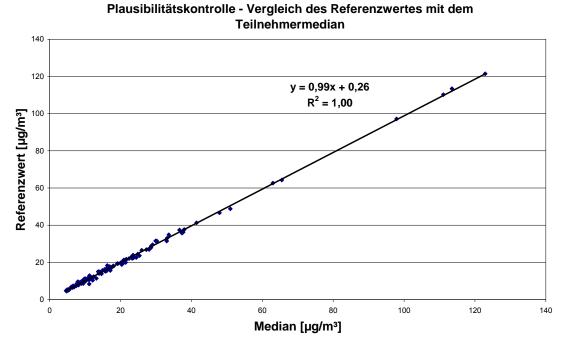
für Einzelgeräte signifikant von 1,0 bzw. von 0,0 ab. Der europäische Leitfaden zur Äquivalenzprüfung sieht in solchen Fällen grundsätzlich eine Kalibrierung vor, auch wenn die Messunsicherheit kleiner ist als 25 %. Bei einer Zusammenfassung zu Gerätegruppen der gravimetrischen Sammler (HighVol, LowVol) ergeben sich sehr gute Übereinstimmungen mit dem Referenzverfahren. Nennenswerte systematische Abweichungen sind nicht zu erkennen. Gleichwohl ist den einzelnen Teilnehmern zu empfehlen, den Ursachen für hier gefundene, signifikante Abweichungen nachzugehen.

Entsprechend den Anforderungen der Norm DIN EN 14907 für das PM<sub>2.5</sub>-Referenzverfahren müssen alle leeren und belegten Filter jeweils zweimal gewogen werden, was insbesondere in größeren Messnetzen einen beträchtlichen Arbeitsaufwand bedeutet, zumal die gleiche Anforderung bei PM<sub>10</sub> besteht. Anhand von 2255 Datensätzen aus insgesamt 14 verschiedenen Länderlaboratorien konnte eindrucksvoll belegt werden, dass in erfahrenen und sorgfältig arbeitenden Laboratorien die Zweitwägung auf stichprobenartige Kontrollen beschränkt werden kann. Der Verzicht auf die zweite Wägung liefert unter günstigen Bedingungen nur einen Beitrag von etwa 2 % zur erweiterten Messunsicherheit des gesamten Verfahrens.

Umfangreiche Untersuchungen mit verschiedenen Filtermaterialien bestätigten früher in ganz Europa gemachte Erfahrungen, dass diese Materialien je nach Zusammensetzung und eventueller Vorbehandlung einen deutlichen Einfluss auf die PM<sub>2.5</sub>-Messung haben können. Eine besondere Rolle spielen dabei die – teilweise irreversible – Aufnahme von Wasser und damit verbundenen Hystereseeffekte. Die Diskussion dieser Problematik ist auf europäischer Ebene, insbesondere in der CEN-Arbeitsgruppe 15, die derzeit die Normen DIN EN 12341 und DIN EN 14907 überarbeitet und zusammenführt, noch nicht abgeschlossen. Die in dem deutschen Experiment erarbeiteten Ergebnisse können hier wichtige Informationen aus der Praxis beisteuern.

Der Vergleich der hier vorgelegten Ergebnisse mit denen der  $PM_{10}$ -Vergleichsmessungen aus dem Jahr 2003 [6] lassen deutliche Fortschritte in der Praxis der Partikelmessung in den deutschen Messnetzen erkennen. Trotz der im Vergleich mit  $PM_{10}$  niedrigeren  $PM_{2.5}$ -Konzentrationen und einem stärkeren Einfluss von Störeffekten, beispielsweise durch flüchtige Staubbestandteile, sind die erzielten Messunsicherheiten insgesamt niedriger als bei dem zurückliegenden  $PM_{10}$ -Versuch.

Abbildung 8.1 zeigt abschließend einen Vergleich der PM<sub>2.5</sub>-Referenzwerte mit den Medianen der Teilnehmer. Bei diesem Vergleich ist eine fast perfekte Übereinstimmung festzustellen.



**Abb. 8.1:** Vergleich der Referenzwerte mit den Medianen der Teilnehmer

Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen der deutschen Bundesländer und des Umweltbundesamtes haben erneut belegt, dass umfassende – und damit auch sehr aufwändige – Maßnahmen zur Qualitätssicherung bei  $PM_{2.5}$ -Messungen unerlässlich sind, aber mit Messdaten guter und vor allem belegbarer Qualität belohnt werden.

#### **Danksagung**

Alle Versuchsteilnehmer danken dem Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) für die Bereitstellung des Versuchsgeländes und der gesamten Infrastruktur. Die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des HLUG haben sich jederzeit und mit großem Erfolg dafür eingesetzt, das Projekt auch in schwierigen Phasen am Laufen zu halten. Dieser Dank gilt in besonderem Maße Wilma Travnicek Pagaimo, Klaus Bruns, Jens Kettenbach und Dr. Stefan Jacobi.

Die Autoren danken **Herrn Ruben Beijk** vom RIVM in Bilthoven (NL) sehr herzlich für die Bereitstellung des Excel-Arbeitsblattes zur Äquivalenzprüfung.

PM<sub>2.5</sub>-Vergleichsmessungen der deutschen Bundesländer

## 9 Anhänge

## 9.1 Tabellen der Messergebnisse

Code	REF2	R1	R2
	$x = (y_1 + y_2) / 2$	<b>y</b> 1	<b>y</b> <sub>2</sub>
Datum	μg/m³	μg/m³	μg/m³
01.07.08	15,0	15,2	14,9
03.07.08	9,6	9,3	9,9
05.07.08	11,1	11,0	11,2
07.07.08	6,8	6,7	6,9
09.07.08	7,2	7,2	7,2
11.07.08	9,4	9,2	9,6
13.07.08	6,8	6,1	7,5
15.07.08	10,7	10,3	11,2
17.07.08	9,3	9,0	9,7
19.07.08	9,3	9,4	9,2
21.07.08	5,3	5,3	5,4
23.07.08	11,3	10,9	11,6
25.07.08	14,9	14,1	15,8
27.07.08	17,8	17,1	18,6
29.07.08	16,5	16,0	17,0
31.07.08	14,1	13,8	14,5
02.08.08	9,8	9,5	10,2
04.08.08	4,5	4,8	4,2
06.08.08	10,8	11,0	10,5
80.80	5,4	5,6	5,2
10.08.08	9,4	9,5	9,4
12.08.08	5,3	5,3	5,3
14.08.08	8,3	8,6	8,1
16.08.08	15,7	15,4	15,9
18.08.08	9,1	8,8	9,3
20.08.08	6,9	6,5	7,2
22.08.08	10,0	9,8	10,1
24.08.08	10,4	10,4	10,5
26.08.08	11,4	11,5	11,2
28.08.08	18,1	17,9	18,4
30.08.08	17,4	16,7	18,2
01.09.08	11,8	11,7	11,9
03.09.08	5,4	5,5	5,2
05.09.08	11,1	10,9	11,3
07.09.08	5,2	5,1	5,2
09.09.08	12,3	11,8	12,9
11.09.08	18,3	18,0	18,7
13.09.08	8,6	8,6	8,5
15.09.08	10,1	10,5	9,7

Code	REF2	R1	R2
	$x = (y_1 + y_2) / 2$	<b>y</b> <sub>1</sub>	<b>y</b> <sub>2</sub>
Datum	μg/m³	μg/m³	μg/m³
17.09.08	12,0	12,3	11,6
19.09.08	11,0	11,3	10,8
21.09.08	9,0	9,5	8,6
23.09.08	16,7	17,2	16,2
25.09.08	16,2	16,9	15,5
27.09.08	20,5	20,0	21,0
29.09.08	28,7	28,6	28,8
01.10.08	4,8	4,3	5,2
03.10.08	7,2	6,9	7,4
05.10.08	6,3	6,2	6,3
07.10.08	12,9	12,5	13,3
09.10.08	9,7	9,3	10,0
11.10.08	34,9	33,9	35,9
13.10.08	26,6	26,0	27,1
15.10.08	17,6	17,0	18,2
17.10.08	10,3	11,0	9,6
19.10.08	20,0	20,3	19,7
21.10.08	12,3	12,6	12,1
23.10.08	21,7	21,3	22,0
25.10.08	29,6	29,7	29,4
27.10.08	9,7	10,0	9,4
29.10.08	18,0	18,5	17,5
31.10.08	18,8	17,8	19,9
02.11.08	26,9	25,8	28,0
04.11.08	23,3	22,4	24,2
06.11.08	27,9	27,0	28,9
08.11.08	21,3	21,3	21,4
10.11.08	7,1	7,5	6,7
12.11.08	10,1	10,2	10,0
14.11.08	26,8	26,4	27,3
16.11.08	7,5	7,4	7,6
18.11.08	19,3	19,2	19,5
20.11.08	9,2	9,4	9,0
22.11.08	5,1	5,3	4,8
24.11.08	8,7	9,2	8,1
26.11.08	19,4	19,1	19,8
28.11.08	31,5	29,1	33,9
30.11.08	35,8	32,5	39,1
02.12.08	11,1	10,8	11,5
04.12.08	14,1	13,2	15,0
06.12.08	8,9	8,8	9,1
08.12.08	22,6	20,4	24,8
10.12.08	16,9	15,4	18,4

Code	REF2	R1	R2
	$x = (y_1 + y_2) / 2$	<b>y</b> <sub>1</sub>	<b>y</b> <sub>2</sub>
Datum	μg/m³	μg/m³	μg/m³
12.12.08	20,0	19,4	20,6
14.12.08	15,6	15,0	16,3
16.12.08	15,2	14,1	16,2
18.12.08	13,9	13,4	14,4
20.12.08	7,3	7,4	7,3
22.12.08	7,0	7,3	6,6
24.12.08	19,7	18,6	20,8
26.12.08	8,4	10,6	6,3
28.12.08	20,1	19,8	20,5
30.12.08	46,7	46,4	47,0
01.01.09	110,2	111,1	109,3
03.01.09	23,9	23,6	24,3
05.01.09	21,5	21,4	21,6
07.01.09	36,2	37,1	35,4
09.01.09	37,7	37,8	37,6
11.01.09	97,1	98,6	95,6
13.01.09	113,4	114,0	112,8
15.01.09	121,4	122,9	119,9
17.01.09	62,7	64,2	61,1
19.01.09	10,5	10,6	10,5
21.01.09	33,0	33,7	32,4
23.01.09	11,8	11,7	11,9
25.01.09	22,9	23,2	22,7
27.01.09	41,3	41,4	41,2
29.01.09	31,5	32,8	30,3
31.01.09	19,2	17,1	21,4
02.02.09	22,2	20,9	23,4
04.02.09	64,3	63,1	65,5
06.02.09	48,8	48,1	49,6
08.02.09	10,4	11,0	9,7
10.02.09	6,5	6,8	6,2
12.02.09	8,6	9,0	8,2
14.02.09	11,4	12,1	10,8
16.02.09	23,6	24,6	22,7
18.02.09	11,2	11,6	10,9
20.02.09	24,4	24,3	24,6
22.02.09	15,4	15,9	14,9
24.02.09	7,8	8,3	7,3
26.02.09	22,5	24,0	21,0
28.02.09	22,1	21,9	22,2
02.03.09	37,5	36,6	38,3
Mittelwert	19,87	19,75	19,99
Anzahl	123	123	123

Code	REF2	R3	L1	L2	D1	D2	D3
	X	<b>y</b> <sub>3</sub>	у	у	у	у	у
Datum	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³
01.07.08	15,0	13,1	12,5	13,3	12,7	14,0	12,7
03.07.08	9,6	8,9	8,4	8,9	7,4	9,4	9,8
05.07.08	11,1	11,1	9,2	11,2	9,6	11,1	9,2
07.07.08	6,8	5,9	4,9	6,2	4,5	7,2	7,9
09.07.08	7,2	6,9	5,2	7,0	5,3	7,4	5,3
11.07.08	9,4	8,8	8,2	9,3	7,7	9,4	9,9
13.07.08	6,8	7,3	5,8	7,2	6,0	8,3	6,1
15.07.08	10,7	10,7	8,0	10,3	8,8	10,9	11,6
17.07.08	9,3	10,3	8,1	8,9	7,6	8,8	7,2
19.07.08	9,3	9,5	6,4	7,4	7,0	8,7	9,2
21.07.08	5,3	7,0	4,1	4,7	3,8	6,0	3,9
23.07.08	11,3	9,7	9,3	10,0	8,4	10,1	10,7
25.07.08	14,9	12,4	11,8	15,1	12,1	13,1	12,4
27.07.08	17,8	18,1	14,5	18,9	14,9	16,1	17,5
29.07.08	16,5	17,8	15,0	16,8	14,0	15,1	14,7
31.07.08	14,1	14,5	11,3	14,9	11,6	12,2	13,8
02.08.08	9,8	9,9	7,7	10,3	7,2	7,7	7,8
04.08.08	4,5	6,5	3,3	4,8	3,3	5,0	5,6
06.08.08	10,8	11,1	8,6	11,6	8,5	9,6	8,1
80.80	5,4	6,1	4,3	6,2	4,3	5,4	6,0
10.08.08	9,4	10,8	8,1	9,8	7,5	8,7	7,1
12.08.08	5,3	5,5	3,6	5,0	3,5	4,6	5,6
14.08.08	8,3	9,4	6,2	8,5	5,8	7,0	6,1
16.08.08	15,7	15,9	12,2	16,3	12,7	14,3	14,9
18.08.08	9,1	9,7	4,3	9,3	6,0	7,6	6,5
20.08.08	6,9	8,4	4,0	6,8	4,4	6,1	7,1
22.08.08	10,0	11,2	8,1	10,1	8,1	8,4	7,1
24.08.08	10,4	12,6	8,6	10,6	7,8	9,5	9,8
26.08.08	11,4	12,3	10,4	12,2	9,2	10,7	8,5
28.08.08	18,1	19,4	17,6	19,4	16,1	16,6	17,3
30.08.08	17,4	18,1	17,2	19,3	15,7	15,9	16,1
01.09.08	11,8	13,4	10,7	12,8	9,7	10,8	11,6
03.09.08	5,4	6,8	4,1	5,5	4,0	4,9	4,1
05.09.08	11,1	11,6	9,2	11,1	8,3	8,2	
07.09.08	5,2	6,4		5,5	3,3	4,1	
09.09.08	12,3	13,6		13,2	10,7	10,6	
11.09.08	18,3	17,9		18,2	14,9	13,1	15,8
13.09.08	8,6	9,5	7,4	7,5	6,4	7,4	8,4
15.09.08	10,1	11,3	9,6	9,2	7,7	9,2	9,2
17.09.08	12,0	12,6	10,6	11,3	9,4	10,5	11,6
19.09.08	11,0	12,2	11,3	12,4	9,4	10,5	10,5
21.09.08	9,0	10,2	9,0	9,3	7,0	8,0	9,1

Code	REF2	R3	L1	L2	D1	D2	D3
	Х	<b>y</b> <sub>3</sub>	у	у	у	у	у
Datum	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³
23.09.08	16,7	17,2	17,1	17,6	13,0	13,3	16,4
25.09.08	16,2	16,3	16,6	16,9	12,8	14,7	15,3
27.09.08	20,5	22,1	21,5	23,6	18,3	18,9	21,1
29.09.08	28,7	30,7	31,0	30,6	25,8	24,9	26,7
01.10.08	4,8	5,1	5,1	5,4	3,2	4,2	
03.10.08	7,2	7,8	6,9	8,3	4,8	6,5	6,9
05.10.08	6,3	6,8	6,7	6,6	4,0	5,6	5,0
07.10.08	12,9	12,3	11,9	13,1	8,8	10,0	11,0
09.10.08	9,7	9,1	8,0	9,7	6,0	7,3	6,2
11.10.08	34,9	35,8	34,1	37,1	32,2	27,5	30,6
13.10.08	26,6	25,5	28,5	27,8	26,0	22,9	25,6
15.10.08	17,6	21,0	18,7	18,8	16,7	15,2	17,2
17.10.08	10,3	11,8	10,3	11,7	9,8	9,7	8,8
19.10.08	20,0	22,4	21,0	21,8	20,3	18,1	19,7
21.10.08	12,3	14,0	12,4	13,0	11,3	11,0	10,7
23.10.08	21,7	24,0	23,0	22,9	21,0	19,7	22,3
25.10.08	29,6	31,6	31,4	30,9	28,4	25,7	29,7
27.10.08	9,7	11,4	11,0	10,8	9,7	9,0	
29.10.08	18,0	20,8	18,9	19,9	19,3	15,4	17,3
31.10.08	18,8	23,6	22,7	23,3	21,7	15,5	19,1
02.11.08	26,9	31,2	29,4	29,9	29,5	22,8	26,5
04.11.08	23,3	26,3	22,9	24,8	23,7	19,7	22,8
06.11.08	27,9	31,7	30,4	31,0	29,0	21,9	25,5
08.11.08	21,3	24,1	23,1	23,4	21,8	17,0	19,5
10.11.08	7,1	8,4	6,5	7,3	6,3	6,3	6,9
12.11.08	10,1	12,1	11,0	10,5	9,4	8,7	8,0
14.11.08	26,8	31,3	30,9	28,7	27,2	21,8	26,5
16.11.08	7,5	9,0		7,4	6,7	6,3	5,4
18.11.08	19,3	23,2		20,1	18,7	15,3	18,4
20.11.08	9,2	12,0		9,0	8,6	7,6	7,8
22.11.08	5,1	8,3	5,4	5,5	4,5	4,7	6,5
24.11.08	8,7	11,9	9,8	8,5	9,2	7,5	7,7
26.11.08	19,4	23,2	21,5	19,9	18,0	15,3	20,2
28.11.08	31,5	36,1	36,6	35,4	33,8	25,2	33,8
30.11.08	35,8	41,3	43,0	40,3	35,8	29,8	35,8
02.12.08	11,1	14,2	12,5	12,2	12,8	10,2	11,7
04.12.08	14,1	16,8	16,0	15,1	14,6	11,7	13,7
06.12.08	8,9	12,1	10,0	8,7	10,1	7,7	7,9
08.12.08	22,6	27,0	25,8	24,0		20,1	23,2
10.12.08	16,9	20,4	19,4	17,3	16,7	14,2	18,0
12.12.08	20,0	25,3	23,7	22,1	21,7	18,4	20,0
14.12.08	15,6	24,0	21,8	21,1	17,2	15,2	19,1
16.12.08	15,2	17,7	16,9	16,9	15,3	13,2	14,8

