

Nachweis der Äquivalenz  
bei automatischen PM<sub>10</sub>-Messungen  
mit FH62 I-R - Betastaubmetern  
im Lufthygienischen Überwachungssystem Niedersachsen  
2007/2008



Messbericht Nr.: 43-08-032



**Staatliches Gewerbeaufsichtsamt  
Hildesheim**

Behörde für Arbeits-, Umwelt-  
und Verbraucherschutz



**Gewerbeaufsicht  
in Niedersachsen**



Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim

Zentrale Unterstützungsstelle Luftreinhaltung und Gefahrstoffe (ZUS LG)

Dezernat 43

Postanschrift:

Goslarsche Straße 3

31134 Hildesheim

Dienstgebäude:

An der Scharlake 39

31135 Hildesheim

## Inhaltsverzeichnis

|          |                                                                      |    |
|----------|----------------------------------------------------------------------|----|
| 1        | Einleitung.....                                                      | 1  |
| 2        | Aufgabenstellung.....                                                | 1  |
| 3        | Anlass der Messungen.....                                            | 2  |
| 4        | Durchführung der Messungen.....                                      | 2  |
| 4.1      | Messstelle.....                                                      | 2  |
| 4.2      | Messplanung, Ausführung.....                                         | 2  |
| 4.3      | Messzeitraum.....                                                    | 3  |
| 4.4      | Beteiligte, fachliche Verantwortung.....                             | 3  |
| 5        | Beschreibung der Messverfahren.....                                  | 4  |
| 5.1      | Referenzmessverfahren (DIGITEL DHA 80 – HVS).....                    | 4  |
| 5.2      | Testmessverfahren (FH62 I-R – Betastaubmeter).....                   | 4  |
| 6        | Beschreibung der Analysen- und Auswertemethoden.....                 | 5  |
| 6.1      | Gravimetrie.....                                                     | 5  |
| 6.2      | Radiometrie.....                                                     | 5  |
| 7        | Ergebnisse, Auswertungen.....                                        | 6  |
| 7.1      | Referenzdatensatz.....                                               | 7  |
| 7.2      | Testdatensatz.....                                                   | 9  |
| 8        | Bewertung der Vergleichsmessungen.....                               | 11 |
| 8.1      | Prüfung der Ergebnisse gemäß Equivalence Report.....                 | 11 |
| 9        | Qualitätssicherung.....                                              | 15 |
| 10       | Zusammenfassung.....                                                 | 15 |
| 11       | Literatur.....                                                       | 17 |
|          |                                                                      |    |
| Anhang A | Masseverluste von belegten Filterproben.....                         | 19 |
| Anhang B | Ergebnisse der Vergleichsmessungen (Doppelbestimmungen).....         | 23 |
|          | Referenzmessverfahren (DIGITEL DHA 80) Testmessverfahrens (FH62 I-R) |    |



## 1 Einleitung

In Niedersachsen werden bei der Überwachung der PM<sub>10</sub>-Konzentration in der Außenluft routinemäßig Betastaubmeter (FH62 I-R) in einem automatisierten Messnetzbetrieb eingesetzt. Daneben wird das gravimetrische Messverfahren (DIGITEL – High-Volumen-Sampler) sowohl zur Kalibrierung der Betastaubmeter als auch für Messaufgaben zur Analyse von Feinstaubinhaltsstoffen entsprechend [2][3] betrieben. Da Betastaubmeter nicht unmittelbar kalibrierbar sind, müssen Vergleichsmessungen mit einem gravimetrischen Staubmessverfahren orts- und zeitgleich durchgeführt werden.

Am Ende eines jeden Jahres werden die Vergleichsmessungen ausgewertet und eine Kalibrierfunktion für die Betastaubmeter erstellt. Die PM<sub>10</sub>-Messergebnisse aller Betastaubmeter werden dann mit Hilfe einer für alle Messstandorte gültigen Kalibrierfunktion für das vergangene Jahr endgültig berechnet und veröffentlicht. Im Folgejahr werden die gemessenen PM<sub>10</sub>-Konzentrationen zunächst mit der Kalibrierfunktion des vorangegangenen Jahres berechnet und gelten deshalb als vorläufige Ergebnisse.

Mit der Kalibrierung der Betastaubmeter auf der Basis des Referenzmessverfahrens werden die im Messnetz ermittelten PM<sub>10</sub>-Ergebnisse als äquivalent zur Gravimetrie angesehen.

Die Zentrale Unterstützungsstelle Luftreinhaltung und Gefahrstoffe (ZUS LG) im Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim führte von Anfang Mai 2007 bis Ende Februar 2008 PM<sub>10</sub>-Vergleichsmessungen zum Nachweis der Äquivalenz für die zur Lufthygienischen Überwachung in Niedersachsen eingesetzten FH62 I-R-Messgeräte durch.

## 2 Aufgabenstellung

Zum Nachweis der Äquivalenz wurden gemäß des *Equivalence-Reports* [1]: „DEMONSTRATION OF EQUIVALENCE OF AMBIENT AIR MONITORING METHODS“ zwei Referenz-Messgeräte (DIGITEL DHA 80 = „Reference“) und zwei Test-Messgerät (FH62 I-R = „Candidate“) in einem Feldversuch parallel betrieben. Die Vergleichsmessungen zur nachträglichen Kalibrierung der Betastaubmeter sollten den Nachweis erbringen, dass mit den automatisch betriebenen Staubmonitoren PM<sub>10</sub>-Konzentrationen bestimmt werden, die im Rahmen der zulässigen Messunsicherheit auf die Gravimetrie zurückgeführt werden können.

Mit Hilfe der Doppelbestimmungen sollte bei den DIGITEL-Staubsammlern zusätzlich die Frage nach möglichen Masseverlusten auf den Filtern durch leicht flüchtige Substanzen bei der vorübergehenden Lagerung der Probenfilter in den Messgeräten geklärt werden (siehe Anhang A).



### 3 Anlass der Messungen

In den EU-Richtlinien [2][4][5] zur Luftqualitätsüberwachung werden die Messverfahren sowie die Anforderungen zum Erreichen der Datenqualitätsziele verbindlich vorgegeben. Werden von den Mitgliedstaaten andere Messverfahren eingesetzt, so ist deren Gleichwertigkeit zum Referenzmessverfahren zu ermitteln und zu dokumentieren.

Da bei der Lufthygienischen Überwachung in Niedersachsen (LÜN) zur Sicherstellung der zeitnahen Information der Öffentlichkeit und aus Kostengründen flächendeckend automatisch registrierende Messgeräte zur Bestimmung der PM<sub>10</sub>-Konzentration eingesetzt werden, muss der Nachweis der Gleichwertigkeit gegenüber dem Referenzverfahren erbracht werden.

Als Kriterium für die Gleichwertigkeit in Bezug auf das Referenzmessverfahren gilt eine erweiterte Messunsicherheit von weniger als 25 % [2][4].

### 4 Durchführung der Messungen

#### 4.1 Messstelle

Die Messstelle in Hannover befand sich auf dem Gehsteig in der Göttinger Straße, in Höhe der Hausnummer 14 in unmittelbarer Fahrbahnnähe. An diesem durch mehrstöckige Bebauung seitlich begrenzten Straßenverlaufs wird seit 2002 eine Verkehrsmessstation (HRVS) als so genannter hot spot im Rahmen der Luftüberwachung betrieben. Zum Zeitpunkt der Messungen bestand eine Geschwindigkeitsbegrenzung von 40 km/h.

Im Folgenden werden der Rechts- und Hochwert zur Einordnung der Messstelle in das Gauß-Krüger-Koordinatensystem angegeben:

Rechts: 3548822

Hoch: 5803126

#### 4.2 Messplanung, Ausführung

Für die Durchführung des Äquivalenztests wurde zu dem im Messcontainer bereits vorhandenen Staubbmessgerät (FH62 I-R – Betastaubmeter), ein weiteres, baugleiches Messgerät installiert.



Die Referenzmessgeräte vom Typ DIGITEL DHA 80 (High Volumen Sampler als Kompaktgeräte in jeweils eigenem Feldgehäuse) wurden in Längsrichtung einige Meter entfernt vom Messcontainer (Bild auf der Titelseite) aufgestellt.

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte auf der Basis von Tagesmittelwerten der PM<sub>10</sub>-Konzentration. Die Referenzmessgeräte wurden entsprechend für eine Probenahmedauer von 24 Stunden parametrisiert, jeweils beginnend um 0:00 Uhr.

Die Betreuung der Geräte, wie beispielsweise die Reinigung der Probenahmeköpfe und Probensonden und das Fetten der Prallplatten, wurde den üblichen Routinen entsprechend in festgelegten Zeitintervallen durchgeführt.

Im Rahmen des Feldversuches wurden für weitergehende Untersuchungen aus einem der Referenzmessgeräte die Filterproben zeitweise arbeitstäglich entnommen. Die Filterentnahme aus dem zweiten Gerät wurde, wie üblich, im zweiwöchigen Rhythmus nach ca. 15 Tagesprobenahmen durchgeführt.

#### **4.3 Messzeitraum**

Die Messungen wurden am 04. Mai 2007 gestartet. Das Ende des Feldversuches sollte frühestens nach dem Erreichen der geforderten Kriterien aus dem o.g. Equivalence-Papier sein. Aus diesem Grund wurden die Messergebnisse zeitnah ausgewertet.

Ende Februar 2008 waren ausreichend Messwerte vorhanden und die Kriterien, welche den Umfang der Stichprobe und die Klassierung der Konzentrationshöhen vorgeben, erfüllt.

#### **4.4 Beteiligte, fachliche Verantwortung**

Der Feldversuch wurde in enger Abstimmung zwischen dem Messnetzbetrieb (Dezernat 42) und dem analytischen Laborbetrieb (Dezernat 43) durchgeführt.

Die fachliche Verantwortung für die FH62 I-R-Messungen (Test-Messgeräte) oblag Herrn Köster (Dezernatsleiter „Lufthygienisches Überwachungssystem Niedersachsen“ (LÜN) sowie Herrn Haase (Verantwortlicher Servicebetrieb) und den Mitarbeitern des Servicebetriebes.

Für den Bereich der Gravimetrie (Referenz-Messgeräte) sowie der analytischen und statistischen Auswertung waren Herr Dr. Günther (Dezernatsleiter Analytische Laboratorien

„Luftreinhaltung und Gefahrstoffe“) sowie die Mitarbeiter Herr Klasmeier und Herr Spieler verantwortlich.

## **5 Beschreibung der Messverfahren**

### **5.1 Referenzmessverfahren (DIGITEL DHA 80– HVS)**

Als Referenzmessverfahren kamen zwei bau- und ausstattungsgleiche High-Volume-Sampler des Typs DIGITEL DHA 80 zum Einsatz. Die Geräte wurden auf der Grundlage der VDI-Richtlinie 2463 Blatt 11 entsprechend der Standardarbeitsanweisung (SOP) „Gravimetrische PM<sub>10</sub>-Massenbestimmung – Probenahme mit dem High Volume Sampler DIGITEL DHA 80“ betrieben. Alle Schritte der Messtechnik und der Analytik wurden durch ein Qualitätssicherungsmanagement laufend überwacht und dokumentiert.

Vor dem Feldeinsatz wurden die Messgeräte hinsichtlich des Volumenstroms mit einem geeichten Balgengaszähler im Labor kalibriert. Die Kalibrierung des Volumenstroms berücksichtigt eine mittlere Jahrestemperatur sowie die Lage des Standortes in Bezug auf die Meereshöhe. Während der Messkampagne beschränkten sich die Arbeiten am Messgerät auf die Reinigung des Probenahmesystems und das Fetten der Prallplatten. Erst nach dem Abschluss der Feldmessungen wurden die Eingangskalibrierungen überprüft. Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass die Rekalibrierung der Volumenmessung nach Beendigung einer Messkampagne, (Zeitraum > 1 Jahr) Abweichungen von deutlich weniger als 2 % gegenüber dem (Nenn-)Volumenstrom [5] aufweisen.

### **5.2 Testmessverfahren (FH62 I-R – Betastaubmeter)**

Als Testmessverfahren wurden zwei Betastaubmeter des Typs FH62 I-R entsprechend ihrer datentechnischen Einbindung im niedersächsischen Messnetz zur kontinuierlichen Überwachung der PM<sub>10</sub>-Konzentration eingesetzt. Die Messgeräte sind eignungsgeprüft und werden auf der Grundlage der VDI-Richtlinie 2463 Blatt 7 gemäß der Standardarbeitsanweisung (SOP) „Kalibrierung kontinuierlicher Immissionsmessgeräte - Schwebstaub FH62 I-R“ betrieben.

Eine interne Kalibrierung, die so genannte Folienkalibrierung (Funktionstest), wird mit Hilfe von Glimmerfolien in regelmäßigen Abständen durchgeführt. Die durch den Abfall der Betastrahler-Aktivität nachlassende Empfindlichkeit kann somit entsprechend ausgeglichen werden. Gleichzeitig wird auf diese Weise ein einheitlicher Betrieb aller automatischen Messgeräte im Messnetz sichergestellt. Die Volumenmessung wird mit DKD-kalibrierten Volumenmeseinheiten alle drei Monate überprüft und ggf. nachjustiert.

## 6 Beschreibung der Analysen- und Auswertemethoden

### 6.1 Gravimetrie

Die gravimetrischen Filteranalysen wurden mit einer Halbmikrowaage der Firma Sartorius (Auflösung 0,010 mg) entsprechend den Anforderungen der DIN EN ISO 12341 [5], insbesondere hinsichtlich der klimatechnischen Rahmenbedingungen im Wägelabor, durchgeführt.

Die eingesetzten Filter wurden vor und nach der Probenahme jeweils nur einmal gewogen. Eigene Untersuchungen zeigen, dass bei rechnerischen Feuchtigkeitskorrekturen Doppelwägungen nicht notwendig sind. Zu jedem Wägevorgang wurden die im Wägelabor laufend aufgezeigten Ergebnisse der relativen Luftfeuchtigkeit notiert. Innerhalb der Wägechargen (ca.15 Filter) wurden die zugehörigen Verfahrensblindwertfilter dreimal, jeweils am Beginn und am Ende sowie nach der Hälfte der Filteranzahl, mit gewogen. Eine Serie von drei ständig im Labor gelagerten Referenzfiltern wurde in gleicher Weise gewogen. Diese zusätzliche Maßnahme dient der längerfristigen Beobachtung der Leerfiltermassen und ggf. zu Korrekturzwecken. Die Ergebnisse der Verfahrensblindwerte wurden von den Filtermassen der jeweilig zusammengehörenden Filterchargen abgezogen. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass weder Feuchtigkeit oder sonstige Einflüsse, welche nicht der Probenahme zugerechnet werden können, berücksichtigt werden.

Verwendet wurden Quarzfaserfilter des Lieferanten ACF, die gegenüber vorher verwendeten QF20-Filtern einen erheblichen Mehraufwand für die Probenahme und bei der Auswertung erforderlich machten. Im Rahmen des Einsatzes wurde aufgrund einer stetigen Drift bei der Massenbestimmung ein umfangreiches Qualitätsmanagement umgesetzt. Dieses reichte von der besonderen Vorbehandlung und Konditionierung der Filter bis hin zu rechnerischen Korrekturen anhand der Ergebnisse von bei der Probennahme mitgeführten Blindwertfiltern.

Die Gravimetrie als Referenzmessverfahren, einschließlich der PM<sub>10</sub>-Sammelmethode mittels des automatischen Filterwechslers DIGITEL DHA 80, ist in der ZUS LG Teil der akkreditierten Immissionsmessverfahren zur Luftüberwachung.

### 6.2 Radiometrie

Mit dem FH62 I-R BetaStaubmeter werden die in der Außenluft dispergierten Partikel auf einem Filterband gesammelt und deren Masse radiometrisch bestimmt. Die Änderung der Betastrahlenabsorption aufgrund der abgeschiedenen Partikel auf dem Filterband ist dabei das Maß für die PM<sub>10</sub>-Masse. Das Gerät wird mit einem geregelten Pro-

beluftvolumenstrom betrieben. Die PM<sub>10</sub>-Konzentration wird in µg/m<sup>3</sup> in Bezug auf die während der Messung herrschenden Umgebungsbedingungen angegeben (Rohdaten).

Im laufenden Jahr werden die Rohdaten der Betastaubmeter zunächst mit der Kalibrierfunktion des vorausgegangenen Jahres berechnet und als vorläufige PM<sub>10</sub>-Konzentrationen veröffentlicht. Am Ende des Jahres erfolgen die endgültige Kalibrierung und die abschließende Berechnung der PM<sub>10</sub>-Ergebnisse. Die Kalibrierfunktion wird aus den gesamten Vergleichsmessungen der Referenzmessverfahren (DIGITEL) und der kontinuierlichen Messverfahren (FH62 I-R) ermittelt.

Im Messnetzbetrieb werden neben den gemessenen Rohdaten, die mit Bezug auf die Gravimetrie berechneten Daten intern als XPM<sub>10</sub>-Ergebnisse bezeichnet. Die hausinternen XPM<sub>10</sub>-Daten sind mit den veröffentlichten PM<sub>10</sub>-Konzentrationen identisch.

## 7 Ergebnisse, Auswertungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Vergleichsmessungen beschrieben und diskutiert. Zunächst wurden die Datenreihen einzeln gesichtet. Soweit Messwerte aufgrund von Störungen bzw. wegen Wartungs- oder Reinigungsarbeiten auffällig waren, wurden diese entfernt. Anschließend wurden die Ergebnisse einem Ausreißer-Test nach Grubbs unterzogen. Im Referenz-Datensatz wurden zwei Ausreißer (Bild 1), im Test-Datensatz (Bild 2) sechs Ausreißer gefunden und vor der weiteren Bearbeitung der Daten eliminiert. Die bereinigten Datensätze (siehe Anhang B) wurden danach entsprechend der zeitlichen Zuordnung zusammengeführt.

Bild 1

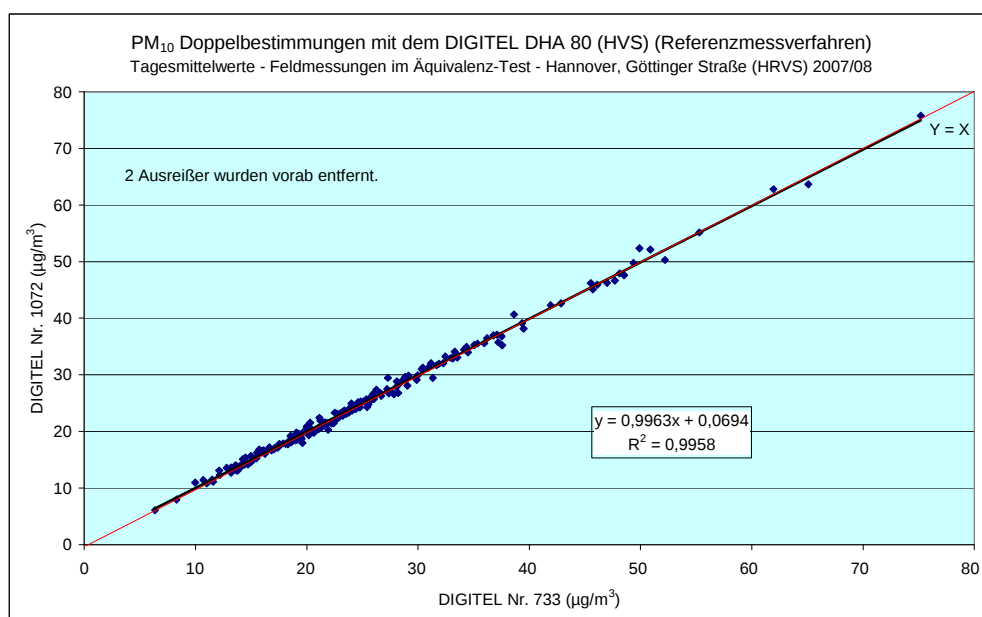
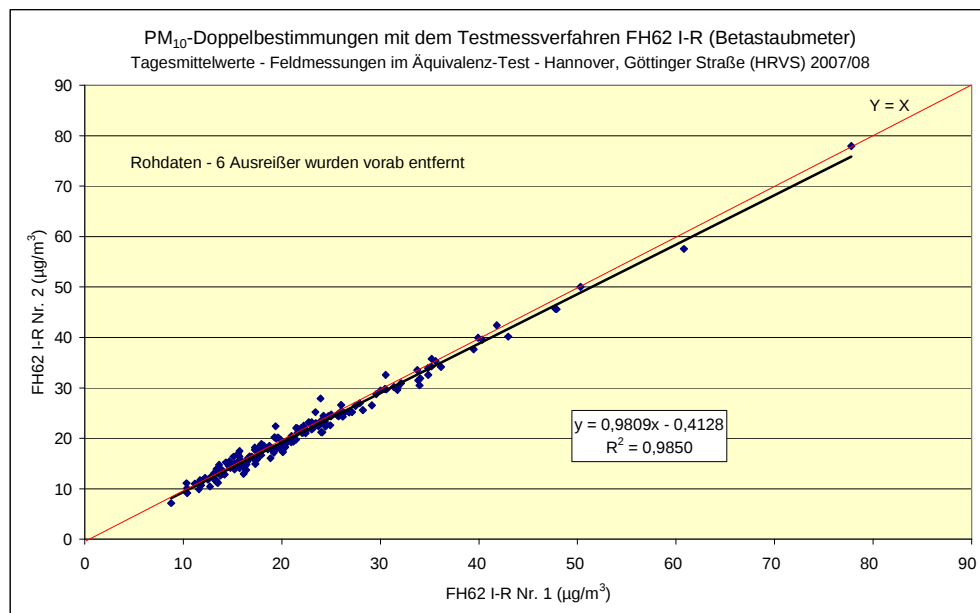