Code	REF2	R3	L1	L2	D1	D2	D3
	Х	<b>y</b> <sub>3</sub>	у	у	у	у	у
Datum	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³
18.12.08	13,9	16,5	15,3	13,7	14,9	12,9	15,0
20.12.08	7,3	9,9	7,0	7,6	9,1	6,3	7,7
22.12.08	7,0	9,7	6,8	7,3		6,1	6,2
24.12.08	19,7	24,1	21,3	21,0	20,0	17,6	21,1
26.12.08	8,4	13,7	11,4	10,2	11,8	10,5	11,2
28.12.08	20,1	23,3	22,2	21,8	21,1	19,8	21,1
30.12.08	46,7	50,3	50,1	48,8	46,9	45,6	48,4
01.01.09	110,2	115,8	120,6	115,6	106,0	106,1	107,4
03.01.09	23,9	26,6	24,9	24,5	22,2	22,1	23,0
05.01.09	21,5	24,9	22,8	22,6	21,6	19,6	20,8
07.01.09	36,2	39,1	38,4	37,5	36,1		37,7
09.01.09	37,7	40,9		40,1	36,6	35,5	36,8
11.01.09	97,1	97,0	103,1	102,3	94,0	96,8	94,8
13.01.09	113,4		124,2	117,4	111,7	110,2	102,0
15.01.09	121,4		129,5	126,2	108,5	111,8	130,9
17.01.09	62,7	66,5	66,7	62,8	58,4	55,5	62,2
19.01.09	10,5	12,9	10,0	10,5		10,5	11,2
21.01.09	33,0	35,6	33,5	33,1	30,4	30,0	33,8
23.01.09	11,8	14,7	11,8	12,0	13,7	11,2	15,0
25.01.09	22,9	26,6	23,6	24,0	23,1	21,3	24,8
27.01.09	41,3	45,4	42,8	40,6	39,2	38,7	43,2
29.01.09	31,5	35,3	31,8	29,2	28,6	26,1	28,1
31.01.09	19,2	24,0	20,9	20,2	19,0	17,2	21,4
02.02.09	22,2	28,3	24,8	22,6	22,4	20,2	22,3
04.02.09	64,3	67,8	67,4	65,0	62,6	60,7	64,7
06.02.09	48,8	52,3	55,6	52,1	44,9	46,0	48,1
08.02.09	10,4	15,3	12,5	11,9	11,4	11,4	13,1
10.02.09	6,5	7,9	6,4	6,4	7,1	6,4	8,8
12.02.09	8,6	11,7	9,6	9,4	9,4	9,0	10,7
14.02.09	11,4	14,8	14,2	13,3	12,8	11,9	13,9
16.02.09	23,6	26,4	27,0	25,9	12,6	22,5	25,7
18.02.09	11,2	13,4	11,0	11,5	11,5	11,5	12,5
20.02.09	24,4	26,3	26,6	25,3	23,7	21,0	24,9
22.02.09	15,4	17,7	17,3	16,4	15,3	13,4	15,8
24.02.09	7,8	10,5	8,5	8,1	8,3	7,6	7,1
26.02.09	22,5	25,1	24,4	23,6	23,1	19,7	21,8
28.02.09	22,1	24,7	23,6	23,0		19,4	22,2
02.03.09	37,5	37,7	38,2	35,6		31,6	33,6
Mittelwert	19,9	20,28	20,8	20,8	18,6	17,9	20,0
Anzahl	123	121	116	123	118	122	118

Code	REF2	D4	D5	D6	D7	D8
	х	у	у	у	у	у
Datum	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³
01.07.08	15,0	12,9	13,1		15,5	10,5
03.07.08	9,6	,-	8,5	8,0	- , -	5,8
05.07.08	11,1		10,2	9,1	10,9	7,5
07.07.08	6,8		8,1	4,9	,	3,6
09.07.08	7,2		5,9	6,2	6,7	3,7
11.07.08	9,4	9,4	8,2	7,7		5,8
13.07.08	6,8	6,9	6,7	6,5	6,7	4,7
15.07.08	10,7	10,3	10,9	8,8	11,2	7,3
17.07.08	9,3	9,3	8,5	7,4	9,5	5,2
19.07.08	9,3	8,7	7,9	7,5		5,2
21.07.08	5,3	5,0	5,1	4,7	6,3	2,4
23.07.08	11,3	10,7	9,7	8,4	11,8	6,4
25.07.08	14,9	14,3	14,9	12,1	15,2	9,5
27.07.08	17,8	16,5	16,1	15,1	17,2	12,5
29.07.08	16,5	15,5	17,1	14,3	16,8	11,6
31.07.08	14,1	14,0	13,9	11,2	14,0	9,4
02.08.08	9,8	9,0	11,4	7,2	0,2	4,9
04.08.08	4,5	4,5	5,5	3,6	0,6	2,2
06.08.08	10,8	10,5	10,9	8,5	10,6	6,8
08.08.08	5,4	5,5	5,9	4,3	5,1	2,6
10.08.08	9,4	9,0	8,6	7,5	9,0	5,9
12.08.08	5,3		5,5	3,7	4,6	1,8
14.08.08	8,3		8,1	6,1	8,7	4,2
16.08.08	15,7	15,3	15,0	12,7		11,5
18.08.08	9,1		9,0	6,3		4,7
20.08.08	6,9	5,9	5,2	4,5	9,3	3,3
22.08.08	10,0	9,2	10,3	7,3	9,8	5,6
24.08.08	10,4	8,9	10,0	8,2	11,1	6,6
26.08.08	11,4	10,5	12,3	9,1	18,6	8,1
28.08.08	18,1	17,4	18,2	17,3	19,9	13,9
30.08.08	17,4	16,4	17,8	15,2	5,0	13,3
01.09.08	11,8	10,4	11,6			8,2
03.09.08	5,4	4,7	5,3		6,5	2,8
05.09.08	11,1	9,8	9,6	8,9	8,6	6,2
07.09.08	5,2	3,8	4,9	4,4	7,5	2,0
09.09.08	12,3	11,2	13,3	11,4	7,7	8,5
11.09.08	18,3	16,7	16,2	15,2	14,6	11,1
13.09.08	8,6	7,2	9,4	40.4	1,0	5,3
15.09.08	10,1	9,0	12,1	10,4	12,0	7,1
17.09.08	12,0	10,8	13,7	11,8	16,5	8,4
19.09.08	11,0	10,3	12,9	11,9	10,1	8,4 5.0
21.09.08	9,0	7,5	8,7	8,4	2,8	5,9

Code	REF2	D4	D5	D6	D7	D8
	x	у	у	у	у	у
Datum	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³
23.09.08	16,7	15,6	16,3	16,5	3,6	11,2
25.09.08	16,2	14,2	17,8	16,1	13,8	12,6
27.09.08	20,5	19,9	20,1	19,7	27,7	16,8
29.09.08	28,7	28,7	27,1	27,9	30,9	22,8
01.10.08	4,8	3,7	5,5	3,6	4,2	2,0
03.10.08	7,2	5,9	6,5	5,3	9,6	4,3
05.10.08	6,3	5,1	6,9	4,4	2,0	3,4
07.10.08	12,9	10,8	11,2	9,6	14,7	7,8
09.10.08	9,7	7,3	7,3	6,4	23,1	5,1
11.10.08	34,9	32,7	34,0	30,0	29,7	25,3
13.10.08	26,6	26,1	29,6	23,4	5,6	20,7
15.10.08	17,6	16,4	18,1	15,8	2,9	13,0
17.10.08	10,3	9,6	8,7	8,7	27,8	7,5
19.10.08	20,0	19,8	20,1	18,9	16,9	15,9
21.10.08	12,3	11,3	12,6	9,9	30,8	8,8
23.10.08	21,7	22,4	19,2	19,6	12,1	17,4
25.10.08	29,6	29,0	27,4	27,0	4,5	23,4
27.10.08	9,7	9,2	9,8	8,3	28,2	6,8
29.10.08	18,0	17,9	16,9	16,5	24,8	13,2
31.10.08	18,8	20,9	18,7	19,5	11,7	12,9
02.11.08	26,9	28,3	25,5	26,7	27,0	20,2
04.11.08	23,3	22,9	24,9		23,4	17,1
06.11.08	27,9	29,0	28,0	28,6	28,2	19,3
08.11.08	21,3	20,2	20,8	20,8	20,5	14,3
10.11.08	7,1	6,0	7,5	5,6	6,4	3,7
12.11.08	10,1	9,0	10,4	9,7	9,5	6,1
14.11.08	26,8	27,0		28,7	27,5	19,1
16.11.08	7,5	6,2	5,4	6,1	6,7	3,6
18.11.08	19,3	18,0	20,4	19,3	20,0	12,7
20.11.08	9,2	7,8	8,7	8,1	8,4	5,0
22.11.08	5,1	4,3	5,5	4,3	5,3	2,1
24.11.08	8,7	8,1	9,7	8,3	9,1	4,8
26.11.08	19,4	18,0	19,1	19,0	19,1	12,6
28.11.08	31,5	32,8	33,0	32,6	35,7	22,5
30.11.08	35,8	37,1	37,3	37,8	42,3	27,1
02.12.08	11,1	11,3	11,9	11,8	12,4	7,5
04.12.08	14,1	13,3	15,0	14,0	15,3	10,2
06.12.08	8,9	8,1	8,4	8,9	9,0	6,3
08.12.08	22,6	20,0	25,6	25,8	25,3	18,6
10.12.08	16,9	16,2	18,0	17,7	18,9	12,8
12.12.08	20,0	21,2	22,3	23,4	23,9	16,9
14.12.08	15,6	18,9	17,1	16,8	18,3	13,8
16.12.08	15,2	15,3	15,8	16,4	16,1	11,7

Code	REF2	D4	D5	D6	D7	D8
	x	у	у	у	у	у
Datum	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³
18.12.08	13,9	14,2	15,0	15,4	15,2	11,5
20.12.08	7,3	7,7	8,0	6,1	6,9	4,8
22.12.08	7,0	6,8	7,5	5,6	6,6	4,7
24.12.08	19,7	20,8	21,2	20,1	21,8	16,1
26.12.08	8,4	11,0	12,1	11,4	11,5	9,1
28.12.08	20,1	21,4	23,0	21,9	20,6	18,3
30.12.08	46,7	48,9	50,7	48,5	47,3	44,1
01.01.09	110,2	108,1	116,7	109,9	108,5	104,6
03.01.09	23,9	23,2	25,8	23,2	22,8	20,6
05.01.09	21,5	22,5	21,1		21,3	18,1
07.01.09	36,2	37,7	39,6	40,8	36,1	
09.01.09	37,7	38,0		42,1	35,3	32,3
11.01.09	97,1	99,0		103,6	91,9	93,6
13.01.09	113,4	113,5		115,2	109,1	107,1
15.01.09	121,4	128,2		121,0	66,3	108,7
17.01.09	62,7	64,1		62,1	55,5	52,4
19.01.09	10,5	11,1		9,7	13,2	7,5
21.01.09	33,0	34,8		34,1	30,4	26,9
23.01.09	11,8	13,0		11,5		8,2
25.01.09	22,9	25,4		23,9		18,2
27.01.09	41,3	42,6		40,8		35,6
29.01.09	31,5	31,5		27,1		23,0
31.01.09	19,2	21,2		18,5		14,1
02.02.09	22,2	23,2		20,3	52,2	17,1
04.02.09	64,3	65,4		65,5	67,9	58,7
06.02.09	48,8	50,7		54,2	51,2	43,9
08.02.09	10,4	11,6		12,5	3,7	9,4
10.02.09	6,5	6,1		5,3	6,0	4,3
12.02.09	8,6	8,3		9,9	9,5	6,9
14.02.09	11,4	11,9		13,6	12,3	9,8
16.02.09	23,6	25,2		25,9	21,7	20,5
18.02.09	11,2	10,3		11,7	12,5	9,4
20.02.09	24,4	24,6		24,9	20,7	18,9
22.02.09	15,4	15,5		16,3	13,4	11,4
24.02.09	7,8	7,1		7,6	7,9	5,6
26.02.09	22,5	22,5		23,3	20,6	17,6
28.02.09	22,1	21,8		20,9	20,1	17,3
02.03.09	37,5	35,4		33,7		29,5
Mittelwert	19,9	20,4	15,8	19,6	19,4	15,4
Anzahl	123	116	95	117	110	122

Code	REF2	S1	S2	S3	S4	S5
	Х	У	У	У	У	У
Datum	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³
01.07.08	15,0	14,1	13,7	13,0	14,0	
03.07.08	9,6	9,2	9,0	7,6	8,3	
05.07.08	11,1	11,1	11,8	10,6	10,1	
07.07.08	6,8	6,0	7,0	4,7	6,0	
09.07.08	7,2	7,0	8,0	6,5	6,6	
11.07.08	9,4	8,9	8,0	11,3	8,3	
13.07.08	6,8	7,0	7,9	5,8	7,3	
15.07.08	10,7	9,9	11,1	10,0	10,3	
17.07.08	9,3	9,3	8,1	7,7	8,0	
19.07.08	9,3	8,3	7,8	7,6	7,9	
21.07.08	5,3	4,8	3,3	4,1	4,7	
23.07.08	11,3	10,1	5,6	9,3	10,1	
25.07.08	14,9	13,9	14,4	12,2	14,5	
27.07.08	17,8	17,2	17,3	15,3	16,4	
29.07.08	16,5	14,9	15,9	14,9	16,1	
31.07.08	14,1	14,1	13,5	12,6	14,3	
02.08.08	9,8	9,5	9,0	8,1	10,4	
04.08.08	4,5	4,8	5,5	3,9	4,9	
06.08.08	10,8	10,6	10,8	9,4	10,3	
80.80.80	5,4	5,8	7,4	5,0	5,8	
10.08.08	9,4	9,4	9,8	7,6	9,4	
12.08.08	5,3	5,4	4,9	3,7	4,9	
14.08.08	8,3	9,1	8,9	7,9	8,1	
16.08.08	15,7	16,1	14,0	14,4	14,2	
18.08.08	9,1	9,0	9,1	7,6	7,6	
20.08.08	6,9	7,0	7,4	4,9	5,8	
22.08.08	10,0	10,1	8,5	8,8	8,5	9,3
24.08.08	10,4	10,3	9,0	8,0	8,7	10,6
26.08.08	11,4	11,9	10,3	9,8	10,5	10,5
28.08.08	18,1	19,2	14,9	17,3	16,4	18,4
30.08.08	17,4	19,0	15,4	16,4	16,2	17,0
01.09.08	11,8	12,1	10,9	9,6	10,2	10,5
03.09.08	5,4	6,4	5,8	3,8	4,5	5,8
05.09.08	11,1	11,6	10,2	8,6	9,8	9,7
07.09.08	5,2	6,0		4,2	4,8	
09.09.08	12,3	13,1	10,6	11,4	11,3	11,3
11.09.08	18,3	19,3	15,4	16,3	14,8	14,5
13.09.08	8,6	9,1	7,4	7,4	7,7	7,7
15.09.08	10,1	10,7	8,2	8,3	9,9	9,5
17.09.08	12,0	11,5	10,6	11,5	11,6	11,4
19.09.08	11,0	12,3	10,2	10,8	11,3	10,2
21.09.08	9,0	9,7	8,1	8,9	8,1	6,3

Code	REF2	S1	S2	S3	S4	S5
	Х	у	У	У	У	у
Datum	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³
23.09.08	16,7	17,8	12,1	14,9	15,9	13,8
25.09.08	16,2	16,1	13,3	14,1	16,1	13,6
27.09.08	20,5	21,9	17,2	19,8	20,6	17,2
29.09.08	28,7	29,5	20,7	28,6	28,7	22,8
01.10.08	4,8	5,0	5,0	3,3	4,0	4,2
03.10.08	7,2	7,9	7,3	6,4	6,3	5,7
05.10.08	6,3	7,3	6,5	5,1	5,4	4,8
07.10.08	12,9	13,0	10,4	10,3	10,3	8,9
09.10.08	9,7	9,8	8,1	8,5	7,5	6,9
11.10.08	34,9	35,4	21,3	33,7	32,0	30,6
13.10.08	26,6	27,6	19,1	25,1	24,3	22,9
15.10.08	17,6	18,4	12,3	15,8	15,7	15,0
17.10.08	10,3	11,6	8,1	9,6	9,0	12,1
19.10.08	20,0	21,4	14,6	19,6	20,2	21,9
21.10.08	12,3	13,1	9,5	15,0	11,6	12,2
23.10.08	21,7	22,5	15,2	20,8	21,1	24,3
25.10.08	29,6	30,2	21,4	29,0	28,3	29,4
27.10.08	9,7	10,3	7,4	8,9	8,9	11,4
29.10.08	18,0	18,8	11,9	18,0	18,0	18,8
31.10.08	18,8	22,0	13,4	20,6	19,6	22,8
02.11.08	26,9	29,5	20,4	27,3	27,4	28,8
04.11.08	23,3	24,0	18,5	22,0	23,1	25,6
06.11.08	27,9	30,0	18,9	28,5	28,5	29,8
08.11.08	21,3	22,6	16,1	20,9	20,8	23,4
10.11.08	7,1	7,4	6,0	5,6	6,9	8,4
12.11.08	10,1	11,0	8,2	8,9	10,3	11,5
14.11.08	26,8	28,9	17,0	27,3	24,6	32,1
16.11.08	7,5	7,7	3,1	6,3	6,5	9,1
18.11.08	19,3	19,7	12,3	18,5	17,9	22,4
20.11.08	9,2	9,6	3,5	7,5	7,9	11,1
22.11.08	5,1	5,1	1,7	4,2	5,5	7,8
24.11.08	8,7	9,7	4,5	7,8	8,0	11,1
26.11.08	19,4	19,3	11,8	18,8	16,4	21,9
28.11.08	31,5	31,7	19,3	33,0	29,2	34,5
30.11.08	35,8	35,4	23,0	38,2	33,8	39,0
02.12.08	11,1	11,5	6,1	10,7	10,3	14,0
04.12.08	14,1	13,6	7,6	14,0	12,7	16,9
06.12.08	8,9	8,5	4,4	7,7	7,7	11,6
08.12.08	22,6	22,0	13,7	20,1	14,4	27,7
10.12.08	16,9	15,9	10,0	16,4	16,8	19,8
12.12.08	20,0	20,3	8,5	21,4	21,1	24,1
14.12.08	15,6	16,9	7,8	17,0	15,9	18,0
16.12.08	15,2	15,0	5,3	15,7	15,4	17,1

Code	REF2	S1	S2	S3	S4	S5
	Х	у	у	у	у	у
Datum	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³
18.12.08	13,9	14,6	7,4	14,0	14,0	16,7
20.12.08	7,3	7,7		7,4	7,2	9,1
22.12.08	7,0	7,3	1,5	6,8	5,4	9,4
24.12.08	19,7	19,0	9,0	20,0	19,0	21,8
26.12.08	8,4	10,5	4,6	10,7	10,4	11,6
28.12.08	20,1	19,6	13,3	21,8	19,6	20,9
30.12.08	46,7	47,6	32,3	49,2	46,4	47,9
01.01.09	110,2	112,7	89,7	113,2	111,9	115,1
03.01.09	23,9	23,5	12,1	24,7	22,7	25,5
05.01.09	21,5	22,1	8,9	22,8	21,0	22,5
07.01.09	36,2	37,6	24,6	37,6	38,1	38,2
09.01.09	37,7	38,0	37,9	38,5	40,2	40,4
11.01.09	97,1	99,0	100,3	95,3	99,1	102,0
13.01.09	113,4	114,2	116,2	113,4	113,0	115,2
15.01.09	121,4	122,9	123,2	117,3	119,2	122,8
17.01.09	62,7	62,8	63,2	63,6		64,6
19.01.09	10,5	10,5	12,3	12,7		12,0
21.01.09	33,0	33,1	32,2	30,7	32,7	34,9
23.01.09	11,8	12,1	12,7	9,9	11,6	13,8
25.01.09	22,9	23,5	23,5		24,6	26,0
27.01.09	41,3	42,1	41,2	42,7	41,3	42,3
29.01.09	31,5	31,4	29,6	30,6	29,9	29,2
31.01.09	19,2	21,6	19,4	20,4	20,3	19,9
02.02.09	22,2	23,6	22,6	24,0	23,7	23,5
04.02.09	64,3	66,1	65,9	67,2	64,1	65,7
06.02.09	48,8	52,0	52,5	49,8	49,8	52,4
08.02.09	10,4	12,0	12,7	12,2	12,4	14,5
10.02.09	6,5	7,3	7,5	6,5	5,7	8,5
12.02.09	8,6	9,2	10,0	10,3	9,1	11,8
14.02.09	11,4	13,2	13,2	13,1	13,2	14,8
16.02.09	23,6	25,4	26,2	25,3	24,7	25,7
18.02.09	11,2	11,6	12,0	10,2	11,3	13,8
20.02.09	24,4	25,4	26,0	25,2	24,6	24,8
22.02.09	15,4	16,2	17,1	16,4	15,8	18,2
24.02.09	7,8	8,2	9,0	8,7	8,1	10,2
26.02.09	22,5	24,3	24,1	24,2	23,7	23,9
28.02.09	22,1	23,6	23,7		22,5	23,1
02.03.09	37,5	38,4	36,8		35,4	37,4
Mittelwert	19,9	20,4	17,2	19,2	19,0	23,7
Anzahl	123	123	121	120	121	96