Bild 2



Zur Prüfung im Rahmen des Äquivalenztests standen insgesamt 182 Tagesmittelwertpaare mit jeweils zwei Ergebnissen für das Referenz- und für das Testmessverfahren zur Verfügung. Der Referenz-Datensatz wurde entsprechend des *Equivalence-Reports* (Punkt 9.4) [1] bezüglich des Stichprobenumfangs und des Grenzwertkriteriums überprüft. Beide Anforderungen, dass mindestens 40 Vergleichsmessungen (Tagesmittelwerte) vorliegen müssen und 20% der Messergebnisse, deren Konzentrationen oberhalb des halben Grenzwertes liegen sollen, wurden erfüllt.

| Anforderung                      | Ergebnis                      | Befund   |
|----------------------------------|-------------------------------|----------|
| Anzahl (N) > 40                  | 182 Messwertepaare (TMW)      | erfüllt! |
| 20% von N > 25 µg/m <sup>3</sup> | 76 Messwertepaare (TMW) (42%) | erfüllt! |

## 7.1 Referenz-Datensatz

Im ersten Schritt wurde der Referenz-Datensatz (DIGITEL-Messgeräte) im Hinblick auf die folgenden Datenqualitätsziele bewertet:

- Differenz der Mittelwerte ( $\bar{y}_{R1} - \bar{y}_{R2}$ )
- Standardabweichung der Doppelbestimmungen ( $s_D$ )
- Standardmessunsicherheit der Doppelbestimmungen ( $u_{(y)}$ )

$y_{R1}$  = Messwert Referenzmessgerät 1

$y_{R2}$  = Messwert Referenzmessgerät 2

N = Anzahl Messwerte

Die Mittelwerte der Referenzmessreihen berechnen sich wie folgt:

$$\begin{aligned}\bar{y}_{R1} &= \frac{\sum y_1}{N} &= 25,6 \mu\text{g}/\text{m}^3 \\ \bar{y}_{R2} &= \frac{\sum y_2}{N} &= 25,6 \mu\text{g}/\text{m}^3\end{aligned}$$

Es wurde keine Differenz zwischen den Mittelwerten der Referenzdatenreihen für den Untersuchungszeitraum festgestellt.

Die Standardabweichung der Doppelbestimmungen berechnet sich wie folgt:

$$s_D = \sqrt{\frac{\sum (y_{R1} - y_{R2})^2}{2N}} = 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Die Messunsicherheit bei Doppelbestimmungen wurde entsprechend der DIN EN ISO 20988 [6] - Berechnungsmethode A 6 bestimmt (Tabelle 1):

Tabelle 1

|                                                                                                                                                                                                                             |                        |                                    |                        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------|
| Messunsicherheit bei Doppelbestimmungen mit identischen Messeinrichtungen!                                                                                                                                                  |                        |                                    |                        |
| DIN EN ISO 20988 - Berechnungsmethode A 6                                                                                                                                                                                   |                        |                                    |                        |
| Feldmessungen mit zwei DIGITEL-Staubsammlern als Referenzmessverfahren im PM <sub>10</sub> -Äquivalenz-Test an der Göttinger Straße 14, in Hannover (HRVS); Zeitraum 04.05.07 - 28.02.08; Tagesmittelwerte PM <sub>10</sub> |                        |                                    |                        |
| Anzahl der Vergleichsmessungen:                                                                                                                                                                                             | 182                    | Mittelwert Messung 1:              | 25,6 µg/m <sup>3</sup> |
| Anzahl Messeinrichtungen gleichen Typs:                                                                                                                                                                                     | 2                      | Mittelwert Messung 2:              | 25,6 µg/m <sup>3</sup> |
| <b>Ergebnisse der Messunsicherheitsanalyse:</b>                                                                                                                                                                             |                        |                                    |                        |
| $u_B(y)$ :                                                                                                                                                                                                                  | 0,03 µg/m <sup>3</sup> | Anzahl Freiheitsgrade:             | 182                    |
| $u(y)$ :                                                                                                                                                                                                                    | 0,5 µg/m <sup>3</sup>  | Erweiterungsfaktor ( $k_{0,95}$ ): | 2,0                    |
| <small><math>u_B(y)</math>=Messunsicherheit BIAS - <math>u(y)</math>=Standard Messunsicherheit Messwert (Tagesmittelwert)</small>                                                                                           |                        |                                    |                        |
| Erweiterte Messunsicherheit $u_E(y)$ :                                                                                                                                                                                      | 1,0 µg/m <sup>3</sup>  |                                    |                        |
| Anwendungsbereich (min(y) bis max(y)):                                                                                                                                                                                      | 8,0 µg/m <sup>3</sup>  | bis                                | 75,8 µg/m <sup>3</sup> |

Die Anforderung gemäß des *Equivalence-Reports* (Punkt 9.5.2.2), wonach die Messunsicherheit des Referenz-Datensatzes (Reference)  $\leq 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  betragen darf, wurde erfüllt.

**Anforderung**  
 $u_{(y)} = \leq 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$

**Ergebnis**  
 $u_{(y)} = 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$

**Befund**  
erfüllt!

Im Rahmen der Doppelbestimmungen mit dem Referenzmessverfahren sollte die Frage möglicher PM<sub>10</sub>-Masseverluste bei den Filterproben durch leicht flüchtige Substanzen geklärt werden. Die Maßnahmen im Rahmen der Probenahme sowie die statistischen Berechnungen der Zusatzaufgabe werden im Anhang A beschrieben.

## 7.2 Test-Datensatz

Im zweiten Schritt wurden die Verfahrenskenngrößen des Test-Datensatzes (FH62 I-R-Messgeräte) analog zum Referenz-Datensatz bewertet. Im Zeitraum vom 04.05.07 bis



zum 28.02.08 wurden von 302 möglichen Tagesmittelwerten Verfügbarkeiten zwischen 292 (Gerät 1 = 97%) und 301 (Gerät 2 = 99%) erreicht.

Der Test-Datensatz wurde verkleinert und den zeitgleichen Messtagen des Referenz-Datensatzes angepasst. Die Prüfergebnisse des gesamten Testdatensatzes werden hier nicht aufgeführt. Bei den Berechnungen des Teildatensatzes ergab sich eine identische Messunsicherheit gegenüber des gesamten Datensatzes (Doppelbestimmungen).

Entsprechend des Punktes 9.5 im *Equivalence-Report* war die Messunsicherheit zwischen den Testgeräten (Doppelbestimmungen) zu bestimmen (Tabelle 2).

Tabelle 2

| Messunsicherheit bei Doppelbestimmungen mit identischen Messeinrichtungen!                                                                                                                                                 |                        |                                    |                        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------|
| DIN EN ISO 20988 - Berechnungsmethode A 6                                                                                                                                                                                  |                        |                                    |                        |
| Feldmessungen mit zwei FH62 I-R - Betastaubmetern als Testmessverfahren im PM <sub>10</sub> -Äquivalenz-Test an der Göttinger Straße 14, Hannover (HRVS); Zeitraum: 04.05.07 - 28.02.08; Tagesmittelwerte PM <sub>10</sub> |                        |                                    |                        |
| Anzahl der Vergleichsmessungen:                                                                                                                                                                                            | 182                    | Mittelwert Messung 1:              | 21,9 µg/m <sup>3</sup> |
| Anzahl Messeinrichtungen gleichen Typs:                                                                                                                                                                                    | 2                      | Mittelwert Messung 2:              | 21,1 µg/m <sup>3</sup> |
| <b>Ergebnisse der Messunsicherheitsanalyse:</b>                                                                                                                                                                            |                        |                                    |                        |
| $u_B(y)$ :                                                                                                                                                                                                                 | 0,83 µg/m <sup>3</sup> | Anzahl Freiheitsgrade:             | 182                    |
| $u(y)$ :                                                                                                                                                                                                                   | 1,0 µg/m <sup>3</sup>  | Erweiterungsfaktor ( $k_{0,95}$ ): | 2,0                    |
| <small><math>u_B(y)</math>=Messunsicherheit BIAS - <math>u(y)</math>=Messunsicherheit Messwert</small>                                                                                                                     |                        |                                    |                        |
| Erweiterte Messunsicherheit $u_E(y)$ :                                                                                                                                                                                     | 2,0 µg/m <sup>3</sup>  |                                    |                        |
| Anwendungsbereich (min(y) bis max(y)):                                                                                                                                                                                     | 7,2 µg/m <sup>3</sup>  | bis                                | 77,9 µg/m <sup>3</sup> |

Die Anforderung gemäß des *Equivalence-Reports* (Punkt 9.5.2.1), wonach die Messunsicherheit des Test-Datensatzes (Candidate)  $\leq 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  betragen darf, wird erfüllt.

| Anforderung                            | Ergebnis                            | Befund   |
|----------------------------------------|-------------------------------------|----------|
| $u(y) = \leq 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ | $u(y) = 1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ | erfüllt! |

## 8 Bewertung der Vergleichsmessungen

### 8.1 Prüfung der Ergebnisse gemäß des Equivalence Reports

Zur Berechnung der Messunsicherheit der FH62 I-R Betastaubmeter im Rahmen des Äquivalenztests wurde die Excel-Arbeitsvorlage entsprechend des *Equivalence-Reports* von P. Perez Ballesta verwendet.