Code	REF2	S6	<b>S</b> 7	S8	S9	S10
	X	у	У	у	у	у
Datum	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³
01.07.08	15,0	15,7	14,4	12,8	14,3	
03.07.08	9,6	10,7	10,2	8,6	9,3	
05.07.08	11,1	12,2	10,2	10,9	10,8	
07.07.08	6,8	6,6	6,0	5,6	5,3	
09.07.08	7,2	7,8	5,8	6,6	6,4	
11.07.08	9,4	10,3	11,0	8,5	8,9	
13.07.08	6,8	8,3	8,1	7,0	6,9	
15.07.08	10,7	11,7	10,8	10,4	10,3	
17.07.08	9,3	9,9	9,6	10,0	8,5	
19.07.08	9,3	10,0	7,9	9,2	8,6	
21.07.08	5,3	6,5	5,4	6,7	5,1	
23.07.08	11,3	12,9	9,5	9,4	11,6	
25.07.08	14,9	15,3	12,0	12,1	13,9	
27.07.08	17,8	19,6	16,2	17,8	18,2	
29.07.08	16,5	16,8	17,6	16,4	15,5	
31.07.08	14,1	14,1	12,0	13,1	12,9	
02.08.08	9,8	10,1	8,1	8,5	8,9	
04.08.08	4,5	6,1	5,6	5,1	4,8	
06.08.08	10,8	11,8	10,4	9,7	10,6	
80.80	5,4	6,8	5,4	4,7	5,6	
10.08.08	9,4	10,1	8,5	9,4	8,9	
12.08.08	5,3	5,7	5,6	4,1	4,5	
14.08.08	8,3	10,2	8,5	8,0	8,9	
16.08.08	15,7	16,8	14,7	14,5	15,6	
18.08.08	9,1	9,2	8,9	8,3	7,9	
20.08.08	6,9	7,5	6,2	7,0	6,3	
22.08.08	10,0	10,3	10,2	9,8	9,0	
24.08.08	10,4	12,1	8,9	11,2	10,9	
26.08.08	11,4	12,6	11,6	11,2	11,0	
28.08.08	18,1	19,8	18,5	18,3	18,2	
30.08.08	17,4	18,5	20,3	17,0	17,0	
01.09.08	11,8	12,5	10,8	12,3	10,9	
03.09.08	5,4	5,7	3,7	5,7	4,1	
05.09.08	11,1	10,5	8,1	10,5	8,9	
07.09.08	5,2	6,1	4,6	5,3	4,6	
09.09.08	12,3	12,6	11,4	12,5	11,0	
11.09.08	18,3	16,6	19,3	16,8	15,0	
13.09.08	8,6	9,7	8,3	8,4	8,1	
15.09.08	10,1	11,5	9,8	10,2	9,9	
17.09.08	12,0	13,6	11,0	11,5	12,0	
19.09.08	11,0	13,4	11,6	11,1	11,8	
21.09.08	9,0	9,9	9,3	9,1	8,3	

Code	REF2	S6	<b>S7</b>	S8	<b>S</b> 9	S10
	Х	У	у	у	у	у
Datum	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³
23.09.08	16,7	18,3	17,9	16,4	16,4	
25.09.08	16,2	17,5	14,7	15,5	15,6	
27.09.08	20,5	24,4	21,8	21,3	22,5	
29.09.08	28,7	32,1	27,8	29,9	30,2	
01.10.08	4,8	6,5	17,8	4,3	4,6	
03.10.08	7,2	9,1	7,9	7,0	7,2	
05.10.08	6,3	7,9	5,8	6,0	6,0	
07.10.08	12,9	13,8	12,0	11,5	11,9	
09.10.08	9,7	10,2	7,7	8,3	8,3	
11.10.08	34,9	37,1	33,6	35,0	35,2	
13.10.08	26,6	28,8	30,9	24,7	26,9	
15.10.08	17,6	19,5	18,3	20,2	17,6	
17.10.08	10,3	12,2	11,0	11,0	10,3	
19.10.08	20,0	23,0	21,8	21,6	21,1	
21.10.08	12,3	13,0	14,3	13,2	11,6	
23.10.08	21,7	23,9	21,6	23,2	22,6	
25.10.08	29,6	31,5	28,4	30,8	30,1	
27.10.08	9,7	11,1	11,6	10,6	9,8	
29.10.08	18,0	20,1	18,0	20,0	18,7	
31.10.08	18,8	22,9	20,3	22,8	21,5	
02.11.08	26,9	30,2	29,3	30,4	28,8	
04.11.08	23,3	25,2	23,0	25,5	23,8	
06.11.08	27,9	31,3	25,9	30,9	29,9	
08.11.08	21,3	24,0	20,5	23,3	22,6	
10.11.08	7,1	8,5	6,4	7,6	7,1	
12.11.08	10,1	11,9	10,4	11,3	10,5	
14.11.08	26,8	30,9	25,9	30,5	29,5	
16.11.08	7,5	8,7	7,9	8,2	7,3	
18.11.08	19,3	23,5	18,0	21,6	22,4	
20.11.08	9,2	11,8	8,3	10,4	10,6	
22.11.08	5,1	7,6	3,9	6,7	6,4	
24.11.08	8,7	11,6	8,9	10,3	10,5	
26.11.08	19,4	22,9	18,3	21,7	21,8	
28.11.08	31,5	36,6	32,2	34,5	35,5	
30.11.08	35,8	41,1	36,7	39,7	39,9	
02.12.08	11,1	14,7	11,0	12,7	13,6	
04.12.08	14,1	16,7	12,5	15,3	15,5	
06.12.08	8,9	11,7		10,5	10,6	
08.12.08	22,6	26,5	25,2	25,4	25,3	
10.12.08	16,9	20,1	14,9	18,8	19,0	
12.12.08	20,0	24,6	19,7	23,8	23,5	
14.12.08	15,6	24,1	16,4	22,4	23,0	
16.12.08	15,2	17,7	15,4	16,4	16,1	

Code	REF2	S6	S7	S8	S9	S10
	x	у	у	у	у	у
Datum	µg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³
18.12.08	13,9	17,0	13,7	15,2	15,4	
20.12.08	7,3	9,7	7,5	8,5	8,1	
22.12.08	7,0	8,9	8,4	8,3	7,3	
24.12.08	19,7	22,5	20,1	22,7	20,9	
26.12.08	8,4	13,4	12,2	12,4	11,8	
28.12.08	20,1	24,0	20,5	22,0	22,4	
30.12.08	46,7	50,4	47,5	48,9	48,8	
01.01.09	110,2	117,4	106,4	114,4	115,8	
03.01.09	23,9	25,7	21,2	25,2	24,1	
05.01.09	21,5	23,0	19,9	23,6	21,4	
07.01.09	36,2	38,8	35,1	37,7	37,2	
09.01.09	37,7	39,9	32,0	39,6	38,3	37,9
11.01.09	97,1	97,1	94,6	95,7	95,5	100,3
13.01.09	113,4		112,2			116,2
15.01.09	121,4		122,9			123,2
17.01.09	62,7	63,7		65,1	61,9	63,2
19.01.09	10,5	13,0		11,5	11,2	12,3
21.01.09	33,0	34,9		34,2	33,1	32,2
23.01.09	11,8	14,8	9,0	13,2	13,0	12,7
25.01.09	22,9	26,5	21,0	25,2	24,7	23,5
27.01.09	41,3	44,6	39,0	43,9	42,8	41,2
29.01.09	31,5	34,5	23,7	33,8	32,7	29,6
31.01.09	19,2	23,7	14,2	22,6	21,9	19,4
02.02.09	22,2	27,7	18,7	26,9	25,9	22,6
04.02.09	64,3	68,8	60,4	66,4	67,0	65,9
06.02.09	48,8	53,7	48,1	50,9	51,9	52,5
08.02.09	10,4	15,7	9,0	13,8	13,9	12,7
10.02.09	6,5	8,7	2,9	6,9	7,7	7,5
12.02.09	8,6	11,3	5,2	10,7	10,2	10,0
14.02.09	11,4	16,1	9,6	13,9	15,1	13,2
16.02.09	23,6	28,1	19,4	25,4	27,1	26,2
18.02.09	11,2	14,5	8,8	12,5	13,5	12,0
20.02.09	24,4	27,4	19,4	25,3	26,3	26,0
22.02.09	15,4	19,3	13,8	16,7	18,2	17,1
24.02.09	7,8	10,9	6,5	9,6	9,8	9,0
26.02.09	22,5	26,6	17,3	24,2	25,6	24,1
28.02.09	22,1	25,8	17,7	23,7	24,8	23,7
02.03.09	37,5	38,6	33,1	36,7	37,5	36,8
Mittelwert	19,9	20,5	18,9	19,2	19,0	36,0*
Anzahl	123	121	119	121	121	27

<sup>\*</sup> aufgrund der Kürze der hier betrachteten Messreihe ist der Mittelwert mit den benachbarten Reihen nicht vergleichbar

Code	REF2	K1	K2	K3	<b>K</b> 4	K5
Oode	X	у	у	у	у	у
Datum	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³
01.07.08	15,0	15,5	16,2	15,8	13,3	10,6
03.07.08	9,6	11,2	11,4	10,9	13,4	7,3
05.07.08	11,1	12,8	12,8	12,7	10,7	7,6
07.07.08	6,8	7,0	6,6	6,3	5,5	2,9
09.07.08	7,2	8,8	7,2	8,3	6,3	4,9
11.07.08	9,4	10,3	10,1	11,9	14,1	7,3
13.07.08	6,8	9,0	8,2	8,4	6,5	4,5
15.07.08	10,7	12,0	11,3	12,8	11,7	7,4
17.07.08	9,3	12,2	8,6	11,5	9,0	7,5
19.07.08	9,3	12,1	9,6	10,5	9,9	6,4
21.07.08	5,3	7,4	6,2	6,1	5,6	3,2
23.07.08	11,3	14,3	11,8	13,1	10,8	8,5
25.07.08	14,9	16,2	14,8	15,1	13,1	10,5
27.07.08	17,8	21,7	19,0	19,3	12,4	15,8
29.07.08	16,5	20,4	16,9	17,7	19,7	13,6
31.07.08	14,1	17,2	15,2	15,7	12,7	10,0
02.08.08	9,8	12,4	9,7	11,5	8,3	4,8
04.08.08	4,5	6,5	5,6	5,5	5,3	2,0
06.08.08	10,8	12,1	10,4	11,8	9,1	5,8
80.80	5,4	7,5	5,4	7,3	8,4	3,3
10.08.08	9,4	10,8	10,1	11,4	9,9	6,6
12.08.08	5,3	7,6	5,2	6,6	6,9	2,7
14.08.08	8,3	8,5	7,9	9,8	6,6	3,6
16.08.08	15,7	17,7	16,9	17,8	15,6	13,5
18.08.08	9,1	10,3	8,0	9,8	9,1	4,6
20.08.08	6,9	7,7	6,6	7,7	5,1	3,8
22.08.08	10,0	11,7	9,2	11,0	10,8	6,3
24.08.08	10,4	11,8	10,9	11,0	9,3	8,0
26.08.08	11,4	13,6	9,8	12,5	10,0	7,8
28.08.08	18,1	21,0	18,4	20,3	19,1	15,8
30.08.08	17,4	20,3	18,8	21,4	18,2	16,5
01.09.08	11,8	13,7	13,0	14,0	14,8	9,2
03.09.08	5,4	5,7	5,0	6,1	7,1	2,8
05.09.08	11,1	11,7	12,0	11,6	9,3	7,8
07.09.08	5,2	4,5	6,4	5,7	4,4	
09.09.08	12,3	13,7	12,6 17.5	13,2	11,0 18.2	
11.09.08	18,3	20,3	17,5	21,8	18,2	7.0
13.09.08	8,6 10.1	8,5 10.6	8,6 10.3	9,0 10.1	7,6	7,0 0.4
15.09.08	10,1	10,6 12.0	10,3	10,1	9,9 10.0	9,4 10.0
17.09.08	12,0 11.0	12,0 12.3	12,2 11.0	11,8 12.3	10,9 12.0	10,9
19.09.08	11,0	12,3	11,0	12,3	12,0	9,7 7.0
21.09.08	9,0	9,0	8,4	9,4	9,2	7,0

Code	REF2	K1	K2	K3	K4	K5
	X	у	у	у	у	у
Datum	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³
23.09.08	16,7	17,3	15,8	17,0	16,2	15,2
25.09.08	16,2	15,8	15,4	16,0	14,7	15,7
27.09.08	20,5	23,0	21,0	22,7	20,1	21,5
29.09.08	28,7	30,3	25,3	29,7	27,3	27,8
01.10.08	4,8	5,2	4,8	5,4	4,2	2,2
03.10.08	7,2	7,8	6,2	7,2	6,6	5,8
05.10.08	6,3	7,8	5,2	6,8	6,2	4,4
07.10.08	12,9	12,9	11,5	13,6	11,1	10,2
09.10.08	9,7	10,5	7,6	10,1	9,1	6,9
11.10.08	34,9	37,2	28,0	36,3	38,4	30,3
13.10.08	26,6	33,0	24,8	31,7	29,7	30,8
15.10.08	17,6	20,0	18,5	20,0	19,7	16,6
17.10.08	10,3	10,7	9,7	10,5	8,8	9,0
19.10.08	20,0	22,1	17,2	21,5	20,9	20,5
21.10.08	12,3	15,7	12,5	15,2	16,8	11,1
23.10.08	21,7	22,3	21,5	23,4	19,5	21,6
25.10.08	29,6	30,0	25,3	31,2	28,2	29,3
27.10.08	9,7	10,5	10,6	11,2	11,7	8,8
29.10.08	18,0	16,9	13,3	18,1	15,2	16,1
31.10.08	18,8	22,0	13,9	22,3	19,9	20,4
02.11.08	26,9	30,7	25,0	31,3	34,6	29,7
04.11.08	23,3	26,4	21,4	27,1	26,1	24,2
06.11.08	27,9	29,4	24,4	30,5	31,6	25,6
08.11.08	21,3	24,1	19,7	24,8	28,2	20,6
10.11.08	7,1	7,1	6,7	8,5	6,9	5,8
12.11.08	10,1	10,2	9,5	11,2	9,4	9,7
14.11.08	26,8	29,6	25,6	30,0	30,8	29,6
16.11.08	7,5	7,9	5,5	9,3	10,3	6,4
18.11.08	19,3	20,7	15,7	20,5	19,8	17,4
20.11.08	9,2	9,5	8,8	12,0	9,8	7,2
22.11.08	5,1	4,7	4,2	5,3	4,2	3,4
24.11.08	8,7	9,0	6,5	9,5	9,4	8,3
26.11.08	19,4	20,2	16,1	21,2	20,2	17,8
28.11.08	31,5	32,1	29,0	32,9	32,9	31,8
30.11.08	35,8	37,4	28,4	38,3	39,9	37,7
02.12.08	11,1	12,6	9,7	13,9	16,3	11,9
04.12.08	14,1	14,8	11,2	16,0	16,7	13,5
06.12.08	8,9	9,5	7,8	10,2	8,3	7,5
08.12.08	22,6	24,4	19,4	24,9	23,1	27,0
10.12.08	16,9	17,3	16,8	18,8	19,3	15,4
12.12.08	20,0	20,7	19,9	21,8	22,4	20,0
14.12.08	15,6	20,1	16,6	21,7	21,0	19,5
16.12.08	15,2	15,8	15,2	16,3	18,5	15,3

Code	REF2	K1	K2	К3	K4	K5
	х	у	у	у	у	у
Datum	μg/m³	µg/m³	µg/m³	μg/m³	µg/m³	μg/m³
18.12.08	13,9	16,6	14,9	15,9	15,2	13,3
20.12.08	7,3	9,4	7,7	9,4	10,5	6,0
22.12.08	7,0	8,8	7,4	9,5	6,5	6,0
24.12.08	19,7	20,7	20,0	21,4	21,3	18,3
26.12.08	8,4	11,2	10,7	10,5	10,2	12,5
28.12.08	20,1	22,1	22,7	20,0	21,3	21,5
30.12.08	46,7	47,4	49,6	46,7	46,1	47,5
01.01.09	110,2	116,6	116,5	116,3	127,2	93,4
03.01.09	23,9	24,2	22,9	23,6	29,2	20,5
05.01.09	21,5	21,7	20,9	21,5	24,2	21,9
07.01.09	36,2	35,7	33,0	34,9	32,2	34,2
09.01.09	37,7	37,4	30,7	35,8	35,6	34,0
11.01.09	97,1	98,8	84,6	96,9	98,2	106,0
13.01.09	113,39	116,0	109,4	115,8	123,9	117,0
15.01.09	121,42	124,1	108,8	126,6	133,9	119,2
17.01.09	62,7	65,4	57,6	65,0	65,9	53,2
19.01.09	10,5	10,1	10,4	11,9	11,3	7,5
21.01.09	33,0	32,9	29,6	33,2	28,8	30,9
23.01.09	11,8	9,9	13,1	13,8	17,9	10,7
25.01.09	22,9	22,4	21,5	23,0	22,6	22,1
27.01.09	41,3	39,3	37,9	41,4	43,0	39,8
29.01.09	31,5	28,4	26,5	29,6	29,3	26,5
31.01.09	19,2		17,9	22,6	20,6	18,7
02.02.09	22,2		22,8	26,2	20,4	23,4
04.02.09	64,3	66,9	60,2	65,7	67,5	64,5
06.02.09	48,8	54,8	39,0	53,8	53,3	52,3
08.02.09	10,4	13,8	10,9	13,6	13,9	10,6
10.02.09	6,5	8,6	6,7	9,1	10,4	5,8
12.02.09	8,6	10,4	7,7	11,4	8,9	8,5
14.02.09	11,4	14,1	11,5	14,7	12,7	12,0
16.02.09	23,6	26,6	19,6	27,6	26,1	22,6
18.02.09	11,2	12,6	10,9		10,3	10,0
20.02.09	24,4	25,5	19,7		27,0	20,8
22.02.09	15,4	18,6	13,6		17,4	13,6
24.02.09	7,8	9,8	7,8		7,1	5,8
26.02.09	22,5	24,2	17,3		21,9	18,9
28.02.09	22,1	24,3	16,2		20,9	19,2
02.03.09	37,5	38,5	30,2		40,0	33,2
Mittelwert	19,9	21,3	18,7	21,5	21,0	18,6
Anzahl	123	121	123	116	123	120

Code	REF2	K6	K7	K8	K9	K10	K11
	х	у	у	у	у	У	у
Datum	μg/m³						
01.07.08	15,0	12,8	13,9	15,7	15,1	15,1	11,8
03.07.08	9,6	9,8	11,7	14,4	12,1	11,4	10,0
05.07.08	11,1	10,3	10,7	11,1	10,8	10,4	9,1
07.07.08	6,8	4,9	7,2	5,6	6,3	5,3	6,1
09.07.08	7,2	5,5	9,5	7,1	7,1	6,6	8,0
11.07.08	9,4	9,4	10,9	13,3	12,1	11,9	9,3
13.07.08	6,8	6,3	7,4	7,0		6,2	6,3
15.07.08	10,7	9,7	10,7	11,1	12,0	10,9	9,1
17.07.08	9,3	8,3	15,0	11,5		10,3	12,8
19.07.08	9,3	9,0	10,2	10,7	10,7	10,1	8,7
21.07.08	5,3	6,3	5,9	5,3	5,6	5,0	5,0
23.07.08	11,3	8,7	16,0	8,9	9,8	8,2	13,6
25.07.08	14,9	13,2	13,4	16,7	15,1	16,4	11,4
27.07.08	17,8	17,9	21,0	20,4	19,9	20,4	17,9
29.07.08	16,5	16,0	16,8	18,5	18,8	20,2	14,3
31.07.08	14,1	11,8	12,5	20,1	13,9	15,4	10,6
02.08.08	9,8	7,4	10,4	8,8	8,5	9,1	8,8
04.08.08	4,5	5,3	3,5	7,1	4,8	4,9	2,9
06.08.08	10,8	8,5	8,2	11,2	9,7	11,2	7,0
80.80.80	5,4	7,7	6,9	8,7	8,3	7,0	5,8
10.08.08	9,4	8,2	11,5	10,4	10,2	9,9	9,8
12.08.08	5,3	5,4	5,4	8,6	5,2	6,1	4,5
14.08.08	8,3	5,6	8,9	8,8	6,8	7,9	7,5
16.08.08	15,7	13,1	22,4	16,7	15,2	15,2	19,0
18.08.08	9,1	7,2	8,2	7,5	8,3	7,4	7,0
20.08.08	6,9	4,7	8,2	7,1	6,1	5,9	7,0
22.08.08	10,0	9,0	11,3	12,1	10,4	11,3	9,6
24.08.08	10,4	8,6	14,3	10,2	8,6	9,6	12,2
26.08.08	11,4	10,0	13,9	12,1	11,8	11,8	11,8
28.08.08	18,1	15,3	24,6	20,8	19,3	19,2	20,9
30.08.08	17,4		23,2		20,4	18,8	19,7
01.09.08	11,8	11,7	14,2			13,3	12,0
03.09.08	5,4	4,9	5,7	5,7	6,1	5,2	4,9
05.09.08	11,1	8,7	13,0	8,9	9,6	10,9	11,0
07.09.08	5,2	3,8	6,3	5,1	3,9	4,2	5,4
09.09.08	12,3	10,1	13,7			12,6	11,6
11.09.08	18,3	14,8	27,3	19,7	17,8	19,4	23,2
13.09.08	8,6	6,6	11,2	9,1	7,9	8,0	9,5
15.09.08	10,1	9,5	15,8	13,5	10,0	12,3	13,5
17.09.08	12,0	10,2	17,2	13,9		12,6	14,6
19.09.08	11,0	10,0	15,9	12,6	10,9	11,5	13,5
21.09.08	9,0	9,4	11,9	11,3	8,8	10,5	10,1

Code	REF2	K6	K7	K8	K9	K10	K11
	х	у	у	у	у	у	у
Datum	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³
23.09.08	16,7	18,0	22,2	24,2	15,9	22,0	18,9
25.09.08	16,2	13,8	25,1	16,1	14,0	14,6	21,3
27.09.08	20,5	21,3	32,0	27,0	21,6	24,7	27,2
29.09.08	28,7	27,5	40,4	34,7	27,6	31,4	34,4
01.10.08	4,8	3,3	4,7	4,3	4,0	3,8	4,0
03.10.08	7,2	6,4	10,0	8,5	6,2	7,7	8,5
05.10.08	6,3	6,1	8,2	5,9	5,7	5,7	7,0
07.10.08	12,9	11,9	16,3	14,9	11,5	13,7	13,8
09.10.08	9,7	8,1	13,4	8,6	7,6	8,0	11,4
11.10.08	34,9	40,7	44,9	50,5	37,8	45,5	38,2
13.10.08	26,6	27,1	49,6	34,7	26,5	31,2	42,1
15.10.08	17,6	18,0	23,1	20,5	18,3	19,2	19,7
17.10.08	10,3	7,4	14,9	12,5	8,2	11,4	12,7
19.10.08	20,0	17,7	29,6	24,3	19,0	22,2	25,2
21.10.08	12,3	12,5	16,8	14,5	14,9	13,5	14,3
23.10.08	21,7	18,0	29,3	29,9	17,8	27,2	24,9
25.10.08	29,6	24,4	37,8	34,0		30,9	32,2
27.10.08	9,7	9,1	12,7	10,1		9,3	10,8
29.10.08	18,0	12,8	25,0	21,0	14,3	19,1	21,3
31.10.08	18,8	15,2	29,7	25,4	19,6	23,2	25,2
02.11.08	26,9	25,8	38,1	39,8	30,4	36,1	32,4
04.11.08	23,3	19,5	31,7	27,2	23,3	24,9	26,9
06.11.08	27,9	23,2	34,7	37,0	29,1	33,5	29,5
08.11.08	21,3	15,4	28,3	24,1	21,0	22,2	24,0
10.11.08	7,1	5,7	9,0	7,5	6,6	6,8	7,6
12.11.08	10,1	8,2	15,0	16,8	9,0	15,2	12,8
14.11.08	26,8	25,5	37,8	36,1	29,3	32,5	32,1
16.11.08	7,5	6,9	10,4	6,8	8,3	6,1	8,8
18.11.08 20.11.08	19,3 9,2	16,2 7,9	25,7 13,9	20,9 8,4	18,3 8,5	19,1 7,8	21,9 11,8
22.11.08	9,2 5,1	7,9 3,9	5,7	6,4 6,2	6,5 4,6	7,6 5,6	4,8
24.11.08	8,7	3,9 8,2	13,3	10,8	4,0 8,7	9,6	4,8 11,3
26.11.08	19,4	15,8	25,1	20,3	18,5	9,6 18,6	21,4
28.11.08	31,5	27,0	40,5	34,2	29,9	30,9	34,4
30.11.08	35,8	31,8	46,8	38,8		36,1	39,8
02.12.08	11,1	11,4	16,7	12	13,4	11,3	14,2
04.12.08	14,1	12,8	18,2	18,3	14,7	17,0	15,5
06.12.08	8,9	8,4	12,3	10,5	7,3	9,4	10,4
08.12.08	22,6	17,7	32,6	28,7		26,1	27,7
10.12.08	16,9	14,0	21,2	16,7		15,4	18,0
12.12.08	20,0	20,6	27,4			19,9	23,3
14.12.08	15,6	17,6	30,3	19,3	17,3	18,1	25,8
16.12.08	15,2	16,2	20,9	18,4		16,9	17,7
	•	•	•	•	•	•	•

Code	REF2	K6	<b>K7</b>	K8	K9	K10	K11
	х	у	у	у	у	у	у
Datum	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³	μg/m³
18.12.08	13,9	14,8	18,3	16,7	14,3	15,1	15,5
20.12.08	7,3	8,4	9,8	8	7,8	7,6	8,3
22.12.08	7,0	6,1	10,9	7,9	5,7	7,2	9,3
24.12.08	19,7	19,5	26,1	23,3	18,6	21,4	22,2
26.12.08	8,4	10,0	20,2	12,9	10,5	11,7	17,1
28.12.08	20,1	19,9	29,7	24,7	19,5	22,6	25,2
30.12.08	46,7	45,7	58,1	54,7	43,7	49,1	49,4
01.01.09	110,2	123,0	102,4	158,7	115,8	128,4	87,0
03.01.09	23,9	23,6	27,4	23,1	24,5	21,5	23,3
05.01.09	21,5	22,3	29,7	26,1	22,0	23,7	25,2
07.01.09	36,2	33,1	43,8	43,7	31,8	39,8	37,3
09.01.09	37,7	32,3	43,2	40,2	31,4	36,3	36,7
11.01.09	97,1	84,9	115,2	116,1	83,4	100,1	97,9
13.01.09	113,4	113,0	126,3	143,1	110,3	119,2	107,4
15.01.09	121,4	117,0	134,0	160,1	114,5	128,9	113,9
17.01.09	62,7	57,8	70,4	72,1	55,9	63,9	59,9
19.01.09	10,5	9,1	12,4	11,3	8,7	10,2	10,5
21.01.09	33,0	31,2	41,9	40,3	28,6	36,3	35,6
23.01.09	11,8	13,8	15,5	12,9	13,8	12,1	13,1
25.01.09	22,9	21,9	32,7	29,3	20,5	26,5	27,8
27.01.09	41,3	39,7	49,5	48,2	40,1	43,4	42,0
29.01.09	31,5	25,8	37,9	29,6	26,3	27,1	32,2
31.01.09	19,2	16,9	27,6		18,3		23,5
02.02.09	22,2	18,3	37,4	22,9	19,5	21,2	31,8
04.02.09	64,3	61,1	77,1	77,3	60,7	68,5	65,5
06.02.09	48,8	49,0	65,2	54,5	44,9	48,9	55,4
08.02.09	10,4	10,4	17,9	10,6	11,6	9,6	15,2
10.02.09	6,5	7,7	8,7	8,2	7,9	7,5	7,4
12.02.09	8,6	9,0	14,2	10,8	8,5	9,8	12,1
14.02.09	11,4	10,9	18,0	15,1	10,6	13,6	15,3
16.02.09	23,6	23,9	31,1	4,2	21,9	4,8	26,4
18.02.09	11,2	9,9	15,3	10,7	9,3	9,8	13,0
20.02.09	24,4	24,1	29,0	30,0	23,5	27,5	24,7
22.02.09	15,4	14,5	21,2	16,9	14,1	15,5	18,1
24.02.09	7,8	7,3	11,2	9,6	7,1	8,7	9,5
26.02.09	22,5	20,5	28,2	25,8	19,4	23,6	23,9
28.02.09	22,1	18,4	28,6	22,0	16,5	20,0	24,3
02.03.09	37,5	33,3	45,6	-	32,3	-	38,8
Mittelwert	19,9	18,5	25,2	23,3	19,4	20,9	21,4
Anzahl	123	122	123	121	119	121	123

## 9.2 Zusammenfassung der Kenngrößen aus der Auswertung nach dem EU-Leitfaden zur Äquivalenzprüfung

## 9.2.1 Diskontinuierliche Verfahren

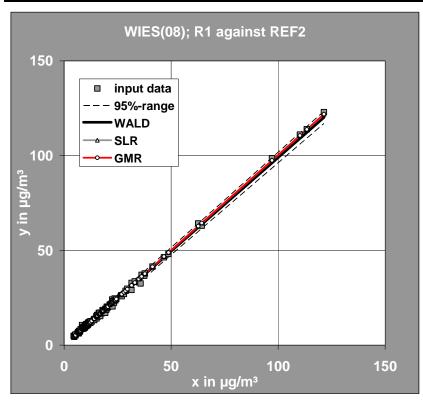
	Steigung	Achsen- abschnitt	Bestimmt- heitsmaß	kombinierte Unsicherheit		Signifi	ikant:	Kalibrie- rung?	Kalibrierfunktion	kombinierte Unsicherheit	
Sammler	b	a	r <sup>2</sup>	u [µg/m³]	U <sub>rel (95%)</sub>	b	а	rung:	Kalibrieriulikuoli	u [µg/m³]	U <sub>rel (95%)</sub>
L1	1,10	-1,3	0,994	2,11	16,9%	j	j	j	0,91x + 1,2	1,59	12,8%
L2	1,04	0,1	0,997	1,53	12,3%	j	n	j	0,96x	1,16	9,3%
D1	0,97	-0,6	0,989	2,45	19,6%	j	j	j	1,03x + 0,7	2,08	16,7%
D2	0,95	-0,8	0,993	2,58	20,6%	j	j	j	1,05x + 0,9	1,58	12,6%
D3	1,00	-0,4	0,990	2,05	16,4%	n	n	n	-		
D4	1,03	-0,8	0,997	1,12	9,0%	j	j	j	0,97x + 0,8	1,11	8,8%
D5	1,06	-0,7	0,990	1,51	12,1%	j	j	j	0,94x + 0,7	1,23	9,8%
D6	1,04	-1,3	0,992	1,83	14,7%	j	n	j	0,96x + 1,3	1,75	14,0%
D7	0,92	1,0	0,838	7,98	63,9%	j	n	j	1,06x	8,45	67,6%
D8	0,95	-3,3	0,993	4,85	38,8%	j	j	j	1,05x + 3,5	1,67	13,4%
S1	1,02	0,2	0,998	0,90	7,2%	j	j	j	0,98x <b>-</b> 0,21	0,66	5,3%
<b>S2</b>	0,99	-2,7	0,952	5,31	42,4%	n	j	j	1,00x + 2,8	4,44	35,5%
S3	1,02	-0,7	0,995	1,39	11,2%	j	j	j	0,98x + 0,7	1,35	10,8%
<b>S4</b>	1,01	-0,7	0,996	1,33	10,6%	n	j	j	1,00x + 0,7	1,26	10,1%
<b>S</b> 5	1,03	0,5	0,990	2,44	19,5%	j	n	j	0,97x	2,12	16,9%
<b>S6</b>	1,04	1,5	0,991	2,89	23,1%	j	j	j	0,96x -1,45	1,42	11,3%
<b>S7</b>	0,99	-0,4	0,987	2,35	18,8%	n	n	n	-		
R3	1,04	1,3	0,989	2,84	22,7%	j	j	j	0,96x -1,21	1,63	13,1%
S8	1,03	0,3	0,991	1,89	15,1%	j	n	j	0,96x	1,41	11,3%
<b>S</b> 9	1,04	0,1	0,991	1,83	14,6%	j	n	j	0,96x	1,46	11,7%
S10	1,01	0,8	0,999	1,54	12,3%	n	j	j	1,00x -0,75	1,21	9,7%

## 9.2.2 Kontinuierliche Messgeräte

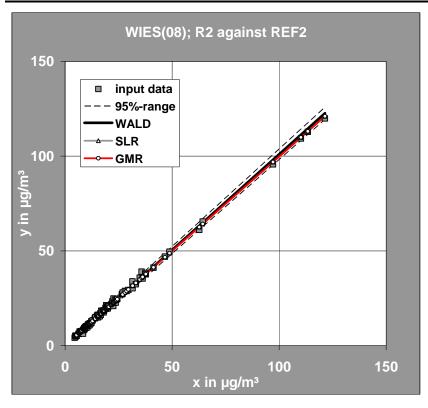
	Steigung	Achsen- abschnitt	Bestimmt- heitsmaß	kombinierte Unsicherheit		Signif	fikant?	Kalibrie- rung?	Kalbrierfunktion	kombinierte Unsicherheit	_
					$\mathbf{U}_{rel}$						$\mathbf{U}_{rel}$
Sammler	b	а	r <sup>2</sup>	u [µg/m³]	(95%)	b	а			u [µg/m³]	(95%)
K1	1,02	1,1	0,995	2,11	16,9%	j	j	j	0,98x -1,06	1,37	11,0%
K2	0,93	0,1	0,984	2,79	22,3%	j	n	j	1,07x	2,50	20,0%
K3	1,02	1,2	0,996	2,17	17,3%	j	j	j	0,98x -1,20	1,32	10,6%
K4	1,09	-0,7	0,987	2,95	23,6%	j	j	j	0,92x + 0,7	2,33	18,6%
K5	1,01	-1,7	0,982	3,07	24,6%	n	j	j	1,00x + 1,7	2,75	22,0%
K6	0,99	-1,2	0,985	2,80	22,4%	n	j	j	1,00x + 1,3	2,46	19,7%
K7	1,12	2,9	0,966	7,22	57,8%	j	j	j	0,89x -2,62	3,74	29,9%
K8	1,31	-2,5	0,978	6,54	52,3%	j	j	j	0,76x + 1,9	3,10	24,8%
K9	0,95	0,2	0,987	2,34	18,7%	j	j	j	1,05x -0,25	2,29	18,4%
K10	1,09	-0,6	0,982	3,33	26,7%	j	n	j	0,93x	2,75	22,0%
K11	0,95	2,5	0,966	3,71	29,7%	j	j	j	1,05x -2,69	3,73	29,8%

## 9.3 Auswertung zur Ermittlung der Messunsicherheit

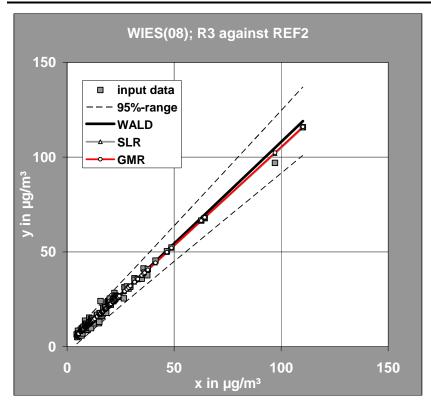
AUSWERT_V17+	-	_		y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)	_	
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	R1	R1	R1	R1	R1	R1
x	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N	#	123	123	123	123	123	123
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	5	5	9	8	8	5
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	0,76	0,77	0,85	0,80	0,81	0,78
$U_{95}(y)$	%	6,0	6,1	6,7	6,4	6,4	6,1
a	μg/m³	-0,23	-0,24	0,10	-0,02	0,00	-0,12
u(a)	$\mu g/m^3$	0,10	0,10	0,15	0,10	0,10	0,10
b	1	1,005	1,006	0,989	0,995	0,994	1,000
u(b)	1	0,003	0,003	0,007	0,004	0,004	0,003
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	0,58	0,58	0,54	0,54	0,55	0,55
В	1	0,999	0,999	0,998	0,998	0,998	0,999
Statistical perforn	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	1,1	1,1	1,8	0,6	1,0	0,4
Weak symmetry	$T^2/3,0$	1,2	1,2	0,4	0,1	0,1	0,5
Constant variance	$z_c$	3,2	3,5	1,0	1,1	1,0	1,8
Coverage (95%)	$z_{cov}$	-0,1	-0,1	0,4	1,2	0,8	1,2
Maximum score	Z <sub>max</sub>	3,2	3,5	1,8	1,2	1,0	1,8
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B



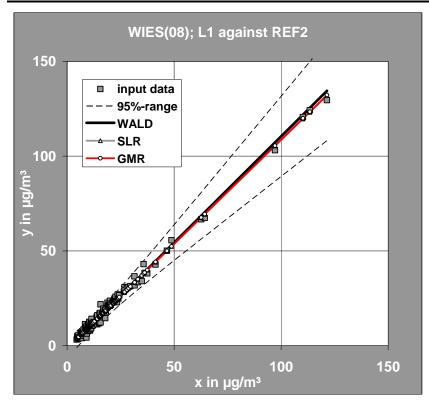
AUSWERT_V17+	-			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	R2	R2	R2	R2	R2	R2
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N	#	123	123	123	123	123	123
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	5	5	9	8	8	5
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	0,76	0,77	0,85	0,80	0,81	0,78
$U_{95}(y)$	%	6,0	6,1	6,7	6,4	6,4	6,1
a	$\mu g/m^3$	0,23	0,22	-0,10	0,02	0,00	0,12
u(a)	$\mu g/m^3$	0,10	0,10	0,15	0,10	0,10	0,10
b	1	0,995	0,995	1,011	1,005	1,006	1,000
u(b)	1	0,003	0,003	0,007	0,004	0,004	0,003
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	0,58	0,57	0,54	0,54	0,55	0,55
В	1	0,999	0,999	0,998	0,998	0,998	0,999
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	1,1	1,2	1,8	0,6	1,0	0,4
Weak symmetry	$T^2/3,0$	1,2	1,0	0,4	0,1	0,1	0,5
Constant variance	$Z_c$	3,2	3,0	1,0	1,1	1,0	1,8
Coverage (95%)	$z_{cov}$	-0,1	-0,1	0,4	1,2	0,8	1,2
Maximum score	Z <sub>max</sub>	3,2	3,0	1,8	1,2	1,0	1,8
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B