Im Eingabeteil werden für das Referenzmessverfahren (Reference-Method) als auch für das Testmessverfahren (Candidate-Method) jeweils die Ergebnisse der Doppelbestimmungen eingetragen. Die Ergebnisse des Testmessverfahrens stellen zunächst Rohdaten dar, die keine Korrekturen erfahren haben und lediglich ausreißerbereinigt sind. Bei den Ergebnissen des Referenzmessverfahrens wurde zusätzlich die Standardmessunsicherheit (RM between-sampler uncertainty) berücksichtigt.

Die Ergebnisse des Äquivalenztests werden tabellarisch in vier Berechnungsschritten farbig unterlegt dargestellt:

- uncorrected data (blau)
- slope correction (gelb)
- intercept correction (gelb)
- intercept und slope correction (blau)

Um die Gleichwertigkeit zum Referenzmessverfahren dokumentieren zu können, muss eine relative Messunsicherheit in Bezug auf den Grenzwert von 50 µg/m<sup>3</sup> (relative uncertainty at the LV) von weniger als 12,5 % (entsprechend eine erweiterte Messunsicherheit von 25 %) erreicht werden.

Neben den Messunsicherheitsparametern enthält die Ergebnisübersicht Terme, die aus den orthogonalen Regressionsrechnungen aller vier Ergebnisreihen resultieren.

In der folgenden Übersicht (Tabelle 3) wird der Messunsicherheitsbeitrag des gesamten Rohdatensatzes der FH62 I-R-Messgeräte dargestellt.

## Messunsicherheit bei PM<sub>10</sub>-Messungen mit FH62 I-R-Messgeräten

(Rohdatensatz vor der Kalibrierung)

Tabelle 3

| PM10 (Rohdaten)                 |       | Equivalence field test | Number of data points: 182      |                       |
|---------------------------------|-------|------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| UNCORRECTED DATA                |       |                        | INTERCEPT CORRECTION            |                       |
| <i>REGRESSION OUTPUT</i>        |       |                        | <i>REGRESSION OUTPUT</i>        |                       |
| slope b                         | 0,85  | significant            | slope b                         | 0,85 significant      |
| uncertainty of b                | 0,02  |                        | uncertainty of b                | 0,02                  |
| intercept a                     | -0,20 | not significant        | intercept a                     | 0,00 not significant  |
| uncertainty of a                | 0,49  |                        | uncertainty of a                | 0,49                  |
| <i>EQUIVALENCE TEST RESULTS</i> |       |                        | <i>EQUIVALENCE TEST RESULTS</i> |                       |
| random term                     | 2,55  | ug/m3                  | random term                     | 2,59 ug/m3            |
| bias at LV                      | -7,88 | ug/m3                  | bias at LV                      | -7,68 ug/m3           |
| combined uncertainty            | 8,28  | ug/m3                  | combined uncertainty            | 8,10 ug/m3            |
| relative uncertainty at the LV  | 16,56 | fail                   | relative uncertainty at the LV  | 16,21 fail            |
| RM between-sampler uncertainty  | 0,50  | ug/m3                  | RM between-sampler uncertainty  | 0,50 ug/m3            |
| SLOPE CORRECTION                |       |                        | INTERCEPT AND SLOPE CORRECTION  |                       |
| <i>REGRESSION OUTPUT</i>        |       |                        | <i>REGRESSION OUTPUT</i>        |                       |
| slope b                         | 1,01  | not significant        | slope b                         | 1,01 not significant  |
| uncertainty of b                | 0,02  |                        | uncertainty of b                | 0,02                  |
| intercept a                     | -0,41 | not significant        | intercept a                     | -0,17 not significant |
| uncertainty of a                | 0,58  |                        | uncertainty of a                | 0,58                  |
| <i>EQUIVALENCE TEST RESULTS</i> |       |                        | <i>EQUIVALENCE TEST RESULTS</i> |                       |
| random term                     | 3,16  | ug/m3                  | random term                     | 3,20 ug/m3            |
| bias at LV                      | -0,08 | ug/m3                  | bias at LV                      | 0,16 ug/m3            |
| combined uncertainty            | 3,16  | ug/m3                  | combined uncertainty            | 3,20 ug/m3            |
| relative uncertainty at the LV  | 6,32  | pass                   | relative uncertainty at the LV  | 6,40 pass             |
| RM between-sampler uncertainty  | 0,50  | ug/m3                  | RM between-sampler uncertainty  | 0,50 ug/m3            |

Die Standardmessunsicherheit des gesamten Rohdatensatzes beträgt 16,6 %, entsprechend einer erweiterten Messunsicherheit von 33,2 %. Die geforderte erweiterte Messunsicherheit von weniger als 25 % im Vergleich zum Referenzmessverfahren wird nicht unmittelbar erreicht.

Die Gleichwertigkeit zur Gravimetrie, dieses wird bei der „intercept and slope correction“ erkennbar, kann über die Kalibrierung der FH62 I-R Messgeräte erreicht werden, indem die Rohdaten mit Hilfe einer linearen Funktion entsprechend neu berechnet werden. Die Kalibrierfunktion kann aus dem Steigungsmaß und dem Achsenabschnitt aus dem Tabellenteil „uncorrected data“ abgeleitet werden.

Als Kalibrierfunktion für die FH62 I-R Betastaubmeter muss die Regressionsfunktion aus Tabelle 3 reziprok umgeformt werden:

$$\text{aus } y = 0,85x - 0,20 \text{ erhält man } x = 1,18y + 0,235$$

x = Referenzmessverfahren (DIGITEL DHA 80)

y = Testmessverfahren (FH62 I-R)

In der folgenden Übersicht (Tabelle 4) wird der Messunsicherheitsbeitrag des gesamten Datensatzes nach Anwendung der Kalibrierfunktion dargestellt.

### Messunsicherheit bei PM<sub>10</sub>-Messungen mit FH62 I-R-Messgeräten (Gesamtdatensatz nach der Kalibrierung)

Tabelle 4

| XPM10 ( $y=1,18x+0,235$ )       |       |                 | Equivalence field test          |       |                 | Number of data points: 182 |  |  |
|---------------------------------|-------|-----------------|---------------------------------|-------|-----------------|----------------------------|--|--|
| UNCORRECTED DATA                |       |                 | INTERCEPT CORRECTION            |       |                 |                            |  |  |
| <i>REGRESSION OUTPUT</i>        |       |                 | <i>REGRESSION OUTPUT</i>        |       |                 |                            |  |  |
| slope <i>b</i>                  | 1,01  | not significant | slope <i>b</i>                  | 1,01  | not significant |                            |  |  |
| uncertainty of <i>b</i>         | 0,02  |                 | uncertainty of <i>b</i>         | 0,02  |                 |                            |  |  |
| intercept <i>a</i>              | -0,18 | not significant | intercept <i>a</i>              | 0,00  | not significant |                            |  |  |
| uncertainty of <i>a</i>         | 0,58  |                 | uncertainty of <i>a</i>         | 0,58  |                 |                            |  |  |
| <i>EQUIVALENCE TEST RESULTS</i> |       |                 | <i>EQUIVALENCE TEST RESULTS</i> |       |                 |                            |  |  |
| random term                     | 3,03  | ug/m3           | random term                     | 3,08  | ug/m3           |                            |  |  |
| bias at LV                      | 0,10  | ug/m3           | bias at LV                      | 0,28  | ug/m3           |                            |  |  |
| combined uncertainty            | 3,03  | ug/m3           | combined uncertainty            | 3,10  | ug/m3           |                            |  |  |
| relative uncertainty at the LV  | 6,06  | pass            | relative uncertainty at the LV  | 6,19  | pass            |                            |  |  |
| RM between-sampler uncertainty  | 0,50  | ug/m3           | RM between-sampler uncertainty  | 0,50  | ug/m3           |                            |  |  |
| SLOPE CORRECTION                |       |                 | INTERCEPT AND SLOPE CORRECTION  |       |                 |                            |  |  |
| <i>REGRESSION OUTPUT</i>        |       |                 | <i>REGRESSION OUTPUT</i>        |       |                 |                            |  |  |
| slope <i>b</i>                  | 1,00  | not significant | slope <i>b</i>                  | 1,00  | not significant |                            |  |  |
| uncertainty of <i>b</i>         | 0,02  |                 | uncertainty of <i>b</i>         | 0,02  |                 |                            |  |  |
| intercept <i>a</i>              | -0,17 | not significant | intercept <i>a</i>              | 0,01  | not significant |                            |  |  |
| uncertainty of <i>a</i>         | 0,57  |                 | uncertainty of <i>a</i>         | 0,57  |                 |                            |  |  |
| <i>EQUIVALENCE TEST RESULTS</i> |       |                 | <i>EQUIVALENCE TEST RESULTS</i> |       |                 |                            |  |  |
| random term                     | 3,19  | ug/m3           | random term                     | 3,24  | ug/m3           |                            |  |  |
| bias at LV                      | -0,18 | ug/m3           | bias at LV                      | -0,01 | ug/m3           |                            |  |  |
| combined uncertainty            | 3,19  | ug/m3           | combined uncertainty            | 3,24  | ug/m3           |                            |  |  |
| relative uncertainty at the LV  | 6,38  | pass            | relative uncertainty at the LV  | 6,48  | pass            |                            |  |  |
| RM between-sampler uncertainty  | 0,50  | ug/m3           | RM between-sampler uncertainty  | 0,50  | ug/m3           |                            |  |  |

Die Standardmessunsicherheit nach Anwendung der Kalibrierfunktion beträgt 6,06 % entsprechend einer erweiterten Messunsicherheit von 12,1 %. Mit der hier beschriebenen, im Messnetz üblichen Vorgehensweise, wird der Nachweis der Äquivalenz (Gleichwertigkeit zur Gravimetrie) erbracht.

Gemäß den Anforderungen des Equivalence Reports sollen die Datenreihen sowohl insgesamt als auch differenziert nach PM<sub>10</sub>-Konzentrationsbereichen ausgewertet werden. Aufgrund des Datenbefundes wurde aber, wie im Folgenden beschrieben, von der Bewertung der niedrigen Konzentrationen abgesehen.

Zur Beurteilung verschiedener PM<sub>10</sub>-Konzentrationsklassen soll der Datensatz beim Wert der halben oberen Beurteilungsschwelle (15 µg/m<sup>3</sup>) geteilt und jeweils separat bewertet werden. Bei den hier dargestellten Messungen, an einem verkehrsbezogenen

Standort, führt eine Teilung des Datenkollektivs im Hinblick auf die Qualität der Messtechnik zu keiner belastbaren Bewertung:

1. Das Minimum an Messwerten (N = 40) wird nicht erreicht (es sind nur 21 Messwerte im Konzentrationsbereich unterhalb von 15 µg/m<sup>3</sup>)
2. Mit 88 %, entsprechend 161 Messwerten, liegt der größte Teil der Messwerte oberhalb von 15 µg/m<sup>3</sup>.
3. Die 21 Messwerte liegen unterhalb der unteren Beurteilungsschwelle.

Auf eine detaillierte Darstellung des Messunsicherheitsbeitrags bei PM<sub>10</sub>-Konzentrationen von < 15 µg/m<sup>3</sup> wird aus den zuvor genannten Gründen verzichtet.

In der folgenden Tabelle 5 wird die Messunsicherheit des Teildatensatzes der PM<sub>10</sub>-Konzentrationen > 15 µg/m<sup>3</sup> dargestellt. Es handelt sich um Ergebnisse die auf der zuvor beschriebenen Grundlage (Kalibrierfunktion  $x = 1,18y + 0,235$ ) berechnet wurden.

**Messunsicherheit bei PM<sub>10</sub>-Messungen mit FH62 I-R-Messgeräten**  
 (Teildatensatz „PM<sub>10</sub>-Konzentrationen >15 µg/m<sup>3</sup>“ nach der Kalibrierung)

Tabelle 5

| XPM10 (>15µg/m3)               |       |                 | Equivalence field test         |       | Number of data points: 160 |  |
|--------------------------------|-------|-----------------|--------------------------------|-------|----------------------------|--|
| UNCORRECTED DATA               |       |                 | INTERCEPT CORRECTION           |       |                            |  |
| REGRESSION OUTPUT              |       |                 | REGRESSION OUTPUT              |       |                            |  |
| slope b                        | 1,03  | not significant | slope b                        | 1,03  | not significant            |  |
| uncertainty of b               | 0,02  |                 | uncertainty of b               | 0,02  |                            |  |
| intercept a                    | -0,99 | not significant | intercept a                    | 0,00  | not significant            |  |
| uncertainty of a               | 0,71  |                 | uncertainty of a               | 0,71  |                            |  |
| EQUIVALENCE TEST RESULTS       |       |                 | EQUIVALENCE TEST RESULTS       |       |                            |  |
| random term                    | 3,18  | ug/m3           | random term                    | 3,26  | ug/m3                      |  |
| bias at LV                     | 0,44  | ug/m3           | bias at LV                     | 1,43  | ug/m3                      |  |
| combined uncertainty           | 3,21  | ug/m3           | combined uncertainty           | 3,56  | ug/m3                      |  |
| relative uncertainty at the LV | 6,43  | pass            | relative uncertainty at the LV | 7,12  | pass                       |  |
| RM between-sampler uncertainty | 0,51  | ug/m3           | RM between-sampler uncertainty | 0,51  | ug/m3                      |  |
| SLOPE CORRECTION               |       |                 | INTERCEPT AND SLOPE CORRECTION |       |                            |  |
| REGRESSION OUTPUT              |       |                 | REGRESSION OUTPUT              |       |                            |  |
| slope b                        | 1,00  | not significant | slope b                        | 1,00  | not significant            |  |
| uncertainty of b               | 0,02  |                 | uncertainty of b               | 0,02  |                            |  |
| intercept a                    | -0,93 | not significant | intercept a                    | 0,04  | not significant            |  |
| uncertainty of a               | 0,69  |                 | uncertainty of a               | 0,69  |                            |  |
| EQUIVALENCE TEST RESULTS       |       |                 | EQUIVALENCE TEST RESULTS       |       |                            |  |
| random term                    | 3,32  | ug/m3           | random term                    | 3,39  | ug/m3                      |  |
| bias at LV                     | -0,99 | ug/m3           | bias at LV                     | -0,03 | ug/m3                      |  |
| combined uncertainty           | 3,46  | ug/m3           | combined uncertainty           | 3,39  | ug/m3                      |  |
| relative uncertainty at the LV | 6,93  | pass            | relative uncertainty at the LV | 6,78  | pass                       |  |
| RM between-sampler uncertainty | 0,51  | ug/m3           | RM between-sampler uncertainty | 0,51  | ug/m3                      |  |

Die Standardmessunsicherheit im PM<sub>10</sub>-Konzentrationsbereich von mehr als 15 µg/m<sup>3</sup> (Teildatensatz) beträgt 6,43 %, entsprechend einer erweiterten Messunsicherheit von 12,8 %. Es wird kein signifikanter Unterschied zur Messunsicherheit des gesamten Datensatzes festgestellt.

Die zulässige erweiterte Messunsicherheit von 25%, die zum Nachweis der Gleichwertigkeit zwischen Referenz- und Testmessverfahren eingehalten werden muss, wird sowohl für den gesamten Datensatz als auch für den „relevanten Teildatensatz“ (Konzentrationen >15 µg/m<sup>3</sup>) erfüllt.

## 9 Qualitätssicherung

Die im Folgenden beschriebenen Maßnahmen dienen der Qualitätssicherung der mit dem Referenzmessverfahren ermittelten PM<sub>10</sub>-Konzentrationen im Rahmen der Vergleichsmessungen zur Kalibrierung automatischer Staubmessverfahren.

Die Kalibrierung des Probenvolumenstroms erfolgt mit einem Balgengaszähler, der gemäß DKD-Kalibrierung mit einer Messunsicherheit von 0,5 %, bezogen auf einen Volumenstrom von 500 l/min, zu veranschlagen ist. Vergleichsmessungen bei der Volumenstrom-Kalibrierung mit anderen Prüfverfahren (Glas-Rotameter, Massendurchflussmesser) haben übereinstimmende Ergebnisse (Abweichungen um 1 %) ergeben.

Die Wägeergebnisse werden anhand von mitgeführten Blindwertfiltern korrigiert, so dass mögliche Feuchtigkeitseinflüsse nicht fälschlicher Weise als PM<sub>10</sub>-Masse bewertet werden. Der auf der Basis des Filtermaterials ermittelte funktionale Zusammenhang zwischen der schwankenden relativen Luftfeuchtigkeit und entsprechenden Massenänderung wurde zur Filter-Massenkorrektur benutzt.

In Excel-Tabellen werden die Probenahmevolumina aller eingesetzten Geräte monatlich gegenüber gestellt und auf mögliche Abweichungen geprüft.

## 10 Zusammenfassung

Es konnte der Nachweis erbracht werden, dass die kontinuierlichen PM<sub>10</sub>-Messungen mit dem FH62 I-R äquivalent zu dem gravimetrischen Referenzmessverfahren sind, wenn die Kalibrierung der Betastaub-Messgeräte mit Hilfe der gravimetrischen Vergleichsmessungen erfolgt.

Die automatische Überwachung der PM<sub>10</sub>-Konzentrationen kann im Rahmen der geforderten Datenqualitätsziele mit FH62 I-R-Betastaubmetern durchgeführt werden.

Mit der im Messnetzbetrieb zum Jahresende durchgeführten Kalibrierung, die u.a. die jährlich schwankenden klimatischen Einflüsse berücksichtigt, wird eine erweiterte Messunsicherheit von deutlich weniger als 25 % erreicht.

Die erweiterte Messunsicherheit des gesamten Datensatzes lag bei 12,1 %. Als Berechnungsgrundlage konnten Tagesmittelwerte der PM<sub>10</sub>-Konzentrationen eines halben Jahres (N = 182) herangezogen werden.

Aufgrund der zu geringen Anzahl an Messwerten unterhalb der halben oberen Beurteilungsschwelle (15 µg/m<sup>3</sup>) musste auf eine getrennte Betrachtung der Messunsicherheit für diesen PM<sub>10</sub>-Konzentrationsbereich verzichtet werden. Für die Messwerte oberhalb von 15 µg/m<sup>3</sup> wurde eine erweiterte Messunsicherheit von 12,8 % ermittelt. Diese unterscheidet sich nur unwesentlich von der für den gesamten Datensatz gültigen Messunsicherheit.

Ergänzend zu den in diesem Bericht dargestellten Messunsicherheiten wurden zusätzliche Messunsicherheitsberechnungen mit den vorläufigen PM<sub>10</sub>-Konzentrationen, die mit der Kalibrierfunktion des Vorjahres (2006) erzeugt wurden, durchgeführt. Da die Messwerte des laufenden Jahres nur eine eingeschränkte Gültigkeit haben, wurden die einzelnen Berechnungen im Bericht nicht aufgeführt. Es ist dennoch erwähnenswert, dass bereits bei den vorläufigen Messwerten eine erweiterte Messunsicherheit von 18,3 % erreicht wird.

Insgesamt wird deutlich, dass die jeweils zum Jahresende durchgeführte Berechnung der Kalibrierfunktion für das abgelaufene Jahr notwendig ist, weil dadurch eine verbesserte Datenqualität erreicht wird. Als Folge dieser Vorgehensweise kann die Anzahl der Überschreitungstage erst nach Ablauf eines Jahres endgültig ermittelt werden.

Die Standardmessunsicherheit zwischen den beiden Geräten des hier eingesetzten Referenzmessverfahrens (DIGITEL DHA 80), ermittelt aus PM<sub>10</sub>-Doppelbestimmungen von Tagesmittelwerten, betrug 0,5 µg/m<sup>3</sup>. Die Anforderung von 2 µg/m<sup>3</sup> gemäß des *Equivalence-Reports* wurde sicher erfüllt.