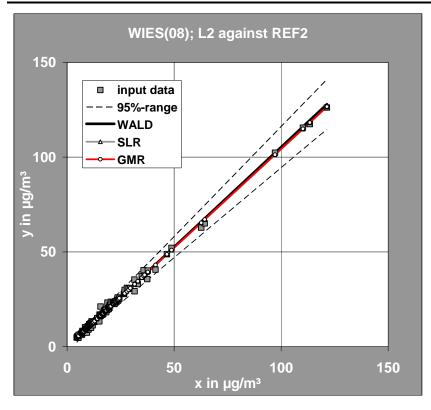
AUSWERT_V17+	-			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	R3	R3	R3	R3	R3	R3
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
N	#	121	121	121	121	121	121
Isolated data	#	4	4	4	4	4	4
Outlier	#	1	1	2	2	3	0
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	2,75	2,78	2,95	3,11	3,23	2,69
$U_{95}(y)$	%	21,8	22,0	23,4	24,7	25,6	21,3
a	$\mu g/m^3$	1,38	1,27	0,67	0,25	0,00	2,02
u(a)	$\mu g/m^3$	0,26	0,24	0,36	0,27	0,28	0,24
b	1	1,035	1,041	1,074	1,097	1,111	1,000
u(b)	1	0,010	0,009	0,016	0,010	0,010	0,009
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,61	1,64	1,51	1,59	1,63	1,98
В	1	0,989	0,989	0,987	0,985	0,983	0,988
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: $z_{max} <= 2,0$				
Randomness	Z <sub>re</sub>	1,4	1,2	0,8	0,8	1,1	2,3
Weak symmetry	$T^2/3,0$	6,6	3,9	0,7	0,3	0,3	9,5
Constant variance	$Z_c$	3,0	2,2	0,2	0,6	1,3	10,4
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-2,1	-2,1	-2,1	-2,1	-2,1	-2,1
Maximum score	Z <sub>max</sub>	6,6	3,9	0,8	0,8	1,3	10,4
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B7



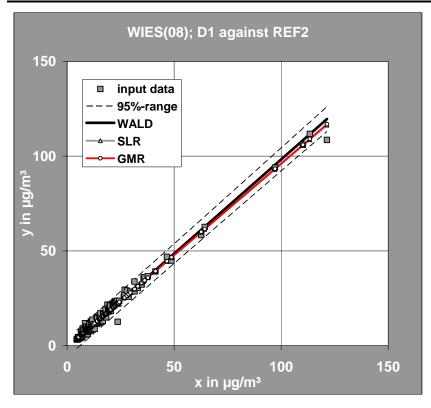
AUSWERT_V17+	-			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	L1	L1	L1	L1	L1	L1
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
N	#	116	116	116	116	116	116
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	1	0	0	0	0	2
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	2,1	2,1	2,2	2,2	2,3	2,7
$U_{95}(y)$	%	16,3	16,4	17,2	17,2	18,4	21,7
a	$\mu g/m^3$	-1,22	-1,29	-1,73	-1,73	0,00	0,72
u(a)	$\mu g/m^3$	0,24	0,24	0,33	0,25	0,29	0,35
b	1	1,097	1,100	1,122	1,122	1,036	1,000
u(b)	1	0,008	0,008	0,013	0,009	0,010	0,012
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,70	1,77	2,00	1,99	2,02	2,35
В	1	0,994	0,994	0,993	0,993	0,990	0,986
Statistical perforn	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	0,9	0,5	0,6	0,6	3,3	4,1
Weak symmetry	$T^2/3,0$	0,9	0,8	0,0	0,0	7,6	9,0
Constant variance	$Z_c$	1,5	1,1	0,0	0,0	13,8	20,9
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-0,8	-0,8	-1,2	-1,2	-1,2	0,5
Maximum score	z <sub>max</sub>	1,5	1,1	0,6	0,6	13,8	20,9
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B



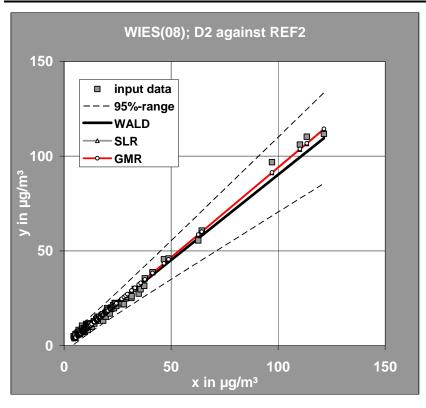
AUSWERT_V17+	+			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site		WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	L2	L2	L2	L2	L2	L2
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
N	#	123	123	123	123	123	123
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	8	8	10	10	9	4
у	μg/m³	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	1,5	1,5	1,6	1,6	1,5	1,6
$U_{95}(y)$	%	12,0	12,0	12,5	12,5	12,1	12,9
a	$\mu g/m^3$	0,09	0,06	-0,20	-0,20	0,00	0,90
u(a)	$\mu g/m^3$	0,15	0,15	0,21	0,16	0,15	0,18
b	1	1,041	1,043	1,055	1,056	1,045	1,000
u(b)	1	0,005	0,005	0,009	0,005	0,005	0,006
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	0,72	0,72	0,66	0,66	0,68	1,11
В	1	0,997	0,997	0,997	0,997	0,997	0,995
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: $z_{max} <= 2,0$				
Randomness	Z <sub>re</sub>	1,7	1,7	0,5	0,2	1,7	4,0
Weak symmetry	$T^2/3,0$	1,8	1,6	0,1	0,0	1,6	10,8
Constant variance	$Z_c$	1,2	1,0	0,7	0,7	0,8	11,3
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3	-0,1
Maximum score	z <sub>max</sub>	1,8	1,7	0,7	0,7	1,7	11,3
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B7



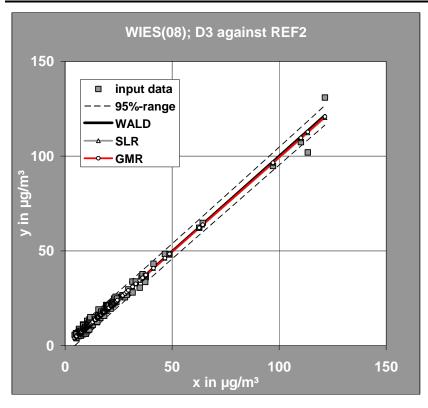
AUSWERT_V17-	+			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	D1	D1	D1	D1	D1	D1
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
N	#	118	118	118	118	118	118
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	2	2	2	3	1	2
у	μg/m³	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	2,5	2,5	2,5	2,8	2,7	2,5
$U_{95}(y)$	%	19,9	19,8	19,7	22,0	21,4	19,7
a	$\mu g/m^3$	-0,53	-0,63	-1,16	-2,10	0,00	-1,27
u(a)	$\mu g/m^3$	0,25	0,25	0,37	0,30	0,26	0,27
b	1	0,963	0,968	0,994	1,042	0,936	1,000
u(b)	1	0,009	0,009	0,017	0,011	0,010	0,010
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	2,04	2,02	1,90	1,80	2,22	1,88
В	1	0,989	0,989	0,988	0,982	0,988	0,988
Statistical perform	nance charac	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	0,4	0,4	0,4	0,5	1,7	0,2
Weak symmetry	$T^2/3,0$	3,1	3,1	1,4	0,1	5,6	0,9
Constant variance	$z_c$	1,6	1,1	0,0	2,2	5,5	0,0
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-2,1	-2,1	-1,6	-1,6	-2,1	-1,6
Maximum score	Z <sub>max</sub>	3,1	3,1	1,4	2,2	5,6	0,9
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B7



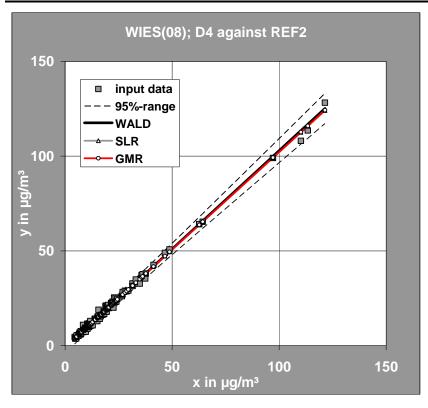
AUSWERT_V17+	-			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	D2	D2	D2	D2	D2	D2
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	122	122	122	122	122	122
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	5	4	8	9	8	2
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	2,70	2,68	3,16	3,01	3,10	2,60
$U_{95}(y)$	%	21,4	21,2	25,0	23,9	24,5	20,6
a	$\mu g/m^3$	-0,79	-0,85	0,09	-0,14	0,00	-1,85
u(a)	$\mu g/m^3$	0,19	0,19	0,32	0,21	0,21	0,22
b	1	0,946	0,949	0,901	0,913	0,906	1,000
u(b)	1	0,007	0,007	0,015	0,008	0,008	0,008
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,08	1,11	0,93	0,87	0,88	1,61
В	1	0,993	0,993	0,991	0,992	0,992	0,990
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	3,6	4,2	0,3	2,2	1,1	5,4
Weak symmetry	$T^2/3,0$	3,4	4,4	0,4	0,0	0,1	13,4
Constant variance	$z_c$	5,4	6,3	0,2	0,3	0,2	27,4
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-2,5	-2,5	-2,5	-2,5	-2,5	-1,3
Maximum score	Z <sub>max</sub>	5,4	6,3	0,4	2,2	1,1	27,4
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B



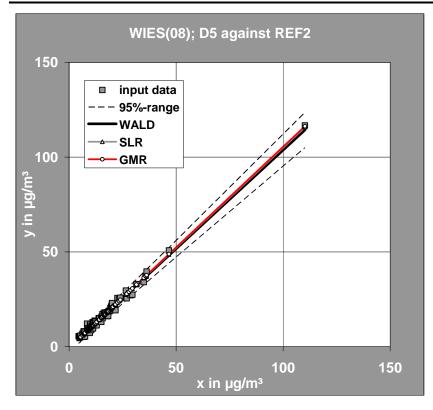
AUSWERT_V17+	-			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	D3	D3	D3	D3	D3	D3
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
N	#	118	118	118	118	118	118
Isolated data	#	5	5	5	5	5	5
Outlier	#	2	2	2	2	2	2
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	1,9	1,9	2,0	2,0	1,9	1,9
$U_{95}(y)$	%	15,4	15,4	15,6	15,5	15,4	15,4
a	$\mu g/m^3$	-0,25	-0,35	-0,50	-0,38	0,00	-0,39
u(a)	$\mu g/m^3$	0,25	0,25	0,39	0,25	0,32	0,25
b	1	0,993	0,998	1,005	0,999	0,981	1,000
u(b)	1	0,009	0,009	0,017	0,009	0,013	0,009
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,51	1,47	1,48	1,47	1,51	1,46
В	1	0,990	0,990	0,989	0,989	0,989	0,989
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	1,1	1,1	1,1	1,1	0,1	1,1
Weak symmetry	$T^2/3,0$	0,2	0,0	0,1	0,0	1,1	0,0
Constant variance	$Z_c$	0,2	0,1	0,1	0,1	0,8	0,1
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-1,2	-1,6	-1,2	-1,6	-1,6	-1,2
Maximum score	z <sub>max</sub>	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B



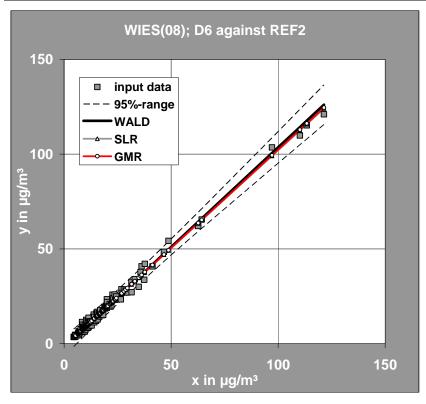
AUSWERT_V17-	<u> </u>			$\mathbf{y}(\mathbf{j}) = \mathbf{a} + \mathbf{b} \ \mathbf{x}(\mathbf{j}) +$	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	D4	D4	D4	D4	D4	D4
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	116	116	116	116	116	116
Isolated data	#	5	5	5	5	5	5
Outlier	#	3	3	3	4	1	1
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	1,12	1,13	1,15	1,25	1,37	1,28
$U_{95}(y)$	%	8,9	8,9	9,1	9,9	10,9	10,1
a	$\mu g/m^3$	-0,74	-0,78	-0,97	-1,30	0,00	-0,17
u(a)	$\mu g/m^3$	0,16	0,16	0,23	0,18	0,17	0,17
b	1	1,028	1,030	1,039	1,055	0,992	1,000
u(b)	1	0,005	0,005	0,010	0,006	0,006	0,006
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	0,99	0,99	0,97	0,98	1,41	1,30
В	1	0,997	0,997	0,996	0,996	0,995	0,996
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	0,1	0,0	0,2	0,6	1,4	1,1
Weak symmetry	$T^2/3,0$	2,0	1,6	0,3	0,0	7,2	6,1
Constant variance	$z_c$	0,9	0,7	0,2	0,9	9,4	7,0
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	0,5	0,5	0,5	-1,2	-1,6	-0,8
Maximum score	z <sub>max</sub>	2,0	1,6	0,5	0,9	9,4	7,0
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B7



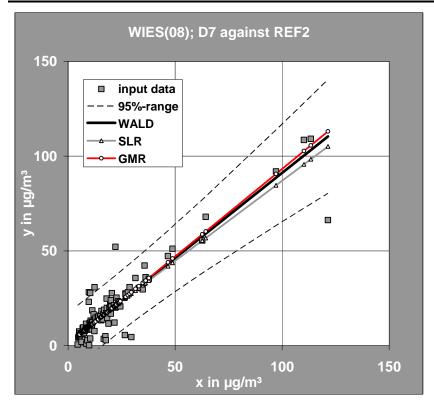
AUSWERT_V17+	-			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	D5	D5	D5	D5	D5	D5
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	95	95	95	95	95	95
Isolated data	#	2	2	2	2	2	2
Outlier	#	0	0	0	0	1	1
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	1,45	1,48	1,42	1,41	1,43	1,48
$U_{95}(y)$	%	11,5	11,8	11,3	11,2	11,3	11,8
a	$\mu g/m^3$	-0,63	-0,72	-0,39	-0,27	0,00	0,25
u(a)	$\mu g/m^3$	0,22	0,20	0,33	0,20	0,21	0,21
b	1	1,057	1,062	1,041	1,034	1,016	1,000
u(b)	1	0,011	0,009	0,019	0,009	0,009	0,010
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,33	1,37	1,31	1,28	1,32	1,30
В	1	0,990	0,990	0,990	0,989	0,988	0,987
Statistical perforr	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	0,8	0,8	0,9	1,0	0,9	1,3
Weak symmetry	$T^2/3,0$	0,6	0,6	0,0	0,0	0,2	0,6
Constant variance	$z_c$	0,4	0,6	0,0	0,1	0,6	1,4
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3	-0,4	-0,4
Maximum score	Z <sub>max</sub>	0,8	0,8	0,9	1,0	0,9	1,4
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B7



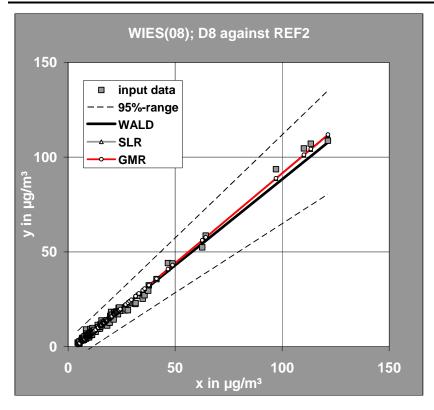
AUSWERT_V17+	-			y(j) = a + b x(j) +	+ <b>e</b> ( <b>j</b> )		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	D6	D6	D6	D6	D6	D6
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	117	117	117	117	117	117
Isolated data	#	5	5	5	5	5	5
Outlier	#	0	0	0	0	1	1
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	1,84	1,84	1,87	1,88	2,32	2,00
$U_{95}(y)$	%	14,6	14,6	14,8	14,9	18,4	15,9
a	$\mu g/m^3$	-1,23	-1,31	-1,63	-1,68	0,00	-0,57
u(a)	$\mu g/m^3$	0,24	0,24	0,34	0,24	0,29	0,25
b	1	1,032	1,036	1,052	1,055	0,972	1,000
u(b)	1	0,008	0,008	0,015	0,009	0,010	0,009
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,75	1,70	1,58	1,59	2,21	1,96
В	1	0,992	0,992	0,992	0,992	0,989	0,991
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	0,7	1,1	1,4	1,4	1,4	1,5
Weak symmetry	$T^2/3,0$	0,7	0,4	0,0	0,0	5,8	3,9
Constant variance	$z_c$	0,8	0,5	0,0	0,0	11,1	5,3
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	0,5	0,5	0,5	0,5	-0,8	0,1
Maximum score	z <sub>max</sub>	0,8	1,1	1,4	1,4	11,1	5,3
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B7



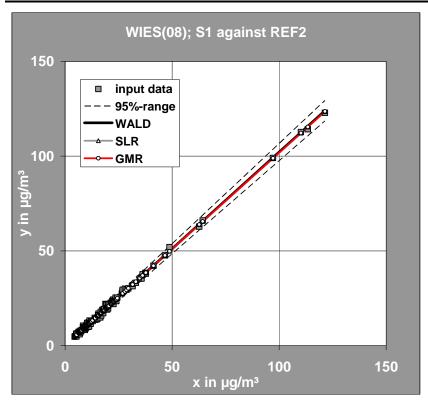
AUSWERT_V17+	-			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
у	$\mu g/m^3$	D7	D7	D7	D7	D7	D7
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	110	110	110	110	110	110
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	15	14	16	15	13	11
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	7,97	8,08	8,02	8,13	8,28	8,47
$U_{95}(y)$	%	63,2	64,1	63,6	64,4	65,7	67,1
a	$\mu g/m^3$	2,42	0,85	1,38	0,61	0,00	-0,67
u(a)	$\mu g/m^3$	0,95	0,96	1,47	0,97	0,98	1,12
b	1	0,846	0,924	0,898	0,936	0,967	1,000
u(b)	1	0,033	0,035	0,067	0,035	0,035	0,040
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	2,86	2,36	2,42	2,33	2,43	2,67
В	1	0,838	0,829	0,833	0,826	0,818	0,807
Statistical perforn	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	0,7	0,1	0,4	0,1	0,7	0,0
Weak symmetry	$T^2/3,0$	3,0	0,3	0,6	0,4	1,3	5,9
Constant variance	$Z_c$	0,4	0,1	0,0	0,1	0,4	0,8
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Maximum score	z <sub>max</sub>	3,0	0,7	0,7	0,7	1,3	5,9
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:	•	ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B



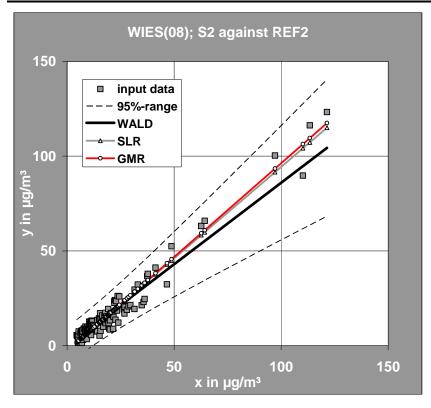
AUSWERT_V17+	+			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	D8	D8	D8	D8	D8	D8
x	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	122	122	122	122	122	122
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	5	4	6	6	6	3
у	μg/m³	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	5,13	5,09	5,58	5,46	7,96	4,73
$U_{95}(y)$	%	40,6	40,3	44,2	43,2	63,0	37,4
a	μg/m³	-3,26	-3,33	-2,53	-2,71	0,00	-4,33
u(a)	$\mu g/m^3$	0,18	0,19	0,29	0,20	0,41	0,22
b	1	0,946	0,949	0,909	0,918	0,780	1,000
u(b)	1	0,007	0,007	0,015	0,008	0,017	0,009
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,14	1,17	1,07	1,10	2,00	1,56
В	1	0,993	0,993	0,991	0,992	0,962	0,989
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: $z_{max} <= 2,0$				
Randomness	Z <sub>re</sub>	2,9	2,9	1,7	2,0	4,7	4,9
Weak symmetry	$T^2/3,0$	2,8	3,2	0,6	0,2	20,1	10,6
Constant variance	$Z_c$	3,2	3,9	0,1	0,2	9,7	19,5
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-2,5	-2,5	-2,5	-2,5	-2,5	-2,5
Maximum score	z <sub>max</sub>	3,2	3,9	1,7	2,0	20,1	19,5
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B7