Die Gleichwertigkeit des DIGITEL DHA 80 (HVS) zum Kleinfilterverfahren (LVS) gemäß VDI-Richtlinie 2463 Blatt 7 ist bereits seit dem PM<sub>10</sub>-Ringversuch im Wiesbaden [7] im Jahr 2003 anerkannt. Durch einen großen Teilnehmerkreis der Ländermessstellen (STIMES) wurde die Gleichwertigkeit des HVS mit dem bis zum heutigen Zeitpunkt als einziges offiziell genanntes Basisverfahren bestätigt.

Eigene Untersuchungen im Rahmen des vorab beschriebenen Äquivalenztests zur Frage nach Masseverlusten durch leicht flüchtige Bestandteile haben ergeben, dass selbst bei Tageshöchsttemperaturen von mehr als 30 °C Masseverluste nicht nachweisbar wa-



ren (siehe Anhang A). Im Vergleich der Doppelbestimmungen mit zwei baugleichen Geräten (aber unterschiedlicher Handhabung bei der Probenentnahme) wurden nur zufällige Abweichungen zwischen den unabhängigen Datenreihen registriert.

Hildesheim, den 17.07.2009

Bericht erstellt:

geprüft:

Dipl. Ing. E. Klasmeier

Dr. W. Günther  
(Dezernatsleiter)

## 11 Literatur

- [1] Demonstration of Equivalence of ambient Air monitoring Methods
- [2] Richtlinie 1999/30/EG des Rates vom 22. April 1999 über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid, Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft (Erste Tochterrichtlinie, 1. EU-TRL/ Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 163 v. 29.06.1999 S. 41))
- [3] Richtlinie 2004/107/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 15. Dezember 2004 über Arsen, Cadmium, Quecksilber, Nickel und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in der Luft (Vierte Tochterrichtlinie, 4. EU-TRL/ Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 23 v. 26.01.2005 S. 3)
- [4] Richtlinie 2008/50/EG des europäischen Parlaments und der Rates vom 21. Mai 2008 (Luftqualitätsrichtlinie)
- [5] EN 12341:1999 Ermittlung der PM<sub>10</sub>-Fraktion von Schwebstaub (Referenzmethode und Feldprüfverfahren zum Nachweis der Gleichwertigkeit von Messverfahren und Referenzmessmethode)
- [6] DIN EN ISO 20988:2007 Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit
- [7] Materialien Band 66 – PM<sub>10</sub>-Vergleichsmessungen der deutschen Bundesländer Essen 2005, ISSN 0947-5206 (Materialien)

Leerseite

## Anhang A

### Ermittlung möglicher Masseverluste bei der Lagerung von Probenfiltern im DIGITEL-Gerät

Die Annahme, dass es bei den bestaubten Filterproben durch die längere Lagerung in den DIGITEL-Geräten zu Masseverlusten kommen würde, steht immer wieder in der Diskussion. Bei den Doppelbestimmungen mit zwei DIGITEL-Geräten im Rahmen des Äquivalenztests für die FH62 I-R-Betastaubmeter bot sich die Möglichkeit dieser Fragestellung nachzugehen.

Aus einem der beiden Messgeräte wurden dazu in den Sommermonaten Juli und August 2007 die bestaubten Filter arbeitstäglich entnommen und direkt ins Labor gebracht. Die Handhabung des Filtertausches bei dem zweiten Gerät erfolgte in der üblichen Routine, wobei der komplette Filterwechsel etwa alle 15 Tage durchgeführt wird.

Zum Vergleich der Messergebnisse wurde der gesamte Datensatz von 182 Tagesmittelwerten um die arbeitsfreien Messtage Sonnabend und Sonntag bereinigt. Auf diese Weise wurden nur Filterproben berücksichtigt, die jeweils am Tag nach der Probenahme aus dem Gerät entnommen werden konnten. Entsprechend der zeitlich begrenzten unterschiedlichen Handhabung beim Filterwechsel wurden anschließend zwei Datensätze gebildet um die Ergebnisse der jeweiligen Doppelbestimmungen miteinander vergleichen zu können.

Der im Folgenden Prüfdatensatz genannte Teil, mit 37 Messwertepaaren ( $P_1$ ,  $P_2$ ), beschreibt die Ergebnisse der täglichen Filterprobenentnahme bei einem der Geräte. Demgegenüber standen 93 Messwertepaare als Vergleichsdatsatz ( $V_1$ ,  $V_2$ ), die dem Routinebetrieb entsprachen.

Die Tagesmittelwerte der zuvor genannten Datensätze sollten zunächst mit Hilfe statistischer Auswertemethoden bewertet werden. Statistische Unterschiede zwischen den Vergleichsmessungen könnten als Indiz für systematische Veränderungen der Filterproben infolge bestimmter Vorgehensweise beim Filterprobenwechsel gewertet werden.

Die im Folgenden genannten statistischen Berechnungsmethoden wurden zur Prüfung der PM<sub>10</sub>-Doppelbestimmungen der DIGITEL-Geräte angewendet und die daraus resultierenden Ergebnisse in der Tabelle 1 tabellarisch aufgelistet.

- Mittelwerte der Datenreihen  $\bar{y}_{P1}$ ;  $\bar{y}_{P2}$  sowie  $\bar{y}_{V1}$ ;  $\bar{y}_{V2}$
- Standardabweichung der Doppelbestimmungen  $s_{D(P,V)}$
- Standardmessunsicherheit  $u_{y(P,V)}$

Tabelle 1

| <b>PM<sub>10</sub>-Vergleichsmessungen mit dem Referenzmessverfahren DIGITEL</b>                                           |                     |                         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------|
| Vergleich der Doppelbestimmungen unterschiedlicher Messzeiträume und unterschiedlicher Filterhandhabung beim Prüfdatensatz |                     |                         |
|                                                                                                                            | Prüfdatensatz (P)   | Vergleichsdatensatz (V) |
| Anzahl Messwerte:                                                                                                          | 37                  | 93                      |
| Mittelwert Gerät 1:                                                                                                        | 24,2                | 28,1                    |
| Mittelwert Gerät 2:                                                                                                        | 24,3                | 28,0                    |
| Messzeitraum:                                                                                                              | 01.07.07 - 31.08.07 | 04.05.07 - 28.02.08 **  |
| Mittl. Temperatur °C:                                                                                                      | 17,7                | 9,4                     |
| Temperaturmaxima °C:                                                                                                       | 34,2                | 30,8                    |
| Standardabweichung s <sub>D</sub> :                                                                                        | 0,39                | 0,55                    |
| Messunsicherheit u <sub>(y)</sub> :                                                                                        | 0,4                 | 0,6                     |

\*\* ohne Monate Juli und August

Die Mittelwerte des Prüf- und Vergleichsdatensatzes zeigen zwischen den beiden Referenzmessgeräten jeweils nur Abweichungen von 0,1 µg/m<sup>3</sup>, bei durchschnittlichen Messwerten von ca. 24 µg/m<sup>3</sup> im Prüfzeitraum und ca. 28 µg/m<sup>3</sup> im Vergleichszeitraum.

Bei der Betrachtung der Doppelbestimmungen in Bezug auf die Standardabweichung und die Standardmessunsicherheit fallen kaum Unterschiede zwischen den Datensätzen auf. Der Prüfdatensatz weist, trotz der geringeren Anzahl an Wertepaaren, bei der Standardabweichung und der Standardmessunsicherheit zwischen den Tagesmittelwerten für den Zeitraum der täglichen Probenentnahme noch leicht verbesserte Ergebnisse auf. Würden Masseverluste bei den Probenfiltern in einem der Geräte auftreten, müssten beim Prüfdatensatz aufgrund von unterschiedlichen Messergebnissen die statistischen Kenngrößen zwischen den Doppelbestimmungen größer sein.

Da sich im Vergleich der beiden Datensätze (Prüfdaten- und Vergleichsdatensatz) keine signifikanten Unterschiede ergaben, wurde in einem zweiten Schritt nur der Prüfdatensatz (N = 37) mit weiteren statistischen Methoden auf Unterschiede zwischen den Doppelbestimmungen (Stichproben der Geräte 1 und 2) untersucht.

Dazu wurden anerkannte Prüfverfahren zur Beschreibung der Varianzhomogenität (Varianzen-F-Test) und der Beschreibung von Mittelwertsunterschieden zweier Stichprobenreihen (Mittelwert-t-Test) angewendet.

Die für die Berechnungen verwendeten Messwerte sind Teil der im Anhang B aufgeführten Daten, sie werden hier nicht gesondert aufgelistet.

#### Varianzen-F-Test:

Mit dem Varianzen-F-Test wird geprüft, ob sich die Varianzen zweier Stichproben nur zufällig oder signifikant voneinander unterscheiden.

$$F = \frac{s_{P1}^2}{s_{P2}^2} = \frac{7,78^2}{7,67^2} = 1,03$$

**Anzahl**  
Prüfdaten (N = 37)

**Prüfwert**  
 $F = 1,03$

**Vergleichswert**  
 $F_{(99\%;N-1)} = 2,31$

Der berechnete  $F$ -Wert ist kleiner als der Vergleichswert (N-1) der  $F_{(99\%)}$ -Tabelle. Die Nullhypothese, dass die Stichproben einer Grundgesamtheit entstammen, ihr Quotient somit 1 beträgt, wird akzeptiert. Ein signifikanter Unterschied in den Varianzen der Vergleichswertepaare bei den Tagesmittelwerten ist nicht nachweisbar.

#### Mittelwert-t-Test:

Mit dem Mittelwert-t-Test wird geprüft, ob sich die Mittelwerte zweier Stichproben nur zufällig voneinander unterscheiden oder ob die Stichproben aus zwei Grundgesamtheiten mit unterschiedlichen Mittelwerten stammen.

$$PG = \frac{|\bar{y}_{P1} - \bar{y}_{P2}|}{s \cdot ((N \cdot N) / (N + N))^2} = \frac{|24,2 - 24,3|}{0,39 \cdot ((37 \cdot 37) \div (37 + 37))^2} = 1,16$$

**Anzahl**  
Prüfdaten (N = 37)

**Prüfwert**  
 $PG = 1,16$

**Vergleichswert**  
 $t_{(99\%)} = 2,58$

Die berechnete Prüfgröße (PG) ist kleiner als der Tabellenwert (N<sub>1</sub>+N<sub>2</sub>-2) von  $t_{(99\%)}$ . Damit ist statistisch kein Unterschied zwischen den Mittelwertpaaren nachweisbar.



Da mit beiden Testmethoden keine signifikanten Unterschiede zwischen den Wertepaaren der Doppelbestimmungen bewiesen werden konnten, sind beide Stichprobenreihen des Prüfdatensatzes als identisch anzunehmen. Die Mittelwerte des Referenzmessverfahrens können zu einem gemeinsamen Mittelwert zusammengefasst werden.

Mögliche Massenverluste aufgrund unterschiedlicher Verweildauer der Filterproben in den Geräten konnten bei mittleren Tagestemperaturen von bis zu 17,7 °C, mit Maximalwerten von bis zu 34,2 °C bei den Halbstundenmittelwerten, nicht festgestellt werden.

## Anhang B

### Ergebnisse der Vergleichsmessungen (Doppelbestimmungen)

### PM<sub>10</sub>-Vergleichsmessungen zum Nachweis der Äquivalenz

Messstelle: Hannover, Göttinger Straße (HRVS) (hot spot)

Messzeitraum: 04.05.07 - 28.02.08 (Tagesmittelwerte)

|                    | DIGITEL DHA 80              |                        | FH62 I-R                      |                        |
|--------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|
|                    | PM <sub>10</sub> (Referenz) |                        | XPM <sub>10</sub> (Candidate) |                        |
| Kalibrierfunktion: | ---                         | ---                    | $f=1,18x+0,235$               |                        |
| Anzahl Messwerte:  | 182                         | 182                    | 182                           | 182                    |
| Mittelwert:        | 25,6 µg/m <sup>3</sup>      | 25,6 µg/m <sup>3</sup> | 26,1 µg/m <sup>3</sup>        | 25,1 µg/m <sup>3</sup> |

|          | DIGITEL DHA 80               |                              | FH62 I-R                     |                              |
|----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Datum    | Gerät 1<br>µg/m <sup>3</sup> | Gerät 2<br>µg/m <sup>3</sup> | Gerät 1<br>µg/m <sup>3</sup> | Gerät 2<br>µg/m <sup>3</sup> |
| 04.05.07 | 20,0                         | 20,9                         | 20,2                         | 19,6                         |
| 06.05.07 | 28,6                         | 29,1                         | 28,5                         | 27,8                         |
| 08.05.07 | 21,3                         | 21,8                         | 19,7                         | 18,6                         |
| 10.05.07 | 20,0                         | 20,8                         | 23,8                         | 22,5                         |
| 12.05.07 | 14,3                         | 15,1                         | 16,6                         | 15,9                         |
| 14.05.07 | 22,5                         | 23,3                         | 22,1                         | 21,5                         |
| 16.05.07 | 16,0                         | 16,3                         | 19,4                         | 17,4                         |
| 18.05.07 | 17,5                         | 17,8                         | 14,6                         | 14,6                         |
| 20.05.07 | 21,4                         | 21,3                         | 23,2                         | 23,8                         |
| 22.05.07 | 48,1                         | 47,9                         | 41,7                         | 40,7                         |
| 24.05.07 | 36,8                         | 37,0                         | 30,9                         | 31,7                         |
| 26.05.07 | 33,3                         | 34,1                         | 29,7                         | 29,0                         |
| 28.05.07 | 24,7                         | 24,6                         | 26,1                         | 25,6                         |
| 30.05.07 | 20,6                         | 19,9                         | 17,7                         | 17,0                         |
| 01.06.07 | 25,5                         | 24,7                         | 27,0                         | 27,6                         |
| 03.06.07 | 10,7                         | 11,4                         | 14,0                         | 14,1                         |
| 05.06.07 | 24,8                         | 25,3                         | 26,5                         | 26,8                         |

| Datum    | DIGITEL DHA 80               |                              | FH62 I-R                     |                              |
|----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|          | Gerät 1<br>µg/m <sup>3</sup> | Gerät 2<br>µg/m <sup>3</sup> | Gerät 1<br>µg/m <sup>3</sup> | Gerät 2<br>µg/m <sup>3</sup> |
| 07.06.07 | 32,5                         | 33,3                         | 36,3                         | 38,7                         |
| 09.06.07 | 28,1                         | 28,8                         | 35,1                         | 34,2                         |
| 11.06.07 | 25,9                         | 26,6                         | 29,4                         | 29,0                         |
| 13.06.07 | 50,9                         | 52,1                         | 47,3                         | 47,4                         |
| 15.06.07 | 20,0                         | 20,6                         | 24,6                         | 23,3                         |
| 17.06.07 | 13,2                         | 13,6                         | 13,8                         | 13,3                         |
| 19.06.07 | 30,3                         | 31,0                         | 27,9                         | 27,4                         |
| 21.06.07 | 19,0                         | 19,3                         | 24,0                         | 21,2                         |
| 23.06.07 | 17,9                         | 17,9                         | 19,0                         | 18,6                         |
| 25.06.07 | 18,7                         | 19,0                         | 19,7                         | 19,1                         |
| 10.07.07 | 34,4                         | 34,9                         | 30,6                         | 29,0                         |
| 11.07.07 | 26,3                         | 27,3                         | 26,7                         | 25,7                         |
| 12.07.07 | 35,3                         | 35,5                         | 31,1                         | 28,9                         |
| 13.07.07 | 27,2                         | 27,5                         | 29,6                         | 26,9                         |
| 14.07.07 | 23,2                         | 23,4                         | 20,6                         | 21,1                         |
| 15.07.07 | 29,2                         | 29,6                         | 28,8                         | 29,1                         |
| 16.07.07 | 36,0                         | 35,6                         | 35,7                         | 35,0                         |
| 17.07.07 | 33,1                         | 32,9                         | 33,5                         | 30,4                         |
| 18.07.07 | 31,7                         | 31,7                         | 31,2                         | 29,5                         |
| 19.07.07 | 29,1                         | 29,9                         | 30,5                         | 29,5                         |
| 20.07.07 | 29,0                         | 29,4                         | 31,1                         | 30,1                         |
| 21.07.07 | 18,5                         | 19,2                         | 21,4                         | 19,9                         |
| 22.07.07 | 20,4                         | 20,5                         | 20,8                         | 19,0                         |
| 23.07.07 | 15,5                         | 16,3                         | 16,2                         | 16,4                         |
| 24.07.07 | 13,7                         | 14,0                         | 16,0                         | 13,8                         |
| 25.07.07 | 24,0                         | 24,9                         | 22,3                         | 22,1                         |
| 26.07.07 | 23,1                         | 23,3                         | 21,7                         | 22,1                         |
| 27.07.07 | 21,1                         | 22,4                         | 24,6                         | 23,1                         |
| 28.07.07 | 19,1                         | 19,8                         | 19,9                         | 19,2                         |
| 29.07.07 | 10,0                         | 11,0                         | 13,4                         | 13,2                         |
| 30.07.07 | 12,8                         | 13,6                         | 15,2                         | 12,6                         |
| 31.07.07 | 15,7                         | 16,8                         | 19,4                         | 17,9                         |
| 01.08.07 | 16,0                         | 16,6                         | 14,4                         | 14,1                         |
| 02.08.07 | 23,4                         | 23,7                         | 30,5                         | 29,2                         |

| Datum    | DIGITEL DHA 80               |                              | FH62 I-R                     |                              |
|----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|          | Gerät 1<br>µg/m <sup>3</sup> | Gerät 2<br>µg/m <sup>3</sup> | Gerät 1<br>µg/m <sup>3</sup> | Gerät 2<br>µg/m <sup>3</sup> |
| 04.08.07 | 25,6                         | 25,7                         | 23,7                         | 23,4                         |
| 05.08.07 | 24,8                         | 24,2                         | 25,8                         | 25,6                         |
| 06.08.07 | 24,4                         | 24,0                         | 25,7                         | 25,1                         |
| 07.08.07 | 47,0                         | 46,2                         | 37,7                         | 35,2                         |
| 08.08.07 | 20,3                         | 20,2                         | 25,0                         | 24,4                         |
| 09.08.07 | 39,4                         | 39,1                         | 41,8                         | 42,5                         |
| 10.08.07 | 23,6                         | 23,1                         | 29,0                         | 27,2                         |
| 11.08.07 | 20,4                         | 20,0                         | 21,2                         | 20,4                         |
| 12.08.07 | 17,0                         | 16,8                         | 16,5                         | 15,9                         |
| 13.08.07 | 30,0                         | 29,9                         | 28,5                         | 27,4                         |
| 14.08.07 | 20,6                         | 19,8                         | 21,3                         | 21,4                         |
| 15.08.07 | 17,5                         | 17,4                         | 17,5                         | 17,4                         |
| 16.08.07 | 14,2                         | 13,9                         | 15,9                         | 14,2                         |
| 17.08.07 | 19,2                         | 19,7                         | 20,8                         | 19,5                         |
| 18.08.07 | 18,7                         | 18,8                         | 16,4                         | 15,7                         |
| 19.08.07 | 18,1                         | 17,8                         | 18,1                         | 17,9                         |
| 20.08.07 | 15,0                         | 14,6                         | 18,7                         | 17,1                         |
| 21.08.07 | 17,5                         | 17,8                         | 20,0                         | 19,6                         |
| 22.08.07 | 20,1                         | 20,1                         | 18,5                         | 18,3                         |
| 23.08.07 | 21,9                         | 21,5                         | 22,2                         | 21,3                         |
| 24.08.07 | 21,1                         | 20,6                         | 22,6                         | 21,3                         |
| 25.08.07 | 33,4                         | 33,7                         | 26,4                         | 25,2                         |
| 26.08.07 | 24,1                         | 23,9                         | 23,1                         | 21,6                         |
| 27.08.07 | 22,9                         | 22,4                         | 24,5                         | 23,0                         |
| 28.08.07 | 22,2                         | 21,4                         | 22,8                         | 21,4                         |
| 29.08.07 | 23,9                         | 24,1                         | 25,2                         | 23,7                         |
| 30.08.07 | 25,8                         | 25,6                         | 28,9                         | 27,5                         |
| 01.09.07 | 15,0                         | 15,6                         | 15,0                         | 14,2                         |
| 02.09.07 | 23,8                         | 23,3                         | 18,7                         | 18,4                         |
| 03.09.07 | 18,7                         | 18,5                         | 20,6                         | 18,8                         |
| 04.09.07 | 17,4                         | 17,1                         | 19,3                         | 17,0                         |
| 05.09.07 | 23,2                         | 22,8                         | 24,2                         | 21,7                         |
| 06.09.07 | 27,8                         | 26,6                         | 27,4                         | 25,9                         |
| 07.09.07 | 14,4                         | 14,2                         | 18,8                         | 17,0                         |