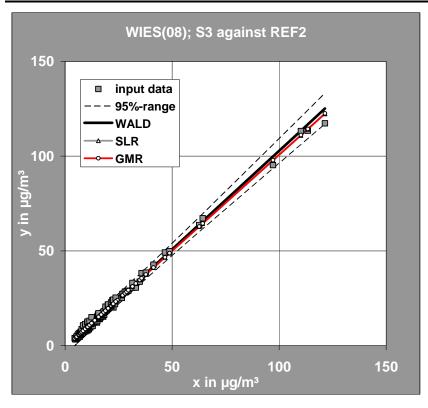
AUSWERT_V17+	-			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
у	$\mu g/m^3$	S1	S1	S1	S1	S1	S1
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	123	123	123	123	123	123
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	1	1	1	1	1	0
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	0,89	0,90	0,91	0,91	0,95	0,91
$U_{95}(y)$	%	7,1	7,1	7,2	7,2	7,6	7,2
a	$\mu g/m^3$	0,23	0,21	0,13	0,15	0,00	0,53
u(a)	$\mu g/m^3$	0,11	0,11	0,14	0,11	0,11	0,09
b	1	1,015	1,016	1,020	1,019	1,027	1,000
u(b)	1	0,004	0,004	0,006	0,004	0,004	0,003
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	0,77	0,76	0,75	0,75	0,75	0,79
В	1	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998
Statistical perforn	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	2,2	2,0	1,0	1,4	1,7	2,4
Weak symmetry	$T^2/3,0$	0,8	0,5	0,1	0,0	0,4	4,4
Constant variance	$Z_c$	0,4	0,3	0,1	0,1	0,3	4,1
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-0,1	-0,1	-0,5	-0,5	-0,9	-0,1
Maximum score	z <sub>max</sub>	2,2	2,0	1,0	1,4	1,7	4,4
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B



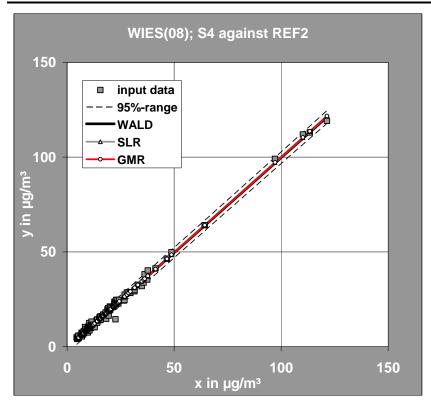
AUSWERT_V17+	-			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	S2	S2	S2	S2	S2	S2
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	121	121	121	121	121	121
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	0	1	3	5	3	1
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	5,40	5,32	6,43	7,05	6,48	5,28
$U_{95}(y)$	%	42,8	42,2	50,9	55,8	51,3	41,8
a	μg/m³	-2,19	-2,67	-0,08	0,76	0,00	-2,88
u(a)	$\mu g/m^3$	0,52	0,53	0,84	0,61	0,57	0,53
b	1	0,965	0,989	0,860	0,819	0,856	1,000
u(b)	1	0,020	0,020	0,042	0,023	0,022	0,020
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	4,45	4,46	3,78	3,42	3,85	4,54
В	1	0,952	0,951	0,940	0,929	0,939	0,950
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	1,2	1,2	0,9	1,0	0,6	1,5
Weak symmetry	$T^2/3,0$	3,7	3,7	0,7	0,1	0,3	4,1
Constant variance	$Z_c$	3,6	5,8	0,1	0,6	0,1	6,9
Coverage (95%)	$z_{cov}$	-2,5	-1,7	-2,5	-2,5	-2,5	-1,3
Maximum score	Z <sub>max</sub>	3,7	5,8	0,9	1,0	0,6	6,9
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:	•	ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B



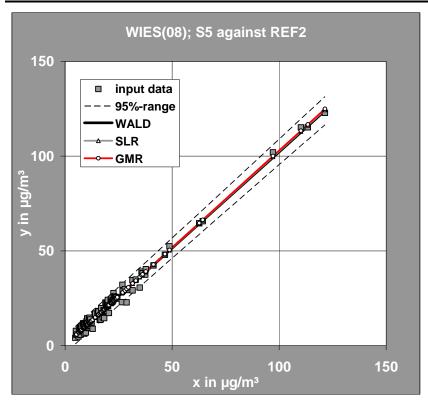
AUSWERT_V17+	-			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	S3	S3	S3	S3	S3	S3
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
N	#	120	120	120	120	120	120
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	1	1	2	3	0	0
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	1,4	1,4	1,4	1,6	1,7	1,4
$U_{95}(y)$	%	10,8	10,7	11,0	12,8	13,3	11,2
a	$\mu g/m^3$	-0,69	-0,74	-1,24	-1,80	0,00	-0,44
u(a)	$\mu g/m^3$	0,18	0,18	0,27	0,22	1,36	0,18
b	1	1,013	1,015	1,041	1,069	0,978	1,000
u(b)	1	0,006	0,006	0,012	0,008	0,070	0,007
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,46	1,44	1,19	1,17	1,87	1,60
В	1	0,995	0,995	0,994	0,992	0,994	0,995
Statistical perforn	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	1,5	1,5	0,2	0,5	2,8	2,4
Weak symmetry	$T^2/3,0$	4,5	4,5	0,7	0,0	10,7	8,1
Constant variance	$Z_c$	3,2	2,7	0,2	1,4	14,6	6,6
Coverage (95%)	$z_{cov}$	-0,4	-0,4	-2,1	-2,5	-2,5	0,0
Maximum score	Z <sub>max</sub>	4,5	4,5	0,7	1,4	14,6	8,1
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:	•	ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B



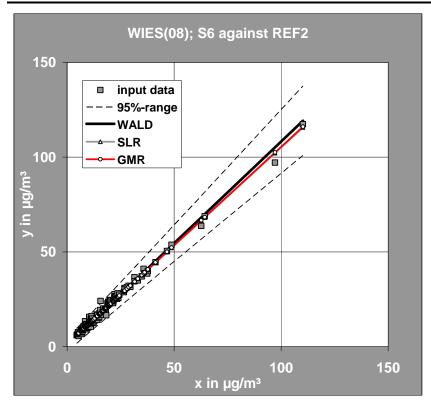
AUSWERT_V17+	+			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	S4	S4	S4	S4	S4	S4
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	121	121	121	121	121	121
Isolated data	#	5	5	5	5	5	5
Outlier	#	1	1	1	2	3	1
у	μg/m³	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	1,33	1,33	1,35	1,33	1,59	1,35
$U_{95}(y)$	%	10,5	10,5	10,7	10,6	12,6	10,7
a	μg/m³	-0,67	-0,71	-0,61	-0,94	0,00	-0,54
u(a)	$\mu g/m^3$	0,17	0,17	0,24	0,17	0,19	0,16
b	1	1,006	1,008	1,003	1,020	0,972	1,000
u(b)	1	0,006	0,006	0,011	0,006	0,007	0,006
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,06	1,04	1,06	1,00	1,08	1,08
В	1	0,996	0,996	0,996	0,995	0,994	0,996
Statistical perforr	nance chara	cteristics - valid li	ne: $z_{max} <= 2.0$				
Randomness	Z <sub>re</sub>	0,3	0,6	0,3	0,3	0,6	0,3
Weak symmetry	$T^2/3,0$	1,0	0,6	1,1	0,1	4,8	1,9
Constant variance	$z_c$	0,0	0,1	0,0	0,9	2,9	0,1
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-1,3	-1,3	-1,3	-0,9	-1,3	-1,3
Maximum score	Z <sub>max</sub>	1,0	0,6	1,1	0,9	4,8	1,9
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B7



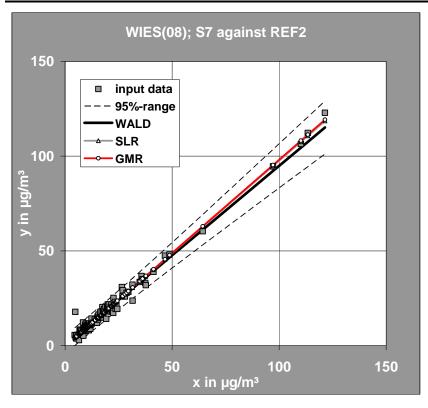
AUSWERT_V17+	-			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	S5	S5	S5	S5	S5	S5
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	96	96	96	96	96	96
Isolated data	#	4	4	4	4	4	4
Outlier	#	0	0	0	0	0	0
у	μg/m³	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	2,43	2,44	2,44	2,45	2,52	2,46
$U_{95}(y)$	%	19,3	19,4	19,4	19,4	20,0	19,5
a	μg/m³	0,58	0,46	0,68	0,85	0,00	1,04
u(a)	$\mu g/m^3$	0,34	0,33	0,45	0,33	0,34	0,33
b	1	1,020	1,025	1,016	1,008	1,046	1,000
u(b)	1	0,010	0,010	0,016	0,010	0,010	0,010
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	2,26	2,27	2,15	2,23	2,28	2,27
В	1	0,990	0,990	0,990	0,990	0,989	0,990
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	0,8	0,7	0,8	0,5	0,4	0,4
Weak symmetry	$T^2/3,0$	0,5	0,4	0,5	1,1	0,7	2,0
Constant variance	$Z_c$	0,2	0,2	0,2	0,3	1,0	0,6
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-0,4	-0,8	-0,4	-0,8	-1,3	-0,8
Maximum score	z <sub>max</sub>	0,8	0,7	0,8	1,1	1,0	2,0
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-E



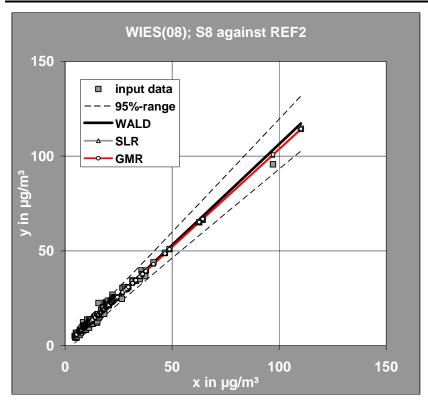
AUSWERT_V17+	+			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	S6	S6	S6	S6	S6	S6
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	121	121	121	121	121	121
Isolated data	#	4	4	4	4	4	4
Outlier	#	2	2	2	3	4	1
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	2,79	2,81	2,99	3,22	3,38	2,72
$U_{95}(y)$	%	22,1	22,3	23,7	25,5	26,8	21,6
a	μg/m³	1,59	1,51	0,89	0,32	0,00	2,23
u(a)	$\mu g/m^3$	0,23	0,21	0,32	0,25	0,28	0,21
b	1	1,035	1,040	1,074	1,105	1,122	1,000
u(b)	1	0,009	0,008	0,014	0,009	0,010	0,008
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,40	1,42	1,43	1,45	1,49	1,68
В	1	0,991	0,991	0,990	0,987	0,984	0,990
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: $z_{max} <= 2,0$				
Randomness	Z <sub>re</sub>	0,3	0,3	1,5	1,5	2,3	1,4
Weak symmetry	$T^2/3,0$	5,6	5,1	0,6	0,1	0,2	8,3
Constant variance	$Z_c$	3,0	2,3	0,0	1,3	2,7	11,9
Coverage (95%)	$z_{cov}$	-2,1	-2,1	-2,1	-2,1	-2,1	-2,1
Maximum score	z <sub>max</sub>	5,6	5,1	1,5	1,5	2,7	11,9
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B7



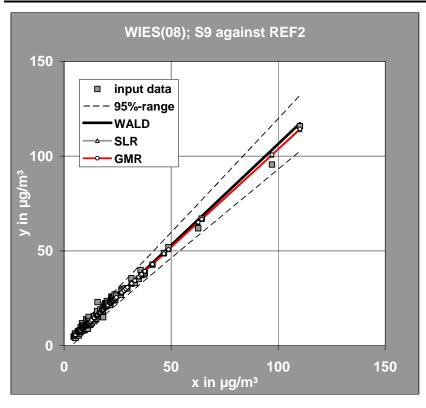
AUSWERT_V17+	-	·		y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)	_	
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	S7	S7	S7	S7	S7	S7
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	119	119	119	119	119	119
Isolated data	#	5	5	5	5	5	5
Outlier	#	2	2	3	3	3	3
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	2,37	2,37	2,56	2,41	2,42	2,36
$U_{95}(y)$	%	18,8	18,7	20,3	19,1	19,1	18,7
a	$\mu g/m^3$	-0,23	-0,36	0,44	-0,03	0,00	-0,65
u(a)	$\mu g/m^3$	0,29	0,29	0,46	0,29	0,29	0,29
b	1	0,979	0,985	0,944	0,968	0,967	1,000
u(b)	1	0,010	0,011	0,021	0,011	0,011	0,011
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,58	1,59	1,61	1,55	1,56	1,50
В	1	0,987	0,986	0,985	0,986	0,986	0,986
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: $z_{max} <= 2.0$				
Randomness	Z <sub>re</sub>	1,0	1,0	1,0	1,8	2,1	0,6
Weak symmetry	$T^2/3,0$	0,3	0,3	1,1	0,0	0,1	1,1
Constant variance	$z_c$	1,2	1,7	0,2	0,6	0,5	3,3
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-1,2	-0,8	-1,2	-1,2	-1,2	-0,8
Maximum score	z <sub>max</sub>	1,2	1,7	1,1	1,8	2,1	3,3
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B



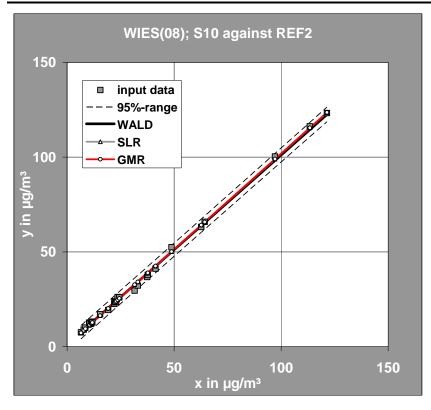
AUSWERT_V17+	-			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	S8	S8	S8	S8	S8	S8
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	121	121	121	121	121	121
Isolated data	#	4	4	4	4	4	4
Outlier	#	2	2	2	3	2	1
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	1,85	1,87	2,06	2,35	1,96	1,82
$U_{95}(y)$	%	14,7	14,8	16,3	18,6	15,5	14,4
a	$\mu g/m^3$	0,40	0,32	-0,26	-0,86	0,00	0,95
u(a)	$\mu g/m^3$	0,22	0,21	0,31	0,25	0,21	0,21
b	1	1,030	1,035	1,066	1,099	1,052	1,000
u(b)	1	0,009	0,008	0,014	0,009	0,008	0,008
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,42	1,39	1,35	1,44	1,37	1,63
В	1	0,991	0,991	0,990	0,986	0,990	0,990
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: $z_{max} <= 2.0$				
Randomness	z <sub>re</sub>	1,0	1,0	0,1	1,0	0,5	1,9
Weak symmetry	$T^2/3,0$	4,8	3,3	0,4	0,3	0,9	10,4
Constant variance	$z_c$	3,3	2,6	0,2	1,3	0,7	10,6
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-0,9	-1,3	-1,3	-1,7	-1,3	-1,3
Maximum score	Z <sub>max</sub>	4,8	3,3	0,4	1,3	0,9	10,6
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B



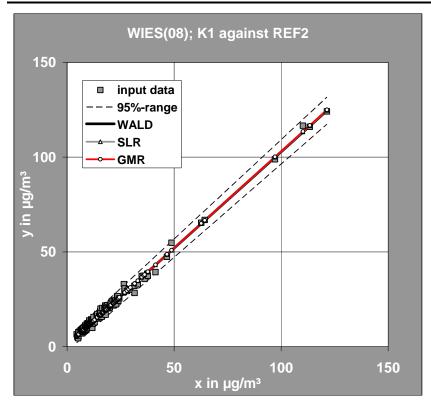
AUSWERT_V17+	-			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	S9	<b>S</b> 9	<b>S</b> 9	<b>S</b> 9	S9	S9
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	121	121	121	121	121	121
Isolated data	#	4	4	4	4	4	4
Outlier	#	1	2	2	4	2	1
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	1,79	1,82	2,00	2,45	1,84	1,78
$U_{95}(y)$	%	14,2	14,4	15,9	19,4	14,6	14,1
a	$\mu g/m^3$	0,20	0,11	-0,49	-1,34	0,00	0,78
u(a)	$\mu g/m^3$	0,23	0,21	0,31	0,27	0,21	0,21
b	1	1,032	1,037	1,069	1,116	1,043	1,000
u(b)	1	0,009	0,008	0,014	0,010	0,008	0,008
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,48	1,47	1,51	1,61	1,44	1,69
В	1	0,990	0,990	0,989	0,984	0,990	0,989
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	1,1	1,1	0,7	1,5	0,8	1,7
Weak symmetry	$T^2/3,0$	4,8	4,8	1,2	0,0	3,5	9,0
Constant variance	$Z_c$	2,7	2,0	0,0	2,4	1,3	9,7
Coverage (95%)	Z <sub>cov</sub>	-1,7	-1,7	-0,4	-2,1	-1,7	-1,3
Maximum score	Z <sub>max</sub>	4,8	4,8	1,2	2,4	3,5	9,7
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:	•	ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B



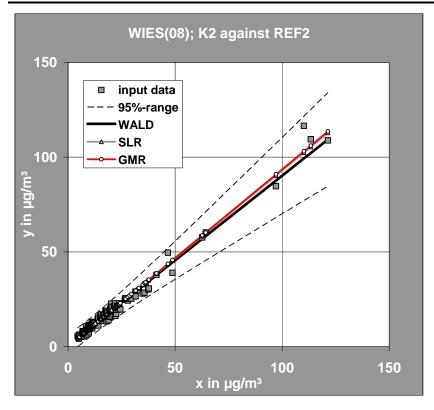
AUSWERT_V17-	+			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	S10	S10	S10	S10	S10	S10
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	27	27	27	27	27	27
Isolated data	#	1	1	1	1	1	1
Outlier	#	0	0	0	0	0	0
У	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	1,55	1,56	1,69	1,70	1,60	1,67
$U_{95}(y)$	%	12,7	12,9	14,0	14,0	13,1	13,8
a	μg/m³	0,78	0,76	1,17	1,19	0,00	1,17
u(a)	$\mu g/m^3$	0,36	0,34	0,42	0,35	0,38	0,33
b	1	1,011	1,012	1,000	0,999	1,033	1,000
u(b)	1	0,007	0,007	0,009	0,007	0,008	0,007
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,23	1,14	0,98	0,97	1,67	0,96
В	1	0,999	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	0,4	0,4	1,0	0,8	1,3	1,0
Weak symmetry	$T^2/3,0$	0,7	0,7	0,1	0,1	3,0	0,1
Constant variance	$z_c$	0,9	1,0	0,7	0,8	4,0	0,7
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2
Maximum score	z <sub>max</sub>	0,9	1,0	1,0	0,8	4,0	1,0
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B7



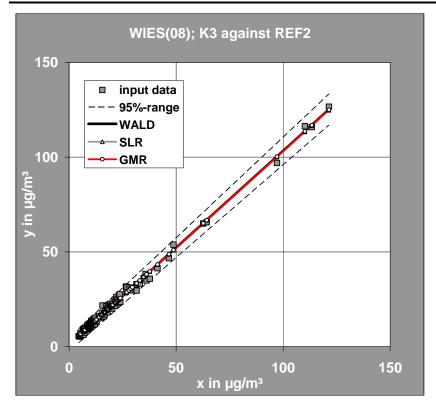
AUSWERT_V17+	+			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	K1	K1	K1	K1	K1	K1
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	121	121	121	121	121	121
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	2	2	2	2	4	0
у	μg/m³	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	2,08	2,09	2,08	2,07	2,50	2,06
$U_{95}(y)$	%	16,4	16,5	16,5	16,4	19,8	16,4
a	μg/m³	1,13	1,08	1,16	1,22	0,00	1,49
u(a)	$\mu g/m^3$	0,19	0,20	0,27	0,20	0,24	0,19
b	1	1,018	1,021	1,016	1,014	1,075	1,000
u(b)	1	0,007	0,007	0,011	0,007	0,008	0,007
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,34	1,35	1,34	1,31	1,53	1,50
В	1	0,995	0,995	0,995	0,995	0,992	0,995
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	0,3	0,3	0,1	0,0	1,1	0,3
Weak symmetry	$T^2/3,0$	0,1	0,1	0,2	0,2	3,4	0,5
Constant variance	$Z_c$	0,6	0,7	0,5	0,5	9,6	0,9
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-1,7	-1,7	-1,7	-1,7	-2,5	-0,9
Maximum score	z <sub>max</sub>	0,6	0,7	0,5	0,5	9,6	0,9
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:	<u> </u>	ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B



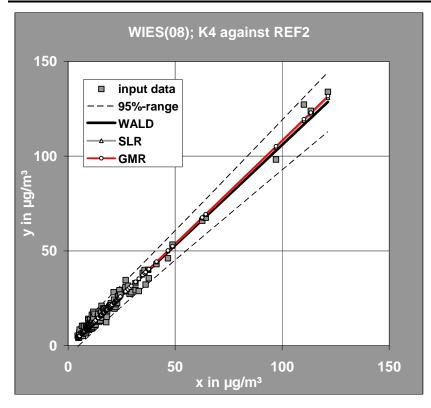
AUSWERT_V17+	+			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	K2	K2	K2	K2	K2	K2
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	123	123	123	123	123	123
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	4	4	4	4	4	3
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	2,89	2,87	3,14	3,27	2,86	3,00
$U_{95}(y)$	%	22,9	22,8	24,9	25,9	22,6	23,8
a	μg/m³	0,24	0,09	0,91	1,16	0,00	-1,20
u(a)	$\mu g/m^3$	0,29	0,29	0,45	0,32	0,29	0,34
b	1	0,927	0,935	0,893	0,881	0,939	1,000
u(b)	1	0,011	0,011	0,021	0,012	0,011	0,012
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,48	1,59	1,36	1,47	1,67	2,28
В	1	0,984	0,984	0,982	0,981	0,984	0,978
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: $z_{max} <= 2,0$				
Randomness	Z <sub>re</sub>	1,2	1,5	0,5	0,7	2,5	4,3
Weak symmetry	$T^2/3,0$	5,0	6,0	0,7	0,0	8,8	17,1
Constant variance	$Z_c$	2,7	3,6	0,6	0,5	4,2	15,5
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-2,5	-2,5	-2,5	-2,5	-2,5	-0,1
Maximum score	z <sub>max</sub>	5,0	6,0	0,7	0,7	8,8	17,1
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B7



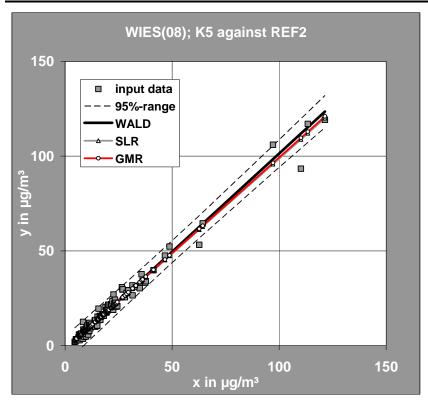
AUSWERT_V17+	+			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	K3	K3	K3	K3	K3	K3
x	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	116	116	116	116	116	116
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	2	3	3	3	3	2
у	μg/m³	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	2,14	2,15	2,15	2,15	2,66	2,12
$U_{95}(y)$	%	16,9	17,0	17,1	17,0	21,0	16,8
a	μg/m³	1,27	1,23	1,19	1,23	0,00	1,61
u(a)	$\mu g/m^3$	0,19	0,19	0,27	0,19	0,26	0,19
b	1	1,017	1,019	1,021	1,019	1,081	1,000
u(b)	1	0,006	0,007	0,011	0,007	0,009	0,006
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,13	1,11	1,11	1,11	1,46	1,23
В	1	0,995	0,995	0,995	0,995	0,991	0,995
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	0,3	0,3	0,3	0,3	2,1	0,2
Weak symmetry	$T^2/3,0$	0,1	0,1	0,1	0,1	7,4	0,9
Constant variance	$Z_c$	0,2	0,2	0,2	0,2	8,1	1,2
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-1,6
Maximum score	Z <sub>max</sub>	0,3	0,3	0,3	0,3	8,1	1,2
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B7



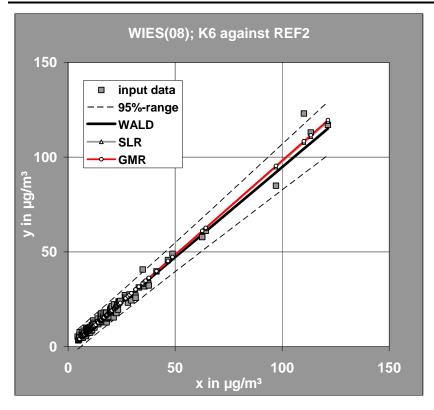
AUSWERT_V17+	-			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
у	$\mu g/m^3$	K4	K4	K4	K4	K4	K4
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	123	123	123	123	123	123
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	1	1	1	1	1	3
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	2,87	2,89	2,88	2,88	2,89	3,21
$U_{95}(y)$	%	22,7	22,9	22,8	22,8	22,9	25,4
a	$\mu g/m^3$	-0,57	-0,71	-0,12	-0,60	0,00	1,09
u(a)	$\mu g/m^3$	0,33	0,33	0,47	0,33	0,34	0,40
b	1	1,083	1,091	1,061	1,085	1,055	1,000
u(b)	1	0,011	0,012	0,020	0,012	0,012	0,014
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	2,16	2,11	2,22	2,18	2,22	2,60
В	1	0,986	0,986	0,986	0,986	0,986	0,980
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	0,0	0,1	0,0	0,0	0,8	0,2
Weak symmetry	$T^2/3,0$	0,2	0,1	0,4	0,1	0,8	4,5
Constant variance	$z_c$	0,5	0,8	0,0	0,5	0,1	2,9
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-0,9	-1,3	-0,9	-1,3	-0,9	-0,5
Maximum score	z <sub>max</sub>	0,5	0,8	0,4	0,5	0,8	4,5
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B



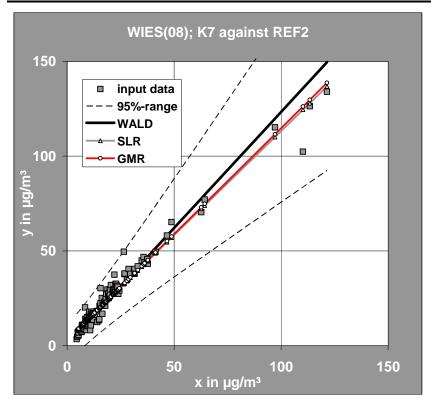
AUSWERT_V17+	-	_		y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound -		PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	K5	K5	K5	K5	K5	K5
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	120	120	120	120	120	120
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	5	4	5	7	3	5
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	3,10	3,09	3,09	3,13	3,74	3,10
$U_{95}(y)$	%	24,5	24,4	24,5	24,8	29,6	24,6
a	$\mu g/m^3$	-1,53	-1,71	-2,22	-2,45	0,00	-1,50
u(a)	$\mu g/m^3$	0,34	0,34	0,52	0,36	0,39	0,34
b	1	1,002	1,011	1,036	1,048	0,925	1,000
u(b)	1	0,012	0,013	0,024	0,013	0,014	0,012
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,69	1,70	1,65	1,64	2,41	1,67
В	1	0,982	0,982	0,981	0,980	0,976	0,982
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: $z_{max} <= 2.0$				
Randomness	Z <sub>re</sub>	0,5	0,9	0,2	0,6	2,1	0,5
Weak symmetry	$T^2/3,0$	0,9	0,8	0,5	0,3	9,5	0,9
Constant variance	$z_c$	1,0	0,5	0,0	0,1	9,9	1,1
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-1,3	-1,3	-1,3	-1,7	-2,1	-1,3
Maximum score	z <sub>max</sub>	1,0	0,9	0,5	0,6	9,9	1,1
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B



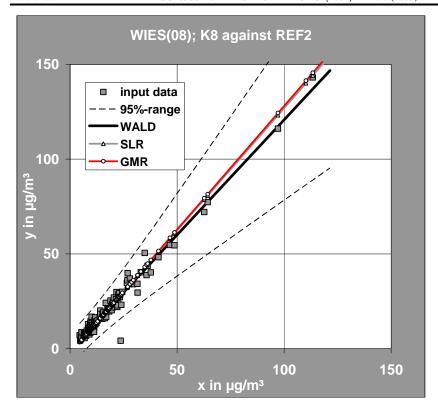
AUSWERT_V17+	+			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	ompound -		PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	K6	K6	K6	K6	K6	K6
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	122	122	122	122	122	122
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	3	3	3	3	3	3
у	μg/m³	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	2,83	2,81	3,06	2,95	3,25	2,79
$U_{95}(y)$	%	22,4	22,3	24,3	23,4	25,8	22,1
a	μg/m³	-1,09	-1,24	-0,38	-0,65	0,00	-1,35
u(a)	$\mu g/m^3$	0,30	0,31	0,47	0,31	0,33	0,30
b	1	0,987	0,995	0,951	0,965	0,932	1,000
u(b)	1	0,011	0,011	0,022	0,011	0,012	0,011
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,72	1,75	1,76	1,75	1,80	1,70
В	1	0,985	0,985	0,983	0,984	0,981	0,984
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	0,2	0,2	0,7	0,4	0,2	0,6
Weak symmetry	$T^2/3,0$	0,2	0,5	0,4	0,0	1,2	0,9
Constant variance	$Z_c$	1,2	1,8	0,1	0,2	0,6	2,3
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-1,3	-1,3	-1,7	-1,7	-1,7	-1,3
Maximum score	z <sub>max</sub>	1,2	1,8	0,7	0,4	1,2	2,3
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:	<u> </u>	ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B7



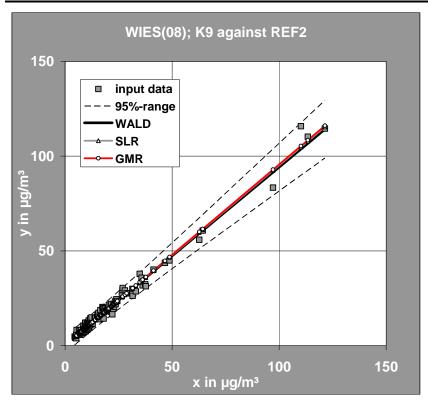
AUSWERT_V17+	-			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	Compound -		PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	K7	K7	K7	K7	K7	K7
x	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	123	123	123	123	123	123
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	2	2	7	7	8	1
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	6,69	6,71	7,17	7,22	7,52	6,99
$U_{95}(y)$	%	53,0	53,2	56,8	57,2	59,5	55,4
a	$\mu g/m^3$	3,36	2,98	0,85	0,71	0,00	5,32
u(a)	$\mu g/m^3$	0,60	0,60	1,10	0,70	0,76	0,66
b	1	1,099	1,118	1,225	1,232	1,268	1,000
u(b)	1	0,018	0,019	0,040	0,022	0,024	0,021
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	3,17	3,04	2,49	2,46	2,52	4,41
В	1	0,966	0,966	0,953	0,952	0,943	0,959
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	4,4	3,7	1,5	1,1	1,6	6,4
Weak symmetry	$T^2/3,0$	6,8	6,1	0,7	0,6	1,2	15,0
Constant variance	$z_c$	6,6	4,4	0,1	0,1	0,6	24,0
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-2,1	-2,1	-2,5	-2,5	-2,5	-2,1
Maximum score	Z <sub>max</sub>	6,8	6,1	1,5	1,1	1,6	24,0
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B



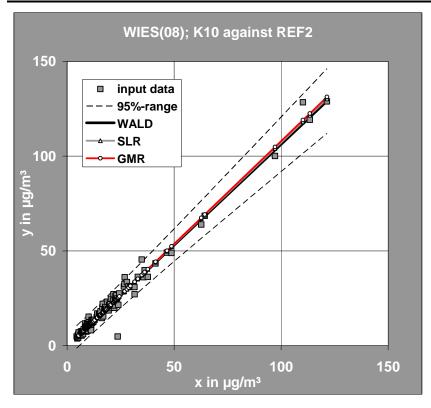
AUSWERT_V17+	+			$\mathbf{y}(\mathbf{j}) = \mathbf{a} + \mathbf{b} \ \mathbf{x}(\mathbf{j}) -$	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound	-	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	K8	K8	K8	K8	K8	K8
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	121	121	121	121	121	121
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	6	4	6	6	7	5
у	μg/m³	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	5,57	5,60	5,75	5,61	5,94	7,96
$U_{95}(y)$	%	44,1	44,3	45,5	44,4	47,0	63,0
a	$\mu g/m^3$	-2,14	-2,43	-0,63	-1,40	0,00	3,59
u(a)	$\mu g/m^3$	0,55	0,56	0,95	0,56	0,62	1,00
b	1	1,291	1,305	1,214	1,253	1,182	1,000
u(b)	1	0,018	0,018	0,038	0,018	0,020	0,033
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	2,08	2,30	1,87	2,11	2,07	3,93
В	1	0,978	0,977	0,974	0,976	0,970	0,927
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	2,4	3,2	0,1	1,0	0,3	3,5
Weak symmetry	$T^2/3,0$	1,0	1,5	0,9	0,1	2,7	16,2
Constant variance	$Z_c$	2,2	3,2	0,2	0,6	0,7	7,5
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-2,1	-2,1	-2,1	-2,1	-2,1	-0,9
Maximum score	z <sub>max</sub>	2,4	3,2	0,9	1,0	2,7	16,2
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B



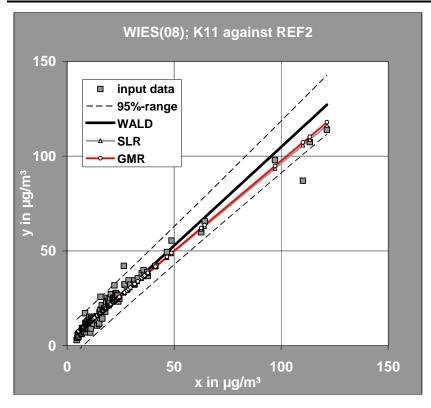
AUSWERT_V17+	-			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound -		PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	K9	K9	K9	K9	K9	K9
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	119	119	119	119	119	119
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	2	2	2	2	2	5
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	2,39	2,38	2,44	2,39	2,38	2,51
$U_{95}(y)$	%	18,9	18,9	19,3	19,0	18,8	19,8
a	$\mu g/m^3$	0,36	0,23	0,59	0,34	0,00	-0,69
u(a)	$\mu g/m^3$	0,28	0,28	0,41	0,28	0,28	0,31
b	1	0,948	0,954	0,936	0,949	0,966	1,000
u(b)	1	0,010	0,010	0,018	0,010	0,010	0,011
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,43	1,52	1,54	1,44	1,53	1,61
В	1	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,984
Statistical perforn	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	1,0	0,2	2,0	0,8	0,3	0,2
Weak symmetry	$T^2/3,0$	0,2	0,3	0,7	0,3	0,4	2,1
Constant variance	$Z_c$	0,7	1,0	0,3	0,7	1,9	6,1
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-2,1	-2,1	-2,1	-2,1	-1,2	-0,4
Maximum score	z <sub>max</sub>	1,0	1,0	2,0	0,8	1,9	6,1
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B



AUSWERT_V17+	-			y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound -		PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	K10	K10	K10	K10	K10	K10
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	121	121	121	121	121	121
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	5	5	5	5	5	4
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	3,26	3,29	3,26	3,26	3,26	3,50
$U_{95}(y)$	%	25,8	26,0	25,8	25,8	25,8	27,7
a	$\mu g/m^3$	-0,35	-0,55	-0,14	-0,16	0,00	1,13
u(a)	$\mu g/m^3$	0,39	0,39	0,61	0,39	0,40	0,44
b	1	1,075	1,085	1,064	1,065	1,057	1,000
u(b)	1	0,013	0,014	0,026	0,014	0,014	0,015
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	1,53	1,51	1,56	1,57	1,56	2,00
В	1	0,982	0,981	0,981	0,981	0,981	0,977
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	0,4	0,4	0,8	0,8	0,1	1,7
Weak symmetry	$T^2/3,0$	0,2	0,5	0,0	0,0	0,2	6,1
Constant variance	$Z_c$	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0	2,4
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3	-0,9
Maximum score	z <sub>max</sub>	0,4	0,5	0,8	0,8	0,2	6,1
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B

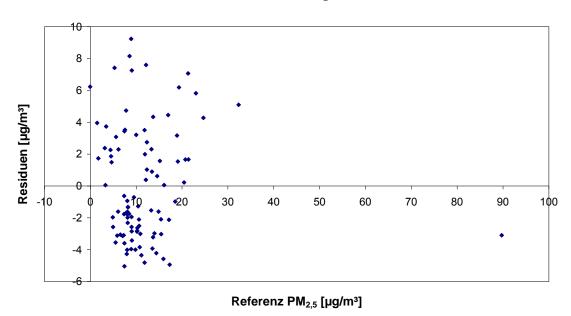


AUSWERT_V17+	-	_		y(j) = a + b x(j) +	+ e(j)		
20.05.2010	unit	SLR	GMR	WALD	EXP	ISO-B4	ISO-B7
Site	-	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)	WIES(08)
Compound -		PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5	PM2.5
y	$\mu g/m^3$	K11	K11	K11	K11	K11	K11
X	$\mu g/m^3$	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2	REF2
u(x)	$\mu g/m^3$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
N	#	123	123	123	123	123	123
Isolated data	#	6	6	6	6	6	6
Outlier	#	2	2	7	7	8	6
у	$\mu g/m^3$	25	25	25	25	25	25
u(y)	$\mu g/m^3$	3,70	3,75	4,45	4,52	4,89	4,03
$U_{95}(y)$	%	29,3	29,7	35,2	35,8	38,7	31,9
a	$\mu g/m^3$	2,85	2,53	0,72	0,60	0,00	1,54
u(a)	$\mu g/m^3$	0,46	0,46	0,82	0,54	0,58	0,49
b	1	0,934	0,950	1,041	1,047	1,078	1,000
u(b)	1	0,016	0,016	0,034	0,019	0,020	0,017
s <sub>rob</sub> (e)	$\mu g/m^3$	2,70	2,58	2,12	2,09	2,14	2,21
В	1	0,966	0,966	0,953	0,952	0,943	0,961
Statistical perform	nance chara	cteristics - valid li	ne: z <sub>max</sub> <= 2,0				
Randomness	Z <sub>re</sub>	4,4	3,7	1,5	1,1	1,6	2,6
Weak symmetry	$T^2/3,0$	6,8	6,1	0,7	0,6	1,2	1,4
Constant variance	$Z_c$	6,6	4,4	0,1	0,1	0,6	0,7
Coverage (95%)	$Z_{cov}$	-0,5	-0,9	-1,3	-1,3	-1,7	-0,5
Maximum score	z <sub>max</sub>	6,8	6,1	1,5	1,1	1,6	2,6
Method:		Simple Linear	Geom. Mean	Wald	Explorative	Zero Offset	Slope One
		Regression	Regression	Regression	Regression	Line	Regression
Reference:		ISO20988-B6	IUPAC	Danzer (2001)	Beier(2009)	ISO20988-B4	ISO20988-B