| Datum    | DIGITEL DHA 80               |                              | FH62 I-R                     |                              |
|----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|          | Gerät 1<br>µg/m <sup>3</sup> | Gerät 2<br>µg/m <sup>3</sup> | Gerät 1<br>µg/m <sup>3</sup> | Gerät 2<br>µg/m <sup>3</sup> |
| 08.09.07 | 13,7                         | 13,1                         | 12,4                         | 13,4                         |
| 09.09.07 | 11,6                         | 11,1                         | 14,1                         | 13,2                         |
| 10.09.07 | 18,6                         | 18,1                         | 17,6                         | 18,4                         |
| 11.09.07 | 15,5                         | 15,3                         | 15,3                         | 14,9                         |
| 12.09.07 | 23,8                         | 23,9                         | 23,4                         | 24,1                         |
| 13.09.07 | 26,7                         | 26,3                         | 23,1                         | 26,7                         |
| 15.09.07 | 24,4                         | 24,0                         | 26,1                         | 26,2                         |
| 16.09.07 | 21,1                         | 20,7                         | 18,1                         | 19,6                         |
| 17.09.07 | 26,0                         | 25,7                         | 25,7                         | 26,2                         |
| 18.09.07 | 19,3                         | 19,5                         | 16,6                         | 16,5                         |
| 19.09.07 | 21,8                         | 21,4                         | 18,6                         | 20,2                         |
| 20.09.07 | 19,6                         | 19,7                         | 16,3                         | 17,7                         |
| 21.09.07 | 19,0                         | 18,4                         | 17,1                         | 18,2                         |
| 22.09.07 | 33,5                         | 33,1                         | 25,5                         | 26,3                         |
| 23.09.07 | 22,4                         | 21,5                         | 21,4                         | 22,5                         |
| 24.09.07 | 25,7                         | 25,4                         | 23,0                         | 24,1                         |
| 25.09.07 | 20,5                         | 19,9                         | 18,8                         | 20,9                         |
| 26.09.07 | 26,0                         | 26,1                         | 21,3                         | 22,2                         |
| 27.09.07 | 16,6                         | 17,2                         | 16,0                         | 16,7                         |
| 28.09.07 | 34,5                         | 34,0                         | 27,8                         | 30,0                         |
| 30.09.07 | 15,6                         | 16,0                         | 16,1                         | 13,5                         |
| 01.10.07 | 22,7                         | 22,3                         | 25,5                         | 23,5                         |
| 02.10.07 | 27,4                         | 26,7                         | 23,3                         | 21,5                         |
| 03.10.07 | 24,6                         | 25,1                         | 27,4                         | 27,6                         |
| 04.10.07 | 46,1                         | 45,9                         | 41,4                         | 38,7                         |
| 05.10.07 | 30,4                         | 31,3                         | 31,9                         | 30,0                         |
| 06.10.07 | 25,5                         | 25,6                         | 25,2                         | 23,1                         |
| 07.10.07 | 25,1                         | 25,4                         | 29,1                         | 26,6                         |
| 08.10.07 | 42,9                         | 42,6                         | 40,2                         | 37,4                         |
| 09.10.07 | 25,9                         | 26,0                         | 28,7                         | 25,2                         |
| 10.10.07 | 45,5                         | 46,2                         | 42,9                         | 40,5                         |
| 11.10.07 | 49,4                         | 49,8                         | 50,9                         | 47,6                         |
| 12.10.07 | 36,2                         | 36,5                         | 33,2                         | 32,1                         |
| 13.10.07 | 16,8                         | 16,7                         | 19,6                         | 17,7                         |

| Datum    | DIGITEL DHA 80               |                              | FH62 I-R                     |                              |
|----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|          | Gerät 1<br>µg/m <sup>3</sup> | Gerät 2<br>µg/m <sup>3</sup> | Gerät 1<br>µg/m <sup>3</sup> | Gerät 2<br>µg/m <sup>3</sup> |
| 14.10.07 | 21,4                         | 20,8                         | 20,8                         | 19,3                         |
| 15.10.07 | 28,1                         | 27,9                         | 27,6                         | 26,3                         |
| 16.10.07 | 41,9                         | 42,3                         | 40,3                         | 36,2                         |
| 17.10.07 | 27,3                         | 29,5                         | 28,5                         | 33,2                         |
| 27.10.07 | 49,9                         | 52,3                         | 56,6                         | 54,2                         |
| 29.10.07 | 38,6                         | 40,7                         | 42,3                         | 41,9                         |
| 31.10.07 | 32,3                         | 32,1                         | 28,8                         | 27,3                         |
| 02.11.07 | 30,9                         | 31,2                         | 34,6                         | 31,5                         |
| 04.11.07 | 20,2                         | 19,3                         | 24,0                         | 20,6                         |
| 06.11.07 | 17,1                         | 17,1                         | 20,6                         | 17,9                         |
| 08.11.07 | 28,3                         | 28,3                         | 30,8                         | 30,0                         |
| 10.11.07 | 11,0                         | 10,8                         | 12,5                         | 11,0                         |
| 12.11.07 | 13,3                         | 13,1                         | 13,9                         | 11,9                         |
| 14.11.07 | 17,5                         | 17,3                         | 19,3                         | 15,5                         |
| 16.11.07 | 31,3                         | 29,4                         | 28,2                         | 26,7                         |
| 18.11.07 | 37,5                         | 36,8                         | 40,1                         | 39,8                         |
| 20.11.07 | 37,6                         | 35,2                         | 37,2                         | 35,9                         |
| 22.11.07 | 37,2                         | 35,8                         | 37,7                         | 35,8                         |
| 24.11.07 | 21,0                         | 20,4                         | 22,9                         | 20,5                         |
| 28.11.07 | 39,5                         | 38,2                         | 36,3                         | 35,3                         |
| 30.11.07 | 27,6                         | 27,1                         | 26,7                         | 25,1                         |
| 04.12.07 | 24,1                         | 23,7                         | 25,0                         | 22,9                         |
| 06.12.07 | 21,2                         | 21,9                         | 24,5                         | 23,3                         |
| 08.12.07 | 14,7                         | 14,2                         | 16,8                         | 15,5                         |
| 10.12.07 | 14,2                         | 14,0                         | 15,9                         | 13,8                         |
| 12.12.07 | 22,7                         | 23,1                         | 23,8                         | 21,1                         |
| 14.12.07 | 29,9                         | 29,1                         | 29,0                         | 27,7                         |
| 16.12.07 | 24,3                         | 24,1                         | 28,5                         | 25,3                         |
| 18.12.07 | 37,1                         | 37,1                         | 40,4                         | 37,9                         |
| 20.12.07 | 62,0                         | 62,8                         | 72,0                         | 68,2                         |
| 22.12.07 | 45,7                         | 45,1                         | 46,8                         | 44,7                         |
| 24.12.07 | 19,6                         | 18,0                         | 18,2                         | 16,6                         |
| 26.12.07 | 33,0                         | 33,0                         | 32,7                         | 31,4                         |
| 28.12.07 | 16,1                         | 16,6                         | 15,7                         | 15,6                         |

| Datum    | DIGITEL DHA 80               |                              | FH62 I-R                     |                              |
|----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|          | Gerät 1<br>µg/m <sup>3</sup> | Gerät 2<br>µg/m <sup>3</sup> | Gerät 1<br>µg/m <sup>3</sup> | Gerät 2<br>µg/m <sup>3</sup> |
| 30.12.07 | 14,5                         | 15,4                         | 16,5                         | 15,2                         |
| 01.01.08 | 75,2                         | 75,8                         | 92,0                         | 92,2                         |
| 03.01.08 | 34,1                         | 34,5                         | 38,1                         | 36,7                         |
| 05.01.08 | 25,4                         | 25,7                         | 29,7                         | 29,4                         |
| 07.01.08 | 18,4                         | 18,4                         | 24,2                         | 21,9                         |
| 09.01.08 | 19,5                         | 19,0                         | 19,7                         | 18,5                         |
| 11.01.08 | 14,0                         | 14,0                         | 14,1                         | 13,6                         |
| 13.01.08 | 16,2                         | 16,1                         | 17,0                         | 15,4                         |
| 15.01.08 | 13,8                         | 13,1                         | 12,5                         | 12,2                         |
| 17.01.08 | 19,1                         | 18,5                         | 18,8                         | 16,9                         |
| 19.01.08 | 8,3                          | 8,0                          | 10,6                         | 8,7                          |
| 21.01.08 | 11,5                         | 11,5                         | 16,2                         | 13,4                         |
| 23.01.08 | 28,8                         | 29,6                         | 26,5                         | 26,2                         |
| 27.01.08 | 12,2                         | 12,3                         | 14,1                         | 12,8                         |
| 29.01.08 | 55,3                         | 55,1                         | 56,7                         | 54,1                         |
| 31.01.08 | 20,3                         | 21,5                         | 18,8                         | 19,6                         |
| 02.02.08 | 19,0                         | 19,4                         | 22,5                         | 19,2                         |
| 04.02.08 | 18,6                         | 18,2                         | 17,7                         | 17,0                         |
| 06.02.08 | 18,3                         | 17,8                         | 19,6                         | 16,5                         |
| 08.02.08 | 27,8                         | 26,7                         | 26,2                         | 25,1                         |
| 10.02.08 | 29,0                         | 28,1                         | 27,5                         | 26,5                         |
| 12.02.08 | 28,2                         | 26,8                         | 32,2                         | 30,0                         |
| 16.02.08 | 21,9                         | 20,3                         | 20,9                         | 18,9                         |
| 18.02.08 | 65,1                         | 63,7                         | 59,6                         | 59,3                         |
| 20.02.08 | 52,2                         | 50,3                         | 47,8                         | 46,9                         |
| 22.02.08 | 31,9                         | 32,0                         | 36,2                         | 35,4                         |
| 24.02.08 | 47,7                         | 46,7                         | 49,6                         | 50,3                         |
| 26.02.08 | 22,3                         | 21,7                         | 20,6                         | 21,7                         |
| 28.02.08 | 48,5                         | 47,6                         | 41,3                         | 40,3                         |