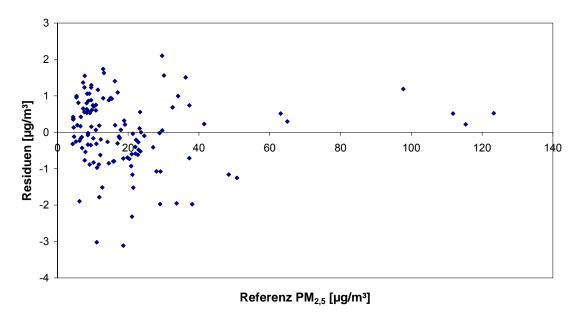


# 9.4 Residuendiagramme der Filteruntersuchungen

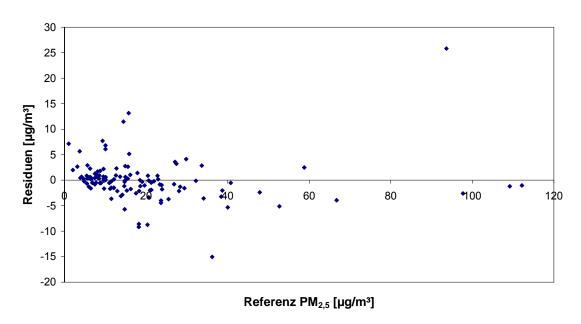
### Residuen Glasfaserfilter mit anorganischen Bindemittel



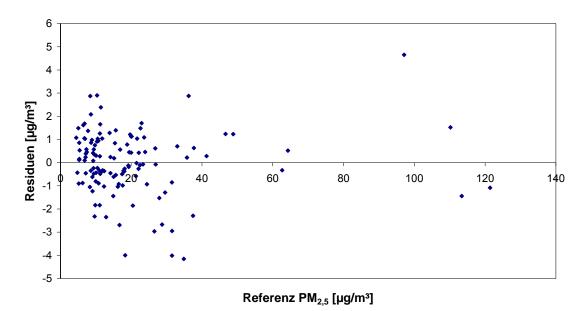
#### Residuen Glasfaserfilter mit organischen Bindemittel



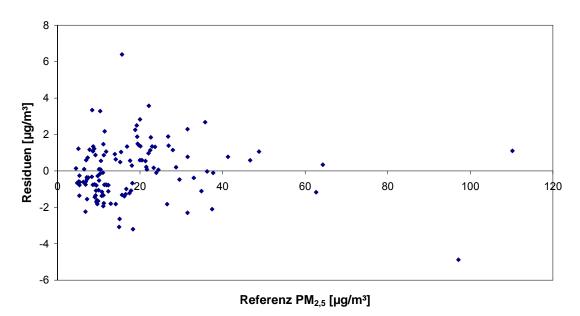
### Residuen Glasfaserfilter bindemittelfrei



#### Residuen Quarfaserfilter geglüht



#### Residuen Quarfaserfilter mit Glasanteil



## 9.5 Angaben zu den Probenahmeköpfen

#### 9.5.1 Sollwerte

	Anzahl Düsen	Länge <sup>1</sup> [mm]	Durch- messer Eingang <sup>2</sup> [mm]	Durch- messer "mittig" <sup>3</sup> [mm]	Durch- messer Ausgang [mm]	konisch am Eingang	konisch am Ausgang	Abstand Düsen- ausgang zu Prallplatte [mm]
Soll-								
Angaben								
EN14907								
(LVS)	8	64±2	18	10	2,6	ja	ja	8±2
Soll-								
Angaben								
EN14907								
(HVS)	10	60		16	5,6	ja	ja	20

Fußnote 1: gemeint ist die Länge gemessen ab der Unterseite der Düsenträgerplatte

Fußnote 2: gemeint ist der Durchmesser direkt am Eingang, auch wenn dies streng genommen noch ein Teil der Trägerplatte sein kann

Fußnote 3: gemeint ist bei LVS der gerade verlaufende Teil, bzw. bei HVS, das Maß entsprechend der Zeichnung auf Seite 11, rechts unten, der EN14907. Der Zeichnung zufolge sollte der Durchmesser ca. 25 mm hinter dem Düseneingang 16 mm betragen.

Laut EN14907: Grenzabmaße aller Abmessungen ohne Toleranzangabe: ±0,2 mm

## 9.5.2 Stammdaten der Teilnehmer

Teilnehmer	Hersteller / Lieferant des Probenahmekopfes	Bezeichnung / Typ	Erwerbsjahr	Durchfluß [m³/h]	Entspricht laut Hersteller der EN14907	technische Angaben / Bauaus- führung vorab überprüft
		Probenahmekopf				aborpian
R1, S1	Fa. Leckel	für SEQ	2007	2,3	ja	nein
R2	Fa. Leckel	Probenahmekopf für SEQ	2007	2,3	ja	nein
S5	Fa. Leckel	Probenahmekopf für SEQ	2008	2,3	ja	nein
R3, S6	Fa. Leckel	Probenahmekopf für SEQ	2001-2008?	2,3	ja	nein
<b>S4</b>	Fa. Leckel	Probenahmekopf für SEQ	2007	2,3	ja	nein
S3	Fa. Leckel	Probenahmekopf für SEQ	2005	2,3	ia	ja
L2	Fa. Leckel	Probenahmekopf für SEQ	2007	2,3	ja	nein
L1	Fa. Derenda	PNS3.1-15	207	2,3	ja	nein
D2	DIGITEL	DPM 10/30/00	2007	30	ja	nein
D5	Riemer Messtechnik	PM2,5- Entnahmesonde (30m³/h	2001	30	ja	nein
D7	Digitel / Riemer	DPM2.5/30	2008	30	ja	nein
D6	Fa. Riemer Messtechnik	PN für Digitel DHA80		30		nein
D3	Digitel / Riemer	DPM2.5/30/00	2008	30	ja /Angabe Riemer	nein
D4	DIGITEL- AG/RIEMER Messtechnik	DPM2.5/30	2004	30	ja	nein
D1	Fa. Digitel	Probenahmekopf für Digitel HVS	ca. 2003	30	ja	ja
K6	Fa. Leckel	Probenahmekopf für Sharp und FH		1	ja	nein
		Probenahmekopf für Sharp und				
K6	Fa. Leckel	FH		1	ja	nein

# 9.5.3 Abmessungen Teilnehmer

Teil-	Anzahl	Länge	Durch-	Durch-	Durch-	konisch	konisch	Abstand Dü-	Bemerkungen
		Länge							Bernerkungen
nemer	Düsen	[mm]	messer	messer	messer	am Ein-	am Aus-	senausgang	
			Eingang	"mittig"	Ausgang	gang	gang	zu Praliplatte	
			[mm]	[mm]	[mm]			[mm]	
R1, S1	8	65	17	10	2	ja	ja	7	
R2	8	65,7	18,1	9,4	2,55	ja	ja	8	
									Es wurden 2 baugleiche Köpfe vor Ort im
S5	8	66	18	10	2,5	ja	ja	6,5	Wechsel verwendet.
R3, S6	8	65	18	10	2,6	ja	ja	8,9	
<b>S4</b>	8	64	18	10	2,4	ja	ja	9	
<b>S</b> 3	8	65	18	10	2,6	ja	ja	7	
L2	8	66	17,4	9,4	2,8	ja	ja	7	
L1	8	64	18	10	2,8	ja	ja	8	
D2	10	60	10	16	5,6	ja	ja	12	Prallplatteneinlage ca. 9 mm hoch
									Düsenform ist außen anders. Innen läuft
									Düse konisch zu und mündet in gerade
D5	10	60,8	15,3	9,4	5,6	ja	nein	19,9	Bohrung.
									Nachmessen mangels geeigneter
D7	10	60	?	?	?	?	?	?	Messmittel nicht möglich
									Originalkopf ohne Modifikation, Lt.
									Angaben von Herrn Riemer(E-Mail vom
									12.08.09) entspricht der Kopf der
D3	10	60		16	5,6	ja	ja	20	EN14907
									**Innendurchmesser,*Außendurchmesser
									+ am Ausgang innen 24mm
D4	10	60	19* 11**	16*	5,6**	ja	nein/ja⁺	20	zylindrisch/außen konisch
D1	10	60	19,5	9,5	5,6	ja	ja	20	

Teil- nemer	Anzahl Düsen	Länge [mm]	Durch- messer Eingang [mm]	Durch- messer "mittig" [mm]	Durch- messer Ausgang [mm]	konisch am Ein- gang	konisch am Aus- gang	Abstand Dü- senausgang zu Prallplatte [mm]	Bemerkungen
									Es wurden 3 Köpfe vor Ort im Wechsel verwendet, von denen nur 1 Kopf 64 mm
		0.0	40	40	4.0				lange Düsen hat, alle anderen Köpfe in
K6	8	66	18	10	1,8	ja	ja	7,5	Berlin haben 66mm lange Düsen.
K6	8	64	18	10	1,8	ja	ja	7,5	
D6	10	60	18,5	10	5,6	ja	ja	20	1) Der Abstand zur Düsenplatte wurde nur indirekt bestimmt. Wir setzten keinen Steg wie beim PM <sub>10</sub> Kopf ein.  2) Die Durchmesser sind problematisch zu bestimmen. Der Durchmesser Eingang gibt die Breite des in die Platte eingesetzten Bauteils wieder.  3) Die Bauform entspricht optisch der EN14907 nicht. Verjüngung außen auf letzten 25mm  4) Der Durchmesser mittig ist mit Schiebelehre im Eingang gemessen  5) Ein Baujahr kann nicht angegeben werden, da wir an den Köpfen lediglich die Düsenplatten zugekauft haben.  6) Wir hatten einen Probenahmekopf der durch Einschraubhülsen in die PM10 Düsen umgerüstet wurde, diese Version setzen wir aber aus

# 9.6 Mitglieder der Arbeitsgruppe

Name	Institution
Dr. Reinhold Beier	Landesamt für Natur, Umwelt und
	Verbraucherschutz NRW, Essen
Dr. Jan Bernkopf	Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg
Gerd Börner	Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie, Jena
Klaus Bruns	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden
Frank Bunzel	Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht, Mainz
Dr. Thomas Draheim	Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern, Güstrow
Dr. Wolfgang Garche	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt Außenstelle Magdeburg
Dr. Andreas Hainsch	Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim Zentrale Unterstützungsstelle Luftreinhaltung und Gefahrstoffe (ZUS LG)
Dr. Stefan Jacobi	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden
Dr. Heike Kaupp	Senatsverwaltung für Gesundheit, Umwelt und Verbraucherschutz
Harald Kessel	Abt. II, Integrativer Umweltschutz, Berlin
Haraid Kessei	Behörde für Soziales, Familie, Gesundheit und Verbraucherschutz
	Institut für Hygiene und Umwelt, Hamburg
Erich Klasmeier	Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim Zentrale Unterstützungsstelle Luftreinhaltung und Gefahrstoffe (ZUS LG)
Gerhard Köhler	Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume, Itzehoe
Dr. Gunter Löschau	Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Dresden
Michael Lohberger	Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft, Radebeul
Reinhard Lobmaier	Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg
Dr. Ralf Lumpp	LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg Griesbachstr. 1, 76185 Karlsruhe
Leo Möhlenkamp	Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume Außenstelle Itzehoe Oelixdorfer Str. 2, 25524 Itzehoe
Detlev Neumeister	Behörde für Soziales, Familie, Gesundheit und Verbraucherschutz Institut für Hygiene und Umwelt, Hamburg
Rainer Offermann	Landesumweltamt Brandenburg, Potsdam

Name	Institution
Dr. Ulrich Pfeffer	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Essen (Vorsitz)
Wilma Travnicek Pagaimo	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden
Heike Wagner	Landesumweltamt Brandenburg, Potsdam
Markus Wallasch	Umweltbundesamt, Langen
Thorsten Zang	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Essen

# 10 Literaturangaben

- [1] Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft in Europa Amtsblatt der Europäischen Union vom 11.06.2008, L 152/1 bis L 152/44.
- [2] DIN EN 14907: Luftbeschaffenheit Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM<sub>2.5</sub>-Massenfraktion des Schwebstaubs; Deutsche Fassung EN 14907:2005.
- [3] Ulrich Pfeffer:

Die neue Herausforderung: Feinstaub PM<sub>2.5</sub> – Messen wir vergleichbar? Jahresbericht 2008, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW), ISSN: 1867-1411, S. 71, Recklinghausen (2009).

[4] U. Pfeffer, G. Nitz:

Inter-Laboratory Comparisons and Control of Private Laboratories QA/QC in the Field of Emission and Air Quality Measurements: Harmonization, Standardization and Accreditation, Prague, May 21-23, 2003 European Commission, Joint Research Centre, Report EUR 20973 EN, ISBN 92-894-6523-9, pp. 150-158 (2004).

- [5] Thorsten Zang, Alfred Wagner, Ulrich Pfeffer: Ringversuche der staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES) STIMES-Ringversuch Schwefeldioxid und Kohlenmonoxid, 13. bis 14.11.2007 Fachbericht 12, ISSN: 1864-3930 Fachberichte Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Recklinghausen (2009).
- [6] R. Beier, F. Bunzel, E. Klasmeier, L. Laskus, G. Löschau, M. Lohberger, R. Lumpp, F. Palme, U. Pfeffer, W. Travnicek: PM<sub>10</sub>-Vergleichsmessungen der deutschen Bundesländer im Rahmen der STIMES-Arbeitsgruppe PM<sub>10</sub> Materialien Band 66, Hrsg: Landesumweltamt NRW (LUA NRW), Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG), Umweltbundesamt (UBA), Landesumweltamt Essen 2005, ISSN 0947-5206 (Materialien), 175 Seiten.
- [7] U. Pfeffer, R. Beier:

Vergleichsmessungen der deutschen Bundesländer für PM<sub>10</sub> und Inhaltsstoffe (Metalle, PAK), VDI-Berichte 1885 (2005), S. 9-20.

[8] Dave de Jonge, Anton van der Meulen, Ulrich Pfeffer, Reinhold Beier, Jürgen Friesel:

CompAir-Field Inter-Comparison of Air Quality Measurements Between The Netherlands and North Rhine-Westphalia (Germany)

Simultaneous Measurements of Ambient Air Levels of Air Pollution by the Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW, Germany) and the

- National Institute for Public Health and the Environment (RIVM, Netherlands), Materialien Band 71, Hrsg: Landesumweltamt NRW, Landesumweltamt Essen 2006, ISSN 0947-5206 (Materialien), 29 Seiten.
- [9] A. van der Meulen, D. van Straalen, B.G. van Elzakker, B Heits, E. Helmholz and H. Rienecker, Field comparison of air monitoring networks. Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Medienübergreifender Umweltschutz, Hildesheim ISSN 0949-8265, January 2003
  NLÖ Germany and the Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM, The Netherlands).
- [10] Deutscher Wetterdienst (DWD), Witterungsreport express, Jahrgang 10, 07/2008-12/2008 und Jahrgang 11, 01/2009-02/2009.
- [11] Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen, Beuth Verlag Berlin (1995).
- [12] DIN EN ISO 20988 (2007) Luftbeschaffenheit Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit, Beuth-Verlag Berlin.
- [13] Danzer K, Hobert H, Fischbacher C, Jagemann K-U (2001) Chemometrik, Springer Verlag, Berlin, Kap 2.4.2.
- [14] Danzer K, Currie L (1998) Guidelines for Calibration in Analytical Chemistry Part 1 (IUPAC Recommendation 1998) Pure&Appl Chem 70: 993-1014.
- [15] Helsel D R, Hirsch R M (2002) Statistical Methods in Water Resources, Chapter 10. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia. <a href="http://water.usgs.gov/pubs/twri/twri4a3">http://water.usgs.gov/pubs/twri/twri4a3</a>.
- [16] Beier R (2009) Model Selection in Straight Line Calibration, Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft 69: 37-41.
- [17] Conover W J (1999) Practical Nonparametric Statistics. 3rd edn, Wiley, New York, Chapter 4.5.
- [18] Büning H; Trenkler G (1994) Nichtparametrische Statistische Methoden, 2. Auflage, de Gruyter, Berlin, Kap. 4.5.
- [19] Draper N R; Smith H (1998) Applied Regression Analysis, 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York.
- [20] NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods, http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/, 03.03.2010.
- [21] Guide to the Demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods, Report by an EC Working Group for the Demonstration of Equivalence, January 2010. http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/assessment.htm.

- [22] T. Kuhlbusch, A. John, O. Romazanowa, S. Top, M. Weißenmayer (2003) Identifizierung von PM<sub>10</sub>-Emissionsquellen im Rahmen der Maßnahmenplanung zur Reduktion der PM<sub>10</sub>-Immissionsbelastung in Rheinland-Pfalz. Im Auftrag des Landesamtes für Umweltschutz und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz. IUTA-Bericht Nr. LP 06/2003.
- [23] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2009): Quellenzuordnung für Feinstaub in Hessen: Frankfurt/Main und Kleiner Feldberg, Abschlussbericht zur Studie des Instituts für Energie- und Umwelttechnik e. V. im Auftrag des Hessischen Ministeriums für Umwelt, Energie, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, IUTA-Bericht LP 41/2007, Autoren: U. Quass, A. John, T. Kuhlbusch <a href="http://www.hlug.de/medien/luft/luftmessnetz/dokumente/sonstige\_berichte/QuellenzuordnungHessen\_Endbericht.pdf">http://www.hlug.de/medien/luft/luftmessnetz/dokumente/sonstige\_berichte/QuellenzuordnungHessen\_Endbericht.pdf</a>
- [24] Israël G.W., Erdmann A., Frenzel W., Shen J., Ulrich E. (1990): Analyse der Herkunft und Zusammensetzung der Schwebstaubimmission Methodenentwicklung und -optimierung, Zwischenbericht zum F+E-Vorhaben "Herkunft und Zusammensetzung der Schwebstaubimmissionsbelastung" UBA F+E-Nr.: 104 025 97.
- [25] Israël G.W., Mollenhauer K., Ulrich E. (1993): Entwicklung eines thermographischen Meßverfahrens als Alternative zur Gravimetrie bei der Ermittlung von Dieselpartikelemissionen, Abschlußbericht des Vorhabens 9010, Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. Informationstagung Motoren, Würzburg Herbst 1993, Heft R 474.
- [26] "CLEAN" "Emissionsarme Schiffsantriebsanlagen" Clean and Low Soot Engine with Advanced Techniques for NOX Reduction 10/1995 12/1999, MTK 0590, Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF).
- [27] "LIFETIME" Low in Fuel and emissions Two-Stroke intelligent marine engine. 04/2000 07/2003, European research project, G3RD-CT-2000-00245.
- [28] "SMOKERMEN" Smoke emission Reduction in marine Engines 07/2002 12/2005. European Research Project, GRD2-2001-50009.

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen Leibnizstraße 10 45659 Recklinghausen Telefon 02361 305-0 poststelle@lanuv.nrw.de

www.lanuv.nrw.de

